

市販プラスチック容器詰米飯のヘッドスペース揮発性成分

隅谷 栄伸, 中谷 文, 末兼 幸子

Headspace Volatile Components of Commercial Boiled Rice in Plastic Package

Hideobu Sumitani, Aya Nakatani and Sachiko Suekane

Boiled rice in various plastic packages has been commercially produced in Japan. Volatile components were separately prepared from four kinds of commercial boiled rice in plastic packages using the Tenax headspace trapping (dynamic headspace sampling) and heat desorption techniques. Each volatile component was analyzed by GC-MS.

Altogether, 65 components were detected. Fifty-five components, including six alcohols, nine aldehydes, seven ketones, two esters, one acid, 19 hydrocarbons and 11 other components were identified.

In two of four rice products, hexanal content was particularly abundant. Hexanal, one of the main off-flavor components, may arise from oxidative degradation of unsaturated fatty acids, especially linoleic acid. It is a well accepted fact that when rice is stored at elevated temperature and then boiled, the stale flavor such as hexanal is apparent. In addition, the increase in hexanal and pentanal content of the two products has been observed during storage at 35°C for a month.

Key words : volatile components, boiled rice, dynamic headspace sampling, capillary GC-MS, stale flavor (komai-shu), hexanal.

日本人の主食である米の香りに関する研究は古くから行われており、その総説もある^{1) 2)}。これらの香りの研究は主として生米に関するものと貯蔵米を炊飯した場合の香りに関するものである。

近年、利便性の追求等から、炊飯されたプラスチック容器詰米飯がコンビニエンスストア等で常温販売され、電子レンジなどを利用して簡単に米飯を食せるようになった。またレトルト殺菌から無菌充填技術へと製造・充填技術が進歩し、更に脱酸素機能を付加した包装容器の利用により、常温流通型の炊飯済み米飯の品質は大きく向上した。しかし、このような常温で一定期間の保存が可能になった炊飯済み米飯の香りに関する研究報告は見当たらない。そこで、常温で市販されているプラスチック容器詰米飯の香気成分を調べることを目的に、ダイナミックヘッドスペース (DHS) 法によって市販米飯から揮発性成分を捕集後、ガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC-MS) で分析を行った。

実験方法

1. 試料

市販されている200 g入りプラスチック容器詰米飯4種類 (無菌化包装3製品とレトルト殺菌

包装1製品)はスーパーマーケットで購入した。

2. 試 薬

各種有機溶剤および cyclohexanol: 和光純薬工業(株), 特級。揮発性成分同定用標準試薬: 和光純薬工業(株), 東京化成工業(株), 及び Aldrich Chemical 社製。揮発性成分捕集用ガス: ヘリウムガス, ZERO-U (99.999%), 住友精化(株)。揮発性成分捕集用吸着剤: Tenax TA (60~80メッシュ), GLサイエンス(株)。

3. 装 置

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC-MS): GC 部 HP6890, MS 部 5972A, Hewlett Packard 社製。フラッシュサンプラー (加熱導入装置): FLS-3, 島津製作所製。

4. GC-MS 測定条件

分析カラム: DB-Wax (60 m × 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μm), J&W Scientific 社製。カラムオーブン温度: 40℃で5分間保存, 毎分3℃で昇温し, 200℃で12分間保持, GC注入口温度: 260℃。注入モード: スプリットレス (バージ時間 1.5分)。MSトランスファーライン温度: 250℃ (イオン源温度 164℃)。イオン化電圧: 70 eV。キャリアーガス: ヘリウム, 毎分 1 ml (定流量, 線速度毎分 26 cm)。測定MSレンジ: $m/e = 20 \sim 300$ 。

5. 分析方法

1) ダイナミックヘッドスペース (DHS) 法による揮発性成分の捕集

200 g の米飯試料をヘッドスペースガス捕集ビン (内径 10 cm, 内容量約 1 ℓ) に入れ, 2 口 (内径 1 cm) の栓をする。捕集ビン内をガス置換するために, 一方の口 (入口) からヘリウムガス (毎分 100 ml) をテフロンチューブでもって捕集ビンの底から高さ 1 cm の地点まで導入し, 他方の口 (出口) は開放する。ガス置換を15分間行った後, ヘリウムガスを止め, 両口を密封し, 捕集ビンを経過した50℃湯浴に漬ける。50℃加温下, 入口からヘリウムガス (毎分 100 ml) を捕集ビン底まで導入し, 出口には揮発性成分捕集用の Tenax TA 管 (内径 5 mm, 長さ 90 mm, Tenax TA 0.5 g 充填) を連結し, そのまま1時間通気を続ける。なお, 捕集用の Tenax TA 管には捕集前にあらかじめ導入口からマイクロシリンジを用いて内標準 (cyclohexanol の methanol 溶液: $1.03 \mu\text{g}/\mu\text{l}$) を $3 \mu\text{l}$ 注入しておく。

2) 捕集成分の GC-MS 装置への導入

揮発性成分を吸着させた Tenax TA 管から methanol と水分を除去するため, ヘリウムガスを毎分 50 ml の流速で30分間流した後, Tenax TA 管を GC-MS に装置したフラッシュサンプラーに接続し, GC-MS のキャリアーガス (ヘリウムガス) が Tenax TA 管内を通るように流路を切り替える。30分間キャリアーガスを流し, GC-MS のスタートと同時に加熱炉の温度を1分間で200℃に昇温し, 吸着成分をGCに導入する。

3) 同定および定量

揮発性成分の同定は, 研究室で標準物質を用いて分析・作成したデータベース (プライベートデータベース) と照合し, そのマススペクトルと検出成分のマススペクトル, 更に Kováts の保持指標³⁾ の両一致でもって行った。

定量は吸着剤に一定量の内標準物質として加えた cyclohexanol のピーク面積と各成分のピーク面積値から補正係数を1として, 捕集量 (ng) を求めた。

なお、2成分以上（たとえばA成分とそれ以外の成分とする）が同時もしくはほぼ同時に溶出してくるピーク中のそれぞれの成分の全イオンピーク面積は次のように計算した。

同時溶出ピークでのA成分の全イオンピーク面積＝サンプルの特定イオンのマスクロマトグラムの面積×A成分標準試薬の全イオンピーク面積／A成分標準試薬の特定イオンのマスクロマトグラムの面積。

結果及び考察

4人のパネルが4種類の市販プラスチック容器詰米飯を食味し、順位法で官能試験を行った。ケンドールの順位一致性の係数（ $W=0.625$ ）を検定すると、5%有意で判断が一致し、製品Aと製品Bが好まれる傾向にあった。この結果の要因が原料米、酸味料、あるいは製造方法の違いによるものかどうかは明らかでない。

50℃下でダイナミックヘッドスペース法により米飯から揮発性成分を捕集し、GC-MSで分析する方法を用いて、4種類の市販品を測定した。分析して得られた各製品の全イオンクロマトグラムを Fig. 1 に示す。保持時間 31.2 分の大きなピークは内標準物質 cyclohexanol のピークである。合計 65 成分を検出した（Table 1）。同定された成分は、アルコール類が 6 成分、アルデヒド類が 9 成分、ケトン類が 7 成分、エステル類が 2 成分、酸類が 1 成分、炭化水素類が 19 成分、その他が 11 成分で、残りの 10 成分は同定できなかった。製品 A および B に対して、製品 C および D で hexanal 量が非常に多い。hexanal はその匂いの閾値が 5 ppb と比較的低く⁴⁾、古米臭と呼ばれる異臭の要因として知られている。このようなアルデヒドは貯蔵米を炊飯した際に遊離の不飽和脂肪酸が自動酸化して生成する⁵⁻⁸⁾。また玄米の 35℃ 保存において、その脂質中のリノール酸減少量と遊離脂肪酸中のリノール酸増加量との差をリノール酸の酸化量と定義し、リノール酸酸化量とヘッドスペース中 hexanal 量との間に直線的な相関があることが報告されている⁶⁾。今回、試験した各製品の同製造日のものを 35℃ で 1ヶ月間の保存処理によって、米飯を加温劣化させた後、同方法で香気分析した。その結果、特に製品 C および D で hexanal や pentanal の量が大きく増加していた（Table 2）。製品 A、B、C は無菌化包装品で、製品 D はレトルト殺菌包装品である。また製品 A、B、C は脱酸素剤や脱酸素機能を持つ容器に充填されていた。製品 C および D で hexanal 量が多かったが、原料米の品種の影響か、あるいは原料米の鮮度や保存状態が影響したためかは明らかでない。また、製品 D ではレトルト中あるいは保存中に容器内に透過した酸素の影響が関係しているのかもしれない。

このようにダイナミックヘッドスペース法を用いて、包装米飯中の hexanal 量を測定することは、製造時の封入酸素量、あるいは保存中の酸素透過量などが風味にあたえる影響を調べることに有効であると思われる。

要 約

日本では様々なプラスチック容器詰米飯が商業的に製造され、常温流通している。そこで、市販されているプラスチック容器詰米飯の香気成分を調べた。

4種類の市販米飯製品から Tenax 吸着剤によるヘッドスペース捕集（ダイナミックヘッドスペース法）と熱脱着法を使って、別々に揮発性成分を調製後、GC-MS で分析を行った。全部で 65 成分が検出された。アルコール類が 6 成分、アルデヒド類が 9 成分、ケトン類が 7 成分、エステル類が 2 成分、酸類が 1 成分、炭化水素類が 19 成分、その他が 11 成分で、合計 55 成分が同定された。

4製品の内 2製品で、hexanal 量が特に多かった。hexanal は古米臭の要因物質で、不飽和脂肪酸、特にリノール酸の酸化・分解によって生じる。1ヶ月間同製品を 35℃ で保存すると、保存前に

hexanal が多かった 2 製品で hexanal および pentanal 量が増加していた。このようにダイナミックヘッドスペース法を用いて、包装米飯中の hexanal 量を測定することは、包装米飯の品質評価に有用と思われる。

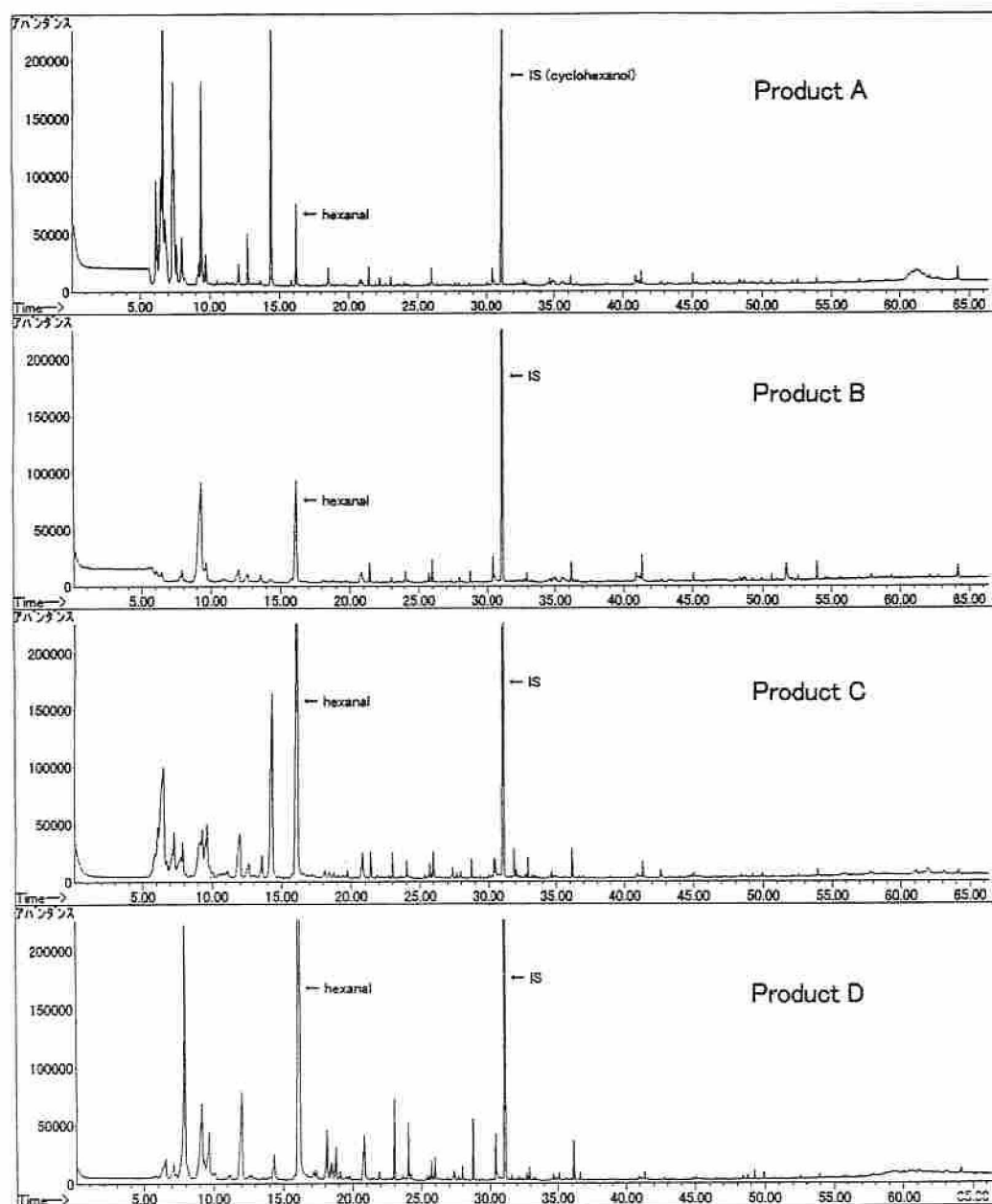


Fig.1 Total ion gas chromatograms of headspace volatiles from commercial boiled rice products in plastic package.

Temperature programmed from 40°C (5min isothermal) to 200°C at 3°C/min on a DB-Wax column (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness).

IS: Internal standard (cyclohexanol).

Table 1 Headspace volatile components of 4 kinds of commercial boiled rice products in plastic package.

Retention Time (min)	Retention Index (DB-Wax)		Volatile Component	Content (ng)			
	Exp.	Ref.		Product A	Product B	Product C	Product D
Alcohols							
19.10	1149	1148	butanol	tr.	tr.	16.04	51.87
19.74	1163	1162	1-penten-3-ol	20.81	6.54	34.09	33.92
24.02	1255	1255	pentanol	29.13	45.76	50.13	219.45
28.73	1357	1358	hexanol	18.73	37.04	52.13	211.47
32.94	1454	1454	1-octen-3-ol	39.54	41.40	54.14	53.87
34.65	1494	1495	2-ethyl-1-hexanol	4.16	10.90	18.05	23.94
Aldehydes							
12.07	979	977	pentanal	162.32	132.92	431.08	887.78
16.19	1084	1082	hexanal	366.26	812.77	2827.05	4895.73
20.88	1187	1185	heptanal	20.81	37.04	68.17	157.61
25.71	1291	1292	octanal	tr.	34.86	46.12	69.83
27.36	1327	1328	(<i>E</i>)-2-heptenal	n.d.	tr.	42.11	63.84
30.46	1395	1399	nonanal	79.08	80.62	54.14	157.61
32.09	1434	1436	(<i>E</i>)-2-octenal	tr.	8.72	24.06	31.92
33.53	1468	1466	2-furfural	tr.	tr.	8.02	25.94
36.16	1531	1529	benzaldehyde	72.84	76.27	88.22	157.61
Ketones							
8.02	820	813	acetone	351.69	67.55	158.40	1801.49
9.71	905	902	2-butanone	272.61	196.11	541.35	450.87
19.37	1155	1154	3-heptanone	tr.	n.d.	14.04	n.d.
20.73	1184	1183	2-heptanone	22.89	23.97	30.08	163.59
25.54	1287	1288	2-octanone	tr.	6.54	6.02	15.96
27.95	1340	1341	6-metyl-5-hepten-2-one	10.41	13.07	14.04	35.91
41.34	1661	1659	acepophenone	95.73	106.77	64.16	29.93
Esters							
8.20	825	822	methyl acetate	58.27	15.25	tr.	31.92
9.36	890	885	ethyl acetate	1392.19	1307.40	657.64	tr.
Acids							
48.39	1852	1850	hexanoic acid	62.43	32.69	10.03	25.94
Hydrocarbones							
6.15	582	600	hexane	tr.	76.27	392.98	n.d.
6.60	700	700	heptane	3924.77	n.d.	1624.05	277.31
7.22	770	765	methylcyclohexne	2428.53	n.d.	439.10	tr.
7.60	804	800	octane	tr.	n.d.	tr.	n.d.

10.85	941	937	benzene	33.30	47.94	tr.	tr.
12.74	999	1000	decane	276.77	76.27	120.30	tr.
14.40	1040	1037	methylbenzene	2049.79	52.30	1319.29	203.49
18.18	1128	1125	ethylbenzene	27.05	17.43	46.12	339.15
18.52	1128	1133	1,4-dimethylbenzene	106.13	tr.	14.04	111.72
18.76	1142	1139	1,3-dimethylbenzene	16.65	13.07	26.07	193.52
20.87	1187	1183	1,2-dimethylbenzene	2.08	6.54	12.03	231.42
21.45	1199	1200	dodecane	101.97	76.27	96.24	tr.
24.21	1259	1258	ethenylbenzene	22.89	15.25	8.02	27.93
25.36	1284	1282	1,2,4-trimethylbenzene	20.81	8.72	16.04	19.95
27.69	1334	1333	(1-methylethenyl)-benzene	20.81	tr.	22.06	tr.
27.94	1340	1338	1,2,3-trimethylbenzene	2.08	2.18	6.02	7.98
30.56	1397	1400	tetradecane	33.30	21.79	40.10	29.93
44.81	1752	1750	nephthalene	tr.	tr.	10.03	11.97
46.47	1797	1800	octadecane	20.81	8.72	6.02	111.72

Miscellaneous

10.37	927	917	dichloromethane	41.62	tr.	tr.	n.d.
11.13	951	951	2-ethylfuran	tr.	n.d.	tr.	67.83
13.65	1022	1018	trichloromethane	54.11	56.65	112.28	23.94
15.83	1076	1074	dimethyl disulfide	35.38	32.69	tr.	tr.
20.98	1190	1187	pyridine	10.41	8.72	6.02	5.99
22.22	1216	1213	chlorobenzene	49.94	n.d.	tr.	n.d.
23.02	1233	1232	2-pentylfuran	54.11	21.79	86.22	317.21
32.73	1448	1446	1,4-dichlorobenzene	31.22	17.43	18.05	33.92
50.66	1917	1916	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	39.54	23.97	16.04	19.95
53.91	2014	2011	phenol	60.35	89.34	32.08	23.94
64.16	2317	2313	2,4-di- <i>tert</i> -butylphenol	137.35	63.19	26.07	51.87

Unknowns

18.43	1134	uk.	tr.	tr.	16.04	n.d.
31.93	1430	uk.	tr.	tr.	148.37	tr.
40.93	1650	uk.	89.48	50.12	30.08	23.94
42.64	1694	uk.	n.d.	n.d.	26.07	tr.
45.04	1758	uk.	77.00	26.15	24.06	13.97
46.97	1811	uk.	20.81	8.72	6.02	3.99
49.24	1876	uk.	29.13	15.25	14.04	35.91
49.92	1895	uk.	43.70	23.97	24.06	41.90
51.72	1948	uk.	n.d.	115.49	n.d.	n.d.
52.56	1973	uk.	33.30	30.51	12.03	13.97

Amounts were calculated from total ion intensity by internal standard method (cyclohexanol as internal standard) without response factor, and from absorbed weight of each compound on Tenax TA (He 100 ml/min, 1 h).

Abbreviations: Exp. and Ref., experimental and reference Kováts indices; n.d., not detected; tr., trace; uk., unidentified compound.

Table 2 Main alkanals content of commercial boiled rice products in plastic package stored at 35°C for a month.

Volatile Components		Product A	Product B	Product C	Product D
pentanal	Initial content (ng, see Table 1)	162.32	132.92	431.08	887.78
	Content (ng) after storage at 35°C for a month	208.41	128.02	600.33	1318.23
hexanal	Initial content (ng, see Table 1)	366.26	812.77	2827.05	4895.73
	Content (ng) after storage at 35°C for a month	455.63	403.60	3818.84	7098.62

文 献

- 1) Maga, J. A. : *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 175-178 (1978).
- 2) Maga, J. A. : *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 964-970 (1984).
- 3) Kováts, E. sz. : *Adv. Chromatogr.*, **1**, 229-247 (1965).
- 4) Buttery, R. G., Thrnbaugh, J. G. and Ling, L. C. : *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 1006-1009 (1986).
- 5) Yasumatsu, K., Moritaka, S. and Wada, S. : *J. Agric. Biol. Chem.*, **30**, 483-486 (1966).
- 6) Grosch, W., Schieberke, D. and Laskawy, G. : *Flavour '81* (Schreier, P), Weurman Symp. 3 rd ed., pp.433-448, Walter de Gruyter & Co., Berlin·New York (1981).
- 7) Shin, M. G., Yoon, S. H., Rhee, J. H. and Kwon, T.-W. : *J. Food Sci.*, **51**, 460-463 (1986).
- 8) Suzuki, Y., Ise, K., Li, C., Honda, I., Iwai, Y. and Matsukura, U. : *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1119-1124 (1999).