

n-ヘキサン処理精白米の品質について

綾野雄幸・古橋樹雄・大塚慎二郎・片岡信行
(栄養化学研究室)

On the Quality of Defatted-Milled Rice with *n*-Hexane Treatment

Yūkō AYANO, Tatsuo FURUHASHI, Shinjiro OTSUKA and Nobuyuki KATAOKA
Laboratory of Nutritional Chemistry

Abstract

On the Quality of Defatted-Milled Rice with *n*-Hexane Treatment. Y. AYANO, T. FURUHASHI, S. OTSUKA and N. KATAOKA, Faculty of Horticulture, Chiba University, Matsudo, Japan, *Tech. Bull. Fac. Hort. Chiba Univ.*, No. 20: 61~65, 1972.

The quality and storage deterioration of defatted rice were investigated by gaschromatography and sensory test. The defatted rice was prepared by soaking rice in *n*-hexane for three minutes, to remove the bran attached to the surface of milled rice and to eliminate the lipid of surface layer of rice kernel. About 23% of the lipid in milled rice was eliminated with *n*-hexane treatment. Free fatty acids in lipid fraction increased with *n*-hexane treatment, but the content of them did not reduce during storage. On cooking milled rice treated with *n*-hexane, the formation of *n*-capronaldehyde, which caused the stale flavor in long stored rice, decreased in comparison with conventionally milled rice. The residual *n*-hexane in the *n*-hexane-treated milled rice was not detected after the storage at room temperature for one month. As a result of sensory test, it was not significant at the 5% level between *n*-hexane-treated milled rice and conventionally milled rice, stored at room temperature from July to September. However, it was found that *n*-hexane-milled rice was superior to conventionally milled rice in respect to flavor, taste and hardness, but the former was inferior to the latter in respect to appearance and cohasiveness.

米を長期間にわたって貯蔵すると、古米化して非常に食味が低下する。古米化による米の品質低下については YASUMATSU ら (1964, 1966-A) の一連の研究がある。それによると古米化の一原因に米中の脂質が非常に関係している。すなわち米中の中性脂肪が貯蔵中に酸化分解して遊離脂肪酸や揮発性カルボニル化合物を生じ、古米臭を発生させると同時に米飯の品質を低下させるという。

この観点から、米中の脂質を脱脂して貯蔵すると、品質低下をある程度防げるのではないかと考えられる。米国においては Solvent extraction rice milling といって、*n*-ヘキサンを用いて玄米のぬか層の脂質を抽出すると同時に、玄米を搗精する方法が提唱され、実施されている。わが国では森高ら (1971-A, 1971-B, 1972) が精白米を *n*-ヘキサンを用いて脂質を抽出して貯蔵すると、古米化が防止できると報告している。著者らも、玄

米ならびに精白米を *n*-ヘキサンの処理し、脂質の一部抽出を試みた。特に精白米については米粒の表面に付着しているぬかの洗じょうをかね、米粒の表層部の脂質を除去するという目的で短時間の浸漬を行なった。*n*-ヘキサン処理による品質改善効果の指標としては、処理米の貯蔵中における脂肪酸ならびに揮発性カルボニル化合物の変化を調べ、米飯の官能検査を行なった。以下、その結果を報告する。

実験方法

1. 実験材料

供試米は昭和 45 年産 (品種、こしひかり) の水稻うるち米を玄米として購入したものを用いた。精白米は実験室で 90~92% の精白度に搗精して用いた。

n-ヘキサンは特級試薬を用いた。

2. 実験方法

(1) *n*-ヘキサン処理

n-ヘキサン処理は、玄米は大型ソックスレー脂肪抽出器を用いて行ない、精白米はその容量の約3倍量の *n*-ヘキサンに室温で所定時間浸漬する方法で行なった。

(2) 残留 *n*-ヘキサンの検出

残留 *n*-ヘキサンはガスクロマトグラフィーによって定量した。処理米からの *n*-ヘキサンの抽出にはイソオクタンを用いた。その方法は処理米を50メッシュに粉碎したのち、その10gをとり、これにイソオクタン15mlを加えて密封し、一昼夜抽出した。抽出液は硫酸ナトリウムを加えて脱水したのち、抽出試料とした。ガスクロマトグラフは日本電子製(JGC-810)の水素炎検出器を備えたものを用い、次の条件で行なった。

カラム充填剤: 10% SE-30(担体 chromosorb WAW, 60~80 mesh)

カラム: ステンレススチール, 3mm×4m

カラム温度: 80°C

キャリアーガスの流速: N₂ ガス 20 ml/min

(3) 遊離脂肪酸と中性脂肪の脂肪酸組成の測定

試料米からの遊離脂肪酸ならびに中性脂肪の抽出は、MATTICKら(1959)やLEEら(1961)の方法によった。すなわち試料米を50メッシュに粉碎したのち、その200gをとり、クロロホルム・メタノール(2:1)混液900mlを加え、室温で8時間抽出した。抽出液はその溶媒を減圧で留去し、次にアセトン500mlを加えてアセトン可溶部を集めた。アセトンを留去したのち、これに3倍量のエチルエーテル・石油エーテル(炭酸ソーダ1%を含む)(1:1)混液を加えて遊離脂肪酸をナトリウム塩として中性脂肪を含む層と分離した。脂肪酸塩は10%硫酸で酸性化したのち、エチルエーテル・石油エーテル(1:1)混液で抽出、溶剤を留去して遊離脂肪酸を得た。中性脂肪を含む層は減圧濃縮し、水酸化カリウム・エタノール溶液を加えて窒素ガス気流中で3時間けん化し、そのけん化物に10%硫酸を加えて酸性化し、遊離脂肪酸と同様に処理した。脂肪酸はジアゾメタンによってメチルエステル化し、次の条件でガスクロマトグラフにかけた。

カラム充填剤: Diethyleneglycol succinate (担体, C-22, 30~60 mesh)

カラム: ステンレススチール, 3mm×3m

カラム温度: 210°C

キャリアーガスの流速: N₂ ガス 52 ml/min

(4) 米飯の揮発性カルボニル化合物の捕集方法とそのガスクロマトグラフィー

綾野ら(1970)の方法によった。

(5) 米飯の官能検査

電気炊飯器を用い、加水量は米1kgに対し1.4lとした。蒸らしの時間は15分間とした。試食時の米飯の品温は約45°Cとし、パネル員には教室員16人を選んだ。

官能試験はシェフェー尺度による方法を用い、米飯の外観、におい、かたさ、粘り、うまみ、口ざわりおよび総合について調べた。シェフェー尺度の単位は次のとおりである。

非常に悪い(-3), 悪い(-2), 少し悪い(-1), 普通(0), 少し良い(1), 良い(2), 非常に良い(3)。

結果および考察

1. *n*-ヘキサンによる脱脂率

玄米を *n*-ヘキサンを用い、ソックスレー抽出器で5, 10, 15 および 20 時間にわたって脱脂した場合、その脱脂率は第1表のとおりである。

第1表 玄米の *n*-ヘキサンによる脱脂

抽出溶剤	抽出時間(hr)	抽出温度(°C)	玄米 100g からの抽出脂肪(g)	脱脂率* (%)
<i>n</i> -ヘキサン	5	70~80	0.246	8.6
	10		0.354	12.3
	15		0.458	15.8
	20		0.448	15.6
エチルエーテル	20	60	2.873**	100.0

* エチルエーテルでの抽出脂肪を100としての割合

** 玄米を粉末にして測定

第1表によると、*n*-ヘキサンによる玄米からの脱脂は、抽出時間が15時間と20時間ではあまり変わらず、その脱脂率は約15%で、全粒のままでは非常に脱脂しにくいことがうかがわれる。

次に精白米について、*n*-ヘキサン浸漬を3, 6 および 9 分間行なったのち、各処理米について残留脂肪量ならびに脱脂率を調べた結果は第2表のとおりである。なお残留脂肪は *n*-ヘキサン処理米を50メッシュに粉碎したのち、ソックスレー抽出器を用いエチルエーテルで20時間抽出して測定した。

第2表 *n*-ヘキサン処理精白米のエチルエーテルによる脱脂

<i>n</i> -ヘキサン浸漬時間(min)	<i>n</i> -ヘキサン処理精白米 100g 中の脂肪量(g)	<i>n</i> -ヘキサンによる脱脂率 (%)
3	0.406	22.8
6	0.403	23.3
9	0.400	23.9
0(対照)	0.526	0

第2表によると, 3~9 分間の *n*-ヘキサン浸漬での脱脂率は 23% 前後である. 森高ら (1971-A) は精白米の *n*-ヘキサン処理を室温で5時間行ない, 残留脂質を 0.14~0.21% にして実験しているが, 著者らの精白米に対する *n*-ヘキサン処理の目的は, 精白米の表面に付着しているぬかの洗じょうならびに表層部の脂質を除去し, 精白後における品質低下をいくらかでも軽減しようという意図のもとに行なったものである. また極度に脱脂することは食味に影響を与える懸念もあり, 以後の実験は精白米を *n*-ヘキサンで3分間処理したものについて貯蔵ならびに食味試験を行なった.

2. *n*-ヘキサン処理精白米の残留ヘキサン量

n-ヘキサン処理を行なった場合, 残留ヘキサンの毒性が問題となる. そこで *n*-ヘキサンに3分間浸漬した処理米について残留ヘキサン量を測定した.

精白米を *n*-ヘキサン浸漬後, ただちに熱風 (60~70℃) 乾燥を15分間行なったもの, 同じく60分間行なったもの, 室温で10分間風乾したものをそれぞれ調製し, これらは紙袋で包装し, 室温に貯蔵した. 貯蔵中における残留ヘキサン量を測定した結果は, 第3表のとおりである.

第3表 *n*-ヘキサン残留量 (処理米 100 g につき)

処 理 法	調製直後 (7月23日)	10日経過 (8月2日)
熱風乾燥 15分	2.8 μ l	trace μ l
“ 60分	1.9	“
室温風乾 10分	3.7	“

第3表によると, 熱風乾燥は *n*-ヘキサンの除去には効果的であるが, 60分間の乾燥でも完全に除去することは困難である. しかし10日経つと trace の状態になり, 30日後の測定ではガスクロマトグラム上のピークは全然認められなかった.

3. *n*-ヘキサン処理精白米の脂肪酸組成

n-ヘキサンに3分間浸漬処理した精白米を 37℃ の恒温器に入れて貯蔵し, 1カ月と2カ月目にその遊離脂肪酸ならびに中性脂肪の脂肪酸組成を分析した結果は, 第4表, 第5表のとおりである.

第4表によると, 無処理のものは貯蔵によって遊離脂肪酸の増加が認められるが, *n*-ヘキサン処理したものは経時的な変化は認められない. また *n*-ヘキサン処理したものは無処理のものにくらべ, 各脂肪酸とも多くなっている. 貯蔵中における遊離脂肪酸の増加は米飯を硬くし, 粘りをなくする一原因であるといわれる (YASUMATSU

第4表 *n*-ヘキサン処理精白米の貯蔵 (37℃) と遊離脂肪酸組成

	無 処 理		<i>n</i> -ヘキサン処理	
	1 月	2 月	1 月	2 月
ミリスチン酸	0.4	0.5	1.0	1.6
パルミチン酸	5.9	16.0	19.6	20.6
ステアリン酸	—	—	—	—
オレイン酸	9.2	29.9	22.0	22.2
リノール酸	18.3	26.9	60.0	59.8
リノレン酸	—	—	—	—

(注) 表中の数値は米 200 g からの抽出脂肪を一定量ガスクロマトグラフに注入したときのガスクロマトグラム上のピーク面積 (cm²) を示す.

第5表 *n*-ヘキサン処理精白米の貯蔵 (37℃) と中性脂肪中の脂肪酸組成

	無 処 理		<i>n</i> -ヘキサン処理	
	1 月	2 月	1 月	2 月
ミリスチン酸	0.8	0.6	trace	0.2
パルミチン酸	8.0	15.3	2.1	1.2
ステアリン酸	—	—	—	—
オレイン酸	14.3	28.6	1.7	0.3
リノール酸	13.0	25.3	3.9	1.1
リノレン酸	—	—	—	—

(注) 表中の数値は第4表と同じ条件下のものである.

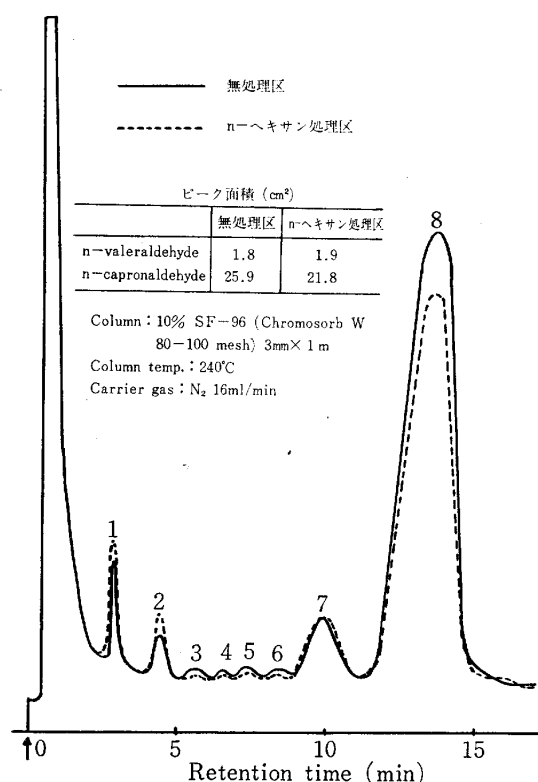
1964). これらのことから, *n*-ヘキサン処理は遊離脂肪酸を多くするので米飯の粘りを少なくし, 硬さを増すものと推察される. しかし貯蔵中における変化はほとんど起こらないものと考えられる.

中性脂肪の脂肪酸も第5表に示すように, *n*-ヘキサン処理したものは無処理のものに比し, 著しく少なくなっている. これは脱脂により米粒の表層部の脂肪が減少しているためと考えられる.

4. *n*-ヘキサン処理米飯のカルボニル化合物

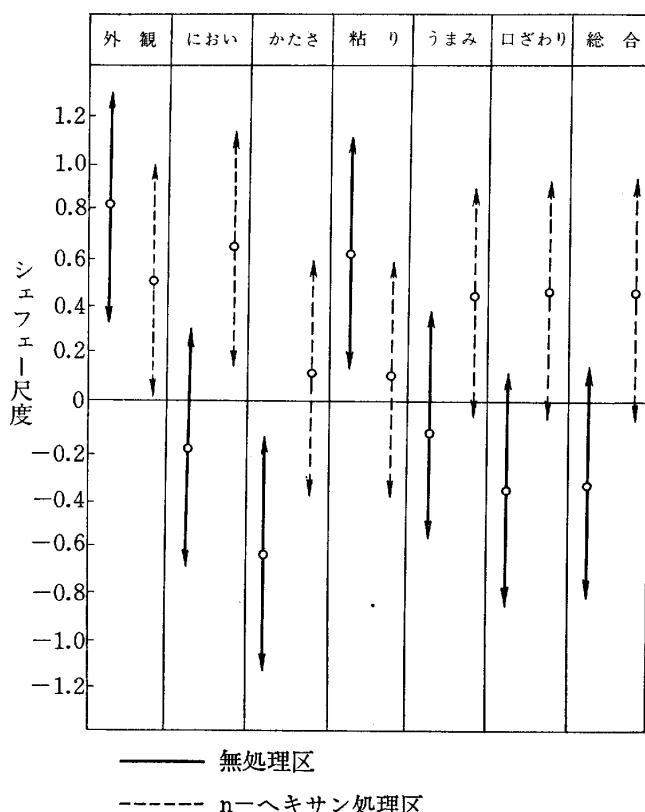
n-ヘキサンに3分間浸漬処理した精白米を 37℃ に1カ月貯蔵したのち, 炊飯して揮発性カルボニル化合物を 2,4-dinitrophenylhydrazine として捕集し, ガスクロマトグラフィーを行なった. その結果をガスクロマトグラムで示すと第1図のとおりである. *n*-valeraldehyde, *n*-capronaldehyde と推定される物質については, そのピーク面積の実測値を示した.

第1図のガスクロマトグラムから8個のピークが認められるが, 溶出順序にしたがってピーク番号をつけ, 標品の retention time から推定すると, ピーク1は for-



第1図 米飯の揮発性カルボニル化合物誘導体(2,4-dinitrophenylhydrazone)のガスクロマトグラム

maldehyde, ピーク2はacetaldehyde, ピーク3はpropionaldehyde または acetone, ピーク4は不明, ピーク5はmethylethylketone または *n*-butylaldehyde, ピーク6はiso-valeraldehyde, ピーク7は *n*-valeraldehyde, ピーク8は *n*-capronaldehyde と考えられる。このなかで *n*-valeraldehyde と *n*-capronaldehyde は古米臭の重要な成分であることが YASUMATSU ら (1966-A) によって指摘されている。 *n*-ヘキサン処理したものは無処理のものにくらべ、そのピーク面積において *n*-valeraldehyde はほとんど差がないが、 *n*-capronaldehyde は小さくなっている。 YASUMATSU ら (1966-B) によると、ヘキサナール (*n*-capronaldehyde) の前駆物質は米中のリノール酸が主体で、このものが貯蔵中に自動酸化を受け、それが分解して生じたものであると報告している。本実験で *n*-ヘキサン処理して貯蔵したものは遊離脂肪酸が全体に増加し、なかでもリノール酸が多くなっていることは先に述べた。このことから *n*-ヘキサン処理したものは、貯蔵中に *n*-capronaldehyde の生成が多くなることが考えられるが、事実は無処理のものより少なく、また官能試験の結果でも、においは無処理のものよりすぐれている。これは脱脂による含有脂質の減少が揮発性カルボニル化合物の生成を少なくしたと同時に、米粒の表層部が脱脂されているため、自動酸化が起こりにくいものと考えられる。 *n*-ヘキサン処理したもの



第2図 *n*-ヘキサン処理米飯の官能試験結果
95% 信頼限界の巾: $1.96/\sqrt{16}=0.49$

は2カ月貯蔵しても遊離脂肪酸にほとんど変化が起っていないことからもうかがわれる。

5. *n*-ヘキサン処理米飯の官能試験

n-ヘキサンに3分間浸漬処理した精白米を7月15日から9月16日まで2カ月間、室温に貯蔵したものを、無処理で同様に貯蔵したものを対照にして、米飯の官能検査を行なった。

生データーをシェフェー尺度にしたがって整理し、統計処理した結果は第2図のとおりである。第2図のグラフの上下の幅は5%危険率での幅であり、この幅以上に離れれば5%危険率で、両者の間に差があることを示す。

第2図から、5%危険率では *n*-ヘキサン処理区と無処理区(対照)との間には有意差は認められない。しかし味と関連のあるにおい、うまみの項目に関しては *n*-ヘキサン処理区は無処理区に比し、シェフェー尺度でのおいの場合0.86、うまみの場合0.56の差を示している。また、かたさ、口ざわりもすぐれている。外観と粘りについては無処理区のほうが *n*-ヘキサン処理区に比し、シェフェー尺度の差がそれぞれ0.31、0.50を示して、すぐれている。 *n*-ヘキサン処理により粘りが悪くなるのは、遊離脂肪酸の増加とも関係があるのではないかと考えられる。総合的には *n*-ヘキサン処理のほうがすぐれた結果を得ている。

以上のことから、米の脂質を一部除去して貯蔵すると、品質の劣化をある程度抑えられることが認められた。

摘 要

精白米の表面に付着するぬかの洗じょうと表層部の脂質を除去する目的で、*n*-ヘキサンによる3分間の浸漬処理を行ない、処理米の品質および貯蔵性について調べた。

1. *n*-ヘキサン処理した精白米は約 23% の脂質が除去された。遊離脂肪酸は増加したが、貯蔵中における変化は認められなかった。

2. *n*-ヘキサン処理して貯蔵した精白米を炊飯したとき、古米臭の原因とされている *n*-capronaldehyde の生成が減少した。

3. *n*-ヘキサン処理をして室温で1カ月貯蔵すると、残留 *n*-ヘキサンは認められなかった。

4. *n*-ヘキサン処理した精白米を室温で7月から9月まで貯蔵してから米飯の官能検査を行なった。その結果は 5% 危険率では、*n*-ヘキサン処理区と無処理区との間では有意差がなかった。けれども、におい、うま味、かたさ、口ざわりでは *n*-ヘキサン処理区が、外観、粘りでは無処理区がすぐれていた。

5. 精白米を *n*-ヘキサンの3分間浸漬処理することにより、貯蔵中の品質の劣化をある程度防ぐことができ、食味を向上させた。

終りに、この実験にあたり種々御便宜を御与え下さった日本化薬株式会社に謝意を表する。

文 献

- 1) 綾野雄幸・古橋樹雄(1970): 千大園・学報, No. 18: 53
- 2) LEE, F. A. and L. R. MATTICK (1961): Food Res., 26: 273
- 3) MATTICK, L. R. and F. A. LEE (1959): Food Res., 24: 451
- 4) 森高真太郎・沢田幸七・安松克治 (1971-A): 栄養と食糧, 24: 457
- 5) ————・—————・————— (1971-B): 栄養と食糧, 24: 474
- 6) ————・—————・————— (1972): 栄養と食糧, 25: 16
- 7) YASUMATSU, K., S. MORITAKA and T. KAKINUMA (1964): Agr. Biol. Chem., 28: 265
- 8) YASUMATSU, K., S. MORITAKA and S. WADA (1966-A): Agr. Biol. Chem., 30: 478
- 9) ————・—————・————— (1966-B): Agr. Biol. Chem., 30: 483