

米の模擬フレーバー粉末作製および  
機能性米作製に係わる工学基礎研究

2011 年 1 月

川上 晃司

# 目次

第1章	緒論	4
1.	米の構造	4
2.	米の香り	5
3.	米の模擬フレーバーの現状	9
4.	米の機能性成分	10
5.	機能性米の現状	12
6.	機能性米の課題	13
7.	本研究の概要	14
第2章	噴霧乾燥によるライスフレーバー粉末の作製	16
第1節	緒言	16
第2節	実験	19
2.1	材料	19
2.2	噴霧乾燥溶液の作製	20
2.3	噴霧乾燥	20
2.4	再構成エマルジョンサイズの測定	21
2.5	粒子径の測定	21
2.6	走査型電子顕微鏡（SEM）での観察	21
2.7	噴霧乾燥によるフレーバー残留率	21
2.7.1	加熱抽出	21
2.7.2	ガスクロマトグラフ分析	22
2.8	表面オイル量の測定	22
2.9	官能評価	22
第3節	結果と考察	25
3.1	フレーバー残留率への賦形剤の影響	25
3.2	ライスフレーバー粉末の特性	26
3.3	フレーバー残留率への $\alpha$ -CD含有率の影響	26
3.4	表面オイル量への $\alpha$ -CD含有率の影響	27

3.5	粒子径への $\alpha$ -CD 含有率の影響	28
3.6	ご飯の官能評価	28
第4節	結論	38
第3章	沸騰水中での乳化フレーバー粉末の徐放速度に対する 再構成エマルション径の影響	39
第1節	緒言	39
第2節	実験	40
2.1	材料	40
2.2	噴霧乾燥溶液の作製	40
2.3	噴霧乾燥	41
2.4	エマルションサイズの測定	41
2.5	噴霧乾燥によるフレーバー残留率	41
2.5.1	加熱抽出	41
2.5.2	ガスクロマトグラフ分析	42
2.6	沸騰水中での <i>d</i> -リモネン噴霧乾燥粉末の徐放実験	42
2.6.1	加熱抽出	42
2.6.2	ガスクロマトグラフ分析	42
第3節	結果と考察	44
第4節	結論	49
第4章	無洗米の高機能化のための乾燥および コーティング手法の検討	50
第1節	緒言	50
第2節	実験	53
2.1	材料	53
2.2	無洗米の乾燥	53
2.2.1	実験装置	53
2.2.2	米の等温収着曲線の確立	53
2.2.3	サンプル準備および乾燥条件	54

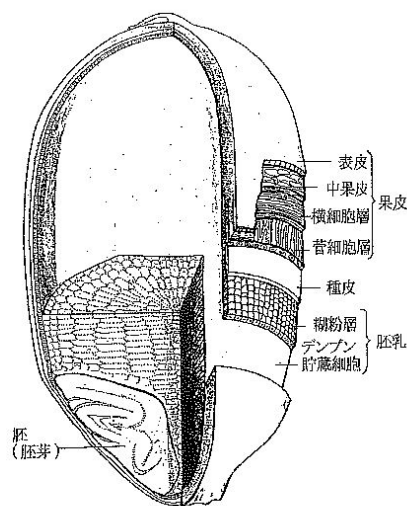
2.2.4	乾燥データの解析およびモデルへの適用	54
2.2.5	水浸割粒の計測	55
2.3	無洗米へのコーティング	56
2.3.1	コーティング溶液の作製	56
2.3.2	コーティング溶液の無洗米へのコーティング	56
2.3.3	コーティング量の測定	56
2.3.3.1	検量線の作製	56
2.3.3.2	サンプル溶液の作製	57
2.3.3.3	分光光度計による測定	57
2.3.4	走査型電子顕微鏡（SEM）での観察	57
2.3.5	コーティング無洗米の水分測定	57
2.3.6	コーティング無洗米ご飯の水分測定	58
第3節	結果と考察	62
3.1	無洗米の乾燥	62
3.1.1	脱着等温線	62
3.1.2	無洗米の乾燥	62
3.1.3	水浸割粒	63
3.1.4	乾燥曲線と水浸割粒の関係	64
3.2	無洗米へのコーティング	64
第4節	結論	79
第5章	総括	80
第6章	参考文献	83
	謝辞	94

# 第1章 緒論

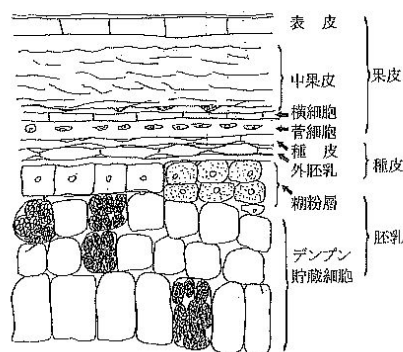
## 1. 米の構造 <sup>1),2)</sup>

粃殻を除去して得られる玄米は、Figure 1 に示すように、果皮、種皮、胚（胚芽）、胚乳から構成される。粃殻は、種子の 15~30% を占めており、最外層はケイ素を多く含む層、ついでリグニンの多い層、海綿状の層、最内層と積層構造をしており、玄米を害虫やカビなどの有害微生物から保護する役割をもつ。玄米では、最外層から果皮、種皮、糊粉層（アリュールン層）、デンプン貯蔵細胞（デンプン胚乳）の順に並んでいる <sup>3)</sup>。胚乳部はデンプンが蓄積されており、発芽時の養分供給源となる。果種皮の内側、胚乳部の最外層は、デンプン胚乳とは異なった構造をしており、糊粉層と呼ばれる。その厚さは、背側で厚く、腹側では薄くなっている。糊粉層の細胞には各種の細胞顆粒があり、とくにタンパク質顆粒であるアリュールン顆粒と脂肪球が多く存在する <sup>4)</sup>。糊粉層と胚乳との境界部分は亜糊粉層（サブアリュールン層）と呼ばれ、酵素やオリゴ糖類、アミノ酸類などが多く含まれ、食味に関与するといわれる <sup>5)-7)</sup>。

胚は、玄米重量の 2~3% を占め、幼根、幼芽などを含み、種子の発芽時に次世代となる部分である。胚には、タンパク質、脂質、ビタミン B1 などが多く、発芽時にはジベレリンの刺激を受けて、胚乳との境界部分からアミラーゼなどの分解酵素を分泌して胚乳の



a) 玄米の全粒構造



b) 表層近くの構造

Figure 1. Structure of brown rice<sup>1)</sup>.

デンプンを分解し、養分として利用する。精米で、胚、果種皮、糊粉層が除去され、デンプン胚乳とその外側のサブアリュエロン層が精白米として食べられる。

## 2. 米の香り

米に含まれる香気成分は、香り米<sup>8)-12)</sup>を中心に、古米<sup>13)</sup>、糠<sup>14),15)</sup>、精米歩留の香気成分への影響<sup>16)</sup>などについて研究されている。

安松ら<sup>13)</sup>は、古米で炊いたご飯に特有の悪臭が主にカルボニル化合物であることをつきとめ、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、メチルエチルケトン、ペンタナール、ヘキサナールの5つを古米飯特有の悪臭の主要成分と同一化した (Table 1 参照)。また、これらのカルボニル化合物が、米の貯蔵中にリノール酸、リノレン酸などが分解して生ずるものと推定している。

Table 1. Composition of volatile carbonyl compounds<sup>13)</sup>

Compound	Storage temperature	
	5°C	40°C
Acetaldehyde (%)	50.8	25.1
Propionaldehyde or acetone (%)	31.0	42.1
Methylethylketone (%)	11.0	8.9
Pentanal (%)	trace	4.9
Hexanal (%)	7.2	19.0
Total volatile carbonyl compounds (μM)	1.7	3.7

矢島ら<sup>17)</sup>は、ご飯を水蒸気蒸留して香気成分の分析を行い、100成分の同定を行った。揮発性成分の内訳を、Table 2に示す。この中で、ご飯の香り形成に重要と考えられる成分は、4-ビニルフェノール、4-ビニルグアヤコール、ブタノール、ペンタノール、2-エチルヘキサノール、ヘキサノール、ノナノール、*trans*-2-オクテナールなどである。しかし、これらの揮発性成分の多くは、他の食品にも多少含まれているため、ご飯の香りの本体が何かは、まだ完全に解明できていない。

Table 2. Flavor components in cooked rice<sup>17)</sup>

Hydrocarbons	Alcohols	Aldehydes	Ketones	Acids	Esters	Pyrazines	The others
Xylene	Butanol	Pentanal	<i>trans</i> -3-Penten-2-one	Caproic acid	Ethyl benzoate	Pyrazine	Aniline
Limonene	3-Methyl-1-butanol	Hexanal	2-Heptanone	Caprylic acid	Geranyl acetate	2-Methylpyrazine	B.H.T.
<i>p</i> -Cymene	Pentanol	Heptanal	3-Octanone	Nonanoic acid	Ethyl myristate	2,5-Dimethylpyrazine	Quinoline
Cumene	Hexanol	<i>trans</i> -2-Hexenal	2-Octanone	Capric acid	Methyl palmitate	2,6-Dimethylpyrazine	Benzothiazole
Pentadecane	2-Ethyl-4-methylpentan-1-ol	Octanal	6-Methylhept-5-en-2-one	Lauric acid	Ethyl stearate	2,3-Dimethylpyrazine	2,3-Dimethyl-2-nonen-4-olide
Hexadecane	1-Octen-3-ol	<i>trans</i> -2-Heptenal	2-Nonanone	Tridecanoic acid	Ethyl oleate	2,3,5-Trimethylpyrazine	Indole
Naphthalene	2-Ethylhexanol	Nonanal	Isophorone	Myristic acid	Ethyl linoleate		Diethyl phthalate
Heptadecane	Linalool	<i>trans</i> -2-Octenal	6-Methylhepta-3,5-dien-2-one	Pentadecanoic acid			Dibutyl phthalate
Methylnaphthalene	Octanol	Furfural	2-Undecanone	Palmitic acid			
Octadecane	Benzyl alcohol	Decanal	Acetophenone	Hexadecenoic acid	Pyridines	Phenols	
Nonadecane	2-Phenylethyl alcohol	Benzaldehyde	2-Pentadecanone	Stearic acid	Pyridine	Guaiacol	
Eicosane	Nerolidol	<i>trans</i> -2-Nonenal	6,10,14-Trimethylpentadecane-2-one	Oleic acid	2-Methylpyridine	Phenol	
Heneicosane	Pentadecanol	Phenylacetaldehyde	2-Heptadecanone	Linoleic acid	3-Methylpyridine	<i>p</i> -Cresol	
		<i>trans</i> -2-Decenal	2-Nonadecanone	Linolenic acid		4-Vinylguaiacol	
		<i>trans</i> -2- <i>cis</i> -4-Decadienal				4-Vinylphenol	
		<i>trans</i> -2- <i>trans</i> -4-Decadienal					

Buttery ら<sup>18)</sup>は、ご飯の香気に寄与していると考えられる 17 成分の閾値について調査し、香気に寄与する成分は、2-アセチル-1-ピロリン、(E,E)-2,4-デカダイエナール、ノナナール、ヘキサナール、(E)-2-ノネナール、オクタナール、デカナール、4-ビニルグアヤコール、4-ビニルフェノールであると報告した (Table 3 参照)。この中で、2-アセチル-1-ピロリンは閾値が低く、香り米において最も重要なフレーバーで、ポップコーン様の香りを有する (Figure 2 参照)。

Table 3. Concentration and odor threshold in cooked rice<sup>18)</sup>

Compound	Concentration (ppb)	Odor threshold (ppb)
Hexanal	12	5
Heptanal	0.7	3
2-Pentylfuran	1	6
(E)-2-Heptenal	0.4	13
2-Acetyl-1-pyrroline	0.6	0.1
Hexanol	0.4	2500
Octanal	0.9	0.7
Nonanal	3	1
Benzaldehyde	0.7	350
(E)-2-Nonenal	0.1	0.08
Decanal	2	2
(E)-2-Decenal	0.05	0.4
Nonanol	0.2	50
(E,E)-2,4-Decadienal	0.4	0.07
2-Phenylethanol	90	1100
4-Vinylguaiacol	2	3
4-Vinylphenol	2	10



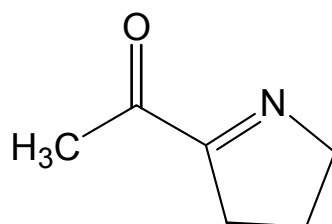


Figure 2. Chemical structure of 2-acetyl-1-pyrroline.

香り米として、インド、パキスタンの「バスマティ」、タイの「カオドマリ（ジャスミンライス）」、日本の「ひえり」などが有名である。これらの香り米の 2-アセチル-1-ピロリンの含有量は、Table 4 に示すように、玄米で 0.1~0.2ppm、精白米で 0.04~0.09ppm である<sup>19)</sup>。

Table 4. Concentration of 2-acetyl-1-pyrroline in rice<sup>19)</sup>

Variety	Concentration (ppm)	
	brown rice	milled rice
Malagkit Sungsong	0.2	0.09
IR841-76-1	0.2	0.07
Khao Dawk Mali 105	0.2	0.07
Milagrosa		0.07
Basmati 370	0.17	0.06
Seratus Malam		0.06
Azucena	0.16	0.04
Hieri	0.1	0.04
Texas Long Grain		<0.008
Calrose		<0.006

外国では香り米をそのまま食べるのに対し、日本では香り米を一般米に数10%添加することで、新米では風味の向上、古米では古米臭の改善に使用される。

### 3. 米の模擬フレーバーの現状

米の模擬フレーバーとして、香り米の主要な香り成分である 2-アセチル-1-ピロリンの合成物<sup>20)-22)</sup>、パンダンの葉の抽出物<sup>23),24)</sup>などがある。また、インド、フィリピンでは、パンダンの葉を一般米に入れて炊飯することで、香り米に似た香りを楽しむ文化もある<sup>24)</sup>。

Laohakunjit ら<sup>23)</sup>は、パンダン抽出物をソルビトールと米デンプンで複合体とし、これを一般米にコーティングして6ヶ月の虐待試験を行い、コーティングは香りの向上をもたらすと同時に、経時によるヘキサナールの増加を抑制することを明らかにした。

また、古米などの風味を改善するための取組みとして、小湊ら<sup>25)</sup>は、新米独特の香りが米の硫黄成分に関与していることに注目した。そして、古米やブレンドなどの異臭がして食味の良くない米に、卵白粉末、硫酸アンモニウム、タマネギ乾燥粉末、ニンニク乾燥粉末を単独もしくは2種以上の混合物を添加して炊飯することで、新米を炊飯したときと同様の香りを付加できることを明らかにした。

元明ら<sup>26)</sup>は、炊飯時にフルフリルアルコールと粉末水飴を添加することで、異臭、古米臭、糠臭、包装材臭をマスキングできることを明らかにした。なお、この米飯風味改良剤は、短粒種だけでなく中粒種、長粒種にも使用可能であった。

Apintanapong<sup>27)</sup>らは、アラビアガムとマルトデキストリンの混合比を変え、2-アセチル-1-ピロリンの包括化を試みた。最もフレーバー残留率の良い組成は、アラビアガム70%、マルトデキストリン30%であった。

その他にも、シクロデキストリン(CD)を添加することで米飯の品質を改良する方法<sup>28)</sup>、アセトアルデヒドを添加することで古米臭の原因となるヘキサナールの生成を抑える方法<sup>29)</sup>などが検討されている。

#### 4. 米の機能性成分

精米で除去される糠や胚芽には、各種の機能性成分が含まれている<sup>30)-32)</sup>。代表的なものとして、食物繊維、 $\gamma$ -アミノ酪酸、イノシトール、フェルラ酸、 $\gamma$ -オリザノールなどがある。

食物繊維<sup>33),34)</sup>は、「人の消化酵素で消化されない食物成分」として定義され、化学成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどである。食物繊維の摂取が便秘などに良いことは生活の知恵として早くから知られており、便秘予防や整腸作用のほか、糖尿病や癌の予防にも効果があるとされ、食物繊維を含む食品の人気は高い。特に、海藻類をはじめ、米、雑穀、豆類、干物、柑橘類、シソなどには多く含まれている。動物性食物への偏重が著しくなってきた現在の食生活のなかで、日本型食生活を見直すとともに、タンパク質、脂肪、炭水化物、ビタミン、ミネラルに次ぐ第6の栄養素として、食物繊維は人体の健康維持に不可欠な成分となっている。実際、日本人の食事摂取基準（2005年版）<sup>35)</sup>では、食物繊維は増やすべき栄養素として扱われている。Table 5に示すように、成人1人あたり、1日の目標摂取量は、男性が19~27g、女性が15~21gとなっている。一方、実際の摂取量<sup>36)</sup>は、男女間での差はほとんど認められないものの、男女ともに若年層ほど少なく、摂取量は、男性が12.7~17.2g、女性が12.2~16.8gと、70歳以上の女性を除いて各年代で食物繊維が不足している。食物繊維不足を解消するためには、各年代で5~10gほど食物繊維の摂取量を増やす必要がある。

$\gamma$ -アミノ酪酸（GABA）<sup>30),31),37)-41)</sup>は、グルタミン酸が脱炭酸酵素の働きを受けて転換したアミノ酸の一種で、哺乳動物の脳や脊髄に特異的に存在する抑制系の神経伝達物質の一つである。GABAの効用として、血圧上昇の抑制、肝臓・腎臓機能の改善、中性脂肪の低減、不眠・イライラなどの改善が認められている（Figure 3参照）。

イノシトール<sup>30),31),42)</sup>は、糖アルコールの一種であると同時に、ビタミンB群の一種として知られており、脂肪肝や動脈硬化の予防、カルシウム吸収促進作用、脱毛予防効果などが認められている（Figure 4参照）。

フェルラ酸<sup>31),32),43)</sup>は、イネ科植物の細胞壁に含まれるフェノール酸の一種

で、紫外線吸収効果や酸化防止効果が認められている (Figure 5 参照)。

$\gamma$ -オリザノール<sup>30)-32),44)</sup>は、フェルラ酸とトリテルペンアルコールのエステルであり、成長促進作用、コレステロール増加抑制作用があり、自律神経失調症、更年期障害、卵巣機能障害などに有効とされている (Figure 6 参照)。

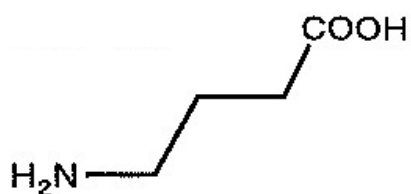


Figure 3. Chemical structure of  $\gamma$ -aminobutyric acid<sup>30)</sup>.

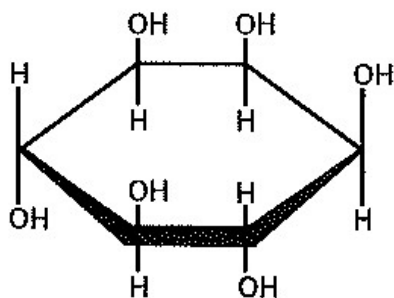


Figure 4. Chemical structure of inositol<sup>30)</sup>.

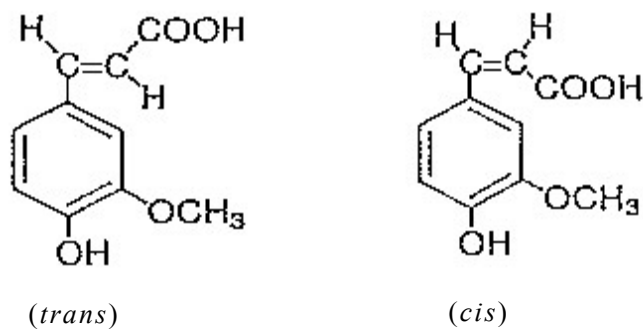


Figure 5. Chemical structure of ferulic acid<sup>32)</sup>.

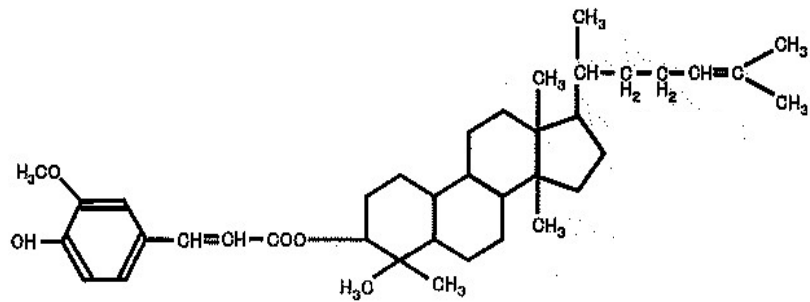


Figure 6. Chemical structure of  $\gamma$ -oryzanol<sup>30)</sup>.

Table 5. Adequate intake and real intake of dietary fiber<sup>35), 36)</sup>

Age	Fiber intake (g/day)			
	Male		Female	
	Adequate	Real	Adequate	Real
20~29	27	12.7	21	12.2
30~39	26	12.9	20	12.7
40~49	26	13.9	20	13.8
50~59	24	15.4	19	16.0
60~69	24	17.2	19	16.8
70~	19	16.0	15	15.1

## 5. 機能性米の現状

発芽玄米に代表されるように、お米の機能性食品は多数開発・販売されている。ここでは、発芽玄米、低グルテリン米、強化米、コーティング米、食物繊維入りご飯について説明する。

発芽玄米<sup>31),37),40),41)</sup>は、玄米をわずかに発芽させたお米である。玄米を発芽させることで、眠っていた酵素が最大限に活性化され、お米の栄養価が高まる。

特に、GABAの含有量は15mg/100g程度と精白米の約10倍になる。現在10社以上（株式会社ファンケル、ドーマー株式会社など）で生産・販売されている。

低グルテリン米<sup>45),46)</sup>は、腎臓病患者向けに開発された、消化吸収しやすいタンパク質（グルテリン）が少ない米である。当初、低グルテリン米として開発された「エルジーシー1」<sup>47)</sup>、「春陽」<sup>48)</sup>は、「コシヒカリ」などの良食味品種と比べると食味が劣った。そこで、食味を改善する目的で、「エルジーシー1」に低アミロースの形質を導入した「LGCソフト」<sup>49)</sup>が開発された。「LGCソフト」は、低グルテリン米でありながら一般米と代わらない良食味を実現している。

強化米<sup>50)-52)</sup>は、米に高濃度のビタミンを含浸もしくは噴霧した食品で、精白米に加えて炊くことで栄養分を補うものである。商品として、ハウスウェルネスフーズ株式会社の「新玄サブリ米（ビタミン・鉄分）」、「新玄サブリ米（カルシウム）」がある<sup>53),54)</sup>。「新玄サブリ米（ビタミン・鉄分）」は、ビタミン強化米であり、精白米1合（150g）に専用スプーン1杯（約0.75g）を加えた場合、ビタミンB1を1.4mg、ビタミンB2を0.1mg、ビタミンB6を0.6mg、葉酸を93μg、パントテン酸を2.0～3.3mg、鉄を5.0mg補強できる。一方、「新玄サブリ米（カルシウム）」は、カルシウム強化米であり、精白米1合に専用スプーン2杯（約2g）を加えた場合、カルシウムを108mg補強できる。

コーティング米は、不足しがちな栄養素を米に被膜することで、普段の食事で栄養が摂取できる米である。代表的な商品としては、沖縄食糧株式会社の「カルライナス Fe（鉄分プラス）」と「カルライナス VE（ビタミンEプラス）」がある<sup>55)</sup>。これらは、栄養機能食品として分類される。

食物繊維入りご飯は、血糖値の気になる方を対象に開発された特定保健用食品である。現在、3社（亀田製菓株式会社、エスビー食品株式会社、テーブルマーク株式会社）で生産・販売されており、食物繊維（難消化性デキストリン）を多く含んでいるため、糖の吸収を穏やかにすることができる<sup>56),57)</sup>。

## 6. 機能性米の課題

現状の機能性米は、米が本来持っているパワーを利用したもの（発芽玄米）、あるいは機能性成分を付加したもの（コーティング米、食物繊維入りご飯）が

主流である。しかし、一般米と比較して食味が同等もしくは劣るにもかかわらず価格が高いため、消費者からはなかなか受け入れられていない現状である。

そこで、今後の機能性米に期待されることは、一般米と食味が同等以上で、価格もあまり変わらないことである。また、米中の機能性成分であるイノシトール、フェルラ酸、 $\gamma$ -オリザノールなどを米に付加することも期待される。

## 7. 本研究の概要

政府は、10年に一度の不作などにも国産米で対応できるよう、毎年6月末に100万トンの備蓄保有に努める制度を、平成5年の大凶作の経験を踏まえて制度化した。平成15年は作況指数90と大凶作の年であったが、平成8～14年産の備蓄米を約70万トン放出したため、国産米のみで対応することができた。この中で、平成9年産は多く放出されたものの、収穫後6年間備蓄されていたために古米臭がして、食用には適していないという評判であった。上記のことより、古米臭を低減する技術は、備蓄米を食用として安定供給するためには極めて重要な技術と考えられる。そこで、本研究では、古米臭を低減できるライスフレーバー粉末の作製を、スプレードライヤーを用いて検討した。次いで、*d*-リモネンをモデルフレーバーとした乳化フレーバー粉末の、沸騰水中での徐放特性について検討した。

機能性米の作製では、食物繊維の働きをする $\alpha$ -CDの無洗米へのコーティングについて検討した。男女ともに各年代で差はあるものの、食物繊維の不足分は5～10g程度である。年間1人当たりの米の消費量は59.0kg（2008年）で、1日当たりで計算すると162gである。よって、無洗米に食物繊維を3～6%コーティングできれば、コーティング無洗米を食べることで食物繊維の不足分を摂取できるようになる。予備試験にて、浸漬後の無洗米に $\alpha$ -CDを3%あるいは6%添加して炊飯を行い、官能評価を行った。3%添加では添加の影響は認められなかったものの、6%添加では添加することで粘りが強くなりすぎた。そこで、本研究では、 $\alpha$ -CDのコーティング量として3%を目標とした。なお、コーティング無洗米作製の前実験として、無洗米の乾燥による水浸割粒変化挙動についても検討した。

なお、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、緒論として、本研究の背景を説明するため、米の香り、米の模擬フレーバーの現状、米の機能性成分などについて報告した。

第2章では、噴霧乾燥によるライスフレーバー粉末の作製について述べる。賦形剤として $\alpha$ -CD、高度分岐環状デキストリン(HBCD)、修飾デンプン(HI-CAP, CAPSUL)を用い、スプレードライヤーでライスフレーバー粉末を作製し、フレーバー残留率およびライスフレーバー粉末の特性について検討した。また、 $\alpha$ -CDとHBCDの混合比を変え、フレーバー残留率が高く表面オイル量が少ないライスフレーバー粉末を作製するための最適な混合比についても検討した。さらに、ライスフレーバー粉末を添加したご飯の官能評価を行い、ライスフレーバー粉末の古米および新米への影響についても検討した。

第3章では、沸騰水中での乳化フレーバー粉末の徐放速度に対する再構成エマルション径の影響について述べる。モデルフレーバーとして*d*-リモネンを、賦形剤としてマルトデキストリン(MD)、HBCD、抵抗性デンプン(RS)を、乳化剤としてアラビアガム(GA)、HI-CAP, CAPSUL、水溶性大豆多糖類(SSPS)を用い、スプレードライヤーで粉末を作製した。得られた*d*-リモネン粉末を大気圧下で沸騰水中にさらし、噴霧乾燥時のエマルションサイズとフレーバー残留率の関係、および再構成エマルションサイズとフレーバー徐放速度定数の関係について検討した。

第4章では、無洗米の乾燥による水浸割粒変化挙動および $\alpha$ -CDコーティング無洗米の作製について述べる。無洗米の乾燥による水浸割粒変化挙動では、遠心ファンのついた恒温恒湿器を用いて、無洗米を異なる温度(30~50℃)、相対湿度(50~80%)、気流速度(0~1.5m/s)で乾燥させ、乾燥曲線と水浸割粒変化挙動の関係をガラス転移より検討した。 $\alpha$ -CDコーティング無洗米の作製では、パン型造粒機を用い、無洗米に $\alpha$ -CDをコーティングさせ、コーティング無洗米の品質およびコーティング量について検討した。また、コーティング無洗米を炊飯し、ご飯の水分についても検討した。



## 第2章 噴霧乾燥によるライスフレーバー粉末の作製

### 第1節 緒言

ポップコーン様の香りがする香り米は、アジアではとても人気がある。特に、インドおよびパキスタンの「バスマティ」、タイの「カオホンマリ 105」は有名で、一般米と比較すると高価である。一方、国内でも香り米は栽培されており、高知県産の「ひえり」、「さわかおり」、「十和錦」などが有名である。国内の香り米は、新米に10%程度混ぜて風味を向上させたり、古米に混ぜることによって古米臭を低減させたりすることで使用されている。Buttery ら<sup>18),19)</sup>は、香り米の主要な香り成分を、とても低い閾値を持つ2-アセチル-1-ピロリンと同定した。タイやフィリピンでは、香り米に特有のポップコーン様の香りを楽しむため、高価な香り米の代わりとして、パンダンの葉を一般米に入れた炊飯が行われている<sup>58),59)</sup>。近年、香料メーカー数社が、模倣的なライスフレーバーオイルを販売している。ライスフレーバーオイルの主要な成分の一つが2-アセチルピリジンであり、2-アセチル-1-ピロリンと同様、ポップコーン様の香りを有する。そこで、ライスフレーバーオイルを香り米の代わりに使用して、新米での風味向上や古米での古米臭低減が期待される。しかし、2-アセチルピリジンは、熱に不安定で揮発しやすいので、一般米に添加しても、炊飯時にほとんど分解あるいは揮発してしまう。

包接化は、香り成分を安定化させ、保管中の香り成分の揮発を防ぐことができる。それゆえ、包接化でフレーバー徐放を制御している。2-アセチル-1-ピロリンの包接化については、Apintanapong および Noomhorm<sup>27)</sup>が、アラビアガムおよびマルトデキストリンを使用し、アラビアガム：マルトデキストリン=70：30で最適な徐放特性が得られたことを報告している。Favino ら<sup>60)</sup>は2-アセチル-1-ピロリンの合成法について研究し、 $\beta$ -シクロデキストリンとの安定な包接体の作製を行った。

様々なフレーバー徐放において、シクロデキストリン (CD) は賦形剤として有用である<sup>61),62)</sup>。CD は、グルコースが  $\alpha$ -1,4 結合で環状に結合した非還元糖

であり、グルコース数が6個のものを $\alpha$ -CD、7個のものを $\beta$ -CD、8個のものを $\gamma$ -CDと呼ぶ (Figure 7 参照)。CDは、分子中心に空洞を有し、外側は親水性、内側は疎水性を示し、空洞内に疎水性化合物を取り込むことができるため、多くのフレーバー化合物の包接に使用されている<sup>63),64)</sup>。Reinecciusら<sup>65),66)</sup>は、スプレードライヤーでフレーバーをCDに包接させ、貯蔵におけるフレーバー残留性について研究した。四日ら<sup>67)</sup>は、CDとアラビアガムの混合物を使用し、スプレードライヤーでフレーバー粉末を作製し、フレーバーの徐放特性を研究した。吉井ら<sup>68)</sup>は、(-)-メンソールをCDで包接させた粉末をスプレードライヤーで作製し、徐放速度論について研究した。 $\alpha$ -CDは極めて毒性の低い物質なので、FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議 (JECFA) では、一日摂取許容量 (ADI) を特定しておらず、さまざまな食品の賦形剤として使用されている<sup>69)</sup>。

高度分岐環状デキストリン (HBCD) は、ワキシコーンスターチをブランチングエンザイム (系統名: 1,4- $\alpha$ -D-glucan:1,4- $\alpha$ -D-glucan 6- $\alpha$ -D-(1,4- $\alpha$ -D-glucano)-transferase, EC 2.4.1.18.) で加工して得られる食品用デキストリンである<sup>70)-72)</sup> (Figure 8 参照)。HBCDの平均分子量は約160,000で分子量分布は狭く、水によく溶けて、その溶液は安定性が極めて高い。また、HBCDは空洞内に油脂をたくさん取り込むことができるため、油脂の酸化安定性を高める効果もある。さらに、フレーバーの粉末化においては、保存後もフレーバー残留性の高い粉末を調製することができる。Kagamiら<sup>73)</sup>は、マルトデキストリンとHBCDを用いて、魚油の酸化安定性の向上について研究した。魚油:HBCD:カゼイン酸ナトリウム=69:20.7:10.3の割合で作製した粉末は、37℃、70%RHの環境で80日間保存において、過酸化値 (POV) が約4meq/kgと最も低かった。Fukamiら<sup>74)</sup>は、水への溶解性が低いグリベンクラミド (GCM) をHBCDと一緒に粉砕することによる、GCMの溶解性向上について研究した。GCMをHBCDと2時間粉砕することで、GCMの溶解性は12.4 $\mu$ g/mLとなった。

本研究では、フレーバー残留率が高く、表面オイル量が少なく、古米臭を低減できるライスフレーバー粉末をスプレードライヤーで作製するため、 $\alpha$ -CDとHBCDの最適な混合比について検討した。

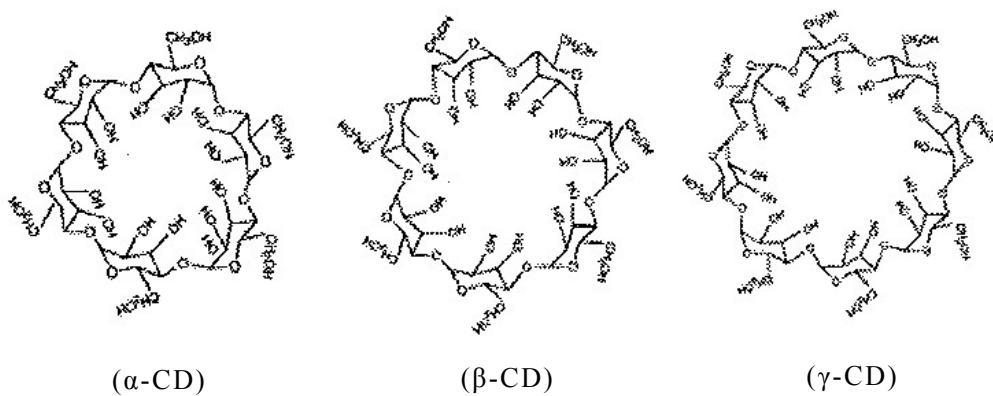


Figure 7. Chemical structure of cyclodextrin.

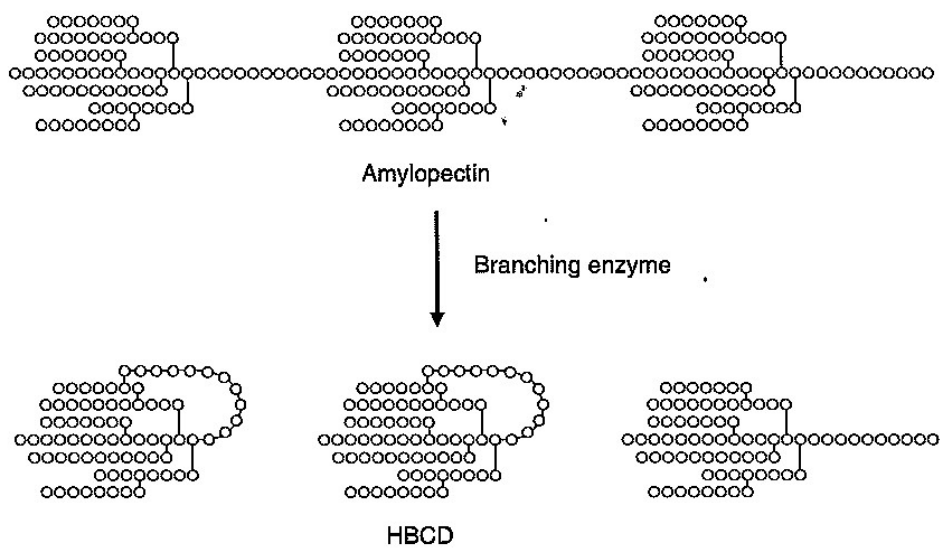


Figure 8. Schematic representation of HBCD from amylopectin.

## 第2節 実験

### 2.1 材料

ライスフレーバーオイルは、高砂香料工業株式会社より購入した。Table 6 に示すように、ライスフレーバーオイルの主要な構成成分は、2-アセチルピリジン、ベンジルアルコール、パルミチン酸およびステアリン酸であった (Figure 9 参照)。 $\alpha$ -CD は塩水港精糖株式会社、HBCD は日本食品化工株式会社、修飾デンプンの HI-CAP (DE 値 32~37) および CAPSUL (DE 値 2) は日本エヌエスシー株式会社より、それぞれ購入した (Figure 10 参照)。その他の試薬は、和光純薬工業株式会社から特級を購入した。玄米は、新米 (2004 年産) および古米 (2000 年産) の滋賀県産日本晴を用いた。玄米は、摩擦式精米機 (株式会社サタケ製: MC250) を用いて、白度 40% 程度に搗精した。精白米の白度は、白度計 (株式会社ケット科学研究所: C-300) で測定した。

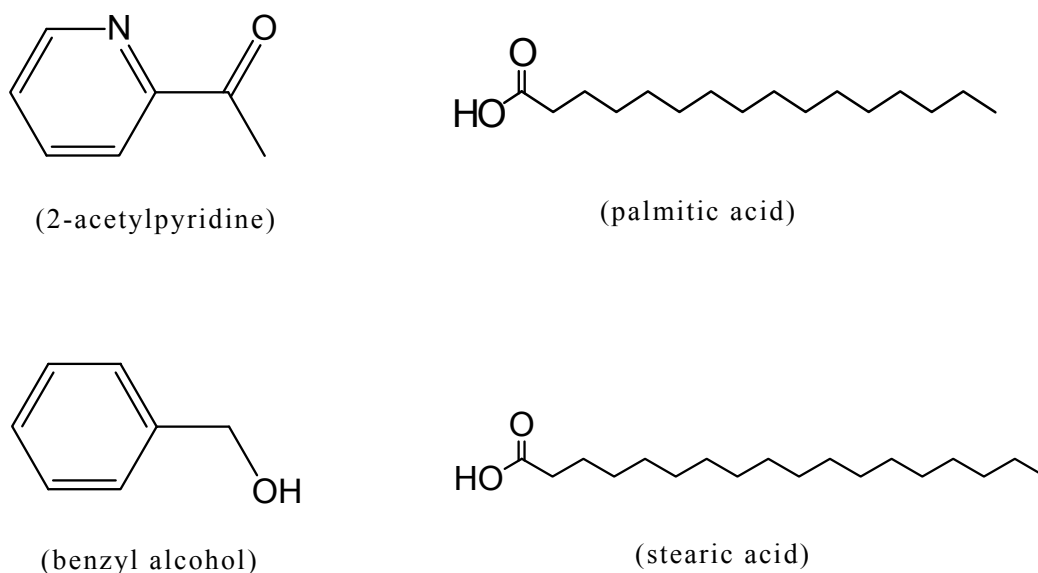


Figure 9. Chemical structure of rice flavor components.

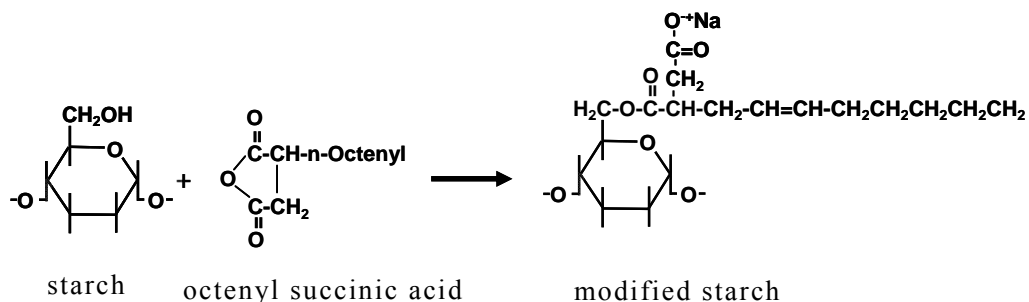


Figure 10. Synthesis of modified starch.

## 2.2 噴霧乾燥溶液の作製

マグネティックスターラーを用いて蒸留水を攪拌しながら，賦形剤を  $\alpha$ -CD および HBCD の場合は 20% 重量, HI-CAP および CAPSUL の場合は 30% 重量加えた。各々の溶液に，ライスフレーバーオイルを賦形剤の 40% 重量加えた。ただし，HBCD のみを使用した時は，界面活性剤としてグリセリン脂肪酸エステルを賦形剤の 1.2% 重量加えた。混合液をポリトロンホモジナイザー（Kinematic GA 製：PT-6100）を用いて，8,000rpm で 3 分間（1 分毎に 30 秒間のインターバルをはさみながら）乳化させた。

## 2.3 噴霧乾燥

乳化させた溶液をスプレードライヤー（大川原化工機株式会社製：L8）を用いて，以下の条件で噴霧乾燥し，噴霧乾燥粉末（ライスフレーバー粉末）を作製した<sup>67)</sup>。

乾燥塔：直筒 800D×560H（mm）

円錐 650H（mm）（円錐部角度 60°）

入口温度：160℃

出口温度：90℃（設定値）

アトマイザー：ディスク型 30,000rpm（ $\phi$  50×14H（mm））

流量：25mL/min

風量：110kg/h

## 2.4 再構成エマルジョンサイズの測定

マイティバイアルに、蒸留水 1.8mL とライスフレーバー粉末 0.2g を加え、1 分間超音波洗浄器（Branson Ultrasonic 製：1510J-MT）にかけた。再構成エマルジョンサイズは、レーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所製：SALD-3000）で測定した。

## 2.5 粒子径の測定

マイティバイアルに、2-メチルエチルプロパノール 2mL とライスフレーバー粉末 0.1g を加え、1 時間超音波洗浄器（Branson Ultrasonic 製：1510J-MT）にかけた。ライスフレーバー粉末の粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所製：SALD-2000）で測定した。

## 2.6 走査型電子顕微鏡（SEM）での観察

ライスフレーバー粉末の表面構造は、SEM（日本電子株式会社製：JSM-5800）で観察した。マグネトロンスパッタ装置（株式会社真空デバイス製：MSP-1S）を用いて Pt-Pd で蒸着した粉末を、試料台に両面粘着テープ（日新 EM 株式会社製）を用いて固定した。観察は、15kV で行った。

## 2.7 噴霧乾燥によるフレーバー残留率

### 2.7.1 加熱抽出

250mL メスフラスコにミリスチン酸メチルエステルを 125 $\mu$ L 入れ、標線までクロロホルムを加えたものを内部標準溶液とした。ライスフレーバー粉末 0.1g に内部標準溶液 2mL、蒸留水 4mL をマイティバイアルに加え、90 $^{\circ}$ C の恒温水槽で 30 分間加熱抽出した。この間 10 分毎に 30 秒間ボルテックスで攪拌し、冷却した。その後、遠心分離機にて 3,000rpm で 10 分間遠心分離した<sup>75)</sup>。

## 2.7.2 ガスクロマトグラフ分析

加熱抽出した溶液のクロロホルム相をガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所製：GC-2010）に注入し，以下の条件で各成分（2-アセチルピリジン，ベンジルアルコール，パルミチン酸，ステアリン酸）のフレーバー量を測定した。

カラム：DB-WAX 30m×0.32mm×0.25 $\mu$ m（J&W Scientific 製）

オープン温度：40 $^{\circ}$ C（1min） $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 100 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 230 $^{\circ}$ C（18.83min）

注入口温度：200 $^{\circ}$ C

検出器：FID

検出器温度：200 $^{\circ}$ C

キャリアガス：窒素

注入量：1 $\mu$ L（スプリットレス）

カラム流量：2.49mL/min

圧力：70kPa（1min） $\rightarrow$ 15kPa/min $\rightarrow$ 115kPa $\rightarrow$ 10kPa/min $\rightarrow$ 280kPa $\rightarrow$ 30kPa/min  
 $\rightarrow$ 380kPa（12min）

## 2.8 表面オイル量の測定

ライスフレーバー粉末 0.1g を直径 25mm のろ紙（アドバンテック東洋株式会社製：GB-140）上へのせ，ヘキサン 1mL で洗浄ろ過した。洗浄は 5 回行い，それぞれをマイティバイアルに入れて，ヘキサンの 5 倍希釈した。棒状薄層（株式会社三菱ヤトロン製：クロマロッド-SIII）に，希釈液をシリンジで 1 $\mu$ L 注入し，展開溶媒（酢酸 10mL，ジエチルエーテル 200mL，ヘキサン 800mL）で分離させた。展開溶媒から棒状薄層を取り出した後，ドライヤーで 1 分間乾燥させた。TLC-FID 検出器（株式会社三菱ヤトロン製：イアトロスキャン New MK-5）で，表面オイル量を測定した。

## 2.9 官能評価

精白米 200g を 5 回洗米し，精白米と水が 480g になるまで加水した（精白米：水 = 1 : 1.4）。コントロール以外は，ライスフレーバー粉末 0.1g を添加し，攪拌して溶解させた。室温で 30 分間浸漬後，IH 炊飯器（株式会社サタケ製：

STK-A550) にて炊飯した。炊飯後 20 分間蒸らした後、ほぐしを入れて、官能評価を実施した<sup>76)</sup>。

評価項目：香り，外観，総合評価

パネリスト：男性 2 人，女性 2 人

評価法：プロファイル法



Table 6. Content of marked flavors in rice flavor oil

Flavor component	mg-flavor/g-oil	M.W. (g)	b.p. (°C)
2-Acetylpyridine	7±0.4	121.1	188-189
Benzyl alcohol	5±0.5	108.1	205
Palmitic acid	19±0.8	256.2	351-352
Stearic acid	38±1.0	284.5	383

### 第3節 結果と考察

#### 3.1 フレーバー残留率への賦形剤の影響

ライスフレーバー粉末は、ライスフレーバーオイルと各種賦形剤 ( $\alpha$ -CD, HBCD, HI-CAP, CAPSUL) を用いて作製した。また、 $\alpha$ -CD と HBCD は様々な割合で混合して使用した。Table 7 に、ライスフレーバー粉末中の各成分のフレーバー残留率を示す。フレーバー残留率は賦形剤の種類に依存し、 $\alpha$ -CD および CAPSUL は各成分に対して比較的高いフレーバー残留率を示した。一方、HBCD はパルミチン酸およびステアリン酸に対して高いフレーバー残留率を示したが、HI-CAP はパルミチン酸およびステアリン酸に対して低いフレーバー残留率を示した。 $\alpha$ -CD の場合、2-アセチルピリジジンおよびベンジルアルコールのフレーバー残留率は、それぞれ、0.39 および 0.76 であった。フレーバー残留率は、CD 空洞内へのフレーバー成分の競争的な包接、およびフレーバーオイル中の中鎖脂肪酸トリグリセリドの存在に影響される。よって、フレーバー粉末のフレーバープロファイルを、スプレードライヤーで制御するのは難しい。特に、フレーバーオイルあるいはスプレードライヤー前のエマルジョンが有する当初のフレーバープロファイルをそのまま残すのは難しい。賦形剤に対するフレーバーの親和力はフレーバーの種類で異なり、賦形剤の包接力や乳化力と同様、フレーバーそのものに大きく依存する。Dardelle ら<sup>77)</sup>は、フレーバー包接のため賦形剤としてイーストを用い、フレーバー成分の疎水性が高いほど包接効率が高くなることを報告した。また、スプレードライヤーで粉末化する際、賦形剤の特性はフレーバー残留率を決定する上で重要である。Krishnan ら<sup>78)</sup>は、包接における賦形剤の影響を検討するため、カルダモンオレオレジンアラビアガムと修飾デンプンを用いて包接させた。

スプレードライヤーで作製した粉末のフレーバー残留率は、貯蔵時の安定性や官能評価の良い指標になるとは限らない。なぜなら、フレーバー残留率以外にも、粉末のフレーバープロファイル、吸湿性、溶解性も、安定性や官能評価に影響するからである。しかしながら、スプレードライヤーで作製したライスフレーバー粉末の評価として、フレーバー残留率は最も重要な要因の一つとみ

なすことができる。

### 3.2 ライスフレーバー粉末の特性

Table 8 に、平均再構成エマルジョンサイズ、平均粒子径、表面オイル量を示す。平均再構成エマルジョンサイズは、約 1~3 $\mu\text{m}$  であり、修飾デンプンを用いた一般的なエマルジョンと同程度であった。賦形剤として  $\alpha$ -CD および HBCD を用いたエマルジョンは、HI-CAP および CAPSUL を用いたものより大きかった。一方、 $\alpha$ -CD および HBCD の粉末の平均粒子径は、HI-CAP および CAPSUL を用いたものより小さかった。HI-CAP のエマルジョンの安定性は、平均再構成エマルジョンサイズが比較的低いことが影響していると考えられる。なお、HI-CAP は、粉末の表面オイル量が最も少なかったものの、吸湿性が高いため取扱いにくかった。賦形剤として  $\alpha$ -CD を用いたライスフレーバー粉末の表面オイル量は 52mg/g-powder であり、HBCD (106 mg/g-powder) あるいは CAPSUL (113 mg/g-powder) のおよそ半分であった。HBCD を用いたライスフレーバー粉末の平均再構成エマルジョンサイズは、 $\alpha$ -CD を用いた粉末と同程度であった。

調合時および加工時に、粉末の流動性は重要なパラメーターとなる。HI-CAP は吸湿性が高いため、相対湿度が高い条件下では流動性を失う。一方で、 $\alpha$ -CD は薬剤調合において、吸湿抑制剤として、しばしば使用されている<sup>79)</sup>。それゆえ、 $\alpha$ -CD および HBCD において、混合率を変えて使用した。

### 3.3 フレーバー残留率への $\alpha$ -CD 含有率の影響

$\alpha$ -CD と HBCD の組成が違う 7 種類のライスフレーバー粉末を作製した。 $\alpha$ -CD と HBCD の組成は、 $\alpha$ -CD:HBCD = 0:100, 17:83, 33:67, 50:50, 67:33, 83:17, 100:0 であった。Figure 11 に、 $\alpha$ -CD および HBCD の組成が、ライスフレーバー粉末のフレーバー残留率に及ぼす影響を示す ((a) 2-アセチルピリジン, (b) ベンジルアルコール, (c) パルミチン酸, (d) ステアリン酸)。

$\alpha$ -CD と HBCD の組成は、フレーバー残留率に大きな影響を与えた。2-アセチルピリジンの残留率は、ベンジルアルコールのそれより低かった。HBCD のみから作製したライスフレーバー粉末のパルミチン酸およびステアリン酸の残留

率は、推定値と異なった。これは、乳化能を持たすために使用したグリセリン脂肪酸エステルが原因と考えられる。 $\alpha$ -CD 含有率が高くなるにつれてフレーバー残留率は高くなり、 $\alpha$ -CD 含有率が 67% の時、全ての成分でフレーバー残留率が最も高くなった。しかし、 $\alpha$ -CD 含有率が 67% より高くなると、フィルム形成能を有する HBCD の減少で、フレーバー残留率は低下した。フィルム形成能は、包接化に対する賦形剤が適切であるかを決定する一つの主要な特徴であることが知られている。Liu ら<sup>80)</sup>は、液滴の乾燥工程において、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -CD とマルトデキストリンの混合賦形剤が、L-メントールのフレーバー損失を防ぐことを明らかにした。また、L-メントールのフレーバー損失防止において、マルトデキストリンのフィルム形成能が重要であることも指摘した。CD は、フレーバーおよび不安定な成分の分子包接の担体として広く利用されている<sup>61)</sup>。Table 6 に示したように、ライスフレーバーオイル中の主成分は中鎖脂肪酸トリグリセリド (MCT) であり、フレーバー成分は 5~38mg-flavor/g-oil と僅かしか含まれていない。フレーバー成分が低濃度であるにもかかわらず、スプレードライヤーで作製した粉末のフレーバー残留率が比較的高いのは、フレーバー成分と  $\alpha$ -CD との強い相互作用によるものと推測される。

### 3.4 表面オイル量への $\alpha$ -CD 含有率の影響

Figure 12 に、スプレードライヤーで作製したライスフレーバー粉末中の表面オイル量に対する、 $\alpha$ -CD および HBCD 組成の影響を示す。

$\alpha$ -CD および HBCD 組成は、表面オイル量へも影響を与えた。 $\alpha$ -CD 含有率が 67% の時、表面オイル量は最も少なく 30mg/g-powder となった。 $\alpha$ -CD 含有率が 67% までは、 $\alpha$ -CD 含有率が高くなるにつれて表面オイル量は減少したが、 $\alpha$ -CD 含有率が 67% より高くなるにつれて表面オイル量は増加した。これは、HBCD 含有率の減少で溶液のフィルム形成能が低下して包接能が低くなり、結果として、表面オイル量の増加をもたらしたと推測できる。Figure 11, 12 より、 $\alpha$ -CD:HBCD=67:33 のとき、最もフレーバー残留率が高く、表面オイル量が少なくなった。これは、 $\alpha$ -CD:HBCD=67:33 の賦形剤が、乾燥中の液滴のフィルム中のフレーバー成分とオイルの物質移動を強く妨害していることを示唆してい

る。なお、表面オイル量は、フレーバー粉末の安定性に影響を与える一つの要因と言われている<sup>81)</sup>。

### 3.5 粒子径への $\alpha$ -CD 含有率の影響

Figure 13 に、ライスフレーバー粉末の粒子径に対する、 $\alpha$ -CD および HBCD 組成の影響を示す。また、Figure 14 に、SEM で観察したライスフレーバー粉末の表面構造を示す。HBCD のみを賦形剤として用いた粉末は、粒子径が最も小さくなった。一方、 $\alpha$ -CD:HBCD=17:83 のとき、粒子径が最も大きくなった。 $\alpha$ -CD 含有率が 17% より高くなるにつれ、粒子径は小さくなっているものの、 $\alpha$ -CD 含有率の違いによる表面構造への違いは認められなかった。 $\alpha$ -CD および HBCD の混合賦形剤を用いた粉末は、修飾デンプンを用いて作製した一般的な粉末より粒子径が小さかった。なお、粒子径は賦形剤を含む溶液の粘度に主に依存した。

### 3.6 ご飯の官能評価

フレーバー成分と CD との相互作用は、フレーバー成分の種類、CD の種類、フレーバーおよび CD の濃度、温度などに依存している。ライスフレーバー粉末を添加したご飯の官能評価は、フレーバー粉末が適用可能かを決定するために重要な評価となる。ライスフレーバー粉末を新米および古米に添加し、官能評価を行った。評価項目は、香り、外観、総合評価とし、結果を Table9, 10 に示す。

ライスフレーバー粉末を添加する目的は、古米における古米臭の低減および新米への影響を確認することである。 $\alpha$ -CD:HBCD=67:33 で作製したライスフレーバー粉末は、新米に対してフローラルな香りを与えることなく、古米に対しても古米臭を低減できていたため、最も評価が良かった。この結果は、表面オイル量がフローラルな香りに影響する可能性を示した。HBCD はフローラルな香りを低減する効果は認められたものの、100% HBCD の場合、香りの質の向上に対する効果は認められなかった。HI-CAP および CAPSUL はともに、強いフローラルな香りをもたらした。概して、全てのライスフレーバー粉末は、ご飯

の外観へ影響を与えなかった。以上より、 $\alpha$ -CD は、ご飯において、香りを保持するための有用な賦形剤であると言える。

四日ら<sup>67)</sup>は、スプレードライヤーで作製した粉末を用い、沸騰水および炊飯中のフレーバー徐放特性を調査した。その中で、炊飯後のフレーバー残留率は、賦形剤の種類にかかわらず、フレーバー量に依存することを示した。ライスフレーバー粉末の形成、フレーバー成分の徐放コントロールは、食品工業では魅力的であり、重要なテクノロジーである。このような話題の中、CD はご飯におけるフレーバーリリースおよびフレーバー保持をコントロールするために使用できる有用な賦形剤であった。

Table 7. Flavor retention in spray-dried rice flavor powders

Flavor component	$\alpha$ -CD	HBCD	HI-CAP	CAPSUL
2-Acetylpyridine	0.39±0.03	0.23±0.03	0.39±0.02	0.56±0.02
Benzyl alcohol	0.76±0.04	0.44±0.03	0.65±0.03	0.53±0.02
Palmitic acid	0.63±0.02	0.84±0.02	0.39±0.02	0.54±0.02
Stearic acid	0.51±0.03	0.72±0.03	0.37±0.02	0.49±0.02

Table 8. Properties of spray-dried rice flavor powders

Properties	$\alpha$ -CD	HBCD	HI-CAP	CAPSUL
Average reconstituted emulsion size ( $\mu\text{m}$ )	2.3 $\pm$ 0.04	2.5 $\pm$ 0.05	0.76 $\pm$ 0.01	1.0 $\pm$ 0.05
Average powder size ( $\mu\text{m}$ )	17 $\pm$ 0.8	7 $\pm$ 0.5	32 $\pm$ 1	40 $\pm$ 2
Surface oil content (mg/g-powder)	52 $\pm$ 2.5	106 $\pm$ 5	7 $\pm$ 0.6	113 $\pm$ 8



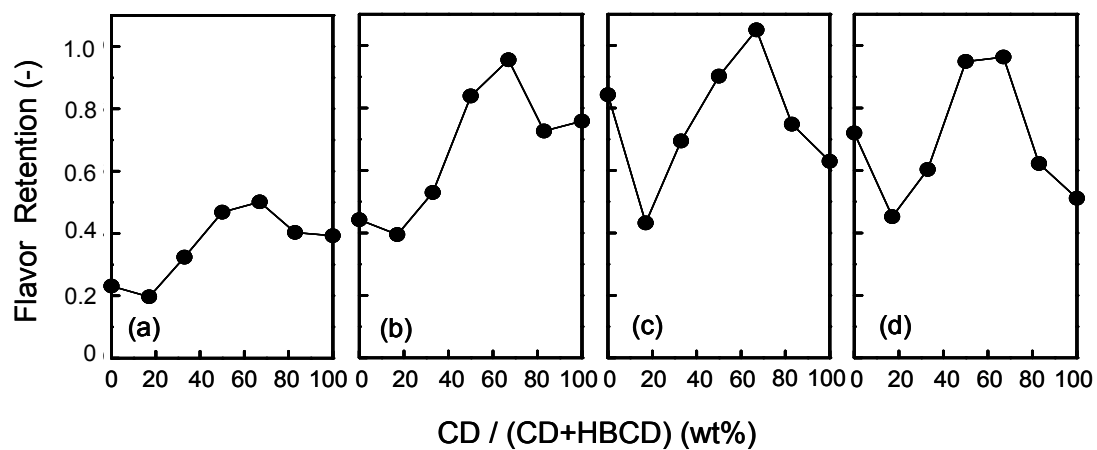


Figure 11. Influence of  $\alpha$ -CD and HBCD compositions on the flavor retention of spray-dried rice flavor powders.

(a) 2-acetylpyridine, (b) benzyl alcohol, (c) palmitic acid, (d) stearic acid.

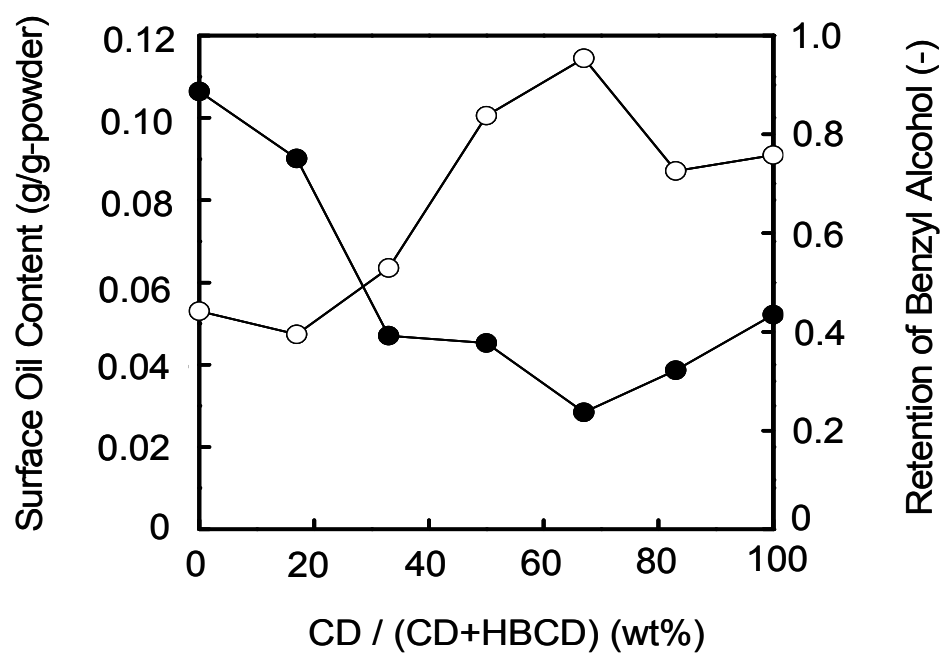


Figure 12. Influence of  $\alpha$ -CD and HBCD compositions on surface oil content of spray-dried rice flavor powders.

●, surface oil content; ○, retention of benzyl alcohol.

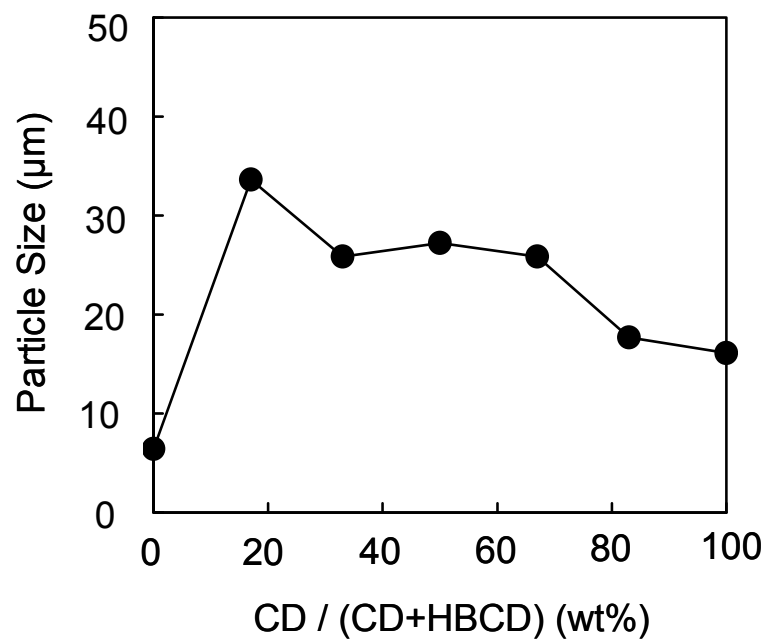


Figure 13. Influence of  $\alpha$ -CD and HBCD compositions on particle diameter of spray-dried rice flavor powders.

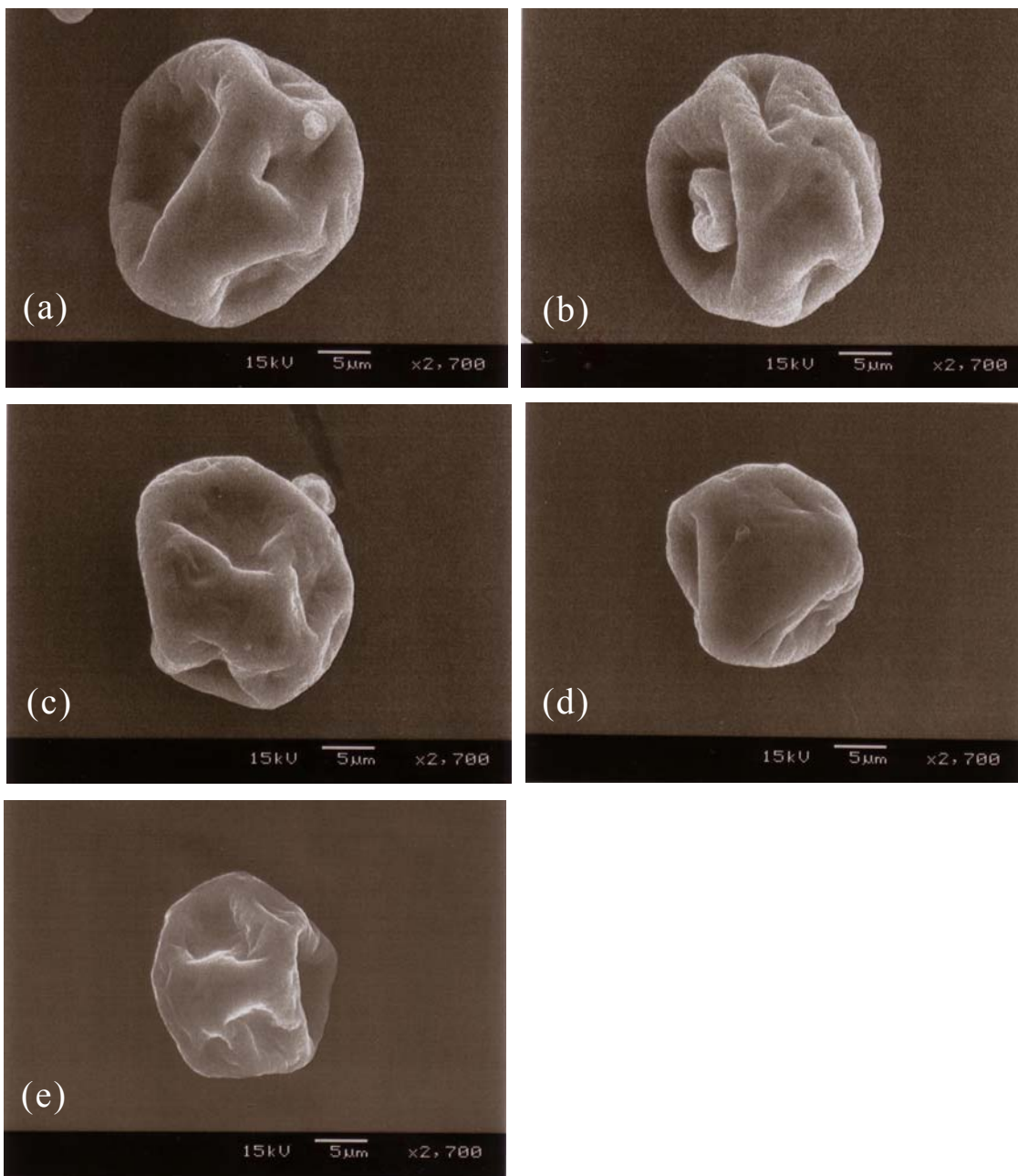


Figure 14. Scanning electron micrographs of spray-dried rice flavor powders of different  $\alpha$ -CD and HBCD compositions.

(a)  $\alpha$ -CD 17%, HBCD 83%, (b)  $\alpha$ -CD 33%, HBCD 67%, (c)  $\alpha$ -CD 50%, HBCD 50%, (d)  $\alpha$ -CD 67%, HBCD 33%, (e)  $\alpha$ -CD 83%, HBCD 17%.

Table 9. Sensory test of 2000-produced rice added with spray-dried rice flavor powders

Wall material	Appearance	Aroma	Overall flavor
Control	Not grossy, yellowish	Strong rancid odor	Strong rancid odor, improvement is necessary
$\alpha$ -CD	Not grossy, yellowish	Floral odor	Reduced rancid odor, but floral odor is a little strong
$\alpha$ -CD:HBCD =67:33	Not grossy, yellowish	Slight rancid odor	Best spray-dried flavor powder
$\alpha$ -CD:HBCD =50:50	Not grossy, yellowish	Slight rancid odor	Second best spray-dried flavor powder
$\alpha$ -CD:HBCD =17:83	Not grossy, yellowish	Rancid odor	Third best spray-dried flavor powder
HBCD	Not grossy, yellowish	Strong rancid odor	No detectable effect in reducing rancid odor
HI-CAP	Not grossy, yellowish	Floral odor	Reduced rancid odor, but floral odor is a little strong
CAPSUL	Not grossy, yellowish	Floral odor	Reduced rancid odor, but floral odor is a little strong

Table 10. Sensory test of 2004-produced rice added with spray-dried rice flavor powders

Wall material	Appearance	Aroma	Overall flavor
Control	Grossy, not yellowish	No rancid odor	Light flavor
$\alpha$ -CD	Grossy, not yellowish	Sweet odor, strong floral odor	Strong floral odor, not good
$\alpha$ -CD:HBCD =67:33	Grossy, not yellowish	Slight sweet odor	Best spray-dried flavor powder
$\alpha$ -CD:HBCD =50:50	Grossy, not yellowish	Slight sweet odor, slight floral odor	Second best spray-dried flavor powder
$\alpha$ -CD:HBCD =17:83	Grossy, not yellowish	Slight sweet odor, slight floral odor	Third best spray-dried flavor powder
HBCD	Grossy, not yellowish	No rancid odor	No detectable effect
HI-CAP	Grossy, not yellowish	Sweet odor, floral odor	Strong floral odor, not good
CAPSUL	Grossy, not yellowish	Sweet odor, floral odor	Strong floral odor, not good

#### 第4節 結論

ライスフレーバー粉末を、スプレードライヤーを用いて作製した。賦形剤中の  $\alpha$ -CD および HBCD の組成は、ライスフレーバー粉末のフレーバー残留率および表面オイル量に影響を与えた。 $\alpha$ -CD:HBCD=67:33 のとき、フレーバー残留率が最も高く、表面オイル量が最も少ない粉末を得ることができた。ご飯の官能評価でも、 $\alpha$ -CD:HBCD=67:33 の時に最も評価が良く、古米では古米臭の低減、新米では悪影響を与えないことを確認できた。以上より、フレーバー残留率が高く、表面オイル量が少なく、古米臭を低減できるライスフレーバー粉末を、 $\alpha$ -CD:HBCD=67:33 の賦形剤を用いて作製することができた。

### 第3章 沸騰水中での乳化フレーバー粉末の徐放速度に対する再構成エマルション径の影響

#### 第1節 緒言

食品のフレーバー徐放は、顧客満足と密接な関係にある。Taylor<sup>82)</sup>は、食品のフレーバー徐放、およびその後嗅覚や味覚受容体にもたされるフレーバーについて検討した。Harrison および Hill<sup>83)</sup>は、香りを包接させた高分子を含む液体からのフレーバー徐放の拡散モデルを提案した。彼らは、気液界面でのフレーバーの物質移動について、浸透理論を用いてモデル化するために1次化学反応速度式で徐放挙動をモデル化した。Giroux ら<sup>84)</sup>は、水中油滴型エマルションでの疎水性フレーバー徐放特性について検討し、フレーバー徐放特性におけるエマルション中の油含有量の重要な役割を示した。Rabe ら<sup>85)</sup>は、水素炎イオン化検出器 (FID) を用いた熱脱着ガスクロマトグラフで、ミグリオール/水系のエマルションからの動的フレーバー徐放について研究した。Relkin ら<sup>86)</sup>は、フードエマルションからのフレーバー徐放における脂質および香り成分の疎水性効果について研究した。これらのフレーバー徐放の研究は、乳化溶液および調理中のフレーバー徐放速度論の重要性を示している。

本研究では、スプレードライヤーで作製した粉末のフレーバー徐放速度に対する再構成エマルションサイズの影響を、沸騰水中で調査した。賦形剤としてマルトデキストリン (MD)、高度分岐環状デキストリン (HBCD)、抵抗性デンプン (RS) を、乳化剤としてアラビアガム (GA)、修飾デンプン (HI-CAP, CAPSUL)、水溶性大豆多糖類 (SSPS) を用い、乳化 *d*-リモネンから種々の粉末をスプレードライヤーにて作製した。なお、*d*-リモネンはモデルフレーバーとして使用した。また、フレーバー成分の徐放挙動を調べるため、*d*-リモネン粉末を大気圧下で沸騰水中にさらした。



## 第2節 実験

### 2.1 材料

MD (DE 値 11) は、松谷化学工業株式会社より購入した。HBCD と RS は日本食品化工株式会社、HI-CAP と CAPSUL は日本エヌエスシー株式会社より寄贈された。*d*-リモネン (Figure 15 参照) と GA は、ナカライテスク株式会社より購入した。その他の試薬は、和光純薬工業株式会社から特級を購入した。*d*-リモネンと中鎖脂肪酸トリグリセリド (MCT)、ショ糖酢酸イソ酪酸エステル (SAIB) を用い、5 種類の密度の異なる芯物質を得た。それぞれの密度は、0.84 (*d*-リモネン:MCT:SAIB=1:1:0), 0.86 (3:1:0), 0.90(3:3:1), 0.92 (1:3:0), 1.00g/cm<sup>3</sup> (2:3:5) であった。

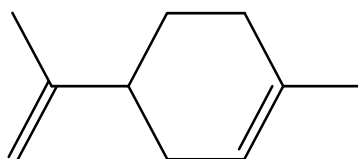


Figure 15. Chemical structure of *d*-limonene.

### 2.2 噴霧乾燥溶液の作製

種々の賦形剤と乳化剤を用いたエマルションは、様々なエマルションサイズであった。CAPSUL を用いた場合、均質化の速度を変えることで、エマルションサイズをミクロンあるいはサブミクロンサイズに制御することが可能である。しかし、その他の賦形剤および乳化剤を用いた場合は、エマルションサイズの制御は難しい。例えば、乳化剤として GA を用いた場合、均質化の速度を変えても、エマルションサイズは  $2 \pm 1 \mu\text{m}$  の範囲でしか変化できない。基準となる溶液は、MD (20%重量)、GA (10%重量) および  $1.00\text{g/cm}^3$  の *d*-リモネン溶液 (7.5%重量、*d*-リモネン:MCT:SAIB=2:3:5) の芯物質で構成した。賦形剤の効果を検討するため、MD の他に、HBCD および RS も使用した。20%重量の賦形

剤，10%重量の乳化剤，7.5%重量の *d*-リモネン溶液をポリトロンホモジナイザー（Kinematic GA 製：PT-6100）を用いて，8,000rpm で3分間（1分毎に30秒間のインターバルをはさみながら）乳化させた。

### 2.3 噴霧乾燥

乳化させた溶液をスプレードライヤー（大川原化工機株式会社製：L8）を用いて，以下の条件で噴霧乾燥し，噴霧乾燥粉末（*d*-リモネン粉末）を作製した<sup>87)</sup>。なお，噴霧乾燥粉末は使用するまで，-30℃にて保管した。

乾燥塔：直筒 800D×560H（mm）

円錐 650H（mm）（円錐部角度 60°）

入口温度：180℃

出口温度：105℃（設定値）

アトマイザー：ディスク型 30,000rpm（φ50×14H（mm））

流量：45mL/min

風量：110kg/h

### 2.4 エマルションサイズの測定

再構成エマルションサイズ測定のため，マイティバイアルに，蒸留水 2mL と噴霧乾燥粉末 0.1g を加え，1分間超音波洗浄器（Branson Ultrasonic 製：1510J-MT）にかけた。再構成エマルションサイズは，レーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所製：SALD-7100）で測定した。なお，噴霧乾燥溶液のエマルションサイズも，同様の装置で測定した。

### 2.5 噴霧乾燥によるフレーバー残留率

#### 2.5.1 加熱抽出

250mL メスフラスコにミリスチン酸メチルエステルを 125μL 入れ，標線までクロロホルムを加えたものを内部標準溶液とした。噴霧乾燥粉末 0.1g に内部標準溶液 2mL，蒸留水 4mL をマイティバイアルに加え，90℃の恒温水槽で30分間加熱抽出した。この間10分毎に30秒間ボルテックスで攪拌し，冷却した。

その後、遠心分離機にて 3,000rpm で 10 分間遠心分離した<sup>75)</sup>。

## 2.5.2 ガスクロマトグラフ分析

加熱抽出したクロロホルム相をガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所製：GC-2010）に注入し、以下の条件で、*d*-リモネンのフレーバー量を測定した。

カラム：DB-WAX 30m×0.32mm×0.25μm（J&W Scientific 製）

オープン温度：40℃（1min）→20℃/min→100℃→10℃/min→230℃（18.83min）

注入口温度：200℃

検出器：FID

検出器温度：230℃

キャリアガス：窒素

注入量：1μL（スプリットレス）

カラム流量：2.49mL/min

圧力：70kPa（1min）→15kPa/min→115kPa→10kPa/min→280kPa→30kPa/min  
→380kPa（12min）

## 2.6 沸騰水中での *d*-リモネン噴霧乾燥粉末の徐放実験

### 2.6.1 加熱抽出

噴霧乾燥粉末 0.1g と蒸留水 4mL を試料ビン（φ13×100H（mm））に加えた。沸騰水中で所定の時間加熱した後、試料ビンのふたを閉め、氷水で冷却した。この溶液にクロロホルム 1mL を加え、80℃の恒温水槽で 20 分間加熱抽出した。この間 5 分毎に 30 秒間ボルテックスで攪拌し、冷却した。その後、遠心分離機にて 3,000rpm で 5 分間遠心分離した<sup>87)</sup>。

### 2.6.2 ガスクロマトグラフ分析

加熱抽出したクロロホルム相をガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所製：GC-8A）に注入し、以下の条件で、*d*-リモネンのフレーバー量を測定した。

パックドカラム：PEG-20M 3.2×260mm（株式会社島津製作所製）

オーブン温度：40℃（1min）→20℃/min→100℃→10℃/min→230℃（18.83min）

注入口温度：150℃

検出器：FID

検出器温度：150℃

キャリアガス：窒素

注入量：1μL

カラム温度：100℃

### 第3節 結果と考察

Figure 16 に、噴霧乾燥時のエマルジョンサイズと *d*-リモネン残留率の関係を示す。フレーバー残留率は、噴霧乾燥前に加えた *d*-リモネン量に対する、噴霧乾燥粉末中に残った *d*-リモネン量の比率で定義した。*d*-リモネン残留率は、エマルジョンサイズには依存しなかったが、賦形剤や乳化剤の種類に依存した。賦形剤として RS を用いた噴霧乾燥粉末は、*d*-リモネン残留率が低かった。これは、RS の溶解性が低いことと、噴霧乾燥中にフレーバー成分に対して拡散隔壁を形成しないことが原因と考えられる。一方、乳化剤として SSPS を用いたものは、*d*-リモネン残留率が高かった。

Figure 17 に、沸騰水中でのフレーバー残留率に対する乳化剤の効果を示す。沸騰水中でのフレーバー残留率は、噴霧乾燥粉末に含まれる *d*-リモネン量に対する、所定のインキュベーション時間後に残留する *d*-リモネン量の比率で定義した。1 次フレーバー徐放の相関を、実線で示した。フレーバー残留率は、1 次フレーバー徐放式にて 10% 以内の偏差で相関できた。なお、フレーバー残留率は、SSPS を用いたものが最も高く、GA, CAPSUL, HI-CAP の順にフレーバー残留率は低くなった。

Figure 18 に、フレーバー徐放速度定数に対する再構成エマルジョンサイズの効果を示す。種々の賦形剤および乳化剤における *d*-リモネンの徐放速度定数を、*d*-リモネンの再構成エマルジョンサイズに対してプロットした。賦形剤および乳化剤の効果を検討するため、MCT および SAIB を用いて密度を  $1.00\text{g/cm}^3$  に調整したエマルジョンオイルを使用した。また、異なる密度の芯物質を用いたものについても、同一の図にプロットした。徐放速度定数は、再構成エマルジョンサイズと相関が高かった。これは、再構成エマルジョンサイズが沸騰水中でのエマルジョンの安定性に影響を与える可能性を示している。Figure 18 に示すように、再構成エマルジョンサイズは、炊飯工程でフレーバー徐放速度を制御するためにとっても重要である。Harrison と Hills<sup>83)</sup>による液体エマルジョンからのフレーバー徐放の数学的モデルは、フレーバー徐放速度に対する再構成エマルジョンサイズの効果の評価、およびフレーバー徐放の律速段階におけるエ

マルシヨンー気体間の物質移動の想定に適用できる。彼らの報告では、再構成エマルシヨンサイズが大きくなるにつれて、物質移動係数は増加した。Lian ら<sup>88)</sup>は、ゲル化エマルシヨン粒子の分散から、口腔内の揮発性物質の徐放についての数学的モデルを提案した。Ruth ら<sup>89)</sup>は、20 種類の香り混合物の徐放における水中油滴型 (O/W) エマルシヨンの脂質留分、乳化剤留分および平均粒子径の影響について調査した。O/W エマルシヨンの脂質留分、乳化剤留分および粒子径分布は、フレーバー徐放に大きな影響を与えることを示した。本研究では、沸騰水中での乳化 *d*-リモネン噴霧乾燥粉末のフレーバー徐放速度を測定し、結果として、再構成エマルシヨンサイズはエマルシヨン溶液からフレーバー徐放速度を制御する主要因であることを明らかにした。オイル組成, 賦形剤, *d*-リモネンの溶解性など, その他の要因も, 沸騰水中でのフレーバー徐放速度定数に影響を与える可能性がある。

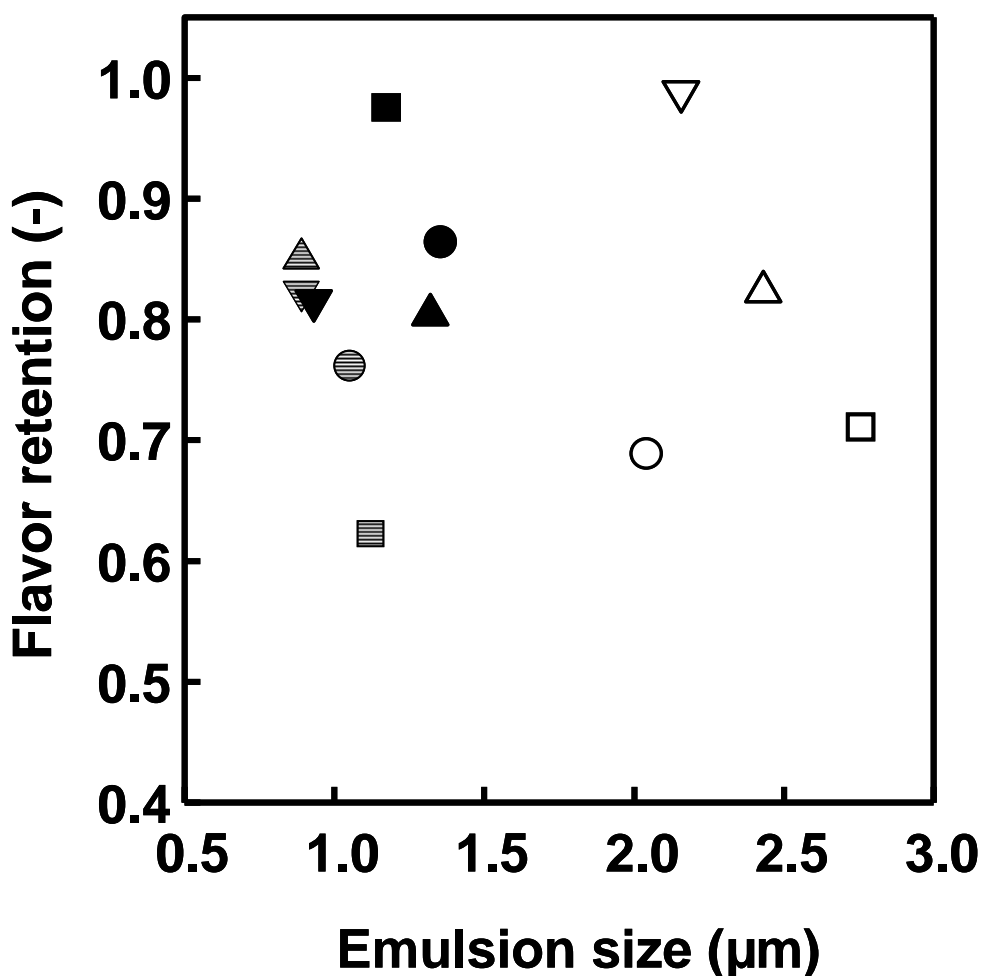


Figure 16. Effect of emulsion size on *d*-limonene retention during spray drying.

Open symbols indicate the core materials with densities of 0.84-0.92 g/cm<sup>3</sup>. Closed symbols indicate the core material with a density of 1.00 g/cm<sup>3</sup>. The basic wall material comprised 20 wt% MD, 10 wt% GA, and 7.5 wt% core material consisted of *d*-limonene, MCT, and SAIB (mass ratio = 2:3:5,  $\rho = 1.00$  g/cm<sup>3</sup>).

core material density: ▼,  $\rho = 1.00$  g/cm<sup>3</sup>; □, 0.92 g/cm<sup>3</sup>; ▽, 0.90 g/cm<sup>3</sup>;

○, 0.86 g/cm<sup>3</sup>; △, 0.84 g/cm<sup>3</sup>.

emulsifier: ▼, GA; ■, SSPS; ▲, CAPSUL; ●, HI-CAP.

wall material: ▨, RS; ▲, HBCD; ●, RS 10 wt% and MD 10 wt%;

▽, HBCD 10 wt% and MD 10 wt%.

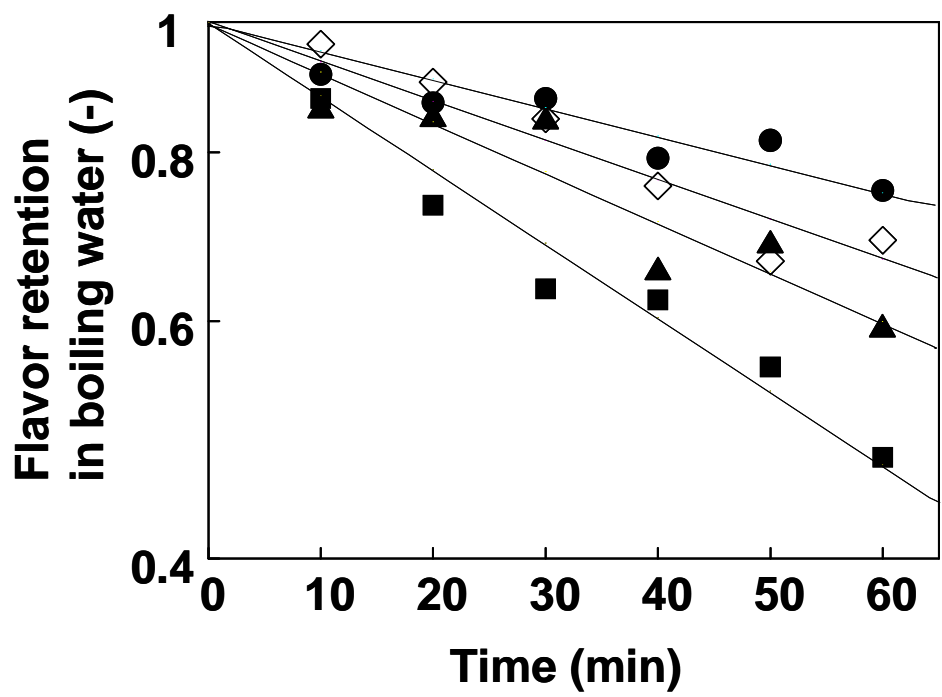


Figure 17. Effect of emulsifiers on *d*-limonene release rate in boiling water.

●, SSPS; ◇, GA; ▲, CAPSUL; ■, HI-CAP.



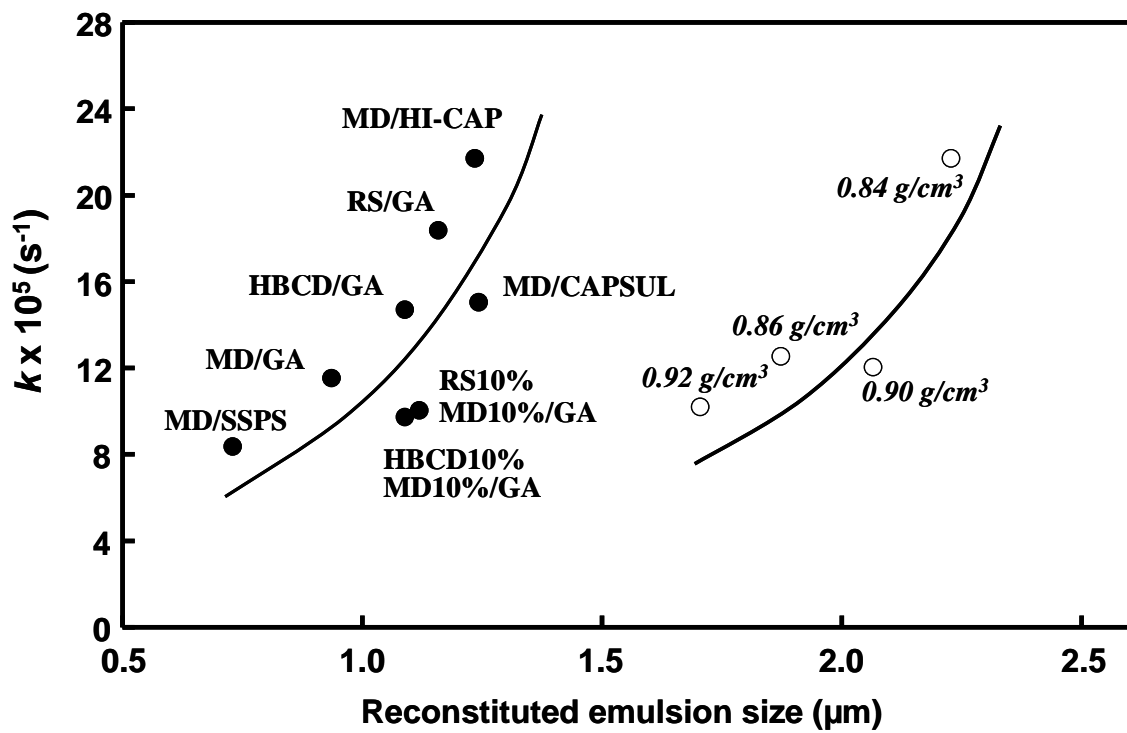


Figure 18. Effect of reconstituted emulsion size on the flavor release rate constant. Closed symbols indicate the effect of wall material and emulsifier. Open symbols indicate the effect of the core material density.

#### 第4節 結論

マイクロカプセル化した乳化フレーバー粉末を、賦形剤として MD, HBCD, RS の単品あるいは混合物を、乳化剤として GA, HI-CAP, CAPSUL, SSPS を、エマルションオイルとして MCT および SAIB で密度調整した *d*-リモネンを使用して、噴霧乾燥で調製した。噴霧乾燥中の *d*-リモネン残留率は、エマルションサイズに依存せず、賦形剤や乳化剤の種類に依存した。賦形剤として RS を用いた噴霧乾燥粉末はフレーバー残留率が低かった。一方、乳化剤として SSPS を用いたものはフレーバー残留率が高かった。沸騰水中でのフレーバー残留率に対する乳化剤の効果より、SSPS を用いたものが最もフレーバー残留率が高く、GA, CAPSUL, HI-CAP の順にフレーバー残留率が低くなった。沸騰水中に噴霧乾燥粉末をさらした場合、徐放速度定数は主にマイクロカプセル化フレーバーの再構成エマルションサイズに依存した。

## 第4章 無洗米の高機能化のための乾燥およびコーティング手法の検討

### 第1節 緒言

無洗米は、洗米時の水の使用量、人件費、排水処理代を低減できるため、学校給食や外食産業などの業務用を中心に使用されている。無洗米の生産量は年々増加し、2004年には、全国で53万トンの無洗米が生産された<sup>90)</sup>。今まで、無洗米についての研究は、成分測定やご飯の官能評価を中心に行われている<sup>91)-94)</sup>。さらに、我々は、無洗米の酒造適性および貯蔵性を解明するため、無洗米を用いてパイロットスケールでの醸造試験を行い、無洗米化処理が製造工程を省力化して環境負荷を低減すると同時に、未処理の精白米を使用した場合と同等の品質を有する清酒が醸造可能であることを示した<sup>95)-97)</sup>。無洗米の製造工程では、乾燥工程で水浸割粒を増加させないことが重要である。なぜなら、水浸割粒の多い米は取扱いが難しく、生産ロスにもつながり<sup>98)</sup>、粒感のないご飯となるため消費者にとって魅力的ではない<sup>99)-101)</sup>。乾燥速度は、初期水分、乾燥温度、相対湿度、空気流量、穀類の種類、品種、乾燥機の種類など様々な要因に影響される<sup>102)</sup>。異なる温度における水分の等温収着曲線は、乾燥工程を適切にモデリングする上で不可欠である。正確に相対湿度を制御する方法として、湿気発生器を使用した方法、または恒温条件下で平衡蒸気圧とするために過剰の塩を使用した飽和溶液の方法がある<sup>103)</sup>。

食に対する消費者のニーズは、生命維持のための栄養摂取から、安全・安心・美味しさ・品質を重視したものへと変わりつつある。また、日本人の食生活は、肉類、油脂類の過剰摂取で必須ビタミン、ミネラルが不足しがちになり、その結果、生活習慣病の増加が問題となっている。そこで、疾病を未然に防ぐことができ、健康の維持・増進に役立つ機能性食品への関心が高まっている。機能性食品<sup>104),105)</sup>とは、予防面での働きを意味する三次機能が効率よく現れるように設計された食品である。美味しく栄養バランスのとれた機能性食品は、不足しがちな栄養成分を摂取できる優れた存在として、その重要性が増している。

米は、世界人口の 50%以上にとって主食で、多くの栄養素を含む栄養価の高い食品であり、構造的にも細胞がしっかりしているので、食べるときに良く噛むことでゆっくり消化され、腹持ちが良いのも特徴である。よって、米に機能性成分をコーティングすることで、機能性成分を日々摂取することができ、生活習慣病の予防効果、健康維持、体質改善が期待できる。

今回、機能性成分として注目したのが食物繊維<sup>33),34)</sup>である。食物繊維は、日本人の食事摂取基準(2005年版)<sup>35)</sup>において、増やすべき栄養素として扱われている。成人 1 人あたり、1 日の目標摂取量は、男性が 19~27g、女性が 15~21g となっているが、実際の摂取量<sup>36)</sup>は、男女間での差はほとんど見られないものの、男女ともに若年層ほど少なく、摂取量は、男性が 12.7~17.2g、女性が 12.2~16.8g しかなく、各年代で食物繊維が 5~10g 程度不足している。国民 1 人当たりの米の 1 日平均摂取量が 162g (2008 年) なので、米に 3~6% 食物繊維をコーティングすれば、食物繊維不足分を摂取することが可能となる。なお、食物繊維入りの無菌米飯が、亀田製菓株式会社、エスビー食品株式会社、テーブルマーク株式会社より販売されているが、現在までに、食物繊維のコーティング米は販売されていない。

本研究では、無洗米の乾燥およびコーティングについて、2 つの試験を実施した。コーティング無洗米を作製するには、無洗米に機能性成分をコーティングした後、乾燥操作を行う必要がある。この乾燥時に、米の品質低下をまねかないように乾燥しなければならない。よって、無洗米の乾燥挙動を種々の温度、相対湿度で検討した。はじめに、恒温恒湿器を用いて、無洗米を異なる温度(30~50℃)、相対湿度(50~80%)、気流速度(0~1.5m/s)で乾燥させ、乾燥による無洗米の水浸割粒変化挙動について検討した。なぜなら、精米中あるいは精米後に生じる砕粒やひび割れ粒の発生は、ご飯の品質を向上させるために妨げなければならない。その評価方法として、水浸割粒を測定する手法が用いられているからである<sup>99)</sup>。次いで、食物繊維としての働きをもち、分子内空孔にビタミンやカルシウムなどの栄養成分を包接することが可能である  $\alpha$ -CD を無洗米にコーティングし、コーティング無洗米の品質およびコーティング量を評価した。予備試験にて、浸漬後の無洗米に  $\alpha$ -CD を 3%あるいは 6%添加して炊飯を

行い、官能評価を行った。3%添加では添加の影響は認められなかったものの、6%添加では添加することで粘りが強くなりすぎた。そこで、本研究では、 $\alpha$ -CDのコーティング量として、3%を目標とした。

## 第2節 実験

### 2.1 材料

無洗米は、市販の2008年広島県産コシヒカリを使用した。玄米を精米後、無洗米処理装置（株式会社サタケ製：NTWP20B）にて無洗米にした。 $\alpha$ -CDは、塩水港株式会社より購入した。無水塩化リチウム（LiCl）および硝酸カリウム（ $\text{KNO}_3$ ）は、ナカライテスク株式会社より購入した。塩化マグネシウム・6水和物（ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸マグネシウム・6水和物（ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、無水塩化ストロンチウム（ $\text{SrCl}_2$ ）、メチルイエロー、リン酸カリウム（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）および水酸化ナトリウム（NaOH）は、和光純薬工業株式会社から購入した。なお、全ての試薬は特級を用いた。

### 2.2 無洗米の乾燥

#### 2.2.1 実験装置

実験装置は、温度および相対湿度を一定に制御できる恒温恒湿器（エスペック株式会社製：KHU-113）を使用した。この装置は、温度 $-20 \sim 85^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $40 \sim 90\%$ の範囲で制御可能である。気流速度の効果を検討するため、遠心ファンを恒温恒湿器の内部に置き、米の上側からブローした。気流速度は、風速計（日本カノマックス株式会社製：Model 6621）を用いて測定した。

#### 2.2.2 米の等温収着曲線の確立

等温収着曲線は、特定の温度での平衡水分と相対湿度の関係を表す。無洗米3gを、平衡相対湿度を維持するために、5つの異なる飽和塩溶液（LiCl,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ）を含むそれぞれのデシケーターに静置した。すべてのデシケーターを $50^\circ\text{C}$ の恒温器に置き、サンプル重量の変動が3日連続の測定で0.01gより小さくなるまで毎日モニターした。平衡水分は、ハロゲン水分計（メトラー・トレド株式会社製：HB-43）を使用して測定した。同様の実験を、 $30$  および  $40^\circ\text{C}$ の条件下で行った。デシケーター内の相対湿度を、Table 11 に示す。GAB式（1）は、食品の水分活性と水分の関係を表現するた

めに広く使用されている<sup>106),107)</sup>。

$$M^* = \frac{M_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (1)$$

なお、 $M_m$ は、GAB単分子層水分（ドライベース）、 $C$ は収着の単分子層熱に関連する定数、 $K$ は多分子層の収着熱に関連する定数である。

### 2.2.3 サンプル準備および乾燥条件

無洗米は購入後、実験をするまで冷蔵庫に保管した。無洗米を薄い層にしてふるい（孔径：600 $\mu$ m）に置き、温度を30、40および50 $^{\circ}$ Cに調節した。それぞれの温度において、相対湿度を50、60、70および80%に調節した。さらに、気流速度を0、0.5、1.0および1.5m/sに調節した。なお、空気は無洗米に対して垂直方向にあてた。水分および水浸割粒は、80分経過まで10分毎に測定した。

### 2.2.4 乾燥データの解析およびモデルへの適用

Efremovのモデルについて説明する<sup>108)</sup>。一定乾燥空気条件下に、湿潤固体を静置した場合の乾燥速度を、1次元等方拡散のマクロ的にみた固体中の見かけの水分拡散係数を用いて以下のような拡散方程式で表すことができる。

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (2)$$

ここで、 $w$ は含水率、 $\tau$ は時間、 $x$ は $x$ 方向の距離、 $D$ は見かけの米内部拡散係数である。また、表面での乾燥速度は、平衡含水率 $w^*$ を用いて表すことができる。

$$J = -D \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_{x=0} = k(w^* - w) \quad (3)$$

ここで、 $k$  は表面での外部物質移動係数である。(2) 式に対してラプラス変換法を用いて、無次元含水率として次式を得る。

$$\frac{w - w^*}{w_0 - w^*} = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) + e^{(k/D)x + (k^2/D)\tau} \operatorname{erfc} \left( k\sqrt{\frac{\tau}{D}} + \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) \quad (4)$$

$x=0$  において、

$$\frac{w - w^*}{w_0 - w^*} = e^{(k^2/D)\tau} \operatorname{erfc} \left( k\sqrt{\frac{\tau}{D}} \right) \quad (5)$$

とかける。この式において、 $k$  と  $D$  の未知数を 2 つ含むため、次のパラメータ  $\sigma$  (固有時間)、 $n$  指数を導入して、この式を次式のように変形した。

$$\sigma = \frac{D}{\pi k^2} \quad (6)$$

$$\frac{w - w^*}{w_0 - w^*} = \exp \left( (\tau / \sigma)^n / \pi \right) \operatorname{erfc} \left( \sqrt{(\tau / \sigma)^n / \pi} \right) \quad (7)$$

無次元含水率  $\frac{w - w^*}{w_0 - w^*}$  を表す式を導入した。含水率変化に最も相関できるように、

$\sigma$  と  $n$  のパラメーターを決定した。

### 2.2.5 水浸割粒の計測

水浸割粒の評価方法として、いくつかの報告例がある<sup>99),100)</sup>。水浸割粒測定



時の浸漬時間は、柳瀬および大坪<sup>99)</sup>は 30 分間、小出ら<sup>100)</sup>は 60 分間と報告している。本研究では、100 粒の無洗米を室温で 20 分間浸漬した後、Figure 19 のように腹側に割れを生じた粒を水浸割粒とした。

## 2.3 無洗米へのコーティング

### 2.3.1 コーティング溶液の作製

$\alpha$ -CD 9g と蒸留水 36g を三角フラスコに入れ、50°C の恒温水槽につけて溶解させた。

### 2.3.2 コーティング溶液の無洗米へのコーティング

コーティング装置 (Figure 20 参照) を用いて、以下の条件でコーティング無洗米を作製した。コーティング方法は、無洗米にコーティング液を 1 秒噴きかけ 11 秒間放置し、1 秒噴きかけ 11 秒間放置した。これらの操作を 35 分間繰り返し行った後、そのまま 5 分間放置した。

無洗米 : 150g

コーティング溶液 : 45g

温風温度 : 40°C

溶液温度 : 50°C

造粒機回転数 : 40rpm

溶液流量 : 2.27 g/min

### 2.3.3 コーティング量の測定

#### 2.3.3.1 検量線の作製

50mL メスフラスコに、 $\alpha$ -CD 2.5g を蒸留水で溶かし、50mg/mL  $\alpha$ -CD 溶液を調製した。溶液を、0, 5, 10, 15, 25, 30, 35mg/mL になるように蒸留水で希釈し、各濃度の溶液 10mL を作製した。各溶液 1mL に 0.2M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$  buffer (pH 7.0) を 4mL, 0.1% (w/v) メチルイエロー溶液を 250 $\mu$ L 加え、ボルテックで 30 秒間攪拌後、1 時間放置し、分光光度計 (日本分光株式会社製: V-560ST) で 420nm の吸光度を測定した。

なお、0.2M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$  buffer (pH 7.0) 溶液は、900mL の蒸留水に  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  27.216g を溶解させ、pH 計 (株式会社堀場製作所製 : F-13) で pH 測定を行い、2N NaOH 溶液を滴下して pH7.0 に調整した。その後、蒸留水で 1,000mL にメスアップした。また、0.1% (w/v) メチルイエロー溶液は、0.1g のメチルイエロー粉末を 100mL メスフラスコに入れ、エタノールで溶解させた。

#### 2.3.3.2 サンプル溶液の作製

マイティバイアルにコーティング無洗米 3.0g, 蒸留水 10mL を加え、ボルテックスで 30 秒間攪拌後、30°C の恒温水槽に 10 分間つけた。超音波洗浄器 (Branson Ultrasonic 製 : 1510J-MT) で超音波処理し、再びボルテックスで 30 秒間攪拌した。溶液内の米を取り除き、遠心分離後、シリンジフィルターでろ過してサンプル溶液を作製した。

#### 2.3.3.3 分光光度計による測定

$\alpha$ -CD 溶液にメチルイエローを添加すると、溶液内の  $\alpha$ -CD がメチルイエローを包接し、特定波長 (420nm) で吸光する。そこで、「2.3.3.2 サンプル溶液の作製」で作製したサンプル溶液 1mL と、0.2M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$  buffer (pH 7.0) 溶液 4mL, 0.1% (w/v) メチルイエロー溶液 250 $\mu$ L をボルテックスで攪拌し、1 時間放置後、分光光度計で測定を行った。

#### 2.3.4 走査型電子顕微鏡 (SEM) での観察

コーティング無洗米の表面構造は、SEM (日本電子株式会社製 : JSM-5800) で観察した。

#### 2.3.5 コーティング無洗米の水分測定

アルミカップにコーティング無洗米を約 3g 量りとり、ハロゲン水分計 (メトラー・トレド株式会社製 : HB-43) を用いて、設定温度 180°C, スイッチオフタイマー 5 で測定した。

### 2.3.6 コーティング無洗米ご飯の水分測定

ステンレス缶にコーティング無洗米 30g および水 40.5g を入れ、ろ紙のふたを輪ゴムでとめた後、30 分間浸漬させた。電気炊飯器（松下電器産業株式会社製：SR-W180）の釜底に 250mL の水を入れた後、ステンレス缶を入れて炊飯を行った。10 分間蒸らした後、スプーンでご飯をほぐし、再度ろ紙をかぶせ 20 分間冷ました。その後、「2.3.5 コーティング無洗米の水分測定」と同様の方法で、水分測定を行った。

Table 11. Relative humidity of the saturated salt solution at the temperature used

Salts	Temperature		
	30°C	40°C	50°C
LiCl	7%	6%	3%
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	31%	30%	36%
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	50%	55%	50%
SrCl <sub>2</sub>	80%	63%	63%
KNO <sub>3</sub>	94%	91%	83%



Figure 19. Reference criterion of soaking cracks. (a) not cracked, (b) cracked.

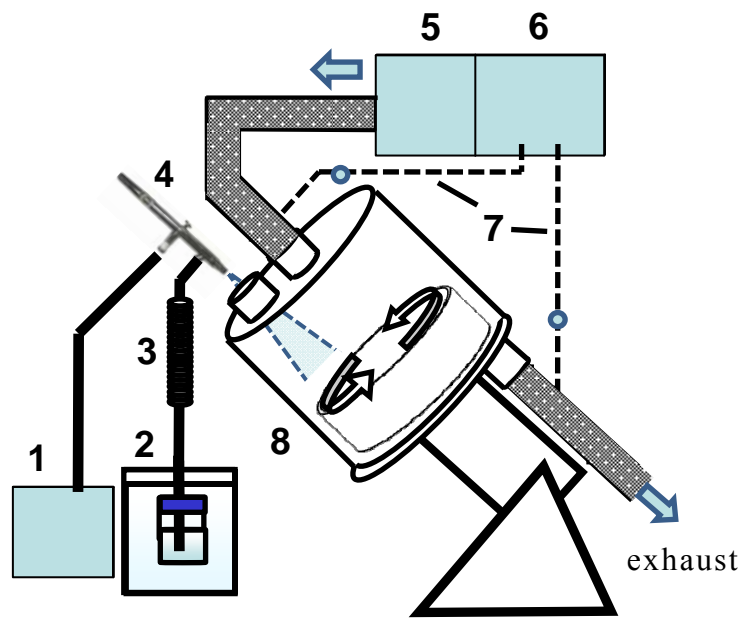


Figure 20. Coating equipment.

1, compressor; 2, water bath; 3, ribbon heater; 4, airbrush; 5, dryer;  
6, temperature controller; 7, temperature sensor; 8, pan pelletizer.

## 第3節 結果と考察

### 3.1 無洗米の乾燥

#### 3.1.1 脱着等温線

Figure 21 に等温収着曲線を、Table 12 に GAB モデル等温線で推定したパラメーターを示す。一定の温度で相対湿度が上昇、あるいは一定の相対湿度で温度が低下することで平衡水分は増加した。これらの結果は、高温で水分子の励起状態が高いことで引き起こされる水分子間の分子間力の減少によって説明できる可能性がある<sup>109)</sup>。

#### 3.1.2 無洗米の乾燥

乾燥試験のデータは、Table 13 に示すように Efremov 式で解析した。定数の値は、従属する変数として水分比率を考慮して推定した。

Figure 22 に示すように、固有時間  $\sigma$  は、気流速度の増加および温度の上昇で減少し、相対湿度が上昇することで増加した。固有時間  $\sigma$  は、米内部拡散係数 ( $D$ ) と外部物質移動係数 ( $k$ ) の関係に依存した。米内部拡散係数を定数とした場合、外部物質移動係数の増加で固有時間が減少した。なお、温度上昇や気流速度の増加で、固有時間は減少した。しかし、相対湿度が高い場合は、明確な結果が得られなかった。

Figure 23 に、水分比率に対する気流速度の影響を示す。気流速度がある場合、乾燥速度は速くなったものの、気流速度 0.5m/s より速い場合、気流速度の違いが乾燥速度に与える影響は認められなかった。この場合、律速段階は米粒表面からの水分移動ではなく、むしろ米粒内部での水分移動である。Iguaz ら<sup>110)</sup>は、気流速度は乾燥を行う上で重要ではないことを明らかにした。特に、米を高温で乾燥させたとき、気流速度は無視できると考えられる。

Figure 24 に、水分比率に対する相対湿度の影響を示す。相対湿度は、水分比率に大きな影響を与えた。相対湿度 80% の場合は、80 分経過後も水分比率 0.84 と、水分低下はほとんど認められなかった。一方、相対湿度 50~70% の場合は、相対湿度が低いほど乾燥速度は速いものの、80 分経過後には、全ての相対湿度

で水分比率 0.3 程度と同程度となった。

Figure 25 に、水分比率に対する温度の影響を示す。温度が高いほど乾燥速度が速く、温度 50°C の時、80 分経過後には水分比率 0.3 となった。

### 3.1.3 水浸割粒

Figure 26 に、温度 50°C、相対湿度 50% での、水浸割粒に対する気流速度の影響を示す。一般的に、気流速度が速くなると、米粒表面での水分除去が容易に起こるため、水浸割粒は増加すると予想できる。しかし、米粒内部から米粒表面への水分移行には時間がかかる<sup>111)</sup>ため、気流速度が 0.5m/s より速い場合は、気流速度が速くなっても水浸割粒は増加しなかった。それどころか、亀裂を引き起こす米粒内部での水分勾配が減少したため、気流速度が速くなるにつれて水浸割粒は減少した。

Figure 27 に、遠心ファンを使用しない場合、すなわち気流速度 0m/s、温度 50°C での、水浸割粒に対する相対湿度の影響を示す。相対湿度が 50% と低い場合、その他の相対湿度と比較して、水浸割粒の増加が明らかに多くなった。80 分経過後の水浸割粒を比較すると、相対湿度 50% では水浸割粒が 79% であるのに対し、相対湿度 80% では水浸割粒は 27% にすぎなかった。Lloyd および Siebenmorgen<sup>112)</sup>は、相対湿度が低くなると、精白米表層から水分が除去されることで、結果として、表面亀裂や破碎の増加が認められると報告している。

Figure 28 に、気流速度 0m/s、相対湿度 50% での、水浸割粒に対する温度の影響を示す。水浸割粒は、温度が高いほど増加した。80 分経過後の水浸割粒を比較すると、温度 30°C では水浸割粒が 32%、温度 40°C では水浸割粒が 49%、温度 50°C では水浸割粒が 79% となった。Perdon ら<sup>113)</sup>は、以下のように報告している。温度に依存して米粒は、ガラス状態、ラバー状態、ガラス状態とラバー状態が混在した状態のいずれかにあり、米粒内部のガラス状態、ラバー状態の熱容量係数は異なる。そして、この違いが胴割れを引き起こすのに十分な歪を生ずる。Cnossen と Siebenmorgen<sup>114)</sup>は、ガラス状態からラバー状態への転移、あるいはラバー状態からガラス状態への転移が、胴割れや破碎に重要な役割を果たしていると報告している。



### 3.1.4 乾燥曲線と水浸割粒の関係

Figure 29 に示すように、水分比率が減少することで水浸割粒は増加した。

特に、水分比率が 0.4 より小さい場合、水浸割粒が大幅に増加した。しかし、温度 30°C の場合、同様の結果は認められなかった。これらのことより、水浸割粒を増加するための温度範囲が存在することが明らかになった。Yang ら<sup>115)</sup>は、米粒内部に十分な水分勾配が形成される場合、米粒内部のラバー状態からガラス状態への変化が胴割れを発生させることを報告している。

Figure 30 に、玄米のガラス転移の関係について示す<sup>113)</sup>。水分が高いほど、 $T_g$  は低い値となっている。Perdon ら<sup>113)</sup>は、米粒の物理的性質は、米粒温度が  $T_g$  を越えることで劇的に変化することを示した。Yang ら<sup>115)</sup>は、精米歩留に対する、米粒水分とガラス転移温度の関係について調査した。乾燥温度が米粒のガラス転移温度より低い場合、ガラス状態となり乾燥時間が増えることで精米歩留は僅かながら低下した。一方、米粒がラバー状態で乾燥される場合、精米歩留が大幅に低下した。我々の研究では、温度 30°C、相対湿度 50%、気流速度 0m/s の時、すなわちガラス状態では、乾燥時間が 20 分から 80 分と延びることで、水浸割粒は 16% から 32% に増加した。一方、ラバー状態にある 50°C で同様の条件の場合、水浸割粒は 21% から 79% に増加し、これらの結果は Yang ら<sup>115)</sup>の研究と一致した。

### 3.2 無洗米へのコーティング

Figure 31 に、SEM で観察したコーティング無洗米の表面構造の写真を示す。米表面全体にむら無く  $\alpha$ -CD がコーティングされていることがわかる。Table 14 に、コーティング米の測定結果を示す。水浸割粒が 26% から 36% と増加が認められるものの、生米の水分はコーティング前後であまり変化していない。また、コーティング量は 3.4% と目標値である 3% をクリアーすることができた。さらに、ご飯の水分がコーティング前後でほぼ同等であることより、コーティングで吸水が阻害され、ご飯が十分に炊けない現象は認められなかった。以上より、本装置にて、ラボスケールではあるが、 $\alpha$ -CD のコーティングが可能であることが示唆された。

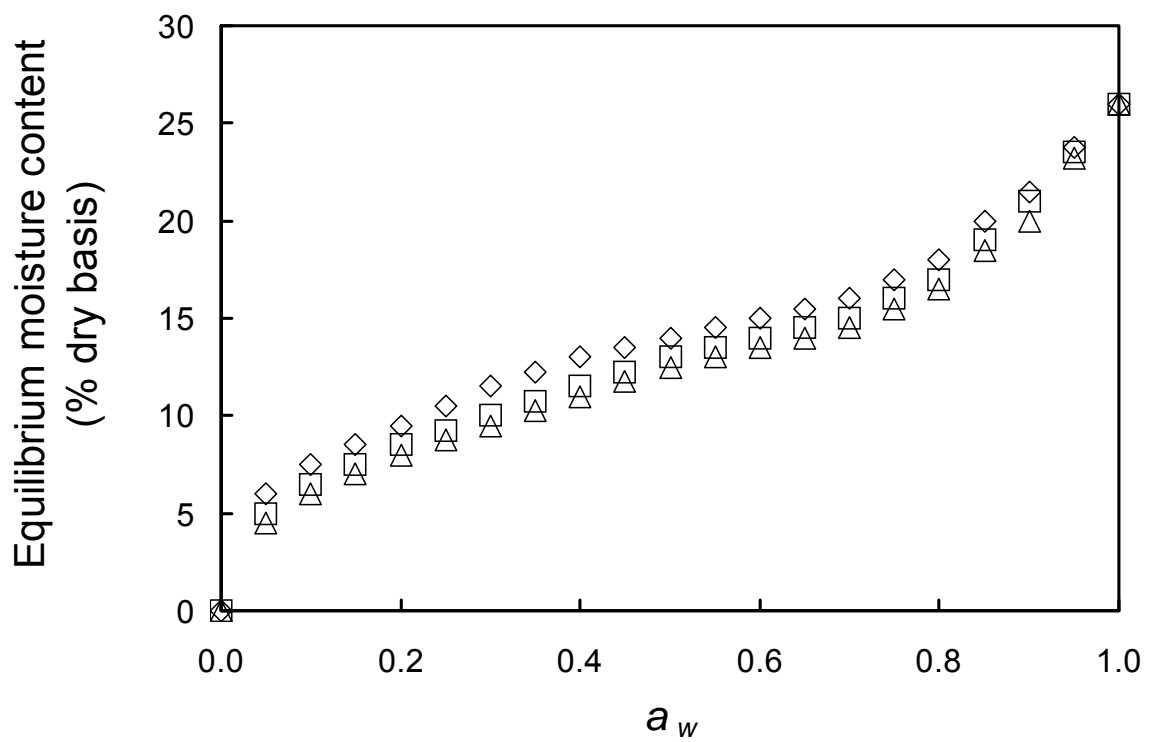


Figure 21. The relationship between water activity and equilibrium moisture content. ◇, 30°C; □, 40°C; △, 50°C.

Table 12. Estimated parameters for GAB model isotherm equation and coefficient of determination

Temperature	Constants			$r^2$
	$M_m$	$K$	$C$	
30°C	10.56	0.60	38.38	0.988
40°C	9.57	0.63	32.39	0.996
50°C	8.14	0.71	80.72	0.999

Table 13. Results of drying experiments and analysis using Efremov model equation

Temperature (°C)	Relative humidity (%)	Air velocity (m/s)	$M_0$ (% dry basis)	$M^*$ (% dry basis)	$n$	$\sigma$	$r$	SEM
30	50	0.0	18.74	14.00	1.80	47.81	0.974	0.021
30	60	0.0	18.74	16.74	1.95	46.51	0.977	0.019
30	60	0.5	18.74	16.74	1.57	25.16	0.977	0.024
30	60	1.0	18.74	16.74	1.23	27.36	0.982	0.020
30	60	1.5	18.74	16.74	1.39	26.89	0.990	0.014
40	50	0.0	18.74	12.99	1.62	37.37	0.984	0.018
50	50	0.0	18.74	12.50	1.73	22.34	0.977	0.022
50	50	0.5	18.74	12.50	1.75	11.59	0.983	0.027
50	50	1.0	18.74	12.50	1.45	8.79	0.984	0.026
50	50	1.5	18.74	12.50	1.76	11.13	0.982	0.026
50	60	0.0	18.74	13.49	2.23	37.09	0.977	0.025
50	60	0.5	18.74	13.49	1.43	24.13	0.998	0.007
50	60	1.0	18.74	13.49	1.04	14.22	0.996	0.009
50	60	1.5	18.74	13.49	1.13	14.44	0.998	0.006
50	70	0.0	18.74	16.02	3.16	48.64	0.977	0.027
50	70	0.5	18.74	16.02	1.45	10.53	0.998	0.009
50	70	1.0	18.74	16.02	1.83	18.18	0.980	0.027
50	70	1.5	18.74	16.02	1.36	11.62	0.998	0.009
50	80	0.0	18.74	16.47	3.53	169.69	0.958	0.007
50	80	0.5	18.74	16.47	0.73	396.18	0.992	0.005
50	80	1.0	18.74	16.47	1.33	161.97	0.978	0.011
50	80	1.5	18.74	16.47	0.52	298.62	0.984	0.008

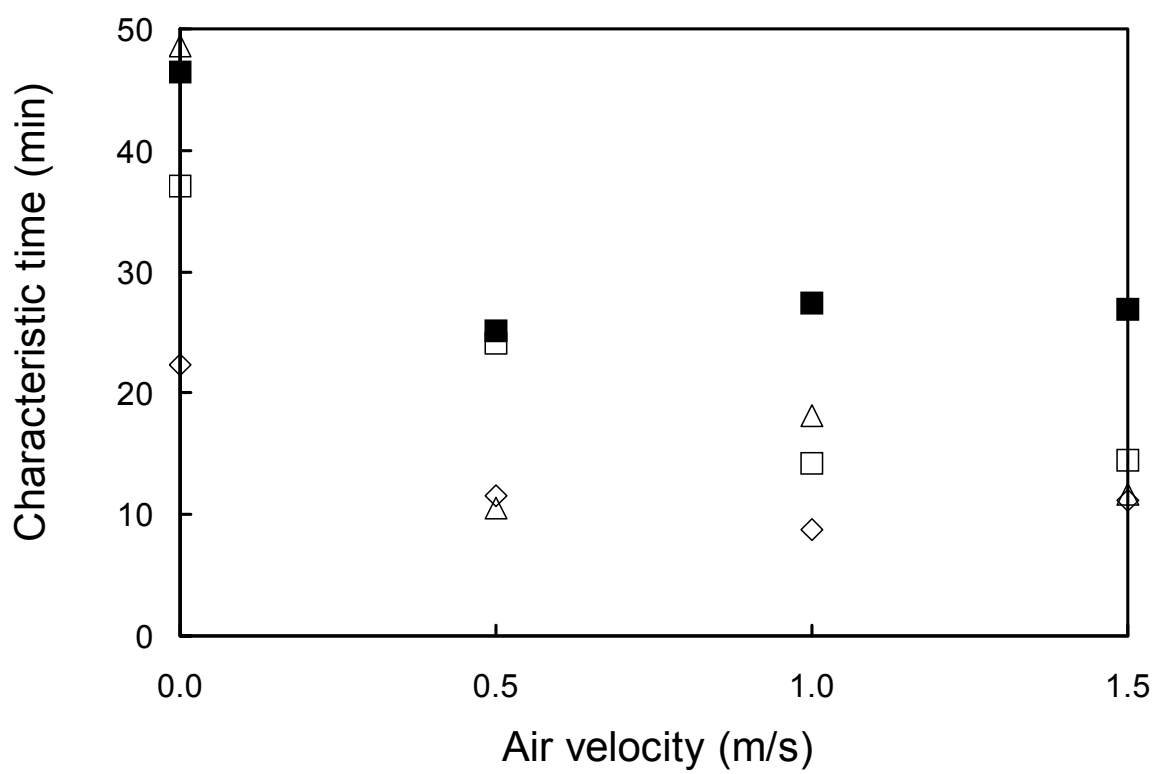


Figure 22. Evolution of the characteristic time as calculated from Efremov's equation according to air velocity.  $\diamond$ , 50%;  $\square$ , 60%;  $\triangle$ , 70%. Closed symbols indicate the characteristic time at 30°C. Open symbols indicate the characteristic time at 50°C.

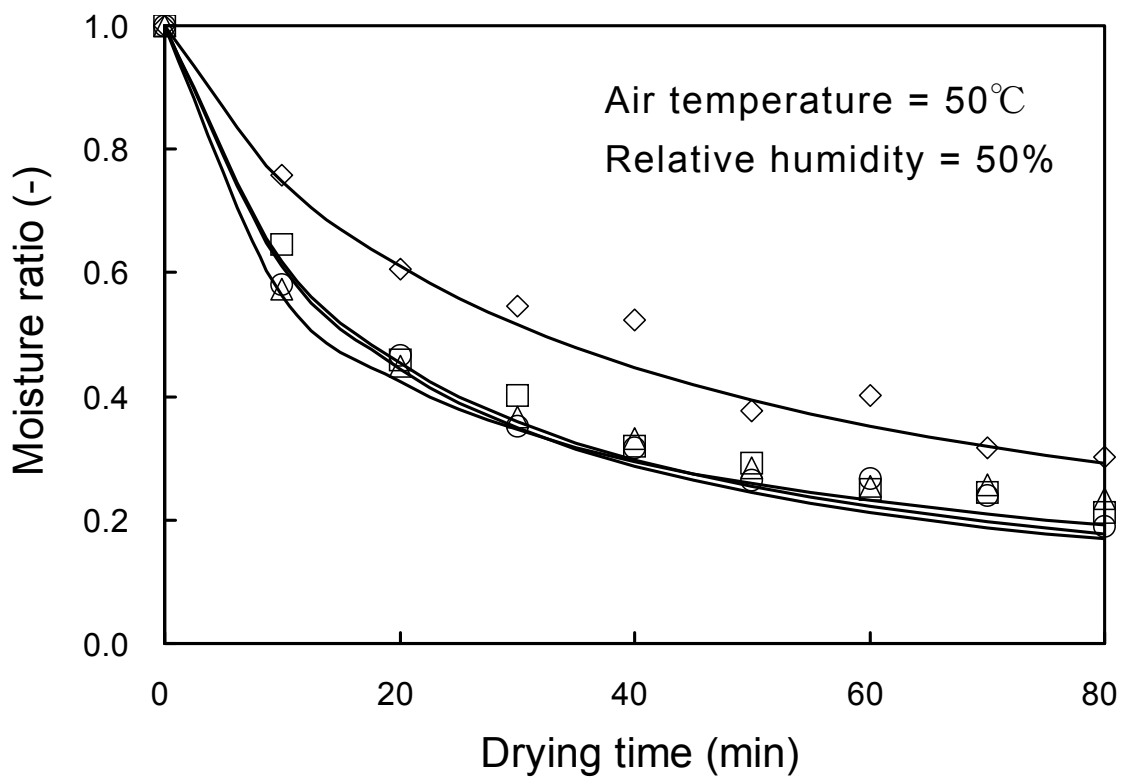


Figure 23. Effect of air velocity on drying curve. ◇, 0m/s; □, 0.5m/s; △, 1.0m/s; ○, 1.5m/s.

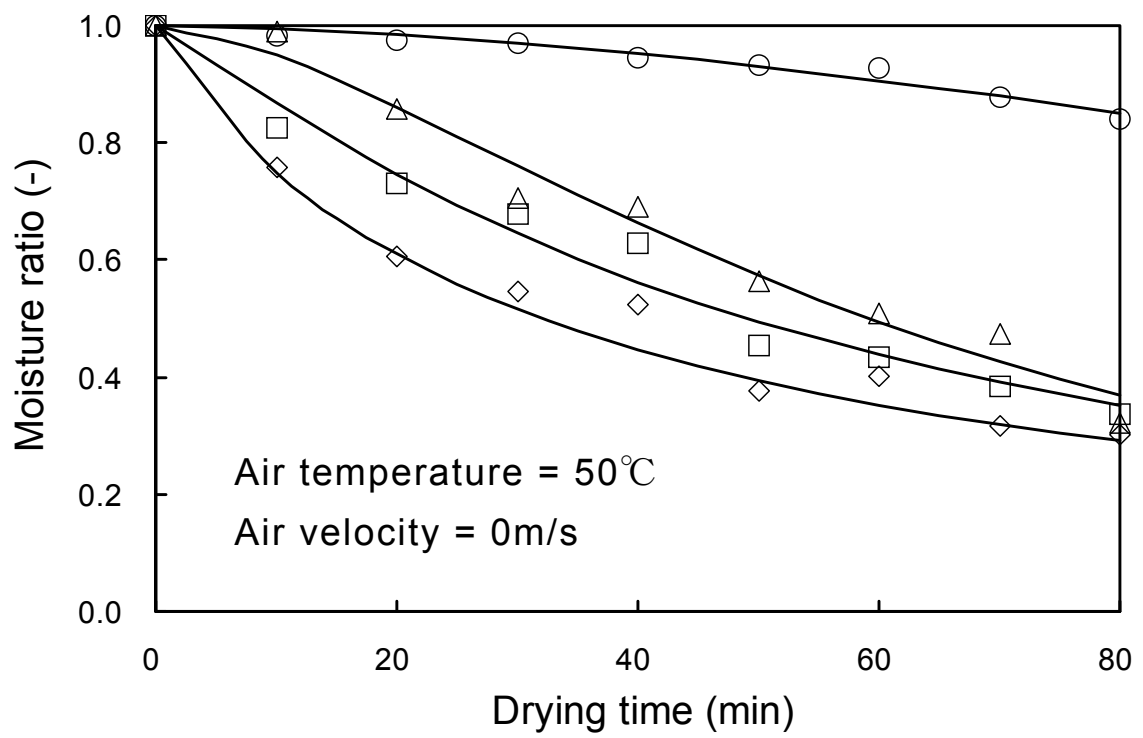


Figure 24. Effect of relative humidity on drying curve.  $\diamond$ , 50%;  $\square$ , 60%;  $\triangle$ , 70%;  $\circ$ , 80%.

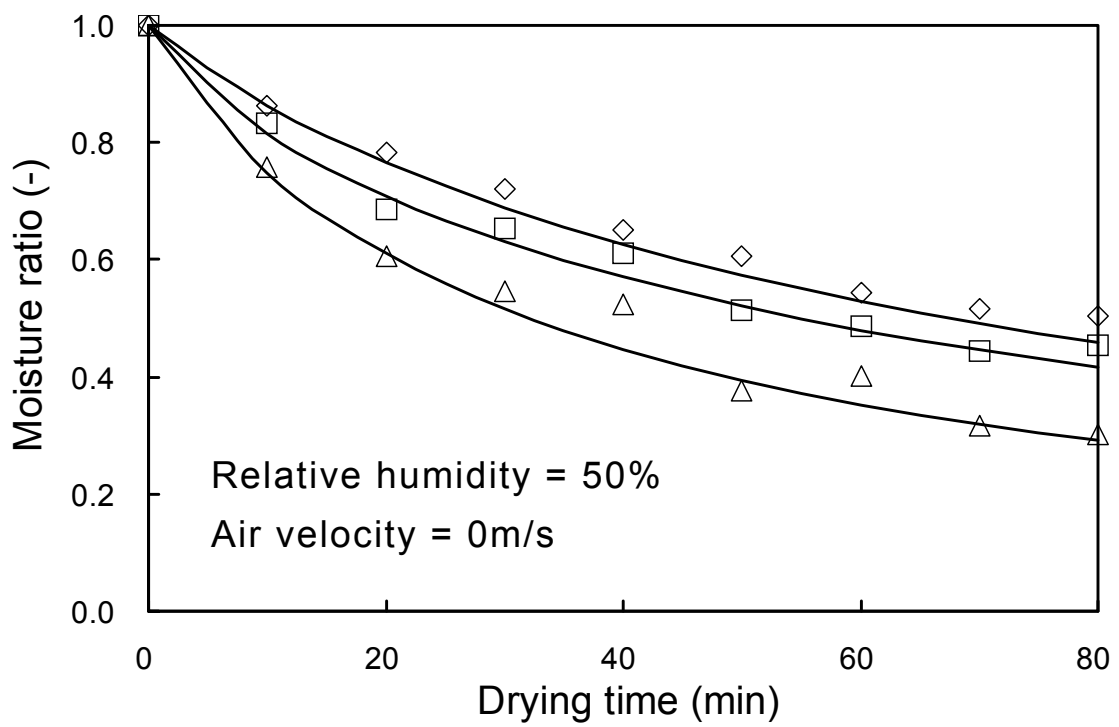


Figure 25. Effect of air temperature on drying curve. ◇, 30°C; □, 40°C; △, 50°C.



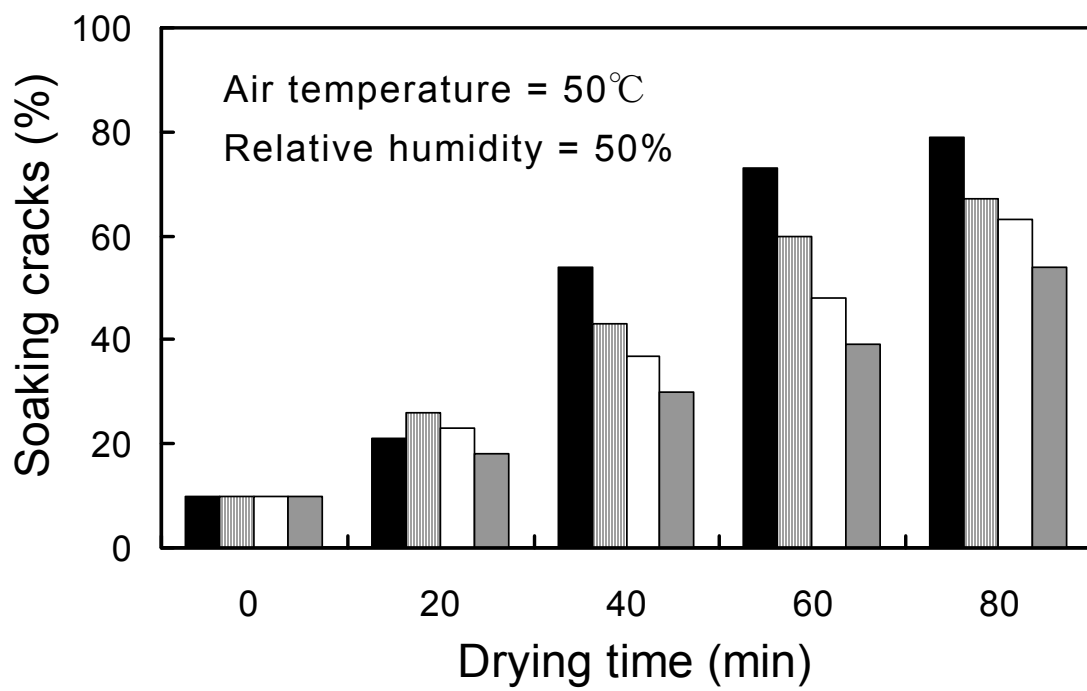


Figure 26. Effect of air velocity on soaking cracks.

■, 0m/s; ▨, 0.5m/s; □, 1.0m/s; ▩, 1.5m/s.

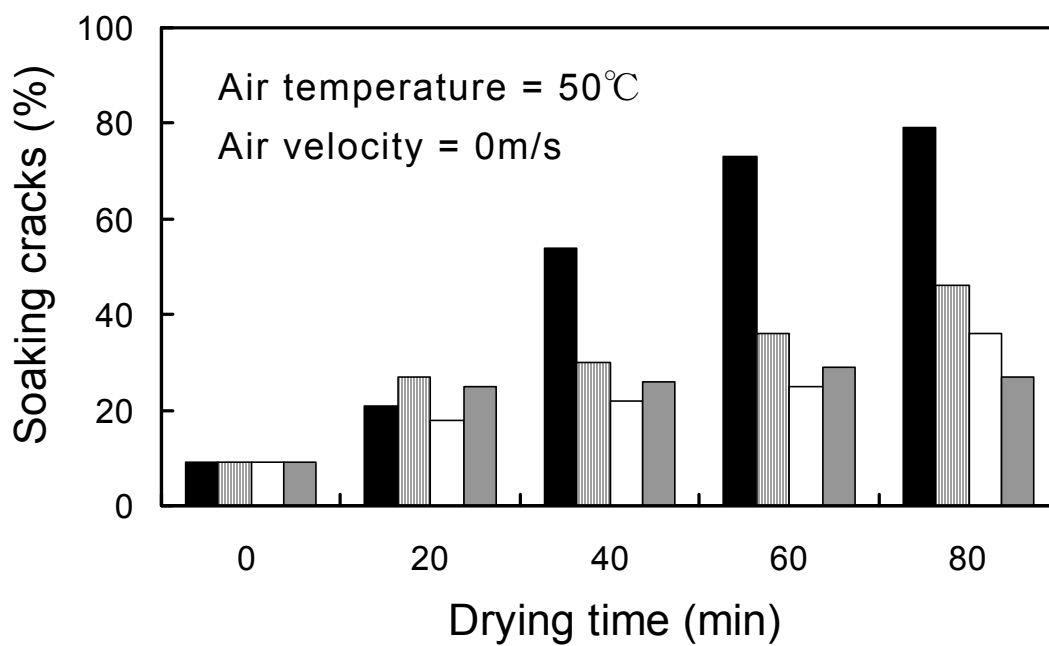


Figure 27. Effect of relative humidity on soaking cracks.

■, 50%; ▨, 60%; □, 70%; ▩, 80%.

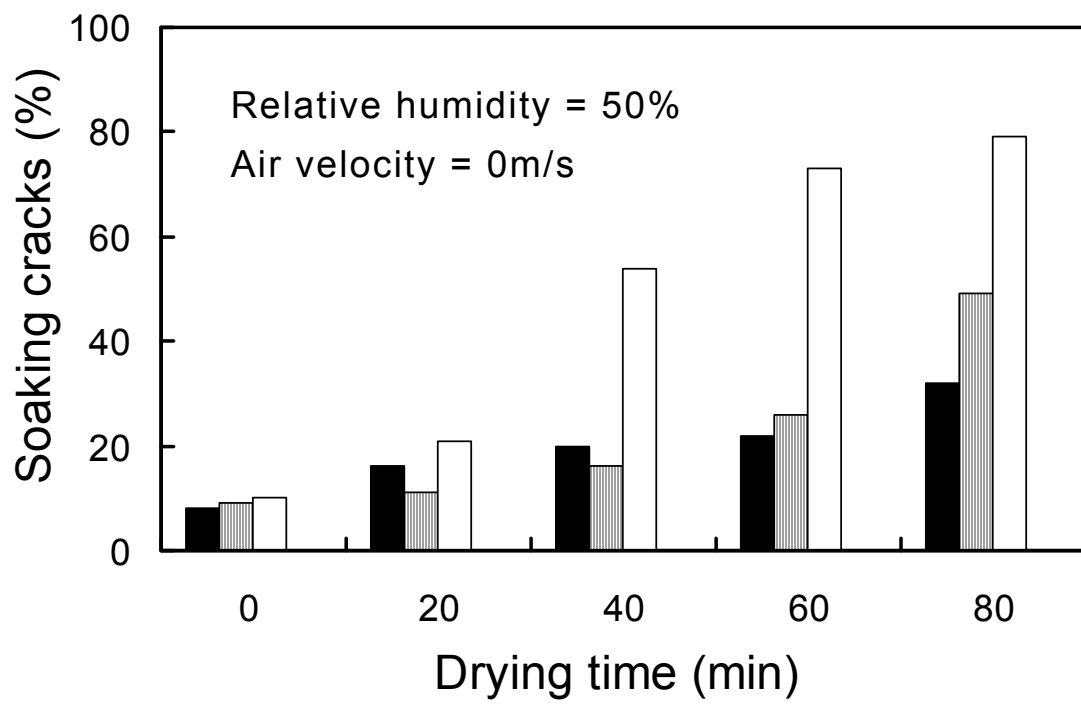


Figure 28. Effect of air temperature on soaking cracks.

■, 30°C; ▨, 40°C; □, 50°C.

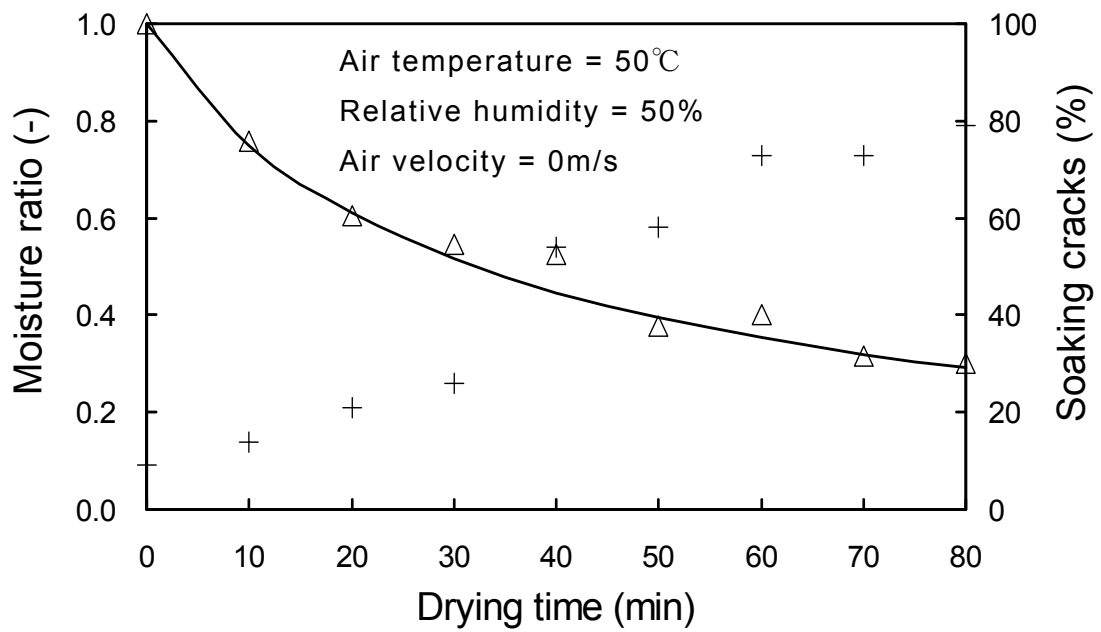


Figure 29. The relationship between moisture ratio and soaking cracks.

△, moisture ratio; +, soaking cracks.

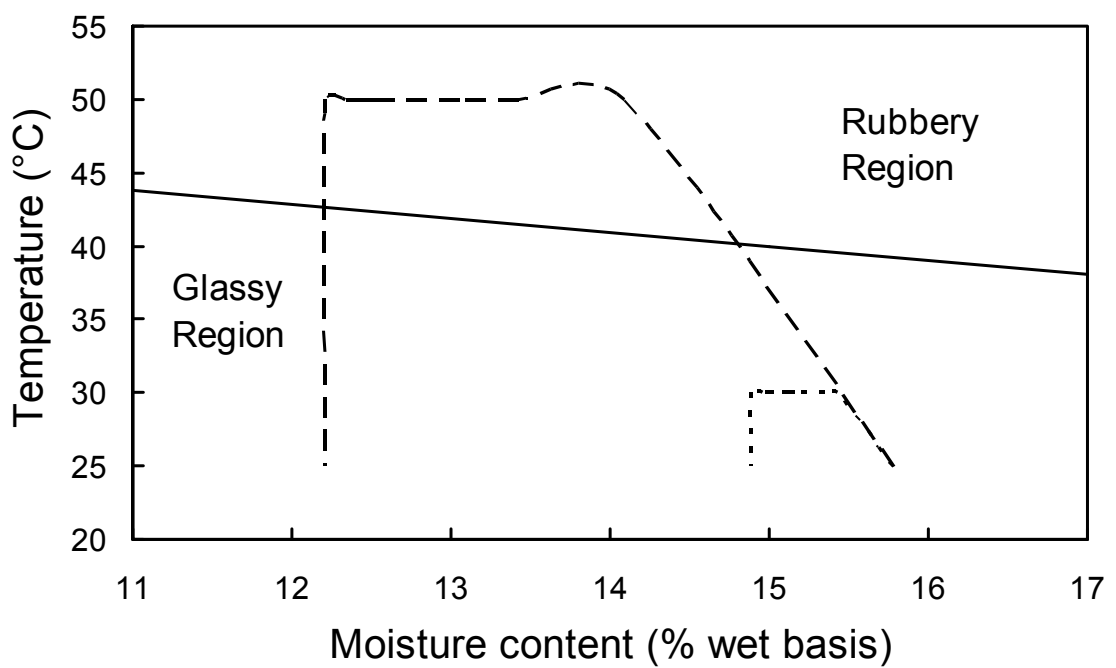


Figure 30. Brown rice state diagram (as adapted from Perdon et al. [113]) and hypothetical drying process for a rice kernel depending on temperature.

—,  $T_g$ ; ..... , 30°C; - - - , 50°C.

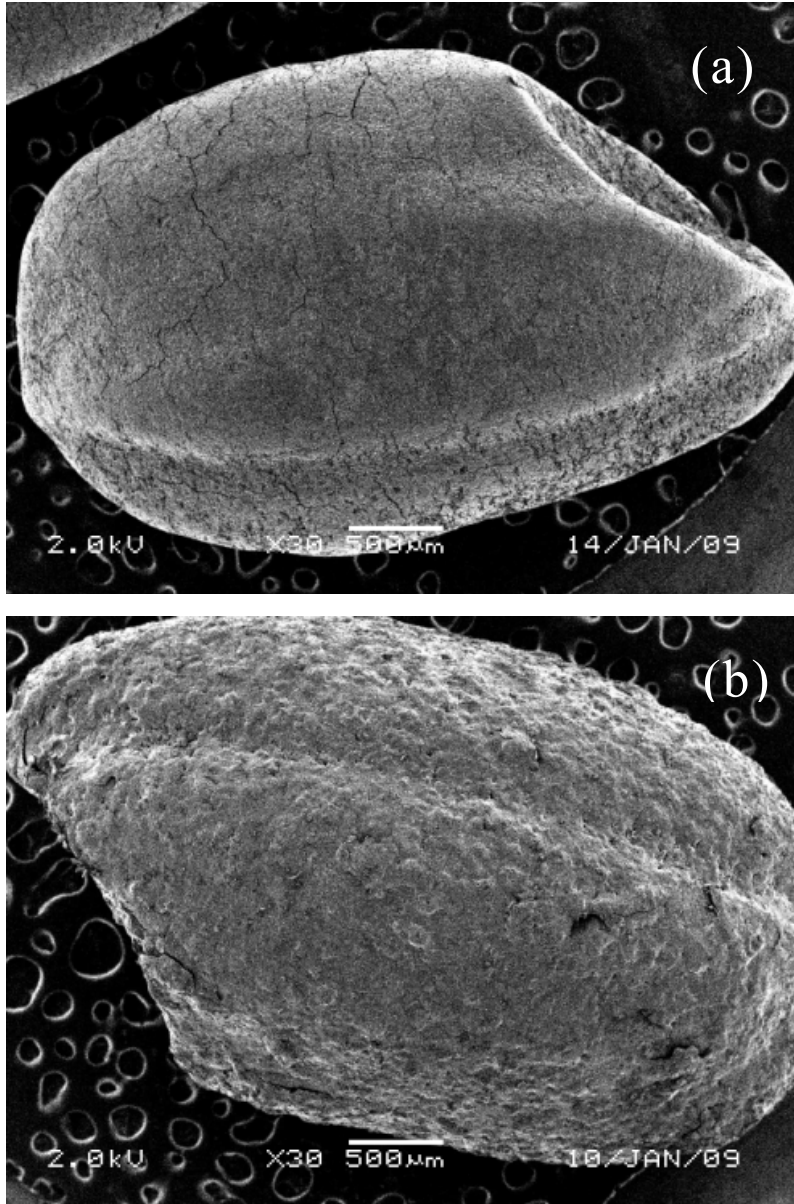


Figure 31. Scanning electron micrographs of coating wash-free rice.  
(a) wash-free rice, (b) coating wash-free rice.

Table 14. Property of coating wash-free rice

	Wash-free rice	Coating rice
Moisture content (%)	16.0	15.8
Soaking cracks (%)	26	36
Water content of cooked rice (%)	63.0	62.5
Coating amount (%)	-	3.4

#### 第4節 結論

恒温恒湿器を用い、温度 30～50℃、相対湿度 50～80%、気流速度 0～1.5m/s の条件下で、無洗米の乾燥特性を調べた。また、無洗米の等温収着曲線を測定した。乾燥空気の相対湿度が低い場合、水浸割粒が著しく増加した。また、温度が高い場合も、同様に水浸割粒が増加した。気流速度が速くなると、水浸割粒は減少した。米粒の物理的性質は、米粒温度が  $T_g$  を越えることで劇的に変化すると考えられる。水浸割粒の結果より、ガラス状態では水浸割粒の増加がわずかなものの、ラバー状態では劇的に水浸割粒が増加すると考えられる。

次いで、温風温度 40℃、溶液温度 50℃の条件下で、食物繊維の働きをする  $\alpha$ -CD を無洗米にコーティングし、コーティング米の品質およびコーティング量について評価した。コーティングで水浸割粒が少し増加したものの、生米の水分、ご飯の水分ともにコーティング前の無洗米と同様であった。また、コーティング量は 3.4%とむら無くコーティングできていることから、今後の機能性米作製の可能性を示すことができた。



## 第5章 総括

本研究は、古米臭を低減できる米の模擬フレーバー粉末作製を目的として、第2章でスプレードライヤーを用いたライスフレーバー粉末作製を、第3章で沸騰水中での乳化フレーバー粉末の徐放特性について検討を行った。さらに、機能性成分として食物繊維に注目し、第4章で食物繊維の働きをする $\alpha$ -CDコーティング無洗米の作製について検討を行った。また、コーティング無洗米作製の前実験として、無洗米の乾燥による水浸割粒変化挙動についても検討した。

ここでは、本研究で得られた知見を、各章ごとに総括的に述べる。

第2章では、スプレードライヤーを用いて、フレーバー残留率が高く、表面オイル量が少なく、古米臭を低減できるライスフレーバー粉末作製に関する研究について記述した。ライスフレーバー粉末は、ライスフレーバーオイル（主要成分：2-アセチルピリジン，ベンジルアルコール，パルミチン酸，ステアリン酸）と各種賦形剤（ $\alpha$ -CD，HBCD，HI-CAP，CAPSUL）を用いて作製した。フレーバー残留率は、賦形剤の種類に依存し、 $\alpha$ -CD および CAPSUL は各成分に対して比較的高いフレーバー残留率を示した。 $\alpha$ -CD を用いた場合の各成分のフレーバー残留率は、2-アセチルピリジン (0.39)，ベンジルアルコール (0.76)，パルミチン酸 (0.63)，ステアリン酸 (0.51) であった。 $\alpha$ -CD を用いたライスフレーバー粉末の表面オイル量は、52mg/g-powder であり、HBCD (106mg/g-powder) あるいは CAPSUL (113mg/g-powder) の半分程度であった。 $\alpha$ -CD と HBCD の組成を変えたライスフレーバー粉末 ( $\alpha$ -CD:HBCD=0:100, 17:83, 33:67, 50:50, 67:33, 83:17, 100:0) では、 $\alpha$ -CD が多くなるにつれてフレーバー残留率が高くなり、 $\alpha$ -CD 含有率が 67% の時、全ての成分でフレーバー残留率が最も高くなった。しかし、 $\alpha$ -CD 含有率が 67% より多くなると、フィルム形成能を有する HBCD の減少で、フレーバー残留率は低下した。 $\alpha$ -CD と HBCD の組成は、表面オイル量へも影響を与え、 $\alpha$ -CD 含有率が 67% の時、表面オイル量が最も少なくなった (30mg/g-powder)。なお、 $\alpha$ -CD 含有率が 67% までは、 $\alpha$ -CD 含有率が増えるにつれて表面オイル量は減少したが、 $\alpha$ -CD 含有率が 67%

より多くなるにつれて表面オイル量は増加した。ライスフレーバー粉末を添加したご飯の官能評価においても、新米、古米ともに、 $\alpha$ -CD:HBCD=67:33 のライスフレーバー粉末が新米においては不快なおいをお与えることなく、古米においては古米臭を低減できたため最も評価が良かった。

第 3 章では、*d*-リモネンをモデルフレーバーとした乳化フレーバー粉末の、沸騰水中での徐放挙動に関する研究について記述した。乳化フレーバー粉末は、エマルションオイルとして MCT および SAIB を使用して密度調整した *d*-リモネンを、賦形剤として MD, HBCD, RS の単品あるいは混合物を、乳化剤として GA, HI-CAP, CAPSUL, SSPS を用いて、スプレードライヤーで作製した。噴霧乾燥中の *d*-リモネン残留率は、エマルションサイズに依存しなかったが、賦形剤や乳化剤の種類に依存した。賦形剤として RS を用いた噴霧乾燥粉末のフレーバー残留率は低かったが、乳化剤として SSPS を用いたものは高かった。沸騰水中において、種々の賦形剤および乳化剤に対する *d*-リモネンの徐放速度定数は、再構成エマルションサイズと相関が高かった。この結果は、再構成エマルションサイズが沸騰水中でのエマルションの安定性に影響を与える可能性を示している。なお、再構成エマルションサイズは、炊飯時にフレーバー徐放速度をコントロールするためにとっても重要と考えられる。

第 4 章では、無洗米の乾燥および食物繊維の働きをする  $\alpha$ -CD の無洗米へのコーティングに関する研究について記述した。乾燥による無洗米の水浸割粒変化挙動を検討するため、遠心ファンを内部に設置した恒温恒湿器を用いて、無洗米を異なる温度 (30~50°C)、相対湿度 (50~80%)、気流速度 (0~1.5m/s) で乾燥させた。乾燥空気の相対湿度が低い場合および温度が高い場合に、水浸割粒が増加した。一方、気流速度が速くなると、水浸割粒は減少した。米粒の物理的性質は、米粒温度が  $T_g$  を越えることで劇的に変化した。すなわち、ガラス状態では水浸割粒の増加が僅かなものの、ラバー状態では水浸割粒が劇的に増加した。 $\alpha$ -CD の無洗米へのコーティングは、温風温度 40°C、溶液温度 50°C の条件下で行い、コーティング米の品質およびコーティング量について評価した。コーティングで、水浸割粒が 26% から 36% へ増加したものの、生米、ご飯の水分とともに、コーティング前の無洗米と同様の結果となった。また、コーテ

ィング量は 3.4%とむら無くコーティングできたことより、今後の機能性米作製の可能性を示すことができた。

今後は、食物繊維としての働きを持つ  $\alpha$ -CD のコーティングだけでなく、 $\gamma$ -オリザノールやフェルラ酸などの機能性成分を豊富に含む米糠抽出物にライスフレーバー粉末を加え、新米のみならず古米へコーティングすることで機能性米作製を行う予定である。

## 第6章 参考文献

- 1) 大坪研一, 米の美味しさを測る, 「美味しい米 第2巻 米の美味しさの科学」, (農林水産技術情報協会, 東京), p36-38 (1996).
- 2) 星川清親, 「稻学大成第1巻(形態編)」, (農山漁村文化協会, 東京), p64-69 (1997).
- 3) 目崎孝昌, 「お米の微視的構造を見るー走査電子顕微鏡による観察ー」, (美味技術研究会, 広島), p22 (2006).
- 4) Tanaka, K., Ogawa, M., and Kasai, Z., The rice scutellum. II. A comparison of scutellar and aleurone electron-dense particles by transmission electron microscopy including energy-dispersive X-ray analysis. *Cereal Chem.*, 54, 684-689 (1977).
- 5) 田島 眞, 堀野俊郎, 前田万理, 孫 鐘録, 米粒外層から抽出されるオリゴ糖類, 日食工誌, 39, 857-861 (1992).
- 6) 堀野俊郎, 中国ーGABAを蓄積した米胚芽とその健康食品への応用ー, 「おいしいお米の栽培指針」, (農山漁村文化協会, 東京), p38-44(1998).
- 7) 中村善行, 堀野俊郎, 稲垣 毅, 「米飯食品ビジネス事典」, (サイエンスフォーラム, 東京), p94-102 (2001).
- 8) Yajima, I., Yanai, T., Nakamura, M., Sakakibara, H., and Hayashi, K., Volatile flavor components of cooked kaorimai(scented rice, *O. sativa japonica*). *Agric. Biol. Chem.*, 43, 2425-2429 (1979).
- 9) 原田徳英, 岡崎直人, 木崎康造, 小林信也, 米粒中の香り米成分の同定とその分布, 醸協, 85, 350-352 (1990).
- 10) Jezussek, M., Juliano, B.O., and Schieberle, P., Comparison of key aroma compounds in cooked brown rice varieties based on aroma extract dilution analyses. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 1101-1105 (2002).
- 11) Wongpornchai, S., Dumri, K., Jongkaewwattana, S., and Siri, B., Effects of drying methods and storage time on the aroma and milling quality of rice

- (*Oryza sativa* L.) cv. Khao Dawk Mali 105. *Food Chem.*, 87, 407-414 (2004).
- 12) Yoshihashi, T., Quantitative analysis on 2-acetyl-1-pyrroline of an aromatic rice by stable isotope dilution method and model studies on its formation during cooking. *J. Food Sci.*, 67, 619-622 (2002).
  - 13) Yasumatsu, K., Moritaka, S., and Wada, S., Studies on cereals part V. Stale flavor of stored rice. *Agr. Biol. Chem.*, 30, 483-486 (1966).
  - 14) Tsugita, T., Kurata, T., and Fujimaki, M., Volatile components in the steam distillate of rice bran: Identification of neutral and basic compounds. *Agric. Biol. Chem.*, 42, 643-651 (1978).
  - 15) Fujimaki, M., Tsugita, T., and Kurata, T., Fractionation and identification of volatile acids and phenols in the steam distillate of rice bran. *Agric. Biol. Chem.*, 41, 1721-1725 (1977).
  - 16) Tsugita, T., Kurata, T., and Kato, H., Volatile components after cooking rice milled to different degrees. *Agric. Biol. Chem.*, 44, 835-840 (1980).
  - 17) Yajima, I., Yanai, T., Nakamura, M., Sakakibara, H., and Habu, T., Volatile flavor components of cooked rice. *Agric. Biol. Chem.*, 42, 1229-1233 (1978).
  - 18) Buttery, R.G., Turnbaugh, J.G., and Ling, L.C., Contribution of volatiles to rice aroma. *J. Agric. Food Chem.*, 36, 1006-1009 (1988).
  - 19) Buttery, R.G., Ling, L.C., Juliano, B.O., and Turnbaugh, J.G., Cooked rice aroma and 2-acetyl-1-pyrroline in rice. *J. Agric. Food Chem.*, 31, 823-826 (1983).
  - 20) Kimpe, N.G.D., Stevens, C.V., and Keppens, M.A., Synthesis of 2-acetyl-1-pyrroline, the principal rice flavor component. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1458-1461 (1993).
  - 21) Fuganti, C., Gatti, F.G., and Serra, S., A general method for the synthesis of the most powerful naturally occurring Maillard flavors. *Tetrahedron*, 63, 4762-4767 (2007).
  - 22) Kimpe, N.D., and Keppens, M., Novel syntheses of the major flavor components of bread and cooked rice. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1515-1519

- (1996).
- 23) Laohakunjit, N., and Kerdchoechuen, O., Aroma enrichment and the change during storage of non-aromatic milled rice coated with extracted natural flavor. *Food Chem.*, 101, 339-344 (2007).
  - 24) Bhattacharjee, P., Kshirsagar, A., and Singhal, R.S., Supercritical carbon dioxide extraction of 2-acetyl-1-pyrroline from *Pandanus amaryllifolius* Roxb. *Food Chem.*, 91, 255-259 (2005).
  - 25) 小湊 壤, 佐藤麻実子: 米飯改良剤, 特開平 10-14512 (日本), (1998).
  - 26) 元明健二, 川合信行: 米飯風味改良組成物, 風味改良米飯及びその製造方法, 特開平 8-294366 (日本), (1996).
  - 27) Apintanapong, M., and Noomhorm, A., The use of spray drying to microencapsulate 2-acetyl-1-pyrroline, a major flavour component of aromatic rice. *Int. J. Food. Sci. Technol.*, 38, 95-102 (2003).
  - 28) 森高真太郎, 木下安代: 米飯の品質改良法, 特開昭 56-127058 (日本), (1981).
  - 29) 高野雅志: 外国産米の炊飯方法並びに外国産米の炊飯用液, 特開平 7-322836 (日本), (1995).
  - 30) 森山信雄, 篠崎 隆, 金山 功, 矢富伸治, 新規機能性を付加した加工米の開発研究, 農化, 76, 614-621 (2002).
  - 31) 佐竹利子, 「高機能性米の調製加工技術の開発」, (美味技術研究会, 広島), p3-6 (2005).
  - 32) 大坪研一, 米の機能性成分, 「美味しい米 第2巻 米の美味しさの科学」, (農林水産技術情報協会, 東京), p217-234 (1996).
  - 33) 印南 敏, 井上五郎, 五島雄一郎, 細谷憲政, 吉田 昭, 桐山修八, 「食物繊維－食品学・栄養学的アプローチ」, (篠原出版, 東京), p3-13(1983).
  - 34) 辻 啓介, 森 文平, 「食物繊維の科学」, (朝倉書店, 東京), p1-15(1997).
  - 35) 厚生労働省健康局総務課生活習慣病対策室栄養指導係: 日本人の食事摂取基準 (2005年版) (2004).
  - 36) 厚生労働省健康局総務課生活習慣病対策室栄養調査係: 平成 14 年国民栄

- 養調査結果の概要について (2003).
- 37) 塚原菊一, ドーマー「発芽玄米」, 「米飯食品ビジネス事典」, (サイエンスフォーラム, 東京), p183-196 (2001).
  - 38) 杵淵美倭子, 関谷美由紀, 山崎 彬, 山元皓二, 高圧処理を利用した玄米中への $\gamma$ -アミノ酪酸 (GABA) の蓄積, 食科工, 46, 323-328 (1999).
  - 39) 三枝貴代, 岡田忠司, 村井弘道, 森 隆, 堀野俊郎, 大森正司, 伊藤昌博, 小野田明彦, コメ胚芽中の 4-アミノ酪酸 (GABA) 蓄積に及ぼす有機溶媒脱脂の影響, 食科工, 48, 196-201 (2001).
  - 40) 大久長範, 大能俊久, 森 勝美, 発芽玄米と粳発芽玄米の $\gamma$ -アミノ酪酸および遊離アミノ酸含量, 食科工, 50, 316-318 (2003).
  - 41) 鈴木啓太郎, 岡留博司, 奥西智哉, 中村澄子, 大坪研一, 発芽玄米の 2 軸エクストルージョンによる食品素材化, 食科工, 50, 474-482 (2003).
  - 42) 原 文夫, 依藤 元, 村上和隆, 無田 進: フィチン酸, イノシトールおよびナイアシンの富化方法, 食品の製造方法, 並びに食品, 特開 2004-65249 (日本), (2004).
  - 43) 西澤千恵子, 太田剛雄, 江頭祐嘉合, 真田宏夫, 穀類のフェルラ酸含量, 食科工, 45, 499-503 (1998).
  - 44) 潮 秀樹, 長阪玲子, 前原裕之, 金本繁晴, 毛利建太郎, 堀 正敏, 米抽出物 $\gamma$ -オリザノールおよび GABA の新たな生理作用, 美味技術研究会誌, 12, 21-25 (2008).
  - 45) 西村 実, 宮原研三, 森田竜平, 水稻の種子貯蔵タンパク質変異系統におけるタンパク質組成およびその集積過程に及ぼす施肥法の影響, 日作紀, 76, 562-568 (2007).
  - 46) 飯田修一, 米の可消化性タンパク質をさらに低減する, 農業および園芸, 81, 197-202 (2006).
  - 47) 西村 実, イネ低グルテリン系統 LGC-1 の育成と腎臓疾患患者の食事療法への適用, 農業技術, 55, 466-469 (2000).
  - 48) 上原泰樹, 小林 陽, 太田久稔, 清水博之, 福井清美, 三浦清之, 大槻寛, 小牧有三, 笹原英樹, 水稻新品種「春陽」の育成, 中央農研研報, 1,

- 1-21 (2002).
- 49) 飯田修一, 春原嘉弘, 前田英郎, 松下 景, 根本 博, 石井卓朗, 吉田泰二, 中川宣興, 坂井 真, 西尾 剛, 良食味低グルテリン米品種「LGCソフト」の育成, 近中四農研報, 3, 57-74 (2004).
  - 50) 高田亮平, 強化米に対する私見, ビタミン, 7, 981-982 (1953).
  - 51) 桂 英輔, 中村明子, 松田和男, 強化米人体投与実験, ビタミン, 7, 88 (1953).
  - 52) 糸川嘉則, 五十嵐脩, 大関静枝, 強化米長期摂食者の血液中ビタミン B<sub>1</sub> 濃度, ビタミン, 56, 688-689 (1982).
  - 53) 松本廣治, 谷口正行, 徳田勝彦, 山口武信, 竹崎昌子: 米飯用栄養強化剤, 特開 2003-245049 (日本), (2003).
  - 54) 松本廣治, 谷口正行, 徳田勝彦, 山口武信, 竹崎昌子: 米飯用カルシウム強化剤, 特開 2003-245050 (日本), (2003).
  - 55) 桂木優治, 遠矢亮一, 金本繁晴, 尾崎雄一, 中川由記: 穀類コーティング用の糖化液及び該糖化液のコーティング方法, 特開 2007-244249 (日本), (2007).
  - 56) 布施 隆, 高野和也, 熊谷武久, 渡辺紀之, 難消化性デキストリンを含む米飯の単回摂取が食後血糖値上昇に及ぼす影響, 健康・栄養食品研究, 5, 69-74 (2002).
  - 57) 布施 隆, 熊谷武久, 渡辺紀之, 難消化性デキストリンを含む米飯の単回摂取による食後血糖上昇に及ぼす影響およびその長期摂取における安全性, 健康・栄養食品研究, 5, 47-53 (2002).
  - 58) Buttery, R.G., Juliano, B.O., and Ling, L.C., Identification of rice aroma compound 2-acetyl-1-pyrroline in Pandan leaves. *Chem. Ind.*, 20, 478 (1983).
  - 59) Laksanalamai, V., and Ilangantileke, S., Comparison of aroma compound (2-acetyl-1-pyrroline) in leaves from pandan (*Pandanus amaryllifolius*) and Thai fragrant rice (Khao Dawk Mali-105). *Cereal Chem.*, 70, 381-384 (1993).
  - 60) Favino, T.F., Fronza, G., Fuganti, C., Fuganti, D., Grasselli, P., and Mele, A., Penicillin acylase-mediated synthesis of 2-acetyl-1-pyrroline and of



- 2-propionyl-1-pyrroline, key roast-smelling odorants in food. Inclusion complexes with  $\beta$ -cyclodextrin and their NMR and MS characterization. *J. Org. Chem.*, 61, 8975-8979 (1996).
- 61) Szente, L., and Stejtli, J., Cyclodextrins as food ingredients. *Trends Food Sci. Technol.*, 15, 137-142 (2004).
  - 62) Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., and Desobry, S., Flavour encapsulation and controlled release – a review. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 41, 1-21 (2006).
  - 63) Reineccius, T.A., Reineccius, G.A., and Peppard, T.L., Flavor release from cyclodextrin complexes: comparison of alpha, beta, and gamma types. *J. Food Sci.*, 68, 1234-1239 (2003).
  - 64) Reineccius, T.A., Reineccius, G.A., and Peppard, T.L., Utilization of  $\beta$ -cyclodextrin for improved flavor retention in thermally processed foods. *J. Food Sci.*, 69, FCT58-FCT62 (2004).
  - 65) Reineccius, T.A., Reineccius, G.A., and Peppard, T.L., Encapsulation of flavors using cyclodextrins: comparison of flavor retention in alpha, beta, and gamma types. *J. Food Sci.*, 67, 3271-3279 (2002).
  - 66) Reineccius, T.A., Reineccius, G.A., and Peppard, T.L., The effect of solvent interactions on  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrin/flavor molecular inclusion complexes. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 388-392 (2005).
  - 67) Shiga, H., Yoshii, H., Nishiyama, R., Furuta, T., Forssell, P., Poutanen, K., and Linko, P., Flavor encapsulation and release characteristics of spray-dried powder by the blended encapsulant of cyclodextrin and gum arabic. *Drying Technol.*, 19, 1385-1395 (2001).
  - 68) Yoshii, H., Sakane, A., Kawamura, D., Neoh, T.L., Kajiwara, H., and Furuta, T., Release kinetics of (-)-menthol from chewing gum. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, 57, 591-596 (2007).
  - 69) Szente, L., and Stejtli, J., Cyclodextrins as food ingredients. *Trends Food Sci. Technol.*, 15, 137-142 (2004).
  - 70) Takata, H., Takaha, T., Okada, S., Takagi, M., and Imanaka, T., Cyclization

- reaction catalyzed by branching enzyme. *J. Bacteriol.*, 178, 1600-1606 (1996).
- 71) Takata, H., Properties and application of enzymes for bacterial glycogen biosynthesis and degradation. *J. Appl. Glycosci.*, 51, 55-61 (2004).
- 72) Takata, H., Kojima, I., Taji, N., Suzuki, Y., and Yamamoto M., Industrial production of branching enzyme and its application to production of highly branched cyclic dextrin. *J. Biosci. Bioeng.*, 84, 61-66 (2006).
- 73) Kagami, Y., Sugimura, S., Fujishima, N., Matsuda, K., Kometani, T., and Matsumura, Y., Oxidative stability, structure, and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials. *J. Food Sci.*, 68, 2248-2255 (2003).
- 74) Fukami, T., Furuishi, T., Suzuki, T., Hidaka, S., Ueda, H., and Tomono, K., Improvement in solubility of poorly water soluble drug by cogrinding with highly branched cyclic dextrin. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, 56, 61-64 (2006).
- 75) Yoshii, H., Soottitantawat, A., Liu, X.D., Atarashi, T., Furuta, T., Aishima, S., Ohgawara, M., and Linko, P., Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum Arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. *Innov Food Sci Emerg Technol.*, 2, 55-61 (2001).
- 76) Qingyun, L., Yeming, C., Mikami, T., Kawano, M., and Zaigui, L., Adaptability of four-samples sensory tests and prediction of visual and near-infrared reflectance spectroscopy for Chinese indica rice. *J. Food Eng.*, 79, 1445-1451 (2007).
- 77) Dardelle, G., Normand, V., Steenhoudt, M., Bouquerand, P.E., Chevalier, M., and Baumgartner, P., Flavour-encapsulation and flavour-release performances of a commercial yeast-based delivery system. *Food Hydrocoll.*, 21, 953-960 (2007).
- 78) Krishnan, S., Kshirsagar, A.C., and Singhal, R.S., The use of gum Arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent.

- Carbohydr. Poly.*, 62, 309-315 (2005).
- 79) Clark, A., Kuo, M.C., and Lalor, C., Phospholipid, cyclodextrin, starch and cellulose as hygroscopic growth inhibitors in dry powders for pulmonary drug delivery. *Inhale Therapeutic Systems, Inc.*, USA, p26 (2000).
- 80) Liu, X.D., Furuta, T., Yoshii, H., Linko, P., and Coumans, W.J., Cyclodextrin encapsulation to prevent the loss of *l*-menthol and its retention during drying. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 64, 1608-1613 (2000).
- 81) Keogh, M.K., O'Kennedy, B.T., Kelly, J., Auty, M.A., Kelly, P.M., Fureby, A., and Haahr, A.M., Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. *J. Food Sci.*, 66, 217-224 (2001).
- 82) Taylor, A.J., Release and transport of flavors in vivo: physicochemical, physiological, and perceptual considerations. *Compr. Rev. food Sci. Food Safety*, 1, 45-57 (2002).
- 83) Harrison, M., and Hills, B.P., Mathematical model of flavor release liquids containing aroma-binding macromolecules. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 1883-1890 (1997).
- 84) Giroux, H.J., Perreault, V., and Britten, M., Characterization of hydrophobic flavor release profile in oil-in-water emulsions. *J. Food Sci.*, 72, S125-S129 (2007).
- 85) Rabe, S., Krings, U., and Berger, R.G., Dynamic flavour release from miglyol/water emulsions: modeling and validation. *Food Chem.*, 84, 117-125 (2004).
- 86) Relkin, P., Fabre, M., and Guichard, E., Effect of fat nature and aroma compound hydrophobicity on flavor release from complex food emulsions. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 6257-6263 (2004).
- 87) Shiga, H., Yoshii, H., Taguchi, R., Nishiyama, T., Furuta, T., and Linko, P., Release characteristics of flavor from spray-dried powder in boiling water and during rice cooking. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 67, 426-428 (2003).
- 88) Lian, G., Malone, M.E., Homan, J.E., and Norton, I.T., A mathematical model

- of volatile release in mouth from the dispersion of gelled emulsion particles. *J. Control. Release*, 98, 139-155 (2004).
- 89) Ruth, S.M.V., King, C., and Giannouli. P., Influence of lipid fraction, emulsifier fraction, and mean particle diameter of oil-in-water emulsions on the release of 20 aroma compounds. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 2365-2371 (2002).
- 90) 全国無洗米協会ホームページ (<http://www.musenmai.com/topics.html>).
- 91) 深井洋一, 松澤恒友, 石谷孝佑, 無洗米の品質特性および貯蔵性の評価, 食科工, 44, 367-375 (1997).
- 92) 渡邊智子, 廣瀬理恵子, 安井明美, 無洗米とその米飯の成分挙動および嗜好性, 食科工, 46, 731-738 (1999).
- 93) 大能俊久, 堀川あゆみ, 金子隆宏, 大久長範, 無洗米市販品の米飯特性の評価, 食科工, 51, 686-689 (2004).
- 94) 小林由実, 山川敬恵, 清水祐美, 山中なつみ, 小林宣子, 無洗米の品質評価の検証, 岐阜女子大学紀要, 38, 13-19 (2009).
- 95) 川上晃司, 越智龍彦, 三上隆司, 藤井一嘉, 谷本昌太, 酒造用原料米の無洗米化とその酒造適性, 醸協, 102, 146-154 (2007).
- 96) 川上晃司, 越智龍彦, 三上隆司, 藤井一嘉, 谷本昌太, 貯蔵中における無洗米の成分および酒造適性の変化, 広島食工技研報, 24, 15-20 (2007).
- 97) 川上晃司, 越智龍彦, 三上隆司, 藤井一嘉, 谷本昌太, 無洗米を用いた清酒醸造, 醸協, 103, 55-65 (2008).
- 98) Cnossen, A.G., Jiménez, M.J., and Siebenmorgen, T.J., Rice fissuring response to high drying and tempering temperatures. *Journal of Food Engineering*, 59, 61-69 (2003).
- 99) 柳瀬 肇, 大坪研一, 精米加工と米飯食味の関係 (第1報) 精米品質と米飯テクスチャーならびに炊飯特性の関係, 食総研報, 46, 148-161 (1985).
- 100) 小出章二, 田子雅則, 西山喜雄, 胴割れ米とひび割れ米の水浸裂傷, 食科工, 48, 69-72 (2001).
- 101) Genkawa, T., Uchino, T., Tanaka, F., Hamanaka, D., and Tomizawa, H., Effect

- of low-moisture preconditioning of rice on texture and eating quality. *Journal of JSAM*, 71, 78-84 (2009).
- 102) Hacıhafizoğlu, O., Cihan, A., Kahveci, K., and de Lima, A.G.B., A liquid diffusion model for thin-layer drying of rough rice. *European Food Research and Technology*, 226, 787-793 (2008).
  - 103) Kou, Y., and Schmidt, S.J., Vapor pressure and water activity measurements of saturated salt solutions made with D<sub>2</sub>O at 20°C. *Food Chemistry*, 66, 253-255 (1999).
  - 104) 千葉英雄, 荒井綜一, 機能性食品, 化学と生物, 26, 34-40 (1988).
  - 105) 荒井綜一, 機能性食品, 日薬理誌, 110, 7P-10P (1997).
  - 106) Timmermann, E.O., Chirife, J., and Iglesias, H.A., Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering*, 48, 19-31 (2001).
  - 107) Sablani, S.S., Bruno, L., Kasapis, S., and Symaladevi, R.M., Thermal transitions of rice: Development of a state diagram. *Journal of Food Engineering*, 90, 110-118 (2009).
  - 108) Efremov, G.I., Drying kinetics derived from diffusion equation with flux-type boundary conditions. *Drying Technology*, 20, 55-66 (2002).
  - 109) Mohamed, L.A., Kouhila, M., Jamali, A., Lahsasni, S., and Mahrouz, M., Moisture sorption isotherms and heat of sorption of bitter orange leaves (*Citrus aurantium*). *Journal of Food Engineering*, 67, 491-498 (2004).
  - 110) Iguaz, A., San Martín, M.B., Maté, J.I., Fernández, T., and Vírseda, P., Modelling effective moisture diffusivity of rough rice (*Lido* cultivar) at low drying temperature. *Journal of Food Engineering*, 59, 253-258 (2003).
  - 111) Thompson, J.F., Principles of rice drying. Rice Quality Workshop, University of California Cooperative Extension Rice Project, University of California, DAVIS CA, USA (1998).
  - 112) Lloyd, B.J., and Siebenmorgen, T.J., Environmental conditions causing milled rice kernel breakage in medium-grain varieties. *Cereal Chemistry*, 76,

- 426-427 (1999).
- 113) Perdon, A., Siebenmorgen, T.J., and Mauromoustakos, A., Glassy state transition and rice drying: Development of a brown rice state diagram. *Cereal Chemistry*, 77, 708-713 (2000).
  - 114) Cnossen, A.G., and Siebenmorgen, T.J., The glass transition temperature concept in rice drying and tempering: Effect on milling quality. *Transactions of the ASAE*, 43, 1661-1667 (2000).
  - 115) Yang, W., Jia, C.C., Siebenmorgen, T.J., Pan, Z., and Cnossen, A.G., Relationship of kernel moisture content and glass transition temperature to head rice yield. *Biosystems Engineering*, 85, 467-476 (2003).

## 謝辞

本研究に対して有益なる御指導と御助言を賜りました鳥取大学大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻 丹羽 幹教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、丁寧かつ熱心な御指導と御鞭撻を賜りました香川大学農学部 吉井英文教授ならびに鳥取大学 古田 武名誉教授に深く感謝の意を表します。

本研究に際して有益なる御助言と御校閲を賜った鳥取大学大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻 河田康志教授ならびに築瀬英司教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を行う上で、英文の校閲だけでなく有益なる御助言を賜った香川大学農学部 Neoh Tze Loon 博士に深く感謝の意を表します。

本研究は、鳥取大学工学部および株式会社サタケ食味分析室の共同研究において行われたものであり、大学院博士後期課程入学の機会を与えていただきました株式会社サタケ 佐竹利子代表ならびに福森 武副社長に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり直接御指導いただきました株式会社サタケ総合技術開発室 三上隆司博士に心から感謝いたします。

本研究に御協力をいただいた株式会社サタケ食味分析室 藤田明子氏、河崎史恵氏をはじめ、食味分析室ならびに鳥取大学の研究室の皆様心から感謝いたします。

最後に、本論文の作成に際し、終始叱咤激励をしてくれた家族および友人達に感謝いたします。