食味の異なる水稻品種の米粒における 磷酸の形態*

茶 村 修 吾・金 森 松 夫・藤 原 国 雄

(新潟大学農学部)

緒 言

食味が良いと言われる水稻品種³⁾や、同一品種の水稻でも、水田の土壌型が異なるために食味が良い場合⁴⁾には、米粒の糠層の磷酸含有率が高いことを観察した。それで本報では、米粒の各部分に含まれる磷酸の形態を調査し食味との関係を考察した。

材料および方法

新潟地方に栽培した場合に味が良いと言われるコシヒカリと越路早生ならびにこれらより順次に味が劣ると言われるフジミノリ、レイメイを供試した。これらの品種を1970年5月25日にa/2,000ワグネル鉢に3本植とし、窒素・磷酸・加里を基肥に0.58g, 0.47g, 0.71g, 出穂25日前の追肥に0.58g, 0g, 0.36g, を施用した。開花当日に籾に印を付け、それぞれの穂の開花始より3日間に開花した強勢穎花を調査に用いた。採取方法はその3日間の中央の日より11日後(開花11日後とする)、25日後ならびに35日後に穂を切り取り、直ちに-20°Cに冷蔵する区と、35日後に切り取り、約120日室内に風乾貯蔵する区とに分けた。11日後の場合には、凍結乾燥し、厚さ1.1mm以上の青米を用いたが、各品種の平均粒厚は1.34mm~1.41mmであつた。25日以後の場合には、1.6mmの篩を通過しない玄米を選び、搗精歩合90%の搗精を行ない、その白米と糠より胚芽を除き分け、磷酸の形態別分画を行なつた。この場合に糠と胚芽よりは直ちに磷酸の抽出を行ない、白米は磷酸の抽出まで-20°Cで短期間の貯蔵を行なつた。なお開花始より16日後のコシヒカリの穂の中で、平均粒厚1.06mmの青米(未熟玄米とする)と、平均粒厚1.86mmの透明な玄米(成熟玄米とする)を用いて、同様な磷酸の調査を行なつた。

磷酸の分画法は、Samotus¹²⁾等の方法に準じて、無機磷、有機磷とその他の磷に分画し、Samotus¹³⁾、

小林⁷⁾によつて有機磷よりフィチン態磷を分画した。これらをAllen法¹⁷⁾によつて比色定量した。具体的には、約4°Cの0.2M過塩素酸(PCA)中で試料を磨砕し、4°C以下で2時間放置して、6,000rpmの遠心分離によつて上澄液中に溶出する磷酸を全酸可溶磷とし、これに冷95%エタノールの等量を加えて一夜放置後に、6,000rpmで遠心分離した。分離上液を直接比色定量した値を無機磷とし、分離上液に60%PCAを加えて分解後に比色定量した値を全酸可溶磷とした。全酸可溶磷に苛性カリを加えて、フェノールフタレンを指示薬としてpH8.2とし、2時間放置後に、6,000rpmで遠心分離し、沈澱を0.2MPCA:95%エタノール=1:1の混液にけん濁して、pH8.2で遠心分離を行ない、この沈澱をPCA分解後に比色した値をフィチン態磷とした。また全酸可溶磷より、無機磷とフィチン態磷を差引いた値を糖磷等とした。また0.2MPCAで全酸可溶磷を抽出した残渣をエーテル:アルコール=3:1の混液によつて60-70°Cの温湯中で、沸騰後3分間かくはんしつつ抽出し、7,000rpmで遠心分離することを4回繰返し、上澄液よりエーテルを揮散させ、PCA分解後に比色して磷脂質態磷とした。磷脂質態磷の抽出残渣に0.5MPCAを加えて、70°Cで20分かくはんしつつ抽出し、4,000rpmで分離することを3回繰返し、これらの上液をPCA分解後に比色して核酸磷とした。核酸磷を抽出した残渣をPCA分解して蛋白質および澱粉磷とした。

結 果

1. 無機磷、コシヒカリの未熟玄米の無機は121mg/100gであつたが、成熟玄米では少なく104mg/100gであつた。コシヒカリ・越路早生(美味品種)の無機磷は、味が劣るレイメイ、フジミノリの無機磷に較べて、開花25日後の玄米・白米には多く、35日後の玄米・白米には少なかつた(第1・2図)。このように美味品種では、登熟に伴う無機磷含有率の変動が大きかつた。また室温に貯蔵中にはいずれの品種においても、玄米・白米・糠の無機磷含有率は甚しく減少した(第

* 昭和47年9月16日受理

大要は第151回講演会(昭和46年4月)において発表

3 図). 無機磷の含有率はいずれの品種でも, またいずれの時期でも白米より糠に多かつた. 室内に 120 日貯蔵した粳の胚芽においては, 糠より少なかつた (第 4 図).

2. 糖磷等 コシヒカリの未熟玄米の $1.4\text{mg}/100\text{g}$ が成熟玄米では $33.8\text{mg}/100\text{g}$ に増加した. このように登熟に伴って玄米中の糖磷等の含有率が増加するこ

とは, いずれの品種にも見られ, 開花 11 日後よりも 25 日後, さらに 35 日後, 室温貯蔵中の玄米の順に増加した (第 1 図). しかし美味品種においては, 成熟・貯蔵に伴う糖磷等の増加は少なかつた. これらの時期, 品種に伴う変化は白米よりも糠に顕著であり (第 2・3 図), 一般に糖磷等の含有率は糠で高く, 白米で低かつた.

Fig. 1 Effect of maturity and storage on the levels of phosphorus components from brown rice of four varieties of various palatability. Note: ○1days, ●25 days, ×35days, after anthesis, △storage of 120 days in room. R: Reimei, F: Fujiminori, KW: Koshijiwase, KH: Koshihikari.

Fig. 2 Effect of maturity and storage on the levels of phosphorus components from milled rice of four varieties of various palatability. Explanation of symbols are the same as in Fig. 1.

Fig. 3 Effect of maturity and storage on the levels of phosphorus components from rice bran of four varieties of various palatability. Explanation of symbols are the same as in Fig. 1.

Fig. 4 The values of phosphorus components from embryo of four varieties of various palatability, stored in room 120 days after harvest. Explanation of symbols are the same as in Fig. 1.

3. フィチン態磷 コシヒカリの未熟玄米のフィチン態磷は $42\text{mg}/100\text{g}$ であつたが、成熟玄米では $74\text{mg}/100\text{g}$ に増加した。玄米中のフィチン態磷の含有率は開花 11 日後より 25 日後、さらに 35 日後、貯蔵中の順に増加した。この登熟に伴う増加の傾向は、25 日後

と 35 日後の美味品種の玄米において顕著であつた(第 1 図)。糠には白米に比較してフィチン態磷の含有率が高く(第 2・3 図)、玄米のフィチン態磷の含有率が登熟過程、室温貯蔵中ならびに品種間に差異を生じたのは、糠のフィチン含有率に影響されたからである(第 3 図)。白米においても開花 25 日後と 35 日後には、美味品種のフィチン含有率はわずかながら高いことが認められた。

4. 核酸磷 コシヒカリの未熟玄米では核酸磷は $51\text{mg}/100\text{g}$ であつたが、成熟玄米では $23\text{mg}/100\text{g}$ に減少した。このように玄米中の核酸磷は、各品種共に開花 11 日後は最も多く、25 日後、35 日後は少なく、貯蔵中はさらに減少した(第 1 図)。このことは白米では顕著であつたが、糠では明瞭でなかつた(第 2・3 図)。さらに開花 11 日後より 35 日後まで、美味品種の核酸磷含有率は低く、とくに 11 日後に顕著であり、糠よりも白米に顕著であつた。この品種間差は室温貯蔵中の白米・糠には失われたが、胚芽にはなお存在した(第 4 図)。

5. 磷脂質態磷 コシヒカリの未熟玄米では磷脂質態磷は $10.4\text{mg}/100\text{g}$ であつたが、成熟玄米ではわずかに増加して $11.0\text{mg}/100\text{g}$ になつた。各品種の玄米中の磷脂質態磷は、開花 25 日後よりも 35 日後は多く、室温貯蔵中にはさらに増加した(第 1 図)。35 日後の玄米中に増加したのは白米中の増加に影響され(第 2 図)、貯蔵中の玄米に増加したのは糠中の増加に

影響された(第3図)。玄米中の磷脂質態磷の含有率は、開花11日後で美味品種で少なく、25日後、35日後では反対に美味品種で多かつた。このことは25日後、35日後の白米にも見られた。この磷脂質態磷含有率の品種間差は、室温貯蔵中には玄米でも白米でも見られなくなり、糠では各品種共に著しく増加した。この場合に胚芽の磷脂質態磷含有率は糠よりもさらに高かつた(第4図)。

6. 澱粉・蛋白質磷 コシヒカリの未熟玄米の澱粉・蛋白質磷含有率は8.4mg/100gであつたが、成熟玄米では6.8mg/100gに減少した。玄米の澱粉・蛋白質磷は、開花11日後より25日後は減少した(第1図)。25日後の美味品種においては、白米では少なく、糠では多かつた(第2・3図)。

考 察

1. 無機磷 白米中の無機磷含有率が(レイメイ以外の品種で)、開花11日後と25日後とに高いことは、1日当りの澱粉集積率が高い時期には胚乳の無機磷含有率が高まる¹⁾ことを示すものと考えられる。したがつて美味品種において25日後の白米の無機磷が多いことは、米粒の發育中期に磷を伴う炭水化物の転入が多かつたものと考えられる。35日後ならびに貯蔵中の白米に無機磷が減少したことは、磷の転入が減少したこと、「米の澱粉形成の完了とともに無機磷が急速にフィチン化する」²⁾ことによつたものと考えられる。したがつて美味品種においては、35日後の白米の無機磷が減少したことより、米粒の發育後期には、磷を伴う炭水化物の転入が少ないか、澱粉合成の際に遊離する無機磷が糊粉層に移行する²⁾速度が早いものと考えられる。

2. フィチン態磷 pH 8.2での沈澱をフィチンとする場合^{14,16)}には、Schwimmer¹⁷⁾によるとイノシトール6磷酸の他に5磷酸塩を含むと言うが、永井⁹⁾によると糠の中のイノシトール5磷酸塩は極めて少ない。フィチン定量の他の方法である、バリウム塩、鉄塩としてフィチンの沈澱を作る場合には、イノシトールと1~6個の磷酸のエステルやその塩が沈澱することが考えられる^{9,12)}、後者の一方法であるPonsの法¹¹⁾と、本法(pH 8.2)とを比較すると、本法は糠の場合においてPons法の106%の値を示した。したがつてこれらの方法によるフィチンの定量値の差異は何に原因するものか明らかでないが、イノシトール6磷酸塩は中性で沈澱すること⁷⁾と、分画が簡易であることによつて本法を用いた。澱粉が合成されるときに遊離

する無機磷は大部分が糊粉層に移行して^{2,3)}、フィチンとなり、蓄積されるものと考えられる³⁾。したがつて美味品種の糠のフィチン含有率が高いことは、美味品種では遊離した無機磷が固定され易い可能性がある。また美味品種ではフィチン含有率が高い特徴は、中後期の胚乳にもわずかながら見られた。

3. 糖磷等 この分画にはエンチーム、スクレオチド、糖エステル、イノシトール-5-磷酸エステル、その他の有機磷化合物が含まれる。開花11日後と25日後の初・中期に白米および糠において、美味品種の糖磷等の含有率が高いことは、これらの品種では初期より磷酸と糖との結合物質が旺盛に米粒中に転入した可能性がある。ただし11日後の場合にはフィチン含有率も低いので、フィチンへの移行が少ないことも影響したものと考えられる。この品種間の関係は、炭水化物の転入が衰えた開花35日後には乱れ、貯蔵中には逆の傾向を示した。このことは貯蔵中には玄米中の無機磷も著しく減少し、反対に最終的産物である糠中のフィチン態磷が増加し、とくに美味品種で顕著に増加したので、貯蔵中でもフィチン合成が進行し、とくに美味品種では合成し易い性質が存続した結果によると考えられる。

4. 核酸磷 食味の劣る品種では、初期の白米の核酸含有率が高かつたが、核酸の大部分はRNAであり⁶⁾、RNA含有率の高い細胞で蛋白質が生成される¹³⁾ので、これらの品種では初期の蛋白質合成が旺盛であり、また初期に生成された蛋白質が食味に悪影響を及ぼす可能性がある。なお佐藤¹⁵⁾によると開花7日後になると果皮、種皮、珠心表皮には核が図示されていないので、糠の核酸磷は少なかつたものと考えられる。また胚乳細胞の核は開花3週間後には認められなかつたので¹⁵⁾、玄米中の核酸磷は25日後には著しく減少したものと考えられる。

5. 磷脂質態磷 磷脂質は原形質膜の透過性を良好にするので¹⁰⁾、美味品種では中・後期において白米中の磷脂質態磷含有率が高かつたことより、無機磷の糊粉層への移行が促進されて、フィチンの旺盛な生成に関与した可能性がある。また磷脂質磷の含有率が高いこと自身は、遊離した磷が胚乳内でも迅速に有機化されたものと考えられる。

6. 澱粉・蛋白質磷 馬鈴薯の塊茎では、過剰の磷は主として澱粉と結合するので、澱粉と結合する磷の含有率は成熟と共に増加するが¹³⁾、米粒ではフィチンとして糊粉層に貯えられるので、澱粉磷は登熟の進行に伴つて増加しなかつたものと考えられ、フィチンの多い25日後は11日後よりも減少したものと考えられ

る。また美味品種では開花25日後の澱粉・蛋白質磷が白米で少なかったのは、美味品種では白米の蛋白質含有率が少ない⁶⁾ ことにも影響されたものと考えられる。なお玄米の窒素含有率は開花35日後で1.6~1.85%の値を示し、比較的に高い場合であつた。

上述により米の味の主体は澱粉であるが、米粒の磷の形態別の消長は、澱粉の蓄積と密接な関係にあるので、米の味にも関係を示すものと考えられる。

要 約

コシヒカリ、越路早生、フジミノリ、レイメイを供試して、開花11日後、25日後、35日後に収穫した米粒ならびに35日後に収穫して120日室内に貯蔵した米粒を、白米、糠、胚芽に分離して、それぞれに含まれる磷含量を調査し次の結果を得た。

1. 美味品種の玄米、白米中の無機磷は澱粉の蓄積速度が早い登熟中期には多く、澱粉の蓄積が完了した登熟末期には少なく、貯蔵中には各品種共に著しく減少した。

2. 糖磷等は各品種共に登熟、貯蔵の進行と共に増加し、糠に多い。美味品種では炭水化物の転入の多い初中期には糠、白米中に多く、貯蔵中には味の劣る品種より少なかった。

3. フィチン態磷は登熟、貯蔵の進行と共に増加し、登熟後期に著しく増加した。フィチン態磷は糠に多く、とくに美味品種の糠に多かつた。美味品種の胚乳にも登熟後期にやや多かつた。

4. 核酸磷は、登熟初期に多く、登熟、貯蔵に伴い減少した。美味品種の白米には核酸磷が少なく、この傾向はとくに登熟初期に顕著であつた。胚芽の核酸磷は貯蔵中でも多く、とくに味の劣る品種で多かつた。

5. 磷脂質態磷は、登熟、貯蔵に伴い玄米中に増加し、とくに登熟後期の白米中と貯蔵中の糠に増加した。美味品種では登熟中・後期の白米の磷脂質態磷が多かつたので、無機磷の透過が促進されたものと考えられる。貯蔵中は胚芽>糠>白米の順に多かつた。

6. 米の澱粉・蛋白質磷は低く、登熟の進行に伴って増加しなかつた。このことより澱粉と結合した磷が過剰磷の固定形態ではないと考えられる。また美味品種において、登熟中期の白米の澱粉・蛋白質磷が少なかったのは、蛋白質が少ないことの影響が考えられる。

動態について、日作紀. 26:228—230.

2. ———・藤巻和子 1960. 同上, (X) 水稻種実内におけるりん酸の組織的分布と登熟に伴う消長および「りん酸小体」について, 日作紀. 29:11—14.
3. 茶村修吾・本田康邦・飯田耕平・坪川藤夫 1970. 米の食味と土壌型との関係(続) 米粒の化学的性質との関係. 日作紀. 39(別号1):53.
4. ———・————— 1972. 米の食味と土壌型との関係, 第2報, 米粒の物理化学的性質と食味との関係. 日作紀. 41:244—249.
5. ———・金森松夫・藤原国雄・小武キミ 1971. 水稻の食味と磷の形態との関係. 日作紀. 40:(別号1):9.
6. ———・霜垣行夫・黒沢真一・小武キミ 1972. 食味の異なる米の品種の米粒の蛋白質の種類について. 日作紀. 41(別号1):61.
7. 小林恒夫 1961. フィチン. 水島三一郎編, 化学大辞典7. 共立出版, 東京, 646.
8. 久保彰治 1963. 日本の米の無機成分, 特にそのりん酸について. 栄養と食糧. 15:424—429.
9. NAGAI Y. and S. FUNAHASHI 1962. Phytase from wheat bran. Agr. Biol. Chem. 26:794—803.
10. 大平幸次 1969. V必須元素, 高橋英一他著, 作物栄養学. 朝倉書店. 東京, 63.
11. PONS W. A., M. F. STANSBURY and C. L. HOFFPAUIR 1953. An analytical system for determining phosphorus compounds in plant materials. J. A. O. A. C. 36:492—504.
12. PREECE I. A., H. J. GRAV and A. T. WADHAM 1960. Studies on phytin. I. The inositol phosphates. J. Inst. Brew. 66:487—494.
13. SAMOTUS, B. and S. SCHWIMMER 1962. Effect of maturity and storage on distribution of phosphorus among starch and other components of potato tuber. Plant physiology 30:519—522.
14. ———・————— 1962. Behavior of phytate in barium fraction of acidsoluble phosphoric esters of potato tubers. Anal. Biochem. 3:212—220.
15. 佐藤 庚 1965. 稲の組織内澱粉に関する研究, 第10報, 穎花の発達および稔実に伴う各部組

引 用 文 献

1. 相見靈三・昆野昭晨 1958. 作物の登熟機構に関する生理的研究, 稲種実内における磷酸化合物の

- 織内澱粉の消長. 日作紀. **33**: 29—34. **15**: 351.
16. SCHWIMMER S., A. BEVENUE and W. J. WESTON 1955. Phosphorus Components of the white potato. *Agr. Food Chem.* **3**: 257—260. 18. 高橋泰常 1958. 無機リン酸. 生化学領域における光電比色法, 各論2. 化学の領域増刊. **34**: 12—13. 東京. 南江堂.
17. ———— 1956. Phytic and other acids of the potato tuber. *Federation Proceedings* 19. 上田 潔 1970. 核酸, 藤田秋治他編, 栄養学. 食品学を主とした生物化学. 東京, 養賢堂. 332.

On the Forms of Phosphorus Compounds in Rice Kernels of Some Varieties with Different Degrees of Palatability

Shūgo CHAMURA, Matsuo KANAMORI and Kunio FUJIHARA

(Faculty of Agriculture, Niigata Univ., Niigata)

Summary

Rice grains of four varieties harvested at 11 days, 25 days, 35 days after flowering and stored at -20°C , and those harvested at 35 days and stored for 120 days at room temperature were used for the analysis of phosphorus compounds in milled rice, rice bran and embryo. The results obtained are summarized as follows.

1. In brown rice and milled rice of palatable varieties, the amount of inorganic phosphorus was higher than that of less palatable varieties harvested at the middle stage of ripening when starch was rapidly accumulated, but was lower at the later stage when the accumulation of starch had been completed. Inorganic phosphorus in bran and milled rice of every variety was severely decreased during post-harvest storage.

2. Phosphorus contents in sugar phosphates and related compounds, which were culculated by subtracting inorganic and phytic phosphorus from acidsoluble total phosphorus, increased with increasing of ripening and storing time, and was found more abundantly in rice bran than other parts of the kernels. In palatable varieties, the amounts of phosphorus in sugar phosphates and related compounds were higher in rice bran and milled rice, at the early and middle stage of ripening, while they became lower during post-harvest storage, as compared with inferior taste varieties.

3. Phytin phosphorus was increased with increasing of ripening and storing time, especially in the later ripening period. In general, phytin phosphorus was abundant in rice bran, being much higher in palatable varieties. Amount of phytin phosphorus in milled rice was also slightly higher in palatable varieties than the less palatable varieties, at the later stage of ripening.

4. The amount of nucleic acid phosphorus was much higher at an early stage of maturity and decreased with increasing of maturity or of time of post-harvest storage. Nucleic acid phosphorus content in milled rice of palatable varieties was low, being especially low at the early stage of ripening. However, in embryo, it was preserved high during post-harvest storage, in higher level in the inferior taste varieties.

5. With the lapse of time after flowering or harvest, the amount of phosphatide phosphorus was increased in brown rice and markedly in milled rice at the later stage of ripening. Higher amount of phosphatide phosphorus was found in milled rice of palatable varieties at the middle and later stage of maturity, suggesting that phosphate content moved easily in these varieties. At storing period, the amounts of phosphatide phosphorus were high in embryo, rice bran and milled rice in order.

6. The amount of starch and protein phosphorus was small and did not increase with maturity, indicating that much of the excess phosphorus was not bound to the starch. In the palatable varieties, the amounts of starch and protein phosphorus were small in milled rice at the middle stage of ripening and it is probable that this small amount might be due to the low content of protein in milled rice of these varieties.