第7図 大豆の水不溶糖類のタカジアスターゼによる分解と pH との関係 (38°C で 48 時間)

カギをにぎるアラビノースが¹⁾²⁾できやすくなるせいもある。

(2) 蒸した大豆にスクラーゼやスピターゼを混ぜるとみその色のできる³⁾わけは、スクラーゼやスピターゼが大豆の水不溶糖類を分解する酵素を持っているためである。

(3) 大豆を蒸すときに加える水の量が水不溶糖類の分解に影響するので、大豆を蒸すときに加える水の多寡

が熟成中のみその色の生成に影響することが考えられる。

(4) 大豆の子葉-はい乳部の水不溶糖類は種皮のものよりも酵素によって分解されやすい。

(5) タカジアのペントサン分解酵素は pH 5~6 でいちばんよく働く。

文 献

- 1) 鎌田栄基, 桜井芳人: 農産技研誌, 5, 99(1958).
- 2) 鎌田栄基, 桜井芳人: 農産技研誌, 6, 104(1959).
- 3) HIRST, H. L. and JONES, J. K. N.: *Advances in Carbohydrate Chem.*, Vol. 2, (Academic Press, New York) p. 245 (1946).
- 4) GOODMAN, A. E. and OWENS, H. S.: *J. Am. Soc. Sugar Beet Tech.*, 9, 129 (1956).
- 5) EHRLICH, F. and KOSMAHL, A.: *Biochem. Z.*, 212, 162 (1929); EHRLICH, F. and SCHUBERT, F., *Biochem. Z.*, 203, 26 (1928).
- 6) 農芸化学分析書, 上巻 (朝倉書店), p. 166 (1948).
- 7) JEANES, A., WISE, C. S. and DIMLER, R. J.: *Anal. Chem.*, 23, 415 (1951); 本間伸夫・明田川太七郎: 醸酵工学, 33, 517 (1955) 参照.
- 8) MACMASTERS, M. M., WOODRUFF, S. and KLAAS, H.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13, 471 (1941).
- 9) 鎌田栄基, 桜井芳人: 農産技研誌, 5, 52(1958). (1960年3月10日受理)

大豆製品の着色に関する研究 (第7報)

みその色の生成に及ぼす塩化アルミニウムの影響

鎌田 栄基*・桜井 芳人*

塩化アルミニウム (以下、塩化アルミと略記) を混ぜて仕込むと、色の薄い清酒^{1)~4)}や信州みそ⁵⁾のできることが知られている。信州みそでは、表面着色も押えられという⁶⁾。いつぼう、酵素実験によると、塩化アルミ

は清酒こうじの糖化力や糊精化力を少し妨害するが、蛋白分解力には影響しないという⁷⁾。しょうゆこうじでは、塩化アルミを1%加えた場合でも、pHを調節しさえすれば、蛋白分解力は落ちないという⁸⁾。またタカジアス

* 農林省食糧研究所 (東京都江東区深川浜園町)

Browning Reaction of Soybean Products (VII). Effects of aluminum chloride on the color formation of miso. By HIDEMOTO KAMADA and YOSITO SAKURAI.

第1図 容器のなかの酸素を除く方法

ターゼ液では、塩化アルミを 0.01 % 加えると、蛋白分解力が弱くなるが、この程度の量ならばみそを仕込むときに混ぜてもまったく影響がないという⁵⁾。われわれは先にみその色は、おもに大豆の水不溶糖類からこうじの酵素の働きでできたアラビノースが、蛋白質やアミノ酸と反応してできること⁹⁾¹⁰⁾を報告しているが、その見地から塩化アルミの効果を調べてみた。（注：塩化アルミを食品に使うことは、現在許されていない。）

1. 試料と実験方法

(1) 試料

i) 脱脂大豆粉の作り方：文献¹¹⁾参照。

ii) タカジアスターゼ：三共のタカジアスターゼを使った。

(2) 表面の色の測り方：文献¹¹⁾参照。

(3) 水に溶ける色の測り方：文献¹¹⁾参照。

(4) 酸素の除き方：第1図の装置を使い、10%苛性カリ液 7.5 ml に 50%ピロガロール液を 7.5 ml 混ぜたもので、酸素を除いた。

(5) アミノ態窒素の測り方：バンスライク法によった。

(6) 還元糖の測り方：ベルトラン法によった。

(7) みその未分解物の測り方：試料を 10 g 採り、水を加えてホモジナイザーにかけ、遠心分離をして上澄みを捨てるという操作を繰り返して、試料をよく洗う。上澄みが透明になったところで、沈澱をはかりさらに移し、105°Cで恒量になるまで乾燥して値を求め、10倍して未分解物の量とする。

(8) ペントサン分解率の測り方：(7)で重さを測った試料のペントサン含量を Tollen-Kröber 法²⁾で測る。得た値を分解前の試料のペントサン含量から引き、10倍してペントサン分解率とする。

(9) みその未分解蛋白質の量：(7)で重さを測った試料を使い、ケルダール法で窒素を測り、10倍したのち5.71を掛けて未分解蛋白質の量とする。

(10) みその未分解物中の灰分：(7)で重さを測った試料を使い、600°C以下で、恒量になるまで焼いて値を求めこれを 10 倍する。

(11) みその堅さの測り方：試料を直径 4 cm、深さ 4 cm の円筒に採り、飯尾電機製の 301 型カードメーターで堅さを測った。メーターの上昇速度は 7 秒間に 1 インチ、感圧面円板は直径 3 mm のものを使った。

2. 実験結果

(1) 脱脂大豆粉に塩化アルミを混ぜてオートクレープしたときの着色：脱脂大豆粉 20 g と水 20 ml 混ぜたものに、塩化アルミを加え、オートクレープして色の着き方を見た。第1表。

塩化アルミを大豆粉+水に対して 1 % 混ぜたものは 100°C で 1 時間蒸すとききれいな黄色になる。しかし、110°C で 1 時間オートクレープしたものでは塩化アルミを加えてあるか、ないかが区別できない。

塩化アルミを 0.5 % 混ぜたものは、100°C で蒸したときも、110°C でオートクレープしたときも、塩化アルミを混ぜないものと変わりがなかった。

(2) 塩化アルミを混ぜた蒸した脱脂大豆粉にキシロース、アスコルビン酸、フルフラールを加えたときの着色：蒸した脱脂大豆粉に食塩、水、デヒドロ酢酸を混ぜたも

第1表 脱脂大豆粉に塩化アルミニウムを混ぜてオートクレープしたときの着色

試料	試料の pH	表面の色	
		110°C で 1 時間 オートクレープ	100°C で 1 時間 スチーミング
塩化アルミニウム なし	6.0	68 (うすたいしゅ色)	45
" 0.1 % 添加	6.0	68 (")	45
" 0.5 % "	6.0	68 (")	45
" 1.0 % "	5.8	68 (")	42

第3表 塩化アルミニウムを混ぜた蒸した脱脂大豆粉に、タカジアスターゼを加えたときのペントサンの分解 (38°C に30日)

試料	未分解物の全量 a	未分解のペントサン b	分解したペントサン c	未分解の蛋白質 d	未分解物の灰分 d	a-(b+c+d)
貯蔵前	21.0%	1.39%	0.00%	13.2%	0.46%	5.9%
30日 塩化アルミニウム なし	8.1	0.93	0.46	1.6	0.21	5.4
後 { " 0.5 % 添加	9.9	1.08	0.31	1.7	0.27	6.8
" 1.0 % "	11.4	1.20	0.19	3.0	0.29	6.9

第4表 塩化アルミニウムを混ぜた蒸した脱脂大豆粉に、タカジアスターゼを加えて、38°C に30日貯蔵したのちの堅さ

試料	堅さ	
	そのまま	試料 80 g に対して、 10 g のグルコースを添加
貯蔵前	100 g 以上	100 g 以上
30日 塩化アルミニウム なし	11 g	9 g
後 { " 0.5 % 添加	19	12
" 1.0 % "	30	16

と約0.2%，ペントサンが分解していることを知ったが、この程度の量のペントサンでみその色ができるかどうかを確かめてみた。

試料は蒸した脱脂大豆粉に、食塩、水、デヒドロ酢酸〔文献¹³⁾の1の(2)参照〕を混ぜたもの80gに、グルコースを10gとシスチンで活性にしたパバイン100mgを混ぜ、38°C に貯蔵した。

結果は第5、6図のとおりで、キシロースが0.5%あればかなり色が着き、塩化アルミは色の生成に影響しなかった。また、塩化アルミは(3)の結果と同じように、蛋

白質の分解やアミノ態窒素の生成には影響しなかった。そして堅さにもほとんど影響しなかった。第5表。

3. 考察と要約

(1) 塩化アルミを加えると色の薄みそができる理由は、塩化アルミがみその色の生成に重要な関係を持つ、こうじのなかの大豆の水不溶糖類を分解してアラビノースにする酵素を阻害するためだと考えられる。

それはつぎのような理由による。

i) 塩化アルミを加えると、大豆の水不溶糖類が分解されにくくなる。

ii) 2の(1)、(2)、(4)の結果のように、塩化アルミにはアミノ-カルボニル反応を押える効果がない。

iii) 2の(3)の結果のように塩化アルミは、アミノ態窒素や還元糖などの、褐変現象の主役となるような成分の生成にはほとんど影響しない。

(2) 海老根ら⁵⁾⁶⁾は塩化アルミの効果として、(イ)大

第5図 塩化アルミニウムを混ぜた蒸した脱脂大豆粉に、キシロースとパバインを加えたときの着色 (38°C)

第6図 塩化アルミニウムを混ぜた蒸した脱脂大豆粉に、キシロースとパバインを加えたときの着色 (38°C)

第5表 塩化アルミニウムを混ぜた蒸した脱脂大豆粉に、パパインとキシロースを加えて、38°C に30日貯蔵したものの堅さと、アミノ態窒素と未分解蛋白質の量

試料		堅さ	未分解物の全量	未分解蛋白質	アミノ態窒素
キシロースの量	塩化アルミニウムの量				
0.5 %	0 %	31 g	11.4 %	4.0 %	0.27 %
0.5	0.5	30	10.1	—	0.26
0.5	1.0	29	10.2	3.7	0.25

豆の色素と反応して、みその色をあざやかにする現象のほか、(ロ)酸化酵素による表面着色を押えること、(ハ)アミノ-カルボニル反応を押えることなどを推定している。しかし、これは信州みその場合の結果であるから、著者の調べている、赤みそや豆みその場合とは区別して考える必要がある。たとえば、信州みそはいわゆる褐変がほとんど起きていない状態だから、(イ)の反応は見落とすことはできないが、赤みそや豆みそではほとんど問題にならないと見てよい。(ロ)についても同様で、赤みそや豆みその場合には、表面着色はあまり問題になった例がない。(ハ)については、(1)に書いたような、もっと複雑な機作が妥当であると思う。

(3) 塩化アルミを加えて仕込むと、堅いみそのできる傾向がある。その原因は2の(3)、(4)の結果から大豆の水不溶糖類が分解されにくくなるためと考えられる。

文 献

- 1) 副島 昌：醸協，46，445 (1951)。

- 2) 外池良三 ら：醸協，46，490 (1950)。
 3) 外池良三 ら：醸協，49，168 (1954)。
 4) 中村憲三：醸協，50，106 (1955)。
 5) 海老根英雄，伊藤 寛，小磯健次，中野政弘：食糧研，12，43 (1957)。
 6) 海老根英雄，伊藤 寛，小磯健次，中野政弘：食糧研，12，37 (1957)。
 7) 佐伯 宏：広島食品工試，1，29 (1953)。
 8) 武田邦彦：醤油と技術，No. 155，1；No. 156，2 (1956)。
 9) 鎌田栄基，桜井芳人：農産技研誌，5，99 (1958)。
 10) 鎌田栄基，桜井芳人：農産技研誌，6，104 (1959)。
 11) 鎌田栄基，桜井芳人：農産技研誌，5，50 (1958)。
 12) 農芸化学分析書，上巻，(朝倉書店)，p. 166 (1948)。
 13) 鎌田栄基，桜井芳人：農産技研誌，5，52 (1958)。
 (1960年3月10日受理)

大豆製品の着色に関する研究 (第8報)

白しょうゆの貯蔵中の着色

鎌田 栄基*・桜井 芳人*

白しょうゆは名古屋地方の特産で、原料に小麦8と大豆2の割り合いで使った特殊な製品である。色は淡口しょうゆよりもかなり薄い。白しょうゆも淡口しょうゆと同じように貯蔵中に色が濃くなり、においが悪くなって商品価値が下がる。

白しょうゆの研究には、今のところ井上¹⁾²⁾の報告があるだけで、それによると、着色の速度は酸素のある場合にかかなり早くなるが紫外線は影響しないという。

われわれはみそやしょうゆの色を調べた経験を基にし

て白しょうゆの着色を調べたところ、淡口しょうゆの場合と様子がかなり違い、着色を防ぐことのかかなりむずかしいことを知った。

1. 試料と実験方法

(1) 試料：名古屋のY社の市販品を使った。第1表

(2) 実験方法

i) 色の測り方：日立 EPO-A 型光電比色計を使った。フィルターは 500 mμ のもの、セルは白しょうゆには 1 cm のもの、淡口しょうゆには 3.5 mm のもの

* 農林省食糧研究所 (東京都江東区深川浜園町)

Browning Reaction of Soybean Products (VIII). Discoloration of siro-syôyu in storage. By HIDEMOTO KAMADA and YOSITO SAKURAI.