

28. 豆類の煮熟軟化におよぼす塩の影響 (No.8925)

中村 泰彦 (鹿児島大学)

〔目的〕乾燥豆の軟化処理法の一つとして、家庭規模でも工場規模でも特別の設備なしに利用できる塩溶液浸漬法について、塩の種類とその軟化効果を明らかにし、その結果をもとにして食塩の軟化促進剤としての利用の可能性について検討する。

〔方法〕大豆は平成元年度産の品種「フクユタカ」を、四角豆は昭和63年度産の品種「ウリズン」を使用した。大豆のエイジング処理は、41℃、相対湿度100%で7日間行った。煮豆の硬さは、豆を一定条件でホモジナイザー処理した後、9メッシュのふるいでふるったときのふるい残渣の乾燥重量から計算した。すなわち、試験溶液に浸漬したものの残渣重量の、蒸留水に浸漬したもののそれに対するパーセントを、塩溶液浸漬豆の相対的硬さとした。豆中のCa量は、豆を550℃で灰化し溶解した後、pHを6.0に調整して、カルシウムイオン電極で測定した。溶出Ca²⁺量は、豆に脱イオン水を加えてゆっくり浸とうしながら、浸漬水を経時的に一部取り出し、希釈して測定した。

〔結果〕試験した陰イオンにはいずれにも軟化作用が認められ、その効果は概して陽イオンよりも大きかった。陰イオンの中では、炭酸水素イオンが群を抜いて軟化作用が強く、続いて多価カルボン酸、一価カルボン酸の順であった。炭酸水素イオンの軟化作用は、普通の大豆に比べて煮熟軟化の困難なエイジング大豆や四角豆ではさらに顕著であった。陽イオンでは、アルカリ金属はいずれも軟化作用を示したが、アルカリ土類金属は組織を硬くするように作用した。2価の鉄は普通の大豆に対しては軟化促進的に働くが、エイジング大豆では逆に組織を硬くした。多くの塩では、豆からのCa²⁺の溶出促進の程度と軟化作用の強さとは比例関係にあったが、炭酸水素塩や第一鉄塩は特異であった。食塩は単独では軟化作用はそれほど強くなかったが、塩化第一鉄や硫酸第一鉄と組み合わせると、軟化の相乗効果が認められた。エイジング豆は浸漬によってより多くのCa²⁺を溶出するにもかかわらず、それを蒸煮したときの豆の硬さは普通の大豆より大きかった。エイジング大豆と普通の大豆では煮熟軟化の障害となる要因が異なっていると考えられる。

8925 豆類の煮熟硬度におよぼす塩の影響（1）

中村 泰彦（鹿児島大学）

1. 研究目的

豆類は、世界各国で様々な調理形態で食用に供されているが、未利用の種類も多く、今後、調理・加工の技術の進歩によって、その食糧資源としての重要性はさらに高まるものと予想される。一方、成分組成からみると、蛋白質、脂質を多く含むものと澱粉に富むものがあり、加工原料としての主な用途は異なるが、いずれも有用な食物繊維を多く含んでいて、繊維質摂取の少ない欧米型食生活では、健康増進のためにも、もっと積極的に利用することが推奨されている。しかし、その利用拡大にあたっては、調理・加工法の進展を待たねばならない部分も多い。その一つは、乾燥豆、なかでも古い豆の煮熟軟化の困難性である。収穫後時間が経つと、また、とくに高温多湿の環境下で貯蔵されると、豆類は長時間煮ても軟化しないいわゆる石豆の状態となり、食品としての利用に支障をきたす。

豆の煮熟軟化を促進するためには、薄い食塩水に浸漬して煮るとよいことが経験的に知られている。食塩水の軟化促進作用は食塩の Na^+ が豆の中の Ca^{2+} と置換し、 Ca^{2+} によるペクチンの架橋を妨げることによるとされている。しかし、乾燥豆を水に浸漬したときの可溶性成分の溶出は、新しい豆と古い豆ではかなり異なり、軟化の機構も新しい豆と古い豆では必ずしも同じではないと考えられる。そこで軟化処理法の一つとして、家庭規模でもまた工場規模でも特別の設備なしに利用できる塩溶液浸漬法について、塩の種類とその軟化効果、新・旧両豆における成分溶出の難易等を測定し、乾燥豆の組織軟化に効果的な塩の種類を明らかにする。また、食塩については、軟化効果をさらに高めるための組合せ浸漬処理法について検討し、食塩の軟化促進剤としての利用の可能性を探る。

2. 研究方法

2. 1. 試料

大豆は九州地方で栽培された昭和63年度産の品種「フクユタカ」市販品を用いた。30Kg包装単位で購入し、厚手のポリエチレンの袋に小分けして密封し、5℃で保存した。使用に際しては、粒の外観に異常の認められるもの、表面に傷のあるもの、粒の特に小さいものは取り除いた。エイジング処理は41℃、相対湿度100%で7日間行った。冷蔵した普通の大豆は試験期間中95%以上の発芽率を維持した。エイジング大豆は2%以下の発芽率であった。

2. 2. 測定方法

2. 2. 1. 煮豆の硬さ

豆10gに40mlの浸漬水を加え、20℃の恒温器中に18時間置いた後、豆を浸漬液から取り出し、蒸留水で十分にすすぎ、水をきって40mlの蒸留水を入れたビーカーに移した。これを、あらかじめ沸騰状態に保った蒸し器にいれ、40分間蒸し加熱を行なった。蒸煮した豆は水から取り出し、30分間放冷した後、ホモジナイザーで12000rpm、20秒間処理して9メッシュのふるい上にあけ、水中でふるって目を通らない破片を集めた。これを130℃で2時間通風乾燥して、ふるい残渣の乾燥重量とした。蒸留水に浸漬したものを対照とし、試験液に浸漬したものの残渣乾燥重量の、対照に対するパーセントを、試験液浸漬煮豆の相対的硬さとした。

2. 2. 2. 浸漬水への成分の溶出

豆600gを塩化ビニル製の瓶に入れ、脱イオン水1500mlを加えて20℃の恒温器中でゆっくり振とうする。所定時間ごとに浸漬液20mlを取り出し、脱イオン水で5倍に希釈したものを測定用試料とした。Ca²⁺、K⁺、Na⁺の濃度測定にはイオンメーターを使用した。水素イオンの測定は別に行った。豆10gに必要な応じてpHを調整した蒸留水40mlを加え、スターラーで攪拌しながらpHメーターで経時的にpHを記録させた。豆の浸漬に基づくpH変化を引き起こすのに必要な酸またはアルカリの当量は、pH測定終了後の浸漬液を、0.002NのHClまたはNaOHで元のpHにまで戻すのに必要な滴定値から計算した。

2. 2. 3. 豆中の残存Ca量

乾燥豆で10g相当量を550℃で灰化し、常法に従って灰を溶解した後、ろ液をpH6.0に中和して100mlとし、イオンメーターで測定した。

3. 研究結果

3. 1. 塩の種類とその軟化作用

普通の大豆とエイジング大豆を各種の塩溶液に浸漬したのち蒸煮し、ホモジナイザー処理したときの9メッシュ以上の破片の乾燥重量とその対照に対するパーセントをTable1とTable2に示した。塩の濃度は目的とするイオンで0.17M(NaClの1W/V%に相当)となるようにし、酸性のものはNaOHで、アルカリ性のものはHClで中和して用いた。炭酸水素ナトリウムから乳酸ナトリウムまでは陰イオンの比較のための試験で、塩化ルビジウムから塩化カルシウムまでは陽イオンの比較のためのものである。

試験に供した陰イオンはいずれにも軟化作用が認められ、しかも陽イオンの効果より大きかった。陰イオングループの中では炭酸水素イオンがもっとも軟化作用が強く、続いて多価カルボン酸、1価カルボン酸の順であった。炭酸水素塩はナトリウムをアンモニウムに換えても同様に低い残渣率が得られ、この塩の効果が高pHや対イオンとしての Na^+ や NH_4^+ の作用の結果ではなく、炭酸水素イオンそのものの作用の結果であることを示している。炭酸水素イオンの軟化作用は、普通の大豆に比べて煮熟軟化の困難なエイジング大豆ではさらに顕著であった。一方、陽イオングループでは1価のアルカリ金属はいずれも軟化作用を示したが、2価のアルカリ土類金属は逆に組織を硬くするように作用した。2価のイオンでも遷移金属の鉄の挙動は特異で、普通の大豆に対しては軟化促進的に働くが、エイジング大豆に対しては軟化効果がなく、むしろ Ca^{2+} や Mg^{2+} と同様に組織を硬くした。 NH_4^+ には軟化効果は認められなかった。

Table 1. Effect of a Salt in Soak Solution on the Hardness of Cooked Soybeans

Salt	Number of measurements	Dry weight of residue on sieve	
		Mean \pm SE(g)	%
Na-Bicarbonate	12	1.57 \pm 0.07	48.4 ^a
Na-Citrate	12	1.91 \pm 0.09	58.8 ^a
Na-Fumarate	4	2.00 \pm 0.11	60.5 ^c
Na-Maleate	9	1.99 \pm 0.11	61.1 ^a
Na-EDTA	6	2.09 \pm 0.07	63.7 ^a
Na-Oxalate	12	2.16 \pm 0.09	66.5 ^a
Na-Malate	6	2.23 \pm 0.04	68.6 ^a
Na-Tartarate	6	2.31 \pm 0.08	70.9 ^a
Na-Ascorbate	6	2.34 \pm 0.11	72.4 ^a
Na-Succinate	6	2.45 \pm 0.15	75.4 ^a
Na-Acetate	4	2.92 \pm 0.11	88.6 ^c
Na-Lactate	4	3.23 \pm 0.17	98.0 ^c
Glycine	6	3.50 \pm 0.07	107.6 ^a
NH ₄ -Bicarbonate	12	1.28 \pm 0.11	39.3 ^a
RbCl	6	2.57 \pm 0.07	76.5 ^b
NaCl	6	2.61 \pm 0.22	77.6 ^b
KCl	6	2.83 \pm 0.15	84.3 ^b
FeCl ₂	6	2.88 \pm 0.16	85.7 ^b
LiCl	6	2.89 \pm 0.10	86.0 ^b
NH ₄ Cl	6	3.54 \pm 0.13	105.2 ^b
MgCl ₂	6	4.06 \pm 0.14	121.0 ^b
CaCl ₂	6	5.96 \pm 0.20	177.3 ^b

^{a, b, c} Dry weights of the residue for soybeans soaked in distilled water were 3.23 \pm 0.09 (n=24) for a, 3.36 \pm 0.14 (n=12) for b, and 3.29 \pm 0.14 (n=8) for c.

Table 2. Effect of a Salt in Soak Solution on the Cooked Hardness of Aged Soybeans

Salt	Number of measurements	Dry weight of residue on sieve	
		Mean \pm SE(g)	%
Na-Bicarbonate	12	1.11 \pm 0.08	24.0 ^a
Na-Oxalate	12	1.97 \pm 0.06	42.8 ^a
Na-Maleate	6	2.30 \pm 0.08	50.0 ^a
Na-EDTA	6	2.31 \pm 0.04	50.1 ^a
Na-Citrate	6	2.65 \pm 0.15	57.6 ^a
Na-Tartarate	6	2.68 \pm 0.14	58.2 ^a
Na-Malate	6	3.07 \pm 0.18	60.1 ^a
Na-Ascorbate	6	3.13 \pm 0.19	67.9 ^a
Na-Succinate	6	4.05 \pm 0.60	81.5 ^a
Glycine	6	4.90 \pm 0.07	106.4 ^a
NH ₄ -Bicarbonate	12	1.08 \pm 0.08	23.4 ^a
RbCl	6	3.65 \pm 0.16	77.2 ^b
LiCl	6	3.74 \pm 0.35	79.2 ^b
NaCl	6	3.76 \pm 0.20	79.7 ^b
KCl	6	4.12 \pm 0.15	87.3 ^b
NH ₄ Cl	6	4.84 \pm 0.38	102.4 ^b
FeCl ₂	6	5.74 \pm 0.16	121.7 ^b
MgCl ₂	6	6.12 \pm 0.34	129.7 ^b
CaCl ₂	6	6.25 \pm 0.27	132.4 ^b

^{a, b} Dry weights of the residue for soybeans soaked in distilled water were 4.61 \pm 0.08 (n=21) for a, and 4.72 \pm 0.13 (n=12) for b.

塩溶液に浸漬した大豆の中のCa量と蒸煮した豆の硬さとの関係をFig. 1に示した。多くの塩は、Ca残存量と硬さとの間の一定の関係を

示す直線の周囲に位置しており、これらの塩が豆からの Ca^{2+} の溶出を促進することが軟化させる原因であることをうかがわせる。しかし、 Fe^{2+} や Mg^{2+} の溶液に浸漬した場合は、残存 Ca 量から期待されるよりもはるかに組織が硬く、逆に炭酸水素塩の溶液に浸漬した場合は、より軟らかかった。これらの塩は Ca^{2+} の溶出を促進すると同時に、別の変化を組織にもたらしものと考えられる。

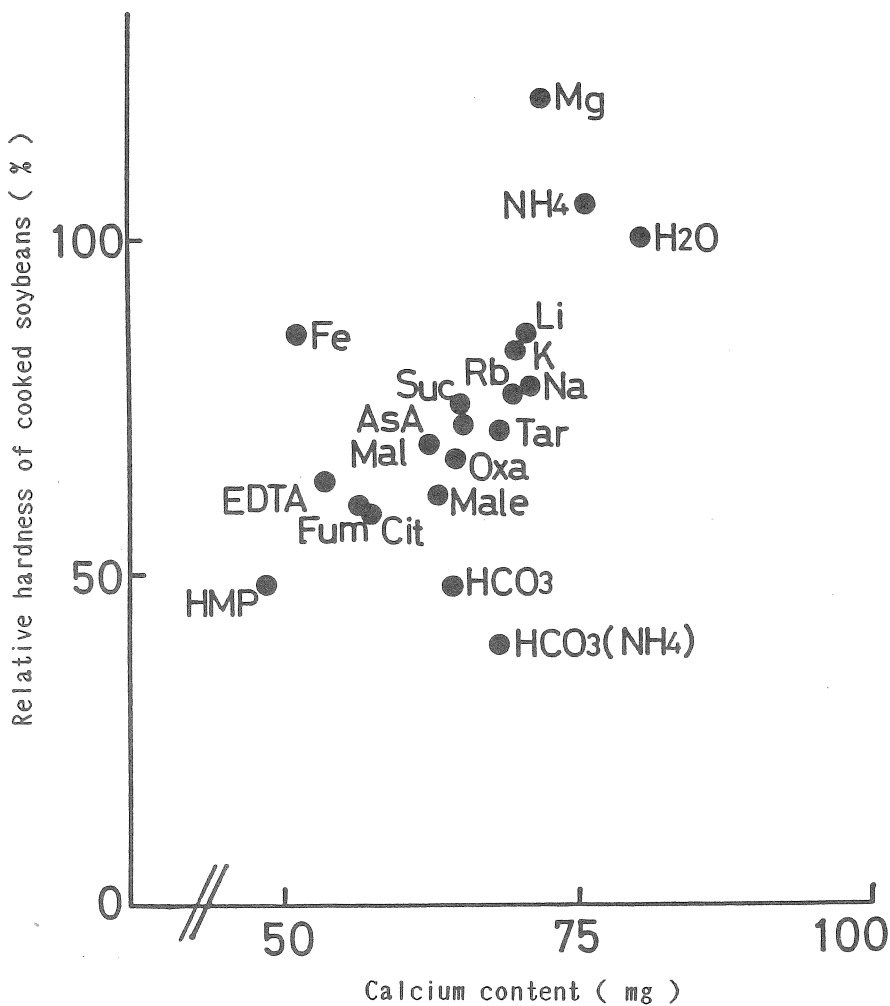


Fig.1. Relationship Between Calcium Content of Soaked Soybeans and their Hardness after Cooking

食塩は単独では軟化作用はそれほど強くないので、他の塩と組み合わせる二段階浸漬法について検討した。浸漬時間は第一の浸漬液に9時間、続いて第二の浸漬液に9時間とし、合計時間は一段階浸漬の場合と同じになるようにした。結果は Table 3 に示した。炭酸水素、クエン酸、シュウ酸の各塩との組合せでは、これら単独の場合と比較して残渣率は減少しておらず、むしろ浸漬の順序によっては残渣率は高くなった。しかし、塩化第一鉄や硫酸第一鉄との組合せでは、それら単独または食塩単独の場合よりはるかに低い残渣率が得られた。この場合、浸漬の順序が重要で、第一鉄塩溶液への浸漬を後にすると軟化効果は全く現れない。鉄と同じ2価の遷移金属であるコバルトでは、食塩との相乗効果は認められなかった。

Table 3. Effect of Two-step Soaking on the Hardness of Cooked Soybeans

Soak solution		Number of measurements	% weight of residue on sieve
1st	2nd		
H ₂ O	H ₂ O	12	100.0
NaCl	Na-Oxalate	3	63.5
Na-Oxalate	NaCl	3	92.9
NaCl	NH ₄ HC0 ₃	3	66.0
NH ₄ HC0 ₃	NaCl	3	89.4
NaCl	Na-Citrate	3	73.6
Na-Citrate	NaCl	3	85.4
NaCl	FeCl ₂	3	71.3
FeCl ₂	NaCl	3	48.6
NaCl	FeS0 ₄	3	85.4
FeS0 ₄	NaCl	3	41.7
NaCl	CoCl ₂	3	90.2
CoCl ₂	NaCl	3	75.6

3. 2. 浸漬による豆からの成分の溶出

大豆を脱イオン水に浸漬したときの浸漬水中の Ca^{2+} の濃度の経時変化を Fig. 2 に示した。浸漬後 30 分までは普通の大豆とエイジング大豆で溶出に大きな差はみられない。30 分以降、普通の大豆は溶出が急激に減少するのに対してエイジング大豆は減少せず、60 分までほぼ直線的に増加した。この結果から明らかなようにエイジング豆は浸漬によってより多くの Ca^{2+} を溶出するにもかかわらず、浸漬豆を蒸煮したときの豆の硬さは普通の大豆より大きく、エイジング大豆の煮熟軟化の困難さは、蒸煮時の Ca 含量だけでは説明できない。普通の大豆に対しては軟化作用を示す 2 価鉄が、エイジング大豆に対しては逆に硬化作用を持つことと併せて興味深い。

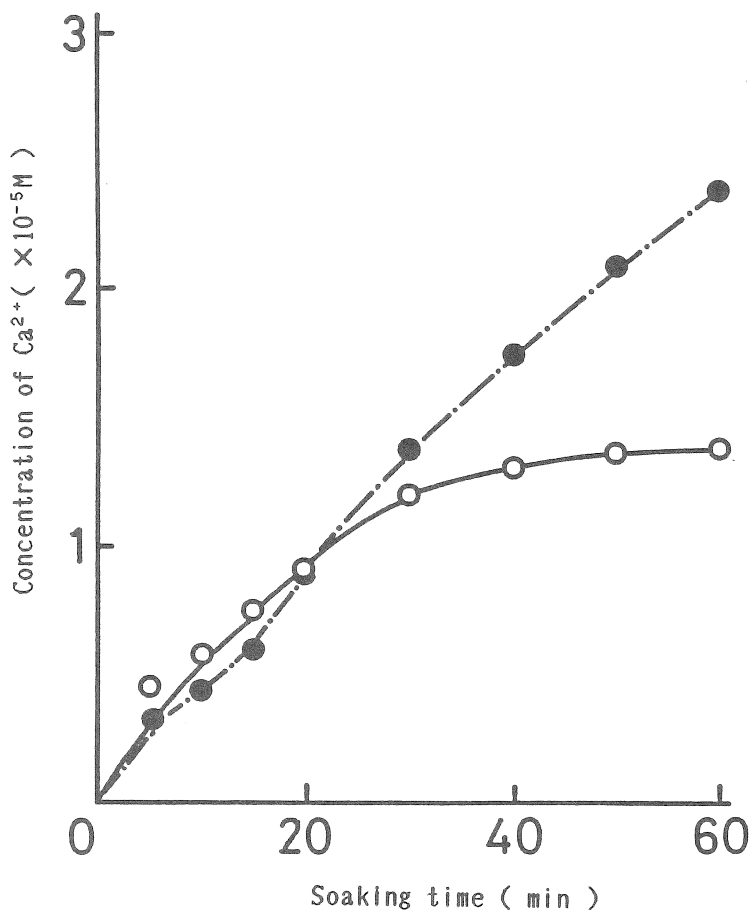


Fig. 2. Leakage of Calcium Ion from Soybeans to Soak Water

大豆を蒸留水に浸漬すると、浸漬水のpHは7付近まで上昇する。希薄なHClまたはNaOH溶液で蒸留水のpHをpH1単位おきに3から9に調整してこれに大豆を浸漬すると、浸漬水のpHは液の初発pHが4から8の間にあるときは、いずれもpH7付近まで上昇または降下していき、浸漬水にpH緩衝作用を有する物質が溶出してくることがわかった (Fig. 3)。初発pHが3または9のときは、豆の浸漬により浸

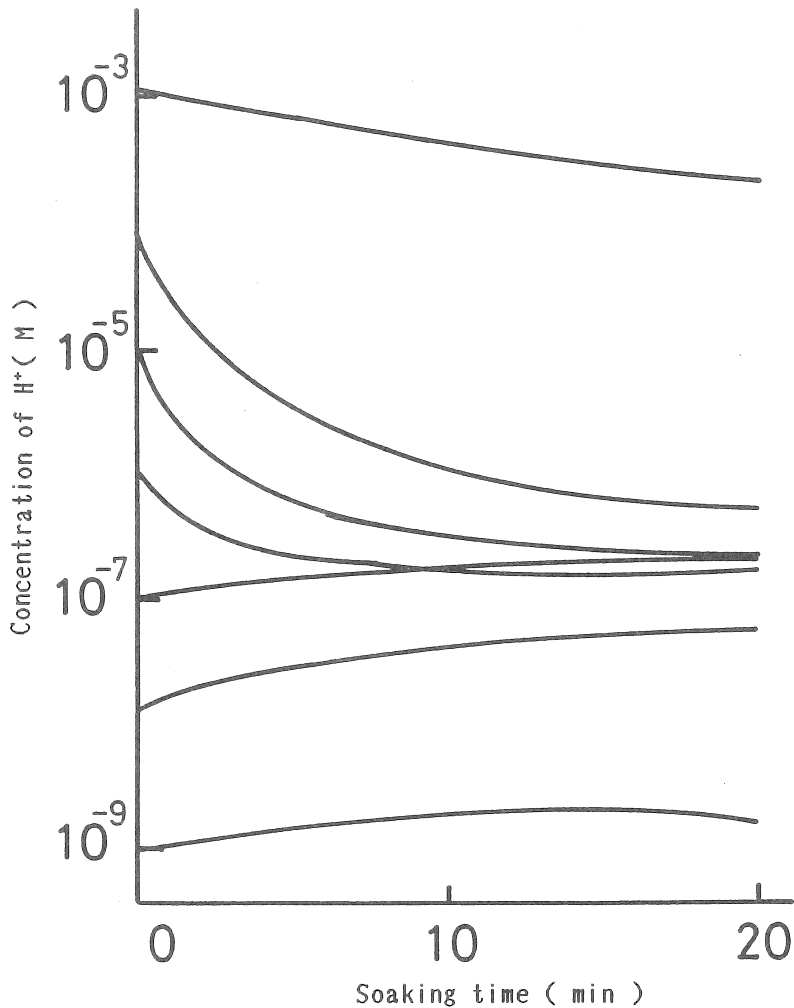


Fig.3. pH Changes of Water Containing Soaked Soybeans

漬水のpHはやや上昇または降下するが、その変化量はpH単位で1以下であった。普通の大豆で、浸漬による浸漬水のpH変化が最も大きく

なる pH 4.4 を選んで、浸漬直後から 20 分間の浸漬液の pH 変化とその変化に対応する pH 緩衝性物質の溶出量を滴定により求めた。pH の変化量はエイジング大豆と普通の大豆でほとんど差がないにもかかわらず、滴定値は酸での初発 pH までの滴定でも、またアルカリでの最終 pH までの滴定でもエイジング大豆の方が明らかに大きかった (Table 4)。

Table 4. pH Buffer Action of Leaking Substances from Soybeans

Addition to water	pH of the water		H ⁺ equivalent to pH change (meq)		
	Initial	Final	To initial		To final
			pH, A	pH, B	
Soybeans	4.40	6.08	16.41	17.17	16.79
None	4.40	6.08	5.81	5.85	5.84
Aged soybeans	4.40	6.14	20.46	20.66	20.56
None	4.40	6.14	5.90	6.06	5.98

4. 考察

植物性食品の調理や加工・貯蔵の段階で起こる組織の軟化や硬度の維持には、その食品を浸漬する液中の Na^+ や Ca^{2+} が深く関わっていることが多くの食品で知られている。^{1)~5)} これらの報告を概括すると、組織に対する直接作用としては、アルカリ金属は組織を軟らかくするように働き、アルカリ土類金属は組織を硬くするように働くといえる。本研究でも浸漬液中の金属イオンに関しては同様の結果が得られた。しかし、軟化への寄与の程度はこれら陽イオンよりも陰イオンの方がはるかに大きいことがわかった。アルカリ金属イオンの軟化作用は、組織中でペクチン質に結合している Ca^{2+} を置換することによると考えられており、事実 NaCl 、 KCl 、 LiCl 、 RbCl の溶液に浸漬した豆の Ca の含有量は減少した。しかし、陰イオンの Na 塩の相互比較からわかるように、 Na^+ 存在下でも、浸漬豆中の Ca の残存量は対イオンとなる陰

イオンの種類によって大きく異なり、対イオンの Ca^{2+} との親和力が Ca の溶出により大きな影響力を持つことを示唆している。キレート作用の強いEDTAやクエン酸の Na 塩に浸漬した場合、残存 Ca が著しく減少する結果もこのことを支持する。一方、豆中の Ca の残存量と蒸煮した豆の硬さとの関係は、多くの塩で Ca 残存量が少ないほど軟らかいという傾向にあるが、炭酸水素塩や第一鉄塩はこの傾向からずれる。その原因としては、イオン選択電極での Ca^{2+} 測定の限界や炭酸水素あるいは第一鉄イオンが Ca^{2+} 溶出促進作用とは別の軟化促進作用を持つことが考えられる。測定法については、実験で使用したカルシウム電極の、共存イオンによる妨害を無視できる限度は Ca^{2+} の濃度が $10^{-3}M$ のとき Fe^{2+} で $7 \times 10^{-5}M$ 、 Mg^{2+} で $8 \times 10^{-3}M$ 、 HCO_3^- と CO_3^{2-} の合計で $3 \times 10^{-3}M$ とされている。この値からすると、第一鉄塩の溶液に浸漬した豆の Ca 量は正しく測定できていない恐れがある。第2の点に関しては、とくに第一鉄イオンは普通の大豆に対するときとエイジング大豆に対するときとで豆組織の硬さに及ぼす影響が全く逆であること、食塩との二段階浸漬処理の場合、浸漬順序を変えるとその軟化効果が著しく異なってくるなど他の金属イオンとは違った振舞いをしていることは明かである。

古い豆やエイジング処理した大豆では、浸漬による可溶性成分の溶出が新しい豆より大きいことがグイズ⁶⁾、アズキ⁷⁾、ブラックビーン⁸⁾⁹⁾などで報告されている。エイジング豆で成分が溶出しやすいのは膜の不完全性のせいであるとされているが、吸水に伴う透過障壁として膜の再構築の不完全さに基づくものなのか、酵素反応を含む輸送機能の損傷をも内包しているのかについてははっきりした証拠が得られていない。能動輸送系に関与する酵素の阻害剤の存在下での溶出を調べることは、後者の可能性を確かめるための一つの方法となりうるであろう。

5. 今後の課題

大豆については第一鉄塩と食塩による二段階浸漬法が最もよいことがわかったが、浸漬時の濃度や温度、時間等については試験していない。この方法を調理や加工の過程で実際に利用できるようにするためには、浸漬処理した豆の嗜好性や安全性も考慮にいれながら、最適の浸漬処理条件を定めなければならない。

食塩と第一鉄塩による二段階浸漬法はエイジング大豆に対しては必ず

しも有効ではなかった。しかし、エイジング大豆は組織成分の構造が変化していると考えられるので、普通の大豆に効果的な方法がエイジング大豆に対して効果がないとしても不思議ではない。エイジング大豆でどのような組織構造の変化が起こっているかがわかれば、それに適した浸漬処理法を選び出すのは難しいことではないと思われる。そのためには金属イオンだけではなく、リン酸、糖、アミノ化合物(アミノ酸、タンパク質)など低分子および高分子化合物の溶出に対するエイジング処理の影響をさらに細かく検討し、吸水過程で起こる変化の両者による差異を明らかにしなければならない。

文献

- 1) H.P.Fleming, R.L.Thompson, T.A.Bell and L.H.Hontz: J.Food Sci. 43,888(1978).
- 2) 金子憲太郎, 黒坂光江, 前田安彦: 日食工誌, 29,443(1982).
- 3) J.P.Van Buren: J.Food Sci., 49,910(1984).
- 4) 牧野秀子, 畑江敬子, 島田淳子: 家政誌, 38,719(1987).
- 5) R.F.McFeeters, M.M.Senter and H.P.Fleming: J.Food Sci., 54,366(1989).
- 6) D.J.Parrish and A.C.Leopold: Plant Physiol., 61,365(1978).
- 7) 塩田芳之, 倉田美恵, 土屋房江: 家政誌, 34,775(1983).
- 8) G.M.Jackson and E.Varriano-Marston: J.Food Sci., 46,799(1981).
- 9) M.J.Hincks, A.McCannel and D.W.Stanley: J.Agric.Food Chem., 35, 576(1987).

Effect of Salts on the Hardness of Cooked Beans(I)

Yasuhiko Nakamura

Kagoshima University, Faculty of Education

Summary

The effect of salts in soak solution on the hardness of cooked beans was determined with new soybeans and aged soybeans. Beans were soaked in a salt solution, cooked in distilled water, ground with a homogenizer and the resulting slurry was sieved. The dry weight of the residue on the sieve was measured and the relative hardness was expressed as percent to that of beans soaked in distilled water. For new soybeans, bicarbonates showed a prominent effect of softening. Tri- and dicarboxylates such as sodium citrate, sodium fumarate and sodium oxalate were more effective than monocarboxylates such as sodium lactate and sodium acetate. The chlorides of alkali metal and ferrous chloride softened the beans, but their effect was not so great as bicarbonates or polycarboxylates. On the other hand, the chlorides of alkaline earth metals hardened the beans. For aged soybeans, bicarbonates and sodium oxalate exerted more marked effect than for new soybeans.

The softening effect of sodium chloride was enhanced when soybeans were previously soaked in ferrous solutions. When the beans were soaked first in the sodium chloride solution and then in the ferrous solutions, the synergistic action was not observed.

The calcium contents of beans soaked in salt solutions were closely correlated with the cooked hardness except for the cases of ferrous chloride, magnesium chloride and bicarbonates.

Aged soybeans leaked more calcium ions on soaking in water than new soybeans, but they cooked more slowly.