脂質の呈味性に関する研究(第3報)

加熱大豆油中のグリセリドの呈味性に及ぼす影響

(その 1) グリセリドの分画

薄木理一郎・小林幸夫・金田尚志

東北大学農学部食糧化学科(仙台市堤通雨宮町 1-1)

Studies on the Nature of the Taste of Lipids. III.

Taste of the Glycerides in Thermally Oxidized Soybean Oil.

Part 1: Fractionation of Glycerides for Organoleptic Test

Riichirō USUKI, Yukio KOBAYASHI and Takashi KANEDA

Department of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University
(Amamiyacho, Tsutsumidori, Sendai)

In previous papers¹⁾²⁾, authors reported that unsaponifiable matter and free fatty acids in thermally oxidized soybean oil (TOSO) gave little effect for the taste of TOSO. The present paper deals with the effect of glycerides on the taste of TOSO.

After the separation of free fatty acids from TOSO using alkaline solution, the oil was fractionated by molecular distillation and submitted for organoleptic evaluation.

In spite of the high viscosity, the residue (MW: 2239) was almost tasteless. The distillate was fractionated by silicic acid column chromatography. The fraction eluted with 60% IPE had "heated oil like" taste. From such results, glycerides with some functional groups are assumed to be responsible for the taste of TOSO.

1), 2) Yukagaku, **18**, 252 (1969); **19**, 10, (1970)

1 緒 言

著者らは加熱油の示す味の本態を明らかにするため、加熱大豆油を用いて含有成分と呈味性との関係を追求め、加熱大豆油中の不ケン化物¹⁾、遊離脂肪酸²⁾はいくぶん加熱油の味に関与するが、その主原因物質ではないことを報告した。加熱油の味の本態としては、当然、加熱油の主構成成分であるグリセリドおよびその重合物が考えられる。ところが従来、グリセリドの味についてはほとんど知られておらず、また重合油の味についてはまったく報告がない。すなわち、グリセリドの味についてはトリアセチンおよびトリブチリンはいずれも苦い³⁾という報告のみである。なお、モノグリセリド中、モノラウリンは苦味⁴⁾、モノブチリン、モノカプロイン、モノカプリリンは刺激味⁵⁾を呈するといわれている。

小幡³⁾はその著書のなかで「油脂を構成するグリセリドは一、二の例外を除き無味無臭であり、完全に精製すれば化学的な味は存在しない」と述べているが「油には味が無い」ということは通念になっている。しかし、油

を加熱した場合、グリセリドそのもの、あるいはその重合物に生成した官能基により、なんらかの味を生ずることは当然考えられる。そこで、今回は加熱油中のグリセリドおよびその重合物を分別し、官能検査によりその呈味性を検討した。

2 実験方法

2.1 グリセリドポリマーの分離

前報²⁾と同一の 48 hr 加熱大豆油を用い、グリセリド重合物の分別を行なった (Fig.-1)。すなわち、前報と同様なアルカリ洗いにより遊離脂肪酸を除き、得られた脱酸油 (平均分子量 MW; 1055) を分子蒸留することにより分子量の異なるグリセリドに分画した。分子蒸留には柴山器械科学製作所製の流下被膜式分子蒸留装置を用いた。すなわち、まず 160°C, 8×10^{-3} mmHg で蒸留を行ない、MW 1178 の残留区分 I を収率 61.9% で得た。これをさらに 200°C, 8×10^{-3} mmHg で分子蒸留すると、MW 2239 の赤カッ色、粘ちゅうな残留区分 II が収率 44.2% で得られた。このようにして分別した各蒸留

* MW; Mean molecular weight

Fig.-1 Diagrammatic representation of the fractionation of thermally oxidized soybean oil-components.

Table-1 Characteristics of the four molecular distilled fractions.

	Distillate I	Residue I	Distillate II	Residue II
MW*	813	1178	882	2239
P.O.V.**	4.0	6.5	5.0	12.0
CO.V.**	13.1	215.8	125.9	239.8
Yield(%)	38.1	61.9	55.8	44.2

* Mean molecular weight measured by means of a Hitachi 115 type apparatus for molecular weight measurement (equilibrium vapor pressure method)

** meq/kg

区分および残留区分の収率および一般特数は **Table-1** のようである (加熱油および脱酸油の特数は第2報²⁾に示したものと同様である)。

MW の測定は蒸気圧平衡式日立 115 型分子量測定装置を使用した。

なお、分子蒸留中、アセトン-ドライアイストラップを用いて易揮発性物質を捕集したが、その収率は脱酸油に対し 0.05% であった。

2.2 グリセリドモノマーの分画

この場合の試料油には前記 48 hr 加熱油調製の際と同様な条件で加熱し、48 hr 加熱油 (ヨウ素価 I.V. 115) とほぼ等しい I.V. (118) をもつように調製したものを使用した。前試験の場合と同様に処理して遊離酸を除き、200°C, 8×10^{-3} mmHg で分子蒸留を行なうことにより、脱酸油の 30% に当たる蒸留区分を得た。本区分 170 g を Mallinckrodt 社製ケイ酸 (100 mesh) 3,200 g を用いてカラムクロマトグラフィーに付した。5% および 60% イソプロピルエーテル (IPE) 含有 *n*-ヘキサンおよびエチルエーテルを展開溶媒とし、1 Fr.; 2 l として溶出を行なった (**Fig.-2**)。後述するように官能検査の

* *n*-Hexane containing isopropyl ether.

Sample oil, 170 g obtained by molecular distillation (200°C, 8×10^{-3} mm Hg) of thermally oxidized soybean oil, was chromatographed over Mallinckrodt's silicic acid (100 mesh), 3200 g, eluting with 2 l solvent per fraction.

Fig.-2 Separation of molecular distilled fraction of thermally oxidized soybean oil by silicic acid chromatography.

Table-2 Remolecular distillation of fraction IX for the separation of volatile substances (82°C, 6×10^{-3} mmHg).

	Distillation	Residue
Yield (%)	0.4	99.6
MW	468	842
CO.V.	67.9	23.3

結果、60% IPE で溶出する Fr. IX が加熱油らしい味を有していた。この区分にはグリセリドモノマーのほかに低分子化合物も含まれていると思われたので、こ

れを除くため 82°C, 6×10^{-3} mmHg で分子蒸留を行なったが、蒸留物質は 0.4% とごくわずかであった (**Table-2**)。

残留物は薄層クロマトによると単一でなかった (**Fig.-3**) ので、前記同様のケイ酸カラムクロマトを再度行ない、11 区分に分画した。その結果は **Table-3** のとおりである。

1. Di- and mono-stearin
2. Residual fraction IX
3. Residual fraction X

Solvent system

Pt. ether-ethyl ether-benzene-ethanol-acetic acid (20 : 40 : 50 : 2 : 0.2); 9 cm
 Pt. ether-ethyl ether (94 : 6); 15 cm

Fig.-3 T.L.C. of residual fraction IX and X.

Table-3 Rechromatography of residual fraction IX.

Solvent	Fraction number	Yield (%)	MW	P.O.V.*	CO.V.	I.V.
10% IPE	1	8.2	868	0	2.7	116.6
30% IPE	2~3	33.9	853	1.1	1.7	136.1
60% IPE	4~5	30.2	846	8.9	6.6	144.4
	6~7	19.2	807	23.9	104.6	134.9
	8	4.0	969	85.0	391.1	109.5
IPE-ether (1:1)	9~11	4.5	567	1,558.0	1,428.6	51.5

* Stamm's method⁹⁾

Sample; 35 g on Mallinckrodt's silicic acid 650 g

Column; 54×620 mm

Elution; 500 ml/fraction

2.3 特数の測定

P.O.V. は比色を用いる Stamm 法⁹⁾, カルボニル価は熊沢, 大山の方法⁷⁾, エポキシ酸は Franzke らの方法⁸⁾を用い, そのほかは常法によった。

2.4 官能検査

以上のようにして分画した各区分をそのまま試料油として官能検査を行なった。パネル員は当研究室員から正常なきゅう覚と味覚を有する者5名を選択してこれにあて, **Table-4** に示すような, 風味の強さを5段階に記録する段階尺度を用いたプロフィール法を採用した。

3 結果および考察

3.1 グリセリド重合物の呈味性

分子蒸留によって分けた4区分の官能検査の結果を **Table-4** に示した。残留区分IIは MW から推定して, グリセリドが2~3個重合したグリセリド重合物と思われる。本物質は脱酸油に対し27.4% 含まれ, 粘ちゅう度が非常に高いことから, 加熱油の粘ちゅう度に大きく寄与している。しかし官能検査の結果, わずかににおい

Table-4 Profile sheet of the four molecular distilled fractions.

	Distillate I	Residue I	Distillate II	Residue II
I. Taste				
Oily	+	+	+	+
Bitter	—	±	±	—
Stimulant	+	±	+	±
Heated oil-like	++	+	++	±
II. Viscosity	±	++	+	+++
III. Odour				
Intensity of odour	+++	++	++	+
Oxidized	++	+	+	+
Green beany	—	—	±	—
Stimulant	+	±	±	±
IV. Amplitude**	4	2	3	1

* Stepwise scale; —: not detectable, ±: very slightly, +: slightly, ++: moderate, +++: strong

** 1 (very weak)~3 (moderate)~5 (very strong)

はあるが, 加熱油のような味をほとんど呈せず, また全体の風味 (amplitude) が弱いことを認めた。このほか, 「油らしいなめらかさがない」, 「舌になじまない」などの記述が見られた。

一方, MW がグリセリドモノマーおよびそれよりやや少ない低分子化合物と思われる蒸留区分IおよびIIはいずれも強いにおい, 強い加熱油のような味を帯び, さらにわずかな刺激味を有していた。なお, このことは **2.2** の実験に用いた加熱油の場合も同様であった。ここにいう「加熱油のような味」とは甘酸苦鹹の四原味と異なる「口に入れた油が加熱油であると感じる味」をさす。

以上の結果から, 加熱大豆油のグリセリド重合物は高い粘ちゅう性は示すが, 味はほとんどなく, 加熱油に特徴的な味はグリセリドモノマーおよびそれ以下の低分子化合物に由来すると推定した。

なお, **Fig.-4** に蒸留区分Iおよび残留区分IIのIRスペクトル図を示した。残留区分IIでは $3,450\text{ cm}^{-1}$ 付近の OH 基の増加, $2,900\text{ cm}^{-1}$ 付近の $-\text{CH}$, $1,740$ および $1,160\text{ cm}^{-1}$ のカルボニルの吸収の幅の広がりが見られるが, そのほかの大きな特性吸収の差はなかった。新鮮油, 蒸留区分IおよびIIはほぼ同様なスペクトル図を呈していた。

Fig.-4 IR spectra of residue II(a) and distillate I(b) (Spectra of original oil and distillate II were similar to (b)).

3.2 グリセリドモノマーの分画区分の呈味性

グリセリドモノマー中いかなる構造のグリセリドが加熱油の味にもっとも関与するかを知るため, **Fig.-2** に示した分画各区分について官能検査を行なった。その結果60% IPEで溶出してくるFr. IXはわずかな酸化臭とともに加熱油のような味を有していることを認めた。Fr. Xは青くさい, 天然にはないような人工的な風味のほか, 加熱油のような味も存在したが, Fr. IXよりはるかに弱かった。このような特徴は分子蒸留により低分子物質 (MW 468) を除いても変わらなかったことから, 加熱油のような味を呈する物質はグリセリドモノマーであることを認めた。

Fr. IXの分子蒸留残留物の再クロマトにより分画し

Table-5 Characteristics of fraction oil.

Oil	MW	I.V.	P.O.V.	CO.V.	Conjugated unsatur. fatty acid			Epoxy* acid (%)
					Diene (%)	Triene(%)	Sum. (%)	
Original oil	860	130.5	0.4	6.6	0.46	0.0066	0.47	0
Heated oil	998	118.1	6.4	112.0	2.84	0.0132	2.85	0.60
Deacidified oil	999	118.1	6.8	116.1	2.77	0.0132	2.78	0.61
Distillate**	804	118.3	8.0	85.2	1.12	0.0264	1.15	0.54
Residual fr. IX	842	135.9	11.1	23.3	1.19	0.0366	1.12	0.85
Fr. IX-6~7***	807	134.9	23.9	104.6	2.14	0.0461	2.19	2.36

* As monoepoxystearic acid^{b)}

** Molecular distilled matter from deacidified oil

*** Fr. 6~7 on rechromatography of residual fr. IX

た区分に対しても官能検査を行なったところ、やはり 60% IPE で溶出してくる Fr. 6~7 および 8 に加熱油の味が存在し、強さは Fr. 6~7 の方がずっと大きかった。

加熱油のような味を有する分別各区分の分子量、ヨウ素価およびその他の特徴をまとめてみると Table-5 のようになる。すなわち、分別を進めるにしたがって分子量は減少し、ヨウ素価、過酸化値、エポキシ酸含量は増加している。Fr. 6~7 についてみると、ふつうのグリセリドモノマーより分子量が 80 程度少なく、不飽和酸が多いことがわかる。また、ある程度のカルボニル基、エポキシ基、共役二重結合の存在が示唆される。

この区分の脱酸油に対する割合はわずか 1.4% に過ぎず、加熱油のような味が損失することなくすべて本区分に存在するとすれば、加熱油のような味は約 70 倍に濃縮されたことになる、ところが実際、Fr. 6~7 に存在する加熱油のような味は分別前の加熱油の場合ほど強くない。この原因としては、加熱油の味は種々の成分の複雑な相乗、相殺効果によって形成されていることがまず考えられ、さらに、カラムクロマトによるグリセリドの厳密な分画がむずかしいことなどのため、分別を進めるにしたがって加熱油のような味が少しずつロスしたことが考えられる。

しかし、この分別において Fr. 6~7 以外に加熱油のような味を示す fraction はなく、また、Fig.-3 に示す展開剤を用いた TLC ではほぼ単一であるので、今後この区分についてその構造を明かにしたいと考えている。

なお分子蒸留中に捕集した易揮発性区分は 4867 という非常に高いカルボニル価と強いにおいを有していたが、収量が非常に少ないため、新鮮油に添加した際にあまり大きい風味を与えなかった。しかし多少なりとも加熱油の味に影響していると思われるので、これについては後ほど検討を加えたいと考えている。

本報の一部は第 8 回および第 9 回油化学討論会 (1969 年 11 月, 1970 年 10 月, 大阪, 仙台) にて報告した。

(昭和 46 年 8 月 28 日受理)

文 献

- 1) 薄木, 金田, 油化学, **18**, 252 (1969)
- 2) 薄木, 小林, 金田, 油化学, **19**, 10 (1970)
- 3) 小幡 “食品の色・味・香” p. 250 (1961), 技報堂, 東京
- 4) 津田 “モノグリセリド” p. 187 (1958), 槇書店
- 5) 古賀, 渡辺, 日食工誌, **15** (7), 297 (1968)
- 6) D.L. Hamm, E.G. Hammond, V. Parvanah, H.E. Snyder, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 920 (1965)
- 7) 熊沢, 大山, 油化学, **14**, 167 (1965)
- 8) Cl. Franzke, G. Heder, A. Levy, *Nahrung*, **13**, 615 (1969)