総 説

第 15 回日本油化学協会賞（進歩賞）

食用油脂の劣化とその呈味性に関する研究

薄 木 理 一 郎

東北大学農学部食糧化学科
(仙台市堤通雨宮町 1-1)

Oxidative Deterioration and Tastes of Edible Fats and Oils

Riichiro USUKI

Department of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University
(1-1, Tsutsumidori-Amamiyamachi, Sendai)

1 はじめに

従来「油は味が無い」とされていた。事実、よく精製した食用油脂はほとんど無味無臭といえる。しかし、食用油脂とくに液体植物油は不飽和酸に富み、劣化しやすく、劣化により各種の成分を生成する。そしてにおいばかりでなく、特有な味をもつようになることはよく知られている。このような味はトリグリセリド中の脂肪酸鎖長、官能基、二重結合、分子量などに変化が起こって生じたと思われる。筆者は味の無いトリグリセリドがある特定の構造をもつと味を呈するようになるのではないかと考え、本研究を開始した。

まず、油脂とくに酸化油脂の構造と呈味性との関係を明らかにするため、特有な味をもつようになった自動酸化大豆油、及び熱酸化大豆油を試料とし、これらの味がどのような構造をもつ物質に由来するかを検討した。

検査を行い、表-1 の結果を得た。すなわち分画前の自動酸化大豆油は強い苦味、刺激味及び渋味を有していたが、苦味は遊離脂肪酸区分及び脱酸油区分に、刺激味は遊離脂肪酸区分に、渋味は揮発性区分に見いだされた。

図-1 自動酸化大豆油の分画

2 自動酸化油脂の呈味性

2.1 自動酸化大豆油の呈味性

製造直後から始まる食品の風味低下は含有脂質の自動酸化による場合が多く、脂質の食品フレーバーに及ぼす影響は大きいといえるが、従来の研究はにおい成分に関するものがほとんどで、味との関連で研究されたものは少ない。そこで筆者は最も一般的な食用油である大豆油を自動酸化後、構成成分を分画し、これら各成分と味との関係を官能検査により検討した¹⁾。

まず、自動酸化程度の異なる3種の油の官能検査を行ったところ、過酸化価物 (POV) が高い程不快な味やにおいを増した。しかし、自動酸化油間の質的な差異は認められなかったため、味とにおいの最も強い POV 2212 の油を試料油として 図-1 に示すような分画を行った。各分画区分を収率に応じて市販サラダ油に添加して官能

表-1 自動酸化大豆油分画区分の化学特徴及びフレーバー

	POV	COV	AV	官 能 検 査*	
				味	におい
分画前の自動酸化油	2212	948	4.5	s 苦味, s 渋味, s 刺激味	s 刺激臭, s 酸化臭
水 溶 性 区 分	—	—	—	w 苦味	酸化臭, 酸臭
遊 離 脂 肪 酸 区 分	108*	460	—	s 苦味, s 刺激味	刺激臭, 酸臭, 酸化臭
揮発性化合物区分	1086**	5220	—	s 渋味	刺激臭, 酸化臭
非揮発性脱酸油区分	1408	837	1.0	s 苦味	酸化臭
不 けん 化 物 区 分	39	492	—	vw 甘味, vw 苦味	w ペンキ臭

* 分画区分はおのおの収率あるいは酸価を基に新鮮大豆油に添加して官能検査した。s, w, vw はおのおの強い、弱い、非常に弱い、を示す。

** Stamm 法による比色定量値。

揮発性区分はカルボニル価 (COV) から直鎖アルデヒド及びケトンが主成分であり、それが渋味と関係があるという知見を得た。一方、低級アルデヒドや低級脂肪酸が主成分と思われる水溶性区分、及びステロールやテルペンアルコールを主とする不けん化物区分は量的にも少なく、自動酸化油の味にはほとんど影響しないといえた。

脱酸油区分は 99% 程度グリセリドより成ると考えられたが、苦味が何に起因するかを知るため、ケイ酸カラムクロマトグラフィーを行った。官能検査の結果、苦味は 30, 60, 100% イソプロピルエーテル溶出区分に認められ、その POV 及び COV はおのおの 1020~1401, 935~1145 と高い値を示した。平均分子量 (MMW) はほぼトリグリセリドに近い値であり、脱酸油区分の示した苦味はヒドロペルオキシル基、ヒドロキシル基、カルボニル基等の多いグリセリドモノマーによると推定された。本結果は通常の脂肪酸鎖長をもつトリグリセリドにも味を呈する可能性があることを初めて示した。

次に遊離脂肪酸区分の苦味成分を明らかにするため、ケイ酸分配カラムクロマトによる分画を行った。代表的な 5 つのフラクションの官能検査の結果、カラムクロマトグラフィーの溶出が進むにつれ苦味は増加し、それと対応して極性物質が増加することを TLC により認めた。 R_f 値を Vioque と Holman の報告²⁾と比較するとヒドロキシン酸及びそれより極性の高い酸化酸を含むと思われる、定性試験の結果と併せて考えると、遊離脂肪酸区分の示した苦味はカルボニル基、ヒドロペルオキシル基を含む極性の高い酸化酸によると思われた。

2.2 自動酸化リノール酸の呈味性

自動酸化大豆油中の遊離脂肪酸が示した苦味物質を明らかにするため、リノール酸をモデル化合物として酸化させ、自動酸化生成物と味との関係を検討した³⁾。リノール酸に乾燥空気を 4°C で 35 d 間通じ自動酸化させ、POV が最高値に達したものを試料油とし、ケイ酸カラムクロマトグラフィーにより 13 のフラクションに分画した。この中の Fr. 5 (MMW 435) は中程度の苦味と弱い刺激味を有していたが、最も高い POV (1849) を示したのでこれを試料とし表-2 に示すような 5 種類の化学修飾を行って苦味と官能基との関係を追求した。

その結果、還元による苦味の変化は認められなかったが、メチルエステル化によりカルボキシル基をブロックしたところ苦味は消失した。この事実から、カルボキシル基と他の官能基がある特定の構造をとった時に苦味を生じると思われた。

2.3 合成酸化酸の呈味性

前節で得られた結果を再確認するため、ひまし油を出発物質としてリシノール酸及び 3 種の官能基既知の酸化酸を合成し、苦味の変化を検討した³⁾ (表-3)。まずリシ

表-2 自動酸化リノール酸から分別した過酸化物の多い区分の化学修飾とフレーバーの変化

	苦味*	におい*	Amplitude*
未処理	++	+	++
システイン-FeCl ₃ 処理	++	+	++~++++
NaBH ₄ 還元	++	+	++
還元後クロム酸酸化	0	++~++++	++
メチルエステル化	0	+	x
還元後メチルエステル化	x	++	+

* 強さを 0, x, +, ++, +++ の 5 段階で示した。

表-3 4 種の酸化酸の苦味及び刺激味

	苦味	刺激味
12-ヒドロキシ-9-オクタデセン(リシノール)酸	+++	+++
12-オキソオクタデセン酸	++	+
9,12-ジオキソオクタデセン酸	0	(+)*
ジヒドロキシオクタデセン酸(不純)	x	(+)*

* 後の二つの酸ではやや異なった刺激味が認められた。

表-4 化学修飾によるリシノール酸フレーバーの変化

	苦味	刺激味
リシノール酸メチル	x~+	0
12-アセトキシル-cis-9-オクタデカン酸	+~++	+
リシノール酸異性化物*	++~++++	+++

* 共役ジエン酸含量: 1.8% (ひまし油脂肪酸混合物中では 0.09%)

ノール酸には非常に強い苦味と、苦味より強い刺激味が認められた。ところが、リシノール酸のヒドロキシル基をオキソ基に変えると苦味はやや減少し、かつ刺激味は大きく減少した。

表-4 に示したように、リシノール酸をエステル化すると苦味はほとんどなくなり、またカルボキシル基をそのままにしてヒドロキシル基をアセチル基で置換すると、苦味、刺激味は共に減少した。ヒドロキシンステアリン酸及び 9,10-ジヒドロキシオクタデカン酸がほとんど無味なことから、リシノール酸が苦味を呈するためには不飽和結合も必要なことを知った。以上の結果から、リシノール酸が苦味を呈するためには、一個のヒドロキシル基、一個のカルボキシル基及び一個の不飽和結合が必要であると結論した。

近年 Baur ら^{4),5)}はいくつかのトリ及びテトラヒドロキシン酸が苦味を呈すると報告したが、天然に存在するモノヒドロキシ脂肪酸で苦味が明らかとなったのはリシノール酸が初めてである。なお同氏ら⁴⁾は、二重結合の存在が苦味の増加にとって重要であると指摘しているが、筆者らの得た結果と一致している。

2.4 自動酸化ホスファチジルコリンの呈味性

リン脂質は中性油よりも酸化が早く、イオン性極性基を有することから何らかの味を呈する可能性がある。

1939年 Weiss と Diemair⁶⁾ は、ルピナス、西洋あぶららのリン脂質が酸化すると苦味を生ずることを報告したが、その後の研究の進展はほとんどなかった。

著者らは卵黄ホスファチジルコリン (EPC) を調製後酸化させ、苦味成分の構造的検討を行った⁷⁾。酸化 EPC は酸化臭、革臭と共に強い苦味を有したが、ケイ酸カラムクロマトグラフィー、TLC によって苦味物質を分別したところ、酸化酸をアシル基とするリゾホスファチジルコリンと思われた。

Sessa ら^{8),9)}も酸化した大豆ホスファチジルコリン (SPC) が苦味を呈することを認め、水添した SPC を酸化させても苦味を生じないことから、SPC が苦味を呈するためには不飽和脂肪酸が必要であると推定している。

2.5 酸敗身欠にしんの不味成分

脂質含量の高い食品が劣化した場合、味の変化に酸化脂質がどのような役割を果たしているかを明らかにするため、酸敗身欠にしんを試料として検討を行った¹⁰⁾。すなわち、酸敗身欠にしんの温水抽出液を真空蒸留、水蒸気蒸留、エタノール添加により分画したところ、80% エタノール可溶区分に渋味が存在した。一方、脂質区分に強い苦味が認められたので、図-2 に示すような分画を行った結果、中性脂質区分及びリン脂質区分の双方に苦味が存在した。そこで量的に多い中性脂質区分について検討したところ、遊離脂肪酸が苦味に大きく寄与しており、その脂肪酸は比較的極性が高く、カルボニルその他の官能基を有する酸化酸と推定された。この事実は前節までに得られた結論を裏付けるものであり、脂質を多く含む食品の悪変によって生ずる不味成分に酸化脂質が関与することが明らかとなった。

なお、Moll ら¹¹⁾は大豆粉を 22°C に 3 か月間保存すると、苦味性トリヒドロキシ酸が 0.03% から 0.05% に増加したと報告している。

以上一連の実験から、油脂及び食品が劣化した際に生ずる苦味成分として二重結合、ヒドロキシル基、カルボ

ニル基等を含んだ酸化酸が重要であることが明らかとなった。実験に用いた自動酸化大豆油の酸価 4.51 とケイ酸カラムクロマトグラフィーにおける収率から苦味脂肪酸を含む画分の含量を計算すると、自動酸化油に対して 1.0% 前後存在することになる。この大豆油は POV が 2212 という極度に酸化したものだが、POV 100 程度の油でも弱い苦味を有した。酸化酸は非常に低濃度でも苦味を示す (リシノール酸の場合およそ 3 $\mu\text{mol/g}$ 油) ことから、低い POV の油の苦味に遊離脂肪酸が関与していることは充分予想される。また、ホスファチジルコリンや身欠にしんの実験から、これらの酸化酸がエステルとして結合したトリグリセリドやリン脂質も、苦味のいき値は高いが、苦味成分として存在していると推定される。

3 熱酸化油脂の呈味性

これまでの加熱油フレーバーに関する研究はにおい成分としての揮発性物質に関するものが大部分で、加熱油中に残存する成分を味との関連で検討した報告は少ない。

食用油脂を加熱すると明らかに新鮮油とは異なる“加熱油のような味”を生じるが、その本体は不明であった。そこで、この点を明らかにするため、加熱大豆油を分画し、加熱油のような味を呈する成分を明らかにするとともに、油脂構成成分の呈味成分としての役割の解明を行った。

すなわち、未加熱油及び加熱油から分離した不けん化物をそれぞれ未加熱油に添加し、無添加未加熱油との差異を官能検査により検討した結果、加熱油中の不けん化物は油にブルーム感 (口中に広がる感じ) を与えるが加熱油フレーバーにおける役割は小さく、加熱油のような味にはほとんど関与しないことが明らかとなった¹²⁾。ただし不けん化物成分中では不飽和炭化水素のフレーバー能が比較的大きいと思われた。

図-2 酸敗身欠にしんの脂溶性物質の分画と苦味の強さ

図-3 加熱大豆油の分画

図-4 加熱大豆油中の揮発性物質の分画

次に加熱大豆油のアルカリ洗いによって分離した遊離脂肪酸を未加熱油に添加し、遊離酸無添加の未加熱油との二点識別試験を行ったところ、両者は明らかに識別されたが、添加油と脱酸油のプロファイル試験ではあまり差が見られなかった。このことから、遊離脂肪酸は加熱油フレーバーの一部を構成しているが、加熱油の味に及ぼす影響は小さいと考えられた¹³⁾。

また 図-3 に示したように加熱大豆油を 2 度分子蒸留にかけ、平均分子量 2239 のグリセリド重合物を 26.8% の収率で得た。官能検査の結果、非常に粘ちょう性に富むもののほとんど無味であった¹⁴⁾。一方、加熱油のような味は分子蒸留蒸留区に移行した。この区分を吸着クロマト及びゲルクロマトグラフィーによって細かく分画し、最後にカルボニル化合物をヒドラジン反応カラムによって除去したところ、加熱油のような味は消失した。これらの結果から、加熱油の大部分を占めるグリセリドモノマ

表-5 加熱大豆油中の揮発性成分のフレーバープロファイル

	遊離脂肪酸	ステロールアルコール	ラクトン	カルボニル化合物*
I. 味				
油っぽさ	+	+	++	+
苦味	x	-	-	x
刺激味	-	-	x	-
II. におい				
強さ	x	x	++	++
酸化臭	x	-	-	+
豆臭	-	-	-	+
刺激臭	x	-	+	x
III. 加熱油らしさ	-	-	++	x
IV. Amplitude**	2	2	4~5	1
V. 特記事項	ふん臭	特別な味はない	コナツ様 blooming	後味あり

官能検査は、各区分の 5~6 mg を 1 g の市販コーンサラダ油に溶かして行った。

* カルボニル化合物の添加により、サラダ油の COV は 1.4 増加した。

** 味、においを含めた全体の強さ：1 (非常に弱い)~3 (中位)~5 (非常に強い)

ーは無味であり、蒸留区が示した加熱油のような味はカルボニル化合物によることが明らかとなった¹⁵⁾。

そこで加熱大豆油の分子蒸留中に捕集した揮発性分解物を 図-4 に示すように分画し官能検査したところ、ラクトン及びカルボニル化合物が加熱油のような味に大きく関与していることを知った¹⁶⁾(表-5)。さらに数種の標品を合成して行った官能検査では、不飽和 γ -ラクトン及び 2,4-デカジエナールをはじめとする不飽和アルデヒドの果たす役割が大きいことが明らかとなった(表-6)。

表-6 合成した揮発性化合物のフレーバープロファイル

	2-プロペナール	2-ブテナール	2-ヘキセナール	2-オクテナール	2-ノネナール	2-デセナール	2,4-デカジエナール	2-ノネン-4-オリド*	1-ペンテン-3-オール*
COV の上昇	3.4	4.4	2.7	5.0	8.3	3.8	1.4		
I. 味									
油っぽさ	+	+	+	+	++	x	++	++	x
苦味	-	-	-	-	-	-	+	x	-
刺激味	-	-	+	+	x	+	x	x	-
II. におい									
強さ	+	+	++	+	+	++	+++	++	+++
酸化臭	-	-	-	-	-	+	+	-	-
豆臭	-	-	+	x	+	-	-	-	-
刺激臭	+	+	+	x	+	x	x	+	++
III. 加熱油らしさ	-	-	-	-	x (後味)	-	+	++ (blooming)	-
IV. Amplitude	2	1	3	3	2	3	4	4	3
V. 特記事項	ごま様	特別な味なし	わずかに酸敗油らしさ	blooming	薬品的	わずかに酸敗油らしさ	酸敗バター	酸敗バターの後味	都市ガス臭

* 2-ノネン-4-オリドは 0.70 mg, 1-ペンテン-3-オールは 0.95 mg を 1 g のコーンサラダ油に溶解した。

以上、一連の実験結果から、揮発性物質が加熱油よりの味に最も大きく寄与していることがわかったが、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、におい及びグリセリドのもつ粘性によって構成されと考えられる。

なお、Thompson¹⁷⁾ はトリリノレインの熱分解物より、揚げ物のおいを呈するものとして5種の2,4-ジエナールと2-ノネン及び2-デセン-4-オリドをあげており、Chang と May¹⁸⁾ は2-ノネン及び2-デセン-4-オリドを含む不飽和 γ -ラクトン混合物が、Guadagni と Buttery¹⁹⁾ はメチオナール、2,4-デカジエナールを含む7種成分の混合物がフライフレーバー付香物質として有用であると特許報告している。

油脂のフレーバーは劣化の進行に伴い増大する。筆者は食用油脂の劣化に関してもいくつかの実験を行った。

油脂及び食品の劣化度判定には多くの方法があるが、これらに比較して、非常に簡単な新しい方法を提案した^{20), 21)}。これは酸化を通じて生ずる化学発光(ケミルミネッセンス)の量を測定する方法で、試料を何ら処理することなく短時間で分析可能である。この方法によって食用油脂の初期酸化の判定や光増感剤の相対量の推定²²⁾及び抗酸化性物質の抗酸化効力の有無の判定²³⁾ができることを認めているが、その応用分野は今後大きく拡大すると思われる²⁴⁾。

またいため物のような油脂の薄膜加熱時に過酸化物が多量に蓄積することを初めて見いだし²⁵⁾、蓄積した過酸化物の性質を明らかにした²⁶⁾。さらにシリコン油のフライ油劣化防止作用²⁷⁾、豆腐用あわ消し剤の揚げ油に及ぼす影響²⁸⁾についても研究報告した。

4 おわりに

以上、自動酸化及び熱酸化時の油脂の変化を多方面から追求し、特にその際の呈味性の変化について詳しい検討を行った結果、「無味である」とされていた油脂が、処理いかんによってはいくつかの呈味成分を生ずることを明らかにした。筆者らは、 β -カロテン熱分解物がパーム油フレーバーに重要な役割を演じていることを既に明らかにしている²⁹⁾が、今後精製食用油の初期酸化時に生ずるフレーバーあるいはもどり香の問題に研究を進めたいと考えている。

なお、油脂の味に関しては筆者らの総説^{30), 31)}があるので参考されたい。

終わりに臨み、共同研究者として本研究を御指導下され、また本稿の御校閲を賜った東北大学農学部金田尚志教授及び種々

の実験に御協力下された同食品学研究室の皆様には深甚なる感謝の意を表します。

(昭和56年5月21日受理)

文 献

- 1) 薄木理一郎, 佐藤正之, 久保田広, 金田尚志, 油化学, **28**, 394 (1979)
- 2) E. Vioque, R.T. Holman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 63 (1962)
- 3) R. Usuki, T. Kaneda, *Agr. Biol. Chem.*, **44**, 2477 (1980)
- 4) C. Baur, W. Grosch, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **165**, 82 (1977)
- 5) C. Baur, W. Grosch, H. Wieser, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **164**, 171 (1977)
- 6) K. Weiss, W. Diemair, *Biochem. Z.*, **302**, 173 (1939)
- 7) 薄木理一郎, 高橋 敏, 金田尚志, 第14回油化学討論会研究発表会, 名古屋(1975) p. 26,
- 8) D.J. Sessa, K. Warner, D.H. Honig, *J. Food Sci.*, **39**, 69 (1974)
- 9) D.J. Sessa, K. Warner, J.J. Rackis, *J. Agr. Food Chem.*, **24**, 16 (1976)
- 10) 端本謙一, 薄木理一郎, 金田尚志, 昭和49年度日本水産学会春季大会, 東京
- 11) C. Moll, U. Biermann, W. Grosch, *J. Agr. Food Chem.*, **27**, 239 (1979)
- 12) 薄木理一郎, 金田尚志, 油化学, **18**, 252 (1969)
- 13) 薄木理一郎, 小林幸夫, 金田尚志, 油化学, **19**, 10 (1970)
- 14) 薄木理一郎, 小林幸夫, 金田尚志, 油化学, **21**, 20 (1972)
- 15) 薄木理一郎, 金田尚志, 油化学, **25**, 199 (1976)
- 16) 薄木理一郎, 金田尚志, 油化学, **25**, 203 (1976)
- 17) J.A. Thompson, 学位論文, ラトガース大学(1968)
- 18) S.S. Chang, W.A. May, *US Pat.*, 3,767,427 (1973)
- 19) D.G. Guadagni, R.G. Buttery, *US Pat.*, 3,829,582 (1974)
- 20) R. Usuki, T. Kaneda, A. Yamagishi, C. Takyu, H. Inaba, *J. Food Sci.*, **44**, 1573 (1979)
- 21) 薄木理一郎, 鷹左右紀子, 金田尚志, 日食工誌, **27**, 332 (1980)
- 22) 薄木理一郎, 金田尚志, 日本農芸化学会昭和56年度大会, p. 362, 京都
- 23) 薄木理一郎, 遠藤泰志, 金田尚志, 日食工誌, 印刷中, “ケミルミネッセンス測定による抗酸化効力の簡易微量判定法”
- 24) 薄木理一郎, 化学と生物, **19**, 400 (1981)
- 25) 福井裕美, 薄木理一郎, 金田尚志, 調理科学, **11**, 139 (1978)
- 26) R. Usuki, H. Fukui, M. Kamata, T. Kaneda, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **82**, 494 (1980)
- 27) 薄木理一郎, 木村俊明, 金田尚志, 日食工誌, **25**, 338 (1978)
- 28) 孫 国維, 薄木理一郎, 金田尚志, 日食工誌, **25**, 350 (1978)
- 29) 三浦和子, 薄木理一郎, 金田尚志, 油化学, **29**, 97 (1980)
- 30) 薄木理一郎, 金田尚志, 油化学, **19**, 612 (1970)
- 31) 薄木理一郎, 金田尚志, 油化学, **28**, 717 (1979)