

穀類（ブランド米）中の無機質含有量の比較

北川由美子・品川汐夫・一柳和正

1. 緒言

昭和60年前後にバイオテックブームが沸き起こり、各地域で積極的にバイオテック研究が進み、とくに約培養を中心とした稲の品種改良が行われた。その成果として良食味の品種米（以下ブランド米という）が育成され、全国に普及してきた。また、同時に米の市場開放、販売の自由化が加速され、これにより消費者、流通業界は良食味米指向に走り、独自の嗜好に合ったブランド米を食するようになった。

そこで、数多くのブランド米にも品種改良や栽培過程の相違で、その成分に変動が有り得ると考えられる。今回は、原子吸光度計で測定可能な米の微量成分である無機元素のカルシウム (Ca)、鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg)、亜鉛 (Zn)、銅 (Cu)、およびマンガン (Mn) について、その含有量を測定した。分析値を統計的に検討し、2、3の知見が得られたので、報告する。

2. 方法

2・1 試料

試料は市内の米穀販売店で初秋に販売されていた日本産水稲作のブランド米9種類の玄米・精白米と中国産の精白米1種類である。表1に試料として用いたブランド米とその特性を示す。

表1. 試料として用いたブランド米

ブランド名	育成年	育成地	組み合わせ	産地	等級	味	生産時期
ヤマホウシ	1965	東海近畿農試	若葉/農林48号	山口県	1等	2	1994
コシヒカリ	1956	福井農試	農林22号/農林1号	山口県	1等	1	1994
ヤマヒカリ	1977	福井	サトミノリ/コシヒカリ	山口県	1等	2	1994
日本晴	1963	愛知農試	ヤマビコ/幸風	山口県	1等	3	1994
ホウレイ	1981	愛知山間	トドロキワセ/アキツホ	山口県	—	4	1994
ハナエチゼン	1991	福井農試	越南122号/フクヒカリ	富山県	1等	1	1995
キヌヒカリ	1988	北陸農試	収2800/北陸100号/ナゴユタカ	熊本県	1等	1	1995
ひとめぼれ	1991	宮城古川	コシヒカリ/初屋	宮城県	1等	1	1994
あきたこまち	1984	秋田農試	コシヒカリ/奥羽292号	秋田県	1等	1	1994
もち米	—	—	—	山口県	—	—	1994
中国米	—	—	—	中国	—	5	—

味を5段階に分け、一般に米穀店で一番美味しいと言われているものを1としてランク分けされているもの。

2・2・1 方法

試料中の有機物を分解除去し、無機物だけにするのに湿式分解の硝酸・過塩素酸による方法¹⁾で行った。

各試料の1g強を精秤し、トールピーカー中に入れた。これに濃硝酸5mlを加え、時計皿で蓋をし、ホットプレート上で最初はおだやかに熱し、激しい反応が弱まったら加熱を強めて沸騰させた。硝酸が揮散して内容物がほとんど乾固するまで熱した。次いで、過塩素酸10mlを加えておだやかに熱し、固形物が完全に解けて液がほとんど無色になるまで加熱分解した。過塩素酸を除去するため、ほとんど乾固するまで加熱を続けた。残留物に塩酸2.5mlを加えて可溶物を完全に溶かし、25ml容メスフラスコに移し、水を加えて全量を25mlとした。これを試料溶液として用いた。

試料溶液中のカルシウム濃度の測定には、化学干渉を抑制するために、塩化ランタンを最終濃度0.1%になるように加えた。各無機元素の濃度測定には原子吸光光度計（日立Z-6100）を用いた。

試料中の無機元素濃度の測定値は日本食品成分表²⁾の記載に従ってmg/100gで表示した。そのために、カルシウムでは $\text{ppm} \times 50 \times 100 / S \times 10^{-3}$ 、カルシウム以外の金属では $\text{ppm} \times 25 \times 100 / S \times 10^{-3}$ （S：試料重量）を乗じて計算した。なお、試薬等は片山化学工業(株)の有害金属測定用の純粋試薬を用いた。

2・2・2 ブランド米中の無機元素分析値の有意差検定

各無機元素について、数回繰り返し測定した分析値の平均値が各ブランド米によって統計的に有意な差があるか否かを、1元配置の分散分析（F検定）と、2種ブランド米間の差の両側検定（t検定）により検討した。これらの検定は各ブランド米の等分散を前提としている。そこで、分散の相違の有無の検定を、 χ^2 乗検定と2種ブランド米間の分散比のF検定によって併せて行った。その際、各測定値の変動係数（ $| \text{測定値} - \text{平均値} | / \text{不偏分散}$ ）の平方根が1.9をこえる測定値は異常値として除外した。また図1～図6から、銅以外の成分については玄米と精白米で有意な差があるのは明らかである。そこで、検定はうるち米の玄米、精白米それぞれについて行った。

3. 結果と考察

3・1 カルシウム, Ca

各ブランド米の可食部100 g中に含まれるカルシウム含有量の測定結果を図1に示す。玄米では、ヤマホウシ、コシヒカリおよびホウレイが11 mg以上含まれており、これらには他のブランド米の8 mg程度に比べ、約1.3倍多く含まれていた。しかし、もち米は5 mg程度で最も少なかった。このように、ブランド米間で含有量に相違が認められるが、これらを平均すると9.4 mgとなり、この値は日本食品成分表³⁾の値の10 mgと類似している。

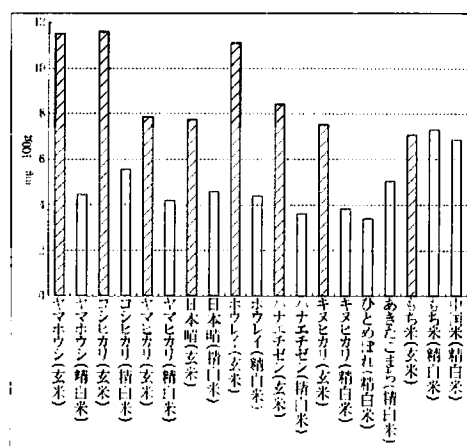


図1. 各ブランド米のカルシウム含有量.

玄米の χ^2 乗検定では、5%水準で分散に有意差が認められるが、2種ブランド米間の分散比のt検定結果では、コシヒカリと他のブランド米で相違が認められるだけである。したがって、コシヒカリを除く2種ブランド米間については平均値の差の検定は有効である。分散分析の結果では、平均値のブランド米による有意差は認められないが、2種ブランド米間では、もち米とヤマホウシの間で有意水準5%で有意差が認められた。

精白米では図1に示すように、うるち米で含有量の少ないひとめばれ3.5 mgから含有量の多いコシヒカリ5.7 mgまで僅かな相違が見られる。一方、もち米と中国米には約7 mg含有され、最も多い。また、これらの平均値は4.6 mgとなり、日本食品成分表³⁾の値の6 mgに近い値を示した。また、玄米を精白米に搗精したときの減少率は30~60%であり、減少率の高い品種はヤマホウシ(61.7%)と、ホウレイ(60.4%)で、減少率の低い品種は日本晴(40.3%)であった。このような減少率の相違は、カルシウムが米粒外層に存在するため、各ブランド米を搗精した時の歩留まり率の違いが一因となっているものと考えられる。このことは、久保²⁾が指摘しているように、無機成分は一般に糠層から精米外部層にかけて多く分布し、とくにカル

シウムは米粒外層ほど高濃度に存在するというものと一致する。

精白米の χ^2 乗検定では0.5%水準で分散に有意差が認められるが、2種ブランド米間の分散比の検定結果ではもち米と他のブランド米で相違が認められるだけである。したがって、もち米を除く2種ブランド米間については、平均値の差の検定は有効である。分散分析および2種ブランド米間の差の検定結果では、いずれの場合も有意な差は認められなかった。

3・2 鉄, Fe

図2に示すように、ブランド米中の鉄含有量の平均値は、玄米で1.68 mg、精白米で0.58 mgとかなり少なかった。玄米では、もち米を除き比較的高い値を示す日本晴やヤマヒカリで1.9 mg、低い値を示すキヌヒカリで1.26 mgであった。このように、ブランド米間でわずかな

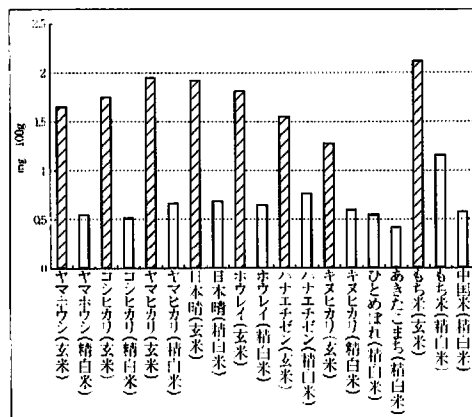


図2. 各ブランド米の鉄含有量.

量の相違が認められる。一方、精白米ではハナエチゼンで0.80 mg、あきたこまちで0.41 mgであった。ブランド米間の相違は玄米ほど著しくなかった。搗精により鉄は平均で65%減少した。その減少率はカルシウムのそれと類似している。米粒中の鉄もカルシウム同様、最外層よりやや入った糊粉層部に最高濃度部分が存在し、それから内側に向かって急速に減少する³⁾ということと一致する。これらの平均値(玄米1.67 mg、精白米0.58 mg)を日本食品成分表²⁾の値(玄米1.1 mg、精白米0.5 mg)と比較しても大きな相違はない。また、櫛淵⁴⁾は、鉄がよい酒を造るための阻害因子であり、米粒の外層に多く含まれているので十分な搗精によって除去することが望ましいと指摘している。

玄米の χ^2 乗検定では2.5%水準で分散に有意差が認められるが、2種ブランド米間の分散比の検定結果では、「ヤマヒカリと日本晴、ヤマホウシ」の間で相違が認められるだけであり、これらを除く2種ブランド米間の平均値の差の検定は有効である。しかしながら、いずれのブランド米についても有意差は認められない。

3・4 亜鉛, Zn

図4に示すように、各ブランド米の亜鉛含有量は、玄米で3 mg 前後、精白米で2 mg 強であった。玄米と精白米の含有量差は、カルシウム、鉄、マグネシウムと異なり少ない。このこ

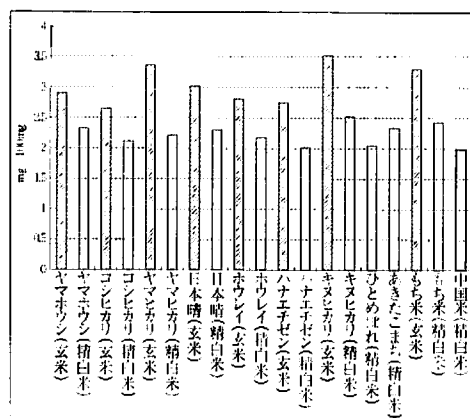


図4. 各ブランド米の亜鉛含有量.

とから米粒中の亜鉛の分布は糠部位に少なく、胚乳部位にほとんどが存在していると考えられる。このことは、亜鉛が米粒内の比較的内部に多く存在している³⁾という報告と一致する。ブランド米の平均値(玄米3.0 mg、精白米2.3 mg)は日本食品成分表²⁾の値(玄米1.8 mg、精白米1.5 mg)と比較すれば、玄米で87%、精白米で53%多い。

玄米の χ^2 乗検定及び分散比の検定の結果、いずれも分散に有意差は認められず、分散分析の結果では1%の水準で平均値に有意差が認められる。また、2種ブランド米間の差の検定では5%以下の水準で平均値に有意差が認められるのは表2の組み合わせである。

表2. 有意と認められる組み合わせ(亜鉛, 玄米)

ヤマヒカリ	—	日本晴, ヤマホウシ, コシヒカリ, ホウレイ, ハナエチゼン
キヌヒカリ	—	日本晴, ヤマホウシ, コシヒカリ, ホウレイ, ハナエチゼン
日本晴	—	ヤマヒカリ, コシヒカリ, キヌヒカリ
もち米	—	ヤマホウシ, コシヒカリ, ホウレイ, ハナエチゼン

平均値の差が5%以下

精白米では、 χ^2 乗検定では0.5%水準で分散に有意差が認められるが、各2種ブランド米間の分散比の検定で有意差が認められるのは、「ヤマホウシとコシヒカリ、ホウレイ」「あきたこまちとコシヒカリ、ホウレイ、日本晴」、「ハナエチゼンとコシヒカリ、ホウレイ」の組み合わせである。分散分析の結果は1%の水準で平均値に有意差が認められる。上の結果から分散分析は必ずしも有効ではないが、上のブランド米を除く2種ブランド米間で、表3の各組み合

表 3. 有意と認められる組み合わせ（亜鉛，精白米）

キヌヒカリ	— ヤマヒカリ，コシヒカリ，ひとめぼれ，あきたこまち，ハナエチゼン，中国米
もち米	— ヤマヒカリ，ひとめぼれ，ハナエチゼン，中国米
ヤマホウシ	— ハナエチゼン，ひとめぼれ，キヌヒカリ，中国米
あきたこまち	— ひとめぼれ，ハナエチゼン，中国米

平均値の差が5%以下

わせで平均値に水準5%以下の有意差が認められる。

3・5 銅，Cu

図5に示すように、玄米の銅含有量は他の元素に比べ特に微量で、0.4 mg以下であった。ブランド米間の含量比較でもかなりの差異が見られる。その中で0.3 mg以上の高い値を示すブランドはヤマホウシ、日本晴、およびキヌヒカリであり、コシヒカリでは0.16 mgで低い値を示した。

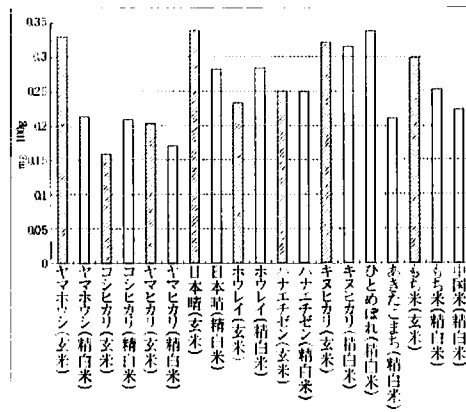


図 5. 各ブランド米の銅含有量。

精白米ではひとめぼれで0.34 mg、ヤマヒカリが最も少なく0.17 mgであった。また、すべての玄米と精白米の各平均値は0.28 mgと0.25 mgであった。これらの値を日本食品成分表³⁾の値(0.25 mgと0.22 mg)と比べても大きな差異はない。しかし、コシヒカリとホウレイはマグネシウムと同様、精白米に多く含まれ、また、ハナエチゼンときぬひかりでは玄米と精白米の含有量はほぼ等しい。これらの特異結果については、マグネシウムと同様に今後の検討課題である。

玄米の χ^2 乗検定および分散比の検定いずれも分散に有意差は認められず、分散分析では、5%水準で平均値に有意差が認められた。したがって、ブランド米の品種によって平均値に有意な差があると考えられる。2種ブランド米間の組み合わせで5%以下の水準で有意差が認め

られるのは、「コシヒカリと日本晴、ヤマホウシ、キヌヒカリ、もち米」と「ヤマヒカリと日本晴、ヤマホウシ」の組み合わせである。

また、精白米の χ^2 乗検定及び分散比の検定いずれも分散に有意差は認められなかった。分散分析でも有意差は認められないが、2種ブランド米間の差の検定では「ヤマヒカリとひとめぼれ」の間で5%水準の有意差が認められる。

3・6 マンガン, Mn

図6に示すように、各ブランド米の玄米に含まれるマンガンの含有量は2~4 mgであり、精白米にすると、その値は1 mg以下に減少し、その減少率は52~77%となった。これはカルシウムの減少率より高い。玄米の最高値のヤマホウシ3.82 mgと最低値のヤマヒカリ1.79 mgの差は2.03 mgである。しかし、精白米にすると、各ブランド米間の差は0.4 mgと小さくなった。このことから、胚乳部分に含まれるマンガン含有量のブランドによる差は小さいと考えられる。この結果は久保²⁾が米粒の外層ほど高濃度に存在しているという報告と一致する。日本

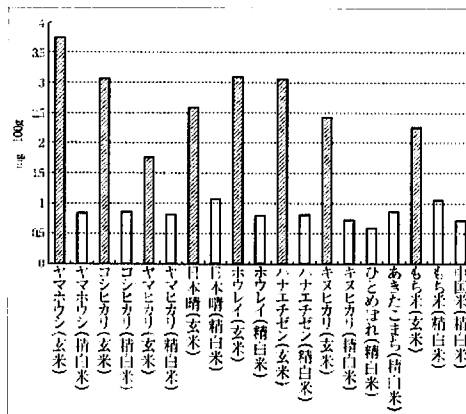


図6. 各ブランド米のマンガン含有量.

表4. 有意と認められる組み合わせ (マンガン, 玄米)

ヤマホウシ	—	日本晴, ヤマヒカリ, コシヒカリ, ハナエチゼン
コシヒカリ	—	日本晴, ヤマホウシ, ハナエチゼン
ホウレイ	—	ヤマヒカリ, キヌヒカリ
ハナエチゼン	—	日本晴, ヤマヒカリ, ヤマホウシ, キヌヒカリ
日本晴	—	ヤマヒカリ, ヤマホウシ, コシヒカリ, ハナエチゼン
キヌヒカリ	—	ヤマヒカリ, ホウレイ
もち米	—	ヤマヒカリ, ホウレイ
ヤマヒカリ	—	日本晴, ホウレイ, ハナエチゼン, キヌヒカリ, もち米

平均値の差が5%以下

食品成分表²⁾および日本食品無機質成分表³⁾には、ともにマンガン測定値の記載はない。

玄米の χ^2 乗検定および分散分析いずれも0.5%水準で分散に有意差が認められた。したがって、分散分析は有効とはいえないが、2種ブランド米間の分散比が有意とはいえないブランド米間で平均値の差が5%以下の水準で有意と認められるブランド米の組み合わせは多く、それを表4に示す。これらの結果から、玄米のマンガン含有量には、各ブランド米によってかなり相違があると考えられる。

精白米の χ^2 乗検定では5%水準で分散に有意差が認められるが、2種ブランド米間の分散比の検定結果では、「ヤマホウシとハナエチゼン、キヌヒカリ」の間で相違が認められただけである。したがって、これらを除く2種ブランド米間については、平均値の差の検定は有効である。しかし、分散分析および2種ブランド米間の差の検定いずれも有意な差は認められず、精白米のマンガン含有量についてはブランド米による差があるとはいえない。

3・7 ブランド米中の無機元素含有量

図7に各ブランド米に含有される6元素の積算含有量を示した。玄米では20~27 mgの範囲にあり、そのうち、高い値を示すブランド米は、ヤマホウシ、コシヒカリおよびホウレイであった。これら3種のブランド米を搗精して精白米にすると、その減少率は、他のブランド米の約22%に比べて高く、約30%であった。これらの減少率の違いは搗精による歩留まり率の相違とブランド米固有の含有量分布にあると考えられる。

精白米の含有量を比較すると、日本産のブランド米ではいずれも17 mg前後で大差ない。

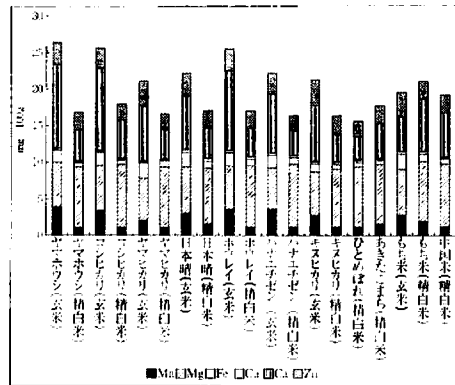


図7. 各ブランド米の積算無機質含有量.

3・8 無機元素含有量の主成分分析

3・8・1 相関行列の固有値分解

それぞれ4～6回測定して得られた各無機元素含有量の値からブランド米別の無機元素含量相互の相関係数を計算し、主成分分析を行った。相関行列の固有値は大きい順に4.12、1.12、0.46で、その寄与率は第Ⅰ成分が69%、第Ⅱ成分が19%であった。また、累積寄与率は第Ⅱ成分までで87.9%と大きい値を示した。すなわち、各ブランド米による無機元素含有量の相違は、ほぼ2つの因子によって説明される。

3・8・2 無機質成分の因子空間への配置

各無機質項目を因子空間に配置した結果を図8に示す。この図によると、亜鉛、鉄、マンガン、カルシウムでは比較的大きな正の相関があり、マグネシウムではこれらとは逆に負の相関

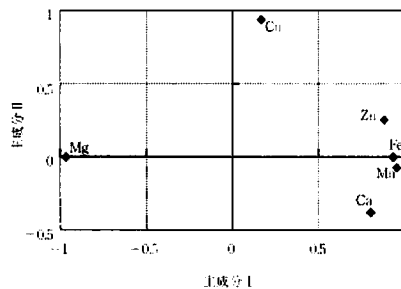


図8. 無機質成分の因子負荷。

があった。主成分Ⅰは、これら元素の含有量の変動に大きく寄与する成分である。一方、銅はこれらの成分とは独立な変動をしている。したがって、米に含まれる無機元素の含有量を決定する因子として、銅の含量に大きく寄与する主成分Ⅱの存在が考えられる。また、この成分はカルシウムの含有量とは弱い負の相関がある。

ブランド米に含まれる無機元素の含有量の相違は、この2つの成分によってほぼ決定されているといえる。

3・8・3 各ブランド米の主成分軸への配置

各ブランド米の主成分Ⅰ、Ⅱの標準得点(平均0、標準偏差1に基準化した値)を図9に示す。これによると、主成分Ⅰによって玄米と精白米のグループが大きく分けられ、主成分Ⅱによってそれぞれのグループがさらに幾つかのグループに分けられる。この図と図8から、玄米には亜鉛、鉄、マンガン、カルシウムが多く含まれ、マグネシウムが少ない。逆に、精白米に

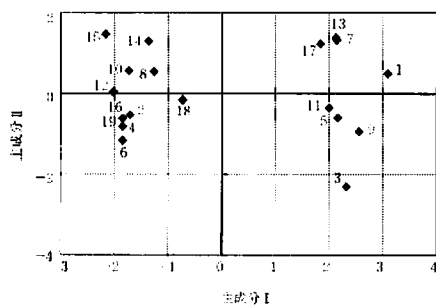


図9. 各ブランド米の標準得点.

- | | | | |
|---------------|---------------|-----------------|-----------------|
| 1. ヤマホウシ(玄米) | 6. ヤマヒカリ(精白米) | 11. ハナエチゼン(玄米) | 16. あきたこまち(精白米) |
| 2. ヤマホウシ(精白米) | 7. 日本晴(玄米) | 12. ハナエチゼン(精白米) | 17. もち米(玄米) |
| 3. コシヒカリ(玄米) | 8. 日本晴(精白米) | 13. キヌヒカリ(玄米) | 18. もち米(精白米) |
| 4. コシヒカリ(精白米) | 9. ホウレイ(玄米) | 14. キヌヒカリ(精白米) | 19. 中国米(精白米) |
| 5. ヤマヒカリ(玄米) | 10. ホウレイ(精白米) | 15. ひとめぼれ(精白米) | |

はマグネシウムが多く含まれ、亜鉛、鉄、マンガン、カルシウムが少ないことが分かる。

玄米のグループについてみると、日本晴、キヌヒカリ、もち米、ヤマホウシのグループ、ハナエチゼン、ヤマヒカリ、ホウレイの2グループが認められ、前者の方が銅を多く含み、カルシウムは比較的少ないことを示している。コシヒカリはやや特異な位置にあり、銅が少なく、カルシウムが多いことを示している。

精白米のグループについては、ひとめぼれ、キヌヒカリのグループ、ホウレイ、日本晴、ハナエチゼンのグループ、ヤマホウシ、あきたこまち、中国米、ヤマヒカリ、コシヒカリのグループの3グループが認められ、グループの順に銅を多く含み、カルシウムが少ないことを示している。もち米がやや特異な位置にあり、どの成分も平均値に近いといえる。

4. 要 約

初秋に市内で購入したブランド米（うるち米）の玄米と精白米の9種類、もち米と中国米について、それらに含まれる無機元素のうち、カルシウム（Ca）、鉄（Fe）、マグネシウム（Mg）、亜鉛（Zn）、銅（Cu）、マンガン（Mn）の含有量を原子吸光法で測定し、次の結果を得た。各元素の含有量は可食部100g当たりのmgで表示した。

1. 玄米にはカルシウムが最も多く含まれるが、その含有量は品種によって異なり、分散分析で有意な差が認められた。含有量の多いブランド米はヤマホウシ、コシヒカリ、ホウレイで約11mg、他の品種は8mg程度であった。

また、精白米に搗精すると、カルシウム含有量は30～60%減少した。したがって、米粒中のカルシウムは外層に多く存在することが判明した。

2. ブランド米の鉄含有量の平均値は、玄米で1.68 mg、精白米で0.58 mgであった。搗精による減少率は平均で62.7%であった。米粒中における分布はカルシウム同様外層に多く存在することが判明した。
3. マグネシウムの含有量の平均値は、玄米で6 mg 前後であるのに対して、精白米では、約35%アップの10 mg 前後であった。この値は日本食品成分表値と大きく異なっている。
4. 亜鉛は、各ブランド米の玄米、精白米に若干の相違はあるが、その平均値は日本食品成分表値より玄米で87%、精白米で53%多く含まれていた。また、搗精による平均減少率は23%で、他の元素に比べて最も少なかった。
5. 銅は測定した元素の中で、含有量が最も少なく、玄米で0.4 mg 以下であった。また、各ブランド米で含有量に若干の相違があった。
6. マンガンの含有量は、玄米では亜鉛と同じ程度の3 mg 前後であったが、精白米では約1 mg まで減少し、その減少率は52~77%であった。
7. 統計的検定を行った結果、無機元素含有量には、玄米と精白米で大きな差が認められるが、幾つかの元素については、ブランド米によっても有意な差が認められた。特に顕著な差が認められる元素は、玄米ではマンガン、亜鉛、銅、精白米では鉄、亜鉛であった。玄米でブランドによる差は顕著であった。
8. 主成分分析の結果、米の無機元素含有量の決定因子は当然のことながら糠部の有無が第一であり、その寄与率は69%であった。

第二の因子として胚芽部の有無とは関係ない因子が考えられ、その寄与率は約19%であった。第二の因子は銅含有量と関係しているが、それが何であるかについては明らかでない。

本研究に当たり、試料としてのブランド米を提供して戴いた下関市幡生本町山根米穀店、原子吸光光度計による測定にご協力を戴いた山口大学医学部小林春男博士に深謝致します。

文 献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法・注解、金原出版、東京、1990、p.268.
- 2) 科学技術庁資源調査会編：四訂日本食品標準成分表、女子栄養大学出版部発行、東京、1995、p.54.
- 3) 久保彰治：日本農芸化学会誌、34、689(1960)
- 4) 榊淵欽也監修：美味しい米第1巻、世界の米と日本の米、財団法人農林水産技術情報協会、東京、1996、p.195.
- 5) 江指隆年：臨床栄養、81、288~293(1992)
- 6) 科学技術庁資源調査会編：日本食品無機質成分表—四訂日本食品標準成分表のフォローアップに関する調査報告Ⅲ、大蔵省印刷局、東京、1991、p.22.