油の臭気成分について

加 藤 秋 男

東京工業試験所（東京都渋谷区本町 1-1）

On the Flavor Compounds in Oils and Fats

Akio KATŌ

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo

(1-1-5, Honmachi, Shibuyaku, Tokyo)

1 はじめに

油脂の臭といえば、まずゴマ油、ナタネ油および牛酪脂などの特性臭がある。これらの油の臭は食物の風味の点で重要な役割を果たしている。一方、精製大豆油は精製直後では無臭で、実にすばらしい油であるが、空気と光の影響で自動酸化を起こし、豆臭やバター臭を発生する悪い性質を示す。世界の主要植物油である大豆油にこのようなもどり臭を発生することは、非常に注目すべきことである。このように、油脂の臭には、本来から油に含有されている特性的な臭と油の酸化、分解および酵素の作用などによって生成する揮発性成分による臭とがある。油の臭については、小幡¹⁾ および太田²⁾ のすぐれた総説がある。

ここでは、油脂の臭成分について、おもに最近の文献を中心にして、特性臭、油脂の酸化および分解により生成する臭成分および臭成分の分離と同定法について述べる。

2 特 性 臭

2.1 油の特性臭

油の臭の代表的臭はゴマ油の臭である。この臭は独特

の香気を料理した食物に与え、珍重されている。竹井ら³⁾ はゴマ油を常圧水蒸気蒸留し、その留出物から、グアヤコール、フェノール、フルフリルアルコール、2-アセチルピロール、2-ホルミルピロール、2-アセチル-3-メチルフランおよびアセチルピラジン単離同定した。このなかで、アセチルピラジンはゴマ油のこうばしい香りの主成分と考えられている。ゴマ油の臭気成分はいくつかの化合物からできているものと思われるので、今後さらに、特性臭を示す成分の単離が期待される。ゴマ油

の臭成分の分離法には、水蒸気蒸留以外の方法で、低温で行なうことが望ましい。長時間、高温で水蒸気に接していると加水分解または分解が起こる可能性があるので注意すべきである。

2.2 脂肪酸の臭

カプリン酸 (C_{10}) 以下の脂肪酸は常圧で留出するので揮発性脂肪酸とよばれ、臭成分として分離された区分から、しばしば単離されている。また、ミリスチン酸 (C_{14}) 以下の脂肪酸はそれぞれ臭を持っている。これらの脂肪酸は、油脂中ではおもにグリセリドとして存在するが、一部は加水分解または酵素作用によって、遊離状

表-1 脂肪酸の特性臭および検出限界量

脂 肪 酸	分 子 式	分子量	特 性 臭	油の中の検出限界量 ⁴⁾ ppm	所 在
酪 酸	$\text{C}_8\text{H}_7\text{COOH}$	88.1	バター、変敗臭	0.6	乳脂肪 (2~4%)
カ プ ロ ン 酸	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{COOH}$	116.1	バター、変敗臭	2.5	乳脂肪 (1~3%), ヤシ油, パーム核油
カ プ リ ル 酸	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{COOH}$	144.2	変敗臭	350	ヤシ油およびパーム核油 (3~10%), 乳脂肪 (1~4%)
カ プ リ ン 酸	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$	172.2	セッケン臭, 変敗臭	200	ニレ種子油 (50%), 乳脂肪 (2~8%), パーム核油 (3~15%), ヤシ油 (5~10%)
ラ ウ リ ン 酸	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$	200.3	セッケン臭	700	ヤシ油およびパーム油 (45~60%), 牛酪脂 (4~8%)
ミ リ ス チ ン 酸	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$	228.3	セッケン臭	5000	動植物油脂の少量成分 (5% 以下), 牛酪脂 (8~12%), パーム核油 (15%)

態で含有され、臭成分になっている。これらの脂肪酸の特性臭、検出限界量（イキ値）および含有する油脂を表-1 に示す。

表-1 から明らかなように、酪酸の検出限界量（イキ値）は 1 ppm 以下であって、油の中の酪酸を検出するのは容易である。一方、カプリル酸およびカプリン酸が検出されるためには酪酸に比し、300 倍以上の量を必要とする。ミリスチン酸の検出限界量は 1 g 中に 5 mg (0.5%) となっているが、動植物油脂の少量成分として広く分布していることは興味あることである。これらの有臭脂肪酸は天然油脂中に存在するばかりでなく、次項で述べる不飽和脂肪酸の酸化分解および酵素作用などによっても生成し、油の臭成分として重要である。

3 油脂成分の酸化分解により生成した臭成分

油脂および油脂を含有する物質の臭気成分はそれらに含まれる不飽和脂肪酸が空気または酵素によって酸化分

解するか加熱による分解によって生成するものが多い。不飽和脂肪酸から生成するものは、脂肪酸、アルデヒド、ケトン、アルコール、炭化水素、ラクトンおよび芳香族化合物などがある。これらの化合物はそれぞれ異なる臭を持ち、臭の検出限界量が異なっている。臭気成分中で最も良く知られているアルデヒドのイキ値を表-2 に示す。表-2 から明らかなように、アルデヒド類は非常に微量で臭を示す。また、構造により臭のイキ値が相違する⁵⁾。

3・1 大豆油のもどり臭

精製大豆油は光と空気を存在下で、自動酸化し、過酸化化物価が 10 meq/kg 以下の状態で、大豆油特有の豆臭、バター臭および枯れ草の臭を呈し、いわゆるもどり臭の現象を示す。

大豆油のもどり臭成分については多数の研究が行われてきた。とくに、Smouse および Chang⁶⁾ は半連続式脱臭装置を用いて、減圧下で大豆油から揮発性成分を分離し、詳細に、臭成分を検討し 71 種の化合物を認め

表-2 バラフィン油中のアルデヒドの検出限界量

アルデヒド	分子式分子量	検出限界量 ⁵⁾ ppm	アルデヒド	分子式	分子量	検出限界量 ⁵⁾ ppm
ペンタナール	C ₅ H ₉ CHO 86.14	0.24	2-trans-ノネナール	C ₉ H ₁₇ CHO	140.23	3.2
ヘキサナール	C ₆ H ₁₁ CHO 100.16	0.32	3-trans-ヘキセナール	C ₆ H ₉ CHO	98.15	1.2
ヘプタナール	C ₆ H ₁₃ CHO 114.19	3.2	3-cis-ヘキセナール	C ₆ H ₉ CHO	98.15	0.11
オクタナール	C ₇ H ₁₅ CHO 128.22	0.32	2-trans, 4-trans-ヘキサジエナール	C ₆ H ₇ CHO	96.13	0.27
ノナナール	C ₈ H ₁₇ CHO 142.24	13.5	2-trans, 4-trans-ヘプタジエナール	C ₆ H ₅ CHO	110.16	10.0
デカナール	C ₉ H ₁₉ CHO 156.27	6.7	2-trans, 4-trans-オクタジエナール	C ₇ H ₁₁ CHO	124.18	1.0
2-trans-ペンテナール	C ₆ H ₇ CHO 84.12	2.3	2-trans, 4-trans-ノナジエナール	C ₈ H ₁₃ CHO	138.21	2.5
2-trans-ヘキセナール	C ₆ H ₉ CHO 98.15	10.0	2-trans, 4-trans-デカジエナール	C ₈ H ₁₅ CHO	152.24	2.15
2-trans-ヘプテナール	C ₆ H ₁₁ CHO 112.18	14.0	2-trans, 4-cis-ヘプタジエナール	C ₆ H ₉ CHO	110.16	3.6
2-trans-オクタナール	C ₇ H ₁₃ CHO 126.20	7.0	2-trans, 5-cis-オクタジエナール	C ₇ H ₁₁ CHO	124.18	15.0

表-3 大豆油もどり臭の主要成分⁶⁾

臭成分	臭 ²⁴⁾	大豆油以外からの臭成分
ペンタナール	油臭、ペンキ臭、魚臭	綿実油 ¹⁷⁾
ヘキサナール	油臭、ペンキ臭、魚臭	
オクタナール	牛脂臭、ペンキ臭、酸化物臭	
ノナナール	牛脂臭、ペンキ臭、魚臭	
2-ヘプテナール	酸化臭	
2-オクタナール	牛脂臭	綿実油 ¹⁷⁾ 、リノレン酸メチル ⁸⁾
2-ノネナール	牛脂臭	綿実油 ¹⁷⁾ 、リノール酸メチルとリノレン酸メチル ⁸⁾
2-trans, 4-trans-ヘプタジエナール	ペンキ臭	リノール酸メチルとリノレン酸メチル ⁸⁾
2-ヘプタノール	魚臭	リノレン酸メチル ⁸⁾
2-オクタノール	魚臭	
ペンタノール	酸化物臭	
1-ペンテン-3-オール	——	
1-オクテン-3-オール	マツタケ臭	綿実油 ¹⁷⁾
酢酸エチル	果実臭	
1-デシン	——	
2-ペンチルフラン	カンゾウの球根臭 (油の中で豆臭)	綿実油 ¹⁷⁾

た。このとき用いた大豆油の過氧化物価は 4.3 meq/kg で、単離された成分のおもなものを表-3 に示す。

大豆油のもどり臭の特性成分として、2,4-ヘプタジエナールと 2,4-オクタジエナール⁸⁾、3-*cis*-ヘキセナール⁹⁾および 2-ペンチルフラン⁷⁾が発表されている。これらの特性成分のうち、2,4-ヘプタジエナールと 2-ペンチルフランが大豆油のもどり臭の主要成分として Smouse および Chang⁶⁾ によって単離された。

2-ペンチルフランの油の中での検出限界量は室温で 1 ppm である。1~10 ppm を添加した油は大豆油のもどり臭である豆臭を呈する。また、脱臭綿実油に 5 ppm の 2-ペンチルフランを添加したものは大豆油のもどり臭を示し、容易にその特性臭を判別できる。また、Chang ら⁶⁾はリノール酸の自動酸化により、 γ -ケトノナナールを経て、2-ペンチルフランが生成する仮説を提出した。その後、Chang および加藤¹⁰⁾はリノール酸メチル、リノレン酸メチルおよびリノレン酸メチルとリノール酸メチル混合物を散乱光の下で自動酸化した後、2-ペンチルフランの発生量を調べたところ、2-ペンチルフランはリノール酸メチルから生成し、リノレン酸メチルからは生成しないことを確認した。この結果、Chang ら⁶⁾の説であるリノール酸から 2-ペンチルフランが生成することを明らかにした。さらに、リノレン酸メチルはリノール酸メチルから 2-ペンチルフランを生成する反応に影響を与えないことを認めた。

2-ペンチルフランは大豆油のもどり臭以外に、トリリノレインの加熱生成物¹¹⁾、水添綿実油およびトウモロコシ油のフライ時に生成する揮発性成分^{12), 13)}、ツルコケモモの実の臭気成分¹⁴⁾、フライにしたニワトリの肉の揮発性成分¹⁵⁾、*cis*, *cis*-6,9-オクタデカジエンの自動酸化物¹⁶⁾およびマヨネーズ中で自動酸化した綿実油の揮発性成分¹⁷⁾などから単離された。フライにしたニワトリの肉の揮発性区分中には 2-ペンチルフランの外に、2-ブチルフランが単離され、2-メチルフラン、2-エチルフラン、2-プロピルフラン、2-ヘキシルフランおよび 2-ヘプチルフランの存在が認められた¹⁵⁾。また、川瀬ら¹⁷⁾は綿実油の自動酸化物からマツヤニ臭のする 2-ブチルフラン単離し、その生成機構はリノール酸を出発物質として γ -ケトオクタエナールを経て 2-ブチルフラン (I) になることを発表した。

大豆油のもどり臭成分については、いろいろの説があるが、現在最も信頼できるものは 2-ペンチルフランである。しかし、2-ペンチルフランは綿実油の自動酸化物中にも含有される。また、前述のように、リノール酸メチルの自動酸化によって生成することが明らかにされた。したがって、Chang ら⁷⁾が先に、リノール酸から 2-ペンチルフランの生成する機構を支持する結果を得た。それゆえ、リノール酸を含有する油脂が自動酸化す

れば、2-ペンチルフランが生成することになり、大豆油のもどり臭と綿実油のもどり臭の臭の相違が説明できない。大豆油のもどり臭の研究が進むにつれて、このもどり臭が大豆油中の脂肪酸の構造によるものか、脂肪酸以外の微量成分によるものか、あるいは、その両者から生成するものかどうか明らかにされると考える。そして、もどり臭を発生しない大豆油が近い将来必ず製造されることを期待している。

3.2 水添油のもどり臭

油脂の水添臭は水添アミノ油や水添大豆油に発現する臭をさし、別名を硬化油臭ともいわれる。この水添臭の成分は 6-*trans*-ノネナールで、そのイキ値は非常に小さい。Keppler ら¹⁹⁾は 9-*trans*-, 15-*trans*-イソリノール酸の自動酸化物中に 6% の 6-*trans*-ノネナールを認め、水添臭がイソリノール酸から生成することを明らかにした。川瀬ら²⁰⁾は綿実硬化油 (I.V. 80)、大豆硬化油 (I.V. 80)、大豆極度硬化油 (I.V. 5 以下) およびアミノ硬化油 (I.V. 110) を試料に用いて、加熱酸化した後、半連続式脱臭装置によって水蒸気を吹きこんで揮発性成分を捕集しガスクロマトグラフィーによって、6-*trans*-ノネナールの保持時間と一致する区分を分取した。綿実硬化油および大豆極度硬化油では、その区分はまったく水添臭を認めなかったが、大豆硬化油およびアミノ硬化油については特徴的水添臭を認めた。また、アミノ硬化油の水添臭区分から、6-*trans*-ノネナールと 2-*cis*-ノネナールを単離した。さらに、大豆硬化油の水添臭区分中にも、6-*trans*-ノネナールが存在すると考えられたが、その量はきわめて少なかった。

3.3 フライ油の揮発性成分

フライをするときには、油は酸素存在下、高温で使用されるため、種々の揮発性分解生成物を発生する。トウ

モロコシ油²¹⁾を 185°C で、30 hr フライしたときの揮発性分解物中には 2-ペンチルフラン、2-ペンタノール、4-オクタノール、1-オクテン-3-オール、酢酸エチル、飽和アルデヒド (C_{5,6,7,9})、2-エナール (C_{7,8,10})、2-*trans*-, 4-*trans*-デカジエナールおよびカプロン酸などが多量に存在した。また、綿実硬化油を用いてフライしたときの揮発性分解物^{12), 22)}は酢酸エチル、オクタノール、ノナノール、2-*trans*-ヘプテナール、2-*trans*-オクテナール、パルミチン酸およびオレイン酸などを多量に含有していた。

Thompson¹¹⁾ はトリリノレインを deep fat fry のナベに入れ、185°C に加熱しながら、水蒸気を 2 min (水 15 ml) ずつ、30 min 間隔で通じ、74 hr 続けた。トラップに捕集した揮発性分解物を酸性区分と中性区分に分別後、GLC で分別精製し、77 化合物を分離した。この中で、多量に存在していたのは、ペンタノール、1-オクテン-3-オール、酢酸エチル、エナントアルデヒド、2-*trans*-ヘプテナール、2-*trans*-オクテナール、2-*trans*-, 4-*cis*-ノナジエナール、2-*trans*-, 4-*trans*-デカジエナール、4-オキシ-2-デセン酸-ラクトンおよび 2-ペンチルフランで、2,4-ジエナール (5 種) とラクトンが揚げ物の臭を呈した。

3.4 牛酪脂の臭気成分

牛酪脂中にはいろいろの揮発性脂肪酸が含有されているがそのほかに、酸化により生成した臭気成分およびその他の揮発性成分が多数含まれている。これらの成分は、Kinsell の総説^{23), 24)}によれば飽和アルデヒド (C₁₋₁₀)、2-アールケナール (C₃₋₁₁)、2,4-ジエナール (C₇, C₁₀, C₁₁)、*n*-メチルケトン (C₃₋₁₅)、 δ -ラクトン (C₆₋₁₆)、 γ -ラクトン (C₈₋₁₆)、ジアセチル、ジメチルサルファイト、トルエン、メチルフェノールクレゾール、フェノール、ベンズアルデヒド、メチルベンゾエイトおよびベンゾチアゾールなどである。Parks ら²⁵⁾は乾燥ミルクの臭気成分として、6-*trans*-ノネナールを単離した。このものはミルク中で、検出限界量は 0.07 ppb で、非常に強い臭を示し、9,15-オクタデカジエン酸がミルクの乾燥中にオゾン分解して生成したと考えられている。

3.5 そ の 他

油脂の臭成分に関連する研究が大豆および不飽和炭化水素についても行なわれた。

Badenhof および Wilkens²⁶⁾ は大豆を一夜、28°C の水に浸した後、水を加えて 90~100°C で粉碎してつくった大豆乳を常圧で水蒸気蒸留し、臭区分を分離した。この区分を二硫化炭素で抽出後濃縮した。濃縮物は GLC で分別し、1-オクテン-3-オールを単離した。1-オクテン-3-オールは大豆を水に浸セキしているときに生成し、その生成量は 50°C では、6 hr の浸セキで最高の 4.4 mg/大豆 100 g になり、最適 pH は 6~7 で、

多分酵素作用によって生成するものと推定された。1-オクテン-3-オールの比旋光度、 $[\alpha]_D^{17} = -11.7$ 、牛乳中でのイキ値は 0.5~1.0 ppm である。

Mattick および Hand²⁷⁾ は大豆を水とともに粉碎機に入れ、25~35°C で粉碎後 40°C 以下に温め、窒素を吹き込みながら、5 mmHg で蒸留し、揮発性成分を冷却トラップに捕集し、液体窒素で冷却したトラップから、ガス状物をガスシリンジ採取し、ガスクロマトグラフ-質量スペクトロメーター (GC-MAS) で分析し、青豆臭を示す区分はガスクロマトグラフィーの保持時間と質量スペクトルからエチルビニルケトンとして同定された。このエチルビニルケトンはリポキシダーゼの作用と自動酸化によって、大豆中のリノレン酸から次式によって生成すると考えられた。

油脂の臭成分中には、リノール酸から生成するものがある。Horvat ら²⁸⁾はリノール酸の骨格構造をもつ *cis*-, *cis*-6, 9-オクタデカジエンの室温自動酸化物より生成した揮発性成分を GC-MAS で分析し、酸化分解機構について検討した。この機構では、*cis*-, *cis*-6, 9-オクタデカジエンから共役化合物を生成後、過酸化物になり、これが分解し、さらに、一部では分解物の二次反応物も生成する。この分解機構に一致するペンタン、ペンタナール、1-ヘキサノール、ペンタノール、オクタン、2-ヘプテナール、オクタナールおよびノナノールと二次反応によって生成する 2-ペンチルフラン、3-ヘキセン-1-オール、ギ酸アミル、ギ酸ヘキシルおよびギ酸オクチルなどを単離確認した。

4 臭成分の研究法

臭成分の分離同定^{29)~30)}および油脂のにおい成分の単離と同定³²⁾については総説がある。ここでは 2,3 の分離装置の紹介と同定法について述べる。

4.1 臭気成分の分離

油脂から臭気成分を分離する場合、つぎの点に注意す

の必要がある。

- 1) 油脂および臭気成分が変化しない分離条件である。
- 2) 臭成分が完全に分離できる。
- 3) 分離した臭成分が完全に捕集できる。

1) の条件と 2) の条件は関連がある。1) の条件では低温で、高真空であればよく、2) の条件では高温で、薄い層か、ガスを吹き込んでかくはんをよくする方がよい。1) の条件と 2) の条件を満足させるためには、低温、高真空、薄い層で臭成分を分離することである。また、3) の条件はトラップの構造と冷却条件に左右される。臭成分に関する研究報文で、1) の条件の考慮が不十分なものがあるので注意する必要がある。

Chang および加藤¹⁰⁾はローターフィルム式分子蒸留装置を用いて自動化したリノール酸メチルおよびリノレン酸メチルの臭成分を分離した。この場合、試料の加熱時間が数秒間であるため、蒸留前後の過酸化値に変化を認めなかった。その後、同じ装置を使用して自動酸化した大豆油および綿実油を 125°C で、水蒸気蒸留した結果、過酸化値は変化しなかった。さらに、精製大豆油を 3 l の脱臭フラスコを用い、185°C で 3 hr、10⁻² mmHg で、水蒸気蒸留（吹きこんだ水、3% (wt%)）を行なった脱臭大豆油について、上記の分子蒸留装置を使用して再び水蒸気蒸留を行なった結果、臭成分を分離した。

これより先、Chang³³⁾は 30 段のオーダーショー型精留塔内で、流下する油（80°C）と上昇する水蒸気を減圧下で接触させて、揮発性成分を分離する方法を考案し、大豆油のもどり臭の研究に使用した⁶⁾。この方法は水蒸気との接触時間が短いので問題は少ないが接触時間が長いと加水分解その他の影響がでてくる。

水蒸気蒸留の代わりに、室素^{9), 25)}エーテルの飽和した室素を用いる方法がある。また、Honkanen および Karvonen³⁶⁾はエチルエーテルの飽和した炭酸ガスを吹き込む方法を発表している。図-1 に示した装置を用い、10 mmHg で牛酪脂を蒸留し、 δ -ラクトン (C₆, C₇, C₈, C₁₀, C₁₂ および C₁₄) を分離した。図-2 は 100~300 g の油から、揮発性成分を分離する装置である。試料油を入れるフラスコ、内径 71 mm、高さ 250 mm、トラップ A、内径 25 mm 高さ 200 mm およびトラップ B、内径 20 mm、高さ 200 mm、である。

蒸留装置のトラップには種々の形や組合せが用いられている。J. de Bruyn および J.C.M. Schogt³⁴⁾は 3 種類のトラップについて比較検討し、cold-finger 形のものが最も良い捕集効果を示した。そのほか、長さ 80 cm、内径 1.25 cm の U 字形ガラス管に、ガラスヘリックスを詰めたもの²⁵⁾、単なる U 字管²⁸⁾および冷却温度を異にする 3 種のもの²⁷⁾などのトラップも用いられた。

図-1 炭酸ガスを用いた揮発性成分の蒸留装置

図-2 揮発性成分の分離装置

トラップに捕集された揮発性成分は、室温でガス体のものはガス用シリンジで採取して GLC にかけるが、液体または固体の場合には溶剤でトラップ内を洗浄し、その洗液をオーダーショー型³³⁾あるいはウィドマー型の精留塔を用いて、揮発性成分から溶剤を分別するため蒸留し、濃縮物を得る。このようにして得られた揮発性成分濃縮物が次項の同定の試料として用いられる。

4.2 臭成分の同定

臭成分の同定には、臭成分の精製分離と官能検査は重要な役割を持っている。臭成分は微量に存在するので、同定に充分な量を集め、精製法は能率のよい方法を選ばなければならない。その方法には現在のところ、ガスクロマトグラフィーが一般に用いられている。また、目的とする臭成分の追求と判定および臭成分の識別には、官能検査が要求され、重要な働きをしている。

精製された臭成分は、ガスクロマトグラフィーの保持時間と質量スペクトルが一致すれば同定できる。また、赤外線吸収スペクトルとガスクロマトグラフィーの保持時間が標準物質と一致すれば同定できる。NMR および UV なども測定できれば、それらについても検討できて、有力な同定の条件になる。

1) GLC-IR, (クロマトグラフィー 赤外線吸収スペクトル)

この方法は、濃縮臭成分を GLC で再濃縮と精製を行なった後 IR を測定して同定する。必要に応じて質量スペクトルで判定する。Smouse および Chang⁶⁾はこの方法により、大豆油のもどり臭成分 71 種を明らかにした。この研究に使用したクロマトグラフは昇温式（50~200°C）で、熱電導型検出器のついたものである。クロ

マトグラフィーによる分離精製には必ず性質の異なる 2 種以上のカラムを使用することが要求される。この場合には、脂肪酸メチルは第 1 回目のクロマトグラフィー (カラム, DEGS 20%, 担体 Anakrom ABS 70~80 mesh) と第 2 回目のクロマトグラフィー (カラム, SE-30 20%, 担体 Anakrom ABS 70~80 mesh), 中性物質は第 1 回のクロマトグラフィー (カラム, SE-30, 20%, 担体, Chromosorb W 60~80 mesh); 第 2 回のクロマトグラフィー (カラム, Carbowax 100, 15%, 担体 Anakrom ABS 70~80 mesh) および第 3 回のクロマトグラフィー (カラム, SE-30 20%, 担体 Anakrom 70~80 mesh) によって、各成分を分別精製した。精製された各成分は特製の小型トラップ²¹⁾に捕集し、マイクロセル (厚さ 0.1 mm, 容量 0.4 μ l) を用いて赤外線吸収スペクトルを測定した。また、ヘックマン社の GC-IR 分取装置 (マイクロセル, 厚さ 0.01 mm, 最少試料量 0.2 μ l) はガスクロマトグラフに直結して使用できる。標準物質のガスクロマトグラフィーの保持時間と赤外線吸収スペクトル³⁵⁾を試料のそれらと比較して、臭成分を同定した。また、必要に応じて、質量スペクトルを測定して同定した。

2) GC-MAS (ガスクロマトグラフィー-質量分析法結合装置)

臭気成分は多数の微量成分からなっているので、その各成分を分離同定するためには、GC-MAS は適切な分析装置である³⁸⁾。最近、臭成分の研究にも GC-MAS が利用されている。

GC-MAS では、ガスクロマトグラフで分別された試料成分はキャリアガスのヘリウムとともに、分離器にはいり、試料成分とヘリウムを分別後、濃縮された試料成分は質量分析計に導入され、イオン化室でイオン化後、扇形磁場の作用またはイオンの移動速度を利用し、それぞれのイオンを質量対電荷比, m/l の大きさの順に分け、増倍管で検出し、フラグメントの大きさ (m/l) と各ピークの強度が記録される (図-3³⁸⁾)。

この方法はガスクロマトグラフ、分離濃縮器および質量分析装置の結合によってできる⁴²⁾。

ガスクロマトグラフに用いるカラムは理論段数の大きいキャピラリーカラムが一般に用いられる。前の項で述べたように、充てんカラムの場合には 2~3 種のカラムを用い、ガスクロマトグラフィーを繰り返して行ない、臭成分を分別したが、GC-MAS の場合、1 回のガスクロマトグラフィーで臭成分を分別するか、他の方法で予備精製したものを再びガスクロマトグラフィーで分別する。しかし、表-4 に示すように、カラムにより、分別できる試料量に限界がある。質量分析計の検出できる量にも限界があり、ガスクロマトグラフィーで分別し、質量計に導入される成分はそれぞれ 0.1 μ g 以上であるこ

表-4 ガスクロマトグラフィーのカラム特性³⁹⁾

	カラムの内径 (in)	試料限界量 (mg)	理論段数
キャピラリー管	0.01	0.005	100,000
	0.02	0.025	100,000
	0.03	0.25	100,000
充てん管	0.1	0.5	10,000
	0.3	1.0	10,000
	0.5	50	5,000

図-3 GC-MAS の結合略図³⁹⁾

とが望ましい³⁸⁾。

つぎに、ガスクロマトグラフと質量分析計の連結が大きな問題である。キャリアガス (He) とともに流出する成分は希薄がかつ一気圧で流出してくる。これを 10^{-3} mmHg 以下の質量分析計イオン化室へ送入する。この場合に必要成分の濃縮と減圧を行なう分離器がいろいろ考案されている。Watson および Biemann⁴⁰⁾ は内管が外径 8 mm, 多孔管半融ガラス管、壁孔の直径は平均 1 μ , 外管は銅製で中央から排気する分離器を考案した。この分離器ではクロマトグラフから流出する試料成分ガスとヘリウムガス混合物が内管を通っている間に、ヘリウムガスは管壁を通りぬけて真空ポンプで排気され、ヘリウムガスより重い試料成分ガスは濃縮されて、質量分析計へはいる。このようにして試料成分ガスの濃縮と減圧が同時に行なわれる。また、クロマトグラムは全イオンモニター方式により検出され記録される。

質量分析計には単収束質量分析計、高分解能質量分析計および Time-of-Flight 型質量分析計がある。単収束型はイオン源、扇形磁場 (一様磁場または静電場)、分析管および検出装置からできている。高分解能質量分析計は一様磁場の前に、静電場をおいた二重収束装置を用い、Nier-Roberts 型と Mattauch Herzog 型がある。また、Time-of-Flight 型質量分析計は磁場または静電場を用いず、加速したフラグメントの移動速度を利用している。

ガスクロマトグラフから分離器を通して、質量分析計に送り込まれた試料成分は質量分析されて、質量スペク

トルが得られる。その結果から、親ピークで分子量を求め、各フラグメントイオンから原子組成成分を決定し、さらに分子構造を推定するとともに、推定物質と試料の質量スペクトルおよびガスクロマトグラフィーの保持時間をそれぞれ比較して同定を行なう。

Horvat ら¹⁶⁾は GC-MAS, Bendix Time-of-Flight 質量分析計⁴¹⁾(GC カラム, 長さ 200 ft, 内径 0.01 in, の固定相液体はシリコーン油—G.E. SF-96 に 1% の Carbowax 20 M を加えた。(65~185°C)/1 hr の昇温)を用いて, *cis*-6,9-オクタデカジエン自動酸化物の揮発性成分を分析し, 分別した成分と標準物質の保持時間と質量スペクトルを比較して検討した結果, 炭化水素 6 種, アルデヒド 5 種, ケトン 4 種, エステル 4 種, アルコール 2 種およびフラン 2 種を同定した。

5 む す び

最近, 分析技術の進歩によって, 微量成分である臭の研究が非常に容易になり, 新しい臭成分がつつぎと分離確認されつつある。そして, 油の臭成分に関する研究も急速に進展するものと思われるとき, この小文が少しでもお役に立てば幸いである。

(昭和 45 年 2 月 19 日受理)

文 献

- 小幡, 油化学, **4**, 115 (1955)
- 太田, 油化学, **17**, 1 (1968)
- 竹井, 中谷, 小林, 山西, 農化, **43**, 667 (1969)
- R. Feron, M. Govigon, *Ann. Fals. Expert. Chim.*, **54**, 308 (1961)
- P.W. Meijboom, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 326 (1964)
- T.H. Smouse, S.S. Chang, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 509 (1967)
- S.S. Chang, T.H. Smouse, R.G. Krishnamurthy, B. D. Mookherjee, R.B. Reddy, *Chem. & Ind.*, **1966**, 1926
- H. von Pezold, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **61**, 1018 (1959)
- G. Hoffmann, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 1 (1961)
- S.S. Chang, 加藤, 第 8 回油化学討論会, 昭和 44 年 11 月
- J.A. Thompson, 学位論文, ラトガース大学 (1968)
- B.R. Raddy, K. Yasuda, R.G. Krishnamurthy, S.S. Chang, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 629 (1968)
- 安田, 油化学, **16**, 681 (1967)
- K. Anjou, E. von Sydow, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2076 (1967)
- M. Nonaka, D.R. Black, E.L. Phippen, *J. Agr. Food Chem.*, **15**, 713 (1969)
- R.J. Horvat, W.H. Mcfadden, H. NG., A. Lee, G. Fuller, T.H. Applewhite, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 273 (1969)
- 川瀬, 太田, 新妻, 安田, 油化学, **18**, 738 (1969)
- J.G. Keppler, J.A. Schols, W.H. Feenstra, P.W. Meijboom, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 246 (1965)
- J.G. Keppler, M.M. Horikx, P.W. Meijboom, W.H. Feenstra, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 543 (1967)
- 川瀬, 新妻, 高木, 安田, 油化学研究発表会, 昭和 44 年 11 月 (大阪)
- 安田, 油化学, **16**, 681 (1967)
- K. Yasuda, B.R. Reddy, S.S. Chang, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 625 (1968)
- J.E. Kinsella, *Chem. & Ind.*, **1969**, 36
- J.E. Kinsella, S. Patton, P.S. Dimick, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 449 (1967)
- O.W. Parks, N.P. Wong, C.A. Allen, D.P. Schwartz, *J. Dairy Science*, **52**, 953 (1969)
- A.F. Badenhop, W.F. Wilkens, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 179 (1969)
- L.R. Mattick, D.B. Hand, *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 15 (1969)
- R.J. Horvat, W.H. Mcfadden, H. Ng, A. Lee, G. Fuller, T.H. Applewhite, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 273 (1969)
- R. Teranishi, *J. Dairy Science*, **52**, 816 (1969)
- R.P.W. Scott, *Chem. & Ind.*, **1969**, 797
- C. Weurman, *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 370 (1969)
- 安田, 油化学, **16**, 626 (1967)
- S.S. Chang, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 669 (1961)
- J. de Bruyn, J.C.M. Schogt, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 40 (1961)
- Sadtler: Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, 1517 Vine Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U.S.A.
- E. Honkanen, P. Karvonen, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 2626 (1966)
- 土屋, 化学と工業, **23**, 80 (1970)
- R. Ryhage, *Anal. Chem.*, **36**, 759 (1964)
- J.T. Watson, K. Biemann, *Anal. Chem.*, **36**, 1137 (1964)
- J.T. Watson, K. Biemann, *Anal. Chem.*, **37**, 844 (1965)
- R.J. Horvat, W.H. McFadden, H. Ng, D.R. Black, W.G. Lane, R.M. Teeter, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 1112 (1965)
- 分離器不用の GC-MAS, *Chem. & Eng. News*, April 27, p. 69 (1970)