

## 食品中のビタミンの研究(第三報)

納豆製造中におけるビタミンB<sub>1</sub>の消長

工藤 豊\*  
 遠藤 由紀子\*\*  
 安福 英子\*\*\*  
 小松 初子\*\*\*

## 緒言

大豆は中国を原産地とし中国本土、満州、日本、朝鮮およびインドネシアを含む地域で古くから栽培されて来た。穀物を主食とし、また菜食の多い東洋人にとって農作物のなかで特に蛋白質と脂肪の多い大豆は栄養上重要な価値をもっている。一方食物としての大豆の大きな欠点は組織が硬いために普通の調理では消化が悪いことである。この問題を解決する方法として粉碎、加熱、膨化などの機械的方法や微生物による発酵加工法が工夫されてきた。前者には黄名粉、豆腐などがあり、発酵加工にはみそ、しょうゆ、納豆などがある。わが国の大豆発酵食品のうちで生産量の多いのはみそ、しょうゆであるが、この他に糸引納豆、塩納豆類があるが、納豆の歴史は鎌倉時代の末から見え室町時代には唐納豆、江戸時代に入ると浜納豆の名が文献に見られるがこれらは大豆に食塩を加えたものに麹菌を作用させて作ったものであり、今日納豆というのは糸引納豆の事で大豆に納豆菌を作用させて作っている。糸引納豆が大量生産されるようになったのは大正以降で、純粹培養菌による衛生的な生産方式が始められてからのことである。糸引納豆のように蒸煮大豆に細菌を繁殖させて生菌のまま食べる食品は日本が独特のもので外国にその例をみない。発酵加工法は大豆の硬い組織を軟化させて成分の消化性を増大し、さらに原料大豆に全くない風味をもたせたり、ビタミン類および人間の代謝に必要な未知成分の生産なども期待される点で有利である。しかし本法の問題点の一つとして発酵のための浸漬、蒸煮などの前処理や微生物の生育にとまらぬ栄養成分の損失などの欠点がある。

今納豆の文献をみるに林氏等<sup>(1)</sup>によつて納豆製造工程中における発酵時間と納豆成分の変化等種々研究が試

みられているが、著者らは納豆製造中における総ビタミンB<sub>1</sub>および遊離型、結合型B<sub>1</sub>がどのように変化するかを知るために本研究を試みた。

定量は藤原氏の<sup>(2)</sup>蛍光度ビタミンB<sub>1</sub>定量法を用い、いずれも乾物100g中の総ビタミンB<sub>1</sub>量および遊離型、結合型ビタミンB<sub>1</sub>量を算出した。

## 実験の部

## 〔1〕試薬

- 1) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 2) 4M 酢酸ソーダ
- 3) 酢酸緩衝液
- 4) 4%タカジアスターゼ
- 5) 25%KCl液
- 6) 3%HAC\*
- 7) パームチット(B<sub>1</sub>定量用60~100メッシュ)
- 8) 25%KCl・HCl(脱着用)(0.1NHCl)
- 9) 25mg% B<sub>1</sub>貯蔵液
- 10) B<sub>1</sub>添加液(1γ/cc)
- 11) 30%NaOH
- 12) n-BuOH\*\*\*
- 13) 硫酸キニーネ貯蔵液10.8mg/l(0.1NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- 14) 無水芒硝
- 15) 蛍光標準液

## I 検液の調製

(a) 総ビタミンB<sub>1</sub>の検液の調製

蒸溜水約20mlに原料大豆(北海道産中粒大豆)5g(約22粒)を入れ、ホモゲナイザーで粉碎後これを100mlのメスコルベンに移す。ついで0.1NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>45mlを加えて沸騰水中で30分間加熱する。

加熱は当初5分間はよくふりまぜ、以後5分毎に1

\*本学教授, 農博 \*\*本学元助手 \*\*\*本学助手

\*HAC=CH<sub>3</sub>COOH \*\*n-BuOH=CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

回ふりまぜる。つぎに 50°C 以下に冷却後 4 M 酢酸ソーダ液を 3 ml 加えると pH が 4.5~4.7 となる。これに 5% ジャスターゼ液の 6 ml を加えて 45~50°C の温浴にときどきかきまぜながら約 2 時間保持する。室温に冷却後蒸留水を加えて液量を 100ml とし遠心沈澱を行なうと透明な浸出液を得る。

(b) 遊離型ビタミン B<sub>1</sub> の検液の調整

蒸留水の適量を沸騰させ、これに検体を磨砕せずに投入し、引続き 15 分間加熱する。これをホモゲナイザーで粉碎後 0.1NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加えて pH 4.5 とし、液量を 100ml としたのち遠心沈澱を行なうと透明な浸出液を得る。

Ⅱ 吸着

pH 約 4.5 の上記浸出液 10~20ml をホールピペットにとつてカラムに注ぎこみ、1 分間 1 ml の流速で吸着させる。さらに pH 4.5 の水 5 ml でカラムの内部を洗いながら同じ流速で完全に吸着させる。

Ⅲ 水洗

沸騰水を用いて 1 分間に 3~4 ml の速度で洗浄する。

Ⅳ 脱着

カラムがあついうちに沸騰 25% KCl・HCl 液をカラムに注ぎ水洗と同じ速度で通す。この脱着液 25ml をメスシリンダーに集める。冷後 25% KCl・HCl 液で正確に 25ml とする。

Ⅴ 酸化 (赤血塩反応)

脱着液 5ml ずつをホールピペットで共栓遠心沈澱管にとり、それぞれ次のように反応させる。

	盲 検	主 検	添 加
脱 着 液	5 ml	5 ml	5ml
B <sub>1</sub> 添 加 液	—	—	0.2
酢 酸 緩 衝 液	0.2	0.2	—
30% NaOH	3	3	3
1% 赤 血 塩	—	0.2	0.2

つぎにこの各 3 本にブタノール 20ml を加えて 100 回ふりまぜた後、無水芒硝 2 g を加えて再び 100 回ふりまぜた後遠沈 (1000rpm 約 3 分) を行ない、上清の BuOH 層 15ml を試験管にとる。

Ⅵ 測 定

コタキ光電比色計に付属した B<sub>1</sub> 定量用補助装置を用い、キュベットに上記 BuOH 層 15ml を入れて盲検、主検、添加の順に測定する。

〔Ⅰ〕計 算

本実験では次式より乾物 100g 中のビタミン B<sub>1</sub> 量を

算出した。

$$M\gamma = c \times \frac{f_H - f_B \gamma}{f_E - f_H}$$

c : 添加 B<sub>1</sub> 量

f<sub>B</sub> : 盲検の読み

f<sub>H</sub> : 主検のク

f<sub>E</sub> : 添加のク

Mγ : 主検中の B<sub>1</sub> 量

従つて試料中の B<sub>1</sub> 量は

$$\gamma\% = M \times \frac{N}{P} \times \frac{V}{A} \times 100\%$$

V : 稀釈倍数

A : 吸着液量

N : 脱着液量 (25ml)

P : 酸化に用いた脱着液量 (5 ml)

〔Ⅲ〕実験結果

(1) 原料大豆

北海道産中粒大豆を供試大豆として用いた。供試大豆の一般成分およびビタミン B<sub>1</sub> 量は第 1 表および第 2 表の通りである。

第 1 表 試料分析値

	水 分 %	灰 分 %	蛋白質 %	脂 肪 %	炭水化物 %
原料大豆	13.0	5.0	33.0	16.5	33.0

第 2 表 試料中のビタミン含有量

	総 V. B <sub>1</sub> γ%	遊離 V. B <sub>1</sub> γ%	結合型 V. B <sub>1</sub> γ%
原料大豆	420	170	250

(北海道産中粒大豆 100g は約 420 粒)

フィルター UVB<sub>1</sub>, 20mm 吸収液槽使用

(2) 浸 漬

大豆の組織を軟化し、蒸煮を容易にするために浸漬して水分を十分に吸着させる。吸水の適量は大豆の重量が浸漬前の 2.1~2.2 倍になる程度で、大豆を切断した場合いつばいに吸水して左右の子葉がピッタリとついて空間のない状態である。この時の浸漬時間とビタミン B<sub>1</sub> 量の関係は第 3 表のとおりである。

3 蒸 煮

蒸煮によつて大豆の炭水化物はある程度加水分解され、蛋白質は熱変性をうけて納豆菌の繁殖が容易になる。蒸煮方法には煮熟法、無圧蒸煮法、加圧蒸煮法などがあるが著者らはこのうちの加圧蒸煮法を用いた。1 気圧 30 分間蒸煮時のビタミン B<sub>1</sub> 量は第 4 表の如く

である。

第3表 浸漬時間とビタミンB<sub>1</sub>の関係

浸漬時間 (hr)	総V. B <sub>1</sub> r%	遊離型V. B <sub>1</sub> r%	結句型 V. B <sub>1</sub> r%
0	420	170	250
10	375	100	275
20	360	85	275
40	340	60	280

浸漬温度 室温 (18°C~20°C)

第4表 蒸煮と大豆中のビタミンB<sub>1</sub>の含有量

	総V. B <sub>1</sub> r%	遊離型V. B <sub>1</sub> r%	結句型 V. B <sub>1</sub> r%
1気圧30分間 蒸煮大豆	84	60	24

#### (4) 納豆菌の接種

種培養の培地, 5%の大豆浸出液, グルコース 0.5%, イーストエキス0.25%を37°C 24時間培養, これを大豆に対して1%の割合で大豆の温度が60°Cのとき撒布する。

#### (5) 醱酵

納豆の醱酵には適当な温度と湿度が必要である。温度は低すぎても高すぎても納豆のできが悪い上に糸引が悪く, 高温の場合は褐変が著しく, また低温の場合は醱酵時間が長くなる。著者らはいろいろ実験した結果大体次の温度が最も納豆菌の生育が良く, 順調な経過をたどることを認めた。

室温は45°Cで2時間, ついで43°C 6時間, その後は40°C 8時間, また湿度は初期は85%, 後期 80%が適当である。この条件における醱酵中のビタミンB<sub>1</sub>の関係は次の第5表の通りである。

#### (6) 結論及び考察

以上実験結果より納豆製造工程中におけるビタミンB<sub>1</sub>の変化は浸漬中において原料大豆より総ビタミン19%, 遊離型ビタミン64%と減少しているのに反して結句型ビタミンは僅かに増加の傾向を示している。しかし蒸煮する事によつて総ビタミン75%, 結句型ビタミン90%と著しく減少し, 遊離型ビタミンにおいてはほとんど変化を示していない。

次に醱酵させるにつれて総ビタミン, 結句型ビタミンにおいては少しずつ増加し, 16時間において総ビ

第5表 醱酵中におけるビタミンB<sub>1</sub>の消長

醱酵時間 (hr)	総V. B <sub>1</sub> r%	遊離型V. B <sub>1</sub> r%	結句型V. B <sub>1</sub> r%
0	84	60	24
2	95	60	35
8	119	50	69
10	140	40	100
12	140	40	100
14	140	35	105
16	150	28	122
20	140	28	112
24	119	28	91

タミン44%, 結合ビタミン80%と著しく増加している。しかし遊離型ビタミンにおいては醱酵が進むにつれて減少の傾向をたどり, 16時間において63%と著しく減少している。

以後醱酵が進むにつれて総ビタミン, 結句型ビタミンは減少するも遊離型ビタミンはほとんど変わらない結果を示している。この事から納豆製品として風味, 糸引き程度の一番良いと思われる16時間醱酵においてビタミンB<sub>1</sub>も最も多く合成され, 蒸煮による損失も50%内外回復している。

これらの実験結果より考えてみるに, 結句型ビタミンが増加するという事は米食を主とし, 特にB<sub>1</sub>欠乏を示す日本人にとつて栄養上, 又消化・吸収にも大いに役立つものと考えられる。

その他蒸煮の条件, 醱酵温度による各ビタミンB<sub>1</sub>量の変化を比較検討については次報にゆずりたい。

#### 参 考 文 献

- (1) 林: 醱酵工業雑誌 37, 38, (1959~60)  
; 納豆に関する研究1~9報
- (2) 藤原元典: ビタミン 9, 148, (1955)