◇◇◇◇ 原著論文 ◇◇◇◇

加熱劣化した食用油の自動ダイナミックヘッドスペースGC/MS法を用いたにおい成分分析と官能評価との関係について

佐野貴士[†], 武波慎也, 今義潤, 白砂尋士

株式会社J-オイルミルズ 油脂開発研究所

Comparison of Odor Compounds Analyzed by Automatic Dynamic Headspace GC/MS System and Sensory Score from Thermal-Deteriorated Edible Oil

Takashi SANO[†], Shinya TAKENAMI, Jun IMAGI, Hiroshi SHIRAMASA

Department of Oil and Fats Laboratories, J-Oil Mills, INC, 7-41 Daikoku-cho Tsurumi-ku Yokohama 230-0053, Japan

Commercially processed soybean, canola, high-oleic low-linoleic canola and palm olein oils were thermal-deteriorated at 180°C for 0, 40, 60, 80 hr, and evaluated odor compounds using Automatic Dynamic Head Space-GC/MS system and sensory score. Sensory score of overall odor was linear correlation with total area of odor compounds. The result in principal component analysis of sensory scores and the peak areas of odor compounds, gave that the odor compounds from linoleic acid were more effective for “rancid” and “pungent” odor than odor compounds from oleic acid and linolenic acid in thermal-deteriorated oils.

Keywords: sensory score, odor compounds, thermal-deterioration, plant oils

1. 緒 言

食用油は高温かつ長時間の加熱により劣化し、その劣化により不快なおいが発生する。この不快なおいは厨房や店舗での従事者の作業性に影響を及ぼしている。そのため、長時間の高温加熱による不快なおいの発生を低減した油脂が求められているものの、要因成分が解明しきれていないため、官能評価を中心とした感覚面での評価のみに依存しており、成分解析を伴った客観的な検討には至っていない。

劣化した油脂のにおい成分を分析する手法として、熱酸化によって生成したカルボニル化合物量を比色により定量する手法や、においセンサを用いた評価法、ならびにクロマトグラフィを用いた分析法が挙げられる [1]。中でも、質量分析装置を検出器としたガスクロマトグラフィによる分析 (GC/MS 分析) は、得られるフラグメントイオンから成分の同定も可能であり、さらに Sniffing ポートを併設することで分離された各成分のにおい特徴を把握できることから、におい成分の

分析には非常に有用である。

下田らは、GC/MS 分析を用いてゴマ油のにおい成分の分析を実施し、ゴマ油に特徴的なにおい成分に寄与する成分を同定することに成功している [2]。オリーブ油の GC/MS 分析を用いたにおい成分分析では、オリーブ油のにおい成分が、栽培種・成熟度・果実の保存条件などにより異なることが確認されている [3]。油脂の劣化によって発生するにおい成分の分析にもよく用いられているものの [4,5]、官能評価との関係性を評価した報告は限られている。限られた報告には油脂を 60°C で保持した際に発生する pentane と油の劣化したにおい強度との相関に関するものや [6]、pentanal や hexanal と劣化したにおい強度との相関に関するもの [7] が挙げられる。さらには大豆油ならびにコーン油の光照射によって生じる 2,4-decadienal とフレーバースコアとの相関に関する報告 [8] もある。高温加熱による劣化により発生する成分と風味との関係性を評価した報告として、大豆油の劣化した際に生じる hexanal がフレンチフライの酸敗した風味との間に相関が高いことが明らかとされている [9]。このように各種文献は散見されるものの、フライ油の高温長時間加熱によって生じるにおい成分と官能評価との関係が、整理しきれていないのが現状であると考えられる。

(受付 2013 年 12 月 25 日, 受理 2014 年 5 月 9 日)

〒230-0053 横浜市鶴見区大黒町7-41

Fax: 045-504-5315, E-mail: takashi.sano@j-oil.com

におい成分の捕集法として、溶剤抽出法、水蒸気蒸留法、ヘッドスペース法などが挙げられる [10]。とくに近年、ヘッドスペース法の中でも、ダイナミックヘッドスペース法を用いた捕集によるにおい分析法がよく利用されている。しかし以前までは、ダイナミックヘッドスペース法によるにおい成分の捕集は手動によるものが中心で、操作が煩雑であり、かつ再現性が低いという課題があった。これに対し、2008年にゲステル社より、ダイナミックヘッドスペース法による成分捕集ならびに分析までを自動で行う装置が発売されたことにより、手動による煩雑性が低下され、再現性も大きく向上した。

本研究では、国内の外食産業や弁当・惣菜業態（いわゆる中食産業）でフライ油として主に用いられている、キャノーラ種菜種油、大豆油、High-oleic Low-linoleic キャノーラ種菜種油、パームオレインの4種の油を用い、高温で長時間加熱した際のにおい成分を自動ダイナミックヘッドスペース法による成分捕集ならびにGC/MS分析を実施した結果と官能評価結果との関係性を評価し、高温長時間の加熱による劣化により発生するにおいに影響を及ぼす成分について解析を行ったのでその内容を報告する。

2. 実 験

2.1 試料

試料として、(株) J-オイルミルズ社製のキャノーラ種菜種油（キャノーラ油）、大豆油、High-oleic Low-linoleic キャノーラ種菜種油 (HOLL キャノーラ油)、パームオレインの4種を用いた。使用実態に合わせるために、各油に消泡剤としてシリコンオイルを3ppmとなるよう添加し試験試料とした。試料の脂肪酸組成を Table 1 に示す。

試験試料を各 600 g ずつセラミック製容器（直径 24 cm、深さ 8 cm、丸底）に秤量し、蓋はせず、攪拌も行わない条件下で、温度制御機能付加熱機にて 180℃ まで加熱した。達温直後、達温 40 時間後、60 時間後、80 時間後に専門パネルにて官能評価を実施した。各時間

Table 1 Fatty acid composition of sample oil.

	Soy bean	Canola	HOLL Canola	Palm Olein
C 14:0	0.1	0.0	0.0	1.1
C 16:0	10.6	3.9	3.4	31.7
C 18:0	3.8	1.8	1.9	3.5
C 18:1	24.9	65.1	77.0	48.9
C 18:2	53.4	18.4	14.3	13.7
C 18:3	6.5	9.8	1.7	0.0
others	0.7	1.0	1.7	1.1

(%)

に 10 g ずつサンプルを採取し、冷蔵庫にて 1 週間程度保存後、室温に戻したのち、におい成分分析に供した。

2.2 におい成分分析

におい成分捕集装置として、ゲステル社製 DHS (Dynamic Head Space) を用いた。各サンプルを 0.5 g ずつ専用の 20 ml 容バイアルに採取し、攪拌しながら 180℃ で 10 分間加熱した。加熱後、バイアル中にヘリウムを 25 ml/分 で 1 分間流すことで、揮発した成分を TENAX TATM が充填されたチューブ（ゲステル社製）に捕集した。捕集した成分は、ゲステル社製 TDU (Thermal Desorption Unit) 装置を用い 250℃ に加熱することで脱離させ、試料導入部の TENAX TATM が充填されたガラスインサート（ゲステル社製）を -50℃ に冷却させることでインサート内に再濃縮した。その後、インサートを 250℃ まで加熱し、再度成分を脱離させ GC/MS に導入した。GC/MS 分析はアジレント社製 7890A/5975C を用いて行った。カラムは GL Science 社製 TC-WAX（長さ 60 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 mm）を用いた。カラム温度は、40℃ で 10 分間保持した後、2℃/分 で 100℃ まで昇温、さらに 5℃/分 で 210℃ まで昇温させ 10 分間保持した。検出された成分のうち、GC-Sniffing によりにおいが感じ取られ、かつ得られたマススペクトルから、48 成分 (Table 2) を同定あるいは推定することができた。

2.3 官能評価

官能評価は専門パネルにより評価した。評価項目として「全体のにおい強度」、「刺激臭」、「酸敗臭」、「青臭い」、「金属様」、「ペンキ様」、「魚様」、「甘い」の 8 項目を評価した。それらのにおいの強度を、0 点を無臭、5 点を非常に強いにおいとした、6 段階での評価により実施した。

2.4 統計解析

統計解析には、IBM 社製 SPSS を用いて行った。におい成分分析結果と官能評価結果とを同列に扱うために、官能評価で得られたスコアならびに揮発性成分分析で得られた各成分の面積値を、平均値 0、標準偏差 1 となるよう標準化し、多変量解析を実施した。

3. 結 果

3.1 全体のにおい強度とにおい成分量との関係

官能評価で得られたスコアの平均値を Table 3 に示す。各油とも経時的に全体のにおい強度が増加することが確認された。各サンプルの達温直後と達温 80 時間後のにおい成分分析結果を Table 4 に示す。各油とも達温直後と比較して、達温 80 時間後ににおい成分のピー

Table 2 List of odor compounds.

R.T	compound name	C.R.	R.T	compound name	C.R.
5.55	Heptane	94	44.25	2-Octenal	97
6.57	Propanal	91	44.48	Acetic acid	91
7.75	2-Propenal	91	45.35	1-Octen-3-ol	90
8.54	Butanal	91	45.41	1-Heptanol	90
13.59	Pentanal	91	45.68	(E,E)-2,4-Heptadienal	95
15.60	1-Penten-3-one	72	45.95	Formic acid	90
16.94	2-Butenal	95	47.50	3-Nonen-2-one	93
18.16	2,3-Pentanedione	86	47.63	Propanoic acid	94
18.24	3-Hexanone	80	48.40	(E)-2-Nonenal	96
21.05	Hexanal	95	49.34	1-Octanol	91
21.58	4-Pentenal	74	50.81	γ -Valerolactone	87
22.52	1-Pentanol	80	51.15	Butanoic acid	81
25.79	1-Butanol	86	51.37	Dihydro-2(3H)-Furanone	81
26.52	1-Penten-3-ol	90	51.95	(E)-2-Decenal	93
26.93	Decamethyl-cyclopentasiloxane	91	52.26	2-amino-1,5-dihydro-4H-Imidazol-4-one	78
27.34	Heptanal	98	52.33	n-Caproic acid vinyl ester	72
29.97	(E)-2-Hexenal	97	53.45	(E,E)-2,4-Nonadienal	95
30.42	2-Pentylfuran	94	54.21	Pentanoic acid	86
34.80	Octanal	97	54.70	Undecenal	87
35.32	2-Octanone	80	56.46	(E,E)-2,4-Decadienal	90
36.78	(E)-2-Heptenal	98	56.86	Hexanoic acid	90
40.29	1-Hexanol	86	58.68	Tetrahydro-6-propyl-2H-Pyran-2-one	93
41.00	1-Hydroxy-2-butanone	86	63.07	Isophthalaldehyde	97
42.69	Nonanal	93	63.55	Nonanoic acid	76

R.T.: Retention Time, C.R.: Concordance Rate

Table 3 Sensory scores of thermal-deteriorated oil.

		Overall odor	Pungent	Rancid	Green	Metal like	Painty	Fish like	Sweet
Soy bean	0hr	2.36	0.95	0.50	0.58	0.05	0.00	0.43	0.68
	40hr	3.33	2.78	1.87	0.40	0.35	0.30	0.00	0.45
	60hr	3.36	2.62	1.98	0.46	0.31	0.08	0.00	0.08
	80hr	3.39	2.60	2.59	0.07	0.40	0.20	0.03	0.00
Canola	0hr	2.42	1.00	0.80	0.45	0.18	0.00	0.37	0.50
	40hr	2.96	2.23	1.69	0.30	0.30	0.30	0.40	0.43
	60hr	3.20	2.60	2.10	0.73	0.46	0.00	0.00	0.19
	80hr	3.28	2.13	2.47	0.00	0.23	0.20	0.00	0.03
HOLL Canola	0hr	2.23	1.10	0.70	0.40	0.05	0.05	0.10	0.35
	40hr	2.67	2.08	1.50	0.10	0.20	0.25	0.00	0.45
	60hr	2.98	2.50	1.48	0.15	0.23	0.00	0.15	0.08
	80hr	3.01	2.23	2.22	0.00	0.20	0.07	0.00	0.00
Palm Olein	0hr	2.42	0.90	0.53	0.40	0.00	0.05	0.00	1.64
	40hr	2.72	1.63	1.20	0.28	0.10	0.15	0.00	1.82
	60hr	2.67	1.38	1.69	0.58	0.23	0.15	0.00	1.22
	80hr	2.85	1.73	2.00	0.07	0.13	0.00	0.00	1.11

ク面積の合計値が約 2.5 倍に増加していることが確認された。各サンプルの全体のおい強度と、におい成分分析で得られたピーク面積の合計値をプロットした結果 (Fig. 1), 両者の間に非常に高い相関性がある ($R=0.91$, $p<0.0001$) が確認された。この結果より、自動 DHS を用いた GC/MS 分析は、油のにおい強度を評価するのに有用な手法であることが明らかとなった。

他の評価項目結果より、劣化によって全体のおい強度が増加する要因として、「刺激臭」ならびに「酸敗臭」

が増加することによると推察された。一方、「甘い」においや「青臭い」においては経時的に減少することが確認された。その他のにおい評価項目に関しては、加熱時間との関係はほとんどみられなかった。

3.2 官能評価スコアに及ぼすにおい成分の影響

官能評価に影響を及ぼすにおい成分を絞込むために、官能評価スコアならびににおい成分分析で得られたピーク面積値を標準化後、主成分分析を行った。フラ

Table 4 Peak Areas of odor compounds.

	Soy Bean		Canola		HOLL Canola		Palm Olein	
	0 hr	80 hr	0 hr	80hr	0 hr	80hr	0 hr	80 hr
Heptane	ND	8.1	6.4	17.7	5.7	18.8	3.5	10.3
Propanal	3.6	5.3	4.6	6.5	2.4	2.8	0.5	1.0
2-Propenal	13.5	13.3	14.6	13.3	8.3	8.0	2.7	4.6
Butanal	2.3	7.0	1.6	4.3	1.1	3.7	1.0	3.3
Pentanal	9.6	32.2	5.3	18.1	6.5	16.5	6.9	14.6
1-Penten-3-one	0.5	ND	0.7	0.7	0.3	0.2	ND	ND
2-Butenal	4.9	5.6	5.9	6.1	2.4	1.9	0.2	0.4
2,3-Pentanedione	ND	ND	0.1	ND	0.1	ND	ND	ND
3-Hexanone	0.2	ND	ND	0.4	ND	ND	ND	ND
Hexanal	32.9	90.0	13.5	39.7	15.0	36.5	13.1	28.7
4-Pentenal	ND	ND	ND	1.1	ND	ND	ND	ND
1-Pentanol	10.2	25.1	4.5	12.7	5.8	11.6	6.1	10.3
1-Butanol	0.0	2.8	ND	1.3	ND	1.6	0.2	1.7
1-Penten-3-ol	8.2	5.9	11.4	8.3	5.0	2.6	0.7	0.4
Decamethyl-cyclopentasiloxane	ND	ND	ND	ND	0.0	ND	ND	0.0
Heptanal	1.5	9.9	2.0	12.3	2.9	13.3	1.6	ND
(E)-2-Hexenal	2.1	4.9	1.0	3.9	1.4	2.4	0.9	2.0
2-Pentylfuran	3.7	17.6	1.4	6.3	1.1	4.4	1.5	3.0
Octanal	0.1	5.2	1.9	10.7	2.0	11.9	1.2	8.9
2-Octanone	ND	1.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
(E)-2-Heptenal	24.3	5.9	9.8	21.2	8.9	15.6	7.2	13.7
1-Hexanol	ND	1.5	ND	1.3	0.0	1.4	ND	1.1
1-Hydroxy-2-butanone	0.2	0.5	0.2	0.7	0.1	0.4	ND	ND
Nonanal	4.2	16.9	11.8	39.6	16.3	44.9	10.8	24.8
2-Octenal	2.2	13.5	1.3	9.5	1.3	9.4	1.1	6.5
Acetic acid	3.0	4.3	4.3	ND	1.6	ND	0.5	ND
1-Octen-3-ol	5.6	10.4	2.2	4.4	1.9	3.5	1.3	3.0
1-Heptanol	ND	ND	ND	ND	ND	7.4	ND	4.1
(E,E)-2,4-Heptadienal	17.2	9.1	24.4	32.1	12.4	5.8	2.6	1.4
Formic acid	ND	28.4	ND	7.9	ND	10.8	0.1	4.9
3-Nonen-2-one	0.4	1.7	0.1	0.6	0.2	0.5	0.2	0.4
Propanoic acid	0.2	2.6	0.3	2.1	0.2	0.7	ND	0.6
(E)-2-Nonenal	0.5	3.5	0.5	3.7	0.7	4.5	0.4	2.3
1-Octanol	0.3	2.6	0.6	0.0	1.1	6.1	0.5	3.4
γ -Valerolactone	0.1	1.0	ND	0.6	ND	ND	ND	ND
Butanoic acid	0.2	2.1	0.2	1.5	0.2	1.5	ND	1.0
Dihydro-2(3H)-Furanone	ND	0.7	ND	0.4	ND	0.8	ND	1.0
(E)-2-Decenal	0.9	6.7	2.3	14.5	3.2	16.7	2.0	8.9
2-amino-1,5-dihydro-4H-Imidazol-4-one	ND	ND	ND	1.7	ND	ND	ND	0.1
n-Caproic acid vinyl ester	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0
(E,E)-2,4-Nonadienal	0.2	3.0	0.1	1.3	0.1	1.1	0.1	0.6
Pentanoic acid	0.4	3.3	0.2	2.0	0.2	2.1	0.1	1.4
Undecenal	0.6	5.4	1.5	10.7	2.1	11.4	1.4	6.0
(E,E)-2,4-Decadienal	13.5	27.8	5.9	12.6	5.8	9.2	6.3	7.3
Hexanoic acid	ND	10.5	1.3	5.9	1.3	5.0	1.0	4.3
Tetrahydro-6-propyl-2H-Pyran-2-one	ND	0.9	ND	0.6	ND	0.5	ND	0.4
Isophthalaldehyde	0.9	0.2	1.7	0.2	0.4	ND	ND	ND
Nonanoic acid	0.2	1.5	0.3	2.1	0.2	2.4	0.1	1.5
Total Peak Area	169.0	397.9	144.0	340.9	118.3	297.5	75.8	188.0

×10⁸

ND: Not Detected

イ油の劣化により様々なにおい成分が発生するが、主たるにおい成分として脂肪酸が分解することで生成するアルデヒドやケトンが挙げられる [4]。そこで得られたにおい成分を構造や過去の報告 [11] を参考に、オレイン酸由来分解物、リノール酸由来分解物、リノレン酸由来分解物、その他の成分の 4 つに分類し (Table 5) 、

解析を行った。解析結果を Fig. 2 に示す。第 1 主成分の寄与率は 42.2%、第 2 主成分の寄与率は 19.9% であり、第 2 主成分までの累積寄与率は 62.1% であった。解析の結果、各脂肪酸由来分解物は、それぞれある一定の領域にプロットされることが確認され、オレイン酸由来分解物は第 2 主成分の正の位置に、リノール酸由来

分解物は第1主成分の正の位置に、リノレン酸由来分解物は第1主成分の正、第2主成分の負の位置にプロットされることが確認された。一方、官能評価スコアは、

Fig. 1 Relationship between sensory score and total peak area of odor compounds.

●; Soybean, ○; Canola, ▲; HOLL Canola, □; Palm Olein

Table 5 Group of odor compounds.

Odor compounds		
from Oleic acid	from Linoleic acid	from Linolenic acid
Heptanal	Pentanal	2-Propenal
Nonanal	Hexanal	Butanal
1-Heptanol	1-Pentanol	2-Butenal
(E)-2-Nonenal	2-Pentylfuran	(E)-2-Hexenal
(E)-2-Decenal	(E)-2-Heptenal	(E,E)-2,4-
Undecenal	2-Octenal	Heptadienal
	1-Octen-3-ol	
	(E,E)-2,4-Nonadienal	
	(E,E)-2,4-Decadienal

Fig. 2 Factor loadings of sensory score and odor compounds.

◎; Sensory score, ○; Odor compounds from oleic acid, □; Odor compounds from linolenic acid, ◇; Odor compounds from Linolenic acid, ◆; Others

その項目のうち、「全体のにおい強度」、「刺激臭」、「酸敗臭」が第1主成分の正の方向にプロットされることが確認された。「全体のにおい強度」、「刺激臭」、「酸敗臭」のプロットされる位置とリノール酸由来分解物のプロットされる位置が近似していたことから、食用油を長時間加熱した際に発生する揮発性成分のうち、とくにリノール酸由来分解物が、「全体のにおい強度」およびそれを構成する「刺激臭」、「酸敗臭」に影響を及ぼす可能性が高いことが示唆された。

各サンプルの主成分得点を Fig. 3 に示す。達温直後の時点 (0hr) では各油ともほぼ同様の位置にプロットされるものの、加熱時間の違いにより油種によってプロットされる位置が異なってくることを確認された。各脂肪酸分解物の主成分負荷量と重ね合わせると、加熱時間が長くなるにつれ不飽和脂肪酸としてオレイン酸の多いHOLLキャノーラ油やパームオレインはオレイン酸由来分解物が集中する領域に、リノール酸の多い大豆油はリノール酸由来分解物が集中する領域に、菜種油はそれらの中間領域に、それぞれプロットされることが確認された。この結果から、高温長時間の加熱によって発生するにおい成分が、各油を構成する脂肪酸組成に依存していることが明らかとなった。

3.3 各脂肪酸由来分解物がにおい強度に及ぼす影響

油脂を長時間加熱した際に発生する各脂肪酸由来分解物のにおい強度に及ぼす影響を明確にするために、各脂肪酸由来分解物の面積値と官能評価で得られた「全体のにおい強度」スコアの相関性を比較評価した (Fig. 4)。評価の結果、オレイン酸由来分解物 (Fig. 4A) やリノ

Fig. 3 Relationship between principal component scores of samples and factor loadings of compounds from Oleic, Linoleic and Linolenic acids.

●; Soybean (SB), ○; Canola, ▲; HOLL Canola (HOLL), □; Palm Olein (PO)

Fig. 4 Relationship between sensory score and total peak area of compounds from oleic acid (A), linoleic acid (B) and linolenic acid (C).

レン酸由来分解物 (Fig. 4C) と比べ, リノール酸由来分解物 (Fig. 4B) が「全体において強度」と相関性が高いことが確認された ($R=0.79$, $p=0.0002$). このことから, 長時間の加熱により発生するにおいては, リノール酸由来分解物の影響が高いことが明らかとなった.

以上より, 油脂を高温で長時間加熱した際に発生するにおい成分は, それらを構成する脂肪酸に依存し, とくにリノール酸由来分解物がおおいへの影響が大きいことが明らかとなった.

4. 考 察

今回の試験において, 国内でフライ用として主に用いられている食用油を高温長時間加熱した際, 自動DHSを用いたにおい成分の分析の結果と官能評価のスコアに高い相関があることが確認され, 発生するにおい成分のうちとくにリノール酸由来分解物が全体のおい強度に影響を及ぼす影響が高いことが確認された. リノール酸由来分解物の影響が高かった要因として, 生成されたにおい成分の質・強度が影響していると考えられた.

におい成分の質・強度の影響を評価するために, におい分析時に GC-Sniffing を行い, 感じ取られた各成分のにおい特徴と強度を把握した. その結果を Table 6 に示す. におい特徴としてオレイン酸由来分解物は「酸っぱい」もしくは「フルーティー」なにおいを有する成分が, リノール酸由来分解物は「酸敗臭」を有する成分が, リノレン酸由来分解物は「刺激臭」を有する成分が, それぞれ多いことが確認された. 感じ取られたにおい特徴は過去の文献 [12] に示されている特徴とよく一致した. におい強度は Pentanal, Hexanal, (E)-2-Heptenal などのリノール酸由来分解物他成分と比較して強いことが確認された. においの質の面から考察すると, オレイン酸由来分解物には全体のおい強度に影響の高い「酸敗臭」を有する成分が少ないため, 全体のおい強度に及ぼす影響が低くなったと考えられる. 一方リノレン酸由来分解物には, 全体のおい強度に影響の高いと考えられる「刺激臭」や「酸敗臭」を有する成分が含まれているものの, におい強度の点でリノール酸由来分解物と比べて弱かったことからその影響が小さくなったと考えられる. 各成分のにおい閾値はリノール酸由来分解物である Pentanal が 0.07ppm, Hexanal が 0.12ppm, (E)-2-Heptenal が 1.5ppm であり, リノレン酸由来分解物である Butanal が 0.025ppm, (E,E)-2,4-Heptadienal が 0.04ppm であることが報告されており [12], リノレン酸由来分解物の方が閾値は低い傾向にはあるものの, 大差はみられていない. このことより, リノール酸由来分解物のおい強度がリノレン酸由来分解物と比べ強く感じ取られたのは閾値の影響より, 生成された成分量の影響が大きいと考えられた.

各脂肪酸分解物の生成には, 構成する脂肪酸組成に依存することが確認されたことから (Fig. 3), 生成した脂肪酸分解物の成分量には, 用いた油脂の脂肪酸組

Table 6 Odor characteristic and sensory score of odor compounds.

Odor compounds	Odor Characteristic	Sensory Score after 80hr			
		Soy Bean	Canola	HOLL Canola	Palm Olein
<u>from Oleic acid</u>					
Heptanal	sour	++	++	++	++
Nonanal	sweet, sour, fruty	++	++	++	++
1-Heptanol	fruty, orange	±	±	+	+
(E)-2-Nonenal	green	++	++	++	±
(E)-2-Decenal	woody	++	++	++	++
Undecenal	sour, fruty, green	±	++	+	+
<u>from Linoleic acid</u>					
Pentanal	rancid	+++	+++	+++	+++
Hexanal	rancid, pungent	+++	+++	+++	+++
1-Pentanol	grain, poteto	±	±	±	±
2-Pentylfuran	green, weeds	++	++	++	++
(E)-2-Heptenal	rancid	+++	+++	++	++
2-Octenal	rancid	++	++	++	++
1-Octen-3-ol	green	++	++	+	±
(E,E)-2,4-Nonadienal	rancid	±	±	±	±
(E,E)-2,4-Decadienal	painty	+	++	+	+
<u>from Linolenic acid</u>					
2-Propenal	pungent	+	++	+	++
Butanal	rancid	+	++	+	++
2-Butenal	pungent	++	++	±	±
(E)-2-Hexenal	pungent	+	+	±	±
(E,E)-2,4-Heptadienal	rancid	+++	++	+	±

±; trace, +; slight, ++; moderate, +++; strong

成の影響が大きいと推察された。今回、代表的なフライ用食用油を用い長時間加熱した際の影響について評価したが、油中のリノレン酸は各油とも 10% 以下程度であり (Table 1)、オレイン酸やリノール酸と比べ少ないため、分解物の生成量が少なかったと考えられる。さらには評価した時間の影響も考えられる。各脂肪酸の酸化の速度は二重結合数に順じ、リノレン酸>リノール酸>オレイン酸の順に速いことが確認されている [13]。リノレン酸は他脂肪酸と比べて酸化速度が速いため加熱初期の段階で分解されてしまっており、長時間加熱時には分解物の生成量が少なくなっている可能性も要因として考えられた。リノレン酸由来分解物の影響については、リノレン酸を多く含む亜麻仁油など、通常フライ用油脂としては用いられていない油脂を用いることで、より精密に評価できる可能性があると推測される。

以上の結果より、フライ調理などで高温長時間加熱される油脂に対し、脂肪酸由来分解物、とりわけリノール酸由来分解物の生成を抑制するもしくはその成分のにおいをマスキングすることで、「酸敗臭」などの不快なにおいを抑制できる可能性があると推察された。

5. 結 論

国内でフライ用として主に用いられている、キャノー

ラ種菜種油、大豆油、High-oleic Low-linolenic キャノーラ種菜種油、パームオレインの 4 種の油を用い、高温長時間加熱後の自動 DHS 法を用いてにおい成分分析を行った結果と官能評価スコアとの関係性を評価した。評価の結果、自動 DHS で得られたにおい成分の面積の合計値と「全体のにおい強度」が非常に高い相関性を示すことが確認された。このことから自動 DHS を用いた油脂のにおい分析は、油脂の劣化臭を評価するのに有用な手法であると判断された。得られた各成分および官能評価スコアを、多変量解析を行った結果、油脂を長時間加熱した際に発生する「全体のにおい強度」に及ぼす「酸敗臭」や「刺激臭」といったにおいには、とくにリノール酸由来分解物の影響が高いことが明らかとなった。

引 用 文 献

- 1) Y. Endo; "Flavor components in edible fats and oils" (in Japanese). J. Japan Oil Chem. Society, **48**, 1133-1140 (1999).
- 2) M. Shimoda, H. Shiratsuchi, Y. Wu, Y. Osajima; Identification and sensory characterization of volatile flavor compounds in sesame seed oil. J. Agric. Food Chem., **44**, 3909-3912 (1996).
- 3) A. K. Kiritsakis; Flavor compounds of olive-oil-a review. J. Am. Oil Chem. Soc. **75**, 673-681 (1998).
- 4) S. S. Chang, R. J. Peterson, C.-T. Ho; Chemical reactions

- involved in the deep-fat frying of foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **55**, 718-727 (1978).
- 5) C.-M. Wu, S.-Y. Chen; Volatile compounds in oils after deep frying or stir frying and subsequent storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **69**, 858-865 (1992).
- 6) J. A. Fioriti, M. J. Kanuk, R. J. Sims; Chemical and organoleptic properties of oxidized fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **51**, 219-223 (1974).
- 7) K. Warner, C. D. Evans, G. R. List, H. P. Dupuy, J. I. Wadsworth, G. E. Goheen; Flavor score correlation with pentanal and hexanal contents of vegetable oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **55**, 252-256 (1978).
- 8) D. B. Min; "Flavor chemistry of fats and oils", T. H. Smouse ed., *Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, p. 241
- 9) M. S. Brewer, J. D. Vega, E. G. Perkins; Volatile compounds and sensory characteristics of frying fats. *J. Food Lipids* **6**, 47-61 (1999).
- 10) T. Sugahara, A. Maekawa; "New Handbook for Food Analysis (Sin Shokuhin-bunseki Handbook)", Kenpakusha, Tokyo, Japan, 2000, p. 300
- 11) E. N. Frankel; Lipid oxidation. *Prog. Lipid Res.*, **19**, 1-22 (1980).
- 12) L. J. Malcolmson, M. Vaisey-Genser, R. Przybylski, D. Ryland, N. A. M. Eskin, L. Armstrong; Characterization of stored regular and low-linolenic canola oils at different levels of consumer acceptance. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, 1153-1159 (1996).
- 13) Y. Fukumoto, M. Omori, S. Iibuchi; Measurement of peroxide value of fatty acids by near infrared reflection spectra and analysis of oxidation rates. *Jpn. J. Food Eng.* **7**, 99-104 (2006).

要 旨

本研究では、食用油を高温長時間加熱した際に生じるにおい特徴とそれに及ぼすにおい成分の影響を明らかにするため、国内でフライ油として主に用いられている、キャノーラ種菜種油、大豆油、High-oleic Low-linoleic 種菜種油、パームオレインの4種の油を用い、180℃で長時間加熱した際の官能評価と自動 DHS (Dynamic Head Space) を用いた分析を実施した。その結果、「全体のにおい強度」とにおい成分の面積の合計値が非常に高い相関性を示したことから、本分析が油脂のにおいを評価するのに有用な手法であることが明らかとなった。官能評価で得られたスコアと各有臭成分の面積値を標準化し多変量解析を行った結果、油脂を長時間加熱した際に発生する「酸敗臭」や「刺激臭」といったにおいには、とくにリノール酸由来分解物が影響を及ぼすこと明らかとなり、その発生には油脂を構成する脂肪酸が影響を及ぼすことが示された。