

## 第IV章 タマネギ成分の加熱調理における役割

## 第1節 スープストックのフレーバーにおよぼす タマネギの影響

### 1 緒言

前章までのタマネギのフレーバーに関する研究はタマネギを単独で調理した場合であったが、タマネギは単独で用いるより他の素材とともに調理する場合が多く、共に用いる素材のフレーバーとの相互作用も考えられる。近年の食品フレーバー研究においては複数の素材を加熱調理した場合についての報告も多くみられるようになっている。

タマネギの場合は日常的に他の素材とともに煮込み・炒め調理等に多く用いられているが、一方、香味野菜としての利用もあり、例えばスープストック調製の際には必ず用いられている<sup>84)</sup>。スープストック（以下スープと略記する）は通常、牛すね肉を用い、鶏ガラも加えてうま味成分を引き出し、さらに香味野菜としてタマネギ、ニンジン、セロリ、パセリ等を加えて煮込むのが一般的である。その際コショウ等の香辛料も添加する。

他の香味野菜や香辛料の効果については省略するとして、前章の結果にあるようにスープ中にはタマネギから溶出した遊離糖やアミノ酸などの呈味成分や含硫揮発性成分等の特有加熱香气成分が存在することが考えられ、肉のみの場合に比べ複雑な組成になり、よりマイルドな嗜好性の高いスープとなっている。スープ調製の際にタマネギが必ず用いられるのはその呈味成分の添加の他に、主材料の肉類に対する抑臭・矯臭効果が重要と考えられる。スープの他にもハンバーガー、ミートボール、コロッケなどタマネギを肉類の特有の香气の緩和に利用する調理は多い<sup>84)</sup>。

タマネギの抑臭・矯臭効果については魚臭主成分trimethylamine (TMA)

に対する抑臭効果に関する報告<sup>85)</sup>があり、タマネギ精油にTMA抑制効果があることが官能検査によって確認されている。さらにタマネギ精油とTMAを混合した系についてGC分析した結果、TMA量に変化はなくタマネギ精油中にTMA反応物質が存在しないことが報告されている<sup>86)</sup>。これらの実験から畜肉の不快感成分においてもアミン類などの塩基性不快感成分の抑臭メカニズムはタマネギ香氣成分のマスキング効果であることが推測される。

しかし、果たして不快感の除去がマスキング効果のみであろうか。肉不快感成分は塩基性成分だけではなく、含有脂肪の酸化により生成する酸化臭も肉のにおいに影響すると考えられる。しかし、このような視点に立ったタマネギの抑臭・矯臭効果についての報告はみあたらない。

そこで本章においては牛すね肉を用いてスープを調製し、その不快感成分を明らかにした上で、スープのフレーバーに果たすタマネギの抑臭・矯臭効果とそのメカニズムの解明を目的とした実験について述べることにした。

スープは各種調理のベースとして多くの用途がある。それはスープに含まれるうま味成分のためである。タマネギ中には遊離アミノ酸が含まれているため、タマネギ添加により肉のみのスープに比べスープ中のアミノ酸量の増加が予想される。そこでスープのアミノ酸分析を行い、呈味成分の変化も検討した。

## 2 実験方法

### 1) 試料

牛すね肉は甲府市内の小売店にて購入した国産牛のものである。タマネギは甲府市内の小売店で購入した北海道産貯蔵用タマネギ（黄タマネギ、品種は不明）と兵庫県淡路産もみじ3号を用いた。

### 2) スープの調製方法

スープの調製方法は成書<sup>87)88)89)90)</sup>を参考として各記述に共通した方法を採用した。スープの材料については水、牛すね肉、タマネギのみとした。

以下のスープの調製法についてフローチャート (Fig. IV-1) に示した。

蒸留水1370 mlを入れた2 lビーカーに肉250 gを2 cm角に切ったものを入れ、30分間浸漬した。ざく切りにしたタマネギ150 gを加え、“リードあくも油もとるシート” (ライオン株式会社製, 材質ポリプロピレン, 耐熱温度130℃, 以下あくとりシートと記す) を水面上に載せ, ガスこんろにて加熱した。沸騰まで強火で, 沸騰後は微沸騰が続く火力に調節した。なお, 沸騰まで約30分を要した。あくとりシートは途中で交換し, 計8枚のシートを用い, 2時間加熱を行った。肉とタマネギをスープから取り出して放冷したのち, 冷蔵庫に一晩保存, 冷却して余分の油分を固化させ, 翌日取り除いた。これを吸引濾過して濾液をスープとした。なお, 使用した計8枚のあくとりシートはただちに別に用意した蒸留水500 ml中に浸漬し, あくのにおい成分の抽出を当日中に行った。

比較としてタマネギを添加しない肉のみスープも調製した。これに使用した蒸留水量は1500 mlである。1回に得られたスープは肉のみスープで平均1030 ml, タマネギ添加スープは平均920 mlであった。各スープとあくとりシートについてはその香気成分をSDE法にて抽出し, スープについては官能評価を行った。さらにあくとりシートを使用せずあくをとらなかつたスープも調製し官能評価に用いた。また, 第III章第2節で球のまま電子レンジ加熱タマネギを調製し, その香気成分を分析したが, その状態のタマネギを同量添加したスープも調製して官能評価を行い, スープのフレーバーに寄与する生タマネギ香気についても考察した。

### 3) スープの香気成分の分析

得られた各スープとあくの付着したあくとりシートについては前述のSDE

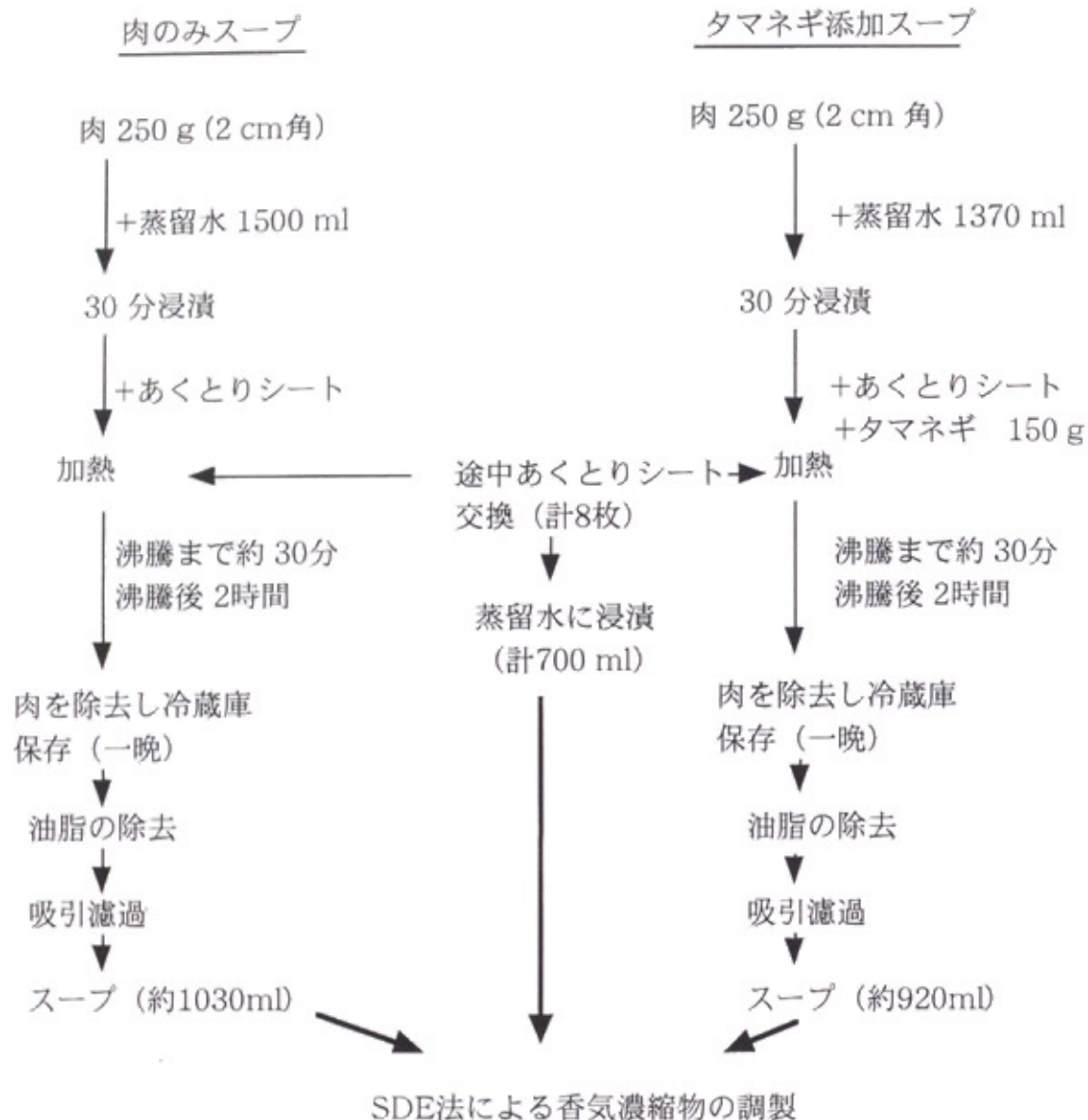


Fig.IV-1 スープの調製法

法にてその香気成分を分離した。SDE法の試料フラスコにスープを入れ、内部標準物質として1-decanolの1%ジクロロメタン溶液を4  $\mu$ l添加し、抽出溶媒をジクロロメタン60 mlとし、2時間抽出を行った。試料フラスコ内は97~98  $^{\circ}$ Cに保った。抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水後、常圧、42~43  $^{\circ}$ Cで蒸留濃縮してスープ香気濃縮物を得た。あくとりシートについては、スープ調製時に浸漬した蒸留水と洗浄に要した蒸留水計700 mlとともに試料フラスコに入れ、内部標準物質を加えて3時間加熱抽出した。以下スープと同様に処理し、あく加熱におい濃縮物を得た。

Table IV-1に示す条件でGCおよびGC-MS分析し、香気成分の同定はGCにおける保持時間とマススペクトルデータにより行った。

#### 4) スープ中のアミノ酸含量の分析

スープ中のアミノ酸の分析には肉のみスープとタマネギ添加スープの2試料を用いた。含有するタンパク質を除去するため、スープ3 mlに10%トリクロロ酢酸3 mlを加え、攪拌し、1時間放置後2800 rpmにて10分間遠心分離し、得られた上清に6 M NaOHおよび1 M NaOHを加えてpH 2.2に調整した。濾紙で濾過後、0.45  $\mu$ mのmembrane filter (Advantec Toyo)で濾過し、アミノ酸分析試料とした。HPLCによるアミノ酸の分析方法は第三章第1節と同様である。試料注入量は10  $\mu$ lである。

### 3 結果と考察

#### 1) スープの官能評価と不快臭成分

調製したスープについて官能評価を実施し、Table IV-2に示す結果を得た。パネルは山梨大学教育学部家政科学生8名とし、各スープの香気を自由記述させた。

その結果、タマネギ添加のスープが好まれたが、前処理として球のまま

Table IV-1 スープ香気濃縮物およびあく加熱におい濃縮物分析の  
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. × 60 m

液相 : DB-WAX (J & W)

オープン温度 : 60 °C → 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)

## GC-MS条件

GC部 装置 : Hewlett Packard 5890A series II Gas Chromatograph

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 スプリットレスシステム

インジェクション温度 : 210 °C

MS部 装置 : Hewlett Packard 5972 Series Mass Selective Detector

イオン化電圧 : 70 eV

イオン源 : EI

Table IV-2 スープの官能評価

スープ	フレーバー
肉のみスープ(あくとり)	肉の臭みばかり感じられる 生臭い 酸臭がある
肉のみスープ(あくとりなし)	とても生臭い 肉のいやな味が強い 気持ち悪いにおいがする
タマネギ添加スープ (あくとり)	甘味がある マイルドな風味がある タマネギの甘い香りがする 肉とタマネギがほどよく混じった味
タマネギ添加スープ (あくとりなし)	少し不快なおいがする えぐ味が感じられる
電子レンジ加熱 タマネギ添加スープ (あくとり)	肉の臭みが感じられる 甘味が強い タマネギの甘いにおいが強すぎる



電子レンジ加熱して添加した場合はタマネギ添加の効果はなく、好まれなかった。スープに添加して肉の抑臭・矯臭効果を得るためには生タマネギの状態に添加しなければならないことがわかった。この原因のひとつとして第三章第2節で述べたように、球のまま加熱したタマネギの香気成分量がスライス加熱タマネギに比べかなり小さいことから、そのマスクング効果が低下することが考えられる。

また、加熱中にあくとり操作を行わなかったスープは肉の不快臭が強く好まれなかった。あくを除去しないと、加熱中にあくに含まれる成分の水抽出が進み、スープ中にあく由来の不快臭成分が溶出して不快臭を有するスープになると考えられる。よって、あくを加熱して生成するにおい成分が肉スープの不快臭成分と共通するものである。そこで、あくを吸着させたあくとりシートを水とともにSDE法で加熱抽出してそのにおい成分を分析した。

あく加熱におい濃縮物は牛肉を加熱したときの甘いにおいを含んでいたが、肉の不快臭が強く感じられた。アミン類のような生臭いにおいは感じられなかった。におい濃縮物の収量は肉250 gを使用したスープから得られたあくの場合平均2.1 mgであった。GC, GC-MS分析の結果、41化合物を同定、推定した。その内訳を官能基別にTable IV-3に示す。

この表からも明らかのように脂肪族アルデヒドのGCピークの面積値合計が全体の43 %を占めていた。その他には炭化水素、アルコール、ケトン、カルボン酸、芳香族化合物、複素環化合物が含まれており、これらはいずれも牛肉フレーバー成分として既知のものであった<sup>91)92)93)94)95)</sup>。

多量に存在している脂肪族アルデヒドは脂肪の酸化や分解により生じる閾値の低い不快臭物質である<sup>81)</sup>。牛すね肉のスープストックのあくの主成分は粗脂質で、そのうち88.4%が粗脂肪であり、コレステロール・コレステロールエステルが8.5%、遊離脂肪酸が0.64%であること<sup>96)97)</sup>からも、あくの不快

Table IV-3 あくを加熱して得られたにおい成分

Peak No.	rT	Compound	Peak area %	Peak No.	rT	Compound	Peak area %	
Hydrocarbons (9.86)								
10	34.30	tetradecane	0.02	6	26.4	Alcohols, ketone and acids (6.87)	2.07	
15	40.71	pentadecane	0.34	11	36.97	3-hydroxy-2-butanone	0.23	
19	46.9	hexadecane	2.53	13	38.3	acetic acid	0.17	
23	53.21	heptadecane	2.58	14	39.89	heptanol	2.04	
26	59.42	octadecane	1.97	18	44.71	2-ethyl-1-hexanol	2.32	
28	66.2	nonadecane	1.99	30	69.82	octanol	+	
31	74.25	icosane	0.38	32	75.92	octanoic acid	0.04	
33	83.98	heneicosane	0.55	Aromatic compounds (1.39)				
Aliphatic aldehydes (43.1)								
1	14.74	hexanal	0.31	16	42.64	benzaldehyde	0.58	
2	20.07	heptanal	1.36	20	50.24	phenylacetaldehyde	0.38	
7	27.27	octanal	2.07	22	50.71	acetophenone	0.43	
8	28.95	(E)-2-heptenal	0.27	Heterocyclic compounds (0.72)				
9	33.35	nonanal	14.96	3	20.85	pyrazine	0.41	
17	43.35	(E)-2-nonenal	1.35	4	22.26	2-pentylfuran	0.08	
21	50.54	(E)-2-decenal	3.86	5	23.78	thiazole	0.10	
24	54.65	(E,E)-2,4-nonadienal	1.18	12	38.29	furfural	0.13	
25	57.43	(E)-2-undecenal	3.04	29	67.74	benzothiazole	+	
27	60.97	(E,E)-2,4-decadienal	0.36	( )内の数値は各ピーク面積%の和				
34	90.74	hexadecanal	14.31					

臭原因は脂肪の酸化あるいは熱分解生成物であることがわかる。牛肉の脂肪酸組成をTable IV-4に示す<sup>98)</sup>。牛すね肉のデータがないため3種類の部位の脂肪酸組成を示したが、いずれも酸化や熱分解しやすい不飽和脂肪酸としてはオレイン酸量が多く、リノール酸も含まれている。

不飽和脂肪酸の酸化過程で生じる揮発性アルデヒドは、反応一次生成物のモノヒドロペルオキシドの熱分解生成物と一致する。その機構をFig. IV-2に、不飽和脂肪酸メチルモノヒドロペルオキシドの熱分解により生成する揮発性カルボニルのGC-MS分析結果<sup>91)</sup>をTable IV-5に掲げる。これらの結果とあく加熱におい濃縮物中の同定化合物を照合すると、octanal, nonanal, (E)-2-decenal, (E)-2-undecenalがあく中より多くみいだされていることは、これらが牛肉脂肪中に多く存在するオレイン酸由来であることがわかる。他のアルデヒドはリノール酸由来であり、また、hexadecanalは牛肉中から多く見いだされるアルデヒドである<sup>94)</sup>。

以上の点から肉スープの不愉快臭原因は揮発性アルデヒドであることが明らかとなったが、一方、タマネギ添加スープでは肉の不愉快臭が緩和されている。そこで、次項においてはスープの香気成分について、タマネギ添加スープ中のアルデヒド含量に注目し検討を試みた。

## 2) スープの香気成分におよぼすタマネギの影響

Fig. IV-3 に肉のみスープとタマネギ添加スープの香気濃縮物のガスクロマトグラムを、Table IV-6にそれらの香気成分組成を示した。なお、香気濃縮物のスープに対する収率は肉のみスープが0.13 mg/100 ml, タマネギ添加スープで0.15 mg/100 mlであった。

今回、肉のみスープより37種、タマネギ添加スープより49種の香気成分を同定、推定した。いずれも肉およびタマネギ香気成分としてすでに報告されているものである。数値は内部標準物質のピーク面積を100とした場合の各

Table IV-4 牛肉脂肪酸100 gに含まれる主な脂肪酸(g)

	ミリスチン酸 14:0	パルミチン酸 16:0	パルミトレイン酸 16:1	ステアリン酸 18:0	オレイン酸 18:1	リノール酸 18:2
牛肉*						
かた	3.0	27.4	5.6	11.0	47.6	1.9
サーロイン	2.8	28.4	5.1	11.2	47.7	1.5
もも	3.0	25.1	4.3	13.2	46.4	4.3

\*いずれも和牛，脂身なし

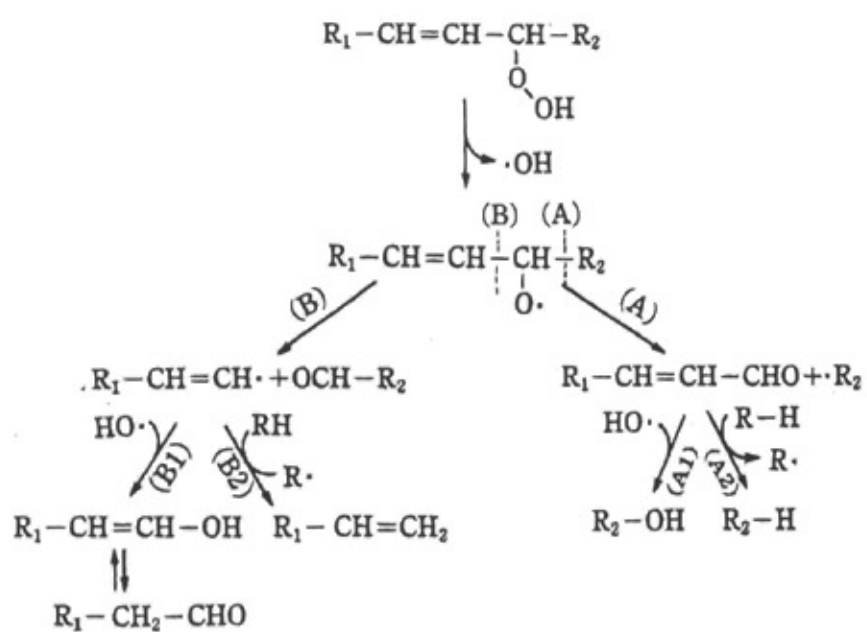


Fig. IV-2 モノヒドロペルオキシドの熱分解機構<sup>81)</sup>

Table IV-5 不飽和脂肪酸メチルモノヒドロペルオキシドの熱分解により生成する揮発性カルボニル化合物<sup>81)</sup>

化合物	自動酸化 (%)	一重項酸素酸化 (%)	起 源
オレイン酸メチルモノヒドロペルオキシド			
オクタナール	11	3.8	11-OOH (B)
ノナナール	15	10	10-OOH (B), 9-OOH (B1)
2-ノネナール	0.5	0.7	?
デカナール	3.9	2.0	8-OOH (B1)
2-デセナール	5.4	12	9-OOH (A)
2-ウンデセナール	1.7	7.1	8-OOH (A)
リノール酸メチルモノヒドロペルオキシド			
ペンタナール	0.8	0.3	?
ヘキサナール	15	17	13-OOH (B), 12-OOH (B1)
2-ヘプテナール	tr.	9.9	12-OOH (A)
2-オクテナール	2.7	1.5	?
2-ノネナール	1.4	1.6	9-OOH (B1), 10-OOH (B) <sup>†</sup>
2, 4-ノナジエナール	0.3	0.3	?
2, 4-デカジエナール	14	4.3	9-OOH (A)
リノレン酸メチルモノヒドロペルオキシド			
プロパナール(アクロレイン)	7.7	9.0	16-OOH (B), 15-OOH (B1)
ブタナール	0.1	0.8	?
2-プテナール	0.5	11	15-OOH (A)
2-ペンテナール	1.6	1.2	?
2(3)-ヘキセナール	1.4	3.4	12-OOH (B1), 13-OOH (B)
2, 4-ヘプタジエナール	9.3	8.8	12-OOH (A)
3, 6-ノナジエナール	0.5	1.1	10-OOH (B), 9-OOH (B1)
デカトリエナール	14	4.8	9-OOH (A)

† 異性化. tr: 1% 以下

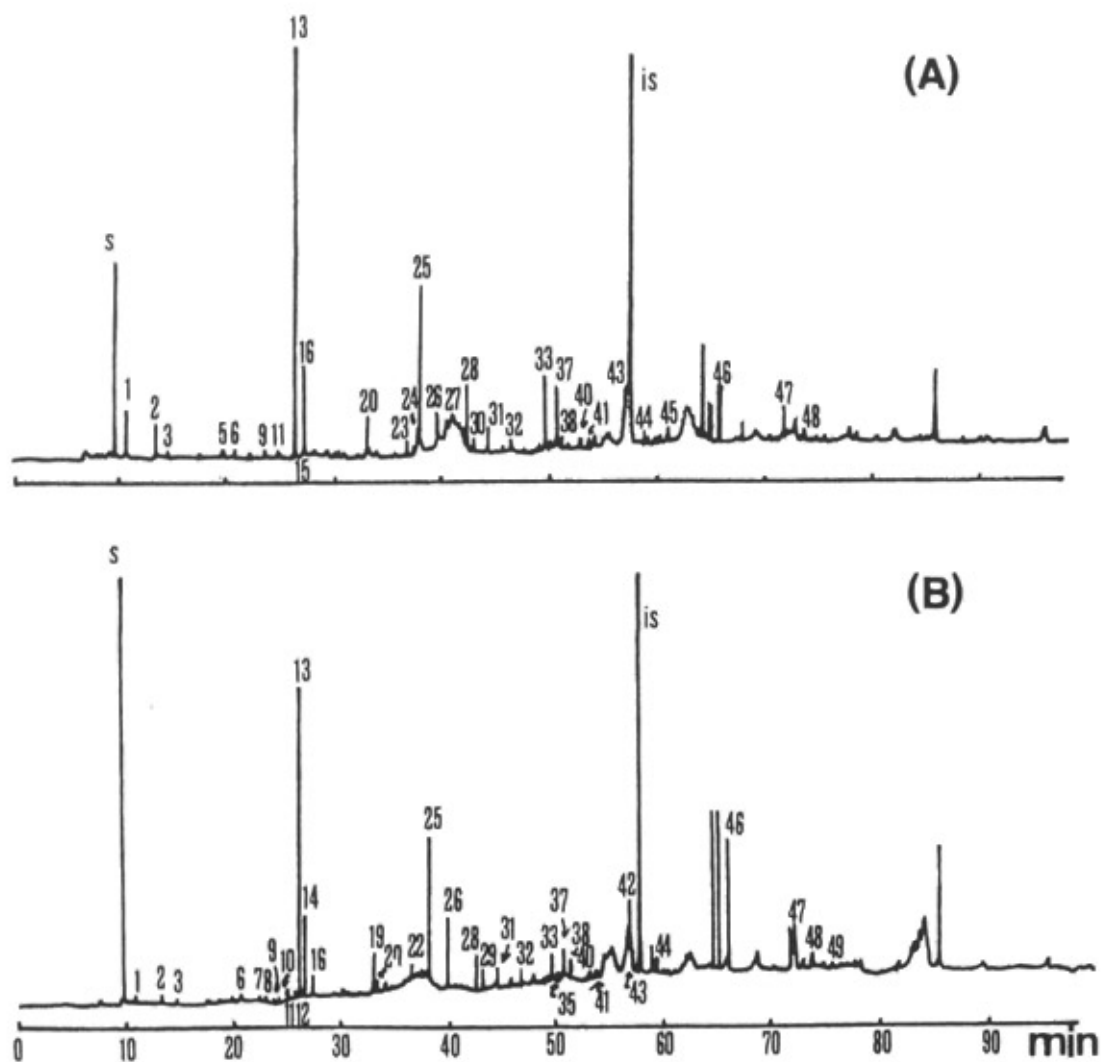


Fig. IV-3 スープの香気濃縮物のガスクロマトグラム  
 (A) 肉のみスープ (B) タマネギ添加スープ  
 s, 抽出溶媒 is, 内部標準物質

Table IV-6 スープの香気成分

Peak No.	rT	Compound	肉のみ スープ	タマネギ添加 スープ	Peak No.	rT	Compound	肉のみ スープ	タマネギ添加 スープ
<u>Hydrocarbons</u>									
22	40.7	pentadecane	23.4	2.6	2	13.5	dimethyl disulfide	23.2	7.2
33	46.89	hexadecane	13.5	17.8	8	22.54	methyl propyl disulfide	-	3.5
40	53.21	heptadecane	8.5	11.4	12	25.21	methyl (Z)-propenyl disulfide	-	7.6
44	59.42	octadecane	18.7	8.5	14	26.65	methyl (E)-propenyl disulfide	-	70.3
46	66.2	nonadecane	76.3	172.7	18	32.31	dipropyl disulfide	-	1.2
48	74.25	icosane	13.2	21.6	19	33.06	dimethyl trisulfide	-	32.9
<u>Alcohols, ketones and acids</u>									
1	10.78	2,3-pentanedione	25.6	6.8	21	34.59	(Z)-propenyl propyl disulfide	-	1.5
13	26.40	3-hydroxy-2-butanone	776.7	279.9	22	36.58	(E)-propenyl propyl disulfide	-	1.9
23	36.97	acetic acid	10.9	1.2	29	43.19	methyl propyl trisulfide	-	22.5
24	38.30	heptanol	41.4	4.7	39	52.43	dipropyl trisulfide	+	+
26	39.89	2-ethyl-1-hexanol	22.9	65.8	<u>Heterocyclic compounds</u>				
31	44.71	octanol	20.6	25.6	5	19.93	pyridine	8.1	3.1
33	49.88	$\gamma$ -butyrolactone	59.3	27.7	6	20.85	pyrazine	12.1	7.9
49	75.92	nonanoic acid	5.4	7.6	7	22.26	2-pentylfuran	1.5	2.3
<u>Aliphatic aldehydes</u>									
3	14.74	hexanal	5.4	4.1	9	23.78	thiazole	7.6	2.9
4	18.67	2-methyl-2-pentenal	-	2.1	10	24.30	2,4-dimethylthiophene	-	4.8
17	28.83	(E)-2-heptenal	1.8	1.4	11	25.07	methyl pyrazine	6.3	11.3
20	33.35	nonanal	46.6	18.8	15	27.2	2,5-dimethylpyrazine	2.4	5.5
30	43.35	(E)-2-nonenal	10.3	0.1	16	27.36	2,6-dimethylpyrazine	61.7	132.6
43	57.26	(E)-2-undecenal	41.5	48.1	25	38.4	furfural	126.8	132.6
45	60.97	(E,E)-2,4-decadienal	10.9	3.2	35	50.37	2-acetylthiazole	9.9	9.9
<u>Aromatic compounds</u>									
28	42.64	benzaldehyde	50.9	36.8	37	50.9	furfuryl alcohol	55.3	43.1
34	50.24	phenylacetaldehyde	-	15.7	38	50.92	2-methylthiazole	9.9	17.4
36	50.71	acetophenone	9.7	+	41	53.96	2-thiophenecarbaldehyde	10.1	8.8
					42	56.93	2-acetyl-2-thiazoline	-	128.2
					57	70.67	acetylpyrrole	40.7	96.2

数値は内部標準物質のピーク面積に対する各ピーク面積割合



ピーク面積の値である。

このうち、前項で注目した揮発性アルデヒド（タマネギの香気前駆体の分解により生成する2-methyl-2-pentenalを除く）の生成量についてFig. IV-4に示した。これによると(*E*)-2-undecenal以外は肉のみスープに比べタマネギ添加スープで少ないことがわかる。その中でも閾値が低い(*E,E*)-2,4-decadienal<sup>81)</sup>は肉のみスープに比較して1/3以下であった。香気濃縮物の収率とピーク面積よりスープ中の(*E,E*)-2,4-decadienal量を計算するとその差を感知できる量が肉のみスープに含まれていることが明らかであった。よってタマネギ添加により揮発性アルデヒドの生成が抑制され、スープの好ましい香気形成に寄与していることが推測された。

タマネギ添加スープに多く存在するタマネギ由来の含硫化合物であるスルフィド類はスープらしい香気形成に寄与し、また、不快臭成分のマスキング効果も確かめられている<sup>84)</sup>。内藤ら<sup>99)</sup>はニンニク中の香気成分に抗酸化効果があるという報告をしている。よってタマネギ中の香気成分が揮発性アルデヒドの生成を抑制していると予測され、この点について次節で検討する。

### 3) スープ中のアミノ酸含量

肉のみスープとタマネギ添加スープ中の遊離アミノ酸含量をHPLCにて測定した結果をTable IV-7とFig. IV-5に示す。

肉のみスープにはうま味を呈するグルタミン酸(Glu)、甘味を呈するグリシン(Gly)、アラニン(Ala)、セリン(Ser)、スレオニン(Thr)、苦味のあるロイシン(Leu)やヒスチジン(His)が多く含まれていた。この結果は熟成による畜肉の遊離アミノ酸量の変動に関する報告<sup>100)</sup>とほぼ同様であった。

すべてのアミノ酸が肉のみスープに比べタマネギ添加スープ中に多く含まれていた。Glu量はタマネギ添加スープで倍増していた。また、肉に比較してタマネギ中にはうま味と甘味を呈するアスパラギン酸(Asp)と苦味を呈す

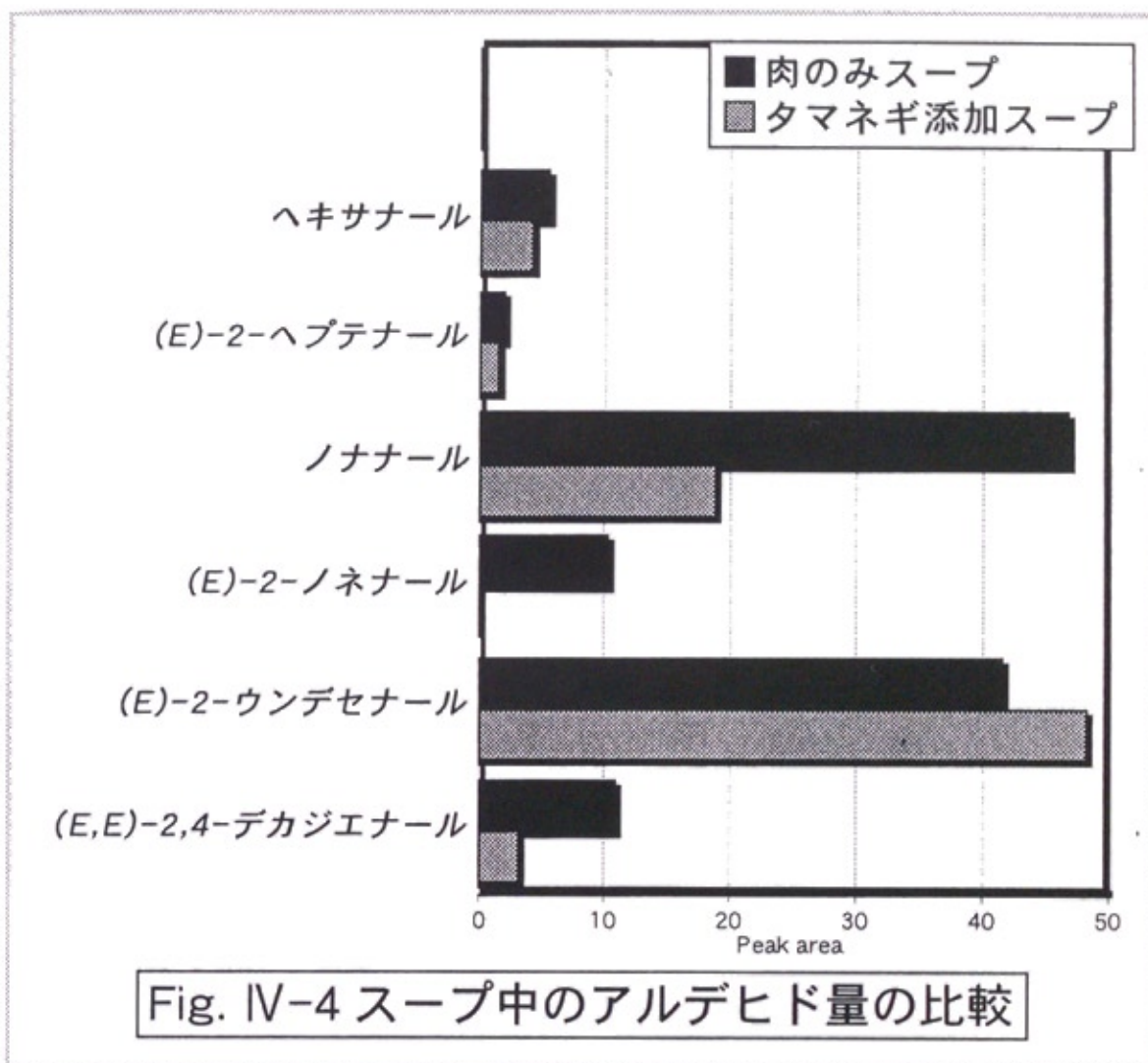
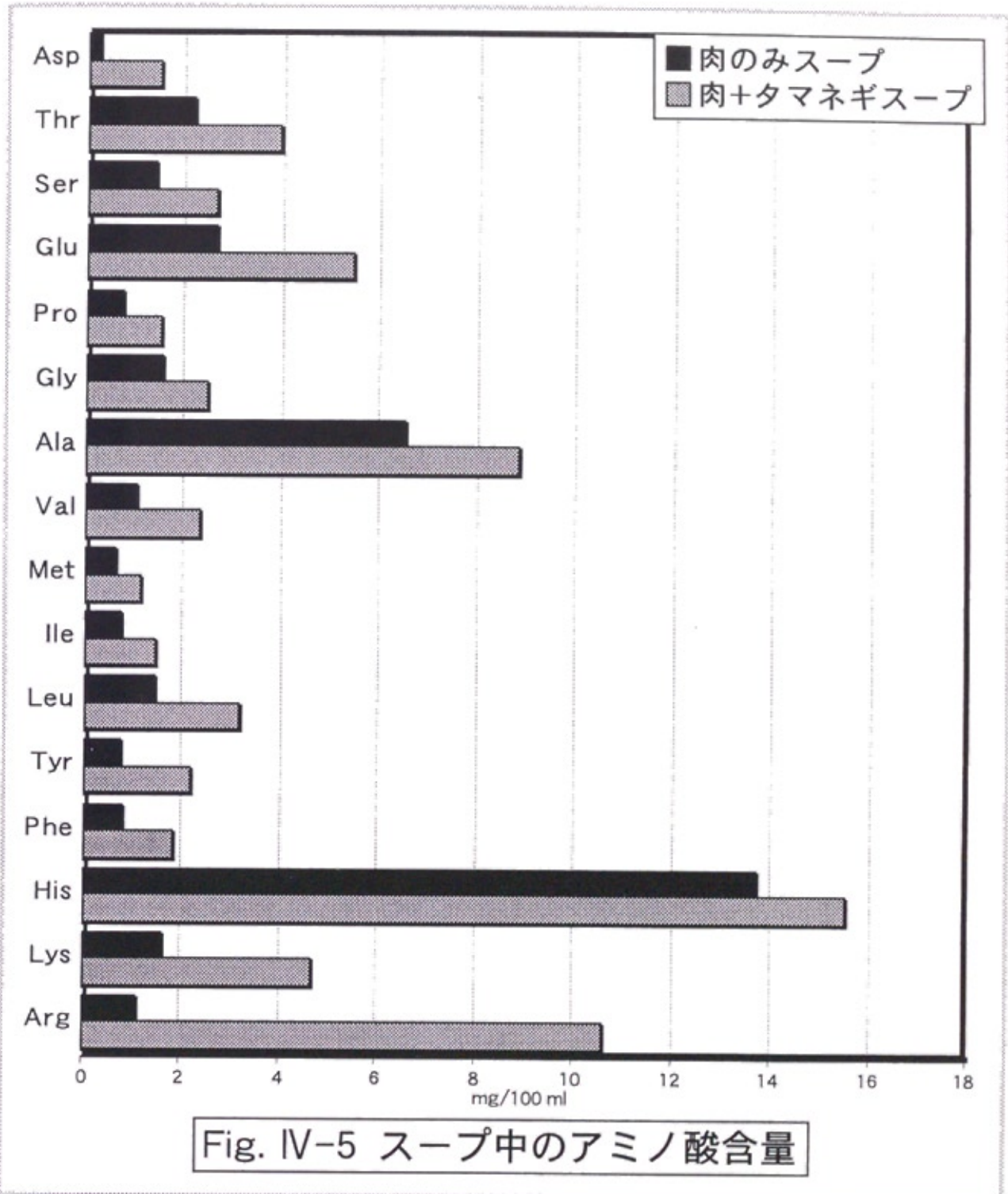


Table IV-7 スープ中の遊離アミノ酸量と各アミノ酸の性質

アミノ酸 (分子量)	肉のみスープ中 mg/100 ml	タマネギ添加 スープ中 mg/100 ml	刺激閾値 (水中) * mg/100 ml	味の特徴**			
				酸 味	甘 味	苦 味	旨 味
Asp (133)	0.199	1.46	3		◎		○
Thr (119)	2.14	3.93	260		◎		
Ser (105)	1.37	2.63	150		◎		○
Glu (147)	2.64	5.44	5	◎			◎
Pro (115)	0.747	1.49	300		◎	◎	
Gly (75)	1.57	2.47	130		◎		
Ala (89)	6.49	8.81	60		◎		
Val (117)	1.05	2.34	40		○	◎	
Met (149)	0.596	1.12	30			◎	○
Ile (131)	0.721	1.44	90			◎	
Leu (131)	1.44	3.14	190			◎	
Tyr (181)	0.724	2.17	90			◎	
Phe (165)	0.792	1.81	90			◎	
His (155)	13.7	15.5	20			◎	
Lys (146)	1.61	4.67	50***		◎	◎	○
Arg (174)	1.09	10.6	50			◎	

\*文献<sup>101)</sup>を改変 \*\*文献<sup>102)</sup>より

\*\*\*Lys・HClのデータ



るアルギニン(Arg)が特に多く含まれており、スープ中の含量を増加させていた。タマネギ添加により各アミノ酸量が増加するとともに、タマネギが肉とは異なるアミノ酸構成を有することでスープ中のアミノ酸組成を変化させていることが明らかとなった。

Table IV-7に示すように各スープ中のアミノ酸含量はタマネギ添加スープのGluを除いて、文献<sup>101)102)</sup>にある刺激閾値よりいずれも低い含有量であり、閾値の点からみればアミノ酸のスープの呈味におよぼす効果は小さい。しかし、うま味物質の相乗効果の大きさを考慮すれば、肉中に含まれるヌクレオチドとうま味を呈するアミノ酸との共存でスープのうま味は強められていると予測できる。グルタミン酸ナトリウム(MSG)の場合、閾値は0.012%であるが、イノシン酸ナトリウム(IMP)が共存するとこの値は100倍に引き上げられる<sup>103)</sup>。また、MSG 0.02%とIMP 0.02%を含む溶液はMSGの約0.5%に相当するうま味を示し、濃度に換算して12.5倍の呈味力を示す<sup>104)</sup>。

水に対し20%重量の牛肉を添加して調製したスープ中には約0.005%のイノシン酸(5'-IMP)が溶出されている<sup>105)</sup>。この調製条件は本研究とほぼ同じであるため、2つのスープ中には同程度の5'-IMPが含有されているとみなすことができる。よって、肉のみスープにおいてすでにうま味物質の相乗効果があり、さらにタマネギ添加によりGlu濃度は閾値以上となり、また、肉に少ないAspが閾値濃度に近い値となったことから、タマネギ添加によりスープのうま味が増強されたと考えられる。

以上の点からスープ調製の副材料として従来からタマネギを用いることの意義のひとつに、スープ中の遊離アミノ酸量の増加と肉に少ないアミノ酸を組み合わせることによるスープの呈味性の向上があることが判明した。

## 第2節 水中における油脂加熱フレーバー形成におよぼす タマネギの影響

### 1 緒言

前節でスープ調製の際にタマネギを添加すると肉由来の不快臭成分である脂肪族アルデヒド類の生成が抑制されることが明らかとなった。アルデヒドは肉中の脂質の酸化・熱分解によって生成されるため、タマネギに抗酸化効果があることが予測される。タマネギの抗酸化効果については既報がある<sup>83)</sup>。また含有するフラボノイド、とくにケルセチンは抗酸化物質として知られている<sup>14)15)</sup>。しかし、今回のスープ調製の条件は水中における肉の加熱であり、しかも、97～98℃程度の加熱温度である。このような条件でのタマネギの抗酸化効果に関する報告は見あたらない。

そこで上記条件におけるタマネギの抗酸化効果についていくつかの実験・考察を試みることにした。モデル系として植物性油脂を用いタマネギとともに加熱してその生成揮発性成分の組成をタマネギ無添加のものと比較した。抗酸化性物質との加熱も行った。ニンニクやタマネギでは揮発性成分のみならず香気前駆体にも抗酸化効果があると報告されているので、タマネギ中の揮発性成分と不揮発性成分を分離し、おのおのの効果も検討した。

また、油脂を用いた加熱生成揮発性成分の検討の他に、酸価・過酸化物価の測定や津志田らの方法<sup>106)107)</sup>によるタマネギの抗酸化性試験も行った。

### 2 実験方法

#### 1) 試料

タマネギは北海道北見産北もみじを用いた。植物性油脂は市販のコーン油

(味の素製)を用いた。肉のあくは前節と同様の方法でスープを調製する際にあくとりシートに付着させたものを用いた。

#### 2) タマネギの揮発性成分と肉のあくおよび油脂との加熱

生タマネギの揮発性成分をロータリエバポレータを用いた減圧水蒸気蒸留により得た。ナスフラスコ内にスライスしたタマネギ150 gと蒸留水400 mlを入れ、38℃に保温しながら20 mm Hgにて2時間蒸留し、氷-食塩で冷却した回収フラスコ内に約400 mlの蒸留物を得、これをそのまま揮発性成分の水溶液としてSDE法で加える蒸留水の代わりに用いた。

この蒸留物にあくの付着したシートを加え、以下はスープの場合と同様に3時間SDE法にて加熱抽出し、におい濃縮物を得た。また、別途蒸留物を調製し、コーン油300 gを加えて同様に3時間SDE法にて加熱抽出し、におい濃縮物を得た。各におい濃縮物は第IV章第1節のスープの香気成分の分析と同様の条件 (Table IV-1) でGC分析した。

#### 3) タマネギおよび抗酸化物質と油脂との加熱

加熱にはSDE法を用いた。SDE法の試料フラスコ内にコーン油と蒸留水を入れTable IV-8に示すようにタマネギあるいは抗酸化物質のBHAとケルセチンを加えた。内部標準物質として propyl butyrate の1%ジクロロメタン溶液8  $\mu$ lを加えて、加熱抽出した。得られたジクロロメタン抽出物は前述と同様に処理して、におい濃縮物を得、GC分析を行った。コーン油と水のみ (A)、コーン油+水+タマネギ (B) についてはGC-MS分析にて化合物の同定を行った。条件は第IV章第1節のスープの香気成分の分析 (Table IV-1) と同様である。

#### 4) 加熱油脂の酸化度の測定

コーン油300 gと水1800 g (A)、コーン油300 g+水1530 g+タマネギ300 g (B) の2つの系について酸価 (AV) と過酸化物質価 (POV) を測定した。

Table IV-8 タマネギおよび抗酸化物質と油脂の加熱

	コーン油 g	タマネギ g	蒸留水 g	抗酸化物質
A	300		1800	
B	300	100	1700	
C	300	150	1670	
D	300		1800	0.01%ケルセチン
E	300		1800	0.1%ケルセチン
F	300		1800	0.01%BHA
G	300		1800	0.1%BHA

\*SDE法にて加熱抽出. 加熱時間：6hr 加熱温度：99～100℃



方法はそれぞれ中和滴定法とヨウ素滴定法である<sup>108)</sup>。

AVは未加熱コーン油と3時間加熱した(A), (B)について測定し, POVは未加熱コーン油と(A), (B)の6時間加熱中における経時変化を測定した。

### 5) 抗酸化性試験

常温およびエマルジョン系における抗酸化性試験として, 手法が簡単な津志田ら<sup>106)107)</sup>の方法を用いた。リノール酸の酸化物が $\beta$ -カロテンを退色させる作用を利用した方法である。 $\beta$ -カロテン溶液 (10 mg/10 ml クロロホルム), リノール酸溶液 (1 g/10 ml クロロホルム), ツィーン40溶液 (5 g/25 ml クロロホルム) を作成し, それぞれを0.5 ml, 0.2 ml, 1.0 ml ずつ 200 ml の三角フラスコに取り, 窒素ガスでクロロホルムを完全に飛ばした後, 100 ml の蒸留水を加え溶解し, リノール酸- $\beta$ -カロテン溶液を作成した。次にこの溶液45 ml に4 ml の0.2Mリン酸緩衝液 (pH 6.8) を加え, 静かに攪拌した後, 4.9 ml を試験管に分注し, これに100  $\mu$ l の被検液を添加し, すばやく50  $^{\circ}$ C の反応槽に移し, 5分ごとにO.D. 470 nm を測定した。ブチルヒドロキシアニソール (BHA) 1 mg/100 ml 80 %エタノール溶液を標準溶液として,  $\beta$ -カロテンの退色速度を被検液と比較することにより相対的な抗酸化活性を測定した。

被検液として, 遊離のケルセチン1 mg/10 ml 80 %エタノール溶液と, 前項2)の減圧水蒸気蒸留法で得たタマネギの蒸留物 (揮発性成分), およびタマネギの80 %エタノール抽出物 (タマネギ10 gを精秤し, 80 %エタノールで抽出後, 50 mlに定容したもの), コントロールとして蒸留水と80 %エタノールを用いた。

## 3 結果と考察

### 1) タマネギの揮発性成分のアルデヒド生成抑制効果

[タマネギの水蒸気蒸留物 (揮発性成分)+肉のあく]および[タマネギの水蒸気蒸留物 (揮発性成分)+コーン油]の2通りの加熱実験で生成した揮発性アルデヒド量をFig. IV-6 とFig. IV-7 に示した. 対照は揮発性成分を加えず加熱したときのアルデヒド量である. 数値はGCにおける内部標準物質のピーク面積値に対する各ピーク面積値の割合である.

その結果, タマネギの蒸留物とともに肉のあく, およびコーン油を加熱した場合, 両者ともアルデヒドの生成において含硫化合物を含有する揮発性成分の存在が抑制的に働くという結果は得られなかった.

## 2) タマネギおよび抗酸化物質の油脂加熱におけるアルデヒド生成抑制効果

タマネギおよび抗酸化物質とコーン油および蒸留水との加熱により生成したアルデヒド量についてTable IV-9とFig. IV-8 に示した. なお, 蒸留水を加えた加熱としたのは, 先のスープ調製と類似した条件にするためである.

その結果, (E)-2-heptenalと(E,E)-2,4-decadienal量はタマネギをコーン油量の1/3(B)と1/2量(C)添加した場合のいずれにおいても対照 (コーン油+水) に比較して少なく, また多量のケルセチン添加 (油脂量の0.1%:(E)) においても少ないという結果を得た. なお, 0.01%ケルセチン量(D)は既報<sup>109)110)</sup>のタマネギ中に存在するケルセチン配糖体量から算出したものであるが, この量では効果は認められなかった. また, BHA添加は0.1%の場合(G), 対照に比較して若干低い値を示していた.

以上の結果, タマネギの添加により加熱時の油脂の分解によるアルデヒド生成は抑制されるが, その原因物質についてはタマネギ中のケルセチン以外の他の因子も関わっていることが考えられた.

また, 抗酸化物質のケルセチンやBHAについては加熱中に一部分解されることがわかっており<sup>111)</sup>, タマネギに比較して効果が小さいのはこの点によるとも考えられる.

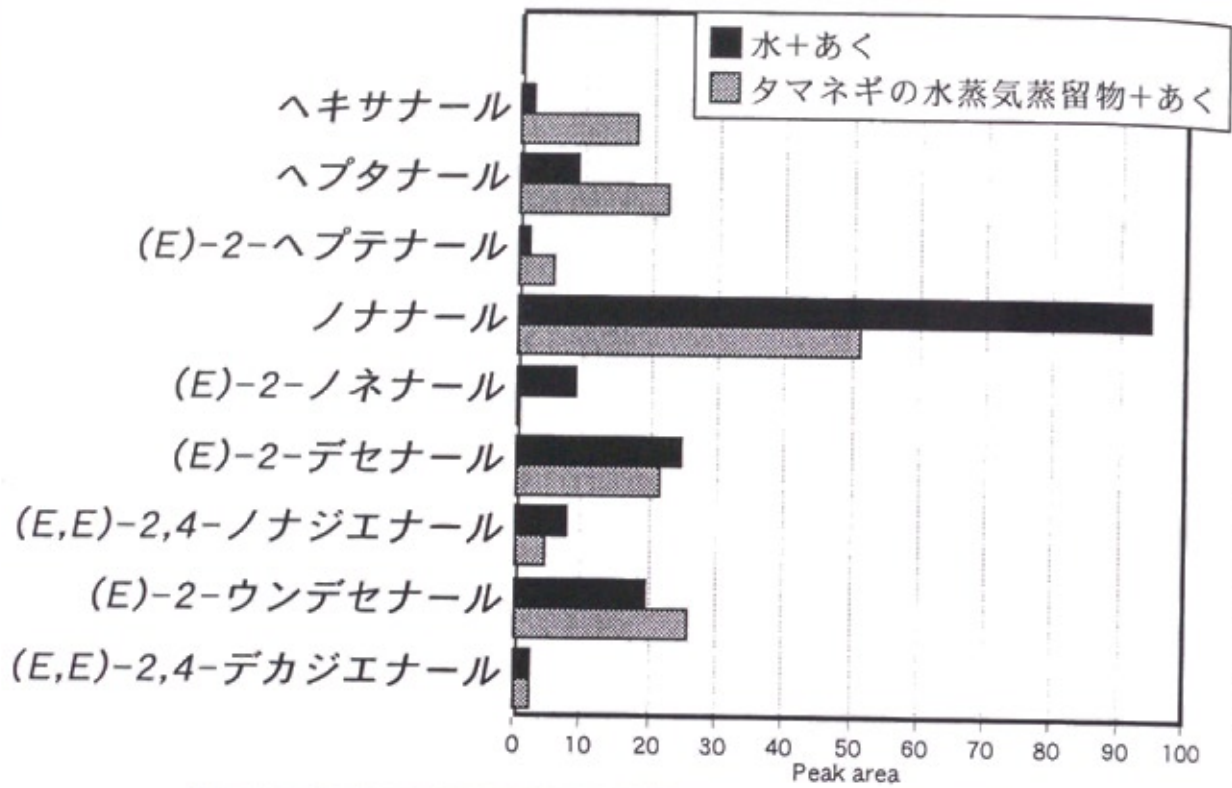


Fig. IV-6 あく加熱におい濃縮物中のアルデヒド量の比較

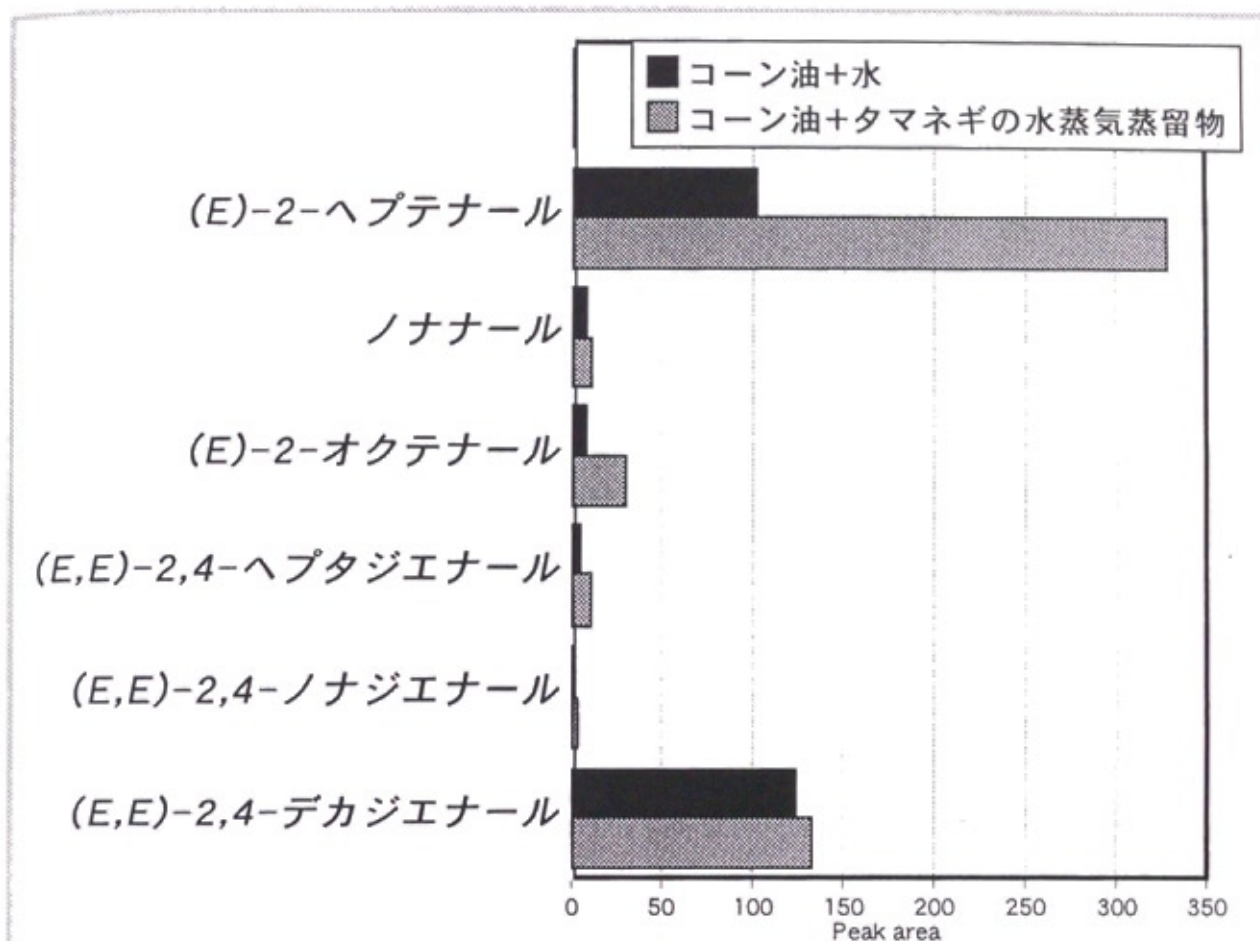


Fig. IV-7 タマネギの水蒸気蒸留物と油脂の加熱による生成アルデヒド量

Table IV-9 タマネギおよび抗酸化物質と油脂の加熱による生成揮発性物質

Compound	* A	B	C	D	E	F	G
	コーン油 +水	タマネギ 100 g	タマネギ 150 g	0.01 % ケルセチン	0.1 % ケルセチン	0.01 % BHA	0.1 % BHA
1 dodecane	15.03	4.52	9.78	12.95	17.06	12.76	6.82
2 ( <i>E</i> )-2-heptenal	101.10	22.40	22.40	469.84	42.79	205.04	103.03
3 nonanal	7.23	+	+	5.58	9.33	5.17	2.84
4 tetradecane	5.53	-	-	15.68	3.31	5.17	1.89
5 ( <i>E</i> )-2-octenal	8.14	8.60	7.57	13.90	8.53	9.09	6.25
6 acetic acid	1.96	+	+	2.88	2.65	2.33	0.95
7 furfural	2.99	8.37	15.77	8.14	1.39	4.09	2.65
8 ( <i>E,E</i> )-2,4-heptadienal	3.93	8.82	9.78	3.04	3.11	3.50	-
9 benzaldehyde	3.01	+	-	4.68	8.73	4.54	3.60
10 ( <i>E</i> )-2-nonenal	43.86	?	?	43.22	72.82	37.18	29.55
11 octanol	4.53	9.50	11.67	8.56	11.38	7.17	-
12 ( <i>E,E</i> )-2,4-nonadienal	1.85	-	-	2.19	2.31	1.50	-
13 ( <i>Z,E</i> )-2,4-decadienal	2.96	+	-	2.30	4.76	10.96	-
14 ( <i>E,E</i> )-2,4-decadienal	123.34	23.30	26.81	145.18	49.54	128.68	68.94
15 heptanoic acid	7.44	+	32.18	18.37	7.28	4.42	-

\* 数値は内部標準物質のピーク面積に対する各ピークの面積の割合

? タマネギの香気成分とピークが重なり計算できないピーク

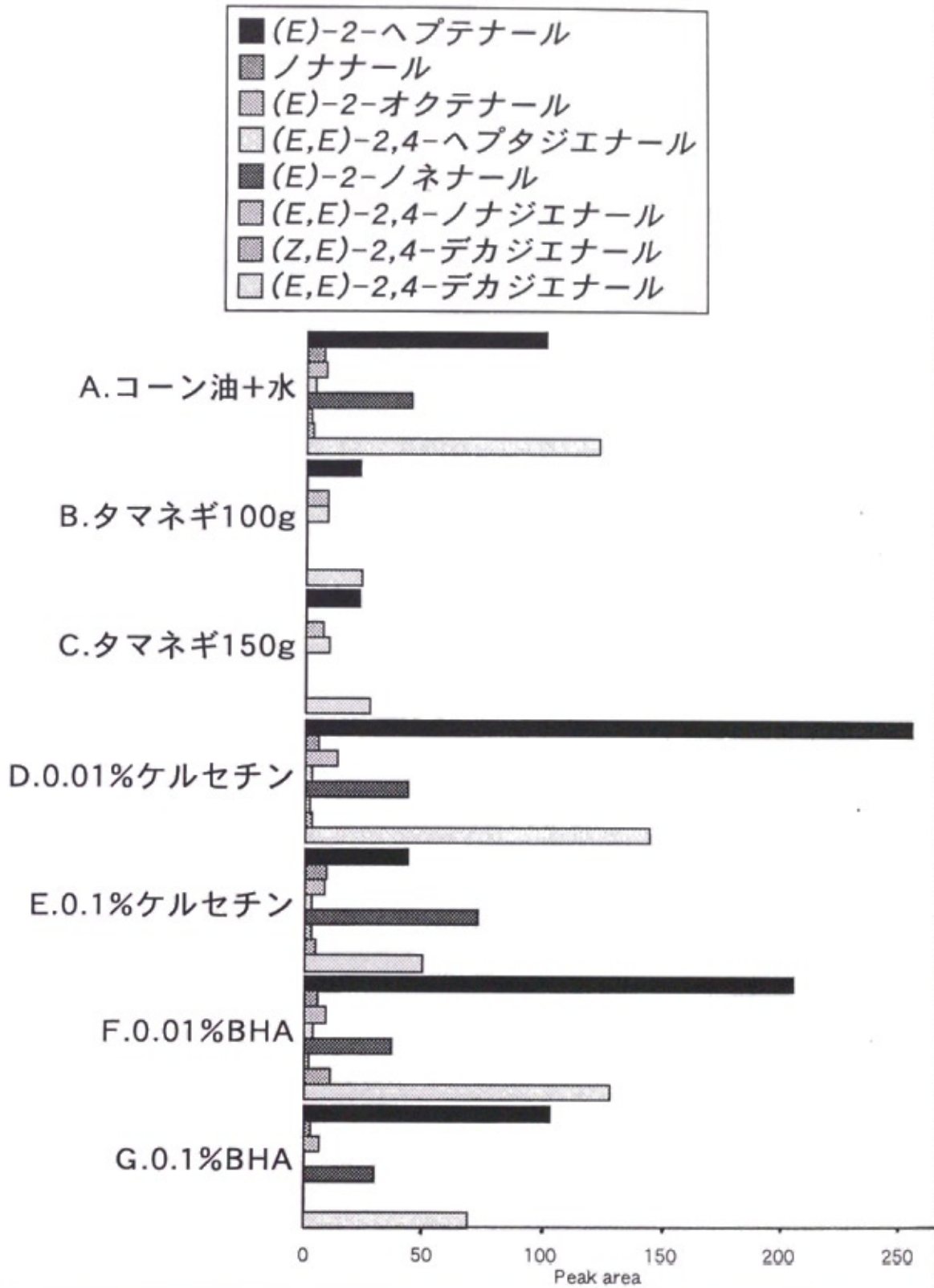


Fig. IV-8 油脂加熱による生成揮発性アルデヒドのGCピーク面積の比較

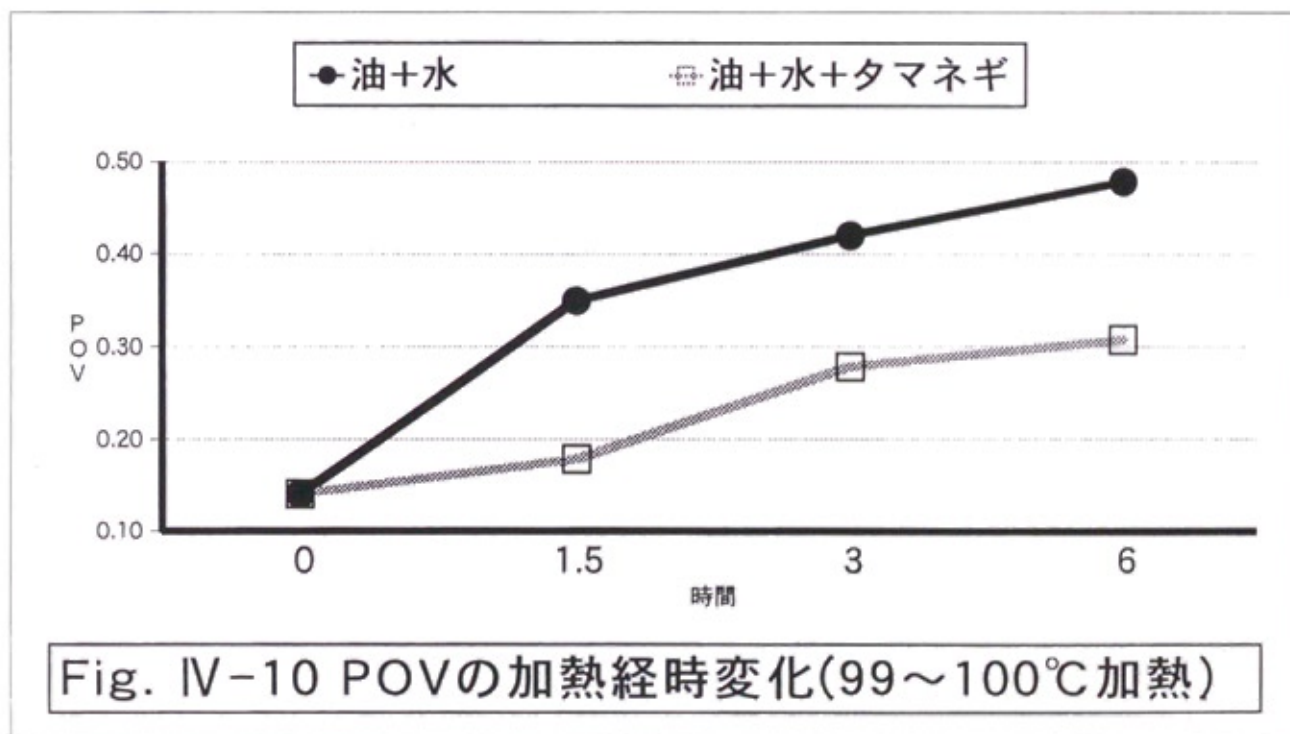
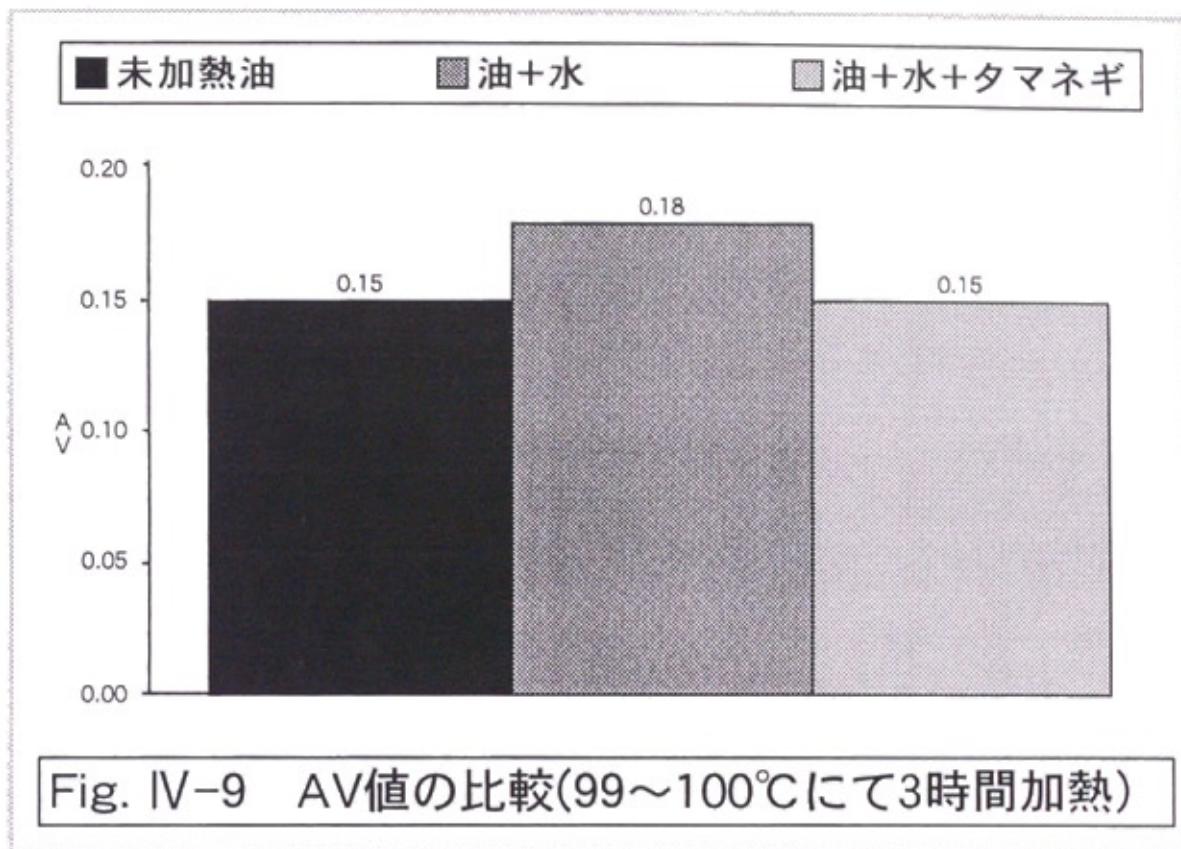
## 3) 加熱油脂の酸化におよぼすタマネギの影響

コーン油と水のみ(A), コーン油+水+タマネギ(B)について酸価(AV)と過酸化物価(POV)を測定した結果をFig. IV-9とFig. IV-10に示した. POVは加熱6時間までは増加の傾向にあった. AV, POVとも加熱油脂の値としては文献値<sup>112)</sup>に比較して低い値であったが, これは多量の水とともに加熱してあるため加熱温度が99~100℃であり, 通常報告されている油脂の加熱実験における加熱温度に比較して低く, この程度の加熱温度では比較的安定であること, さらに, 水の添加自体が酸化を防いでいることも考えられた. また, 市販コーン油には抗酸化剤( $\alpha$ -トコフェロール)が添加されているという影響も考えられる. しかし, いずれの場合もタマネギ添加で低い値を示し, タマネギが加熱における油脂の劣化を防ぐことが明らかとなった.

## 4) タマネギの抗酸化性

常温およびエマルション系におけるタマネギの減圧水蒸気蒸留物(揮発性成分)とタマネギの80%エタノール抽出物の抗酸化性を測定した結果をFig. IV-11とFig. IV-12に示した. 抗酸化能の比較のために, 1 mg/100 mlのBHAと1 mg/10 mlのケルセチン, およびコントロールの蒸留水と80%エタノールを合わせて表示した. この反応系において抗酸化物質は $\beta$ -カロテンの退色を抑制するため, O.D. 470 nmの低下が遅いほどその物質は抗酸化性を有する.

Fig. IV-11のように, タマネギ揮発性成分はコントロールの蒸留水と比較してほぼ同等であった. 抗酸化性の実験では被検液の濃度が問題となるが, 用いた揮発性分量は実際の調理条件や前節のスープのフレーバーの実験条件とほぼ同量を設定してある. よって, 揮発性成分と油脂との加熱におけるアルデヒド生成の結果と同様に, タマネギ揮発性成分は通常の調理条件で発揮されるタマネギの抗酸化性の因子ではなく, 不揮発性成分が重要であるこ





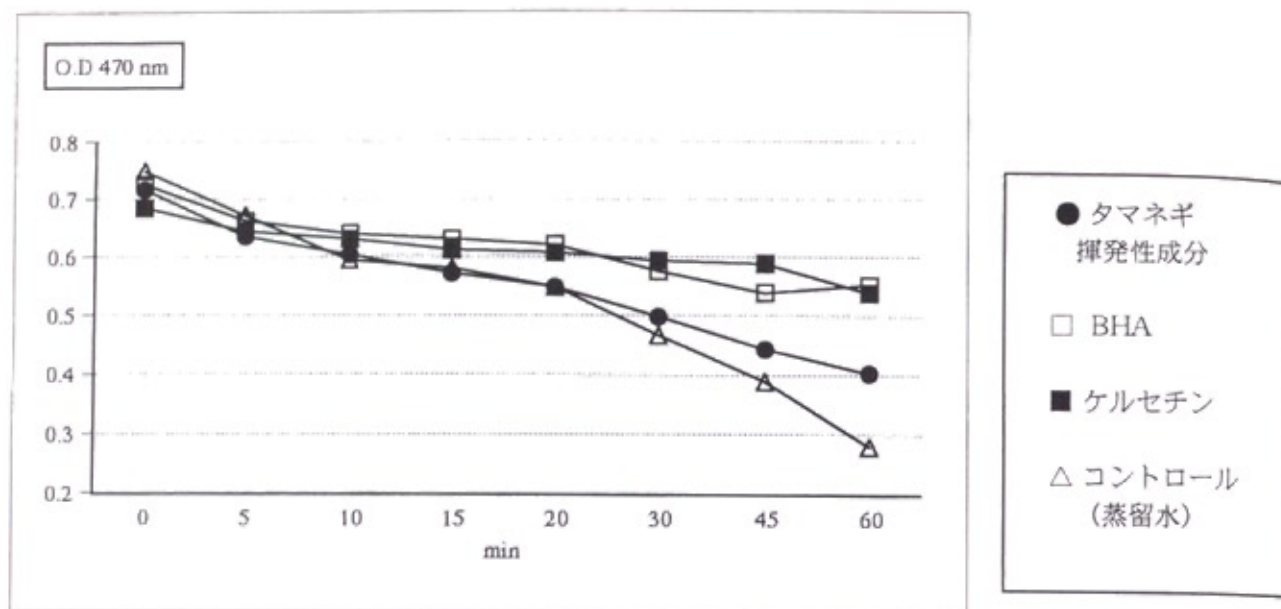


Fig. IV-11 タマネギ揮発性成分の抗酸化活性

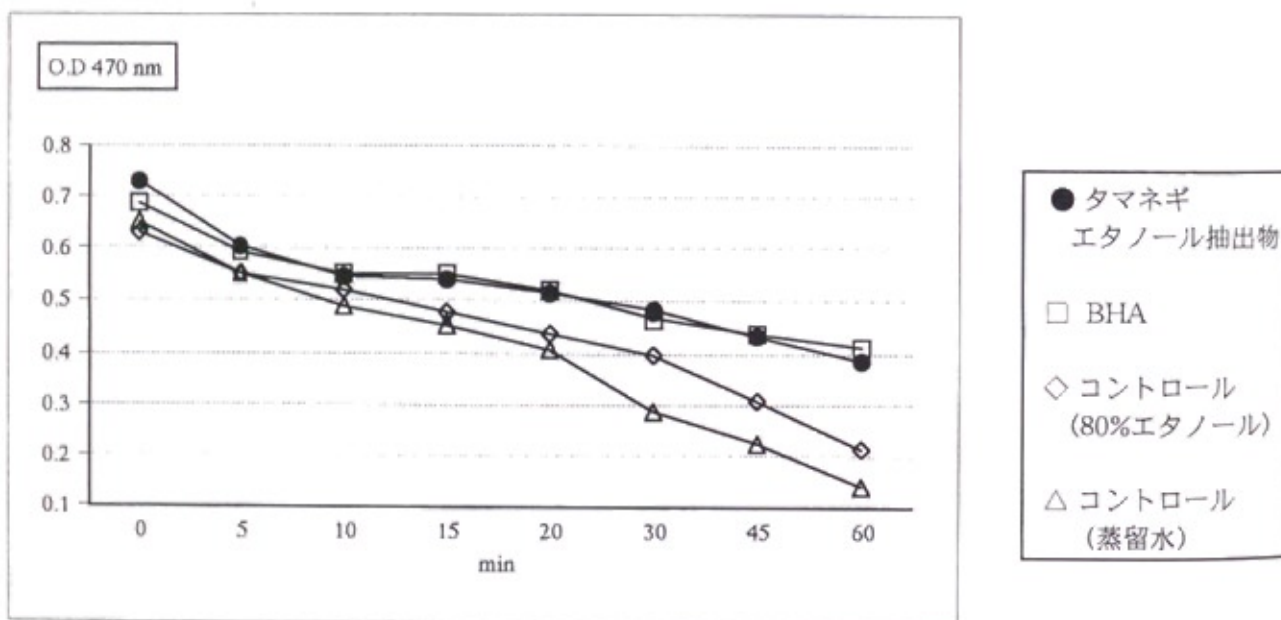


Fig. IV-12 タマネギエタノール抽出物の抗酸化活性

とが示唆された。これを裏付けるように、タマネギのエタノール抽出物は1 mg/100ml のBHAとほぼ同等かそれ以上の抗酸化性を有するという測定結果がFig. IV-12 に示された。

この抽出物は津志田らが各種野菜類の抗酸化性の測定に用いた試料<sup>106)</sup> と同濃度のものである。おなじ方法で津志田らが測定したラッキョウやネギの抗酸化性は1 mg/100 mlのBHA以下であり、ニンニクの場合は1 mg/ 100 mlのBHAと相当かそれ以上、そして、アスパラガスやニラの抗酸化性は5 mg/100 mlのBHA以上の強さであった。よって、タマネギはおなじネギ属植物と比較して、ラッキョウやネギより抗酸化性があり、ニンニクと同等で、ニラには劣るといことが推測された。

### 第3節 要約

タマネギのフレーバー成分と、調理において共に用いる素材のフレーバー成分との相互作用を検討する目的で、牛すね肉とともに加熱調理するスープストックを取り上げ、肉不快臭成分に対するタマネギの抑臭・矯臭効果のメカニズムについて実験考察した。

(1) 肉のみスープとタマネギ添加スープを調製し官能評価を実施したところ、タマネギ添加のスープが好まれ、加熱中にくとり操作を行わなかったスープは肉の不快臭が強く好まれなかった。あく加熱におい濃縮物をSDE法で調製し、GCおよびGC-MS分析を行った結果、41化合物を同定、推定し、脂肪の酸化分解により生じる閾値の低い不快臭物質である脂肪族アルデヒドがGCピーク面積の43 %を占めていた。よって肉スープの不快臭原因は揮発性アルデヒドであることが明らかとなった。さらにスープ中のアルデヒド含

量は(*E*)-2-undecenal以外は肉のみスープに比べ、肉の不快臭が緩和されているタマネギ添加スープで少ないことが判明した。よってタマネギ添加により揮発性アルデヒドの生成が抑制され、スープの好ましい香気形成に寄与していることが推測された。

(2) タマネギ添加スープにおいて揮発性アルデヒド量が少ないことから、減圧水蒸気蒸留法により得たタマネギの揮発性成分を含んだ蒸留物と肉のあくをSDE法で加熱抽出し、そのにおい濃縮物をGC分析した。また、同様にタマネギ揮発性成分とコーン油との加熱抽出も行った。その結果、タマネギの揮発性成分とともに肉のあく、およびコーン油を加熱した場合、両者ともアルデヒドの生成において揮発性成分の存在が抑制的に働くという結果は得られなかった。

(3) モデル反応としてタマネギおよび抗酸化物質（BHAとケルセチン）とコーン油および蒸留水を加熱し、生成アルデヒド量を測定した。その結果、タマネギを添加した場合、対照（コーン油+水）に比較して(*E*)-2-heptenalと(*E,E*)-2,4-decadienal量が少なく、また0.1 % BHAおよびケルセチン添加においても少ないという結果を得た。よって、タマネギの添加により加熱時の油脂の分解によるアルデヒド生成は抑制されるが、その原因物質は揮発性成分ではなく不揮発性成分に存在し、また、タマネギ中の抗酸化物質として知られるケルセチン以外の他の因子も関わっていることが示唆された。

(4) タマネギを添加して蒸留水中で加熱したコーン油のAVとPOVを測定した結果、AV、POVともタマネギ添加で低い値を示し、タマネギが加熱における油脂の劣化を防ぐことがわかった。

(5) 常温、エマルション系におけるタマネギの揮発性成分と80 %エタノール抽出物の抗酸化性について、リノール酸の酸化物が $\beta$ -カロテンを退色させる方法を用いて測定した。その結果、タマネギ揮発性成分に抗酸化性は認

められず、一方、タマネギのエタノール抽出物は1 mg/100 ml のBHAとほぼ同等かそれ以上の抗酸化性を有するという測定結果を得た。よってタマネギ揮発性成分は通常の調理条件で発揮されるタマネギの抗酸化活性の因子ではなく、タマネギの不揮発性成分が重要であることが確認された。

(6) HPLC分析により肉のみスープとタマネギ添加スープ中の遊離アミノ酸を比較した。タマネギ添加により各アミノ酸は増加し、うま味物質のGluは閾値以上の濃度となり、さらに肉に少ないAspを補足していた。これによりスープ調製の副材料としてタマネギを用いる意義のひとつに、スープの呈味性の向上がタマネギのアミノ酸の添加によるうま味の増強によってなされることが判明した。