

## 酒もと饅頭に関する研究(1)

誌名	愛知県食品工業試験所年報
ISSN	03887758
著者	天野, 武雄
巻/号	25号
掲載ページ	p. 10-18
発行年月	1985年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 酒酏饅頭に関する研究（第1報）

### 饅頭皮の香気成分の組成について

天野武雄

酒酏饅頭の香気は、各社によってそれぞれ著しい特徴がみられる。例えば、パン風の香気を有するもの、それに発酵生産物による複雑さを加えたもの、あるいは極端に酸臭を有するものといった様に種々様々である。この原因は企業間における原料配合の差異と酏および発酵生地が発酵に關与する微生物作用の相違から生じるものと推察されるが、これらについて科学的に研究した報告はほとんど見られない。

また、饅頭をあん部と皮部に分けて官能的に香りを調べると酒酏饅頭の香りは、ほとんど皮部に由来すると推定されるので、本報では饅頭皮からの香気成分の捕集およびガスクロマト（GC）の測定条件を設定すると同時に、その組成についても検討を加え若干の知見を得たので報告する。

### 実 験 方 法

1. 供試試料 試料とした皮は、異なった製造メーカーの発酵生地約200gを直接蒸して調製したものの4種と市販の饅頭からあんを除いて調製したものの2種を用いた。

2. ヘッドスペースパー（HSV）捕集条件とGC測定条件 饅頭皮を第1図に示す方法により調製しHSVを発生させて、このHSVを島津ガスクロマトグラフGC-6A型で分析した。分析条件のカラム、カラム温度、注入口温度は第1図に示した。なお検出器は水素炎イオン化検出器を用いた。

また、酢酸のGC分析は次の条件で行った。

カラム：PEG 20M 5%+リン酸1%をクロモソルブW AW DMCS 60~80メッシュに塗布したものをガラス製カラム1m×3mmφに充填

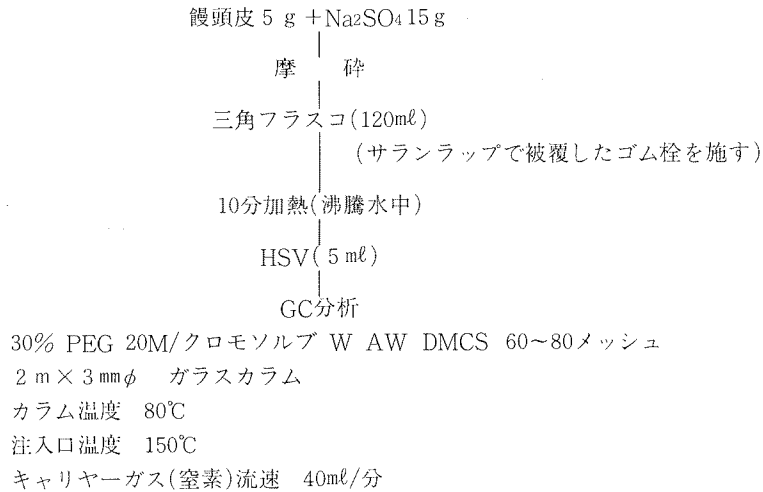
カラム温度：65℃

キャリアーガス（窒素）流速：40ml/分

検出器：水素炎イオン化検出器

3. シリンジ反応<sup>1)</sup> 5mlの皮下注射器の内壁に第3図の試薬25μlを塗布後、注射針取付口にシリコンゴム栓を施し、この栓を通してHSV 5mlを注入し30℃、10分間反応させた。反応後のHSV 5mlをGC分析し、ピークの消失状況から成分の官能基を推定した。

4. ホウ酸カラムの作製<sup>2)</sup> 第1図と同じ充填剤を詰めたカラムに、更にアルコール類を除去する目



第1図 饅頭皮のHSVの分析方法

的で、同充填剤に3%のホウ酸を加えたものをカラムの検出器側に約15cmの長さに詰めてホウ酸カラムとした。

**5. 標準溶液の調製** 特級アセトアルデヒド、一級 *iso*-ブチルアルデヒド、一級 *n*-カブロンアルデヒド各約100mgをそれぞれ精秤し、一級安息香酸エチルで100mlに希釈した。また、特級 *iso*-アミルアルコール、特級 *n*-アミルアルコール、一級乳酸エチル各約20mg、特級エチルアルコール約10gをそれぞれ精秤し一級安息香酸エチルで100mlに希釈した。なお、アルデヒド類とアルコール類を同時に溶解するとアルデヒド類が徐々に分解することを付記する。また、酢酸の標準溶液は、特級酢酸約25mgを精秤し一級 *n*-ヘキサンで100mlに希釈した。

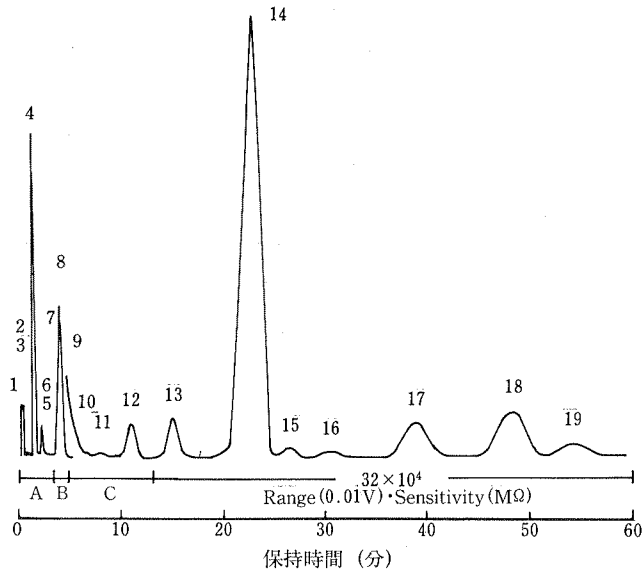
HSV中の各成分の濃度は、これらの溶液の一定量をガスクロマトグラフに注入して絶対検量線を作成し求めた。

**6. エチルアルコールおよび有機酸の分析** 饅頭皮のエチルアルコールは重クロム酸<sup>3)</sup>酸化法により測定した。

饅頭皮の有機酸は、皮20gを1N硫酸でpH2以下にして溶媒としてエチルエーテルを用い50℃で16時間ソックスレー液々抽出を行った。なお、揮発酸の揮散を防止するため0.1N水酸化ナトリウム20mlをソックスレー受器に入れ抽出した。抽出物は乾固後0.2N塩酸に溶解し<sup>4)</sup>過しながら10mlにし、その一部を盛進製薬製カルボン酸分析計S-700で分析した。

## 実験結果および考察

1. 饅頭皮のHSV捕集条件の設定 第1図の方法によってN社の饅頭皮からHSVを発生させGC分析したガスクロマトグラムを第2図に示す。保持時間60分迄に19個のピークが観察され、このガスクロ



第2図 饅頭皮のHSVのガスクロマトグラム

注: ※A  $512 \times 10^4$  GC分析条件: 第1図と同じ  
 ※B  $32 \times 10^4$   
 ※C  $256 \times 10^4$

マトグラムのRange (0.01V) · Sensitivity (MΩ) の $32 \times 10^4$ を1倍として、図中の※A, ※B, ※Cの感度を換算するとそれぞれ16倍, 1,000倍, 8倍に相当する。従って、このHSV中にはピーク8の成分が圧倒的に多く、次にピーク4, 14, 12の成分が多い。しかし、これらの結果は沸騰水中10分間の加熱であるが、第1表に示すように20分間, 30分間と加熱時間を長くするに従ってピーク4, 6, 12は漸増した。一方、ピーク8, 14, 17のようにほとんどピークの大きさが変わらないものもあった。このような結果より本実験では加熱時間を沸騰水中で10分間と定めた。しかし、第1表からも推定できるようにデータに相当のバラツキが予測されるので同一条件で10回測定を行ってバラツキの度合を調査した結果を第2表に示した。変動係数はピークによって20~70%と非常に大きく信頼性のあるデータを求めるには同一試料について多数回の分析を行うことが望ましいが、本報では3回測定を行い平均値で示した。

2. 饅頭皮のHSVに含まれる成分の同定 第2図のガスクロマトグラムのピークは標準試薬との保持時間による比較と第3図のシリンジ反応による各ピークの硫酸, ヒドロキシルアミン, 水酸化ナトリウム, 過マンガン酸カリウムに対する挙動およびホウ酸カラムによるアルコール類の除去によってピークを同定した。ピーク1はHSV注入に基づく圧力差によるピーク, ピーク2はピーク1と同理由によ

第1表 加熱時間を異にした饅頭皮のHSVの濃度変化

加熱条件	ピーク高さ (cm)					
	ピーク4	ピーク6	ピーク8	ピーク12	ピーク14	ピーク17
沸騰水中10分 加熱	6.00	1.22	2.13	0.70	8.70	1.05
	5.50	0.80	3.72	0.50	9.25	0.95
	8.18	1.25	7.82	1.05	13.25	1.22
平均値	6.56	1.09	4.56	0.75	10.40	1.07
沸騰水中20分 加熱	8.95	1.85	1.20	2.40	6.80	1.92
	9.25	1.85	3.90	2.10	10.02	1.85
	9.10	1.90	1.45	1.90	8.80	0.97
平均値	9.10	1.87	2.18	2.13	8.54	1.58
沸騰水中30分 加熱	14.45	3.15	2.70	5.60	11.40	1.20
	14.25	3.33	3.15	6.35	10.30	0.90
	11.25	2.40	2.15	4.60	8.25	0.80
平均値	13.32	2.96	2.67	5.52	9.98	0.97
Range(0.01V)・※1 Sensitivity(MΩ)	512・ 10 <sup>4</sup>	512・ 10 <sup>4</sup>	32・ 10 <sup>4</sup>	256・ 10 <sup>4</sup>	32・ 10 <sup>4</sup>	32・ 10 <sup>4</sup>

注：※1 ガスクロマトグラフの検出感度

る空気のピークと無水硫酸ナトリウム中に含まれる成分、ピーク3は無水硫酸ナトリウムとサランラップ中に含まれる成分であった。これらピークは饅頭皮からの成分でなくピーク4からピーク19までが皮からの成分であり、アルデヒド類はピーク4のアセトアルデヒド、5のプロピオンアルデヒド、6の*iso*-ブチルアルデヒド、7の*n*-ブチルアルデヒド、9の*n*-バレルアルデヒド、12の*n*-カブロンアルデヒドと同定した。

これらアルデヒド類は、第1表の一部にみられるように加熱によってピークが増大することからストレッカー分解および脂質の自働酸化<sup>51</sup>によって増大したものと思われる。

アルコール類はピーク8がエチルアルコール、14が*iso*-アミルアルコール(含活性アミルアルコール)、16が*n*-アミルアルコールと同定した。

また、エステル類としてはピーク19を乳酸エチルと同定したが、酢酸エチルは饅頭皮中に多量のエチルアルコール、酢酸が存在するにもかかわらず認められなかった。

**3. HSV中の各種化合物の組成** 饅頭皮のHSV中の主な化合物について定量した結果を第3表に示した。発酵生地約200gのみを蒸した皮(包あんしてない皮)の成分量は、市販饅頭より分離した皮(包あんしていた皮)より多く認められた。エチルアルコールについて、A社の製品と比較すると包あんしてない皮は包あんしていた皮の14倍量となり、包あんによる皮の表面積の増大に伴う揮散とあんへの


第2表 沸騰水中10分間加熱下における饅頭皮のHSV濃度のバラツキ

加熱条件	ピーク高さ <sup>※1</sup> (cm)					
	ピーク4	ピーク6	ピーク8	ピーク12	ピーク14	ピーク17
沸騰水中	6.00	1.22	2.13	0.70	8.70	1.05
	5.50	0.80	3.72	0.50	9.25	0.95
	8.18	1.25	7.82	1.05	13.25	1.22
	7.85	2.63	7.60	1.25	16.20	1.75
	9.32	1.25	2.40	0.85	16.78	1.91
10分間加熱	6.13	0.63	1.23	0.60	8.00	1.50
	8.15	0.95	1.25	1.05	8.10	1.00
	7.80	0.82	3.65	0.75	10.60	0.90
	4.95	0.65	1.62	0.50	7.95	1.45
	7.08	1.25	3.10	0.75	15.45	2.00
平均値	7.10	1.15	3.45	0.80	11.43	1.37
標準偏差	1.40	0.58	2.42	0.25	3.63	0.41
変動係数(%)	19.70	50.57	69.98	31.32	31.78	29.88

注：※1 ガスクロマトグラフの検出感度第1表と同じ

ピークNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
試薬	conc.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25 $\mu$ l																			
	7:3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25 $\mu$ l																			
	NH <sub>2</sub> OH* <sub>1</sub> 25 $\mu$ l																			
	5% NaOH 25 $\mu$ l																			
Sat. KMnO <sub>4</sub> 25 $\mu$ l																				
ホウ酸カラム																				
推定化合物	空気	空気がNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +サランラップ	アセトアルデヒド	プロピオンアルデヒド	iso-ブチルアルデヒド	n-ブチルアルデヒド	エチルアルコール	n-バレルアルデヒド			n-カブロンアルデヒド		iso-アミルアルコール 活性アミルアルコール		n-アミルアルコール				乳酸エチル

注：\*<sub>1</sub> NH<sub>2</sub>OH 塩酸塩 4 g / 水50ml


 消失      70~80%消失      50%消失      20~30%消失      影響なし

第3図 シリンジ反応とホウ酸カラムによるガスクロマトグラム上のピーク成分の推定

第3表 饅頭皮のHSV中の各種化合物の組成

	皮 の 種 類											
	A 社 <sup>※3</sup>		J 社 <sup>※3</sup>		K 社 <sup>※3</sup>		N 社 <sup>※3</sup>		A社M <sup>※4</sup>		T社M <sup>※4</sup>	
	HSV <sup>※1</sup>	組成比%	HSV	組成比%	HSV	組成比%	HSV	組成比%	HSV	組成比%	HSV	組成比%
アセトアルデヒド	0.77	0.95	1.39	2.64	1.30	1.16	1.17	3.78	0.44	7.04	0.44	11.00
iso-ブチルアルデヒド	0.10	0.12	0.31	0.59	0.07	0.06	0.14	0.45	0.01	0.16	0.03	0.75
エチルアルコール	79.5	98.00	50.1	95.10	109.3	97.54	29.0	93.58	5.64	90.24	3.35	83.75
n-カプロンアルデヒド	0.24	0.30	0.48	0.91	0.47	0.42	0.30	0.97	0.02	0.32	0.08	2.00
iso-アミルアルコール <sup>※2</sup>	0.42	0.52	0.34	0.65	0.74	0.66	0.32	1.03	0.11	1.76	0.08	2.00
n-アミルアルコール	0.01	0.01	0.01	0.02	こん跡	0.00	0.01	0.03	こん跡	0.00	こん跡	0.00
乳 酸 エ チ ル	0.08	0.10	0.05	0.09	0.18	0.16	0.05	0.16	0.03	0.48	0.02	0.50

注：※1 5 ml中のμg

※2 活性アミルアルコールを含む

※3 包あんしない皮

※4 包あんしていた皮

移行による減少が考えられる。

また、これら化合物の組成は、エチルアルコールが圧倒的に多く全体の84~98%を占めていた。その他はアセトアルデヒド、iso-アミルアルコール(含活性アミルアルコール)、n-カプロンアルデヒドが比較的少量に含まれていた。

4. 饅頭皮の遊離有機酸組成 酒酏饅頭は、酸臭の強いものと弱いものがあり、第4表にその有機

第4表 饅頭皮の遊離有機酸組成

	皮 の 種 類 mg/100 g					
	A社 <sup>※1</sup>	J社 <sup>※1</sup>	K社 <sup>※1</sup>	N社 <sup>※1</sup>	A社M <sup>※2</sup>	T社M <sup>※2</sup>
グ ル コ ン 酸	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0
ピログルタミン酸	3.6	1.9	1.6	1.6	3.1	0.0
乳 酸	203.6	91.4	90.6	96.3	203.5	75.1
酢 酸	122.5	34.4	29.7	24.7	62.2	26.2
ギ 酸	10.2	8.8	2.4	7.6	4.3	0.8
リ ン ゴ 酸	1.1	1.4	2.7	5.2	1.1	3.1
コ ハ ク 酸	6.1	10.0	17.2	10.5	5.7	8.7

注：※1 包あんしてない皮

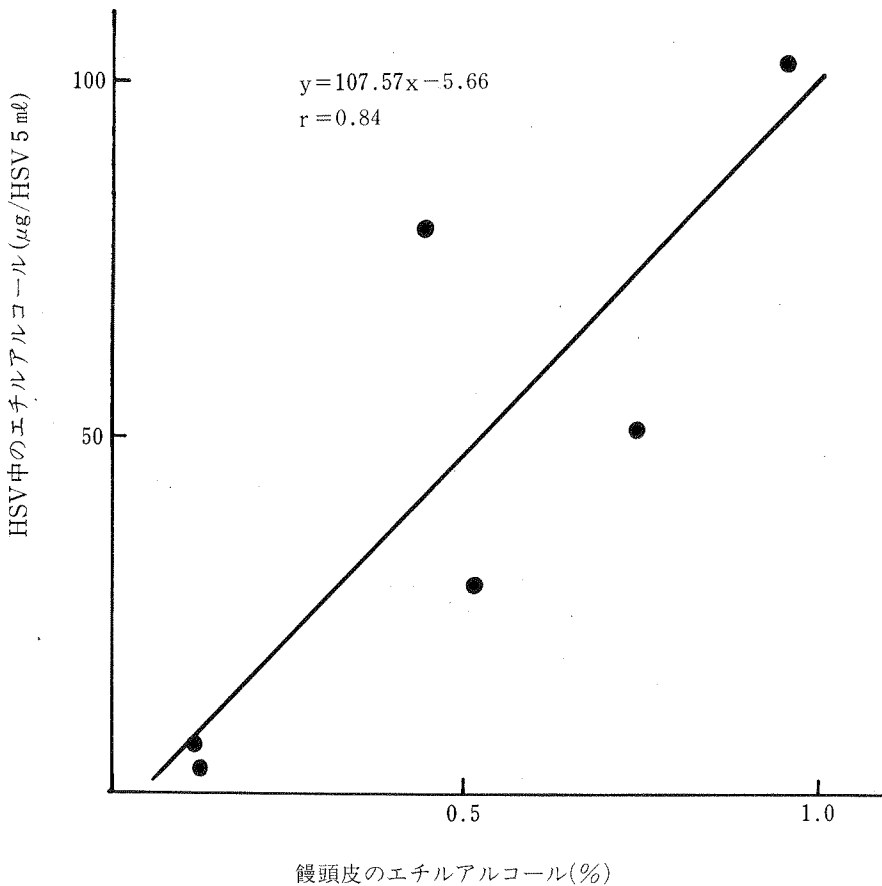
※2 包あんしていた皮

酸の定量結果を示した。そのうち特に香りに関係のあるのは、酢酸およびギ酸であるので、両者の測定はソックスレー液々抽出で完全に抽出できる条件で行った。しかし、グルコン酸、ピログルタミン酸、乳酸、リンゴ酸は、分子中に親水原子団の水酸基あるいはイミノ基を有しているので16時間抽出では完全に行われているとは考え難い。<sup>6)</sup>

饅頭皮の包あんしてないものの酢酸含量は、25~123mg/100gでありメーカーによって差が認められた。また、A社の包あんしていた皮の酢酸量は、包あんしてない皮に比較して約半量に減少していた。すなわち、前述のエチルアルコールの揮散と同様な理由によって減少したものと推定される。

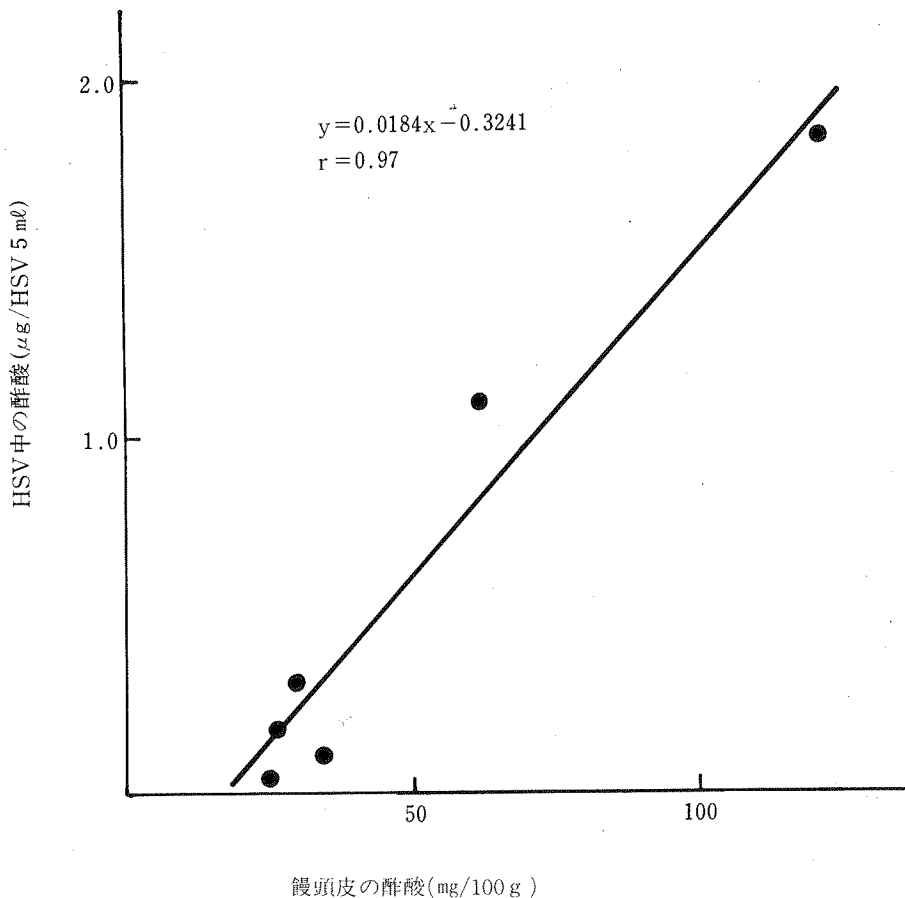
ギ酸量は酢酸量の3~31%程度であるが、メーカーによって相当のふれがみられた。

**5. エチルアルコールおよび酢酸の饅頭皮およびHSV中の濃度の相関性** 第4図に示すように饅頭皮中にエチルアルコールの多いものは、HSV中にも多量に見出され、その相関係数は0.84であった。また、第5図に酢酸の相関係数を示したが、その値は0.97でエチルアルコールの場合よりバラツキは小さ



第4図 饅頭皮のエチルアルコールのHSVへの揮発性





第5図 饅頭皮の酢酸のHSVへの揮発性

かった。以上のように酸臭の強い饅頭皮には多くの揮発酸が存在し、アルコール香の強いものも同様なことがいえる。従って、饅頭皮の揮発酸、アルコール類、アルデヒド類等の揮発性物質の量が饅頭の香りを規定するものと推察される。

## 要 約

酒酹饅頭の皮を用いて香気成分の測定条件を設定すると同時にその組成について調査し次の結果を得た。

1. 香気成分の分析は、饅頭皮 5 g と無水硫酸ナトリウム 15 g を摩砕したものを 120 ml 容三角フラスコに入れ、沸騰水中で 10 分間加熱し発生したヘッドスペースペーパー (HSV) 5 ml をガスクロマト分析した。

ガスクロマト分析はPEG 20M 30% 2 m×3 mmφ, カラム温度80°C, キャリヤーガス(窒素)流速40ml/分の条件で行った。

2. HSV中には、19個のピークが観察でき、同定できた化合物は、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*iso*-ブチルアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、エチルアルコール、*n*-バレルアルデヒド、*n*-カプロンアルデヒド、*iso*-アミルアルコール(含活性アミルアルコール)、*n*-アミルアルコール、乳酸エチルであった。このうちHSV中に最も多量存在していたものはエチルアルコールで、次にアセトアルデヒド、*iso*-アミルアルコール(含活性アミルアルコール)であった。

3. 酸臭の主な原因と考えられる揮発酸について測定した結果、饅頭皮には酢酸が25~123mg/100g、ギ酸が1~10mg/100g含まれていた。

4. HSV中に含まれるエチルアルコールおよび酢酸と饅頭皮中のそれらとの関係は、饅頭皮中にエチルアルコール含量の多いものは、HSV中にも多量にあり、その相関係数は0.84であった、また、酢酸についても同様の傾向で相関係数は0.97であった。

本実験を行うにあたって、貴重な試料を御提供頂いた(資)旭軒、(株)金蝶堂、(株)浄心饅頭、(株)津島屋、(名)納屋橋饅頭万松寺店に感謝します。

## 文 献

- 1) J.E. Hoff and E.D. Feit : Anal. Chem.,**36**, 1002 (1964)
- 2) R.M. Ikeda, D.E. Simmons and J.D. Grossman : Anal. Chem.,**36**, 2186 (1964)
- 3) 京都大学農学部食品工学教室 : 食品工学実験書下巻, P.319, 養賢堂 (1970)
- 4) Y.Kasai, T.Tanimura and Z.Tamura : Anal. Chem.,**49**, 655 (1977)
- 5) 安松 : 醸協, **62**, 826 (1967)
- 6) 天野ら : 愛知食品工試年報, **11**, 55 (1970)