脂質の呈味性に関する研究 (第 5 報)

加熱大豆油中の揮発性分解物の呈味性に及ぼす影響

薄 木 理 一 郎・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. V.

Taste of the Volatile Decomposition Products in Thermally Oxidized Soybean Oil

Riichirō USUKI and Takashi KANEDA

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

Many studies have been carried out on the odour of volatile decomposition products (VDP) formed during the thermal oxidation of edible fats and oils. However, little is known on the taste of these compounds. This paper deals with the organoleptic tests of VDP. VDP used for the tests was obtained in 0.05% yield during the molecular distillation of thermally oxidized soybean oil in a previous experiment¹⁾. VDP was fractionated into free fatty acids, lactones, sterols and alcohols, and carbonyl compounds. Besides 2,4-decadienal and several 2-alkenals, which were detected as the flavor of heated oil as described in a previous paper²⁾, 2-nonenol- γ -lactone and 1-pentene-3-ol were synthesized and used for the tests. The results indicated that lactones and carbonyl compounds were greatly responsible for the flavor of heated oil.

1) *Yukagaku*, **21**, 20 (1972)

2) *Yukagaku*, **25**, 199 (1976)

1 緒 言

食用油を加熱した時に感ずるにおいはグリセリドが熱分解および酸化分解して生ずる揮発性化合物によるものであり、口に入れた時の味を含めたフレーバーにもそれが大きな役割を果たしていることは古くからいわれてきたとおりで、こうした揮発性成分については非常に多くの研究がある。しかし、そのほとんどが揮発性分解物を臭気成分としてとらえたものであり、口に入れた時に認められるフレーバーについての報告、とくに実際に分画・分離した揮発性成分を官能検査した報告はほとんどない。

前報¹⁾において、加熱油のような味が 2,4-デカジエナールをはじめとする不飽和アルデヒドおよびその他の揮発性分解物によることを明らかにしたが、これら多様な揮発性成分の中で何が最も加熱油のような味に影響しているかについては検討していない。本研究の第 3 報²⁾に述べたように、加熱大豆油中の易揮発性成分はグリセリドの分子蒸留による分画中にドライアイス-アセトントラップに捕集されたが、これは 4867 という非常に高いカルボニル価(CO. V.)と強いにおいを有していた。この区分の

収率は加熱大豆油に対して 0.05% と少なく、この割合で市販サラダ油に添加した際のフレーバー強度は分画前の加熱大豆油に比べてはるかに弱かったが、これには、その易揮発性による操作中のロスがあったと考えられる。

一口に揮発性成分といっても、カルボニル、アルコール、遊離脂肪酸、ラクトン等、多様な成分から構成されており、どの成分が加熱油の味に影響しているのか、また各成分間の組成比がどのようになっているかについてはほとんどわかっていない。

そこで、加熱大豆油の揮発性成分の分画を行って各成分の組成を明らかにすると共に、官能検査によりどの成分が加熱油のような味に関係しているかを知ることを目的として以下の実験を行った。また、前報¹⁾で認めた不飽和アルデヒド、および熱酸化油のフレーバーに関与するものとしてこれまで他の研究者により報告されたものの中のいくつかを合成し、そのフレーバー的性質も検討したので併せて報告する。

2 実 験

2.1 揮発性成分の分画

前報¹⁾の実験で、加熱大豆油を分子蒸留中にドライアイス-アセトントラップに捕集した易揮発性成分 240 mg を用い Fig.-1 に示すような分画を行った。すなわち、第 2 報²⁾に準じて強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite CG 400 に遊離脂肪酸を吸着除去した後、50% エタノール溶液とし、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン飽和 50% エタノールを等量加えて一晚放置した。反応液は中和後 Dowex 50W×4 および Dowex 1×4 を通して精製³⁾し、流出液から中性非カルボニル化合物 55 mg を得た。Dowex 1×4 吸着物は氷酢酸を含む溶媒で溶出し、カルボニル化合物はヒドラゾンとして 34 mg を得た。

中性非カルボニル化合物はメチレンクロリドに溶かしてけん化後、メチレンクロリド層を水洗、減圧濃縮して、炭化水素-アルコール区 31.4 mg を得た。一方、水層は 2 倍量の濃塩酸を加えラクトン化を行い、メチレンクロリドで抽出して 6.5 mg のラクトン区を得た。

遊離脂肪酸は Amberlite CG 400 から 5.5% 塩酸-メタノールで溶出し、77 mg を得た。

Fig.-1 Fractionation of volatile compounds.

2.2 揮発性成分の調製

2.2.1 2-ノネナールおよび 2-デセナール

Theissen の方法⁵⁾によりノナナールおよびデカナールから合成した。反応混合物は減圧蒸留後、ヘキサン-ベンゼン (1:1) を展開剤とする Wakogel B-5 プレートによる TLC を行い、相当するスポットをかきとり溶出した。2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの $\lambda_{\max}$ はおのおの 374, 373.5 m μ であり、フェノキシエタノール含有 Kieselguhr G⁶⁾ および炭酸亜鉛プレート⁷⁾による TLC でそれぞれ単一のスポットを示した。

2.2.2 2-ノネノ- γ -ラクトン

γ -クロトンラクトンの合成⁸⁾に準じ、 γ -ノナラクトンから合成した。反応生成物は減圧蒸留し、初留に近い区分について Wakogel B-5 およびヘキサン-エーテル-酢酸 (40:60:1) を用いて TLC を行い、7つの区分に

分画したのち $\lambda_{\max}$, IR を測定した。その結果、四塩化炭素溶液の IR において α , β -不飽和ラクトンに特徴的なカルボニル伸縮振動の 1780 cm⁻¹ および 1764 cm⁻¹ の枝分れの存在⁹⁾、エタノール溶液での $\lambda_{\max}$ が 210 m μ ¹⁰⁾ などの事実より、 R_f が 0.34 のスポットが 2-ノネノ- γ -ラクトンと推定された。

2.2.3 1-ペンテン-3-オール

リチウム存在下、アクロレインと臭化エチルとから合成した¹¹⁾。反応生成物を 28°C, 20 mmHg で蒸留し、留分 I および II を得た。I は GLC より 97.9% の純度を示した。これを再蒸留して IR をとったところ、Aldrich のデータ¹²⁾に一致した。

2.2.4 2-オクタナールおよび 2,4-デカジエナール

Hartzell らの方法¹³⁾で合成した 2-オクタナールおよび Forss & Hancox の方法¹⁴⁾で合成した 2,4-デカジエナールの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンに 100% 硫酸と水を加えてカルボニルを遊離させ¹⁵⁾、残存するヒドラゾンとヒドラジンは Dowex 50W×8 および Dowex 1×4 で除去した⁴⁾。カルボニルを遊離させるのに硫酸を使用する方法は収率は非常に低いが、その後の官能検査に悪影響を及ぼさない利点があった。

2.2.5 2-プロパナール、2-ブテナールおよび 2-ヘキセナール

市販試薬 (東京化成工業, EP あるいは GR) を用いた。

2.3 官能検査

前報同様、強さを 5 段階尺度で表すプロファイル法を用いた。

3 結果および考察

3.1 揮発性成分の組成とその呈味性

揮発性成分の分画結果は Table-1 に示すとおりである。水分は分画前の試料重量から分画捕集された各成分の合計を差し引いたものとして算出し、また、カルボニルはヒドラゾンの MW を測定して補正した値である。

Table-1 Composition of the volatile compounds.

		Corr. as dry matter
Free fatty acids	32%	50%
Sterols and alcohols	19	31
Lactones	4	6
Carbonyl compounds	8	13
Moisture	37	—

Dowex カラムからジカルボニルが溶出されないことや水溶性カルボニルや易揮発性カルボニルの操作中のロスなどのため、実際のカルボニル化合物はより多いと思われる。またラクトンは、多少存在すると思われるモノおよびジグリセリドに由来する脂肪酸も含むため少し高

い値となっている。

次に分画区分を市販コーンサラダ油に添加して官能検査を行った (Table-2)。だいたい同じ濃度になるように遊離脂肪酸区, ステロール区, ラクトン区をおのおの 5.0, 5.9, 5.5 mg とってサラダ油 1 g に溶解した。

カルボニル区は分離したヒドラゾンを 2・2・4 と同様

Table-2 Profile sheet of the volatile components.¹⁾

	Free fatty acids	Sterols Alcohols	Lactones	Carbonyl compounds ²⁾
I. Taste				
Oily	+	+	++	+ ³
Bitter	±	—	—	±
Stimulant	—	—	±	—
II. Odour				
Intensity	±	±	++	++
Oxidized	±	—	—	+
Beany	—	—	—	+
Stimulant	±	—	+	±
III. Heated oil-like flavor	—	—	++	±
IV. Amplitude ⁴⁾	2	2	4-5	1
V. Remarks	Fecal odour	No characteristic taste	Coconut, blooming	Aftertaste

- 1 5~6 mg of each component was dissolved in 1 g of commercial corn salad oil.
- 2 CO.V. of salad oil increased by 1.4 after the adding of carbonyl compounds.
- 3 Stepwise scale; —: not detectable, ±: very slightly, +: slightly, ++: moderate, +++: strong
- 4 1(very weak)~3(moderate)~5(very strong)

にしてカルボニルを遊離させ, サラダ油 0.5 g に溶解したが, カルボニルの添加により サラダ油の CO.V. は 1.4 上昇した。ヒドラゾンの MW 337 から計算したカルボニルの回収率は 7% であった。

この結果をみると, ラクトン区が最も加熱油フレーバーに影響しているように思われた。油っぽさの増大, 口中に広がる感じおよび後味は明らかに加熱油にも存在するものであった。また, カルボニル区の Amplitude (風味全体の強さ) は 1 と低かったが, これはカルボニルの低回収率によるものと考えられ, もっと高濃度に存在すれば加熱油のような風味は増大するであろう。

遊離脂肪酸区は加熱油というよりは自動酸化油に存在するフレーバーを有しており, 量的に多いことから, 加熱油フレーバーに多少関与していると考えられる。

なかでも刺激臭をはじめとしてにおいに対する影響が大きいと思われる。ステロール・アルコール区にはあまり特徴的な味はなく, においはわずかにあるが, 加熱油フレーバーへの寄与は少ないと思われた。

3・2 標品によるフレーバーの検討

前報⁶⁾で認めたアルデヒドおよび他の研究者によってこれまで報告されたフレーバー成分を 2・2 の方法で調製し, 市販コーンサラダ油に添加して官能検査を行った (Table-3)。添加量は, カルボニルについては 3・1 の実験に準じ, CO. V. の上昇がおおよそ 5 以下になるような濃度とし, 2-ノネノール-ラクトンおよび 1-ペンテン-3-オールはおのおの 0.70, 0.95 mg/g を添加した。2-ノネノールおよび 2-デセナールの濃度はおのおの 1.18, 1.33 mg/g であるから, カルボニルと上記のラクトン, アルコールの濃度との間にそれほど大きな差異はない。

Table-3 Flavor profile of some synthetic volatile compounds.

	2-Propenal	2-Butenal	2-Hexenal	2-Octenal	2-Nonenal	2-Decenal	2,4-Decadienal	2-Nonenoic γ -lactone	1-Pentene-3-ol
Increase of CO. V.	3.4	4.4	2.7	5.0	8.3	3.8	1.4		
I. Taste									
Oily	+	+	+	+	++	±	++	++	±
Bitter	—	—	—	—	—	—	+	±	—
Stimulant	—	—	+	+	±	+	±	±	—
II. Odour									
Intensity	+	+	++	+	+	++	+++	++	+++
Oxidized	—	—	—	—	—	+	+	—	—
Beany	—	—	+	±	+	—	—	—	—
Stimulant	+	+	+	±	+	±	±	+	++
III. Heated oil-like flavor	—	—	—	—	± (aftertaste)	—	+	++ (Blooming)	—
IV. Amplitude	2	1	3	3	2	3	4	4	3
V. Remarks	Sesame-like	No characteristic taste	Slightly rancid oil	Blooming	Medicinal	Slightly rancid oil	Rancid butter	Aftertaste of rancid butter	Unnatural, city gaseous odour

* 0.70 mg of 2-nonenic- γ -lactone, and 0.95 mg of 1-pentene-3-ol were dissolved in 1 g of corn salad oil.

2-プロペナール（アクロレイン）はフライ中に生成する強い刺激臭をもった分解物として知られている。他のアルデヒドも前報¹⁾で述べたように、熱酸化大豆油、フライとうもろこし油、大豆もどり臭などから分離されているものである。Thompson¹⁶⁾はトリリノレインの熱分解物より、揚げ物のおおいを呈するものとして5種の2,4-ジエナールと2-ノネノおよび2-デセノ- α -ラクトンをあげており、Chang & May¹⁷⁾も2-ノネノおよび2-デセノ- α -ラクトンを含む不飽和 α -ラクトン混合物がフライフレーバー付香物質として有用であることを特許報告している。1-ペンテン-3-オールは岩田ら¹⁸⁾が熱酸化大豆油中に変敗臭の刺激臭の一つとして報告しているものである。

官能検査の結果、2-ノネノ- α -ラクトンおよび2,4-デカジエナールが加熱油らしい味およびにおいに影響しているように思われた。このラクトンは揮発性成分を分画したラクトン区（Table-1）とほぼ同じようなフレーバーであり、特徴的なココナッツ臭のほか、口中に広がる感じ（Blooming）と共に変敗したバター、チーズの後味が記録された。

デカジエナールでは変敗バターの風味、強い刺激臭と共に加熱油らしい味も認められたが、ラクトンの場合にもそうであったように、このもののみでは加熱油フレーバーの大部分を表しているとは思われなかった。このほかの物質については、2-ヘキセナールおよびデセナールに、加熱油というよりはむしろ変敗油のフレーバーを認めたが、概して加熱油フレーバーへの影響は大きくないと思われた。とくに、1-ペンテン-3-オールは都市ガス臭が非常に強く、天然物のおいとは思われなかった。

以上の実験結果から考察すると、加熱油フレーバーは二、三の単一な物質によって現れるのではなく、多種多様な揮発性分解物のもつ味、においおよびグリセリドのもつ粘性によって構成されると考えられる。この中では不飽和ラクトンおよびデカジエナールの影響が大きいと思われるが、このほか、変敗臭などの多様なおいをもつカルボニル化合物や酸臭、刺激臭をもつ遊離脂肪酸なども微妙かつ複雑に影響し合っているといえる。

加熱油の味は明らかな苦味を呈する自動酸化油¹⁹⁾とは異なり、甘酸鹹苦の四原味のいずれもほとんど認められない。特徴的な味は、口に含んだ際に感じる香味全体；フレーバーとしてとらえられ、おいとは明らかに異な

っている。1-ペンテン-3-オールの例に見られるように、においの強さとフレーバーの強さは必ずしも一致しない。

これまで加熱油の臭気成分に関する報告は非常に多いが、口に含んだ際のフレーバーとしての報告はあまりない。前報までの報告^{1)-3), 20)}と今回得られた結果より、加熱大豆油を構成する全成分とフレーバーとの関係が明らかになったと考える。

なお、加熱油のし（嗜）好性は油脂の種類、加熱条件等によって異なり、その中に生成した揮発性化合物の種類、量およびバランスにより決定されると思われる。最も好ましい加熱油の指標とその定量法がみつければフライ油の品質管理上有用なことだが、これは今後の問題として残される。

（昭和50年12月15日受理）

文 献

- 1) 薄木理一郎, 金田尚志, 油化学, **25**, 199 (1976)
- 2) 薄木理一郎, 小林幸夫, 金田尚志, 油化学, **21**, 20 (1972)
- 3) 薄木理一郎, 小林幸夫, 金田尚志, 油化学, **19**, 10 (1970)
- 4) D.P. Schwartz, A.R. Johnson, O.W. Parks, *Mic-rochem. J.*, **6**, 37 (1962)
- 5) R.T. Theissen, *J. Org. Chem.*, **36**, 752 (1971)
- 6) G. Urbach, *J. Chromatog.*, **12**, 196 (1963)
- 7) H.T. Badings, J.G. Wassink, *Neth. Milk Dairy J.*, **17**, 132 (1963)
- 8) C.C. Price, J.M. Judge, "Org. Synt.", **45**, 22 (1965)
- 9) R.N. Jones, C.L. Angell, T.Ito, R.J.D. Smith, *Can. J. Chem.*, **37**, 2007 (1959)
- 10) L.J. Haynes, E.R.H. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 954; R.J.D. Smith, R.N. Jones, *Can. J. Chem.*, **37**, 2092 (1959)
- [11] P.J. Pearce, D.H. Richards, N.F. Scilly, "Org. Synt.", **52**, 19 (1972)
- 12) C.J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Aldrich Chemical Co., (1970), 74G
- [13] S.L. Hartzell, D.S. Sullivan, M.W. Rathke, *Tetrahe-dron Letters*, **15**, 1403 (1974)
- 14) D.A. Forss, N.C. Hancox, *Austral. J. Chem.*, **9**, 420 (1956)
- 15) R. Bassette, E.A. Day, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 482 (1960)
- 16) J.A. Thompson, 学位論文, ラトガース大学 (1968)
- 17) S.S. Chang, W.A. May, *U.S. Pat.*, 3,767,427 (1973)
- 18) 岩田直樹, 森田昌治, 太田静行, 油化学, **14**, 241 (1965)
- 19) 薄木理一郎, 佐藤正之, 金田尚志, 第10回油化学討論会予稿集, p. 118 (1971)
- 20) 薄木理一郎, 金田尚志, 油化学, **18**, 302 (1969)