

## 減圧水蒸気蒸留法による精白米およびBG法無洗米香気の実験的解析

Analysis of Volatile Compounds Produced under Reduced Pressure Steam Distillation of Polished Rice and Polished Rice Free from Washing Produced by the BG Process

食物学科

高橋 京子

Dept. of Food and Nutrition

Kyoko Takahashi

**抄 録** 精白米とBG法無洗米の炊飯米について香気成分の共通点と相違点を調べるため、減圧水蒸気蒸留法により香気分析用試料を調製し、GC-Sniffing分析（カラム：DB-WAX）とGC-MS分析を行なった。精白米と無洗米に共通した香気として、「青臭い、未熟な果実様」（KI値1112）および「マジック様」（KI値1145）が検出され、それぞれHexanal, Ethylbenzeneに由来することがわかった。共通して強く感じられた香気として「アーモンド様」（KI値1341）、「フライドポテト様、焦げ臭」（KI値1471）があげられた。相違点として、無洗米のみに「焦げ臭」（KI値1684）が感じられ、精白米のみに「アーモンド様」（KI値1781）、「花様」（KI値1883）、「ミルク臭」（KI値1919）が強い強度で検出され、香気に違いがあった。

**キーワード**：米、無洗米、香気、スニッフィング分析

**Abstract** The volatile compounds produced under reduced pressure steam distillation of polished rice and polished rice free from washing produced by the BG Process were analyzed by GC-Sniffing (column: DB-WAX) and GC-MS to clarify the similarities and differences in the flavor of polished rice and polished rice free from washing. One of the differences was that a “burned odor” (KI value: 1684) was detected only in polished rice free from washing and another was that “almond flavor” (KI value: 1781), “flower aroma” (KI value: 1883), and “milk flavor” (KI value: 1919) were strongly detected only in polished rice.

**Keywords** : rice, polished rice free from washing, aroma, flavor, GC-Sniffing

### 1. 緒言

米は日本人の主食として古くから食されてきたが、近年米の消費量は減少の傾向にある。その中で、洗米操作が不要な無洗米は、とぎ汁による河川の水質汚濁が防げるという利点に加え、手間が省け簡単に炊飯できるため、業務用にとどまらず家庭にも浸透してきている。

無洗米の製法には、ブラン・グラインド（BG）法、水洗い法、ネオ・テイスティ・ホワイト・プロセス（NTWP）法などがある。BG法、NTWP法は、通常の精白米からさらに表層部を1～2%除去し、炊飯時における水洗いを必要としない程度に処理するものである<sup>1)</sup>。BG法とは、Bran = 糠、Grind = 削る の略で、精白米表面に残っている肌糠と呼ば

れる付着糠が無洗米製造機内で剥がれ、精白米表面の肌糠に付着し、次々と肌糠を剥がし無洗米とする。NTWP法は、肌糠の代わりにタピオカデンプンを用いる方法である。

無洗米の研究については、官能検査による食味評価をおこない、精白米の米飯と比較して無洗米が有意に劣っていることが貝沼ら<sup>2)</sup>により報告されている。深井らによってヘキサナール<sup>3)</sup>が、久延ら<sup>4)</sup>によってアセトアルデヒド、アセトン、ヘキサナールといった成分が無洗米の香気成分として報告されている。食味における香気の影響は大きく、炊飯した精白米の香気成分についての報告は多数なされている<sup>5-11)</sup>が、無洗米の各香気成分について精白米と比較した研究は行われていない。

香気成分分析の一般的な方法としては、溶媒抽出

法、水蒸気蒸留法、ヘッドスペース分析法がある。水蒸気蒸留法では高濃度の試料が得られる。水蒸気蒸留法は、原料を入れた水溶液を沸騰させ、水蒸気とともに留出する成分を冷却捕集し、溶媒で抽出した後、濃縮して分析試料とする。加熱による香気成分の分解を防ぐためには、減圧でおこなうことにより沸点を下げ、蒸留する減圧水蒸気蒸留法が適している。

以上のことから、精白米とBG法無洗米の香気成分について、減圧水蒸気蒸留法により分析試料を調製し、GC-MSおよびGC-Sniffing分析を行うことにより、その共通点と相違点を調べることにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 材料

市販の精白米と無洗米を用いた。品種はいずれもコシヒカリで、無洗米はBG製法によるものを用いた。参考のため、米糠も使用した。

炊飯方法は、精白米については、160gを米洗い用ザルに入れ、イオン交換水(水)480mlを加えてしゃもじで5回かき混ぜ、直ちに白濁液を捨てるという作業を4回繰り返し洗米した。洗米後に、米と合わせて400gになるように水を加え、30分間浸漬させた後、電気炊飯器で約45分間炊飯した。無洗米については、無洗米160gに水240mlを加え30分間浸漬させた後、電気炊飯器(東芝保温釜RC-BC5J)で約45分間炊飯した。

### 2.2 減圧水蒸気蒸留法による香気分析試料の調製

BG法無洗米と精白米の炊飯米および米糠について、27mmHg(27℃)の条件下、以下の方法で減圧水蒸気蒸留を行った。

前述の方法により炊飯した無洗米356gと精白米384gを全量用いた。米糠は200gを用いた。炊飯米では同量、米糠では2倍量の水に懸濁し、3Lナスフラスコに入れた。水を沸騰させ、水蒸気をナスフラスコ中の原料に導入した。水蒸気と共に揮発した物質を冷却管により冷却し、留出液を1Lナスフラスコ内に氷冷(0℃)捕集し、これを捕集液1とした。更に液体窒素(-196℃)により捕集管に捕集し、捕集液2とした。捕集直後に捕集液1と捕集液2の香気を直接、鼻で嗅いだ。捕集液1と捕集液2を合わせ、これを総捕集液とした。総捕集液をジクロロメタンにより抽出し、無水硫酸ナトリウムに

より乾燥し、濾過した。常圧濃縮装置を用いて、40℃～50℃で濃縮後、内部標準物質としてNonadecane  $7.16 \times 10^{-7}$  mmol/ $\mu$ l クロロホルム溶液20  $\mu$ lを添加し、分析試料とした。

### 2.3 香気分析試料の分析方法

#### (1) ガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)分析

GC-MSを用いて試料の成分の同定を行った。イオン化は電子衝撃法(EI法)とした。分析装置および条件は以下のとおりとした。

GC: HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II MASS SPECTROMETER; JEOL-JMS-AX500W  
データ処理: JMS-600W (Msroute Ver.1.8.00)  
データ処理システム

キャピラリーカラム: J&W Scientific DB-WAX MS (60 m  $\times$  0.25 mm i.d., 膜厚 0.25  $\mu$ m)

GCオープン温度: 40℃～220℃ (2℃/min), 220℃ 30 min

キャリアガス: ヘリウムガス スプリットレス 3分間 (カラム流量 0.98ml/min, ヘリウム流量 27.02 ml/min, スプリット比 28:1)

GC注入口温度: 220℃

セパレーター温度: 200℃

RSV温度: 100℃

MSイオン化電圧: 70 eV

MSイオン化電流: 300  $\mu$ A

CHAMBER 温度: 180℃～200℃

#### (2) GC-Sniffing分析

水素炎イオン化型検出器(FID)による検出とGC-Sniffing分析が同時に行える装置を用いた。

キャピラリーカラムの出口をアウトレットスプリッターシステムと匂い嗅ぎアダプター ODO-1 [ジーエルサイエンス(株)製]により分岐し、一方を検出器(FID)に、他方をカラムオープン外に導いた。オープン外カラムの先端には、匂いの拡散を防ぐため、鼻あて用ロートを取り付け、匂いを嗅ぐことによりGC-Sniffing分析した。GC-Sniffing分析は、3人のパネルが数分ごとに交代して行い、1試料につき3回行った。

分析条件は以下のとおりとした。

GC装置: 島津14型GC

キャピラリーカラム: J&W Scientific DB-WAX (60 m  $\times$  0.25 mm i.d., 膜厚 0.25  $\mu$ m)

オープン温度：50℃，3 min，50℃～220℃  
(2℃/min)，220℃ 140 min

キャリアガス：窒素ガス（カラム流量  
0.98 ml/min，窒素流量 42.9 ml/min，スプリ  
ット比 1:44）スプリットレス分析。

注入口温度：250℃

FID 検出器温度：200℃

検出器のレンジ：10<sup>0</sup>

アウトレットスプリッター用メイクアップガス  
流量：5.13 ml/min

ガスクロマトグラム記録装置：島津 C-R6A  
CHROMATOPAC

各試料の GC 分析結果において、各成分の保持時  
間を比較するため、保持時間インデックス (reten-  
tion index; RI) として Kovats Index (KI 値)<sup>13)</sup> を  
用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 減圧水蒸気蒸留捕集液の香気

精白米コシヒカリと BG 法無洗米コシヒカリの炊  
飯米および米糠を減圧水蒸気蒸留した際の捕集液の  
捕集液 1（氷水捕集）はいずれも捕集液 2（液体窒  
素捕集）に比べて液量が多かった。捕集液 1（氷水  
捕集）の香気は、無洗米と米糠では「甘いクレープ

様」、精白米では「炊飯前の米様」が感じられ、甘  
いにおいが特徴的であった。捕集液 2 は、3 つの試  
料ともに「大根のようなにおい」、「辛い」、無洗米  
と米糠では「ゴム様」といった比較的不快なおい  
であった。捕集液の香気の強さは、米糠>精白米>  
無洗米の順であった。

#### 3.2 GC-MS 分析による成分の同定

精白米コシヒカリ，BG 法無洗米コシヒカリおよ  
び米糠の 3 種類の試料について，2 回ずつ GC-MS 分  
析を行い，再現性のあるトータルイオンクロマトグ  
ラム (TIC) が得られた。

成分の同定は GC-MS 分析の NIST データベースに  
よるマススペクトルの一致，標準物質の GC-KI 値と  
の一致により行った。同定成分を表 1 に示し，参考  
のため標準物質の香気も記載した。

3 試料全体で 15 成分が同定された。精白米では  
Hexanal, Ethylbenzene, 5-Methyl-2-hexanol, 1-  
Hexanol, 3-Hexen-1-ol, 2-Ethyl-hexanol, 2-  
Phenyl-2-propanol, 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol の 8 成  
分が同定された。BG 法無洗米では Hexanal,  
Ethylbenzene, 5-Methyl-2-hexanol, 3-Hexen-1-ol,  
2-Ethyl-hexanol, Heptadecane, Octadecane,  
Eicosane, Heneicosane の 9 成分が同定された。米

表 1 精白米と BG 法無洗米の同定成分

	GC-MS KI 値 <sup>a)</sup>	同定成分	同定された試料 <sup>b)</sup>			(参考) 標準物質 <sup>c)</sup>		
			精白米	無洗米	(参考) 米糠	GC-RT	GC-KI 値	香気
1	—	Hexanal	○	○	○	16.1	1104	未熟な果実様
2	1121	Ethylbenzene	○	○		17.8	1131	マジック様
3	1206	Heptanal			○	21.6	1188	みずみずしいスイカ様
4	1252	Pentanol			○	26.1	1260	ローズ様
5	1278	5-Methyl-2-hexanol	○	○		27.4	1279	甘いクッキー様
6	1356	1-Hexanol	○		○	33.1	1360	緑のにおい
7	1372	3-Hexen-1-ol	○	○		35.5	1395	ミカン様
8	1490	2-Ethyl-hexanol	○	○	○	42.6	1496	
9	1700	Heptadecane		○		55.6	1700	
10	1767	2-Phenyl-2-propanol	○			59.9	1764	ほこり臭
11	1800	Octadecane		○		61.4	1800	
12	1920	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -cresol	○			69.5	1927	酸敗臭
13	2000	Eicosane		○		72.3	2000	
14	2042	$\gamma$ -Nonalactone			○	76.3	2059	ココナッツミルク様
15	2100	Heneicosane		○		78.3	2100	花様

a) GC-MS 分析（カラム；DB-WAX60m）における試料成分の KI 値を記載した。

b) 香気分析用試料は，炊飯米を減圧水蒸気蒸留することにより得た。

c) 標準物質の GC-Sniffing 分析（カラム；DB-WAX60m）における GC-RT，KI 値および香気を記載した。

表2 精白米とBG法無洗米のGC-Sniffingによる香気と同定成分<sup>a)</sup>

GC-RT (分)	KI値 <sup>b)</sup>	精白米コシヒカリ		BG法無洗米コシヒカリ		(参考) 米糠		同定成分 <sup>c)</sup>	(参考) 標準物質		
		強度	香気	強度	香気	強度	香気		GC-RT (分)	KI値	香気
2	—	2	バター様	1	ミルク臭						
6	—					1	ミルク臭				
9	—					2	ミルク臭				
17	1112	1	青臭い	1	未熟な果実様	1	青臭い	Hexanal	16	1104	未熟な果実様
19	1145	1	マジック様	1	マジック様			Ethylbenzene	18	1131	マジック様
25	1240					1	植物様	Heptanal	22	1188	みずみずしいスイカ様
26	1254					1	ローズ様	Pentanol	26	1260	ローズ様
28	1284	1	ミルク臭	1	ブランデー様			5-Methyl-2-hexanol	27	1279	甘いクッキー様
29	1298					2	ミルク臭				
31	1327	1	ポップコーン様								
32	1341	3	アーモンド様	2	アーモンド様						
41	1471	3	フライドポテト様	2	焦げ臭						
42	1486	2	花様			1	ミルク臭				
48	1576					1	腐敗臭				
52	1637					2	焦げ臭				
53	1653	1	焦げ臭								
55	1684			2	焦げ臭	2	ミルク臭				
56	1700					2	焦げ臭				
57	1716					2	グリーン様				
60	1765	1	ほこり臭			2	ピーマン様	2-Phenyl-2-propanol	60	1764	ほこり臭
61	1781	3	アーモンド様			2	硫黄臭				
62	1798			1	酸敗臭						
67	1883	2	花様			2	薬品臭				
68	1901	1	酸敗臭					2,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -cresol	70	1927	酸敗臭
69	1919	2	ミルク臭			2	金属臭				
70	1937					2	ココナッツオイル様				
73	1990	3	ミルク臭	1	クレヨン様						
75	2031	2	ミルク臭	2	スーッとする						
76	2052					2	ココナッツミルク様	$\gamma$ -Nonalactone	76	2059	ココナッツミルク様
78	2094					2	クレヨン様				
87	2274					2	ミルク臭				
92	2371					2	アルコール様				
103	—			2	スーッとする						

a) 各試料においてGC-Sniffing分析を行い、3回分析のうち2回以上再現性が得られた香気を記載した。香気強度は、 $3 > 2 > 1$ 。香気分析用試料は、炊飯米を減圧水蒸気蒸留することにより得た。

b) 試料のGC-Sniffing分析(カラム; DB-WAX60m)におけるKI値。

c) 試料成分のKI値と香気が標準物質と一致した物質。

糠ではHexanal, Heptanal, Pentanol, 1-Hexanol, 2-Ethyl-Hexanol,  $\gamma$ -Nonalactoneの6成分が同定された。

同定された成分のうち、2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol (BHT)は食品添加物の一つで酸化防止剤として使用される物質であるが、含有理由は不明である。

Hexanalは、脂質の酸化で生成するアルデヒドであり、米糠に多く含まれると予想されるが、無洗米、精白米のいずれにおいても同定された。Ron G.ButteryらはHexanalがカリフォルニア米香気において寄与度の高い成分であると報告している<sup>10)</sup>。今回用いたコシヒカリについても、重要な香気成分

であると考えられる。

### 3.3 GC-Sniffing分析による香気と同定

精白米、BG法無洗米、および米糠の試料についてGC-Sniffing分析の結果を図1に示し、表2にまとめた。

試料のGC-Sniffing分析で検出された香気が何の化合物であるか知るため、GC-MS分析で検出された化合物と比較した。化合物の濃度により香気を感じ方が変わることも考慮し、KI値と香気ともに一致していた化合物を表2に記した。

この結果から、精白米では、「青臭い」が



Hexanal, 「マジック様」が Ethylbenzene, 「ミルク臭」が 5-Methyl-2-hexanol, 「ほこり臭」が 2-Phenyl-2-propanol, 「酸敗臭」が 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol, 無洗米では, 「未熟な果実様」が Hexanal, 「マジック様」が Ethylbenzene, 「ブランデー様」が 5-Methyl-2-hexanol, 米糠では, 「青臭い」が Hexanal, 「植物様」が Heptanal, 「ローズ様」が Pentanol, 「ココナッツミルク様」が  $\gamma$ -Nonalactone であると推測した。米糠については, 精白米および無洗米の香気と共通して検出されたものは少なく, 精白米に残存する糠や, BG 法無洗米製造過程で肌糠を使用することによる影響は, 今回の試料では小さかった。GC-MS 分析で同定された成分のうち, GC-Sniffing 分析で検出されなかった成分は, 香気の寄与度が小さい成分であったと考えられる。

精白米と無洗米に共通した香気として, 「青臭い, 未熟な果実様」(KI 値 1112) および 「マジック様」(KI 値 1145) が検出され, それぞれ Hexanal, Ethylbenzene に由来することがわかった。成分の同定はされていないが, 精白米と無洗米で共通した KI 値で強く感じられた香気として 「アーモンド様」(KI 値 1341), 「フライドポテト様, 焦げ臭」(KI 値 1471) があげられる。

精白米と BG 法無洗米香気の相違点としては, 無洗米分析試料は精白米に比べ試料調製時の濃縮が不十分であったため GC-Sniffing 分析に用いた量がやや少なかったが, 「焦げ臭」(KI 値 1684) は, 無洗米のみに感じられ, 精白米とは異なっていた。その他, 相違点として, 精白米のみに強い強度で検出された 「アーモンド様」(KI 値 1781), 「花様」(KI 値 1883), 「ミルク臭」(KI 値 1919) の香気があげられ, 香気に違いがあることがわかった。

これらの相違点が, 試料調製の途中段階における減圧水蒸気蒸留捕集液の香気は精白米に比べて無洗米はやや不快(捕集液2)と感じられたことや, 実際に炊飯米を食す際に, どのような影響があるのか, 今後検討が必要である。さらに, 無洗米の米の品種や製法による違いについても明らかにすることにより, 無洗米の利用に役立つものと考えられる。

本研究を行うにあたり, 実験にご協力いただいた

榮 智奈氏, 仁藤彩子氏, 藤井瑤香氏に感謝いたします。

## 引用文献

- 1) 桂木優治: 機能性付加精米の開発, 食品工業, **47**, 50-56 (2004)
- 2) 貝沼やす子, 伊藤純子, 香西みどり, 畑江敬子: 無洗米の嗜好的および物理学的特性の貯蔵に伴う変化, 日本調理科学会, **36**, 8-16 (2003)
- 3) 深井洋一, 松澤恒友, 石谷孝佑: 無洗米の品質特性および貯蔵性の評価, 日本食品科学工学会誌, **44**, 367-375 (1997)
- 4) 久延義弘, 中野和子, 末松伸一: 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, 東洋食品工業短大・東洋食品研究所研究報告書, **25**, 65-72 (2004)
- 5) Bullard R. W. and Holguin G.: Volatile components of unprocessed rice (*Oryza sativa* L.), *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 1006-1009 (1988)
- 6) Yajima I., Yanai T., Nakamura M., Sakakibara H. and Hayashi K.: Volatile flavor components of cooked kaorimai, *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 2425-2429 (1979)
- 7) Tsugita T., Kurata T. and Kato H.: Volatile components after cooking rice milled to different degrees, *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 835-840 (1980)
- 8) Fujio Y., Wada K., Furuta H., Hayakawa I. and Kawamura Y.: Changes in the aroma of fresh and stored cooked rice during warm-keeping: 日本食品工業学会誌, **38**, 1137-1142 (1991)
- 9) Yajima I., Yanai T., Nakamura M., Sakakibara H. and Habu T.: Volatile flavor components of cooked rice, *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1229-1233 (1978)
- 10) Buttery R. G., Turnbaugh J. G. and Ling L. C.: Contribution of volatiles to rice aroma, *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 1006-1009 (1988)
- 11) Grimm C. C., Bergman C., Delgado J. T. and Bryant R.: Screening for 2-acetyl-1-pyrroline in the headspace of rice using SPME/GC-MS, *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 245-249 (2001)