

ラード中で加熱したショウガの減圧水蒸気蒸留法による香気分析

Analysis of Aroma Compounds Produced under Reduced Pressure Steam Distillation of Lard Heated with Ginger

食物学科 高橋 京子
Dept. of Food and Nutrition Kyoko Takahashi

抄 録 ショウガをラード中で加熱した際の、ラード中に抽出されるショウガ香気成分の分析を行なった。細刻したショウガ 200 g をラード 400 g と共に 150℃、15 分間加熱した後、ラード部分を、25 mmHg 下で水蒸気蒸留し、留出液を氷水と液体窒素で捕集した。留出液をジクロロメタン抽出し、GC 分析した。ラードを用いずに 150℃、15 分間加熱したショウガについても同様に分析した。22 成分の組成比について比較したところ、ラード抽出物では、ラードなしで加熱したショウガに較べて、Camphene、1,8-Cineole の組成比が大きく、ラードは揮発性の高い成分の捕捉に役立つことがわかった。

キーワード：ショウガ、ラード、香気成分

Abstract A quantity of lard heated with ginger at 150°C for 15 minutes was steam distilled under reduced pressure. The effluent was trapped under 0°C or liquid nitrogen and extracted by dichloromethane. The extracted aroma compounds were analyzed by GC. The ginger heated at 150°C for 15 minutes was analyzed in the same way. The ratios of camphene and 1,8-Cineole of 22 aroma compounds in lard extract were higher than those in the ginger sample. Lard was useful for extraction of high volatility compounds.

Keywords : ginger, lard, aroma, flavor

1. 緒言

ショウガの根茎は、食用および薬用に広く使用されており、独特の芳香を活かして利用されている。ショウガの香気には、テルペノイド化合物に由来する成分が含まれているという研究が多く報告¹⁻⁴⁾されている。

ショウガ香気に大きく関与している成分を解明するため、GC-Sniffing 法を用いた研究⁵⁻⁹⁾も行なわれている。

ショウガは、欧米では乾燥させて香辛料として利用することが多いが、日本では、生のショウガを利用することが多い。生のまま細刻する、すりおろす、あるいは煮る、油脂と共に炒めるなどの加熱調理をして用いるなど様々な方法で利用されている。加熱したショウガについては、水煮したショウガの香気分析の報告や、ラードの水煮におけるショウガの抗

酸化力についての報告¹⁰⁻¹²⁾もある。

本報告では、油脂としてラードを用いてショウガを加熱した際に、ラードに抽出されるショウガの香気成分の特徴について調べることにした。分析方法としては、香気成分の変化に与える影響を少なくするため、減圧水蒸気蒸留法とし、ショウガと加熱した後のラードについて分析することとした。

2. 実験方法

2.1 材料

市販の高知県産ショウガを、皮付きのまま 3 mm 角に細刻し使用した。ラードは、豚の腹と背の部位の脂をピーカー内で加熱し、溶解した豚脂を用いた。

2.2 減圧水蒸気蒸留法による香気分析試料の調製

ショウガ 200 g を、ラード 400 g とともに、2 l ナスフラスコに入れ、図 1 の装置を用いて、オイル

バス中で150℃、15分間加熱した。加熱時に、水蒸気と共に発生した揮発性物質も捕集した。加熱終了直後、フラスコ中のラードを3ℓナスフラスコに移した。水200mlを加え、図2の装置を用いて、25mmHg、25℃の条件下で減圧水蒸気蒸留を行なった。水蒸気とともに留出した揮発性成分を1ℓナスフラスコ内に水冷捕集し、さらに液体窒素により捕集した。留出液が1,000mlになるまで、蒸留を行なった。これらの捕集液およびショウガ加熱時の捕

集液を合せて、ジクロロメタンで抽出し、無水硫酸ナトリウムにより水を除去した後、精密蒸留用充填物としてマクマホンを用いた蒸留塔を付して常圧で濃縮した。濃縮後の重量を測定し、この中から一部とり秤量し、内部標準物質として、既知量のノナデカンを添加し、分析試料とした。

ラードを使用せずに加熱したショウガ香気成分の分析試料は、ショウガ200gを2ℓナスフラスコに入れ、ラードを加えずに、前述と同様の方法で、分析試料を調製した。

なお、ショウガ加熱後の香気成分の変化による分析結果への影響を防ぐため、ショウガ加熱後の操作をなるべく迅速におこなうこととし、ショウガ加熱後のラードおよびショウガの減圧水蒸気蒸留は、ラード部分については加熱直後に、ショウガ部分については翌日に行なった。ラードを使用しない加熱ショウガについても、加熱直後に減圧水蒸気蒸留を行なった。

2.3 香気分析試料の分析方法

成分の同定は、ガスクロマトグラフィー-質量分析計 (GC-MS) による分析およびガスクロマトグラフィー (GC) 分析による標品との保持時間の比較により行なった。定量は、GC分析により行なった。香気成分のにおいの分析は、GC-Sniffing法によりおこなった。

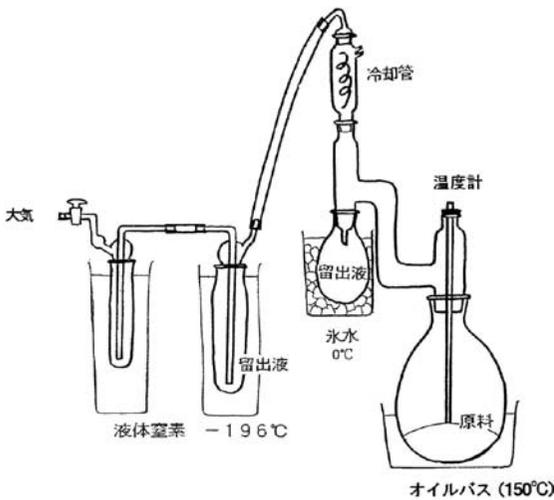


図1 ショウガ加熱装置

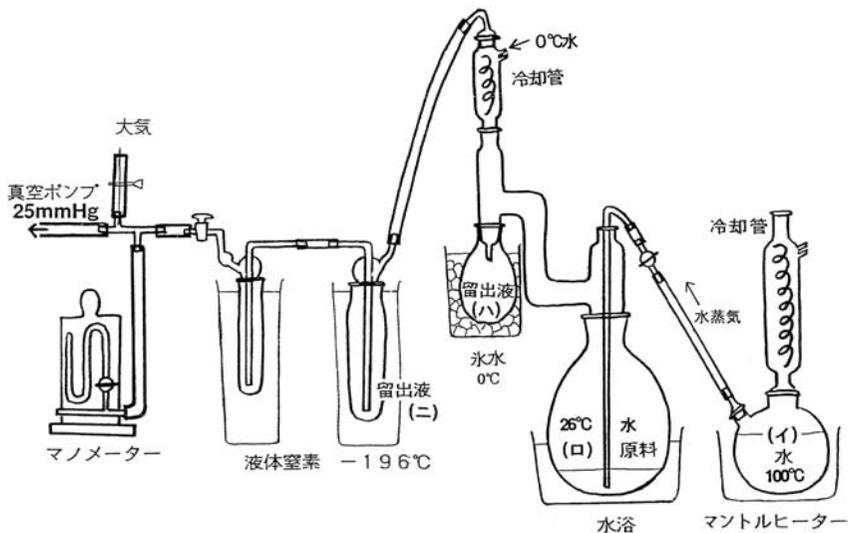


図2 ショウガ加熱後のラードおよびショウガの減圧水蒸気蒸留装置

表1 ショウガ加熱香気のロード抽出物と加熱ショウガの香気成分

ピーク No.	RT 分	成分名	ロード抽出加熱ショウガ		加熱ショウガ
			ロード抽出物 μmol (組成比%)	抽出後ショウガ μmol (組成比%)	μmol (組成比%)
1	3.9		6.2 (4.2)	1.7 (3.6)	5.1 (1.3)
2	4.5	camphene	17.6 (11.8)	5.0 (10.5)	2.0 (0.5)
3	5.2		1.1 (0.7)	0.3 (0.6)	1.2 (0.3)
4	6.4		5.1 (3.4)	1.6 (3.4)	6.5 (1.7)
5	6.5		0.9 (0.6)	0.3 (0.7)	0.9 (0.2)
6	7.4		3.7 (2.5)	1.3 (2.7)	5.8 (1.5)
7	7.7	1,8-cineol	17.8 (11.9)	6.4 (13.3)	17.9 (4.6)
8	7.9		19.2 (12.9)	2.7 (5.6)	26.9 (6.9)
9	12.0		1.7 (1.2)	0.0 (0.0)	1.3 (0.3)
10	12.7		1.6 (1.1)	0.2 (0.5)	3.0 (0.8)
11	19.3	citronellal	0.7 (0.5)	0.2 (0.5)	1.5 (0.4)
12	24.0	linalool	2.3 (1.5)	0.6 (1.2)	5.2 (1.3)
13	31.2	neral	14.9 (10.0)	6.1 (12.7)	69.7 (18.0)
14	32.5	α -terpineol	2.9 (2.0)	1.0 (2.1)	12.1 (3.1)
15	33.4	zingiberene	1.2 (0.8)	1.3 (2.6)	11.6 (3.0)
16	34.2	geranial	38.5 (25.9)	12.7 (26.4)	115.7 (29.9)
17	35.1		0.6 (0.4)	0.6 (1.3)	26.8 (6.9)
18	35.9	geranyl acetate	1.7 (1.2)	1.6 (3.3)	25.5 (6.6)
19	36.0	citronellol	0.0 (0.0)	0.3 (0.7)	20.2 (5.2)
20	36.6		1.5 (1.0)	0.6 (1.2)	3.8 (1.0)
21	38.4		0.4 (0.2)	0.0 (0.0)	2.5 (0.6)
22	41.2	geraniol	9.2 (6.2)	3.3 (6.9)	21.6 (5.6)
計			148.8 (100.0)	47.9 (100.0)	386.9 (100.0)

(1) GC-MS 分析

装置：JEOL 製 JMS-DX300W 型ガスクロマトグラフ
 フィー-質量分析 カラム：クロマトリサーチ(株)
 製 PEG20M (25 m × 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μm)
 GC 注入口温度：220 $^{\circ}\text{C}$
 カラム温度：50 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$, 昇温速度 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 キャリアガス：ヘリウム, カラム流速 0.93 ml/min.
 イオン化電圧：70eV
 チャンバー温度：230 $^{\circ}\text{C}$
 データ処理システム：JMA-DA 5000

(2) GC 分析

装置：島津 14A 型ガスクロマトグラフ (GC)
 検出器：水素炎イオン化型検出器 (FID)
 カラム：J&W Scientific 製 DB-WAX (25 m ×
 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μm)
 GC 注入口温度：200 $^{\circ}\text{C}$

カラム温度：60 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$, 昇温速度 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 キャリアガス：窒素, カラム流速 1.0 ml/min
 記録計：島津製作所製 CHROMATOPAC C-R6A
 成分の定量は、GC クロマトグラムの各ピークと、
 内部標準物質ノナデカンの面積比と内部標準物質添
 加量から求めた。

(3) GC-Sniffing 分析

GC のキャピラリーカラム出口に Y 字管 (ジ
 エルサイエンス (株) 製 インナーシール Y コネク
 ター) を付して、留出ガスを分岐した。キャピラ
 リーチューブ 50 cm をそれぞれ用いて、一方を FID
 に接続し、一方を Sniffing 用として、GC オープン
 外に出した。外部に出したキャピラリーチューブに
 は、凝縮防止のためリボンヒーターを用いて 110 $^{\circ}\text{C}$
 で保温し、先端に鼻あて用ロートを取り付けた。
 GC 分析と同時に、キャピラリーカラム出口よりに

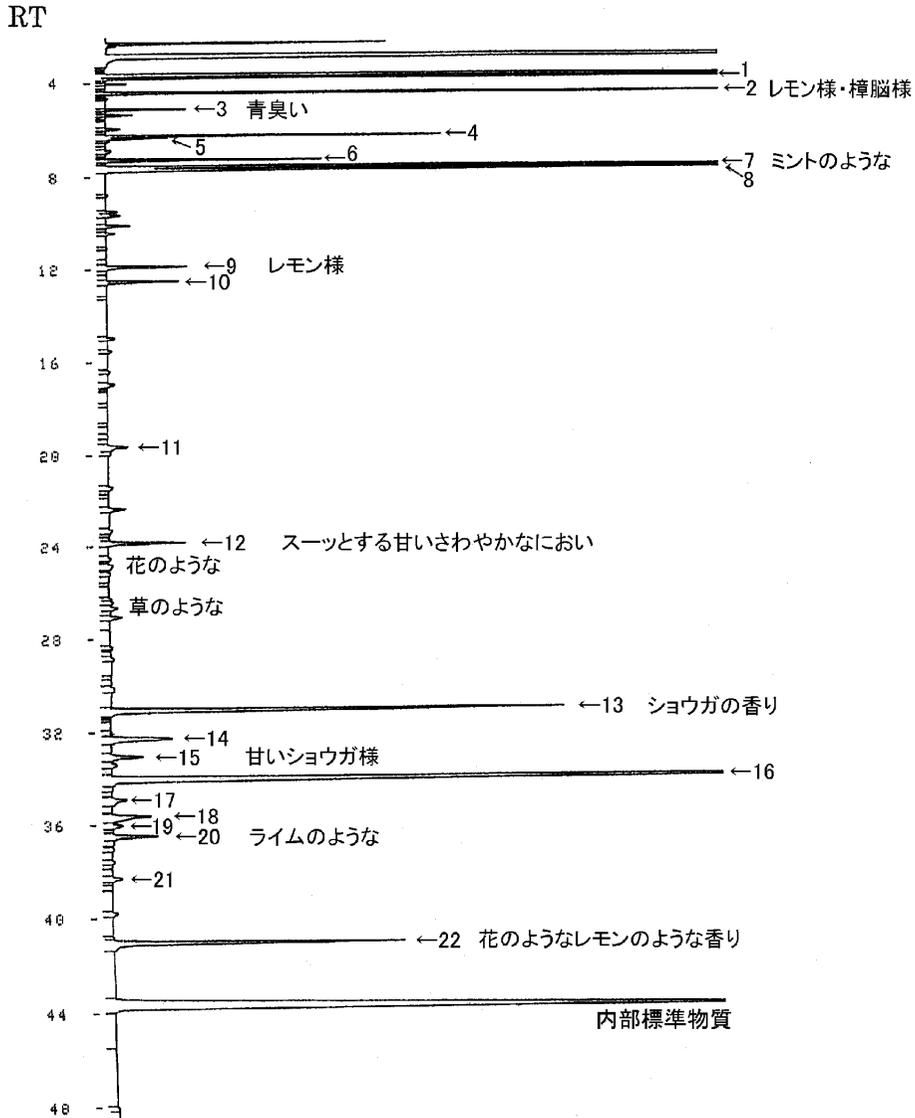


図3 ショウガ加熱香気のラード抽出物ガスクロマトグラム
(ピーク No. は表1と同様)

おいをかぐことにより、GC-Sniffing 分析した。

3 結果と考察

ラード中でショウガを加熱し、加熱後のラードとショウガをそれぞれ減圧水蒸気蒸留法により香気成分を分析し、「ラード抽出物」と「抽出後ショウガ」として表1に示した。ラードを使用せずに、加熱したショウガについても「加熱ショウガ」として、表

1に示した。図3にラード抽出物のGC分析クロマトグラムを示した。表1には、図3のガスクロマトグラム上に示した22成分の定量値および成分組成比を示し、GC-MS分析および標品とのGC保持時間の一致により同定された成分名を記載した。

同定された成分は、Camphene, 1,8-Cineole, Citronellal, Linalool, Neral, α -Terpineol, Zingiberene, Geranial, Geranyl acetate, Geraniolであった。

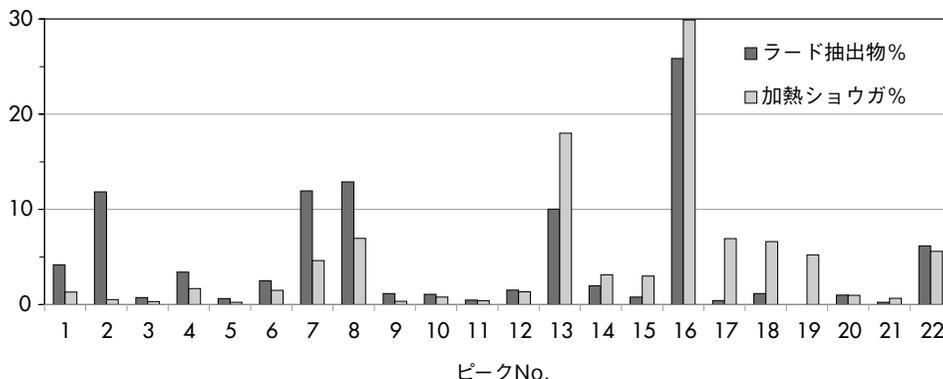


図4 ショウガ加熱香気ロード抽出物と加熱ショウガの香気組成比の比較 (ピーク No. は表1と同様)

各成分の定量については、有機化合物の構造によって、GC分析における検出器 (FID) による感度が、推測できるという報告¹³⁾に従って、内部標準物質ノナデカンと各成分の構造を考慮し、計算した。

表1のロード抽出物と抽出後ショウガを比較すると、ロード抽出物の各成分の定量値が大きかった。ロード中でショウガを加熱することにより、ショウガの香気成分は効率良くロードで抽出されていた。

ロード抽出物で定量した22成分の組成比を、ロードを使用せずに加熱した加熱ショウガ試料の組成比との比較を、図4に示した。ピーク No.1~12のようなGC保持時間 (RT) の早い成分では、ロード試料のほうが大きく、ピーク No.13~21では、ロード試料のほうが小さかった。

ピーク No.2, 7, 11, 12はそれぞれ Camphene, 1,8-Cineole, Citronellal, Linaloolであり、揮発性のより高い成分である。ロードは揮発性の高い成分の捕捉に役立つことがわかった。特に、Camphene, 1,8-Cineoleの組成比は、それぞれ11.8, 11.9%で、ロードを使用せずに加熱した加熱ショウガ試料の0.5, 4.6%に較べて、著しく大きかった。Camphene, 1,8-Cineoleはそれぞれ、樟脳のような香気、ハッカに似た香気であり、Citral (*cis*体: Neral, *trans*体: Geranial), α -Terpineol, Geranyl acetate, では、レモンのような、ライラック様の甘い香気、ローズ様などフローラルな甘い香気が多いことが知られている¹⁴⁾。ロードを用いることにより、ショウガの香気のうち、清涼な香気がロード

に抽出された。

図3のロード抽出物のGC分析クロマトグラム上に、GC-Sniffing法による分析結果を示した。GC分析のRTが早い部分では、「樟脳のような」、「ミントのような」「スーッと甘いさわやかなにおい」の香りが、実際に感じられ、ロードにより、ショウガ中のスーッと清涼なさわやかなにおいの成分が抽出されたことがわかった。

一方、ショウガを加熱する前のロードは、独特のにおいがしていたが、ショウガ加熱直後のロード部分および、減圧水蒸気蒸留による留出液について、においを直接嗅いだところ、加熱直後にショウガを分離したロードでは、ロード特有のにおいが感じられなかった。ロード部分の減圧水蒸気蒸留留出液は、ほんのり薄いショウガのようなにおいがしたが、ロードのにおいは感じられなかった。ショウガをロード中で加熱することにより、ショウガの香気成分がロードのにおいを感じにくくさせる可能性も推察された。

調理の際に、油を用いて炒める場合の温度は、一般に150℃~200℃程度と言われている¹⁵⁾。今回のロードによる加熱温度150℃は調理条件に近いことから、調理でショウガをロードで炒めて用いる、あるいはロード中でショウガを加熱し香気を抽出したロードを用いると、スーッと清涼な香気を活かすことができると考えられる。調理の際に、油で炒めることは、香りを食品に行き渡らせる効果もあるが、今回の結果から、ロード中で食品を加熱すると、食品香気のうち、より揮発性の高い成分を、

ロード中に抽出し、留めることにより、食する際にも、その香気が活かされることが期待できると考えられる。

引用文献

- 1) 阪村倭貴子, 林 修一: 農化誌, **52**, 207 (1978)
- 2) Sakamura F.: *Phytochemistry*, **26**, 2207 (1987)
- 3) Bartley J. P. and Jacobs A. L.: *J. Sci. Food Agr.*, **80**, 209 (2000)
- 4) Chen C.-C. and Ho C.-T.: *J. Agric. Food. Chem.*, **36**, 322 (1988)
- 5) Wu J.-J. and Yang J.-S.: *J. Agric. Food. Chem.*, **42**, 2574 (1994)
- 6) 黒林淑子: 香料, **195**, 113 (1997)
- 7) Chung H. Y. and Cadwallader K. R.: *J. Agric. Food. Chem.*, **42**, 2867 (1994)
- 8) Nisimura O.: *J. Agric. Food. Chem.*, **43**, 2941 (1995)
- 9) Nisimura O.: *Flavor. Fragr. J.*, **16**, 13 (2001)
- 10) 河村フジ子, 加藤和子, 畑中としみ, 小林彰夫: 家政誌, **38**, 705 (1987)
- 11) 河村フジ子, 岡田真美: 家政誌, **43**, 31 (1992)
- 12) 河村フジ子, 岡田真美, 二見 文, 福場博保: 家政誌, **44**, 459 (1993)
- 13) Jorgensen A. D., Picel K. C. and Stamoudis V. C.: *Anal. Chem.*, **62**, 683 (1990)
- 14) 日本香料協会編: 香りの総合事典, 朝倉書店, 東京 (1999)
- 15) 川端晶子編: 調理学, 学建書院, 東京, 106 (1998)