

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2報) 材料としての油脂がルーの香気に及ぼす影響

加藤 征江・坂田 雅哉*・正木 恵子**

Flavor Formation of Roux Prepared from Wheat Flour and Butter (Part 2)
Influence of Oil or Fat as Ingredient on Flavor of Roux

Yukie KATO, Masaya SAKATA* and Keiko MASAKI**

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

Abstract

To study how oil or fat as ingredient of a roux relate to flavor, roux model samples were prepared from wheat flour and corn oil added such triacylglycerols as tripalmitin, having palmitic acid as constituent which was contained largely in fatty acids from butter. These model samples were compared with butter-roux or corn oil-roux, prepared from wheat flour, and butter or corn oil, respectively.

By chemical analyses of saponification values (S.V.) and iodine values (I.V.) in butter and corn oil, and of the composition of fatty acids in those lipids, we confirmed that lipids of butter had a lower molecular weight on average and a higher ratio of saturated fatty acids than corn oil. Sensory analysis showed that roux model samples prepared from wheat flour and corn oil added a triacylglycerol (approximately 6.0 % of all oil) such as tributyrin, tripalmitin or triolein, were quite different from either corn oil-roux or butter-roux. Chemical analysis of aroma compounds in the roux with gas chromatography (GC) and GC-mass spectrometry (GC-MS) showed that roux model prepared from wheat flour and corn oil added tripalmitin contains fewer aldehydes and more methyl-ketones, compared with corn oil-roux. This means that when corn oil added tripalmitin, which approached only a little the composition of fatty acids in butter was used to prepare a roux model sample, the composition of flavor components in the roux model became the same a little as butter-roux. Therefore, the composition of fatty acids which are constituents of lipids in oil or fat was concluded to influence greatly on carbonyl compounds such as aldehydes and ketones in roux flavor.

キーワード：ルー，香気，バター，コーン油，トリアシルグリセロール

Key words: roux, flavor, butter, corn oil, triacylglycerol

1. 緒言

ルーは小麦粉を油脂で炒めて作られるが、最終の炒め温度すなわち加熱温度によって、その風味は非常に異なるので、実際の料理においてはホワイト・ルー、ブラウン・ルーと使い分けがなされている。それらのルーの最終加熱温度による成分の変化については、既報¹⁾に記したように、主要な35成分を用いて分析したところ、ルー調製の最終加熱温度が20

異なると、各加熱温度段階のルー間に、幾つかの成分において、その含量に有意な差がみられた。従ってホワイト・ルー相当の120 加熱ルーと、ブラウン・ルー相当の160 及び180 加熱ルーとの明らかな差異は前者ではメチルケトン類、後者ではフラン類、ピラジン類、環状ケトエノール類などの

成分が多量に含まれていることであった。それらの成分は食品の加熱香気においてよく生成されてくるメイラード反応生成物²⁾であった。

このバターと小麦粉とから作られたルーの香気形成において、小麦粉の関与を調べるために、小麦粉の代わりに熱に不活性なカオリンを用いたカオリン・バターの160 加熱物を調製し、化学的に分析した結果、その160 加熱物は含窒素化合物のピラジン類やピロール類を全く含まず、そして官能的にはこげしきや焦げ臭等の加熱香を持たないことが分かった³⁾。

ルーの材料は小麦粉と油脂であるが、油脂として動物脂のバターを用いた時及び植物油のコーン油を用いた時の香気の違いを調べた結果、バター・ルー (バターを用いたルーのこ

* 神奈川県海老名市立今泉小学校教諭 ** 平成11年度卒業生

と、以下、このように称する)はケトン類の含量が高く、一方、コーン油・ルー(コーン油を用いたルー)はアルデヒド類の種類、含有量とも多いことを示したが⁴⁾、それは脂質の加熱により、その構成脂肪酸の酸化により生成されるケトン類又はアルデヒド類によると考えられた^{5), 6)}。

そこで、本研究ではルーの材料としての油脂がその香気の形成に如何に影響を及ぼすかを調べるために、前報⁴⁾を踏まえて、油脂としてはコーン油にトリアシルグリセロールを添加したものをを用いることとした。まず、バターとコーン油の化学的な性質を調べた後、コーン油にバターに特徴的な構成脂肪酸のトリアシルグリセロールを添加した油脂を用いてモデル・ルーを作り、これとバター・ルーあるいはコーン油・ルーとを官能的及び化学的に比較することにより、バター・ルーの香気形成について、考察を行った。

2. 実験方法

(1) 材料

小麦粉：日清製粉K.K.の薄力粉(フラワー)、バター：雪印乳業K.K.の雪印北海道バター、コーン油：味の素K.K.のコーン油胚芽100。

トリアシルグリセロール：トリブチリン、トリパルミチン、トリオレイン。これらは市販薬品標品である。

(2) 油脂の化学価

バターとコーン油について、ケン化価、ヨウ素価、酸価を下記のように測定して求めた。

酸価：これは「油脂1gを完全に鹸化するに要する水酸化カリウムのミリグラム(mg)数」である。本試験では油脂1.7gに0.5N水酸化カリウム・エタノール溶液25mlを加えて、湯浴30分で油脂を鹸化した後、冷却し、0.5N塩酸標準液で中和滴定した。これとは別に空試験を同様の操作で

行う。空試験から本試験の滴定値を差し引き、酸価を算出した⁷⁾。

ヨウ素価：これは「油脂100gに吸収される一塩化ヨウ素(I₂)の量をヨウ素分子(I₂)に換算してグラム(g)数で示したものである。実験では油脂1.7gを採取し、四塩化炭素10mlを入れて溶解し、ウイス液25mlを作用させ、油脂の二重結合に付加しなかった残存の一塩化ヨウ素をヨウ化カリウム(KI)で分解し、遊離したヨウ素を0.1Nチオ硫酸ナトリウムで滴定する本試験と同様の操作の空試験を行う。空試験から本試験の滴定値を差し引き、ヨウ素価を算出した⁷⁾。

酸価：これは「油脂1g中の遊離脂肪酸を中和するに要する水酸化カリウムのミリグラム(mg)数」である。実験では油脂7.5gを中性エーテル・エタノール溶液100mlに溶かし、0.1N水酸化カリウム・エタノール溶液で中和滴定を行い、その値から酸価を算出した⁷⁾。

(3) 油脂の脂肪酸組成

脂肪酸メチルエステル生成：バター、コーン油を加水分解と同時に、その構成成分の脂肪酸メチルエステルをエステル交換⁸⁾により生成させた。その実験操作をFig.1に示した。その概要を記す。油脂とメタノールとベンゼンとをメスフラスコに入れ、それに触媒として硫酸を1滴加え、バス温80℃、6時間反応させた。その反応物を氷水中に於けて、n-ヘキサンで3回抽出し、それを純水で洗い、脱水・ろ過した後、n-ヘキサンを留去して反応生成物を得た。

反応生成物のガスクロマトグラフィー分析

反応生成物を島津ガスクロマトグラフ(GC)12型によって分離・同定した。そのGC分析の条件としては、FIDの検出器で、CBP-20Mキャピラリーカラム(0.25mmi.d. x 50m length)を用い、オープン温度を140℃から240℃まで毎分4℃昇温とし、キャリアガスとしてヘリウムを用い、毎分1.0mlの流速とした。反応生成された混合物のガスクロマトグラフィーにより、各ピークの確認は標品の脂肪酸メチルエステルのGC分析による保持時間(Tr)と文献よりの各油脂に含まれる脂肪酸⁹⁾とによった。そしてGC上のピークの全面積から溶媒の面積を除去して、各ピーク(脂肪酸メチルエステル)の組成(%)を算出した。

(4) ルーの香気の官能テスト

試料

コーン油14gに、1種類のトリアシルグリセロール1g添加した油脂に小麦粉を加えて加熱して行き、130℃ルー(ホワイト・ルー相当)と170℃ルー(ブラウン・ルー相当)のルー・モデルを調製した。トリアシルグリセロールとしてはバター中にのみ含まれる脂肪酸のものか(トリブチリン)、又はバター中に多く含まれる脂肪酸のもの(トリパルミチン、トリオレイン)を選出した。このモデル・ルーと比較のため、バター・ルーの130℃及び170℃加熱のもの及びコーン油・ルーのそれら加熱温度のルーも調製した。

テストの方法

130℃ルー(ホワイト・ルー相当)と170℃ルー(ブラウン・ルー相当)別に、香気の識別のテストを次のように行った。

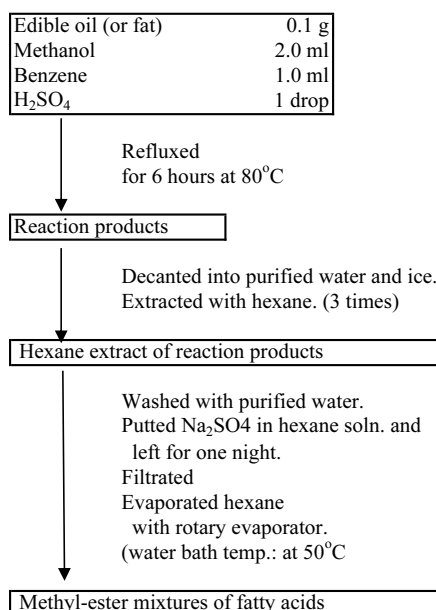


Fig. 1. Experimental procedure of methyl-esterization of fatty acids from oil or fat.

バター・ルー(Aルー)とコーン油・添加物・ルー(Bルー)との比較, 及びコーン油・ルー(Cルー)とコーン油・添加物・ルー(Bルー)との比較, 及びコーン油・ルー(Cルー)とコーン油・添加物・ルー(Bルー)との比較を, 3段階 ("非常に異なる", "少し異なる", "ほとんど同じ") で評価させた. パネルは本大学教育学部家政教育専攻の学生5人とした. 供試方法としては, ルー約10gを約100ml容の白地茶碗に入れ, ラップとアルミ箔でフタをして, 中の試料が見えず, しかも香気が漏れない状態で, 恒温器で50 の一定温度とした試料を, パネルにランダムに与えた. パネルの匂い嗅ぎは2回までとして評価させた. 評価の集計は評点を用いて行った. 尚, この他に, 各ルーの香気も自由描写させた.

(5) トリアシルグリセロール添加のコーン油からのルー香気成分の分析

コーン油に添加するトリアシルグリセロールとしては, バターとコーン油の脂肪酸組成及び官能テストの結果から, トリパルミチンを選択した. そしてルーの香気成分の分析では130 加熱ルーを取り上げた. 実験では, ルーの香気濃縮物を得るため, 試料調製1回につき, トリパルミチン2gをアルマイト製の片手鍋に入れ加熱して溶かし, これにコーン油28gと小麦粉30gを加えて最終加熱温度130 まで加熱し続けてモデル・ルーを作った. これに純水440mlを加えたものを1Lのナスフラスコに入れて減圧水蒸気蒸留を行い, 留出液が出なくなるまで80-100分間行った後, エーテル抽出により香気濃縮物を得た. この操作を4回行い, ガスクロマトグラフィ (GC) 分析用の試料とした. GCとGC直結マススペクトロメトリー (GC-MS) の分析は既報^{1), 3)}と同様である. そしてこのトリパルミチン添加・コーン油・ルーのGCによる香気成分の分析結果をバター・ルー及びコーン油・ルーの香気成分⁴⁾と比較した.

Table 1. Chemical values of S.V., I.V. and A.V. examined for butter and corn oil.

	Chemical values *1		
	S.V.	I.V.	A.V.
Butter	195.5	29.3	0.93
Corn oil	188.1	134.2	0.24

*1 S.V.: saponification value, I.V.: iodine value, A.V.: acid value.

3. 結果と考察

1) ルーの材料としての油脂の化学的な性質

化学価について

バター及びコーン油について, 鹼化価, ヨウ素価, 酸価を測定して得られた結果をTable 1に示した. これらの油脂の化学価を文献値⁹⁾と比較して, 化学的な性質を確認した. これらの油脂の酸価については, いずれも, その値は1.0以下であり, 油脂の脂肪酸の遊離はほとんどないことを示し, 油脂の新鮮さの点において問題はなかった.

鹼化価については, バターのその値は195.5であり, 文献⁹⁾の210-245の値よりも小さいことから, 本実験に使用のバターは脂肪酸の平均分子量はやや大きく, バター脂に特徴的な低分子のものがやや少ないようであった. コーン油の方では, その値は188.1で文献⁹⁾よりの187-198の範囲であった.

ヨウ素価については, バターのその値は29.3で, 文献⁹⁾よりの値25-47の範囲にあって, 非常に不飽和度の低い脂質であることを確認した. コーン油の方では, その値は134.2であったが, 文献値⁹⁾88-130と比べて, 本実験に使用のコーン油は不飽和度の高い脂質であることを示した.

これらの油脂の構成脂肪酸について更に詳しく調べるために, 次の実験を行った.

油脂の構成脂肪酸について

バターをエステル交換⁹⁾により, メチルエステル化した反応生成物 (構成脂肪酸のメチルエステル混合物) をガスクロ

Table 2. Composition of fatty acids as constituents of lipid.

No.	Fatty acid as constituent from lipid	(%)		
		Butter	Corn oil	Corn oil + Tripalmitin *2
1	Butyric acid C _{4:0}	0.05 *1	-	-
2	Caproic acid C _{6:0}	0.8	-	-
3	Caprylic acid C _{8:0}	3.0	-	-
4	Capric acid C _{10:0}	0.1	-	-
5	Lauric acid C _{12:0}	3.9	-	-
6	Myristic acid C _{14:0}	12.8	-	-
7	Palmitic acid C _{16:0}	34.4	10.2	16.2
8	Srearic acid C _{18:0}	8.7	-	-
9	Oleic acid C _{18:1, n-9}	22.7	23.8	22.2
10	Linoleic acid C _{18:2, n-6}	2.3	63.3	59.1
11	α -Linolenic acid C _{18:3, n-3}	0.3	-	-
	Others	11.0	2.7	2.5

*1 Composition of fatty acids in each sample was obtained from GC peak area % of fatty acid methyl-esters.

*2 This is a experimental oil employed for model roux.

マトグラフィーした。同様に、コーン油の反応生成物（脂肪酸メチルエステル混合物）もGC分析した。これにより、各ピークの分離と脂肪酸メチルエステルの同定を行い、そしてピーク面積（高さ）より脂肪酸メチルエステル、すなわち脂質の構成脂肪酸の組成(%)を算出し、Table 2に示した。バターは炭素数4から8の低分子の脂肪酸を数%含み、そして飽和脂肪酸を全体の約60%、不飽和脂肪酸を約40%含んでいた。それに対し、植物性のコーン油はリノール酸(C_{18:2})を約63%も含み、構成脂肪酸の大部分(約85%)を不飽和脂肪酸で占めていた。これらの結果はTable 1で示した餾化価とヨウ素価の測定結果とも合致していた。

2) ルーの香気の官能評価による比較

コーン油にトリアシルグリセロールを添加した油脂を用いて作ったルー（Bルー）と、バター・ルー（Aルー）、及びコーン油・ルー（Cルー）との香気の比較を官能テストによって行った。その結果については、AルーとBルーとの香気の比較をTable 3の(1)に、CルーとBルーとの香気の比較をTable 3の(2)に示した。

Table 3 (1) のAルーとBルーとの香気の比較では、130 加熱ルーにおいて、添加トリアシルグリセロールとしてはトリブチリン、トリパルミチン、トリオレインのいずれでも、AルーとBルー間の香気差の評価は同じで、評点の合計値で7となった。そして170 加熱ルーにおいては、AルーとBルー間の香気差の評価は130 加熱ルーの時と同じく、大きかった。

Table 3の(2)より、CルーとBルーとの香気の比較では、2つのルー間の香気差の評価については、添加物質がトリブチリンの時には評点の合計値6で、トリオレインの時には評点の合計値2となった。すなわち、トリブチリンやトリパルミチンのような飽和脂肪酸のトリアシルグリセロールの方がトリオレインのような不飽和脂肪酸のものよりも、コーン油・ルー

とは異なる香気となり、添加の効果が表れることを示した。

これらルーの香気の詳細描写ではBルー（コーン油・添加トリアシルグリセロール・ルー）はCルー（コーン油・ルー）に類似し香りは弱く、油っぽくて、Aルー（バター・ルー）の甘いとかクッキーの香りをもっていなかった。

以上より、130 加熱ルー及び170 加熱ルーとも、Bルーはその脂肪酸組成がコーン油のそれに比し、飽和脂肪酸を約6.7%増加しただけであるが、その油脂から作ったBルーはコーン油・ルーとは官能的に明確に識別できる程の異なる香気を示したことから、材料としての油脂がルーの香気へ及ぼす影響については非常に大きいことを示した。

3) ルーの香気成分の比較

コーン油にトリパルミチンを添加した油脂から作った130 加熱ルーの場合について、このモデル・ルーから得た香気濃縮物をガスクロマトグラフィー（GC）し、Fig. 2に示した。尚、この場合、コーン油にトリパルミチン添加した油脂の脂肪酸組成についてはTable 2に示した通り、この油はコーン油に比し、飽和脂肪酸のパルミチン酸の割合が多くなり、その分、不飽和脂肪酸のオレイン酸とリノール酸の割合が少なく、多少なりともバターに近い脂肪酸組成となるように調整されたものである。このモデル・ルーに含まれる香気成分を、前報⁴⁾のバター・ルー及びコーン油・ルーと比較した結果、顕著にルー間の成分の差異に関係したのはカルボニル化合物であった。そこで、モデル・ルーに含まれるカルボニル化合物としてのアルデヒド類とケトン類の含量(%)を求め、Table 4に示した。そして、それらカルボニル化合物はFig. 2のガスクロマトグラム上のそれらのピーク番号で示した。このモデル・ルーにおけるアルデヒド類とケトン類の含量(%)はTable 4より、それぞれ14.8%と7.1%であった。一方、前報⁴⁾より、バター・ルーのアルデヒド類とケトン類の含量(%)はそれぞれ2.5%と18.8%であり、コーン油・ルーのそれら

Table 3. Sensory evaluation for flavor differences between A roux and B roux or between C roux and B roux, which were heated to 130 or 170 .

(1) Flavor differences between A roux and B roux					n=5				
A roux (Butter roux)	B roux ^{*1} (Test sample)	Roux heated to 130°C			Roux heated to 170°C				
		Rating score ^{*2}			Rating score ^{*2}				
Oil or fat as ingredient in roux		2	1	0	Total	2	1	0	Total
Butter	Corn oil + Tributyrin	3	1	1	7	2	2	1	6
Butter	Corn oil + Tripalmitin	2	3	0	7	3	1	1	9
Butter	Corn oil + Triolein	3	1	1	7	4	1	0	8

(2) Flavor differences between C roux and B roux					n=5				
C roux (Butter roux)	B roux ^{*1} (Test sample)	Roux heated to 130°C			Roux heated to 170°C				
		Rating score ^{*2}			Rating score ^{*2}				
Oil or fat as ingredient in roux		2	1	0	Total	2	1	0	Total
Corn oil	Corn oil + Tributyrin	1	4	0	6	1	1	3	3
Corn oil	Corn oil + Tripalmitin	1	2	2	4	1	2	2	4
Corn oil	Corn oil + Triolein	0	2	3	2	0	3	2	3

^{*1} B roux was prepared from wheat flour and corn oil to which a compound was added (weight ratio, corn oil : a additive compound = 14 : 1).

^{*2} Rating score: 2, extremely different; 1, a little different; 0, almost same.

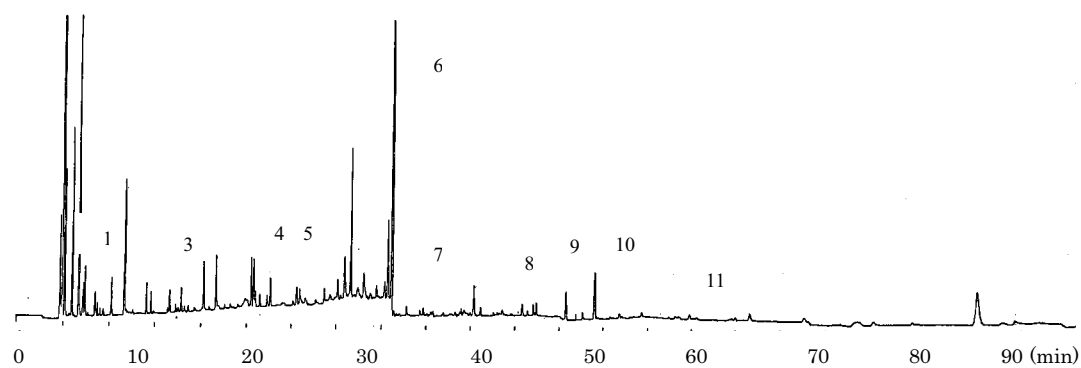


Fig. 2. Gas chromatograms of flavor components in roux prepared from wheat flour and corn oil to which tripalmitin was added

Peak numbers correspond to those shown in Table 4. Analysis conditions: detector, FID; column, CBP 20M capillary column; oven temp., from 60 to 220 at 2 /min.; carrier gas, helium (1.0ml/min. flow rate).

はそれぞれ17.1%と3.0%であった。このことから、コーン油にバターに多い飽和脂肪酸のトリアシルグリセロールを添加することにより、カルボニル化合物において、バター・ルーとコーン油・ルーの特徴を表出していた。

4. 要約

バター・ルーの香気形成について、材料としての油脂が如何に関与するのかが得る手がかりとして、植物性のコーン油にバターに多く含まれる構成脂肪酸のトリアシルグリセロールを添加した油脂を用いて、モデル・ルーを作り、その香気をバター・ルーあるいはコーン油・ルーの香気と官能的及び化学的に比較検討した。その結果は次の通りである。

1) ルーの材料である油脂の化学的な性質については、バターは植物性油のコーン油に比べて、平均の分子量は小さく(鹸化価:195.5)、構成脂肪酸の不飽和度は非常に低く(ヨウ素価:29.3)、そして構成脂肪酸の組成からは、数多くの飽和脂肪酸を約6割(主な脂肪酸はパルミチン酸)も含み、植物性油とは全く異なっていた。

2) ルーの香気に対する官能テストによる評価では、コーン

油にトリアシルグリセロール(トリブチリン, トリパルミチン, トリオレイン)の一つを添加した油脂を用いたモデル・ルーの場合、その脂肪酸組成をコーン油に比し、飽和脂肪酸として約6.7%増加しただけでも、コーン油・ルーとは全く異なる香気になり、ルーの材料としての油脂がその香気へ及ぼす影響の大きいことを示した。

3) ルーの香気の化学的な分析では、コーン油にトリパルミチンを添加した油脂を用いて調製したモデル・ルーから、香気濃縮物を取り出し、GCによる成分分析を行った結果、モデル・ルーはアルデヒド類とケトン類の含量においてバター・ルーとコーン油・ルーの間であった。つまり、コーン油にバターに多い飽和脂肪酸のトリパルミチンを約6.7%添加することにより、アルデヒド類とケトン類の量的な変動が示され、材料としての油脂の脂肪酸組成がルーの香気へ非常に影響することを示した。

この報文は平成13年度家政学会第53回大会において口頭発表したものの一部である。尚、GC-MSの測定ではお茶の水女子大学生活科学部食品化学研究室でお世話になりましたことを記し、深謝申し上げます。

Table 4. Carbonyl components in roux prepared from wheat flour and corn oil to which tripalmitin was added.

Peak No.	Component ^{*1}	Peak area % ^{*2}	Peak No.	Component ^{*1}	Peak area % ^{*2}
Aldehydes			Ketones		
1	n-Hexanal	1.81	2	2-Heptanone	1.29
3	n-Heptanal	0.43	4	2-Nonanone	1.42
5	n-Nonanal	1.11	7	2-Undecanone	0.33
6	Benzaldehyde	10.19	10	2-Tridecanone	4.03
8	n-Dodecanal	0.80	11	2-Tridecanone	-
9	(E,E)-2,4-Decadienal	0.44	Total		7.07
Total		14.78			

^{*1} These components are represented on gas chromatogram shown in Fig. 2.

^{*2} The values were calculated except solvent peak area.

引用文献

- 1) 加藤征江：ルーにおける主な香気成分量の加熱温度による変化，富山大学教育学部研究論集，第6号，79-85 (2003)
- 2) 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)
- 3) 加藤征江：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，富山大学教育学部紀要，第57号，113-119 (2003)
- 4) Kato, Y. and Kubota, K.: Characteristics of flavor of butter-roux prepared from butter and wheat flour, compared with that of corn oil-roux as Ingredients. In Contributing (March, 2004).
- 5) Nawar, W. W.: Thermal decomposition of lipids, In "Thermal Generation of Aromas," ed. by Parliment, T. H., McGorin, R. J., Ho, C-T., The American Chemical Society, Washington, DC, 409, pp.94-104 (1989)
- 6) Bruechert, L.J., Zhang, Y., Haung, T.-C., Hartman, T.G., Rosen, R.T. and Ho, C.-T.: Contribution of lipids to volatiles generation in extruded corn-based model systems. J. Food Sci., 53, 1444- 1447 (1988)
- 7) 荒木裕子，福田由紀，山田知子：新しい食品学実験，三共出版，東京，104-109 (2002)
- 8) 山西貞：食品学実験，産業図書，東京，114-117 (1969)
- 9) 安本教傳，菅野道廣，林力丸，藤健四郎，五十嵐脩，高橋正侑，佐々木降造，松本幸雄，山口迪夫：新エスカ21 食品学総論，同文書院，東京，58-59 (1998)