

ニオイ米の揮発性カルボニル化合物について

林 喜三郎・華表一夫

(農学部作物・育種学研究室)

Volatile Carbonyl Compounds of Scent Rice

Kisaburo HAYASHI and Kazuo TORII

Laboratory of Crop Science and Plant Breeding, Faculty of Agriculture

Abstract: Gas chromatographic analysis of the amount of various volatile carbonyl compounds was used as an easy and rapid method of flavor distinction to clarify the difference flavor between scent rice and ordinary rice and among different varieties of scent rice. The result is followed below. 1. Seven main peaks are separated on the gas chromatograms of the head space gas of six varieties each of scent rice and ordinary rice. Six of the peaks on both scent rice and ordinary rice are identified by the reactions between the head space gas and hydroxylamine and by the retention times. These are Acetaldehyde, Propionaldehyde, Acetone, Methyl ethyl-ketone, n-Valeraldehyde, n-Caproaldehyde. All these compounds are included in all varieties of rice tested. 2. Comparing the quantity of volatile carbonyl compounds between scent rice and ordinary rice by the peak height using n-propylalcohol as the internal standard, the quantity of volatile carbonyl compounds included in scent rice is more than that in ordinary rice. Especially it is remarkable that scent rice includes much more Acetaldehyde, Acetone, n-Valeraldehyde and n-Caproaldehyde than ordinary rice. However, there is no connection between the difference of the quantity of volatile carbonyl compounds and the quality or the strength of flavor of each variety of scent rice.

緒 言

わが国における最近の米穀事情の変化によって、従来ごく一部でのみ利用されて来たニオイ米に対する関心が急に高まり、米飯の食味を向上するための混米用として、その需要が年々増加している(永松^{1,2)}、岡崎^{3,4)}、近藤^{5,6)})。しかし、ニオイ米の品種、栽培条件、貯蔵条件、炊飯条件などと、匂いの良否、強弱との関係が明瞭でないために、品種の選択あるいは育成上のみでなく、生産、流通、消費の各面で多くの障害が生じている。このような現状に対処するためには、ニオイ米の匂いの化学的知見にもとづいた迅速、簡便な匂いの鑑別方法の確立が急務であるので、本研究では、それらの端緒として、Obataら⁷⁾、田中⁸⁾、Yasumatsuら^{9,10)}が普通米の匂い成分として重視している揮発性カルボニル化合物に注目し、ガスクロマトグラム分析を行なった。本報告はそれらの検討結果の概要を述べたものである。

なお、報告に先だち本研究の実施に当って、有益な助言を賜った農林省食品総合研究所遠藤勲技官、ならびに実験材料を供与された高知県農事試験場仁井田光科長に対し厚く御礼申し上げる。

実験材料および方法

1. 実験材料

供試した品種は、Table 1. に示したニオイ米6品種、普通米6品種である。これらの計12品種はいずれも高知県農事試験場において、昭和47年および48年秋に収穫し、脱穀調整後の玄米を0±2°Cで低温貯蔵し、実験直前に精白して供試した。

Table 1. *Rice varieties used in this examination*

Ordinary rice : Sachiwatari, Koshijiwase, Nihonbare, Norin No. 22, Koganenishiki and Akistuho.
Scent rice : Kaisen (a), Shiratama (b), Eigo (c), Karasu (d), Scent rice introduced from Kubokawa, Kochi-ken in Japan (e) and Scent rice introduced from Philipines (f)

2. 揮発性カルボニル化合物の捕集

Fig. 1. に示した容積 100 ml のフラスコに 30 g の白米を入れ、その Head space gas を、(i) 10 ml の注射器で 5 ml 吸い取り、(ii) 注射器をやゝ引き抜いて、針の先端をゴム栓中に留めたまま、採取した gas を自然に膨張させた後、(iii) 注射器を引き抜き、5 ml を越える量を捨てて、(iv) 残された 5 ml の gas を速かにガスクロに注入した。上記の操作のうち、再現性を得るためには、(ii) および (iii) は不可欠の操作であった。

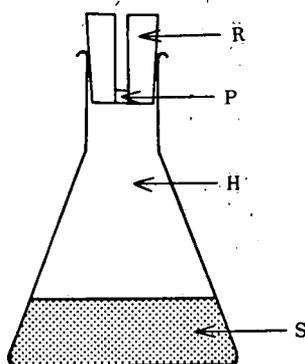


Fig. 1. Flask used to collect volatile carbonyl compounds from rice.

R : Rubber stopper, P : Silicone gum packing,
H : Head space, S : Sample

3. ガスクロおよび測定条件

ガスクロマトグラフは日立製 063型、検出器は FID を用い、Table 2. に示した条件で分析した。

Table 2. *Specification of gaschromatography for analysis of volatile carbonyl compounds*

Column : Stainless steel, 2 m, 3 mm, 20% Polyethylene glycol 1,000, Chromosorb W, 60-80 mesh
Oven temperature : 60 C, Injection temperature : 120 C
Carrier gas : N ₂ gas 25 ml/min., 1.0 kg/cm ²
Feul gas : H ₂ gas 0.6 kg/cm ² , 20 ml/min., Air 1.2 kg/cm ²
Attenuation : 5 × 1, Chart speed : 10 mm/min.
sample volume : 5 ml

4. 揮発性カルボニル化合物の同定

(1) 消去法 ; J. E. Hoffら¹¹⁾ の方法によった。すなわち、注射器の内壁にヒドロキシルアミン塩酸塩水溶液 25 μl. を塗布し、この注射器で Head space gas を採集し、注射器内で 3 分間反応さ

せた後、ガスクロに注入した。この処理によって消失したピークをカルボニル化合物と同定した。

(2) 保持時間法；予想されるケトン類およびアルデヒド類を単独または混合して、Fig. 1. のフラスコに入れ、加温、気化させた後、その一部をとってガスクロマトグラムを描かせ、保持時間を測定し、被検試料の各ピークの保持時間と比較して同定した。

5. 揮発性カルボニル化合物の定量

内部標準物質として、*n*-プロピルアルコールを選び、この 1 μ l. を Fig. 1. のフラスコに滴下し、100°C で 1 時間加温し気化させた gas 5 ml を、白米 30 g を入れた Fig. 1. のフラスコに注入した後、“2” 項と同じ方法で Head space gas を採取して、ガスクロマトグラムを描かせた。このクロマトグラムについて、*n*-プロピルアルコールのピーク高さを 10 とした比数で、各カルボニル化合物のピーク高さを表わして比較検討した。

実験結果および考察

1. 揮発性カルボニル化合物の同定

(1) 消去法；ニオイ米と普通米の各 6 品種ずつについて得られたクロマトグラムのうち、代表例としてカイセン（ニオイ米）のものを示すと Fig. 2. A のとおりである。また同品種のヒドロキシルアミン塩酸塩処理したガスクロマトグラムは、同図 B のとおりである。

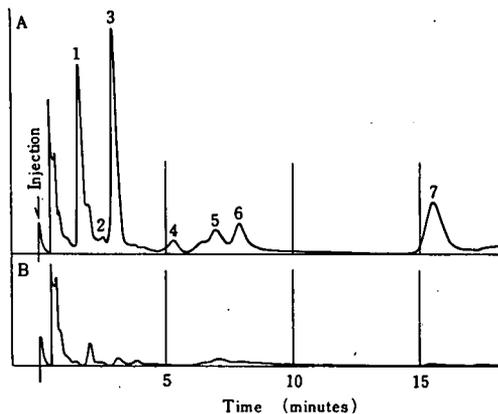


Fig. 2. Gas chromatogram of head space gas from scent rice (Variety, Kaisen).

A: Gas sample from polished rice

B: Same sample treated with hydroxylamine

同図Aによれば、分離している主要なピークは計7個である。また同図Bによると、Aで見られた7個の主ピークはすべて消失しており、これらがカルボニル化合物であると結論付けられる。

(2) 保持時間法；Fig. 2. A について保持時間を測定する一方、11種類のカルボニル化合物の保持時間を測定した結果をまとめて示すと Table 3. のとおりである。

Table 3. 右より2つの欄、すなわち、各化合物を単独でガスクロに注入した場合と、混合して注入した場合の保持時間を比較すると、同一化合物でもそれぞれ多少のズレが見られる。この差異は混合した場合、化合物間の相互作用によるものと考えられるので、混合した場合の保持時間を重視して、試料ピークとの一致性を検討するとつぎのとおりである。すなわち、ピーク1はアセトアルデヒド、ピーク2はプロピオンアルデヒド、ピーク3はアセトン、ピーク4はメチルエチルケトン、ピーク6は*n*-バレルアルデヒド、ピーク7は*n*-カプロアルデヒドの保持時間とそれぞれ良

Table 3. Retention time of compounds

Sample		Authentic carbonyl compounds		
Peak No.	Retention times	Names of compounds	Retention times	
			Ind. 1)	Mix 2)
1	16.3	Acetaldehyde	14.5	16.0
2	25.7	Propionaldehyde	23.5	25.3
3	30.3	Aceton	29.0	30.3
		n-Butylaldehyde	41.0	41.5
		Isovaleraldehyde	47.5	50.3
		Isomethylethylketone	50.0	54.5
4	54.1	Unknown	—	—
5	71.2	n-valeraldehyde	81.5	82.0
		Diethylketone	82.0	
		Methylpropylketone	82.5	
6	81.3	n-Caproaldehyde	161.0	162.3
		Methylbutylketone	163.5	
		—	—	

1): Each compound was injected individually

2): Mixing all compounds was injected

く一致し、ピーク 5 以外のものはそれぞれの化合物と同定できる。

また、以上の Fig. 2. および Table 3. で示したニオイ米“カイセン”の結果は、本実験に供試した全ての品種に共通して観察され、とくに著しい差異が見出せなかった。このことは、ニオイ米の Head space gas のカルボニル化合物が普通米のそれと質的に異なることを示すものであり、興味ある現象と考えられる。なお、Yasumatsu ら⁹⁾ も普通米の Head space gas を分析し、本実験結果とはほぼ同一の結果を示している。とくに、同氏らがプロピオンアルデヒドまたはアセトンとして分離できなかったピークが、本実験ではそれぞれ独立のピークとして分離できた点は注目に値する。

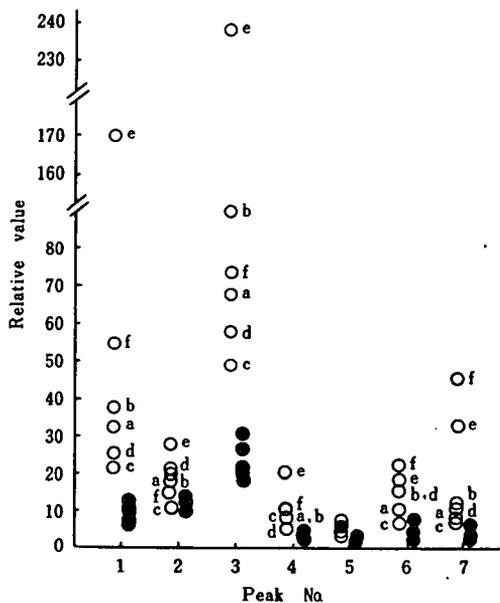


Fig. 3. Quantity of volatile carbonyl compounds in the ordinary and scented rice.

●: Ordinary rice, ○: Scent rice, letters stand for the names of variety shown in table 1., Peak nos. stand for volatile carbonyl compounds shown in table 3.

り、興味ある現象と考えられる。なお、Yasumatsu ら⁹⁾ も普通米の Head space gas を分析し、本実験結果とはほぼ同一の結果を示している。とくに、同氏らがプロピオンアルデヒドまたはアセトンとして分離できなかったピークが、本実験ではそれぞれ独立のピークとして分離できた点は注目に値する。

2. ニオイ米と普通米における揮発性カルボニル化合物の量的差異

上記で同定した 6 種類のカルボニル化合物を、n-プロピルアルコールを内部標準物質として、全品種について比較検討した結果は Fig. 3. のとおりである。

同図によると、ニオイ米品種では普通米品種に比べ、各カルボニル化合物とも多く、とくにアセトアルデヒド(ピーク 1); アセトン(ピーク 3), n-バレラルデヒド(ピーク 6) および n-カプロアルデヒド(ピーク 7) などでは著しい差異が認められる。しかしながら、一方各カルボニル化合物の多少と、従来一般に指摘されて来たニオイ米品種による匂いの良否、

強弱との関連性については、明確な関係は見出せない。

以上の結果はカルボニル化合物含量の多少で、ニオイ米品種と普通米品種の区別は可能であるが、ニオイ米品種同志の匂いの差異を区別することは困難であることを示すものである。さらに Yasumatsu ら¹⁰⁾ は古米臭のある米飯でも、アセトン、*n*-バレルアルデヒド、*n*-カプロアルデヒドおよび全カルボニル化合物量が多いとしており、本実験結果と極めて近似している。このことは悪臭と感じられる古米臭と、芳香と感じられるニオイ米の匂いとの間にも共通点のあることを示すものである。このようにニオイ米の匂いをカルボニル化合物のみで解析するには多くの疑義が残されたが、これにはカルボニル化合物の絶対量のみでなく、それらの微妙なバランスあるいは Obata ら⁷⁾ が指摘する硫黄化合物、アンモニアおよび脂肪酸などが関与するものと考えられる。したがって、これらの点についてさらに詳細な検討が今後必要と考えられる。

要 約

ニオイ米の匂いを迅速かつ容易に鑑別する方法を確立するための端緒として、揮発性カルボニル化合物に着目して、ガスクロマトグラフ分析を行った。それら結果の概要はつぎのとおりである。

1. 分析方法；白米 30 g を容積 100 ml のフラスコに入れ、ゴム栓で密閉し、恒温器内で 100°C で 1 時間加温して、発生した Head space gas を 5 ml 採取し、本文 Table 2. に示す条件のガスクロにできるだけ迅速に注入した。

2. ガスクロマトグラムに分離し得た主要ピークは計 7 個であり、これらのうち 6 個のピークはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、*n*-バレルアルデヒド、*n*-カプロアルデヒドと同定できた。これらの化合物は供試したニオイ米 6 品種、および普通米 6 品種の全てに共通して含まれ、ニオイ米品種にのみ特異な化合物は認められない。

3. ニオイ米の揮発性カルボニル化合物は、普通米のそれに比らば全般に多く、とくにアセトアルデヒド、アセトン、*n*-バレルアルデヒド、*n*-カプロアルデヒドの多いことが注目される。しかし、ニオイ米品種による匂いの良否、強弱と揮発性カルボニル化合物の多少の間には明確な関係は見出し得ない。

引 用 文 献

- 1) 永松土己, 米の特産地造成を望む 農業技術 17, 392 (1962)
- 2) ———, アメリカの香り米 農及園 38, 103—104 (1963)
- 3) 岡崎正一, 近藤日出男, ニオイ米に関する研究—I 高知大学研報 12, 67—73 (1963)
- 4) ———, 宮崎周子, 炊飯特性と味覚テスト 高知大教育学部研究報告 16, 125—130 (1964)
- 5) 近藤日出男, におい稲の栽培ならびに育種に関する研究 第 1 報 日本育種学会四国談話会報 6, 11—13 (1972)
- 6) ———, 香り稲(米)の来歴と栽培上の特性 農及園 48, 665—668 (1973)
- 7) Obata, Y. and H. Tanaka, Studies on the photolysis of l-cysteine and l-cystine. Formation of flavor of cooked rice from l-cysteine and l-cystine. Agr. Biol. Chem. 29, 191—195 (1965)
- 8) 田中治夫, 米飯の香気 化学と生物 10, 823—830 (1972)
- 9) Yasumatsu, K., S. Moritaka and S. Wada, Studies on cereals. Part IV. Agr. Biol. Chem. 30, 478—482 (1966 a)
- 10) ———, ——— and ———, ———. Part V. Agr. Biol. Chem. 30, 483—486 (1966 b)
- 11) Hoff, J. E. and E. D. Feit, New technique for functional group analysis in gas chromatography. Syringe reactions. Anal. Chem. 36, 1002—1008 (1964)

