報 文

そば粉の揮発性成分の同定とその製粉区分別のフレーバー比較†

青木雅子*・小泉典夫*・小川玄吾*・吉崎朋三*

Identification of the Volatile Components of Buckwheat Flour and
their Distributions of Milling Fractions

(Studies on the Flavor of Buckwheat Part 1)

Masako AOKI*, Norio KOIZUMI*, Gengo OGAWA* and Tomozo YOSHIKAZAKI*

* Central Reserch Laboratory, Nisshin Flour Milling Co. Ltd.,
177-3 Tsurugaoka Ohi-machi, Iruma-gun, Saitama-ken, 354

The volatile concentrates of a stone-milled buckwheat flour were prepared by a continuous distillation-extraction apparatus and the components were isolated and identified by gas chromatography and mass spectrometer. Following 45 compounds were found; 13 alcohols, 6 aldehydes, 6 methyl ketones, 2 esters, 6 aromatic hydrocarbons, 7 alkanes and 5 other compounds. On the other hand, seven flour fractions were obtained by roller-milling and their volatile components were investigated. First three fractions consisted of mainly endosperm, and second three had high contents of testa and embryo. The last one was mainly pericarp. The best evaluation score for flavor was obtained for fraction 4 and the second for fraction 5. The major 13 peaks of the volatiles were further investigated. Gradual increase was observed in the amount of *n*-alkyl alcohols and salicylaldehyde from fraction 1 to 6, and this was extreme for fraction 7. But two peaks containing either *n*-hexanal or *n*-nonanal, 2-octanol and *n*-tetradecane were higher for fraction 3 and 4. These distributions may be related to the evaluation of flavor.

(Received Dec. 18, 1980)

そばは植物学上タデ科に属し、日本で通常栽培され食用に供されているのは *Fagopyrum esculentum* Moench である。しかしその子実の主成分は澱粉であり、かつ栽培法・用途など穀類作物によく類似しているので便宜上穀類作物に包含される場合が多いが、特徴的な食感・風味はそば特有のものとして広く尊ばれている。

そばの香りは弱いものであり、更に製粉後急激に消失してしまうのでそば粉の保存は効かないとされている。又、製粉方法・歩留りの加減によってかなり風味の異なるそば粉が得られる。又、新そばには特有の良い香りがあり珍重されている。

そこで著者らはそばの香りを構成する物質の解明を試み、更にロール製粉によって得られた各フラクション別

の香りの差異について検討を行ったのでその結果を報告する。

実 験 方 法

1. 実験材料

揮発性成分同定用には昭和 53 年秋収穫の北海道産新そばを用いた。これより三輪式電動石臼式粉碎装置 HD-36 (筒井理化学機械・株) により石臼製粉し得られた灰分 1.67%, 粗脂肪 2.6% のそば粉を試料とした。

製粉区分別の比較用には昭和 54 年秋収穫の北海道産新そばを用いた。これより MIAG 社製 Varioroll を用いて Fig. 1 に示す方法によりロール製粉をし試料を得た。

† そばの香りに関する研究 (第 1 報)

* 日清製粉(株)中央研究所 (〒354 埼玉県入間郡大井町大字鶴ヶ岡 177-3)

Fig. 1 Diagram of the buckwheat-milling process

BK: Break roll
M: Smooth roll
16 65: Sifter (16 mesh, 65 mesh)
Asp.: Aspirator
1~7: Milling fraction

2. 揮発性成分同定用試料の調製法

そば粉 10 kg についてニッカーソンらが考案した連続蒸留抽出装置²⁾を用いて抽出を行った。すなわち、1 回につき 31 容丸底フラスコに蒸留水 2 l を入れ、これにそば粉 200 g を加えよく混合した後マントルヒーターにて加熱する。沸とう後 2 時間蒸留すると同時にエーテルで抽出した。得られた抽出濃縮物は岡田の方法³⁾に順じて 5% 塩酸・飽和炭酸水素ナトリウム・5% 水酸化ナトリウムを用いて塩基性区分・酸性区分・中性区分・弱酸性区分に分画した。中性区分については更にシリカゲルカラムクロマト法により *n*-ヘキサンに順次 0% 5%, 10%, 15%, 20%, 100% のエーテルを混合した溶剤各 200 ml を用いて溶出しフラクション No. 1 から No. 6 までを得た。

3. 製粉区分別の揮発性成分の分析方法

製粉区分別の揮発性成分の比較分析の場合はそば粉 20 g を用いて連続蒸留抽出装置²⁾により調製した試料を分析した。すなわち、1 l 容丸底フラスコに蒸留水 500 ml を入れ、これにそば粉を加えよく混合した後マントルヒーターにて一定電圧で加熱し沸とう後 30 分間蒸留すると同時にエーテルで抽出した。得られた抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後常圧下 36~38°C で濃縮し全量をガスクロマトグラフィー (以下 GLC と記す) 分析用試料として用いた。又、同時に標準物質として *n*-

hexanal, *n*-butanol, *iso*-pentanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, *n*-nonanal, *n*-heptanol, *n*-decanal, *n*-octanol, *n*-nonanol, salicylaldehyde (試薬特級: 東京化成) の各物質を 200 ppm 含有するエーテル溶液を 2 μ l 注入し同条件で GLC 測定を行った。

4. 分析条件

(1) 一般分析

水分は乾燥法 (130°C, 1 時間) 灰分は直接灰化法 (600°C, 2 時間) 粗蛋白はケルダール法、粗脂肪はソックスレー抽出法によって測定した。

(2) GLC 分析条件

装置: 日立 073 型

カラム: 20% PEG 20 M/Chromhsorb W, 60/80 メッシュ, ガラス, 2 m.

カラム温度: 60~180°C, 2°C/min.

検出器・注入口温度: 200°C

キャリアーガス: He, 30 ml/min.

検出器: FID, TCD.

データ処理装置: 島津クロマトパック C-E 1 B

(3) GC-MS

装置: 日本電子 JGC 20 K-JMS 06 改.

イオン化電圧: 70 eV.

GLC のカラム・温度条件は 4・(2) と同条件にて行ない、キャリアーガスは He 0.8 kg/cm² で行った。

5. 製粉区分別そば粉の匂の官能的評価

そば 10 g を 100 ml 容ビーカーに採り蒸留水 10 ml を加えガラス棒で混合しながら匂いを嗅ぐ。採点は順位法で行ない、Fig. 1 の方法で得られた穀を除く 6 つの各フラクションのそば粉を順次嗅ぎそばの香りの強い順に 6 点から 1 点まで順位採点した。パネルは 7 名で行ない評点の合計でフレーバースコアとした。

実験結果及び考察

1. そば粉の揮発性成分の同定

連続蒸留抽出法によって得られたエーテル濃縮物は青くさい穀物臭を有するそばの香りを呈していた。そば粉 10 kg から得られた収量は約 120 mg で、化学的分画の結果は中性部 87.1%, 弱酸性部 9.7%, 酸性部 2.2%, 塩基性部 1.0% であった。各区分の匂を比較するとそばの香りは中性部で認められた。又、弱酸性部は燻煙臭を帯びた特徴的な匂いを、酸性部は甘いカラメル臭と薬品臭を、更に塩基性部は青みのある穀物臭を有していた。これらの結果からそばのフレーバーは中性部を主体とし弱酸性部及び塩基性部の物質から構成されていると考え

Fig. 2 Gas chromatogram of the volatiles from the stone-milled buckwheat flour by distillation-extraction apparatus³⁾

られた。塩基性部は微量で且つ匂いも弱いため、そばの香りの主体を成すと考えられた中性部及び弱酸性部の物

質について揮発性成分の同定を行った。中性部についてはシリカゲルカラム操作中のロスや低沸点部の蒸散等を考えて分画前の中性部濃縮物及びカラム分画後の各フランクシオンについて分析した。

石臼製粉により得られたそば粉から連続蒸留抽出法により調製した揮発性成分濃縮物のガスクロマトグラムをFig. 2に示した。又、同定された物質はTable 1に示した。各物質の同定はガスクロマトグラムの *n*-octanolを1.00とする相対保持時間とマススペクトルとの標品との一致に依った。こ

れらの結果から今回45物質が同定された。尚ピークNo. 45は抗酸化剤のBHTと同定された。BHTはい

Table 1 Identified compounds in volatiles from buckwheat flour by distillation-extraction apparatus

Compounds	Peak No.*	Fraction**	RT _r ***	Compounds	Peak No.*	Fraction**	RT _r ***
Alcohols				acetophenone	36	3	1.13
<i>n</i> -butanol	11	N	0.38	Esters			
<i>iso</i> -pentanol	14	5	0.47	ethyl acetate	1	N	0.14
2-hexanol	15	6	0.48	ethyl octanoate	26	2	0.80
<i>n</i> -pentanol	17	6	0.53	Aromatic hydrocarbons			
<i>n</i> -hexanol	22	6	0.69	benzene	3	N	0.18
2-octanol	24	6	0.76	toluene	6	P	0.26
<i>n</i> -heptanol	27	6	0.84	ethylbenzene	11	N	0.38
2-ethylhexanol	28	5	0.89	<i>o</i> -xylene	14	N	0.45
5-ethyl-2-heptanol	29	6	0.91	1,2,4-trimethylbenzene	19	N	0.57
<i>n</i> -octanol	32	6	1.00	naphthalene	39	1	1.31
<i>n</i> -nonanol	36	6	1.15	Alkanes			
benzyl alcohol	43	6	1.45	<i>n</i> -undecane	10	1	0.34
β -phenethyl alcohol	44	6	1.49	<i>n</i> -dodecane	14	1	0.45
Aldehydes				<i>n</i> -tetradecane	24	1	0.76
<i>n</i> -octanal	9	N	0.31	<i>n</i> -pentadecane	29	1	0.91
<i>n</i> -nonanal	20	N	0.60	<i>n</i> -hexadecane	33	1	1.05
<i>n</i> -nonanal	24	2	0.76	<i>n</i> -heptadecane	38	1	1.23
<i>n</i> -decanal	29	2	0.91	<i>n</i> -octadecane	40	1	1.33
benzaldehyde	31	N	0.96	Others			
salicylaldehyde	37	P	1.21	2-pentylfuran	17	N	0.53
Ketones				camphor	30	3	0.94
2-heptanone	13	3	0.41	linalool	31	4	0.98
2-octanone	20	3	0.60	1,2-dimethoxybenzene	38	4	1.28
2-nonanone	23	3	0.72	phenol	47	P	1.62
2-decanone	28	3	0.90				
2-undecanone	34	3	1.08				

* Peak numbering is the same as in Fig. 2 and Fig. 3

** N: Neutral fraction P: Phenolic fraction 1~6: Silica-gel column chromatographic fractions

*** Relative retention time (*n*-octanol=1.00)

Table 2 Yields, chemical components and flavor score of the buckwheat flour products from roller-milling

Milling fractions	Particle size	Yields	Moisture	Ash	Crude protein	Crude fat	Flavor score
1*	65 mesh through	6.2%	16.8%	0.45%	4.5%	0.54%	18
2	65 mesh through	33.1	17.3	0.26	3.5	0.34	15
3	65 mesh through	12.8	17.1	0.64	5.8	0.91	28
4	65~45 mesh	5.0	16.0	2.58	16.5	3.54	32
5	45~16 mesh	6.3	15.3	5.78	36.4	8.28	30
6	16 mesh over	10.2	15.3	6.29	38.8	8.08	24
7	16 mesh over	26.4	17.3	2.30	7.3	1.01	—

* Numbering is the same as in Fig. 1

ずれの分画区分からも同定され、抽出溶剤であるエーテルのみの濃縮物からも GC-MS により同定されエーテル由来によることが分った。

各区分について TCD を用いた GLC 分析を行ない検出器出口での各ピークの匂いを嗅いだが単一物質・単一ピークでそばの香りを有しているものは見いだされなかった。しかし、そばの揮発性成分として草臭・豆臭を有するアルコール類と n -アルデヒド及びメチルケトンと更に芳香族類の存在が注目された。

2. ロール製粉により得られた各区分のそば粉の比較

(1) 一般分析・官能的評価

ロール製粉によって得られたそばの各区分を順次フラクション 1 から 7 まで 7 区分とした。(Fig. 1) 各フラクションの歩留り・一般分析・官能的評価の結果をまとめ Table 2 に示した。プレーキロール・スモースロールを用いて順次製粉してゆき得られたフラクション 1~3(以下 Fr. 1~Fr. 3 と記す) のそば粉は白く胚乳部を主体としたもので、Fr. 4 から Fr. 6 へといくに従って粉砕されにくい種皮層や胚芽の混入率が高くなって粉は緑がかった黄褐色を帯び粗粉となった。Fr. 7 はプレーキロールで得られた 16 メッシュオーバー区分から精選機により分けられた殻(果皮層)を主体とする区分である。

灰分・粗蛋白については Fr. 4 から 5・6 へと含有量が急激に増加していた。粗脂肪については Fr. 4・5・6 がやはり含有量が高いが Fr. 5 に於いて最大となっていた。そばの子実体の各部位の油脂含量についての D.G. DORRELL の報告⁴⁾によれば胚芽・胚乳部・種皮・果皮の順に 8.2%・0.4%・2.0%・0.5% である。この結果を参考にすると、油脂含有量の結果からも Fr. 3 までは胚乳部を主体としており、Fr. 4 から胚芽や種皮の切れ込みが著しくなり、Fr. 5・6 はむしろ胚芽や種皮を主体としていることが分る。

そばの各区分の匂いに関しては Table 2 に示した様に Fr. 3~5 が最もそばの香りを強く感じられるという結果が得られた。Fr. 1~3 はほのかな青みがかったそばの香りで、Fr. 4~6 では深い青くさみのあるそばの香りであるが Fr. 7 はそばの香りは少なくえぐい感じのそば殻臭でありそば粉の青くさい穀物臭とは異なる匂いであった。

(2) 揮発性成分

そばは通常茹麺として食されたり時には熱湯を加えて“そばがき”として食されることから軽く熱を加えた時のフレーバーを比較軽く熱を加えた時のフレーバーを比較するのが適当と考え蒸留時間を 30 分とした。

まず、連続蒸留抽出によって得られた揮発性成分の濃縮物の TCD を用いた GLC 分析により検出器出口での各ピークの臭を嗅ぎ比較した結果、いずれも同一保持時間のピークはほとんど同じにおいであり、又ピークの数もほとんど変わらなかった。この結果より殻も含めて揮発性成分を構成する物質には差はなく構成物質の含有量の多少のバランスによってそばの香りが異なってくると考えられた。

次に TCD を用いた GLC 分析による検出器出口での匂いを嗅いだ結果そばの香りを構成するのに重要と思われるピークについて FID を用いた GLC 分析によるピーク面積の比較を行った。Fr. 4 について分析し得られたガスクロマトグラムを Fig. 3 に示したが、このうち No. 9, 11, 14, 17, 20, 22, 24, 27, 29, 32, 36, 37 の 12 個のピークについて比較を行った。(Fig. 4, 5, 6) 又、同時に、同条件で測定を行った各ピークの構成成分の標品の $1\mu\text{g}$ 当りの GLC 面積を指標として示すと次の様であった。すなわち、 n -hexanal 67.5×10^3 , n -butanol 72.5×10^3 , iso -pentanol 72.5×10^3 , n -pentanol 85.2×10^3 , n -octanal 47.5×10^3 , n -hexanol

Fig. 3 Gas chromatogram of the volatiles from the roller-milled buckwheat flour (fraction 4) by distillation-extraction apparatus²⁾

Fig. 4 Distributions of some components
Peak number (identified compounds)
△ No. 14 (*iso*-amylalcohol, *o*-xylene, *n*-dodecane)
◆ No. 22 (*n*-hexanol) ◇ No. 27 (*n*-heptanol)
▲ No. 20 (*n*-octanal, 2-octanone)

87.1×10^3 , *n*-nonal 81.3×10^3 , *n*-heptanol 77.5×10^3 , *n*-decanal 62.5×10^3 , *n*-octanol 72.5×10^3 , *n*-nonanol 90.0×10^3 , salicylaldehyde 85.0×10^3 であった。

真鎖脂肪族アルコールと salicylaldehyde を成分とするピーク No. 22, 27, 32, 36, 37 はよく似た傾向を示し, Fr. 4 から 5・6 へと増大し更に穀を主体とした Fr. 7 で最大になっていた。*n*-hexanal から成るピーク No. 9 及び *n*-nonanal, 2-octanol 等から成るピーク No. 24 は Fr. 3, Fr. 4 で最大を示しており, 全体的な分布傾向はそば粉の匂いの官能評価の傾向とほぼ一致していた。

Fig. 5 Distributions of some components

Peak number (identified compounds)
▼ No. 11 (*n*-butanol, ethylbenzene)
△ No. 32 (*n*-octanol) ◆ No. 36 (*n*-nonanol, acetophenone) ◇ No. 37 (salicylaldehyde)

Fig. 6 Distributions of some components

Peak number (identified compounds)
△ No. 9 (*n*-hexanal)
□ No. 17 (2-pentylfuran, 2-octanol, γ -tetradecane)
▲ No. 24 (*n*-nonanal, 2-octanol, *n*-tetradecane)
■ No. 29 (*n*-decanal, 5-ethyl-2-heptanol, *n*-heptadecane)

要 約

(1) 石臼挽きしたそば粉から連続蒸留抽出法にて揮発性成分を得, ガスクロマトグラフィーの相対保持時間の測定と GC-MS 分析により 45 物質を同定した。

(2) 一方, そばのロール製粉を行ない 6 区分のそば粉と穀を主体とする区分の合計 7 区分を得, 香りの分布を

調べた。一般分析・官能的評価の結果、胚芽や種皮の含有量の多い区分でそばの香りが強いことが分った。

(3) さらに(2)の試料について連続蒸留抽出法にて揮発性成分を得、ガスクロマトグラフィーを用いて各区分の比較を行った。その結果、直鎖脂肪族アルコールと salicylaldehyde を成分とするピークが殻を主体とする区分で特に大きかった。さらに、*n*-hexanal と *n*-nonanal や 2-octanol を成分とするピークが Fr. 3, Fr. 4 で最大を示し、その分布傾向はそば粉の匂いの官能的評価の傾向とほぼ一致していた。

文 献

- 1) 長友 大：蕎麦考，第1版（柴田書店）p. 35 (1976)。
- 2) NICKERSON, G.B. and LIKENS, S.T.: *J. Chromatog.*, **21**, 1 (1966)。
- 3) 岡田憲三：農化，**43**, 675 (1969)。
- 4) DORRELL, D.G.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 693 (1971)。

(昭和 55 年 12 月 18 日受理)