

## 枝豆（未熟大豆）の冷凍保存による香気成分の変化

菅原悦子

(岩手大学教育学部)

平成5年10月4日受理

### Changes in Aroma Components of Green Soybeans during Refrigeration

Etsuko SUGAWARA

*Faculty of Education, Iwate University, Morioka 020*

**Keywords:** green soybeans 枝豆, aroma components 香気成分, refrigeration 冷凍.

#### 1. 緒言

枝豆は大豆の未熟種子であり、通常は軽くゆでただけで食用とされている。東北地方では、枝豆から緑色のあんをつくり、これにつきたて餅やなすなどをからめて食べる、通称ずんだと言われる郷土料理がある。したがって他の地域よりも枝豆を珍重しており、食べる機会も多い。また、著者らが行った東北地方の大豆や枝豆の食習に関する調査<sup>1)</sup>から、枝豆を好んで食べる東北地方では他の地域よりも、枝豆のおいしさには味はもちろん、香りも重要であると回答する者の多いことが確認された。

しかし、これまで、枝豆の香気成分に関する研究は全くなされていなかった。そこで、著者らは前報で、枝豆の香気特性を香気組成の全体がほぼ判明している完熟大豆と比較することによって明らかにした<sup>2)</sup>。

一方、枝豆は、季節によっては生で入手できるが、その期間は比較的短い。冷凍枝豆は広く市販されているが、枝豆栽培農家や一般家庭においても地場産の枝豆を出回り時期に適切な方法で冷凍保存することは経済的な面やおいしさの点から重要な課題である。

枝豆の冷凍保存ではその風味の低下が問題となる。そこで、本研究では収穫直後の枝豆とこれをブランチング後冷凍した試料、およびブランチングをしないで冷凍した試料の香気成分を分析し、冷凍保存による枝豆の個々の香気成分の変化の解明を試みた。さらに、

冷凍保存した両試料について官能検査も行い、枝豆香気の変化を総合的に評価した。これらの結果から、ブランチングの効果や、枝豆の冷凍保存による風味の低下のメカニズムについて考察した。

#### 2. 実験方法

##### (1) 試料

枝豆（品種名：スズユタカ）は1990年9月、収穫直後のものを直接農家より、7kgを購入し、以下の3種の試料とした。試料Aは収穫直後の枝豆である。試料Bは1%の食塩を添加した3lの蒸留水に600gの枝豆を投入し、再沸騰後、30秒間のブランチングを実施し、急冷して、家庭用のフリージングバックに詰め、家庭用の冷凍冷蔵庫（-20℃）で3カ月間、冷凍保存した枝豆である。試料Cはブランチングをせず、そのまま家庭用のフリージングバックに600gずつ詰め、家庭用の冷凍冷蔵庫（-20℃）で3カ月間、冷凍保存した枝豆である。

##### (2) 枝豆の官能検査

試料Bと試料Cについて家政学研究室の学生16名をパネルとして官能検査を実施した。パネルには、ゆでた直後の2種類の試料を提供した。パネルは試料を試食しながら香りについて、非常によい+2、よい+1、ふつう0、わるい-1、非常に悪い-2とする評点法で、評価した。結果は岩手大学情報処理センター

TSSによるSAS (Statistical Analysis System) を利用して一元配置の分散分析を行い、2種の試料の官能的な有意差の検定を行った。

### (3) 香気濃縮物の調製

枝豆香気成分の抽出にはSDE法<sup>9)</sup>を用いた。すなわち、3lの3つ口フラスコに枝豆(輸付)600gと蒸留水1,800ml, 食塩18gを入れ、マントルヒーターを用いて約100℃で加熱した。溶媒フラスコには70mlのエーテルを入れ、約40℃のウォーターバスであたため、還流させた。抽出時間は香気濃縮物の収量をあげながら加熱による変化をできるだけ避けるために1時間とした。エーテル抽出液に内部標準物質として*n*-デシルアルコールを加え、無水硫酸ナトリウムで脱水後、常圧下、40℃にて濃縮し、香気濃縮物を得た。これをGCとGC-MS分析の試料とした。

### (4) 香気濃縮物の分析

得られた香気濃縮物はGCおよびGC-MSを用いて分析された。化合物の同定は文献値のマススペクトルデータおよび標準物質とのGCの保持時間の一致によった。ピーク面積は島津クロマトパックC-R6Aインテグレイターを用いて計算し、各香気成分の濃度は内部標準物質との面積比から枝豆1kg中のmgで算出した。

GC分析には島津GC14Aを用い、詳細な分析条件はFig.1に記載した。GC-MS分析におけるGC条件はFig.1に示したとおりである。MS装置は日立G3000であり、イオン化電圧は70eVである。データ処理には日立M-0201システムを用いた。

## 3. 結果および考察

### (1) 官能検査による冷凍枝豆のブランディング効果の判定

試料BとCの香りについて、評点法による官能検査を実施し、これを一元配置の分散分析で解析し、結果をTable 1に示した。

試料Cの評価の合計点は-7, Bは4であり、このときの分散比 $F_0$ は5.99であった。 $F$ 分布表より、試料間差の自由度1, 誤差の自由度30のとき、5%以下の危険率点の $F$ 値は4.71であり、 $F_0$ が $F$ より大きかったので、試料Bが5%以下の危険率で、有意に評価が高いと判断された。したがって、ブランディングしないで冷凍保存した枝豆は香りの評価が低く、ブランディングは枝豆の香気を変化させないうえで効果的であることが官能検査から判明した。

Table 1. The sensory test on refrigerated green soybeans

・ Scoring method

	Sample	Score					Total	Mean
		+2	+1	0	-1	-2		
Flavor	B	1	3	11	1	0	4	0.25
	C	0	3	4	8	1	-7	-0.44

・ Analysis of variance procedure

		Sum of squares	DF	Mean square	$F_0$
Flavor	c. total	22.72	31		
	Model	3.78	1	3.78	5.99*
	Error	18.94	30	0.63	

B: green soybeans blanched and then refrigerated for 3 months. C: green soybeans refrigerated without blanching for 3 months. \*  $p < 0.05$ . DF, degrees of freedom; c. total: corrected total. Mean square: sum of squares/DF.

### (2) 冷凍保存による枝豆香気成分の変化

試料A, B, CからSDE法により得られた香気濃縮物のガスクロマトグラムをFig.1に示した。試料AとBのガスクロマトグラムは酷似していた。試料Cのガスクロマトグラムでは、試料A, Bより、著しく大きくなっているピークが4種あった。そこで、Fig.1の試料Cのガスクロマトグラムにこれら増加の著しい成分をa, b, c, dと明示し、試料AとBにおいて対応するピークに同様の記号を示した。また、前報で、枝豆特有の香気に寄与していることが示唆された4種の成分を1, 2, 3, 4と明示した。

試料A, B, CのGC-MS分析で、同定または推定された香気成分は前報と同じで、新しく同定された成分はなかった。また、試料AとBから検出された香気成分の種類や各成分の濃度に大きな差はなかった。また、前報で、枝豆特有の香気に寄与していることが示唆された*cis*-jasmone (ピーク4), (*Z*)-3-hexenyl acetate (ピーク1), linalool (ピーク2), acetophenone (ピーク3)の濃度は、Fig.1からもわかるように3種の試料において大差がなかった。

試料Cにおいて、著しく増加が認められた成分は標準物質とのGCの保持時間およびマススペクトルの一致により、ピークa: hexanal, ピークb: (*E*)-2-hexenal, ピークc: 1-hexanol, ピークd: 1-octen-

## 枝豆（未熟大豆）の冷凍保存による香り成分の変化

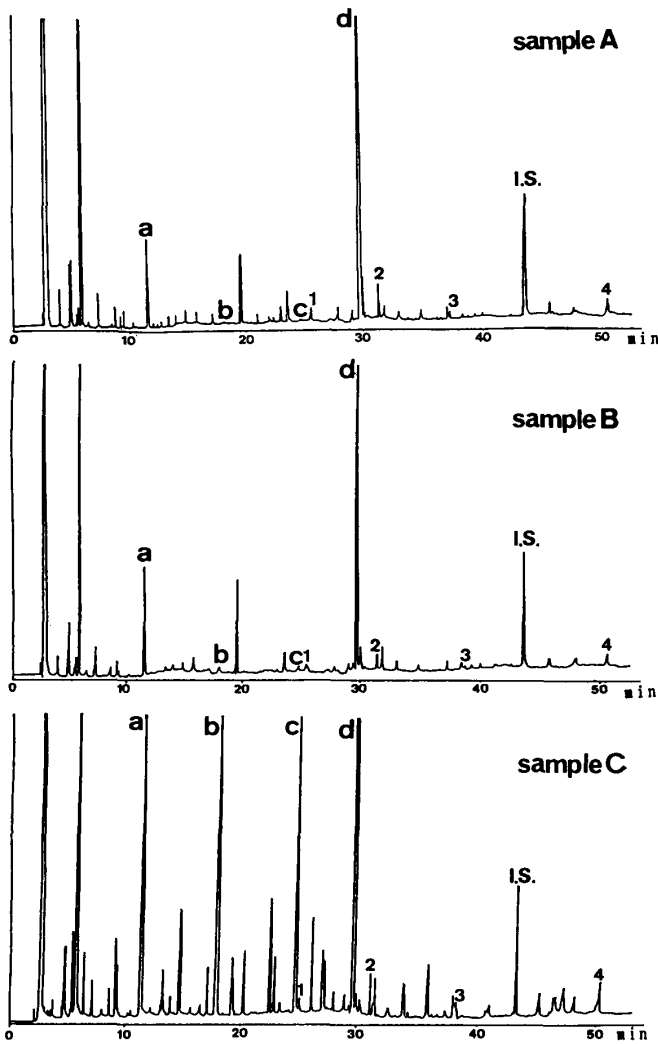


Fig. 1. The gas chromatograms of the odor concentrates prepared from green soybeans

A: green soybeans immediately following harvesting. B: green soybeans blanched and then refrigerated for 3 months. C: green soybeans refrigerated without blanching for 3 months. a, hexanal; b, (*E*)-2-hexenal; c, 1-hexanol; d, 1-octen-3-ol; 1, (*Z*)-3-hexenyl acetate; 2, linalool; 3, acetophenone; 4, *cis*-jasmone; I.S., internal standard. Column: FS-WCOT, Supelcowax 10 (30 m×0.25 mm i.d.). Oven temperature: 40°C (5 min hold)→3°C/min→200°C. Carrier gas: He, 0.8 ml/min. Injection Temperature: 200°C. Detector: FID, 200°C.

3-olと同定され、これらはすべて大豆不快臭を形成している化合物である<sup>4)</sup>ことが確認された。試料A, B, Cでのこれら大豆不快臭の濃度の比較をFig. 2に示した。試料AとBではこれら大豆不快臭成分の濃度に大きな違いが認められなかった。しかし、試料Cでは、hexanalは試料A, Bの4~5倍の0.97 mg/kg,

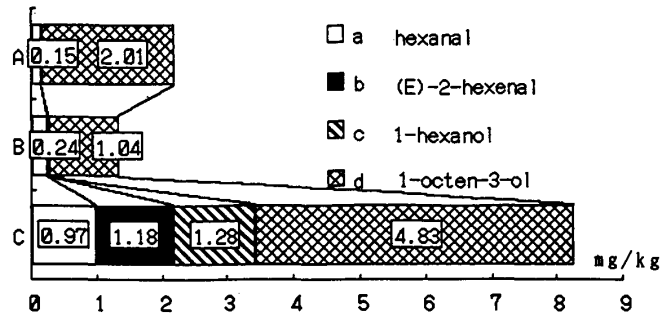


Fig. 2. The concentrations of aroma components contributing to the beany flavor in green soybeans

1-octen-3-olは2~4倍の濃度の4.83 mg/kgとなっていた。また、試料A, Bでは極めて少量しか検出されなかった(*E*)-2-hexenal, 1-hexanolの濃度はそれぞれ1.18 mg/kg, 1.28 mg/kgとかなり高くなっていた。これら成分の閾値は0.1-1 ppmの範囲<sup>4)</sup>にあり、試料Cでは大豆不快臭が強く感じられると想定された。

以上の結果から、試料Cでは枝豆特有の香り成分は存在するにも拘わらず、冷凍保存中に多量に生成した大豆不快臭成分が、枝豆本来の香りを損ね、官能評価も低下させたと判断された。枝豆にも完熟大豆と同様に不飽和脂肪酸を酸化、分解し、大豆不快臭成分を形成するリポキシゲナーゼやヒドロパーオキシドリアーゼが存在し、ブランチングしない場合には、これら酵素の活性は-20°Cの冷凍条件でも失われないことが示唆された。そして、長期間の冷凍保存中にこれらの酵素によって徐々に枝豆の不飽和脂肪酸が酸化、分解され、大豆不快臭の成分が生成したと推測され、このメカニズムは完熟大豆での大豆不快臭の形成と同じであると考えられた<sup>5)</sup>。

一方、試料Bでは冷凍中の大豆不快臭成分の生成がほとんどなく、収穫直後の試料Aと全体の香り組成に大きな差はなかった。したがって、枝豆を冷凍保存する際の前処理としてのブランチングは枝豆の不飽和脂肪酸を酸化、分解する酵素を失活させ、枝豆本来の香りを維持するのに効果的であることが判明した。

#### 4. 要 約

収穫直後と、これをブランチングした後に3カ月間家庭用の冷凍庫で冷凍保存した枝豆、ブランチングしないで同じ条件で冷凍した枝豆を試料とし、枝豆の冷凍保存による香り劣化のメカニズムと、冷凍保存の際

のブランチングの効果について、個々の香気成分の変化を中心に検討した。枝豆の香気濃縮物はSDE法によって調製し、GCおよびGC-MS分析をして香気成分の分離同定を行い、内部標準法によって各成分の濃度を測定した。収穫直後の枝豆とブランチングして3カ月冷凍保存をした枝豆から検出された香気成分や各成分の濃度に大きな差はなかったが、ブランチングしないで冷凍保存した枝豆では大豆不快臭の原因物質であるhexanal, (*E*)-2-hexenal, 1-hexanol, 1-octen-3-olの生成が著しかった。また、評点法による官能検査の結果からも、香りに関して5%の危険率で有意にブランチングしない枝豆の評価が低かった。これは枝豆の不飽和脂肪酸が長期間の冷凍中にリポキシゲナーゼやヒドロパーオキシドリアーゼによって酸化、分解され、大豆不快臭成分が形成されたためと判断された。したがって、枝豆の冷凍保存の際の前処理としてのブランチングは枝豆本来の香りの保持に効果的であることが確認された。

終わりに、本研究の一部は味の素食の文化センター

研究助成金によったことを記し、謝意を表します。本研究に対し、有益なご助言を賜りましたお茶の水女子大学生生活科学部小林彰夫教授、岩手大学農学部伊東哲雄教授に深く感謝いたします。また、本研究にご協力下さいました岩手県立盛岡短期大学大森輝名誉教授、尚綱女子短期大学乙坂ひで教授、大出京子助教授、郡山女子大学佐原昊教授、岩手大学教育学部卒業生荒川薫子さんに感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) 乙坂ひで, 佐原 昊, 大森 輝, 菅原悦子, 大出京子: 研究助成の報告 1, 味の素食の文化センター, 東京, 3~7 (1991)
- 2) 菅原悦子, 伊東哲雄, 小田切敏, 久保田紀久枝, 小林彰夫: 農化, 62, 149~155 (1988)
- 3) Nickerson, G. B. and Linkens, S. T.: *J. Chromatogr.*, 21, 1~4 (1966)
- 4) Hsieh, O. A.-L., Huang, A.-S. and Chang, S. S.: *J. Food Sci.*, 47, 16~18 (1981)
- 5) 喜多村啓介: 農業技術, 45, 297~303 (1990)