galactose, arabinose, xylose, fructose, rhamnose, glucuronic acid and another unknown uronic acid as the component of hemicelluloses.

所謂内地米及び外地米の澱粉について (第 1 報)

内地米及び外地米澱粉の諸性質比較

福 場 博 保 (お茶の水女子大学栄養化学教室)

昭和 28 年 8 月 27 日 受 理

Starches of *Oryza sativa* L. *japonica* and *Oryza sativa* L. *indica*. Part 1.

Comparison of Some Characters of these two Kinds of Starch.

By Hiroyasu FUKUBA (Laboratory of Nutritional Chemistry, Ochanomizu University)

所謂外地米即ち印度亜種米 (*Oryza sativa* L. *indica*) を飯米として利用する時には、所謂内地米即ち日本亜種米 (*Oryza sativa* L. *japonica*) に比較して幾多の欠点が指摘されて来た。両者の吸水速度の相異等、化学的な分析にはとらえる事の出来ない物理的な米粒構造の相異等も大きな影響をこの問題に及ぼしていることは考えられる所であるが、要するに、単一な要素の比較等によつては十分差異を見出すことは出来ず、各要因、成分差異の総和が飯米としての価値に大きな影響を与えているものであると考えられている。

著者はこの問題について白米の主成分である澱粉の構造が両者で著しく相違し、この差異が飯米としての性質を大きく支配しているものであらうと推定し、特に澱粉について再検討を試みた。

実 験 の 部

1. 成分分析 一般食品分析法に従つて精白内地米及び外地米の成分分析を行つた。なお内地米については

Table 1. Analytical Data of Some Rice.

	Rikuu No. 132	Asahi	Hikotaro glutinous rice	Aikoku glutinous rice	Californian rice	Burmese rice	Siamese rice
Moisture (%)	15.20	15.14	15.23	15.30	14.76	14.91	14.80
Ash (%)	0.95	0.87	1.29	1.43	0.96	0.63	0.69
Crude fat (%)	0.68	0.82	0.72	0.42	0.31	0.20	0.14
Crude protein (%)	8.01	7.07	7.89	9.18	9.56	7.01	8.80
Crude carbo- hydrate (%)	74.13	75.10	73.92	73.61	74.21	76.11	74.52

食糧庁食糧研究所より、外地米については食糧庁検査課より分与して頂いたものを使用した。分析結果は Table 1 に示す。この分析値は食糧研究所⁽¹⁾で多くの内外地米について発表した分析値とほぼ同一値を示し、内

外地米について成分差を認める事は出来なかつた。

2. 澱粉の精製 佐藤氏⁽²⁾の方法に従つて、40 メッシュの篩にて篩別した精白米粉末に 0.2% NaOH 液を加えて蛋白質を溶解除去する方法によつて精製した。なお精製中に数度傾瀉法によつて十分に糠を除去した。精製完了後澱粉を無水メタノールを用いて脱水し、使用時に更にアブデルハルデン乾燥器を用いて乾燥使用した。

3. 澱粉糊の比粘度測定 Ostwald の粘度計を用いて、35° に於ける糊液の粘度を測定した。加熱による蒸発を防ぎながら各澱粉を十分に糊化させた後、冷却し、35° の恒温水槽中にて恒温に保ち Ostwald 粘度計にて落下時間を測定した。使用した糊の濃度は 1%、2%、3% 及び 5% である。尚各 Ostwald 粘度計の蒸溜水を用いた時の標線間の落下時間は 9.5~13.0 秒であつた。又 η_{w35} としては 0.00727 を用いた。測定結果は Table 2 に示す。農林 35 号及び朝日とカリフォルニア、シャム及びビルマの 3 外地米を比較すると外地米の方が若干大きな粘性を示している。陸羽 132 号は粳米であるが、彦太郎、愛国の両糯米よりも著しく大きな粘度を示し、5% の場合には粘性が著しく大で、遂に測定する事が出来なかつた。

Table 2. Specific Viscosity of Some Aqueous Starch Paste.

Conc. of starch paste	Species							
	Norin No. 35	Asahi	Rikuu, No. 132	Californian rice	Siamese rice	Burmese rice	Aikoku glutinous rice	Hikotaro glutinous rice
1 %	0.00864	0.01058	0.02492	0.01052	0.01085	0.01226	0.01602	0.01401
2 %	0.01008	0.01204	0.06995	0.01308	0.01409	0.01868	0.02383	0.02342
3 %	0.01409	0.01563	0.29983	0.01741	0.02451	0.03078	0.05011	0.11097
4 %	0.02051	0.02882	—	0.03271	0.05903	0.12089	0.21573	0.98307

4. β -アミラーゼによる糖化率の測定 もしも外地米と内地米とでアミロース含有量に於て差異があるならば、 β -アミラーゼによつて糖化した時、アミロース含有量の大きな方が糖化率も大となるべきである。故に両者のアミロース含量の差異を β -アミラーゼによつて比較した。 β -アミラーゼとしては甘藷より BALLS⁽³⁾ の方法に従つて分離した β -amylase の crude paste を使用した。分離した crude paste を pH 5.2 の醋酸緩衝液にて稀釈し、酵素液とし、基質としては上述精製乾燥した各種米澱粉 75 mg を正確に秤量し、更に 50 ml の蒸溜水にて溶解糊状にし使用した。測定に当つては 37° の恒温水槽を使用し常法に従つて反応により遊離する糖量を HANES⁽⁴⁾ の方法によつて測定した。生成マルトース量の原澱粉が完全に糖化した時に生ずるマルトース量

Table 3. The Ratio of the Saccharified Portion of some Rice Starch with Sweet Potato Beta-amylase.

Species	Time in minute				
	2	5	10	20	30
Asahi	—	—	65.0	65.7	67.0
Rikuu No.132	53.8	54.2	53.8	54.2	55.0
Norin No.35	63.5	64.0	64.4	65.5	65.5
Hikotaro	61.5	64.7	65.0	66.5	67.8
glutinous rice	—	—	—	—	—
Aikoku	53.5	54.0	54.5	54.6	55.5
glutinous rice	—	—	—	—	—
Burmese rice	68.0	68.5	68.7	69.8	69.7
Siamese rice	65.0	68.0	68.0	70.5	69.5
Californian rice	63.8	64.5	66.0	67.1	67.2

に対して百分率を求めると Table 3 が得られた。農林 35 号、朝日、カリフォルニア米、シャム米、ビルマ米の各については殆んど糖化率に差異を認める事が出来なかつた。

5. 沃度電圧滴定法による滴定曲線 RUNDLE 等の研究により澱粉溶液に沃度液を滴加した時の反応液の電位を測定すると澱粉-沃度結合体の生成される間は、この反応液の電位は上昇しないが結合が終ると沃度液の電位が電位差計に表われて来る。この電位上昇の変曲点に至る滴定曲線の長さがアミロース含量に影響される事が明にされているので、この性質を利用して、両白米澱粉の構造を検討してみた。方法としては RUNDLE⁽⁵⁾ の方法をそのまま使用したが、反応の再現性を高める為に反応容器は 25° の恒温水槽中に保ち、反応間の温度変化は出来る限り少なくする為に沃度滴下速度も著しく小さくした。澱粉としては品種の明確な内地米及び外地米約 30 種を使用した。その大部分は殆んど同一滴定曲線を与えたので類似曲線を示すものを除き図示すると、Fig. 1, 及び Fig. 2 となる。これらの結果より、シャム米及びカルフォルニア米澱粉は他の米澱粉に比較して、アミロース含量が大か又は葡萄糖の直線結合より成る線状部が多いという事を推定せしめる。

Fig. 1. Potentiometric titration curves of starch with iodine solution. I.

1. I ₂ -KI solution	6. Italian rice
2. Norin No. 1 (Ibaragi)	7. siamese rice
3. Burmese rice	8. Rikuu No. 132
4. Norin No. 21 (Niigata)	9. Amylose (potato)
5. Kagawa No. 35 (Kagawa)	

Fig. 2. Potentiometric titration curves of starch with iodine solution. II.

1. Hikotaro mochi (Akita) (glutinous rice)	6. Siamese rice
2. Aikoku mochi (Tochigi) (glutinous rice)	7. Californian rice
3. Norin No. 35 (Ibaragi)	8. Amylose (potato)
4. Burmese rice	
5. Asahi (Hyogo)	

6. 沃度呈色比色による比較 澱粉に沃度を加えると、アミロース含有量に応じて、青から赤までの所謂沃度反応を呈する。青色度について考察すると、澱粉中のアミロース量が多く、又アミロースの鎖長が長い程、青色度は大となる。故に青色度を測定する事も、外地米及び内地米澱粉の構造を推定する手懸りを与えるものである。MC CREADY⁽⁶⁾ の方法によつてこの青色度の測定を行つた。0.1 g の乾燥澱粉に 52% の過塩素酸溶液 6.5 ml を加え、氷冷しながら出来る限り短時間に澱粉を溶解させる。この液を 100 ml 容の定量フラスコにて蒸溜

水を加えて 100 ml とする。2 ml の澱粉液を取り蒸留水を加えて稀釈した後沃度沃度カリ溶液 (100 ml 中に 0.2 g の精製ヨード及び 2 g のヨードカリを含む) 2 ml を加え全量を 200 ml とする。この液を冷所に 10 分間放置した後、青色度を S-66 のフィルターを用いて比色した。使用した精製澱粉は約 30 種であるが、糯米澱粉では、殆んど沃度呈色を示さないで、これを除外し測定結果をまとめると Table 4 となる。又澱粉中に脂

Table 4. Determination of Blue Values of Amylose and Some Species of Rice Starch by MC CREADY's method. (Filter : S-66)

Species	Non-defatted starch		Defatted starch	
Amylose (Siamese rice)	(1.152)			
// (Norin No. 35)	(1.062)			
Burmese (Nassen)	0.445	0.469	0.473	0.403
// (Meadon)			0.455	0.444
Siamese	0.414	0.429	0.458	0.448
Californian (A)	0.375	0.325	0.347	0.321
// (B)			0.335	0.319
Spanish			0.343	0.298
Egyptian			0.340	0.308
Uruguay			0.359	0.310
Italian			0.371	0.354
Formosan			0.341	0.314
Corean			0.371	0.354
Rikuu No. 132 (Akita)	0.494	0.556	0.499	0.468
Asahi (Hyogo)	0.218	0.233	0.269	0.245
Norin No. 35 (Ibaragi)	0.229	0.288	0.316	0.298
Kagawa No. 35 (Kagawa)			0.351	0.316
Norin No. 21 (Niigata)			0.336	0.302
Asahi (Okayama)			0.330	0.320
Senbon-asahi (Okayama)			0.326	0.294
Okame (Okayama)			0.330	0.320
Hikotaro glutinous rice (Akita)	0.107	0.074	0.079	0.055
Aikoku glutinous rice (Tochigi)	0.086	0.055	0.055	0.054

在玄米を入手出来ず精白度も明確でないものと、自由に精白度を変化させうる内地米とを同一に論ずる事は不可能であり、この点については他日に譲りたい。

沃度電圧滴定曲線、及び沃度呈色比色より判断すれば、シャム米、及びビルマ米は他の澱粉に比して線状結合部の総和が大であると考えられる。この事は澱粉液の粘度が内地米よりも大である事から、外地米澱粉が内地米澱粉よりも線状分子であろうという推定を支持し、飯米として外地米が劣つている原因の一端がこの辺りにひそんでいるのではなかろうかと考えられる。カリフォルニア米澱粉はシャム、ビルマ米澱粉と内地米澱粉の中間的な性質を示している。呈色反応は脱脂によつても余り影響を受けていないが、これは澱粉精製に約 80~100 日を要し、その間稀アルカリ液で洗滌されるので、含有脂肪が石鹼となつて流出除去されている為と考えられる。β-アミラーゼによる糖化率に大きな差異が認められなかつたが、これはこの糖化率がアミロースで 100% アミロペクチンで 55% 程度と、その間の開きが少い為、両者の混合物である米澱粉では差異が現われなかつたものと考えられる。

本実験に於て、偶然にも極めて興味ある行動をする陸羽 132 号澱粉に注目を索かれる。沃度反応、外観、飯米としての食味等は全く梗米のそれでありながら、澱粉液の粘性は、糯米以上であり、β-アミラーゼによる糖化率も糯米同様な結果を与えている。恐らく末端鎖長の著しく長いアミロペクチンを多量に含む澱粉であろうと想像され、本澱粉について、その構造を目下精査中である。

本実験を行うに当り種種御指導頂いた本大学、稲垣教授、辻村教授、及び大阪大学二国教授に感謝する。実験用内地米及び外地米を支給された、食糧庁食糧研究所、谷達雄、竹生新次郎両氏、東大農学部作物学教室、藤井定吉氏、食糧庁検査課の諸氏、及び β-アミラーゼ、馬鈴薯アミロース等を恵与され更に種種御助言を与えられ

肪が吸着されている時には青色度が小さくなるので、この点を考慮して各澱粉を更に 85% メタノールを用いて、2 時間宛 4 回脱脂した後に又同様にして青色度を測定した。対照として SCHUCH⁽⁷⁾ の方法によつてブタノール法でシャム米澱粉及び農林 35 号米澱粉より分離したアミロースの青色度を同様測定した。ビルマ米ナッセン種、ミードン種、シャム米及び陸羽 132 号は他の澱粉に比較して著しく高い値を示し、アミロース含量が大であるか、或は線状結合部の鎖長が他の澱粉に比較して長い事を示している。

考 察

以上の実験により、外地米と内地米とはその一般成分に於て殆んど差異が認められないが、澱粉に於ては澱粉液の粘度、沃度電圧滴定曲線、及び沃度呈色に差異が認められた。然しながら成分分析に於ても特に強調するならば、外地米に比較して内地米の方が粗脂肪含量が大であるとも言いうる。この脂肪量が澱粉の粘性に及ぼす影響については MITCHELL 及び ZILLMANN⁽⁸⁾ 等の研究があり、少量の脂肪の添加によつても澱粉糊の粘度が著しく増加する事は注目しなければならない所であるが、又反面白米の脂肪含量は精白度によつて著しく変化するものであり、外米のように現

た東京大学農学部生物化学教室、丸尾文治、小林恒夫両氏に感謝する。

結 論

1. 外地米及び内地米でその成分分析値には殆んど差異が認められない。
2. シャム米、ビルマ米、及びカリフォルニア米澱粉はその他の米澱粉に比較して沃度との結合力強く、又これらの澱粉糊液は他の米澱粉糊液よりも大きな比粘度を示した。この事よりこれらの外地米澱粉は他の澱粉よりも線状結合部の量及び鎖長の総和が大であると考えられる。
3. 陸羽 132 号米澱粉は末端鎖長の著しく長いアミロペクチンを多く含んだ澱粉であろう。

(1) 食糧研究所：食糧の加工と貯蔵 (昭和 27 年 11 月)。	(1943).
(2) 佐藤静一：米澱粉に関する研究 (大雅堂)。	(6) R. M. MC CREADY, J. GUGGOLZ, V. SILVIERA, and H. S. OWENS: <i>Anal. Chem.</i> , 22, 1156 (1950).
(3) A. K. BALLS and S. SCHWIMMER: <i>J. Biol. Chem.</i> , 175, 465 (1948); 179, 1063 (1949).	(7) T. J. SCHOCH: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 64, 2957 (1942).
(4) C. S. HANES <i>Biochem. J.</i> , 23, 99 (1929).	(8) Wm. A. MITCHELL and E. ZILLMANN <i>Trans. Am. Assoc. Cereal Chemists</i> , 9, 64 (1951).
(5) F. L. BATES, D. FRENCH and R. E. RUNDLE: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 65, 142	

Summary

The Japanese rice, which belongs to *Oryza sativa* L. *japonica*, and the rice which belongs mainly to *Oryza sativa* L. *indica* showed the same contents of moisture, ash, crude fat, crude protein, and crude carbohydrate. The starches of the Burmese, Siamese, and Californian rices showed greater affinity for iodine and they produced the aqueous paste with greater specific viscosity than the Japanese rice starch. The starch of Rikuu No. 132 (produced mainly in the northern Japan) probably contains the amylopectin which had the long terminal glucose chain.

所謂内地米及び外地米の澱粉について (第 2 報)

内地米及び外地米のアミログラム

福 場 博 保 (お茶の水女子大学 栄養化学教室)

昭和 28 年 8 月 27 日 受 理

Starch of *Oryza sativa* L. *japonica* and *Oryza sativa* L. *indica*. Part 2.

Amylograms of these Two Types of Rice.

By Hiroyasu FUKUBA (Laboratory of Nutritional Chemistry, Ochanomizu University)

著者は前報⁽¹⁾に於て、所謂内地米に比較して外地米 (殊に一般に外地米と言ふ時にはビルマ及びシヤム地方に産する長径種を指しているものとする) はその澱粉中に線状結合部の総和が大であり、内地米澱粉よりも線状分子としての行動をとる事を示した。本報に於てはこの点を更に確める為にブラベンダー氏のアミログラフを用いて、各種白米粉末のアミログラムを求めた。

実 験 の 部

精白米を粉碎した後篩別し 50 メッシュから 60 メッシュの間で得られる粉末のみを集めて試料とした。

この粉末 45 g をとり 450 ml の水を加えてよく攪拌した後、ブラベンダーのアミログラフにかける。本装置は 1 分間に 1.5° 宛温度上昇するように調節されており、25° より操作をはじめ、45 分後には反応液の温度は 92.5° に達する。この時温度調節器は反転し、1 分間に 1.5° 宛温度下降するように調節される。故に 45 分後には 25° まで温度が下り、一操作が終るわけで、この間この反応容器は常に一定速度で攪拌されている。この攪拌に要する力を自記するように装置されており、この一操作によつて得られる自記グラフがアミログラムである。澱粉が糊化を開始するまでは、攪拌棒にかかる力も微弱であるが、糊化を開始すると同時に大きな力を加えずには攪拌棒は廻転しなくなる。即ち澱粉の糊化による粘度の増加が直接自記されるわけで、この粘度の単位