

色素米を中心とした玄米の
主要 7 ミネラルの含量の分析と
炊飯米内部の空洞に関する研究

新潟大学大学院自然科学研究科

博士後期課程

鈴木 雅博

目次

第1章 序章

第1節 日本人の栄養摂取の現状	1
第2節 塩化ナトリウムと不足4ミネラルと 日本人の健康	6
第3節 研究の方針	7
第4節 生育している土壌条件が植物のミネラル吸収に与える影響	10
引用文献	12

第2章 農業・食品産業技術総合研究機構で育成された色素米品種のミネラル含量

第1節 これまでの色素米のミネラル含量の研究	15
第2節 実験方法	16
第3節 実験結果及び考察	18
引用文献	43

第3章 栽培条件の相違がミネラル含量に与える影響

第1節 米のミネラル含量と栽培履歴の関係に関するこれまでの研究	46
第2節 実験方法	47
第3節 実験結果及び考察	47
引用文献	50

第4章 市販色素米のミネラル含量

第1節 研究の目的	5 1
第2節 試料米の収集	5 1
第3節 結果及び考察	5 2
引用文献	6 4

第5章 炊飯米の内部空洞の観察とその利用

第1節 米の二次機能	6 5
第2節 炊飯米中の簡易空洞検出法の検討	6 5
第3節 実験の部	6 6
第4節 炊飯米中の簡易空洞検出法の結果	6 7
第5節 可視光透過像による空洞検出法の応用	7 4
引用文献	8 2

第6章 まとめ

謝辞	8 7
----	-----

第 1 章 序章

第 1 節 日本人の栄養摂取の現状

厚生労働省は 5 年毎に「日本人の食事摂取基準」と毎年「国民健康・栄養調査の結果」を公表しており、その結果を調べることによって日本人の栄養摂取の現状が見えてくる。栄養要求量は性別、年代別に変動が大きいので「摂取基準」においては男女別、13 区分の年代別、更に妊婦、授乳婦に分けられている。「調査の結果」においても男女別、9 区分の年代別に報告がなされている。それらを詳細に分析すると作業が過大となることから、検討する階層を絞って議論していくこととした。まず、小学生、中学生は学校給食により一定の補正がなされているため、検討対象から外した。また、小学校入学以前や 20 歳代も親の準備する食事を食べている層が存在しており、自由な栄養摂取ではないと予想される。また、60 歳以上では、何らかの疾患により栄養指導されている集団が入ってきていると考えられる。よって、比較的自由な栄養摂取がなされている 30 歳代、40 歳代、50 歳代の 3 つの年代区分と男女別の計 6 区分の平均栄養摂取状況を検討することが最も適当と考えられる。

直近の 2 年間分である 2012 年と 2013 年の栄養摂取の充足率を表に示した。分母には「2015 年版日本人の食事摂取基準」より摂取の推奨量、推奨量がない場合は目標量、目安量の順で使用した。分子には「国民健康・栄養調査」より実際の摂取量で強化食品の強化部分、補助食品からの摂取量を除いた数値を用いた。なお、推奨量はほとんどの人が充足している量としている。十分な科学的根拠が得られず、推奨量が設定できない場合は、一定の栄養状態を維持するために必要かつ十分な量として目安量を設定している。一方、生活習慣病の予防を

表 1-1. 2012～2013 年の栄養摂取の充足率 (%)

n-6系脂肪酸	111	±	3
n-3系脂肪酸	110	±	4
食物繊維	71	±	5
ビタミンA	64	±	7
ビタミンD	123	±	20
ビタミンE	100	±	12
ビタミンK	147	±	8
ビタミンB1	72	±	6
ビタミンB2	82	±	10
ナイアシン	116	±	11
ビタミンB6	86	±	7
ビタミンB12	237	±	40
葉酸	111	±	10
パントテン酸	113	±	6
ビタミンC	80	±	11
塩化ナトリウム	135	±	7
カリウム	76	±	6
カルシウム	69	±	4
マグネシウム	72	±	6
リン	107	±	6
鉄	105	±	6
亜鉛	90	±	2
銅	127	±	8

目的として食事摂取基準を設定する必要がある栄養素で、現在の日本人が当面の目標とすべき摂取量として目標量を設定している。

表 1-1 より、日本人は食物繊維、ビタミン、ミネラルの摂取が不足しているといえる。しかし、この表は実際の摂取量を表していない。そこで、強化食品の強化部分、補助食品からの摂取量を加えた数値を表示すると、表 1-2 のようになる。

表 1-1 と同じ 2012 年や 2013 年のデータは公表されていないため、2008～2011 年のデータを示した。ビタミン類は A を除き、十分に摂取されていた。不足していたのは、食物繊維、ビタミン A、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛である。

次に、不足している 6 栄養素と過剰が懸念されている塩化ナトリウムの摂取充足率の年次変動を見てみると、表 1-3 のようになった。表 1-3 より摂取量が横ばいあるいは減少しているように見える。塩化ナトリウムのように過剰が危惧されているミネラルでは好ましいといえるが、不足している栄養素では摂取不足の心配が更に大きくなっている。平成 25 年度の国民健康・栄養調査においても総摂取エネルギー・食塩摂取量の平均値が 10 年の間に減少傾向が見られる、としている。恐らく日本人の食事の総摂取量が減少しているためではないかと考えられる。それであれば、摂取が不足している栄養素の含量を向上させた食品が必要とされていると判断できる。

摂取不足の 6 栄養素のうち 4 栄養素がミネラルである。更には、摂取過剰の障害が指摘されている塩化ナトリウムもミネラルであり、日本人の栄養摂取の問題点はほとんどがミネラルにあるといえる。そこで、本研究においては、食品とミネラルの関係を調べていくことにした。

表 1-2. 2008～2011 年の栄養摂取の充足率 (%)

食物繊維	72	± 7
ビタミンA	67	± 7
ビタミンD	125	± 22
ビタミンE	131	± 21
ビタミンK	148	± 16
ビタミンB1	114	± 29
ビタミンB2	108	± 26
ナイアシン	116	± 10
ビタミンB6	124	± 22
ビタミンB12	257	± 45
葉酸	117	± 14
パントテン酸	112	± 6
ビタミンC	106	± 20
塩化ナトリウム	141	± 9
カリウム	77	± 7
カルシウム	70	± 8
マグネシウム	73	± 7
リン	107	± 7
鉄	110	± 8
亜鉛	90	± 3
銅	129	± 11

表 1-3. 不足 6 栄養素と塩化ナトリウムの平均充足率の年次変動

	2008年			2009年			2010年			2011年		
食物繊維	74	±	8	74	±	7	72	±	6	69	±	7
ビタミンA	71	±	9	68	±	7	63	±	7	65	±	6
塩化ナトリウム	144	±	9	143	±	7	140	±	11	138	±	9
カリウム	79	±	9	79	±	6	74	±	6	76	±	7
カルシウム	71	±	6	72	±	4	66	±	14	70	±	5
マグネシウム	75	±	9	75	±	7	73	±	7	71	±	7
亜鉛	90	±	3	92	±	2	91	±	2	88	±	2

第 2 節 塩化ナトリウムと不足 4 ミネラルと日本人の健康

高血圧の発症は遺伝と生活習慣が原因とされており，高血圧の予防・治療には生活習慣の改善が必要とされている．特に，減塩はその生活習慣改善の中心であり，日本高血圧学会の高血圧治療ガイドライン¹⁾では，減塩目標として，食塩 6g/日未満としている．近年，更に厳しい減塩を求める動きもあり，世界保健機構（World Health Organization, WHO）は，2013 年に，一般向けガイドラインを発表した．その中で成人には食塩 5g/日未満の目標値を強く推奨している．

また，食塩摂取は胃がんとの関係でも多くの報告がある．日本人を対象としたコホート研究において，食塩摂取量と胃がん発生率・死亡率との間に，正の相関のあることが報告されている²⁾³⁾⁴⁾．2010 年版日本人の食事摂取基準では成人男性の目標量を 8g/日未満としており，充足率の計算にもその 8g を用いた．

国民健康・栄養調査によると，日本人は外国人と比較してナトリウムの摂取量が多い．そのため，ナトリウムの尿中排泄を促進するためのカリウム摂取が重要と考えられている．さらに，カリウム摂取量を上げることにより，血圧の低下，脳卒中の予防になることが動物実験や疫学調査により，WHO から示唆されている⁵⁾．

血液中のカルシウム濃度は狭い範囲(8.5～10.4mg/dL)に保たれており，濃度低下の際には主に骨より血液にカルシウムが供給されている．そのために，カルシウムの摂取不足は骨密度の低下を招くことが報告されている⁶⁾⁷⁾⁸⁾．

「カルシウム・パラドックス」と呼ばれる用語は主に 2 つの意味で用いられている．1 つの意味は，カルシウム摂取量の多い国において，骨の疾患が多いという現象をさす．原因はいくつか提唱されているが，まだ特定されてはいない．もう 1 つの意味は，カルシウム摂取不足が続く

と、血管壁のような軟組織や細胞内のカルシウム濃度が上昇するという現象をさす。そのために、動脈硬化やインスリン依存性糖尿病など様々な疾患が引き起こされる⁹⁾。日本においては後者のカルシウム・パラドックスが懸念されている。

マグネシウムもカルシウム同様、血中濃度が一定(1.8～2.3mg/dL)に保たれており¹⁰⁾、濃度が低下すると骨から血中への溶解が起きる。低マグネシウム血症の症状には、嘔吐、脱力感、筋肉の痙攣、食欲不振などがある。また、マグネシウム不足が長期にわたると、骨粗しょう症、心疾患、糖尿病のような生活習慣病のリスクを高める可能性もある¹¹⁾。

亜鉛は欠乏すると、皮膚炎や味覚障害、慢性下痢などになると報告されている¹²⁾。

第3節 研究の方針

第2節で記載したとおり、日本人の栄養摂取状況はミネラルに問題が多い。その中でナトリウムは摂取が過剰であり、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛は不足している。また、日本人の食事としての食物摂取量そのものが減少している可能性があり、摂取不足のミネラル含量の高い食品が望まれている。

日本人は米を多く摂取しており、米に含まれるミネラルは特に重要と考えられた。その中でも、近年、高ミネラルで健康に良いとされる色素米（紫黒米、赤米）のミネラル含量を中心に、米のミネラルを調べていくこととした。

色素米は、果皮、種皮、糊粉層からなる糠層に、赤米はタンニン、紫黒米はアントシアニン、緑米はクロロフィルの色素を含んでいる¹³⁾¹⁴⁾。Okiらは赤米において、カテキンを構成単位としたプロアントシアニジンを確認し、それらがラジカル消去活性を有していることを明らかに

した¹⁵⁾。紫黒米の色素本体としては、シアニジン-3-グルコシドやペオニジン-3-グルコシドなどのアントシアニンが報告されている¹⁶⁾。更には、色素米の生体調節機能に注目した加工食品の開発が試みられている¹⁷⁾¹⁸⁾。

近年、色素米を「古代米」と称して販売している例が多く見られる。しかしながら、現在流通している色素米は決して古代の品種ではない。古代の稲が持っていたであろうと推定される形質を今なお色濃く残す品種群を「古代米」と称しているようである¹⁹⁾。そのため色素米も「古代米」と呼ばれるようになったのであろう。決して古代の遺跡等から発見され、近年になり栽培に成功した米ではない。

色素米は雑草稲として明治時代に水田より駆逐された。その後、神社の祭事用などとして、一部の色素米が維持されてきた。また、戦後東南アジアより新たに導入された色素米も存在する。現在市販されている色素米は、神社などに維持されてきた米か、あるいは新たに導入された米を改良した品種である。

本研究においては、色素米は高ミネラルといわれているため、日本人のミネラル不足改善に役立つのか検証をしていきたいと考えた。色素米のナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛の全てのミネラルを調べることも考慮したが、ナトリウムの過剰摂取の原因は穀物中のナトリウムにあるのではなく、食品への食塩添加である。米中のナトリウムを減らすことに特段の意味はないと考え、ナトリウムを測定対象より除外した。また、鉄は摂取平均値を基にすれば十分な量が摂られているものの、一部で鉄欠乏性貧血を発症している集団があるため測定対象に加えた。また、リンは玄米中では主にフィチン酸になっており、ミネラル吸収を阻害している可能性も示唆されており²⁰⁾²¹⁾、測定する意味があると判断した。銅は鉄以上に摂取されており、問題に

なる欠乏症も頻発していないものの、有機栽培用の肥料として用いられる家畜ふん堆肥に亜鉛と共に多く含まれている²²⁾²³⁾。玄米のミネラル分析を通じて有機栽培の痕跡を調査するという目的のため、測定対象に加えた。以上のカリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、リン、銅の7種類のミネラルは、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)装置で同時一斉測定が可能である。

ICP-AESは、高周波をエネルギー源として、直接または間接に測定元素の電子を励起し(エネルギー順位の高い電子軌道に移る)、その励起された電子が、より安定な(エネルギー順位の低い)電子軌道に落ちる際に、そのエネルギー順位の差に相当する光を発する現象(図1-1)を利用した測定装置である。電子軌道のエネルギーは各元素固有の値を有しており、そのため発生する光の波長は各元素特有となる。その発する光の振幅の大きさは試料中の各元素の濃度に比例する。

測定の利点としては、多くの元素に対して $\mu\text{g/L}$ 前後の検出感度を有すること、検量線の直線領域が5~6桁にもおよぶこと、同一条件で多くの元素を励起でき、多種類の元素を同時測定可能であることなどが挙げられる。欠点は、アルカリ金属の発する光はどれも波長が長いため、検出感度が低く、低濃度での測定ができないことである。更に、揮発性の強い元素は特別に水素化物発生装置を要求する。励起部の温度が変化すると、励起される元素の割合が変化して測定値の誤差につながる。そのため、励起部の温度が一定に達するまで、暖機運転が必要である。

今回測定する7種類のミネラルは、検出感度と試料濃度が測定範囲内であり、いずれか特定のミネラルを測定するための濃縮操作や希釈操作は必要ないという状況であった。

第4節 生育している土壌条件が植物のミネラル吸収に与える影響

植物のミネラル吸収量が土壌中のミネラルの活量と相関していることは既に明らかにされている²³⁾。ただし、稲において土中ミネラルと関係するのは稲藁までであり、稲藁と玄米・精米中のミネラル成分とは単純な対応関係はないと、小田原らは報告している²⁴⁾。その中で、子実体の組成は茎葉の組成と転流に関する生理に依存し、特に転流の影響が大きいとしている。すなわち、本研究における玄米中のミネラル含量は、栽培地の土壌条件や気象条件の影響も受けるが、それよりも品種の影響が強いということを示唆している。

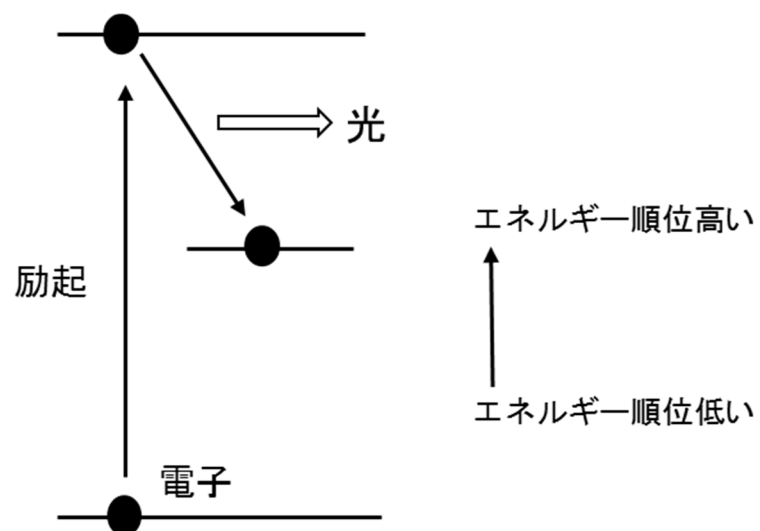


図 1-1. 誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) 装置の発光模式図

引用文献

- 1) 日本高血圧学会高血圧治療ガイドライン作成委員会，高血圧治療ガイドライン 2009，24-30 (2009)．
- 2) Tsugano, S., Sasazuki, S., Kobayashi, M., Sasaki, S., Salt and salted food intake and subsequent risk of gastric cancer among middle-aged Japanese men women, *Britich Journal Cancer*, **90**, 128-134 (2004)．
- 3) Kurosawa, M., Kikuchi, S., Xu, J., Inaba, Y., Highly salted food and mountain herbs elevated the risk for somach cancer death in a rural area of Japan, *Journal Gastroenterol Hepatol*, **21**, 1681-1686 (2006)．
- 4) Shikata, M., Kiyohara, Y., Kubo, M., Yonemoto, K., Ninomiya, T., Shirota, T., Tanizaki, Y., Doi, Y., Tanaka, K., Oishi, Y., Matsumoto, T., Iida, M., A prospective study of dietary salt intake and gastric cancer incidence in a defined Japanese population: the Hisayama study, *International Journal of Cancer*, **119**, 196-201 (2006)．
- 5) WHO Guideline, Potassium intake for adults and children, 2012.
- 6) Sasaki, S., Yanagibori, R., Association between current nutrient intake and bone mineral density at calcaneus in pre- and postmenopausal Japanese women, *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, **47**, 289-294 (2001)．
- 7) Cumming, R.G., Nevitt, M.C., Calcium for prevention of osteoporotic fractures in postmenopausal women, *Journal of Bone and Mineral Research*, **12**, 1321-1329 (1997)．
- 8) Welten, D.C., Kemper, H.C., Post, G.B., van Staveren, W.A.,

- A meta-analysis of the effect of calcium intake on bone mass in young and middle aged females and male, *Journal of Nutrition*, **125**, 2802-2813 (1995).
- 9) Fujita, T., Calcium paradox: Consequences of calcium deficiency manifested by a wide variety of diseases, *Journal of Bone and Mineral Metabolism*, **18**, 234-236 (2000).
 - 10) Institute of Medicine, ed., Dietary reference intakes for calcium, phosphorus, magnesium, vitamin D, and fluoride, National Academies Press, Washington D.C., 190-249 (1997).
 - 11) Volpe, S.L., Magnesium, Erdman, J.W., Macdonald, I.A., Zeisel, H., eds, Present knowledge in nutrition 10th edition, ILSI press, Washington D.C., 459-474 (2012).
 - 12) Prasad, A.S., Discovery of human zinc deficiency : 50 years later, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **26**, 66-69 (2012).
 - 13) 猪谷富雄 ,米糠に含まれる機能性成分とその生理作用 ,美味技術研究会誌 , **3** , 19-22 (2001) .
 - 14) 猪谷富雄 , 赤米及び紫黒米の活用 中国地域の事例を中心として , 農業および園芸 , **74** , 1277-1283 (2003) .
 - 15) Oki, T., Masuda, M., Kobayashi, M., Nishiba, Y., Furuta, S., Suda, I., Sato, T., Polymeric procyanidins as radical scavenging components in red-hulled rice, *Journal of agricultural and Food Chemistry*, **50**, 7524-7529 (2002).
 - 16) Ryu, S. N., Park, S. Z., Ho, C.T., High performance liquid chromatographic determination of anthocyanin pigment in some varieties of black rice, *Journal of Food and Drug Analysis*, **6**,

- 729-736 (1998).
- 17) 堀末登, 新しい米 「新形質米」の特性と加工・利用, 米麦改良, 9月号, 14-25 (1999).
- 18) 加藤陽治, 中山幸子, 白根由雅, 伊藤聖子, 紫黒米の調理に関する研究, 弘前大学教育学紀要, **104**, 95-103 (2010).
- 19) 猪谷富雄, 赤米・紫黒米・香り米 「古代米」の品種・栽培・加工・利用, (2000) (農文協).
- 19) 相川律子, 神馬征峰, 開発途上国における鉄欠乏性貧血症対策, 国際協力研究, **19 (通巻 37)**, 39-45 (2003).
- 20) Schlemmer, U., Frolich, W., Prieto, R.M., Grases, F., Phytate in foods and significance for humans: food source, intake, processing, bioavailability, protective role and analysis, *Molecular Nutrition & Food Research*, **52**, 330-375 (2009).
- 21) 高田良三, 豚ふん堆肥中の銅・亜鉛含量はなぜ高いのか, 畜産環境情報, **17**, 7 - 11 (2002).
- 22) 折原健太郎, 植山紀代美, 藤原俊六郎, 家畜ふん堆肥の重金属含有量の特性, 日本土壌肥料学雑誌, **73**, 403-409 (2002).
- 23) Sposito, G., The chemistry of soils, Oxford University Press, New York (1989).
- 24) 小田原孝治, 松江勇次, 和田信一郎, 千々和浩幸, 比良松道一, 福岡県北部の黒ボク土と灰色低地土の理化学性の差異が稲体および産米の食味関連成分に及ぼす影響, 日本土壌肥料学雑誌, **65**, 7-13 (1994).

第2章 農業・食品産業技術総合研究機構で育成された色素米品種のミネラル含量

第1節 これまでの色素米のミネラル含量の研究

色素米は、糠に赤褐色や紫色、緑色の色素を含み、色だけではなく、年次変動はあるものの代表的品種であるコシヒカリよりも著しく高い抗酸化能を有していることが伊藤らにより報告されている¹⁾。この様に、色素米は抗酸化成分の供給源としても注目されている。また別の面では、色素米は高ミネラル含量であるとも報告されており、既にいくつかの先行研究がなされている²⁾³⁾。

Sharma らは、インド北部で栽培されている在来種の赤米 6 品種と無色素米 1 品種を比較した²⁾。Zeng らは雲南省で栽培されている 653 品種の玄米中のミネラル含量を測定した³⁾。その 653 品種の中には 233 品種の赤米、18 品種の紫黒米が含まれている。Kang らは韓国で栽培した緑米、赤米、紫黒米、無色素米の 4 品種のカリウム、マグネシウム、カルシウム含量を測定している⁴⁾。ただし、これら三報は、全て認定標準物質の分析を行ったデータを記載しておらず、数値の信頼性が不明瞭である。また、いずれの報告も統計処理を行っておらず、ミネラルの含量を議論してはいるものの、その含量の差が有意であるか不明である。我々も 2002 年（平成 14 年）産色素米（有色米）のミネラル含量を同じ産地で栽培したコシヒカリと比較した⁵⁾。一般では、色素米はいわゆる「古代米」と称し、高ミネラル含量であり健康に良いとして販売されている例が目立っている。しかし、独立行政法人（現在は国立研究開発法人）農業・食品産業技術総合研究機構（農研機構）の育成した 8 品種の 2002 年産色素米の測定結果においては、カルシウム（Ca）を除き、高ミネラル含量という結果は得られなかった⁵⁾。

そこで、その結果が安定したものであるかを調べるため、2003～2005年産の色素米のミネラル含量を測定した。これまでの色素米中のミネラル含量の報告はミネラル含量の記載に終始しており、その測定結果の有意差に言及している報告は見あたらなかった。また、農産物の品質は栽培年により変動するため、複数年にわたり調査する必要があるが、色素米のミネラル含量の年次変動に関する報告も見あたらなかった。本報告では有意差検定を実施し、色素米中のミネラル含量が、コシヒカリに対して有意に多いか少ないか、4年間の変動について検討することによって明らかにした。

第2節 実験方法

玄米試料

色素米は、秋田県産朝紫、夕やけもち（奥羽赤糯 388 号）、おくのむらさき、紅衣、コシヒカリ、茨城県産関東 198 号、関東赤 211 号、コシヒカリ、福岡県産紅染めもち（西海糯 243 号）、ベニロマン、コシヒカリを使用した。試料玄米はすべて農研機構内にて調達した。すなわち、秋田県産は東北農業研究センター水田作研究領域より、茨城県産は作物研究所稲研究領域より、福岡県産は九州沖縄農業研究センター水田作・園芸研究領域より恵与いただいた。供与された色素米とともに、同じ年・同じ条件の圃場で栽培したコシヒカリも分譲を受け、分析に供した。イネは同一栽培条件ごとに刈り取り、自然乾燥した後、脱穀・籾すりし、玄米として供給された。供給された玄米は実験に供するまで、5 年にて保管した。

イネの栽培条件は以下の通りで行った。施肥量は窒素、リン酸、カリウムについて、秋田県産は 0.7 kg/a、茨城県産は 0.8 kg/a、福岡県産はコシヒカリに関しては 0.7 kg/a、色素米は 0.8 kg/a 施用した。施肥

条件は栽培指導と同じ条件で行った。収穫は、成熟期に達した品種より随時行った。

玄米の水分含量は、常圧 135℃、20 時間の通風乾燥法⁶⁾で測定した。これらの水分量から、湿式分解した試料の乾燥重量を換算し、無機元素の含量は乾燥重量当たりで示した。

測定法の検討には、National Institute of Standards & Technology の玄米粉認定標準物質 Standard Reference Material 1568a を用いた。

試薬及び測定手法

試料の分解に用いた硝酸、過塩素酸水溶液(60%)はいずれも精密分析用(和光純薬製)を、その後の試料溶液調製用には精密分析用 35%塩酸(和光純薬製)を 1%に希釈して用いた。希釈には、電気浸透にて脱イオンした逆浸透水(ミリポア製, Elx10)を、さらに活性炭-イオン交換樹脂に通し、紫外線により有機物分解(ミリポア製, milli-Q gradient A10)したものを用いた。測定は誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)装置(Varian Instruments 社製 VISTA-MPX)を用いた。ICP-AES による測定のための検量線作成用の標準溶液は、和光純薬製塩化カルシウム二水和物 99.9%、塩化銅(Ⅱ)二水和物 99.9%、塩化鉄(Ⅲ)六水和物 99.9%、塩化カリウム 99.5+%、塩化マグネシウム六水和物 99.9%、特級リン酸、塩化亜鉛 99.9%を用いて、6 元素の混合標準液として調製した。測定に用いた波長は、カルシウム(422.673 nm)、銅(324.754 nm)、鉄(238.204 nm)、カリウム(769.897 nm)、マグネシウム(285.213 nm)、リン(213.857 nm)、亜鉛(213.618 nm)である。

試料の灰化法

玄米試料より無作為に 1g を抽出秤量し、ホウケイ酸ガラス製 100mL

ビーカ中にて硝酸（和光純薬製精密分析用）を 5mL 加え，家庭用ホットプレート（松下電器産業社製 NF-HG59）上，指示温度 100 にて一次分解した．激しい二酸化窒素の発泡が終了した後，ホットプレートを指示温度 150 まで上げ，分解を継続した．その後，過塩素酸水溶液(60%)（和光純薬製精密分析用）2mL を添加し，指示温度 210 でさらに分解した．溶液が無色になった後，230 にて乾固した．溶解度の小さい過塩素酸カリウムを分解するため，乾燥後 1%塩酸を 5mL 加え，再度乾固した．これを 1%塩酸にて溶解して 50mL とし，この塩酸溶液を ICP-AES 測定に供した．各試料について 1g の秤り取り・灰化・分析を 6 反復し，乾燥重量あたりの平均含量およびその標準偏差を求めた．

試薬および測定方法と試料の灰化法は第 2 章から第 4 章まで同一であるため，第 3 章と第 4 章の記載は割愛した．

第 3 節 実験結果及び考察

認定標準物質の分析

認定標準物質の測定データを表 2-1 に示した．

測定データは認証値と良い一致を示しているものの，カルシウム，カリウム，マグネシウムに関しては 95% 信頼区間を外れているので，他の分析データと直接含量を比較する場合は注意が必要である．なお，この認定標準物質の分析データは後の第 2 章～第 4 章のデータ取得の際の分析値をまとめて集計したものであり，第 2 章以降は認定標準物質の分析データは示していない．

実験結果及び考察

表 2-2 に色素米およびコシヒカリの玄米中のミネラル含量を記載した．前述の通り，ミネラル含量は，産地間，年次間差異が大きく，品種

表 2-1. NIST の玄米粉認定標準物質の分析データ

元素	測定値			認証値		
	$\mu\text{g/g}$			$\mu\text{g/g}$		
カルシウム	126	\pm 9		118	\pm 6	
銅	2.4	\pm 0.5		2.4	\pm 0.3	
鉄	7.6	\pm 1.4		7.4	\pm 0.9	
カリウム	1300	\pm 70		1280	\pm 8	
マグネシウム	590	\pm 40		560	\pm 20	
リン	1570	\pm 90		1530	\pm 80	
亜鉛	19.1	\pm 1.7		19.4	\pm 0.5	
測定値は, 平均値 \pm 標準偏差 (n=30).						
認証値は, 認証値とその95%信頼区間.						

間差異を見出しにくい。そのため、産地の異なる玄米のミネラルの絶対量を比較して品種の特性を議論することは不可能である。そこで、前報⁴⁾同様に、色素米と同じ産地・産年のコシヒカリに対するミネラルの相対量として比較することとした。

カルシウム含量そのものでは、2004 年度産朝紫が最も高い値を示しているが、図 2-1 の対コシヒカリ比で見ると、2003 年度産関東赤 211 号も同様に高い値を示している。このように、含量そのものではなく、同じ年に同じ場所で栽培されたコシヒカリの含量と比較することによって、その品種の特徴を表わせるのではないかと考えた。

次に、対応するコシヒカリに対する色素米のミネラル含量の有意差について検討した。赤澤らは使用する有意差検定法の選択方法を簡潔にまとめて報告している⁷⁾。その報告の中で示されている検定法の選択に関するフローチャートを図 2-2 に示した。そのフローチャートに従い、最適な有意差検定法を考えた。まず、データはペアになっていない。また、分布の形を調べるために、それぞれのミネラル含量の分布をヒストグラムにしたが、正規分布に近似するヒストグラムは得られなかった。そのため、Wilcoxon の順位和検定を選択した。その他に使用できる検定法としては、Mann-Whitney の U 検定、2 標本 Kolmogorov-Smirnov 検定、Van der Waerden 検定、中央値検定なども考慮したが、本研究では、赤澤らに推奨された Wilcoxon の順位和検定にて有意差を解析した。なお、色素米のミネラル含量がコシヒカリに対して多くなる場合と、少なくなる場合があるため、両側分析とした。有意差の危険率は全て 5% とした。

図 2-3 にカルシウムの 4 年間の平均対コシヒカリ比を示した。紅衣は同一産年・同一産地のコシヒカリと有意差がなかったが、残りの 7 品種はコシヒカリよりも有意に高カルシウムであった。前報の 2002 年産

表2-2. 2002～2005年度の色素米とコシヒカリのミネラル含量(μg/g)

産年	産地	品種	カルシウム	銅	鉄	カリウム	マグネシウム	リン	亜鉛
2005	秋田	朝紫	124 ± 6	2.8 ± 0.1	11.5 ± 1.7	2470 ± 70	1290 ± 60	3440 ± 140	19.3 ± 0.9
2004			227 ± 7	2.8 ± 0.1	9.0 ± 0.6	2400 ± 60	1430 ± 20	2920 ± 80	16.2 ± 0.4
2003			164 ± 8	2.1 ± 0.1	7.1 ± 0.2	2240 ± 110	1040 ± 40	2870 ± 90	13.9 ± 0.5
2002			171 ± 4	2.8 ± 0.3	9.1 ± 0.3	2170 ± 90	1000 ± 60	2930 ± 170	15.1 ± 1.5
2005	秋田	タやけもち (奥羽赤糯388)	72 ± 3	2.5 ± 0.1	9.9 ± 0.2	2230 ± 100	1080 ± 100	2920 ± 80	18.3 ± 0.5
2004			105 ± 2	2.7 ± 0.1	11.1 ± 0.3	2080 ± 30	990 ± 10	2780 ± 50	20.9 ± 0.5
2003			108 ± 4	2.4 ± 0.1	9.1 ± 0.4	2330 ± 70	1180 ± 30	3120 ± 80	16.1 ± 0.5
2002			117 ± 2	2.8 ± 0.1	15.4 ± 1.0	2080 ± 30	1030 ± 10	2800 ± 50	16.7 ± 0.9
2005	秋田	おくのむらさき	92 ± 4	2.7 ± 0.1	11.2 ± 1.3	2260 ± 80	1060 ± 40	2870 ± 120	21.6 ± 1.1
2004			132 ± 4	3.3 ± 0.1	9.1 ± 1.7	2050 ± 70	1110 ± 30	2870 ± 90	20.9 ± 1.1
2003			141 ± 7	2.8 ± 0.1	12.7 ± 2.6	2210 ± 40	1350 ± 20	2930 ± 40	17.7 ± 0.3
2002			115 ± 7	3.1 ± 0.3	7.7 ± 0.6	2000 ± 60	880 ± 20	2680 ± 50	16.2 ± 0.6
2005	秋田	紅衣	68 ± 3	2.8 ± 0.1	10.7 ± 0.4	2160 ± 80	1170 ± 20	3240 ± 60	19.3 ± 0.4
2004			99 ± 5	2.6 ± 0.1	13.6 ± 1.6	2340 ± 50	1110 ± 10	2930 ± 20	17.0 ± 0.4
2003			86 ± 3	2.2 ± 0.1	7.6 ± 0.2	2250 ± 50	950 ± 20	2850 ± 50	14.4 ± 0.4
2002			92 ± 6	3.7 ± 0.2	11.5 ± 1.0	2300 ± 120	1200 ± 60	3160 ± 120	18.5 ± 1.2
2005	秋田	コシヒカリ	74 ± 2	2.7 ± 0.1	12.5 ± 0.9	1890 ± 90	990 ± 30	2660 ± 90	19.9 ± 0.6
2004			106 ± 2	3.0 ± 0.1	12.0 ± 1.7	1750 ± 30	1270 ± 20	2960 ± 60	21.4 ± 0.8
2003			87 ± 3	1.8 ± 0.1	7.4 ± 0.3	1910 ± 50	980 ± 30	2810 ± 70	14.5 ± 0.3
2002			95 ± 10	2.9 ± 0.4	8.9 ± 0.9	1820 ± 120	1070 ± 50	3070 ± 200	19.9 ± 1.3
2005	茨城	関東赤211	128 ± 5	3.8 ± 0.1	14.4 ± 0.7	2180 ± 80	1360 ± 40	3290 ± 120	30.4 ± 1.4
2004			171 ± 7	3.8 ± 0.1	15.7 ± 2.7	2200 ± 40	1560 ± 10	2890 ± 20	32.9 ± 0.6
2003			185 ± 4	3.2 ± 0.1	14.8 ± 0.4	2280 ± 30	1660 ± 30	3850 ± 70	20.6 ± 1.1
2002			146 ± 5	2.6 ± 0.2	13.6 ± 0.7	1980 ± 70	1240 ± 40	3280 ± 120	24.9 ± 1.0
2005	茨城	関東198	109 ± 4	2.5 ± 0.1	10.7 ± 0.2	2570 ± 70	1180 ± 20	3040 ± 70	22.4 ± 0.5
2004			170 ± 7	3.8 ± 0.1	15.6 ± 5.0	2370 ± 70	1360 ± 20	2900 ± 80	24.2 ± 0.4
2003			124 ± 6	2.1 ± 0.1	10.3 ± 0.5	2300 ± 50	1140 ± 30	3250 ± 90	22.4 ± 3.1
2002			112 ± 9	2.5 ± 0.3	10.6 ± 0.6	2080 ± 80	1060 ± 20	2960 ± 70	19.7 ± 0.9
2005	茨城	コシヒカリ	69 ± 1	2.6 ± 0.2	12.4 ± 1.0	1490 ± 110	1150 ± 70	2840 ± 170	22.8 ± 1.3
2004			90 ± 3	3.4 ± 0.1	21.2 ± 2.1	1850 ± 80	1110 ± 20	2870 ± 80	22.7 ± 0.6
2003			83 ± 2	3.1 ± 0.1	9.3 ± 0.3	1870 ± 30	1200 ± 20	3240 ± 50	20.7 ± 0.5
2002			92 ± 5	1.5 ± 0.3	16.2 ± 0.1	1870 ± 80	1300 ± 40	3380 ± 140	23.0 ± 1.2
2005	福岡	紅染めもち (西海糯243)	122 ± 8	3.4 ± 0.1	12.5 ± 1.2	2840 ± 140	1290 ± 60	3800 ± 160	23.4 ± 1.0
2004			170 ± 5	3.4 ± 0.1	15.3 ± 2.9	2700 ± 80	1530 ± 20	3580 ± 50	25.3 ± 0.5
2003			120 ± 3	4.7 ± 0.2	13.6 ± 0.3	2610 ± 60	1560 ± 40	3600 ± 70	24.8 ± 0.6
2002			127 ± 6	2.3 ± 0.4	8.8 ± 0.7	2300 ± 120	1060 ± 40	3080 ± 140	20.5 ± 1.3
2005	福岡	ペニロマン	103 ± 3	3.2 ± 0.1	11.2 ± 0.7	1830 ± 40	1250 ± 20	3490 ± 100	20.0 ± 0.9
2004			134 ± 4	3.6 ± 0.2	13.5 ± 1.2	1840 ± 50	1520 ± 30	3630 ± 90	22.1 ± 1.1
2003			146 ± 6	4.4 ± 0.1	11.3 ± 0.4	1890 ± 70	1600 ± 40	3630 ± 130	20.9 ± 0.7
2002			132 ± 7	2.6 ± 0.3	9.0 ± 0.6	1810 ± 70	1130 ± 30	3190 ± 90	18.4 ± 0.8
2005	福岡	コシヒカリ	65 ± 3	3.4 ± 0.2	13.2 ± 0.7	1860 ± 40	1270 ± 60	3190 ± 210	22.7 ± 1.2
2004			99 ± 4	3.8 ± 0.1	15.7 ± 0.3	2060 ± 60	1410 ± 20	3310 ± 60	23.0 ± 0.2
2003			79 ± 8	2.3 ± 0.2	9.9 ± 0.9	2010 ± 170	1260 ± 80	3220 ± 240	21.4 ± 1.8
2002			90 ± 8	3.1 ± 0.2	10.4 ± 0.5	2000 ± 70	1240 ± 30	3300 ± 100	26.2 ± 0.8

対コシヒカリ比

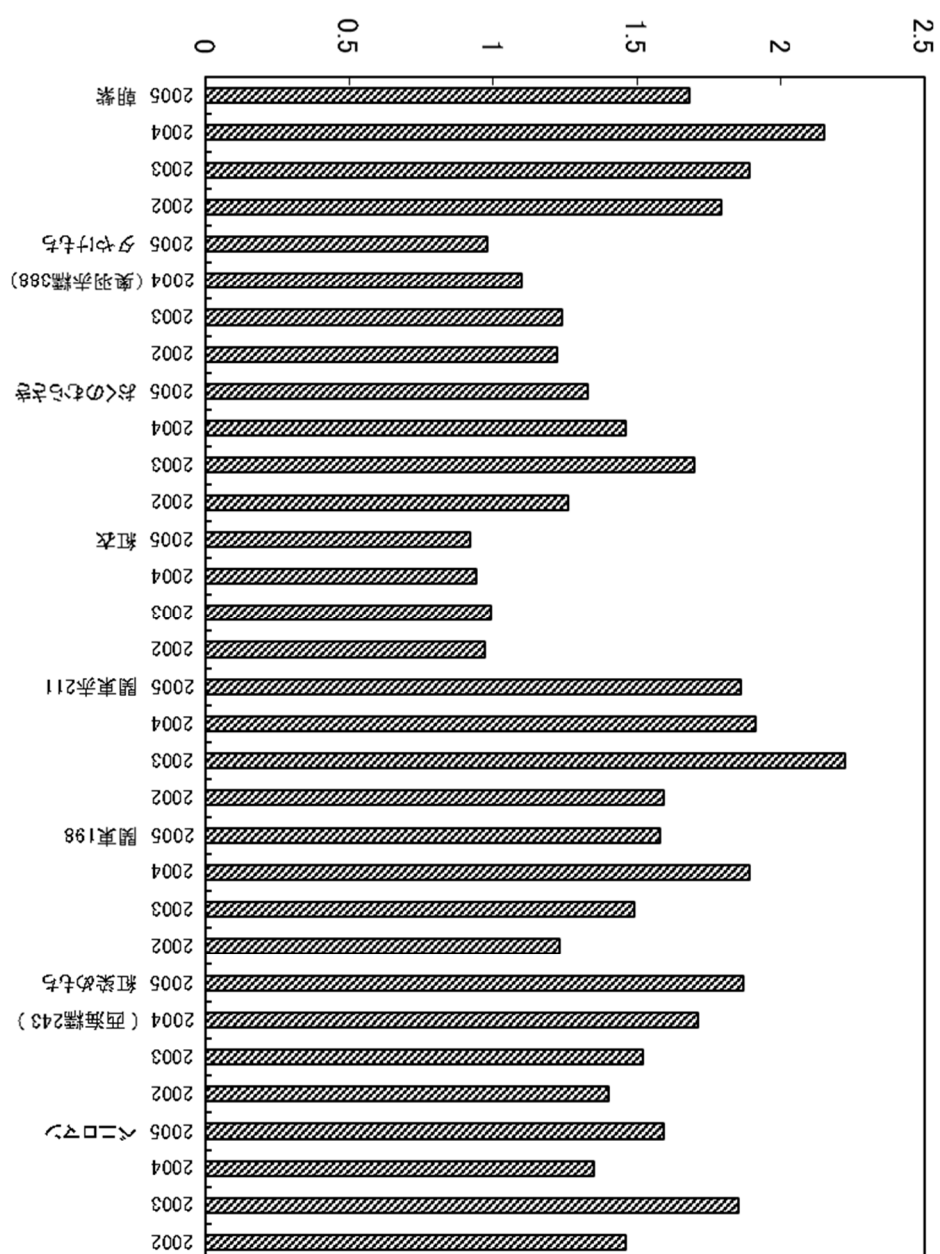


図2-1.栽培年毎の色素米のカルシウム含量の対コシヒカリ比

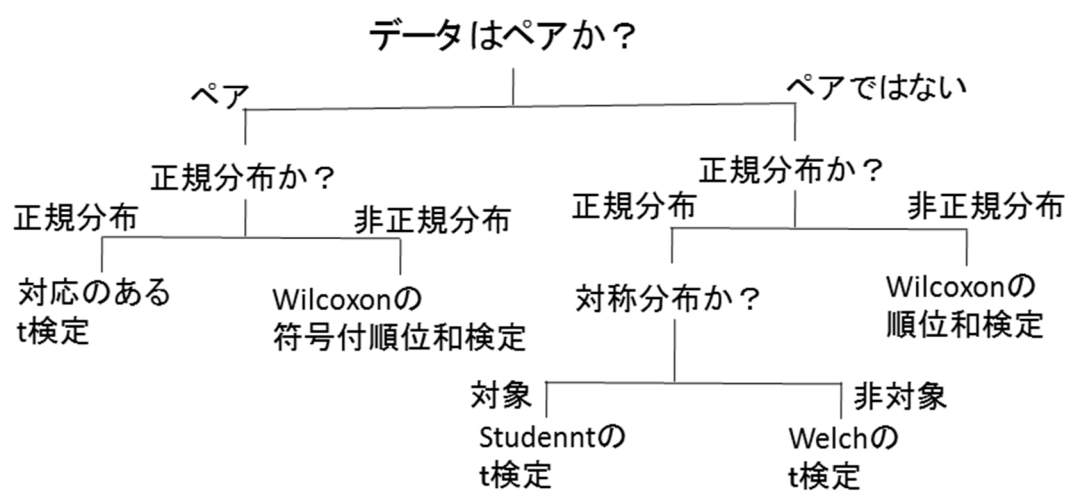


図 2-2. 有意差検定の選択フローチャート

においてもカルシウムはコシヒカリに対して高含量であることが示唆されており，更に 3 年間を加えて 4 年間分の平均においても同様の傾向であったことから，色素米の大部分はコシヒカリに対して高カルシウムである可能性が高いと考えられた．

図 2-4 に銅含量の対コシヒカリ比の平均値を示した．銅含量の有意に高かった品種はおくのむらさきのみであった．このことから，色素米の銅含量は，コシヒカリに対して特段に高いとはいえないということが示唆された．

図 2-5 に鉄含量の対コシヒカリ比の平均値を示した．鉄含量がコシヒカリに対して有意に低い品種は関東 198 号のみであった．他の 7 品種のコシヒカリとの差は有意ではなかった．よって，色素米の鉄含量も，コシヒカリに対して特段に高いとはいえないと考えられた．

図 2-6 にカリウム含量の対コシヒカリ比の平均値を示した．カリウム含量においては，ベニロマンのみが有意に低く，他の 7 品種は有意に高かった．

図 2-7 にマグネシウム含量の対コシヒカリ比の平均値を示した．マグネシウム含量においては，朝紫，関東赤 211 号がコシヒカリよりも有意に高含量であり，コシヒカリよりも有意に低含量である色素米はなかった．

図 2-8 にリン含量の対コシヒカリの平均値を示した．リン含量においては，朝紫，紅衣，関東赤 211 号，紅染めもち，ベニロマンはコシヒカリよりも有意に高く，夕やけもち，おくのむらさき，関東 198 号は有意差が見られなかった．

図 2-9 に亜鉛含量の対コシヒカリ比の平均値を示した．亜鉛含量においては，関東赤 211 号のみが有意に高く，朝紫，夕やけもち，ベニロマンは有意に低かった．

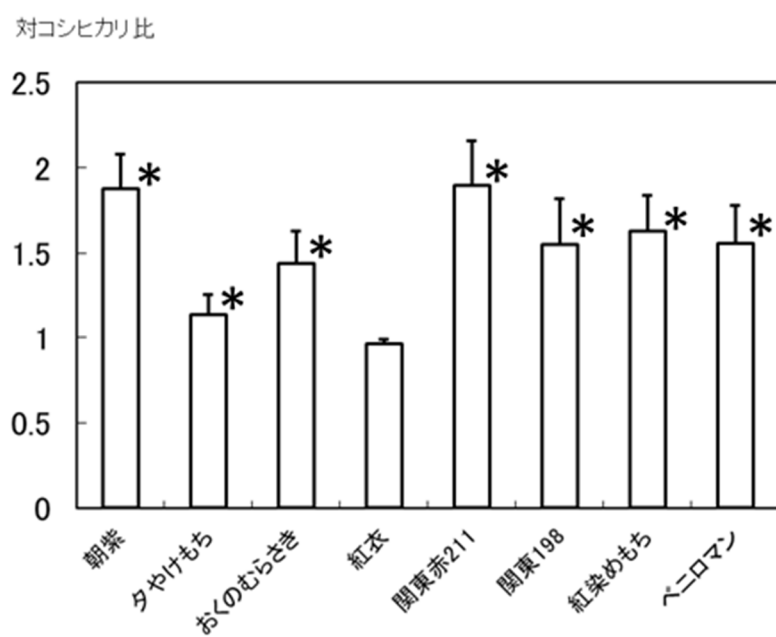


図 2-3. カルシウム含量の平均対コシヒカリ比

* はコシヒカリに対して有意差あり

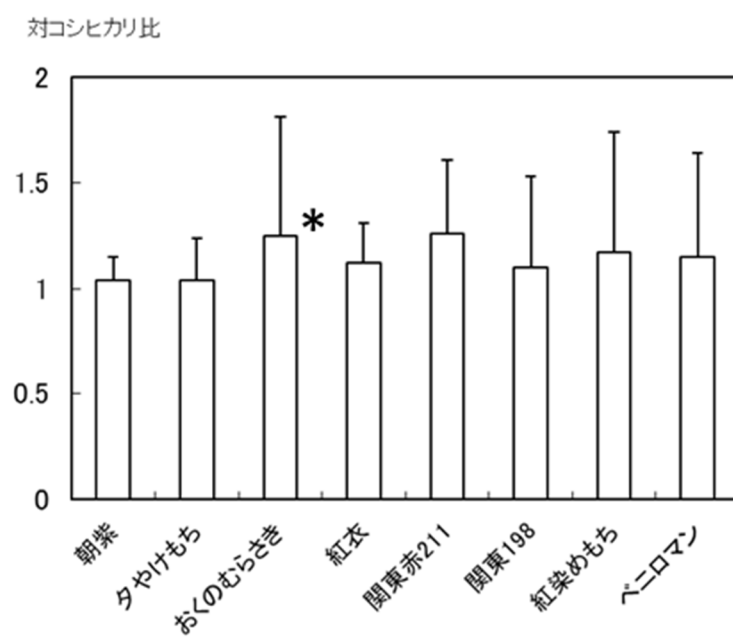


図 2-4. 銅含量の平均対コシヒカリ比

* はコシヒカリに対して有意差あり

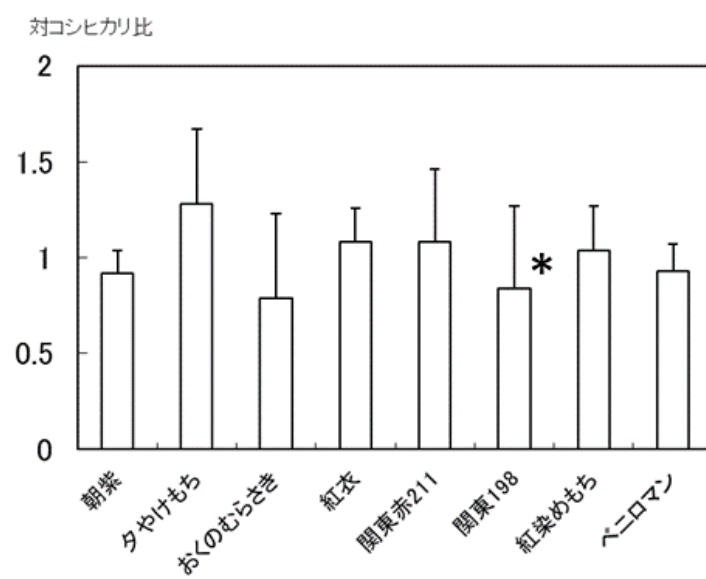


図 2-5. 鉄含量の平均対コシヒカリ比

* はコシヒカリに対して有意差あり

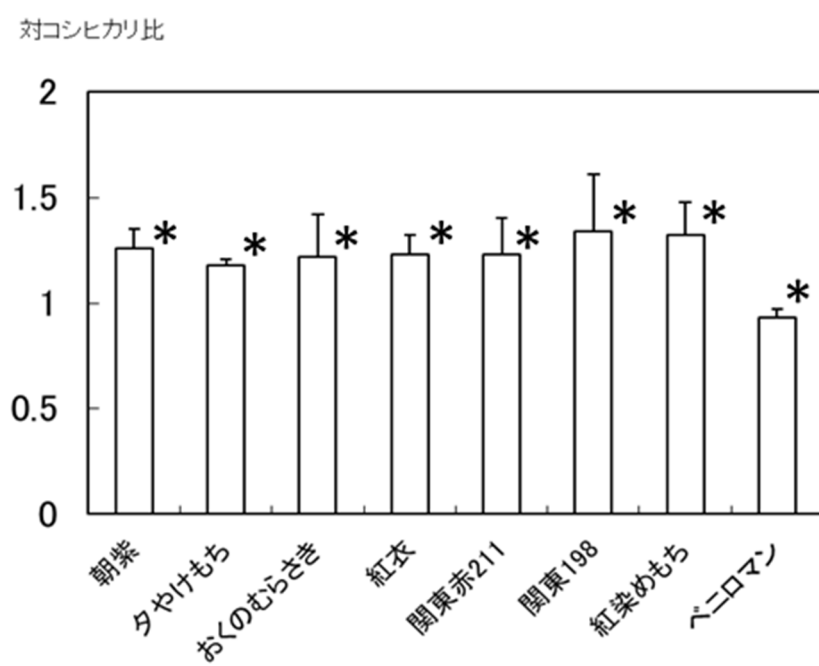


図 2-6. カリウム含量の平均対コシヒカリ比

* はコシヒカリに対して有意差あり

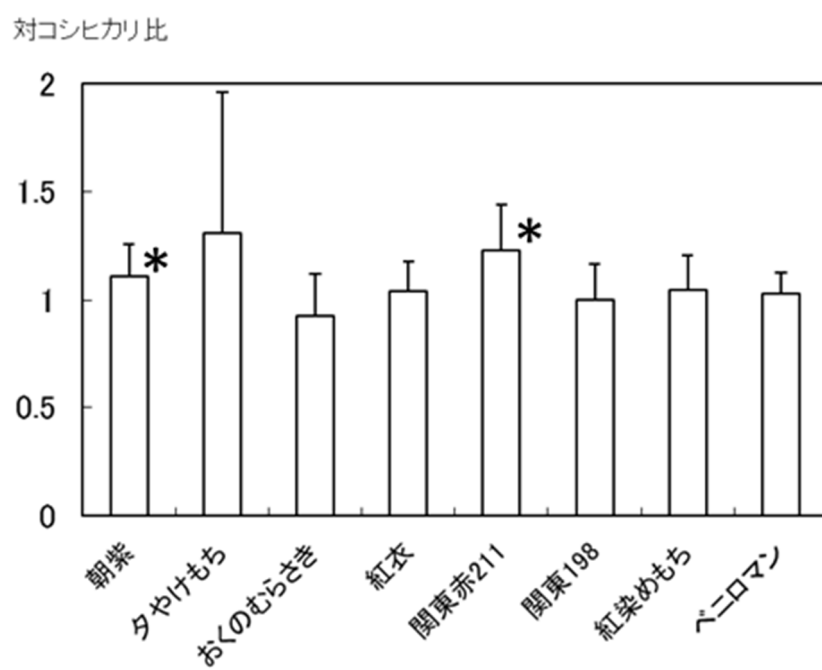


図 2-7. マグネシウム含量の平均対コシヒカリ比

* はコシヒカリに対して有意差あり

対コシヒカリ比

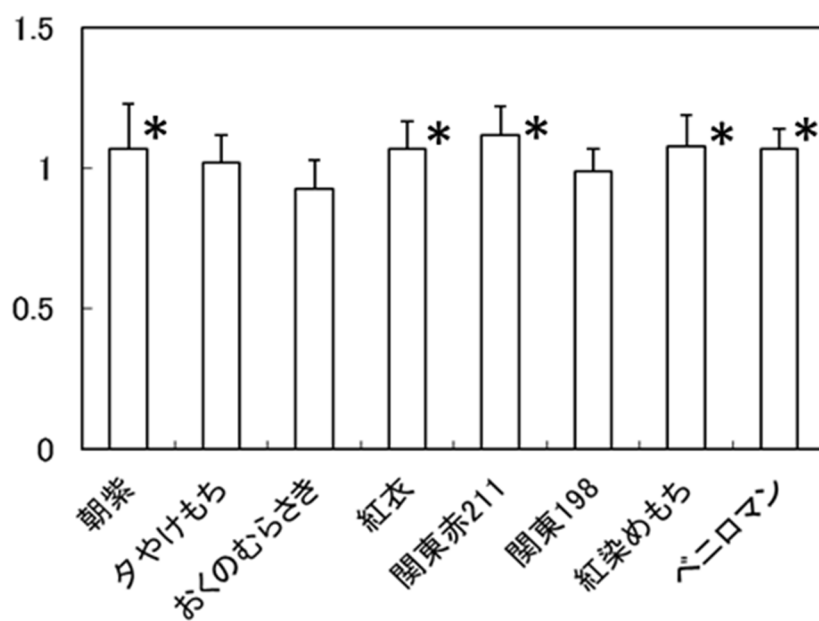


図 2-8. リン含量の平均対コシヒカリ比

* はコシヒカリに対して有意差あり

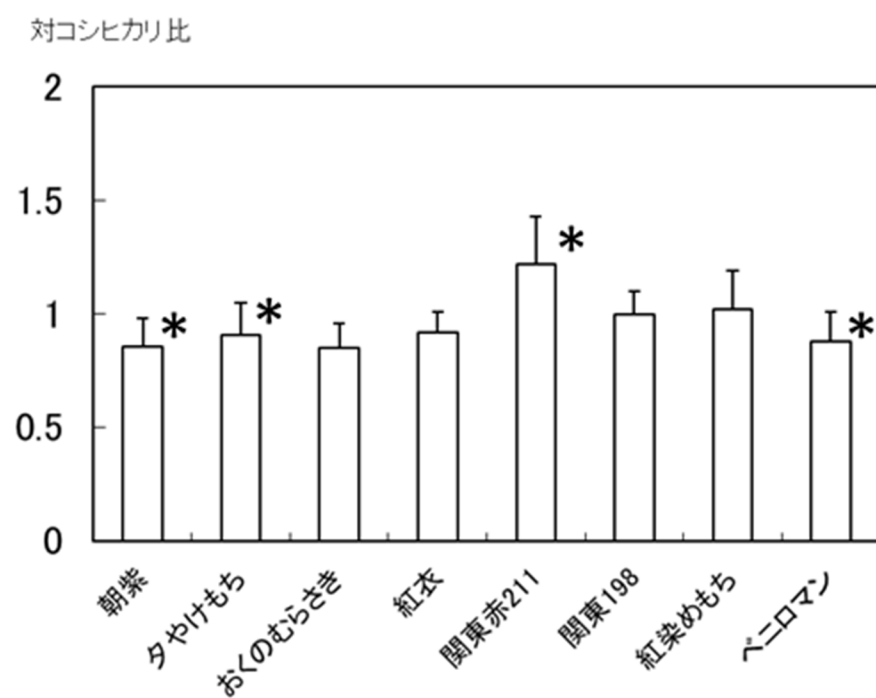


図 2-9. 亜鉛含量の平均対コシヒカリ比

* はコシヒカリに対して有意差あり

ここまでは個別品種毎にコシヒカリとミネラル成分の含量を比較してきた。しかし、消費者は色素米を品種で区別せず、ただ単に「赤米」、「黒米」あるいは「古代米」としか区別していない場合がある。そのため、全ての色素米を1つの集団として対コシヒカリ比を求め、コシヒカリとの間に有意差が認められるか検討した。その結果を図2-10に示した。図に示すように、カルシウム、カリウムの場合は、コシヒカリよりも色素米群の方が有意に高含量であり、逆に、亜鉛の場合は、色素米群の方がコシヒカリより有意に低含量であった。銅、鉄、マグネシウム、リンの含量の場合は、色素米群とコシヒカリの間に、有意差は認められなかった。

Kang らは、韓国で栽培した緑米、赤米、紫黒米、無色素米の4品種のカリウム、マグネシウム、カルシウム含量を測定し⁴⁾、色素米はカルシウム、マグネシウムは多く、カリウムは少ないと報告している。Sharma らはインド北部で栽培されている在来種の赤米6品種と無色素米1品種を比較して、銅含量は差がなかったが、鉄含量と亜鉛含量は色素米の方が無色素米より高かったと報告している²⁾。Zeng らは雲南省で栽培されている653品種（内赤米233品種、紫黒米18品種を含む）の玄米中のミネラル含量を測定した³⁾。その結果は、紫黒米のカルシウム含量はわずかに高く、鉄含量においては、赤米では高いが紫黒米では低く、リン・マグネシウム含量においては、色素米と無色素米との間に顕著な相違はないというものであった。すなわちKang らとZeng らは、統計処理をしていないものの、色素米のカルシウム含量は高いと報告しており、Sharma らはカルシウム含量の測定はしていない。以上のような先行文献との比較検討の結果、本研究で得られた、色素米のカルシウムが多いという結果は、既報と矛盾しないということが明らかになった。一方、コシヒカリよりも色素米の方が高いカリウム含量であるとい

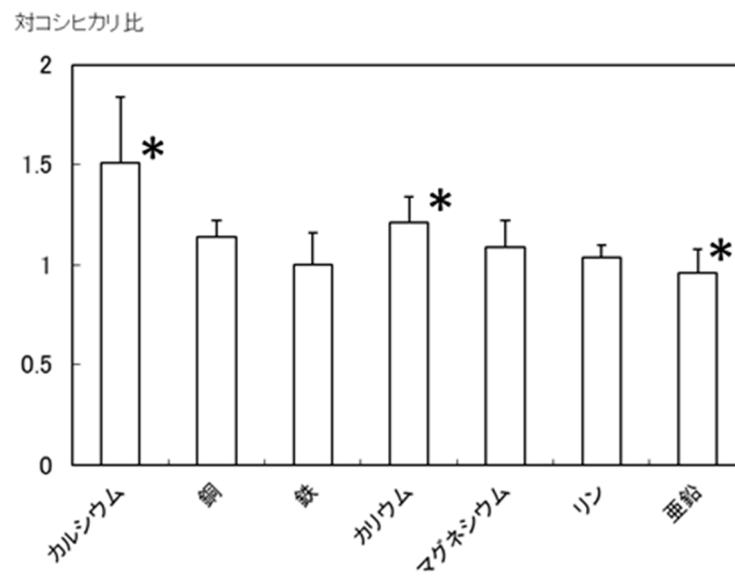


図 2-10. 色素米 8 品種のミネラル含量の対コシヒカリ比

* はコシヒカリに対して有意差あり

う結果は，Kang らの結果と一致せず，色素米の方が無色素米よりも亜鉛が少ないという結果は，Sharma らの報告と一致しなかった．カリウム，マグネシウム，リン，亜鉛の結果が既報と一致しなかった原因が，比較品種として使用したコシヒカリに起因しているのか，今回調査した色素米に起因しているのか，あるいは諸外国との土壌や水などの環境要因の相違に起因するものなのかについては明らかにするに至らなかった．これまでの先行研究の結果と本研究の比較を表 2-3 にまとめて示した．

4 年間分のデータを用い，年度内と年度間の変動値を計算した．変動値の計算方法は，標準偏差を平均値で除して求め，年度内変動値は，以下のように求めた．

$$\text{ある年の年度内変動値} = (\text{ある年の標準偏差}) / (\text{ある年の平均値})$$

$$\text{年度内変動値} = 4 \text{ 年間分の年度内変動値の平均値}$$

また，年度間変動値は以下のように計算した．

$$\text{年度間変動値} = (4 \text{ 年間分の標準偏差}) / (4 \text{ 年間分の平均値})$$

年度内変動にも，年度間変動にも無視しえない測定のばらつきが入っているが，全ての測定値に入っているばらつきなので，ここでは特にその解消操作については考慮しないこととする．計算した年度内変動値と年度間変動値を表 2-4 に示した．当然のことながら，年度間変動値は年度内変動値と比較してかなり高い値を示した．

表 2-3. 既報と今回の色素米と非色素米のミネラル含量の比較

	カルシウム	銅	鉄	カリウム	マグネシウム	リン	亜鉛
Kang	高			低	高		
Sharm		差なし	高				高
Zeng	少高(紫黒)		高(赤) 低(紫黒)		差なし	差なし	
今回	高	差なし	差なし	少高	差なし	差なし	少低

表 2-4. 色素米ミネラル含量の年度内・年度間変動値

		カルシウム	銅	鉄	カリウム	マグネシウム	リン	亜鉛
朝紫	年度内	0.038	0.057	0.069	0.036	0.040	0.039	0.052
	年度間	0.222	0.128	0.197	0.063	0.155	0.087	0.137
タやけもち	年度内	0.029	0.039	0.039	0.026	0.034	0.022	0.034
	年度間	0.184	0.069	0.278	0.057	0.057	0.050	0.064
おくのむらさき	年度内	0.046	0.050	0.015	0.029	0.026	0.026	0.039
	年度間	0.165	0.094	0.250	0.059	0.156	0.043	0.126
紅衣	年度内	0.049	0.043	0.067	0.033	0.024	0.020	0.034
	年度間	0.144	0.190	0.220	0.046	0.094	0.058	0.118
関東赤211	年度内	0.034	0.043	0.075	0.026	0.022	0.025	0.039
	年度間	0.146	0.157	0.106	0.059	0.115	0.076	0.183
関東198	年度内	0.052	0.058	0.011	0.029	0.019	0.025	0.056
	年度間	0.199	0.247	0.279	0.081	0.097	0.051	0.102
紅染めもち	年度内	0.042	0.069	0.097	0.039	0.031	0.030	0.038
	年度間	0.162	0.256	0.228	0.085	0.155	0.082	0.088
ベニロマン	年度内	0.038	0.056	0.063	0.031	0.022	0.029	0.043
	年度間	0.547	0.544	0.499	0.582	0.544	0.580	0.550

次に、色素米のミネラル含量の対コシヒカリ比の年度間変動を計算した。前述のように、色素米の年度間変動や産地間変動の影響を少なくするために、対象色素米におけるそれぞれのミネラル含量を、同一産地、産年のコシヒカリにおけるミネラル含量で除し、比較することとした。ここで本当に対コシヒカリ比とすることで年度間の変動の影響を小さくできていれば、対コシヒカリ比の年度間変動は、表 2-4 で示した年度内変動値と年度間変動値の間にくるはずである。年度内変動値、対コシヒカリ比での年度間変動値、年度間変動値の計算結果を表 2-5 に示した。

表 2-5 では、8 品種、7 ミネラルの分析データであるため、合計 56 個の比較データが存在する。その 56 個の中で、対コシヒカリ比も含んだ年度間変動値が 0.5 を超えたデータは 7 個あり、そのうち 6 個は対コシヒカリ比での年度間変動値が、年度間変動値よりも小さな値となっている。このことは、年度間変動値を対コシヒカリ比で表すことにより、大きな変動を小さくする効果があることを示している。

ただし、年度間変動値が小さい場合は、対コシヒカリ比を採用する効果が小さいともいえる。そこで、平均値を計算して比較すると、対コシヒカリ比での年度間変動値が 0.181、年度間変動値が 0.184 となり、対コシヒカリ比での年度間変動値が低くなっており、コシヒカリを基準とすることで年度間変動を小さくできることが示された。

以上の結果より、年度間変動を小さくするには基準となる品種を用いて、その相対値で比較すると効果があることが明らかとなった。ただし、今回は産地間差異の比較に基準品種方式が使用できるかまでは明らかにできなかった。各産地で共通に栽培・収穫した品種がコシヒカリのみであったからである。産地が異なる品種のミネラル含量を、共通の品種を基準にして比較できるかは今後の課題となるであろう。

本研究では，色素米 8 品種 4 年間の分析を行ったが，カルシウムにおいて，色素米はコシヒカリよりも高含量であることが示された．カリウムはわずかに高い可能性が，逆に亜鉛はわずかに低い可能性が示唆されたが，品種や栽培条件により傾向が異なり，一概に論じることは難しいと考えられた．第 1 章で記載したとおり，カルシウムは現在の日本人に不足しているミネラルである．本研究の結果から，色素米は，日本人のカルシウム不足を補う食品素材の一つであることが示された．

また，色素米において，コシヒカリに比べて，リン含量が増えていないということもミネラル栄養吸収には好ましいことと考えられる．野中らは，愛媛県産の赤米，黒米，通常米のフィチン酸含量について報告している⁸⁾．その中で黒米と通常米のフィチン酸量には有意差がなく，赤米は黒米・通常米よりも有意に少なかったとしている．本研究の測定では，フィチン酸本体ではなく，全リン含量しか測定していないが，その全リン含量は色素米全体でコシヒカリとの有意差は認められなかった．

個別品種で比較した場合，紫黒米は 3 品種中 1 品種(33%)が，赤米は 5 品種中 3 品種(60%)が，コシヒカリと比較した場合，有意にリン含量が高かった．赤米のリン含量が高い傾向を示したことは，野中らと逆の結果であり，対象とした品種や産地の相違も含め，今後，さらに検討を行う必要があると考えている．

リン含量が色素米とコシヒカリでは有意な差が認められていないことから，フィチン酸含量にも大きな差はないと推察される．フィチン酸はミネラル吸収を阻害するとの報告もある⁹⁾¹⁰⁾．それとは対照的に，生理的濃度ではミネラル吸収を阻害しないという報告もある¹¹⁾．フィチン酸がミネラル吸収を阻害するのか，阻害しないのか明らかになってはいないものの，ミネラル吸収においては低濃度であることが好まし

い．その意味で，全リン含量が増加していないということは，ミネラル吸収において好適な結果といえる．

また，リンはリン酸の形態においてもカルシウムの吸収を阻害することがある¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾．リン酸はカルシウムなどと不溶性の塩を形成し，その吸収を妨げる．日本人のリン摂取量は十分に足りているため，リン過剰摂取によるカルシウムの吸収阻害が心配されている．

伊田らはリンとマグネシウム含量の間には $r=0.689$ の相関がある事を報告している¹⁵⁾．このリンとマグネシウム含量の間の相関関係を久保は $r=0.93 \sim 0.89$ ¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾，堀野は $r = 0.877$ ¹⁹⁾と報告している．久保の $0.93 \sim 0.89$ と堀野らの 0.877 はそれほど差がないのに対して，伊田の値 0.689 は大きく異なっている．その原因は，久保と堀野らは標準栽培した多品種の玄米を測定しているのに対して，伊田らは施肥条件を変えて栽培したコシヒカリ玄米を測定しているからではないかと考えられた．今回測定した色素米のリンとマグネシウムの含量の相関関係は $r=0.70$ と伊田らの報告に近い値を示した．それに対して3産地4年間のコシヒカリでは $r=0.81$ と標準栽培した玄米の報告とほぼ一致する値を示した．それに対して標準栽培した色素米の相関係数は施肥条件を大きく振った場合に近かった．このことは色素米品種に大きな形質の差があることを示していると考えられた．

堀野らは玄米の窒素，カリウム，マグネシウムは米飯の食味試験の総合値と統計的に強い関連性を有する成分であり，食味試験の総合値に対して窒素，カリウムは負，マグネシウムは正に寄与することを明らかにした¹⁸⁾．更に伊田らはマグネシウム/カリウム比（以下 Mg / K と略記）は窒素施肥によって影響されにくい指標であり，品種固有の特性を示すものと認められたと報告している¹⁵⁾．岡本らは玄米中の Mg / K と炊飯米の粘り値に有意な正の相関があることを明らかにし， Mg / K が

おいしさに関係する数値であることを確認した²⁰⁾．そこで今回測定した色素米の各品種の Mg / K とコシヒカリのそれとを比較してみた(表 2-6)．関東赤 211 号とベニロマンはコシヒカりに近い Mg / K 値を示した．今回測定対象にした色素米はすべて近年に育種された品種であり，当然優れた食味であることも必要条件であろう．色素米の Mg / K 比がコシヒカりに近くなったのは，良食味を目指した育種の結果が現れていると考えられた．もちろん Mg / K 値だけで食味を議論できないが，食味に関する一つの指標として意味があるのではないかと思われた．

表 2-6. 色素米とコシヒカリのマグネシウム/カリウム比

品種	Mg / K		
朝紫	0.51	±	0.06
夕やけもち	0.49	±	0.01
おくのむらさき	0.51	±	0.08
紅衣	0.49	±	0.05
関東赤211	0.67	±	0.05
関東198	0.51	±	0.05
紅染めもち	0.52	±	0.07
ベニロマン	0.75	±	0.11
コシヒカリ	0.64	±	0.08

引用文献

- 1) 伊藤満敏，大原絵里，小林篤，山崎彬，梶亮太，山口誠之，石崎和彦，奈良悦子，大坪研一，有色素米の抗酸化能とポリフェノール含量の測定，日本食品科学工学会誌，**58**，576-582 (2011)。
- 2) Sharma, J. K., Sharma, T. R., Sharma, S. K., Comparative study on macro and micro minerals composition of selective red rice landraces from Chamba district of Himachal Pradesh-India, *Journal of Agricultural Sciences*, **8**, 378-380 (2012)。
- 3) Zeng, Y., Liu, J., Wang, L., Shen, S., Li, Z., Wang, X., Wen, G., Yang, Z., Analysis on mineral element contents in associated with varietal type in core collection of Yunnan rice, *Rice Science*, **11**, 106-112 (2004)。
- 4) Kang, M., Rico, C. W., Lee, S., Varietal difference in physicochemical properties of pigmented rice varieties, *Journal of Crop Science and Biotechnology*, **14**, 111-118 (2011)。
- 5) 鈴木雅博，木村俊之，山岸賢治，新本洋士，八巻幸二，色素米 8 品種のミネラル特性の比較，日本食品科学工学会誌，**51**，424-427 (2004)。
- 6) 堤忠一，食品分析法第 2 版（日本食品工学会食品分析法編集委員会編，32 (1984) (光琳)。
- 7) 赤澤宏平，Md. Aminul Hoque，張楠，凌一葦，斎藤翔太，臨床研究における統計学的解析 推定と検定の正しい使い方，脈管学，**51**，167-173 (2011)。
- 8) 野中稔，石々川英樹，愛媛県産雑穀の機能性比較，愛媛県農林水産研究所報告，**2**，29-36 (2010)。
- 9) 相川律子，神馬征峰，開発途上国における鉄欠乏性貧血症対策，国

- 際協力研究 191 , 37, 39-45 (2003).
- 10) Schlemmer, U., Frolich, W., Prieto, R.M., Grases, F., Phytate in foods and significance for humans: food source, intake, processing, bioavailability, protective role and analysis, *Molecular Nutrition & Food Research*, **52**, 330-375 (2009).
- 11) Shamasuddin AM, 天然抗がん物質 IP6 の驚異 , (2000) (講談社).
- 12) 大柴恵一 , 藤田忠雄 , 神戸保 , 縮合リン酸ならびにフィチン酸の生体微量元素におよぼす影響 , 生活衛生 , **6**, 209-214(1979).
- 13) Koshihara, M., Masuyama, R., Uehara, M. and Suzuki, K., Effect of dietary calcium : Phosphorus ratio on bone mineralization and intestinal calcium absorption in ovariectomized rats. *Biofactors*, **22**, 39-42 (2004).
- 14) Masuyama, R., Nakaya, Y., Katsumata, S., Kajita, Y., Uehara, M., Tanaka, S., Sakai, A., Kato, S., Nakamura, T. and Suzuki, K., Dietary calcium and phosphorus ratio regulates bone mineralization and turnover in vitamin D receptor knockout mice by affecting intestinal calcium and phosphorus absorption, *Journal of Bone and Mineral Research*, **18**, 1217-1226 (2003).
- 15) 伊田黎之輔 , 堀野俊郎 , 窒素施肥条件を変えた場合のコシヒカリ玄米の Mg 含量 , 化学的食味指標の変動 , 日本土壤肥料科学雑誌 , **67**, 425-429 (1996).
- 16) 久保彰治 , 日本産米の無機成分含量の概観 (第 2 報) 無機成分含量の地域的偏差と成分間の相関 , 食料研究所報告 , **14**, 86-90 (1959).
- 17) 久保彰治 , 日本産米の無機成分含量の概観 (第 3 報) 兵庫県産米

- の無機成分による考察，食料研究所報告，14，91-94（1959）．
- 18) 久保彰治，米粒の無機成分含量にもとづく日本産米の類別（第1報）品種，栽培地と無機成分含量，食料研究所報告，15，13-21（1961）．
- 19) 堀野俊郎，岡本正弘，玄米の窒素ならびにミネラル含量と米飯の食味との統計的関連，中国農業試験場研究報告，10，1-15（1992）．
- 20) 岡本正弘，堀野俊郎，坂井真，玄米の窒素含量および Mg/K 比と炊飯米の粘り値の関係，育種学雑誌，42，595-603（1992）．

第3章 栽培条件の相違がミネラル含量に与える影響

第1節 米のミネラル含量と栽培履歴の関係に関するこれまでの研究

米の産地は産年、品種と並び重要な購買指標である。近年、その産地判別に無機元素の組成を利用できるのではないかという報告が出されている。安井ら¹⁾はコシヒカリの34試料を分析し、微量元素組成による産地判別の可能性示唆している。更に石原ら²⁾はコシヒカリ26試料を分析し、Mg, Co, Ni, Te, Auの5元素の組成によって、東海地方産米、関東・甲信越地方産米、九州地方産米を明確に区別した。しかしながら、東北地方産米、北陸・近畿地方産米についての言及はなく、微量元素による産地判別は未だ確立したとは言い難い状況である。石原らは23もの元素について調べ、産地判別を検討している。それをもっとしても産地判別は完成されてはいないことを考えると、もはや正常に栽培できた玄米のミネラル元素のみの差異に基づく産地判別は難しいかもしれない。もしイレギュラーな天候の履歴がミネラル元素の含量に影響を与えていれば、産地判別の一助になる可能性があると考えた。

日本における水稻の栽培には中干しや収穫前の落水により水田土壌が酸化状態になる時期が存在する。しかし、長雨などの天候によっては水田を十分な酸化状態にできない場合がある。もし、十分な酸化状態にできた場合と還元状態が維持された場合において、その履歴が玄米のミネラル含量の差異として残っていれば、天候データと合わせて玄米の産地判別に利用できる可能性がある。

Beyroutyら³⁾は、灌漑水を節約する目的で、通常の湛水灌漑の場合と間断灌漑の場合でミネラル吸収量が変わるかどうかについて検討した。その結果、間断灌漑においてカリウムの吸収量が顕著に低下することを確認し、亜鉛・鉄に関しても幼穂分化期以降においては吸収量が低

下すると報告している．報告は植物体が吸収するミネラルに関してのみ言及しており，玄米への転流には記載がないが，玄米にもミネラル含量の差異が生じている可能性があることから，登熟中期以降に湛水栽培した玄米と落水栽培した玄米のミネラル含量を比較した．

第 2 節 実験方法

登熟期の湛水落水条件に関する試験については，2005 年は無施肥とし，2006 年は穂肥のみ窒素を 0.20 kg/a，カリウムを 0.23 kg/a 施用した．灌水処理は，一筆の圃場（黒ボク土）を塩化ビニル製の畦畔板で区切り，湛水区は収穫まで常時湛水を維持した．落水区は，2005 年は 8 月 23 日（出穂後 15～20 日）から，2006 年は 8 月 29 日（出穂後 23～26 日）からそれぞれ収穫まで落水管理した．

ミネラル元素の測定方法は，第 2 章第 2 節と同様に行った．

第 3 節 実験結果及び考察

表 3-1 に，2005 年と 2006 年に，秋田県にて湛水又は落水にて栽培した玄米のミネラル含量を示した．図 3-1 にはその湛水／落水のミネラル含量比を示した．湛水落水条件によるミネラル含量の差異は小さく，我々の栽培条件では有意差は認められなかった．この要因として，試験田が約 19 m²と小さく，地下を通じて処理区間で水が移動した可能性があり，落水区で必ずしも十分な酸化状態になっていなかった可能性が考えられた．また，処理期間が短かった可能性も考えられる．結論を得るには，十分な灌水処理を行える圃場に加え，処理期間の検討も必要と思われる．

表 3-1. 湛水・落水栽培によるミネラル含量の差

産年	品種	栽培法	カルシウム	銅	鉄	カリウム	マグネシウム	リン	亜鉛
2005年	ヒメノモチ	湛水	74 ± 3	3.1 ± 0.1	19.2 ± 1.3	1860 ± 60	1210 ± 30	3220 ± 90	26.7 ± 0.5
		落水	74 ± 2	3.1 ± 0.1	19.2 ± 1.3	1870 ± 50	1210 ± 30	3230 ± 70	26.7 ± 0.3
2005年	あきたこまち	湛水	76 ± 3	2.9 ± 0.1	14.9 ± 0.7	1730 ± 40	1180 ± 20	3140 ± 60	26.1 ± 0.9
		落水	83 ± 1	2.7 ± 0.1	16.5 ± 0.4	1730 ± 20	1260 ± 10	3190 ± 20	27.2 ± 0.5
2005年	おくのむらさき	湛水	104 ± 3	3.1 ± 0.1	21.9 ± 5.0	1870 ± 40	1130 ± 20	3140 ± 70	27.6 ± 0.5
		落水	94 ± 3	3.1 ± 0.1	12.6 ± 0.2	1820 ± 50	1080 ± 20	3060 ± 60	26.3 ± 0.7
2005年	紅衣	湛水	79 ± 4	3.4 ± 0.2	13.2 ± 0.6	2050 ± 50	1260 ± 60	3270 ± 200	25.3 ± 1.6
		落水	87 ± 3	3.0 ± 0.1	17.9 ± 1.0	2070 ± 150	1260 ± 30	3320 ± 90	23.2 ± 0.6
2005年	奥羽紫糯389	湛水	193 ± 5	4.0 ± 0.1	16.0 ± 0.5	2370 ± 50	1430 ± 20	4120 ± 80	29.4 ± 0.5
		落水	192 ± 7	3.7 ± 0.1	17.4 ± 1.7	2360 ± 80	1460 ± 40	3820 ± 120	27.6 ± 0.6
2005年	あきたこまち	湛水	76 ± 3	2.9 ± 0.1	14.9 ± 0.7	1730 ± 40	1180 ± 20	3140 ± 60	26.1 ± 0.9
		落水	83 ± 2	2.7 ± 0.1	16.6 ± 0.4	1740 ± 20	1260 ± 20	3200 ± 40	27.2 ± 0.6
2005年	朝紫	湛水	151 ± 10	2.8 ± 0.2	12.7 ± 0.6	2200 ± 60	1480 ± 40	3450 ± 90	22.2 ± 0.9
		落水	134 ± 6	2.8 ± 0.1	15.8 ± 1.2	2100 ± 100	1380 ± 30	3430 ± 90	23.2 ± 0.8
2006年	ヒメノモチ	湛水	47 ± 1	1.1 ± 0	6.9 ± 0.2	1930 ± 150	780 ± 20	2080 ± 50	18.7 ± 0.5
		落水	42 ± 1	1.1 ± 0	6.4 ± 0.1	2000 ± 70	770 ± 10	2020 ± 40	19.2 ± 0.4
2006年	あきたこまち	湛水	42 ± 1	0.8 ± 0	6.2 ± 0.3	1610 ± 110	680 ± 10	1840 ± 40	19.0 ± 0.4
		落水	44 ± 2	0.8 ± 0	6.1 ± 0.5	1600 ± 170	930 ± 100	1900 ± 20	17.9 ± 0.2
2006年	タやけもち	湛水	45 ± 0	0.9 ± 0.1	6.4 ± 0.4	2220 ± 60	1280 ± 40	1930 ± 40	14.3 ± 0.3
		落水	47 ± 1	1.1 ± 0.2	5.9 ± 0.2	2280 ± 140	1290 ± 20	1920 ± 30	15.2 ± 0.4
2006年	朝紫	湛水	80 ± 2	1.0 ± 0	5.1 ± 0.2	2680 ± 70	820 ± 10	1910 ± 30	13.6 ± 0.2
		落水	80 ± 1	1.0 ± 0.1	5.1 ± 0.2	2520 ± 170	850 ± 20	1880 ± 10	14.0 ± 0.2

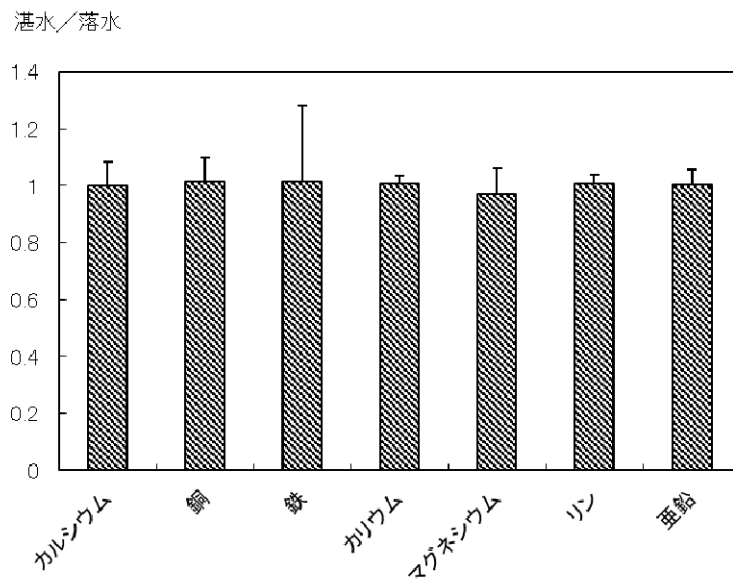


図 3-1. 湛水・落水栽培でのミネラル含量比

全ミネラルにおいて危険率 5%で有意差なし

引用文献

- 1) 安井明美，進藤久美子，玄米中の無機元素組成による産地判別，分析化学，**49**，405-410 (2000)．
- 2) 石原健吾，森田恭古，柳沢信子，藪芳志江，福谷洋子，安本教傳，無機成分組成による玄米の産地判別，栄養・食糧学会誌，**58**，65-68 (2005)．
- 3) Beyrouty, C.A., Grigg, B.C., Norman, R.J., Wells, B.R., Nutrient Uptake by Rice in Response to Water Management, *Journal of Plant Nutrition*, **17**, 39-55 (1994)．

第 4 章 市販色素米のミネラル含量

第 1 節 研究の目的

第 2 章の 2002 年～2005 年試験圃場産有色米の測定結果においては，カルシウム（Ca）を除き高含量とはいえなかった．そこで，その結果が市販米においても成り立つのか調べるため，2004 年と 2005 年に市販色素米を収集し，ミネラル含量を測定した．また，豚ふん堆肥は亜鉛と銅の含量が高く，鶏糞堆肥は亜鉛の含量が高いことが知られており¹⁾，有機栽培米（無化学肥料栽培米）に堆肥の特徴的な元素組成比が反映されていないか調査するために，有機栽培米を収集し，ミネラル含量を測定した．

第 2 節 試料米の収集

試料米は，2004 年 11 月～2005 年 12 月にかけて通信販売で無作為に収集した．選択方法は，入手可能な慣行栽培コシヒカリを見出した順番に番号を振り，リストアップする．コンピュータを用いて，乱数を発生させて該当する試料番号のコシヒカリを購入する，という手順を取った．なお，リストアップした慣行栽培コシヒカリの数は，2004 年は 81 個であり，2005 年は 77 個であった．入手可能な色素米の数は少なく，そのため入手可能な色素米は全て収集した．収集した試料数は赤米 16 試料，紫黒米 38 試料，有機栽培コシヒカリ 21 試料であった．色素米は産年，産地が明確に記載されていない商品もあり，重複を避けるため，2004 年に収集した同じ商品は 2005 年の収集対象から除外した．有機栽培コシヒカリ試料は，先に記した通り，有機質肥料を使用しているか否かが重要であるため，無化学肥料栽培も含めた．それでもなお十分な試料数が確保できなかった．そのため，有機栽培，または無化学肥料栽培

を明記してある購入可能試料を全て収集した。

試料の灰化，分析は第 2 章第 2 節と同様に行った。

第 3 節 結果及び考察

図 4-1 ~ 4-7 に慣行栽培したコシヒカリ 43 試料，赤米 16 試料，紫黒米 38 試料，有機栽培したコシヒカリ 21 試料の玄米ミネラル 7 元素の含量を示した。図 3-1 ~ 3-7 は第 2 章の圃場産色素米と異なり，含量の分布が重要と考えられたため，分布が強調できる箱ヒゲ図で示した。ヒゲの上端，下端はそれぞれ最大値，最小値を示してある。ボックスは第 2 四分点から第 3 四分点で，ボックス内の線は中央値を示した。慣行栽培したコシヒカリを基準として有意差検定を行い，有意差（危険率 5 %）が見出された値に印（*）を付した。有意差検定の方法は，第 2 章と同様に Wilcoxon の順位和検定にて両側分析で行った。

これまで土壌肥料分野の研究において，有機質肥料を施肥した場合に作物中のミネラルバランスに影響があることを報告した研究は多い。特に豚ふん堆肥中に銅，亜鉛が多いこと¹⁾²⁾³⁾⁴⁾や鶏ふん中に亜鉛が多いこと³⁾⁴⁾が明らかになっていることから，有機栽培におけるミネラル含量の変化は注目されている。コマツナを有機栽培した際は，カリウムは慣行栽培の 2 倍程度まで高まり，カルシウム，マグネシウム，鉄は有意に高く，リンが有意に少ないとの報告がなされている⁵⁾。レタスについては，リン，カルシウム，マグネシウム，カリウムの含量が，牛ふん堆肥，鶏ふんペレット共に用量依存的に高い値を示したと報告されている⁶⁾。作物を稲に限っても，稲わらを農地還元した場合には有機農法実施後 2 年以上経過すると，リン，カリウム，カルシウムは減少し，マグネシウムは僅かに増加することが報告されている⁷⁾。ただし，この報告では面積当たりの還元量が記載されておらず，収穫後に残った稲わら

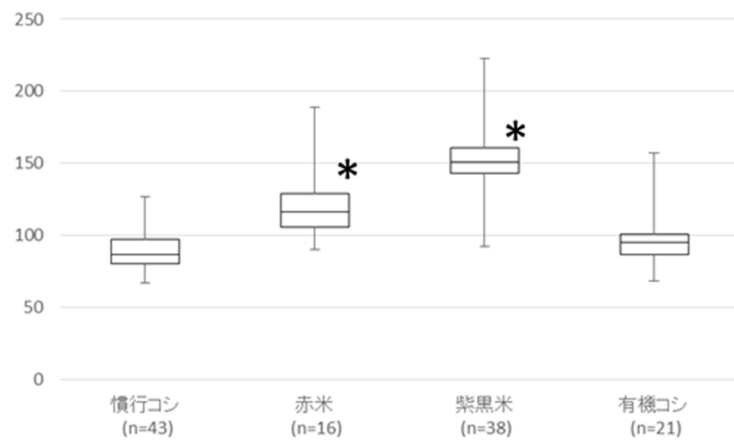


図 4-1. 市販米のカルシウム含量

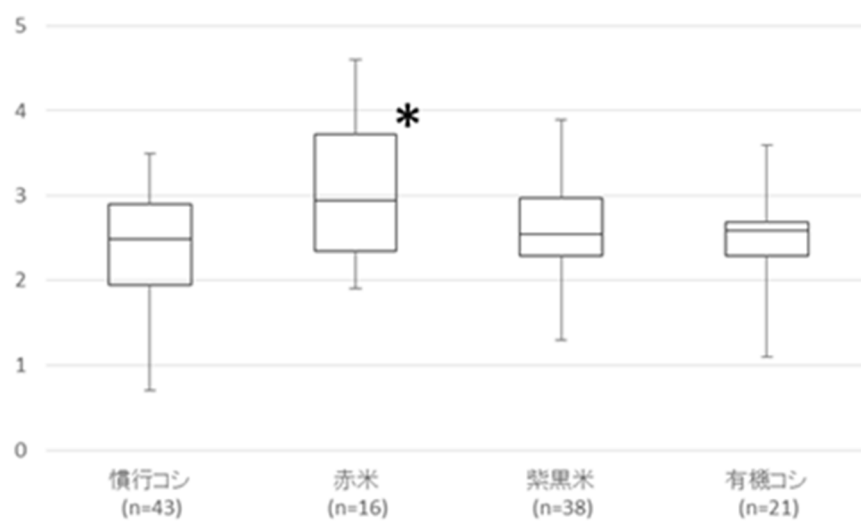


図 4-2. 市販米の銅含量

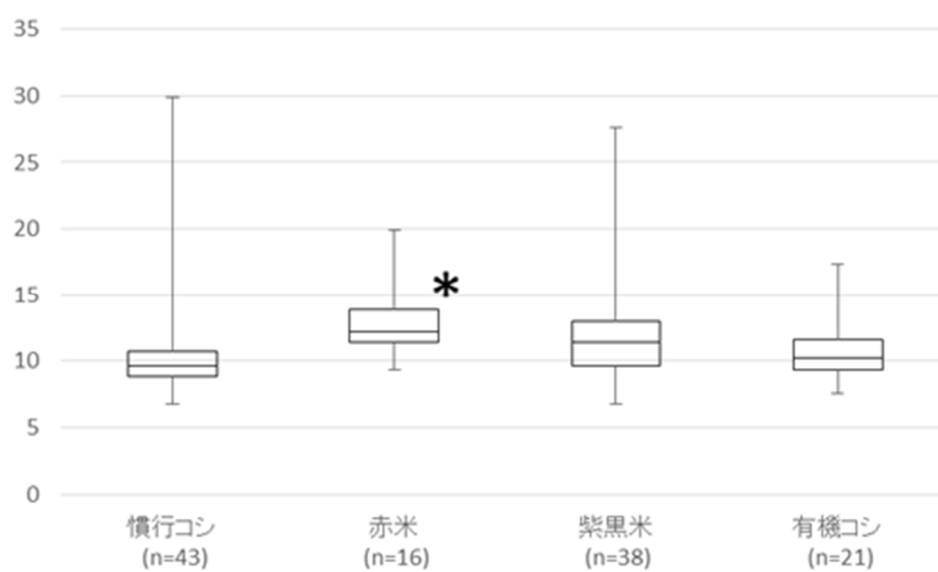


図 4-3. 市販米の鉄含量

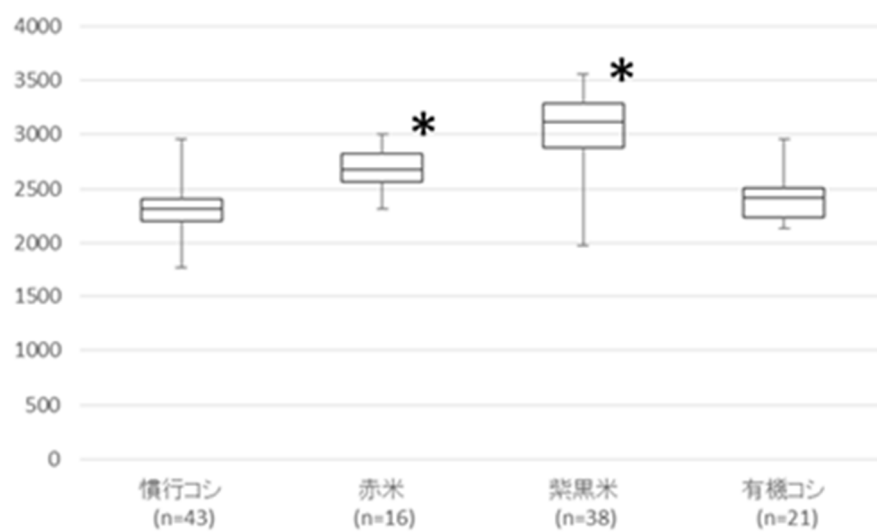


図 4-4. 市販米のカリウム含量

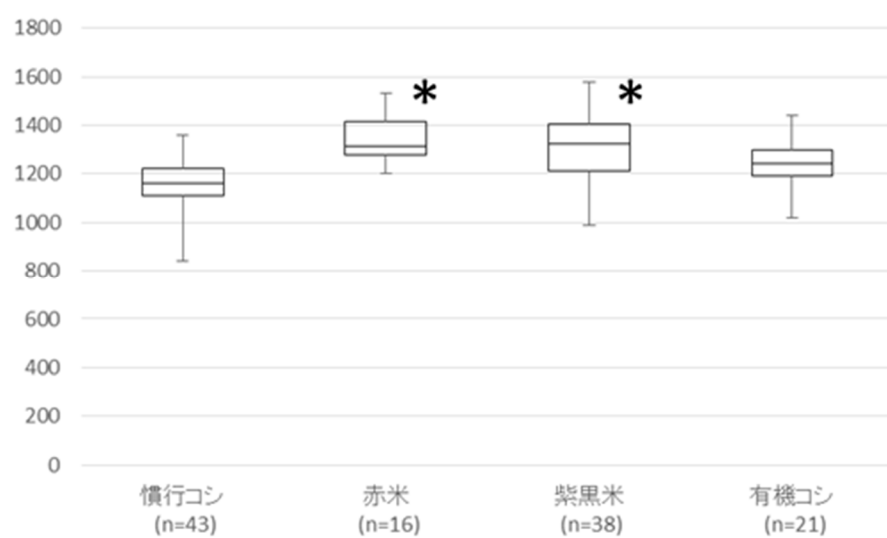


図 4-5. 市販米のマグネシウム含量

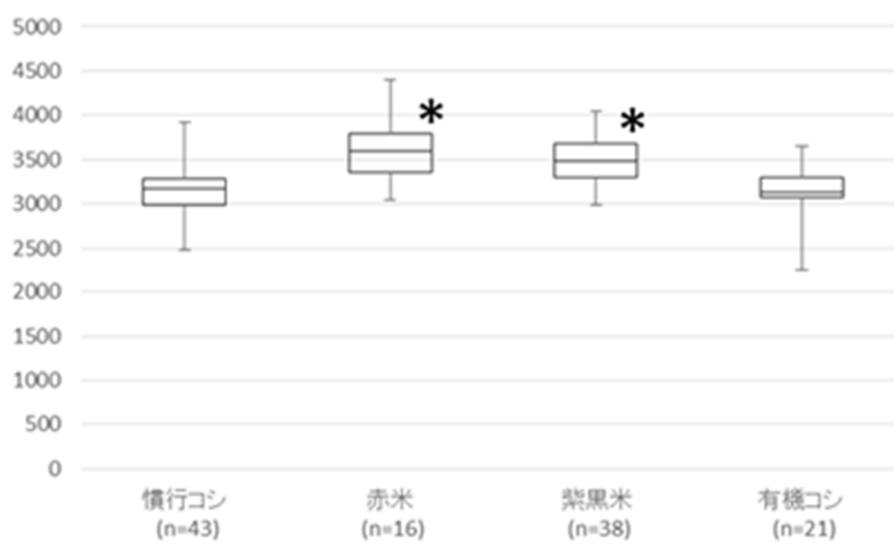


図 4-6. 市販米のリン含量

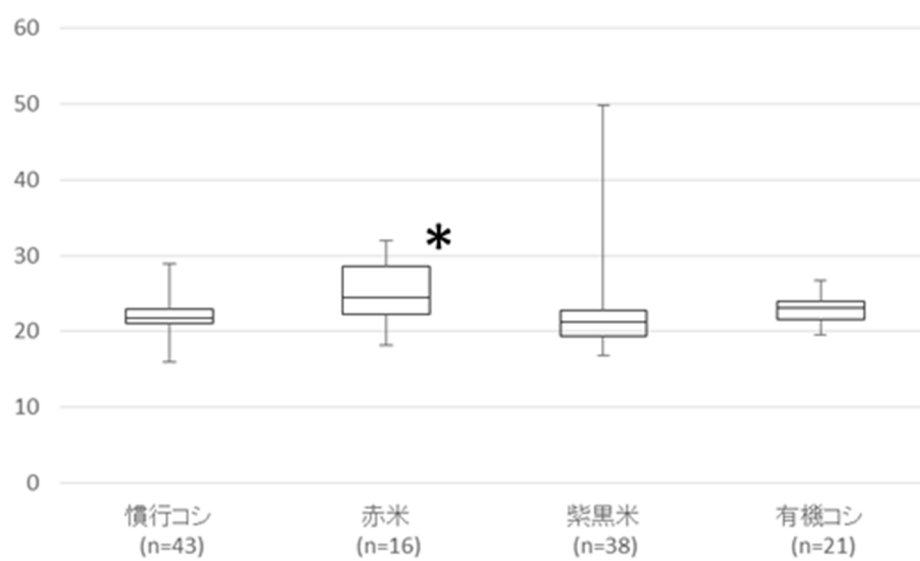


図 4-7. 市販米の亜鉛含量

を単に戻しただけという可能性も残されている。更に、稲わら還元その他に、米糠、大豆かす、骨粉及び牛ふん堆肥を有機質肥料として使用し、レンゲ鋤込み等を種々に組み合わせた場合では、カルシウムは有意に少なく、亜鉛では有意に高含量であると報告されている⁸⁾。

本研究の結果では、有機栽培と慣行栽培の相違によるミネラル含量の間に有意な差は存在していなかった。本研究の分析対象が2年間分であり、試料数も21と少ないため、有機肥料のみの栽培において、玄米中のミネラル含量が変化するか否かについては、今後の研究を待たなければならない。

田中らは水稻幼植物を水耕栽培し、水耕液中のリン酸濃度が高くなると、水稻体内の銅、亜鉛濃度が上昇することを報告している⁹⁾。その結果を考えると、土壌中の銅や亜鉛濃度が上昇しても、リン酸濃度が上昇しなければ、水稻体内への銅や亜鉛の吸収は起きないと考えられる。家畜ふん堆肥を多用した場合でも、リン酸濃度が適正に維持されており、玄米へ転流させるための銅や亜鉛濃度が上昇せず、玄米中の銅・亜鉛濃度が上昇しなかったという可能性も考えられる。

第2章においては色素米の試料数が少ないことと消費者が赤米、紫黒米を共に「古代米」と同列に扱っていることなどがあり、試験圃場産の赤米、紫黒米を区別せずに色素米として慣行栽培のコシヒカリのミネラル含量と比較した。今回は、その試験圃場産と市販の色素米のミネラル含量に大きな差があるかどうかを検討するため、再度赤米と紫黒米を同じ色素米としてそれぞれのミネラル含量を慣行栽培のコシヒカリの値で割って相対比を計算した。その平均値の結果を図4-8に示した。有意差は、相対比ではなく、ミネラル含量そのもので検定した。また、平均値は飛び離れた値の影響を受けやすいので、中央値でも比較した。平均値での結果は図4-9に示した。図4-9は中央値を用いているた

め、標準偏差を用いることができず、変動範囲は表示していない。

市販色素米と市販慣行栽培コシヒカリでは、亜鉛以外の全ての元素で有意差が認められた。図 4-8 と図 4-9 は類似したグラフとなっており、試験圃場産と市販色素米のミネラル含量は、コシヒカリを基準とした場合、よく一致する傾向を示した。このことから、市販色素米と試験圃場産有色米は、慣行栽培のコシヒカリと比較して、同じ傾向のミネラル特性を有しているということが明らかになった。ただし、試験圃場産の色素米は、同一圃場、同一産年のコシヒカリと比較しているのに対して、市販色素米は市販慣行栽培のコシヒカリと比較している点が異なっているため、今後、更なるデータの蓄積が必要と考えられる。

図 4-8、図 4-9 において、市販色素米は試験圃場産と類似したミネラル含量を示すことと、市販赤米・紫黒米共に市販慣行栽培のコシヒカリと比較して、カルシウム、カリウム含量が有意に高かったことから、第 2 章で結論した「色素米のカルシウム、カリウム含量はコシヒカリよりも高い」ということは更に確実性が高まったといえる。

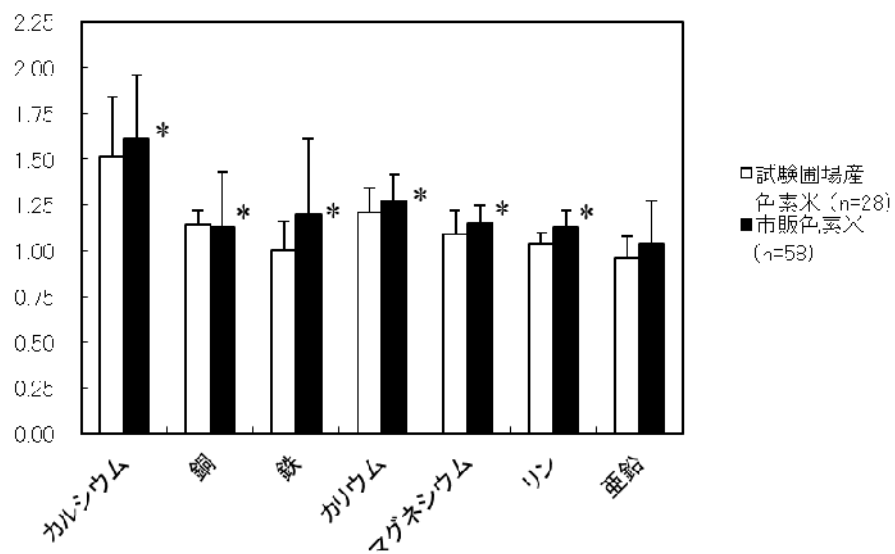


図 4-8. 試験圃場産と市販色素米のコシヒカリに対する比率の平均値

* 市販慣行栽培のコシヒカリに対して，市販色素米のミネラル含量が有意差に高かったことを示す．

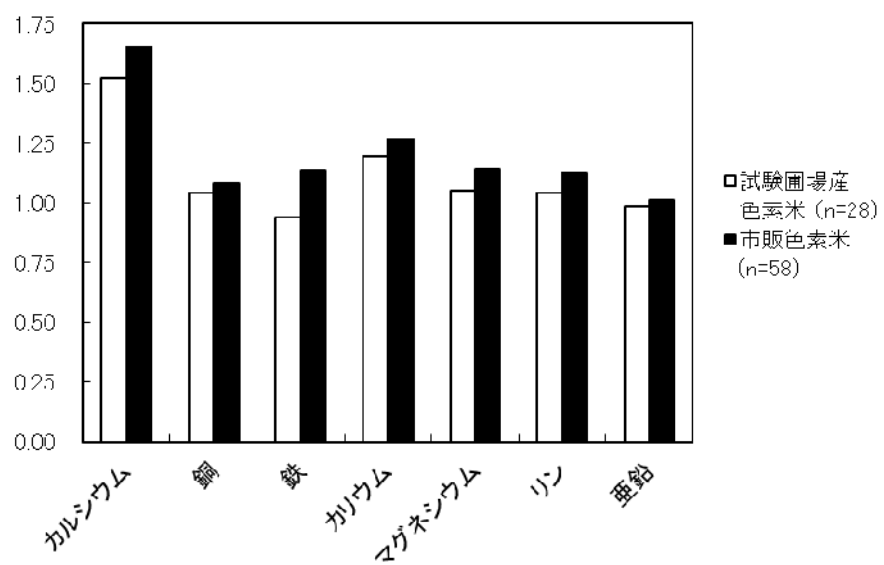


図 4-9. 試験圃場産と市販色素米のコシヒカリに対する比率の中央値

引用文献

- 1) 高田良三，豚ふん堆肥中の銅・亜鉛含量はなぜ高いのか，畜産環境情報，17，7 - 11 (2002)．
- 2) 折原健太郎，植山紀代美，藤原俊六郎，家畜ふん堆肥の重金属含有量の特性，日本土壌肥料学雑誌，73，403-409 (2002)．
- 3) 脇門英美，和合由員，永田茂穂，森田重則，柳川辰巳，松本順，鹿児島県において生産・流通されている家畜ふん堆肥の特性，鹿児島県農業試験場研究報告，27，17 - 27 (1999)．
- 4) 大津善雄，藤山正史，生部和宏，長崎県で生産される家畜ふん堆肥の化学性，長崎県農林技術センター研究報告，3，67 - 79 (2012)．
- 5) 高橋敦子，松田康子，駒場千佳子，奥嶋佐知子，吉田企世子，異なる土壌条件で栽培したコマツナのミネラル含量および硝酸態窒素含量，アミノ酸含量の調理操作による変動について，日本調理科学会誌，39，115 - 121 (2006)．
- 6) 江崎一子，森みどり，高舘麻巳子，松永薫，佐野雅俊，有機栽培レタスの食味及び内容成分に関する基礎研究，別府大学紀要，52，157 - 167 (2011)．
- 7) 玉置雅彦，吉松敬祐，堀野俊郎，水稻有機農法実施年数と米のアミノグラム特性値およびミネラル含量との関係，日本作物学会記事，64，677 - 681 (1995)．
- 8) 中川祥治，田村夕利子，緒方善丸，有機および慣行栽培米の品質特性の比較，日本作物学会記事，69，31 - 37 (2000)．
- 9) 田中啓文，高リン酸水耕液で生育した水稻幼植物の銅および亜鉛の過剰吸収，日本土壌肥料学雑誌，55，257-262 (1984)．

第5章 炊飯米の内部空洞の観察とその利用

第1節 米の二次機能

第1章から第4章までは玄米をミネラル栄養の面から調べてみた。栄養機能は、食品の一次機能ともいわれる。二次機能は嗜好機能とも呼ばれ、おいしさに関する特性のことである。三次機能は、生体調節機能ともいわれ、人間の健康を維持・増進する効果のことをいう。

これまで一次機能について考えてみたので、次は米の二次機能に関して考えてみたい。米のおいしさについては多くの論文が存在し、多くの議論がなされてきた。その中で米のおいしさにはテクスチャーが大きく影響していると報告されている¹⁾。そのため、米のテクスチャーを測定するために、アミログラフやテンシプレッサーなどの機器が利用されている。しかしながら、米の官能検査と完全に一致するような高い相関がある測定データは得られていない。その理由として考えられていることが、米は小麦のように製粉される農産物と異なり、均一性が少なく、測定値が大きくばらつくことが指摘されている。米粒は長軸、短軸が存在し、かつ胚芽も対称位置には存在していない。一粒を見ただけでも不均一さが垣間見える。

核磁気共鳴スペクトル装置（NMR）を使用したマイクロイメージングの観察により、Horigane らにより炊飯米内部にも空洞という不均一性が存在すると報告されている²⁾。その報告によると、炊飯米内部に空洞が存在し、その空洞の体積が品種によって異なることが明らかにされている³⁾。

第2節 炊飯米中の簡易空洞検出法の検討

Horigane らは高分解能の NMR マイクロイメージングを用いて、炊飯

米内部の空洞の生成機構から、アミロース アミロペクチン比が異なる品種間の空洞体積まで測定している。ただし、この方法は、高分解能の NMR が必要な測定であり、研究においては非常に優れた測定機ではあるものの、空洞測定により物性の 1 つの指標になったとしても、高価な機械だけに NMR だけに依存しては応用範囲が必ずしも広がらないという可能性があった。炊飯米内部の空洞と米のおいしさに関する研究が進展していくためには、米飯内部の空洞のより簡易な検出法が必要不可欠と考えられた。

内部構造を非破壊で観測する方法としては X 線が多方面で利用されている。食品分野に限っても、レタス⁴⁾やトマト⁵⁾の熟度の測定などに用いられたり、ジャガイモの空洞⁶⁾検出に使用されたりしてきた。また、X 線よりも容易に発生させられる可視光を用いて、内部構造を観察することも行われてきた。吸水させた精米に発生するひび⁷⁾やジャガイモの内部変色⁸⁾を観察した報告である。

NMR より簡易な測定である上記の 2 つの方法、すなわち X 線と可視光の透過像で炊飯米の空洞を検出できるか、検討を行った。

第 3 節 実験の部

コシヒカリとモチミノり玄米は茨城県で収穫したものを、実験まで 4 ~ 6 にて保管した。その後、玄米を、歩留まり 90%になるまで精米した。コシヒカリは 10g の精米に 15g の水道水を、モチミノりは 10g の精米に 12g の水道水を使用した。それらをアルミ製プリンカップに入れ、アルミホイルで上面を覆い、室温で 30 分間吸水させた。炊飯器は東芝製 RCK-5ET 3 合炊きを用いた。炊飯器の釜にプリンカップを入れ、更にプリンカップの外の釜には水蒸気発生用に脱イオン水 75mL を加えて炊飯した。炊飯器が炊飯から保温に移行した後、15 分間蒸らし、試

験に供した．このカップ炊飯法は岡留らの方法を参考にした⁹⁾．コシヒカリとモチミノリの混合炊飯の場合は，コシヒカリ 5g とモチミノリ 5g に水道水 13.5g にて炊飯した．

X 線の透過像は，堀場製作所（京都）製 XGT-2000V（15kV，1.0mA）にて内径 100 μ m の X 線を用いてスキャンし，炊飯米をマッピングした．NMR マイクロイメージングは，Bruker 社の DRX300WB を用いて測定した．可視光の透過像は，旭光学社製のコピースタンド 3 型を使用し，光源として 10W の蛍光灯（東芝製ネオライン白色）を 5 本使用した．光の均一化のために厚さ 3mm の白色半透明プラスチック板を通して，炊飯米を市販のカメラにて撮影した．プラスチック板の上での照度は 7.2×10^4 ルクスであった．撮影はニコン製 F-2 に接写用リングを間に挟んで，35mm レンズを用いて行った．フィルムは富士フィルム製のプロビア ASA100 を使用し，現像した写真と X 線透過像はセイコーエプソン社製イメージスキャナー GT-9500 にてデジタルデータに変換した．デジタル化した X 線透過像と可視光透過像は，アドビシステム社のフォトショップ 5.0 にてコントラストを強調した．

炊飯米のヨウ素染色に先立ち，炊飯米を 60 のお湯で洗浄し，水溶性デンプンを溶解除去した．洗浄した炊飯米を 2% のヨウ化カリウムと 0.2% のヨウ素の混合溶液で染色し，糯稈の判別を行った．ヨウ化カリウムとヨウ素は和光純薬製特級試薬を用いた．

第 4 節 炊飯米中の簡易空洞検出法の結果

同一の炊飯米を比較のための NMR マイクロイメージングと可視光透過像，X 線の透過像を図 5-1 に示す．右の X 線透過像において一番上の空洞が明確に写っていない．この炊飯米の空洞は可視光では良く写っていた．空洞の広がり方や位置により，マイクロイメージングで検出さ



図 5-1 . 炊飯米の NMR マイクロイメージングの透過像(左)と
可視光透過像(中央), X 線透過像(右)
矢印は空洞の位置を示す

れても X 線透過像では明確に認識できない場合もあった．それに対して，可視光透過像は何らかの影として識別できた．可視光透過法は簡便な検出法としての価値は十分にあると判断できた．

NMR マイクロイメージングの原理は水のプロトン原子核の磁気の検出に基づいている．核磁気共鳴スペクトルといわれる所以である．そのため，図 5-1 では，水分の多いところを黒く，水分の少ないところを白く表現している．

次に可視光透過像はデジタルデータそのままである．空洞部分が黒く影になっているのは，空洞表面で光が散乱されたためである．X 線透過像は，X 線の透過量が多いところは白く，透過量の少ないところは黒く表示してある．ちょうど可視光像とは逆の表示となっている．

X 線は元素の電子に吸収される性質を有している．すなわち，重い元素ほど電子を多く持っており，X 線の吸収率も高い．炊飯米中にはほとんど重元素がなく，X 線の吸収率が低いため，空洞部分と空洞がない部分との X 線の吸収率の差が小さく，空洞が鮮明に写らないと考えられる．検出できない空洞が無視し得ないほど多くあるため，空洞の検出という点において，X 線の透過像で炊飯米内部の空洞を検出することは不適切と判断した．

図 5-2 には別の炊飯米におけるマイクロイメージング透過と中心部のスライス，可視光透過，X 線透過での像を示した．図 5-2 ではマイクロイメージングの透過像では明確に空洞が検出できていない．しかし，スライス像では明確であった．可視光でも十分に認識できた．X 線の透過像ではほとんど認識できなかった．この図 5-2 ではマイクロイメージングの透過像は，可視光透過像よりも空洞検出が難しかったといえる．ただし，可視光透過像は炊飯米表面に大きな凹凸が存在していると，炊飯米内部の空洞をほとんど検出できなかった．表面の凹凸に可視光



図 5-2. 別の炊飯米の空洞検出像

左からイメージング透過像，イメージングスライス像，可視光透過
像，X線透過像

矢印は空洞の位置を示す

が散乱されて，表面の凹凸を空洞と錯覚する場合もあった．

炊飯米の表面に大きな凹凸が無い場合は，可視光透過像は全ての空洞を検出できた．それに対して，X線透過像においては，空洞の約半分程度しか検出できなかった．

検出では感度が高かった可視光透過法ではあるが，空洞の大きさ測定が可能であるか検討した．検討方法は，可視光透過像で検出した空洞の大きさとマイクロイメージングで測定した空洞の大きさの比較を行った．試料は，コシヒカリ 30 粒を使用した．それらの一例を図 5-3 に示す．図 5-3 のように，6 粒ずつマイクロイメージングの透過像と可視光透過像を撮影し，その空洞の大きさをノギスにて正確に計測した．可視光透過像は，拡大されて撮影されており，写真をそのまま測定するのではなく，炊飯米の長軸，短軸との比をマイクロイメージングで補正し，長さを求めた．

その対応関係を図 5-4 に示す．通常，コシヒカリは粒内に 2 個か 3 個の空洞を有する．しかし，図 5-2 の可視光透過像の写真のように空洞の終点が明確ではない場合がある．図 5-2 では左の端が炊飯米表面の凹凸のため，切れたように写っている．このような場合は，測定不能とし，図 6-4 のデータとして扱わなかった．コシヒカリ 30 粒の炊飯米の内，17 粒で 1 個，11 粒で 2 個，1 粒で 3 個，1 粒で 0 個の空洞がそれぞれ計測可能であった．合計 42 個の空洞の計測値を図 5-4 に表示した．

縦軸はイメージングの透過像で測定した空洞の長さで，横軸は可視光透過像で測定した空洞の長さである．同じ空洞を測定していても，可視光透過像では空洞が大きく観測されていた．相関係数を最小二乗法にて計算すると，相関係数(r)は 0.68 であった．計測できた空洞は，検出できた空洞の半分程度しかなかった．また，同一の空洞を測定しても，相関係数が低いことから，可視光透過像での空洞の測定は正確性の観

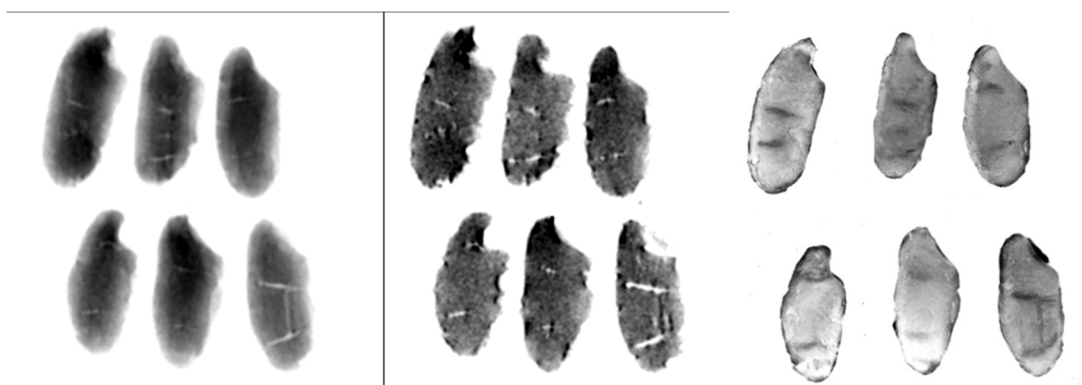


図 5-3 . マイクroiメージング透過像(左)とスライス画像(中央) , 可視光透過像(右)

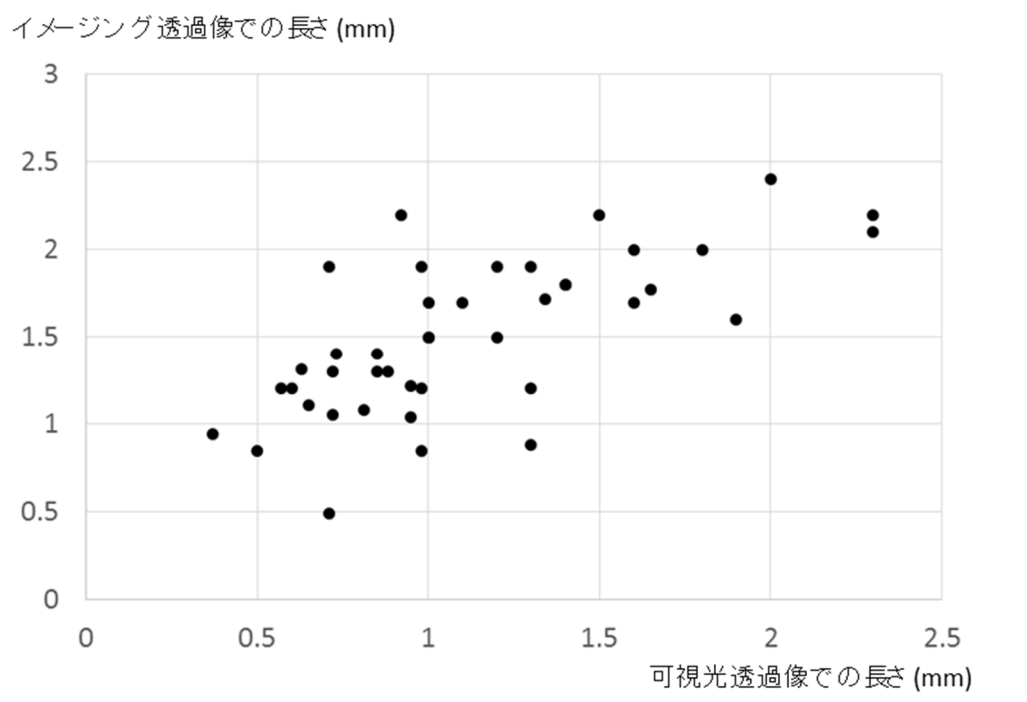


図 5-4 . イメージング透過像で測定した空洞長さ (mm) と可視光透過像で測定した空洞長さ (mm) の比較

点で問題があると判断した。今後、ノギスによる空洞の計測に替えて精密な画像解析を適用することにより、定量性を高めることができる可能性があるものと考えている。

炊飯米の空洞を検出するための NMR マイクロイメージングと可視光透過像、X 線透過像の 3 つの方法の特徴を表 5-1 にまとめた。

第 5 節 可視光透過像による空洞検出法の応用

第 4 節において可視光透過像にて炊飯米中の空洞を検出可能であることが明らかとなった¹⁰⁾。次の課題としては、その検出法が何に利用できるかである。

Horigane らは数品種の炊飯米を測定したところ、空洞の体積には品種間の差があった、と報告している³⁾。その中で特に餅米の空洞体積は小さかったとしている。そこで、餅米とコシヒカリの空洞を比較することにより、品種判別できないか検討した。

日本人は粘りの強い米を好む傾向がある。そのため、粘りの少ない低嗜好性米を、日本人の好む粘りの強い米に変える混米方法が発達してきた。その混米方法の中で、少量のもち米を添加して、全体の粘りを強化する方法がよく知られている。もし、粳米ともち米が可視光を透過するだけで判別できれば、もち米を混米して粘りを改善した米を検出することが容易に可能になる。未だ利用法が定かでない炊飯米の空洞の 1 つの利用例として意味があると考えられた。

もち米としてモチミノリを、粳米としてコシヒカリを使用した。コシヒカリは現在最も多く栽培され、かつコシヒカリを母本とする品種も多く栽培されていることから、粳米の代表として選択した。

表 5-1 . 空洞検出の三法の特徴

	マイクロイメージング	可視光透過像	X線透過像
装置価格	億円単位	10万円程度	1千万円程度から
操作	一定程度の訓練が必要	即観察可能	説明後, 即測定可能
1回の分析時間	30分程度	5分程度	40分程度
1回の測定可能粒数	10粒程度	8粒程度	32粒程度
検出感度	高い	高い	低い
空洞大きさの測定	高精度	難しい	不可能
3Dイメージ	可能	不可能	不可能

まず、モチミノリの炊飯米をよく観察したところ、モチミノリの空洞には短いタイプの空洞が多いことが多かった。図 5-5 に特徴的なコシヒカリとモチミノリの可視光透過像の写真を示す。図 5-5 の左のコシヒカリには 2 つの空洞が存在するが、中央のモチミノリには短い空洞が 2 個存在しているものの、右のモチミノリには空洞が検出されなかった。

モチミノリの空洞が短いことから、空洞の存在する位置の炊飯米の幅を分母とし、空洞の幅を分子とする「空洞比」というものを仮定した(図 5-6)。1 粒の中に複数の空洞が存在する場合は、より空洞比の大きい数字をもって、その粒の空洞比とする。図 5-6 では下の空洞より上の空洞のほうが大きいため、上の空洞が粒の代表となる。空洞の幅とは A の長さであり、空洞の存在する位置の炊飯米の幅とは B の長さである。なお、空洞が存在しない場合は、分子に当たる空洞幅が 0 であるので、空洞比も 0 となる。

モチミノリとコシヒカリのそれぞれ 200 粒分の空洞比を図 5-7 に示す。モチミノリはかなりの頻度で空洞が検出されなかった。それに対してコシヒカリは全ての粒で空洞が検出され、空洞比も大きかった。

第 4 節ではコシヒカリ炊飯米中の空洞が正確に測定できないとの理由で、半数程度を測定不能としてマイクロイメージングとの比較に用いなかった。それに対して、この第 5 節のコシヒカリとモチミノリの判別には使用が可能と考えられた。第 4 節では空間分解能が数十 μm のマイクロイメージングを対象とした比較であるのに対し、この第 5 節は、精度に劣る可視光透過像内での比較であり、また、空洞の長さそのものが問題ではなく、相対比での議論であるために、厳密な測定が不要であるということがその理由である。

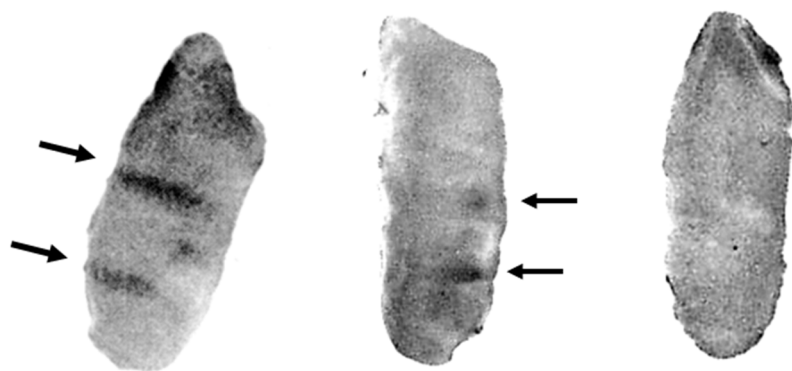


図 5-5 . 特徴的なコシヒカリ(左)とモチミノリ(中央, 右)の写真

矢印は空洞の位置を表す

図 5-7 で示したように，モチミノリの炊飯粒の半分程度には可視光透過像で空洞を検出できなかった．更に，モチミノリとコシヒカリの判別には空洞比が $2/3$ が適当であることが示された．

そこでモチミノリとコシヒカ리를混合炊飯し，空洞比 $2/3$ で炊飯粒を分けてモチミノリ コシヒカリの判別を行ってみることとした．混合炊飯は 10 回行い，1 回の炊飯で無作為に 20 粒を選び，判別を行った．その結果を表 5-2 に示した．

空洞率 $2/3$ を基準にモチミノリとコシヒカリの炊飯粒を判定したところ，正解率が約 90%であることがわかる．ヨウ素染色のように 100%とはいかないものの，劇物であるヨウ素を用いずに判別可能であることなどを考慮すると，かなり有効な判定法といえる．

ただし，現段階ではもち米と粳米の判別の可能性が示唆されているに過ぎない．まだ，モチミノリとコシヒカリの判別が高確率で可能であったということである¹¹⁾．もち米と粳米の判別が可能と判断するには，多数の品種の判別が可能であることを証明するだけのさらなる研究が必要である．

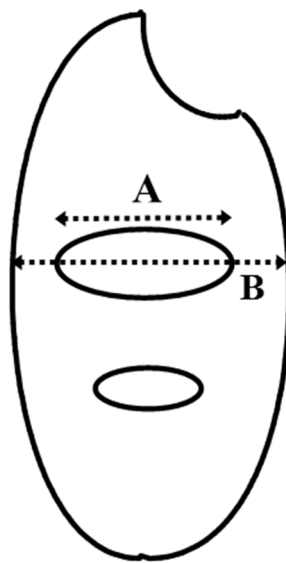


図 5-6 . 「空洞比」の説明図

$$\text{空洞比} = (\text{A の長さ}) / (\text{B の長さ})$$

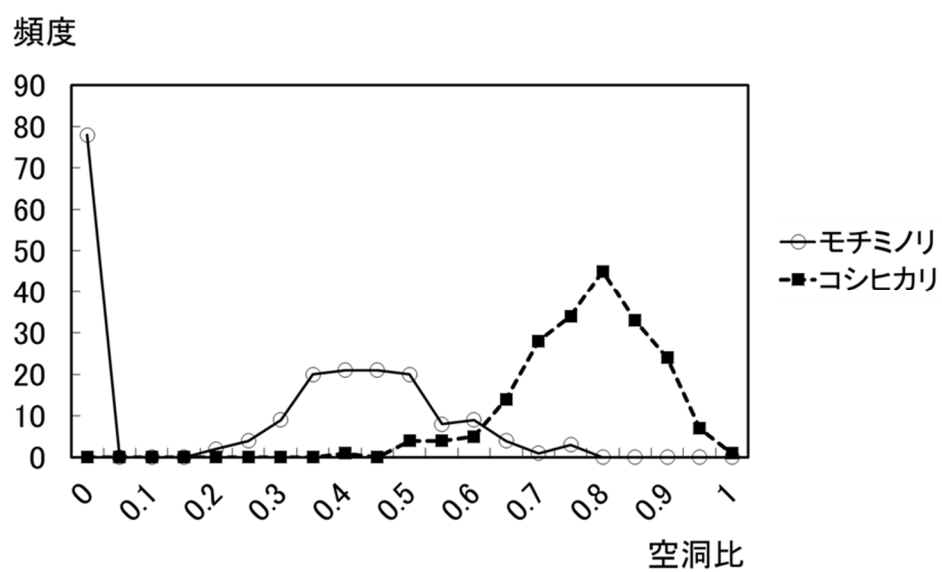


図 5-7 . モチミノリとコシヒカリ炊飯米中の空洞の空洞比

表 5-2 . 空洞比 2/3 を基準にしたモチミノリと

コシヒカリの判別とヨウ素染色による判定

	正解率 (%)		
空洞比2/3以下でモチミノリと判断	86.3	±	4.2
空洞比2/3以上でコシヒカリと判断	97.8	±	4.7

引用文献

- 1) Okabe, M., Texture measurement of cooked rice and its relationship to the eating quality, *Journal of Texture Studies*, **10**, 131-152 (1979).
- 2) Horigane, A.K., Toyoshima, H., Hemmi, H., Engelaar, W.M.H.G., Okubo, A., Nagata, T., Internal hollow in cooked rice grains (*Oryza sativa* cv. Koshihikari) observed by nuclear magnetic resonance micro imaging, *Journal of Food Science*, **64**, 1-5 (1999).
- 3) Horigane, A.K., Engelaar, W.M.H.G., Toyoshima, H., Ono, H., Okubo, A., Nagata, T., Differences in hollow volumes in cooked rice grains with various amylose contents as determined by NMR micro imaging, *Journal of Food Science*, **65**, 408-412 (2000).
- 4) Lenker, D.H., Adrian, P.A., Use of X-ray for selecting mature lettuce heads, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **84**, 131-152 (1971).
- 5) Brecht, J.K., Shewfelt, R.L., Garner, J.C., Tollner, E.W., Using X-ray-computed tomography to nondestructively determine maturity of green tomatoes, *Hort Science*, **26**, 45-47 (1991).
- 6) Finney, E.E., Norris, K.H., X-ray scans for detecting hollow heart in potatoes, *American Potato journal*, **55**, 95-105 (1978).
- 7) Desikachar, H.S.R., Subrahmanyam, V., The formation of cracks in rice during wetting and its effect on the cooking

- characteristics of the cereal, *Cereal Chemistry*, **38**, 356-364 (1961).
- 8) Birth, G.S., A nondestructive technique for detecting internal descolorations in potatoes, *American Potato Journal*, **37**, 53-60 (1960).
- 9) 岡留博司, 豊島英親, 大坪研一, 単一装置による米飯物性の多面的評価, 日本食品科学工学会誌, **43**, 1004-1011 (1996).
- 10) Suzuki, M., Horigane, A.K., Toyoshima, H., Yan, X., Okadome, H., Nagata, T., Detective of internal hollows in cooked rice using a light transmittance method, *Journal of Food Science*, **64**, 1027-1028 (1999).
- 11) Suzuki, M., Kimura, T., Yamagishi, K., Shinmoto, H., Discrimination of cooked Mochiminori and Koshihikari rice grains by observation of internal hollows using light transmittance photography, *Food Science Technology Research*, **8**, 8-9 (2002).

第6章 まとめ

日本人の栄養摂取状況はミネラルに問題が多い．その中でナトリウムは摂取が過剰であり，カリウム，カルシウム，マグネシウム，亜鉛は不足している．また，日本人の食事としての食物摂取量そのものが減少している可能性があり，摂取不足のミネラルに関して含量の高い食品が望まれている．

日本人は米を多く摂取しており，米に含まれるミネラル含量は特に重要と考えられた．その中でも近年，高ミネラルで健康に良いとされる色素米（紫黒米，赤米）のミネラル含量を中心に，米のミネラルを調べていくこととした．

稲において土中ミネラルと稲藁中のミネラル含量は相関が高いものの，稲藁と玄米・精米中のミネラル成分とは単純な対応関係はないとされている．その中で，子実体中のミネラル組成は転流の影響が大きいとしている．すなわち，玄米中のミネラル含量は，栽培地の土壌条件や気象条件の影響も受けるが，品種の特徴や登熟期の気象条件の影響が強いことを示している．

色素米は品種や産地，収穫年を明示せず販売されている例が多く，中には単に「古代米」称して販売されている例も見られた．そこで，農研機構育成品種，2002～2005年収穫の試験圃場産色素米をまとめて，同年同産地のコシヒカリと比較して，有意差検定を行った．その結果，カルシウム，カリウムはコシヒカリよりも有意に高含量であり，逆に亜鉛は有意に低含量であった．銅，鉄，マグネシウム，リンの含量はコシヒカリに対して有意差はなかった．

以上の結果は，栽培マニュアル通りに品種の品種育成地の試験圃場で栽培された農研機構産色素米に関してのみの結果であり，一般の消費者が入手できるものではない．市場に出回る色素米は，農研機構育

成品種であっても品種の育成地と異なる気象条件で栽培された色素米や、更には各県の農業試験場で育成された品種も多い。そこで、色素米のミネラルを論じるには、市場に出回る色素米を収集し、その色素米に関しても調査する必要があった。

そこで、2004 年 11 月～2005 年 12 月にかけて通信販売で試料米を収集した。収集した試料数は赤米 16 試料、紫黒米 38 試料であった。なお、対照として慣行栽培したコシヒカリ 43 試料も入手した。それらの分析結果も試験圃場産色素米と同様に色素米とコシヒカリのミネラル含量を比較した。その結果、市販色素米は試験圃場産と類似したミネラル含量を示すことと、市販赤米・紫黒米共に市販慣行栽培のコシヒカリと比較してカルシウム、カリウム含量が有意に高かったことから「色素米のカルシウム、カリウム含量はコシヒカリよりも高い」ということは更に確実性が高まったといえる。

更に米の産地判別の一助として、通常行われる中干しをしなかった場合、玄米中のミネラルに差が生じるかを調査した。しかしながら、ミネラル含量に有意差は生じなかった。また、豚ふん堆肥や鶏糞堆肥には亜鉛や銅が高いことが知られており、有機栽培米にその亜鉛や銅が高まっていないかを検証した。試料として 2004 年 11 月～2005 年 12 月にかけて通信販売で入手可能であった未認証を含む有機栽培米や無化学肥料栽培米をコシヒカリに限り、21 個収集した。分析の結果、慣行栽培のコシヒカリとの間にミネラル含量の有意差は観測されなかった。

米のおいしさはその物性が大きく影響していると考えられている。しかし、飯米は一粒一粒が大きく、形も球状から大きく異なるため不均一性が大きく、機械測定の数値と官能検査の指標が一致しにくい。さらに、飯米内部にも空洞が存在し、不均一性をあげていることが報

告された．しかし，その内部空洞は高価な核磁気共鳴スペクトル装置を使用したマイクロイメージングで検出できたに過ぎず，その応用には限界があった．

そこで，より簡便な装置で飯米の内部空洞を検出できないか検討した．その結果，可視光透過像によって内部空洞を高感度で検出できることを明らかにした．ただし，空洞の大きさの定量測定は困難であった．

次に，炊飯米の可視光透過像の利用について検討した．その結果，コシヒカリとモチミノリを粳米とモチ米の代表として観察したところ，約 90% の確率で判別できることを明らかにした．それにより，食味改善のために粳米に混入されたモチ米を，ヨウ素のような劇物を用いずに検出できる可能性を示すことができた．

謝辞

3年間の長きにわたりデータの取りまとめや論文執筆について親切丁寧にご指導，ご鞭撻を賜りました指導教官の大坪研一教授に心より感謝いたします．また，中間発表会などで貴重で重要なご意見を賜りました高田良三教授，三ツ井敏明教授にも大変お世話になり，感謝いたします．また，単位取得など学生生活の根本に関わるご助言など内々のご指導を賜りましたフェローの中村澄子特任教授にも感謝いたします．論文を審査いただきました，原崇准教授および中井博之准教授に感謝申し上げます。

貴重な色素米，コシヒカリの玄米試料を供給して頂きました農研機構の東北農業研究センターの水田作研究領域の皆様，作物研究所稲研究領域の皆様，九州沖縄農業研究センター水田作・園芸研究領域の皆様に御礼申し上げます．