高温高湿度に大豆を貯蔵した際の品質変化

斎 尾 恭 子*・有 坂 将 美**

Deterioration of Soybean during Storage under High Moisture and Temperature

KYOKO SAIO* and MASAMI ARISAKA**

U.S. soybeans (1975 crops, IOM) were stored under the conditions of 40°C and R.H. 75.2% for around one month to investigate on the changes of the quality as well as suitability for making Tofu. The following results were obtained; (1) Nitrogen Solubility Index (NSI) and solubility of solid decreased, while organic and fatty acids increased as storage period progressed. The pH of the water extract slightly shifted to acidic range. (2) The levels of solid, nitrogen, sugar and phosphorus in the soaking water in which stored soybeans were soaked overnight definitely increased, while solid and nitrogen in the soybean milk prepared from the soaked soybeans decreased, resulting in the formation of softer Tofu. This fact was principally due to the reduction of soymilk concentration resulted from the reduction of extractability from soaked soybeans. (3) The reduction of protein extractability of the stored soybeans was nearly restored by the extraction with dilute alkaline or/and mercaptoethanol solution or even repeated water extraction. (4) The protein components extracted with water from the soybeans after storage consisted of higher ratio of 7 S to 11 S proteins, when compared with those before storage.

(Received Dec. 1, 1977)

我国では、大豆は豆腐、凍豆腐、味噌、醤油、納豆と様々な形態の食品に巧みに利用されていて、食品用大豆需給量は昭和 51 年に 70~80 万トンに達している。これに対して、国産大豆の生産量は、明治中期から大正にかけて 40~80 万トンあったが、その後漸減し、昭和 51 年の国産大豆出荷量は僅か 5~6 万トンにすぎず、需要の大半を海外に依存している。この国際的大豆需給動向は必ずしも安定しているとはいえず、農林水産省は大豆供給安定協会を設立し、その事業の一環として大豆備蓄事業、殊に食品用大豆を特定保管方式で備蓄することを考えている。

しかし、大豆の貯蔵による品質変化は、加工歩留りや製品性状に直接影響するといわれながら^{1,2)}、サイロ貯蔵における水分、温湿度、発芽率、汚染微生物等に関する品質管理的研究にとどまり³⁾、食品加工の見地からの

研究は数少ない⁴⁾。

本報告では、温湿度の異なる環境に保蔵した際の品質変化を追究する本格的実験計画に先がけて、日本の夏期の気象条件よりやや過酷と思われる、温度 40°C、相対湿度 75.2%の環境に約 1 ヶ月貯蔵し、品質変化の指標となる実験項目並びにその測定法を検討した。

研究業績の少ない当分野において、ある種の虐待実験結果としての意義もあり、上述の一連の研究計画の理解を助ける意味からも、得られた若干の知見を報告する。

試料並びに実験方法

1. 試料及び試料の調製法

(1) 供試試料及び貯蔵法

米国産食品用大豆 1975 年産 IOM (インディアナ、オハイオ、ミシガンの 3 州収穫の比較的高蛋白品種の混合

* 農林水産省食品総合研究所 (東京都江東区塩浜 1~4~12)

National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fishery, Koto-ku, Tokyo

** 新潟県食品研究所 (新潟県加茂市上条 456)

Niigata Food Research Institute, Kamo-shi, Niigata

物)を1976年9月20日(ほぼ1年保管ということになる。但し保管状態は良好であったとみえ、微生物汚染は認められず、種皮の変色も少ない)より食塩飽和デシケーター(RH 75.2%)中に薄く入れ、温度40℃の恒温中に放置した。貯蔵開始から5~6日毎に試料の分析を行なった。

(2) 脱脂大豆粉の調整

大豆をまずロールミルで粗砕し、つづいてコーヒーマルで微粉化し、これをn-ヘキサンで連続脱脂した。脱脂後、風乾してn-ヘキサンを除去した。

(3) 分離蛋白質溶液の調製

脱脂大豆粉に15倍量の水を加え、30℃の恒温水槽中で1時間攪拌抽出した。次に遠心分離で残渣を除き、得られた水抽出溶液のpHを塩酸で4.5に調整、遠心分離してホエーを除き、沈殿は水に再懸濁して、攪拌と遠心分離をくり返し、十分水洗いして酸沈殿蛋白質を得た。これを水に懸濁して稀可性ソーダでpH7.0に調整、溶解し、分離蛋白質溶液とした。

(4) 豆腐の調製

大豆50gに250mlの水を加え、室温で一晩浸漬、膨潤させた。水をガーゼで切り、10倍量の水(吸水した水も含め)を加え、家庭用ミキサー(サンヨーSM220型)で磨砕し、ついでバスケット型遠心分離機(富士電気ジュサーJ165型)でオカラを除去して未加熱豆乳を得た。この豆乳10mlを試験管にとり、沸騰浴中で10分間加熱した。加熱後直ちに氷冷し、これに予め氷水中で冷却した凝固剤グリコノデルタラクトン(GDL)溶液を所定量添加、攪拌した。ついで70℃の恒温水槽中に1時間放置、ゲル化後、流水中で冷却した。試験管内には豆腐と同様の凝固物が調製される。豆乳濃度を一定にする実験においては、上記加水量を6倍程度にして高い濃度の豆乳を調製し、これを水で希釈した。

2. 測定項目及び測定方法

(1) 水分; 基準油脂分析試験法⁵⁾による。すなわち、粉碎試料5gを130±3℃、3時間乾燥。

(2) pH; pHメーターにより測定した。豆腐のpHは豆腐を崩し、直接測定した。

(3) 脂肪酸度; AACC法⁶⁾による。すなわち、粉碎試料5gを50mlのベンゼンで振盪抽出、濾過した。濾液25mlに95%エタノール25mlを加え、苛性カリ標準液で滴定した。

(4) 有機酸; 粉碎試料5gに50mlの80%エタノールを加え、室温で30分間振盪抽出後、濾紙で濾過する。濾液25mlをフェノールフタレンを指示薬として

N/10 苛性ソーダ標準液で滴定し、滴定値から有機酸をクエン酸として算出した。

(5) 窒素溶解指数(NSI); AOCs法⁷⁾による。すなわち粉碎試料5gに200mlの水を加え、30℃、2時間攪拌抽出、250mlの定容としてから、1500r.p.m.10分間遠心分離後、ガラスウール濾過、濾液中の窒素をセミクロケールダール法で測定

(6) 固形物抽出率; 試料溶液の一定量を磁製皿にとり、130℃で乾固し、乾固物の重量を測った。

(7) 窒素; セミクロケールダール法による。アミノ酸、ニンヒドリン法⁸⁾による。

(8) 全糖; フェノール硫酸法⁹⁾による。グルコースとして算出した。

(9) 燐; ALLEN-中村変法⁹⁾による。

(10) 豆腐の硬さ; カードメーター(飯尾電機製)を用い径3mmのプランジャーを試験管内の豆腐に直接挿入して測定した。豆腐ゲルが破断する際の荷重を豆腐の硬さとしてgで示した。

(11) ディスク及びSDS-ディスクポリアクリルアミドゲル電気泳動; ディスクポリアクリルアミドゲル電気泳動は、DAVIS¹¹⁾の方法に準じた。SDS-ディスクポリアクリルアミドゲル電気泳動はSHAPIRO¹²⁾の方法に準じた。泳動後のゲルはアミドブラック10Bで染色、7%酢酸脱色後、デンスitomーター(OZMOR-82型)で測定し、蛋白質成分の比率を求めた。

(12) 超遠心分析; 1%分離蛋白質溶液と燐酸緩衝液(pH7.6, イオン強度0.5, 0.01Mメルカプトエタノール含有)に対して一晩透析し、これを超遠心分析計(日立UCA-1A型)を用いて、20℃、51,200r.p.m.で超遠心分析を行なった。

(13) 分離蛋白質の調製; 脱脂大豆10gに水150mlを加え、30℃、60分攪拌抽出、遠心分離(9,000r.p.m.30分)後得た上澄をHClでpH4.5に調整して酸沈殿蛋白質を得た。これを反復水洗い後、pH7に希苛性ソーダを用いて調整、溶解した。なお調整時の分配変化を調べるには、脱脂大豆10gを水150mlで抽出、遠心分離して得た残渣を同一条件で水抽出、遠心分離、再び得た残渣を同一条件で水抽出、遠心分離を行なった。3回の遠心分離で得た上澄を、各々pH4.5で酸沈殿せしめ、ホエーと酸沈殿(Whey-1, 2, 3; Acid-ppt-1, 2, 3)に分画した。酸沈殿のpH7で再溶解したのち、ホエー、沈殿部各分画の窒素、全糖、燐を分析した。

結果および考察

1. 大豆貯蔵中の経時的変化

Fig. 1 に貯蔵期間中の大豆の水分含量変化を示す。貯蔵時 12.5%であった水分値は、10 日後の測定で 15%前後に達し、以下ほぼ一定となって推移した。貯蔵後期、大豆表面が黴によって汚染されやや黒化したが、黴とは別に、種子全体が顕著に暗黄色にくすみ（いわゆる焼け）、この着色は豆乳並びにそれより調整した豆腐の色にも影響を与えた。

次に Fig. 2 に NSI 及び水溶性固形物抽出率変化を示す。いずれも経時的に低下し、NSI はこの貯蔵条件では 83%から 70%に、固形物抽出率は 65%から 58%に低下した。この変化は直接製品歩留りに影響する因子である。

Fig. 3 に水抽出溶液より酸沈殿蛋白質を除去したホエー中の窒素、遊離アミノ酸変化を示す。両者共やや測定値のバラツキが高く、傾向的变化は断定できないがやや増加を示す。

Fig. 4 に水抽出溶液 pH, 有機酸, 脂肪酸度の変化を示す。有機酸は初期急増したが、その後余り変化しなかった。脂肪酸度は経時的に顕著な増加を示し、脂質の貯蔵による変質を示唆する。pH は変化としては 6.7 から 6.5 と僅かであるが明らかであり、蛋白質の pH 溶解度

Fig. 1. Changes in moisture content during storing at 40°C and R.H. 75.2%

Fig. 2. Changes in Nitrogen Solubility Index (NSI) and solid extractability during storing

Fig. 3. Changes in free amino acids and protein in whey from whole water extract during storing

Fig. 4. Changes in pH, organic and fatty acids during storing

曲線¹³⁾及び豆腐の凝固に及ぼす pH の影響を考慮すると、必ずしも微小とはいえない。脂肪酸度については本報の方法が終点が極めてきめにくいこと、貯蔵における脂質変質の重要性を配慮する時、脂質の変化をより正確に測定しうる変化指標が必要であらう。

2. 貯蔵による豆腐加工性の変化

40°C, RH 75.2%に貯蔵する前の大豆（厳密には 1 年保管であるが、以下新大豆と称する）、上記環境に 1 ヶ月保蔵した大豆（以下古大豆と称する）を比較しながら、豆腐の加工性につき検討した。両者共、虐待条件での貯

Table 1. Components Solubilized from Whole Beans, When Immersed in Water Overnight

Solid	New	Old
	1.91	8.74%
Total sugar	0.99	4.91%
Nitrogen	0.22	0.79%
Ash	0.39	1.85%
(P)	6.3	88.4 mg%

% of each components solubilized to whole beans in dry base.

蔵以外は冷蔵し、実験期間は3~4ヶ月内の内に行なった。

(1) 浸漬過程での溶出変化

豆腐は製造に先がけて一晩水に浸漬する。その浸漬後の溶出液の色調が、貯蔵に伴ない著しく変化（淡黄色から赤褐色）することを認めたので、溶出成分の分析を行なった。その結果を Table 1 に示す。固形物溶出量は、新大豆の 1.9% に対し、古大豆では約 4.5 倍の 8.7% となり、急激に増加した。この溶出成分は糖類が約 50%、灰分 20%、窒素成分は蛋白質として約 10% あり、これら成分の固形物に対する比率は新古大豆で大差はなかった。しかし溶出燐含量の増加比率は約 3 倍となり、燐化合物が貯蔵時の変質と何らかの形で関与することが考えられる。また溶出液の貯蔵による顕著な差異は、貯蔵中の成分分解、組織破壊を示唆すると思われる更に研究の余地がある。

(2) 豆腐の性状変化

新古大豆では、まず豆乳抽出率が顕著に変わり、新大豆 67.1% に対し、古大豆は 56.5%（加熱抽出では各々 83.7% と 70.2% になる）と低下した。豆乳 pH も 6.59 から 6.44 に低下した。次にこれら豆乳に GDL 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75% の濃度範囲で添加、凝固豆腐の硬さを測定した。その結果を Fig. 5 に示す。古大豆は新大豆と比較し、いずれの GDL 濃度でも軟かく、凝固性が低下した。

この差異の要因を検討するために、両者の豆乳濃度、pH を等しく調整して同様に豆腐を調製した。その結果を Fig. 6 に示す。図より明らかな如く新古大豆より調製した豆腐の硬さはほぼ同一となった。pH 変化からいえば、一般的には低い pH の方が豆腐は硬くなる傾向のあること¹³⁾から、両者の凝固性の変化には抽出率の低下に起因する豆乳濃度が最も影響していると考えられる。そこで豆乳濃度を変えて、0.25, 0.5% GDL 濃度における新古大豆の凝固性を調べた。その結果に Fig. 7 に示す。いずれの GDL 濃度でも古大豆の方が若干硬さが低

Fig. 5. Hardness of Tofu prepared from soybean before and after storing, the experiment using soybean milks of New and Old prepared by the same conditions.

New; soybeans stored for less than one year at good condition.

Old; soybeans stored more at 40°C and R.H. 75.2% for one month, using New.

いが大差はない。

以上のことは貯蔵変質した大豆より豆腐を製造する際、原料大豆に対する加水量を減らし濃い豆乳を用いればよいことがわかった。しかし新古大豆より調製した豆腐の差異は、豆乳濃度によって大きく変動する硬さに示されるのみならず、古大豆は色調が暗色を帯び、臭いが悪く、ゲルがくずれ易くなる。

3. 蛋白質の性状変化

(1) 蛋白質の溶解度変化

大豆は貯蔵によって NSI、豆乳抽出率に示されるような、蛋白質の溶解度低下を示すことを明らかにした。

そこで貯蔵による不溶化の原因を調べるため、脂質(中性)の変性を一応除外して脱脂大豆を用い、①水、②pH 8 の希性ソーダ溶液、③0.05 M メルカプトエタノール (ME) ④pH 8 に調整かつ 0.05 M ME 溶液、の 4 種類の溶媒にて、NSI 測定条件で溶解度を測定した。その溶解度を Table 2 に示す。新大豆は水抽出で 90.6% であったが pH 8, 0.05 ME, pH 8.0; 0.05 ME で一様に 4~6% 増加を示した。一方古大豆では水抽出で 70.7% と極めて低い溶解度であるが、pH 8, ME のいずれによっても溶解度は増加し、pH 8; 0.05 M ME ではほぼ新大豆の水抽出による溶解度まで回復した。このことは、

Fig. 6. Hardness of Tofu prepared from soybean before and after storing the experiment done after adjusting the concentration of soybean milks

Fig. 7. Hardness of Tofu prepared from soybeans before and after storing, with different concentration of soybean milk

Table 2. Nitrogen Solubility with Different Conditions

solvent	water	pH 8.0	0.05M-ME	pH 8.0 0.05M-ME
New	90.6	94.2	95.2	94.6(%)
Old	70.7	82.0	86.8	90.5

大豆中の蛋白質は静電結合, あるいは S-S 結合等によって貯蔵中に会合して不溶化していると考えられる。

(2) 溶出蛋白質の組成変化

脱脂大豆より上記①, ②, ③, ④の溶媒で抽出される蛋白質組成を知るため, ポリアクリルアミドゲル電気泳

Fig. 8. 7S/11S in the extracts with different solutions from defatted meals of New and Old

●; New, disc polyacrylamide gel electrophoresis
▲; New, SDS-disc polyacrylamide gel electrophoresis
○; Old, disc polyacrylamide gel electrophoresis
△; Old, SDS-disc polyacrylamide gel electrophoresis

Fig. 9. Ultracentrifugal pattern of isolated proteins from defatted meals of New and Old

動を行ない、デンストメーターによる泳動パターンから 7S 成分と 11S 成分の比率^{14,15)}を求めた。その結果を Fig. 8 に示す。

古大豆は新大豆に比し 7S/11S 比が大きくなる傾向が認められ、殊に水抽出(溶解度差大)において顕著であった。この傾向は脱脂大豆より、水抽出、酸沈殿して得た新古大豆の分離蛋白を超遠心分析することにより一層明確となった。超遠心パターンを Fig. 9 に示す。

さらにこの点については、7S 成分が糖蛋白質であることから、新古大豆の分離蛋白質の全糖を測定した結果、新大豆では 4.5%、古大豆 5.4% となり、少くとも矛盾しない結果であろう。また 7S/11S 比が僅かに異なることにより、豆乳濃度を同一にしても幾分古大豆からの豆腐が軟かい傾向を示した事実も、両成分の機能性の差異¹⁶⁾から説明できるかも知れない。

なお、一般に 11S 成分は S-S 結合を形成して不溶化することが報告され^{17,18)}、過酷な貯蔵条件では種子内で同様な反応が進行した可能性がある。

(3) 蛋白質調製時における沈殿と上澄への成分移行率の変化

大豆を貯蔵すると蛋白質の溶解度の低下することは前

にも述べたが、抽出を反復すれば不溶化するかどうかを調べるため、抽出後の残渣に新しい水を加えて再抽出する操作を繰返し、得られたホエー、沈殿画分に溶け出る窒素、全炭水化物、全磷を分析した。その結果を Fig. 10 に示す。窒素についてみれば、ホエー画分には殆んど差違がないが、沈殿する画分について、新大豆では 1 回目の抽出沈殿率が大で、2, 3 回と急減するのに対し、古大豆では 2 回目の抽出沈殿の方が高く、組織から蛋白質が溶解しにくくなっていることがわかった。しかし 3 回抽出の全量はほぼ等しくなる。全炭水化物についてみれば、抽出全炭水化物は古大豆の方が新大豆に比して幾分低下し、これは沈殿画分の炭水化物の減少となって示される。一方、磷については、抽出全磷量は古大豆の方が新大豆に比して幾分高かった。

なお蛋白質の変化に関しては、新古大豆の脱脂大豆より調製した分離蛋白質を用い、pH 溶解度曲線、加熱時における遊離 SH 基含量の変化について検討したが、明らかな差異は認めなかった。

終りに、実験用大豆を御提供頂きました味の素株式会社に深謝申し上げます。

要 約

米国産食品用大豆、1975 年度産 IOM を試料とし、これを 40℃、RH 75.2% (飽和食塩デシケーター) に約 1 ヶ月貯蔵し、貯蔵中の品質変化並びに豆腐への加工性変化を検討し、次のような結果を得た。

(1) 貯蔵に対する窒素溶解指数 (NSI)、固形物抽出率が低下し、有機酸、脂肪酸度は増加した。また pH は僅かに酸性側に移行した。

(2) 貯蔵した大豆は浸漬過程で溶出物が増加し、豆乳抽出率が減少し、また豆腐が軟弱になり凝固性が低下した。この凝固性の低下は、主に抽出率減少に伴う豆乳濃度の低下に起因する。

(3) 貯蔵した大豆蛋白質の溶解度低下は、希アルカリ溶液、メルカプトエタノール溶液で抽出することにより、また抽出を反復することによりほぼ回復した。

(4) 貯蔵した大豆の水抽出蛋白質画分にあつては、11 S 成分に対する 7S 成分の比率が増加した。

文 献

- 1) 森 茂樹: 農化, 17, 875 (1941).
- 2) 深町千晴・中山 修・吉川誠次・阿部和可・駿河幸子・宮永節子・渡辺篤二: 食研報告; No. 14 B, 48 (1960).
- 3) SMITH, A. K. and CIRCLE, S. J.: Soybeans

Fig. 10. Nitrogen, carbohydrate and phosphorus amounts fractionated by 3-times water extraction of defatted meals from New and Old.

- Chemistry and Technology, vol. 1 (the AVI Pub. Corp) 278 (1972).
- 4) 吉野梅夫・岩崎八重子・大久保美代子・奥山智子: 食品工誌, 24, 256 (1977).
 - 5) 基準油脂分析試験法, 1, 1, 4, 2-71.
 - 6) AACC Method, 02~01.
 - 7) A. O. C. S 法, Ba 11~65, 1965 年改正
 - 8) 蛋白質実験法 (2): 蛋白質核酸酵素編集部編, 第 3 版, 共立出版, p. 98 (1968).
 - 9) 福井作蔵: 還元糖の定量法, 東京大学出版会, p. 45 (1969).
 - 10) 中村道徳: 農化, 24, 1 (1950).
 - 11) DAVIS, B. S.: *Ann. New York Acad. Sci.*, 2, 404 (1964).
 - 12) SHAPIRO, A. J., VINNELA, E. and MAIZEL, J.: *Biochem. Res. Commun.* 28, 815 (1967).
 - 13) SMITH, A. K. and CIRCLE, S. J.: *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1414 (1938).
 - 14) 橋詰和宗・白鳥 誠・中村則子・渡辺篤二: 食品工誌, 22, 37 (1975).
 - 15) SAIO, K., TERASHIMA, M., WATANABE, T.: *J. Food Sci.*, 40, 537 (1975).
 - 16) SAIO, K., KAMIYA, M., WATANABE, T.: *Agric. Biol. Chem.*, 33, 1301 (1969).
 - 17) WOLF, W. J. and TAMURA, T.: *Cereal. Chem.*, 46, 331 (1969).
 - 18) FUKUSHIMA, D. and VAN BUREN, J. P.: *Cereal Chem.*, 47, 571 (1970).

(昭和 52 年 12 月 1 日受理)

 新 刊 紹 介

たん白質資源と技術

Protein Resources and Technology

MAX MILNER, NEVIN S. SCRIMSHAW,
DANIEL I. C. WANG 編

本書は米国 National Science Foundation (NSF) が今後たん白質資源と技術の分野においていかなる研究課題を設定すべきかを, 委員会に諮問したことへの報告書である。委員会は座長に SCRIMSHAW, 委員は行政, 大学および民間の各分野より選任された 15 名より構成されている。委員会の下に素材別に分けられた 12 の作業部会が設けられている。

本委員会の報告は本書の冒頭に 43 頁にわたって載せられている。その内容は勧告の形をとり素材別に研究課題がかかげられている。それによれば 1977 年から 1986 年までの 10 年間に 2 億ドルの支出が必要とされている。

本書の後半は素材別の各論で, 勧告にもられた課題の補足説明とそれに至ったデータが載せられている。なお, ここで取り上げられている素材は, いわゆる新たん白素材は一部で, その他, 穀類, 油糧種子類, 畜産物, 水産物, さらに化学合成品まで含まれている。

A 4 版, 629 頁という大部であるので個人で所蔵するというよりは, たん白資源の開発課題の設定に取り組ん

でいる人には良い参考となろう。

Avi Publishing Company, Inc. Westport,
Connecticut 1978 年

食品加工と栄養

Food Processing and Nutrition

ARNOLD E. BENDER 編

Academic Press 社から出されている Food Science and Technology シリーズの一巻である。内容は食品の処理加工による栄養価の破壊についてである。教課書あるいは読物ではなく, いわば文献抄録集である。この分野の 1976 年までの文献 937 を分類, 解説している。その分類もユニークで, たん白質などの栄養素別, 加熱などの処理法別, 野菜などの原料別に重複してまとめられている。最近, 話題のリジノアラニンなどもくわしく触れられており, 価格も手頃で一冊あると便利な本である。

Academic Press Inc. (London) Ltd.

A 5 版, 243 頁 15.25 ドル