

## 低真空窒素置換加熱法による新規米糠安定化技術の開発

渡辺昌規\*・板垣泰士\*・阿部龍也\*\*・遠藤修二郎\*\*\*・星野友紀\*・西澤 隆\*

\*山形大学農学部食料生命環境学科

\*\*有限会社阿部ベイコク

\*\*\*三和油脂株式会社

(令和元年9月11日受付・令和元年11月13日受理)

Development of rice bran stabilizing technology using nitrogen gas  
replacement heating under low vacuum condition

Masanori WATANABE\*, Taishi ITAGAKI\*, Tatsuya ABE\*\*, Shujiro ENDO\*\*\*,  
Tomoki HOSHINO\* and Takashi NISHIZAWA\*

\*Department of Food, Life, and Environmental Sciences,

Faculty of Agriculture, Yamagata University, Tsuruoka 997-8555, Japan

\*\*Abe beikoku Co., Ltd., 17-3 doai, Oyodokawa, Tsuruoka, Yamagata, 997-0854, Japan

\*\*\*Sanwa Yushi Co., Ltd., 4-1-2 Hitoichi-machi, Tendo, Yamagata, 994-0044, Japan

(Received September 11, 2019 · Accepted November 13, 2019)

### Abstract

Rice oil milling companies are currently researching ways to stimulate the recovery efficiency of rice oil from rice bran. A decrease in deterioration of a yield occur when rice oil in rice bran is digested by the lipase, which is known as the main low recovery ratio of rice oil. Rice bran collection and the extraction of rice (bran) oil both need to be performed rapidly, as the activity of Lipase, the lipid-digesting enzyme, increases rapidly after rice milling. However, at present, the raw material at a site is dispersed all over the place. In response to this issue, we have developed a nitrogen gas replacement heating under a low vacuum condition, which should enable the quick stabilization of rice bran at low cost. We examined the stabilization of rice bran (inactivation of lipase) and the production of free fatty acid and lipid peroxide (based on AV and POV values, respectively) and founds that the nitrogen gas replacement heating under the low vacuum condition led to a 75% reduction of lipase activity in rice bran. Moreover, the heating time for stabilizing the rice bran was reduced by approximately 20% compared with the conventional heating and nitrogen gas replacement heating treatment. The increase of AV and POV values of nitrogen gas replacement heating under low vacuum and nitrogen gas replacement heating treatment were both reduced to less than 10%, respectively.

**Key words** : Rice oil, Rice bran, AV, POV, stabilizing technology

### I. はじめに

日本国内では年間約778万トン（平成30年度）の籾が収穫されている。そのうち米糠は約60万トンと推測され、その一部は米油の原料として利用されている<sup>1)</sup>。米油は、酸化安定性に優れ、揚げ物の品質を保ち、揚げた食品が油っぽくないなどの特徴があり<sup>2)</sup>、食品メーカー

において、米油を直接、もしくは米油を配合した食用油が使用されている。また、必須脂肪酸やビタミンE（トコフェロール）、トコトリエノール、 $\gamma$ -オリザノールなどの有用成分が豊富に含まれていることが知られている。ビタミンE、トコトリエノールには、抗酸化作用を有し、特にトコトリエノールはビタミンEの約50倍の抗酸化作用を有するため、スーパービタミンEとも称され

ている。 $\gamma$ -オリザノールは、米油特有の成分であり、更年期障害、胃腸神経症などの改善に効果があると期待される。この他に米油には、油酔いの原因物質であるリノレン酸の含有量が少ないため油酔いしにくいという特徴があることも知られている。これらを背景に、米油の需要は、年々増大しつつあり、国内で自給可能な国産油糧資源として、注目されている。しかしながら、米糠中の脂質は約20%と他の油糧作物に比べ、低い含量<sup>3)</sup>であるため、歩留まりも低い。さらに、米糠中に含まれている脂質分解酵素であるリパーゼの作用により、グリセリンと脂肪酸に分解される。脂肪酸は、熱、光、酸素などによって更に反応し、油の変敗進行度を表す酸価を上昇させる要因となる。グリセリンは化粧品、脂肪酸は石鹸などの原料として利用することができるが、米油の製造においては不純物となるため、製造過程で除去される。そのため、目的としている米油の収量が低下してしまう問題がある。また、米糠中のリパーゼは精米後、急激に活性の値が増大するため、リパーゼによる油脂の分解が進む前に集荷・搾油を行う必要があり、精米後、脂質は初期速度で油重量5~7%が分解されると言われている<sup>4)</sup>。しかしながら、原材料である米糠の発生箇所が散在しているため、現状として早急な集荷・搾油は難しい状況にある。このような背景から、精米直後の米糠中リパーゼを原位置にて不活性化可能な新規米糠安定化技術が求められている。これまでの先行研究では、熱、マイクロ波加熱<sup>5)</sup>、紫外線などの物理的処理、低温貯蔵や湿度の制御<sup>6)</sup>、塩酸や植物の二次代謝産物を用いた化学処理<sup>7,8)</sup>による安定化・保存方法などは検討されてきたが、膨大なエネルギー、薬品等のコストを必要とするものが多い。これらの問題を背景に、我々は短時間で薬品等を用いることなく、加熱窒素ガスにより、酸価・過酸化物価の上昇も抑えつつ、リパーゼの不活性化が可能となるほか、米糠の安定化が可能となる特徴を有する低真空窒素置換加熱法を着想した。そこで本研究では、米糠中のリパーゼを不活化するための低コストで簡便なプロセスの開発を目的とし、本法による米糠のリパーゼ活性、糠中油脂の劣化指標である酸価 (AV)、過酸化物価 (POV) に与える影響について検討を行った。

## II. 実験方法

### II-1 安定化試験

供試試料である精米直後の未脱脂（生）米糠（㈲阿部ベイコク提供）は、低温貯蔵庫（9℃）にて保存貯蔵し、実験に供した。通常加熱法は、米糠25gを100mL容耐熱瓶（反応器）に加え、シール付蓋により密閉した。その後、恒温チャンバー（GC-8A, ㈱島津製作所）を用い、加熱処理を行った。加熱処理は、90、120、150、160℃とし、それぞれ1、5、10、15、30、60分の安定化処理を実施した。窒素ガス置換加熱法は、上法と同様に、米糠25gを100mL容耐熱瓶（反応器）に加え、反応器の中の空気を窒素ガスにて置換後、シール付蓋により密閉した。その後、上記（通常加熱法）と同様に加熱処理を行った。なお、窒素ガス置換は、0.1MPa、3分間の条件で行った。加熱処理は、通常加熱と同様に90、120、150、160℃とし、それぞれ1、5、10、15、30、60分の安定化処理を実施した。低真空窒素置換加熱法は、100mL容耐熱瓶（反応器）に米糠25gを加え、 $1 \times 10^{-2}$ MPaまで真空ポンプにて脱気後、恒温チャンバーに移し、反応器内にて200℃に加熱した窒素ガスを通気させた。チャンバー内の温度（加熱温度）は200℃で行った。加熱窒素ガス通気は、予備加熱と本加熱に分けて実施した。予備加熱は、0.1MPa、3分間、本加熱は予備加熱の後、0.3MPaで1、3、5、10、13分実施した。

### II-2 保存試験

加熱した米糠を50ml容遠心管に移し替え、クールインキュベーター（CN25C 三菱電機エンジニアリング㈱）を用いて、空気雰囲気下・40℃の条件で任意の時間貯蔵した。

### II-3 分析方法

#### II-3-1 リパーゼ活性測定

15mL容遠心管に、米糠（測定用サンプル）20mg、0.1mol/Lリン酸緩衝液（pH 7.5）を0.5mL添加し、その後、10%パームオイル溶液1.0mLを基質溶液として添加し、インキュベーター（BR-23UM・MR タイテック株式会社）で35℃、150rpm、30分の条件で振とうさせ、酵素反応を行った。10%パームオイル溶液は、パームオイルとイソオクタンを1:9の割合で混合し、十分に攪拌したものをを用いた。その後、6mol/L塩酸を0.3mL添加し、

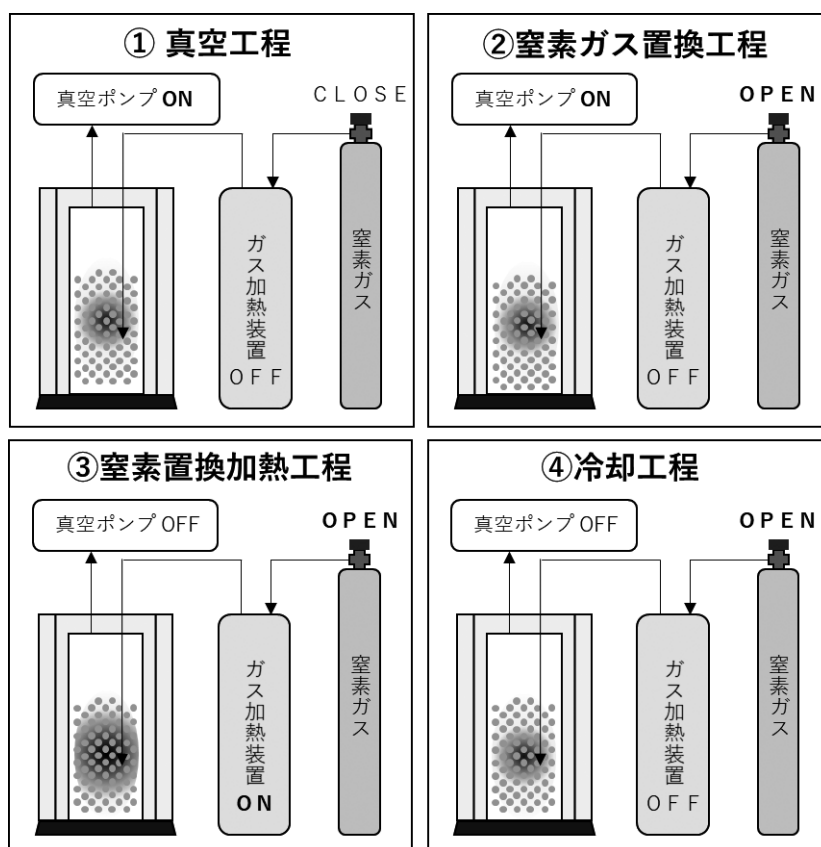


図1 低真空窒素置換加熱法プロセスフロー

酵素の失活処理を行い、反応を停止させた。反応終了後、サンプルの上清0.2mLを1.5mL容チューブに回収した。そこにイソオクタンを0.8mL、5% (w/v) 酢酸銅(II)-ピリジン溶液 (pH 6.1) 0.4mLを添加し、十分に攪拌した。その後、上清の吸光度を分光光度計 (UVmini-1240 (株) 島津製作所) を用いて、波長715nmで測定した。なお、5% (w/v) 酢酸銅(II)-ピリジン溶液は、酢酸銅(II) 25gを425mLの脱塩水にて溶解後、ろ紙 (Whatman, 1006125) を用いてろ過し、得られたろ液にピリジンを加え、pH 6.1に調整したものをを用いた。反応基質である10%パームオイル溶液1.0mLを添加する前に、6mol/L塩酸を0.3mL添加し、酵素を先に失活させたものをブランク試験とした<sup>9)</sup>。

### II-3-2 酸価 (AV) 測定

200mL容三角フラスコに、米糠 (測定用サンプル) 20g、トルエン50mLを加えた後、ゴム栓で密閉した。その後15分毎に1分間振盪し、1時間静置し、油抽出液とした。ろ紙 (Whatman, 1006125) を用いて抽出液をろ過し、最

初の10mLを100mL容三角フラスコに移した。0.04%フェノールフタレイン指示薬10mLを加えた後、この溶液を0.05mol/L水酸化カリウム標準液で滴定した。30秒間持続する薄紅色を呈するところを終点とした。なお、上記0.05mol/L水酸化カリウム標準液は、水酸化カリウム6.5gを秤取し、蒸留水を加えて正確に2Lとしたものをを用いた。トルエン10mLと0.04%フェノールフタレイン指示薬10mLを滴定したものをブランク試験とした。この方法で求められる酸価は、「米糠100gを中和するのに必要な水酸化カリウムmg数」と定義される<sup>10)</sup>。

### II-3-3 過酸化値 (POV) 測定

上記酸価測定と同様に、米糠20gを秤取し、200mL容三角フラスコに入れ、トルエン50mLを加えた上、ゴム栓で密閉した。これを15分毎に1分間振盪し、1時間静置したものを油抽出液とした。ろ紙 (Whatman, 1006125) を用いてメスシリンダーを受器として、抽出液をろ過し、得られた油脂試料を5g、200mL容三角フラスコに秤取し、イソオクタン・酢酸混合溶液35mLを加えて溶解し

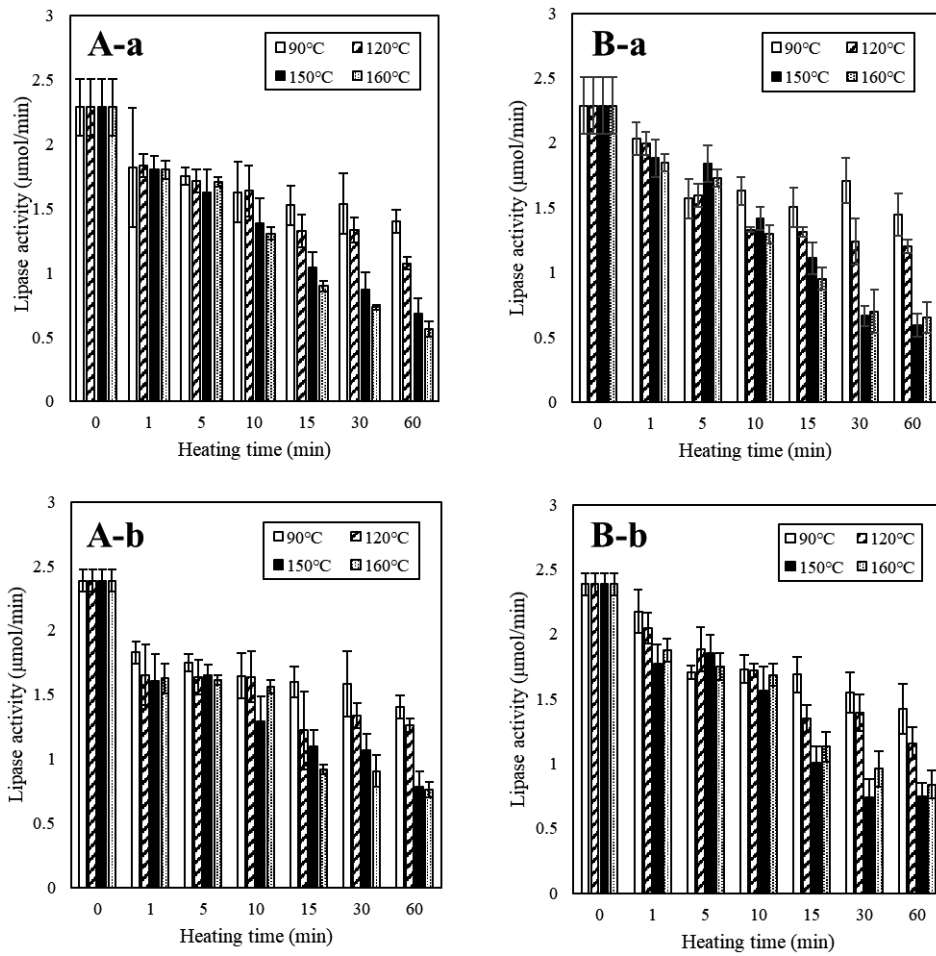


図2 米糠中リパーゼ活性に与える安定化処理方法、処理温度・時間の影響  
 (A: 通常加熱, B: 窒素置換加熱, a: 処理直後, b: 処理後4週間経過。  
 標準偏差値 (SD) は、反復試験を3回 (n=3) 実施し、算出した。)

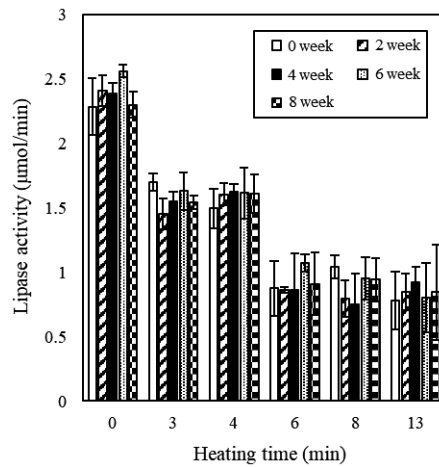


図3 米糠中リパーゼ活性・安定性に与える加熱処理時間の影響  
 (低真空窒素置換・加熱窒素通気; 処理温度: 200°C。標準偏差値 (SD) は、  
 反復試験を3回 (n=3) 実施し、算出した。)

た。次いで、飽和ヨウ化カリウム溶液1mLを加え、直ちにゴム栓をして1分間振り混ぜた後、室温・暗所の条件下で5分間静置した。これに水75mLを加え、振り混ぜた後、デンプン溶液1mLを加え、これを指示薬として0.01mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液により滴定した。デンプン溶液による青色の消失時を終点とした。油脂試料を用いず、同様に滴定したものをブランクとした。この方法で求められる過酸化価は、「油脂1kg中の過酸化物によりヨウ化カリウムから遊離されるヨウ素のmg当量数」として定義される<sup>11)</sup>。

### Ⅲ. 結果と考察

#### Ⅲ-1 米糠中リパーゼ活性に与える安定化方法の影響

本検討では、図1に示す4つの工程から成る「低真空窒素置換加熱法」による、米糠安定化に関わる優位性・諸特性（リパーゼ活性、酸価（AV）、過酸化脂質（POV））を明らかにすべく、比較対象として、空気存在下で原料糠の加熱を実施する「通常加熱」、原料糠気相中の空気を窒素ガスにて置換後、加熱を実施する「窒素置換加熱」の双方も併せて検討を実施した。3つの方法による安定化処理時における米糠中リパーゼ活性の測定結果を図2に示す。通常加熱（図2 A-a）、窒素置換加熱（図2 B-a）において、加熱時間の経過とともに、糠中リパーゼの活性の低下が認められ、加熱温度が150、160℃において、加熱開始30-60分後のリパーゼ活性値は、安定化処理前の25%以下にまで低下した。このことから、150℃以上の加熱がリパーゼ活性の阻害に効果的であることが示された。それに対し、低真空窒素置換加熱法（図3）では、同温度下において、上記の両方法よりも1/5の短時間（6分）で、リパーゼ活性値の低下が認められ、効率的な米糠中リパーゼ活性の阻害効果が認められた。さらに、保存性に関わる安定性評価として、安定化処理後の米糠中リパーゼ活性の経時的測定を実施した結果（図2 A-b, B-b; 図3）、3つの全ての方法において、安定化処理後のリパーゼ活性値の増大は認められず、糠中リパーゼは失活後、再活性化しないことが確認された。

#### Ⅲ-2 酸価（AV）に与える安定化方法の影響

米油製造における歩留まりの低下要因の一つとされる米糠内遊離脂肪酸の生成および、上記安定化処理の生成抑制効果について、酸価（AV：mg/糠100g）を指標に検討を実施した結果を図4, 5に示す。通常加熱（図4

A-a）、窒素置換加熱（図4 B-a）において、加熱時間の経過とともに、AV値の増大が認められ、特に前述のリパーゼ活性の阻害効果が認められた150、160℃において顕著であり、安定化処理前と比べ、1.5倍近い値に達し、米油の劣化が認められた。それに対し、低真空窒素置換加熱の場合（図5）は、AV値の増加は僅かであった。さらに、安定化処理4週間後のAV値の測定を実施した結果（図4 A-b, B-b; 図5）、通常加熱、窒素置換加熱において、AV値は約2倍に増大し、安定化後も遊離脂肪酸の生成が認められた。低真空窒素置換加熱の場合においても、安定化処理後のAV値の増大は認められたものの、その値は、通常加熱、低真空窒素置換加熱が100前後であったのに対し、90前後（加熱時間6min時）と低い値を示した。AVは、油脂に遊離脂肪酸量を反映していることから<sup>10)</sup>、安定化処理後のAV値の増大は、安定化処理後も残存するリパーゼの作用によるものと推察された。

#### Ⅲ-3 過酸化脂質（POV）に与える安定化方法の影響

過酸化脂質生成指標である、過酸化価（POV：mg/kg油脂）に与える安定化処理効果について検討を実施した結果を図6, 7に示す。すべての方法において、加熱時間の経過とともに、POV値は増加傾向を示した。本検討により、通常加熱よりも窒素置換加熱、低真空窒素置換加熱の方が低い値を示し、この差異は、気相中の酸素の有無によるものと考えられた。さらに、安定化処理4週間後のPOV値の測定を実施した結果（図6 A-b, B-b; 図7）、通常加熱において、安定化処理前と比べ、約1.5倍増大したのに対し、窒素置換加熱、低真空窒素置換加熱においては、約10%の微増に留まった。POVは、リパーゼの作用によって、油脂から生成した遊離脂肪酸からリポキシゲナーゼ（LOX）の反応もしくは、自動酸化によって生成される過酸化物（過酸化脂質）を間接的に測定しており、酸敗と称している<sup>12)</sup>。Brownらは、LOXは、91℃の加熱により99%失活することを報告しており<sup>13)</sup>、安定化処理後の糠中LOXは失活しているものと考えられる。従って、通常加熱におけるPOV値の上昇は、LOXの関与ではなく、酸素存在下における自動酸化に起因するものと推察された。

#### Ⅲ-4 運転コスト試算

本技術は、①（低）真空工程、②窒素ガス置換工程、③窒素置換加熱工程、④冷却工程の計4つの工程からな

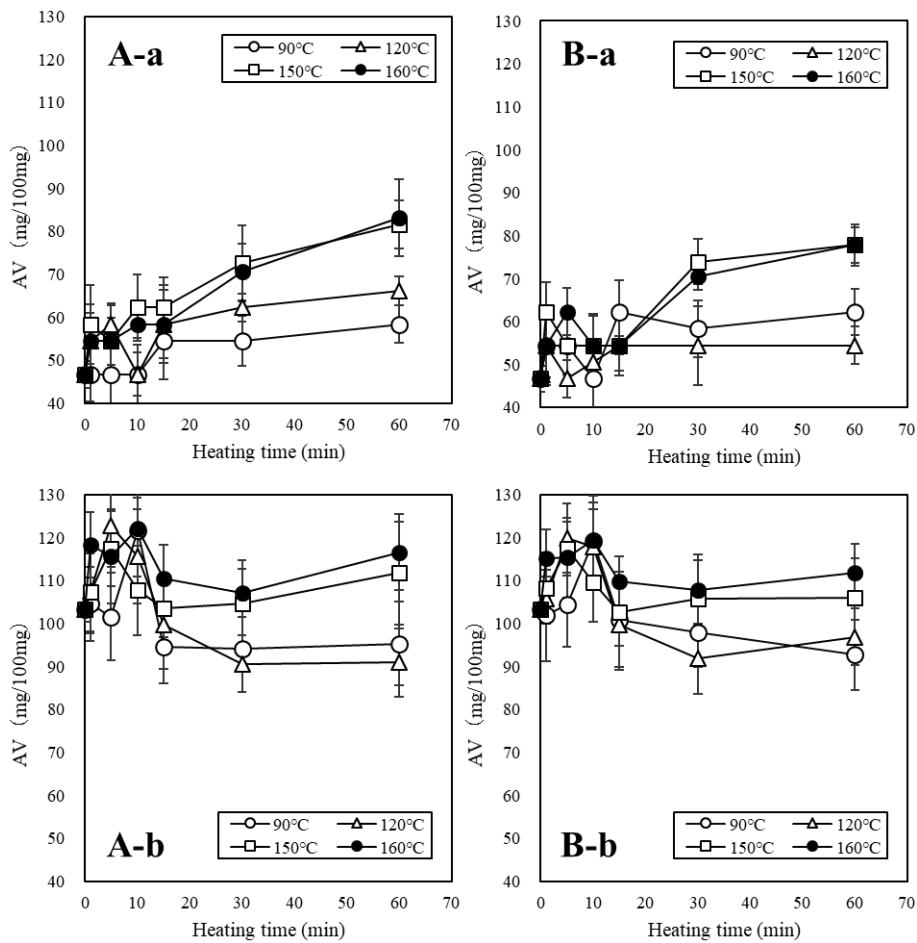


図4 酸価 (AV) に与える安定化処理方法、処理温度・時間の影響  
 (A: 通常加熱, B: 窒素置換加熱, a: 処理直後, b: 処理後4週間経過。  
 標準偏差値 (SD) は、反復試験を3回 (n=3) 実施し、算出した。)

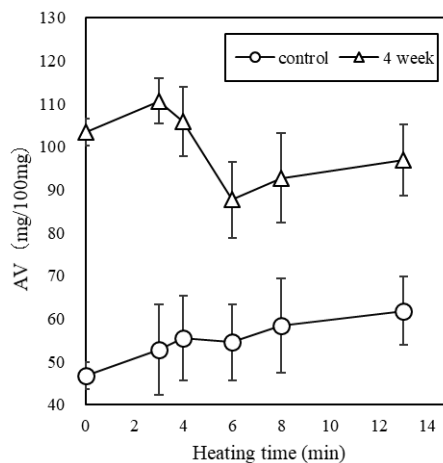


図5 酸価 (AV) に与える加熱処理時間の影響  
 (低真空窒素置換・加熱窒素通気; 処理温度:200°C。標準偏差値 (SD) は、  
 反復試験を3回 (n=3) 実施し、算出した。)

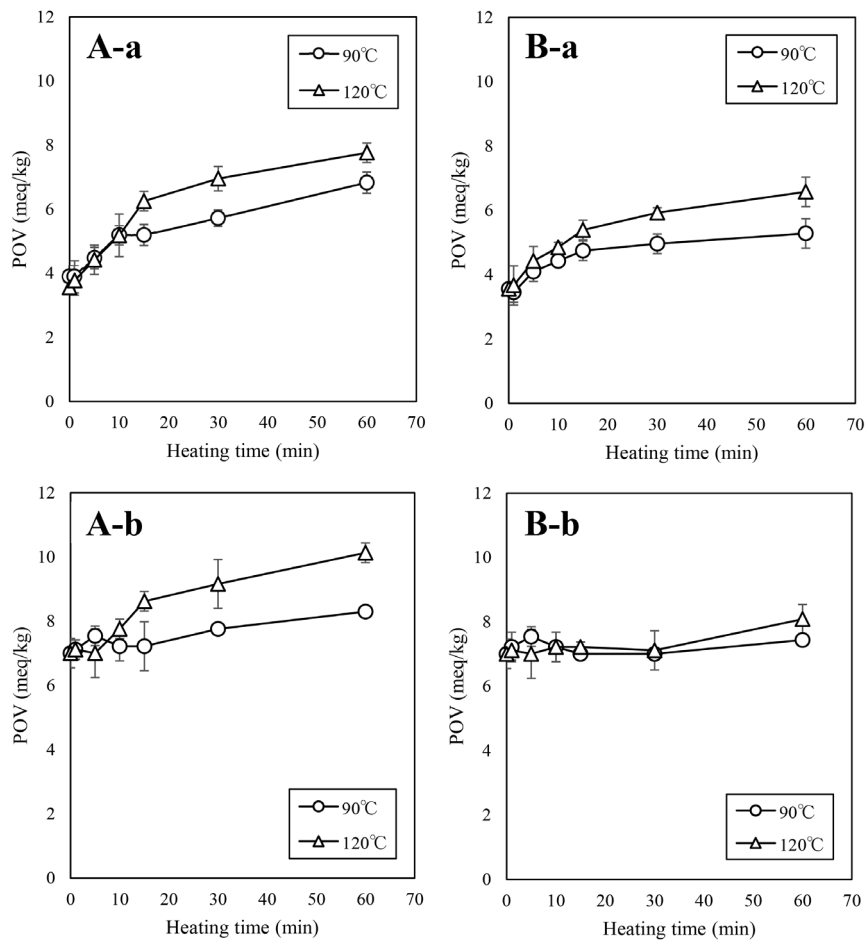


図6 過酸化値 (POV) に与える安定化処理方法、処理温度・時間の影響  
 (A: 通常加熱, B: 窒素置換加熱, a: 処理直後, b: 処理後4週間経過。  
 標準偏差値 (SD) は、反復試験を3回 (n=3) 実施し、算出した。)

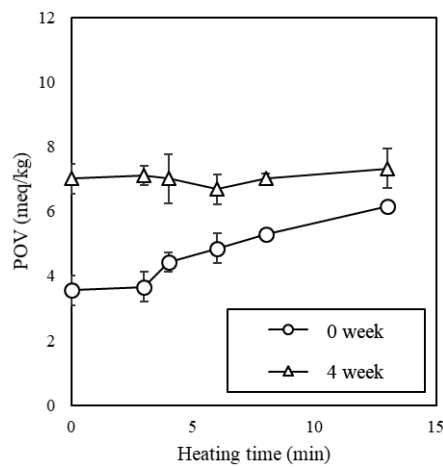


図7 過酸化値 (POV) に与える加熱処理時間の影響  
 (低真空窒素置換・加熱窒素通気; 処理温度: 200°C。標準偏差値 (SD) は、  
 反復試験を3回 (n=3) 実施し、算出した。)

り、処理コスト試算においては、真空、窒素ガス加圧工程での動力（電力）、窒素ガス供給（生成）コスト、窒素置換加熱工程における加熱（電力）が処理コストとして計上される。

1日当たりの窒素ガス消費量を50m<sup>3</sup>とした場合、窒素ガス製造装置の消費電力（電力単価を20円/kWhと仮定）、メンテナンス費用（30,000円/月）より、一日当たりの窒素使用コストは、2,400円。1日2時間稼働とした場合、窒素置換加熱工程における加熱時の電力量は、40kwh。真空工程の電力量は20kwhとなり、電力コストは、1,200円。よって、本コスト試算により、5tの原料糠の安定化に3,600円を要することが明らかとなった（但し、窒素ガス加圧の動力は、窒素ガス供給（生成）コストに含まれる。注：装置の減価償却費は含まない。）。

#### IV. 総括

これらの検討結果より、新技術である低真空窒素置換加熱法（以下、本法）は、通常加熱、窒素置換加熱と比べ、短時間で糠中リパーゼ活性を約75%低下させることが可能であるとともに、油脂劣化指標であるAV・POV値双方においても、低く抑えることが可能であった。本法は、①油脂の酸化原因である気相中の酸素を低真空により、系から除去が可能である事、②安価で無害な不活性ガスである窒素を熱媒体として用いている事、③インライン加熱により生成された加熱窒素ガスにより、米糠の急速昇温が可能である、これら①、②、③の要素による相乗効果により、原料米糠を短時間・低コストで安定化が可能となったと推察された。また、従来的高温水蒸気による安定化技術では、糠中に含有する水分により、安定化後、糠の固化を生じ、安定化後の乾燥処理、搾油に悪影響を与える事が報告されている<sup>14)</sup>。それに対し、本法は、上記②に示す通り、処理中の糠は無酸素（窒素置換）状態であるため、安定化と糠の水分含量の低下が可能となり、固化が生じ難くなる他、米油抽出時の乾燥（前処理）工程の簡略化が期待される。さらに、本法により安定化処理後の原料米糠中の一般細菌群、大腸菌群の細菌検査を実施した結果、一般細菌群は、100/g以下、大腸菌群、黄色ブドウ球菌、サルモネラはすべて陰性であった（結果省略）。このことから、安定化処理を施された原料米糠は米油原料、食品原材料として、細菌学的に安全であることが示された。

今後は、事業化に向けた取り組みとして、原料米糠か

らの米油の回収（搾油）効率の評価、米油（中性油）の脂肪酸組成の解析、スケールアップした際の再試算並びに、処理コストに直結する加熱時の熱損失を抑える反応器の仕様変更等、さらなる検討が必要である。

#### 要約

現在、原料米糠からの米油回収率を向上させる取り組みが進められているが、当該回収率低下の主要因として、米糠中リパーゼによる米油（中性油）の分解による歩留りの低下が知られている。脂質分解酵素であるリパーゼ（糠中）は精米後、急激に活性が増大する事から、直ちに集荷・搾油を行う必要がある。しかしながら、原料発生箇所が拡散しているため、現状は難しい状況にある。このような背景から、原位置である精米工場において米糠を早急に安定化させる必要がある。

本研究開発では、米油製造、機能性成分回収に用いられる原料米糠を短時間・低コストで安定化が可能な新規原料米糠安定化技術である、低真空窒素置換加熱法について、原料米糠の安定化（リパーゼの失活）、劣化生成物である遊離脂肪酸・過酸化脂質生成をそれぞれ、AV・POV値を指標に評価を実施した。その結果、窒素置換加熱により、糠中リパーゼは75%以上低下し、低真空窒素置換に加熱窒素通気を行った場合は、前者よりも1/5以下の処理時間で同効果が得られた。また、AV・POV値は、通常加熱、窒素置換加熱では、安定化処理後1.5-2倍増大する傾向を示したのに対し、低真空窒素置換・加熱窒素通気の場合、10%程度の上昇に抑えることが可能であった。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、米糠サンプル及びサンプルに関する諸情報を御提供いただきました、JA庄内みどり精米工場、(有)阿部ベイコクの皆様、研究活動に際し、御理解と御協力を賜りました、山形大学農学部、同大国際事業化研究センター関係各位の皆様には厚く御礼申し上げます。

なお、本研究は、独立行政法人 科学技術振興機構（JST）研究成果展開事業 マッチングプランナープログラム 企業ニーズ解決試験 「低真空窒素置換加熱法による新規米糠安定化技術の開発（課題番号：MP28116808365）」の支援を受け実施されました。



## 参考文献

- 1) 農林水産省 統計情報 農林水産基本データ集 農業生産に関する統計(2)  
<http://www.maff.go.jp/j/tokei/sihyo/data/06.html>
- 2) 渡辺優子、酒井千絵、清水英世(2004) 油脂の変敗に関する調査研究-調理実習における揚げ油の酸化度試験-. 岐阜市立女子短期大学研究紀要. 54:119-121.
- 3) McCaskill, D.R. and F. Zhang. (1999) Use of rice bran oil in foods. *Food Technol.* 53 (2):50-52.
- 4) Ramezanzadeh, F.M.et al. (1999) Prevention of oxidative rancidity in rice bran during storage. *J. Agric. Food Chem.* 47:2997-3000.
- 5) Randall J.M. et al. (1985) Rice bran stabilization by extrusion cooking for extraction of edible oil. *J Food. Sci* 50(2):361-368.
- 6) Thomas P.P., N. Gopalkrishnan and A. D. Damodaran. (1991) Rice bran lipase inactivation by microwaves for low free fatty acid oil. *Oleagineux* 46:245-246.
- 7) Nasirullah, M. N. Krishnamurthy and K. V. Nagaraja. (1989) Effect of stabilization on the quality characteristics of rice bran oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 66:661-663.
- 8) Raghavendra, M.P., P. R. Kumar and V. Prakash. (2007) Mechanism of Inhibition of Rice Bran Lipase by Polyphenols: A Case Study with Chlorogenic Acid and Caffeic Acid. *J. Food Sci.* 72(8):412-419
- 9) Dae Y. Kwon and Joon S. Rhee. (1986) A simple and rapid colorimetric method for determination of free fatty acids for lipase assay. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* January 1986, Volume 63, Issue 1, pp 89-92
- 10) 農林水産省 脂肪酸度の測定(政府所有米穀のもみ保管試験における分析試験業務仕様書)  
[http://www.maff.go.jp/j/supply/nyusatu/buppin\\_ekimu/sonota2/pdf/h240116\\_seisan\\_shiyou.pdf](http://www.maff.go.jp/j/supply/nyusatu/buppin_ekimu/sonota2/pdf/h240116_seisan_shiyou.pdf)
- 11) 厚生労働省 薬事・食品衛生審議会(食品衛生分科会食品規格部会) 即席めん類の酸価・過酸化価試験法について  
<http://www.mhlw.go.jp/stf2/shingi2/2r985200000ip55-att/2r9852000000ipot.pdf>
- 12) Barnes, P. and T. Galliard. (1991) Rancidity in cereal products. *Lipid Technol.* 3(1):23-28.
- 13) Brown, B.D. et al. (1982) Minimizing protein insolubilization during thermal inactivation of lipoxygenase in soybean cotyledons. *Journal of American Oil Chemists' Society.* 59(2), 88-92
- 14) Barber, S. and C. Benedito de Barber. (1980) Rice bran: Chemistry and technology. In *Rice: production and Utilization.* Luh, B. S. (ed). AVI Publishing Co., Westport, NY. PP791.