

### 第Ⅲ章 加熱タマネギのフレーバー成分

## 第1節 タマネギの加熱による甘味の発現

## 1 緒言

加熱調理したタマネギは特有の甘いフレーバーを有している。生の状態で存在した刺激臭が加熱により消失し、甘い香気が生じ、また甘味も発現する。この特徴を利用することで加熱タマネギは多くの調理において風味向上の役割を果たしていると言えよう。

加熱タマネギの甘味については多くの調理書に同一の記載があるが、それは山西らによるタマネギの香味の変化に関する化学的研究<sup>25)</sup>によるものである。煮熟により生タマネギ中のアリルスルフィド類がプロピルメルカプタン（プロパンチオール）に変化し、この物質が蔗糖の50～70倍の甘さを有し、加熱タマネギの甘味の主因であるとしている。

一方、タマネギ中には100 g中5～8 gの遊離糖が含まれており、生<sup>58)59)</sup>、凍結乾燥<sup>59)</sup>および加熱<sup>58)</sup>したタマネギ中の遊離糖含量についての報告がある。しかし、いずれにおいてもタマネギ特有の甘味の原因について言及はされていない。

本節においてはタマネギの加熱による甘味の発現（変化）について追求する目的で、プロパンチオールの甘味の検証を行い、また各種加熱タマネギ中の遊離糖含量をHPLCで測定した<sup>60)</sup>。さらに遊離糖の定量値をもとにタマネギの風味再構成液を調製し、タマネギの甘味におよぼす香気成分の影響について考察した。

## 2 実験方法

## 1) 試料

用いたプロパンチオールは東京化成工業製で、使用前にGCにて純度100%であることを確認した。(Fig. Ⅲ-1 参照)

タマネギは以下のような3種類のタマネギを用いた。

- a. 甲府市内の小売店で5月上旬に購入した静岡産新タマネギ（品種は不明）
- b. 山梨大学農場で6月中旬に収穫し、7月上旬まで吊り玉の状態で作保存したタマネギ（品種：タキイOP）
- c. 甲府市内の小売店で4月下旬に購入した前年秋収穫で冷蔵保存されていた北海道産タマネギ（品種：北もみじ）

なお、上記aとbのタマネギについては一般成分を日本食品分析センターに依頼して分析し、その結果をTableⅢ-1に示した。

## 2) プロパンチオールの官能評価

既報<sup>25)</sup>においてプロパンチオールがスクロースの50~70倍の甘味を有したという結果を参考にして、スクロースの好ましいと感じられる濃度3%を設定し、その50倍希釈の0.06% プロパンチオール水溶液を調製した。さらに希釈して  $6 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-5}$  の水溶液も調製し、味とにおいの評価をおこなった。

## 3) タマネギ糖抽出液の調製

タマネギ中の遊離糖の分析は生および加熱（煮熟，電子レンジ加熱，焼き，炒め）タマネギについて行った。その抽出液の調製法は以下のとおりである。

### a. 生タマネギ

生タマネギをみじん切りにして10 gを精秤し、99.5 %エタノールを40 ml加えて1分間ホモジナイズした後、遠心分離(3000 rpm)した。濾別されたパルプ分にさらに80 %エタノールを30 ml加えて遠心分離する操作を2回

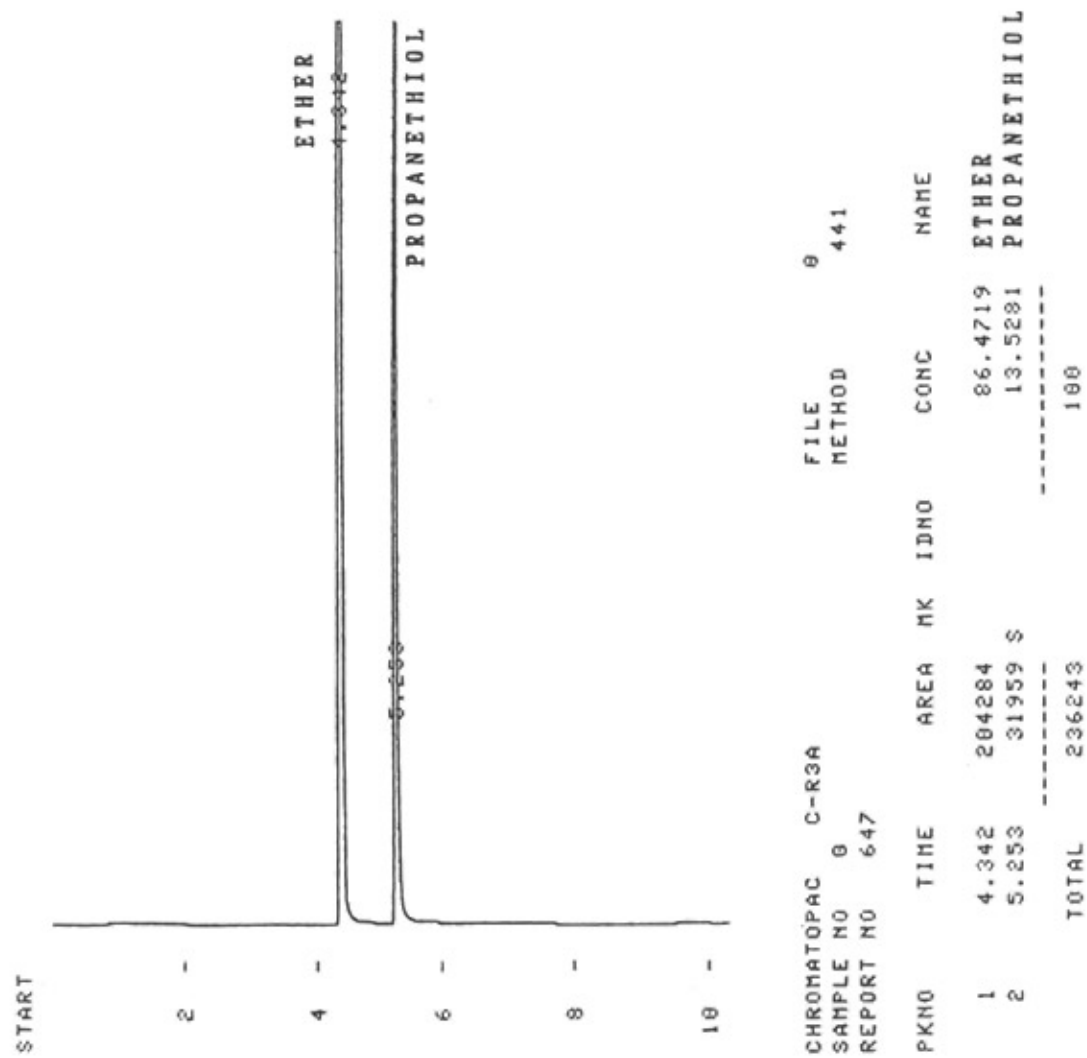


Fig. III-1 標品のプロパンチオール（エーテル溶液）のガスクロマトグラム

Table Ⅲ-1 タマネギ試料の一般成分\* 単位 %

	a. 静岡産新タマネギ	b. 山梨大学農場
水分	92.8	90.9
タンパク質	0.8	0.8
脂質	0.1	0.1
繊維	0.4	0.5
灰分	0.3	0.4
糖質	6.4	7.3
エネルギー	29 kcal/100 g	33 kcal/100g

\*日本食品分析センターに依頼した

行い、抽出液を集めてロータリーエバポレータにて減圧濃縮し、蒸留水で100 mlに定容して糖抽出液とした。

b. 煮熟タマネギ（1)-a のタマネギを使用）

タマネギのみじん切り10 gを精秤し、蒸留水50 mlを加えてホットプレート（Corning PC-101）上で沸騰後60分間加熱した。80 %濃度になるようにエタノールを加えて煮汁とともにホモジナイズしたのち、生タマネギと同様の方法で糖抽出液を得た。

c. 電子レンジ加熱タマネギ（1)-aのタマネギを使用）

タマネギは球のまま1 lピーカーに入れてラップフィルムをかけ、電子レンジ（National NE-A 460, 500W）で4分間加熱した。試料調製は2個のタマネギについて行い、各タマネギの重量は217.1 gと231.2 gであった。加熱したタマネギはみじん切りにした後、80 %濃度になるようにエタノールを加えて加熱の際の流出液とともにホモジナイズし、生タマネギと同様に処理した後、それぞれ500 mlに定容して糖抽出液を得た。

d. 焼きタマネギ（1)-bのタマネギを使用）

タマネギをスライスした後、50 gを精秤し、電気なべ（東芝 HGP-108F）を用いて菜さじで攪拌しながら約30分間加熱した。なお、加熱終了時のタマネギ重量が8.0 gになるように加熱時間を調整した。80 %エタノールを加えてホモジナイズ後、生タマネギと同様に処理して糖抽出液を得た。

e. 炒めタマネギ（1)-c のタマネギを使用）

スライスタマネギ50 gを精秤し、コーン油（味の素製）5 mlを流して熱した電気なべに入れ、攪拌しながら約20分間加熱した。加熱終了時のタマネギ重量（油を含む）を16.8 gとした。80 %濃度になるようにエタノールを加えてホモジナイズし、上記と同様に抽出液を集めて濃縮した後、蒸留水を加えて油分を分液ロートを用いて除き、生タマネギと同様に処理して糖抽出液を

得た。

以上の加熱条件は予備実験を行い設定した。加熱はタマネギの甘味が強く感じられた時点で終了し、加熱時間と最終重量を統一して試料調製した。

#### 4) 遊離糖のHPLCによる分析

遊離糖の分析はHPLCにより行った。分析条件をTable Ⅲ-2に示す。

#### 5) 遊離アミノ酸のHPLCによる分析

遊離アミノ酸の分析には第Ⅱ章第2節のカラム濃縮法で調製した生・焼き・煮熟タマネギの脱臭水溶液を用いた。

遊離アミノ酸の分析には島津高速液体クロマトグラフLC-6Aによるアミノ酸分析システムを用いた。分離カラムにはスルホン基を持つスチレン-ジビニルベンゼン共重合体-強酸性陽イオン交換樹脂を使用した。アミノ酸の検出には各アミノ酸の $\alpha$ -フタルアルデヒド(OPA)誘導体の蛍光を測定する反応検出法を用いた。アミノ酸の同定は文献<sup>20)</sup>およびアミノ酸自動分析用アミノ酸混合標準液(和光純薬)との保持時間の一致により行った。HPLC条件・移動相の組成・検出反応溶液をTable Ⅲ-3, Ⅲ-4, Ⅲ-5に、標準物質のHPLCクロマトグラムをFig. Ⅲ-2に示す。

#### 6) タマネギの風味再構成液の調製

HPLC分析にて得られた遊離糖含量をもとにタマネギの風味再構成液を作成した。遊離糖については標品のフルクトース、グルコース、スクロースを用い、蒸留水で希釈して混合遊離糖水溶液を調製した。タマネギ香気が甘味の発現におよぼす効果を検討するため、生および焼き、煮熟の3種のタマネギのエーテル抽出物を調製し混合遊離糖水溶液に添加して、各タマネギ風味再構成液を調製し官能評価を行った。生タマネギ風味再構成液についてはさらに加熱し、その風味について評価した。以下のa~cに各エーテル抽出物の調製法を、風味再構成液調製のフローチャートをFig. Ⅲ-3に示す。

Table Ⅲ-2 タマネギ中の遊離糖のHPLC分析条件

装置：HPLC PUMP MODEL 576 (ジーエルサイエンス)

カラム：Asahipak NH2P-50 4.6 mm i.d. × 250 mm (旭化成)

移動相：アセトニトリル：水 = 75 : 25

流速：1.0 ml/min

カラム温度：30 °C

検出器：RI (8 × 10 RIU)

試料注入量：20 μl

データ処理：島津クロマトパックC-R3Aによる絶対検量線法



Table Ⅲ-3 アミノ酸分析のHPLC 条件

装置：島津高速液体クロマトグラフLC-6A

分析カラム：Shim-pack ISO 07/S1504 Na (4.0 mm × 150mm)

温度：50 °C

移動相：A液 (pH 3.20, 0.2M Na<sup>+</sup>), B液 (pH10.0, 0.7M Na<sup>+</sup>) を用い以下の  
ようなステップグラジエントとした。移動相の組成はTable Ⅲ-4 に示す。

流量：0.3 ml/min

0 min → 35 min 溶媒Aのみ

35 min → 40 min A : B = 84 : 16

40 min → 50 min A : B = 40 : 60

50 min → 60 min 溶媒Bのみ

60 min → 65 min A : C = 98 : 2 (再生液)

65 min → 90 min A : C = 99 : 1 (再生液)

検出器：島津FLD-6A 蛍光検出器

励起波長：348 nm

蛍光波長：450 nm

検出方法：OPA誘導体法

試料の前処理：0.45 μmのmembrane filter (Advantec Toyo) で濾過

試料注入量：10 μl

データ処理：島津クロマトパックC-R3Aによる絶対検量線法

Table III-4 移動相の組成

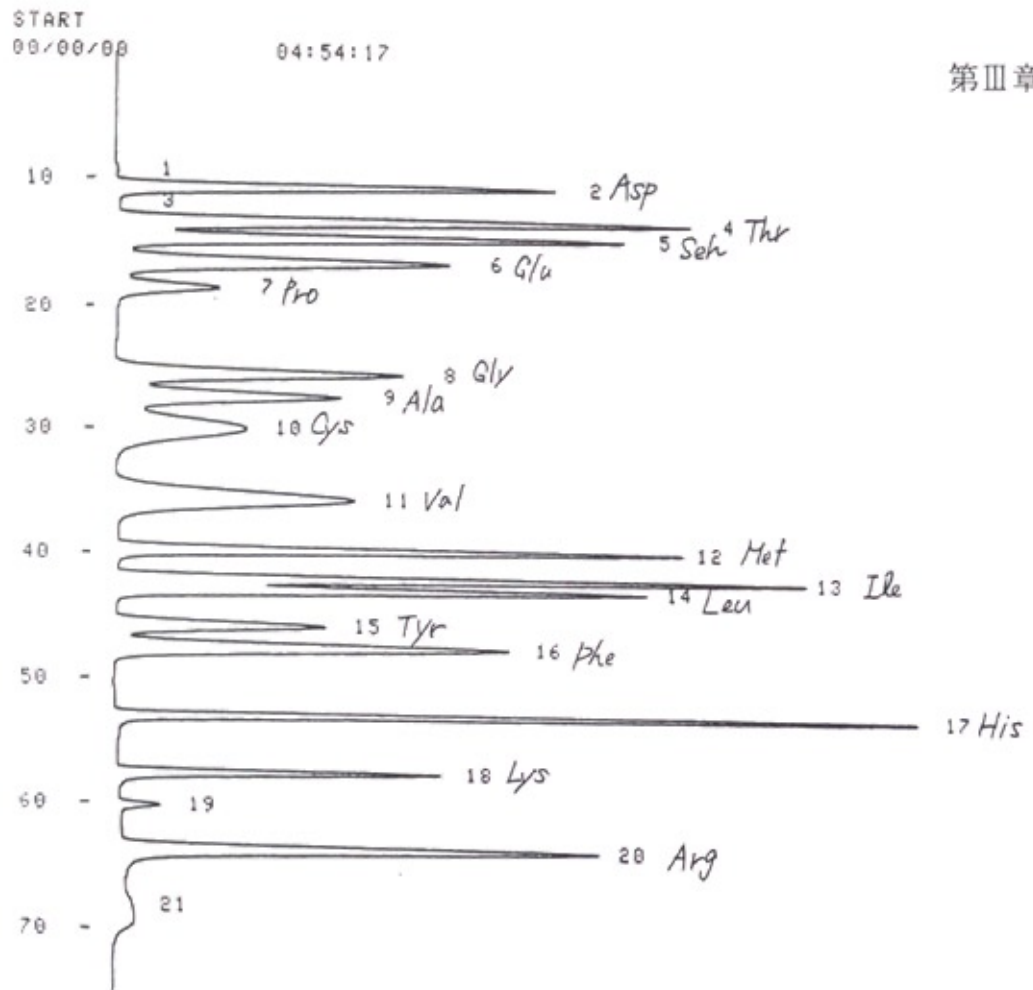
	基本液 A液	添加液 B液	再生液 C液
ナトリウムイオン濃度 (M)	0.2	0.6+ $\alpha$ (約0.1)	0.2
pH	3.20	10.0	pH調整せず
クエン酸三ナトリウム・2H <sub>2</sub> O (g)	58.8	58.8	-
水酸化ナトリウム (g)	-	-	4
ほう酸 (g)	-	12.4	-
エタノール(99.5%) (ml)	210	-	-
過塩素酸(60%) (ml)	50	-	-
4M NaOH 溶液 (ml)	-	30	-
最終体積 (l)	3	1	0.5

Table III-5 OPA溶液 (検出反応液) の組成

OPA	400 mg
エタノール	7 ml
2-メルカプトエタノール	1 ml
10% Brij-35 溶液	2 ml

buffer (pH 10)\*で500 mlとする.

\*0.384M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.216M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.108M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を水に溶解して3 lとする

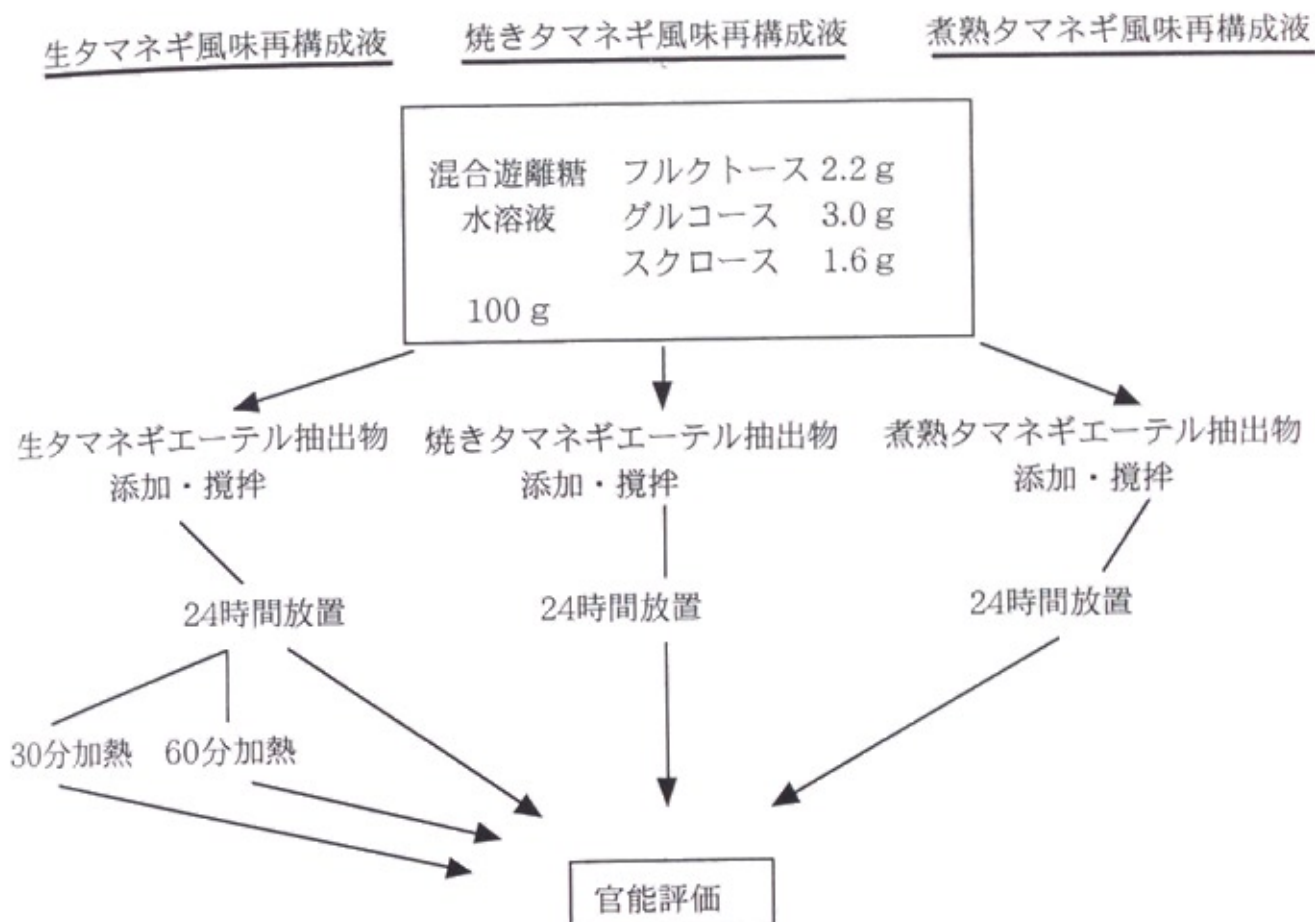


CHROMATOPAC C-R3A  
 SAMPLE NO 0  
 REPORT NO 2821

FILE 0  
 METHOD 644  
 SAMPLE WT 100

PKNO	TIME	AREA	NK	IDNO	CONC	NAME
1	9.050	1611				
2	10.558	295595	S	1	1.0807	ASP
3	11.725		T			
4	13.213	431533		2	1.0623	THR
5	14.5	381018	V	3	1.0613	SER
6	16.417	336142	V	4	1.051	GLU
7	18.342	100715	V	5	1.0075	PRO
8	25.348	302024		6	1.0721	GLY
9	27.228	274076	V	7	1.0472	ALA
10	29.85	289893	V	8	1.0546	CYS
11	35.54	416369		9	1.0467	VAL
12	39.612	347642		10	1.0576	MET
13	41.912	425705		11	1.0557	ILE
14	42.79	343563	V	12	1.0564	LEU
15	45.655	189714		13	1.076	TYR
16	47.375	383053	V	14	1.0545	PHE
17	52.808	412172		15	1.0425	HIS
18	57.398	184273		16	1.0667	LYS
19	60.067	21459				
20	63.608	379882		17	1.0541	ARG
21	68.117		9			
TOTAL		5514453				L7-9467

Fig. III-2 遊離アミノ酸標準物質のHPLC分析のクロマトグラム



(エーテル抽出物の量はその収量からタマネギ100 g分を算出して添加した)

Fig. Ⅲ-3 タマネギ風味再構成液の調製法

さらに、HPLC分析で得られた煮熟タマネギ中の遊離アミノ酸含量をもとに遊離糖と遊離アミノ酸の再構成液を調製して、遊離アミノ酸の煮熟タマネギフレーバーへの影響について考察した。

a. 生タマネギエーテル抽出物 生タマネギみじん切り150 gに精製エーテル250 mlを加え、24時間放置後、ガーゼと濾紙を用いてエーテル層を濾別した。これには多量の水が混入していたため食塩飽和後、分液ロートにてエーテル層をとりわけ、無水硫酸ナトリウムを加えて一昼夜放置し脱水した。常圧36~37℃で蒸留濃縮後、さらに窒素気流下でエーテルを留去してエーテル抽出物を得た。

b. 焼きタマネギエーテル抽出物 スライスタマネギ300 gを3回に分け、100 gずつ約20分間、電気なべで攪拌しながら焼き、計54 gの焼きタマネギを得た。これにエーテル100 mlを加え、24時間放置後濾別し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、上記a. 生タマネギと同様にしてエーテル抽出物を得た。

c. 煮熟タマネギエーテル抽出物 スライスタマネギ250 gに蒸留水900 mlを加えて加熱し、沸騰後弱火で60分加熱した。急冷後吸引濾過して得た煮汁を食塩飽和しエーテルを加え、分液ロートにて振とう抽出した。エーテル層を上記a. 生タマネギと同様に処理し、エーテル抽出物を得た。

### 3 結果と考察

#### 1) プロパンチオール官能評価

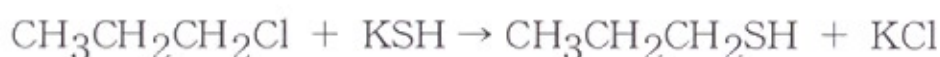
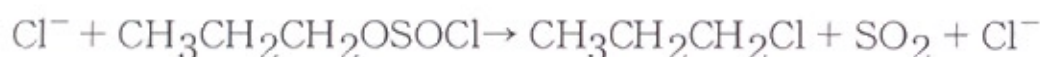
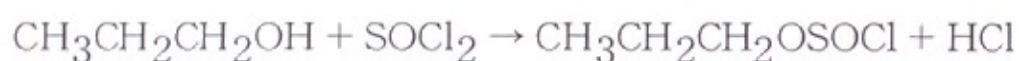
各濃度におけるプロパンチオールの味とにおいの官能評価の結果をTable III-6に示した。プロパンチオールの水溶液は長ネギ様のおいが強く、とくに、スクロースの好ましい濃度として設定した3%水溶液の50倍希釈濃度である0.06%プロパンチオール水溶液はネギ様の刺激臭が強く、甘味はまったく感じられなかった。低濃度においてもネギ様の風味以外は感じられ

Table Ⅲ-6 プロパンチオール水溶液のフレーバー

濃度（水溶液）%	フレーバー
0.06	長ネギ様，強烈な味とにおい
$6 \times 10^{-3}$	長ネギ様
$6 \times 10^{-4}$	長ネギ様，弱いにおい
$6 \times 10^{-5}$	感知できず

なかった。山西らの報告<sup>25)</sup>においては、煮熟タマネギ中のプロパンチオール含量を求めるとともにその合成を行って0.02 %水溶液の味を試験し、非常に甘いという結果を得ている。これは合成経路において副生成した不純物によるものではなかったかと推測される。

プロパンチオールの一般的合成法<sup>61)</sup>および山西らの方法は以下の通りである。



ここで生成した二酸化硫黄がなんらかの反応をして甘味を有する含硫化合物が生成したことも考えられるが、詳細は不明である。なお、サッカリンやサイクラミン酸ナトリウムのように分子内に硫黄を含んだ甘味化合物の例は多くみられる。よって、甘味を有する未知の含硫化合物の生成も推測される。

以上の結果よりプロパンチオールが加熱タマネギの甘味成分であるということとは否定された。

## 2) 各種加熱方法によるタマネギ中の遊離糖の比較

プロパンチオールが加熱タマネギの甘味成分であるという説が否定されたことから、加熱タマネギの甘味成分の追求をすることにした。タマネギ中には5~8 gの遊離糖が存在する。そこで、HPLCを用いて遊離糖含量を測定し、加熱方法の違いによる遊離糖の変化を生の状態と比較した。

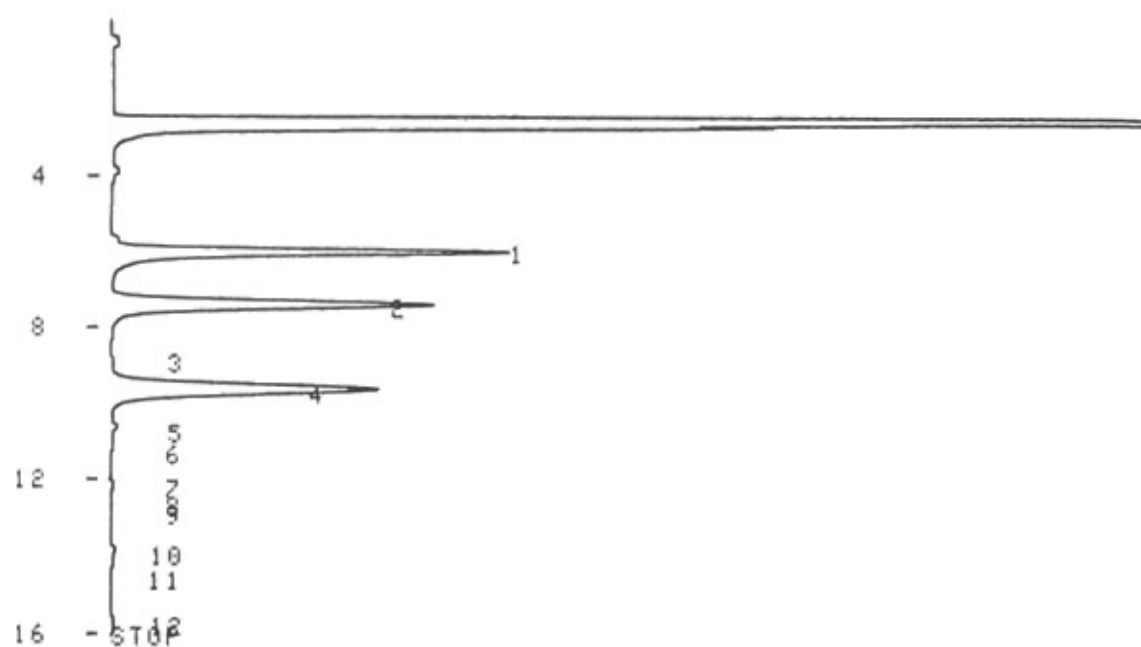
3種の生タマネギと加熱タマネギ中の遊離糖含量をTable III-7 に示した。

Table Ⅲ-7 生および加熱タマネギ中の遊離糖含量(%)\*

	フルクトース	グルコース	スクロース	計
静岡産新タマネギ				
生	1.96	2.04	0.86	4.86
煮熟	2.11	2.18	0.54	4.83
電子レンジ	1.67	1.44	0.53	3.64
山梨産				
生	2.26	2.96	1.57	6.79
焼き	1.37	1.93	1.53	4.83
北海道産				
生	2.12	2.40	1.75	6.27
炒め	2.03	2.21	1.69	5.93

\* 生タマネギ100 gに換算した数値





CHROMATOPAC C-R3A  
 SAMPLE NO 0  
 REPORT NO 938  
 STANDARD 1

FILE 9  
 METHOD 644  
 SAMPLE WT 100

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	6.083	3497		1		FRU
2	7.442	10031		2		GLU
3	8.875	122				
4	9.647	10745	V	3		SUC
5	10.625	354	V			
6	11.22	50	V			
7	12.105	155				
8	12.523	99	V			
9	12.822	142	V			
10	13.825	267				
11	14.492	37	V			
12	15.625	150				
TOTAL		25649				

Fig. Ⅲ-4 遊離糖のHPLC分析のクロマトグラム

各含量は生タマネギに換算して表示した。なお、遊離糖分析の際のHPLCクロマトグラムをFig. Ⅲ-4に示した。

タマネギに含まれる遊離糖は文献<sup>59)</sup>および各標準物質との保持時間の一致により同定し、フルクトース、グルコース、スクロースが主成分であった。生タマネギ100 gに含まれる各遊離糖の合計は静岡産の新タマネギで4.86 gであり、貯蔵品種の山梨産の6.79 g、北海道産6.27 gと比較してかなり少ない値であった。これはTable Ⅲ-1の水分含量の違い（静岡産新タマネギの水分92.8%，山梨産90.9%）に関係すると考えられる。なお、西堀ら<sup>59)</sup>は11品種のタマネギ中の遊離糖含量をGC法で測定しているが、その遊離糖合計値と今回の結果はほぼ一致していた。

各遊離糖含量は生タマネギに比べ加熱調理を施した場合でもその絶対量に変化はないかあるいは減少の傾向にあることがわかった。スクロースから加熱により転化糖が生成して甘味が増すことも予想できたが、焼きタマネギと炒めタマネギでもフルクトース、グルコースの大きな増加とスクロースの減少はみられなかった。このような高温加熱の場合、遊離糖の一部はさらに分解してアミノカルボニル反応による香気成分や着色成分の生成に関与していると考えられる。

タマネギ中にはケルセチングルコシドなど各種のフラボノール配糖体が存在し<sup>62)63)</sup>、加熱による配糖体の分解による遊離糖の増加も考えられる。最近、煮熟と揚げ加熱によるタマネギ中の配糖体の変化が報告されており<sup>64)</sup>、ケルセチングルコシド量は加熱調理により減少するが遊離のケルセチンの増加はないとし、遊離糖含量についての記載はない。しかし、配糖体の加水分解により遊離糖の増加があっても、生成遊離糖量は微量であることから、加熱タマネギの甘味に影響する量ではないと考えられる。

加熱による水分の蒸発により糖濃度は上昇する。加熱によるタマネギの重

量減少量により計算すると、生タマネギに比べ焼きタマネギで約6倍、炒めタマネギで約4倍に遊離糖が濃縮されていることがわかる。煮熟と電子レンジ加熱の場合は水分の蒸発量は少ないので糖濃度の変化は小さい。焼いた場合や炒めた場合は水分の蒸発による糖濃度の上昇、および、加熱による組織の破壊・軟化により甘味を強く感じるようになると考えられる。

### 3) 加熱タマネギの遊離アミノ酸含量

生・焼き・煮熟タマネギ中の遊離アミノ酸量を、用いた生タマネギ中の含量に換算してTable III-8に示した。今回の分析では16種類のアミノ酸を同定した。これにより、多くのアミノ酸の量は煮熟>焼き=生の順に多いという結果を得た。煮熟加熱によりアミノ酸が増加したが、そのメカニズムのひとつとしてペプチドの分解が考えられるが詳細は不明である。

一方、タマネギを焼いた場合は生の状態と遊離アミノ酸量に大きな違いはなく、この場合は加熱によりアミノ酸が増加したとしても、さらに高温加熱のためアミノ酸の分解が進んだことが考えられる。加熱香気中にはアミノカルボニル反応により生成するpyrazine, acetyl pyrroleなど含窒素複素環化合物が同定されている(第Ⅲ章第2節, Table III-16参照)。よって遊離アミノ酸の一部は加熱香気前駆体として変化したと考えられる。同じ加熱でも煮熟の場合は加熱温度が低いためアミノ酸の分解は起こらず、アミノ酸が蓄積したと推測できる。

### 4) タマネギの風味再構成液の官能評価

Fig. III-3のフローチャートのように、HPLC分析結果をもとに調製した遊離糖水溶液に各タマネギのエーテル抽出物を添加し、24時間放置したものにつき官能評価を行った。加熱タマネギのモデルとして、調製した生タマネギ風味再構成液を30分ならびに60分加熱し同様に評価した。なお、評価は、山梨大学教育学部家政学教室学生と教官計6名が再構成液を口に含んだときの

Table Ⅲ-8 加熱タマネギ中の遊離アミノ酸含量  
mg/100g

アミノ酸	生	煮熟	焼き
Asp	7.44	11.4	7.51
Thr	5.31	12.3	4.65
Ser	6.77	14.4	8.45
Glu	6.31	10.6	5.68
Pro	0.59	1.31	1.14
Gly	0.44	0.80	0.43
Ala	0.59	2.71	1.41
Cys	-	-	-
Val	3.16	7.24	4.58
Met	0.10	0.17	0.08
Ile	0.79	1.74	1.07
Leu	2.84	5.43	2.83
Tyr	3.16	6.02	3.32
Phe	1.65	4.34	2.87
His	2.45	4.69	2.95
Lys	7.37	11.7	6.49
Arg	13.3	14.3	8.89

フレーバーの印象を自由記述することで行い、その結果をTable Ⅲ-9にまとめた。

官能評価の結果より、生タマネギ再構成液はタマネギの刺激的なにおいが強く、それに反して甘味の感じられかたは弱いことがわかった。これを加熱したものは刺激臭が弱くなり加熱時間が長くなるほど甘味が強く感じられている。このことから生タマネギ臭が甘味をマスキング（被覆）しており、そのために生タマネギは高い遊離糖含量のわりに甘味が感じられないと考えられる。第Ⅱ章第2節のGC分析結果ではタマネギの刺激臭の原因である含硫化合物が加熱により減少しており、それらの分解・揮散により甘味が感じられるようになると結論づけられた。

焼きタマネギと煮熟タマネギの再構成液は生タマネギ再構成液に比べて甘味についての記述が増えており、加熱による生刺激臭の除去により甘味が感じられるという上記の考察と一致した。そして「異質なにおい・味が感じられる」という記述もあって、風味の再現には問題の残る再構成液の調製ではあったが、加熱タマネギ香氣成分が加わるとマイルドな甘味・甘いにおいがあるという記述もあり、加熱香氣の存在が加熱タマネギの甘味に影響していることが推測された。

しかし、加熱タマネギ特有のこくのある甘味とは違い、3種の遊離糖と香氣成分のみでは本来の加熱フレーバーは再現できない。そこでTable Ⅲ-10の組成でアミノ酸を混合し、その味について官能評価をした結果をTable Ⅲ-11に示す。アミノ酸を添加すると糖のみと比べまろやかさが感じられるという結果は重要であるが、煮熟タマネギの脱臭水溶液には若干のうま味も感じられることから、今回再構成に用いた16種類のアミノ酸のみでは加熱タマネギのうま味の再現には不十分であった。タマネギの呈味成分に関してはUedaら<sup>65)</sup>の報告がある、それによるとタマネギ中から抽出した*trans*-(+)-

Table Ⅲ-9 タマネギ再構成液の官能評価

再構成液	フレーパーの評価（各パネルの意見）
糖のみの水溶液	かなり甘い。甘いだけ。
生タマネギ再構成液	生タマネギのにおいが強く甘味は若干感じられる程度。 刺激臭があってまずい。タマネギくさく、辛い。
生タマネギ再構成液 30分加熱後	少しタマネギのにおいが残る。 甘味が感じられる。
生タマネギ再構成液 60分加熱後	甘い。わずかにタマネギのにおいが感じられる。
焼きタマネギ再構成液	甘いが若干刺激的なにおいがする。 甘いが変な味がする。タマネギ様の甘味が感じられる。 甘いがくさみがある。 タマネギの味とマイルドな甘味がある。
煮熟タマネギ再構成液	甘いにおいがしてややおいしい。 甘いが変な味がする。 甘いが少し刺激的な味がある。

Table Ⅲ-10 煮熟タマネギ再構成液中の  
アミノ酸構成と糖濃度

アミノ酸	濃度 (mg/100 ml)
Asp	4.90
Thr	5.30
Ser	6.18
Glu	4.56
Pro	0.57
Gly	0.35
Ala	1.17
Val	3.12
Met	0.08
Ile	0.08
Leu	2.34
Tyr	2.58
Phe	1.86
His	2.01
Lys	5.04
Arg	6.13

遊離糖	濃度 (g/100 ml)
フルクトース	0.9
グルコース	1.8
スクロース	1.3

Table Ⅲ-11 煮熟タマネギ再構成液の官能評価

再構成液	フレーバーの評価（各パネルの意見）
糖のみの再構成液	甘味のみ
アミノ酸のみの再構成液	やや渋味が感じられた。弱い味。
糖とアミノ酸の再構成液	甘味が強いが渋みが感じられる 糖のみ再構成液と比べまろやかな味。
煮熟タマネギ脱臭水溶液	まろやかでややうま味がある。



S-propenyl-L-cysteine sulfoxideとその $\gamma$ -glutamyl peptideをうま味水溶液に添加すると”こく味”が増加したという。この現象はニンニク中のalliinを添加しても同様ということである。このようなアミノ酸誘導体やペプチドの存在が加熱タマネギの味に影響していると考えられる。

以上まとめると、加熱タマネギの甘味の発現には遊離糖濃度の上昇、生タマネギの刺激臭成分の減少・消失、加熱香氣成分の生成が関与し、まろやかな味の形成にはアミノ酸やペプチドなどの不揮発性成分が必要である。

## 第2節 各種加熱タマネギの香氣成分分析

### 1 緒言

前節で検討した加熱タマネギの甘味発現のファクターのひとつに加熱香氣の生成があった。タマネギを加熱加工した場合の香氣についての研究はバター<sup>23)</sup>およびシリコンオイルで炒めた場合<sup>24)</sup>、および煮熟・フライした場合<sup>17)</sup>や乾燥加工したタマネギについて<sup>66)</sup>の報告がある。しかし加熱調理方法による違いや香氣成分の香氣の特徴について詳細に検討したものはないため、甘味発現におよぼすファクターとしての加熱香氣について検討した。加熱香氣成分の抽出方法は溶媒抽出法や水蒸気蒸留法などが行われているが、ここでは第Ⅱ章で検討したHSV分析と抽出が容易で再現性の高いSDE法の2法を採用し、加熱調理したタマネギの香氣成分を分析して比較を行った<sup>67)</sup>。

タマネギは加熱調理方法によってそのフレーバー特性が異なる。最近では電子レンジ加熱を利用するケースが多く、電子レンジ加熱食品の香氣に関する研究報告も数多くある<sup>68)</sup>。そこで第Ⅱ章でとりあげた煮熟加熱に加え、焼き加熱と電子レンジ加熱についても加熱香氣成分の同定を行った。

序論で述べたようにタマネギの特有香気はタマネギ中に含有している ACSOが酵素CS-リアーゼにより分解，反応して生成する．この酵素反応はタマネギ細胞を傷つけることにより速やかに進行する．よって，球のまま加熱した場合は刺激的な香気が少なく甘いフレーバーのタマネギが得られるとして，煮込み等の調理において応用されている．そこで，球のまま加熱した場合の香気についても分析を加えた<sup>67)</sup>．

## 2 実験方法

### 1) 試料

HSV分析に用いたタマネギは東京都内の，SDE法に用いたタマネギは甲府市内の各々小売店で購入した黄タマネギである．球のまま加熱に用いたタマネギの平均重量は約100 gで，表面に傷をつけないように注意深く外皮を剥いた．スライスタマネギはフードスライサーを用いてスライスした．

### 2) 加熱タマネギの調製とHSVの捕集

#### a. 煮熟スライスタマネギ

スライスタマネギ100 gを200 mlの蒸留水が入ったピーカーに入れ，沸騰後弱火で20分間煮熟した．そのうち20 gを秤取してTCT-GC法によるHSV分析を行った．Fig. II-1の試料フラスコ内に煮熟タマネギを入れバス温55℃にて60分間，Tenax TA樹脂への香気成分の吸着を行った．窒素ガス流速は30 ml/minである．吸着後，試料フラスコを取り除き，水分除去のため窒素ガスをさらに30分間流した．その後の操作の方法・条件は第Ⅱ章第1節と同様である．

#### b. 電子レンジ加熱スライスタマネギ

スライスタマネギ30 gを電子レンジ，Sharp R-546で500 Wにて2分間加熱した．そのうち20 gを秤取しHSV捕集に用いた．以降の操作は上記a. と

同様である。

c. 焼きスライスタマネギ

スライスタマネギ50 gを電気なべにて約30分間攪拌しながら焼き，約7 gの焼きタマネギを得た。これについてHSVの捕集を行った。以降の操作は上記a. と同様である。

d. 球のまま煮熟加熱タマネギ

タマネギを700 mlの沸騰水中で20分間煮熟した。これを放冷後ナイフでスライスし，そのうちの20 gについて上記a. と同様の操作でHSVの捕集を行った。

e. 球のまま電子レンジ加熱タマネギ

タマネギはピーカーに入れラップフィルムをかぶせて，500 W電子レンジにて5.5分間加熱した。これを放冷後ナイフでスライスし，そのうちの20 gについて上記a. と同様の操作でHSVの捕集を行った。

3) 加熱タマネギの調製とSDE法による香気濃縮物の調製

SDE法に用いた加熱タマネギは上記HSV捕集の際の加熱タマネギ調製法a～eと同様の方法で調製した。その試料調製についてTable III-12に示す。調製した各加熱タマネギに蒸留水1000 mlを加えて2000 mlの試料フラスコに入れ，ジクロロメタン60 mlを抽出溶媒とし，湯浴温度60℃にて3時間加熱抽出した。得られた蒸留液は無水硫酸ナトリウムで一昼夜脱水後，42～43℃で蒸留濃縮することによりジクロロメタンを留去して香気濃縮物を得た。

4) HSVと香気濃縮物のGCおよびGC-MS分析と香気成分の同定

第Ⅱ章第1節と同様に，樹脂に吸着させたHSV成分はTCT装置のオープンブロックに収め，190℃に加熱して揮発性成分を脱着させ，さらに-130℃に冷却したキャピラリーチューブにコールドトラップした後，Table III-13に示す条件でGCおよびGC-MS分析した。SDE法により得た香気濃縮物は

Table III-14に示す条件でGCおよびGC-MS分析した。

化合物の同定はGCにおける保持時間とKI値 およびマススペクトルデータによった。また、香気濃縮物はGC-TCDでも分析し、検出器出口において溶出するピークのにおいを嗅ぐことにより各ピークのにおいの評価を行った。

### 3 結果と考察

#### 1) 香気濃縮物の収率と香気

SDE法により得られた香気濃縮物の加熱タマネギ重量に対する収率と香気の評価についてTable III-15に示した。収率についてはスライスして加熱したタマネギで高く、球のまま加熱した試料では低い値を示した。

香気濃縮物のにおいはおのおの加熱タマネギのにおいをよく再現していた。そしてどれもタマネギ特有の刺激臭が若干残存していたが、弱いものであった。焼きタマネギの方が煮熟タマネギに比べ甘いにおいが強く感じられた。煮熟タマネギと電子レンジ加熱のにおいは似ており、両者とも加熱時の水分蒸発が少ない点がおの類似の原因と考えられる。球のまま加熱したタマネギはタマネギ様のにおいはかなり弱く、野菜を煮たときの甘いにおいが感じられた。球のまま加熱することによりCS-リアーゼが不活性化され、そのためタマネギ様のにおいが弱く、また収量も低いということが考えられた。

#### 2) SDE法とHSV法の比較

Fig. III-5 にSDE法による香気濃縮物の、Fig. III-6 にHSVのガスクロマトグラムをそれぞれ示した。また、同定・推定された化合物とそのピーク面積%および香気濃縮物のGC-TCD分析で各ピークのにおい嗅ぎをした結果をTable III-16に示した。

Table Ⅲ-12 SDE法に用いた加熱タマネギの試料調製

タマネギ	使用した 生タマネギ量	加熱時間 min	SDE法に用いた 加熱タマネギ量 g
a. 煮熟スライス	500 g	20	500
b. 電子レンジ加熱スライス	100 g × 5	5.5	500
c. 焼き加熱スライス	100 g × 3	40	47.3
d. 球のまま煮熟	6 球 (計660 g)	20	500
e. 球のまま電子レンジ加熱	6 球 (計678 g)	5.5	500

Table III-13 HSVのGCおよびGC-MS分析条件

## GC条件

装置：Hitachi G-3000 ガスクロマトグラフ

カラム：Fused silica WCOT カラム, 0.25 mm i.d. × 50 m

液相：CP-Wax 52CB (Chrompak)

オープン温度：40 °C (10 min hold) → 180 °C (5 °C/min)

キャリアーガス：He, 1.0 ml/min スプリットレスシステム

検出器：FID (200°C)

ヒーティングブロック温度：190 °C

コールドトラップ温度：-130 °C (トラップ時間 10 min)

トラップ部加熱温度：190 °C (トラップ部加熱時間 10 min)

TCT インジェクションシステム：Chrompak 製

データ処理：島津クロマトパックC-R3A

## GC-MS条件

GC部 装置：Hewlett Packard 5790A series ガスクロマトグラフ

カラム：Fused silica WCOT カラム, 0.25 mm i.d. × 50 m

液相：CP-Wax 52CB (Chrompak)

オープン温度：40 °C (10 min hold) → 180 °C (5 °C/min)

キャリアーガス：He, 1.0 ml/min スプリットレスシステム

MS部 装置：日本電子 JMS-DX300 マススペクトロメータ

イオン化電圧：70 eV

データ処理装置：日本電子JMA-DX5000システム

Table Ⅲ-14 SDE法により得た香気濃縮物のGCおよびGC-MS条件

## GC-FID条件

装置 : Hitachi 263-30 ガスクロマトグラフ

カラム : Fused silica WCOT カラム, 0.25 mm i.d. × 30 m

液相 : TC-WAX (GLサイエンス)

オープン温度 : 60 °C (4 min hold) → 180 °C (2 °C/min)

キャリアーガス : N<sub>2</sub>, 1.0 ml/min スプリット比 : 50 : 1

インジェクション温度 : 200 °C 検出器 : FID (200 °C)

データ処理 : 島津クロマトバックC-R3A

## GC-TCD条件

装置 : Hewlett Packard 5790A series ガスクロマトグラフ

カラム : Fused silica WCOT カラム, 0.25 mm i.d. × 60 m

液相 : DB-WAX (J & W)

オープン温度 : 60 °C (4 min hold) → 180 °C (2 °C/min)

キャリアーガス : He, 1.25 ml/min スプリットレスシステム

インジェクション温度 : 200 °C 検出器 : TCD (220 °C)

データ処理 : 島津クロマトバックC-R3A

## GC-MS条件

GC部 装置 : Hewlett Packard 5790A series ガスクロマトグラフ

カラム : Fused silica WCOT カラム, 0.25 mm i.d. × 60 m

液相 : DB-WAX (J & W)

オープン温度 : 60 °C (4 min hold) → 180 °C (2 °C/min)

キャリアーガス : He, 1.0 ml/min スプリット比 : 30 : 1

インジェクション温度 : 200 °C

MS部 装置 : 日本電子 JMS-DX300 マススペクトロメータ イオン化電圧 : 70 eV

データ処理装置 : 日本電子 JMA-DX5000 システム

Table III-15 SDE法により得た香気濃縮物の収量と香気

タマネギ	用いた加熱	香気濃縮	収率	香気の評価
	タマネギ量(a)	物量(b)	(b)/(a)	
	g	mg	mg/100 g	
a. 煮熟スライス	500	25.5	5.11	煮熟タマネギ様, やや刺激臭
b. 電子レンジ加熱スライス	500	21.8	4.35	煮熟タマネギ様, 甘い, 弱いにおい
c. 焼き加熱スライス	47.3	5.4	11.4	焼いたタマネギ様, 香ばしい甘さ
d. 球のまま煮熟	500	4.0	0.79	煮熟タマネギ様, 甘い, 弱いにおい
e. 球のまま電子レンジ加熱	500	5.9	1.18	煮熟野菜様, 甘い, 弱いにおい



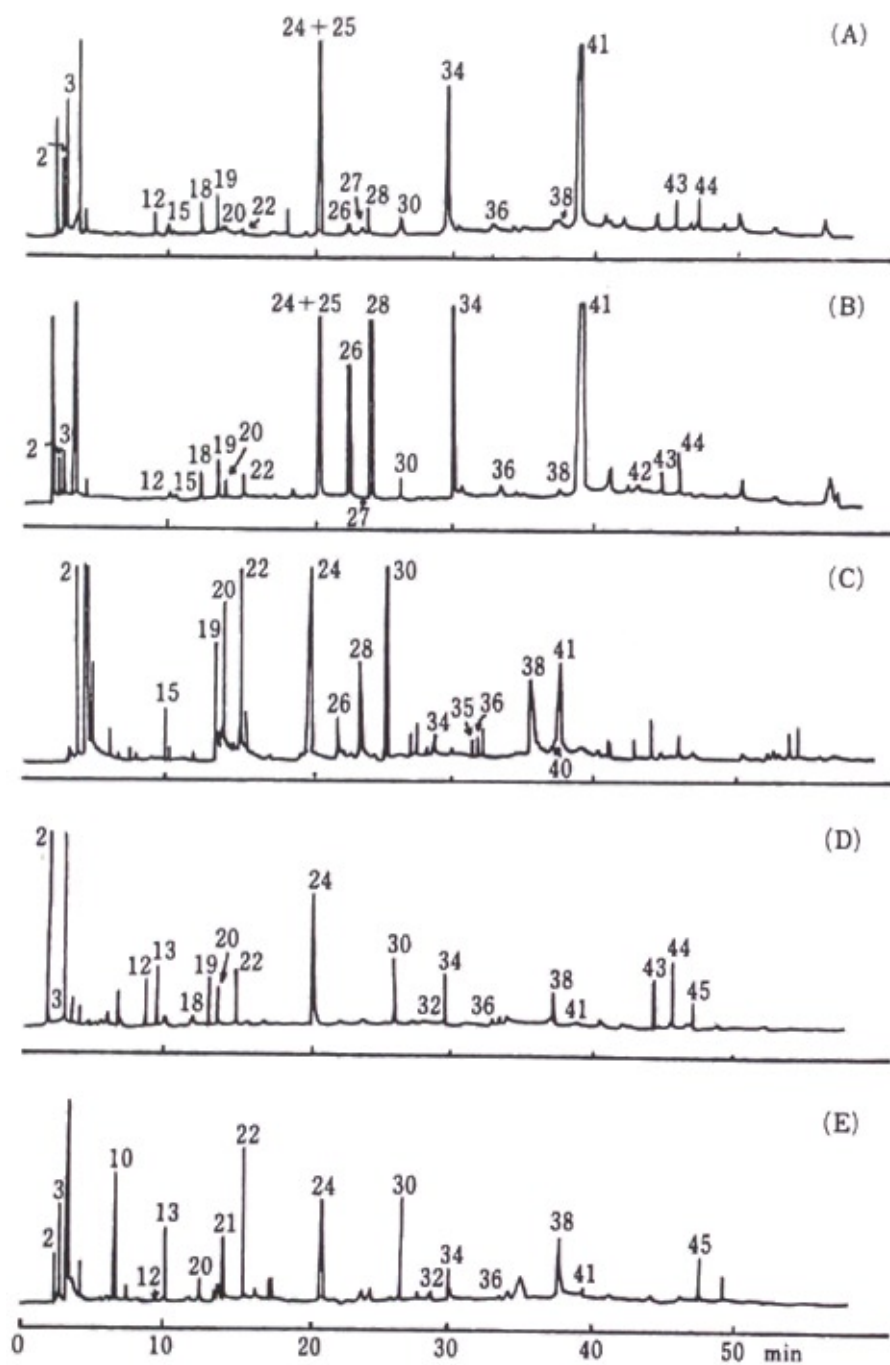


Fig. III-5 SDE法により得た加熱タマネギ香気濃縮物のガスクロマトグラム  
 (A) 煮熟スライスタマネギ, (B) 電子レンジ加熱スライスタマネギ,  
 (C) 焼きスライスタマネギ, (D) 球のまま煮熟タマネギ,  
 (E) 球のまま電子レンジ加熱タマネギ.

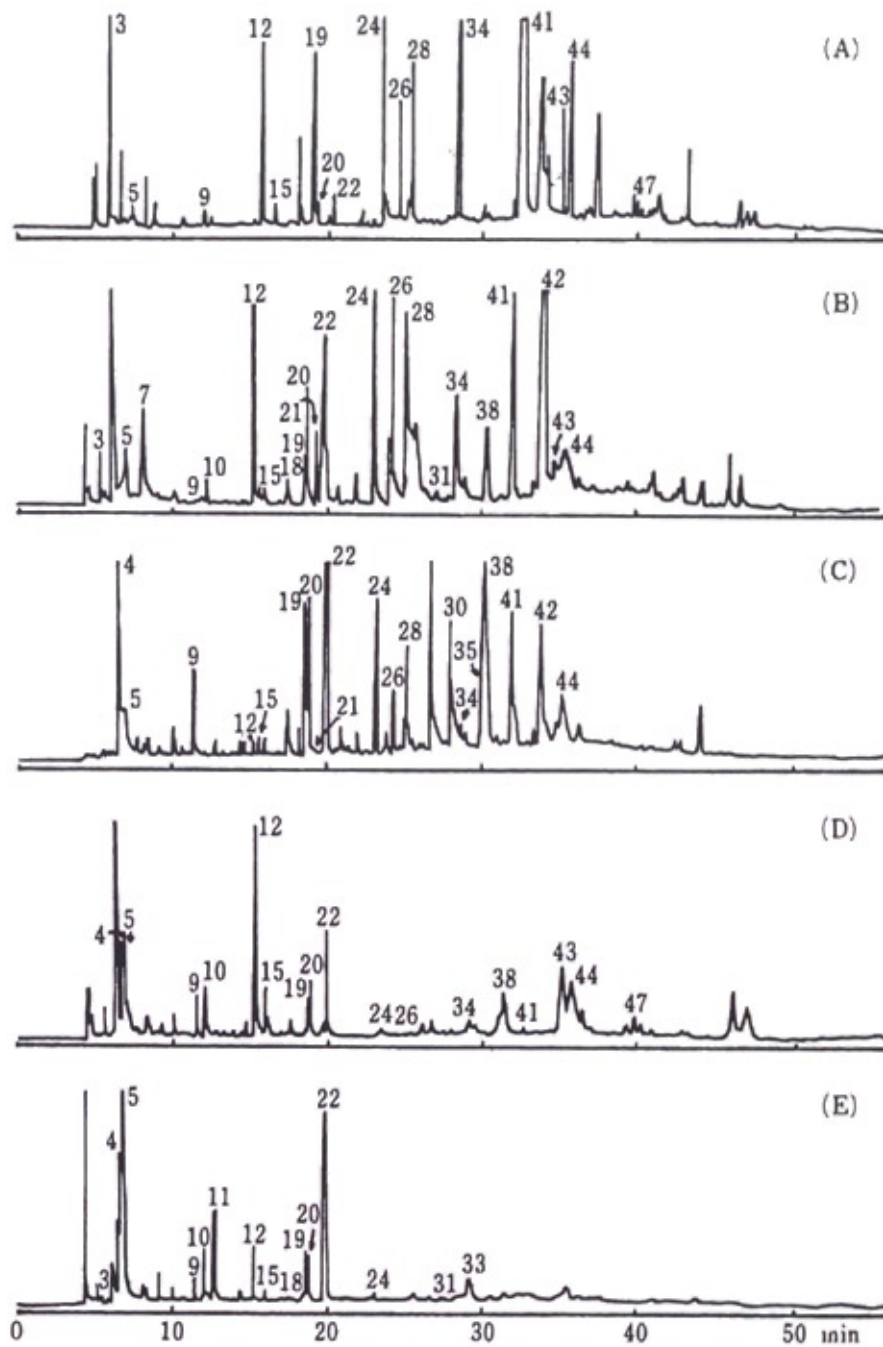


Fig. Ⅲ-6 TCT-GC法により得た加熱タマネギHSV成分のガスクロマトグラム  
 (A) 煮熟スライスタマネギ, (B) 電子レンジ加熱スライスタマネギ,  
 (C) 焼きスライスタマネギ, (D) 球のまま煮熟タマネギ,  
 (E) 球のまま電子レンジ加熱タマネギ.

Table III-16 加熱タマネギ香気成分

(A) 煮熟スライスタマネギ, (B) 電子レンジ加熱スライスタマネギ,  
(C) 焼きスライスタマネギ, (D) 球のまま煮熟タマネギ,  
(E) 球のまま電子レンジ加熱タマネギ.

Peak No.	KI	Compound	Odor(sniffing at the GC exhaust)	Peak area (%)									
				(A)		(B)		(C)		(D)		(E)	
				SDE	HSV	SDE	HSV	SDE	HSV	SDE	HSV	SDE	HSV
1	679	Methanethiol*	Unpleasant	1.65		3.75		0.22		0.13		-	
2	782	Propanal	Unpleasant	0.45		0.80		1.40		5.97		1.02	
3	828 814	Propanethiol	Raw welsh onion like	0.67	3.68	1.14	0.49	0.83	+	0.36	0.09	-	0.20
5	914	Dichloromethane(solvent)											
4	955 921	Propenethiol(isomer)*	Raw welsh onion like, sweet	0.02	0.21	0.09	0.51	t	7.73	-	2.65	-	3.00
5	960	Propenethiol(isomer)*	Raw welsh onion like, sweet	0.23	0.15	0.32	1.72	0.86	1.82	0.62	6.22	1.63	18.00
6	1040	2,3-Pentanedione	Solvent like	0.03	-	0.04	-	0.35	0.17	0.28	-	0.35	-
7	985	Pentanal			0.26		2.37		0.25		0.75		+
8		allyl methyl sulfide			0.04		0.24		0.20		0.42		1.10
9	1061 1077	Dimethyl disulfide	Welsh onion like	+	0.13	0.03	0.08	0.10	1.57	0.40	1.48	0.26	1.00
10	1067	Hexanal	Rancid	+	0.07	0.04	0.44	0.03	0.02	0.54	1.89	4.80	3.00
11		2-Methyl-2-butenal			0.02		0.04		-		-		5.00
12	1143 1145	2-Methyl-2-pentenal*		0.75	2.30	0.09	2.93	0.12	0.15	2.08	15.04	0.21	1.00
13	1163	Pyridine	Stimulating	0.15		0.26		0.88		2.48		3.26	
14		3,5-Dimethylthiophene			0.03		0.08		0.15		0.39		0.50
15	1173 1158	2,4-Dimethylthiophene*	Solvent like	0.06	0.29	0.15	0.17	0.32	0.23	0.46	1.63	0.10	0.40
16		Diallyl sulfide			0.04		0.05		0.06		+		0.10
17	1192	Pyrazine	Burnt	-		0.03		0.05		0.16		0.28	
18	1214 1187	Methyl propyl disulfide*	Raw onion like	0.82	1.29	0.75	0.45	0.28	1.06	0.55	0.69	1.39	0.50
19	1233 1219	3,4-Dimethylthiophene*	Solvent like	0.82	2.08	1.21	0.92	3.17	3.98	2.28	1.78	1.40	3.00
20	1245 1225	Methyl (Z)-propenyl disulfide*	Boiled welsh onion, metallic	0.12	0.23	0.75	1.59	7.80	3.35	2.09	1.76	3.65	1.00
21	1260 1233	Allyl methyl disulfide*	Raw onion like	+	0.12	0.05	0.79	0.12	0.02	0.17	0.54	0.11	0.10
22	1268 1237	Methyl (E)-propenyl disulfide*	Boiled onion like, unpleasant	0.06	0.26	1.08	2.39	8.52	12.28	2.73	3.37	9.22	9.00
23	1276	1-Hydroxy-2-propanone		+		-		1.27		0.32		0.88	
24	1355	Dimethyl trisulfide	Boiled onion like	4.75	4.70	1.83	4.02	12.75	1.90	8.61	1.36	6.78	0.10
25	1357 1320	Dipropyl disulfide	Welsh onion like, oily	6.47	0.94	2.50	+	t	2.30	+	+	+	+
26	1386 1352	(Z)-Propenyl propyl disulfide*	Baked welsh onion like	0.52	1.31	4.51	5.71	2.01	0.90	0.38	0.43	0.42	+
27	1401	Allyl propyl disulfide*	Burnt biscuit like	0.18	-	0.19	+	0.71	0.58	0.16	+	0.38	+
28	1410 1383	(E)-Propenyl propyl disulfide*	Raw onion like, acid	0.91	1.84	6.26	8.96	3.90	2.80	0.61	0.47	1.19	+
29	1438	Acetic acid		-		-		0.03		0.28		-	
30	1436 1439	Furfural	Sweet	0.29	+	0.67	-	7.51	4.20	3.68	-	6.39	+
31	1460 1451	Diallyl disulfide	Soy-sauce like	0.07	0.08	0.08	0.22	0.19	+	0.39	0.74	0.69	0.10
32	1475	2-Acetylfuran	Boiled vegetable like	0.11	-	0.18	-	0.91	0.18	0.86	-	1.10	-
33	1488 1500	Benzaldehyde	Nuts like	-	0.36	-	0.54	0.19	+	-	0.92	-	1.00
34	1494 1473	Methyl propyl trisulfide*	Stimulating, raw onion like	6.20	9.33	10.99	4.82	1.59	0.56	3.73	2.50	2.70	-
35	1542 1559	5-Methylfurfural	Roasting nuts like	-	-	-	-	0.42	0.25	-	-	-	-
36	1544	Ethyl furyl ketone	Sweet, burnt	0.22		0.46		0.55		0.62		0.51	
37	1592	Allyl methyl trisulfide*	Roasting nuts like	0.10	-	0.07	-	0.88	-	+	0.63	+	-
38	1605 1519	Methyl propenyl trisulfide*	Stimulating, welsh onion like	0.30	0.17	1.03	3.04	4.99	14.61	5.19	2.42	9.65	0.10
39	1625	Phenylacetaldehyde	Green, floral	-	-	-	-	0.46		-		+	
40	1636	Furfuryl alcohol	Sweet	+		+		1.68		+		+	
41	1637 1613	Dipropyl trisulfide*	Baked onion like	56.00	35.68	39.39	11.24	7.86	3.68	0.37	0.20	+	-
42	1698 1690	Allyl propyl trisulfide*	Boiled onion like	+	3.11	3.49	16.65	0.84	7.19	0.35	-	0.21	-
43	1728 1725	(Z)-Propenyl propyl trisulfide*	Boiled onion like	0.55	2.14	1.55	1.51	0.69	1.43	2.95	6.43	0.20	+
44	1749 1746	(E)-Propenyl propyl trisulfide*	Onion soup like	0.99	2.70	0.99	5.32	1.20	4.82	4.72	10.66	0.39	+
45	1783	Tridecan-2-one*	Sweet, acid, fried vegetable	0.14	-	+	-	0.65	-	2.03	0.84	3.69	-
46		Diallyl trisulfide*			0.57		0.70		0.33		0.69		0.10
47		Dipropenyl trisulfide(isomer)*			0.51		0.33		+		1.23		+
48		Dipropenyl trisulfide(isomer)*			0.36		0.38		0.10		0.60		+
49	1935	Acetyl pyrrole	Smoky	-	-	-	-	0.89	+	+		+	
50	1956	2,5-Dihydro-3,4-dimethyl thiophen-2-one*		0.03		0.09		0.09		+		0.97	

t Trace

\* Tentatively identified on GC data.

1) GC column was a 30m x 0.25mm PEG 20M (bonded) fused silica capillary column.

2) GC column was a 50m x 0.25mm CP-MAX 52CB fused silica capillary column.

同定・推定した化合物は50種で、含硫化合物31, アルデヒド5, ケトン3, カルボン酸1, フラン5, 芳香族化合物2, 含窒素化合物3 である。なお, SDE法では41化合物, HSVからは40化合物を同定・推定した。

Fig. Ⅲ-5とFig. Ⅲ-6を比較すると, 保持時間と各ピークの高さに多少の違いがあり, ガスクロマトパターンは違っていたが, SDE法とHSV法では同試料においてはほぼ共通したピークが存在していることがわかった。糖の加熱により生成するfurfural, 2-acetylfuran, 5-methylfurfural, ethyl furyl ketoneや含硫化合物のdimethyl trisulfide, methyl propyl trisulfide, dipropyl trisulfideはSDE法の方に多く存在していた。これらはSDE法における3時間の加熱抽出中に増加したものと考えられる。

### 3) カット処理の有無による加熱香気中のスルフィド類の比較とその生成機構

スライスタマネギと球のままタマネギを比較すると前者の方がクロマトグラムが複雑で, 個々のピークが高い傾向にあった。スライス加熱タマネギの主な化合物はdimethyl trisulfide, dipropyl disulfide, methyl propyl trisulfide, dipropyl trisulfide であった。

一方, 球のまま加熱タマネギにはdipropyl disulfide と dipropyl trisulfide はほとんど存在していなかった。しかし, 1-プロペニル基を有する7種のスルフィド ; methyl (*Z*)-propenyl disulfide, methyl (*E*)-propenyl disulfide, (*Z*)-propenyl propyl disulfide, (*E*)-propenyl propyl disulfide, methyl (*Z*)- または(*E*)-propenyl trisulfide, (*Z*)-propenyl propyl trisulfide, (*E*)-propenyl propyl trisulfide は球のまま加熱タマネギにも存在していた。特にmethyl propenyl disulfidesやmethyl propenyl trisulfideは球のまま加熱タマネギに多く含まれるスルフィド類であった。このようにスライス加熱と球のまま加熱では含有量の多いスルフィド類のアルキ

ル基が異なっていることが判明した。

球のまま加熱タマネギに1-プロペニルスルフィドが存在していることから、これらは酵素反応以外の他の機構で生成することも考えられる。

Leino<sup>69)</sup>は、乾燥chive中に見いだされたmethyl propenyl disulfideは酵素反応とは違う機構で生成するのではないかと述べている。しかし生成機構に関する具体的な考察は述べられていない。

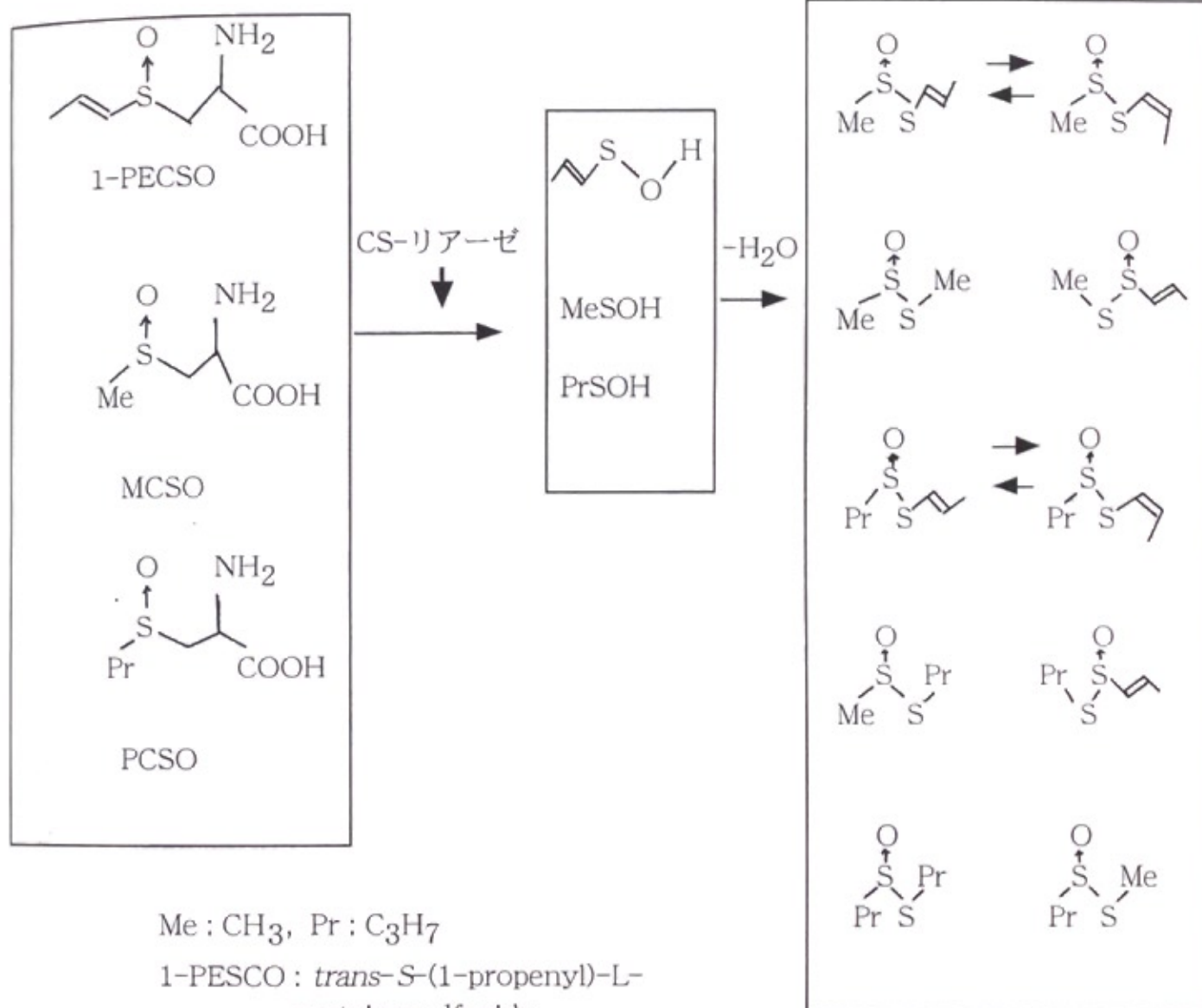
そこで、スルフィド類の生成機構につき以下のような考察を試みた。

香気前駆体ACSOより導かれたスルフェン酸は、2分子脱水縮合し非酵素的にチオスルフィネートが生成する。タマネギに存在しているACSOは混合物なのでアルキル基を異にする混合型のチオスルフィネートも生成し、従ってこれに起因するスルフィド類も複雑な構成となる (p. 14, Table I-2参照)。各ACSOから生成するチオスルフィネートについてFig.Ⅲ-7に図示した。Yagamiら<sup>54)</sup>はタマネギのホモジネートにNaBH<sub>4</sub>を添加して、多量のpropyl disulfideと1-propenyl propyl disulfideの生成を確認し、また同様にpropyl propanethiosulfinateにNaBH<sub>4</sub>を添加した場合もpropyl disulfideが生成したと報告している。よってスルフィド類の生成中間体はチオスルフィネートであり、放置することによりホモジネート中に存在するなんらかの還元力か<sup>54)70)71)</sup>あるいは加熱によりスルフィドに変化すると考えられている。チオスルフィネートからのスルフィドの生成機構はp. 13, Fig. I-2に示した。また、Fig. Ⅲ-8に示すように1-propenyl sulfenic acidの脱水・脱硫による縮合反応、または1-プロペニル基を有するジスルフィドの分解によりチオフェン誘導体とともにトリスルフィドが生成する機構も推定されている。しかし、これらの生成が酵素反応によるものか非酵素的に進行する反応なのかは明らかになっていない<sup>7)</sup>。

前駆体 (基質) :  
ACSO

中間体 :  
Sulfenic acid

Thiosulfinate



Me : CH<sub>3</sub>, Pr : C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

1-PECSO : *trans*-S-(1-propenyl)-L-cysteine sulfoxide

MCSO : S-methyl-L-cysteine sulfoxide

PCSO : S-propyl-L-cysteine sulfoxide

Fig. III-7 タマネギの S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide (ACSO) より thiosulfinate の生成

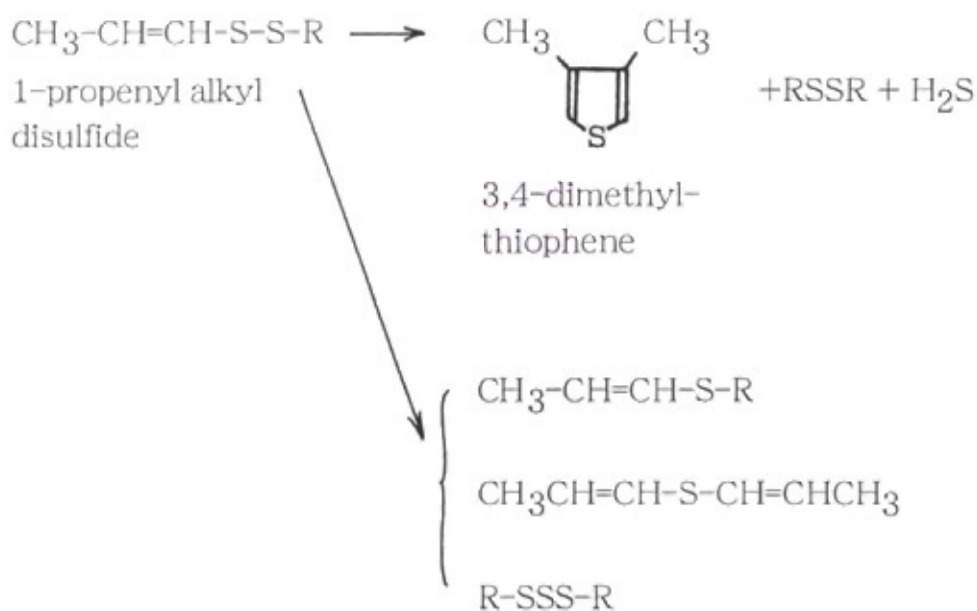
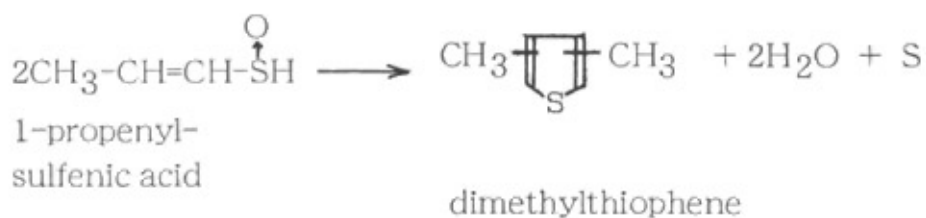


Fig. Ⅲ-8 チオフェン誘導体とスルフィドの生成 (文献<sup>7)</sup>より)

タマネギのACSO組成について、Lancasterら<sup>70)</sup>はTLC法で検討し、*S*-propyl-L-cysteine sulfoxide (以下PCSOと記す)が最も多く、生タマネギ中に2.9 mg/g存在し、*S*-methyl-L-cysteine sulfoxide (以下MCSOと記す)と*trans*-(+)-*S*-(1-propenyl)-L-cysteine sulfoxide (以下1-PECSOと記す)がそれぞれ0.9 mg/g, 0.6 mg/gであったとしている。

一方、Matikkalaら<sup>20)</sup>やYagamiら<sup>54)</sup>はタマネギ中のPCSO量は微量であるとしている。最近の研究でThomasら<sup>71)</sup>は*Allium*植物中のACSOをHPLCで定量し、Table III-17のような結果を得ている。これによるとタマネギ中のACSOはMCSOと1-PECSOのみで、PCSOはタマネギ中には検出されなかったとしている。また、Blockら<sup>57)</sup>はタマネギより生成するチオスルフィネート量をHPLCで定量し、Table III-18のように報告している。この場合に含まれるアルキル基は1-プロペニル、メチル、プロピル基の順に多く、propyl thiosulfinateも同定されている。

以上のように、ACSOに関する報告には矛盾する点があり、まだ明らかになっていないのが現状であるが、タマネギ中には1-PECSOが多く含まれていることは多くの研究結果の一致するところである。1-PECSO量が多いにもかかわらず、dipropenyl disulfideがほとんどが存在しないのは、1-propenylsulfenic acidが極めて不安定で二量化することなく分解してしまうからである<sup>17)</sup>。よってプロピル基を有するスルフィドに比べ、1-プロペニル基を有するスルフィドが少ないのも同様に1-propenylsulfenic acidが分解または反応しやすくジスルフィドの生成が少ないためと考えられる。

一方、プロピル基を含むスルフィド類の生成が多い点については現在においてもまだ解決されていない<sup>54)71)</sup>。Freemanら<sup>72)</sup>はGC分析時の高温加熱条件により1-プロペニル化合物がプロピル化合物に変換される可能性を述べているが、本実験では球のまま加熱タマネギもスライス加熱タマネギと同様の



Table III-17 HPLCによるACSOの定量 (文献<sup>71)</sup>より)

生鮮野菜中のACSO量 (mg/100g fw)				
	MCSO	2-PECSO	1-PECSO	PCSO
garlic cloves	60.4	305	±	ND
onion bulbs				
white	23.6	ND	131	ND
"dehydrator"	14.7	ND	97.8	
leek bulbs	28.2	ND	75.3	
cabbage leaves	79.7	ND	ND	

Table III-18 HPLCによるthiosulfinateの定量 (文献<sup>67)</sup>より)

thiosulfinate%*				
	MeS	2-PeS	1-PeS	PS
garlic	16	80	4	
white onion	28		45	27
yellow onion	38		37	25
red onion	33		47	19

\* thiosulfinate総量中のmethyl基, 2-propenyl基, 1-propenyl基, propyl基を含んだ各thiosulfinateのモルパーセント

GC条件で分析しているため、この推察は適当でない。この未解決の点について、加熱タマネギの実験結果を参考に以下のように考察した。

前述するようにスライス加熱タマネギにはプロピル基を有するスルフィドが多く、球のまま加熱タマネギの場合は1-プロペニル基を有するスルフィド、特にmethyl propenyl disulfidesが多いことが特徴であった。最近の研究でThomasら<sup>71)</sup>が示したようにタマネギ中に存在するPCSO量が痕跡程度、あるいは存在しても1-PECSOとACSOより低濃度であったという実験結果(Blockら<sup>57)</sup>)を考慮すれば、スライスして速やかに酵素反応が進行した場合に微量に含まれているPCSOが分解し、Fig.Ⅲ-7, Fig. I-2のように「propylsulfenic acid → propyl propanethiosulfinate → dipropyl disulfide」の反応が進行する。propylsulfenic acidは1-propenylsulfenic acidに比べ安定なので、PCSOが少量であっても相対的に多量のプロピルスルフィドが生成すると考えられる。

球のまま加熱タマネギの場合は煮熟あるいは電子レンジ加熱の初期に細胞の一部が破壊され、その時点において失活に至らず活性を保持していたCS-リアーゼによりわずかに酵素反応が開始されたと推測することができる。その結果、基質量の多い1-PECSOがわずかに分解し、1-プロペニル基を有するスルフィド類が生成する。タマネギ中にはMCSOも比較的多く存在することからメチル基を有するスルフィドも生成する。球のまま加熱タマネギにmethyl 1-propenyl disulfidesが多い結果はこの考察とよく一致する。そして、このようなモノプロペニルスルフィドはジプロペニルスルフィドに比べ生成しやすく、加熱操作においても安定と考えられる。焼きタマネギ中にはかなり多くのモノプロペニルスルフィドが存在している。一方、PCSOは少量であるため、酵素反応が十分進行しない状態ではプロピルスルフィドの生成は相対的に少ないと結論づけられる。

## 4) タマネギの加熱香氣成分

加熱香氣中のスルフィド類のうち、スライスした場合はdipropyl disulfideとdipropyl trisulfideが多く、特に煮熟タマネギの場合はこの2物質が多く存在している。しかし、スライスした場合でも、焼きタマネギではdipropyl disulfide量は減少していた。ジスルフィド類は揮発性が高いという報告<sup>60)73)</sup>があり、高温で加熱することによりジスルフィドが揮発したためと考えられる。トリスルフィドはジスルフィドに比較して高沸点化合物であるため、加熱香氣中に残存し、相対的に濃度が高くなっている。また、Fig. III-8のようなトリスルフィドの生成は加熱により促進されることが考えられる。トリスルフィド類はタマネギの加熱香氣を有し<sup>17)</sup>、GC出口でのにおい嗅ぎにおいてもそのピークの香氣の特徴は加熱タマネギ様であった。特にスライスタマネギに多いdipropyl trisulfideは加熱したタマネギ様の香氣を有し、加熱香氣成分として重要と考えられる。

また、微量ではあるがpyrazineの存在が認められた。焼きタマネギの香氣の特徴から他のピラジン類も存在することが推測されるが、スルフィド類のピークが大きいため今回はその存在を捉えることはできなかった。

糖類の加熱により生成するフラン類がピーク30, 32, 35, 36, 40に認められたが、その閾値と存在量から考えると、ピーク30のfurfural以外は香氣に大きな寄与はないと考えられた。furfuralの閾値は比較的高く水中で3 ppmという報告<sup>74)</sup>がある。香氣濃縮物の収量とGCピーク面積より算出すると、furfuralは8.5 ppm以上の濃度で焼きタマネギ中に含まれていることがわかった。furfuralは糖を加熱したときの甘い香氣を有しており、加熱タマネギの甘い香氣に多少の寄与があると考えられる。今回の方法では見いだせなかったが、前章のカラム濃縮法では焼きタマネギ香氣からmaltolを同定することができた。このような糖類の加熱により生成する甘い香氣成分が加わる

ことにより、加熱タマネギの香ばしい甘いフレーバーが形成されると考えられる。

加熱方法の違いによる各香気パターンを比較すると、煮熟と電子レンジ加熱では大きな違いはなかった。焼きタマネギでは加熱温度が高いため加熱香気成分が多い傾向にあったが、hexanalや2-methyl-2-pentenal量は少なく、低沸点のアルデヒド類は焼き加熱により揮散、分解すると推測された。

### 第3節 炒めタマネギのフレーバー成分の分析と品種間差異

#### 1 緒言

前節においては煮熟・電子レンジ加熱・焼きタマネギの香気組成について明らかにした。タマネギの加熱調理でもっとも多いのは少量の油脂とともに加熱する方法、つまり炒め加熱である。加熱温度が高くなるとともに油脂の分解生成物が加わり、より濃厚なフレーバーのタマネギを得ることができると考えられる。他の材料とともに炒めたり、単独で炒めて特有の香気、甘味、色をだし、オニオンスープやソース、シチュー、肉料理に加えることで、調理品の嗜好性を高める役目を果たしている。

炒めタマネギの香気についてはバターやシリコンオイルを用いて加熱した場合については既報があるが、植物性油脂を用いた場合については報告がない。近年、ニンニクを油脂を用いて加熱した際の香気成分に関する研究がなされ<sup>75)76)77)</sup>、特徴的な含硫化合物の存在が報告されている。

また、タマネギは多くの品種が市場に出回り、近年、食品メーカーにおいては調理目的に応じて使用する品種を選択しようという動きがある。特に炒めたタマネギの嗜好特性が製品の質に影響するため、その調理特性の比較研究をした論文もでるようになった<sup>78)</sup>。

本節では、5種類のタマネギを用いて炒めタマネギを調製し、その香気成分を同定し、煮熟香気成分との比較および品種間比較をおこなった。さらに、各タマネギの遊離糖含量を求め、炒めた際の甘味が強い国産タマネギ「もみじ3号」<sup>78)</sup>とワシントン州産タマネギについて官能検査を実施し、炒めタマネギの嗜好性におよぼす遊離糖の影響について考察を試みた<sup>79)</sup>。

## 2 実験方法

### 1) 試料

タマネギは、兵庫県淡路産のもみじ3号、ターボ、北海道北見産の札幌黄、北もみじ、およびUSAワシントン州産（品種は不明）の5種類を用いた。いずれも1993年に収穫されたもので、もみじ3号、ターボは6月、札幌黄と北もみじは10月、ワシントン州産のタマネギは9月に収穫、乾燥後入手し、実験に用いた。

### 2) 炒めタマネギの調製法

タマネギはスライスした後、50 gを測りとり、コーン油（味の素製）7.5 g（タマネギ重量の15 %）をひいた電気なべ中で、タマネギ重量が加熱前の約30 %になるまで約20分間加熱を行った。なお、採用した加熱時間および使用油量は、予備実験により炒めタマネギの甘味が強く感じられた条件である。

### 3) 遊離糖含量の分析と官能検査

#### a. 生タマネギ

生タマネギ10g をみじん切りした後、99.5 %エタノール40 mlを加えて1分間ホモジナイズし、遠心分離（3000 rpm, 10分間）した。濾別されたバルブ分はさらに80 %エタノールを30 ml加えて遠心分離する操作を2回行い、抽出液を集め、ロータリーエバポレータにて減圧濃縮し、蒸留水で50 mlに定容し、糖抽出液とした。

## b. 炒めタマネギ

前述2)で調製した炒めタマネギに、80 %エタノール35 mlを加えてホモジナイズ後、遠心分離し、濾別されたパルプ分にさらに80 %エタノールを40 ml加えて、上記と同様抽出液を集めて減圧濃縮した。濃縮物にジエチルエーテル10 mlを加えて振とうして、油分を除いた後、蒸留水で100 mlに定容し、糖抽出液を得た。

## c. 遊離糖の分析

遊離糖の分析はHPLCにて行った。分析条件は第Ⅲ章第1節と同様である。

## d. ポーラスポリマーカラム濃縮法による加熱タマネギの脱臭水溶液の調製

第Ⅱ章第2節と同様の方法で、もみじ3号とワシントン州産炒めタマネギの熱水抽出液をPorapak Qカラムに通し、それぞれ脱臭水溶液を得た。その際、生タマネギ200 gを炒めて64 gの炒めタマネギを得、各脱臭水溶液は500 mlに定容した。これは甘味を有するが、炒めタマネギ様香気はまったく感じられない脱臭水溶液である。この水溶液は上記c. 遊離糖の分析と同様の方法で遊離糖含量を測定した。

## e. 官能検査

官能検査は甘味が強いとされているもみじ3号と、炒め加熱をしても辛味が強く感じられたワシントン州産タマネギについて行った。

i) 両者の炒めタマネギを調製し、2点嗜好試験法を行った。パネルは山梨大学教育学部家政科学生26名である。

ii) 3)-d. のカラム濃縮法で調製した炒め加熱タマネギ脱臭水溶液について、3点識別試験法により2種類の加熱タマネギの識別が味成分のみで可能か試験した。パネルは i)と同様である。

iii) 遊離糖含量分析結果を用いて炒めタマネギの遊離糖再構成水溶液を調製し、2点識別試験法により、2種類の炒めタマネギの再構成液のうち甘い方

を選択させた。パネルは学生17名である。

加えて、前項ii)で用いた脱臭水溶液と同じ濃度（タマネギの2/5の濃度）に調製した再構成液を用いて3点識別試験法で両者の識別が可能かどうか試験した。パネルは学生9名である。

#### 4) SDE法による香気濃縮物の調製と分析

##### a. 香気成分の抽出法

SDE法により各炒めタマネギの香気成分を抽出した。スライスタマネギ300 gとコーン油45 gを用いて炒めタマネギ90 gを調製し、試料フラスコに蒸留水1000mlとともに入れ、3時間蒸留抽出した。抽出溶媒はジクロロメタン60 ml、湯浴温度60 °Cとした。抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水後、42～43 °Cにて蒸留濃縮して、炒めタマネギ香気濃縮物を得た。

比較として生スライスタマネギ300 gに蒸留水1000 mlを加え炒めタマネギと同様の方法で蒸留抽出し、煮熟タマネギ香気濃縮物を得て分析に供した。

##### b. 香気成分の分析および同定

香気濃縮物はGCおよびGC-MSにより分析し、化合物の同定を行った。分析条件はTable III-19のとおりである。化合物の同定は、GCにおける保持時間とKI値およびGC-MS分析により得られたスペクトルの、標準物質および文献値との一致により行った。

#### 5) パターン類似率

得られた各タマネギのガスクロマトグラムパターンの比較は第Ⅱ章第1節で用いたGCパターン類似率を算出して行った<sup>50)</sup>。

### 3. 結果と考察

#### 1) 遊離糖含量の品種間比較

5種類の生および炒めタマネギ中の遊離糖含量をTable III-20 に示した。

Table Ⅲ-19 SDE法により得た炒めおよび煮熟香気濃縮物のGCおよびGC-MS条件

GC-FID条件

装置：Hitachi 263-30 ガスクロマトグラフ

カラム：Fused silica WCOT カラム, 0.25 mm i.d. × 30 m

液相：TC-WAX (ジーエルサイエンス)

オープン温度：60 °C (4 min hold) → 180 °C (2 °C/min)

キャリアーガス：N<sub>2</sub>, 0.75 ml/min スプリット比：43 : 1

インジェクション温度：200 °C

検出器：FID (200 °C)

GC-MS条件

GC部 装置：Hewlett Packard 5790A series ガスクロマトグラフ

カラム：Fused silica WCOT カラム, 0.25 mm i.d. × 60 m

液相：DB-WAX (J & W)

オープン温度：60 °C (4 min hold) → 180 °C (2 °C/min)

キャリアーガス：He, 1.0 ml/min スプリット比：30 : 1

インジェクション温度：200 °C

MS部 装置：日本電子 JMS-DX300 マススペクトロメータ

イオン化電圧：70 eV

データ処理装置：日本電子JMA-DX5000システム



Table Ⅲ-20 タマネギ中の遊離糖含量  
(生タマネギに換算) g/100g

	もみじ3号	ターボ	ワシントン州産	北もみじ	札幌黄
フルクトース	2.44±0.16	1.98±0.09	1.89±0.04	1.35±0.05	1.61±0.17
	1.88±0.13	1.57±0.21	1.77±0.15	1.51±0.10	1.32±0.17
グルコース	2.63±0.15	2.14±0.08	2.22±0.08	1.99±0.13	1.78±0.16
	1.88±0.07	1.64±0.25	1.78±0.15	1.64±0.24	1.57±0.16
スクロース	1.62±0.27	1.32±0.07	0.95±0.19	1.28±0.06	1.34±0.06
	1.61±0.21	1.13±0.13	1.17±0.34	1.42±0.43	1.36±0.11

上段：生タマネギの値

下段：炒めタマネギの値

試料としたタマネギのうち、淡路産タマネギ，特にもみじ3号は北海道産や外国産タマネギに比べて組織が軟らかく，加熱した際の甘味が強い品種とされており<sup>78)</sup>，分析の結果，もみじ3号は他のタマネギに比較して遊離糖含量が高い傾向にあった．ワシントン州産タマネギは国産の4種に比べて辛味が強く感じられ，官能検査の結果（Table III-21）においても，その炒めタマネギはもみじ3号に比べて甘味が弱く，辛味が強く，タマネギ様の風味がより強く感じられると判定された．

以上の結果をふまえ，もみじ3号とワシントン州産タマネギの遊離糖含量の差がタマネギの嗜好性に影響するかどうか官能検査を実施した．

## 2) 遊離糖含量と炒めタマネギの嗜好性

もみじ3号とワシントン州産タマネギを炒め，その脱臭水溶液について両者の識別を3点識別試験法にて試験したところ，パネル26名中16名が識別し，これは1%の危険率で有意に識別可能であった．2つの脱臭水溶液の遊離糖含量をHPLCで測定したところ，もみじ3号はフルクトース2.2 g，グルコース2.0 g，スクロース0.9 gであり，ワシントン州産はフルクトース1.5 g，グルコース1.8 g，スクロース0.9 g（タマネギ100 g中の含量に換算）であった．この分析結果を用いてもみじ3号とワシントン州産タマネギの遊離糖再構成液を調製し，2点識別試験法で試験したところ，この濃度では17名中16名がもみじ3号の再構成液の方が甘いと判定した（0.1%の危険率で有意差あり）．さらに，上記の3点識別試験法にて両者の識別が可能であった脱臭水溶液と同じ糖濃度に調製した再構成液で試験したところ，9名中8名が識別し，0.1%の危険率で有意に識別可能という結果であった．

以上の官能検査結果をまとめると，甘く感じられるタマネギの方が好まれ，また，この2つのタマネギのフレーバーは遊離糖含量の違いだけでも識別可能と考えられた．さらに，第Ⅲ章第1節において，加熱調理したタマネギ

Table Ⅲ-21 炒めタマネギの官能検査結果

	もみじ3号	ワシントン州産
甘味の強い方	24*	2
刺激的な味の強い方	4	22*
硬い方	0	26*
タマネギらしいにおいのある方	4	22*
総合評価（好ましい方）	16	10

Panel : 26名

\* :  $P < 0.001$ で有意差あり

の甘味に寄与する重要な因子は生タマネギ中に元来存在している遊離糖であることを明らかにしたが、炒めタマネギにおいても同様であることを確認することができた。

なお、Table Ⅲ-21の官能検査の結果では、においについてももみじ3号とワシントン州産炒めタマネギに違いが認められていることから、香気成分については次のように考察した。

### 3) 炒めタマネギの香気成分

炒めおよび煮熟タマネギ香気成分の収量をTable Ⅲ-22に示した。また、もみじ3号の炒めおよび煮熟タマネギのガスクロマトグラムをFig. Ⅲ-9に、5種類の炒めタマネギ中より同定、推定された化合物をTable Ⅲ-23に示した。比較のために、もみじ3号の煮熟タマネギのGCピーク面積もTable Ⅲ-23に示してある。

炒めタマネギ香気濃縮物中から45種の化合物を同定または推定した。煮熟に比べ炒め加熱では油脂由来の揮発性物質も含有されているため相対的に含硫化合物（主としてスルフィド類）の割合は低い。また高温加熱による糖の加熱分解物も含まれている。よって、生タマネギ様の辛辣なにおいは弱く、おだやかなフレーバーを形成している。

加熱タマネギ中の主たる香気成分であるスルフィド類のうち、dipropyl disulfide とdipropyl trisulfide は煮熟タマネギに多量に存在しているが、炒めタマネギにおいては顕著ではなかった。一方、炒めタマネギには煮熟タマネギに比較してmethyl (Z)-および(E)-propenyl disulfideやmethyl propenyl trisulfide のような1-プロペニル基を有したスルフィドが多く含まれていた。また、炒めタマネギではジスルフィドに比べてリスルフィドが多く含まれ、この点は焼きタマネギの香気成分も似た傾向であった(Table Ⅲ-16参照)。乾式加熱である焼き加熱と、同じく油脂を加えた加熱、および煮

Table III-22 香気濃縮物の収量

	煮熟タマネギ mg/生タマネギ100 g	炒めタマネギ mg/炒めタマネギ100 g
もみじ3号	9.20	17.1
ターボ	9.63	15.2
ワシントン州産	9.96	12.5
北もみじ	10.0	10.0
札幌黄	11.2	13.0

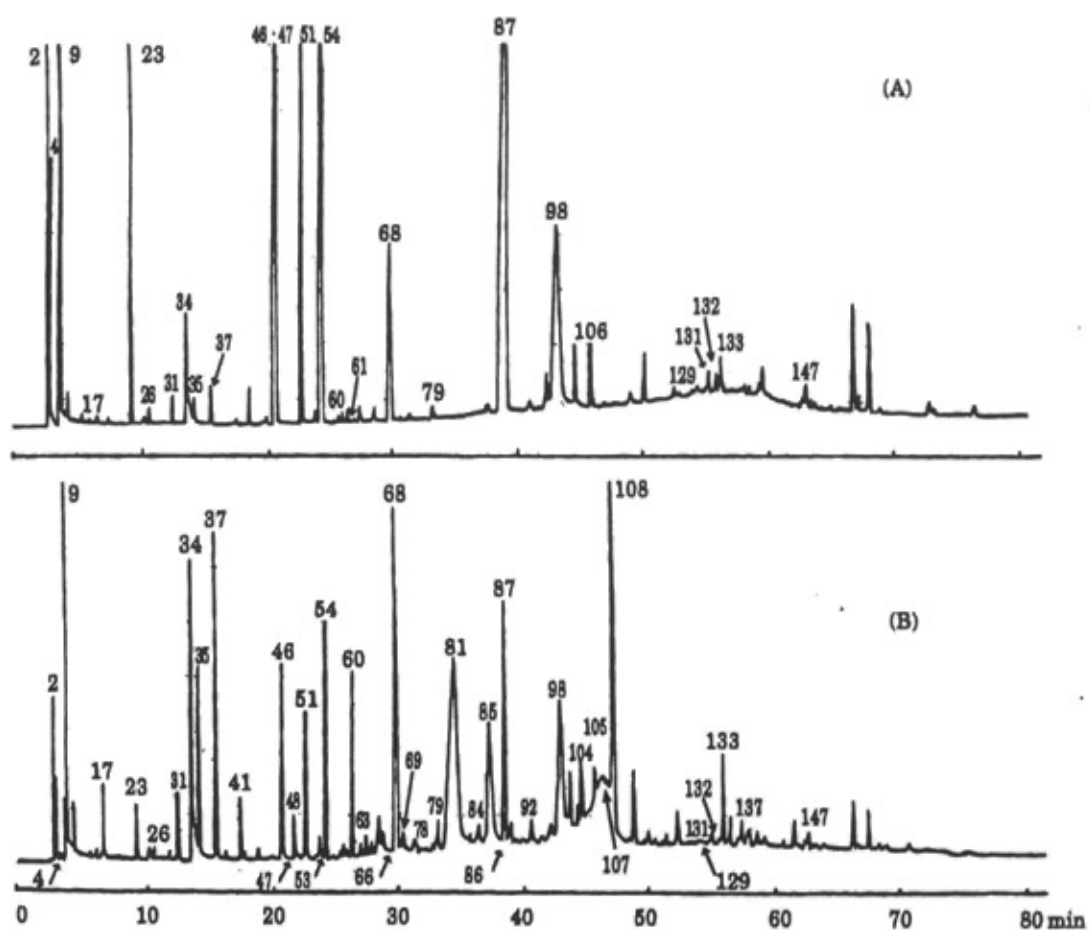


Fig. III-9 もみじ3号の(A) 煮熟, (B) 炒め, 各加熱香気濃縮物のガスクロマトグラム

Peak 9, dichloromethane (solvent)

Table Ⅲ-23 煮熟タマネギ（もみじ3号）と各炒めタマネギの香気成分

Peak No.	KI	Compound	Peak area (%)					
			煮熟タマネギ					
			もみじ 3号	もみじ 3号	ターボ	ワシントン 州産	北もみじ	札幌黄
<b>DISULFIDE</b>								
32	1 214	Methyl propyl disulfide*		+	+	+	+	+
35	1 266	Methyl (Z)-propenyl disulfide*	0.28	2.35	3.01	1.20	1.99	2.16
36		Allyl methyl disulfide*						0.03
37	1 289	Methyl (E)-propenyl disulfide*	0.37	3.55	5.31	1.72	2.80	2.96
47	1 380	Dipropyl disulfide	6.65	+	+	+	+	+
51	1 407	(Z)-Propenyl propyl disulfide**)	7.12	1.76	1.38	2.18	1.66	1.42
54	1 432	(E)-Propenyl propyl disulfide**)	14.92	3.03	2.45	3.23	2.69	2.16
61		Diallyl disulfide*		0.03	+	+	+	+
<b>TRISULFIDE</b>								
46	1 377	Dimethyl trisulfide	4.88	2.73	3.30	1.12	2.64	2.91
68	1 521	Methyl propyl trisulfide	2.41	6.11	4.43	4.48	5.60	5.06
80	1 581	Allyl methyl trisulfide*		+	+	+	+	+
81	1 592	Methyl propenyl trisulfide*		11.98	13.90	6.82	7.71	8.59
87	1 658	Dipropyl trisulfide*	34.79	3.53	1.67	5.04	2.90	2.22
98	1 730	(Z)-propenyl propyl trisulfide*	9.01	7.71	3.41	10.69	4.45	4.37
106	1 777	(E)-Propenyl propyl trisulfide*	0.99	2.21	2.37	2.63	2.20	3.16
107	1 784	Diallyl trisulfide*		6.48	5.28	5.98	5.58	5.46
<b>OTHER SULFUR COMPOUND</b>								
2	868	Methanethiol*	1.44	0.63	0.86	0.36	1.74	1.67
4		Propanethiol	0.99	0.52	0.48	0.31	0.66	0.67
26	1195	2,4-Dimethylthiophene*	0.11	0.10	0.16	0.08	0.17	0.20
34	1257	3,4-Dimethylthiophene*	1.45	3.82	3.91	3.02	3.35	3.72
129	1925	Dibenzothiophene*	0.06	0.06	0.05	0.09	+	0.07
131	1943	3-Ethyl-5-vinyl-1,2,4-trithiolane (isomer)*	0.19	0.21	0.21	0.26	0.33	0.35
132	1954	3-Ethyl-5-vinyl-1,2,4-trithiolane (isomer)*	0.13	0.07	0.08	0.08	0.13	0.13
133	1960	3,4-Dimethyl-2,5-dihydrothiophen-2-one*	0.43	1.15	0.75	1.45	1.06	1.08
147	2083	6-Ethyl-4,5,7-trithia-2,8-decadiene*	0.30	0.24	0.30	0.20	0.36	0.31
<b>CARBONYL COMPOUND</b>								
17	1089	Hexanal	0.03	0.59	1.62	0.67	1.54	1.23
23	1164	2-Methyl-2-pentenal*	3.06	0.51	0.71	0.56	1.13	1.11
41	1323	(E)-2-Heptenal		0.88	1.03	1.03	1.12	1.28
48	1391	Nonanal		0.77	1.63	1.91	1.55	1.35
53	1425	(E)-2-Octenal		0.37	0.65	0.80	0.65	0.59
64	1488	(E,E)-2,4-Heptadienal		0.24	0.16	0.26	0.22	0.19
67	1505	Benzaldehyde		0.06	0.10	0.09	0.08	0.06
69	1529	(E)-2-Nonenal		0.29	0.34	0.52	0.45	0.36
84	1635	Phenylacetaldehyde		0.73	1.45	+	0.34	1.79
85	1640	(E)-2-Decenal		3.79	3.30	3.27	5.01	2.34
92	1691	(E,E)-2,4-Nonadienal		0.34	0.47	0.52	0.43	0.46
104	1759	(E,Z)-2,4-Decadienal*		1.54	0.46	1.47	0.63	1.07
108	1802	(E,E)-2,4-Decadienal		11.21	10.98	16.94	14.33	15.24
<b>FURAN</b>								
31	1235	2-Pentylfuran	0.22	0.75	1.17	1.42	1.35	1.39
60	1467	Furfural	0.12	1.81	2.61	0.76	2.25	0.69
66	1502	2-Acetylfuran		0.30	0.44	0.14	0.33	0.24
78	1567	5-Methylfurfural		0.11	0.06	0.15	0.10	0.10
79	1573	Ethyl furyl ketone	0.14	0.43	0.46	0.49	0.62	0.49
86	1656	Furfuryl alcohol		+	+	+	+	+
137	1984	2-Hexyl-5-methyl-2,3-dihydrofuran-3-one*		0.33	0.06	0.10	+	0.06

\*Tentatively identified compound

熟のような湿式加熱ではスルフィド類の生成や残存に違いがあり、スルフィド類の組成の違いが各調理加熱フレーバーを特徴づけていると推測された。加熱方法によってスルフィド類の組成が違う原因には水分条件や油脂の存在が影響していると考えられるが、現在のところ不明である。

上記に関連して、Kimら<sup>77)</sup>は、加熱調理に油脂を用いることによりニンニク中の含硫揮発性成分が安定化され、特に油脂の存在はアリシン (diallyl thiosulfinate) の加熱分解を妨げるとしている。本実験の結果でも、煮熟に比べ炒めた場合の方が1-プロペニル基を有するスルフィド類が多く存在しており、油脂の存在は含硫化合物の加熱における安定化、とくに1-プロペニル基の安定化に寄与することが示唆された。

次に、Fig. Ⅲ-9の2つのガスクロマトグラムを比較すると、煮熟タマネギにないピークが炒めタマネギ中に多く存在していた。それは主としてフラン化合物と油脂の加熱により生成した脂肪族アルデヒドであった。

フラン化合物は煮熟に比べ加熱温度が高い焼きタマネギ香气成分中に多く検出されており (Table Ⅲ-16) , 今回も炒めタマネギ中の含量は高かった。これらは、2-pentylfuran (これは油脂由来と考えられる) を除いて、タマネギ中に含まれる糖の加熱分解物であり、加熱タマネギの甘い香气に寄与していると考えられる。

Kimuraら<sup>80)</sup>は *Allium* 属植物中に存在する S-アルキル-L-システインと D-グルコースの加熱モデル反応により生じる揮発性物質として香ばしい香气を有する含硫化合物の生成を報告しているが、本実験においてはこれらの物質の存在は確認されなかった。それは、本実験では炒めタマネギ調製の際に焦がさないように留意して加熱をしたため、香ばしい香气よりも後述するような油脂由来の濃厚な香气が強くなったためであろう。

脂肪族アルデヒドのうち2-methyl-2-pentenalはタマネギの催涙性成分



thiopropenal S-oxideの分解物であるpropanalが2分子アルドール縮合、脱水してできた物質であり、煮熟に比べ炒め加熱では含量が低い。これは上記反応が水の存在下で進行しやすいため、加水せずに加熱する場合にはその生成は少ないためと考えられる。また、加熱中にpropanalが揮発した可能性も考えられる。

Hexanalは煮熟タマネギにも存在しているが、炒めタマネギに多く含まれており、一部は油脂由来と考えられる。他の脂肪族アルデヒド(*E*)-2-heptenal, nonanal, (*E*)-2-octenal, (*E,E*)-2,4-heptadienal, (*E*)-2-nonenal, (*E*)-2-decenal, (*E,E*)-2,4-nonadienal, (*E,Z*)-2,4-decadienal, (*E,E*)-2,4-decadienalは煮熟したタマネギ中からは検出されていない。また、これらはシリコンオイルを加熱媒体として炒めたタマネギ中にも存在していないため<sup>24)</sup>、用いたコーン油由来の香気成分であり、その構成脂肪酸の分解によって生成されたアルデヒドであることは明らかである<sup>81)</sup>。

このうち、(*E,E*)-2,4-nonadienalはフライ様、油脂様の香気を有し、また、最もピーク面積割合の大きい(*E,E*)-2,4-decadienalも(*E,E*)-2,4-nonadienalに似て加熱油脂様のおおいを有しており、炒めタマネギらしいフレーバー形成に寄与していると考えられる。これらのアルデヒドは脂肪酸の自動酸化により生成するオフフレーバー成分とされているが、調製した炒めタマネギ自体およびその加熱香気濃縮物に不快な変敗臭は感じられなかった。よって、この場合は不快臭ではなく、その加熱油脂様香気がタマネギ由来の含硫揮発性成分と混合されることにより、より濃厚な炒め加熱フレーバーを呈するものと考えられる。油脂を用いた加熱調理食品フレーバーには高温加熱により生成したフライ様の香ばしい濃厚なおおいが重要であり、好ましい加熱香気前駆体としての脂肪酸の存在が認識されている<sup>82)</sup>。

*Allium*属植物を油脂で加熱処理した際のフレーバーについての最近の報告

には、Yuら<sup>75,76)</sup>やKimら<sup>77)</sup>のニンニクの加熱香气成分の報告があるが、180℃の大豆油で揚げたニンニクのSDE法による香气濃縮物から(*E,E*)-2,4-decadienalが少量検出されているのみで<sup>76)</sup>、今回の報告と共通する脂肪族アルデヒドの存在は他の2つの報告<sup>75,77)</sup>にはなかった。以上の報告の実験では、タマネギの量に比べて大量の油の中で調理しているか<sup>75,76)</sup>、または水、油とともに加熱しており<sup>77)</sup>、本報告の炒め操作と調理操作法が違うこと、および、ニンニクが有している抗酸化力が働いていることが考えられる。なお、タマネギにもニンニクと同程度のリノール酸に対する抗酸化力があるという報告<sup>83)</sup>もあり、この点については検討の必要がある。

#### 4) タマネギ香气成分の品種間差異

5種類の炒めタマネギの香气成分を比較すると、ワシントン州産タマネギのスルフィド類の組成が他の国産タマネギのそれと違う傾向を示していた。つまり、methyl (*Z*)-および(*E*)-propenyl disulfide, dimethyl trisulfideのピーク面積%が他の4種に比べ小さく、反対にdipropyl trisulfideと(*Z*)-propenyl propyl trisulfideのピーク面積%が大きい結果となっていた。この傾向は5種類の煮熟タマネギの比較においても同様であった。この原因のひとつとして、タマネギ香气前駆体ACSOの組成が産地や品種によって違うことが考えられる。Table III-18にみられるようにACSOの分解反応生成物チオスルフィネートの組成は3種のタマネギで異なっており、また同じ方法でBlockら<sup>57)</sup>は産地や品種の違う7種類のニンニクのチオスルフィネートを定量しているが、ニンニクの種類により組成が異なる結果を示している。よって、ワシントン州産タマネギと国産タマネギのACSOの組成の違いが生成する香气組成に影響していることが推測された。

また、ワシントン州産ではfurfuralのピークが他と比較して小さく、フラン化合物の総ピーク面積%も低い値であった。この点はワシントン州産タマ

ネギの遊離糖含量が低いことと関連があると考えられる。

次に、5種類の炒めタマネギの香気GCパターンを数値化することにより、各タマネギ間の比較を行った。GC分析において173ピークが確認されたため、この各ピークの面積/総ピーク面積を変数としてGCパターン類似率を求めた。

Table III-24に各炒めタマネギ間のGCパターン類似率を示した。また、炒めタマネギ香気濃縮物中には油脂由来のアルデヒド類が多く含まれているため、脂肪族アルデヒドのピーク面積を除いた上での各ピーク面積%を算出して、同様にパターン類似率を求め、Table III-24に示した。さらに、油脂の添加を行わず加熱条件を一定にしやすい煮熟タマネギも調製してGC分析をし、107ピークを用いてGCパターン類似率を求め、同じくTable III-24に示した。

炒めタマネギのパターン類似率を比較検討すると、国産のタマネギ同士の比較ではかなり高い類似率を示しており、特に北見産の北もみじと札幌黄間の類似率0.9857から、この2品種は香気パターンがほとんど同じと考えられた。淡路産のもみじ3号とターボ間の類似率0.9596も比較的高い値であった。また、ワシントン州産とターボ間の類似率は0.8344と、低い類似率であった。他の国産タマネギとワシントン州産タマネギの類似率も比較的低い値であった。アルデヒド類を除去して計算した場合もこの傾向は変わらなかった。この結果には各ピーク面積の比較でワシントン州産タマネギ中のスルフィド類の組成が他の4種と異なっている点が影響していると考えられる。原因として、香気前駆体ACSOの組成比の違いが考えられ、この点については今後の検討課題としたい。

上記の結果は官能評価における相違と類似率が一致していることを示している。もみじ3号とワシントン州産タマネギの官能検査において、においに

Table Ⅲ-24 各加熱タマネギ間のGCパターン類似率

	淡路産		ワシントン州産	北見産	
	もみじ3号	ターボ	タマネギ	北もみじ	札幌黄
もみじ3号					
ターボ	0.9596				
	0.9469				
	0.9839				
ワシントン州 産タマネギ	0.9230	0.8344			
	0.9237	0.7751			
	0.9835	0.9592			
北もみじ	0.9467	0.9273	0.9395		
	0.9608	0.9292	0.8886		
	0.9919	0.9947	0.9743		
札幌黄	0.9462	0.9372	0.9386	0.9857	
	0.9670	0.9517	0.8747	0.9890	
	0.9737	0.9959	0.9513	0.9937	

上段：炒めタマネギ

中段：炒めタマネギのGCパターンから脂肪族アルデヒドのピーク面積を除いて  
計算した類似率

下段：煮熟タマネギ

差があると判定された点を裏付けるものである（Table III-21参照）。

煮熟タマネギのパターン類似率を比較検討すると、ワシントン州産とターボ間0.9592、ワシントン州産と札幌黄間0.9513というように、やはりワシントン州産と国産タマネギ間の類似率は低い値であった。他については全体として高い類似率を示しており、特に北見産の2つのタマネギは煮熟の場合もほとんど同じ香気パターンであった。

#### 第4節 要約

加熱調理したタマネギ特有の甘いフレーバーについて検討した。

(1) タマネギの加熱による甘味の発現について追求する目的で、従来の論文や書物に記載されているプロパンチオールpropenyl alcoholの甘味について検証を行った。標品のプロパンチオール水溶液はネギ様の刺激臭が強く、甘味はまったく感じられなかったことから、この甘味は記載論文におけるプロパンチオールの合成経路において副生成した不純物によるものと推測され、プロパンチオールが加熱タマネギの甘味成分である説は否定された。

(2) HPLCを用いタマネギ中の遊離糖含量を測定し、加熱方法の違いによる変化を生タマネギと比較した。生タマネギ中には合計4.8%~6.8%の遊離糖（フルクトース、グルコース、スクロース）が含まれ、各加熱調理（煮熟、焼き、炒め、電子レンジ加熱）を施した場合でも3種類の遊離糖の絶対量は生の状態に比べ変化はないかあるいは減少の傾向にあった。焼くおよび炒める場合は水分の蒸発による糖濃度の上昇と加熱による組織の破壊・軟化により甘味を強く感じるようになる。

(3) 生・焼き・煮熟 タマネギの遊離アミノ酸含量をHPLCで測定したところ、多くのアミノ酸量は煮熟>焼き=生の順に多いという結果を得、煮熟加

熱によりアミノ酸が増加することが明らかとなった。

(4) 以上の分析結果を参考としてタマネギの風味再構成液を調製し、官能評価を試みた。その結果、生タマネギ再構成液はタマネギの刺激的なにおいが強く、甘味の感じられかたが弱いことから、生タマネギ臭が甘味をマスキングしており、そのために生タマネギは高い遊離糖含量のわりに甘味が感じられない、加熱による刺激臭の除去により甘味が感じられる、加熱香気が存在が加熱タマネギの甘味に影響している、等が推測できた。また、アミノ酸を添加すると糖のみと比べまろやかさが感じられた。

以上から加熱タマネギの甘味の発現には生タマネギの刺激臭成分の減少・消失、加熱香気成分の生成が関与し、まろやかな味の形成にはアミノ酸やペプチドなどの不揮発性成分が必要であると考察した。

(5) 甘味発現のファクターのひとつである加熱香気について検討を行った。加熱香気成分の抽出方法はHSV分析とSDE法の2法を採用し、煮熟・焼き・電子レンジ加熱について加熱香気成分の同定を行った。また、タマネギの特有香気生成はタマネギ細胞の破壊により速やかに進行することから、無傷の球のまま加熱した場合の香気についても分析を加えた。

SDE法により得られた香気濃縮物の収率はスライスして加熱したタマネギで高く、球のまま加熱した試料では低い値を示し、これは球のまま加熱することによりCS-リアーゼが不活性化されたためであり、特有香形成の差が説明できた。加熱方法の違いによる比較では、焼きタマネギの方が煮熟タマネギに比べ甘いにおいが強く感じられ、煮熟タマネギと電子レンジ加熱ではそのにおい、GCパターンとも類似していた。

GCおよびGC-MS分析により50化合物を同定、推定し、SDE法とHSV法では同試料においてはほぼ共通したピークが存在していた。

スライス加熱タマネギの主な化合物はdimethyl trisulfide, dipropyl

disulfide, methyl propyl trisulfide, dipropyl trisulfide であった。一方、球のまま加熱タマネギにはdipropyl disulfide と dipropyl trisulfide はほとんど存在せず、1-プロペニル基を有するスルフィド類が多く存在していた。香気前駆体PCSOがタマネギ中には微量であることから、酵素反応の進行が不十分である球のまま加熱タマネギにはプロピル基を有するスルフィド量が少なく、多量に存在する1-PECSOより生じた1-プロペニル基を有したスルフィドが相対的に多く残存すると考察した。

Dipropyl trisulfide等のトリスルフィド類や、糖・アミノ酸の加熱により生成するpyrazine, furfural, maltolのような特有香気成分が加熱タマネギの香ばしい甘いフレーバーの形成に重要と考えられた。

(6) タマネギの加熱調理で最もよく用いられる炒め加熱について詳細な検討を試みた。

淡路産タマネギもみじ3号は他のタマネギに比較して遊離糖含量が高い傾向にあった。ワシントン州産タマネギは国産の4種に比べて辛味が強く、タマネギ様の風味がより強いため好まれず、甘く感じられるもみじ3号の方が好まれた。官能検査の結果、もみじ3号とワシントン州産タマネギのフレーバーは遊離糖含量の違いだけで識別可能であり、においについても両者に違いが認められた。

炒めタマネギ香気成分をSDE法により抽出・分析し、45種の化合物を同定または推定した。炒めタマネギには煮熟タマネギに比較してmethyl (*Z*)-および(*E*)-propenyl disulfideやmethyl propenyl trisulfide のような1-プロペニル基を有したスルフィドが多く含まれていた。加熱方法によってスルフィド類の組成が異なることが各調理加熱フレーバーを特徴づけていると推測された。また、コーン油由来の脂肪族アルデヒドは炒めタマネギらしいフレーバー形成に寄与していると考えられた。

5種類の炒めタマネギ間のGCパターン類似率を算出した結果、北見産の北もみじと札幌黄間、淡路産のもみじ3号とターボ間の類似率は高い値であった。また、ワシントン州産と国産タマネギ間は比較的低い類似率であり、官能評価の結果と類似率はよく一致していた。