

学位論文審査結果の報告書

氏名 藤田 明子

生年月日 昭和 51 年 10 月 14 日

本籍(国籍) 滋賀県

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 シ 第 18 号

学位授与の条件 学位規程第 4 条第 2 項該当  
(博士の学位)

論文題目 古米化特有香氣成分の検索と  
米糠抗酸化能に関する研究

審査委員

(主査) 野村 正人 教授 

(副主査) 白石 浩平 教授 

(副主査) 伊藤 一明 教授 

(副査) 教授 

(副査) 教授 

## 論文内容の要旨

本研究では、食糧危機対策のための備蓄米やミニマムアクセス米(輸入義務米)などの備蓄米による古米化で嫌われる最も大きな原因である米の臭いについて、古米化にともなう臭気成分の品種別および収穫年度別の差について明らかにした。また、古米から得られた糠層の抗酸化能の多寡を機能性評価指標として導入し、米の経時変化にともなう古米化について解明するとともに、香り米と古米とのブレンドの有効性について明らかにした研究成果をまとめたものであり、第1章および第2章から構成されている。

第1章では、古米化にともなう香気成分の経時変化と食味改善効果について、1996-2001年度に収穫した国内産米の中から滋賀県産の日本晴((財)日本穀物検定協会において、食味官能評価の基準米)を用いて、古米臭の経時変化を検討し古米臭の原因といわれている6種類のカルボニル化合物(*propanal*, *1-butanal*, *methylethylketone*, *1-pentanal*, *1-hexanal*, *1-heptanal*)と8種類のイオウ化合物(*hydrogen sulfide*, *methanethiol*, *methyl sulfide*, *carbon disulfide*, *dimethyl disulfide*, *2-ethylthiophene*, *3-thiophenealdehyde*, *benzothiazole*)の増減変化について検討したところ、その中でも、とくに2種類のイオウ化合物(*dimethyl disulfide*, *3-thiophenealdehyde*)の生成割合が古米化の経緯とともに減少する傾向であることを明らかにした。また、新たな古米臭判別として、匂い識別装置(アロマライザー)を利用した分析と調香師あるいはフレーバリストによる米飯のにおい評価を組み合わせることにより、いずれの収穫年度においても、精白米の古米臭識別が明確に判定することができることを明らかにした。銘柄米といわれる高品質米の生産が年々増加しており、現在、産地品種銘柄約135品種の内、上位10品種が作付けの8割を占めている。そこで、2000-2002年度に収穫された10品種の銘柄米の香気成分をGCおよびGC-MSスペクトルを用いて分析を行った結果、古米臭の原因である6種類のカルボニル化合物の中でも *1-hexanal* がいずれも主成分として存在し、微量成分である *propanal*, *methylethyl-ketone* および *1-pentanal* も古米臭発現に関与し、*1-butanal* および *1-heptanal* は古米臭発現に関与していないことを明らかにした。また、においの種類と強度については、匂い識別装置を用いて分析した結果、米の品種に関わらず収穫後、経時的ににおいが強くなることが識別分析にて判断することができた。一方、香り米の主成分である *2-acetyl-1-pyrrolin* を多く含んでいる高知県産さわかおり米(2002年収穫)を古米にブレンドすることにより、米飯の古米臭抑制と食味安定向上の相乗効果が図れるか否かについて、パネリストによる食味官能評価を検討したところ、使用した滋賀県日本晴米(1997-2004年収穫)に対するさわかおり米のブレンド

割合(重量)は、1997年度米では約40%、1999年度では30%、2001年度では10%、2004年度では5%を添加することにより、新米に相当する食味となり古米臭の抑制と食味安定の向上が可能であることを明らかにした。また、新たなブレンドの方法として、植物であるニオイタコノキ葉(*Pandanus amaryllifolius* Roxb.)に含まれる2-acethyl-1-pyrrolineの活用を2001年度、2004年度および2006年度に収穫した精白米(100g)を炊飯する際に添加し食味改善を行ったところ、ニオイタコノキ葉1.0g添加した場合に最もよい食味改善が図られることを明らかにした。

第2章では、米糠の抗酸化能発現を解明するため、収穫年度別(1996-2002年)10品種米の玄米と精白米(歩留90%)から古米化の米糠抗酸化能と古代米といわれている3種類の有色米の米糠の抗酸化能の相違を明らかにした。すなわち、収穫年度別(1996-2001年)および同一年度産の玄米10品種に6段階精米(歩留100-98%、98-96%、96-94%、94-92%、92-90%、90-88%)と歩留100%-88%まで精米した計7種類の米糠に対しDPPHラジカル消去効果を検討したところ、収穫年度別、品種別に関わらず精米歩留が100-98%の米糠に最も高い抗酸化能が発現することを明らかにした。一方、3種類の有色米(紫黒米、赤米、緑米)については、表皮色素を除去した後、歩留100-90%および90-80%に精米し得られる米糠中の抗酸化能発現成分について検討したところ、紫黒米の歩留100-90%および90-80%で得た米糠と赤米の歩留100-90%の米糠に良好な抗酸化能があることが明らかとなり、抗酸化能発現成分としては、methyl 3,4-dihydroxybenzoateとp-methoxyphenolであることを明らかにした。これらの成分が最も多く含まれていた米糠は、赤米を100-90%歩留で精米したものであることも明らかにした。一方、ニオイタコノキ葉を添加することにより、食味改善が図られたブレンド米の中でも、2004年度に収穫した滋賀県産日本晴の古米にニオイタコノキ葉1.0gを添加した場合に、より効果的に抗酸化能が向上したことも明らかにした。

以上のように、本研究から得られた新知見は、古米臭発生抑制とその改善あるいは高い抗酸化能を引き出すための米糠利用技術などの技術開発に有効な情報となり、不可避的に保管せざるを得ない古米の美味しさ改善と米糠利用による健康向上という日本の米利用に関わる課題解決の一助となるものと確信する。

## 論文審査結果の要旨

本研究では、わが国の米の消費量が年々減少しているが、食糧危機対策のための備蓄米やミニマムアクセス米(輸入義務米)が加わり、一定量の米の在庫(2005年で約200万t)はやむ負えない状況下にある。備蓄米による古米化された米が嫌われる最も大きな原因は臭気にある。米を主食とする国においては、古米臭を好む民族や地域もあるが、とくに日本人はこれを嫌い古米化された米は家畜の飼料や工業用の糊などに利用されている。一方、古米化された米の臭いについては、これまでも多くの成分が特定されているが、臭気成分の相互関係については未だ不明な点が多い。また、米の品種別あるいは年産別の違いによる相違を特定した研究はほとんど見当たらない。さらに、臭気に深く関わっている米糠層の古米化にともなう機能性成分の変化についても明らかにされていない。このような状況の下に、古米化にともなう臭気成分の品種別および収穫年度別の差について明らかにすると同時に、古米から得られた糠層の抗酸化能の多寡を機能性評価指標として導入し、米の経時変化にともなう古米化について解明している。

第1章では、古米化にともなう香気成分の経時変化と食味改善効果について、1996-2001年度に収穫した国内産米の中から滋賀県産の日本晴((財)日本穀物検定協会において、食味官能評価の基準米)を用いて、古米臭の経時変化を検討し古米臭の原因といわれている6種類のカルボニル化合物( propanal, 1-butanal, methylethylketone, 1-pentanal, 1-hexanal, 1-heptanal )と8種類のイオウ化合物( hydrogen sulfide, methanethiol, methyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, 2-ethylthiophene, 3-thiophenealdehyde, benzothiazole )の存在を明らかにし、その中でも、とくに2種類のイオウ化合物である dimethyl disulfide と 3-thiophenealdehyde の生成割合が古米化の経緯とともに減少する傾向にあることを明らかにした。また、新たな古米臭判別として、金属酸化物半導体センサーを組み合わせた匂い識別装置(アロマライザー)を利用した分析と調香師あるいはフレーバリストによる米飯のにおい評価を組み合わせることにより、いずれの収穫年度においても、精白米の古米臭識別が明確に判定することができることを明らかにした。銘柄米といわれる高品質米の生産が年々増加しており、産地品種銘柄約135品種の内、上位10品種が作付けの8割を占めている。そこで、2000-2002年度に収穫された10品種の銘柄米の香気成分をGCおよびGC-MSスペクトルを用いて分析を行い、それぞれの米の香気成分の相違について明らかにした。その結果、古米臭の原因である6種類のカルボニル化合物の中でも1-hexanalがいずれも主成分として存在し、微量成分である propanal, methylethylketone および 1-pentanal も古米臭発現に関与し、1-butanal および 1-heptanal は古米臭発現に関与していないことを明らかにしている。また、においの種類と強度についても、さ

きに利用した匂い識別装置を用いて分析した結果、米の品種に関わらず収穫後、経時的ににおいが強くなり識別分析にて判断できることを明らかにしている。一方、香り米の主成分である 2-acetyl-1-pyrroline を多く含んでいる高知県産さわかおり米(2002 年収穫)と古米にブレンドした米飯の古米臭抑制と食味安定向上の相乗効果が図れる方法について、パネリストによる食味官能評価を検討し、使用した滋賀県日本晴米(1997-2004 年収穫)に対するさわかおり米のブレンド割合(重量)を 1997 年度米では約 40%、1999 年度では 30%、2001 年度では 10%、2004 年度では 5%を添加すれば、新米に相当する食味となり古米臭の抑制と食味安定の向上が可能となったことを明らかにしている。また、新たなブレンドの方法として、植物であるニオイタコノキ葉(*Pandanus amaryllifolius* Roxb.)に含まれる 2-acetyl-1-pyrroline の活用を 2001 年度、2004 年度および 2006 年度に収穫した精白米(100g)を炊飯する際に添加し食味改善を行ったところ、ニオイタコノキ葉 1.0g 添加した場合に最もよい食味改善が図られたことを明らかにしている。

第 2 章では、米の栄養価のほとんどは、外皮、糠および胚芽にあり、米糠の抗酸化能発現を解明するため、収穫年度別(1996-2002 年) 10 品種米の玄米と精白米(歩留 90%)から古米化の米糠抗酸化能と古代米といわれている 3 種類の有色米の米糠の抗酸化能の相違を明らかにした。すなわち、収穫年度別(1996-2001 年)および同一年度産の玄米 10 品種に 6 段階精米(歩留 100-98%、98-96%、96-94%、94-92%、92-90%、90-88%)と歩留 100%-88%まで精米した計 7 種類の米糠に対し DPPH ラジカル消去効果を検討したところ、収穫年度別、品種別に関わらず精米歩留が 100-98%の米糠に最も高い抗酸化能があることを明らかにしている。また、3 種類の有色米(紫黒米、赤米、緑米)については、表皮色素を除去した後、歩留 100-90% および 90-80% に精米し得られる米糠中の抗酸化能発現成分について検討したところ、紫黒米の歩留 100-90%および 90-80%で得た米糠と赤米の歩留 100-90%の米糠に良好な抗酸化能があることが明らかとなり、抗酸化能発現成分としては、methyl 3,4-dihydroxybenzoate と p-methoxyphenol であることを明らかにしている。これらの成分が最も多く含まれていた米糠は、赤米を 100-90%歩留で精米したものであることも明らかにしている。一方、食味改善が図られたブレンド米の中でも、2004 年度に収穫した滋賀県産日本晴の古米にニオイタコノキ葉を 1.0g 添加した場合に、より効果的に抗酸化能が向上することも明らかにしている。

以上、本研究は古米化にともなう臭気成分を品種別あるいは収穫年度別による相違などを解明し、また、それに基づく古米臭改善方法を事例的に検証し、併行して古米化による米糠抗酸化能発現を解明したものである。この新知見は、古米臭発生抑制とその改善あるいは高い抗

酸化能を引き出すための米糠利用技術などの技術開発に有効な情報となり、不可避免的に保管せざるを得ない古米の美味しさ改善と米糠利用による健康向上という日本の米利用に関わる課題解決の一助となるものと確信する。よって、本論文は学術的にも工業的にも重要であり、学力確認の結果と併せて、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。