

ノート

コメとマコモの鑑別法について

田 邊 理 子*, 桜 井 輝 孝*, 九 山 清 吾*, 関 川 義 明**, 氏 原 覚**

Discrimination between Rice and Wild - rice

Michiko TANABE*, Terutaka SAKURAI*, Seigo MARUYAMA*,

Yosiaki SEKIKAWA**, Satoru UJIHARA**

*Yokohama Customs Laboratory

1 - 1, Kaigan - dori, Naka - ku, Yokohama - shi, Kanagawa - ken, 231 Japan

**Central Customs Laboratory

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

Various "Rice" (*Oriza sativa* L.) and "Wild - rice" (*Zizania*) oils and proteins have been analysed by GLC and SDS - gel electrophoresis.

It was a difference in the composition of fatty acids of them, that is, C18 : 3 fatty acid was higher contained in "Wild - rice".

And it was clear differences in protein composition of them.

Therefore, "Rice" and "Wild - rice" have distinguished in the composition of fatty acids or proteins.

1. 結 言

昨年(1994年), ウルグアイ・ラウンド交渉の合意により, 農産品の輸入数量制限等の国境措置は関税化されることとなったが, コメについては最小限の輸入機会(ミニマム・アクセス)の義務を負うことにより関税化を逃れる特例措置を認められ, 少なくとも6年間は輸入制限品目として残ることとなっている。

コメはイネ科(学名: Gramineae 全世界に約600属9500種)イネ属(学名: *Oryza*)に属し約25種からなると考えられている¹⁾。元来熱帯植物であるが, 現在では温帯からその北部にいたるまで広く栽培されている。食用にされるコメには大別して, 日本型(Japonica type)とインド型(Indica type)があり, 世界の全人口の約半数が主食としている。コメの品種には, 我々が日常食している品種の他に, 変わったものとして, 祝いの時に食された「赤米(赤飯として)」や特殊な料理に使用された「黒米」等の色付きの熱帯性品種も知られている。

この黒米と外観形状が似たものにマコモがある。

マコモはコメと同じイネ科に分類されているが, 属が異なりマコモ属(学名: *Zizania*)に属する。マコモは従来より自由

化品目であり, たんぱく質, ビタミン, ミネラル等が多いこと^{2) 3)}から健康食品等として輸入されている。世界に4種類のみであり, 東南アジアに1種類と北アメリカに3種類が自生している。マコモは別名 Wild - rice と呼ばれており, 食用としての歴史は古く, 主としてアメリカインディアンの採取食料として利用されてきた。独特の風味があり, 現在でも, カナダやアメリカでは, 感謝祭やクリスマスの時に七面鳥のローストやキャセロール料理に使われているが, 栽培が困難なため高価で取引されている。

コメとマコモはともにイネ科に属し, 特に黒米は外観形状がマコモに似ていることから, 黒米をマコモと称して輸入される可能性もある。このことを重視して, 我々はコメとマコモのたんぱく質の電気泳動, あるいは, 脂肪酸組成等を分析することにより, コメ(黒米)とマコモの鑑別ができるかどうかを検討した。

*横浜税関業務部分析部門 〒231 横浜市中区海岸通1-1

**大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

2. 実 験

2.1 試 料

国産玄米(94年度うるち米), オーストラリア産玄米(94年度うるち米), タイ産うるち米, タイ産もち米, 黒米A(中国産貢珍米), 黒米B(中国産貢珍米), 黒米C(中国産貢珍米), 赤米(国産), 香米(中国産), マコモ1(中国産), マコモ2(中国産), マコモ3(カナダ産)。試料はミキサーで粉碎し粉末試料とした。

2.2 装 置

MRK自動式窒素/たんぱく質定量装置(三田村理研工業)
ケルダール窒素迅速分解装置(三田村理研工業)
電気泳動装置(アトー株式会社)(ファルマシア)
アミノ酸自動分析計(JLC-300日本電子)
ガスクロマトグラフ GC-15A(島津製作所)
ガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所)

2.3 実験方法

(1) カタラーゼ活性

3%過酸化水素水を加えた。

(2) 糖の定性

試料2gを80%メタノール溶液で抽出し, ろ過後濃縮したものを用い, 薄層クロマトグラフィーを行った。

薄層板: silica gel 60 F 254 (Merck Art No.5715)

展開液: クロロホルム: メタノール: 水(30:20:4)

発色剤: ジフェニルアミン: アニリン: 80%リン酸: メタノール(2g:2ml:15ml:100ml)

(3) 水分の定量

105℃, 常圧, 5時間乾燥を行った。

(4) 灰分の定量

550℃で灼熱灰化した。

(5) 粗脂肪の定量と脂肪酸組成

抽出溶媒はジエチルエーテルを使用し, ソックスレー抽出法によった。

ソックスレー抽出物を三フッ化ホウ素-メタノール法⁴⁾によりメチルエステル化し, GC及びGC/MS⁵⁾に注入した。

カラム: DB-5 (30m * I.D. 0.25mm * 0.25 µm)

カラム温度: 210℃ (一定)

注入口温度: 230℃ (一定)

キャリアガス: He

検出器: FID及び質量分析計

(6) 粗たんぱくの定量とアミノ酸組成

試料1gを250℃で約30分, 450℃で約90分分解し, ケルダール自動窒素定量装置で測定した。

試料を20%塩酸で110℃約24時間分解後, アミノ酸自動分析計で測定した。

(7) たんぱく質の電気泳動

試料調製液及びゲルの作成は矢ヶ崎らの方法⁷⁾に従い, 電気

泳動(SDS-PAGE)を行った。

ゲル組成: 12.5% - SDS ポリアクリルアミドゲル(厚さ1mm)

電解質組成: トリスヒドロキシメチルアミノメタン3g, グリシン14.4gに10%SDS溶液を10ml加え蒸留水で1lとした。

電解電流値: 30mA const.

試料注入量: 15 µl

3. 結果及び考察

3.1 外観形状及び一般組成分析

試料の一部をPhoto. 1に示す。香米, 赤米は外皮が褐色, 黒米, マコモは黒色であった。外皮を除去すると, 香米, 赤米及び黒米は白色であった。しかし, マコモは粒の内部まで黒色であった。又, 黒米とマコモはいずれも外皮が黒色でよく似ているものの, 粒の縦と横の比(Table 1)はコメが1.7~4.0であるのに対してマコモは4.5~7.5と長細いのも特徴である。

試料をミキサーで粉碎したものは, Photo. 2で示す通り, コメとマコモでは色調が異なった。

また, 粉状試料の80%メタノール溶液抽出物(Photo. 3)の抽出液の色は, 黒米が紫色, マコモはうす緑色であった。この溶液を糖の条件でTLCを行った結果(Fig. 1), ショ糖, 果糖及びブドウ糖に相当するスポットをいずれの試料も検出し, 顕著な差は見られなかった。

カタラーゼ活性(Table 1)は, マコモのみ活性が見られなかった。これはマコモが収穫後熱風乾燥される²⁾ためと推測される。

粗たんぱく質(Table 1)は, 玄米(国産)が6.9%とやや少なめであったが, 赤米, 香米及び黒米(8.9~11.1%)はマコモ(11.3%)とほとんど差が認められなかった。

粗脂肪(Table 1)は, コメが1.9~4.0%含有していたのに対して, マコモは0.9%と低かった。

アミノ酸組成(Table 2)については, 顕著な差が見られなかった。

水分及び灰分(Table 1)についても, ほとんど差が認められなかった, なお, 炭水化物はバランスによる。

3.2 GC及びGC/MSによる脂肪酸組成の同定

脂肪酸メチルエステル化物を, ガスクロマトグラフにより分離, 定量し, ガスクロマトグラフ・質量分析計によって, 成分を同定した。コメ(Fig. 2, 4及びTable 3)もマコモ(Fig. 3, 4及びTable 3)も主としてC16:0, C18:1及びC18:2のピークを検出した。C16:0とC18:1の比は玄米(国産), 香米及び黒米では1:2, 赤米では1:1, マコモは2:1で, コメとマコモの違いの決め手になるまでのデータは得られなかった。しかし, C18:3ではそれぞれのコメが1%以下であるのに対し, マコモは4.2%と差が認められた。



Photo.1 photograph of rice and wild - rice

Table 1 composition of rice and wild - rice

| | unpolished rice (japan) | aka-mai 赤米 | kou-mai 香米 | kuro-mai 黒米 ¹⁾ | wild-rice マコモ ¹⁾ |
|-------------------------|----------------------------|---------------|---------------|------------------------------|--------------------------------|
| (wide) mm | 2.5—3.0 | 2.0—3.0 | 3.0—3.2 | 2.0—3.0 | 1.0— 2.0 |
| (length) mm | 5.0—6.5 | 5.0—5.5 | 8.5—9.0 | 5.5—7.0 | 6.0—12.5 |
| (length) / (wide) | 1.7—2.6 | 1.7—1.8 | 3.2—3.4 | 2.2—4.0 | 4.5— 7.5 |
| solbility (water) | — | orange | orange | purple | light green |
| solbility (80%methanol) | — | orange | orange | purple | light green |
| catalase activity | + | + | + | + | — |
| proteins (%) | 6.9 | 11.1 | 9.7 | 8.9 | 11.3 |
| fat (%) | 2.6 | 1.9 | 2.5 | 4.0 | 0.9 |
| moisture (%) | 13.3 | 14.9 | 12.3 | 12.1 | 10.2 |
| ash (%) | 1.2 | 1.2 | 1.4 | 1.3 | 1.4 |
| carbohydrate % | 76.0 | 70.9 | 74.1 | 73.7 | 76.2 |

1) Same species take an avarage.



Photo. 2 powder of colored rice and wild-rice



Photo. 3 extract solutions by 80% methanol

1. unpolished rice (japan)
2. aka-mai
3. kou-mai
4. kuromaiA
5. kuromaiB
6. kuromaiC
7. wild-rice 1
8. wild-rice 2
9. wild-rice 3

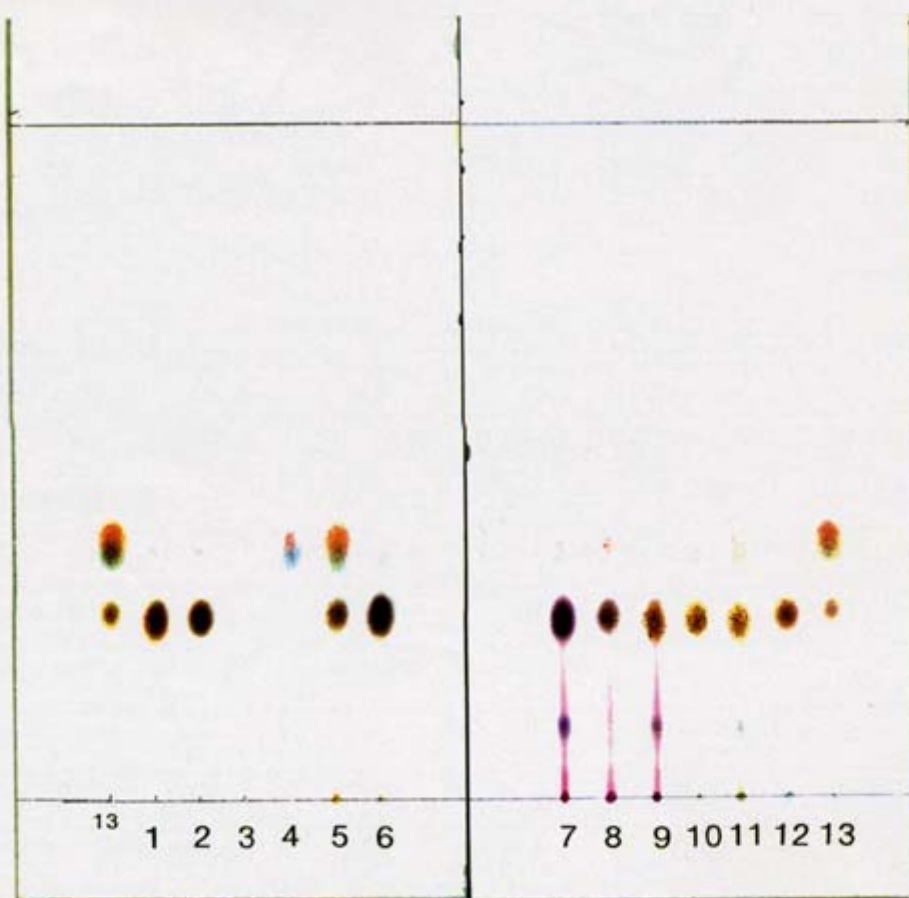


Fig. 1 TLC of sugar in rice and wild-rice

1. unpolished rice (japan), 2. unpolished rice (australia),
3. Thai rice (uruchi), 4. Thai rice (mochi), 5. aka-mai, 6. koumai,
7. kuromai A, 8. kuromai B, 9. kuromai C, 10. wild-rice 1,
11. wild-rice 2, 12. wild-rice 3,
13. STD (glucose, fructose and sucrose)

Table 2 total amino acid compositions of rice and wild - rice

| Amino acid | rice | | | | Wild-rice |
|------------|-----------------|---------|---------|------------------------|-------------------------|
| | unpolished rice | aka-mai | kou-mai | kuro-mai ¹⁾ | wild-rice ¹⁾ |
| ASP | 10.8 | 10.8 | 10.4 | 10.3 | 11.0 |
| THR | 3.8 | 3.8 | 3.7 | 3.9 | 3.7 |
| SER | 6.0 | 6.1 | 5.9 | 5.8 | 6.4 |
| GLU | 16.0 | 17.6 | 17.6 | 17.4 | 17.7 |
| GLY | 3.8 | 3.8 | 3.8 | 4.1 | 4.4 |
| ALA | 8.6 | 6.4 | 8.7 | 8.4 | 8.3 |
| VAL | 5.1 | 4.7 | 4.7 | 4.8 | 4.7 |
| MET | 2.1 | 2.2 | 2.7 | 2.3 | 3.0 |
| ILEU | 3.0 | 3.2 | 2.9 | 2.9 | 3.2 |
| LEU | 7.9 | 8.7 | 8.3 | 7.9 | 7.0 |
| TYR | 4.9 | 5.3 | 5.0 | 4.8 | 4.2 |
| PHE | 5.0 | 5.8 | 5.2 | 5.1 | 5.0 |
| HIS | 3.0 | 2.9 | 3.0 | 3.2 | 3.6 |
| LYS | 3.6 | 3.1 | 3.0 | 3.7 | 4.0 |
| ARG | 10.4 | 9.6 | 9.2 | 9.2 | 8.8 |
| PRO | 4.5 | 6.0 | 5.8 | 5.9 | 4.8 |

1) Same species take an avarage.

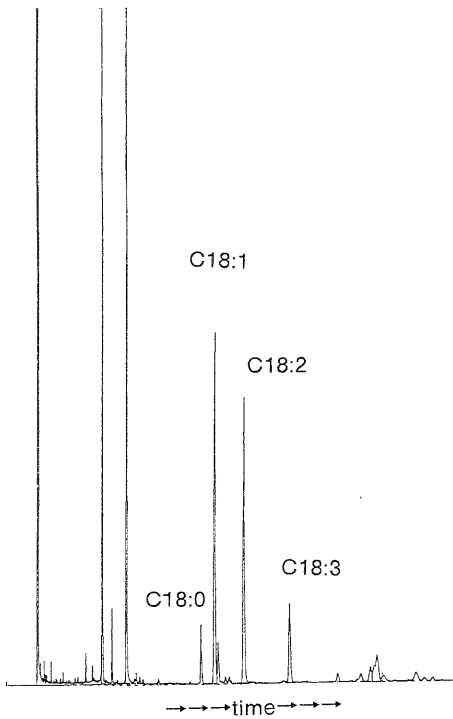


Fig.3 Gas chromatogram of methyl esters of fatty acid (wild - rice 1)

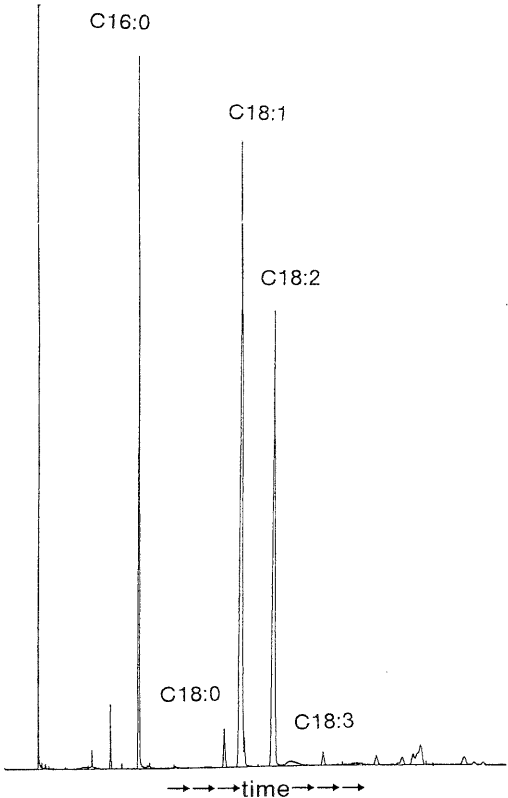


Fig.2 Gas chromatogram of methyl esters of fatty acid (kuro - mai A)

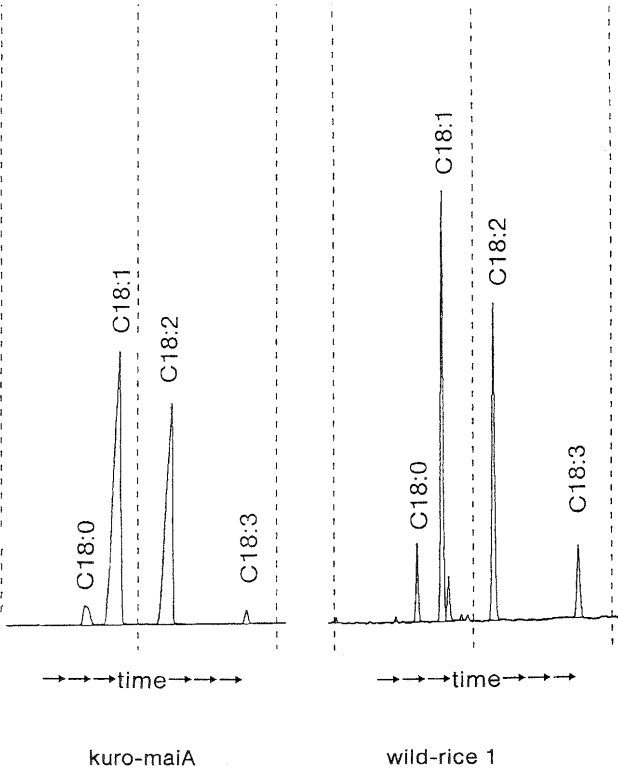


Fig. 4 Gas chromatogram pattan of C18:0 ~ C18:3

Table3 acid compositions of rice fats and wild - rice fats

| FATTY ACID | RICE | | | | WILD-RICE |
|------------|-------------------------------|---------|---------|------------------------|-------------------------|
| | UNPOLISHED RICE ¹⁾ | aka-mai | kou-mai | kuro-mai ¹⁾ | WILD-RICE ¹⁾ |
| C16:0 | 19.4 | 28.4 | 16.9 | 18.8 | 31.3 |
| C18:0 | 1.8 | 2.7 | 1.8 | 2.2 | 2.9 |
| C18:1 | 42.2 | 29.4 | 44.1 | 35.1 | 16.4 |
| C18:2 | 27.8 | 19.9 | 35.5 | 25.1 | 13.8 |
| C18:3 | 0.7 | 0.5 | 0.9 | 0.7 | 4.2 |

1) Same species take an average.

3.3 たんぱく質の電気泳動 (SDS - PAGE)

たんぱく質の電気泳動パターン (Photo.4, 5) によれば, コメは品種に関わらずほぼ同様の泳動パターンを示したが, マコモはコメとは異なった泳動パターン (Photo. 5 矢印部) を示した。

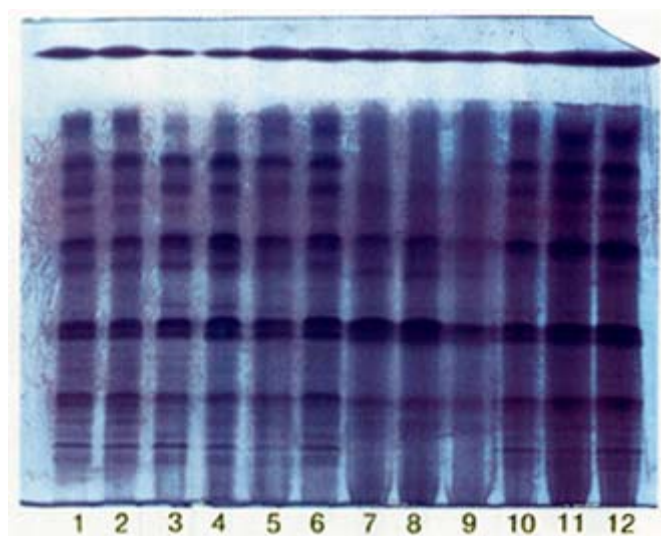


Photo.4 SDS - PAGE of rice and wild - rice proteins 1

1. unpolished rice (japan), 2. unpolished rice (australia), 3. Thai rice (uruchi), 4. The rice (mochi), 5. aka - mai, 6. kou - mai, 7. wild - rice 1, 8. wild - rice2, 9. wild - rice3, 10. kuro - mai, kuro - mai A, 11. kuro - mai B, 12. kuro - mai C

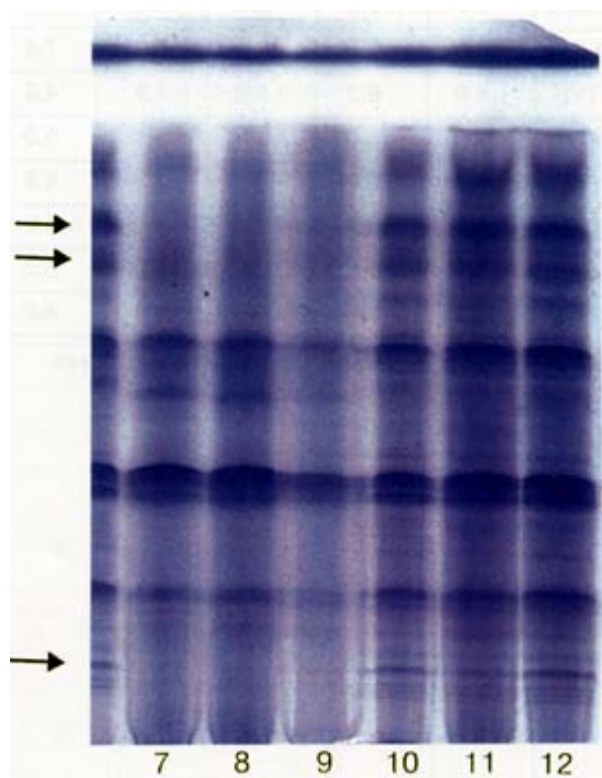


Photo.5 SDS - PAGE of rice and wild - rice proteins 2

7. wild - rice 1, 8. wild - rice 2, 9. wild - rice 3

10. kuro - mai A, 11. kuro - mai b, 12. Kuro - mai C

4. 要 約

コメとマコモのたんぱく質の電気泳動, あるいは脂肪酸組成等を分析することにより, コメ (黒米) とマコモの鑑別法を検討した。その結果, コメ (黒米等) とマコモの脂肪酸をメチルエステル化して, GC で分離, 同定すると, マコモは C18:3 の含有量が, コメに比較して多いことがわかった。

また, たんぱく質の電気泳動パターンは, コメとマコモでは異なった。

以上のことから, コメ (黒米等) とマコモは, 脂肪酸組成,

たんぱく質の電気泳動等で鑑別が可能であることがわかった。

コメとマコモは、生育条件等が似ていることから、一代雑種ができる可能性も無いとは言えない。もし、このような雑種が出来たとき、脂肪酸組成及びたんぱく質の電気泳動等で鑑別できるかどうかは今後の研究課題である。

5. 謝 辞

本実験にあたり、マコモの試料とともに、多くの知見、参考試料を示唆してくださいました、農林水産省、食品総合研究所、穀類特性研究室室長、大坪 研一様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 小山鉄夫：マコモ．朝日百科，世界の植物92．朝日新聞社（1977）
- 2) 岩崎哲也：ワイルド・ライス - この古くて新しいグルメ食品 - ，12. 114. 精米工業（1989）
- 3) 村上 高：ワイルドライスの植物学的位置と食品価値，1353．12．63．農業および園芸（1988）
- 4) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法（2．4．20．2 - 77）
- 5) J. C. LUGAY：Fatty acid composition of rice lipids by GLC, J. Amer. Oil Chem. Soc. 41, 273（1964）
- 6) R. A. ANDERSON：WILD RICE：NUTRITIONAL REVIEW, 949, 53(6), Cereal Chem.
- 7) 矢ヶ崎国秀，川端省三：本誌，27，101（1987）