The Japan Society of Cookery Science

# 煮熟小豆のにおいに及ぼす渋切り処理の影響

## Influences of "Shibukiri" Treatment on the Flavor of Cooked Adzuki Beans.

時友裕紀子* (Yukiko Tokitomo)　飯島　栄子* (Eiko Iijima)

The influences of exchanging water during cooking called "shibukiri" treatment on the flavor of cooked adzuki beans were investigated.

Cooked odor concentrates were obtained from adzuki beans with or without "shibukiri" treatment by simultaneous distillation and extraction. The odor concentrates were analyzed by GLC and GC-MS to identify each volatile components.

Total 38 compounds were identified or tentatively identified among which 3-methylbutanal and *n*-hexanal were newly identified. These aldehydes possessed beany and unpleasant odor, and were considered to vaporize or decompose by 2hr cooking.

Cooked odor concentrates obtained from adzuki beans without "shibukiri" treatment possessed sweeter aroma like cooked adzuki beans than those from "shibukiri" treated ones, because the former contained 3-hydroxy-2-butanone, maltol, furans and phenol compounds which were considered to contribute to the characteristic sweet aroma of cooked adzuki beans. These compounds were formed by heating the water extract of adzuki beans before "shibukiri" treatment.

The results of sensory test also showed that cooked adzuki beans without "shibukiri" treatment possessed sweeter aroma like cooked adzuki beans.

小豆の調理においては，加熱の初期に煮汁を捨て，新たに加水する，いわゆる渋切り処理をする場合が多い。この渋切り処理の際捨てられる煮汁中には各種の無機および有機成分が溶出されており[1]，その中には色素成分やタンニンなど，煮熟小豆や生あんの外観，風味に影響を与える物質が含まれている。よって，渋切り処理の有無や方法によりその風味や色調は微妙に異なり，製あん業者は，生あんの使用目的や嗜好に応じて渋切り処理を行っている[2]。

渋切り処理が加熱小豆の品質，色調および生あんの味に及ぼす影響については詳細な報告があるが[3,4]，フレーバー（におい）に及ぼす影響に関する報文はみあたらない。著者らは，前報[5]において小豆の煮熟臭について報告したが，今回，渋切り処理が煮熟小豆のにおいに及ぼす影響について明らかにするとともに，小豆のにおい成分の生成について検討することを目的として，実験を開始した。

方法としては，前報[5]と同様に，小豆を実際の調理に近い条件で加熱してにおい濃縮物を得，GLCおよびGC-MS分析により，渋切り処理と無処理の小豆のにおい成分の違いを明らかにし，また，官能検査を実施し，煮熟小豆の風味について比較検討することとした。

### 試料および実験方法

#### 1. 試　料

小豆は，昭和59年度北海道十勝産普通小豆の寿小豆（千粒重：137.7g）を用いた。

#### 2. 実験方法

##### 1) においい濃縮物の調製法

小豆400gを蒸留水で水洗後，それに小豆重量の2.5倍（1*l*）の蒸留水を加え，Likens-Nickerson型連続水蒸気蒸留抽出装置[6]で加熱抽出した。抽出溶媒はジクロルメタンを60m*l*用いた。得られたジクロルメタン抽出液を

* 山梨大学教育学部



NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science



無水硫酸ナトリウムで脱水後，常圧にて蒸留濃縮し，におい濃縮物を得た。

### 2) 各におい濃縮物の加熱抽出時間

各におい濃縮物（A～E）の，2-1）の調製法における加熱抽出時間は以下の様に設定した。

A：2時間加熱におい濃縮物…寿小豆を2時間加熱抽出して，におい濃縮物Aを得た。これは，寿小豆のにおい成分の分析に用いた。

B：渋切り処理3時間加熱におい濃縮物…渋切り処理の有無とにおいの関連性を検討するため，渋切り処理をした小豆を加熱して，そのにおい濃縮物を得た。つまり，小豆を加熱20分後に煮汁を濾別し，小豆に新たに 1$l$ の蒸留水を加え，さらに1時間40分加熱し，小豆を軟かくした後，さらに1時間加熱し，その1時間に発生したにおい成分を抽出することにより，実際の食用時におけるにおいと考えられるにおい濃縮物Bを得た（以下，渋切り処理におい濃縮物Bと記す）。渋切り処理の時間の決定は文献[2]を参考にした。

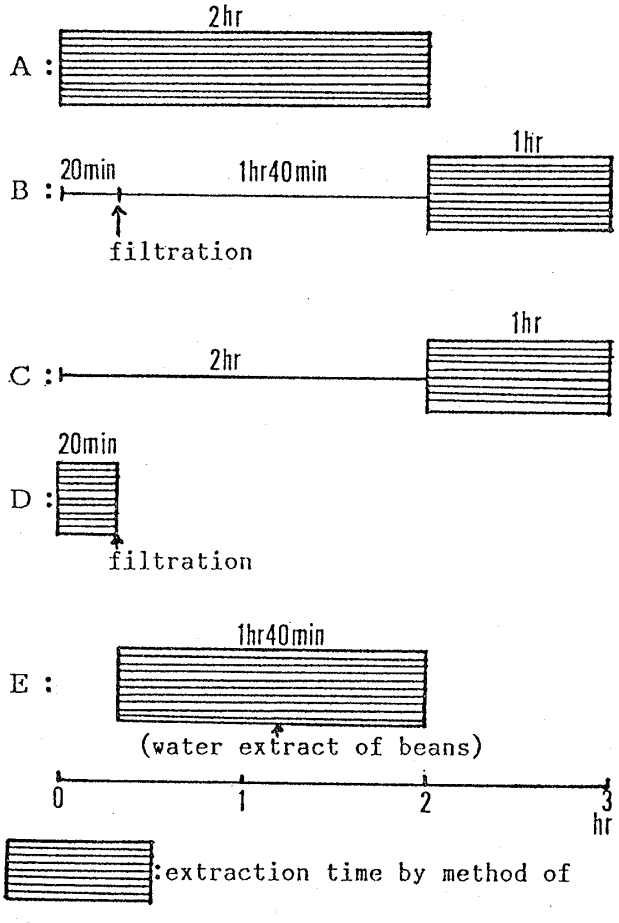


**Fig. 1** Cooked odor concentrates and each heating time.

**Table 1.** Yield and odor of cooked odor concentrates from adzuki beans.

| Cooked odor concentrate | Yield (mg%) | Odor |
|---|---|---|
| A:2hr cooking | 0.67 | Adzuki bean like, sweet, smoky. |
| B:3hr cooking (With "shibukiri" treatment) | 0.16 | Adzuki bean like, sweet, weak. |
| C:3hr cooking (Without "shibukiri" treatment) | 0.19 | Adzuki bean like, sweet, dry herb. |
| D:20min cooking | 0.18 | Green, beany, unpleasant. |
| E:1hr40min cooking of the water extract of beans | 0.60 | Sweet, cooked bean like, smoky, unpleasant. |

C：渋切り無処理3時間加熱におい濃縮物…渋切り処理をせずに2時間加熱後，渋切り処理におい濃縮物Bと同様に，さらに1時間加熱抽出してにおい濃縮物Cを得た（以下，渋切り無処理におい濃縮物Cと記す）。

D：20分加熱におい濃縮物…小豆のにおい成分の生成と，渋切り処理の効果との関連性を明らかにするため，渋切り処理前20分のにおい濃縮物Dを得た。

E：煮汁加熱におい濃縮物…20分加熱におい濃縮物Dと同様の目的で，渋切り処理時に濾別した煮汁をさらに1時間40分加熱抽出し，におい濃縮物Eを得た。

以上のにおい濃縮物A～Eと，その加熱抽出時間を，Fig. 1 に示した。また，各におい濃縮物の収率およびそのにおいを Table 1 に示す。

### 3) におい濃縮物の分析および成分の同定

分析にはガスクロマトグラフ（GLC）および GLC に直結したマススペクトロメーター（GC-MS）を用いた。化合物の同定は GLC 保持時間およびマススペクトルの標準物質または文献値との一致によった。分析条件は以下の通りである。i）GLC：日立 263-30 型ガスクロマトグラフ。検出器：FID。カラム：Fused Silica WCOT カラム（0.25mm×50m）。液相：FFAP。オーブン温度：60°C→180°C (2°C/min)。キャリアーガス：$N_2$，カラム内流速 1.1m$l$/min(スプリット比17：1)。ii）GC-MS：Hewlett Packard 5790A series ガスクロマトグラフ直結日本電子 JMS-DX 300 マススペクトロメーター。イオン化電圧：70eV。カラム：Fused Silica WCOT カラム（0.25mm×50m）。液相：FFAP (Chemical bond 型)。オーブン温度：60°C (4min hold)→180°C (2°C/min)。キャリアーガス：He，カラム内流速 1.1m$l$/min (スプリット比30：1)。MS データ処理：DX 5000 システム。

### 4) 官能検査

官能検査のための試料調製は畑井の方法[3]を参考とし



NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science



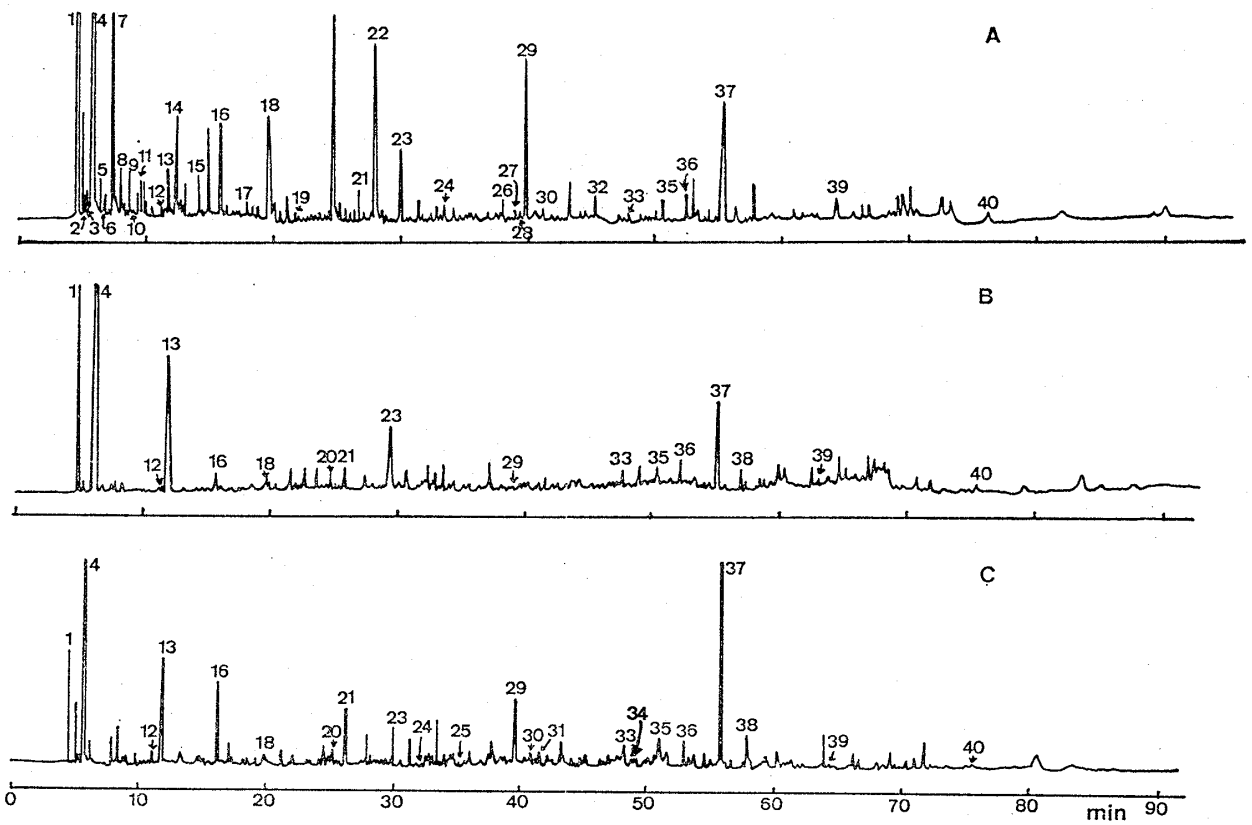


**Fig. 2** Gas chromatograms of cooked odor concentrates from adzuki beans.
A : 2hr cooking, B : 3hr cooking (with "shibukiri" treatment) and C : 3hr cooking (without "shibukiri" treatment).
Conditions : column: 0.25mm×50m FFAP FS-WCOT, oven temp.: 60°C→180°C (2°C/min), carrier gas: $N_2$ 1.1m*l*/min, injection port and detector temp: 220°C, detector: FID.
Peaks : 1) acetone (solvent), 2) methanol, 3) 2-methylpropanal*, 4) dichloromethane (solvent), 5) 2,3-butanedione, 6) 3-methylbutanal, 7) toluene, 8) 2,3-pentanedione*, 9) *n*-hexanal, 10) 2-methylpropanol, 11) *n*-butanol, 12) 2-heptanone, 13) pyridine, 14) 3-methylbutanol, 15) *n*-pentanol, 16) 3-hydroxy-2-butanone, 17) 3-methyl-2-buten-1-ol, 18) *n*-hexanol, 19) cis-3-hexen-1-ol, 20) acetic acid, 21) furfural, 22) 2-ethyl-1-hexanol, 23) benzaldehyde, 24) ethyl furyl ketone, 25) *n*-hexadecane, 26) acetophenone, 27) 2-hydroxybenzaldehyde, 28) *n*-nonanol, 29) furfuryl alcohol, 30) 4-hexanolide, 31) *n*-heptadecane, 32) methyl salicylate, 33) damascenone*, 34) *n*-octadecane, 35) benzyl alcohol, 36) 2-phenylethanol, 37) 3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one (maltol), 38) phenol, 39) 2-methoxy-4-vinylphenol, 40) 4-vinylphenol. *Tentatively identified.

以下の様に行った。小豆各 160g を軽く水洗後，小豆重量の3倍の水（480cc）を加え，パイレックスガラス製のなべを用いガスコンロで加熱した。渋切り処理小豆は，加熱開始後10分と30分の2回，煮汁を捨て，小豆を軽く水洗後，新たに同量の水を加え，再度加熱した。渋切り処理小豆および無処理小豆の総加熱時間は，ともに75分とした。

パネルは山梨大学教育学部家政科学生21名とし，二点嗜好試験法により，におい，渋味について濃厚と思われるもの，および，総合的に好ましいと思われるものを選択させた。

## 実験結果および考察

### 1. 寿小豆のにおい成分の同定

寿小豆の2時間加熱におい濃縮物Aのガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。におい濃縮物は小豆を煮熟する際感じられる独特の甘いにおいを有しており（Table 1 参照），33 成分を同定および推定した。GC パターンは前報[5]において報告した小豆の他品種（音更小豆とハヤテ小豆）と比べ大きな差異は認められない。におい成分は，低沸点部にカルボニル化合物やアルカノール類の溶出が多く，保持時間の経過に伴い，小豆の特徴的な甘いにおいに重要と思われるフラン類やマルトール（ピーク37）



NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science



および芳香族化合物[5]が多く溶出している。

また，今回新たに3-メチルブタナール（ピーク6：イソバレルアルデヒド）と *n*-ヘキサナール（ピーク9）を同定した。これらアルデヒドは生大豆およびそのヘッドスペース中に存在しており[7,8]，特に *n*-ヘキサナールは閾値が低く，特徴的な豆臭成分である。また，これらアルデヒドと同様，リノール酸，リノレン酸の二次酸化生成物と考えられる *n*-ヘキサノール（ピーク18）やシス-3-ヘキセン-1-オール（ピーク19）も同定されている。これら豆臭成分を原因とする不快臭の存在が予想されるが，実際の2時間加熱におい濃縮物Aには不快臭はあまり感じられない。これは，小豆は大豆に比べ脂質含量が少なく，よって，脂質由来の不快臭成分の生成も少ないこと，および，他のにおい成分のマスキング効果が大きいため，と考えられる。

## 2. 渋切り処理小豆と無処理小豆のにおい成分の比較

渋切り処理におい濃縮物Bと渋切り無処理におい濃縮物Cのガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。

両者とも，2時間加熱におい濃縮物Aに比べ，低沸点成分が少なく，また，におい濃縮物に生豆様の不快臭は存在していなかった。これは，先の2時間の加熱による不快臭成分の揮散および分解の結果と考えられる。

Table 1 において，収率とにおいを比較すると，渋切り無処理におい濃縮物Cの方が収率がやや高く，小豆らしい甘いにおいが渋切り処理におい濃縮物Bに比べ強く感じられた。また，やや干し草様の不快なにおいが加わっていた。渋切り処理におい濃縮物Bは，おだやかな甘いにおいであった。

**Table 2** Effects of "shibukiri" treatment on the formation of odor Constituents of cooked adzuki beans.

| Peak (Fig. 2) | Compound | B (With "shibukiri" treatment) | | C (Without "shibukiri" treatment) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Peak area (%) | Quantity* | Peak area (%) | Quantity* |
| 12 | 2-heptanone | 0.17 | 0.27 | 0.29 | 0.55 |
| 13 | pyridine | 6.58 | 10.53 | 4.16 | 7.90 |
| 16 | 3-hydroxy-2-butanone | 0.76 | 0.92 | 2.53 | 4.81 |
| 18 | *n*-hexanol | 0.35 | 0.56 | 0.11 | 0.21 |
| 20 | acetic acid | 0.72 | 1.15 | 0.53 | 1.01 |
| 21 | furfural | 1.09 | 1.74 | 1.51 | 2.87 |
| 23 | benzaldehyde | 2.31 | 3.70 | 1.50 | 2.85 |
| 24 | ethyl furyl ketone | + | + | 0.11 | 0.21 |
| 29 | furfuryl alcohol | 0.17 | 0.27 | 3.54 | 6.73 |
| 30 | 4-hexanolide | + | + | 0.65 | 1.24 |
| 33 | damascenone | 1.04 | 1.66 | 0.93 | 1.77 |
| 35 | benzyl alcohol | 0.85 | 1.36 | 1.74 | 3.31 |
| 36 | 2-phenylethanol | 1.40 | 2.24 | 1.42 | 2.70 |
| 37 | maltol | 5.43 | 8.69 | 15.39 | 29.24 |
| 38 | phenol | 1.40 | 2.24 | 2.65 | 5.04 |
| 39 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 0.18 | 0.29 | 0.64 | 1.22 |
| 40 | 4-vinylphenol | 0.52 | 0.83 | 0.18 | 0.34 |

* Calculated, based on the yield of cooked odor concentrate and the peak area percentage. ($10^{-8}$parts of adzuki beans).

同定されたにおい成分について，両者間に差異が認められたため，各成分の量的比較を Table 2 の様に示した。その結果，3-ヒドロキシ-2-ブタノン（ピーク16），フルフリルアルコール（ピーク29），マルトール等甘いにおいを有し，小豆の特徴的な甘いにおいに寄与すると考え

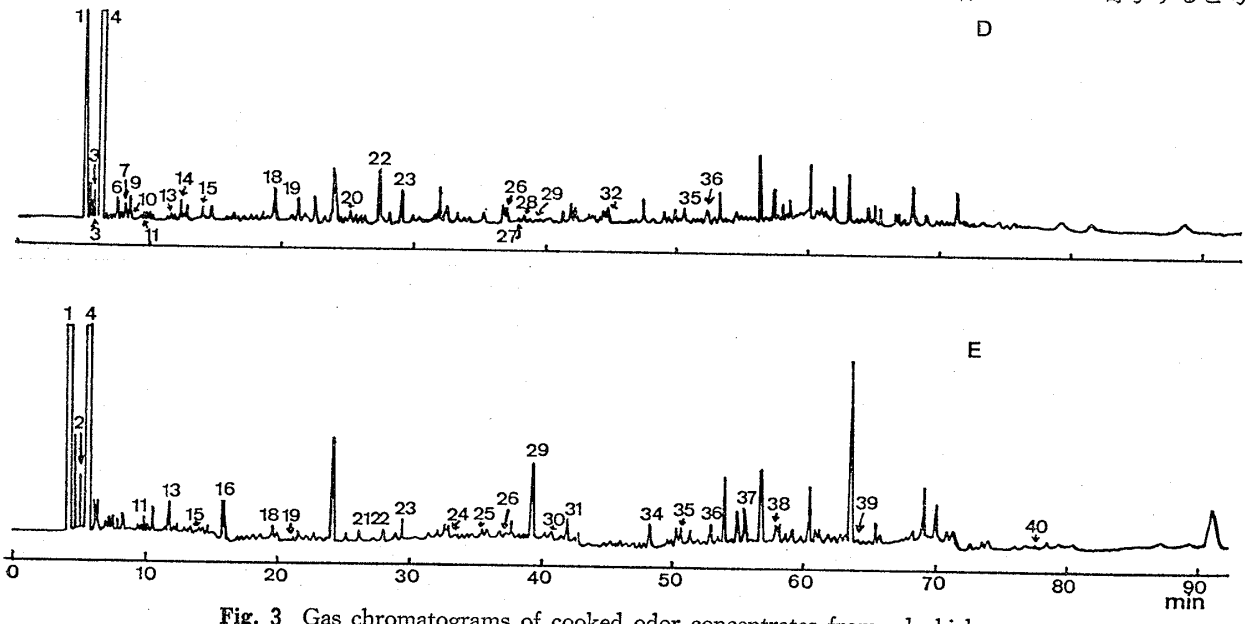


**Fig. 3** Gas chromatograms of cooked odor concentrates from adzuki beans.
D : 20min cooking, E : 1hr 40min cooking of the water extract of adzuki beans for 20min.
Conditions and peaks are the same as those in Fig. 2.



NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science



られる成分[5]が，渋切り処理におい濃縮物Bに比べ渋切り無処理におい濃縮物Cに顕著に多い傾向が認められた。また，フルフラール（ピーク21），エチルフリルケトン（ピーク24），4-ヘキサノライド（ピーク30），ベンジルアルコール（ピーク35）のように甘い芳香を有する成分や，フェノール（ピーク38），2-メトキシ-4-ビニルフェノール（ピーク39）も，渋切り無処理におい濃縮物Cに多い傾向にあった。

なお，2時間加熱におい濃縮物Aで同定および推定した33成分の他に，渋切り処理におい濃縮物Bと渋切り無処理におい濃縮物Cで新たに5成分（ピーク20，25，31，34，38）を同定した。

### 3. 小豆のにおい成分の生成と渋切り処理の効果との関連性

Fig. 3に，20分加熱におい濃縮物Dと，煮汁加熱におい濃縮物Eのガスクロマトグラムを示した。

20分加熱におい濃縮物Dの同定成分中には，*n*-ヘキサナールなどのアルデヒドや，3-メチルブタノール（ピーク14），*n*-ヘキサノール，シス-3-ヘキセン-1-オールなど青くさい豆臭を有する物質が存在しており，におい濃縮物が青くさい不快臭を有しているのは（Table 1 参照），これらの物質の存在によると考えられる。その他には，ベンズアルデヒド（ピーク23），ベンジルアルコール等の芳香族化合物が存在していた。3-ヒドロキシ-2-ブタノン，フルフラール，エチルフリルケトン，マルトールなど小豆の特徴的な甘いにおいに関与すると考えられるにおい成分の存在は認められなかった。これらは，加熱の初期にはまだ生成していないことがわかる。

煮汁加熱におい濃縮物Eにおいては，20分加熱におい濃縮物Dでは存在が認められなかった3-ヒドロキシ-2-ブタノン，フルフラール，エチルフリルケトン，4-ヘキサノライド，マルトール，フェノール，2-メトキシ-4-ビニルフェノールが同定された。また，20分加熱におい濃縮物Dでは小さいピークであったフルフリルアルコールは，大きなピークで出現している。

これらのにおい成分は，前述の渋切り処理におい濃縮物Bに比べ渋切り無処理におい濃縮物Cに多く存在している成分と一致している。よって，これらの小豆の甘いにおいに関与するにおい成分は，比較的加熱の初期から煮汁に溶出しはじめる物質が，その後の加熱により変化，反応して生成したものと考えられる。つまり，種々のにおい成分の前駆体が，渋切り処理の際濾別した煮汁中にすでに溶出していることが考えられよう。

畑井[4]は，小豆中の糖は加熱100分までに，また，アミノ酸やアマイドなどの含窒素低分子化合物は加熱60分までに急激に溶出するとしている。よって加熱初期に煮汁に溶出する糖やアミノ酸，および熱水に可溶なポリフェノール類などがにおい成分の前駆体と考えられる。

以上の点より，渋切り処理の有無は，煮熟小豆のにおい成分にも影響があることが明らかになった。つまり，渋切り無処理小豆は，渋切り処理小豆に比べ，小豆の特徴的な甘いにおいに寄与する成分の生成が多くなるため，においは濃厚であるが，渋切り処理小豆の場合はにおい成分の前駆体の一部が渋切り処理により失われるため，おだやかな甘さのにおいとなる。また，不快臭の原因となる低沸点のアルデヒドやアルキルアルコールは，前述の様に，加熱により揮散あるいは分解する。よって，渋切り処理は，不快臭の除去の面より，小豆独特のにおいの濃厚さに関係していると考えられる。

なお，小豆は貯蔵に伴い，脂質酸化が進み，その結果増加する不快臭成分のため，風味が低下することが認められている[9]。本実験においては良質の新鮮な小豆を用いたが，貯蔵期間の長い小豆については，渋切り処理が不快臭成分の除去に効果があることが考えられるため，この点につき，現在，化学的分析，検討を行っている。

### 4. 官能検査

二点嗜好試験法の結果をTable 3に示した。においおよび渋味については渋切り無処理小豆の方が濃厚であると判定された。これは，前述の化学的分析の結果と一致している。総合的な好ましさについては有意差はなかったが，これは，小豆の風味の好ましさには，個人的な差異があるため，と考えられる。

**Table 3** The results of sensory test of cooked adzuki beans. (n=21)

| | Cooked adzuki beans | | Analysis |
|---|---|---|---|
| | With "shibukiri" treatment | Without "shibukiri" treatment | |
| Odor intensity | 5 | 16 | * |
| Astringency intensity | 5 | 16 | * |
| Over-all acceptability | 9 | 12 | n. s. |

* means significant differences ($p<0.05$).
n. s. means none significance.

## 要　約

小豆の調理操作の一つである渋切り処理が煮熟小豆のにおいに与える影響について明らかにする目的で，渋切り処理および無処理小豆のにおい濃縮物や，渋切り処理時に捨てる煮汁，および，加熱時間の違う小豆のにおい濃縮物について，GLC，GC-MS分析し，各種におい成分を同定して，加熱による小豆のにおい成分の生成と渋切り処理の効果について検討した。また，官能検査も実



NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science



施した。結果は以下の通りである。

1. 試料とした北海道産寿小豆の煮熟臭成分として，今回新しく同定した 3-メチルブタナールと *n*-ヘキサナールを含む38成分を同定および推定した。これらアルデヒドや低沸点のアルキルアルコールなど青くさい生豆様の不快臭成分は，加熱の初期から発生し，加熱により除去されることがわかった。

2. 渋切り無処理小豆は渋切り処理小豆に比べ，小豆の特徴的な甘いにおいが強く，3-ヒドロキシ-2-ブタノン，フラン類，マルトールなど甘いにおいを有し小豆のにおいに重要と考えられる成分や，フェノール化合物が多く存在していた。

3. 渋切り処理の際捨てる煮汁を加熱抽出することにより，甘いにおい成分の生成が認められ，煮汁中ににおい成分の前駆体がすでに溶出していることが判明した。

4. 官能検査において，渋切り無処理小豆の方がにおい，渋味ともに濃厚とされ，化学的分析の結果と一致した。

本研究は文部省科学研究費(総合A，課題番号60303028)によって行ったことを記し，謝意を表します。

試料を提供していただきました故武井仁氏，北海道農業協同組合連合会に御礼申し上げます。また，GC-MS分析の御便宜および御校閲をいただきましたお茶の水女子大学小林彰夫教授に感謝いたします。

## 文　献

1) 鈴木繁男監修：餡ハンドブック，光琳書院(1975)。
2) 望月喜陸，的場研二，水野広二，木伏世志日出，末崎光生：豆類加工技術研究会報，**9** (5)，24 (1985)。
3) 畑井朝子：調理科学，**9**，219 (1976)。
4) 畑井朝子：調理科学，**11**，42 (1978)。
5) 時友裕紀子，小林彰夫：農化投稿中.
6) G. B. Nickerson and S. T. Likens : J. Chromatogr., **21**, 1 (1966).
7) S. Arai, O. Koyanagi and M. Fujimaki : Agric. Biol. Chem., **31**, 868 (1967).
8) Y. Doi, T. Tsugita, T. Kurata and H. Kato : Agric. Biol. Chem., **44**, 1043 (1980).
9) 山本愛二郎，加藤隆司，田中克志，田中俊也，広瀬英久，前西武志，管千尋：第41回日本栄養・食糧学会総会講演要旨集 p. 110 (1987).

(昭和62年8月18日受理)



NII-Electronic Library Service