

## 原著論文

# SPME-GC を用いた白インゲン豆中の食中毒原因物質の検証

眞木俊夫、眞栄城 千恵

## Verification of Causative Substance Isolated from Navy Beans using Solid Phase Microextraction-GC

Toshio MAKI, and Chie MAESHIRO

The unpleasant flavour substances isolated from navy beans suspected to cause nausea and vomiting were determined using a solid phase microextraction (SPME) of the fiber assembly divinylbenzene/polydimethyl siloxane coupled with GC and GC/MS. The navy beans were set to a heating temperature of 40, 50, 60 and 80°C and were incubated for 5, 10, 15, 20 and 30 minutes, respectively. The levels of n-hexanal were increasing slightly when the heating time was from 5 to 25 minutes at from 60°C to 80°C. However, n-hexanal was decreasing rapidly from 25 to 30 minutes at 80°C. This is because the formation of n-hexanal from linolic acid was inhibited by heating. The inhibition ratio of n-hexanal / n-hexanol in ascorbic acid and in stew including navy beans were the same at 25 minutes. Though the presence of ascorbinase in the stew participated to the inhibition of n-hexanal strongly, ascorbic acid alone was decreasing to 42 % by heating for 30 minutes at 80°C. Thus, it seems that the elementary school children who ate the stew including navy beans developed nausea and vomiting were due to the n-hexanal which remained in the stew.

**Keywords:** SPME, GC, GC/MS, navy beans, n-hexanal, n-hexanol

### 緒言

昭和60年10月福島市の小学校で、給食を食べた児童、教職員計413人のうち324人(78%)が、喫食直後や最中から気分が悪くなり嘔吐したと福島県保健環境部に報告<sup>1)</sup>があった。食中毒事件時の給食メニューは、白インゲン豆のクリーム煮、油で揚げたソーセージ、レタス、キュウリ、パン、牛乳であったが、生徒たちは「シチュー(クリーム煮)を食べたら、いつもと味が違い、胸が悪くなった」「変なおいしがした」などと話していた。このことから、豆の青味臭成分であるn-ヘキサノール(以下n-Hxa)などが原因物質と推定した。

一方、平成18年5月、白インゲン豆を3分間煎じて粉末にしたものを食べるダイエット法がTV放映され、

これを喫食した視聴者らから健康被害の訴えが相次いだ。白インゲン豆中に存在するフィトヘマグルチニンの作用によるものと報告がある<sup>2-4)</sup>。

江花ら<sup>1)</sup>が推定したn-Hxaは、鎖状脂肪族アルデヒドの一種で、脂肪酸の酸化により生じる。豆の他にリンゴをはじめ果物全般に微量含まれていて<sup>5)</sup>、建材の防腐剤としても使用される。特に豆の種子中のリポキシゲナーゼが豆油中のリノール酸を酸化することに起因する不快臭である<sup>6-8)</sup>。この原因はリポキシナーゼによって生成されるヒドロペルオキシドが分解して生じる中鎖アルデヒド・アルコール類であると考えられ、その成分がn-Hxaである<sup>9),10)</sup>。一方、n-ヘキサノール(以下n-Hxo)は揮発性脂肪族アルコールの一種で、工業的にはn-Hxa

から水素化することでn-Hx0が得られる。さらに、タンパク質やビタミンとも反応し、品質低下や栄養価の低下まで引き起こすことが報告されている。これらの成分は揮発性が強く、低濃度の段階から青味臭が認められる。揮発性成分の抽出法には、溶媒抽出から減圧濃縮を行う方法やヘッドスペース法が用いられている。しかしながら、減圧濃縮では回収率が低く再現性を得るには不十分である。またヘッドスペース法でも容器と揮発性成分の物性をかなり考慮する必要がある。一方、J. Pawliszynが考案<sup>11)</sup>した固相マイクロ抽出器 (SPME) は、1993年に製品化した抽出器で、有機溶媒などの抽出操作を行わずに微量の揮発性物質を直接水溶液から吸着・抽出できる。そのことから幅広い分野で注目されている。Mathieuら<sup>12)</sup>、Akiyamaら<sup>13)</sup>は焙煎コーヒー豆中の揮発性化合物、Giuffridaら<sup>14)</sup>は腐敗に近い牛肉ブイヨン、Panseriら<sup>15)</sup>はバターそれぞれからn-HxaをいずれもSPME抽出器を用いた方法で確認を行っている。

そこで福島市の食中毒事件の原因物質に青味臭成分が関与したとのことから、このSPME抽出器を用いて白インゲン豆水溶液の加熱によるn-Hxaやn-Hx0の挙動から再度、食中毒原因物質の検証を行うことを目的とした。

### 実験方法

#### 1. 試料および方法

##### 1) 試料

白インゲン豆：白花豆 北海道産、購入日；2010年8月15日から2010年12月25日の間に市販されていたものを購入した。試料は購入後、直ちに抽出・分析を行った。その他、スープの具材である、ニンジン、玉ねぎ、ベーコンは、市販品を使用した。

##### 2) 試薬

n-ヘキサナール (和光純薬)、n-ヘキサノール (和光純薬)、それぞれの化学構造式をFigure 1に示した。n-ヘキサナールおよびn-ヘキサノール混合標準溶液：両化合物の標準原液1000ppmから適時メタノールで希釈して作製した。その他の試薬は特級品を用いた。



Figure 1. The chemical structures of n-hexanal (left) and n-hexanol (right)

#### 3) 試料の調製

白インゲン豆を一晩(6~12時間)水に浸漬した後、フードプロセッサーで粉碎する。試料は次の3試料を調製し、アルミ箔で覆ったSPME抽出器用バイアル瓶に入れた。①白インゲン豆；豆粉末1.0gに蒸留水10mL、②白インゲン豆+スープの具材：白インゲン豆粉末1.0gに蒸留水10mL、ニンジン4.0g、玉ねぎ4.0g、ベーコン1.0gを混合しみじん切りにした、③白インゲン豆+L(+)-アスコルビン酸；白インゲン豆粉末1.0gに蒸留水10mL、アスコルビン酸4mgを添加した。以上①~③の水溶液試料を40℃、50℃、60℃、80℃の4段階に設定し、各5、10、15、20、25、30分の加熱時間で加熱し、得られた水溶液をGCおよびGC/MS用の試験溶液とした。

#### 4) 装置

##### 1) GC分析条件

SHIMADZU キャピラリー型 GC-14B

カラム：DB-5 (30m×0.250mm、膜厚0.50μm)

キャリアガス：He, 15mL/min

検出器：水素炎イオン化検出器

カラム温度：40℃ - 3分保持、10℃/min昇温、最終温度220℃ - 3分保持、注入口温度：220℃、検出器温度：220℃

##### 2) GC/MS分析条件

SHIMADZU GC-17A/QP5050A

カラム：DB-5 (30m×0.250mm、膜厚0.50μm)

キャリアガス：He

検出器電圧：70eV

カラム温度：40℃ - 3分保持、10℃/min昇温、最終温度220℃ - 3分保持、注入口温度：220℃、インターフェース温度：220℃、測定方法：スキャン m/z40~m/z200

##### 3) 固相マイクロ抽出 (SPME) 分析条件

SPME ファイバーアッセンブリー：50/30μm ジビニルベンゼン/ポリジメチルシロキサン

キャピラリーガスクロマトグラフ 14A型 (SHIMADZU)、カラム：DB-5 (30m x 0.25mm)、カラム温度；40℃ (3) -10℃/min. -180℃ (3)、注入口温度：220℃、検出器：220℃、キャリアガス：He

各温度設定で得られた白インゲン豆水溶液から加熱により遊離する揮発性成分をSPME抽出器のファイバーシリンジを15分吸着・抽出し、続いてファイバーシリンジをGCに5分間注入し分析を行い、GC/MSで確認を行った。ファイバー先端の充填剤は、その都度150℃で5分間空焼きを行った後に使用した。

## 実験結果

### 1. 白インゲン豆中の青味臭成分の確認

白インゲン豆粉末 1.0 g と蒸留水 10 mL に 10 ppm の混合標準溶液 (a) および上記同様の試料水溶液 (b) から抽出したときのガスクロマトグラムを Figure 2 に示した。

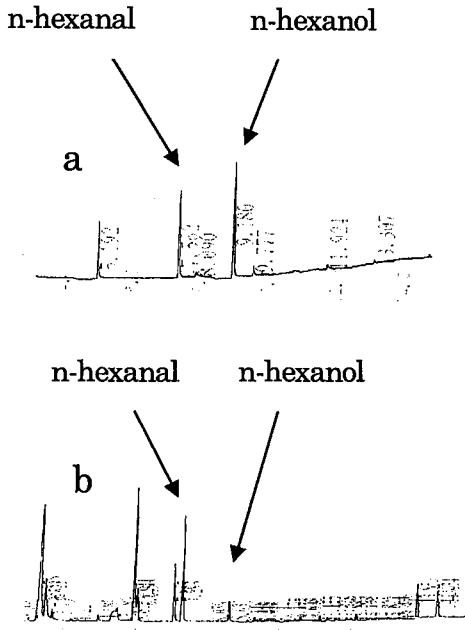


Figure 2. GC chromatograms of 10ppm authentic mixed standard (a) and extracted solution (b)  
Operating conditions: DB-5 column (30m)  
Column tem. 40(3)—10/min.—220(3)

両成分のガスクロマトグラムから n-Hxa は約 7 分、n-Hxo は約 9 分にピークが得られた。両成分が溶出する保持時間の前後には妨害ピークを認めることはなく、良好な分離が得られた。また、昇温プログラム条件からも 1 試料の分析に要する時間は 15 分以内であることが分かり、迅速な分析条件が得られた。両成分ともクロマトグラム上で 1ppm 以上の濃度が存在すれば分析は可能であった。

Figure 3 に GC/MS 分析で得られた試料中の n-Hxa および n-Hxo のスペクトルを示した。上段は n-Hxa の GC/MS スペクトルを示している。m/z 100 は n-Hxa の分子イオンピーク  $C_6H_{12}O^+$  に相当した。また m/z 84 は  $C_6H_{12}^+$ 、m/z 56 は  $C_4H_8^+$ 、m/z 44 は  $C_3H_8^+$  のそれぞれはフラグメントイオンピークに帰属し、n-Hxa であることが確認できた。下段は n-Hxo のスペクトルを示した。m/z 102 は n-Hxo の分子イオンピーク  $C_6H_{14}O^+$  に相当し、m/z 84 は  $C_6H_{12}^+$ 、m/z 56 は  $C_4H_8^+$ 、m/z 43 は  $C_3H_7^+$  のフラグメントイオンピークに帰属でき、n-Hxo であることが確認できた<sup>16)</sup>。

### 2. 加熱温度別による青味臭成分の推移

GC で得られた n-Hxa および n-Hxo のピーク面積値を縦軸、加熱時間を横軸に表し、それぞれ加熱温度別に両成分の推移を Figure 4 に示した。両成分を検出しない白インゲン豆水溶液を用いて、0 分から 5 分間隔で 30 分まで 40℃、50℃、60℃ および 80℃ で加熱を行った。それぞれの加熱温度によるパターンは、40℃ と 50℃ および 60℃ と 80℃ が酷似していた。特に 40℃、15 分のときの

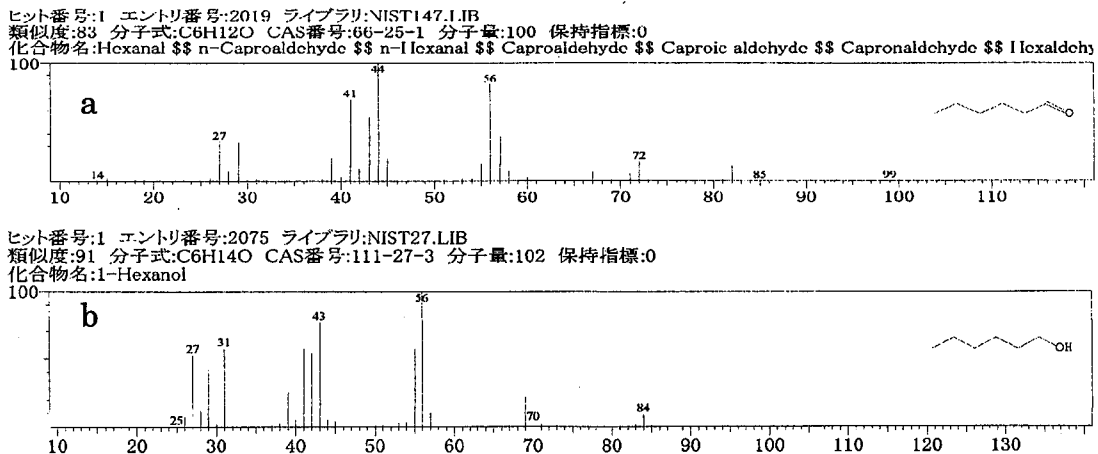


Figure 3. GC/MS spectrum of the extracted n-hexanal (a) and the extracted n-hexanol (b)

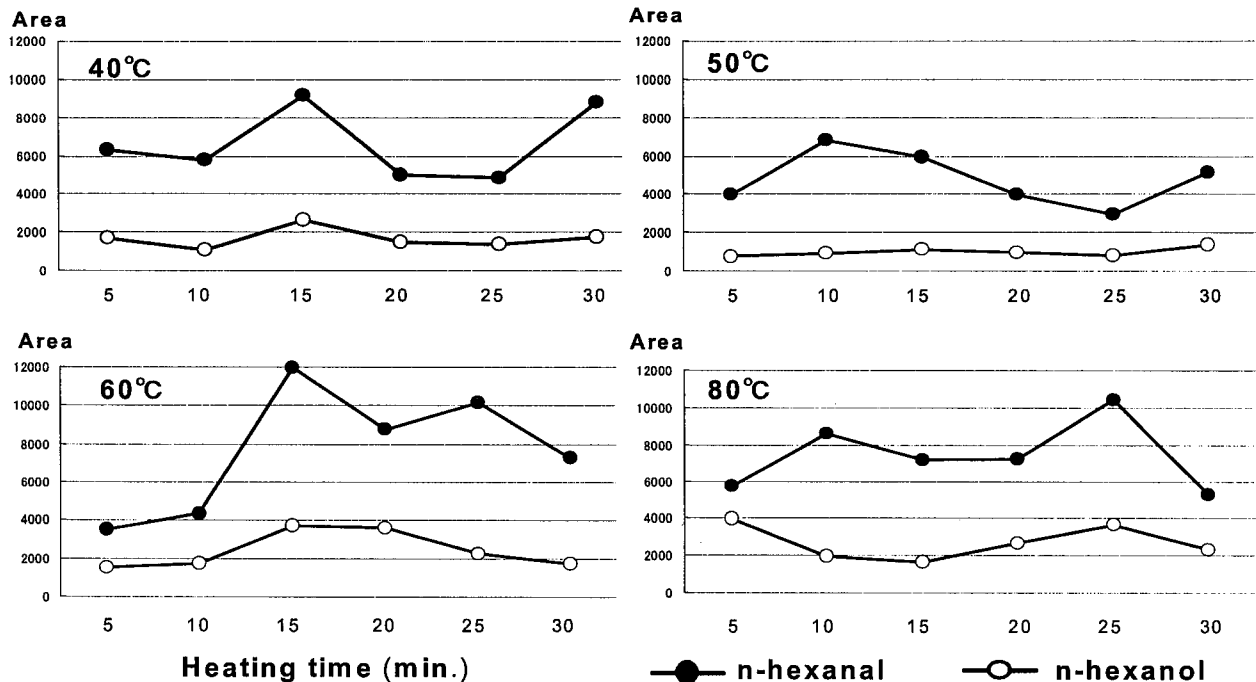


Figure 4. Relation between heating temperature and heating time of n-hexanal and n-hexanol in navy beans

生成量は、10分のピーク面積比の約1.6倍増加していた。また、40°C、25分から30分にかけて、25分のときの約2倍に増加していることが分かった。この傾向は50°Cのときでも幾分見られたが、40°Cの変量よりも小さかった。一方、60°Cでは10分から15分の間で最も多い生成量であり、約3倍増加していた。しかし、80°C、15分まででは、その様な挙動は特に観察されなかった。60°Cおよび80°Cにおける25分から30分にかけてn-Hxaの減少が見られ、80°Cでは2分の1に減少していた。しかし、n-Hxoは全ての加熱温度でn-Hxaほどの大幅な変動を示さなかった。

### 3. 80°Cの加熱時間による青味臭成分の推移

Figure 5に白インゲン豆試料(以下 白豆試料)、シチュー具材試料(以下 シチュー試料)、アスコルビン酸添加試料(以下 アス酸試料)の3試料を0分から5分間隔で30分まで80°Cで加熱をしたときのn-Hxaおよびn-Hxo加熱開始5分までのn-Hxaの生成は、シチュー試料、白豆試料、アス酸試料の順で少なくなっていることが分かった。シチュー試料は、加熱開始5分から10分までで約3分の1に減少し、15分以降ほぼ一定で推移した。の推移を示した。縦軸および横軸はFigure 4と同様で白豆試料は5分の加熱時間では、シチュー試料の約2分の1の生成であったが、10分以降は3試料のうちで最も

高く推移した。特に25分時のn-Hxa生成量は急激に増加し30分時には著しく減少をした。アス酸試料は、加熱開始から15分までの生成量は少なかった。その後は増減の繰り返しであった。30分時には、白豆試料、アス酸試料、シチュー試料の順に少なくなっていた。一方、n-Hxoの生成は、3試料ともn-Hxaほどに大きな変動は観察されず、白豆試料の生成量が最も多く、シチュー試料とアス酸試料がほぼ同量で推移した。

## 考 察

### 1. 分析条件の検討

白インゲン豆水溶液から加熱により遊離する青味臭成分、n-Hxaやn-Hxoを対象としたGC分析条件を検討した。両成分の物性からも弱酸性カラムであるDB-5が適していると考えられた。また多数の揮発性成分が予想されるので昇温プログラム条件を検討し、可能な限り迅速性のある分析条件を作製した。その結果、n-Hxaは7分台、n-Hxoが9分台に溶出ピークが認められた。両成分が溶出する前後に妨害ピークが認められず分離は十分であった。また、1試料15分以内と迅速性のある良好な分析が可能であった。さらに、GC/MSによる両成分は、脂肪族アルコールや脂肪族アルデヒド類であるため分子イオンピークの検出が認められにくい物性であった。

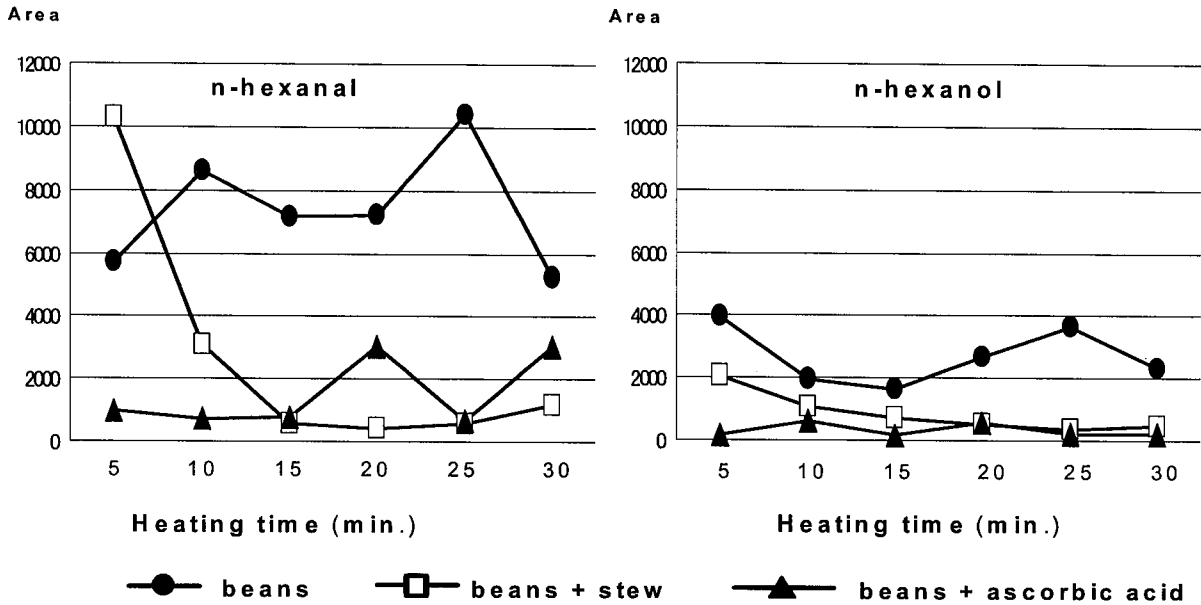


Figure 5. Behavior of n-hexanal and n-hexanol and the relation between the heating temperature of 80°C and heating time in three samples

しかし、フラグメントイオンピークは十分であった。

福島市の食中毒は、当初からシチューが疑われたことから、今回の試料は水溶液から直接抽出することが必要と考えた。江花ら<sup>11)</sup>は両成分をエーテル抽出の操作を行っていることから、エーテルやn-ヘキサンなど適当な有機溶媒に溶解し、減圧濃縮により有機溶媒の留去を試みた。しかし、減圧度や水浴温度を緩やかに行ったにもかかわらず、両成分は溶媒と共に留去され検出することはなかった。ヘッドスペース抽出法もヘッドスペース内の温度の確保、スペース内と目的物質の揮発力のバランスが確保できず、十分な量を検出するに至らなかった。

水溶液からの揮発性成分を効率良く抽出が可能であると報告されているSPME抽出器に着目した。このSPME抽出器先端に装着しているファイバーシリンジの充填剤は、分析成分の種類によって使い分ける必要があった。今回の実験から水溶液に直接浸して吸着・抽出が可能かどうか検討することにした。種々検討した結果、ジビニルベンゼン/ポリジメチルシロキサン充填剤を水溶液に浸すことが可能であることが分かった。そこでMathieuらが報告<sup>11~15)</sup>しているSPME/GC・MSによる食品中からの揮発性成分の抽出方法を参考に、水溶液に浸す時間およびGCへの脱着時間の検討を行った。SPME抽出器の充填剤付きのファイバーシリンジをジュアル瓶中のn-Hxaおよびn-Hxo含有の水溶液にそれぞれ5、10、15、20分間浸し、吸着・抽出時間を調べた。その結果、15分間が

最も感度が良好であった。次にこのシリンジをGCに注入し脱着させる時間を調べたところ5分間で十分であることが分かった。

## 2. 原因物質の検索

Figure 4に示したように40°Cのときのn-Hxaは、15分と30分で増加が見られた。菅原<sup>17)</sup>は、枝豆(未熟大豆)を長期間冷凍保存しても不快臭成分であるn-Hxaを容易に生成すると述べている。40°Cの加熱温度では、白豆試料中のリノール酸分解酵素の活性化が関与し始めたと思われた。n-Hxoは著しい増加もなくほぼ一定であった。白豆中の多種の酵素と脂肪酸との関係がないことを伺わせた。50°Cの加熱のときはn-Hxa、n-Hxoとも大幅な増加は観察されることはなく、30分まではほぼ一定の推移をした。60°C、80°Cにおけるn-Hxaはやや増加傾向を示した。加熱温度が高くなるにつれて酵素が活性化したと思われた。特に40°Cおよび60°Cともに加熱時間が10分より15分のときの方が約3倍に増加した。この増加は50、80°Cでは得られない最も高い生成であった。このことは白インゲン豆中のリポオキシナーゼの活性によりリノール酸からn-Hxaが生成したと推定した。De Lumenら<sup>7)</sup>はリノール酸からn-Hxaの生成過程にこの酵素の関与が高いことを確認したと述べていることと類似していた。その後も60°Cと80°Cでは増加傾向を示した。しかしながら、25分から30分にかけてn-Hxaの急激な減少が観察された。この減少は80°Cの方が60°Cよ

り顕著で加熱温度での酵素の失活によるものと判断した。加熱温度の高い 80℃の方が酵素の影響が強く表れたものと思われる。一方、n-Hxo は、n-Hxa ほど大きな増減を示さず、ほぼ一定で推移していることが分かった。加熱による脂肪酸からの生成に酵素が関与していないと推定した。

今回、80℃、30 分加温による急激な減少が見られたので、あらためて水溶液中の n-Hxa および n-Hxo の挙動を調べた。その結果、n-Hxa が検出されたにも関わらず、n-Hxo はほとんど検出されることはなかった。そのときのジュアル瓶のヘッドスペース内では n-Hxa は全く検出されないにも関わらず、n-Hxo は認められた。このことは n-Hxo の溶解度あるいは揮発性が n-Hxa より強いことを表している。従って、n-Hxa や n-Hxo が食中毒の原因物質であると仮定するのなら、n-Hxa はシチューに残留し、n-Hxo は揮発し、もはやシチューに残留していないと思われた。しかしながら、食中毒事例の場合は、白インゲン豆入りのシチューが提供されているので、あらためて野菜類を加えた試料からの両成分の増減について調査する必要があると判断した。

シチューの調製は、江花らの報告に従って野菜類を調達した。試料は実験方法 3) 試料の調製に示した。シチューに用いられる野菜類には、特にアスコルビン酸 (以下 Asc) が多く含有されていることから、具材から得られる Asc 量を食品成分表<sup>18)</sup>から求め、その同量の Asc を添加した試料にした。また、江花ら<sup>1)</sup>の官能試験では、生の白インゲン豆は固く、60℃、30 分間加熱しただけでは喫食できない。80℃、30 分で、やや固いものの喫食は可能であると述べている。このことは 80℃以下、30 分以内の加熱調理では、喫食も嗜好性においても不十分であることが分かった。

そこで、先の調査で最も顕著な結果が得られた 80℃の加熱温度、実際の給食で調理されたときの加熱温度を鑑み 80℃に限定した。加熱開始 5 分後における 3 試料中で n-hxa が最も多かったのは、シチュー試料で、白豆試料、アス酸試料の順に少なくなった。シチュー試料の n-Hxa が一時的に多くなったのは、具材に用いたニンジンにアスコルビナーゼが多く含まれ、この酵素が活性化すると、Asc が速やかに破壊され<sup>19)</sup>、そのため n-Hxa の生成が増加したと推定した。10 分まで急激な減少が続き、それ以後加熱時間と共に徐々に減少し 30 分までほぼ一定で推移した。次に白豆試料は、5 分時にはシチュー試料より生成が少なかったが、加熱時間と共に増加傾向に転じた。

この生成は他の試料と比較しても多かった。この増加は 25 分まで続いた。リポオキシナーゼの活性が関与していると推定された。25 分から 30 分時には急速な減少が見られた。リポオキシナーゼは 80℃、30 分の加熱により失活し、リノール酸から n-Hxa の生成経路が阻害されたからと推定した。東ら<sup>9)</sup>が豆中のリポオキシナーゼを失活させると n-Hxa などの生成のない豆乳が開発できたと述べている減少パターンと似ていた。一方、アス酸試料は、加熱開始から 30 分までの n-Hxa の生成量は、20 分から 30 分の間で変動が見られたものの全体として大幅な変動は観察されなかった。このことはアス酸試料中の Asc 量はほぼ添加量がそのまま残存し、Asc が n-Hxa の生成を阻害していたためと考えた。30 分時の n-Hxa の生成は、白豆試料、アス酸試料、シチュー試料の順に少なくなった。生成が最も少なくなったシチュー試料は、試料中のアスコルビナーゼが加熱により失活したために Asc が残存し、n-Hxa の生成が阻害されたと考えた。

一方、n-Hxo は 3 試料とも大幅な変動は観察されなかった。n-Hxo の生成は、白豆試料、シチュー試料とアス酸試料がほぼ同等で推移した。しかも 25 分から 30 分時に顕著な挙動を示すことはなかった。

25 分から 30 分にかけて白豆試料中の n-Hxa の著しい減少に対してシチュー試料、アス酸試料の n-Hxa の生成にどのような影響をしているのか、25 分から 30 分までの範囲をピックアップし、その抑制率を Table 1 にまとめた。抑制率は白豆試料で得られた n-Hxa および n-Hxo の GC ピーク面積値から、各試料で得られた両成分の GC ピーク面積値を差し引いて白豆試料の GC ピーク面積値で除した数字を百分率で表した。

Table 1. Inhibition ratios (%) of n-hexanal and n-hexanol

heating time (min)	n-hexanal		n-hexanol	
	ascorbic acid	stew	ascorbic acid	stew
25	94	95	94	90
30	42	77	81	79

まず 25 分時におけるアス酸試料とシチュー試料の抑制率を比較すると、アス酸試料による n-Hxa、n-Hxo とも 94%と両成分の抑制率は同等で高率を示した。Asc による酸化防止などの効果が推定された。また、シチュー試料では n-Hxa は 95%、n-Hxo では 90%と 2 試料ともほぼ同じ抑制率が得られた。この加熱時間では両成分の生成はかなり抑えられていたことになる。Asc 自体や野菜類

に含まれる Asc の関与が考えられた。次に 30 分時を見ると、アス酸試料では n-Hxa は 42%、n-Hxo が 81%であった。シチュー試料では、n-Hxa は 77%、n-Hxo が 79%を示した。両成分ともシチュー試料よりアス酸試料の方が低い抑制率であることが分かった。その分、30 分の加熱では Asc 単独は、Asc の分解が多かったので n-Hxa の生成が増加したとも言える。いずれも 25 分よりも僅か 5 分だけ長い加熱であったにも係らず、n-Hxa の生成に対して 35%と大差を生じた。Asc の存在が強く関与していると思われた。林<sup>20</sup>は Asc 単独でも 100℃の加熱や pH などに対してアスコルビナーゼの存在があれば安定していると述べていることから、試料に添加した Asc にはアスコルビナーゼの存在はあり得ないことから、加熱による酸化など分解が起きて抑制効果が減少し始めていたと推定した。Asc は n-Hxa の抑制効果に深く関係していることが示唆された。さらに、シチュー試料の抑制率が 77%であったことは、決して高い抑制率であったとは言えない。今回の実験で水溶液中の n-Hxa は、n-Hxo より残留性が高いことを明らかにしているの、給食時のシチュー中の n-Hxa および n-Hxo の変動は、実験で得られた n-Hxa および n-Hxo の変動と同様な挙動をしていたと考える。白インゲン豆の柔らかさからすれば 30 分以上加熱が理想と思われるが、n-Hxa や n-Hxo の豆の酵素活性を阻害し、アスコルビン酸の分解を抑えることができる条件は極めて難しいと考えたが、Tran<sup>21</sup>は大豆の保存には酸素を吸収させることが、n-Hxa 量を低下させる方法であるとも述べている。また、Madhujithら<sup>22</sup>は、インゲン豆の外皮の色による抗酸化活性を比較しているが、白色豆は着色豆より弱かったという結果を報告した。いずれにしても調理時間の不足が元で n-Hxa などの生成を抑制できなかったことから吐き気、嘔吐など中毒症状を引き起こしたと推定した。

## 要 約

SPME 抽出器を用いて白インゲン豆水溶液中から n-ヘキサナール、n-ヘキサノールを吸着・抽出し、迅速性のある分析法を作製した。この分析法を用いて白インゲン豆試料、アスコルビン酸添加試料、シチュー具材試料について 40℃から 80℃の 4 段階で、0 分から 30 分までの加熱時間内での n-ヘキサナールおよび n-ヘキサノールの挙動を調査した。その挙動から鑑みてシチュー具材試料に残留した n-ヘキサナールが原因で二次的な中毒症状を呈したと推定した。

## 文 献

- 1) 江花恭子、斉藤公男、新村牧子、高橋美穂子 豆類の加熱によるデンプン粒と青味臭成分の変化について 白いんげん豆生煮えによる食中毒事件の解明の一環として 福島県衛生公害研究所年報 3, 76-84 (1986).
- 2) 林原亜樹、衛藤真理子、肥前昌一郎 白インゲン豆による食中毒に伴うレクチン活性の分析事例 福岡市保健環境研究所報 NO. 32, 101-104 (2007).
- 3) 済田清隆、野口有三、渡部健二郎、市川博道 インゲン豆中のレクチンによる健康被害について 横浜市衛生研究所年報 (46) 105-107 (2007).
- 4) 杉浦義昭、上田泰人、田中敏嗣、葉山康之、吉川一哉、青木伸實 加熱不足の白インゲン豆喫食による健康被害について 神戸市環境保健研究所報 34, 47-49 (2006).
- 5) 果物に含まれる香り成分表 7-1 [www.geocities.jp/choji\\_kashima/Foodschem/Foodschem7.pdf](http://www.geocities.jp/choji_kashima/Foodschem/Foodschem7.pdf)
- 6) BOATRIGT W. L., LU G Hexanal Synthesis in Isolated Soy Proteins. J. Am. Oil Chem Soc. 84 (3) 249-257 (2007).
- 7) De LUMEN B O., STONE E J., KAZENIAC S. J. FORSYTHE R. H. Formation of volatile flavor compounds in green beans from linoleic and linolenic acids. J. Food Sci. 43 (3) 698-702 (1978).
- 8) 鈴木秀之、富山大輔 大豆の青臭さの原因である n-ヘキサナールを分解できるアルデヒドデヒドロゲナーゼのスクリーニング 大豆タン白質研究 11, 67-70 (2008).
- 9) 東成章、今泉幸彦 全脱脂臭大豆粉製造の基礎技術 食品と科学 増刊号 1987, 108-109 (1987).
- 10) 大豆の科学 初版、第 1 刷：山内文男、大久保一良編、p65 株式会社朝倉書店 1992 年 6 月
- 11) SPME ガイド 第 2 版 b クロマト分析試料の抽出/濃縮/導入 固相マイクロ抽出法の原理と使用法 シグマアルドリッチジャパン株式会社
- 12) MATHIEU F., MALOSSE C., FRE'ROT B., Identification of the Volatile Compounds Released by Fresh Coffee Berries at Different Stages of Ripeness. J. Agric. Food Chem. 46 (3) 1106-1110 (1998).
- 13) AKIYAMA M., MURAKAMI K., OHTANI N., IWATSUKI K., SOTOYAMA K. Analysis of Volatile Compounds

- Released during the Grinding of Roasted Coffee Beans using Solid-Phase Microextraction. : J. Agric. Food Chem. 51, (7) 1961-1969 (2003).
- 14) GIUFFRIDA F., GOLAY Pierre-Alain, DESTAILLATS F., HUG B., DIONISI F. Accurate determination of hexanal in beef bouillons by headspace solid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 107 (11) 792-798 (2005).
  - 15) PANSERI S., SONCIN S., CHIESA L. M., BIONDI P. A., A headspace solid-phase microextraction gas chromatographic mass spectrometric method to quantify hexanal in butter during storage as marker of lipid oxidation. Food Chem 127(2), 886-889 (2011).
  - 16) 有機化合物スペクトルデータ集 第1刷、中西香爾、梶原正宏、堤憲太郎 訳 株式会社講談社 1982.5.
  - 17) 菅原悦子 枝豆(未熟大豆)の冷凍保存による香气成分の変化 日本家政学雑誌 45(6), 545-548 (1994).
  - 18) 日本食品成分表 五訂増補 食品成分研究調査会編 医歯薬出版株式会社 2008年2月
  - 19) 村上美代子、佐藤洋子、永江春江 園田学園女子大学論文集 (10), 9-15 (1975).
  - 20) 林宏子 食品中のビタミンCの安定性に関する基礎的検討 調理科学 26(1), 12-26 (1993).
  - 21) TRAN Q. K., TAKAMURA H., KITO M. Dried Soy Milk with Low Content of n-Hexanal. Biosci. Biotechnol Biochem. 56(3) 519-520 (1992).
  - 22) MADHURJITH T. SHAHIDI F. Antioxidant activity of common beans J. Food Lipids 11(3), 220-233 (2004).