

大豆の二段階浸漬処理による軟化における 鉄(II)イオンの作用の特異性

中村 泰彦, 田島 真理子

(鹿児島大学教育学部)

平成4年3月23日受理

Specificity of Softening Effect of Iron (II) Ion in Softening of Soybeans by a Two Step Soaking

Yasuhiko NAKAMURA and Mariko TAJIMA

Faculty of Education, Kagoshima University, Kagoshima 890

Keywords: soybeans 大豆, hardness 硬さ, iron (II) chloride 塩化鉄(II), cooked beans 煮豆, soaking 浸漬, sodium chloride 食塩.

1. 緒言

著者らは、乾燥豆を煮熟軟化させるための効果的な方法を見つけることを目的に、浸漬液中の塩類が大豆煮豆の硬さに及ぼす影響について試験する中で、塩化鉄(II)溶液に浸漬してから食塩溶液に浸漬するという方法(以下、塩化鉄(II)一食塩二段階浸漬法と略す)が大豆の軟化に高い効果があることを見いだした¹⁾。しかし、そこでは煮豆の硬さを、一定条件下でホモジナイザー処理してふるいを通したときのふるい上の残渣量の割合で判定するという簡便法を採ったため、破断力や圧縮率の函数として表される機器測定による硬さとの関係は不明であった。豆類を含め植物性食品の調理や加工の段階で起こる組織の硬さの変化に及ぼす金属イオンの影響については、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンを中心に多くの研究があるが、鉄(II)イオン(Fe^{2+})の軟化促進作用については報告されていない。そこで、塩化鉄(II)一食塩二段階浸漬法の軟化効果を、煮豆の物性値測定によって確かめるとともに、 Fe^{2+} の作用の特異性を明らかにするために若干の実験を行った。

2. 実験方法

(1) 実験材料

大豆(*Glycine hispida* MAX.)は九州地方で栽培された平成2年度産のフクユタカを用いた。卸売り店で購入した30kg包装品を小分けして厚手のポリ袋に二重に封入し、5℃の冷蔵庫に保存した。使用に際しては、傷のあるものや粒のとくに小さいものおよび大きいものは除いた。選別後の100粒の平均重量は30.43gであった。

(2) 浸漬処理

標準法：第1の浸漬液(金属塩)の塩濃度は0.02M、第2の浸漬液(食塩)の塩濃度は0.17Mとし、対照の浸漬液は第1、第2とも蒸留水とした。100mlのビーカーに大豆(以下、豆と略す)10gと第1の浸漬液40mlを入れ、20℃に5時間置いた後、ビーカーの内容全体を茶こしにあげて水を切った。豆は、表面に付着して残っている液を、蒸留水を30秒間振りかけて洗い流し、水を切って新しいビーカーに移し、ラップで密閉して5℃に1晩(15時間)置いた。翌日、第2の浸漬液40mlを加えて20℃に3時間置いた後、第1浸漬のときと同じようにこし分け、すすぎ、水切りを行い、これを二段階浸漬豆とした。

変法：塩化鉄(II)溶液と食塩溶液への浸漬の順序の

Table 1. Effect of metal ions in the first soak solution on the water absorption and the relative hardness of cooked soybeans

Salt in 1st soak solution	Water absorption (g)		Dry weight of fragments ^a Mean ± S. E. (g)	Relative hardness ^d (%)
	in 1st solution	in 2nd solution		
H ₂ O	6.79	3.41	2.96 ± 0.14 ^b	93.7 ^A
NaCl	6.56	2.99	2.76 ± 0.24 ^c	87.3 ^A
MgCl ₂	6.87	2.82	2.62 ± 0.15 ^b	82.9 ^A
CaCl ₂	6.73	2.61	3.48 ± 0.18 ^b	110.1 ^C
MnCl ₂	7.27	3.12	3.01 ± 0.18 ^b	95.3 ^{AC}
FeCl ₂	6.99	2.71	1.84 ± 0.04 ^b	58.2 ^B
CoCl ₂	7.12	2.81	2.78 ± 0.20 ^b	88.0 ^A
NiCl ₂	7.11	2.52	2.97 ± 0.10 ^b	94.0 ^A
CuCl ₂	6.91	2.38	3.03 ± 0.19 ^b	95.9 ^{AC}
ZnCl ₂	7.17	2.70	2.78 ± 0.16 ^c	88.0 ^A
AlCl ₃	7.11	2.52	2.88 ± 0.14 ^b	91.1 ^{AC}
FeCl ₃	6.58	2.41	2.91 ± 0.22 ^c	92.1 ^A

^a Ten g of soybeans was soaked in 40 ml of the first 0.02 M metal chloride solutions for 5 hr at 20 °C, rinsed with distilled water, soaked in 40 ml of the second 0.17 M NaCl solution for 3 hr at 20 °C, rinsed again and cooked for 40 min in 40 ml of distilled water. The cooked beans were homogenized with 20 ml of water for 15 sec at 12,000 rpm. The homogenate was passed through a 9 mesh sieve, and the fragments on the sieve were dried and weighed. ^b n=12. ^c n=9. ^d Values are presented as percentage to the weight of the fragments for soybeans soaked in distilled water for 8 hr. ^{A,B,C} Values not sharing a common superscript are significantly different at $p < 0.05$.

影響をみる実験では、必要に応じて、合計8時間の浸漬時間を2～5時間に区切って二段階および三段階の浸漬を行った。この場合、一晚放置は最後の浸漬の前に行った。塩化鉄(II)および食塩の濃度は単独で用いるか混合して用いるかにかかわらず、塩化鉄(II)は0.02 M、食塩は0.17 Mとした。対照は標準法と同様にした。

(3) 吸水量の測定

100 ml のビーカーに豆 10 g と第1の浸漬液 40 ml を入れ、20 °C の恒温器中に置いた。5時間後に全体を茶こしにあげて水を切り、蒸留水を30秒間振りかけてすぎ、豆表面に付着している水をろ紙に吸い取らせて除き、蓋付きシャーレに移してすばやく重量を測定した。この重量から浸漬前の豆の重量を引き、第1浸漬液中での吸水量とした。測定後、ただちに豆を第2の浸漬液 40 ml を入れたビーカーに移し、20 °C でさらに3時間吸水させた。第1浸漬液のときと同じようにして豆の重量を測り、第1浸漬後の重量を引いて、第2浸漬液中での吸水量とした。豆からの固形物の溶出および浸漬液の成分の豆による吸収に基づく補正は行わなかった。

(4) 蒸煮の方法

(2)の方法により標準法、および変法で浸漬した豆を100 ml のビーカーに移し、蒸留水 40 ml を加えて、あらかじめ沸騰状態にした蒸し器に入れ、蒸煮した。加熱時間は、とくに断らないかぎり、40分間とした。蒸煮した豆はただちに茶こしにあげて水を切り、ビーカーに移して放冷した。

(5) 煮豆の硬さの測定

1) ホモジナイザー処理法

乾燥豆 10 g 相当量の煮豆と蒸留水 20 ml を 100 ml 容の専用のカップに入れ、ホモジナイザー（日本精機製作所・エクセルオートホモジナイザー）で、回転数 12,000 rpm で 15 秒間磨砕した。磨砕物を 9 メッシュの標準ふるいに移し、水中でふるって目を通らない破片を集め、これを 130 °C で 20 時間通風乾燥してふるい残渣量とした。残渣量の測定は 9～12 回繰り返して行い、平均値を求めた。試験の浸漬豆の煮豆の残渣量を、対照の浸漬豆の煮豆の残渣量で割った値を残渣率 (%) とし、これを試験の煮豆の相対的な硬さを表す指標として用いた。

大豆の二段階浸漬処理による軟化における鉄(II)イオンの作用の特異性

2) 機器による測定

レオメーター(不動工業 NRM-3010D)で1粒ずつ破断強度を測り、硬度を計算して、30粒の平均値で表した。煮豆は試料台に、アダプターが二枚重ね合わさった子葉の中央部を貫くように固定した。アダプターは直径3mmの円柱型を用い、記録は試料台速度5cm/min、紙送り速度10cm/minで行った。

(6) 浸漬豆中のCa²⁺の測定

乾燥豆10g相当量の浸漬豆を550℃で灰化し、灰を定法に従って溶解した後、その中のCa²⁺をシュウ酸カルシウムとして沈殿させ、過マンガン酸カリウム滴定法により測定した。

3. 実験結果および考察

(1) 第1浸漬液中の金属イオンの種類と煮豆の軟化

豆を二段階浸漬の標準法で浸漬したとき、第1浸漬液中の金属塩が、浸漬豆の吸水と煮豆の軟化に及ぼす影響をTable 1にまとめた。試験した金属イオンの種類と濃度の範囲では、第1段階および第2段階での吸水量の多少と煮豆の相対的硬さとの間には一定の関係は認められなかった。

第1浸漬液が塩化鉄(II)であるときの第1および第2浸漬液中での吸水量は、試験した金属イオンの中でそれぞれ中程度であり、塩化鉄(II)が、その存在下であるいは次の食塩溶液浸漬の段階で、豆の吸水をとくに促進するという事はなかった。しかし、煮豆の相対的硬さは、第1浸漬液が塩化鉄(II)のとき、明らかに減少した。第1浸漬液がFe²⁺、Ca²⁺以外の金属の塩化物のときは塩化鉄(III)を含めて、第1浸漬液が水のときと有意の差はなかった。塩化カルシウムは、大豆に対する単独作用の結果¹⁾や野菜類の加工時の添加効果²⁾⁻⁶⁾からも予想されるように、第1浸漬液が水の場合より煮豆を硬くした。

煮豆の相対的な硬さの指標として用いた残渣率とレオメーターで測定した硬度との関係をFig. 1に示した。測定は、塩化鉄(II)-食塩の二段階浸漬豆の煮豆と、対照浸漬豆の加熱時間を変えた煮豆について行った。塩化鉄(II)-食塩二段階浸漬法の標準法による煮豆の硬度は、加熱時間が同じ40分である対照の浸漬豆の煮豆の硬度の54%にあたる。また、煮豆の硬度と残渣率との間には相関係数 $r=0.976$ の正の相関があり、残渣率が50~150%程度であれば、煮豆の相対的な硬さは残渣率で表せることが確かめられた。

Na⁺などのアルカリ金属イオンには、組織を軟化させる作用があり、同時に組織からのCa²⁺の溶出を促進す

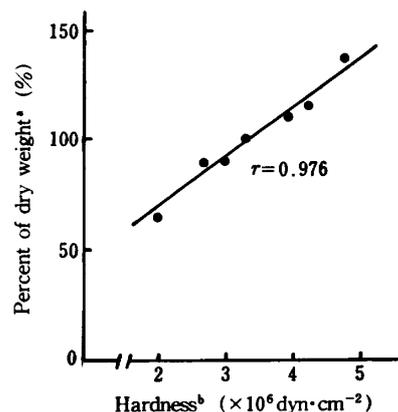


Fig. 1. Dry weight of the fragments remaining on a 9 mesh sieve after homogenization vs the hardness measured instrumentally

^a (Dry weight of the fragments of test/Dry weight of the fragments of control) × 100. ^b Hardness = GL/sl. G/s, yield value; L, sample height; l, distance of compression.

Table 2. Calcium content of soybeans after soaking in the first and second soak solutions

Salt in 1st soak solution	Ca content of soaked soybeans ^a			
	After 1st soaking ^b (mg)	(%)	After 2nd soaking ^c (mg)	(%)
H ₂ O	22.0	100	21.6	100
NaCl	21.7	98	20.4	93
MgCl ₂	20.0	91	20.3	93
CaCl ₂	27.6	125	23.2	106
MnCl ₂	19.4	88	19.4	89
FeCl ₂	20.5	93	20.8	95
CoCl ₂	20.5	93	19.6	90
NiCl ₂	20.2	92	18.0	82
CuCl ₂	19.3	87	18.9	86
ZnCl ₂	20.6	93	19.3	88
AlCl ₃	19.2	87	17.9	82
FeCl ₃	19.0	86	20.2	92

^a Ten g of soybeans was soaked in the same way as described in the legend to Table 1. Values are the means of triplicate measurements. ^b For 5 hr in 0.02 M metal chloride solutions or in water. ^c For 3 hr in 0.17 M NaCl solution after 1st soaking.

ることが広く知られている。また、カルボン酸イオンの軟化効果は、その塩溶液に浸漬した豆中の残存Ca²⁺量と密接に関係していることが示されている¹⁾。そこで、

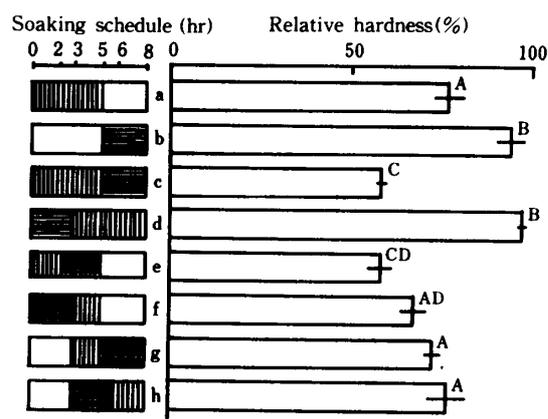


Fig. 2. Softening effect of iron (II) chloride and sodium chloride solutions in different combinations

Soaking in H_2O , ; $FeCl_2$, ; $NaCl$, ; $FeCl_2+NaCl$, . Each bar represents the mean \pm S. E. of nine measurements. A, B, C, D Bars without a common letter are significantly different at $p < 0.05$.

二段階浸漬した豆の、浸漬後の Ca^{2+} 量を測定した。Table 2 から明らかなように、 Fe^{2+} は、他のイオンと比較して、豆からの Ca^{2+} の溶出をとくに促進することではなく、また、 Fe^{2+} 溶液への浸漬処理が、第2浸漬液としての食塩溶液に浸漬したとき、その中の Na^+ による Ca^{2+} の溶出を増大させるということもなかった。 Fe^{2+} の軟化作用の上では、豆組織からの Ca^{2+} の溶離は重要な役割を果していないと考えられる。

(2) 塩化鉄(II)と食塩の共働効果

塩化鉄(II)一食塩二段階浸漬法の軟化効果が、塩化鉄(II)の効果と食塩の効果の加算によるものであるかどうか、また二段階に分けて浸漬することが必要であるかどうかを確かめるために、浸漬処理の変法に従って両液への浸漬順序と時間を変えて実験を行った。結果を Fig. 2 に示した。合計の浸漬時間は8時間で塩化鉄(II)溶液への浸漬時間は5時間、食塩溶液への浸漬時間は3時間である。塩化鉄(II)溶液に浸漬した後、食塩溶液に浸漬した豆の煮豆(c)の相対的硬さ58%は、塩化鉄(II)溶液浸漬に基づく軟化(a. 相対的硬さ77%)と食塩溶液浸漬に基づく軟化(b. 相対的硬さ94%)が別々に加わったとした場合の推定値72%よりかなり小さい。このことは、二段階浸漬による軟化効果が単に塩化鉄(II)と食塩の作用の加算の結果ではなく、両者が豆の軟化に対して相補的または相乗的に働いていることを示唆している。しかし、塩化鉄(II)溶液と食塩溶液への浸漬順序を逆に

すると(d)、軟化効果はみられなかった。この傾向は、塩化鉄(II)の濃度が高く、食塩溶液への浸漬時間が長い場合にも認められる¹⁾。最初から塩溶液に浸漬し、かつ塩化鉄(II)と食塩を一定の時間、同時に作用させる浸漬(e, f)では、塩溶液浸漬の最終段階に食塩を含む場合(e)は二段階浸漬(c)と同程度の軟化効果を示したが、塩溶液浸漬の最終段階に塩化鉄(II)のみしか存在しない場合(f)には、軟化効果は低下する傾向がみられた。したがって、塩化鉄(II)と食塩を用いる軟化では、まず塩化鉄(II)溶液に浸漬してから次に食塩溶液に浸漬するという二段階浸漬か、二段階に分けずに塩化鉄(II)と食塩の混合溶液に初めから終わりまでとおして浸漬する方法が効果的であると考えられる。塩溶液への浸漬時間についてみると(e, f, g, h)、塩は豆の浸漬により開始される吸水過程の最初から作用させる方(e, f)がよく、吸水がある程度進行した後(g, h)では効果は低下する傾向を示した。このことは、吸水過程で進行していく豆内の変化と関連しているものと思われるが、軟化における Fe^{2+} の作用機構とともに、今後明らかにされるべき課題である。

4. 要 約

塩化鉄(II)溶液と食塩溶液を用いる大豆の新しい浸漬軟化方法について、 Fe^{2+} の作用の特異性を明らかにするための実験を行い、以下の結果を得た。

(1) 試験した金属イオンの中で、 Fe^{2+} のみが食塩との組み合わせで強い軟化作用を示した。

(2) 煮豆の軟化は、塩化鉄(II)溶液への浸漬が食塩溶液浸漬に先行するか少なくとも同時であるとき、もっとも大きかった。

(3) 塩溶液への浸漬は大豆の吸水が進行した後で行うより吸水過程の初期に行う方が効果があった。

(4) 塩化鉄(II)溶液への浸漬あるいはそれに続く食塩溶液への浸漬によって、大豆からの Ca^{2+} の溶出がとくに促進されることはなかった。

終わりに、この研究を進めるにあたり、実験に協力していただいた鹿児島大学教育学部卒業生藤崎正子さん、最上史子さん、西野緑さん、福元博子さんに感謝します。なお、本研究はソルト・サイエンス研究財団の平成2年度の研究助成(助成番号 No. 9041)を受けたものであることを記して感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 中村泰彦：家政誌，42，427～433 (1991)

大豆の二段階浸漬処理による軟化における鉄(II)イオンの作用の特異性

- 2) Davis, W.C., Le Tourneau, D.: *Amer. Potato J.*, **44**, 355~359 (1967)
- 3) Fleming, H.P., Thompson, R.L., Bell, T.A. and Hontz, L.H.: *J. Food Sci.*, **43**, 888~891 (1978)
- 4) Hsiao-chien Lin Tang and McFeeters, R.F.: *J. Food Sci.*, **48**, 66~70 (1983)
- 5) 金子憲太郎, 黒坂光江, 前田安彦: 日食工誌, **30**, 675~680 (1983)
- 6) Van Buren, J.P.: *J. Food Sci.*, **49**, 910~912 (1984)