ゴマ油の香気に関する研究 (第1報)

カルボニル化合物について

山西 貞, 竹井瑤子, 小林彰夫

(お茶の水女子大学食品化学研究室)

昭和 42 年 5 月 11 日 受理

Studies on the Aroma of Sesame Oil

Part I. Carbonyl Compounds

By Tei YAMANISHI, Yohko TAKEI and Akio KOBAYASHI

Laboratory of Food Chemistry, Ochanomizu University

The aroma concentrate of sesame oil was obtained by steam distillation followed by ether extraction. Main components of characteristic aroma of sesame oil were contained in the carbonyl fraction. *n*-Pentanal, *n*-hexanal, *n*-heptanal, 2-heptenal, *n*-octanal, *n*-nonanal, benzaldehyde, 2-acetylfuran, 5-methylfurfural, and 2-hexenal (tentatively) were identified. There were seven carbonyl compounds still remained unknown. Hydrogen sulfide was recognized in rather large amount by sweeping method.

(Received May 11, 1967)

ゴマ油は古くから食用あるいは薬用として用いられ、その優れた風味と変質性の少ないことなどから、東洋では「油の王」と称され、珍重されてきた。わが国ではテンプラその他種々の料理に用いられているが、とくに中華料理には、香りをつける目的で広く利用されている。ゴマ油の最も重要な特徴と考えられるのはそのこぼしい香りであるが、これについてはほとんど研究が行なわれていない。著者らは以前に炒りゴマの香気成分について研究したが⁽¹⁾、今回はこれと関連の深いゴマ油の香気に関し、ガスクロマトグラフィーを主として用いた研究を行なった。すなわち、ゴマ油の香気的全貌をガスクロマトグラムにより一覽し、そのうち、とくに重要と思われるカルボニル化合物について精査したのでその結果について報告する。

実験および結果

1. ゴマ油より香気濃縮物の調製

ゴマ油は日清製油株式会社より分譲された優良品を用いた。

まず低沸点の揮発性香気を捕集するため、Fig. 1 に示すごと装置を用いた。三ツロフラスコ (A) に 2 kg のゴマ油を入れ、60° に保ちつつ窒素ガスを吹き込み、追

Fig. 1. Apparatus for Preparation of Aroma Condensate.

い出された気体をドライアイス-アセトン寒剤で冷却したトラップ (B), (C), (D) に捕集し、最後に酢酸鉛半飽和溶液入りのトラップ (E) に導いた。(E) には硫化鉛の黒色沈澱が析出し、揮発性香気中にかなり多くの硫化水素が含まれていることを知った。10 時間の通気により各トラップに凝縮した物質は合計 220 mg で、強い炒りゴマ様香気を有するが、凝縮物の大部分は水であった。残渣の油は、なおゴマ油の特有香が強く残っていた。

以上のことから、香氣濃縮物を得るには通常の水蒸気蒸溜が最も適当と思われたので、10kg のゴマ油を常圧水蒸気蒸溜し、40 l の蒸溜液を得た。食塩飽和後、精製エーテルで抽出し、常法により香氣濃縮物を得た。強烈なしつこいゴマ油の香氣を有する褐色油状物で、収量 1.2 g であった。

2. 香氣の定性試験

i) 主要香氣の溜出温度 (揮発性の検討)

香氣濃縮物の 1 部をとり、Fig. 2 に示すような装置により分溜し、溜分の香氣をしらべた。Table I に示すようにゴマのこうばしい主要香氣は 50°/70~80 mm 付近

Fig. 2. Apparatus for Fractional Distillation.

A : Asbest with aroma concentrate
B : Heating tape
C : Thermometer
D : Dry ice-acetone mixture

TABLE I. AROMA OF THE FRACTIONS OBTAINED BY FRACTIONAL DISTILLATION

Fraction No.	Condition of distillation	Yield %	Aroma
1	~100°C/ ca 760 mm	91.0*	Ether and roasted peanut like aroma
2	~50°C/ 70~80 mm	1.0	Characteristic good aroma of sesame oil
3	50~100°C/ 50~60 mm	2.5	Same aroma as above except oily odor
Residue		5.5	Oily odor

* Contained a large amount of ether because of incomplete removal of ether from the aroma concentrate to avoid a loss of high volatile components.

TABLE II. AROMA CHANGE CAUSED BY THE FUNCTIONAL GROUP REAGENT

Functional group reagent sample	None	2,4-DNPH	Half saturated Hg(CN) ₂	Half saturated HgCl ₂	10% H ₂ SO ₄	5% NaOH
Aroma condensate obtained by sweeping method	light aroma of sesame oil	almost no aroma except mercaptan like odor	changed a little bit	changed remarkably	changed a little bit	Heavy sweet aroma
Aroma concentrate	characteristic aroma of sesame oil	Very weak aroma and oily odor	same as above	same as above	same as above	sweet & sesame oil aroma
Fraction No. 1 of aroma concentrate	roasted peanut like aroma	mercaptan like odor	same as above	same as above	same as above	somewhat changed

で溜出する中沸点物質と考えられる。

ii) 官能基の検討

ゴマ油の特有香がどのような官能基をもつ化合物によるものかを見出すため、窒素通気によって得られた揮発性香氣成分、水蒸気蒸溜によって得られた香氣濃縮物、およびその溜分について、それぞれ 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試薬、シアン化水銀半飽和溶液、昇汞半飽和溶液、10% 硫酸および 5% 苛性ソーダを加え香りの変化をしらべた。結果は Table II のとおりであった。

以上の結果からゴマ油のこうばしい特有香は、主として中沸点までのカルボニル化合物と硫化物によるものと推定された。

3. 香氣濃縮物よりカルボニル部の分離

Girard T 試薬を用いた Teitelbaum⁽²⁾ の方法によって、香氣濃縮物からカルボニル部を分離した。収量は香氣濃縮物の約 19% で、甘味をおびた執拗なこうばしさを持ち、ゴマ油特有香氣の主要成分はこの部に含まれることが確実となった。

非カルボニル部は若干こうばしさが残っているが、中性脂肪と遊離脂肪酸からくと思われるにおいの方が強く感じられた。

4. ガスクロマトグラフィー

装置は島津-1 C 型を用いた。ガスクロマトグラフィーの実施条件は各図中に記載したとおりである。

香氣濃縮物およびそのカルボニル部について同一条件でガスクロマトグラフィーを行なった。得られたクロマトグラムは Fig. 3 に示すごとくで、香氣物質の多くがカルボニル部に含まれていることがわかる。各ピークに相当する物質のにおいは Table III 中に記した。

5. カルボニル化合物の同定

i) 標準物質

標準物質として同定に用いたカルボニル化合物中、飽和脂肪族アルデヒドおよびペンズアルデヒドは市販品を

Fig. 3. Gas Chromatograms of Aroma Concentrate of Sesame Oil and the Carbonyl Fraction.

Fig. 4. Gas Chromatography of Carbonyl Fraction for Trapping.

精溜して用いた。trans-2-ヘキセナールは cis-3-ヘキセノールの冷酸化により合成し、その他は次のごとくして合成した。

2-ヘプテナール；マロン酸と *n*-バレラルデヒドをピリジン存在下に縮合させ 2-ヘプテン酸とし、これをメチルエステルに導き、得られた 2-ヘプチル酸メチルを LiAlH_4 で還元し 2-ヘプテノールを得た。これより Delaby⁽⁹⁾ の方法で酸化して 2-ヘプテナールを得た。b. p. 165~167°, やや青くさく、かつ油系において。

2-アセチルフラン；Hartough らの方法⁽⁴⁾により、フランと無水酢酸を塩化亜鉛存在下に反応させ得られた。m. p. 28~29° (ミクロ法)、強い植物性において、果物とハッカ様香気のまざったにおいて。

5-メチルフフラール；Gilman, Organic Synthe-

sis⁽⁶⁾ に記載された方法により合成した。b. p. 75~76°/15 mm, 青くさく、やや樟脳様において。

ii) ガスクロマトグラフィーによる単離, 同定

Fig. 4-(A) に示すごとく、まずカラム温度 170° で 7 区分に分割し、トラップ No. 1 および 2 がゴマ油のこうばしい香りを最も強く含んでいることを認めた。そこで No. 1 は 80°, No. 2 は 135° でそれぞれ再クロマトグラフィーを行ない、Fig. 4-(B) および (C) に示すごとく捕集した。カラム温度 80° におけるトラップ No. 4, 6, 10, 11, 12 および 135° におけるトラップ No. 1, 2, 3 の IR と該当する標準物質の IR は Fig. 5 に示したとおりである。すなわち、IR および tR の一致により、*n*-ペンタナール、*n*-ヘキサナール、*n*-オクタナール、2-ヘプテナール、*n*-ノナナール、2-アセチルフラン、ペンズ

Fig. 5. IR Spectra of Carbonyl Compound from Sesame Oil and Authentic Compounds.

Note : ——— Trapped sample Authentic cpd	
(A) Trap No. 4 (80°C)	<i>n</i> -Pentanal
(B) Trap No. 6 (80°C)	<i>n</i> -Hexanal
(C) Trap No. 10 (80°C)	<i>n</i> -Octanal
(D) Trap No. 11 (80°C)	2-Heptenal
(E) Trap No. 12 (80°C)	<i>n</i> -Nonanal
(F) Trap No. 1 (135°C)	2-Acetylfuran
(G) Trap No. 2 (135°C)	Benzaldehyde
(H) Trap No. 3 (135°C)	5-Methyl-furfural

TABLE III. AROMA COMPONENTS OF SESAME OIL (Reference to Figs. 3 and 4)

Peak No.	rTo	Aroma of peak or trap	Trap No. at 170°C	Trap No. at 80°C	Peak assignment	Method of identification besides retention-time
1	0.16	Ether like	①		Ether	
2	0.17	Mercaptan like		1	Methylmercaptan?	
3	0.24	Acetone like		2	Acetone	
4	0.26					
4'	0.27	Sweet odor like methanol		3	Methanol	IR
5	0.40	Roasted wheat like		4	<i>n</i> -Pentanal	IR
6	0.42	Somewhat sweet odor		5	Water	
7	0.52	Grassy smell		6	<i>n</i> -Hexanal	IR
8	0.62	Sweet & burnt odor		7	Unknown acid or Ester	IR
9	0.70	Somewhat grassy odor			<i>n</i> -Heptanal	
10	0.70	Japanese pickles like				
11	0.83	Grassy odor		8	2-Hexenal	IR & 2,4-DNP (144)
12	0.85	Unpleasant odor	②	9	Unknown carbonyl cpd	2,4-DNP (red, 147)
13	1.00	Fruity & Oily		10	<i>n</i> -Octanal	IR & 2,4-DNP (107)
14	1.20	Oily & Smoky		11	2-Heptenal	IR
15	1.42	Somewhat oily		12	<i>n</i> -Nonanal	IR & 2,4-DNP (97)
16	1.43	Unpleasant odor of green note				
17	1.7	Earthy odor				
18	1.9	Boiled potato like				
18'	2.0	Mercaptan like				
19	2.2	Roasted material like		Trap at 135°C		
20	2.5	Somewhat sweet & woody		1	2-Acetylfuran	IR, UV & 2,4-DNP (red, 151)
21	2.8	Oily odor with green note		2	Benzaldehyde	IR & UV
21'	2.9	Musty		3	5-Methylfurfural	IR & 2,4-DNP (red, 162)
22	3.3	Very strong aroma of roasted corn		4	a Pyrrol derivative	IR, MS & 2,4-DNP (144)
23	3.5	Acid like & roasted corn like		5	a Ketone	IR & 2,4-DNP (red, 128)
24	3.9	Bitter & hay-like odor		6		
25	4.3	Acid like & oily				
26	4.9	Sweet aroma		7	a Carbonyl cpd	2,4-DNP (red)
27	5.3	Oily		8		
28	5.8	Bitter & roasted corn like	③			
29	6.3	Roasted soy bean like			a Carbonyl cpd	IR, UV & 2,4-DNP (red, 124)
30	7.4	Burnt odor	④			
31	8.1	Burnt odor with green note				
32	8.8	Oily odor of sesame oil	⑤			
33	9.5	Roasted sesame like				
34	10.3	Roasted material like	⑥			
35	10.5	Sweet caramel like			a Carbonyl cpd	IR, UV & 2,4-DNP (red, 216)
36	11.0	Cresol like	⑦			
37	12.0	Sweet aroma				
38	13.0	Phenolic odor	⑧		a Carbonyl cpd	IR & 2,4-DNP (red, 226)
39	15.0	Burnt rubber like				
40	16.0	Smoke odor with sweet aroma	⑨		a Carbonyl cpd	IR, UV & 2,4-DNP (deep red, 203)

Note: rTo means the relative retention time to *n*-octanal.

Number in parentheses is m.p. of 2,4-dinitrophenylhydrazone.

アルデヒドおよび 5-メチルフurfural が確認された。80° のトラップ No. 7 は *trans*-2-ヘキセナルと tR および 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの融点 (144°) が一致したが, IR を比較するとカルボニルの吸収強度が標準物質より非常に弱い, 他の吸収はすべて一致するので疑問が残った。135° のトラップ No. 4 はポップコーン様の非常に強い香気を持つ興味ある物質で, IR よりピロール誘導体と考えられ, また, マススペクトルにより分子量 149 でそのフラグメントおよび IR 吸収より考察してアセチル基およびビニル基を有するピロール誘導体と推定されるが, さらに検討中である。なお, すべてのトラップにつき, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾ

ンを調製し, 融点 (マイクロ法) を測定した。また, 数種のトラップについては UV 吸収を観察した。これらすべての実験結果を Table III に一括表示した。

6. 炒りゴマの香気との比較

ゴマ油はゴマを炒って搾油したものであるから, 炒りゴマと共通の香りを持つと考えられるが, 実際の香りは若干異なる。この関係を見るため, 前記の香気濃縮物の気相および窒素通気によって得られた香気凝縮物と, 炒りゴマの香気そのものについてガスクロマトグラフィーを行ない比較した。Fig. 6 はこれらのクロマトグラムを示したもので, 各ピークは標準物質との比保持時間の一致, および官能基試薬を用いてのシリンジ反応^(6,7)の結

Fig. 6. Gas Chromatograms of Aroma from Sesame Oil and Roasted Sesame Seeds.

- (A) Aroma condensate of sesame oil obtained by N₂ sweep method (1 μl).
- (B) Head space vapor of aroma concentrate from sesame oil (20 ml).
- (C) Head space vapor of roasted sesame seeds (20 ml).

TABLE IV. AROMA PATTERN OF SESAME OIL AND ROASTED SESAME SEED
(Reference to Fig. 6)

Peak No.	rTa	Functional group test	Tentative identification	Peak hight percentage		
1	0.24			Aroma conden-	Head gas of	Head gas of
2	0.33			sate of sesame	aromma concen-	roasted sesame
3	0.39			oil by sweeping	trate from	seed
4	0.43			method	sesame oil	
5	0.48	>CO	Formaldehyde			4.5
6	0.56	-SH	Methylmercaptan ?		13.2	20.0
7	0.57	>CO	Acetaldehyde	trace	trace	
8	0.65					
9	0.75	-S-	Dimethylsulfide			4.5
10	0.90	-S-				trace
11	1.00	>CO	Acetone, iso-butanal	78.0	41.5	27.8
12	1.40	-OH	Methanol	6.3	0.8	10.9
13	1.48	-SH		4.5		17.7
14	1.60	-SH				
15	1.7	>CO		1.3	1.3	7.8
16	1.8	-S-				
17	1.9	-S-				
18	2.3	-S-				
19	2.5					
20	2.8	>CO	n-Pentanal	0.1		3.3
21	3.3			2.8		1.2
22	3.5	>CO		1.3	17.2	3.5
23	4.1	>CO	n-Hexanal			
24	4.2					
25	4.7					
26	5.4	-OH		0.4	0.6	0.3
27	7.3	>CO	n-Heptanal	0.1	1.7	0.7
28	7.7	-SH				
29	9.9	-SH				
30	10.6	>CO	2-Hexenal ?	0.1	1.9	1.6
31	14.4					
32	18.8	?	n-Octanal	0.4	5.7	0.1
33	21.8	?	2-Heptenal	0.1	6.0	0.1
34	23.7			0.8	3.2	
35	27.5		n-Nonanal			0.1

Note : rTa means the relative retention time to acetone.

果により同定した。香型を数的に比較するため各ピークの高さの比率も算出し、これらの結果を Table IV に表示した。

考 察

ゴマ油の特徴ある香氣は軽いこうばしさと、しつこい重厚味のあるこうばしとの混ったもののようである。前者に関与している物質としては硫化水素その他の低沸点含硫化合物と、Table III 中に示したピーク No. 22 までの化合物が考えられ、後者に関与する物質としてはピーク No. 23, 28 および 33 の物質が考えられる。この3種の物質は IR スペクトルから推定して芳香族あるいはヘテロサイクリックのカルボニル化合物と考えられ、これらの構造決定について目下研究を進めている。また、ピーク No. 22 は、とくに香氣の非常に強いポップコーン様こうばしさをもつ物質で IR および MS 等から 2-メチル-4-ビニル-ピリルメチルケトンに非常に類似した物質と考えられる。

総 括

ゴマ油を水蒸気蒸溜し、蒸溜液よりエーテル抽出によって香氣濃縮物を得た。ゴマ油の特徴あるこうばしい香氣は主としてカルボニル部に含まれていることが認められたので、カルボニル部について精査し、n-ペンタナール、n-ヘキサナール、n-ヘプタナール、2-ヘプテナール、n-オクタナール、n-ノナナール、ベンズアルデヒド、2-アセチルフラン、5-メチルフルフロール、および 2-ヘキセナールを同定した。なお、比較的高沸点部に重要な香氣物質があり、いずれもカルボニル化合物であるが構造は未決定である。

含硫化合物として硫化水素がかなり多く含まれていることも認められた。

- (1) 山西 貞, 徳田節子, 岡田栄子: 農産加工技術研究会誌, 7, 61 (1960).
- (2) L. L. Teitelbaum: J. Org. Chem., 23, 641 (1958).

- (3) R. Delaby, G. Allegre : *Bull. Soc. Chim. France*, **53**, 308 (1933); C. J. Martin, A. I. Schepartz, B. F. Daubert : *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2601 (1948).
- (4) D. H. Hartough, A. I. Kosak : *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1012 (1947).
- (5) Gilman : "Organic Synthesis Collective", Vol. III, X-XIX, Ed. by A. H. Blatt, Secretary to the Board Queens College, Flushing, N. Y., 1948, p. 393.
- (6) J. E. Hoff, E. D. Feit : *Anal. Chem.*, **36**, 1002 (1964).
- (7) L. J. Minor, A. M. Pearson, L. E. Dawson, B. S. Schweigert : *J. Food. Sci.*, **30**, 686 (1965).