研究ノート

米飯の揮発性カルボニル化合物の測定

遠藤 勲*・竹生新治郎*・谷 達雄**

Measurement of Volatile Carbonyl Compounds in the Vapor of Cooked Rice

ISAO ENDO*, SHINJIRO CHIKUBU* and TATSUO TANI**

Volatile carbonyl compounds in the vapor of cooked rice were analysed by means of the direct gas chromatography. As the result, besides carbonyl compounds which were reported by YASUMATSU et al., *iso*-butylaldehyde, *n*-butylaldehyde and *iso*-valeraldehyde were newly inferred in the vapor of cooked rice.

Moreover, chromatogram pattern of new rice was compared with that of old rice and difference of both rices was recognized. Carbonyl compounds were generally higher in old rice than in new rice, and *n*-caproaldehyde increased most remarkably and its increment was in proportion to the stored period. (Received Jun. 29, 1976)

米飯の香り成分についてはすでに小播¹⁾・安松²⁾の報告があり、とくに安松らは香り成分として、揮発性カルボニル化合物を中心に検討を行ったが、筆者らはさらに安松らの方法を参考にして、ガスクロマトグラフによる head space vapor 分析法を改良し、新たに3種類の化合物の存在を推定するとともに、古米、新米におけるクロマトグラムパターンを比較した。

1. 実験方法

(1) 試料

水稻うるち玄米 1966 年産 4 品種、1967 年産 6 品種、1968 年産 6 品種計 16 点 (表 1) を用い、小型精米機で歩留 90~91% にとう精した精白米を供試料とした。なお、これらのうち 1966 年、1967 年産米は実験時期まで東京の政府倉庫にそれぞれ常温貯蔵されていたものであり、1968 年産米は収穫後直ちに低温倉庫に保管し、2 カ月後に測定を行なった。

(2) 試料の炊飯方法

表 1 試 料

1966 年産		1967 年産		1968 年産	
産地	品 種	産地	品 種	産地	品 種
山 形	ミヨシ	北海道	しおかり	新 潟	コシヒカリ
千 葉	ホウネンワセ	新 潟	越路早生	新 潟	日本海
兵 庫	金 南 風	岩 手	フジミノリ	新 潟	トドロキワセ
熊 本	ホウヨク	山 形	フジミノリ	岩 手	シモキタ
		宮 城	フジミノリ	宮 城	フジミノリ
		宮 城	ササニシキ	宮 城	ササニシキ

精白米 150 g を水洗し、附着糠を除去した後、15 分間水浸し、電気釜で炊飯した。炊飯完了後、米飯の香り成分をできるだけ変化させずに捕集するため、米飯の head space vapor を電気釜から直接シリンジで採取できるように、この電気釜では蓋の部分を改良した。

(3) head space vapor のガスクロマトグラフィー

電気釜から vapor を 3 ml 採取し、水素炎イオン化検出器を装着したガスクロマトグラフ (日立製作所製 K23形) で分析を行なった。操作条件は次のとおりである。

カラム: TCP 25% on Chromosorb WAW 60~70 mesh, 3 mm×2 m ステンレスカラム。カラム温度: 65°C 恒温。キャリアーガス: 窒素, 30 ml/min。

(4) 香り成分の推定

米飯の香り成分のうち、カルボニル化合物について、Hoff⁴⁾のシリンジ反応法と既知のカルボニル化合物の保持時間から香り成分の推定を行なった。

2. 香り成分の推定

シリンジ反応法によりヒドロキシアミン処理を行なった結果、図 1 に示したように 7 つのピークが消失し、これにより 7 種のカルボニル化合物の存在が認められた。そこで既知のカルボニル化合物の保持時間と未知ピークの保持時間を対比すると、表 2 にみられるように米飯の香り成分としてアセトアルデヒド、アセトン、*n*-パレルアルデヒド、*n*-カプロアルデヒドなど、すでに安松²⁾が推定または同定したカルボニル化合物のほか、*iso*-ブチ

* 農林省食品総合研究所 (東京都江東区塩浜 1-4-12)

National Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry, Koto-ku, Tokyo.

** 日本精米工業会 (東京都千代田区麹町 3-3-6)

Japan Rice Millers Association. Chiyoda-ku, Tokyo.

図 1 ヒドロキシアミン処理により消失したピーク
(消失ピーク: 斜線部分)

表 2 標準カルボニル化合物の保持時間

(分)

標準カルボニル化合物 化合物名	65°C	試 料	
		ピークナンバー	65°C
アセトアルデヒド	1.50	1.	1.48
プロピオンアルデヒド	2.73		
アセトン	3.24	2.	3.33
イソブチルアルデヒド	3.71	3.	3.71
n-ブチルアルデヒド	5.42	4.	5.42
メチルエチルケトン	6.29		
イソパレルアルデヒド	8.02	5.	8.00
2-ペンタノン	11.94		
n-パレルアルデヒド	12.08	6.	12.02
クロトンアルデヒド	14.86		
ジイソプロピルケトン	18.46		
n-カプロンアルデヒド	27.03	7.	26.93

ルアルデヒド, n-ブチルアルデヒド, iso-パレルアルデヒドなどの存在を推定した。

3. 新米, 古米の比較

16 点の米飯についてガス chromat グラフによる分析結果を示すと表 3 のとおりである。1966 年, 1967 年産の古米は 1968 年産の新米に比べピーク総面積が 2~4 倍となり, 一般に香り成分の増加がみられた。また安松ら⁸⁾は古米になると n-カプロアルデヒド, n-パレルアルデヒドが増加することを指摘しているが, 本実験の結果でも n-カプロアルデヒド, n-パレルアルデヒドの増加を認めた。なかでも n-カプロアルデヒドの増加は顕著で, 1967 年産より 1966 年産と古い米ほど増加が大きかった。

しかし試料米のなかでは, 千葉のハウネンワセ, 新潟の越路早生など品種によっては, 長く貯蔵しておいても

図 2 ガスクロマトグラムパターン分布見取図

増加傾向の小さいものもみられた。この原因については明らかでないが, 品種によって古米化の速度が異なるためではないかと考えられる。さらに新米は低沸点成分の割合が多く, 古米になるに従ってその割合が減少し, 高沸点成分の割合が増加するようにみられた。そこで各試料のクロマトグラムパターンがどの程度類似しているかを知るために, 田村ら⁹⁾の方法によってパターン類似率を計算し, パターン間距離からパターン分布見取図を作成すると図 2 のようになる。パターン間距離はパターンが同じ場合に 0, パターンが全く異なる場合は $\pi/2 = 1.57$ になるとされている。

各産年別のクロマトグラムパターンをみると, 同一産年間ではどれもよく類似していたが, 特に新米と古米のグループでは大きく二つに分けることができ, その差は歴然としている。また古米間では, 1 年貯蔵古米(▲印)のグループと 2 年貯蔵古米(×印)のグループに分けられた。

4. 要約

米飯の香り成分の解析に有効なガスクロマトグラフによる head space vapor 分析法によって, 安松らが同定した 4 種のカルボニル化合物のほかに, iso-ブチルアルデヒド, n-ブチルアルデヒド, iso-パレルアルデヒドの 3 種の揮発性カルボニル化合物の存在を推定した。さらに新米, 古米のクロマトグラムパターンの比較から新

No.	産年	産地	品種
1		山形	ミヨシ
2	1966年	千葉	ハウネンワセ
3	(×)	兵庫	金南風
4		熊本	ハウヨク
5		北海道	しおかり
6		新潟	越路早生
7	1967年	岩手	フジミノリ
8	(▲)	山形	フジミノリ
9		宮城	フジミノリ
10		宮城	ササニシキ
11		新潟	コシヒカリ
12		新潟	日本海
13	1968年	新潟	トドロキワセ
14	(●)	岩手	シモキタ
15		宮城	フジミノリ
16		宮城	ササニシキ

表3 米飯の香り成分の比較

産年 産地 品種		1966 年産					1967 年産					1968 年産					(ピーク面積 %)
		山形 ミヨシ	千葉 ホウネン ワセ	兵庫 金南風	熊本 ホウヨク	北海道 しおかり	新潟 越路早生	岩手 フシノ ミノリ	宮城 フシノ ミノリ	宮城 フササ ニンギ	新潟 コシ ヒカリ	新潟 日本産	新潟 トドロキ ワセ	岩手 シモキタ	宮城 フシノ ミノリ	宮城 フササ ニンギ	
ピーク ナンバー		8.0	8.2	7.3	7.5	12.1	14.8	12.2	11.5	8.7	8.6	17.9	17.7	18.3	16.8	19.3	19.7
1.		3.6	5.3	4.6	3.1	2.9	4.6	2.6	2.8	5.7	5.7	3.8	4.6	5.1	3.9	5.1	5.5
2.		8.6	13.2	8.5	6.2	12.4	15.1	10.0	11.2	14.2	13.0	14.7	13.5	16.7	16.2	17.6	15.9
3.	アセトアルデヒド + ?	4.2	19.4	13.1	1.3	6.2	4.0	3.0	3.4	16.1	12.9	8.9	7.1	7.5	12.4	11.0	7.6
4.		3.0	4.5	5.0	5.2	7.2	8.8	6.0	5.6	5.0	2.3	10.2	10.8	9.3	12.7	8.3	9.1
5.		1.2	—	—	—	—	—	—	—	—	1.4	—	—	—	—	—	—
6.		3.8	4.1	3.4	4.6	4.7	4.3	4.9	5.6	4.2	2.4	10.4	7.5	8.6	7.4	7.6	8.9
7.	アセト + ?	0.9	0.5	0.7	0.5	1.2	3.2	0.8	1.2	1.0	2.8	2.5	1.1	1.7	2.4	1.2	1.6
8.	イソブチルアルデヒド	0.4	0.6	0.5	0.5	1.2	—	0.9	0.8	0.8	—	2.5	1.7	1.4	—	1.6	1.4
9.		0.4	0.2	0.4	0.2	1.2	2.6	0.7	0.8	0.5	1.0	1.0	0.9	1.7	2.4	0.8	1.1
10.		0.2	—	0.2	0.1	0.4	1.4	0.2	0.2	0.3	0.1	—	0.3	0.5	—	—	—
11.		0.4	0.1	0.3	0.5	0.2	0.6	0.1	0.2	0.3	0.3	—	—	—	—	—	—
12.	n-ブチルアルデヒド	0.4	0.2	0.3	0.7	0.2	0.8	0.2	0.2	0.3	3.4	—	—	—	—	—	—
13.		0.7	0.6	0.8	0.8	1.0	1.3	1.1	1.0	0.7	1.4	1.0	0.6	1.4	1.7	0.8	0.5
14.	イソパレルアルデヒド	4.3	2.9	3.9	5.0	2.8	2.4	3.7	3.6	2.5	2.8	0.5	0.9	0.7	1.2	1.7	0.9
15.	n-パレルアルデヒド	1.0	1.3	0.9	1.4	5.8	5.3	4.5	3.6	1.5	2.0	10.7	9.5	10.3	5.6	7.4	6.8
16.		57.9	38.2	49.3	61.4	39.9	30.1	48.4	47.3	37.3	39.1	15.4	23.1	16.3	16.8	16.9	20.4
17.	n-カプロンアルデヒド	22.2	17.9	22.3	20.8	12.2	9.0	13.4	12.4	11.9	13.4	5.9	6.2	5.6	5.8	5.6	5.3
ピーク総面積 (cm ²)																	

米, 古米の類別を可能にした。

文 献

- 1) OBATA, Y. and TANAKA, H.: *Agr. Biol. Chem.*, **29**, 191 (1965).
- 2) YASUMATSU, K., MORITA, S. and WADA, S.: *Agr. Biol. Chem.*, **30**, 478 (1966).
- 3) YASUMATSU, K., MORITA, S. and WADA, S.: *Agr. Biol. Chem.*, **30**, 483 (1966).
- 4) HOFF, J.E. and FEIT, E.D.: *Anal. Chem.*, **36**, 1002 (1964).
- 5) 田村真八郎・石間紀男・大沢文江・吉川誠次: 栄養と食糧, **22**, 560 (1969). (昭和51年6月29日受理)