

# 無洗米缶詰の保存による揮発性カルボニル化合物の変化

久延 義弘, 中野 和子, 末松 伸一

## Change in Carbonyl Compounds in Canned "Musenmai" During Storage

Yoshihiro Hisanobu, Kazuko Nakano, Shinichi Suematsu

The effectiveness in preserving the quality of canned "musenmai" (rice that doesn't need washing) was investigated by replacing oxygen inside the can with an inert gas using powdered dry ice or by using an oxygen absorber inside the can. The quality of rice was evaluated by changes in the rice carbonyl compound composition as an index during storage. Carbonyl compounds of the head space gas were trapped in DNPH cartridge and trapped compounds were eluted with acetonitrile. The eluates were measured by HPLC.

Acetaldehyde, a major carbonyl component in rice, decreased. Acetone, which gives the rice a foreign flavor, increased. Hexylaldehyde, which has an offensive odor, increased for a period and then decreased. The change in the ratio of acetone content to acetaldehyde content, which relates to the overall flavor, decreased with replacement of oxygen inside the can by inert gas or deoxygenation.

It was recognized that inert gas replacement or deoxygenation was necessary in "musenmai" canning in order to suppress quality deterioration, because either change in carbonyl compound seemed to be mainly caused by oxidation.

**Key words:** "musenmai", canned, pouched, powdered dry ice, deoxygenation, storage, carbonyl compounds, liquid chromatography.

無洗米の缶詰化において、脱酸素剤添付法と粉末ドライアイスガス置換法など、ガス置換方法の違いやガス置換の有無による品質の差を、保存1年間における揮発性カルボニル化合物の挙動から調べた。

### 実験方法

#### 1. 試料

無洗米800gを充填した缶 (DR375WOE) 詰とパウチ (ポリエチレン製1kg) 詰について、缶詰はガス置換なし品 (マーク:N)、脱酸素剤添付品 (マーク:A)、粉末ドライアイスガス置換品 (マーク:D) を、パウチ詰は充填後そのまま密封したもの (マークなし) を、冷蔵 (約8℃)、22℃・60%RH、30℃・80%RHに1か月および3か月間保存したものをを用いた。別途、市販の「魚沼こしひかり」と「あきた小町」の精米直後と、あきた小町については精米前の玄米も試料とした (市販パウチ品)。

#### 2. 試薬

アセトアルデヒド・プロピオンアルデヒド・アセトン・iso-ブチルアルデヒド・n-ブチルアルデヒド・iso-バレルアルデヒド・n-バレルアルデヒド・メチルエチルケトン (MEK)・n-ヘキシルアルデヒドの2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾン (DNPH) 誘導体は、GLサイエンス製混合標準溶液を、アセトニトリルは和光純薬工業製高速液

体クロマトグラフ (HPLC) 用を、気体循環濃縮装置 (Fig.1) のパージ用ガスは超高純度窒素 (ZeroA) を、Waters Porapak Qを充填した内径4mm、長さ100mmの捕集管 (PQ管)、Waters Sep-Pak Plus C18 Cartridge Short Body (C18カートリッジ)、Waters Sep-Pak DNPH-Silica cartridge Long Body (DNPHカートリッジ) に通して精製した窒素ガスを用いた。

#### 3. 揮発性カルボニル化合物の捕集方法

厚生労働省の「室内空気化学物質の室内濃度指針値及び標準的な測定方法について」に準じた。吸排気管付きキャップの吸気管に窒素を約2ℓ/分で送気し、1ℓメジウム瓶の底側から窒素を送気しながら試料800gを採取した (Fig. 1, Procedure 1)。次に、キャップを締め排気管にC18カートリッジを取り付け、吸気管から約2分間窒素を送気し続け、メジウム瓶内をパージした (Fig. 1, Procedure 2)。別途、50mlプランジャーポンプの排気管PにC18カートリッジを、吸気管Pに3方管を取り付け、3方管に窒素を約0.5ℓ/分で送気しながら、プランジャーポンプを約5分間作動させ、プランジャー内をパージした (Fig. 1, Procedure 3)。このプランジャーポンプの吸気管Pの3方管を外し、DNPHカートリッジを取り付け、メジウム瓶の排気管のC18カートリッジを外し、DNPHカートリッジと連結すると共に、プランジャーポンプの排

気管PのC18カートリッジを外し、メジウム瓶の吸気管と連結した。この状態で、プランジャーポンプを50分間作動させて（流量：200ml/分，吸排気流速：400ml/分，

全流量：10 l），DNPHカートリッジに揮発性カルボニル化合物を捕集した（Fig. 1，Procedure 4）。

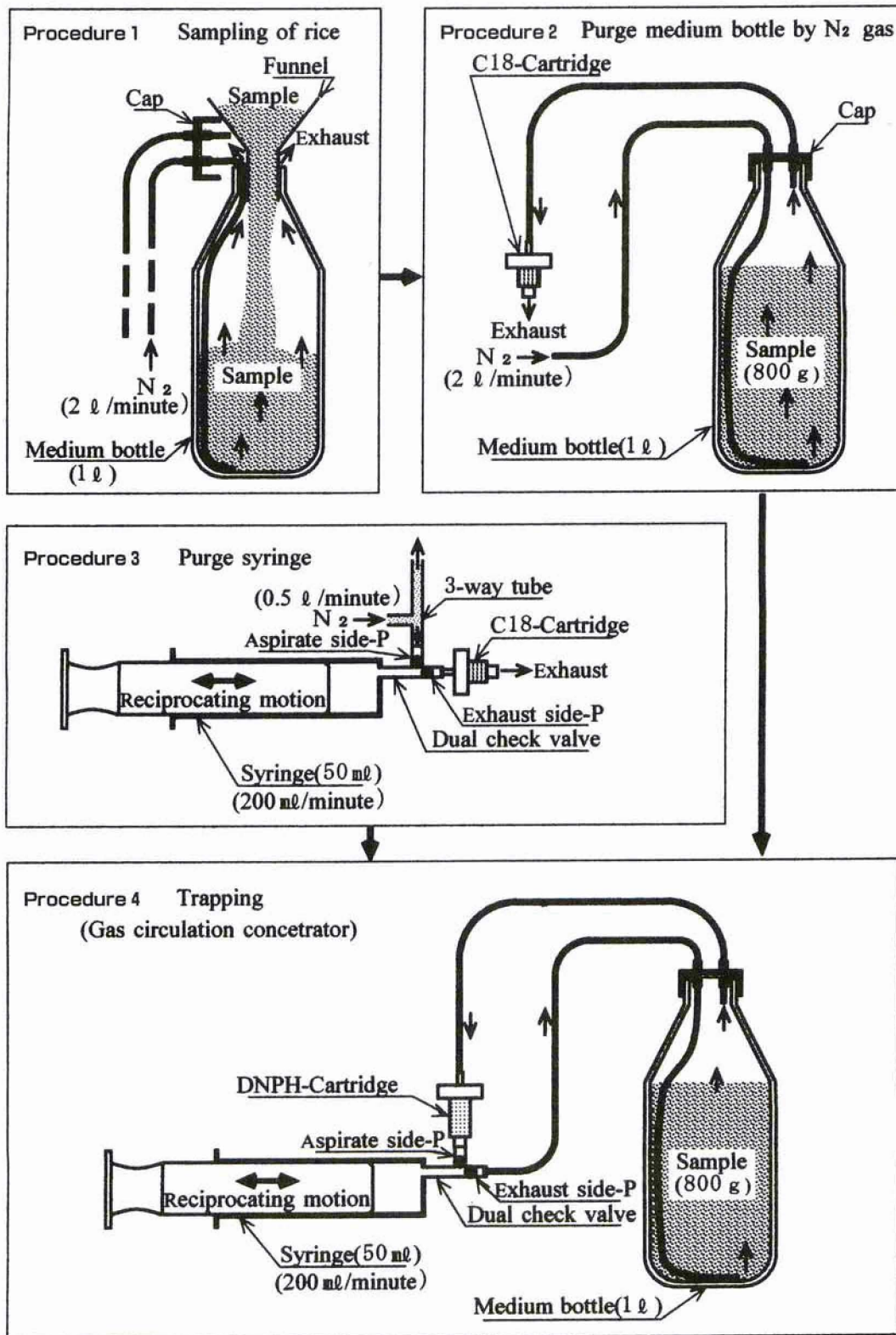


Fig. 1 Apparatus for trapping volatile carbonyl compounds from rice.

#### 4. ヒドラゾン誘導体の抽出方法

揮発性カルボニル化合物を捕集したDNPHカートリッジを装置から取り外し、これにTosoh Toyopak IC-SP M (CEカートリッジ) を連結し、DNPHカートリッジに約6 mlのアセトニトリルを採取したマイクロシリンジを連結し、目盛り付きスピッチ管内にアセトニトリルを加圧落下させ、落下してきたアセトニトリル約4.8mlにアセトニトリルを加えて5.0mlとし、攪拌後測定に供した。

#### 5. HPLCの条件

装置は島津製作所製 HPLC LC-10Aの送液ポンプ LC-10AS 2台を、カラムオープン CTO-10A (カラム温度: 37°C) を、検出器 SPD-10AV (360nm, 0.016AUFS, ATTN: 3) を、システムコントローラー SCL-10Aを用いた。カラムはワコーシルDNPH (内径 4 mm, 長さ 25cm) を用いた。溶離液AはワコーシルDNPH溶離液Aを、

溶離液BはワコーシルDNPH溶離液Bを用いた。グラジエント条件は0分~16分までB液10%, 16分~35分までB液10%~90%, 35分~40分までB液90%, 40.1分以降B液10%, 50分で終了とした。

データは島津製作所製クロマトバック C-R4Aで処理した。

#### 結果と考察

米の揮発性カルボニル化合物を測定すると (Fig. 2), アセトアルデヒド・アセトン を主成分として、プロピオンアルデヒド, iso-ブチルアルデヒド, n-ブチルアルデヒド, iso-バレルアルデヒド, n-バレルアルデヒド, MEK, n-ヘキシルアルデヒドが検出された。しかし、アセトアルデヒドとアセトン以外の成分は、保存中もわずかに検出される程度であったことから、本試験では主成分の2成分と、脂質の酸化臭と考えられているn-ヘキシルアルデヒドを測定した。

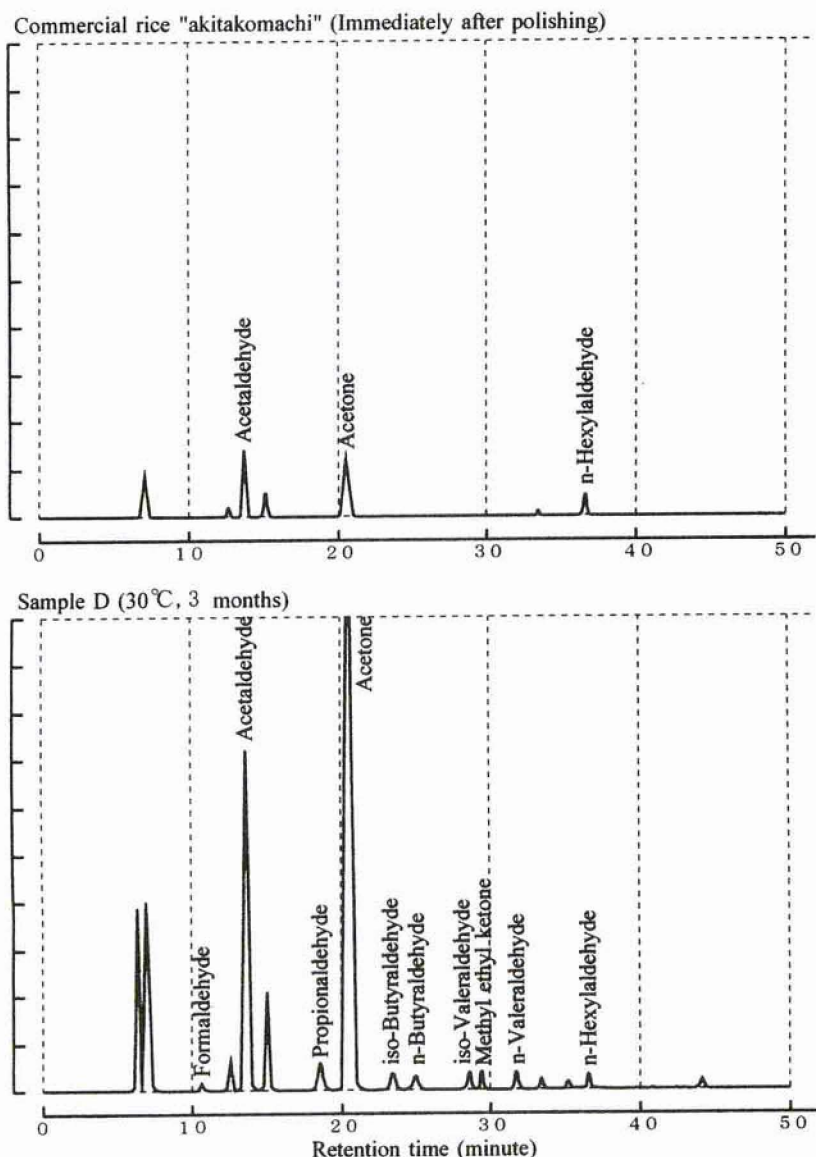


Fig. 2 Typical HPLC chromatogram of volatile carbonyl compounds in rice.

## 1. アセトアルデヒド

アセトアルデヒドは、保存の経過に伴っていずれの試料とも減少傾向にあり、保存温度が高くなるほど残存性が低く (Fig. 3), いずれの保存温度でも下記の順に値が低くなった。

脱酸素剤添付品 = 粉末ドライアイスガス置換品 > ガス置換なし品 > 現行パウチ品

缶詰化した試料の方が現行パウチ品よりアセトアルデヒドの残存性は高く、また脱酸素処理した方が残存性は高く推移した。このアセトアルデヒドの減少は酸化によるものと考えられるが、酸化の少ない粉末ドライアイスガス置換品および脱酸素剤添付品においても、保存温度が高くなる

と値が低くなる事から、酸化反応とは異なる生化学的な反応による影響が大きいと予想される。本来、アセトアルデヒド・硫化水素・アンモニアの3成分が、ある一定の比率にある時に米飯臭を呈する<sup>1)</sup>事から、このバランスが崩れると米飯とは異なった臭いを呈する事になる。これらの事から、無洗米を缶詰化してアセトアルデヒドの残存性を高めるには、脱酸素剤の添付あるいは粉末ドライアイスによるガス置換が重要な因子となる。

別途、無洗米化されていない市販パウチ品について、約30℃で15日間の保存性を検討した結果、精米直後のアセトアルデヒド量は無洗米と大差はなかったが、15日経過すると5~6倍に増加した。これは精米した米に付着している糠中のアミノ酸が分解して生じたもの<sup>1)</sup>と考えられ、糠を除去した無洗米とは異なる挙動を示した。

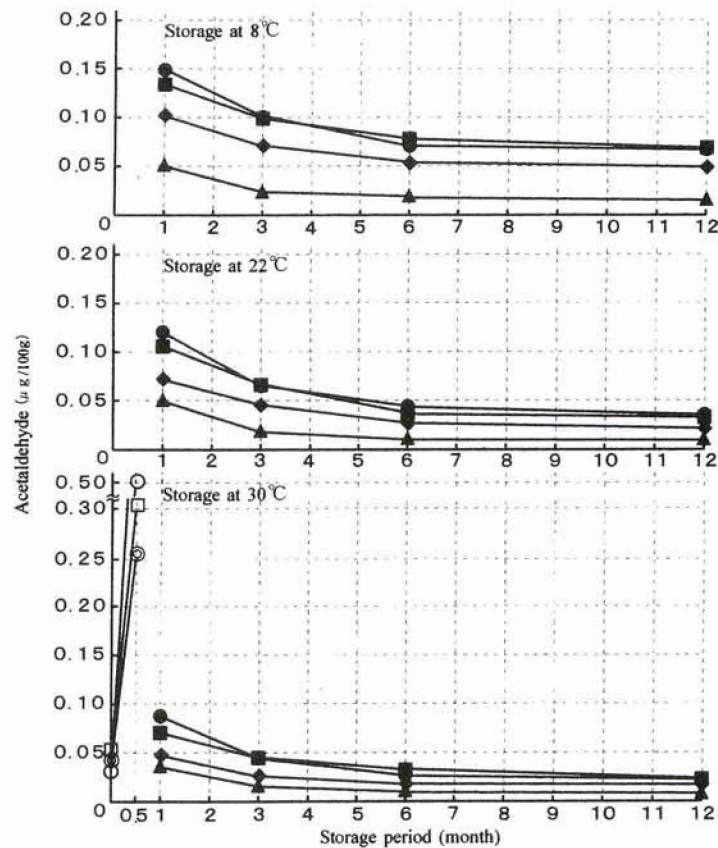


Fig. 3 Changes of acetaldehyde content in rice.

- ◆, Sample N (without treatment).
- , Sample A (deoxygenation with an oxygen absorber).
- , Sample D (inert gas replacement using powdered dry ice).
- ▲, Commercial rice, in pouch.
- , "Uonuma-koshihikari" (commercial rice, in pouch) .
- ◎, "Akitakomachi" (commercial rice, in pouch) .
- , "Akitakomachi" (commercial unpolished rice, in pouch) .

## 2. アセトン

アセトンは、保存の経過に伴って缶詰化した試料では増加傾向にあり、保存温度が高くなるほど生成量も多く (Fig. 4), いずれの保存温度でも下記の順に値が低くなった。

(保存 1 カ月区)

ガス置換なし品 > 現行パウチ品 ≧ 粉末ドライアイスガス置換品 > 脱酸素剤添付品

(保存 3 カ月区)

ガス置換なし品 > 粉末ドライアイスガス置換品 ≧ 現行パウチ品 ≧ 脱酸素剤添付品

(保存 6 カ月区)

ガス置換なし品 > 粉末ドライアイスガス置換品 > 脱酸素剤添付品 > 現行パウチ品

(保存 1 年区)

ガス置換なし品 > 粉末ドライアイスガス置換品 ≧ 脱酸素剤添付品 > 現行パウチ品

保存 6 カ月から 1 年区において、現行パウチ品が粉末ドライアイスガス置換品や脱酸素剤添付品よりも値が低くな

った。原因は、包材 (低密度ポリエチレン) のガスバリア性が低いにもかかわらず、保存の経過に伴う変化が小さいことから、生成したアセトン量と包材に収着または大気中に拡散するアセトン量が、ほぼ平衡に達したためと考えられる。このアセトンの増加も酸化によるものと考えられるが、酸化の少ない粉末ドライアイスガス置換品および脱酸素剤添付品においても、保存温度が高くなると値が若干高くなる事から、酸化反応を主体に生化学的な反応の影響も予想される。本来、米にはアセトンがほとんど存在しない事から、保存の経過に伴って増減すると、米飯とは異なった臭いを呈する事になる。これらの事から、無洗米を缶詰化してアセトンの生成を抑制するには、脱酸素剤の添付あるいは粉末ドライアイスによるガス置換が重要な因子となるが、それ以上に保存温度の影響が大きいことを認めた。

別途、無洗米化されていない市販パウチ品について、約 30℃ で 15 日間の保存性を検討した結果、精米直後のアセトン量は可成り少なかったが、15 日経過すると無洗米と大差がない事から、糠よりも米本体の反応が主体と考えられる。この結果から見ても、無洗米化の有無に関わらず、米の缶詰化においては徹底した脱酸素処理が必要であった。

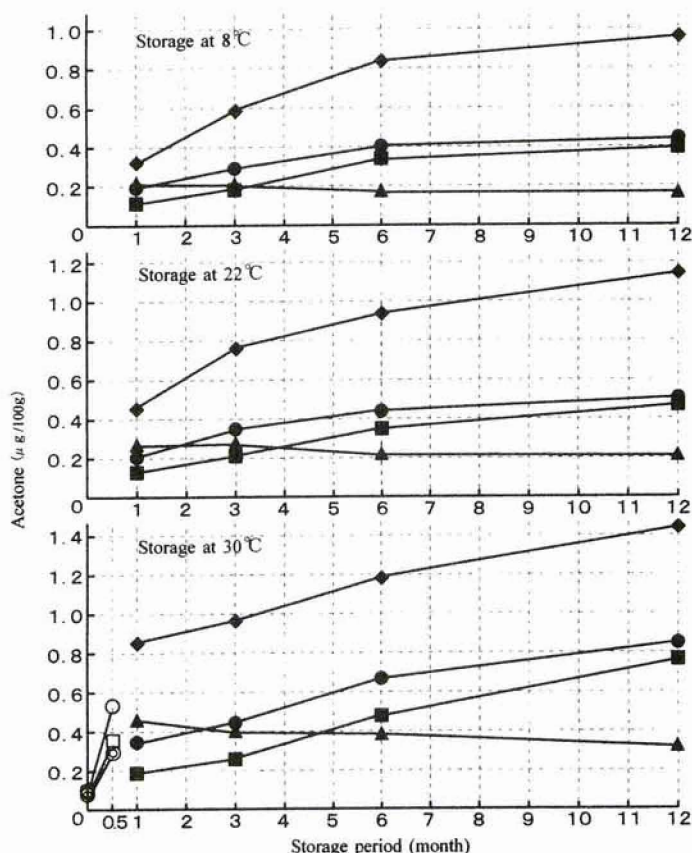


Fig. 4 Changes of acetone content in rice.

- ◆, Sample N (without treatment).
- , Sample A (deoxygenation with an oxygen absorber).
- , Sample D (inert gas replacement using powdered dry ice).
- ▲, Commercial rice, in pouch.
- , "Uonuma-koshihikari" (commercial rice, in pouch) .
- ◎, "Akitakomachi" (commercial rice, in pouch) .
- , "Akitakomachi" (commercial unpolished rice, in pouch) .

### 3. n-ヘキシルアルデヒド

n-ヘキシルアルデヒドは (Fig. 5), 保存1年間に於いて、いずれの保存温度でも下記の順に残存率が低くなった。

ガス置換なし品>粉末ドライアイスガス置換品>脱酸素剤添付品>現行パウチ品

保存6カ月区では若干減少傾向にあるもののほとんど変化せず、保存温度が高くなるほど値が少し高くなる程度で、酸化反応がほとんど起こらなくなった様にも見える。ただし、現行パウチ品が缶詰化した試料より低い値を示し、この場合も結果と考察2のアセトン同様、包材（低密度ポリエチレン）のガスバリアー性の低さを考えると、生成したn-ヘキシルアルデヒドが包材へ収着し、さらには大気中

へ拡散した結果であり、実際の生成量はガス置換なし品より多いと考えられる。このn-ヘキシルアルデヒドは脂質の酸化臭の原因物質と考えられており、その生成量によっては悪臭を呈する事になる。これらの事から、無洗米を缶詰化してn-ヘキシルアルデヒドの生成を抑制するには、脱酸素剤の添付あるいは粉末ドライアイスによるガス置換が重要な因子となる。

無洗米化されていない市販パウチ品について、約30℃で15日間の保存性を検討した結果、精米直後であるにも関わらずn-ヘキシルアルデヒド量はガス置換なし品に近い値を示し、保存15日区ではさらに増加した。これは、米に付着している糠中の脂質が酸化して生じたもので、糠を除去した無洗米は比較的酸化されにくいと考えられる。

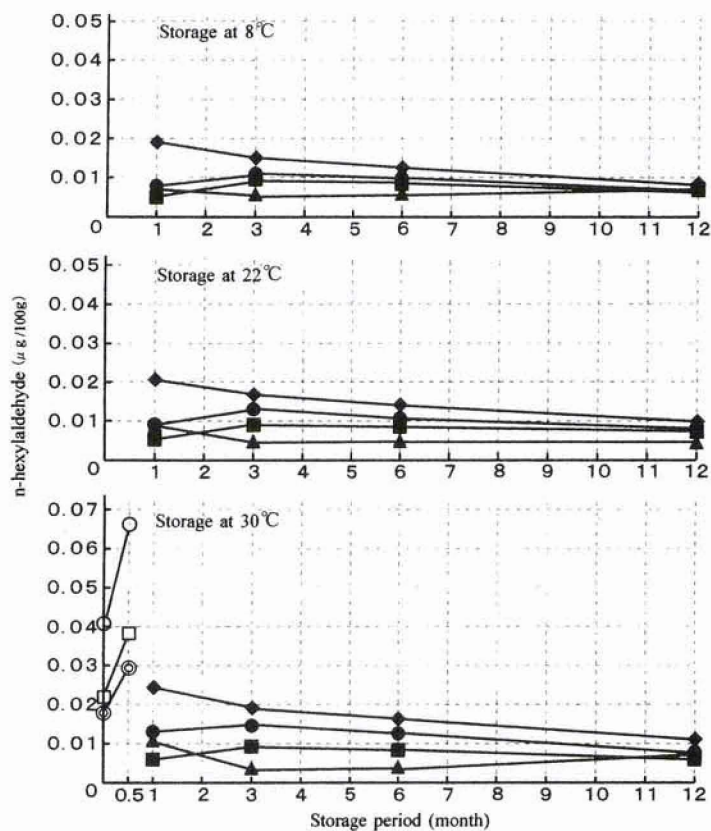


Fig. 5 Changes of n-hexylaldehyde content in rice.

- ◆, Sample N (without treatment).
- , Sample A (deoxygenation with an oxygen absorber).
- , Sample D (inert gas replacement using powdered dry ice).
- ▲, Commercial rice, in pouch.
- , "Uonuma-koshihikari" (commercial rice, in pouch) .
- , "Akitakomachi" (commercial rice, in pouch) .
- , "Akitakomachi" (commercial unpolished rice, in pouch) .

#### 4. アセトン/アセトアルデヒド比

n-ヘキシルアルデヒドは油の酸化臭として、官能評価で明確に判定できるが、アセトアルデヒドとアセトンの増減で臭いの変化を判定する事は可成り難しい。また、ガスバリアー性の異なる容器間を比較する場合、ポリエチレンの様に包材への収着および大気中への拡散などを考慮する必要があり、数値だけで判定すると間違った結果になる。そこで、数値的に判定する方法として、アセトアルデヒド量に対するアセトン量の相対濃度比(相対比)を、臭いのバランスの変化として捕らえてみた結果 (Fig. 6), 下記の順位になった。

(冷蔵および22℃保存)

ガス置換なし品 ≧ 現行パウチ品 > 粉末ドライアイスガス置換品 = 脱酸素剤添付品

(30℃保存)

ガス置換なし品 > 現行パウチ品 > 粉末ドライアイスガス置換品 > 脱酸素剤添付品

保存1年間において、上記の順に値が小さくなり臭いのバランスが安定していく事が判る。これらの事から、無洗米の缶詰化において脱酸素剤の添付あるいは粉末ドライアイスによるガス置換など、徹底した脱酸素処理が必要であった。また、無洗米化されていない市販パウチ品について、約30℃で15日間の保存性を検討した結果、精米直後から15日区までの値が小さく、臭いのバランスは無洗米より安定している様に見える。原因は、相対比を求めるための分母であるアセトアルデヒドの数値が大きいため、無洗米と無洗米化されていない米は単純に比較できない。すなわち、この相対比で比較する場合、同一試料間には適しているが、異種試料間には適さないと考えられ、異種試料間を比較する場合は、他の成分と合わせて評価する必要がある。そこで、**結果と考察3**のn-ヘキシルアルデヒドの結果を見ると、無洗米化されていない米の方が値は大きく、悪臭が強くなるので、パウチ品でも無洗米の方が、臭いのバランスの変化および悪臭の増加は少ないと言える。

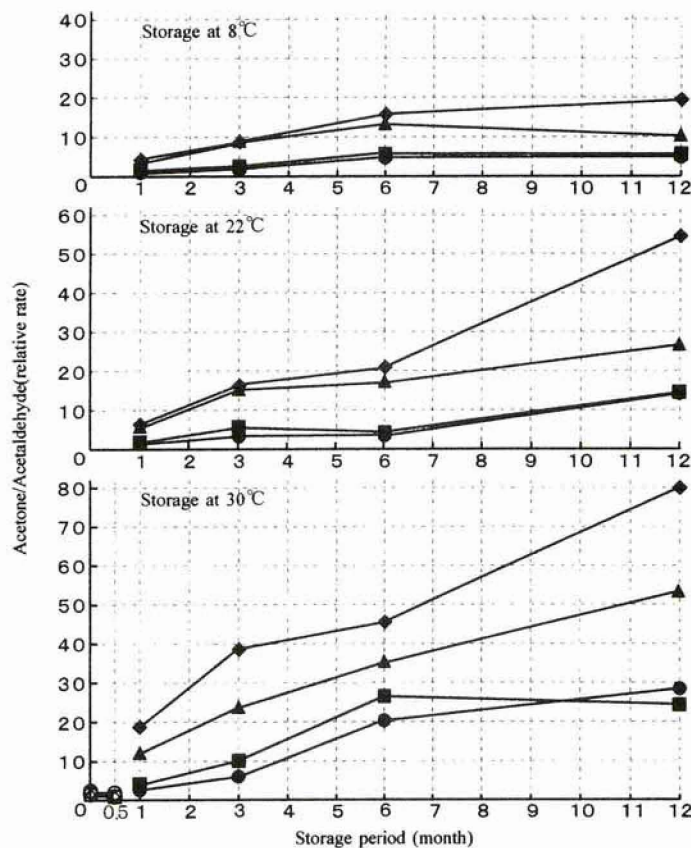


Fig. 6 Changes in relativization rate of acetone content to acetaldehyde content in rice.

- ◆, Sample N (without treatment).
- , Sample A (deoxygenation with an oxygen absorber).
- , Sample D (inert gas replacement using powdered dry ice).
- ▲, Commercial rice, in pouch.
- , "Uonuma-koshihikari" (commercial rice, in pouch) .
- ◎, "Akitakomachi" (commercial rice, in pouch) .
- , "Akitakomachi" (commercial unpolished rice, in pouch) .

### 要約

無洗米の缶詰化において、脱酸素剤添付法と粉末ドライアイスガス置換法など、ガス置換方法の違いや、ガス置換の有無による無洗米の品質の差を、保存1年間における揮発性カルボニル化合物の挙動から調べた。

主成分のアセトアルデヒドは減少、異臭のアセトンは増加、悪臭のn-ヘキシルアルデヒドは一旦増加したのち減少傾向にあり、臭いのバランスとしてのアセトアルデヒド量に対するアセトン量の相対比は、ガス置換することで変化が少なくなる事を認めた。また、いずれの変化も酸化反応が主体と考えられるので、反応を抑制するためには徹底した脱酸素処理が重要な因子となり、脱酸素剤の添付や粉末ドライアイスによるガス置換が無洗米の缶詰化には不可欠な技術であることを認めた。

### 文献

- 1) 田中治夫：食品工業，11下，73～76 (1972)。