

形態別胡椒の加熱香氣成分の同定と経時的変化について

松本 睦子*・河村フジ子**

(昭和58年9月6日受理)

Identification and Change of the Odor Components from Two types of Pepper during Cooking

Mutsuko MATSUMOTO and Fujiko KAWAMURA

(Received September 6, 1983)

緒 言

近年、食生活の洋風化に伴い、各種の香辛料が用いられるようになった。中でも胡椒の香氣は大衆に好まれ、食前および食中の味をひき立てる役割を果たしている。胡椒の用法は、調理の種類で異なり、一般に粉胡椒は仕上げの時点に加えるが、粒胡椒は、スープ等加熱初期の時点に他の香辛料や副材料と共に加え、長時間加熱する。そこで、これら形態別胡椒の用法を知るために、原形および粉末の白胡椒を用いて、加熱香氣成分の同定と経時の変化をガスクロマトグラフィにより比較検討したので報告する。

実験方法

1 試料調製

原形および粉末の白胡椒(エスピー食品 K. K 製)各10gに水(蒸留水)1lを加えて、Likens-Nickerson型連続蒸留抽出装置¹⁾を用いて98°C以上(常圧)で0~30分、31~60分、61~90分、91~120分、121~150分、151~180分間の加熱香氣をエーテル中に捕集し脱水後エーテルを溜去し分析用試料とした。

2 ガスクロマトグラフィによる測定

水素炎イオン化型検出器を備えた島津 GC-7A型ガスクロマトグラフィ(GC)を用い、充填カラムとキャピラリーカラムの2種で測定した。充填カラム; 2.6m×3.2mmカラム, Carbowax 20Mを5% chromosorbに塗布したもの, キャリアガス; N₂, 流速 30 ml/min, 注入部検出部温度; 220°C, カラムオープンの温度は70°Cで

4分保持以後 2°C/min 昇温で 180°C までとした。キャピラリーカラム; 25m×0.25mmシリカチューブ, 充填剤は上記同様とし, キャリアガス; N₂, 流速 1.3 ml/min, 検出部温度; 200°C, カラム温度は60°Cで4分保持以後 2°C/min 昇温で 180°C までとした。ガスクロマトグラムの記録およびピーク面積の計算は島津 C-R1B型記録装置を用いた。

結果および考察

原形および粉末胡椒に水を加えて98°C以上で30分加熱して得た香氣の充填カラムによるガスクロマトグラムを図1-A, Bに示した。なお, 図1-Cは粉末胡椒香氣のキャピラリーカラムによるガスクロマトグラムである。

図1より, 加熱30分間の香氣成分量は, 形態によって大差があり, 粉末は, 原形より顕著に多い。ピーク no 1~9 は, 標準物質との保持時間の一致および文献^{2)~4)}により同定した胡椒の香氣成分で, その主なものはいずれも α -ピネン, β -ピネン, サビネンと δ -3-カレンの混合ピーク, リモネン, γ -テルピネン, p -シメン, リナロール, β -カリオフィレン, フムレンである。このうちピーク no 3 は, キャピラリーカラムではサビネンと δ -3-カレンに分離するが他のピークは, 充填カラムでもキャピラリーカラムの場合と同様に鮮明に分離するので, 以下のデータは充填カラムによるものを用い, ピーク no 3 は2成分の混合ピークとして扱うこととした。

次に, 各胡椒に水を加えて, 連続水蒸気蒸留を行ない, 30分毎の香氣全収量と図1で同定した香氣成分の経時の変化をみて, 原形の場合を表1に, 粉末の場合を表2に示した。なお, 調理上興味のある各成分の嗅覚的特徴を成分欄に()で記入した。

* 第1調理学研究室

** 第4調理学研究室

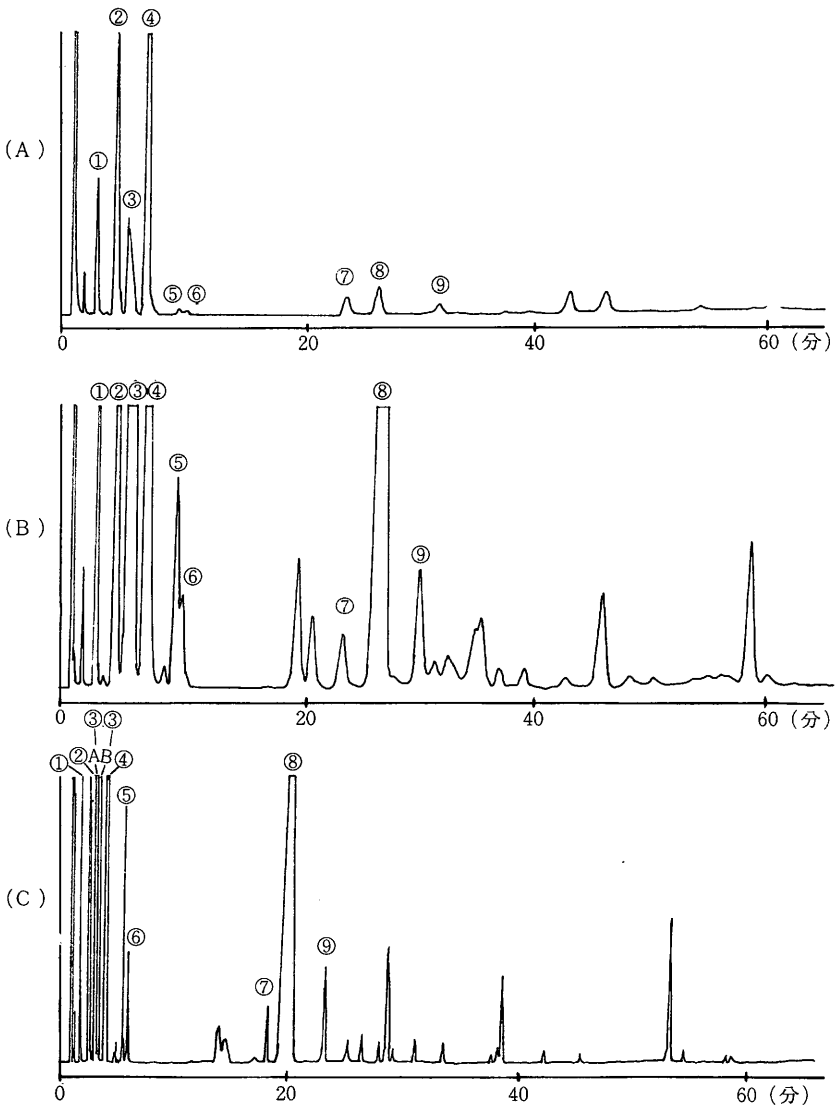


図1 胡椒加熱香気的气相色谱グラム

(A); 原形 (充填カラム) (B); 粉末 (充填カラム) (C); 粉末 (キャピラリーカラム)
 ピークno; ① α -ピネン ② β -ピネン ③-A サビネン ③-B δ -3-カレン
 ④ リモネン ⑤ γ -テルピネン ⑥ *P*-ツェメン ⑦ リナロール
 ⑧ β -カリオフィレン ⑨ フムレン

表1, 2より, 原形胡椒の加熱香気全収量は, 98°C以上で加熱当初は少ないが, 91~120分までは経時的に増加し, 121分以降やや減少するとはいえ, かなり長時間にわたり, 連続的に香気が蒸留されるといえる。この傾向は, 主としてリモネン, β -ピネン, サビネン+ δ -3-カレン, α -ピネン, β -カリオフィレンの消長によるもので, 胡椒特有な芳香または, みかん, ラベンダー様のまろや

かな香気成分である一方, 粉末胡椒の加熱香気全収量は, 98°C以上0~30分に多量に蒸留され, 以後経時的に減少し, 91~120分の値が, 原形における0~30, 31~60, 61~90分の各全収量値に近くなる。この傾向に最も関与するのは, β -カリオフィレン, サビネン+ δ -3-カレンとリモネンである。このうち, β -カリオフィレンは, 既に報告⁵⁾したクローブの主要成分であり, クローブの場合

形態別胡椒の加熱香氣成分の同定と経時的变化について

表1 原形胡椒加熱香氣成分の経時的变化

成分名 (特徴)		加熱時間 (分)	0~30	31~60	61~90	91~120	121~150	151~180
		全収量* (mg)	15.32	16.61	17.80	27.68	21.41	21.20
α-ピネン	C ₁₀ H ₁₆ =136 (胡椒特有の香氣)		0.92	1.05	1.11	2.25	1.27	1.23
β-ピネン	C ₁₀ H ₁₆ =136 (胡椒特有の香氣)		2.89	2.94	2.76	4.76	2.58	2.42
サビネン δ-3-カレン	C ₁₀ H ₁₆ =136 (杉の葉) C ₁₀ H ₁₆ =136 (松の葉)	}	1.67	2.05	2.25	4.42	3.15	3.54
リモネン	C ₁₀ H ₁₆ =136 (柑橘類)		5.15	5.36	4.98	7.61	4.58	3.99
γ-テルピネン	C ₁₀ H ₁₆ =136 (せりの葉)		0.08	0.09	0.09	0.14	0.10	0.09
P-シメン	C ₁₀ H ₁₄ =134 (胡椒特有の香氣)		0.08	0.11	0.13	0.29	0.25	0.23
リナロール	C ₁₀ H ₁₈ O=154 (スズランライラック)		0.41	0.17	0.10	0.11	0.11	0.11
β-カリオフィレン	C ₁₅ H ₂₄ =204 (ラベンダー)		0.77	1.90	3.16	4.52	5.27	5.07
フムレン	C ₁₅ H ₂₄ =204 (ごぼう水)		0.04	0.11	0.18	0.25	0.29	0.27

* 10g の胡椒を 1l の水に添加して加熱した場合の重量近似値

表2 粉末胡椒加熱香氣成分の経時的变化

成分名 (特徴)		加熱時間 (分)	0~30	31~60	61~90	91~120	121~150	151~180
		全収量* (mg)	184.56	77.77	39.23	16.06	11.69	7.73
α-ピネン	C ₁₀ H ₁₆ =136 (胡椒特有の香氣)		4.26	1.36	0.54	0.14	0.03	—
β-ピネン	C ₁₀ H ₁₆ =136 (胡椒特有の香氣)		13.03	2.63	0.65	0.10	0.01	—
サビネン δ-3-カレン	C ₁₀ H ₁₆ =136 (杉の葉) C ₁₀ H ₁₆ =136 (松の葉)	}	42.78	9.97	2.94	0.68	0.16	0.04
リモネン	C ₁₀ H ₁₆ =136 (柑橘類)		32.10	5.65	1.38	0.22	0.44	0.01
γ-テルピネン	C ₁₀ H ₁₆ =136 (せりの葉)		1.79	0.30	0.09	—	—	—
P-シメン	C ₁₀ H ₁₄ =134 (胡椒特有の香氣)		4.18	0.51	0.06	—	—	—
リナロール	C ₁₀ H ₁₈ O=154 (スズランライラック)		1.63	0.28	0.10	0.04	0.02	0.01
β-カリオフィレン	C ₁₅ H ₂₄ =204 (ラベンダー)		59.58	41.44	24.27	10.36	7.70	4.63
フムレン	C ₁₅ H ₂₄ =204 (ごぼう水)		3.12	2.07	1.06	0.44	0.33	0.20

* 10g の胡椒を 1l の水に添加して加熱した場合の重量近似値

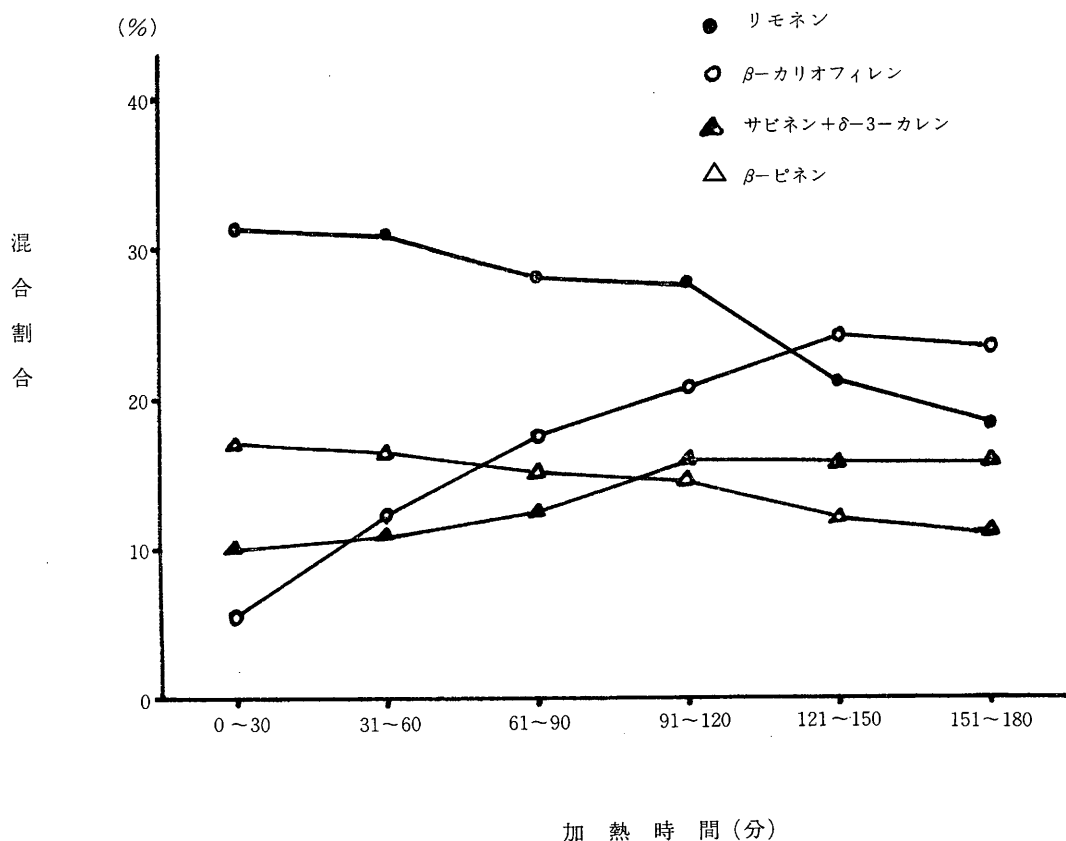


図2 原形胡椒の主要加熱香氣成分の混合割合の経時的変化

も、胡椒の場合と同様に、粉末にすると、加熱当初に多量に蒸留され、原形クローブでは、経時的に増加する。これは、 β -カリオフィレンがセスキテルペン炭化水素で、水に難溶であるため、原形では加熱により徐々に水中に移行するのに対して、粉末の場合は、その形態が水への移行を容易にすると考えられる。 β -ピネン、リモネン、サビネン+ δ -3-カレンも、 β -カリオフィレンに近い傾向を示すが、これらはモノテルペン炭化水素であるため、原形でも、比較的加熱当初に連続的に蒸留され、粉末では、加熱61分以降急速に減少するものと思われる。

以上の結果より、胡椒の形態により加熱香氣成分の経時的変化には大差があることがわかったが、調理上興味があるのは、加熱時間の長短により、香氣の質に差があるのではないかという点である。(香氣全収量は、使用量の増減により調節できる)。そこで、胡椒主要成分の全収量に対する重量比の経時的変化を求め、原形の場合を図2に、粉末の場合を図3に示した。

図2、3より、原形胡椒は、61分以降180分まで、各成分はバランスよく混合されているのに対して、粉末胡椒は、はじめの0~30分は比較的バランスがよいが、31分以降は β -カリオフィレンが50%以上を占め、胡椒特有の β -ピネン、みかん様香氣のリモネン等の割合が急激に減少してくる。このことから、従来の調理書にみられるように、スープその他長時間加熱には、粒胡椒が、調理の仕上げには粉胡椒が用いられるのは、理にかなった用法であるといえる。

要 約

原形および粉末の白胡椒を水に加えて加熱した場合の胡椒香氣成分の同定と経時的変化をみた結果を要約すると次のようになる。

1. 胡椒加熱香氣の成分として、 α -ピネン、 β -ピネン、サビネン、 δ -3-カレン、リモネン、 γ -テルピネン、*P*-シメン、リナロール、 β -カリオフィレン、フムレンを同定

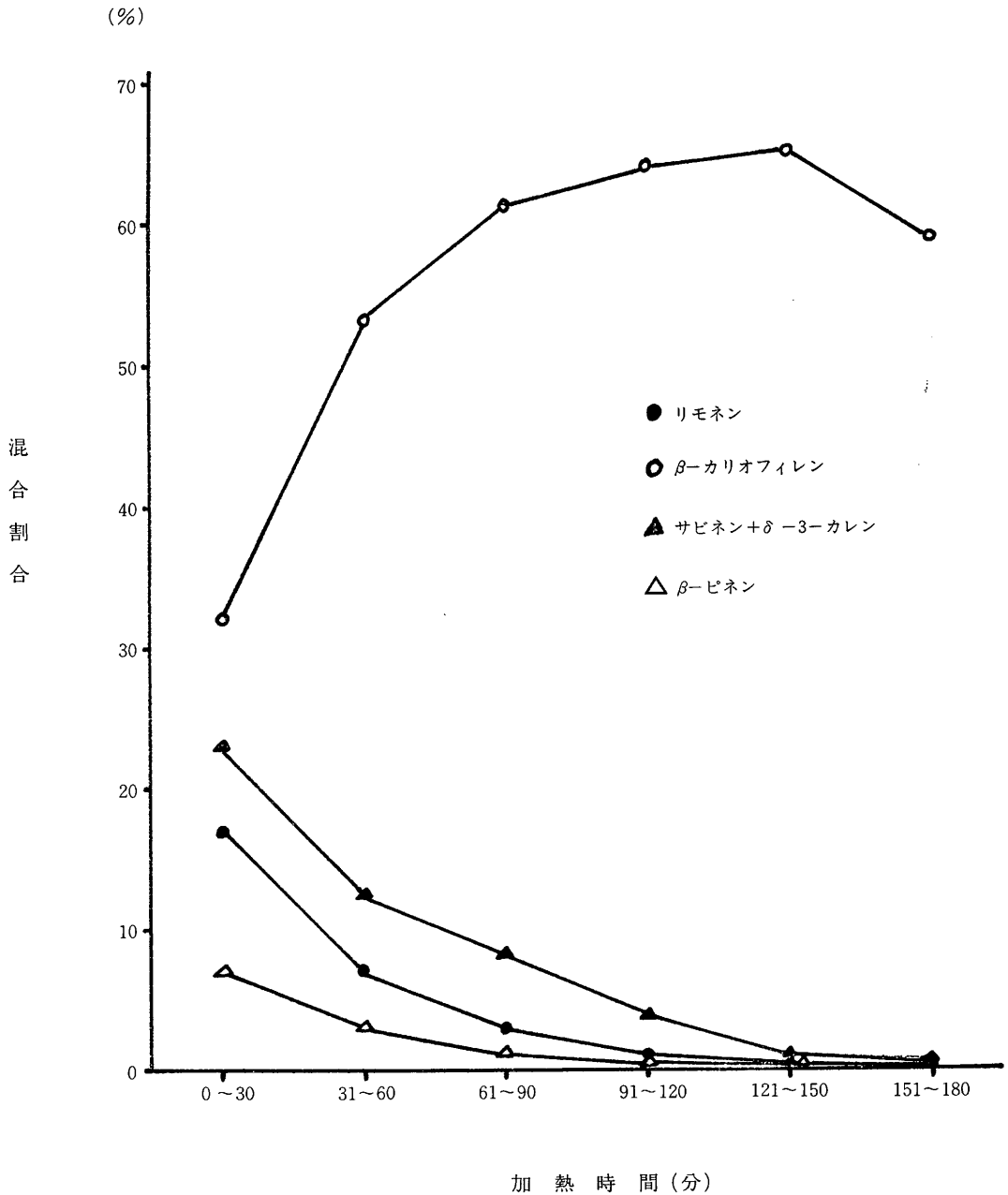


図3 粉末胡椒の主要加熱香气成分の混合割合の経時的变化

した。

2. 原形胡椒香气全収量は、加熱当初は少ないが、長時間連続的に蒸留され、主要成分であるリモネン、 β -ピネン、サビネン+ δ -3-カレン、 β -カリオフィレンがバランスよく混合されている。

3. 粉末胡椒香气全収量は、加熱当初に多量に蒸留され、以後、経時的に減少する。主要成分は、 β -カリオフィレン、サビネン+ δ -3-カレン、リモネンで加熱当初は各成分のバランスがよいが、加熱31分以後は、 β -カリオフィレンが50%以上を占めるようになる。

4. 原形と粉末の加熱香気の差異は、全収量および β -カリオフィレン、リモネン、サビネン+ δ -3-カレン、 β -ピネン量の経時的変化の差異により、原形胡椒は長時間加熱調理に、粉末胡椒は仕上げに用いるのが合理的用法といえる。

終りに、本研究のために資料および標準物質をご提供いただきました。お茶の水女子大学食品化学研究室ならびに高砂香料工業K. K. に対して深く感謝の意を表します。

引用文献

- 1) G. B. Nickerson and S. T. Likens : J. Chromatog, **21** 1 (1966)
- 2) 正田芳郎 : ガスクロマトグラフィ・マススペクトロメトリーによる天然香料の分析, 広川書店, 東京 (1975) p. 235
- 3) B. M. Lawrence : Essential Oils 1976~1977
- 4) B. M. Lawrence : Essential Oils 1979~1980
- 5) 河村フジ子, 加藤和子, 松本睦子, 河村としみ, 小林彰夫 : 家政誌, 35, No. 1, (1984)