水稻栽培における卵殻施用が米飯の利用価値を広げる

辻 井 良 政

東京農業大学応用生物科学部農芸化学科

Application of Eggshell in Paddy Rice Cultivation Expands the Utility Value of Cooked Rice

Yoshimasa Tsujii

Tokyo University of Agriculture, Faculty of Applied Bioscience, Department of Agricultural Chemistry,
Sakuragaoka 1-1-1, Setagaya, Tokyo 156-8502

The purpose of this study was to examine the effect of the application of eggshells to rice fields for calcium fortification on the quality of the cooked rice. The protein content and the amylose rate of each polished rice sample were not different from those of the control sample, and the taste analyzer values were almost the same. No clear difference in the calcium content of rice endosperm could be confirmed. However, the surface and overall hardness of the cooked rice grown with 100 or 200 kg of eggshell/10 a were increased in comparison to those of the control, and the stickiness of the surface also tended to be increased. Moreover, the characteristic value of the expansion volume of the cooked rice was increased, and it was inferred that the thermal behavior of the cell wall had changed, which affected the hardness and graininess of the cooked rice. In addition, the enzyme activity of the rice endosperm was lower than that of the control, and the absorbance at the maximum absorption wavelength of the iodine absorption spectrum of the eluted starch during cooking was increased. From these results, it was demonstrated that the application of eggshells to rice fields improved the graininess of the cooked rice and tended to increase the stickiness. It was also suggested that the effect of eggshell application on the cooked rice was not due to an accumulation of calcium in rice endosperm, but a complex and indirect effect on metabolic changes.

(Accepted Sep. 3, 2020)

Keywords : Eggshell, Calcium, Paddy rice cultivation, Texture of cooked rice, Rice endosperm enzyme activity

キーワード : 卵殻, カルシウム, 水稻, 米飯物性, 米胚乳酵素活性量

1. はじめに

我が国では卵加工メーカーより排出される卵殻は1年間に14万トンに達する。卵殻はカルシウム含量が38%であり、天然のカルシウム源の中では非常に高いものである。また、卵殻のリン含量は100g当たり99.3mgであり、魚骨粉、貝殻粉に比べて極端に少ない¹⁾。現在の食生活ではリン過剰摂取により、過剰なリンがカルシウムと結合して体外に排出されることが問題になっている¹⁾。卵殻は、リンとのバランスが良くカルシウム源として優れている。また、卵殻はカルシウムを主成分とする多孔な構造のため、胃液で溶解されやすく、体内への消化吸収に優れカルシウム補給源となる。児童の骨折率の増加や高齢者の骨粗しょう症対策へ向けて幼児食や介護食などに利用され、ヒトの骨量を増加させることの報告がある²⁾。卵殻は、高齢化で世界的に課題となる骨粗しょう症の解決に貢献できる素材とし

て、ベトナムでは、卵殻カルシウムを配合した栄養強化食品の販売と合わせ、学校や病院への認知啓発と提案を進め、子どもの体格向上と高齢者の骨粗しょう症への課題解決に取り組みが行われている²⁾。そのほかにチョーク、壁紙の素材およびスタッドレスタイヤのすべり止めなどとして利用されている。また、粗く粉碎し、畑作向けに土壌改良剤として使用している。貝殻由来の炭酸カルシウム資材に比べ、一片当たりの比表面積が大きいこと、水稻栽培のような非嫌気性環境下における微生物と卵殻資材との反応性は、他の炭酸カルシウム資材に比べ高いと示唆されるが、水稻栽培においての研究事例は少なく、実用化に向けてはさらなる研究が必要である。水稻栽培においてカルシウムは、植物体内の生理機能に影響を与え、間接的に生育を良好にすると報告されているが、生育や収量に影響を及ぼす直接的な効果は認められていない。そのため、植物体内へのカルシウム吸収に着目した論文は少ない。

大量消費が可能な利用法のひとつとして、農業資材としての有効活用が求められている。農業生産において、カルシウム資材の施用は、酸性改良 (pH 上昇) 効果を主たる目的としており、卵殻は 95% が炭酸カルシウムであるため、土壌改良剤としての利用が期待される。しかしながら、前述の通り、水稻栽培における卵殻 (カルシウム資材) の施用効果は判然としない。卵殻施用の水稻栽培試験による評価ならびに米飯官能試験による食味評価および米飯の理化学的特性と品質への影響を解明することを目的とした。ここでは、2017 年度の栽培試験の結果をもとに解説する。

2. 試験区の設定

試験圃場として、横浜市青葉区田奈地区にある水田圃場 (面積 17a) を選定した。本圃場は北緯 35° 32' 9", 東経 139° 30' 7" に位置し、土壌型は細粒質普通低地水田土に分類される。水稻の栽培品種として現地圃場のある神奈川県奨励品種であるキヌヒカリを用いた。3 つの試験設計を取組んだ。それぞれの試験設計に基づき、一区につき 25 m² (5 m×5 m) の試験区を設置した。試験区として、10a あたりカルシウム 施用量で 100 kg, 200 kg, 300 kg の卵殻を施用する区を設置した。対照区として卵殻を施用しない無施用区を設置した。全区ともに 3 反復の試験区を設置した。卵殻の主成分は CaCO₃ (炭酸カルシウム) であり、主成分の対照資材として炭酸カルシウム資材を選定した。また、CaCO₃ は溶解度が低い (0.00015 mol L⁻¹; 25℃) もの、土壌 pH を上昇させるため、卵殻による水稻への効果がカルシウムによるものか、pH 上昇によるものかの判定が困

難である。そのため、土壌 pH の上昇を引き起こさない対照資材として塩化カルシウム資材を選定した。10a あたり炭酸カルシウム資材をカルシウム施用量として 100 kg 施用した区を設置した。また、10a あたり塩化カルシウム資材をカルシウム施用量として 10 kg 施用した区を設置し、pH 上昇を伴わない水稻に対するカルシウム効果を検討する試験区を設けた。それぞれ初期施用と追施用を設けた。追施用は中干し期間中の幼穂形成期に行った。卵殻 (キューピータマゴ株式会社提供) の対照資材として、農業資材として一般流通している炭酸カルシウム資材ならびに塩化カルシウム資材を用いた。各資材が含むカルシウム含有率を Table 1 に示した。2017 年は、週間平均気温をみると、定植後から中干し時期にかけて気温は上昇し、生殖 成長期から登熟期にかけて 23~26℃ 程度と平年並みの気温の推移を示している (Fig. 1)。しかしながら、光合成有効放射量をみると、生殖成長期から登熟期にかけて日射量が急激に減少していることから、光合成が十分に行われず、籾に十分な光合成同化物が転流しなかった可能性が考えられる。

3. 米飯食味への影響

各試験区から刈り取りした籾を東京農業大学ガラス温室にて風乾し、籾すりを行い玄米に調製した。玄米は 1.9 mm 篩にかけて調製した。調整した玄米を精米機 (山本製作所, VP-30 T) で、重量ベースで 90.0±0.5% となるように搗精し精米とし、1.8 mm の篩にかけて碎米を除いた。食味官能試験は山形県農業総合研究センター (山形県山形市) の職員 30 人をパネルとして行った。調製した精米 600 g に 1.46 倍量の水を加え、電気炊飯ジャー (Panasonic, SR-HD103) で炊飯を行った。炊飯米は炊き上がり後に 10 分間蒸らし、その後によくかき混ぜた。基準米は無施用区とし、評価は -3~+3 の範囲で 1 刻みとし、全員の平均値を評価値とした。各項目は、外観、香り、味、総合評価については基準米と比較して好ましい場合にプラス、好ましくない場合にマイナス、粘りは、粘る場合にプラス、粘らない場合にマ

Table 1 Calcium content of each material

material	Ca content (%)
Eggshell	39.4
CaCO ₃	43.1
CaCl ₂	39.6

Fig. 1 Amount of insolation and temperature of cultivation in 2017

Table 2 Sensory test of cooked rice

		total taste	appearance	smell	taste	stickiness	hardness
Eggshell	Control	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	100 kg/10 a	-0.22	-0.03	-0.17	-0.08	-0.36	0.53
	200 kg/10 a	-0.08	-0.14	-0.11	0.03	-0.19	0.03
	300 kg/10 a	-0.11	0.00	0.06	-0.06	0.06	-0.11
CaCO ₃	Initial	0.03	-0.08	0.00	-0.03	-0.03	0.00
	Additonal	-0.22	-0.25	-0.14	-0.22	-0.25	0.42
CaCl ₂	Initial	-0.11	0.06	-0.11	-0.14	0.00	0.36
	Additonal	-0.08	0.11	-0.03	0.06	-0.08	0.11

(Value -3~3 by Trained panelists in Yamagata Integrated Agricultural Research Center)

Table 3 Comparison of Ca content, protein and amylose ratio

		Ca content (mg/kg)*	Protein raito (%)**	Amylose ratio (%)**	Taste analyzer***
Eggshell	Control	94.0	7.2	16.2	76.6
	100 kg/10 a	92.1	7.0	16.1	78.6
	200 kg/10 a	82.5	7.0	15.9	78.1
	300 kg/10 a	115.9	7.3	16.2	79.1
CaCO ₃	Initial	91.7	6.8	16.2	79.4
	Additonal	93.1	7.0	15.6	79.7
CaCl ₂	Initial	85.1	7.1	16.0	78.1
	Additonal	116.3	7.0	16.5	78.9

n=3

* Measured by ICP - AES

** Measured by Near infrared spectroscopic analysis (Infratec 1255)

*** Measured by Taste analyzer (AG-RD)

イナス、硬さは、硬い場合にプラス、柔らかい場合にマイナスとし、一口目（一目）で明確に違いがわかる場合は±3、一口目（一目）で違いがわかる場合は±2、二口目（二目）で違いがわかる場合は±1とした。その結果を Table 2 に示した。卵殻施用、カルシウム施用（炭酸カルシウムおよび塩化カルシウム）による明確な食味向上は認められなかった。しかし、硬さの項目においては、卵殻 100 kg、炭酸カルシウム（追施用）および塩化カルシウム（元施用）において高くなる傾向が認められた。粘りの項目においては、明確な向上は見られず、卵殻 100 kg において低下する傾向も認められた。米飯外観、匂いおよび味に関しては大きな変化は見られなかった。すなわち、卵殻およびカルシウム施用では、食味を低下させない傾向が認められた。一部の施用区で米飯が硬くなるという評価が出ているが、粒感がでる、ハリがあるといった評価であり、硬く食べにくいという悪い影響ではないことが評価されている。

4. 理化学試験

- (1) 精白米中のカルシウム含量、アミロースおよびタンパク質含量について

カルシウム含量の測定は、粉碎した 0.5 g の精白米に硝

酸を 5 ml 加え、120℃ 90 分で分解を行い 50 ml でフィルアップしたサンプルを ICP 発光分光装置（島津シーケンシャル形プラズマ発光分析装置 ICPS-8100）を用いて分析を行った。卵殻施肥米の胚乳中のカルシウム含量を以下に示した（Table 3）。無施肥と比べて多くのサンプルで数値の変化が認められたが、明確な差異はなかった。このことからカルシウム施用による胚乳中にカルシウム含量増加する効果は認められないことが示唆された。

玄米を用いて、近赤外光分析計（Tacator 社 Infratec 1255）にて測定した（Table 3）。タンパク質含量（%）は、7.2、7.0、7.0 および 7.3 だった。炭酸カルシウムおよび塩化カルシウムも同様であった。アミロース組成率（%）は、無施肥米、卵殻 100 kg 施肥米、卵殻 200 kg 施肥米および卵殻 300 kg 施肥米において、16.2、16.1、15.9 および 16.2 となり、カルシウム施用によるアミロース、タンパク質含量の変化は認められなかった。

食味計（静岡製機 AG-RD）にて測定を行った（Table 3）。無施用区は 76.6 となり、卵殻施用が約 78 となり、他のカルシウム施用もほぼ同様な値となり、ほとんど差異のない結果となった。すなわち、タンパク質およびアミロース組成率には差異がなく、それに伴う米飯食味の差異は認めら

れないと考えられる。また、穀粒判別機の結果は、大きな差異は認められなく収穫は同等であることがわかった (データ未記載)。

(2) 米飯物性について

精白米 10 g を洗米し 60 分浸漬後、炊飯した米飯をプラスチックシャーレにて 40 分放冷後、物性測定器 (テンシプレッサー, タケトモ電気社製) を用い、直径 30 mm の円柱型プランジャーにて低高圧縮法で測定した。硬さ (全体) (gw/cm^2) は、無施肥米、卵殻 100 kg、卵殻 200 kg および卵殻 300 kg において、1739, 2021, 1935 および 1826 であり、炭酸カルシウムの元施用、追施用、塩化カルシウムの元施用、追施用においては、1965, 1739, 1818 および 1823 であった。卵殻施用した米飯は、若干大きくなる傾向が認められた (Table 4)。この傾向は、顕著に硬いという官能評価は出ていないことから、米飯が硬いというよりも粒感が出るという傾向と考えられる。また、おにぎりの製造テストをした際に機械適応性が良好などの事象があることからそのような傾向が示唆された。

(3) 炊飯特性値について

炊飯特性値は、米飯の食味評価として用いられてきた手法である。過剰な水分で湯炊きすることにより、米粒の吸

水性、膨張性、溶出物に関して評価を行った³⁾。基本的には数値が低いと良食味とされ、基準と比較することで評価する。Table 5 に結果を示した。加熱吸水率 (%) は、最大値は卵殻 300 kg 施用の 330、最小値は無施用の 279 となった。膨張率 (%) は、最大値は 300 kg 施用の 276、最小値は無施用の 239 となった。ヨウ素呈色度の傾向も同様となった。この結果は、卵殻施用により炊飯特性値が増加することが示唆された。炊飯特性値は、細胞壁の崩壊の度合いなどに影響を受けることがあり、崩壊が少ないと米飯物性が大きくなる傾向が示唆される。このことは、卵殻施用やカルシウム施用の米飯物性値が大きくなる要因として考えられた。すなわち、卵殻施用が炊飯特性値に影響を与えるような作用をしているように明らかになった。

(4) 米胚乳酵素活性量について

我々は、炊飯過程での米胚乳酵素の作用が、米飯食味に影響を与えることについて研究を行ってきた^{4)~8)}。これまでに精白米中に糖質分解酵素や細胞壁多糖分解酵素の活性を検出および定量し、米飯食味や炊飯中の澱粉および細胞壁多糖部分分解物との関係について明らかにしてきた。さらに、その活性量を変数としケモメトリックス解析することで、品種の傾向や産地間差異などについて報告してきた⁹⁾。また、登熟温度が米胚乳中の酵素活性量に影響していることも報告しており¹⁰⁾、さらにアミロース含量やタンパク質含量に比べ、大きく影響を受けることも示唆された。米胚乳中の酵素活性量の動態はその特性から、化学成分値を主体とする従来の米の食味評価を補完する位置づけとなる可能性を報告してきた。今回の研究では、 α -amylase 活性量 (U/g) は、無施用米で 188、卵殻 100 kg 施用で 179、卵殻 200 kg 施用で 165、卵殻 300 kg 施用で 156 となり、卵殻カルシウムの施肥量が上がると、酵素活性が低下する傾向が認められた (Table 6)。また、炭酸カルシウム施用 (追施用) で 142 となり、塩化カルシウム施用も同様に酵素活性量が下がる傾向となった。これらの結果から、カルシウム施用により酵素活性量が減少する傾向が認められた。そ

Table 4 Comparison of cooked rice texture

		Surface		Whole	
		Hardness	Stickness	Hardness	Stickness
Eggshell	Control	111	58.0	1739	1332
	100 kg/10 a	121	73.9	2021	1339
	200 kg/10 a	120	84.3	1935	1414
	300 kg/10 a	111	75.5	1826	1484
CaCO ₃	Initial	112	44.7	1965	1219
	Additonal	105	54.5	1739	1121
CaCl ₂	Initial	110	49.5	1818	1065
	Additonal	116	37.9	1823	1195
<i>n</i> =54-60		(gw/cm ²)			

Table 5 Difference of cooking properties

		Water-uptake ratio (%)	Expansion ratio (%) [*]	Iodine blue value (600 nm)	Total sugar (mg/g)
Eggshell	Control	279	239	0.470	19.4
	100 kg/10 a	296	260	0.513	21.8
	200 kg/10 a	315	269	0.522	22.2
	300 kg/10 a	330	276	0.525	20.5
CaCO ₃	Initial	314	258	0.490	22.2
	Additonal	328	258	0.521	27.6
CaCl ₂	Initial	309	254	0.536	22.1
	Additonal	304	249	0.550	24.3

n=3

^{*}: Expansion ratio is similar to expansion volume of the cooking properties

Table 6 Comparison of enzyme endosperm activity

		α -amylase	β -amylase	β -glucanase	β -xylanase
Eggshell	Control	188	31.6	114	16.4
	100 kg/10 a	179	30.1	102	14.7
	200 kg/10 a	165	25.0	95	14.5
	300 kg/10 a	156	24.1	99	12.3
CaCO ₃	Initial	174	23.8	93	14.1
	Additonal	142	20.6	88	11.8
CaCl ₂	Initial	152	17.8	99	12.1
	Additonal	152	19.8	101	11.4
n=9		(U/g)			

の他の酵素に関しても無施肥区に比べて小さくなる傾向が認められた。酵素活性量の減少の要因については、これまでの研究から、品種の違いや登熟温度が低いなど明らかとなっている⁴⁾⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾。この酵素活性量の減少が米飯物性を変化させている要因の一つではないかと示唆された。しかし、カルシウム施用と米胚乳酵素活性量との関係性に関する報告はなく、今後のその関係性を明らかにしていく必要性がある。

5. ま と め

農業生産において、カルシウム資材の施用は、酸性改良(pH上昇)効果を主たる目的としており、卵殻は95%が炭酸カルシウムであるため、土壌改良剤としての利用が期待される。ここでは卵殻施用が米飯の品質に影響を与える効果があるかどうかの検討を行った。

卵殻、炭酸カルシウムおよび塩化カルシウム施用ともに、米飯の食味を低下させるような影響は認められなかった。各試料米のタンパク質およびアミロース組成率は無施肥の基準米の各値と差異は認められず、推定食味値もほぼ同様の値となった。米胚乳中のカルシウム含量は、施用による明確な差異は確認できなかった。米飯の表面および全体の硬さは100および200 kg/10 a区で基準米の米飯に比べ増加し、表面の粘りも増加した。炭酸カルシウムおよび塩化カルシウム施用では、大きな変化は認められなかった。物性増加量は硬くなるというレベルではなく、米飯の粒感が良くなるという食味の向上と判断している。米飯の粒感と粘りの向上により、業務用米として品質向上が期待される。炊飯特性値の加熱吸水率および膨張率が無施肥に比べ増加したことから、細胞壁の熱挙動が変化し、米飯の硬さおよび粒感に影響があったものと推察された。また、米胚乳の各酵素活性量は無施肥米に比べ、卵殻およびカルシウム施用で低下し、炊飯中の溶出デンプンのヨウ素吸収スペクトルの最大吸収波長の吸光度が大きくなった。米飯物性が変化した要因の一つとして、米胚乳酵素活性量の低下が考えられる。卵殻施用による米飯への効果は、米胚乳中のカルシウム含有率が増加するなどの直接的な作用ではなく、酵

素活性量の低下や細胞壁構造の差異など植物生理代謝変化を伴う複雑で間接的なものであることが示唆された。今後は、米飯物性が変化する理由を明らかにすることにより、卵殻施用効果について解明をしていく。

文 献

- 1) 増田泰伸 (2005). 卵殻カルシウム. *CLINICAL CALCIUM* **15** (1), 95-100.
- 2) Sakai, E., Hien, V.T.T., Tuyen, L.D., Duc, H.A., Masuda, Y., and Yamamoto, S. (2017). Effects of Eggshell Calcium Supplementation on Bone Mass in Postmenopausal Vietnamese Women. *Japan Society of Nutrition & Food Science and the Vitamin Society of Japan*, **63** (2), 120-124.
- 3) 竹生新次郎, 岩崎哲也, 谷 達雄 (1960). 米の炊飯嗜好性に関する研究 (第1報). 栄養と食糧, **13**, 137-140.
- 4) 辻井良政, 北村亮子, 内野昌孝, 高野克己 (2007). モチ米の加工特性に及ぼす胚乳アミラーゼの影響について. 日本食品保蔵科学会誌, **33**, 63-69.
- 5) Tsujii, Y., Uchino, M., and Takano, K. (2007). Purification and Characterization of Polygalacturonase from Polished Rice. *Food Pres. Sci.*, **33**, 189-198.
- 6) 辻井良政, 清瀬紀子, 立田奈緒美, 内野昌孝, 矢口行雄, 高野克己 (2009). 米飯食味形成に関わる炊飯中の胚乳細胞壁の変化. 日本食品保蔵科学会誌, **36**, 127-134.
- 7) 辻井良政 (2012). 米飯の食味形成に及ぼす澱粉および細胞壁分解酵素作用に関する研究. 日本食品保蔵科学会誌, **38**, 35-40.
- 8) Tsujii, Y., Nagahuku, N., Miyake, A., Uchino, M., and Katsumi, T. (2013). Presence and Activity of Various Amylases in Rice: Effect on Texture and Leached Sugar Composition during Cooking. *Food Sci. Technol. Res.*, **19**, 81-87.
- 9) Tsujii, Y. and Takano, K. (2015). Effects of Cultivar and Cultivation Region on Endosperm Enzyme Activity Involved in the Palatability of Cooked Rice. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, **62**, 34-40 (辻井良政, 高野克己. 米飯の食味形成に関与する米胚乳酵素の活性量の品種間差および栽培地域差, 日本食品科学工学会誌).
- 10) Tsujii, Y., Kazami, M., Goto, H., Asanome, N., and Takano, K. (2015). Ripening Temperature Affects Rice Endosperm Enzyme Activity. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, **62**, 527-533 (辻井良政, 風見真千子, 後藤 元, 浅野目謙之, 高野克己. 登熟温度が米胚乳酵素活性量に及ぼす影響, 日本食品科学工学会誌).

(令和2年9月3日受理)