

小麦粉とバターとの混合物および 100℃加熱のルーの香気*

加 藤 征 江

(富山大学教育学部)

平成7年8月7日受理

Flavor of Wheat Flour and Butter Mixture, and Roux Cooked to 100℃

Yukie KATO

Faculty of Education, Toyama University, Toyama 930

Keywords: wheat flour and butter mixture 小麦粉とバターの混合物, roux cooked to 100℃ 100℃加熱のルー, aroma components 香気成分, gas-chromatography ガスクロマトグラフィー.

1. 緒 言

小麦粉とバターとを炒めて作るルーの香気に加熱温度が及ぼす影響に関して、これまではルーの粘性や香気の変化が見られ始めた 120℃まで加熱したルー(120℃ルー)と焦げ臭が強くなってきた 160℃ルーについて、香気の特徴を官能検査により把握するとともに、その香気成分の検索をガスクロマトグラフ(GC)およびガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)によって行い、揮発性物質を明らかにしてきた^{1,2)}。それによると官能評価では、120℃ルーや160℃ルーは小麦粉とバターの混合物(未加熱の試料)に比べて香気の評価は有意に高かった。また120℃ルーよりも加熱温度の低い100℃ルーは未加熱の試料と類似の香気であった。一方、120℃ルーと160℃ルーより得られた香気濃縮物の化学分析によると、それらのガスクロマトグラムは非常に異なっており、前者¹⁾ではメチルケトン類や中級カルボン酸、後者²⁾では窒素や酸素を含む複素環化合物が特徴的であった。

そこで本報では、未加熱の試料および100℃ルーの香気濃縮物の化学的分析を行い、それらの香気成分の同定、並びにその成分組成を求め、それらが官能的に120℃ルーや160℃ルーとは異なるのは成分的にみて何によるのかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

(1) 試 料

1) 材 料

前報¹⁾と同様の小麦粉(日清製粉(株)製, “フラワー”, 乾ふ量 8.0%, 水分 14.0%)とバター(雪印乳業(株)製, 加塩バター, 水分 16.5%)とを用いた。

2) ルーの調製法

前報¹⁾と同様に小麦粉とバターを各 30 g (配合比 1:1) をアルマイト製片手鍋(直径 16 cm, 深さ 7 cm)に入れて電熱器(100 V, 300 W)で所定温度に達するまで炒めてルーを作った。

(2) 香気濃縮物の調製およびその化学分析

1) 香気濃縮物の調製

バター 30 g を 40℃にまで温めて溶かし、これと小麦粉 30 g を加えた混合物(未加熱の試料)、およびその混合物を炒めて 100℃まで加熱したルー(100℃ルー)(炒め時間は平均約 7 分 10 秒)に、それぞれ 50~60℃の蒸留水 440 ml を加えた試料を前報¹⁾と同様にロータリーエバポレーター(減圧条件は 50℃, 20~25 mmHg)で減圧水蒸気蒸留を行った。蒸留時間は約 1 時間 10~20 分であった。

またバターのみの香気濃縮物を得るため、バター 45 g を溶かして、これに蒸留水 455 ml を加えた試料を上記のルーと同様に減圧水蒸気蒸留を行った。

その留出液を常法によりエーテル抽出し香気濃縮物

* ルーの香気に及ぼす加熱温度の影響(第3報)

を得て GC 分析した。そのガスクロマトグラム上の各ピークの相対保持指標 (RI) には RI-Kovats Index (KI)³⁾を用いた。

2) 機器分析の条件

GC 分析は島津 12A 型ガスクロマトグラフに極性キャピラリーカラム (PEG 20 M FS-WCOT, 0.25 mm i.d.×50 m) を用い、オープン温度は 60℃から 200℃まで毎分 2℃で昇温させ、キャリアーガスは He (流量, 1.0 ml/min) で FID の検出器で分析した。

GC-MS 分析の GC 部は Hewlett Packard 社 5790 A 型でカラム、オープン温度およびキャリアーガスは上記 GC 条件に同じとした。MS 部は JEOL DX-300 型の質量分析装置でイオン化電圧は 70 eV、データ処理は JEOL DA-5000 システムにより行った。

3. 結果と考察

(1) 香気濃縮物の収量とその匂い

小麦粉とバター混合物 (未加熱の試料) と、100℃ルーについて調べ、そしてそれらの香気の検討のため、バターの香気についての GC 分析も行った。Table 1 に未加熱の試料と 100℃ルーおよびバターの香気濃縮物の収量とその匂いを示した。収量については試料調製 5 回分 (材料の合計は 300 g) で、未加熱の試料では 4.15 mg, 100℃ルーでは 4.55 mg であり、材料 100 g 当たりに換算すると、それぞれ 1.38 mg と 1.51 mg となった。材料を 100℃まで加熱することにより香気濃縮物の量はわずかに増加の傾向がみられた。

一方、バターのみ場合は試料調製 6 回分 (バターの合計は 270 g) で香気濃縮物の収量は 4.50 mg で、バター 100 g 当たり 1.67 mg であった。これと未加熱の試料との収量の比較は材料の内容および 1 回分の試料調製の材料の量の違いから直接には比較できないが、未加熱の試料の収量をバター 100 g 当たりに換算すると 2.76 mg となり、未加熱の試料の方がバターのみ試料よりも多かった。これは未加熱の試料ではバターと小麦粉とが加えた水によく分散したために揮発性物

質の発生がよかったものと推察した。

それらの香気濃縮物の匂いについては 3 試料ともにバター様であったが、100℃ルーの方ではバター様にかすかに甘い匂いが加わっていた。

(2) 香気濃縮物のガスクロマト分析

香気濃縮物のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示した。バターのみを (A)、未加熱の試料を (B)、100℃ルーを (C) として示したが、(A)、(B)、(C) のガスクロマトグラムでは大きいピークはすべての試料に共通に見られ、ガスクロマトグラムのパターンが非常に類似していた。このことは前述の香気濃縮物の匂いが類似していることと符合していた。

それらの試料を GC 分析および GC-MS 分析した。GC の各ピークのマスペクトルは主としてマスペクトルインデックス⁴⁾およびマスペクトルの解析⁵⁾

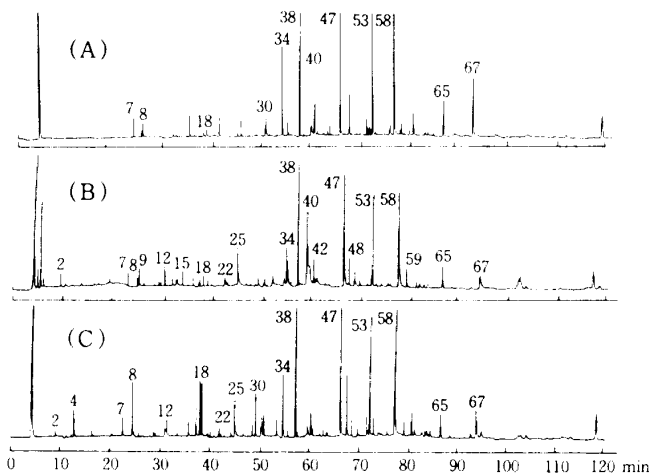


Fig. 1. Gas chromatograms of volatile flavor components from butter (A), wheat flour and butter mixture (B), and roux cooked to 100℃ (C)

Peak numbers correspond to those in Table 2. Main peaks: 8, 2-nonanone; 18, 2-undecanone; 25, undecanal; 34, hexanoic acid; 47, octanoic acid; 53, δ -decalactone; 58, decanoic acid; 65, δ -dodecalactone; 67, dodecanoic acid.

Table 1. Fields and odor evaluation of aroma concentrate

Sample	Material (g)	Yield		Odor
		(mg)	(mg/100 g material)	
1. Wheat flour and butter mixture (not cooked)	300	4.15	1.38	Butter like
2. Roux cooked to 100℃	300	4.55	1.51	Butter like and slight sweet
3. Butter	270	4.50	1.67	Butter like

小麦粉とバター混合物および100℃加熱のルーの香気

Table 2. Volatile components identified from wheat flour and butter mixture (B), and roux cooked to 100℃ (C) as determined by GC-MS

Peak No.	T_r (min)	KI	Components	Peak area (%)		Evidence
				(B)	(C)	
1	6.0	922		0.33	1.32	
2	9.4	1089	1-Hexanal	0.46	0.21	MS, GC
3	11.6	1160		—	0.30	
4	13.2	1186	2-Heptanone	—	1.13	MS, GC
5	16.6	1249		—	0.23	
6	20.4	1316		—	0.14	
7	22.5	1360	1-Hexanol	0.48	0.56	MS, GC
8	24.4	1390	2-Nonanone	0.34	1.65	MS, GC
9	24.7	1394	1-Nonanal	0.82	0.14	MS, GC
10	25.6	1402	Tetradecane	0.14	0.17	MS
11	28.6	1457		0.16	0.14	
12	29.7	1475	Acetic acid	0.81	0.66	MS, GC
13	31.1	1495	Furfural	0.27	0.45	MS, GC
14	32.0	1500	Pentadecane	0.36	0.16	MS
15	33.2	1530	Benzaldehyde	0.61	—	MS, GC
16	35.4	1564	1-Octanol	0.33	0.24	MS, GC
17	36.8	1572	2, 2-Dimethyl propanoic	0.28	0.66	MS
18	37.6	1597	2-Undecanone	0.45	1.59	MS, GC
19	38.4	1603		0.38	1.83	
20	39.2	1630		0.11	0.17	
21	39.6	1634		—	0.21	
22	41.9	1659	Butanoic acid	1.06	0.45	MS, GC
23	42.5	1668	Heptadecane	0.23	—	MS
24	43.7	1699	1-Nonanol	—	0.15	MS
25	44.5	1711	Undecanal	3.11	2.60	MS, GC
26	47.0	1755		0.15	0.35	
27	48.6	1775		0.39	1.71	
28	49.6	1795	Octadecane	0.20	0.35	MS
29	49.7	1800		—	0.19	
30	49.9	1797	2-Tridecanone	0.42	0.85	MS, GC
31	50.2	1810		—	0.54	
32	51.5	1830		1.01	—	
33	52.7	1854		—	0.70	
34	53.8	1868	Hexanoic acid	1.03	2.82	MS, GC
35	54.1	1872		0.18	—	
36	54.3	1879		4.51	0.23	
37	55.1	1890	<i>trans</i> -Phytene	0.32	—	MS
38	56.5	1916	4-Methyl-2, 6-di- <i>tert</i> -butyl phenol	18.42	26.29	MS
39	56.9	1927		0.26	0.17	MS
40	58.3	1961		9.96	0.82	MS
41	58.9	1965	2-Phenyl ethanol	2.06	0.52	MS
42	59.6	1977	Heptanoic acid	1.49	0.50	MS

Table 2. (Continued)

Peak No.	T_r (min)	KI	Components	Peak area (%)		Evidence
				(B)	(C)	
43	60.0	1979	Benzothiazole	0.66	0.75	MS
44	60.3	1985	δ -Octalactone	1.03	0.31	MS
45	61.4	2006	Phenol	0.16	0.19	MS
46	62.7	2031	2-Pentadecanone	0.14	0.17	MS, GC
47	65.6	2084	Octanoic acid	10.61	9.74	MS, GC
48	66.7	2108	2, 5-Bis-(2-methyl propyl) thiophene	1.20	1.02	MS
49	67.8	2117		1.27	0.14	
50	68.8	2133	Diisobutyl hexadioate	0.34	0.40	MS
51	70.3	2191		0.13	0.36	
52	71.1	2195	Nonanoic acid	0.67	0.69	MS
53	71.3	2201	δ -Decalactone	4.60	3.74	MS, GC
54	71.5	2209		—	0.20	
55	72.1	2220		0.15	0.34	
56	73.1	2245		0.20	0.13	
57	74.5	2272		0.35	0.16	
58	76.6	2295	Decanoic acid	11.37	7.67	MS, GC
59	78.3	2325	Tricosane	1.09	0.93	MS
60	80.3	2350	2, 5-Di- <i>tert</i> -butyl phenol	0.47	0.78	MS
61	80.9	2357		0.56	0.30	
62	81.8	2378		0.40	0.16	
63	82.5	2394		0.37	0.38	
64	83.4	2407		—	0.36	
65	85.5	2427	δ -Dodecalactone	1.71	1.23	MS
66	89.3	2479		—	6.05	
67	93.1	2507	Dodecanoic acid	2.14	3.47	MS
68	93.6	2516		0.43	0.85	
69	100.8	2576	Others	0.33	0.17	
	101.0-			7.78	8.10	

によって行い、標準物質の GC の保持時間 (T_r) とから、ピークの同定・確認を行った。そして未加熱の試料 (B) と 100℃ 加熱のルー (C) については、その成分の組成を求めて Table 2 に示した。この成分組成については GC の保持時間 (T_r) が 6 分から 120 分までのピークについて各ピークの強度を基に含有割合を求めたものである。

これによると大きいピークであるピーク No. 34, 47, 58 はヘキサン酸, オクタン酸, デカン酸であった。これらの酸に比べて大きくはないがピーク No. 67 はドデカン酸であった。バターの脂肪の構成脂肪酸として特徴ある炭素数 4 の酪酸は小さいピークであったが、ピーク No. 22 にみられた。

一方、ラクトンの方はピーク No. 44, 53, 65 に順に δ -オクタラクトン, δ -デカラクトン, δ -ドデカラクトンと一連のものがかなりのピーク強度を示していた。

炭素数が 6~12 のカルボン酸類や炭素数が 8~12 のラクトン類の香気はまろやかなクリーム様であった¹⁾。

これらのカルボン酸類およびラクトン類は未加熱の小麦粉とバターの混合物および 100℃ ルーにおいては量的に多く、それらの GC パターンを特徴づけていた。

一方、量的には少ないが一連のメチルケトン類と数種類の炭化水素類がみられた。すなわちピーク No. 8, 18, 30, 46 はそれぞれ 2-ノナノン, 2-ウンデカノン, 2-トリデカノン, 2-ペンタデカノンのメチルケトン類

小麦粉とバター混合物および100℃加熱のルーの香り

で、幾分甘い系統の香りをもっていた。また、ピーク No. 10, 14, 23, 28, 59はテトラデカン、ペンタデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、トリコサンの炭化水素類で、あまり強くない清涼感のある香りであった。

Fig. 1-(A), (B), (C) のガスクロマトグラムが非常に類似していることより、未加熱の試料の香気はバターの香りからきていることが明らかである。文献においてもバターの脂肪の分解により脂肪酸やラクトンが生成してくると報告されている^{6,7)}。また Maruriらにより 20 % 脂肪を含むビーフおよび皮下脂肪を水とともにブレンドし 120℃で 10 分の加熱により、カルボン酸類、 δ -および γ -ラクトン類と、種々のアルデヒド・ケトン類、などの他に、ジテルペン類や炭素数 7~18 の種々の炭化水素類が報告されている⁸⁾。したがって本報の未加熱の試料および 100℃ルーの香気成分として確認された物質の多くはバター脂に由来しているものと考えられる。

- (3) 小麦粉とバターの混合物（未加熱の試料）と 100℃ルーの香気成分の比較
未加熱の試料と 100℃ルーの香気成分の組成より、

一連のカルボン酸類と δ -ラクトン類とメチルケトン類が量的に多くみられたので、それらの全香気成分に占める含有量(%)を比べてみたのが Table 3 である。クリーム様の似た系統の香りであるカルボン酸類と δ -ラクトン類の各々の合計の含有量(%)については、未加熱の試料と 100℃ルーとでは多少は異なり、それらを合わせた含有量(%)は未加熱の試料では約 37%、100℃ルーでは約 31%を占めていた。それに対してやや甘い系統の香りをもつメチルケトン類は量的にはわずかであるが、未加熱の試料よりも 100℃ルーの方が多くなっていることが分かった。既報¹⁾の 120℃ルーではメチルケトン類の含量が多く、その中でも特に 2-ウンデカノンの含量が多かったが、その兆しが 100℃ルーにも見られた。したがってメチルケトン類の生成がルーの加熱香気形成の最初の変化であろうと推察された。

4. 要 約

ルーの材料である小麦粉とバターの混合物（未加熱の試料）の香り、およびその加熱初期段階である

Table 3. Amounts of acids, lactones and methyl ketones in non-cooked wheat flour and butter mixture, and roux cooked to 100℃

Functional groups	Components	Wheat flour and butter mixture (%)	Roux cooked to 100℃ (%)
Acids	Acetic acid	0.81	0.66
	Butanoic acid	1.06	0.45
	Hexanoic acid	1.03	2.82
	Heptanoic acid	1.49	0.50
	Octanoic acid	10.61	9.74
	Nonanoic acid	0.67	0.69
	Decanoic acid	11.37	7.67
	Dodecanoic acid	2.14	3.47
	Total amounts	29.58	26.00
Lactones	δ -Octalactone	1.03	0.31
	δ -Decalactone	4.60	3.74
	δ -Dodecalactone	1.71	1.23
	Total amounts	7.34	5.28
Methyl ketones	2-Nonanone	0.34	1.65
	2-Undecanone	0.45	1.59
	2-Tridecanone	0.42	0.54
	2-Pentadecanone	0.14	0.17
	Total amounts	1.35	3.95

100℃ルーの香気を明らかにするため、それらの香気濃縮物およびバターの香気濃縮物を GC および GC-MS 分析した結果は次のとおりである。

(1) 未加熱の試料のガスクロマトグラムはバターのそれとほとんど同じであり、バターの香気からきていることが明らかであった。

(2) 未加熱の試料と 100℃ルーの香気には、炭素数が 6~12 の中級のカルボン酸類や炭素数が 8~12 の δ -ラクトン類が多く含まれていた。一方、量的には少ないが、数種類のメチルケトン類や炭化水素類もみられた。

(3) 未加熱の試料と 100℃ルーとを比べると、100℃ルーの方は香気濃縮物の収量は幾分多く、材料の加熱につれ増加の傾向がみられた。それらのガスクロマトグラムは非常に似ていたが、100℃ルーの方は低沸点化合物の成分量がやや多く、また 2-ノナノンや 2-ウンデカノンのようなメチルケトン類の増加がみられ、これらのことが加熱香気形成の最初の変化であろうと推察された。

終わりに臨み、GC-MS 分析をご指導下さったお茶

の水女子大学生生活科学部食品化学教室の小林彰夫教授、久保田紀久枝助教授、および研究に協力して下さった明石真紀子さん、加賀珠美さん（学生）に感謝致します。

引用文献

- 1) 加藤征江：家政誌, **43**, 871~877 (1992)
- 2) 加藤征江：家政誌, **44**, 787~792 (1993)
- 3) 中村 良, 山岸舜朗 (編)：食品分析学, 文永堂出版, 東京, 45 (1991)
- 4) The Mass Spectrometry Data Centre: Eight Peak Index of Mass Spectra, 4th ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1991)
- 5) ディラシー, C., ブジキーウィズ, H., ウィリアムズ, D.: 有機化合物の質量スペクトルの解析 (中川有造, 大橋 守, 鈴木真言訳), 南江堂, 東京, 10 (1965)
- 6) 藤巻正生, 倉田忠男：化学と生物, **9**, 85~95 (1971)
- 7) 並木満夫, 中道清彦, 松浦佑次：最新食品フレーバ技術, 工業技術会, 東京, 157 (1988)
- 8) Maruri, J. L. and Larick, D. K.: *J. Food Sci.*, **57**, 1275~1281 (1992)