大豆加工品のアミノ酸に関する研究 (第4報)

Studies on Amino Acid Contents of Processed Soybean (4)

豆みそ製造工程におけるアミノ酸量の変化

Variation of Total and Free Amino Acid Contents in Soybean "Miso" Processing

(昭和 36 年 7 月 7 日受理)

杉 村 敬一郎 平 宏 和
(Kei-ichiroh Sugimura) (Hirokadzu Taira)

蛸 沢 春 枝 桜 井 芳 人
(Harue Ebisawa) (Yosito Sakurai)

The eighteen kinds of amino acid of the following specimen taken in the course of "Miso" processing were determined by microbiological assay technique: (1) material soybean, (2) soybean immersed in tap water, (3) steamed soybean, (4) spent liquor of steamed soybean, (5) finished "Koji", (6) specimen obtained at the starting stage of ripening, (7) several stages of warmed ripening (a) to (f) (depends on days of ripening), and (8) several stages of natural ripening (a) to (f), numbers in blackets being in coincidence to those appearing in the Tables. Free amino acids (water-extracted fraction) were also assayed as well as the total (acid or alkali hydrolysates). Total amino acids are shown in Tables 1 and 2, and free amino acids are in Tables 3 and 4, values being expressed as the percentage of each acid in protein (computed from the Kjeldahl nitrogen being multiplied by 571) through Tables 1 to 4. Tables 5 and 6 show the rate of liberation (the free amino acid *per cent* total). It was found that the values of total lysine and cystine decreased by steaming (Table 1) and further decrease was seen in these amino acids at the ripening stage (Table 2). Total arginine value decreased also in the ripening stage (Table 2). No remarkable difference was observed between material soybean and "Miso" except the above mentioned acids. Proline and methionine showed the highest rate of liberation, but the former was liberated at rather earlier stage of ripening (Table 4 and 6), while cystine was, on the contrary, liberated at rather delayed stage of the ripening. No remarkable difference in total and free amino acid patterns between warmed and natural ripenings was observed.

第3報において3種類の豆みそについてアミノ酸を定量し、大豆のアミノ酸値と比較したところ若干の変化を認めたことを報告した。その成績で、lysine など栄養的に重要なアミノ酸に減量が見られたので、それらの変化が製造中のいずれの工程で起るのかを明らかにしたいと考え、原料大豆から一貫した試料によってアミノ酸量の変わる様相を調べた。同一原料大豆より温醸ならびに天然醸の両種製法によって豆みそを製造し、工程中の主な個所で試料を取り、全アミノ酸および遊離アミノ酸の定量を微生物法で行なった。

実 験 方 法

試料——みその製造は愛知県大津屋御油工場で行な

い、原料の仕込配合などは第1図に記した通りである。製法は「二分半」仕込みで、この地方で行なわれる標準的なものである。(1) 原料大豆：中共産丸大豆。(2) 浸漬大豆：選別大豆を45分間水に浸漬したのち水切りした(吸水60%)。(3) 蒸煮大豆：浸漬大豆を無圧で1時間、さらに 0.22 kg/cm² で3時間加圧蒸煮し、一夜「とめがま」した。(4) 湯液(以下「あめ」と称する)：蒸煮工程中に採取し、さらに「ほり出し」時に採って兩部分を混合した。(5) 出麴：数個所より採取して混合した。(6) 仕込直後試料：出麴を2本の仕込桶(下底：1.81 m, 口径：2 m, 高さ：1.06 m)に分けて仕込み、一方を温醸とし、他方を天然醸としたが、仕込終了のときに各所より採取して混合した。以上の各試料は温醸および天然醸

Fig. 1 仕込配合などの一覧

について共通で、醸造工程に入ってからのはた々次の如くである。(7) 温醸みそ: 醸造開始は昭和33年9月21日、温度は 27~30°C。醸造中に次の日数ごとに桶の任意の数個所から試料を採取し混合した。仕込の日から、(a) 10日目、(b) 37日目、(c) 65日目、(d) 92日目、(e) 121日目 (f) 184日目。なお、121日目に「切りかえし」を行なって別の桶に移し、その後は室温に放置して「後熟」をさせた。(8) 天然醸造みそ: 醸造開始期日は(7)と同じ。室温で翌昭和34年9月29日まで熟成させた。

仕込の後、次に記す日数ごとに(7)と同じく試料を採った。仕込の日から、(a) 34日目、(b) 62日目、(c) 89日目、(d) 172日目、(e) 271日目、(f) 362日目。(7)および(8)の(f)はそれぞれ最終製品である。

アミノ酸定量のための試料調製——それぞれ 300 g を秤取、50°C 以下で一晩通風乾燥し、60 メッシュのふるいを通るまで粉碎機にかけた。粉末をソックスレ氏抽出器によりエーテルで脱脂し、これを試験管に秤取、第3報りに準じて供試溶液とした。

アミノ酸の定量——第3報りと同じ。

実験成績

第1表は前処理工程試料の全アミノ酸値を示す。この表中の水分および全窒素の数値は好井の成績である。数値は脱脂粉末の全窒素値に 5.71 を乗じて蛋白質の数値とし、このうちの百分率としてあらわした。これは第4表まで同様である。原料大豆、浸漬大豆の間にはいちじるしい差異はないが、蒸煮大豆は lysine および cystine 値がこれらに比して低く、出麴と仕込直後試料は lysine 値が低い。

第2表は熟成工程中の全アミノ酸値を示す。温醸において、arginine、lysine および glycine 値が仕込後 37 日目より低下する。

第3表は前処理工程試料の遊離アミノ酸値である。出麴、仕込直後試料は原料大豆などに比して全般に高い数

第1表 豆みそ前処理工程の全アミノ酸

〔蛋白質 (Kjeldahl 氏法全窒素値×5.71) 中百分率〕

Amino acids	Samples (1) 原料大豆	(2) 浸漬大豆	(3) 蒸煮大豆	(4) あめ	(5) 出麴	(6) 仕込直後試料
Alanine	4.6	4.7	4.6	5.0	4.7	4.8
Arginine	8.6	8.4	8.4	11	8.5	8.5
Aspartic acid	13	12	11	12	12	12
Cystine	1.1	1.1	0.8	0.9	0.7	1.0
Glutamic acid	17	16	16	11	17	17
Glycine	4.8	4.7	4.5	5.4	5.0	5.0
Histidine	3.4	3.5	3.4	3.1	3.4	3.4
Isoleucine	6.5	6.7	6.5	5.9	6.5	6.6
Leucine	9.0	8.9	9.2	5.2	9.4	9.7
Lysine	7.4	7.5	6.4	6.8	6.8	6.6
Methionine	1.0	0.9	1.1	0.2	1.2	1.3
Phenylalanine	5.5	5.4	5.4	3.3	5.5	5.5
Proline	6.2	6.3	6.1	6.2	6.3	6.4
Serine	6.0	6.0	6.2	5.7	6.3	6.2
Threonine	5.5	5.5	5.6	4.4	5.7	6.4
Tryptophan	1.3	1.4	1.3	0.9	1.3	1.3
Tyrosine	2.5	2.5	2.6	1.6	2.6	2.6
Valine	6.5	6.3	6.9	2.0	6.6	6.8
Total Nitrogen (% raw material)*1	6.0	3.7	—	0.19	5.0	3.2
Moisture*1	11.4	42.5	46.6	—	27.0	44.0

moisture

栄 養 と 食 糧

第 2 表 豆みそ熟成工程中の全アミノ酸〔蛋白質 (Kjeldahl 氏法全窒素値×5.71) 中百分率〕

Samples		(7) 温 酸 み そ						(8) 天 然 酸 み そ					
Days of Ripening		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Amino acids		10日	37日	65日	92日	121日	184日	34日	62日	89日	172日	271日	362日
	Alanine	4.8	4.3	4.5	4.9	4.8	4.8	4.8	4.5	5.0	4.8	4.7	4.7
	Arginine	8.4	6.2	6.4	6.3	6.2	6.8	6.7	6.6	7.0	7.0	6.7	6.6
	Aspartic acid	12	12	12	13	12	11	12	13	13	12	12	12
	Cystine	1.0	0.9	0.9	0.8	0.5	0.9	0.7	1.0	0.7	1.0	0.9	0.8
	Glutamic acid	17	17	18	17	17	17	18	17	18	17	18	18
	Glycine	5.0	4.3	4.3	4.4	5.1	4.1	4.3	4.7	4.2	4.1	4.4	4.4
	Histidine	3.0	2.9	3.4	3.3	3.2	3.3	3.3	3.0	3.3	3.3	3.0	3.6
	Isoleucine	6.7	6.2	6.2	6.3	6.5	6.4	6.5	6.4	6.4	6.5	6.5	6.5
	Leucine	9.3	9.2	9.3	9.8	9.4	9.9	9.7	9.7	9.8	9.8	9.8	9.7
	Lysine	6.2	5.4	5.7	5.8	5.4	5.5	5.7	5.7	6.0	5.8	5.3	5.9
	Methionine	1.1	1.1	1.2	1.3	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1
	Phenylalanine	5.5	5.4	5.4	5.4	5.6	5.3	5.3	5.3	5.4	5.2	5.3	5.3
	Proline	6.4	6.5	6.4	6.4	6.2	6.0	6.2	6.3	6.3	6.4	6.3	6.1
	Serine	6.1	6.0	6.9	6.7	6.7	6.6	6.4	6.3	6.7	6.6	6.2	6.1
	Threonine	6.3	6.0	6.0	6.1	6.2	5.9	6.0	5.9	6.1	5.8	5.9	6.0
	Tryptophan	1.3	1.3	1.2	1.3	1.1	1.2	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2	1.3
	Tyrosine	2.7	2.8	2.6	2.8	2.7	2.7	2.8	2.5	2.7	2.8	2.8	2.8
	Valine	6.5	6.4	6.5	6.8	6.4	6.5	6.4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Total Nitrogen % raw material*1		3.2	3.3	3.3	3.3	3.3*2	3.6	3.1	3.1	3.3	3.4	3.2	3.5
Moisture*1		44.2	42.1	43.2	43.0	43.0*2	41.0	45.8	44.5	44.5	43.0	44.0	44.0

*1 好井久雄らによる。(Total Nitrogen by Kjeldahl method. Moisture by toluene distillation method.)

*2 切り返し時中央部分試料。

第 3 表 豆みそ前処理工程中の遊離アミノ酸

〔蛋白質 (Kjeldahl 氏法全窒素値×5.71) 中百分率〕

Samples	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Amino acids	原料大豆	浸漬大豆	蒸煮大豆	あめ	出 麴	仕込直後試料
Alanine	0.052	0.20	0.021	1.6	0.15	1.1
Arginine	0.044	0.071	0.031	2.9	0.06	0.22
Aspartic acid	0	0.081	0	1.8	0	0
Cystine	0	0.052	0	0	0.001	0.02
Glutamic acid	0.11	0.047	0.036	1.5	0.42	0.87
Glycine	0.003	0.038	0.005	0.85	0.15	0.09
Histidine	0.026	0.052	0.010	0.23	0.08	0.14
Isoleucine	0.029	0.15	0.021	0.23	0.38	0.65
Leucine	0.041	0.21	0.031	0.77	0.91	1.2
Lysine	0.012	0.043	0.005	0.46	0.24	0.17
Methionine	0.012	0.019	0.015	0.15	0.10	0.22
Phenylalanine	0.038	0.099	0.041	0.53	0.63	1.0
Proline	0.087	0.12	0.01	0.92	0.87	2.1
Serine	0.069	0.44	0.30	1.2	0.63	0.30
Threonine	0.061	0.38	0.056	0.69	0.31	0.40
Tryptophan	0.049	0.076	0.015	0.23	0.09	0.14
Tyrosine	0.017	0.043	0.010	0.23	0.17	0.32
Valine	0.035	0.13	0.021	0.62	0.56	0.76

Total nitrogen & Moisture: cf. Table 1.

値を示すが、パターンは相互に必ずしも符合せず、あめのパターンは特に他と異なっている。

第 4 表は熟成工程中の遊離アミノ酸値である。温酸10日目試料は37日目以後に比して全般に低い数値を示しているが alanine および proline 値は例外である。Cys-

tine のみは仕込後 121 日目まで数値が低く、天然酸においても 89 日目までの数値が低い。次に全アミノ酸値に対する遊離アミノ酸値の百分率すなわち遊離度を算出した。第 5 表に前処理工程各試料の遊離度を示す。出麴および仕込直後試料の数値は原料大豆などより高い。仕込

第4表 豆みそ熟成工程中の遊離アミノ酸

〔蛋白質 (Kjeldahl 氏法全窒素値×5.71) 中百分率〕

Samples Amino acids	Days of Ripening	(7) 温 醸 み そ						(8) 天 然 醸 み そ					
		(a) 10日	(b) 37日	(c) 65日	(d) 92日	(e) 121日	(f) 184日	(a) 34日	(b) 62日	(c) 89日	(d) 172日	(e) 271日	(f) 362日
Alanine		1.4	1.6	1.8	2.0	1.9	1.7	1.6	1.7	1.8	2.0	2.1	1.9
Arginine		0.25	2.9	3.3	3.4	3.4	3.3	2.7	3.2	3.1	3.2	3.0	2.8
Aspartic acid		0	2.4	2.5	2.6	2.8	2.8	2.1	2.2	2.6	2.6	2.6	2.7
Cystine		0.04	0.05	0.05	0.04	0.03	0.40	0.04	0.05	0.04	0.37	0.42	0.37
Glutamic acid		0.89	3.5	4.0	4.0	4.7	4.8	3.9	4.7	3.9	4.1	4.2	5.0
Glycine		0.15	1.1	1.4	1.5	1.7	1.6	1.3	1.5	1.7	1.6	1.7	1.8
Histidine		0.19	0.81	0.85	0.91	0.96	1.3	0.84	0.85	0.87	0.91	0.81	0.90
Isoleucine		1.1	2.0	2.0	2.5	2.5	1.7	1.9	2.0	2.0	2.3	2.3	2.5
Leucine		2.2	3.1	3.3	3.1	3.4	3.7	2.9	3.1	3.1	4.1	4.5	3.7
Lysine		1.6	1.7	1.9	2.1	2.3	3.0	1.8	1.9	2.3	2.2	2.4	2.5
Methionine		0.37	0.59	0.64	0.69	0.80	0.88	0.51	0.73	0.76	0.76	0.81	0.70
Phenylalanine		1.7	2.0	2.1	2.0	2.0	2.2	1.8	2.1	2.0	1.9	2.1	1.8
Proline		4.3	4.0	4.4	4.0	3.9	3.9	3.9	4.1	3.9	3.2	4.9	4.5
Serine		0.40	3.5	3.3	3.4	3.6	2.8	3.0	3.5	3.3	3.2	3.5	3.1
Threonine		0.94	1.6	1.8	1.8	1.9	2.3	1.5	1.5	2.0	2.3	2.7	2.2
Tryptophan		0.21	0.40	0.40	0.34	0.29	0.37	0.45	0.50	0.48	0.24	0.27	0.21
Tyrosine		0.55	0.86	0.85	0.91	1.1	1.3	0.78	0.85	0.98	1.1	1.1	1.3
Valine		1.8	2.5	2.5	2.7	2.9	2.5	2.1	2.5	2.7	2.5	2.5	2.5

Total nitrogen & Moisture: cf. Table 2.

第5表 豆みそ前処理工程中アミノ酸の遊離度

〔全アミノ酸中遊離アミノの百分率〕

Samples	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	
Amino acids	原 料 大 豆	浸 漬 大 豆	蒸 煮 大 豆	あ	め 出	麴 仕込直後試料	
Alanine	1.2	4	0.4		32	3	23
Arginine	0.5	0.8	0.4		28	1	3
Aspartic acid	0	0.6	0		15	0	0
Cystine	0	5	0		0	1	2
Glutamic acid	0.7	3	0.2		13	2	5
Glycine	0.1	0.8	0.1		16	3	2
Histidine	0.8	2	0.3		7	0.2	4
Isoleucine	0.5	2	0.3		5	6	10
Leucine	0.5	0.2	0.3		15	10	12
Lysine	0.2	0.6	0.1		7	4	3
Methionine	1	2	1		75	8	17
Phenylalanine	0.7	2	0.8		45	11	18
Proline	2	2	0.2		15	14	33
Serine	3	1	6		35	10	5
Threonine	1	7	1		16	5	6
Tryptophan	4	5	2		26	7	11
Tyrosine	0.7	2	0.3		1	7	12
Valine	0.5	2	0.3		31	9	11

直後試料の proline の遊離度は他のアミノ酸より高い。

第6表は熟成工程中の遊離度を示す。温醸においては仕込後10日目試料の数値は全般に37日目以後に比して低い。proline は同程度の遊離度を示し、alanine も高い。製品においては proline および methionine の遊離度が高く、天然醸においては proline の遊離度は特に他のアミノ酸より高い。

考 察

この研究に用いた試料の製法は特別なものではなく、ここに得られた成績は豆みそを造る際のアミノ酸の動きを示していると考えられる。

全アミノ酸は大豆の浸漬によっては変化しないが、蒸煮によって lysine および cystine が減少した。出麹は

栄 養 と 食 糧

第 6 表 豆みそ熟成工程中アミノ酸の遊離度
〔全アミノ酸中遊離アミノ酸の百分率〕

Samples	(7) 温 酸 み そ						(8) 天 然 酸 み そ						
	Days of Ripening	(a) 10日	(b) 37日	(c) 65日	(d) 92日	(e) 121日	(f) 184日	(a) 34日	(b) 62日	(c) 89日	(d) 172日	(e) 271日	(f) 362日
Amino acids													
Alanine		29	37	40	41	40	36	34	38	35	41	44	40
Arginine		3	45	52	52	53	48	40	48	44	46	45	43
Aspartic acid		0	19	20	20	23	25	18	17	19	23	22	23
Cystine		4	6	5	5	12	44	7	5	7	37	47	46
Glutamic acid		5	19	22	23	26	28	22	28	22	24	24	29
Glycine		3	26	33	34	31	40	31	31	38	40	39	40
Histidine		6	26	25	28	30	38	25	28	26	28	27	25
Isoleucine		15	32	32	38	38	27	29	32	31	36	35	38
Leucine		24	32	35	31	35	38	30	32	31	42	46	38
Lysine		26	30	33	36	44	54	32	33	39	39	46	43
Methionine		33	50	53	54	66	74	39	62	63	63	67	64
Phenylalanine		29	35	39	37	36	41	35	40	36	36	39	34
Proline		63	62	63	63	65	64	66	65	62	65	77	94
Serine		7	55	48	49	54	42	46	55	50	49	54	51
Threonine		14	25	30	30	39	39	24	26	32	40	46	37
Tryptophan		16	31	33	27	26	31	32	38	37	24	22	16
Tyrosine		21	31	33	33	39	47	28	34	36	40	40	45
Valine		27	38	39	40	45	39	34	38	41	38	38	39

すでに微生物の影響を受けているが、アミノ酸パターンとしては蒸煮大豆とくらべてほとんど差異はなく製麹中に全アミノ酸パターンにいちじるしい変動がないことを示している。しかし熟成工程に入ってからの変化を見ると lysine は温酸 37 日目以後さらに低下が見られ、天然酸 34 日目以後の数値も低く、原料大豆の数値 7.4 に対し製品では平均 5.7 となっており、前述のように前処理工程で減少した lysine は熟成でさらに減少している。また、arginine および glycine は前処理工程では変化がないが熟成工程で低下している。

温酸と天然酸を比較してそれぞれ 37 日目および 34 日目試料の数値が類似しているので両種酸法とも蛋白質の分解に関する経過は相似している。アミノ酸に関しては前述のような変化はあっても全体として著明に増減を示すアミノ酸は認められない。これは第 3 報¹⁾の成績とも一致している。

遊離アミノ酸に関する観察では、原料大豆、浸漬大豆は遊離アミノ酸はきわめて少ない(第 3, 5 表)。完熟植物種子の遊離アミノ酸が少ないことは米の例²⁾と同様である。蒸煮によってはほとんど遊離アミノ酸の増加が認められない(第 3, 5 表)。出麹の段階で遊離アミノ酸が増加する。熟成に入って後は温酸 37 日目と天然酸 34 日目で遊離度が近くこのあたりになると分解度は、両種酸法がおおむね一致することが知られる。Cystine は他のアミノ酸と異なり、両種酸法ともに仕込後 180 日目頃より急速に遊離されることは特異的である。また、その他の遊離アミノ酸においても、あるものは熟成中に一度

増加して、再び減少するなど、それぞれ多少異なった経過を示すものもあるが、cystine 以外は特徴として挙げるほど顕著でなく、これら(第 4, 6 表)は熟成中の微生物の消長³⁾とも併せて別に検討すべきであろう。

製品のアミノ酸遊離度(第 6 表)はアミノ酸の種類によってかなり異なっているが、その傾向は両種酸法でおおむね符合し、methionine, proline などの遊離度が高く、酸性アミノ酸などは低い傾向が認められることは第 3 報¹⁾の成績とも一致しているが、遊離する時期はアミノ酸によって異なり、proline は熟成の初期にすでに高い遊離度を示すが methionine は遅く遊離している。これらのことが大豆蛋白質の特徴であるが、熟成中の微生物、またはその酵素力の関係であるかはさきに記した lysine, cystine などの問題とともにさらに調べて見る必要があろう。

結 論

- 1) 豆みそ製造においては前処理の蒸煮によって lysine および cystine がやや減少し、lysine は熟成工程にさらに減少する。
- 2) Arginine は熟成工程中に減少する。
- 3) 上記以外豆みそ製品のアミノ酸パターンは原料大豆にくらべていちじるしい差異はない。
- 4) 熟成中に遊離する時期はアミノ酸の種類によって異なる。Proline は遊離の時期が最も速く、製品における遊離の程度 methionine もともに最も高い。
- 5) Cystine の遊離は他のアミノ酸と異なって遅く、

仕込後 180 日目あたりより遊離する。

6) 各アミノ酸値の変化は温醸および天然醸でほぼ同じ傾向で経過する。

本研究を行なうにあたり、種々ご協力ご助言いただいた愛知県食品工業試験所好井久雄科長ならびに特に試料を製造していただいた株式会社大津屋中村慶蔵社長に深謝する。なお本研究と同一試料について有機酸の消長が川岸等²⁾ 好井等³⁾ によって別に報告されている。

文 献

- 1) 杉村敬一郎, 平 宏和, 蛭沢春枝, 桜井芳人: 栄養と食糧 **14**, 191 (1961)
- 2) 川岸舜朗, 平野 進, 好井久雄: 農化, **35**, 347 (1961)
- 3) 好井久雄, 川岸舜朗, 平野 進: 農化, **35**, 351 (1961)
- 4) 杉村敬一郎, 蛭沢春枝: 食糧研 **10**, 183 (1955)
- 5) 蛭沢春枝, 杉村敬一郎: 食糧研 **11**, 82 (1956)
- 6) 好井久雄, 中野政弘: 醸工, **34**, 348, 361, 365 (1956)

(農林省食糧研究所)

蛋白質の栄養価と肝臓窒素量

蛋白質の栄養価を定めるのに、その蛋白質をもってシロネズミを飼養し、肝臓窒素量を測定して、その初期体重に対する比率を求める方法がある。18種類の蛋白質について、この方法で栄養価を定め、別に行なったバランス、シート試験法(生物価×吸収率÷100)による結果と比較したところ、かなり密接な相関々係があり、とくにカゼインを標準蛋白質にして比較した場合に、価がよく一致する。また大豆蛋白にメチオニンまたはシスチンを添加した場合には、再法ともに同じように栄養価が上昇したが、B₁₂ やコリンを添加しても、効果はない。

また、蛋白量が多いときでも少ないときでも、コルチ

ゾンを注射すると、肝中窒素の量は増加する。肝窒素法では、コルチゾン投与によって、カゼインの栄養価は変化しないが、小麦グルテンの栄養価はやや上昇した。バランス、シート法では、反対に、カゼインの栄養価は低下し、グルテンは変化しなかった。

The Determination of the Nutritive Value
of a Protein by its Effect on Liver Nitrogen
in Rats.

by Kathleen M. Henry et al.

Brit. J. Nutr **15**, 199 (1961)

(小 池)