みそ製造の第 1 工程として大豆の 蒸煮による糖類の変化

川村信一郎*・桑原健治**

Effect on Sugars of Steaming the Soybeans as the First Process for Preparing Miso.

SIN'ITIRÔ KAWAMURA and KENZI KUWAHARA.

大豆の糖類についての最新の分析¹⁾によると、単糖類は微量で、サッカロース 5.0%，ラフィノース 1.1%，スタキオース 3.8%（計 9.9%）（無水物中平均値）であり、五糖類ベルバスコースはこん跡量認められるときもある。加熱によってこれらの糖類がどのように変化するかを知るためにさきに脱脂大豆フレークを水分 20% で 120°C に 10 分間オートクレーブした場合につき調べた結果²⁾によると、還元糖（グルコースとフルクトース）が増加し、全糖は減少し、したがってラフィノースやスタキオースがわずかながら分解するという傾向を示した。つぎに大豆をいって（140°C で 6 分または 160°C で 4.5 分）きなこにすると還元糖（フルクトースとグルコース）が増加し、少糖類はやはりわずかに減少することを報告した³⁾。

さて大豆の加熱は各種の食品加工に見られるが、わが国の重要な大豆製品であるみそを取り上げて、みそ原料としての大豆処理の第 1 工程ともいふべき丸大豆の蒸煮⁴⁾につき調べた。この場合の成分変化についてはかなり研究されているが、少糖類を分けて定量した例はないようである。この点につき行なった実験につき報告する。

実験の方法

1. 試料（原料と分析試料）

(1) 原料大豆

原料として長野県産の兄および北海道産の大袖振の 2 品種の大豆を用いた。兄の粒径は大袖振より小さい。

(2) 蒸煮の方法と分析試料

i) 浸漬

丸大豆 100 g をピーカーにとり、これに蒸留水 300 ml を加え、シャーレでおおって 12 時間浸漬した。温

度は 15°C 以下の室温（I）または 20°C の定温（II）である。〔浸漬は温度の違いにより 2 条件となり、蒸煮は時間の違いにより 2 条件となった。浸漬条件 I のときは蒸煮条件 I とし、浸漬条件 II のときは蒸煮条件 II としたので、以下には単に条件 I、II として示す。〕浸漬した大豆を分けて、100~200 ml の蒸留水で洗い、4 時間放置して自然に水切りし、浸漬水と洗浄水とを合わせて浸漬液として分析に供した。このとき兄は約 100 ml の水を吸収し、黄色であった。大袖振は約 150 ml の水を吸収し、薄緑白色であった。浸漬液は兄のほうが透明であった。

ii) 蒸 煮

i) により浸漬したあと水切りした大豆をオートクレーブで 110°C に 70 分（I）または 60 分（II）蒸煮した。蒸煮した大豆を 200~300 ml の蒸留水で洗い、洗浄水を合わせて蒸煮液として分析に供した。蒸煮した大豆のほうは 40°C 以下で熱風乾燥し、32~60 メッシュに粉砕し、この試料（蒸煮大豆粉）の一部につき水分と脂肪を定量し、残りをエーテルで脱脂して、脱脂蒸煮大豆粉をつくり、これについて水分、残油分を定量し、なお糖の定量的ペーパークロマトグラフィーを行なった。

以上の浸漬蒸煮の工程と分析試料および分析項目は第 1 図のとおりである。

2. 定量法

(1) 水分、粗脂肪

常法⁵⁾、すなわちそれぞれ常圧加熱乾燥とエーテル抽出によった。

(2) 還元糖、全糖

SOMOGYI 改良比色法による。全糖を求めるにはつぎの (3) により 80% エタノールで抽出し、冷水で洗って得

* 香川大学農学部農芸化学科（香川県木田郡三木町池戸）

** 同上（現在所属：国税庁醸造試験所（東京都北区滝野川 2-6））

Faculty of Agriculture, Kagawa University, Mikityô, Kagawa.

第1図 浸漬蒸煮の工程と分析試料および分析項目

た溶液 (これを“糖液”とする) につき 2% 塩酸と 1 時間沸騰水中で加熱して分解して求めた還元糖をグルコースとして示し, これに 0.95 をかけて全糖とした。すなわち明らかに二糖類として示した。

(3) 糖の抽出と定量的ペーパークロマトグラフィー前報¹⁾ による。すなわち 80% エタノールと 1 時間還流してえた残留物を冷水で十分洗って, これらの溶液 (糖液) を合わせ, タンパク質を除き, 上昇法でブタノール-酢酸-水 (4:1:3) で 3~4 回展開し, パラアニジジン塩酸塩試薬と加熱して発色させ, デンシトメーターで 440 mμ により比色した。分析試料が液体の場合はそのまま糖液とみなし, タンパク質を除き, 定量的ペーパークロマトグラフィーを行なう。デンシトメーターによる比色の値は 5~6 本のろ紙ストリップによる値の平均を求めた。なお液体試料の場合には展開溶剤として, ブタノール-ピリジン-水 (6:4:3) をも用いた。

実験の結果

原料大豆は兄と大袖振で, 浸漬蒸煮条件は上に述べた意味での I, II であるが, 実験を行なったのは兄で I および II により, また大袖振で II によった。便宜上原料兄を A, 大袖振を B で示すことにする。したがって分析を行なった原料と浸漬蒸煮条件の組合せは AI, AII, BII

第1表 大豆および蒸煮大豆の水分と粗脂肪

		大豆 100g からえられた量 (g)	水分 (%)	粗脂肪 (%)	無水物中粗脂肪 (%)
丸大豆	AI	—	11.42	—	(19.49)
	AII	—	12.66	17.02	19.49
	BII	—	11.23	15.90	17.91
脱脂大豆	AI	—	12.75	0.87	0.99
	AII	—	—	(0.87)	(0.99)
	BII	—	14.10	0.52	0.61
蒸煮大豆	AI	92.45	9.17	—	(19.56)
	AII	93.03	10.62	17.48	19.56
	BII	95.71	10.07	17.52	19.48
脱脂蒸煮大豆	AI	—	12.70	0.57	0.65
	AII	—	14.31	0.52	0.61
	BII	—	13.37	0.26	0.30

注: A…兄 I…室温浸漬, 110°C で 70 分蒸煮
B…大袖振 II…20°C で蒸漬, 110°C で 60 分蒸煮

となる。

1. 大豆および蒸煮大豆の水分, 粗脂肪の定量

糖の定量 (定量的ペーパークロマトグラフィーを含む) は脱脂試料について行なうので, その値をすべて原料丸大豆に対する含有率に計算するのに必要であるから, 丸大豆および蒸煮大豆について, その粉砕試料につき, 水分と粗脂肪を定量し, さらにエーテル抽出による脱脂粉末試料についても水分と粗脂肪 (残油分) を定量した。その結果を第1表に示す。

2. 各試料の糖分の定量

前記の AI, AII, BII による丸大豆, 浸漬液, 蒸煮液, 蒸煮大豆についての SOMOGYI 改良比色法による還元糖と全糖とを定量し, 非還元糖は全糖と還元糖との差で示した。なおすべて 1. の結果に従い, 丸大豆に対する%で示し, 浸漬液, 蒸煮液, 蒸煮大豆における含有率を合計して, 原料丸大豆における含有率と比較した。その結果を第 2, 3, 4 表に示す。

3. 糖の定量的ペーパークロマトグラフィー

AI すなわち兄を条件 I で蒸煮したときの各試料の糖

第2表 蒸煮による糖量の変化 AI, (兄, 条件 I)
(原料丸大豆に対する%)

	丸大豆	浸漬液	蒸煮液	蒸煮大豆	計
還元糖	0.11	0.35	0.03	0.43	0.78
非還元糖	8.63	0.05	0.31	7.34	7.70
全糖	8.74	0.40	0.34	7.74	8.48

第3表 蒸煮による糖量の変化AⅡ, (兄, 条件Ⅱ)
(原料丸大豆に対する%)

	丸大豆	浸漬液	蒸煮液	蒸煮大豆	計
還元糖	0.11	0.55	0.07	0.45	1.07
非還元糖	8.66	0.24	0.43	6.52	7.19
全糖	8.77	0.79	0.50	6.97	8.26

第4表 蒸煮による糖量の変化, BⅡ(大袖振, 条件Ⅱ)
(原料丸大豆に対する%)

	丸大豆	浸漬液	蒸煮液	蒸煮大豆	計
還元糖	0.24	0.89	0.09	0.62	1.60
非還元糖	10.62	0.33	0.56	7.48	8.37
全糖	10.86	1.22	0.65	8.10	9.97

第5表 糖類の定量的ペーパークロマトグラフィー
AⅠ (原料丸大豆に対する%)

	丸大豆	浸漬液	蒸煮液	蒸煮大豆	計
アラビノース(?)	—	+	—	—	+
フルクトース	—	0.25	+	0.11	0.36+
グルコース	+	0.18	0.01	0.11	0.30+
ガラクトース	—	+	+	+	+
サッカロース	5.6	0.10	0.26	4.7	5.1
?	—	+	+	+	+
?	—	+	+	+	+
ラフィノース	0.6	0.04	0.03	0.83	0.90
?	—	+	—	—	+
スタキオース	3.4	0.09	0.10	2.7	2.9
ベルバスコース	(—)	—	+	+	+
計	9.6+	0.66+	0.40+	8.5+	9.6+

第6表 単糖類の定量的ペーパークロマトグラフィー, AⅡ

	丸大豆	浸漬液	蒸煮液	蒸煮大豆	計
フルクトース	—	0.40	0.04	0.37	0.81
グルコース	+	0.29	0.03	0.33	0.65+
ガラクトース	—	0.07	+	+	0.07+

第7表 単糖類の定量的ペーパークロマトグラフィー, BⅡ

	丸大豆	浸漬液	蒸煮液	蒸煮大豆	計
フルクトース	—	0.63	0.03	0.51	1.2
グルコース	—	0.36	0.03	0.31	0.70
ガラクトース	—	0.05	0.01	+	0.06+

の定量的ペーパークロマトグラフィーの結果は第5表のとおりであり, AⅡとBⅡについては単糖類だけについて定量したが, その結果は第6, 7表のようである。

考 察

第2~4表からわかるように, 浸漬液には原料丸大豆に対し0.4~1.2%の糖類が含まれるが, その大部分(73~87%)は還元糖である。これは丸大豆の少糖類の一部が浸漬液に移行して加水分解を受けたことを示す。また蒸煮液には0.3~0.6%の糖類が含まれるが, その大部分(81~91%)は非還元糖である。これらの液に移行する糖類を別にしても, 蒸煮大豆の還元糖は0.4~0.6%で原料中の還元糖に比べて3~4倍に増加している。

丸大豆の糖量に対して, 浸漬液, 蒸煮液, 蒸煮大豆の糖量の合計を比べると, いずれの場合にも全糖と非還元糖が蒸煮により減少し, しかも非還元糖の減少のほうが著しい。そして還元糖はかなり大きく増加して7~10倍となっている。

定量的ペーパークロマトグラフィーによる定量値の合計(第5表)とSOMOGYI法の結果(第2表)は合っていない。前者が見かけ上多くなっている。ここではSOMOGYI法の結果に計算しなおすこと²⁾をしないで考察する。

少糖類について見ると, 浸漬蒸煮によりサッカロースとスタキオースは明らかに減少している。ラフィノースについては見かけ上ふえたように出たが, これも減少するものと考えられる。(スタキオースからラフィノースを生ずる反応は起こるとしてもわずかであろう。)

単糖類としては丸大豆ではグルコースだけを検出したが, 浸漬液, 蒸煮液, 蒸煮大豆ではフルクトースとガラクトースも検出定量された。とくに浸漬液ではフルクトースが多い。これはサッカロース, ラフィノース, スタキオースからフルクトース基が切れやすいことを意味する。しかし量は少なくともガラクトースも存在することは, ガラクトシド結合も一部分解されたことを意味する。

確認することはできなかったが, 第5表に示すようにRfがサッカロースとラフィノースの間にあるもの2種, ラフィノースとスタキオースの間にあるもの1種のスポットを認めたが, これらはラフィノース, スタキオースから上記のようにフルクトースやガラクトースが切れた二糖類, 三糖類である可能性がある。

ベルバスコース(五糖類)が丸大豆に検出されず, 蒸煮液と蒸煮大豆とに見られたのはおかしいが, これは糖の相対量の関係で丸大豆についてベルバスコースのスポ

ットがはっきりしなかったと考えられる。すなわちこの原料丸大豆兄のなかにはもともとベルバスコースは微量含まれていたに違いない。

浸漬液にはアラビノースが検出された。これは大豆の皮のヘミセルロース⁶⁾の構成糖のうちのアラビノースによるものと思われる。

要 約

丸大豆を室温で水に浸漬してから、110°C に 60～70 分オーブンで蒸煮した。原料大豆、浸漬液、蒸煮液、蒸煮大豆について糖類を定量的ペーパークロマトグラフィーにより分析した。この加熱によって明らかに少糖類の一部が加水分解して還元糖が浸漬液、蒸煮液に移行するほか、蒸煮大豆にも丸大豆に比べて多く含まれる。還元糖としてはフルクトースとグルコースであり、ガラクトースも微量認められた。蒸煮により大豆のおもな3種の少糖類（サッカロース、ラフィノース、スタキオース）は減少する傾向を認めた。なお蒸煮により全糖は減少した。

この研究に協力された助手多田稔氏（現在香川県明善短期大学助教授）に感謝する。なおこの研究は米国農務省委託研究（UR-A11-(40)-12；FG-Ja-105）の一部である。

この要点は第13回日本食品工業学会大会（1966年4月19日東京都千代田区科学技術館）で発表した。

文 献

- 1) 川村信一郎・多田 稔・榎崎丁市：栄養と食糧，**19**，(4)，268 (1966)。
- 2) 川村信一郎・多田 稔・入江典子：香川大農学報，**18**，(2)，147 (1967)。
- 3) 川村信一郎：栄養と食糧，**20**，(3)，174 (1967)。
- 4) 中野政弘：食料工業（桜井芳人ほか編，恒星社厚生閣），p. 336 (1962)。
- 5) 満田久輝・千葉英雄：新改版農芸化学実験書，(京都大学農学部農芸化学教室編，産業図書)，**2**，p. 515，521 (1957)。
- 6) 榎崎丁市・川村信一郎：香川大農学報，**17**，(2)，110 (1966)。

(1967年6月17日受理)