揮発性カルボニル化合物のカルボニル価の簡易 測定法 (第1報)

揮発性カルボニル化合物のカルボニル価の簡易 測定法の提案とその検討

大 薮 大 洋*・向 井 明**・太 田 静 行***

* 味の素株式会社本社 (東京都中央区京橋 1-6)

** 味の素株式会社中央研究所 (川崎市川崎区鈴木町)

*** 北里大学水産学部 (岩手県気仙郡三陸町)

A Simple Method for Determining the Carbonyl Value of Volatile Carbonyl Compounds. I.

A Proposal and Investigation of the Simple Method for Determining the Carbonyl Value of Volatile Carbonyl Compounds

Daiyo OHYABU*, Akira MUKAI**, and Shizuyuki OHTA***

* Ajinomoto Co., Inc. (1-6, Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo)

** Central Research Laboratories, Ajinomoto Co., Inc. (Suzuki-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi)

*** Kitasato University, School of Fisheries Sciences (Sanriku-cho, Kesen-gun Iwate-ken)

A simple and rapid method was developed for measuring the degree of rancidity in food fat. At first, the oil-bearing food was immersed in benzene, and the oil in the food was extracted. During this extraction, volatile carbonyl compounds moved to the solvent. A part of the benzene extract was transferred to a distillation apparatus. Then, the solvent was distilled off. Most of volatile carbonyl compounds from the food fat were also evaporated with benzene and collected in the distillate. The amount of carbonyl compounds condensed in the distillate was determined by converting the carbonyls into their 2,4-dinitrophenylhydrazones and then measuring the absorbance of the wine-red color of quinoidal ions. In this report, this procedure was applied to aged fried rice crackers as follows. The rice crackers were fried with soybean oil, corn oil, and lard at 240°C as well as with these oils that had been heated at 240°C for 2 h. Then, these fried rice crackers were aged under various conditions, such as in dark at 35°C and 62°C, and in light at 25°C. The development of rancidity in these fried rice crackers was measured by sensory evaluation by an experienced panel and chemical tests such as the measurement of peroxide value, carbonyl value, and this carbonyl value of volatile carbonyl compounds. The results showed the best correlation between the volatile carbonyl values and flavor score. The merit of volatile carbonyl value of volatile carbonyl compounds for measuring the degree of rancidity was discussed.

1 緒 言

前に「油脂食品中の油脂の変敗の測定法」について報告し、その中で、過酸化値、総カルボニル価、TBA値及び酸価と官能検査法による評価との関連を調べ、各

化学的分析法の特徴を明らかにした¹⁾。その結果、各化学的分析法とも種々の欠点を有しており、特に官能検査法による評価との関連性が理論的に少ないことが問題と考えられた。

油脂食品中の油脂の変敗について、官能検査法による

評価との関連が深い化学的分析法としては、変敗臭成分の定量が最良の方法と考えられるが、変敗臭成分の中でも、揮発性カルボニル量の測定がもっとも望ましい。

揮発性カルボニルの測定法には従来多数の方法が提案されているが、その多くは試料の量を多く必要とし、また分析法も複雑で、時間がかかるなど、日常の分析に適用するには適当でない。油脂食品に適用する場合にはさらに問題が多い。

油脂及び油脂系食品の保存中に生成する揮発性カルボニル化合物の分離法として、食品から溶剤で油脂を抽出し、この際移行する揮発性カルボニル化合物を溶剤とともに留出させて、これを留出液として回収する方法を考案した。この方法は油脂及び油脂系食品に適用が可能で試料も少量で済み、分析法も簡単で、かつ、短時間で実施できる。

この際用いる溶剤としては、揮発性カルボニル化合物の沸点などと関連して、ベンゼンが適当と考えられた。それで、この揮発性カルボニル化合物量の簡易測定法を「ベンゼン蒸留法」とよぶことにし、この分析法を確立するとともに、官能検査法による評価との関連性を調べた。その結果、「ベンゼン蒸留法」は油脂または油脂食品中の油脂の変敗の程度の化学的測定法としてすぐれていることが明らかになったので報告する。

2 実験方法

2.1 揮発性カルボニル化合物の分離及び定量法

油脂から揮発性カルボニル化合物を分離する装置を Fig.-1 に示した。また、その方法を以下に示した。

②の蒸留用試験管に、油脂として約 1 g を含むベンゼン溶液 10 ml をピペットで加え、蒸留を円滑に行うため充分量の沸石を入れる。沸石を入れる代わりに、不活性ガスを毛細管から吹き込む方法でも、同じ結果が得られる。蒸留用試験管は蒸気もれないように輪ゴムで固定する。このすり合わせの部分にシリコングリースを

Fig.-1 Apparatus for distillation of volatile carbonyl compounds.

塗布するとあわ立ちの原因となり、不適当である。この蒸留用試験管以外のすり合わせ部分にはシリコングリースを塗布し、輪ゴムで固定した。

Fig.-1 のように組み立てた、蒸留装置のコンデンサーに水を通した後、あらかじめ 85°C に調節された水浴中にあわ立ちに注意しながら試験管を入れる。15min で蒸留が終了するように沸石の量を加減し、温度は蒸留終了時に 90°C になるように調節する。

蒸留液受用試験管にたまったベンゼン溶液の 5 ml を、熊沢の総カルボニル測定法に準じて吸光度を測定した。揮発性カルボニル化合物の量は 2・3・3 で述べる式を使用して計算した。

この方法で、油脂の種類及び変敗の程度の異なる種々の油脂について、揮発性カルボニル化合物を定量した結果を Table-1 に示した。また、総カルボニルの定量の際には過酸化物の影響を無視できないが、今回は過酸化物の除去の処理を行わずに、分析を行った。以下も同様である。

揮発性カルボニル化合物が留出液中に留出して、外気中に逃げることはないかどうかを調べるため、Fig.-1 に示したようにコールドトラップをつけ、コールドトラップ中の内容物に 10 ml の脱カルボニルしたベンゼンを

Table-1 Peroxides in oils and balances of carbonyl compounds before and after "Benzene distillation".

Oils	Before D.		After D.				VC*** in trap ⑦
	POV (meq/kg)	TC* (meq/kg)	VC** (meq/kg)	Non-VC (meq/kg)	VC+Non-VC (meq/kg)	POV (meq/kg)	
Soybean oil	87.3	—	—	—	—	85.1	—
	91.3	43.0	0.539	39.5	40.0	—	0.0
	92.5	39.0	0.487	41.9	42.4	—	—
Cotton seed oil	305.9	329.7	6.215	338.9	345.1	—	0.0
Corn oil	15.4	12.4	0.012	—	—	14.9	0.0
	43.9	—	—	—	—	43.6	—
	127.4	—	—	—	—	121.3	—

* TC : Total carbonyl value

** VC : Carbonyl value of volatile carbonyl compounds

*** VC : Carbonyl value of volatile carbonyl compounds of distillate in cold trap ⑦ at Fig.-1.

加え、その 5 ml についても上述と同様に分析した。この結果を Table-1 に併記した。

Table-1 の結果から、コールドトラップ中にはカルボニル化合物が検出されず、油脂中の揮発性カルボニル化合物はベンゼンと行動をとともにすることが明らかになった。それで、以後の試験では、すべてコールドトラップを省略した。

2.2 揮発性カルボニル量の測定法に関する諸条件の検討

2.2.1 過酸化物の分解の影響

Gaddis ら³⁾によると、水蒸気蒸留法では前駆物質から、アルカナール、2-アルケナール、2,4-アルカンジエナールが生成し、50℃で真空蒸留法でもアルカナールが生成する。同じく、Gaddis ら⁴⁾は Pool and Klose 法でも、アルミナカラムによってヒドロペルオキシドが分解することを認めており、Lea ら⁵⁾は 20℃の真空条件下でも前駆物質から揮発性カルボニル化合物が生成すると述べている。

ベンゼン蒸留法による過酸化物の分解の程度を調べた結果を Table-1 に示した。

Table-1 の結果によると、ベンゼン蒸留法においても油脂中の過酸化物はわずかに分解するようである。

蒸留操作を行う前の油脂の総カルボニル化合物と、蒸留操作後の揮発性カルボニル量と蒸留用フラスコに残った油脂中の不揮発性カルボニル量を測定した結果を Table-1 に示した。蒸留前後のカルボニル量を比較してみると、その量がほぼ等しいので、蒸留操作によるカルボニル化合物の生成と分解はほとんどないとみることができる。

2.2.2 蒸留条件の分析結果に及ぼす影響

蒸留条件としては蒸留温度と蒸留時間が考えられ、蒸留時間は蒸留温度と沸石の量の影響をうけるので、沸石の量を同一にして、Table-2 のように蒸留温度を変えて試験を行った。窒素ガス吹き込み法も同時に行った。その結果、85℃から 90℃に上昇させる条件及び 90℃

Table-2 Effects of conditions of distillation on the absorbance of 2,4-DNPH.

Conditions of distillation	Absorbance
85℃, 40 min	0.210, 0.224
85→90℃, 15 min	0.205, 0.190
90℃, 15 min	0.190, 0.187
85→90℃, 15 min N ₂ gas was passed	0.203, 0.207

の条件ではほぼ同じ吸光度が得られたが 85℃の条件では蒸留時間が 40 min を要し、吸光度もやや高めであった。これは蒸留時間が長いこと、揮発性カルボニル化合物の前駆物質が分解したことが原因として考えられる。

2.2.3 試料の量の分析値に及ぼす影響

油脂の場合は試料を一定量ひょう取することができる

が、油脂食品の場合は油脂を溶剤で抽出する場合が多く、試料油の量を一定にすることが困難である。

ベンゼン蒸留法における試料の量を変えた場合の吸光度と揮発性カルボニル化合物のカルボニル価を測定した結果を Table-3 に示した。

Table-3 Effects of amount of samples on their carbonyl value (COV).

The amount of sample (g)	Absorbance	COV (meq/kg)
0.25	0.065	0.294
	0.058	0.272
0.50	0.118	0.266
	0.100	0.244
1.00	0.210	0.246
	0.200	0.244
2.00	0.433	0.254
	0.418	0.245

Table-3 において、試料油量 0.25 g では試料油が少ないため、吸光度が小さく、誤差も大きい。0.5~2.0 g の範囲では吸光度はほぼ試料の量に比例している。したがって、油脂一定量当たりのカルボニル価は試料の量にかかわらず一定である。

2.3 揮発性カルボニル化合物の定量式

揮発性カルボニル化合物の定量式における係数は研究者によりかなりの相違がある。この点を明確にするために以下の実験を行った。

2.3.1 種々のカルボニル化合物の 2,4-DNPH の合成

カルボニル類としては変敗臭成分として分離されているもののうち、比較的低沸点のものを選び、市販のブタナール、ヘキサナール、アクロレイン、クロトンアルデヒド、エチルメチルケトン、ジエチルケトンを使用した。これらの 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNPH) の標準物質は以下のようにして合成した。すなわち、各カルボニル化合物と 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの等モルを脱カルボニルした、1% トリクロ酢酸-メタノール溶液中で 40~50℃で 10 min 反応させた後、未反応の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをアルミナカラムを通して除去し、溶出した 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをメタノール溶液から 3 回再結晶、させることにより調製した。

2.3.2 揮発性カルボニル化合物の 2,4-DNPH の塩基性における吸収スペクトル

熊沢ら⁶⁾は油脂を直接試料とする時の 2,4-DNPH の塩基性における吸収極大は、440 nm にあるとしてカルボニル化合物の定量式を求めている。ベンゼン蒸留法による揮発性カルボニル化合物の 2,4-DNPH の塩基性における吸収スペクトルを測定して、Fig-2 に示した。

1. Volatile carbonyl compounds of soybean oil held in dark at 37°C (POV 13.8, TC 12.1, VC 0.287)
2. Total carbonyls of No. 1
3. Volatile carbonyl compounds of soybean oil held in dark at 60°C, (POV 93.9, TC 51.0, VC 0.875)
4. Total carbonyl of No. 3
5. Volatile carbonyl compounds of lard heated and light exposed (POV 295.6, TC 1.757)
6. Total carbonyls of No. 5

Fig.-2 Absorption spectra of 2,4-DNPH of volatile carbonyl compounds in alkali solution.

Fig.-2 によると、油脂の種類、変敗の程度、保存条件などが異なっても、いずれも 435 nm に吸収極大が存在する。

飽和及び不飽和アルデヒドの 2,4-DNPH の塩基性における吸収極大はそれぞれ 430 nm と 460 nm に存在するから、ベンゼン蒸留法による揮発性カルボニル化合物は総カルボニル化合物に対して、飽和カルボニル化合物の割合が多いと考えられる。

2.3.3 揮発性カルボニル化合物の定量式

揮発性カルボニル化合物と総カルボニル化合物の定量式を定めるため、種々のカルボニル化合物の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゼンの標準物質を使用して検量線を作成した。この検量線の 1×10^{-3} meq/5 ml の時の吸光度を Table-4 に示した。これらの吸光度の平均値から揮発性カルボニル化合物のカルボニル価と総カルボニル価を次のように定めた。

$$\text{総カルボニル価 (meq/kg)} = \frac{E_1}{0.984 \times W} \times 10^3$$

$$\begin{aligned} \text{揮発性カルボニル化合物のカルボニル価 (meq/kg)} \\ = \frac{E_2}{0.986 \times W} \times 10^3 \end{aligned}$$

E_1 : 440 nm の吸光度 E_2 : 435 nm の吸光度
W: 試料油脂の mg

2.4 酸化防止剤を除去した油脂を用いた揚げせんべいの保存中の油脂の各化学的分析値の測定と官能審査法による評価

Table-4 Absorbance of 2,4-DNPH of carbonyls in alkali solution (meq/5 ml)

	435 nm	440 nm
Butanal	0.906	0.860
Hexanal	0.900	0.860
Ethyl methyl ketone	0.912	0.884
Diethyl ketone	0.910	0.882
2-Hexenal	1.141	1.230
Acrolein	1.142	1.214
Croton aldehyde	1.146	1.206
Average	0.986	0.984

酸化防止剤を除去した油脂を使用し、揚げせんべいをつくり、これを種々の条件で保存して油脂の変敗の発現の状況を過酸化価、カルボニル価及び揮発性カルボニル化合物のカルボニル価の測定などの化学的方法と官能検査による評価によって調べた。

2.4.1 試料油脂の調製方法

油脂として、市販されている大豆油とラードを、240°Cで、1 h、高真空下に水蒸気蒸留し、添加されている、あるいは天然に存在する酸化防止剤をできるだけ除去したものを使用した。この試料油脂の諸特数を Table-5 に示した。

Table-5 Fat constant of the oils before and after heating at 240°C for 2 h.

Oils	Acid value		Iodine value		TC*	
	before	after	before	after	before	after
Soybean oil	0.09	0.50	131.1	129.3	5.1	24.4
Lard	0.15	0.79	61.3	58.6	12.4	30.8

* TC: Total carbonyl value.

2.4.2 揚げせんべいの調製及び保存方法

上述の方法によって調製した油脂の 3 kg を鉄製平底型なべ (直径 35 cm, 深さ 10 cm) に取り、ガスコンロで 240°C まで加熱した後、前報¹⁾ に示した組成のせんべい生地を温度と揚げる速度を厳密に管理しながら、片側 30 s, 両面で 1 min 揚げて調製した。加熱油脂の揚げせんべいは、油脂を 240°C, 2 h 加熱した後、同じ手法で調製した。Table-5 に 240°C, 2 h 加熱後の油脂の分析値を併記した。

調製した揚げせんべいは暗所で放冷した後、1 l の透明広口びんに入れふたをし、35°C 暗所、62°C 暗所、25°C 明所 (1,400 lux) の各恒温そうに保存した。

2.4.3 揚げせんべい中の油脂の分析法

揚げせんべい中の油脂の分析は、適当な日に広口びんより 4 枚の揚げせんべいを取り出し、Fig.-3 のように行った。過酸化価は Wheeler 法の改良法である基準油脂分析法に準じて行った。総カルボニル価は熊沢らの方法⁶⁾ で行い、過酸化物に対する処置は行わず、カルボニ

Fig.-3 Extraction and analysis of oils in fried rice cracker.

Table-6 Description for flavor score.

Flavor score	Description
10	Good
9	Good but not fresh
8	Not fresh
7	Very slightly rancid
6	Slightly rancid
5	Rancid
4	Strong rancid
3	Strong rancid and slightly stimulant
2	Stimulant
1	Strong stimulant

Table-7 Peroxide value, total carbonyl value and carbonyl value of volatile carbonyl compounds of oils described as rancid.

Oils		POV		TC		VC	
		7	5	7	5	7	5
35°C Dark	Soybean oil	149.8	152.9	69.9	87.1	0.935	1.164
	" (heated)	93.3	130.5	59.4	93.4	0.471	1.048
	Lard	139.7	180.9	70.6	113.0	0.935	1.433
	" (heated)	109.2	169.8	70.0	113.0	0.720	1.147
62°C Dark	Soybean oil	93.9	138.7	44.3	77.9	0.758	1.431
	" (heated)	40.6	54.5	34.0	41.7	0.757	1.135
	Lard	179.7	211.3	60.4	76.4	0.966	1.450
	" (heated)	300.5	—	83.0	—	1.206	—
25°C Light exposed	Soybean oil	52.3	53.6	31.9	34.0	0.785	1.069
	" (heated)	63.9	89.2	60.3	82.4	0.688	1.289
	Lard	152.3	230.2	87.6	118.4	1.011	1.052
	" (heated)	160.1	190.2	98.3	128.9	0.981	1.216
Average ($\bar{x}$)		127.9	145.6	64.14	87.8	0.851	1.221
Standard Deviation (s)		67.61	56.45	20.06	24.77	0.2125	0.1719
($s/\bar{x}$) $\times 100$		52.9	38.8	27.1	24.5	21.6	12.2

7: described as slightly rancid.

5: described as rancid.

ル量は 2・2・4 で述べた式を用いて計算した。揮発性カルボニル化合物のカルボニル価は 2・1 で述べたベンゼン蒸留法で行った。官能検査は油脂に対して知識の深い 7 人 (男 5 人, 女 2 人) をパネルとして, 広口びんのふたを取った時のにおいを 10 点法で判定した。判定の基準を **Table-6** に示した。

2・4・4 揚げせんべい保存中の油脂の各化学的分析値と官能検査法の評点

揚げせんべい保存中の官能検査法による評点と各化学的分析法による各分析値の経日変化の二例を **Fig.-4** ~ **Fig.-5** に示した。Fig.-4, Fig.-5 において, POV, TC, VC 及び臭の評点に対してそれぞれ ○, ●, ▼, ◎ 印を用いた。

官能検査法による評点が 7 と 5 になった時点の各油の

Fig.-4 Changes in the degree of rancidity of rice crackers fried with soybean oil and held in dark at 35°C.

Fig.-5 Changes in the degree of rancidity of rice crackers fried with soybean oil after heating for 2 h and held in dark at 35°C.

各分析法による分析値、それらの平均値、標準偏差及び標準偏差の平均値に対する比を Table-7 に示した。

2.5 酸化防止剤を添加した油脂を用いたせんべいの保存中の油脂の各化学的分析値の測定と官能検査法による評価

前項¹⁾では 240°C で 1 min 油脂で揚げることにより試料せんべいを調製したが、本実験では酸化防止剤の添加されている油脂を使用するため、加熱してせんべいを調製することができない。しかし、前項との関係で、なるべく性状の似たせんべいを用いる必要がある。すなわち、官能検査法との関係を調べるので、せんべい自身のおいしさと強さが同じであること、かつ変物質は油脂の過酸化物の分解作用があること⁸⁾から、かつ変物質の質と量が同一であること、せんべいの表面の状態や油脂分が等しいことなどが要求される。このようなことから、以下に述べる方法によって試料せんべいを調製した。まず、前項の試料油脂の調製方法によって調製した油脂を使用し、240°C で 1 min 揚げることにより、各油

Table-8 Peroxide value, total carbonyl value and carbonyl value of volatile carbonyl compounds of oils described as rancid.

Flavor score* 5		5	5	5
37°C Dark	Soybean oil	186.0	95.8	1.093
	Lard	—	—	—
	Corn oil	215.0	57.5	1.012
60°C Dark	Soybean oil	110.5	54.2	1.341
	Lard	53.2	28.5	0.769
	Corn oil	150.0	74.8	0.920
25°C Light exposed	Soybean oil	88.2	62.1	1.213
	Lard	217.9	137.7	1.549
	Corn oil	151.0	92.6	1.283
Average ($\bar{x}$)		146.5	75.4	1.148
Standard deviation (s)		55.66	31.10	0.234
($s/\bar{x}$) $\times 100$		38.00	41.25	20.38

* 5 : Described as rancid.

脂の揚げせんべいを調製する。このせんべい中の油脂をヘキサンによって抽出した後、付着しているヘキサンを乾燥させる。乾燥したせんべいを前項の二方法によって調製した油脂に浸せきした後、取り出し 50°C 位で風乾する。風乾させることによりせんべいの表面に付着している油脂はほとんど内部に吸収される。

このような方法によって調製したせんべいを、透明広口びんに入れ、ふたをし 37°C 暗所、60°C 暗所、及び 25°C 明所 (1,400 lux) にそれぞれ保存し、以下の分析用試料とした。保存せんべいの官能検査及び油脂の分析法は前項と同様に行った。

これらの結果をまとめて、整理して、Table-8 に示した。

3 実験結果の考察

3.1 揮発性カルボニル化合物の分析法について

1899年には、すでに油脂の変敗臭成分はアルデヒド様物質であることが推定されており、その後、数多くの変敗臭成分が同定され、それらの生成機構の理論的説明もなされるようになった。

揮発性カルボニル化合物の分離法には真空蒸留法⁹⁾、水蒸気蒸留法¹⁰⁾、窒素ガス吹き込み法¹¹⁾などがある。遊離のカルボニル化合物の分離法にはカラムクロマト法が一般的に用いられ、Pool and Klose 法¹²⁾、この方法を改良した Keith ら¹³⁾の方法が提案されている。しかし、これらの分離法は、試料を多量に必要とすることや、分離法が複雑で時間がかかるなど、日常の分析に適用することは問題が多い。

ベンゼン蒸留法は、このような欠点を考慮に入れて開発したもので、試料の量は 1 g 程度でよく、分析法も簡単に分析時間も短く、油脂食品中の油脂にも適用できるなどの特長をもっている。

揮発性カルボニル化合物の分離法では前駆物質の分解が問題にされる。ベンゼン蒸留法では過酸化物がやや分解するようであるが、Table-1 のようにカルボニルの増加はほとんどないようである。蒸留条件は 15 min 以内に蒸留を終了するように操作すれば、分析値に対する影響はないようである。試料の量も 0.25 g ではやや高めにしたが、0.5~2.0 g の範囲で一定値を示し、試料の量の変動しても分析値には影響がないことがわかった。

揮発性カルボニル化合物の 2,4-DNPH の塩基性における吸収スペクトルは、総カルボニルの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの塩基性における吸収スペクトルとやや異なった傾向を示した。Fig.-2 に示したように、揮発性カルボニルのそれは 435 nm に、総カルボニルのそれは 440 nm に吸収極大を示した。このことは、揮発性カルボニル化合物は総カルボニルに比較して、飽和カルボニルの割合が多いことを示している。熊沢ら¹⁴⁾は揮

発したカルボニル化合物には飽和カルボニル類が比較的多く、油の中には不飽和カルボニル類が濃縮される傾向があると述べているので、同じような現象が生じたものと考えられる。

揮発性カルボニル化合物の吸収極大が 435 nm にあることがわかったので、定量式を定めるため 6 種のカルボニル化合物について 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン合成し検量線を作製した。この検量線の 1×10^{-3} meq/5 ml の時の吸光度の平均値を求め計算式を定めた。440 nm の吸光度において、飽和アルデヒド及びケトンでは熊沢ら⁹⁾の結果と良く一致したが、不飽和アルデヒドでは大きな差が生じた。熊沢らは合成した 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンをシリカゲルカラムで精製し標準物質としており、本実験ではアルミナカラムで精製した後、メタノールから 3 回再結晶していることから、純度の差がこのような結果をもたらしたものと考えている。したがって、計算式がやや異なる結果となった。

3.2 揮発性カルボニル化合物のカルボニル価と官能検査法との関係

Gaddis ら^{10),15)}は油脂の変敗臭成分は、油脂の種類の相違、油脂の保存条件の相違、油脂に酸化防止剤を添加しているかどうか、油脂をあらかじめ加熱しているかしていないかなどによって差があることを明らかにしている。一方、Meijboom¹⁶⁾は炭素鎖長の 12 以下のアルデヒド類の分子構造といき値の関係を調べ、炭素鎖長、二重結合の数及び位置、シス・トランス異性体などによって多少いき値に差があることを報告している。このようなことから、油脂の種類などの諸条件の相違によって、揮発性カルボニル化合物のカルボニル価の官能検査法との関連が弱くなる可能性が考えられた。しかし、本実験ではこのようなことはなく、揮発性カルボニル化合物のカルボニル価は種々の条件において官能検査法との関連が強く、普遍性のある分析法であることがわかった。

3.3 油脂の変敗に関連する各化学的分析法による分析値と官能検査法による評点との関係について

Fig. 4~Fig. 5 を含めた各化学的分析法による分析値と官能検査法による評点を整理して Table-7 に示したが、官能検査法による評点が 7 と 5 の場合における過酸化価の標準偏差の平均値に対する比は、それぞれ 52.9%, 38.8% であり、総カルボニル価や揮発性カルボニル価に比べて大きな値を示し、官能検査法との関連がうすいことが明らかとなった。大豆油で揚げた揚げせんべいを明所に保存した場合は、暗所に保存した場合に比較して、低い過酸化価で変敗臭が発生し、ラードと異なった傾向を示した。この傾向は著者らの行った「油脂食品中の油脂の変敗の測定法」¹⁾の実験の中でも認められている。また、明所に保存した揚げせんべい中の油脂の過酸化価は、保存期間に対して直線的に増加し、こ

の傾向は堀尾ら⁷⁾の結果と一致する。

総カルボニル価は「油脂食品中の油脂の変敗の測定法」¹⁾の試験において、TBA 価や酸価より官能検査法との関連が深いことを明らかにした。また、加熱劣化した油脂で揚げた揚げせんべい中の油脂は、新鮮な油脂で揚げた揚げせんべい中の油脂に対して、高いカルボニル価で変敗臭が発生することを統計的に処理して明らかにしたが、本報でもその傾向が認められた。

揮発性カルボニル化合物のカルボニル価の標準偏差の平均値に対する割合は、官能検査の評点が 7 の時に 21.6%, 5 の時に 12.2% と各分析法の中で最も小さく、このことが官能検査法と最も関連が深いことを示している。Table-8 においても同様な結果である。

3.4 各化学的分析法による分析値の相互関係

あげせんべいに関する各化学的分析法の実験値の相互関係をまとめて Table-9 に示した。Table-9 において、総カルボニル価の過酸化価に対する比は、官能検査の評点が 7 の場合に平均値で 0.576 であり、5 の時に 0.638 であった。この比は、新鮮な油脂で揚げた揚げせんべい中の油脂に比較して、加熱した油脂で揚げた揚げせんべい中の油脂の方が高い。

揮発性カルボニル化合物のカルボニル価の過酸化価に対する比は、官能検査の評点が 7 の時に平均値で 0.83%, 5 の時に 1.03% であった。官能検査の評点が 7 の時より、5 の時の方がこの比が高く、酸化の進行とともに揮発性カルボニル化合物側への分解反応が優勢になるものと思われる。大豆油を 25°C 明所、62°C 暗所に保存した場合もこの比が高く、大豆油の過酸化価が明所や高温において不安定であることを示している。

揮発性カルボニル化合物のカルボニル価の総カルボニル価に対する比は、官能検査の評点が 7 の時に平均値で 1.44%, 5 の時に 1.61% であった。加熱した油脂で揚げた揚げせんべい中の油脂の方がこの比が低い。これは、加熱した油脂で揚げた揚げせんべい中の油脂の方が、高い総カルボニル価で変敗臭が発生することを示すものである。

3.4.1 過酸化価と総カルボニル価の特徴

前報の油脂食品中の油脂の変敗の測定法¹⁾に関する報告の中で、大豆油で揚げた揚げせんべいを明所に保存した場合、他の油脂に比べて低い過酸化価の時に変敗臭が発現することを明らかにした。本報では、明所のほかに、60°C 暗所でも同じような現象がみられた。これは変敗大豆油中のリノレン酸の過酸化価が不安定なことが原因であり、光線下あるいは高温の条件で短鎖長のカルボニルに分解しやすいことを示している。このことは、Table-9 にみられるように、揮発性カルボニル化合物のカルボニル価の過酸化価と総カルボニル価に対する比が大きいため証明されている。天野¹⁷⁾はリノレン

Table-9 Relations among peroxide value (POV), total carbonyl value (TC) and carbonyl value of volatile carbonyl compounds (VC) in the case of rice crackers fried with oils added no antioxidant.

Flavor score		7			5		
Conditions	Oils	TC POV	VC POV × 100	VC TC × 100	TC POV	VC POV × 100	VC TC × 100
In dark at 35°C	Soybean oil	0.467	0.62	1.34	0.570	0.76	1.34
	" " (H)	0.637	0.50	0.79	0.716	0.80	1.12
	Lard	0.505	0.67	1.32	0.625	0.79	1.27
	" (H)	0.641	0.66	1.03	0.665	0.68	1.02
In dark at 62°C	Soybean oil	0.472	0.81	1.71	0.565	1.03	1.84
	" " (H)	0.837	1.86	2.23	0.765	2.08	2.72
	Lard	0.336	0.54	1.60	0.362	0.69	1.90
	" (H)	0.276	0.40	1.45	—	—	—
In light at 25°C	Soybean oil	0.610	1.50	2.46	0.634	1.99	3.14
	" " (H)	0.944	1.08	1.14	0.924	1.45	1.56
	Lard	0.575	0.66	1.15	0.514	0.46	0.89
	" (H)	0.614	0.61	1.00	0.678	0.64	0.94
Average ($\bar{x}$)		0.576	0.83	1.44	0.638	1.03	1.61

酸メチルの酸化が紫外線によって強力に促進されるが、それ以上に過酸化物の分解が促進されると報告している。

240°C 達温直後に揚げた揚げせんべい中の油脂に比較して 240°C, 2h 加熱した後に揚げた揚げせんべい中の油脂は、高いカルボニル価で変敗臭が発現することを「油脂食品中の油脂の変敗とその評価法」の中で明らかにした。本報でもその傾向が認められた。このことは、**Table-9** のように、揮発性カルボニル価の総カルボニル価に対する比が、240°C, 2h 加熱した後に揚げた揚げせんべい中の油脂の方が低いことから説明できる。加熱によってグリセリド中に生成したカルボニル化合物からは、揮発性カルボニル化合物が生成しにくいことを示している。総カルボニル価は、加熱した油脂のにおいの面からの変敗の程度の評価法としては適当でない。

3・4・2 各分析法の分析値の相互関係

Gaddis ら¹⁸⁾は酸化ラード中の揮発性カルボニル化合物を分析し、Henick らの総カルボニルに対して、真空蒸留法で 2.5%, 水蒸気蒸留法で 4.0% であったと報告している。真空蒸留法に比較して、水蒸気蒸留法の値が高いのは、過酸化物や他の前駆物質が分解するためであろうと述べている。Lea ら¹⁹⁾も 50°C の真空蒸留法で $C_6 \sim C_{14}$ の炭素鎖長のカルボニル化合物を捕集し、Henick らの総カルボニル化合物に対して 3% であったと述べている。他の報告でもほぼ似たような数値が得られている。

Table-8 にみられるように、ベンゼン蒸留法で得られる揮発性カルボニル化合物の総カルボニルに対する割合は、明らかに変敗臭が認められる時点で、酸化防止剤無添加の油脂で 1.61%, **Table-10** にみられるように、

酸化防止剤添加の油脂で 1.72% であった。Gaddis らの報告に比べて、ベンゼン蒸留法による揮発性カルボニル化合物の総カルボニル化合物に対する割合が低いのは、高沸点成分の留出が少ないためと解釈される。

酸化防止剤を添加した油脂を用いたせんべいを保存した時の、油脂の変敗に関連する各化学的分析法による分析値の相互関係をまとめたのが **Table-10** である。

Table-10 Relations among peroxide value (POV), total carbonyl value (TC) and carbonyl value of volatile carbonyl compounds in the case of rice crackers soaked in oils added antioxidant.

Flavor score		5		
Conditions	Oils	TC POV	VC POV × 100	VC TC × 100
Dark at 37°C	Soybean oil	0.515	0.59	1.14
	Lard	—	—	—
	Corn oil	0.267	0.47	1.76
Dark at 60°C	Soybean oil	0.490	1.21	2.47
	Lard	0.536	1.45	2.70
	Corn oil	0.499	0.61	1.23
Light at 25°C	Soybean oil	0.704	1.38	1.95
	Lard	0.632	0.71	1.12
	Corn oil	0.613	0.85	1.39
Average ($\bar{x}$)		0.532	0.91	1.72

Table-10 の結果も前項の酸化防止剤の添加されていない油脂の場合の試験結果とほとんど同じであり、これらの点では、酸化防止剤の添加の影響はないことがわかった。

本報告は昭和44年10月油化学研究発表会において報告した。

口頭発表の時期に比べて投稿が遅れたのは報告者らの転勤、転職などの諸事情によるものである。

(昭和 52 年 11 月 28 日受理)

文 献

- 1) 大藪大洋, 向井 明, 太田静行, 油化学, **28**, 85 (1979)
- 2) A.S. Henick, M.F. Benca, J.H. Mitchell Jr., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 88 (1954)
- 3) A.M. Gaddis, R. Ellis, J. Shamey, G.T. Currie, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 620 (1965)
- 4) A.M. Gaddis, R. Ellis, G.T. Currie, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 147 (1966)
- 5) C.L. Lea, A. Hobson-Frohock, *J. Sci. Food Agr.*, **16**, 18 (1965)
- 6) 熊沢 恒, 大山 保, 油化学, **14**, 167 (1965)
- 7) 堀尾正雄, 山下俊一, 工化, **37**, 908 (1934)
- 8) 山口直彦, 岡田安司, 日食工誌, **15**, 187 (1968)
- 9) C.H. Lea, P.A.T. Swoboda, *J. Sci. Food Agr.*, **13**, 148 (1962)
- 10) A.M. Gaddis, R. Ellis, G.T. Currie, *Food Res.*, **24**, 283 (1959)
- 11) S.S. Chang, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 341 (1955)
- 12) M.F. Pool, A.A. Klose, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **28**, 215 (1951)
- 13) R.W. Keith, E.A. Day, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 121 (1963)
- 14) 熊沢 恒, 油化学, **13**, 537 (1964)
- 15) A.M. Gaddis, R. Ellis, G.T. Currie, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 371 (1961)
- 16) P.W. Meijboom, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 326 (1964)
- 17) 天野立爾, 食衛誌, **9**, 119 (1968)
- 18) A.M. Gaddis, R. Ellis, G.T. Currie, *Food Res.*, **25**, 495 (1960)
- 19) C.H. Lea, P.A.T. Swoboda, *Chem. Ind (London)*, **46**, 974 (1958)