

小麦粉とバターから作られたルーの香気形成について(第1報)

ルーの香気に及ぼす小麦粉の影響

加藤 征江

(2002年10月21日受理)

Flavor Formation of Roux Prepared from Wheat Flour and Butter (Part1)

Influence of Wheat Flour on Flavor of Roux

Yukie KATO

E-Mail: ykatou@edu.toyama-u.ac.jp

Abstract

In order to clarify the flavor formation of roux prepared by heating wheat flour and butter, kaolin is substituted for wheat flour because it is inactive while heating the material. This modified butter mixture was heated to 160°C, as the roux heated to 160°C. Those aroma concentrates were analyzed by GC and GC-MS. The result of aroma components in the roux was compared with that of the heated kaolin-butter mixture and the unheated butter.

The heated kaolin-butter mixture, in other words, the heated butter only, showed little quantity of furfuryl alcohol in the furans and no quantity of nitrogen-containing compounds such as pyrazines and pyrroles, which were contained abundantly in the roux. On the other hand, this mixture performed in the same way as the roux in the generation of methyl ketones with carbon number from nine to thirteen. Therefore, it was verified that in the roux, the Maillard reaction was accelerated because of carbohydrates and proteins from the wheat flour, and the thermal oxidative reaction of lipids from butter had occurred.

キーワード: ルー, 香気成分, 香気形成, 小麦粉, ガスクロマトグラフィー

Key words: roux, aroma component, flavor formation, wheat flour, gas-chromatography

1. 緒言

ルーはバターを温め, その中へ小麦粉を加えて炒めて作られる。それはホワイトルー及びブラウンルーと使い分けられ, それぞれホワイトソース, ブラウンソースの基材として用いられる。ルーの材料であるバターと小麦粉混合物の加熱温度を上昇させるに従い, 140°C くらいから色づき始め, 160°C くらいになるときつね色となり, この時のルーはブラウンルーの初期段階であるが, 更に加熱し

て行き180°Cまでの加熱温度のものをブラウンルーとして用いる。このようなルーにおける色の変化につれ, 香りもミルク様から焦げ臭へと次第に変化する¹⁾。これら色や香りの成分が生成されていることにより, その系の中で複雑な化学反応が起こっていることを知らされる。

そこで, ルーの香気形成を調べるため, 小麦粉の代わりに熱に不活性なカオリンを用いて, ルーと同様な条件(本研究では160°Cまで加熱の条件を用いた)で調製した加熱物の香気成分を, 160°C

加熱のルー¹⁾及び未加熱のバター²⁾のそれらと比較することにより、ルー中の香気成分の生成は材料中の糖質、たんぱく質及び脂質^{3), 4), 5)}の反応から来ることを確かめることをねらいとした。

なお、試料からの香気濃縮物（揮発性反応生成物）の分析にはガスクロマトグラフ（GC）及びガスクロマトグラフ直結質量分析計（GC-MS）を用いた。

2. 実験方法

(1) 試料

材料としては、前報^{1) 2)}と同様、小麦粉（日清製粉（株）製，“フラワー”，乾麩量 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。また小麦粉の代用物としては、カオリン（はくとう土）（和光純薬（株）のPr.G.（化学用合格品））を用いた。

ルーの香気濃縮物の調製については、前報^{1), 2)}と同様、小麦粉とバター各30gを、電熱器（100V，300W）で160℃に達するまで炒めて（炒め時間は平均約16分）ルーを作った。これと同様の条件でカオリンとバター各30gを160℃まで加熱した。これらの試料から常法により、ロータリエバポレーターによる減圧水蒸気蒸留，エーテル抽出，常圧蒸留によるエーテル留去を行なって香気濃縮物を得た。またバター（未加熱）からの香気濃縮物も同様の方法によった。

(2) 香気濃縮物の化学分析

香気濃縮物はGCおよびGC-MSによって分析され、各成分（ピーク）については標品のMSデータやGCの保持時間（Tr）及びKovats Index（KI）⁶⁾の一致により同定・確認を行った。そしてGC分析により得られたGCチャートより各成分の組成（各ピークの割合）を求めた。

GC分析は島津 12A型ガスクロマトグラフを用いて、下記の条件で行った。検出器：FID，カラム：CBP-20M（0.25 mm i.d. × 50 m length），オーブン温度：60℃から200℃まで毎分2℃昇温で200℃から定温，インジェクション温度：200℃，キャリアガス：ヘリウム（毎分1 mlの流速）を用いた。

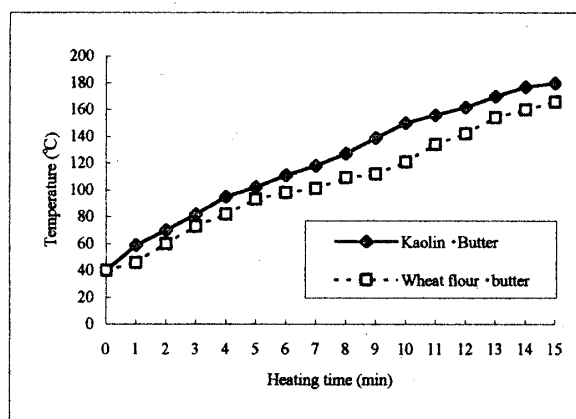


図1 試料調製時における材料の温度履歴

GC-MS分析では、160℃ルーについては前報²⁾に記した通りであるが、カオリン・バター加熱物及び未加熱のバターについては、GC部はHewlett Packard社 5890 series II型でカラムはDB-WAX (0.25 mm i.d. × 60 m)，オーブン温度およびキャリアガスはGC条件に同じとした。MS部はHewlett Packard社 5972型である。

3. 結果と考察

(1) 香気濃縮物の含量およびGCパターン

カオリンとバター混合物を一定温度で加熱した時の温度上昇曲線を小麦粉とバター混合物のそれと比較したのが図1である。カオリン・バター加熱物は小麦粉・バター加熱物（すなわちルー）に比べて、温度上昇の速度はやや速いようで、160℃に達するまでの時間はカオリン・バター加熱物では12分～13分程、ルーでは14～15分程であった。これらの温度履歴をみると、ルーでは100℃から120℃までの間で温度上昇の速度が鈍り、吸熱反応であることが示されたのであるが（このことはこれまでの研究においても観察された^{1), 2)}），それに対してカオリン・バター混合物においては、温度上昇の速度はほぼ一定であり、160℃に達するまでの時間はルーに比べて2分ほど早かった。しかしバターのみの場合だと、160℃に達するまでの時間は非常に早くなるため、カオリン・バター加熱物をバター加熱物に相当するものとして用いることにした。

それらの香気濃縮物の収量については、カオリン・バター加熱物（バターのみの加熱物に相当す

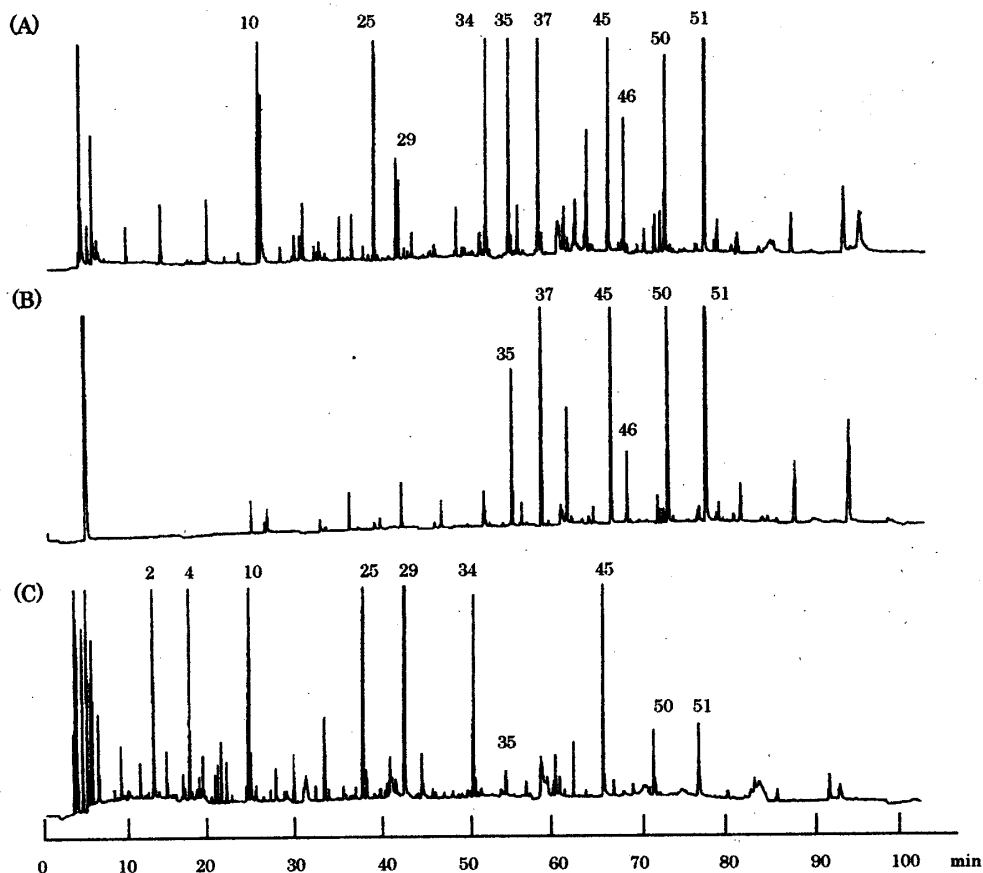


図2 香気濃縮物のガスクロマトグラム

(A): カオリン・バター加熱物, (B): 未加熱のバター, (C): 160℃加熱のルー

ピーク番号の化合物は表1に示したものに相当する。

GC条件: 検出器, FID; カラム, CBP-20M キャピラリーカラム; カラム温度, 60℃から200℃まで毎分2℃昇温で200℃からは定温; キャリアガス, ヘリウム。

る)では材料100g当たり約2.35mgであった。これは160℃加熱ルー(材料100g当たり約3.1mg)に比べてやや少なく、一方未加熱のバター(材料100g当たり約1.7mg)に比べると約1.5倍となり、バターを加熱することによりかなり香気生成物が増加していることが示された。

それらの試料のガスクロマトグラムを図2に示した。(A)はカオリン・バター加熱物, (B)は未加熱のバター, (C)は160℃ルーであった。(A)と(B)のGCパターンより、バターの加熱によって揮発性化合物の数が大幅に増えることが明らかである。また(A)と(C)の比較では、いずれも複雑なGCパターンであり、加熱による多数の成分の生成がなされたようであるが、これらのGCパターンの差異から、バターに小麦粉を加えて加熱したルーの場合の(C)はバターのみ加熱した場合の(A)とは異

なる成分があることが示された。

(2) 成分組成による比較

3種類の香気濃縮物について、GCとGC-MS分析に基づき、各ピークの同定あるいは確認を行い、成分の組成を求めた。この時、(A)と(B)の試料にピークNo. 37のBHT、及びピークNo. 46のBHA(物質名は表1の欄外の注釈に示した)のバターに添加された抗酸化剤が量的に多く含まれていた。それら添加物は香気成分ではないので、各成分の含量割合(%)においては、それらの成分を除去して算出し、(A)、(B)、(C)3種類の成分組成の比較を表1に示した。この表1に記載された成分をカルボン酸類、ラクトン類、アルデヒド類、ケトン類・ケト・エノール類、フラン類、含窒素化合物類、その他(アルコール類、エステル類、炭化水素類)の7クラスに分け、各官能基グループの含有割合

表1 カオリン・バター加熱物、未加熱のバター及びルーにおける香気成分の組成比較

Peak No.	Tr (min)	KI ^{*1}	Component	Peak area (%) ^{*3}		
				(A)	(B)	(C) ^{*2}
1	9.5	1087	1-Hexanal	0.46	-	0.72
2	13.3	1167	2-Heptanone	-	-	11.14
3	13.8	1188	Heptanal	0.90	-	0.42
4	17.6	1272	Methylpyrazine	-	-	0.54
5	19.2	1304	1-Octanal	1.13	-	0.39
6	20.6	1326	2,5-Dimethylpyrazine	-	-	0.47
7	21.0	1333	2,6-Dimethylpyrazine	-	-	0.65
8	21.4	1340	2-Ethylpyrazine	-	-	1.03
9	22.0	1350	2,3-Dimethylpyrazine	-	-	0.69
10	25.2	1391	2-Nonanone	6.71	0.31	12.16
11	25.5	1394	1-Nonanal	4.26	0.87	0.87
12	27.7	1431	(E)-2-Octenal ^{*6}	0.38	-	-
13	27.8	1440	Propylpyrazine ^{*6}	-	-	0.56
14	29.4	1475	Acetic acid	0.47	-	-
15	30.3	1482	Furfural	1.14	-	0.96
16	31.3	1498	2-Ethenyl-6-methylpyrazine ^{*6}	-	-	0.58
17	31.6	1490	(E, E)-2,4-Heptadienal	0.27	-	-
18	32.2	1498	(E)-2-Octene ^{*6}	0.55	-	-
19	32.4	1513	Acetylfuran	-	-	0.29
20	33.4	1543	Benzaldehyde	-	-	2.01
21	34.5	1536	(Z)-2-Nonenal ^{*6}	0.79	-	-
22	35.9	1567	1-Octanol	0.86	-	0.26
23	37.0	1581	5-Methyl-2-furfural	0.29	-	-
24	37.2	1585	Isopropenylpyrazine ^{*6}	-	-	0.28
25	37.8	1597	2-Undecanone	9.94	0.32	10.00
26	38.2	1604	2-Acetylpyridine	-	-	0.74
27	40.6	1644	2-Acetylpyradine	-	-	0.40
28	41.0	1654	Butanoic acid	2.02	1.54	1.50
29	42.8	1676	Furfuryl alcohol	0.52	-	18.31
30	44.7	1710	1-Dodecanal	-	-	1.28
31	45.4	1712	Cyclodecane ^{*6}	0.41	-	-
32	47.9	1752	(E)-2-Undecenal ^{*6}	0.93	-	-
33	48.8	1767	3,7-Dimethyl-1-octene ^{*6}	0.34	-	-
34	51.3	1825	2-Tridecanone	6.41	-	3.88
35	53.9	1869	Hexanoic acid	6.36	5.17	0.98
36	54.9	1873	(E)-2-Dodecenal ^{*6}	1.31	0.82	-
37	57.3	1915	BHT ^{*4}	-	-	-
38	59.6	1958	Heptanoic acid	1.56	1.13	0.29
39	59.8	1976	2-Ethyl hexanoic acid	-	-	-
40	60.1	1980	Maltol ^{*5}	-	-	0.32
41	60.3	1983	δ -Octalactone	1.23	4.41	1.15
42	60.6	1987	2-Acetylpyrrole	-	-	0.44
43	61.7	1994	Furan carboxy acid metyl ester ^{*6}	1.94	-	-
44	63.0	2020	2-Pentadecanone	2.35	0.46	1.05
45	65.5	2081	Octanoic acid	11.25	15.41	6.00
46	67.4	2103	BHA ^{*4}	-	-	-
47	69.7	2151	2-Phenoxy ehanol	0.66	-	-
48	70.9	2190	Nonanoic acid	0.90	1.05	-
49	71.6	2186	α -Hydroxybenzen-acetic acid -methyl ester ^{*6}	0.94	0.52	-
50	72.1	2201	δ -Decalactone	4.69	13.66	1.50
51	76.6	2291	Decanoic acid	8.21	28.95	2.30
52	82.7	2370	γ -Dodecalactone	-	0.41	-
53	86.7	2413	δ -Dodecalactone	1.41	3.58	0.46
54	92.8	2499	Dodecanoic acid	3.03	7.29	1.00
55	94.7	2517	5-Hydroxymethyl-2-furfural	2.38	-	0.84
			Unknown	13.00	14.10	13.54

^{*1} Kovats Index^{*2} (A):カオリン・バター加熱物, (B):未加熱のバター, (C):ルー^{*3} 各成分の含量(%)の値は溶媒と食品添加物(BHT, BHA)を除去して算出した。^{*4} BHT:Butylated Hydroxy Toluene, BHA:Butylated Hydroxy Anisole^{*5} 3-Hydroxy-2-methy-4H-pyran-4-one^{*6} 推定化合物 (GC-MSのみによる)

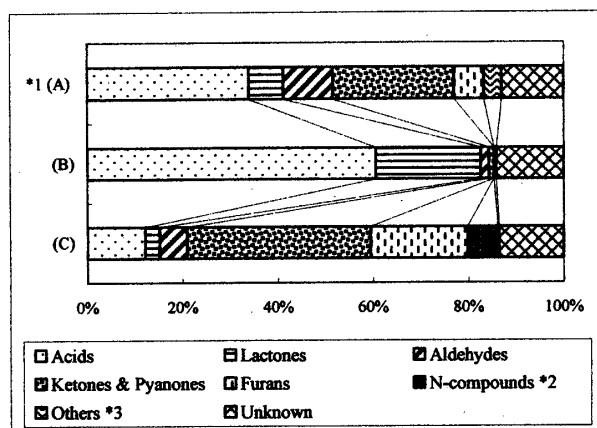


図3 3試料における各官能基グループの割合

*1 (A): カオリン・バター加熱物, (B): 未加熱のバター, (C): 160℃加熱のルー

*2 Nitrogen-containing compounds.

*3 Alcohols, Esters, Hydrocarbons.

(%) を求め示したのが図3である。

1) カオリン・バター加熱物 (A) と未加熱のバター (B) の香気成分の比較

(A) と (B) の成分の比較は、先ず概略的に図3に示した官能基グループ別の含有割合でみると、バター様の香気を呈するカルボン酸類とラクトン類の含有割合において非常に差異があることが示された。すなわちカルボン酸類については、(A)では約34%であったのに対し、(B)では約60%もの割合を占めていた。ラクトン類は(A)では約7%であったの比べ、(B)では約22%もの割合を占めていた。従って、(B)の未加熱のバターでは、カルボン酸類とラクトン類とで全香気成分の約80%となり、バターの香気の主成分であることが確認された。一方、(A)ではカルボン酸類とラクトン類で全香気成分の約40%となり、それらの成分が減少したのに対して、加熱により生成された成分の割合が増加した。その増加分は図3よりケトン類とアルデヒド類であることが明らかである。前述の(A)及び(B)の香気濃縮物の収量と図3よりのカルボン酸類とラクトン類の含有割合とから、それら官能基グループの材料100g当たりの概量を換算してみると、(A)のカオリン・バター加熱物では約0.94mg、(B)の未加熱のバターでは約1.36mgとなり、バターの加熱によりカルボン酸類とラクトン類が明らかに減少していることが分かり、これらの分解が示唆された。このことを各成分の含有割合からみると(表1参照)、カオリン・バター加熱物(A)は未加熱のバター(B)に比べて、カルボン酸類ではピー

クNo.45のオクタン酸(炭素数8)、ピークNo.51のデカン酸(炭素数10)及びピークNo.54のドデカン酸(炭素数12)の減少が著しく、またラクトン類でもピークNo.50の δ -デカラクトン(炭素数10)の減少が顕著であった。従って炭素数8から12のカルボン酸やラクトンが加熱により分解を受けているものと考えられた。

一方、カオリン・バター加熱物(A)においては未加熱のバター(B)に比べて、著しく増加する化合物としては、ピークNo.10の2-ノナノン、ピークNo.25の2-ウンデカノン、ピークNo.34の2-トリデカノンなど一連のメチルケトン類と直鎖状アルデヒド類であるピークNo.11の1-ノナナルなどであった。これらのカルボニル化合物は炭素数9から13であり、バター中の脂肪の酸化熱分解によるのであろう。メチルケトン類の生成についてはミルクフレーバとして低分子メチルケトン類の存在⁷⁾、及びミルクの加熱により β -ケト酸から生成されるとの報告⁸⁾などから、バター脂の加熱によるそれらメチルケトン類の生成が考えられる。

2) カオリン・バター加熱物 (A) とルー (C) の香気成分の比較

(C)のルーは、バター(脂質)に小麦粉(主成分は糖質のでんぷんとたんぱく質)との加熱で得られるのであるが、これは取りも直さず脂質と糖質とたんぱく質の加熱ということになる。

バター様の香気のカルボン酸類とラクトン類は、前述したようにバターを加熱することにより大幅に減少したが、(C)のルーでは更に減少し(図3参照)、約12%になった。代わって(C)では、新たにフラン類が約20%と含窒素化合物が約10%弱と生成された。含窒素化合物の存在は特に(C)のルーのみに見られることから、明らかにバターに小麦粉が加わったことによる小麦粉中のタンパク質が反応に関与していることを示した。その含窒素化合物としては表1より、ピークNo.4のメチルピラジンをはじめとする数種類のピラジン類が含まれていたが、これらピラジン類は香ばしいあるいは焦げ臭の香気をもち、糖とアミノ酸の加熱によるメイラード反応で、二次的に起こるストレッカー分解を経て生成されてくることはよく知られている^{3), 4)}。その他の含窒素化合物としてピリジン類、

ピロール類も含まれていた。

(C)のルーにおけるメインピークであるフルフリルアルコールは花様のおだやかな香気をもち約18%含まれていた。このフルフリルアルコールの他に、フラン化合物として、フルフラール、5-メチル-フルフラールなどの幾つか含まれていたが、これらはメイラード反応におけるアマドリ転移生成物から生じ、強い焙焼香をもつことは知られており^{41, 9)}、小麦粉を材料とするルー中に、その含有割合が多いのは納得させられる。それからルー中に甘い香気を放つケト・エノール類のマルトール(3-ヒドロキシ-2-メチル-4H-ピラン-4-オン)が検出され同定されたが、これは糖とアミノ酸によるメイラード反応で生ずると報告されており^{9), 10)}、ルーの甘い香りに貢献しているものと考えられる。なお、加熱により増加するカルボニル化合物については、(A)、(C)のいずれにも含まれていたが、(A)のカオリン・バター加熱物には鎖状アルデヒド類が、(C)のルーにはメチルケトン類が多く含まれていた。これは何故であるかは今後の課題としたい。

4. 要約

バターと小麦粉を加熱して得られるルーの香気形成を調べるため、ブラウンルー(160℃加熱のルー)と、比較のために小麦粉の代用として熱に不活性なカオリンを用いたカオリン・バター加熱物、及び未加熱のバターの3試料を用いて、それらの香気濃縮物を機器分析し、検討した結果は次の通りである。

(1) 160℃加熱のルーはカオリン・バター加熱物(バター加熱物に相当する)に比べて、その香気濃縮物の収量は多少多かった。そしてまたカオリン・バター加熱物は未加熱のバターに比べ、約1.5倍と多くなっていた。それらのGCパターンから、ルーやカオリン・バター加熱物では材料の加熱により揮発性化合物数が非常に増加していた。

(2) 未加熱のバターでは、カルボン酸類とラクトン類は全香気成分の約80%含まれていたが、カオリン・バター加熱物では、それらの化合物は約40%と減少し、代わりにケトン類とアルデヒド類が

約40%と増加していた。

(3) カオリン・バター加熱物は未加熱のバターに比べて、特に炭素数10のデカン酸や δ -デカラクトンの減少が著しく、それに対して炭素数9~13の一連のメチルケトン類、及び1-ノナナールのアルデヒドが増加していた。これらのことからバター脂の加熱による酸化的な熱分解が示唆された。

(4) ルーとカオリン・バター加熱物の比較では、ルーの方はカルボン酸類及びラクトン類は約12%と少なく、それに代わりフラン類のフルフリルアルコール及びピラジン類やピロール類などの含窒素化合物の著しい増加がみられた。これよりルー中で小麦粉に含まれる糖質とたんぱく質とによるメイラード反応が複雑に起こっていたことが確認された。

終わりに臨み、本研究に協力して下さった酒井三千代さん、広瀬英子さん、日置洋子さんに、そしてGC-MS分析では、お茶の水女子大学生活科学部食品化学教室の機器を使用させて頂きましたことを記し、謝意を表します。

引用文献

- 1) 加藤征江：ルーの香気に及ぼす加熱温度の影響(第2報) 160℃加熱ルーの香気について、家政誌，44，787~792 (1993)
- 2) 加藤征江：小麦粉とバターの混合物および100℃加熱ルーの香気について、家政誌，47，231~236 (1996)
- 3) 五十嵐脩：『食品化学-食品成分の特性と変化-』弘学出版、川崎市、151-156 (1980)
- 4) 藤巻正生，倉田忠男：食品の加熱香気，化学と生物，9，85-95 (1971)
- 5) H.W. Schults, EA. Day, L.M. Libbey 編，藤巻正生、市岡正道 監訳：『フレーバーの化学と生理学』脂質のフレーバーの起因、建帛社、東京、479-497 (1977)
- 6) 小林彰夫：食品成分の分離、定性および確認、中村良、川岸舜朗編 『食品分析学』文永堂出版、東京、43-45 (1991)
- 7) H.W. Schults, EA. Day, L.M. Libbey 編，藤巻

正生, 市岡正道 監訳『フレーバーの化学と生理学』ミルクフレーバ, 建帛社, 東京, 282-286 (1977)

- 8) Wong, N. P. and Pattone, S.: Identification of some volatile compounds related to the flavor of milk and cream. *J. Dairy Sci.*, 45, 724-728 (1963)
- 9) Shigematsu, H., Shibata, S., Kurata, T., Kato, H. and Fujimaki, M.: Thermal degradation products of several Amadori compounds. *Agri. Biol. Chem.*, 41, 2377-2385 (1977)
- 10) 小林彰夫, 久保田紀久枝: 調理と加熱香気, *調理科学*, 22, 156-163 (1989)