精白米のSH基およびS-S結合について

穀類に関する研究 (第9報)

森高 真太郎, 安松 克治

武田薬品工業株式会社食品事業部食品研究所

Sulfhydryl and Disulfide Contents of Milled Rice Studies on Cereals (Part 9)

Shintaro Moritaka, Katsuharu Yasumatsu

Food Research Laboratories, Food Products Division,
Takeda Chemical Industries, Ltd., Higashiyodogawa-ku, Osaka

J. Jap. Soc. Food and Nutr., 25 (1), 42~45 (1972)

It has been well known that the contents of sulfhydryl and disulfide groups correlate with the physical behavior of dough in bread making, and also that the sulfhydryl and disulfide groups are the precursors of sulfur compounds in food volatiles. Therefore, it is conceivable that the functional group play an important role in the food flavor from the view point of both texture and aroma.

Then the contents of sulfhydryl and disulfide groups of six kind of milled rice were estimated amperometrically by using silver nitrate titration. The contents of sulfhydryl groups were $0.77\sim1.47\ \mu\text{eq/g}$ of rice and those of disulfide were $1.43\sim2.39\ \mu\text{eq/g}$ of rice.

The rice having good palatable qualities like fresh rice or domestic rice were rich in sulfhydryl contents, compared to old rice or foreign rice, respectively. The sulfhydryl groups of milled rice, therefore, must be taken consideration for the discussions of cooked rice flavor.

(Received October 7, 1971)

著者らは精白米について一連の化学的研究を行ない、量的にわずかししか含まれていない脂質が古米化の1つの原因と推定した¹⁾²⁾。そして *n*-ヘキサンで精白米を脱脂処理すると古米化がある程度おさえられること³⁾、また脂質含量が少ないほど貯蔵時の品質劣化が少ないことを認め、脂質が古米化の1つの原因であることを確認した。しかし脱脂しても古米化が完全におさえられないことから、脂質だけが古米化の原因とは考えられない。

一方小麦粉では貯蔵中にSH基がS-S結合またはスルホキンドに酸化され、パン生地レオロジーの性質に関係していることが報告されている⁴⁾。したがって精白米の貯蔵による品質劣化には脂質以外に精白米たん白質中のSH基およびS-S結合が関与していることが予想される。

精白米のたん白質については従来食味の点からほとんど論議の対象とされなかったが、著者らは精白米のSH基、S-S結合について検討し、その結果の一部を特

許として出願した⁵⁾。一方 Primo ら⁶⁾はほぼ同じ頃S-S結合の含量の高い米ほど食味がよく、特に精白米外層部のS-S結合の含量と米飯食味の間に高い正の相関関係があることを認め報告している。また Barberら⁷⁾は精白米を貯蔵するとSH基、S-S結合とも減少するが食味の変化とは関係ないと報告している。

本報では精白米たん白質中のSH基、S-S結合と米飯食味の関係を明らかにする目的で、電流滴定法によるSH基、S-S結合の定量を検討したのでその結果を報告する。

実験方法

1. 実験材料

うるち米の朝日(岡山県産、硬質米)および越路早生(コシジワセ)(新潟県産、軟質米)玄米はいずれも収穫翌年(昭和45年)1月に購入し、搗精歩留り90%になるよう精白除糠した。

もち米および外米（台湾米）は市販品を用いた。

古米はつぎのようなものである。古米 A：市販精白米を1年間室温貯蔵したもの、古米 B：A と同一の精白米を40°C に4カ月間保存したもの。

以上の精白米を試料の90%以上が100メッシュの篩を通過するよう粉碎した。粉碎はいずれもSH基、S—S結合の定量直前に行なった。

2. 実験方法

1) SH基およびS—S結合の定量 SH基およびS—S結合は松本ら⁹⁾の方法に従がい電流滴定法で測定した。電解液は Benesch ら¹⁰⁾の調製法によった。電解液の組成を Table 1 に示す。

Table 1. The composition of determinating solution

	Sulfhydryl (mM)	Disulfide (mM)
1.0 M Tris buffer	4.0	4.0
1.0 M HNO ₃	3.4	3.4
1.0 M KCl	0.3	0.3
0.03 M EDTA	1.0	1.0
1.0 M Na ₂ SO ₄	—	3.0
Urea	10.8g	10.8g
Powder of milled rice	1.0g	0.5g
Distilled water	optional	optional
Total	30.0	30.0

白金電極の N-甘汞電極 に対する電位は -0.23V に調整し、白金電極を電解液に浸漬しスターラーで検体の入った電解液を回転しながら窒素ガスを5分間通じ、その後 N/500 硝酸銀溶液で滴定した。

2) 粗たん白 全窒素に 6.25 を乗じて粗たん白とした。

結果および考察

1. 測定法について

電流滴定法において硝酸銀と反応するもの、すなわち滴定値がすべて米のSH基によるものであることを確認するため以下の実験を行なった。

精白米粉 1g にSH基を特異的にブロックする *p*-クロロマーキュリー・ベンゾエイト（以下 *p*-C. M. B. と略する）を種々の量添加した後、全SH基（SH基+S—S結合基）を硝酸銀で滴定した。結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1. The relation between *p*-C. M. B. addition and titration value of silver nitrate.

Fig. 1 で明らかなように *p*-C. M. B. の添加量と滴定値の関係は、曲線の右端では直線関係を示す。この部分の勾配は (1.40 ml N/500 硝酸銀溶液) / (mg *p*-C.

Table 2. Sulfhydryl and disulfide groups of milled rice

	Protein content (%)	Sulfhydryl group		Disulfide group	
		$\mu\text{eq/g}$ rice	$\mu\text{eq/g}$ protein	$\mu\text{eq/g}$ rice	$\mu\text{eq/g}$ protein
Fresh rice					
Hard quality rice	7.50	1.19	15.87	1.78	23.73
Soft quality rice	7.27	1.00	13.76	1.43	19.67
Foreign rice	7.46	0.83	11.13	2.30	30.83
Glutinous rice	7.79	1.47	18.87	2.39	30.68
Old rice A	6.26	0.88	14.06	2.19	34.98
Old rice B	6.24	0.77	12.34	2.16	34.62

Old rice A: stored at room temperature for 1 year

Old rice B: stored at 40°C for 4 months

M. B.) である。この値は 1 M の硝酸銀または 1 M の *p. C. M. B.* が 1 M の SH 基と反応すると考えて計算した理論値と一致する¹¹⁾。このことは *p. C. M. B.* が定量的に SH 基と結合し、硝酸銀の滴定値を減少させていくことを示している。曲線は左へ進むにつれわい曲するが、*p. C. M. B.* が 1.1 mg に達すると滴定値は完全に 0 となる。以上のことは本法による滴定値がすべて精白米の SH 基に基因することを示すものである。

精白米の SH 基および S—S 結合の含量をまとめて Table 2 に、また SH 基と S—S 結合の比を Table 3 に示す。

Table 3. The ratio of sulfhydryl and disulfide groups

	Sulfhydryl group (%)	Disulfide group (%)
Fresh rice		
Hard quality rice	40.1	59.9
Soft quality rice	41.3	58.7
Foreign rice	26.5	73.5
Glutinous rice	37.3	62.6
Old rice A	28.6	71.4
Old rice B	26.3	73.7

Old rice A : stored at room temperature for 1 year

Old rice B : stored at 40°C for 4 months

Table 2 のたん白 1g 当たりの SH 基、S—S 結合は Primo ら⁷⁾ がスペインの精白米について報告している値とよく一致している。すなわち Primo らは 13 種の精白米について測定し、SH 基は 16.96 (12.87~26.31) $\mu\text{eq/g protein}$ 、S—S 結合は 28.88 (24.60~33.28) $\mu\text{eq/g protein}$ の結果を得ている。Primo らは精白米を 1 時間攪拌抽出した後濾過した濾液について測定しているのに対し、本法では粉末を懸濁して定量しているが、このようによく一致した値が得られること、また同一の試料につき 3 回くり返して定量を行なった結果測定値にまったくバラツキがないことを考えると、本法は短時間で測定できるため多数の試料を測定する場合に適した測定法と考えられる。

2. 精白米の SH 基と S—S 結合

Table 2, 3 で明らかなように精白米の種類、貯蔵期間により SH 基および S—S 結合の量に差がみられる。この結果を米飯の食味と関係して考えると非常に興味深い。すなわち、粘りの強い米飯となる精白米ほど SH 基が多い傾向にある。もち米、軟質米、新米はそれぞれうるち米、硬質米、古米に比べやわらかく粘りも強いが SH 基も多い。

Primo ら⁷⁾ は米飯食味と関係があるのは SH 基ではなくむしろ S—S 結合で、S—S 結合の含量が高い米ほど米飯の食味がよいと報告しているが、この相違は日本とスペインにおける米飯に対する嗜好の差に起因すると考えられる。すなわち日本人はやわらかく粘りの強い米飯を好むのに反し、スペインでは粘りの少ない米飯が好まれるからであろう。Primo ら⁷⁾ も S—S 結合の多い米は炊飯時に米粒がくずれにくく加熱した後の粘りが少ないことを認めている。SH 基が少なく S—S 結合の多いたん白質はでんぷんの周囲でより強固に網状構造を作り、でんぷんの膨潤をおさえ硬い粘りの少ない米飯をつくるためと推論できる。したがって日本では SH 基の多い米ほど米飯食味はよいと考えられる。

一方新米と古米を比較すると古米の方が SH 基が少なく S—S 結合が多い。Barber ら⁸⁾ は貯蔵中に精白米の SH 基および S—S 結合とも減少することを認めている。貯蔵した穀類に SH 基が少なく S—S 結合が多いことは小麦粉でも認められており隣接した SH 基は酸化されて S—S 結合になり、また隣接していない場合には酸化されてスルホキンドになると考えられている⁹⁾。古米に SH 基が少なく S—S 結合が多いのは同様な原理で説明される。ただし本報では同一の米について新米とその貯蔵後の SH 基および S—S 結合を比較した結果ではない。したがって将来さらに詳細な検討が必要であろう。

要 約

硬質米、軟質米、古米、外米、もち米について SH 基、S—S 結合を電流滴定法で測定し、やわらかく粘りの強い米飯となる米に SH 基が多いことを認めた。

終わりに SH 基の定量および考察の御指導をたまわった大阪女子大学松本 博教授また御助言をたまわった農林省食糧研究所谷所長、吉川部長、竹生博士、また実験に協力された武居迪子氏に深謝する。

文 献

- 1) Yasumatsu, K., Moritaka, S. and Kakinuma, T.: *Agr. Biol. Chem.*, **28**, 265 (1964)
- 2) Yasumatsu, K., Moritaka, S. and Wada, S.: *Agr. Biol. Chem.*, **30**, 483 (1966)
- 3) 森高真太郎, 沢田幸七, 安松克治: 栄養と食糧 投稿中
- 4) 森高真太郎, 沢田幸七, 安松克治: 栄養と食糧 投稿中
- 5) Tsen, C. C. and Dempster, C. J.: *Cereal Chem.*, **40**, 586 (1963)
- 6) 特公昭 43—20128, 昭和40年11月27日出願
- 7) Primo, E., Barber, S., Benedito de Barber, C., y Hernández, D.: *Rev. Agroq. Technol. Aliments*, **6**, 476 (1966)

- 8) Barber, S.: Final Report; Foreign Research and Technical Program Division, U. S. D. A. Project No. E25-AMS-(9) (1969)
- 9) Matsumoto, H. and Hlynka, I.: *Cereal Chem.*, **36**, 513 (1959)
- 10) Benesch, R. E., Lardy, H. A. and Benesch, R.: *J. Biol. Chem.*, **216**, 663 (1959)
- 11) 松本博: 醸工, **33**, 223 (1955)
(昭和46年10月7日受理)