

枝豆の冷凍加工技術と品質評価に関する試験（平成26年度）

研究開発課 川原美香
共同研究：中札内村農業協同組合

1. 研究の目的と概要

十勝中札内村は枝豆の生産量が北海道一であり、中札内村農業協同組合の農産物加工処理施設では、その立地条件と設備を最大限に活かした冷凍枝豆加工品を製造している。原料は枝豆に適した食味の良い品種である「大袖の舞」を使用し、収穫から調理・冷凍加工までの処理を3時間以内に終了できるように製造管理するとともに、液体窒素を用いた瞬間凍結を行うことで品質の良い枝豆加工品の製造を可能にしている。商品は一般消費者向けに販売される以外にも業務用、給食にも使用され、近年では海外輸出の展開もあることから更なる消費拡大が期待されている。本試験では、この品質の良さを科学的に立証できるような食味・外観品質を重視したデータを取得し、枝豆の収穫から冷凍までの加工技術および工程の優位性を検討することを目的として実施した。

2. 試験方法

(1) 枝豆の収穫から加工までの経過時間による品質比較試験

収穫した枝豆について、加工処理するまでの経過時間（2、3、4、5、10、24hr）によって冷凍枝豆加工品の品質がどのように変化するか、色、糖含量、アミノ酸含量（主としてグルタミン酸）を指標として評価した。試験サンプルの原料は2014年に中札内村で栽培され、圃場が異なる3日間（9/6、9/7、9/8）で収穫した枝豆を用いた。各サンプルはJA中札内村農産物加工処理施設で冷凍枝豆商品の製造工程に基づく加工処理を行った冷凍品を入手し、10℃にて一晩解凍したものを分析に供した。水分は常圧加熱（135℃）法、糖およびアミノ酸は高速液体クロマトグラフ法、枝豆莢の色は莢部分を30mmφ丸型セルに詰め、日本電色工業(株)SA-4000色差計を用いてD65/2°視野、L*a*b*系による表面色の測定を行った。

(2) 枝豆の加工方法による品質比較試験

収穫した枝豆について、加工時の加熱条件、冷凍条件が品質にどのような影響を与えるか、色、糖含量、硬さ等を指標として評価した。試験方法は（1）と同様に実施した。枝豆の硬さはテクスチャーアナライザーTA-XT2（Stable Micro System社製）を使用し、むき枝豆18粒をプローブHDD/MPT MULTIPLE PEA RIGに並べ、突き刺し時にかかる最大荷重を測定した（図1参照）。



図1. 枝豆の硬さ測定

①加熱条件による比較

枝豆の加工方法（加熱条件）による品質への影響について比較試験を行った。現在、製造工程で行われているスチーム処理（約4分）を5分にした場合の両者の色、糖含量、硬さの比較を行った。また、同じ原料を用いて食品加工技術センターで加熱試験を実施し、0、2、

3、4、5、6、10min ボイル又は蒸し加熱処理時の色、糖含量、硬さの測定を行った。特に Maltose は加熱工程によって生成することから、加熱条件が甘味へ影響することが考えられ、その挙動について検討した。

②冷凍温度による比較

加熱後の枝豆の冷凍条件による品質への影響について比較試験を行った。現在、製造工程で行われている冷凍処理（液体窒素を用いた冷凍）と -20°C 、 -40°C 、 -75°C で凍結した場合の枝豆の温度推移についてデータを取得し、解凍時の硬さ測定、外観の観察を行った。

(3) 枝豆の冷凍保存試験

枝豆は冷凍保存時の状況によって、氷結晶の生成とそれにともなった莢の乾燥、変色等の現象が生じることがあるため、保管温度が高い状態（通常の保管温度である -20°C と比較として -10°C 、 -15°C の2条件）で保存試験を行い、外観観察、水分、色、クロロフィル含量の分析により劣化要因の傾向を調べた。

3. 結果および考察

(1) 枝豆の収穫から加工までの経過時間による品質比較試験

①枝豆（実）の水分

サンプルの水分分析結果を表1に示した。全サンプルの平均値は約72 (w/w%)で上下1%程度のバラツキ範囲であったことから、以後の測定結果について加工時の水分誤差による影響は考えないものとし、実測値で比較することとした。

②枝豆の糖組成

サンプルの糖分析結果を表2、Sucrose含量の推移を図2に示した。

表1. 枝豆の水分分析結果

	水分 (g/100g)
9/6 No1	71.5
9/6 No2	71.7
9/6 No3	71.5
9/6 No4	71.8
9/6 No5	71.8
9/6 No6	71.9
9/7 No1	71.9
9/7 No2	71.0
9/7 No3	71.0
9/7 No4	71.1
9/7 No5	71.4
9/7 No6	71.2
9/8 No1	72.9
9/8 No2	72.9
9/8 No3	72.7
9/8 No4	72.9
9/8 No5	73.1
9/8 No6	72.7

表2. 枝豆の糖分析結果（収穫からの経過時間別）

	加工までの 経過時間 [hr]	Fructose (g/100g)	Glucose (g/100g)	Sucrose (g/100g)	Maltose (g/100g)	総量 (g/100g)
9/6 No1	2	0.1	0.0	1.9	1.7	3.6
9/6 No2	3	0.2	0.0	1.6	1.6	3.4
9/6 No3	4	0.2	0.0	1.6	1.6	3.4
9/6 No4	5	0.1	0.0	1.7	1.9	3.7
9/6 No5	10	0.1	0.0	1.4	1.7	3.3
9/6 No6	24	0.1	0.0	1.1	1.9	3.2
9/7 No1	2	0.2	0.0	1.9	1.9	3.9
9/7 No2	3	0.1	0.0	1.8	1.6	3.6
9/7 No3	4	0.1	0.0	1.8	1.6	3.6
9/7 No4	5	0.2	0.0	1.8	1.8	3.8
9/7 No5	10	0.2	0.0	1.5	1.8	3.5
9/7 No6	24	0.2	0.0	1.1	1.7	2.9
9/8 No1	2	0.2	0.0	2.2	1.8	4.2
9/8 No2	3	0.2	0.0	2.1	1.6	3.9
9/8 No3	4	0.2	0.0	2.1	1.6	3.9
9/8 No4	5	0.2	0.0	2.0	1.4	3.6
9/8 No5	10	0.2	0.0	1.7	1.4	3.4
9/8 No6	24	0.2	0.0	1.3	1.7	3.1

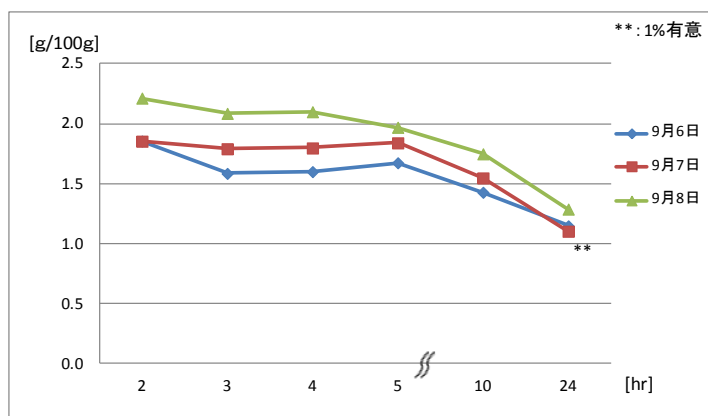


図 2. 枝豆の収穫から加工までの経過時間による Sucrose 含量の推移

枝豆に含有される糖は Sucrose、Maltose が主体になっており、大豆(乾豆)に見られる Raffinose、Stachyose は検出されなかった。Maltose は加熱工程で生成する報告があり、枝豆原料そのものの品質を評価する場合、Sucrose が指標になると考えられた。収穫から加工までの経過時間による比較では時間経過により Sucrose の低下が見られ、特に 24 時間経過したサンプルで顕著に低い傾向が見られた(図 2 参照)。枝豆は収穫からなるべく早く加工処理をすることが甘味低下を抑えるために有効であると考えられた。

③枝豆のアミノ酸

サンプルのアミノ酸分析結果のうち、グルタミン酸およびアラニンの定量値を表 3 に示した。

表 3. 枝豆の収穫から加工までの経過時間によるアミノ酸分析結果

	加工までの経過時間 [hr]	9/6		9/7		9/8	
		グルタミン酸 (mg/100g)	アラニン (mg/100g)	グルタミン酸 (mg/100g)	アラニン (mg/100g)	グルタミン酸 (mg/100g)	アラニン (mg/100g)
No1	2	51.3	9.0	61.4	6.9	104.7	13.7
No2	3	58.9	19.6	58.2	13.5	111.2	22.6
No3	4	60.5	24.0	63.2	17.8	117.3	25.2
No4	5	65.7	26.6	63.3	18.8	108.1	26.8
No5	10	63.8	26.2	66.4	18.5	107.4	24.7
No6	24	56.2	15.3	47.7	10.1	69.4	14.6

グルタミン酸はうま味、アラニンは甘味を呈するアミノ酸として一般に知られているが、枝豆においてもそれらの含有量と良食味との相関係数が高いとの報告がある(農研機構・作物研究所 増田ら,1988)。アミノ酸は生代謝の影響で変動すると考えられ収穫後も含量にバラツキが見られたが、グルタミン酸含量は 24hr 後に減少する傾向があった。その他のアミノ酸については特に傾向が見られなかった。

④枝豆莢の色

サンプルの色の測定結果を表 4、クロロフィル含量を表 5 に示した。また、 a^* の推移を図 3 に示した。 $L^*a^*b^*$ 表色系では L^* : 明るさ(プラス方向で白)、 a^* : 赤緑方向(プラス方向で赤色、マイナス方向で緑色が強い)、 b^* : 黄青方向(プラス方向で黄、マイナス方向で青色が強い)、 C^* : 彩度(色の鮮やかさ、 a^* 、 b^* で算出)を示している。枝豆の莢の色は緑色が特徴であることから、特に a^* の緑色度に着目した。図 3 に示したように枝豆の莢の緑色は収穫後の時間経過とともに退色していた。緑色の色素であるクロロフィル含量もバラツキは見られるものの経過時間とともに減少する傾向があった(表 5)。また、枝豆の莢の C^* (色の鮮やかさ)も時間経過とともに低下していた。

これらの結果から枝豆の莢の色を保持するためには収穫から出来るだけ早く加工処理をする

ことが望ましいと考えられた。サンプルの外観観察でも収穫から加工までの時間経過時間とともに退色傾向が見られ、特に収穫から 10hr 以降は枝豆の着莢部位が黄色化しており、24hr のサンプルでは莢表面の毛が黄色くなり、莢表面がゴワついた感触となっていた。

また、収穫から 10hr、24hr のサンプルでは蒸れ臭のような臭いが感じられた。

表 4. 枝豆莢の色測定結果

	加工までの経過時間 [hr]	L*			a*			b*			C*		
		9/6	9/7	9/8	9/6	9/7	9/8	9/6	9/7	9/8	9/6	9/7	9/8
No1	2	45.2	44.8	43.8	-19.97	-19.2	-19.2	35.6	34.5	33.4	40.8	39.5	38.6
No2	3	44.4	45.2	44.2	-19.33	-18.5	-18.7	34.4	34.2	33.5	39.5	38.9	38.4
No3	4	43.6	44.4	43.7	-18.70	-18.3	-18.7	33.5	33.8	33.2	38.4	38.4	38.1
No4	5	44.2	45.3	44.7	-18.83	-18.6	-17.5	33.9	34.2	32.9	38.7	38.9	37.3
No5	10	44.3	45.0	45.0	-18.18	-17.5	-17.5	34.1	34.2	33.2	38.6	38.5	37.6
No6	24	43.4	42.7	44.7	-17.67	-16.1	-15.8	33.1	32.2	33.4	37.5	36.0	36.9

表 5. 枝豆莢のクロロフィル含量

	加工までの経過時間 [hr]	クロロフィル含量(mg/100g)		
		9/6	9/7	9/8
No1	2	6.0	5.5	5.3
No2	3	6.0	6.0	5.2
No3	4	6.1	6.4	4.7
No4	5	6.3	5.9	4.7
No5	10	5.3	4.2	4.8
No6	24	5.3	4.3	4.5

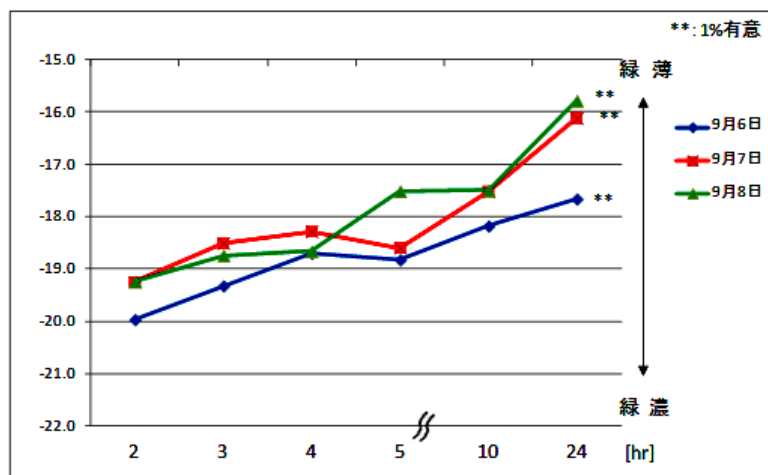


図 3. 収穫から加工までの時間別サンプルの a* の推移

(2) 枝豆の加工方法による品質比較試験

①加熱条件による比較

枝豆の加工方法（加熱条件：ボイル、蒸し）と処理時間（0、2、3、4、5、6、10min）による品質への影響について比較試験を行った。また、工場で行われているスチーム処理（約 4 分）を 5 分にした場合の比較試験を行った。各サンプルの糖分析結果を表 6、水分、色、硬さの測定結果を表 7 に示した。

表 6. 加熱条件別サンプルの糖分析結果

加工方法	加熱時間 (min)	Fructose (g/100g)	Glucose (g/100g)	Sucrose (g/100g)	Maltose (g/100g)	総量 (g/100g)
処理前	0	0.6	0.6	1.5	0.0	2.7
ボイル	2	0.2	0.0	1.9	1.6	3.7
	3	0.2	0.0	2.2	1.8	4.2
	4	0.2	0.0	1.9	1.6	3.6
	5	0.2	0.0	1.7	1.4	3.3
	6	0.1	0.0	1.8	1.5	3.5
	10	0.1	0.0	1.6	1.2	2.9
蒸し	2	0.2	0.0	2.2	2.0	4.4
	3	0.2	0.0	2.1	1.9	4.2
	4	0.2	0.0	1.9	1.6	3.7
	5	0.2	0.0	1.7	1.4	3.3
	6	0.2	0.0	1.9	1.4	3.6
	10	0.2	0.0	1.9	1.4	3.5
工場 蒸し	4	0.2	0.0	1.9	1.6	3.7
	5	0.2	0.0	2.0	1.5	3.7

表 7. 加熱条件別サンプルの特性測定結果

加工方法	加熱時間 (min)	水分 (g/100g)	色			Texture荷重 (g)
			L*	a*	b*	
処理前	0	72.6	41.8	-14.1	31.0	4448
ボイル	2	76.0	44.5	-21.1	33.3	3588
	3	75.1	44.9	-20.0	34.2	3736
	4	76.6	44.2	-19.9	33.6	2639
	5	76.5	43.6	-18.2	33.1	2423
	6	76.2	42.9	-17.8	33.6	2316
	10	77.3	46.4	-14.9	34.1	1913
	蒸し	2	74.5	43.2	-20.1	32.5
3		75.1	43.1	-20.1	32.4	3505
4		75.8	45.3	-19.9	33.8	2599
5		75.6	44.7	-18.5	33.6	2272
6		75.8	45.5	-17.1	33.9	2260
10		76.0	45.2	-15.1	33.9	2015
工場 蒸し	4	73.8	45.1	-18.9	33.4	3885
	5	73.9	45.5	-17.7	35.0	2934

枝豆の甘味は含有する糖にはほぼ由来すると考えられるが、Maltose は加熱工程において枝豆に含まれる耐熱性β-アミラーゼの作用によって生成することが知られていることから、加熱条件によって糖含量に差が生じるか比較試験を行った。

表 6 に示したように加熱前に検出されなかった Maltose は、ボイルまたは蒸し工程のどちらも加熱初期の 2min で既に生成しており、加熱時間を長くしても増加は見られなかった。また、表 7 に示したように加熱時間が長くなるにつれて a* の緑色度が低下し色が悪くなるとともに、テクスチャー荷重も低下し枝豆特有の歯ごたえが失われた。加熱条件別のサンプルの画像を図 4-1、4-2 に示した。処理法ではボイル処理したサンプルは蒸し処理のサンプルよりも水っぽく感じた。ただし、蒸し処理の 2、3min では枝豆の莢離れが悪く、さらに枝豆に青臭い味が残っており 4min 程度の加熱時間は必要と考えられた。また、工場で作した 5min 加熱のサンプルでは色、硬さの劣化が見られた。以上のことから、現在工場で行われている加熱条件が味、品質ともに適切であると考えられた。



図 4-1. サンプル画像（加熱条件別：ポイル）



図 4-2. サンプル画像（加熱条件別：蒸し）

②冷凍温度による比較

加熱処理した枝豆について、次工程での冷凍温度による品質への影響について調べるため、製造工程で行われている冷凍処理（液体窒素を用いた凍結）と -20°C 、 -40°C 、 -75°C で凍結した場合の枝豆の温度推移をそれぞれ測定し、図 5 に示した。また、各サンプルの最大氷結晶生成温度帯（ $-1\sim-5^{\circ}\text{C}$ ）の通過時間、枝豆莢の色、解凍時の硬さの測定結果を表 8、凍結温度別のサンプルの画像を図 6 に示した。

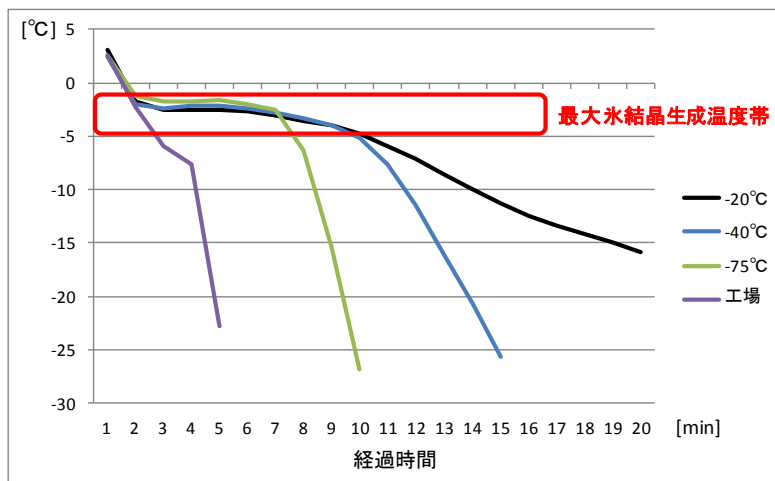


図 5. 異なる冷凍条件による枝豆凍結時の品温の推移

表 8. 凍結条件別サンプルの特性測定結果

冷凍条件	-1℃~-5℃の 通過時間 (min)	色			Texture荷重 (g)
		L*	a*	b*	
-20℃	9	44.7	-19.6	33.7	2931
-40℃	9	44.2	-19.2	33.5	2735
-75℃	6	43.9	-19.3	33.6	2795
工場の液体窒素凍結	2	45.1	-18.9	33.4	3807

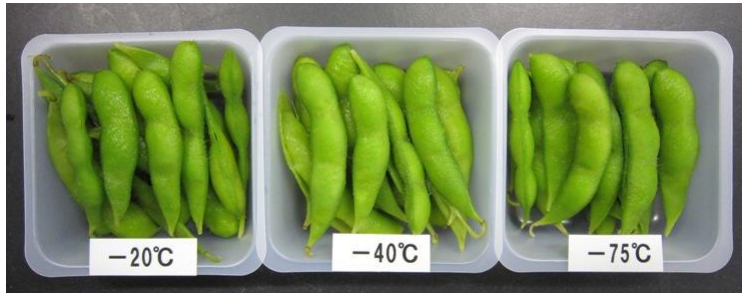


図 6. 凍結温度別のサンプル

一般に急速凍結とは、食品の品温が低下する過程において最大氷結晶生成温度帯（-1~-5℃）を短時間（概ね 30 分以内）で通過するような凍結処理をいう（図 5 参照）。特に期待される効果としては凍結によって生じる物性劣化の軽減であるが、表 8 のテクスチャー荷重で工場の液体窒素による凍結処理では他の処理区に比較して硬さの強度が高かった。凍結温度別の処理区の外観は図 6 に示したように本試験のサンプルでは特にそれらの差異は見られなかった。これは少量サンプルで凍結試験を行ったために、通常の冷凍保存温度である -20℃の試験区においても凍結時間が短く、緩慢凍結の比較対象にならなかったためであると考えられた。しかし、実際に枝豆を莢から剥いた際に -75℃凍結のサンプルは -20℃、-40℃凍結のものより莢からの豆離れが良く、実部分よりも莢の物性保持に特徴が出やすい可能性があった。また、図 5 に示したように工場での液体窒素を用いた凍結では 2.5℃から -20℃まで 5min 以内に到達しており、大量の凍結処理が行われる工場ラインにおいて、極めて品質保持に有効な凍結が行われていると推測された。

(3) 枝豆の冷凍保存試験

枝豆は冷凍保存時の状況によって変色等の現象が生じることがあるため、通常の保管温度である -20℃に対して -10℃、-15℃の異なる保管温度でどの程度の差が生じるか、3 ヶ月間の冷凍保存による比較試験を行った。各サンプルの莢の水分、色、クロロフィル含量の測定結果を表 9 に示した。また、各保存試験中の凍結サンプル表面に生じた氷結晶の状態を図 7 に示した。

冷凍保存温度別のサンプルを比較すると、-10℃保存では枝豆莢表面への水分移行（包材内での氷結晶生成）が大きく、1 ヶ月保存で莢の水分が低下していた。続けて 2、3 ヶ月と保存期間が経過するにつれて緑色が著しく退色した。また、外観の色の様子と同様に莢のクロロフィル含量も低下する傾向が見られた。-15℃保存のサンプルでは、-10℃保存品より変化が緩慢ではあるが、3 ヶ月保存までに明らかな退色の現象が見られた。-20℃保存品は 6 ヶ月保存後にクロロフィル含量の減少は見られたが、水分損失も無く、外観での明らかな品質劣化は認められなかった。商品が凍結温度帯に保存されていても、-15℃以上の環境では枝豆表面からの水分昇華が起りやすく、結果として莢の乾燥が進み、組織が空気にさらされることからクロロフィルを主とする緑色成分の退色が加速すると考えられた。図 8 に冷凍保存試験のサンプルの緑色度と水分の分布図を示した。冷凍保存試験において、枝豆莢の含水率と緑色度（a*のマイナス絶対値）は相関が認められた。これらの結果から商品の冷凍保存温度は品質保持に重要な要素であり、-15℃以上に品温が上昇しないように留意する必要があると考えられた。

表 9. 冷凍保存温度別サンプルの分析結果

	保存月数	莢の水分 (g/100g)	色			クロロフィル (mg/100g)
			L*	a*	b*	
-10°C	1	72.7	43.4	-10.8	28.5	5.8
	2	72.5	42.7	-11.6	28.6	4.8
	3	71.2	42.8	-9.3	26.3	3.9
-15°C	1	78.4	42.2	-15.6	31.0	7.3
	2	75.8	43.3	-15.5	31.5	6.5
	3	72.8	42.6	-13.9	30.0	3.8
-20°C	1	79.0	43.1	-17.1	32.4	11.6
	6	80.1	41.1	-16.8	31.3	8.3



図 7. 冷凍保存温度別のサンプル（表面に発生した氷結晶の様子）

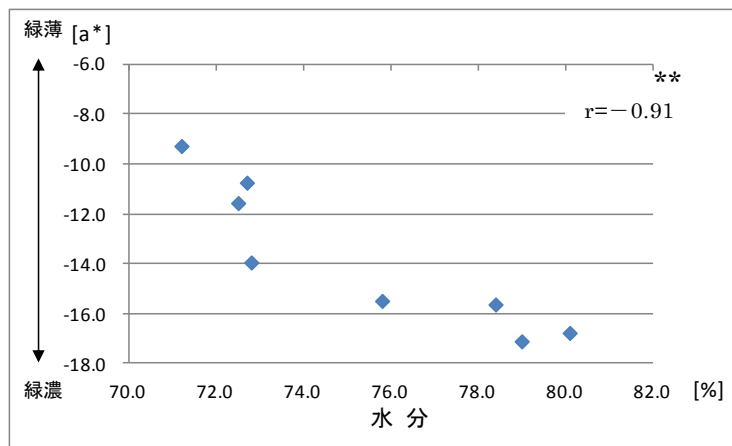


図 8. 冷凍保存温度別のサンプル（莢）の緑色度[a*]と水分の分布図

4. まとめ

枝豆の収穫から加工までの経過時間による比較では、時間経過により Sucrose 含量の低下が見られ、特に 24 時間経過したサンプルで低い結果となった。また、グルタミン酸含量も 24hr 後にやや減少する傾向があった。枝豆の莢の緑色は収穫後の時間経過とともに退色が進んでいく傾向があった。食味と色の品質保持の観点から、収穫後の枝豆は可能な限り早く加工処理することが望ましく、現在実施されている収穫から加工までの 3 時間以内の処理は極めて鮮度の高い状態で加工されていることがわかった。

加熱条件による比較試験では、枝豆製品に含まれる Maltose は、ボイルまたは蒸し工程のどちらも加熱初期の 2min で既に生成しており、加熱時間を長くしても増加は見られなかった。さらに加熱時間が長過ぎても色の低下、食味の損失が生じるため、青臭さが無くなる最短時間での処理が望ましいと判断された。具体的には現在工場で行われている加熱条件（約 4min のスチーム処理）が味、品質ともに適切であると考えられた。

冷凍温度による比較試験では、本試験で設定した温度別のサンプルについては差が見られなかったが、液体窒素を用いた凍結処理区ではテクスチャー強度が高かった。最大氷結晶生成温度帯（ $-1\sim-5^{\circ}\text{C}$ ）の通過時間は工場での液体窒素を用いた凍結処理で約 2min と極めて短く、大量の処理においても常に安定した冷凍加工が期待できると考えられた。

枝豆の冷凍保存試験では、保存期間中に $-10^{\circ}\text{C}>-15^{\circ}\text{C}>-20^{\circ}\text{C}$ の順に乾燥、変色等の劣化が進む傾向が見られ、 -15°C 以上に品温が上昇しないように留意する必要があると考えられた。