古米臭の消去に対する各種アミノ酸添加の影響

(第2報) 古米に対するアミノ酸添加効果について

古橋 樹雄*・綾野 雄幸**

Effect of Amino Acids on Elimination of Stale Flavor of Rice

Part II. Effect of added amino acids in stored rice

TATSUO FURUHASHI and YUKO AYANO

Rice stored for 2 years was cooked in aqueous solution containing amino acids, and the volatile carbonyl compounds produced from cooked rice and flavor were investigated by gas chromatography and sensory test respectively.

1) L-cysteine, L-lysine HCl and L-histidine HCl were effective to make nonvolatile n-valeraldehyde and n-capronaldehyde, which were attributed to the stale flavor (komai-shu). Of these amino acids, L-cysteine was most reactive, accompanying sulfurous flavor in cooked rice. About a half amount of carbonyl compounds (n-valeraldehyde and n-capronaldehyde) in cooked rice was made nonvolatile by adding about 300 mg of L-lysine HCl or L-histidine HCl to 100 g of milled rice.

2) As the result of sensory test, it was necessary to add 80-160 mg% of L-lysine HCl in stored rice for elimination of the stale flavor. Flavor was more improved by the addition of the mixture of 80 mg of L-lysine HCl, 20 mg% of L-histidine HCl and 5 mg% of L-tryptophan in stored rice. The addition of amino acids as described above might be also useful for improvement of nutritive value of rice.

(Received Sep. 3, 1970)

前報¹⁾におけるモデル系での実験結果から、揮発性カルボニル化合物と反応しやすいアミノ酸は L-arginine 塩酸塩, L-lysine 塩酸塩, L-histidine 塩酸塩, L-tryptophan および L-cysteine であることがわかった。そこで、これらアミノ酸を古米に添加して炊飯した場合、モデル系と同様な反応性を示すか、またアミノ酸の添加により、古米臭が消去されたとしても食味にどのような影響を与えるかを、前者はガスクロマトグラフィーにより、後者は官能試験により調べた。

以下、その結果を報告する。

実験方法

1. 実験材料

供試米は、昭和42年産(品種ササニシキ、宮城県)の

水稻うるち米で、玄米として貯蔵されていたものを、実験に先立ち、90~92%の精白度に精米して用いた。添加用アミノ酸は試薬用の L-arginine 塩酸塩, L-lysine 塩酸塩, L-histidine 塩酸塩, L-tryptophan および L-cysteine を用いた。なお、アミノ酸の古米への添加量は、前報¹⁾の混合モデル系から基準量を定め、過剰添加にならないように設定し、40~320 mg%の範囲とした。

1. 米飯の揮発性カルボニル化合物の捕集方法とそのガスクロマトグラフィー

米飯からのカルボニル化合物の捕集は次のように行なった。まず、白米500gを同量の水で5回水洗いしたのち、第1図のような捕集装置の丸底フラスコ(5l容)に移し、所定濃度のアミノ酸を添加した蒸留水3.5lを加え、窒素ガスを吹き込みながら沸騰水浴中で2時間加熱

* 日本化薬株式会社(東京都千代田区丸の内1丁目6番地)

Nippon Kayaku Co., Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo.

** 千葉大学園芸学部農芸化学科(千葉県松戸市戸定648)

Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Horticulture, Chiba University. Matsudo, Chiba.

第1図 炊飯時における揮発性カルボニル化合物の捕集装置

A: 0.2% 2,4-dinitro phenylhydrazine (2N HCl) 40 ml
B: Sample

した。その間に出てくる vapor を 2, 4-dinitro-phenylhydrazine 塩酸溶液 (2g/2N-HCl 1l) 中に導入し、揮発性カルボニル化合物を 2, 4-dinitrophenylhydrazine (以後 2, 4-DNPH と略) として捕集した。捕集した 2, 4-DNPH はガラスフィルター (3G3) を用い、蒸溜水で十分に水洗いし、真空乾燥した。2, 4-DNPH の乾燥物 (米 500 g からの捕集物全量) は酢酸エチルに溶かし、減圧下で溶媒を溜去したのち、再び 0.1 ml の酢酸エチルに溶解し、その 10 μ l をマイクロシリンジで直接ガスクロマトグラフに注入した。ガスクロマトグラフは日本電子製の JGC-810 型で、水素炎検出器を備えたものを用い、次の条件で行なった。

ガスクロマトグラフィー操作条件

カラム充填剤: 10%SF-96 (担体 ChromosorbW, 80~100 mesh)

カラム: ステンレススチール製, 3mm $\times$ 1 m

カラム温度: 245 $^{\circ}$ C

キャリアーガスの流速: N₂ ガス 20 ml/min

なお、ガスクロマトグラム上の各ピークは、標品を同様にガスクロマトグラフにかけて、その保持時間から推定した。

3. 官能試験

供試アミノ酸は米に対するアミノ酸強化という面と、食品添加物として現在指定されているものという点から、L-lysine 塩酸塩、L-histidine 塩酸塩および L-tryptophan の3種を選んだ。とくに L-lysine は米の栄養強化には L-threonine とともに必要不可欠なアミノ

酸になっており、古米臭消去に対する山本²⁾らの実験では L-lysine 塩酸塩がもっとも効果があるという報告があるなどの点から、本試験では L-lysine 塩酸塩を主体にし、これに L-histidine 塩酸塩、L-tryptophan を併用するという形で行なった。試験期間は昭和44年12月5日から12月25日の間に実施した。

試食時の米飯の品温は約 45 $^{\circ}$ C とし、パネル員には教室員 9~11 を選んだ。官能試験はシエフエー尺度による方法を用い、においと味の2点について調べた。シエフエー尺度の単位は次のとおりである。

非常に悪い (-3), 悪い (-2), 少し悪い, (-1)

普通 (0), 少しよい (1), よい (2), 非常によい (3)

実験結果および考察

1. アミノ酸添加が米飯の揮発性カルボニル化合物に与える変化

古米に L-lysine 塩酸塩、L-arginine 塩酸塩、L-histidine 塩酸塩、L-tryptophan および L-cysteine をそれぞれ 40~320 mg% の範囲の各段階で添加して炊飯したときの、米飯の揮発性カルボニル化合物の 2, 4-DNPH のガスクロマトグラフィーを行なった。そして古米臭の原因とされている *n*-valeraldehyde および *n*-capronaldehyde の不揮発化と上記各アミノ酸の添加量との関係を調べた結果は第1表のとおりである。なお表中の数字は対照区米飯の揮発性カルボニル化合物のガスクロマトグラム上のピーク面積を 100 として、アミノ酸添加区米飯のそれと比較した値である。

第1表のうちから、反応性の強い L-lysine 塩酸塩の 320 mg% 添加区と L-cystein の 80 mg% 添加区について、その揮発性カルボニル化合物の 2, 4-DNPH のガスクロマトグラムを示すと、第2, 3図の通りである。

第2, 3図から、アミノ酸を添加して炊飯してもガスクロマトグラム上のパターンはアミノ酸無添加の場合と同一の傾向を示し、8個のピークが認められた。溶出順序にしたがってピーク番号をつけ、標品の保持時間から推定すると、ピーク1は、formaldehyde、ピーク2は acetaldehyde、ピーク3は *n*-propionaldehyde または acetone、ピーク4は不明、ピーク5は methylethylketone または *n*-butyraldehyde、ピーク6は *iso*-valeraldehyde、ピーク7は *n*-valeraldehyde、ピーク8は *n*-capronaldehyde と考えられる。またアミノ酸添加による新しいピークの出現は認められなかった。しかし、第3図の L-cysteine 添加区のガスクロマトグラム

第1表 米飯の揮発性カルボニル化合物に対する各種アミノ酸の反応性

カルボニル化合物	アミノ酸 添加量 mg%	L-lysine HCl 添加区 (A)	L-arginine HCl 添加区 (B)	L-histidine 添加区 (C)	L-tryptophan 添加区 (D)	L-cysteine 添加区 (E)	(A)~(D) の 混合添加区
<i>n</i> -Valeraldehyde	0	100	100	100	100	100	100
	40	74	90	76	94	—	—
	80	70	85	64	89	4	—
	160	67	64	56	—	—	52
	320	54	45	41	48	—	—
<i>n</i> -Capronaldehyde	0	100	100	100	100	100	100
	40	75	94	88	94	—	—
	80	71	90	62	79	32	—
	160	64	83	55	—	—	76
	320	52	78	52	60	—	—

(注) 表中の数字は対照米飯のガスクロマトグラム上のピーク面積を 100 として比較した値

第2図 L-lysine 塩酸塩を添加した場合の米飯の揮発性カルボニル化合物のガスクロマトグラム

- 1 Formaldehyde
- 2 Acetaldehyde
- 3 *n*-Propionaldehyde or Acetone
- 4 Unknown
- 5 Methyl ethyl ketone or *n*-Butyraldehyde
- 6 *iso*-Valeraldehyde
- 7 *n*-Valeraldehyde
- 8 *n*-Capronaldehyde

でピーク No. 1 の formaldehyde は対照区よりピーク面積が逆に大きくなっている。これは L-cysteine が Strecker 分解, さらに分解して生成したのではないかと推察される。

第3図 L-cysteine を添加した場合の米飯の揮発性カルボニル化合物のガスクロマトグラム

- 1 Formaldehyde
- 2 Acetaldehyde
- 3 *n*-Propionaldehyde or Acetone
- 4 Unknown
- 5 Methyl ethyl ketone or *n*-Butyraldehyde
- 6 *iso*-Valeraldehyde
- 7 *n*-Valeraldehyde
- 8 *n*-Capronaldehyde

第1表によると, 各アミノ酸とも添加量が増すにともない, カルボニル化合物のピーク面積が減少している。

なかでも反応性のもつとも強いのは L-cysteine 添加区 (E) で 80 mg% の添加量で米飯の *n*-valeraldehyde に対してはそのほとんどを、*n*-capronaldehyde に対しては約 2/3 を不揮発化している。しかし、このものを添加した米飯では異臭 (sulfurous flavor) が強く感じられた。次いで L-lysine 塩酸塩添加区 (A) と L-histidine 塩酸塩添加区 (C) が各添加段階とも反応性が強く、320 mg% の添加量で *n*-capronaldehyde の約半分を不揮発化している。これについて L-tryptophan 添加区 (D), L-arginine 塩酸塩添加区 (B) の順序にその効果が認められた。

L-lysine 塩酸塩, L-histidine 塩酸塩, L-arginine 塩酸塩および L-tryptophan の4種のアミノ酸を同比率で混合したもの、160 mg% を炊飯時に添加し、その米飯の揮発性カルボニル化合物に対する反応性を調べた結果は、第1表の (A)~(D) 混合添加区である。これによると *n*-capronaldehyde に対する不揮発化は、アミノ酸単独添加の場合とあまり変わらなかった。

2. アミノ酸添加による米飯の食味について

1. の実験から、L-arginine 塩酸塩, L-lysine 塩酸塩, L-histidine 塩酸塩, L-tryptophan および L-cysteine の各アミノ酸は米飯の炊飯時に添加すれば、その揮発性カルボニル化合物の不揮発化に効果のあることが認められた。この場合、アミノ酸を添加して揮発性カルボニル化合物を完全に不揮発化させることは、かえって食味を低下させるのではないかと考えられる。またアミノ酸によっては、カルボニル化合物の不揮発化に効果が認められても、米飯に異臭、異味を付与して、添加の意味がなくなる場合も考えられる。

以上の観点から、どの種のアミノ酸をどの程度添加したら古米臭が取り除け、しかも食味が改善されるかについて、官能試験により調べた。評点をシエフェー尺度にしたがって整理し、統計処理⁹⁾して解析した。シエフェー尺度による官能試験の σ は 0.7~1.5 の間におさまるのがつねであり、 $\sigma=1$ と考えて大過ない。したがって 95% 信頼幅を $1.96 \times \sigma / \sqrt{n} = 1.96 / \sqrt{n}$ として共用した。また解析結果をグラフに示した場合、グラフの上下の幅は 5% 危険率での幅であり、この幅以上に離れれば 5% 危険率での有意差があることを示す。

L-lysine 塩酸塩の添加量を 40 mg%, 80 mg%, 160 mg% および 320 mg% と変えて炊飯したときの米飯について、評点を解析した結果を示すと、第4図のとおりである。

第4図によると、5% 危険率では各添加量との間に、

におい、味とも有意差は認められないが、次のような傾向がうかがわれる。添加量が 160 mg% までは、添加量が増すにしたがい、におい、味ともよくなるが、添加量が 320 mg% になると、におい、味とも低下する。とくに添加量が多くなると米飯に甘いにおいや、甘味が強く感じられるようになる。あまり好しい結果ではない。それゆえ、L-lysine 塩酸塩単独で添加する場合は、80~160 mg% が米飯の品質によい結果を与えるひとつの目安となる。この場合の *n*-carponaldehyde の不揮発化は、(1)の実験から 30~40% 起きている状態であると考えられる。

第4図 L-lysine 塩酸塩を添加した米飯の官能試験結果
95% 信頼限界の幅: $1.96/\sqrt{10}=0.62$

第5図 L-lysine 塩酸塩と L-histidine 塩酸塩を併用添加した米飯の官能試験結果
95% 信頼限界の幅: $1.96/\sqrt{10}=0.62$

A: L-lys·HCl 80 mg%
B: L-lys·HCl 80 mg%+L-his·HCl 5 mg%
C: L-lys·HCl 80 mg%+L-his·HCl 20 mg%
(第6図も同様)

第6図 L-lysine 塩酸塩と L-tryptophan を併用添加した米飯の官能試験結果
95% 信頼限界の幅: $1.96/\sqrt{9}=0.65$

第7図 L-lysine 塩酸塩、L-histidine 塩酸塩および L-tryptophan の3者を併用添加した米飯の官能試験結果
95% 信頼限界の幅: $1.96/\sqrt{11}=0.59$
(注) D: L-lys-HCl (80 mg%), L-his-HCl (20 mg%), L-tryptophan (5 mg%) の併用区

次に L-lysine 塩酸塩の 80 mg 添加区を基準にし、これに L-histidine 塩酸塩と L-tryptophan を、それぞれ併用添加して炊飯したときの米飯について、評点の解析結果を示すと、第5,6図のとおりである。

第5,6図から各添加区とも5%危険率では有意差は認められない。しかし、L-histidine 塩酸塩を 5 mg% ならびに 20 mg% 併用添加すると、L-lysine 塩酸塩単独添加に比し、におい、味ともよくなる傾向がある。とくに L-lysine 塩酸塩添加の場合の甘ったるいにおいや味も幾分柔らぎ、米飯に飽きが生じなくなる。山本²⁾らは L-histidine 塩酸塩の単独添加は糠臭を付与すると報告しているが、併用添加の場合、この糠臭の付与がよいのかもわからない。

L-tryptophan は 5 mg% 併用添加では、においは幾分改良されるが、味は低下し、20 mg% の併用添加になると逆ににおい、味とも劣化する傾向がある。

次に L-lysine 塩酸塩を主体にして、L-histidine 塩酸塩および L-tryptophan をにおい、味とももっとよくなる添加条件で、3者の併用添加試験を行なった。添加量は L-lysine 塩酸塩 80 mg%, L-histidine 塩酸塩 20 mg% および L-tryptophan 5 mg% である。評点の解析結果を示すと、第7図のとおりである。

第7図によると、5%危険率では有意差は認められないが、におい、味ともある程度改善されることがわかる。

以上の官能試験から、L-lysine 塩酸塩を単独添加して炊飯するよりも、L-lysine 塩酸塩を主体にし、これに L-histidine 塩酸塩を併用添加するか、さらに、これに L-tryptophan を少量添加するほうが、古米臭を消去し、食味をよくする上で効果のあることが認められた。

要 旨

古米の炊飯時にアミノ酸を添加して、その揮発性カルボニル化合物の生成ならびに食味に対する影響をガスクロマトグラフィーと官能試験により調べた。

(1) 古米に添加して、古米臭の原因とされている *n*-valeraldehyde ならびに *n*-capronaldehyde の不揮発化に最少量で効果が認められたのは L-cysteine, L-lysine 塩酸塩および L-histidine 塩酸塩であった。L-cysteine はもっともよく反応するが異臭 (sulfurous flavor) を生じた。L-lysine 塩酸塩と L-histidine 塩酸塩は同程度の効果があり、前記カルボニル化合物の約半分を不揮発化させるのに、両者とも精白米に対し約 300 mg% の添加量であった。

(2) 官能試験の結果から、古米臭を消去でき、食味をよくする添加量は L-lysine 塩酸塩単独添加では 80~160 mg% ぐらいであった。なお L-lysine 塩酸塩 80 mg% を主体にし、L-histidine 塩酸塩 20 mg% および

tryptophan 5mg% を併用添加すると、ある程度食味が改善された。

2) 山本 淳・木暮正祐：食品工誌，16，414 (1969).

3) 田口玄一：統計解析(丸善 K.K.)，(1968).

(1970年9月3日受理)

文 献

1) 古橋樹雄・綾野雄幸：食品工誌，18，119 (1971).