総説

食用油脂の臭気成分

遠藤 泰志

東北大学大学院農学研究科

(〒981-8555 宮城県仙台市青葉区堤通兩宮町1-1)

Flavor Components in Edible Fats and Oils

Yasushi ENDO

Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University

(1-1 Tsutsumidori-Amamiyamachi, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi-ken 981-8555)

Abstract : Major flavor components in edible fats and oils are aldehyde, ketone, alcohol, acid, and hydrocarbon produced from fatty acid hydroperoxides. Sulfur- and nitrogen- containing compounds are potent flavor components in sesame and olive oils. Gas liquid chromatography is quite useful, although sensory evaluation, colorimetry, odor sensor and chromatography may also be used for analytical methods of flavor components. Temperature, oxygen, moisture, light, acidic compounds and minor components such as antioxidant, photosensitizer and metals can affect the production of flavor components in edible fats and oils as well as fatty acid composition.

Key words : fat, flavor, oil, oxidation, volatile

1 はじめに

食用油脂の臭いは油脂の種類によって異なることが知られており、油脂のみならず、油脂を用いた製品の品質に大きく影響する。特に油脂製品の貯蔵中に発生する油脂由来の不快臭は製品の品質低下となる。そのため、食用油脂や油脂を含む製品の臭気成分について分析が行われ、これまでにいくつかの総説^{1)~3)}や成書^{4)~8)}に(とくに英文で)まとめられている。しかし、昨今の分析機器の進歩や臭気成分捕集法の開発により、これまでに検出できなかった臭気成分も検出されるようになってきた。そこで本稿では、最近の研究報告をもとに、臭気成分の捕集法や分析法を解説しながら、主な食用油脂の臭気成分の特徴や生成機構をまとめてみたい。

2 臭気化合物

食用油脂の臭気成分となる化合物は多数あり、主なものを官能基で分類すると、酸素を含まない炭化水素(芳香族炭化水素を含む)と、酸素を含む化合物として、アルデヒドやケトンのカルボニル化合物の他に酸やアルコールがあり、環状化合物のラクトンやフランなども臭気成分となる。また精製された食用油脂ではほとんど存在しないが、含硫化合物や含窒素化合物、テルペン化合

物等も油脂の臭気成分となることがある。

上記の臭気化合物の中、カルボニル化合物やアルコールなどは主に油脂の構成脂肪酸に由来するものであり、含硫化合物や含窒素化合物は油脂原料中に存在するアミノ酸に由来する。これらの化合物はそれぞれ独特の臭いを呈し、総合的に油脂のフレーバーを形成することになるが、化合物の種類によって閾値が異なるため、閾値の低い化合物は濃度が薄くてもフレーバーに大きく影響を及ぼすし、逆に閾値の高い化合物は、濃度がかかなり濃くないとフレーバーに影響を及ぼさないことになる。一般に炭化水素やアルコールは閾値が高く、アルデヒドやケトンのようなカルボニル化合物は閾値が低い。従って、アルデヒドやケトンは、わずかな量でも油脂のフレーバーに大きく影響する。

Table 1に、実際の食用油脂で見出された主な臭気化合物の臭いの特徴と閾値を示す⁹⁾。一般に油脂の臭気成分は炭素数が6から10のアルデヒドが多いのが特徴で、アルデヒドの種類によって、草臭や豆臭、果実臭、酸敗臭、魚臭など固有の臭いを呈している。例えば、hexanalや2-hexenalなどは青草臭を、octanalは果実臭を、またnonanalは花の香りを呈している。アルデヒドの中でも、不飽和アルデヒドは、二重結合の位置によって臭いや閾値が異なり、一般に二重結合が2位にあるものよ

Table 1 Odor Characteristics and Threshold Values of Volatile Compounds in Edible Fats and Oils.

Volatiles	Odor characteristics	Threshold(ppm)
Hexanal	green	0.32
Octanal	oily, fruity	0.32
Nonanal	floral, tallowy	0.2
<i>trans</i> -2-Hexenal	grassy, beany	10
<i>trans</i> -3-Hexenal	fruity	1.2
<i>cis</i> -3-Hexenal	beany	0.11
<i>trans</i> -2-Heptenal	fruity, soapy	14
<i>trans</i> -2-Octenal	fatty, nutty, fruity	7
<i>trans, trans</i> -2, 4-Heptadienal	grassy, fatty, putty	10
<i>trans, cis</i> -2, 4-Heptadienal	fruity, rancid	3.6
<i>trans, trans</i> -2, 4-Decadienal	deep-fried	2.15
1-Octen-3-ol	mushroom-like	0.0075
2-Pentylfuran	beany	1

り、3位にあるものの方が、またトランス型よりシス型が閾値が低い。またアルコールでも閾値が小さいものもあり、1-octen-3-olや1-penten-3-olはマツタケ臭や刺激臭を呈し、油脂のフレーバーに影響を及ぼす。

3 油脂の臭気成分の生成機構

Fig. 1に示されるように、アルデヒドやケトン、アルコール、炭化水素、酸など油脂の臭気成分は、一般に油脂を構成する脂肪酸、特に不飽和脂肪酸が自動酸化、あるいは光増感酸化を受けて生成したヒドロペルオキシド (HPO) がさらに分解されることにより生じる。とくに第一次酸化生成物であるモノヒドロペルオキシド (MHPO) は、脂肪酸の種類によって位置異性が異なり、MHPOが異なれば生じる臭気化合物も当然異なってくる。

Table 2に各種不飽和脂肪酸の酸化で生じるMHPOとその分解生成物を一覧にまとめた⁹⁾。オレイン酸の自動酸化では、4種類 (8, 9, 10, 11位) のMHPOが生じるが、分解されると、8-MHPOからは、2-undecanalやdecanalが生成する。同様に、9-MHPOからは2-decenalとnonanalが、10-MHPOからはnonanalとoctane、

1-octanolが、また11-MHPOからは、octanalとheptane、1-heptanolが生じる。これらは、低分子で揮発性が高いことから臭気成分となる。

リノール酸の自動酸化では、9位及び13位にヒドロペルオキシル (OOH) 基を持つ2種類のMHPO位置異性体が生成されるが、分解すると9-MHPOからは2,4-decadienalや3-nonenalが、また13-MHPOからはhexanalやpentaneなどの臭気成分が生じる。一方、光増感酸化では9位と13位の他に、10位と12位にOOH基を持つMHPOが生じることが知られており、各々分解すると10-MHPOからは1-octen-3-olが、12-MHPOからは2-heptenalなどの臭気成分を生じる。

またリノレン酸の自動酸化では4種類 (9, 12, 13, 16位) のMHPOが生成し、2,4,7-decatrienalや2,4-heptadienal, 3-hexenal, propanalなどをそれぞれ生じる。光増感酸化では、自動酸化で生じるMHPOに加え、10位と15位のMHPOも生成し、分解されると1,5-octadiene-3-oneや2-butenalなどを生じ、それぞれ異なる臭気を与える。

一方、臭気化合物の中でも、不飽和アルデヒドはそれ自身酸化を受けて、さらに別の低分子化合物に分解されることが知られている。リノール酸から生じる主な臭気成分の一つである2,4-decadienalの酸化反応では、2-octenalやhexanalに分解されるが、これらの分解物も揮発性が高く、閾値が低いことから、油脂のフレーバーに寄与する。

4 臭気成分の分析法

以上、不飽和脂肪酸の種類によって生成する臭気成分が異なることを述べてきたが、実際の食用油脂は他種類の脂肪酸で構成されているため、臭気成分は複雑になる。

この複雑な臭気成分を分析するには、いくつかの方法があり、Table 3に示すように、主な方法として官能検

Fig. 1 Production of Volatile Compounds from Lipid Hydroperoxide.

Table 2 Volatile Compounds and Monohydroperoxides Formed during Autoxidation and Photooxidation of Unsaturated Fatty Acids.

Fatty acid	Monohydroperoxide	Oxidation type	Volatile compounds formed
Oleic acid	8-OOH	autoxidation	2-undecenal, decanal
	9-OOH	autoxidation, photooxidation	2-decenal, nonanal
	10-OOH	autoxidation, photooxidation	nonanal, octane, 1-octanol
	11-OOH	autoxidation	octanal, heptane, 1-heptanol
Linoleic acid	9-OOH	autoxidation, photooxidation	2,4-decadienal, 3-nonenal
	10-OOH	photooxidation	3-nonenal, 1-octen-3-ol, 2-octene
	12-OOH	photooxidation	2-heptenal, hexanal
	13-OOH	autoxidation, photooxidation	hexanal, pentane, pentanal, 1-pentenol
Linolenic acid	9-OOH	autoxidation, photooxidation	2,4,7-decatrienal, 3,6-nonadienal
	10-OOH	photooxidation	3,6-nonadienal, 1,5-octadien-3-one
	12-OOH	autoxidation, photooxidation	2,4-heptadienal, 3-hexenal
	13-OOH	autoxidation, photooxidation	3-hexenal, 2-pentenol, 1-penten-3-ol, 2-pentene
	15-OOH	photooxidation	2-butenal, propanal
	16-OOH	autoxidation, photooxidation	propanal, ethane, ethanol

査の他に、比色法、においセンサー、クロマトグラフィー法に分類することができる。

比色法としては、臭気成分の主成分がカルボニル化合物であることから、カルボニル基に特異的に反応する試薬を用いる方法がとられている。代表的なものとして、カルボニル化合物と2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを反応させ、生じたヒドラゾンが塩基性下でキノイドイオンになることに基づいたカルボニル価、*p*-アニシジンとアルデヒドが反応して生ずる黄色色調を測定するアニシジン価、そしてチオバルビツール酸 (TBA) 値がある。これら比色法の実際の操作方法については基準油脂分析試験法やその他の実験書^{(10)~(12)}を参考にされたい。比色法により得られた値は官能検査の結果とある程度相関することが知られているが、当然ながら個々の臭気成分を同定することはできないし、カルボニル化合物以外の成分を分析できないことが欠点である。

最近、半導体を利用したにおいセンサーが市販されている。これは、化合物の種類による熱伝導度や電気伝導度の違いから臭気成分を数値化する方法⁽¹³⁾で、操作もいたって簡単であるが、分光法と同様に各臭気成分を同定

することはできない。

クロマトグラフィー法には高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法とガスクロマトグラフィー (GLC) 法がある。両者とも臭気成分をカラムによって分離する方法で、個々の臭気成分を同定、定量することが可能である。HPLC 法では、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをラベル化剤としてカルボニル化合物を逆相系 ODS カラムで分離し、UV 検出器で測定する方法が用いられている⁽¹⁴⁾。しかし、HPLC 法では、カルボニル化合物以外の臭気成分 (例えばアルコールや炭化水素) を同時に検出できない。そのため、臭気成分分析では、GLC 法が最も良く利用されている。

油脂の臭気成分を GLC で分析するにあたり、まずはじめに油脂から臭気成分を捕集する必要がある。油脂からの臭気成分の捕集法としては、次の3つの方法⁽⁵⁾が一般に利用されている。

1) 直接法

直接法は、ガスクロマトグラフ装置のカラムの注入口に試料油脂を含ませたガラスウールを詰め、気化室の温度で加熱して揮発性成分をカラムに直接導入する方法である。

2) 水蒸気蒸留法

水蒸気蒸留法は、各種食品のフレーバー成分の捕集に古くから用いられている方法で、常圧または減圧下で油脂や油脂製品に水蒸気を吹き込み、液体窒素やドライアイスのコールドトラップ、あるいは Tenax などの porous Polymer の吸着剤に揮発性成分を捕集する。そして捕集した臭気成分を溶剤や熱脱着によって抽出する方法である。

3) ヘッドスペース法

近年、油脂のフレーバー分析で最も良く利用されてい

Table 3 Analytical Methods of Flavor Components.

1. Sensory evaluation
2. Colorimetric methods
  - a. Carbonyl value
  - b. Anisidine value
  - c. Thiobarbituric acid value
3. Odor sensor
4. Chromatographic methods
  - a. High-performance liquid chromatography (HPLC)
  - b. Gas liquid chromatography (GLC)

る方法がヘッドスペース法である。このヘッドスペース法には、静的（スタティック）法と動的（ダイナミック）法の2種類がある。スタティック法は、バイアル内に油脂や油脂製品を入れて密栓し、加熱した後、バイアル中のヘッドスペースをシリンジで捕集して、GLC分析に供する方法をいう。このスタティック法では、捕集できる量が少ないため、臭気成分の濃度が低い新鮮な油脂に対しては不向きとなっている。そのため、窒素やヘリウムガスを吹き込んで、揮発性成分を吸着剤や液体窒素に濃縮するというダイナミック法が開発された。このダイナミック法にはパージアンドトラップ法と呼ばれる方法があり、不活性ガスで油脂をバブリングすることにより、強制的に揮発性成分を追いつ出す方法を指す。一般にスタティック法は再現性や利便性が良いものの感度が低いことが欠点となっている。一方、ダイナミック法は多数の試料を扱えない、あるいは捕集時間が長いといった欠点があるが、感度が良く、またコンピューターによる自動制御化も行われており、臭気成分の定性・定量によく利用されている。

また最近になって、1g以下の少ない油脂試料で、ヘッドスペース中の揮発性成分を捕集できる固相マイクロ抽出法と呼ばれる方法がスベルコ社で開発された。本法は、シャープペンシル様の小型の装置で、シリンジの先端にメチルシリコーンの液層からなる吸着剤がコーティングされている。油脂を入れたバイアルの空気中にこのシリンジを射し込み、一定時間置くことによって揮発性成分を吸着させる。その後、そのシリンジを抜き取り、ガスクロマトグラフの注入口に差し込んだ後、気化室の熱で吸着した成分をシリンジから脱着させ、分析カラムに導入する方法である。本法は、操作が簡単で、しかも定量

性が良いことから、今後、食用油脂のフレーバー分析に多いに利用されることと思われる。

以上のようにして捕集した臭気成分をGLC分析に供するのだが、油脂の臭気成分は低沸点から高沸点部に至るまで非常に多種多様の化合物から成る。そのため、GLC分析では、カラムにPEG (polyethylene glycol) などの強極性の液体をコーティングした分離能の高いキャピラリーカラムを用いることが普通である。また臭気成分の検出には、一般にFID (水素炎イオン化検出器) が使われるが、質量分析装置を検出器としたガスクロマトグラフィー-マスペクトロメトリー (GC-MS) は、検出した化合物の分子イオンやフラグメントイオンの情報から有臭成分の同定が同時にできるので、よく利用されている。

5 食用油脂の臭気成分

オリブ油やゴマ油を除いて新鮮な食用油脂は、脱酸、脱ガム、脱色、脱臭などの精製工程を経ているため、本来は臭気成分は極めて少なく、無臭かわずかな臭いを呈する。しかし、油脂は保存中に酸化を受けて多数の臭気成分を生じるようになるが、一般に油脂の臭気成分の組成は、油脂の構成脂肪酸に依存すると言われている。

Table 4 に各種食用油脂の臭気成分の特徴をまとめたが、なたね油は、構成脂肪酸としてオレイン酸以外にリノレン酸を含んでいるため、新鮮ななたね油では、リノレン酸由来の2,4-heptadienal が臭気成分の主成分となる。しかし、酸化が進行すると、2,4-heptadienal 以外に、hexanal や nonanal, 2,4-decadienal などオレイン酸やリノール酸由来の化合物が増加する。また金属臭を呈する1-octen-3-one なども生成し、これらのカルボニル化合

Table 4 Major Volatile Compounds in Edible Fats and Oils.

Volatiles	Edible fats and oils			
	Canola	Soybean	Corn	Olive
2-Pentenal	+	+		
Hexanal	+	+	+++	+++
3(2)-Hexenal	+	+		+
Heptanal	+		+	+
2-Heptenal	++	+++	+++	+++
2,4-Heptadienal	+++	++	+	+
Octanal	+	+	+	+
2-Octenal	++	++	++	+++
Nonanal	++	++	+	+++
2,4-Decadienal	++	++	++	+++
Other	1-octen-3-one propanal	2-pentylfuran 1-octen-3-ol 1-penten-3-ol	2-pentylfuran	hexanal 3(2)-hexen-1-ol hexyl acetate hexenyl acetate

+, small; ++, medium; +++, large

物は閾値が低いことからオフフレーバーの原因となる。

リノール酸を構成脂肪酸とするコーン油では、主な臭気成分は青草臭を示す hexanal となる。また 2-octenal や 2-heptenal, 2,4-decadienal, 2-pentylfuran など多い。

大豆油はリノール酸を構成脂肪酸とするが、リノレン酸も 10% 近く含む。そのため、大豆油ではリノール酸由来の 2-heptenal が臭気成分の主成分となるが、hexanal や 2-octenal, 2,4-decadienal, 2-pentylfuran などリノール酸由来の化合物に加えて、リノレン酸由来の 2,4-heptadienal や 1-octene-3-ol といった成分も多い。

また大豆油は、過酸化価値が低い酸化が進んでいない時に、戻り臭と呼ばれる豆臭や草臭のような不快臭を生じることが知られている。この戻り臭の生成機構は未だに不明であるが、その臭気成分として、リノール酸由来の 2-pentylfuran や、リノレン酸由来の cis-3-hexenal, オレイン酸由来の 1-decyne などが考えられている⁵⁾。しかし、最近になり、大豆油に微量に含まれるフラン酸の光酸化で生じる 3-methylnonan-2,4-dione が戻り臭成分とする報告¹⁵⁾も出されている。

オリーブ油は、品種や栽培地域によって臭気成分の組成が異なるが、一般に新鮮なオリーブ油は、臭気成分として構成脂肪酸であるオレイン酸由来の nonanal や octanal 以外に、2-heptenal や 2,4-decadienal, hexanal, 2-octenal といったリノール酸由来の臭気化合物を多く含む。また 3-hexenal, ethyl 2-methylbutanoate, ethyl 2-methylpropanoate, ethyl cyclohexanoate などバージンオリーブ油のフレーバーに寄与するとされている¹⁶⁾。特に 2-hexenal, 3-hexen-1-ol, 2-hexen-1-ol, hexyl acetate, hexenyl acetate といった炭素数 6 のアルデヒドやアルコールは独特の青臭さの原因となっている¹⁷⁾。一方、酸化したオリーブ油では、hexanal や nonanal, 2,4-decadienal が増加するだけでなく、1-octen-3-one

のようなケトンや酢酸エチル, methyl propanol, methyl butanol など生じることが報告⁸⁾されている。

また構成脂肪酸以外にも、油脂に含まれる微量成分が臭気成分の原因となることがある。オリーブ油では、フラン類, チオフェン類, チオール類といった含硫化合物をはじめ, linalool, eugenol のテルペン化合物や methylbenzene, 2-phenylethanol の芳香族化合物なども多数検出されている (Fig. 2)⁸⁾。

ゴマ油は他の植物油にはない独特な香気を有するが、その香気特性はゴマ種子の品質や製造工程に大きく左右される。特にゴマ油は他の食用油と違って精製工程が少ないために多種類の揮発性成分が存在する。実際にゴマ油から減圧水蒸気蒸留法で得られた抽出物中に 200 近い化合物が見出されている。ゴマ油の主要構成脂肪酸はリノール酸とオレイン酸だが、ゴマ油の特徴的な香ばしい香りには、メチオニンやシスチンといった含硫アミノ酸をはじめとするアミノ酸やタンパク質が分解されて生じるチアゾールやピラジン, ピロール, ピリジン, フラン類などの含窒素化合物や含硫化合物が関与していると言われている (Fig. 3)¹⁸⁾。

一方、不飽和脂肪酸の酸化反応以外の生成機構で生じる臭気成分もある¹⁾。バター脂は、構成脂肪酸として酪酸やカプロン酸など低級脂肪酸を含むので、これらが加水分解を受けて遊離されると、バター独特の臭気成分の一つとなる。また微生物の作用により、飽和脂肪酸から炭素数 5~17 の奇数炭素数のケトンや炭素数 6~14 の偶数炭素数の δ -ラクトンが生成し、バターの (オフ) フレーバーに関与する。

6 フライ油の臭気成分

食用油脂のフライ加熱で生じる揮発性成分は基本的には酸化劣化と変わらないが、フライのような高温下では、酸化劣化に比べて HPO が分解しやすいため、低分子の

Fig. 2 Minor Components in Olive Oil.

Fig. 3 Flavor Components in Sesame Oil.

成分がより多く生じることになる。臭気成分としては、先ほどと同様に、飽和・不飽和アルデヒド、アルコール、ケトン、炭化水素、脂肪酸、エステル、ラクトンなどが生成するが、特にフライ加熱では、酸化以外に加水分解や熱分解が起こるため、揮発性成分として飽和・不飽和脂肪酸が多くなる。

フライ油の臭気成分は、酸化劣化の場合と同様に、構成脂肪酸が大きく影響する⁶⁾。一般に飽和脂肪酸トリグリセリドでは、フライ加熱により長鎖脂肪酸が多く生成しやすいが、不飽和脂肪酸トリグリセリドでは、その二重結合のために環化や酸化分解が起こりやすく、naphthalene や benzaldehyde のような芳香族化合物やヒドロキシ脂肪酸、ラクトンなどが生成する。

フライ加熱のような高温条件下では、ステアリン酸のような飽和脂肪酸も HPO を生じ、これらが分解して長鎖の炭化水素やアルデヒド、アルコールやケトンが生成するだけでなく、脂肪酸やラクトンなども与える。

オレイン酸からは、臭気成分として主に炭素数 7~11 の酸化物が生じるが、nonane, octanal, nonanal に加え、2-decenal や 2-undecenal などの不飽和の酸化物が多く生じる。また octanoic acid や nonanoic acid などの脂肪酸も生じる。

リノール酸からは、炭素数 5~10 のアルカナルや 2-アルケナル、2,4-アルカジエナルといった酸化物が多く生じる以外に、2-pentylfuran, 1-octen-3-ol といった再配列による二次酸化物も生じる。一般にリノール酸由来の揮発性成分はフライ油の好ましいフレーバーを与

えると言われている。

一方、リノレン酸からは、2,4-heptadienal, 3,6-nonadienal などのアルカジエナルや 2,4,7-decatrional のアルカトリエナルなどの不飽和アルデヒドが多く生成する他に、環化によってできる芳香族炭化水素 (benzene, styrene, benzaldehyde) やエポキシ化合物 (4,5-epoxy-2-heptenal) も検出されている。これらの揮発性成分の中、炭素数 7~10 のアルカナルやアルケナルがフライ油のオフフレーバーの原因となる。

フライ加熱で生じる臭気成分を実際の食用油脂と比較すると、大豆油やなたね油では、リノレン酸由来の 2,4-heptadienal や pentane がフライ油の臭気成分の主成分で、他に pentanol, hexanal, 2-heptenal, 2,4-decadienal なども生成することが報告されている。一方、コーン油では、リノール酸由来の 2,4-decadienal が主成分となる。またラードでは、オレイン酸由来の nonanal が主成分で、他にリノール酸由来の 2-heptenal, 2,4-decadienal も多く生成する。オリブ油やパーム油のフライ油もラードと同様で、オレイン酸由来の octanal, nonanal, 2-decenal が多い。また 4-hydroxy-2 (or 3)-nonenic acid のラクトンはフライ綿実油の臭気成分である。

なお、各種フライ油の詳細な臭気成分分析結果が Chang ら¹⁹⁾や Wu & Chen²⁰⁾によって報告されているので参照されたい。

フライ油もまた保存中に酸化劣化が進行する。この時、不飽和や奇数炭素数のアルデヒドが増加し、偶数の飽和アルデヒドが減少する。

7 水添油脂の臭気成分

菓子やマーガリンの製造に用いられる水添油脂 (硬化油) は、水添臭と呼ばれる独特な甘い臭いを呈す。この臭いは、水素添加する油脂に含まれていた揮発性成分が還元されて生じると考えられている。水添大豆油の臭気成分として炭素数 6~10 のアルコールと飽和アルデヒドが見出されており、独特の水添臭は、2,4-decadienal の還元によってできた 1-decanol とされている²¹⁾。また水添大豆油や水添アマニ油のオフフレーバー成分の一つとして、リノレン酸の部分水添物である 9(or 8),15-octadecadienoic acid から生じたと考えられる 6-nonenal が見出されている²²⁾。

8 油脂の臭気成分に影響する因子

先にも述べたが、油脂の臭気成分は脂肪酸の酸化により生じる。従って、酸化反応に影響を及ぼす因子が臭気成分の生成にも影響する。主な因子を Table 5 に示す。油脂の臭気成分に最も影響するのは構成脂肪酸だが、それ以外の因子として温度・光・酸素・水分・微量成分な

Table 5 Factors Affecting the Production of Volatile Compounds.

1. Fatty acid composition
2. Temperature
3. Oxygen
4. Moisture
5. Light/Photosensitizer (chlorophylls)
6. Antioxidants (tocopherols, carotenoids)
7. Acidic compounds (free fatty acid, phospholipid)
8. Metal (Fe, Cu)

どが上げられる。

温度や光は不飽和脂肪酸の酸化反応を促進することは言うまでもないが、大豆油などの植物油をフライ油に用いた場合、一般に高温になるにつれ、アルカジエナルをはじめとするアルデヒドが増加し、逆に炭素数2~8のアルカンや2-アルケンが減少する。

特にフライ油では、200°C以上の高温になると、トリグリセリドの熱分解が起こり、acroleinなどの不快臭成分を生じる (Fig. 4)。

水分の存在は油脂の加水分解をもたらす。遊離脂肪酸や低分子量の酸、酸性リン脂質もまた加水分解を促進する。

一方、油脂中に含まれる微量成分も油脂の酸化やフレーバーに大きく影響する²³⁾。

植物油脂中に含まれる緑色色素のクロロフィルやその分解物である(ピロ)フェオフィチンは光増感剤として作用するため、不飽和脂肪酸の酸化を促進すると共に、自動酸化とは異なるHPOを与える。例えば、リノール酸の光増感酸化では、自動酸化ではほとんど生じることのない10-MHPOと12-MHPOが生成するので、2-heptenalや1-octen-3-olが多く生じる⁵⁾。

一方、トコフェロールやフェノール化合物などの酸化防止剤は、ラジカル捕捉剤として不飽和脂肪酸の酸化を

抑制することで臭気成分の生成を減少させる。また α -トコフェロールは油脂の酸化を抑制するだけでなく、HPOの熱分解における β -開裂を抑制する作用がある。リノール酸の熱酸化では、pentaneとhexanalが生じるが、 α -トコフェロールが存在するとはhomolyticな解裂を抑制するためheterolyticな解裂が進行し、結果としてpentaneの生成を減少させ、hexanalの生成を助長する²⁴⁾。

β -カロテンは、強い一重項酸素の消光剤であり、不飽和脂肪酸の光増感酸化を抑制することが知られている。実際に大豆油に β -カロテンを添加すると2-heptenalや2,4-decadienalの生成が抑えられたと報告されている²⁵⁾。しかし、 α -や β -カロテンなどは光や熱などによって分解しやすく、スミレの臭いを呈するヨノン化合物を生じることが知られており、特にパーム油のオフフレーバーに関与していると言われている²⁶⁾。

鉄や銅などの金属は、酸化を促進するだけでなく、HPOの分解にも作用する。特に鉄の存在は臭気成分の生成を増大させる。

9 おわりに

以上のように、食用油脂は一般に多くの脂肪酸から構成されているため、多数の臭気成分を生じるが、臭気成分の組成は酸化の状態で変化する。また分析機器の発達に伴い、微量の臭気成分も検出できるようになったが、検出された臭気成分全てが油脂のフレーバーに必ずしも関与しているわけでない。実際には、ある特定の臭気成分だけで油脂のフレーバーを決定してしまうことも少なくない。例えば、オリブ油⁶⁾では、臭気成分の中でも2-pentenalや2-heptenalをはじめとする2-アルケナールと2,4-decadienalが、また大豆油やコーン油⁵⁾では、2,4-decadienalがフレーバースコアとよく相関すると報告されている。また中田ら²⁷⁾は、ケモメトリックスのような多変量解析法を用いて、GLC分析より得られたゴ

Fig. 4 Pyrolysis of Triglyceride.

マ油の臭気成分の中, 1-phenyl-ethanone, 1-(2,4-dimethylphenyl) ethanone や guaiacol, 2-ethyl-6-methylpyrazine などがゴマ油の10種類に分類したフレーバー特性に相関するとしている。従って, 単に臭気成分を検出するだけでなく, Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) 法²⁸⁾や多変量解析法などを用いて, 検出された臭気成分の中から, 官能的な観点で油脂のフレーバーを決定する臭気成分を特定し, 官能評価に反映させることが重要である。

また, 油脂の臭気成分の中には好ましい臭いのものとそうでないものがあるが, これら臭気成分を個々に制御することはとても難しく, 今のところ, 脱臭操作により化合物の種類に関係なく臭気成分を取り除いている。オフフレーバー生成の抑制に関しては, 油脂を水素添加したり, あるいは高オレイン酸サフラワー油や高オレイン酸ヒマワリ油のように, 油脂原料の脂肪酸組成を修飾して不飽和脂肪酸を減少させる方法が取られている。また油脂を低温や低酸素状態, 遮光状態で保存したり, 酸化防止剤やクエン酸などの金属キレート剤を油脂に添加しているが, オフフレーバーの発生を完全に抑えることはできない。今後は, オフフレーバー生成を抑制するための方法の開発を含めて, 油脂や油脂製品における各臭気成分の生成を如何にコントロールするかが課題と言える。

(受付: 1999年2月25日, 受理: 1999年5月15日)

文 献

- 1) 加藤秋男, 油化学, **19**, 620 (1970).
- 2) A.E. Walting, A.G. Goetz, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **19**, 99 (1983).
- 3) A.J.St. Angelo, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **36**, 175 (1996).
- 4) 太田静行, “油脂食品の劣化とその防止” 幸書房 (1977).
- 5) D.B. Min, T.H. Smouse (ed), “*Flavor Chemistry of Fats and Oils*”, Am. Oil Chem. Soc. (1985).
- 6) D.B. Min, T.H. Smouse (ed), “*Flavor Chemistry of Lipid Foods*”, Am. Oil Chem. Soc. (1989).
- 7) A.J.St. Angelo (ed), “*Lipid Oxidation in Food*”, Am. Chem. Soc. (1992).
- 8) C.-T. Ho, T.G. Hartman (ed), “*Lipids in Food Flavors*”, Am. Chem. Soc. (1994).
- 9) E.N. Frankel, *Prog. Lipid Res.*, **19**, 1 (1980).
- 10) 金田尚志, 植田伸夫編, “過酸化脂質実験法” 医歯薬出版 (1983).
- 11) 福沢健治, 寺尾純二, “脂質過酸化実験法” 廣川書店 (1990).
- 12) 五十嵐 脩, 島崎弘幸編著, “過酸化脂質・フリーラジカル実験法”, 学会出版センター (1995).
- 13) 奚印慈, 山口敏康, 竹内昌昭, 飯田 遥, 日食工誌, **42**, 677 (1995).
- 14) 松浦弘明, 松浦法夫, 皆川憲夫, 廣田哲二, 分析化学, **46**, 31 (1997).
- 15) Von W. Grosch, *Fat Sci. Technol.*, **91**, 1 (1989).
- 16) H. Guth, W. Grosch, *Fat Sci. Technol.*, **93**, 335 (1991).
- 17) R. Aparicio, M.T. Morales, *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 1116 (1998).
- 18) M. Shimoda, H. Shiratsuchi, Y. Nakada, Y. Wu, Y. Osajima, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 3909 (1996).
- 19) S.S. Chang, R.J. Peterson, C.-T. Ho, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 718 (1978).
- 20) C.-M. Wu, S.-Y. Chen, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 858 (1992).
- 21) A. Silveira, Y. Masuda, S.S. Chang, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 85 (1965).
- 22) J.G. Keppler, J.A. Schols, W.H. Feenstra, P.W. Meijboom, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 246 (1965).
- 23) 遠藤泰志, 油化学, **39**, 611 (1990).
- 24) E.N. Frankel, H.W. Gardner, *Lipids*, **24**, 603 (1989).
- 25) K. Warner, E.N. Frankel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 213 (1987).
- 26) 三浦和子, 薄木理一郎, 金田尚志, 油化学, **29**, 97 (1980).
- 27) 中田勇二, 林 寿一, 下田美鶴哉, 箴島 豊, 油化学, **47**, 599 (1998).
- 28) H. Guth, W. Grosch, *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, **23**, 59 (1990).

[総説]

油脂の採油と精製

菰田 衛

株式会社ホーネンコーポレーション

(〒100-0004 東京都千代田区大手町1-2-3)

食用大豆油及びなたね油を中心に、原料種子の品質、採油及び精製工程における最近の話題を概観した。特に前処理段階で種子中の酵素を失活する操作を施すと、得られる抽出油の非水和性リン脂質 (NHP) 含量を少なくすることができる。この NHP は脱ガム効率を悪くするばかりでなく、精製ロスの原因となる。ALCON, Expander 及び Super ExPro プロセスの特徴を述べ、酵素脱ガム法や廃白土の取扱い上の留意点などにも触れた。

また、精製大豆油の風味のもどり現象について、原因物質とそのメカニズムにつき、最近の進歩を紹介する。

(連絡者：菰田 衛) Vol.48, No.10, 1109 (1999)

[総説]

油脂の脱臭と食用油の安定性

浜本 武幸・杉本 巖

日清製油株式会社

(〒104-8285 東京都中央区新川1-23-1)

食用油製造における脱臭工程および精製条件について紹介した。脱臭工程での精製条件は、その選択により食用油商品の品質が決定付けられるので、脱臭工程中の精製条件の食用油の品質に及ぼす影響についても説明した。

また、最近は消費者の嗜好が多様化するに従って、健康指向、特徴ある風味、あるいは臭い、汚れなどの視点で差別化した商品が食用油市場に増えてきた。これらの商品の品質を判定する手段として食用油の重合物生成や臭いなどに関する評価方法について言及した。

(連絡者：杉本 巖) Vol.48, No.10, 1123 (1999)

[総説]

食用油脂の臭気成分

遠藤 泰志

東北大学大学院農学研究科

(〒981-8555 宮城県仙台市青葉区堤通雨宮町1-1)

食用油脂の主な臭気成分は、脂肪酸ヒドロペルオキシドの分解で生じるアルデヒドやケトン、アルコール、酸、炭化水素である。含硫化合物や含窒素化合物もゴマ油やオリブ油の臭気成分となる。臭気成分の分析法には官能検査、比色法、臭いセンサー、クロマトグラフィー法があるが、ガスクロマトグラフィー法が最も良く用いられている。食用油脂の構成脂肪酸だけでなく、温度、酸素、水分、光、酸性物質や、酸化防止剤、光増感剤、金属といった微量成分も臭気成分の生成に影響する。

(連絡者：遠藤泰志) Vol.48, No.10, 1133 (1999)