

ルーにおける主な香気成分量の加熱温度による変化

加藤 征江

Change in Content of Main Aroma Components in Roux
Flavor by Heating to Various Temperatures

Yukie KATO

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

Abstract.

The object of the study is to characterize the flavor of the roux to temperatures between 100°C-180°C at 20°C intervals (roux I - roux V) and main components in the roux aroma concentrate. Thirty-five main aroma components were selected from various components in the roux already identified by gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The relative contents (%) of the components in unheated materials (roux 0) and five types of roux (roux I - roux V) were examined by statistical analyses.

Results show that the changes in the flavor of the roux with increased heating temperature occurred apparently because the carboxylic acids content decreases gradually, while methyl ketones increase, followed by increases in furans and pyrazines, using gas chromatographic patterns as the content (%) of the components in the six types of roux.

A principal component analysis (PCA) of the roux shows that the first principal component (PC1), which accounted for 58.7% of the variation, and PC2, accounting for 28.4%, appeared to separate clearly into the six types of roux by heating temperature etc. As colored roux of roux III (140°C) and roux IV - V (160°C-180°C) corresponding to brown roux, were separated especially well, the roux heated to higher temperatures were suggested to have different flavors, respectively. On the other hand, the PCA of the thirty-five main aroma components in the roux separated and characterized those components into several functional groups, therefore it seems to be possible that the roux aroma is determined by the functional groups.

キーワード ルー, 香気成分量, 加熱温度, 統計分析

Key word roux, content of oroma component, heating temperature, statistical analysis

1. 緒言

ルーは小麦粉を油脂で炒めて作られ、それは諸々のソースやポタージュ・スープの基材として用いられる。その材料の油脂としては主にバターが用いられるのであるが、それは他の食用油やマーガリンを用いた場合に比し、非常に風味豊かなものが得られからである。小麦粉をバターで炒めると、90°C位を過ぎるところから泡だてて来て、10~11分で120°Cとなりサラリと流れるような性状となり、香気の変化が感知されるようになるが、この時のルーをホワイト・ルーという。更にその加熱を続けると、ルーは140°C位から色付き始め、そして160°C位から、ルーは褐色のサラサラした状態でこうはしい焦げ臭を放つようになり、更に高温になると、黒褐色で、焦げ臭が強くなる。この160°Cから180°Cの温度に達するまで加熱したルーをブラウン・ルーというが、これを得るには16-20分位の加熱が必要である。このようにルーの加熱温度上昇に伴い、その粘り、色、香気の変化が五感でかなりハッキリと感知さ

れるが、これを官能検査で評価し¹⁾、またルーおよびソースの流動性や嗜好性について実験によって確かめた²⁾。このルーやソースの研究としては、ルーの性状³⁾、あるいはソースについての性状や嗜好性⁴⁾など、主に物性や官能検査による研究が盛んであるが、香気についての研究は香気成分が極めて微量で、しかもルーの材料に油脂を使うため、香気成分の捕集が困難であることもあって、内外ともにほとんど見当たらないのが現状である。

我々はこれまでルーの最終加熱温度の異なる香気の違いについて、それらの香気成分をガスクロマトグラフィー (GC) 及びガスクロマトグラフィー直結マススペクトロメトリー (GC-MS) による機器分析により同定を行ってきた^{1),5),6)}。これらの研究を基に、更に各加熱段階のルーの香気について、香気成分の同定と香気成分量 ($\mu\text{g}/10\text{g}$) の変化、及び官能的な評価の変化について探ると共に、それら化学的変化と官能的な変化の関連について報告した⁷⁾。しかしその報告⁷⁾では化学成分量の変化について、統計的に検討を終えていない部分が残

されている。

そこで本報では、各加熱段階のルーについての香気濃縮物をガスクロマトグラフィー (GC) し、得られたデータから数多くのピークについて、その面積から成分 (ピーク) 組成を求めた⁷⁾、これを用いて各ルーの香気の違いを比較することを試みた。香気の違いを調べるのには、ほとんど貢献しない化合物を除くことはベターである⁸⁾との考えから、GC分析で得た成分組成から、主要成分の成分量 (%) をマークし、各加熱段階のルーにおけるそれらの成分量 (%) を変数に、統計分析を進めた。これによりルーの香気成分量の加熱温度による影響を探り、その香気の特徴を考察した。

2. 実験方法

(1) 試料

既報⁹⁾と同様、ルーの材料として市販の小麦粉 (日清製粉製、フラワー) とバター (雪印乳業製) を用いて、それら材料を各30g (重量比で1 : 1)、最終加熱温度が100°Cから180°Cまでの20°C間隔の5タイプのルーと未加熱の材料混合物を調製した。それらの香気濃縮物 (aroma concentrate) を、1 Lのナス型フラスコにルーを60°Cの純水440 mlを加えて緩めたソースを入れ、それをロータリエハポレータに取り付けて、約80-100分間、減圧下 (20-25 mmHg) で水蒸気蒸留して留出液を得、この留出液を精製エーテルで3回抽出した後、脱水、エーテル留去して得た。

100°Cルーから得たのを Roux I とし、そして順次120°Cルー、140°Cルー、160°Cルー、180°Cルーからの Roux II, Roux III, Roux IV, Roux V とした。また未加熱の材料混合物を対照とし、その香気濃縮物を Roux 0 とした⁷⁾

ルーの調製 (材料60gを用いて) から、香気濃縮物を得るまでの操作を1サイクルとすると、この操作を5回繰り返し、GC分析用サンプル (analytical sample) とした。そして各ルーについて、その分析用サンプルの5複製物 (replicate) を作り、GC分析に供した⁷⁾。

(2) 香気濃縮物のガスクロマトグラフィー

6タイプのルーの香気濃縮物 (Roux 0-Roux V) において、各ルーにつき5個の分析用サンプル (複製物) を調製したので、トータルで30サンプルをガスクロマトグラフィー (GC) したのであるが、GC条件は前報⁶⁾と同様、島津12A型ガスクロマトグラフをにより、検出器は水素炎イオン化検出器 (FID) で、カラムはCBP-20Mキャピラリーカラム (0.25 mm i.d. × 50 m length) で、カラム温度は60°Cから200°Cまでの昇温 (2°C/min) し、200°Cから定温とした。キャリアガスはヘリウムを用い、その流速は1 ml/minとした。

(3) ルーにおける主要な成分の選出とその含量

香気濃縮物のGC分析により、各ピークの面積から、成分 (ピーク) 組成を算出した。その時、溶媒によるピークと抗酸化剤のBHT (Butylated Hydroxy Toluene) 及びGCの保持時間 (Tr) 100分以上のピークとを除いた^{6) 7)}。6タイプのルー (Roux 0-Roux V) において、各2タイプのルーに

出現する63成分を選び⁷⁾、更にその中から主要な35成分を選出した。そして各ルーにおいて、それら35成分の成分量 (%) をGC分析による成分組成から得た。

(4) 統計処理

各タイプのルーについて、5複製物のGCチャートから、35種の主要な成分の含量 (%) の平均値と標準偏差を算出した。更にそれらの成分中で、量的に多いか、又は特徴ある香気をもつ16成分について、加熱温度の異なる2つのルー間の量的な差異を平均値の差の検定により、有意差検定を行った。また6タイプのルーについては、35成分の含量の平均値を用いて主成分分析を行い、ルー間相互の関係をみた。一方、35成分についても同様に、主成分分析を行い、成分間相互の関係をみた。

統計ソフトはマルチ統計 (Multi-statistics, Social Survey Research Information Co., Japan) である。

3. 結果と考察

1) 加熱温度の異なる6タイプのルーの主要成分によるGCパターン

未加熱及び100°Cから180°Cまでの加熱温度の異なる6タイプのルーについて、その含まれていた数多くの成分の中から、成分量の主成分分析による散布状態と官能評価による香気の種類とから、35成分を選び出した。Table 1にそれら35成分について、GCによる保持時間 (Tr)、相対保持時間として指標のKovats index (KI)⁹⁾、及び各ルーにおける含量 (%) の平均値を示した。そしてFig 1にはRoux 0, Roux I, Roux IIの3タイプのルー、Fig 2にはRoux III, Roux IV, Roux Vの3タイプのルーについて、35成分の含量 (%) の平均値と標準偏差と図示した。それらの中で、成分量も多く (平均値が高い値を示した成分)、しかも特徴的な香気をもつ16成分について、加熱温度上昇に伴う2つのルー間における含量差の有意差検定を行ない、5%の危険率で有意差を示した時は、異なったアルファベット文字で示した。

Fig 1に示した3タイプのルーは色つかないものであった。それらの中で、120°Cまで加熱したRoux IIはホワイト・ルーに相当する。このRoux IIの状態は材料が加熱により粘性が下がり流れるような状態になり官能的には風味が増してきた時であった¹⁾。そこで、Fig 1より、それらのルーのGCパターンをみると、それら3タイプのルーに共通していることは、GCの保持時間の遅いNo 29, 30, 31, 32, 33のカルボン酸類やラクトン類の成分が量的に多くを占めていた。これらはハター様の香気をもつ化合物類であった³⁾。この3タイプのルーについて、詳細にみるとRoux I, Roux IIとルー調製の最終加熱温度が高くなるに伴い、未加熱試料のRoux 0に比べて、No 29 (Octanoic acid), No 32 (Decanoic acid) のカルボン酸類やNo 31 (δ -Decalactone), No 33 (δ -Dodecalactone) のラクトン類の成分量 (%) は次第に減少し、代わってNo 2 (2-Heptanone), No 8 (2-Nonanone), No 16 (2-Undecanone) の微かな甘い香気をもつメチルケトン類

Table 1 Contents of thirty-five main aroma components confirmed in the roux at different heating temperatures

No.	Component ^a	Tr ^b	KI ^c	Roux					
				0	I	II	III	IV	V
1	1-Hexanal	9.4	1086	0.49	0.88	0.38	0.30	0.45	0.26
2	2-Heptanone	12.9	1187	0.20	3.86	3.14	8.25	6.60	0.34
3	1-Heptanal	13.1	1190	0.17	0.15	0.19	0.38	0.48	0.23
4	Methylpyrazine	17.3	1272	0.00	0.00	0.25	0.28	2.16	4.50
5	2,5-Dimethylpyrazine	20.3	1326	0.00	0.00	0.32	0.28	0.35	0.50
6	2,6-Dimethylpyrazine	20.7	1333	0.00	0.00	0.35	0.32	0.39	1.13
7	2-Ethylpyrazine	21.1	1340	0.00	0.00	0.11	0.14	0.77	1.57
8	2-Nonanone	24.4	1392	0.59	5.23	5.46	15.11	9.70	0.76
9	1-Nonanal	24.5	1395	0.49	0.43	1.44	0.81	0.39	0.42
10	Trimethylpyrazine	27.6	1442	0.00	0.00	0.11	0.10	0.40	0.59
11	Acetic acid	29.8	1477	0.64	0.67	0.65	0.56	0.70	1.73
12	Furfural	30.2	1489	0.46	1.03	1.11	0.51	0.51	1.85
13	2-Acetylfranc	32.2	1515	0.00	0.00	0.28	0.23	0.49	0.46
14	Benzaldehyde	33.1	1523	0.63	0.73	0.45	0.58	1.45	0.81
15	5-Methyl-2-furfural	36.6	1581	0.00	0.00	0.13	0.36	0.13	0.90
16	2-Undecanone	37.7	1597	1.20	4.71	4.37	13.45	8.77	1.08
17	Butanoic acid	41.1	1654	0.72	0.78	0.41	0.50	1.04	0.80
18	Furfuryl alcohol	42.6	1675	0.00	0.00	0.65	3.03	16.79	45.61
19	Dodecanal	44.6	1711	2.62	3.26	2.62	2.13	2.35	0.97
20	2-Tridecanone	50.7	1812	0.75	1.21	1.31	4.60	3.36	0.90
21	Cyclotene ^d	52.4	1843	0.00	0.00	0.00	0.27	0.11	0.10
22	Hexanoic acid	53.9	1870	2.94	4.30	1.26	1.31	1.56	1.09
23	2-Ethylhexanoic acid	59.6	1970	1.25	1.37	0.71	0.79	0.87	0.23
24	Maltol ^e	60.0	1980	0.00	0.00	0.25	0.66	1.65	0.82
25	δ -Octalactone	60.1	1983	0.65	0.51	0.50	0.64	0.99	1.12
26	2-Acetylpyrrole	61.1	1997	0.00	0.00	0.02	0.03	0.24	0.75
27	6-Quinazolinol	61.9	2002	0.00	0.00	0.00	0.00	0.62	0.30
28	2-Pentadecanone	62.9	2024	0.18	0.20	0.35	1.47	0.82	0.12
29	Octanoic acid	65.4	2082	25.85	22.44	12.12	8.03	6.41	1.48
30	Nonanoic acid	71.0	2189	1.05	2.62	2.17	1.63	0.63	0.80
31	δ -Decalactone	71.5	2207	5.00	4.22	2.33	3.13	2.05	0.54
32	Decanoic acid	76.3	2297	16.05	10.63	5.36	5.33	3.26	0.74
33	δ -Dodecalactone	85.7	2433	1.96	1.49	0.70	0.86	0.67	0.23
34	Dodecanoic acid	92.4	2503	3.14	2.84	1.58	2.03	0.42	1.07
35	5-Hydroxymethyl-2-furfu	94.4	2515	0.00	0.00	0.00	1.13	0.67	0.08
Total value (%)				67.07	73.55	51.07	79.22	78.25	74.91

^a The aroma components are listed in order of their retention times ^b Retention time (min),

^c Kovats index ^d 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one ^e 3-Hydroxy-2-methyl-pyran-4-one

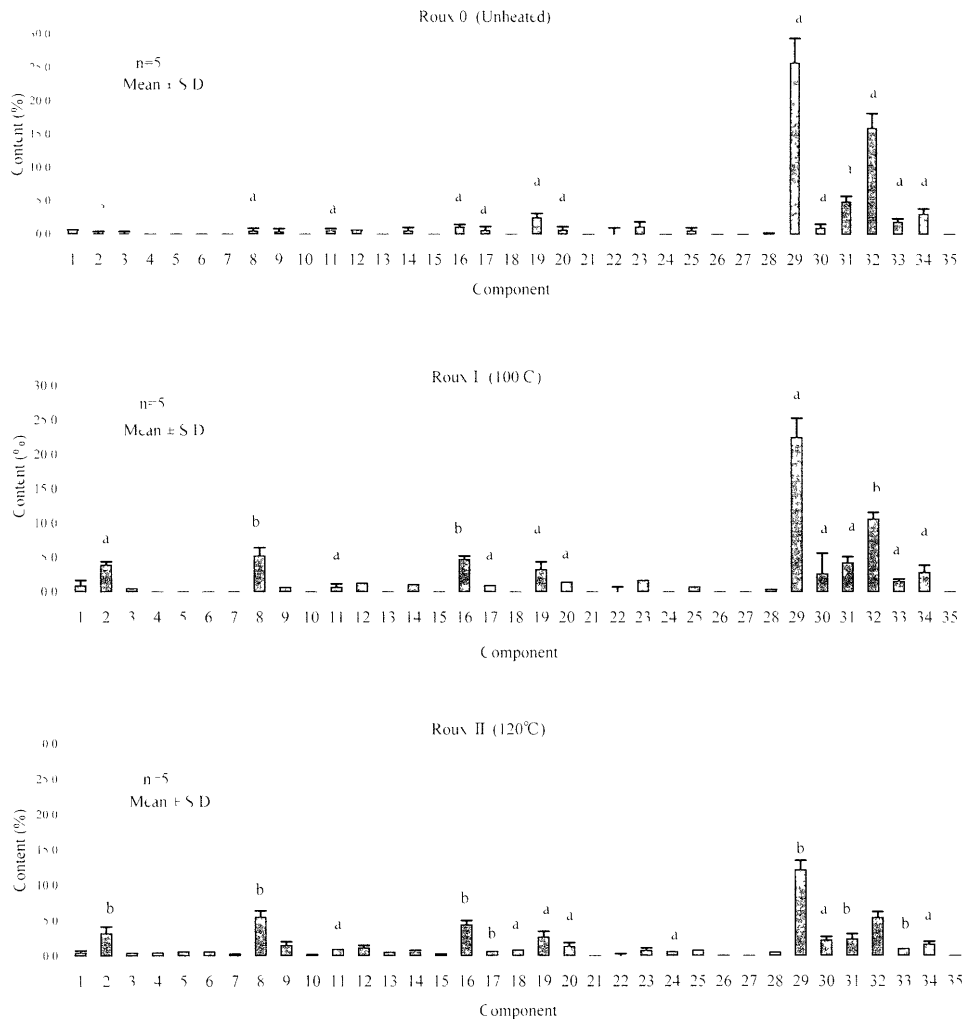


Figure 1 Gas chromatographic patterns as relative content (%) of thirty-five main aroma components in the unheated roux and the roux heated to 100°C–120°C

The components presented with peak numbers are shown in Table 1. The different letter on the components represents a significant difference at the level of $p < 0.05$ between the two roux with increased heating temperature.

の成分の量が次第に増加していることが示された。しかしホワイト・ルーに相当する Roux II になると、それらの成分量は未加熱の Roux 0 に比べて有意に増減（图中、アルファベット文字 a から b へ変更して示す）しており、その香気は諸々の成分の関与があり、複雑になっていることが、この GC パターンによって分かる。なお、Roux II における 35 種の成分量のトータル量は約 51%（Table 1 参照）で、他のタイプのルーに比べてその値がかなり低かったのは、この Roux II では、炭化水素類が多く⁷⁾、一方、その炭化水素類は特徴的な香気とはいえ、主要な成分として選出されなかったためである。また Roux II において炭化水素類が多かったのは、材料を 120°C まで加熱すると、急に香気濃縮物の量が増加したことから示されるか、諸々の加熱反応の初期段階と考えられ¹⁾、幾つかの成分の炭素鎖が切れたものと推察された。

次に、Fig 2 より、Roux III は薄い黄色、そして Roux IV と Roux V のブラウン・ルーに相当するものはきつね色から

こけ茶色であった。Roux III の香気は官能的に好ましさの評価は最も高く、そして Roux III からのソースも風味や総合評価は最も高かった²⁾。Fig 2 に示された GC パターンにより、Roux III では、Roux II において見られた成分の量的な変化の傾向が更に増し、量的に多い成分は GC の保持時間の早い成分から遅い成分までに亘って存在するが、この事が好ましい香気の評価に繋がると予測される⁸⁾。そしてルー調製の最終加熱温度が更に上昇した Roux IV と Roux V においては、No 18 の Furfuryl alcohol が Roux III と Roux IV との間、Roux IV と Roux V との間に有意に急激に増えたことが示された。その成分は Roux V では全揮発性香気の約 45% もの含量を占めたか、そのため他の成分量は非常に少量となり、マスキングされた状態になっていることが明らかに示された。

2) 加熱温度の異なる 6 タイプのルーについての主成分分析 (Delahunty ら⁸⁾) はチーターチーズ香気に香気物質の (匂いの

ルーにおける主な香気成分量の加熱温度による変化

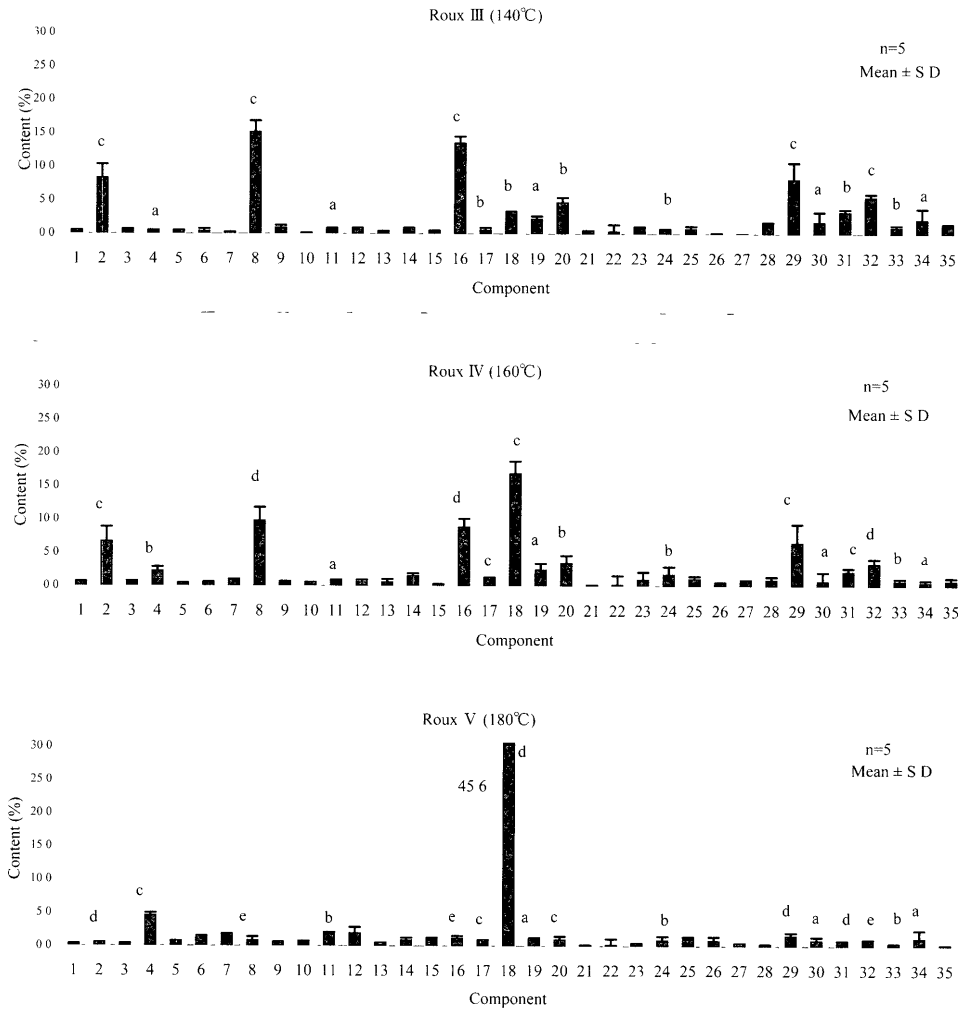


Figure 2 Gas chromatographic patterns as relative content (%) of thirty-five main aroma components in the roux heated to 140°C–180°C

The comments in this Figure are the same as in Figure 1

強さ) バランスの影響について主成分分析の手法を用いて、チェダーチーズを分類している。本報告では、6タイプのルーについて、35成分の成分量(%)をサンプルデータ (Table 1 参照) として、主成分分析を行ない、加熱温度の異なるルー間相互の関係をみた。その結果について、第一主成分と第二主成分の得点値をプロットしたのが Fig. 3 である。

この2つの主成分による累積寄与率は87.1%で、かなり明確な情報が与えられものと思われる。この図中に示された記号、R-0, R-I, R-IIはそれぞれ Roux 0, Roux I, Roux II を表しているが、これら未加熱ルー及び加熱温度の低いルーは35成分の含量(%)の点においては大きく変わらないことを示した。これに対し、R-III, R-IV, R-V でそれぞれ示された Roux III, Roux IV, Roux V の加熱温度の高いルーは前述の3タイプのルーに比べて、各々のルーはかなり分散していた。そのことは35成分の含量(%)、つまり香気成分組成において、それら加熱温度の高いルーはかなり異なることを示している。この6タイプのルーの分析により第一主成分と第

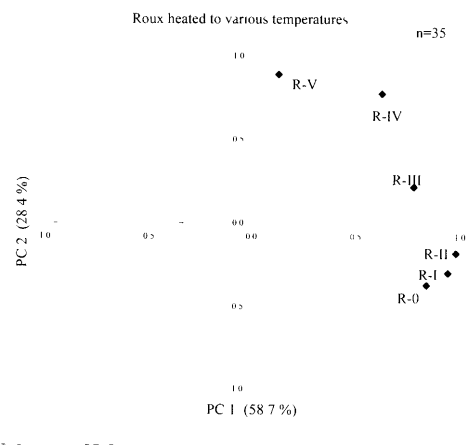


Figure 3 Principal component analysis of six types of the roux (Roux 0 – Roux V)

The mean content value in each of the thirty-five aroma components was used for this analysis, as shown in Table 1. Figure characters R-0, Roux 0, R-I, Roux I, R-II, Roux II, R-III, Roux III, R-IV, Roux IV, R-V, Roux V

二主成分とに要約された特性は最終加熱温度か深く関係していると解釈された。

3) ルーにおける主要な35成分についての主成分分析

Fig 4は主要な35成分の相互の位置付けを主成分分析によってみたものである。これは35成分と、Roux IからRoux Vまでの30サンプル（6タイプのルー×5複製物）とのマトリックスにより、主成分分析を行ったものである。なおこの30サンプルデータにはルーの加熱温度による成分量（%）の変化のデータが組み込まれている。この分析で第一主成分のファクターは35.7%、第二主成分のそれは21.1%となり、累積寄与率は56.8%となり、かなりの情報が得られるようである。Fig 4の主成分分析における第一主成分及び第二主成分について、Fig 1とFig 2における各成分量の変化も視野に入れて考えると、第一主成分におけるカルボン酸類（No 29, 32, 34の成分）やラクトン類（No 31, 33の成分）の値とピラジン類（No 4, 5, 6, 7, 10の成分）の値から、第一主成分はルー調製時の最終加熱温度と解釈された。そして第二主成分では、メチルケトン類（No 2, 8, 16, 20, 28の成分）や環状ケト・エノール類（No 21, 24の成分）などの甘い系統の香気を示す成分か高い値を示したことなどから、香気の質や香気の好ましさを示すと解釈された。

またこのFig 4より、35成分の散布状態については、メチルケトン類、環状ケト・エノール類及びピラジン類は狭い範囲に纏まっていた。

しかしカルボン酸類（No 11, 17の低分子グループとNo 22, 23, 29, 30, 32, 34のグループ）、ラクトン類（No 25とNo 31, 33のグループ）、アルテヒド類（No 1, 3, 9, 14のグループとNo 19）、フラン類（No 12, 18のグループとNo 35）、その他の窒素化合物類（No 26とNo 27）などは、成分の散布状態に広がりが見られるか、又は1～2種類の成分のみかなり離れた位置に存在するなどであったか、各成分は全く関連せずに分散していることは無かった。従ってルーの香りにおいては成分を官能基グループ別に分けて、香りの特徴を論ずることも可能であると考えられた。

4. 要約

加熱温度の異なる6タイプのルーについて、それらの香り濃縮物のGC及びGC-MSによって同定・確認された香り成分の組成（%）に基づき、主要な35成分の加熱温度による成分量（%）の変化を統計的に分析し、ルーの香り特性の一端を明らかにした。

(1) 35成分をGCの保持時間順に、その成分量（%）を図示したGCパターンから、6タイプのルーにおいて最終加熱温度が20℃異なると、幾つかの成分量が有意に異なる様子を概括的に捕らえることかできた。

ルー調製の最終加熱温度の上昇につれ、カルボン酸類は次第に減少し、それに対し先ずRoux II（120℃加熱ルー）からのメチルケトン類の増加がみられ、次いで環状ケト・エノール類、ピラジン類の増加が続き、そしてRoux V（160℃加熱

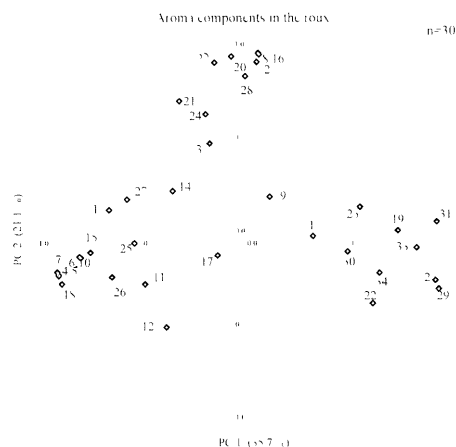


Figure 4 Principal component analysis of the thirty-five main aroma components contained in the roux samples

The content of each component in the thirty roux samples (six types of the roux × five replicates) was used for this analysis. Each component presented with peak number is shown in Table 1.

ルー）からフラン類の急激な増加が有意にみられた。官能的に最も評価の高いRoux III（140℃加熱ルー）のGCパターンはGCの保持時間の早い成分とその遅い成分の量的な差があまり見られず、成分量の上でバランスが良かった。

(2) 6タイプのルーについて、各ルーにおける35成分量を用いて主成分分析を行った。その二次元布置図より、加熱温度が低いRoux 0, Roux I, Roux IIは相互に近しい位置にあったか、一方、加熱温度の高いRoux III, Roux IV, Roux Vの各ルーは分散していた。従って香り成分量の違いが各々のルーに特徴ある香気を与えているようであった。

(3) 主要な35成分相互の関係について、30サンプルデータを用いて主成分分析を行なった結果、成分の散布状態は官能基別にほぼグループ化されていた。特に成分同士が非常に近い距離にあったのは、メチルケトン類、環状ケト・エノール類、ピラジン類であった。この35成分の主成分分析により、ルーの香りにおいては数多くの成分を官能基別にグループ化して捉えることも可能であると考えられた。

この報文の一部は平成12年度家政学会第52回大会（平成12年）において口頭発表した。なお、この研究に協力して下さった明石真紀子、酒井三千代、加賀珠美、広瀬英子、村井恭子、山腰律子の学生諸嬢、並びにGC-MSの便宜と多大な示唆を賜りましたお茶ノ水女子大学生活科学部食品化学研究室の先生方に深謝の意を表します。

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1報）ルーの香気の官能評価と120℃加熱のルーの香り成分、家政誌、43, 871-877 (1992)
- 2) 加藤征江 ルーおよびソースの流動性と嗜好性に与える加

熱温度の影響, 日本調理科学会誌, 28,167-172 (1995)

- 3) 島田淳子, 渡部繁子, 新垣公子, 松元文子 ルーの加熱温度とその性について, 家政誌, 24, 704-709 (1973)
- 4) 大澤はま子, 中浜信子 白ソースの性状について, 家政誌, 24, 359-366 (1973)
- 5) 加藤征江 小麦粉とバター混合物および100°C加熱のルーの香気, 家政誌, 47, 231-236 (1996)
- 6) 加藤征江 ブラウン・ルーの香気について -180°Cの高温まで加熱したルーの香気成分, 家政誌, 52, 627-633 (2001)
- 7) Yukie KATO Chemical and sensory changes in flavor of roux prepared from wheat flour and butter by heating to various temperatures Food Science and Technology Research, 9 (No 3), (2003), In print
- 8) Delahunty, C M , Crowe, F and Morrissey, P A The influence of odourant balance on the perception of cheddar cheese flavour In "Flavour Science Recent Developments Section 6 – Sensory Methods in Flavour," ed By Taylor, A J and Mottram, D S The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp 339-343 (1996)
- 9) 小林彰夫 食品の分離, 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)