

小豆の香気成分の特性についての検討（第1報）

（平成14年度）

研究開発課 川原美香、大庭 潔、永草 淳
共同研究機関 北海道立十勝農業試験場 小豆菜豆科

1. 試験研究の目的

十勝地域は豆の一大産地として知られており、特に小豆は製餡、菓子メーカーからその風味の良さに定評がある。しかし、高品質な小豆であることを科学的に実証できるような有効なデータはなく、小豆の風味にどのような成分が関与しているかも解明されていない。加糖餡、冷凍小豆が輸入される中、十勝地域で収穫された小豆の差別化を図り、消費拡大につなげるためにも、風味の良さを検証するような試験の実施は重要であると考えられる。また、品種改良の面でも、実需者から風味がよいものを目指した改良を望む声が多く、品種選別試験の早期に評価できるような指標の確立が求められている。本試験では北海道立十勝農業試験場 小豆菜豆科との共同研究により、小豆の香気成分について GC-MS を用いて分析し、風味に関与する成分の検索を行うことを目的とした。今年度は第1報として小豆を煮熟したときに発生する香気成分を捕集し、GC-MS 分析で検出された成分について、その構造を推定したので報告する。

2. 試験方法

1) サンプル

エリモショウズ（平成13年十勝産市販品）

2) 発生ガスの捕集条件

小豆 100g と水 500ml をガス火にかけて加熱し、静かに沸騰を続けるように水 500ml を加えながら 50min（豆が崩れないで固めに煮える程度）加熱した。煮豆重量の 1/10 量（原料豆 10g 相当）と全量の水で 200ml にメスアップした煮汁 50ml を 100ml 容ナス型フラスコに移してガス捕集装置（ジ-11411）にセットした。サンプルはウォーターバスにて 90℃、10min 保持し、続けて窒素ガス（100ml/min）をサンプル液中にバブラー管を通して循環させ、発生ガスを捕集管（TENAX GR, ジ-11411）にて 20min 捕集した。

3) GC-MS の条件

機器：島津ガスクロマトグラフ GC-17A

島津ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5050A

ジ-11411 濃縮導入装置 TCT CP-4020

[GC]

カラム：DB-1 0.32mm×60m film3.0μm

キャリアガス：He、流量 1.0ml/min

インジェクション温度：250

オープン温度：50（2min）→250（10 /min、20min hold）→300（10 /min）

[MS]

インターフェイス温度：250

イオン化電圧：70eV

検出器電圧：1.0kV

質量範囲：m/z 35～300

測定間隔：0.5s

3. 試験結果と考察

小豆の煮熟時に発生する揮発成分について GC-MS 分析を行った結果、約 110 のピークが検出された。そのうち主要と思われる化合物および分析中に匂い嗅ぎアダプターより感じられた匂い

の種類について表1に示した。分析時に連続的に匂い嗅ぎを試みた結果、表1に示したような様々な匂いが感じられたが、小豆を炊いた時に発生する好ましい匂いは単独では感じられなかった。そこで、匂い嗅ぎアダプターから得られるガスを匂い袋にて再び全て回収したところ、目的とする好ましい小豆の匂いが感じられ、この香りは複数の成分から成り立つものであると考えられた。さらに検出された成分と匂いの種類を目安にしてGCカラム通過後のガスを表1に示したように～に分画したところ、画分は小豆のロースト臭が強く感じられ、小豆の香りのベースとなる成分を含有する可能性が示唆された。また、画分については微香ながらやや甘い芳香が感じられ、小豆のよい香りに関与する成分が含まれていると推測された。これらの成分の検索を進めるためには、今後、捕集成分の分画を繰り返し、多数の組み合わせを検討する必要があると考えられた。また、匂いを感じてもピークが検出されなかった成分があり、小豆煮熟臭の捕集量をさらに増強する必要があると考えられた。

表1. GC-MS分析で検出された主な化合物

画分	R.T.(min)	化合物名	におい ^{注)}	
	1～10	Acetaldehyde Ethanol Acetone Propanol,2-methyl- Butanedione Acetic acid Ethyl acetate Butanal,3-methyl- Butanol Butanal,2-methyl- Benzene 2,3-Pentanedione Pentanal	ゴム臭、硫黄 異臭 青臭い 溶剤様 悪臭 酸臭 青臭い ゴム臭 石油系の溶剤臭	異臭
	11～15	Furan,2-ethyl 1-Butanol,2-methyl- Pyrrole Pyridine 1-Pentanol Toluene Hexanal Furfural Hexanal Hexanol Heptanal	ビニール臭 ゴム臭 香ばしいナッツ 青草臭 土壌臭 豆ロースト、香ばしい 青葉臭 糞便様 ゴム刺激臭 土壌臭	異臭 + 豆ロースト臭
	16～20	Benzaldehyde 1-Octen-3-ol Phenol Octanal Furan,2-pentyl- 1-Hexanol,2-ethyl- Benzeneacetaldehyde Acetophenone L-alanine,1,1-dimethylethyl ester,hydrochloride Heptanal Nonnalal	芳香 生豆臭 フルーティ 青臭い 豆ロースト、香ばしい 青臭い 花香 甘い 乾豆様 青臭い 花香	小豆のロースト臭
	21～28	Phenylethylalcohol Benzoic acid,2-[(trimethylsilyloxy)-,trimethylsilyl ester Benzoic acid,3-methyl-2-trimethylsilyloxy-,trimethylsilyl ester Propanoic acid,2-methyl-2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester Propanoic acid,2-methyl-2-hydroxy-2,4,4-trimethylpethyl ester Tetradecane Benzoic acid,4-methyl-2-trimethylsilyloxy-,trimethylsilyl ester Benzoic acid,5-methyl-2-trimethylsilyloxy-,trimethylsilyl ester	牧草臭 植物油様 芳香(石鹸のような) 花香	芳香
	29～40	Octadecane,1-iodo- Tetrasiloxane,decamethyl- Pyridoxine-triTMS d-Mannitol,1-decylsulfonyl-	乾煎り様	焼け臭

注:匂いは～の画分内で主に感じられたものを順に記載したもので、左欄の化合物には対応していない

4. まとめ

小豆を煮熟した時に発生する揮発成分についてGC-MS分析を行い、検出されたピークについて化合物の推定をした。分析と同時に匂いの判別を行ったところ、単独で小豆の香りを示すような成分はなかった。今後、匂い成分をさらに濃縮して捕集できるような条件を確立し、小豆の香りに関与する成分の検索を続ける。また、外国産小豆と国内産の品種別小豆の違いについても検討したい。

謝辞 本試験の実施にあたり、ご協力を賜りました財団法人日本豆類基金協会様にお礼を申し上げます。

小豆の香気成分の特性についての検討（第2報）

（平成15年度）

研究開発課 川原美香、大庭 潔、永草 淳
共同研究機関 北海道立十勝農業試験場 小豆菜豆科

1. 試験研究の目的

十勝地域は豆の一大産地として知られており、特に小豆は製餡、菓子メーカーからその風味の良さに定評がある。しかし、いまだ高品質な小豆であることを科学的に実証できるような有効なデータはなく、小豆の風味にどのような成分が関与しているかも解明されてはいない。加糖餡、冷凍小豆が輸入される中、十勝地域で収穫された小豆の差別化を図り、消費拡大につなげるためにも、風味の良さを検証するような試験の実施は重要であると考えられる。また、品種改良の面でも、実需者から風味が良いものを目指した改良を望む声が多く、品種選別試験の早期に少量で評価できるような指標の確立が求められている。本試験では北海道立十勝農業試験場 小豆菜豆科との共同研究により、小豆を煮熟した時に発生する揮発成分についてGC-MSを用いて分析し、小豆の良い風味の指標となるような香気成分の検索を行うことを目的とした。今年度は前報で確認された小豆の良い香りを含む画分をさらに増強して捕集できるような条件を検討し、目的とする成分の絞り込みを行った。また、外国産小豆と国内産の品種別小豆の違いについても検討を行った。

2. 試験方法

(1) 小豆を煮熟した時に発生する揮発成分の捕集条件

小豆 30g に水 200ml を加えて 25℃、一晚浸漬した。浸漬後、浸漬液を水で 150ml にメスアップし、攪拌子を入れた 300ml 三角フラスコに吸水粒とともに移した。フラスコをガス捕集装置（ジ-11411）にセットし、ホットスターラー上で静かに沸騰を続けるように加熱しながら攪拌した。沸騰開始時から窒素ガス(100ml/min)をサンプル液中にバブラー管を通して循環させ、発生ガスを捕集管（TENAX TA、TENAX GR、ジ-11411）に 30min 捕集した。続けて捕集管に窒素ガスのみを通して乾燥を行った。

(2) GC-MS の条件

機器：島津ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5050A
ジ-11411 濃縮導入装置 TCT CP-4020

[GC]	[MS]
カラム：島津 DB-1 0.32mm×60m film3.0µm	イオン化温度：250
キャリアガス：He、ガス圧 100kPa	イオン化電圧：70eV
イオン化温度：250	検出器電圧：1.0kV
オーブン温度：50 (2min)→250 (10 /min、 20min hold)→300 (10 /min)	質量範囲：m/z 35 ~ 300
	測定間隔：0.5s

(3) 十勝産品種別小豆と外国産小豆の比較

試験材料を表1に示した。

表1. 試験材料

サンプル名	生産地	備考
H14エリモショウズ	十勝農試	平成14年産
H14きたのおとめ	"	"
H14しゅまり	"	"
天津A	中国	平成13年輸入品
天津B	"	"、より外観ランクが下
USエリモショウズ	アメリカ	"、五大湖周辺地区
H14USエリモショウズ	十勝農試	平成14年産、から栽培、収穫

3. 試験結果と考察

(1) 小豆の香気成分の検討

前報で小豆の煮熟時に発生する揮発成分について GC-MS 分析を行うと同時に連続的に匂い嗅ぎによる匂い成分の判別を試みたが、良い匂い(甘い芳香臭等)を感じてもピークが検出されなかった成分があり、小豆煮熟臭の捕集量をさらに増強する必要があった。本試験では小豆をホットスターラー上で沸騰、攪拌状態を保ちながら 30min、窒素循環させることで、良い匂いが含まれると考えられた画分のピーク全体の強度を上げることができた。その結果、小豆のような匂いを感じた箇所、花のような芳香を感じた箇所に微小ながらそれぞれピーク(仮名: AF-1、AF-2)が認められた。両方のピークとも試験に用いた小豆全種類に確認出来た。追試験として、白小豆と手亡も同様に分析したところ、白小豆には両方の成分が認められたものの、手亡には確認出来ず、AF-1、AF-2 とも小豆の香りに関与する成分が含まれていると推測された。今後、これらの化合物の構造について確認する予定である。

(2) 十勝産品種別小豆と外国産小豆の比較

表 1 に示した試験材料について、主に AF-1 に着目して比較した。

十勝で栽培されている代表的な小豆(エリモショウズ、 きたのおとめ、 しゅまり)で品種間の違いを見ると、AF-1 は エリモショウズと しゅまりがほぼ同じピーク強度であり、きたのおとめはこの 2 品種よりやや低かった。

外国品種との差異を見るために、天津 A、天津 B および エリモショウズを比較したところ、天津 B は エリモショウズとほぼ同じピーク強度で天津 A はやや低かった。また、日本から輸入栽培されたと考えられた US エリモショウズとその十勝栽培品である US エリモショウズを現存の エリモショウズと比較したところ、 のエリモショウズは エリモショウズと比較してかなり低かった。

AF-2 については MS 分析の結果から、目的の化合物が他の化合物と混合した状態でピークになっている可能性が高く、今後、分析条件を検討することとした。

さらに、前報の試験で比較的低沸点の画分(GC-MS 分析で得られたクロマトグラムのおよそ 15min まで出現したピーク)には異臭を感じるような成分が多かったことから、その画分の全体的な強度を比較したところ、十勝産小豆に比較して外国産小豆は高い傾向にあり、あまり好ましくない匂い成分が多く含まれると推測された。

これらのことから AF-1、AF-2 のような成分が小豆の香気成分の指標として使用できるならば、他成分を考慮しながらも十勝産小豆の優位性について言及できる可能性が示唆された。しかし、これらのピークが非常に微小であることから分析時の定量性を確保するためにも、さらに成分の捕集条件を検討する必要があると考えられた。

4. まとめ

小豆を煮熟した時に発生する揮発成分について GC-MS 分析を行ったところ、小豆の良い香りに関与する可能性がある 2 つのピーク(AF-1、AF-2)が検出された。AF-1 のピークを指標として十勝産小豆の品種間差を見たところ、エリモショウズ、しゅまりがきたのおとめよりやや強度が高い傾向にあった。また、外国産小豆と比較すると、従来の十勝産エリモショウズは天津 B とはほぼ同じピーク強度であったが、その他の小豆は全てピーク強度が低い傾向にあった。さらに、あまり好ましくない匂いが多く含まれる画分のピークを見ると、天津小豆 A、B で強度が高い傾向にあり、外国産小豆と比較した場合、十勝産小豆の優位性を実証できる可能性があると考えられた。今後、AF-1、AF-2 の構造確認を行うとともに、サンプルに含まれる匂い成分の捕集量をさらに増強できるような条件の確立を検討する。

謝辞 本試験の実施にあたり、ご協力を賜りました財団法人日本豆類基金協会様にお礼を申し上げます。

小豆の香気成分の特性についての検討（第3報）

（平成16年度）

研究開発課 川原美香、大庭 潔、永草 淳
共同研究機関 北海道立十勝農業試験場 小豆菜豆科

1. 試験研究の目的

十勝地域は豆の一大産地として知られており、特に小豆は製餡、菓子メーカーからその風味の良さに定評がある。しかし、いまだ高品質な小豆であることを科学的に実証できるような有効なデータはなく、小豆の風味にどのような成分が関与しているかも解明されてはいない。加糖餡、冷凍小豆が輸入される中、十勝地域で収穫された小豆の差別化を図り、消費拡大につなげるためにも、風味の良さを検証するような試験の実施は重要であると考えられる。また、品種改良の面でも、実需者から風味が良いものを目指した改良を望む声が多く、品種選別試験の早期に少量で評価できるような指標の確立が求められている。本試験では北海道立十勝農業試験場 小豆菜豆科との共同研究により、小豆を煮熟した時に発生する揮発成分について GC-MS を用いて分析し、小豆の良い風味の指標となるような香気成分の検索を行うことを目的とした。今年度は前報で良い香りを持つと考えられた化合物（仮名：AF-1、AF-2）のピークについて、さらに分離条件を検討し、成分の同定を行った。また、十勝産小豆と中国産小豆のフレーバー成分の違いについても検討を行った。

2. 試験方法

（1）小豆を煮熟した時に発生する揮発成分の捕集条件

小豆 30g に水 200ml を加えて 25℃、一晩浸漬した。浸漬後、浸漬液を水で 150ml にメスアップし、攪拌子を入れた 300ml 三角フラスコに吸水粒とともに移した。フラスコをガス捕集装置（ジ・エルサイエンス）にセットし、ホットスターラー上で静かに沸騰を続けるように加熱しながら攪拌した。沸騰開始時から窒素ガス（100ml/min）をサンプル液中にバブラー管を通して循環させ、発生ガスを捕集管（TENAX TA、TENAX GR、ジ・エルサイエンス）に 20min 捕集した。続けて捕集管に窒素ガスのみを通して乾燥を行った。

（2）GC-MS の条件

機器：島津ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5050A

ジ・エルサイエンス 濃縮導入装置 TCT CP-4020

[GC]

カラム：TC-WAX（60m×0.25mm i.d.膜厚 0.5μm

ジ・エルサイエンス）

キャリアガス：He、ガス圧 100kPa

インジェクション温度：290

オーブン温度：50（2min）→250（8 /min、
20min hold）→260（20 /min）

[MS]

イオン化温度：250

イオン化電圧：70eV

検出器電圧：1.0kV

質量範囲：m/z 35～300

測定間隔：0.5s

（3）成分の同定

AF-1、AF-2 の同定はマススペクトル、GC における保持時間を標準物質と比較することにより行った。その他の成分でイオン強度が高いピークについてはライブラリー検索により、その化合物を推定した。

（4）十勝産小豆と中国産小豆の比較

十勝産小豆は平成 14、15 年に十勝農業試験場で収穫されたエリモショウズ、きたのおとめ、しゅまりの 3 種（計 6 サンプル）を用い、中国産小豆は輸入された市販の天津小豆 3 種、宝清小豆 1 種（計 4 サンプル）を用いた。

3. 試験結果と考察

(1) 小豆の香気成分の検討

昨年度の試験で小豆の煮熟時に発生する揮発成分について GC-MS 分析を行い、芳香を感じた 2 箇所にて微小ながらそれぞれピーク (AF-1、AF-2) が認められた。しかし、いずれもイオン強度が低いこと、ライブラリー検索結果の信頼性も低く、また、AF-2 については他成分とピークが重なっている可能性があった。そこで、今年度はさらにサンプルの捕集条件を改良するとともに分析用カラムを極性型の WAX タイプに変更した。その結果、イオン強度が全体的に増加し、AF-1、AF-2 とも単一のピークが得られた。それぞれのマススペクトルから推定した標準品を GC 分析したところ、保持時間が一致し、AF-1 は γ -Ionone、AF-2 は δ -Ionone であることが同定された (図 1 参照)。Ionone はスミレ様香気を持つため、フローラル系調合香料に使用されている化合物であるが、小豆のフレーバー成分にこれらの化合物が報告された事例はなく、小豆の良い香りに関与する成分として新たに知見が得られたと考えられた。また、良い香りに関与する可能性がある成分として他に 2-Acetylthiazole (ナッツ臭)、*cis*-Jasmone (ジャスミン様香気)、maltol (カラメル様香気) が検出された。

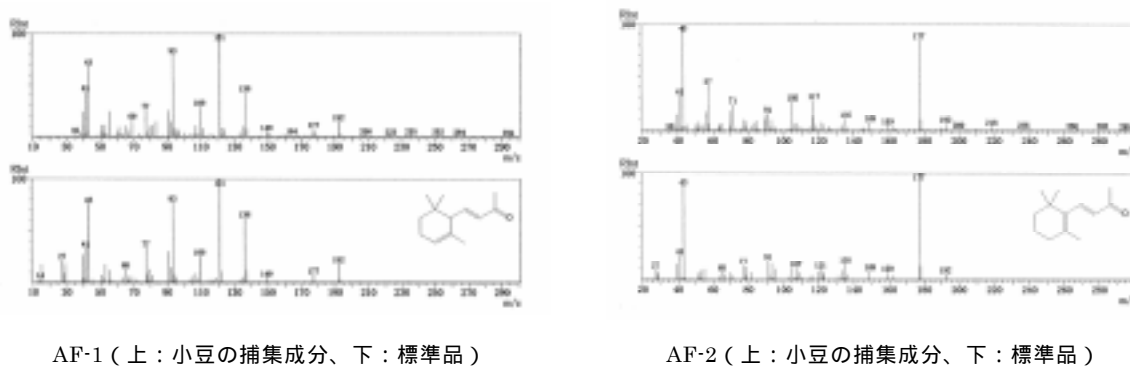


図 1. GC-MS 分析で得られた AF-1、AF-2 のマススペクトル

(2) 十勝産小豆と中国産小豆の比較

十勝産小豆と中国産小豆の GC クロマトグラムを比較したところ、 γ -Ionone、 δ -Ionone の両者とも宝清小豆だけピーク強度が低かった。他の小豆については大きな差は認められなかった。中国産小豆のサンプルの中には浸漬または煮熟時に明らかに十勝産小豆より良くない香りを感じたものがあったが、それは Ionone 以外の成分が影響しているものと考えられた。また、その他に検出されたピークを全体的に比較したところ、あまり良くない香りを持つ画分内に検出されたピークの 1 つに中国産小豆が全体的に高い傾向が見られるものがあった。この化合物が小豆の風味にどのような影響を与えているかは現時点では標準品が入手できないため不明であるが、小豆の品質を比較する手がかりになる可能性があると考えられた。

4. まとめ

小豆を煮熟した時に発生する揮発成分について GC-MS 分析を行い、芳香が認められた 2 つのピーク (AF-1、AF-2) の化合物が γ -Ionone、 δ -Ionone であることを確認した。これらの成分は小豆の煮熟時に発生する良い香りにも関与していると考えられるが、十勝産小豆と天津小豆を差別化する指標として単独で用いるには不足であると考えられた。今後、十勝産小豆と中国産小豆で差が認められた成分の検討を行うとともに糖の共存下で加熱した場合の小豆フレーバーの変化も確認したい。

謝辞 本試験の実施にあたり、ご協力を賜りました財団法人日本豆類基金協会様にお礼を申し上げます。