

## 貯蔵方法の違いが小豆，大豆，金時豆及び蕎麦に含まれる タンパク質の遊離 SH 基量やペクチン組成に及ぼす影響

呉 珊<sup>1,2</sup>・豊 碩<sup>1,2</sup>・有富幸治<sup>1</sup>・小嶋道之<sup>1</sup>

(受付：2014 年 4 月 30 日，受理：2014 年 7 月 18 日)

Effects of difference in storage methods on the pectin composition and free sulfhydryl group of protein of  
adzuki beans, soybeans, kidney beans and buckwheat

Shan WU<sup>1,2</sup>, Shuo FENG<sup>1,2</sup>, Kōji ARITOMI<sup>1</sup>, Michiyuki KOJIMA<sup>1</sup>

### 摘 要

自然冷熱エネルギーを利用した凍土利用貯蔵 ( $7.1 \pm 3.4^{\circ}\text{C}$ )，冷凍貯蔵 ( $-18.9 \pm 1.6^{\circ}\text{C}$ ) 及び  $25^{\circ}\text{C}$  恒温貯蔵 ( $24.9 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ) の三つの貯蔵方法の違いが豆類・蕎麦のペクチンとタンパク質に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。ペクチン組成の割合やタンパク質中の遊離 SH 基量は食品素材の成分変性の指標となる因子である。大袖振大豆，大正金時，エリモシヨウズ，ヤブキタ蕎麦種実を貯蔵材料に用い，ジッパー付きポリエチレン製密封袋 ( $270 \times 280\text{mm}$ ，厚さ  $0.07\text{mm}$ ) 及び紙袋に入れて 2010 年 3 月から 15 ヶ月間貯蔵したところ，いずれの貯蔵条件及び包装形態においても，貯蔵が長くなるに従い，タンパク質中の遊離 SH 基量が減少した。特に，紙袋で貯蔵した試料のタンパク質中の遊離 SH 基量の低下が顕著であった。密封袋において，凍土利用貯蔵及び冷凍貯蔵した豆類・蕎麦のペクチン量の変化はほとんど見られなかったが， $25^{\circ}\text{C}$  恒温貯蔵した試料の可溶性ペクチン量は有意に減少し，不溶性ペクチン量の増加傾向が認められた。また，貯蔵した小豆及び金時豆の浸漬液電気伝導率及び煮豆の硬さと不溶性ペクチン量との間には正の相関が見られ，豆からの餡収率と水溶性ペクチン量及びタンパク質中の遊離 SH 基量との間にも正の相関が認められた。豆類・蕎麦を簡易な密封包装をして自然冷熱を利用した凍土利用貯蔵することで，Hard-to-cook 現象に影響する不溶性ペクチンの生成及びタンパク質成分の劣化が抑制できることを明らかにした。

キーワード：豆類，蕎麦，SH 基，ペクチン，密封袋による凍土利用貯蔵

---

<sup>1</sup> 帯広畜産大学畜産科学科食品科学研究部門

<sup>2</sup> 岩手大学大学院連合農学研究科生物資源科学専攻

<sup>1</sup> Department of Food Production Science, Obihiro University of Agriculture and Veterinary Medicine

<sup>2</sup> Department of Bioresources Science, United Graduate school of Agricultural Sciences

連絡先：小嶋道之，[kojima@obihiro.ac.jp](mailto:kojima@obihiro.ac.jp)

## 緒 言

食料自給率を高め、食料の安定供給を進めることが国の重点課題のひとつと位置づけられている中で、北海道は国内における主要な食料生産基地としての役割を担っている。平成 23 年度の北海道の豆類・雑穀類の生産状況は、小豆では全国生産量の 90.0%、インゲン豆で 96.0%、蕎麦で 35.6%、大豆で 27.4%であった（北海道農政局 2012）が、豆類・蕎麦の生産量、作付面積の変動、生育期間及び収穫時期の気象条件の影響などにより毎年の収穫量は変動する。豊作年では収穫された豆類・蕎麦を安定して貯蔵できる技術が必要である。貯蔵の温度と湿度は豆類・蕎麦の加工適性に大きな影響を与えることが知られており、特に、高温高湿度で長期間貯蔵された豆は、調理に要する時間が長くなる Hard-to-cook (HTC) 現象が引き起こされる (Nasar-Abbas *et al.* 2008)。低温で中湿貯蔵は豆類の品質低下が抑制でき、長期間維持できることが報告されている (加藤 2002) が、貯蔵条件が悪いと、いくら加熱をしても一部の種実は硬くて食べられる柔らかさにはならないことや調理時間の延長に繋がると報告されている (Yousif *et al.* 2003)。高温・高湿下における貯蔵過程で起こる HTC 現象の原因としてフィチン酸の分解、タンパク質の変性、ペクチンの可溶性抑制が起き、澱粉の糊化抑制、細胞壁単離の低下などを挙げている (Liu *et al.* 1995)。また、高温・高湿 5 年間 (30 ~ 40°C, RH75% 以上) で貯蔵したインゲン豆類は、豆の調理時間の延長、pH と酸度の上昇、ポリフェノールの減少とタンニンの増加、リグニンと結合したタンパク質の増加、フィチン酸の減少などが生じたことを報告した (Martin-Cabrejas *et al.* 1997)。また、貯蔵における蕎麦の成分変化の報告は少ないが、そば粉の高温貯蔵は食味・風味を低下させるため、結露を避けて冷凍貯蔵 (-18°C) することが望ましいと報告されている (川上ら 2008)。

近年、北国の自然冷熱 (雪氷エネルギー) を利用した農産物貯蔵法は、建設費や運用費などの低コスト化に結びつくシステムとして注目されていて、2010 年 6 月時点

における全国の施設数は約 140 である。自然冷熱エネルギーの資源は、雪、氷、凍土の三つに大きく分類でき、多雪地域である日本海側では雪、積算寒度の大きい道東地域では氷、雪が少なく、冬季寒冷環境にある十勝地域では、凍土利用や雪山利用貯蔵を有効利用することが期待されている (北海道開発局 2010)。人工凍土を利用する貯蔵方法は主に野菜やイモ類の貯蔵に利用され、品質保持と共に糖化による嗜好性の向上、発芽防止などの効果が報告されている (土谷ら 1990 ; 土谷ら 1994)。自然冷熱エネルギーを利用した貯蔵システムは地球環境の負荷を低減できる貯蔵方法であることから多くの農作物の貯蔵技術として利用されることが期待されている。しかし、凍土利用貯蔵した豆類・蕎麦についての品質に及ぼす影響については、まだ十分には解析されていない。そこで本研究では、小豆、金時豆および大豆の 3 種の豆類と、蕎麦を条件の異なる方法で長期間貯蔵し、それらの品質に及ぼす影響を明らかにすることを目的として実験を実施し、品質劣化の指標となるタンパク質中の遊離 SH 基量及び不溶性ペクチン量の変動について検討した。

## 実験方法

### 1. 実験試料

2009 年北海道十勝産の小豆 (*Vigna angularis* (Willd.) Ohwi et H. Ohashi) エリモシヨウズ、金時豆 (*Phaseolus vulgaris* L.) 大正金時、大豆 (*Glycine max* (L.) Merr.) 音更大袖振及び鹿追産の蕎麦 (*Fagopyrum esculentum* Moench) ヤブキタを使用した。

### 2. 貯蔵条件及び包装形態

#### (1) 貯蔵条件

ヒートパイプ (熱サイホン) を用い、冬季の冷気を積極的に利用して地中深くまで凍土を造成し、その潜熱を利用して通年の貯蔵庫内の低温及び水分 (湿度) を保つ凍土利用貯蔵庫 (NCE; temp.:  $7.1 \pm 3.4^{\circ}\text{C}$ ; relative humidity (RH) :  $84.8 \pm 4.4\%$ , 帯広農業高等学校に設置)

貯蔵方法の違いが小豆、大豆、金時豆及び蕎麦に含まれるタンパク質の遊離 SH 基量やペクチン組成に及ぼす影響

及び電気を利用して  $-20^{\circ}\text{C}$  に調整した冷凍貯蔵庫 (FS; temp.:  $-18.9 \pm 1.6^{\circ}\text{C}$ ; RH:  $35.5 \pm 17.1\%$ , 帯広畜産大学内に設置) 及び  $25^{\circ}\text{C}$  恒温貯蔵庫 (CS; temp.:  $24.9 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ; RH:  $41.3 \pm 5.9\%$ , 帯広畜産大学内に設置) を用いて実験した。

## (2) 包装形態

密封袋は  $270\text{mm} \times 280\text{mm}$ , 厚さ  $0.07\text{mm}$  の大和物産株式会社製ポリエチレン袋 (SB, RH:  $59.1 \pm 0.2\%$ ) を用い、紙袋は小豆、金時豆と大豆に  $830\text{mm} \times 417\text{mm}$ , 厚さ  $0.4\text{mm}$  (PB, 4重, 風袋重量  $280\text{g}$ ) の日本東陽製紙袋を用い、蕎麦は麻布袋を用いて貯蔵実験を行った。

## 3. タンパク質中の遊離 SH 基量の測定

タンパク質の抽出に用いる脱脂粉末の調製は以下のように行なった。すなわち、粉碎した試料粉末  $40\text{g}$  に 2 倍量の  $n$ -ヘキサンを加えて攪拌し (室温 1 分間), 室温で 30 分間放置後,  $5^{\circ}\text{C}$ ,  $3300\text{rpm}$ , 15 分間遠心分離 (CR5B, 日立工機) して上清のヘキサン層を除いた。同様の操作を 2 回繰り返して脱脂を行なった粉末は  $15^{\circ}\text{C}$  で 16 時間放置してヘキサンを除去後, 使用まで  $-20^{\circ}\text{C}$  冷凍庫で保存した。タンパク質の抽出は Sathe らの報告 (2009) に従って行った。すなわち,  $2\text{g}$  の脱脂粉末を  $15\text{ml}$  のコニカルチューブ ( $120 \times 17\text{mm}$ , 容量  $15\text{ml}$ , Nunc Co.) にいれ,  $10\text{ml}$  の saline borate バッファー ( $0.1 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ ,  $0.025 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $0.075\text{M NaCl}$ , pH 8.45) を加えて, ローターシェイカー (NR-2, タイテック株式会社) により室温下で  $70\text{rpm}/\text{min}$ , 120 分間攪拌抽出した。 $5^{\circ}\text{C}$ ,  $3600\text{rpm}$ , 40 分間遠心分離して得られた上清をタンパク質画分とした。これを Bradford 法 (1976) により BSA (Sigma Aldrich Co.) を標準物質としてタンパク質量を求めた。タンパク質中の遊離 SH 基の定量は Cekic らの方法 (2009) により行った。すなわち, 抽出したタンパク質溶液  $100 \mu\text{l}$  に  $400 \mu\text{l}$  の蒸留水を加え,  $1\text{ml}$  の Urea バッファー ( $6\text{M}$  尿素を溶解した Tris 緩衝液 (pH 8.0,  $0.086\text{M}$  Tris,  $0.09\text{M}$  Glycine,  $4\text{mM}$  Citrate)) を加え,  $30 \mu\text{l}$  の DTNB 溶液 ( $4\text{mg}/\text{ml}$ , 5,5'-dithio-bis (2-nitrobenzoic

acid), 同仁科学研究所) を加えて混和して 2 分間放置後,  $412\text{nm}$  の吸光値を測定した。標準物質として L-Cysteine (関東化学) を用いた。

## 4. ペクチン量の測定

### (1) 試料の前処理・酵素分解とアルコール不溶性固形物 (AIS) の調製

密封袋で貯蔵した豆類・蕎麦よりペクチンの抽出を行った (日本食品科学工学会 新・食品分析法編集委員会 1996)。すなわち, 粉碎した豆類粉末にクロロホルム-メタノール混液 (2:1) を 3 倍量加え混合して, 脂質を 3 回抽出後, エバポレーターにより吸引しながら乾燥させて試料粉末を調製した。ねじ蓋付ガラス試験管 (TST-SCR16-100,  $15 \times 100\text{mm}$ , 旭テクノグラス) に  $1\text{g}$  秤量後,  $5\text{ml}$  の  $0.08\text{M}$  リン酸バッファー (pH 7.0) を加え, 20 秒間懸濁後,  $121^{\circ}\text{C}$  で 20 分間オートクレーブ処理した。反応液は室温に戻した後に  $2.5\text{ml}$  の  $0.08\text{M}$  リン酸バッファーに溶解した酵素溶液  $160\text{U } \alpha$ -アミラーゼ (Sigma-Aldrich),  $110\text{U}$  グルコアミラーゼ (和光純薬),  $383.3\text{U}$  プロテアーゼ (和光純薬) を加えて,  $40^{\circ}\text{C}$  のホットバスシェイカー ( $160\text{rpm}/\text{min}$ ) で 48 時間酵素消化した。15 分間,  $3000\text{rpm}$  で遠心し, 得られた上清は  $50\text{ml}$  チューブに移した後, 水  $2.5\text{ml}$  で 3 回繰り返して洗浄して, 得られた上清すべてを新しい  $50\text{ml}$  チューブに移してエタノールを  $50\text{ml}$  まで加えて混合, 1 時間放置後, 20 分間,  $3000\text{rpm}$  で遠心分離した。その上清はデカンテーションで除去後, 沈殿物に  $80\%$  エタノール  $5\text{ml}$  を加えて混合後, 20 分間,  $3000\text{rpm}$  で遠心分離操作を 2 回繰り返して沈殿物を洗浄した。更にこの沈殿物にアセトン  $5\text{ml}$  を加えて洗浄操作を 3 回繰り返して, 得られた沈殿物は室温で 1 日乾燥させてアルコール不溶性固形物 (AIS) を得た。

### (2) 水溶性ペクチン (WSP), ヘキサメタリン酸可溶性ペクチン (PSP) 及び塩酸可溶性ペクチン (HSP) 調製と定量

乾燥した AIS をチューブに移し, 水  $30\text{ml}$  を加えて強

く振盪後、ホットバスシェイカー (40°C) で18時間インキュベートした。20分間、3000rpmで遠心分離して上清を別のチューブに移し、その残渣に水5mlを加えて繰り返し抽出を行った。得られたすべての上清はWSPとした。続いて、その沈殿に0.4%ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液20mlを加えて攪拌後、遠心上清を別のチューブに移した。その残渣に0.4%ヘキサメタリン酸溶液5mlを加えてさらに2回抽出を繰り返した。この操作で得られた上清は集めてPSPとした。また、その残渣に0.05N塩酸10mlを加えて攪拌後、110°C、20分間オートクレーブした後、遠心分離して得られた上清はHSPとした。

得られた各々のペクチンは、3, 5-ジメチルフェノール法 (Scott *et al.* 1979) で定量した。すなわち、WSP、PSP及びHSPは各々100µlをねじ蓋付ガラス試験管(TST-SCR13-100, 13×100mm, 旭テクノグラス)に分取した。ブランクには水100µlを用いた。100µlの2%NaClを加えて試験管を氷冷しながら、1mlの95%硫酸(氷冷)を加え、ボルテックスミキサー(G-560, Scientific Industries Co.)で攪拌後、直ちに氷冷した。続いて、70°Cのドライホットバス(DTU-1B, タイテック)で10

分間加熱後、直ちに試験管を氷冷して0.1%ジメチルフェノール酢酸溶液100µlを加えて混和後、400nmと450nmの吸光値を測定した。(450nmの吸光値) - (400nmの吸光値)をサンプルの吸光値としてガラツクロン酸量µgを求めた。標準物質にはd-ガラツクロン酸(Sigma)を用いた。

## 5. 統計分析

それぞれのデータは平均値±偏差値(SD)で表した。SAS 9.3ソフトを用い、有意差検定(t-Tests及びLSD検定)と相関性統計(Pearson相関係数)を行い、前者では $p < 0.05$ を有意とし、後者では $p < 0.01$ を有意とした。

## 結果および考察

### 1. 貯蔵した豆類・蕎麦のタンパク質中に含まれる遊離SH基量の経時的変化

変性の指標の一つであるタンパク質の遊離SH基量の経時的変化をTable 1に示した。SH基はタンパク質内のシステイン残基に存在していて、活性酸素に対する感受性が高いので、酸化が進行するとシステインスルホン酸

Table 1. Amount of free sulfhydryl(SH) group of protein of adzuki beans, kidney beans, soybeans and buckwheat flower stored at different storage conditions(sealed bags and paper bags).

Storage time	Free SH Protein (µg/mg protein)						
	NCE/SB	FS/SB	CS/SB	NCE/PB	FS/PB	CS/PB	
adzuki bean	0	33.6 ± 0.8 <sup>a</sup>	33.6 ± 0.8 <sup>a</sup>	33.6 ± 0.8 <sup>a</sup>	33.6 ± 0.8 <sup>a</sup>	33.6 ± 0.8 <sup>a</sup>	33.6 ± 0.8 <sup>a</sup>
	3	29.7 ± 0.0 <sup>b</sup>	33.7 ± 0.9 <sup>a</sup>	30.8 ± 0.1 <sup>b</sup>	30.0 ± 0.2 <sup>b</sup>	32.3 ± 0.0 <sup>b</sup>	29.5 ± 0.0 <sup>bc</sup>
	6	28.4 ± 0.3 <sup>c</sup>	32.7 ± 0.0 <sup>b</sup>	29.9 ± 0.6 <sup>c</sup>	29.0 ± 0.7 <sup>c</sup>	31.3 ± 0.2 <sup>c</sup>	29.3 ± 0.1 <sup>c</sup>
	9	29.7 ± 0.2 <sup>b</sup>	31.6 ± 0.1 <sup>c</sup>	30.1 ± 0.3 <sup>bc</sup>	25.4 ± 0.1 <sup>d</sup>	31.5 ± 0.3 <sup>c</sup>	30.0 ± 0.3 <sup>b</sup>
	12	30.2 ± 0.0 <sup>b</sup>	31.4 ± 0.3 <sup>c</sup>	28.7 ± 0.0 <sup>d</sup>	25.4 ± 0.1 <sup>d</sup>	29.9 ± 0.0 <sup>d</sup>	25.3 ± 0.0 <sup>d</sup>
	15	29.8 ± 0.1 <sup>b</sup>	30.9 ± 0.4 <sup>c</sup>	28.3 ± 0.1 <sup>d</sup>	24.9 ± 0.1 <sup>d</sup>	29.6 ± 0.1 <sup>d</sup>	25.1 ± 0.2 <sup>d</sup>
kidney bean	0	37.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	37.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	37.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	37.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	37.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	37.9 ± 0.1 <sup>a</sup>
	3	28.5 ± 0.2 <sup>b</sup>	35.5 ± 1.4 <sup>b</sup>	29.5 ± 0.5 <sup>b</sup>	26.7 ± 0.2 <sup>b</sup>	32.4 ± 0.3 <sup>b</sup>	28.3 ± 0.2 <sup>b</sup>
	6	26.6 ± 0.3 <sup>d</sup>	31.3 ± 0.3 <sup>c</sup>	21.8 ± 0.5 <sup>c</sup>	23.5 ± 0.1 <sup>c</sup>	31.1 ± 0.5 <sup>c</sup>	27.1 ± 0.4 <sup>c</sup>
	9	27.7 ± 0.1 <sup>c</sup>	31.4 ± 0.3 <sup>c</sup>	21.0 ± 0.5 <sup>d</sup>	23.2 ± 0.7 <sup>c</sup>	28.4 ± 0.3 <sup>d</sup>	26.6 ± 0.1 <sup>d</sup>
	12	27.5 ± 0.2 <sup>c</sup>	31.1 ± 0.2 <sup>c</sup>	20.6 ± 1.0 <sup>d</sup>	22.7 ± 0.2 <sup>d</sup>	28.0 ± 0.3 <sup>e</sup>	26.2 ± 0.2 <sup>e</sup>
	15	26.8 ± 0.1 <sup>d</sup>	30.9 ± 0.1 <sup>c</sup>	19.7 ± 0.2 <sup>e</sup>	22.2 ± 0.0 <sup>e</sup>	26.7 ± 0.1 <sup>f</sup>	24.9 ± 0.2 <sup>f</sup>
soybean	0	19.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	19.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	19.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	19.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	19.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	19.9 ± 0.1 <sup>a</sup>
	3	16.3 ± 0.0 <sup>b</sup>	19.6 ± 0.1 <sup>b</sup>	18.7 ± 0.0 <sup>b</sup>	16.2 ± 0.2 <sup>b</sup>	19.6 ± 0.1 <sup>b</sup>	16.2 ± 0.0 <sup>b</sup>
	6	17.6 ± 0.1 <sup>c</sup>	18.8 ± 0.0 <sup>c</sup>	16.8 ± 0.3 <sup>d</sup>	10.4 ± 0.1 <sup>d</sup>	19.7 ± 0.3 <sup>ab</sup>	15.2 ± 0.6 <sup>c</sup>
	9	15.2 ± 0.2 <sup>d</sup>	18.1 ± 0.2 <sup>d</sup>	16.4 ± 0.1 <sup>c</sup>	13.1 ± 0.7 <sup>c</sup>	16.8 ± 0.1 <sup>c</sup>	12.8 ± 0.4 <sup>d</sup>
	12	15.3 ± 0.3 <sup>e</sup>	18.2 ± 0.3 <sup>e</sup>	16.4 ± 0.2 <sup>c</sup>	13.1 ± 0.7 <sup>c</sup>	16.8 ± 0.1 <sup>c</sup>	12.6 ± 0.1 <sup>de</sup>
	15	15.1 ± 0.0 <sup>e</sup>	18.0 ± 0.0 <sup>f</sup>	16.4 ± 0.2 <sup>c</sup>	12.9 ± 0.3 <sup>c</sup>	16.7 ± 0.1 <sup>c</sup>	12.4 ± 0.3 <sup>e</sup>
buckwheat	0	15.3 ± 0.1 <sup>a</sup>	15.3 ± 0.1 <sup>a</sup>	15.3 ± 0.1 <sup>a</sup>	15.3 ± 0.1 <sup>a</sup>	15.3 ± 0.1 <sup>a</sup>	15.3 ± 0.1 <sup>a</sup>
	3	9.4 ± 0.3 <sup>c</sup>	14.2 ± 0.6 <sup>b</sup>	15.4 ± 0.1 <sup>a</sup>	10.4 ± 0.2 <sup>b</sup>	13.0 ± 0.0 <sup>c</sup>	12.7 ± 0.0 <sup>b</sup>
	6	9.7 ± 0.6 <sup>c</sup>	14.3 ± 0.3 <sup>b</sup>	14.6 ± 0.2 <sup>b</sup>	5.4 ± 0.3 <sup>c</sup>	12.4 ± 0.2 <sup>d</sup>	11.6 ± 0.7 <sup>c</sup>
	9	10.5 ± 0.3 <sup>b</sup>	13.6 ± 0.1 <sup>c</sup>	11.9 ± 0.4 <sup>c</sup>	1.4 ± 0.7 <sup>e</sup>	13.6 ± 0.1 <sup>b</sup>	11.0 ± 0.1 <sup>d</sup>
	12	10.2 ± 0.6 <sup>b</sup>	13.5 ± 0.2 <sup>c</sup>	11.6 ± 0.7 <sup>c</sup>	1.6 ± 0.3 <sup>d</sup>	13.4 ± 0.2 <sup>b</sup>	10.9 ± 0.3 <sup>d</sup>
	15	9.6 ± 0.0 <sup>c</sup>	13.5 ± 0.1 <sup>c</sup>	10.6 ± 0.1 <sup>d</sup>	1.1 ± 0.3 <sup>e</sup>	12.2 ± 0.0 <sup>d</sup>	9.7 ± 0.0 <sup>e</sup>

NCE, Natural Cold Energy (frozen soil storage); FS, Frozen Storage at -20°C; CS, Constant Storage at 25°C; SB, Sealed Bags; PB, Paper Bags. Date are expressed as means ± SD (n=3). The values with different superscript letters in the same line are significantly different among the storage time ( $p < 0.05$ ).

貯蔵方法の違いが小豆、大豆、金時豆及び蕎麦に含まれるタンパク質の遊離 SH 基量やペクチン組成に及ぼす影響

まで酸化され、またチオール化合物と反応して S-チオール化生成物になるため、SH 基量の減少はタンパク質の酸化・変性の進行程度を示すものと考えられている (戸田 2011)。今回、いずれの貯蔵条件においても、密封袋で貯蔵した小豆及び金時豆は、貯蔵が長くなるにつれ、タンパク質の SH 基量は減少傾向が見られた。特に 25°C 恒温貯蔵した豆類の SH 基量は顕著に減少していたが、凍土利用貯蔵および冷凍貯蔵したものについては、SH 基量の減少はわずかであった。大豆、蕎麦に含まれるタンパク質中の遊離 SH 基量は、いずれの貯蔵条件においても、減少傾向が認められた。25°C 恒温貯蔵および凍土利用貯蔵したものの SH 基量の減少は顕著であったが、冷凍貯蔵したものでは減少はわずかであった。いずれの貯蔵条件においても、紙袋で貯蔵した小豆、大豆及び蕎麦のタンパク質の SH 基量は、貯蔵が長くなるにつれ、減少傾向が見られた。密封袋の SH 基量の減少に比べて紙袋のそれは顕著であった。特に、紙袋で貯蔵した蕎麦の SH 基量の減少は非常に顕著であった。生体内においてはタンパク質中の SH 基が酸化により減少するが、密封袋の凍土利用貯蔵および冷凍貯蔵においては、小豆、大豆及び蕎麦のタンパク質の酸化変性が抑制されたが、25°C 恒温貯蔵ではタンパク質の酸化劣化は促進したことが示さ

れた (Table 1)。

貯蔵が長期にわたると、組織状の大豆タンパク繊維の分子レベルでの変化が起り、緩衝液、尿素溶液及びメルカプトエタノール溶液中での溶解度は低下する。通常、タンパク質は SS 結合、水素結合及び疎水結合などにより結合されているが、タンパク質を含む水溶液を加熱すると酸化により SH 基の数が経時的に減少することが報告されている (Chiang *et al.* 1974)。また、Ren ら (2001) は、新米と古米のタンパク質の構造について比較したところ、古米中の 4 種類のタンパク質 (アルブミン、グロブリン、グリアジン及びグルテン) の遊離 SH 基量は減少し、SS 基量は増加傾向にあったことを報告した。この結果は、貯蔵により米タンパク質の構造が変化したことを示している。本研究では、長期間、密封袋で凍土利用貯蔵および冷凍貯蔵した小豆、大豆及び蕎麦のタンパク質の遊離 SH 基量が、25°C 恒温貯蔵のそれに比べて少ないことを明らかにした。

## 2. 貯蔵した豆類・蕎麦のペクチン量の経時変化

貯蔵期間中の小豆のペクチン量の経時変化を Table 2 に示した。いずれの貯蔵条件においても、豆類・蕎麦の水溶性ペクチン量が減少する傾向にあり、特に 25°C 恒温

Table 2. Amount of pectin composition of adzuki bean, kidney bean, soybean and buckwheat flower stored at different storage conditions (sealed bags).

Storage time	Insoluble pectin(mg/g)*			Water soluble pectin(mg/g)			
	NCE/SB	FS/SB	CS/SB	NCE/SB	FS/SB	CS/SB	
adzuki bean	0	8.7 ± 0.1 <sup>abc</sup>	8.7 ± 0.1 <sup>a</sup>	8.7 ± 0.1 <sup>e</sup>	30.1 ± 0.0 <sup>a</sup>	30.1 ± 0.0 <sup>a</sup>	30.1 ± 0.0 <sup>a</sup>
	3	8.8 ± 0.2 <sup>ab</sup>	8.7 ± 0.3 <sup>a</sup>	9.2 ± 0.1 <sup>d</sup>	27.8 ± 0.4 <sup>b</sup>	29.4 ± 0.4 <sup>b</sup>	27.4 ± 0.2 <sup>b</sup>
	6	8.2 ± 0.2 <sup>d</sup>	8.0 ± 0.1 <sup>bc</sup>	9.6 ± 0.3 <sup>c</sup>	27.4 ± 0.3 <sup>c</sup>	28.1 ± 0.6 <sup>c</sup>	25.9 ± 0.4 <sup>c</sup>
	9	8.6 ± 0.4 <sup>bc</sup>	8.2 ± 0.4 <sup>b</sup>	11.1 ± 0.4 <sup>b</sup>	26.7 ± 0.5 <sup>d</sup>	27.4 ± 0.5 <sup>d</sup>	25.2 ± 0.7 <sup>d</sup>
	12	8.8 ± 0.2 <sup>a</sup>	7.8 ± 0.4 <sup>c</sup>	11.5 ± 0.3 <sup>a</sup>	26.6 ± 0.5 <sup>d</sup>	27.0 ± 0.6 <sup>d</sup>	22.8 ± 0.4 <sup>e</sup>
	15	8.5 ± 0.4 <sup>c</sup>	7.7 ± 0.4 <sup>c</sup>	11.3 ± 0.3 <sup>ab</sup>	26.0 ± 0.5 <sup>e</sup>	26.4 ± 1.0 <sup>e</sup>	22.1 ± 0.6 <sup>f</sup>
kidney bean	0	9.1 ± 0.0 <sup>a</sup>	9.1 ± 0.0 <sup>a</sup>	9.1 ± 0.0 <sup>e</sup>	42.4 ± 0.3 <sup>a</sup>	42.4 ± 0.3 <sup>a</sup>	42.4 ± 0.3 <sup>a</sup>
	3	8.8 ± 0.2 <sup>a</sup>	8.8 ± 0.3 <sup>b</sup>	9.2 ± 0.1 <sup>e</sup>	41.9 ± 0.4 <sup>b</sup>	42.3 ± 0.4 <sup>a</sup>	40.2 ± 0.4 <sup>b</sup>
	6	8.2 ± 0.4 <sup>bc</sup>	8.2 ± 0.1 <sup>e</sup>	10.0 ± 0.0 <sup>d</sup>	41.1 ± 0.4 <sup>c</sup>	41.8 ± 0.2 <sup>b</sup>	38.0 ± 0.1 <sup>c</sup>
	9	8.2 ± 0.6 <sup>bc</sup>	8.5 ± 0.4 <sup>cd</sup>	12.5 ± 0.2 <sup>c</sup>	40.7 ± 0.6 <sup>d</sup>	41.6 ± 0.6 <sup>b</sup>	36.9 ± 0.3 <sup>d</sup>
	12	8.3 ± 0.4 <sup>b</sup>	8.7 ± 0.1 <sup>bc</sup>	13.5 ± 0.5 <sup>b</sup>	40.2 ± 0.7 <sup>e</sup>	41.2 ± 0.4 <sup>c</sup>	36.4 ± 0.6 <sup>e</sup>
	15	7.9 ± 0.4 <sup>c</sup>	8.4 ± 0.4 <sup>de</sup>	14.6 ± 0.3 <sup>a</sup>	40.0 ± 0.5 <sup>e</sup>	41.1 ± 0.8 <sup>c</sup>	35.5 ± 0.4 <sup>f</sup>
soybean	0	8.9 ± 0.0 <sup>a</sup>	8.9 ± 0.0 <sup>a</sup>	8.9 ± 0.0 <sup>e</sup>	39.1 ± 0.1 <sup>a</sup>	39.1 ± 0.1 <sup>a</sup>	39.1 ± 0.1 <sup>a</sup>
	3	8.8 ± 0.4 <sup>ab</sup>	8.7 ± 0.3 <sup>a</sup>	9.2 ± 0.2 <sup>d</sup>	37.6 ± 0.5 <sup>b</sup>	39.0 ± 0.3 <sup>a</sup>	37.5 ± 0.2 <sup>b</sup>
	6	8.2 ± 0.2 <sup>d</sup>	8.0 ± 0.1 <sup>bc</sup>	9.6 ± 0.3 <sup>c</sup>	36.6 ± 0.3 <sup>c</sup>	37.6 ± 0.6 <sup>b</sup>	36.5 ± 0.4 <sup>c</sup>
	9	8.6 ± 0.4 <sup>bc</sup>	8.2 ± 0.4 <sup>b</sup>	11.1 ± 0.4 <sup>b</sup>	36.3 ± 0.5 <sup>d</sup>	37.1 ± 0.5 <sup>c</sup>	37.3 ± 0.7 <sup>d</sup>
	12	8.8 ± 0.3 <sup>a</sup>	7.8 ± 0.4 <sup>c</sup>	11.5 ± 0.2 <sup>a</sup>	36.4 ± 0.6 <sup>d</sup>	36.5 ± 0.6 <sup>c</sup>	35.7 ± 0.9 <sup>e</sup>
	15	8.5 ± 0.5 <sup>c</sup>	7.7 ± 0.4 <sup>c</sup>	11.5 ± 0.3 <sup>a</sup>	35.5 ± 0.5 <sup>e</sup>	36.2 ± 1.0 <sup>d</sup>	34.2 ± 0.8 <sup>f</sup>
buckwheat	0	11.2 ± 0.0 <sup>d</sup>	11.2 ± 0.0 <sup>d</sup>	11.2 ± 0.0 <sup>e</sup>	30.5 ± 0.1 <sup>e</sup>	30.5 ± 0.1 <sup>e</sup>	30.5 ± 0.1 <sup>a</sup>
	3	12.9 ± 0.2 <sup>a</sup>	12.8 ± 0.1 <sup>a</sup>	12.8 ± 1.1 <sup>d</sup>	32.8 ± 0.3 <sup>a</sup>	33.5 ± 0.4 <sup>a</sup>	31.3 ± 1.7 <sup>b</sup>
	6	12.5 ± 0.1 <sup>b</sup>	12.0 ± 0.2 <sup>b</sup>	13.4 ± 0.2 <sup>c</sup>	32.5 ± 0.3 <sup>b</sup>	32.9 ± 0.3 <sup>b</sup>	29.4 ± 0.3 <sup>c</sup>
	9	11.9 ± 0.5 <sup>c</sup>	11.4 ± 0.4 <sup>c</sup>	14.5 ± 0.1 <sup>b</sup>	31.6 ± 0.6 <sup>c</sup>	32.5 ± 0.6 <sup>c</sup>	28.6 ± 0.2 <sup>d</sup>
	12	11.7 ± 0.4 <sup>c</sup>	11.3 ± 0.3 <sup>cd</sup>	15.1 ± 0.6 <sup>a</sup>	31.0 ± 0.5 <sup>d</sup>	32.3 ± 0.8 <sup>cd</sup>	27.4 ± 1.1 <sup>e</sup>
	15	11.2 ± 1.0 <sup>d</sup>	10.8 ± 0.2 <sup>e</sup>	15.5 ± 0.3 <sup>a</sup>	30.6 ± 1.3 <sup>e</sup>	32.2 ± 0.4 <sup>d</sup>	25.9 ± 0.4 <sup>f</sup>

NCE, Natural Cold Energy (frozen soil storage); FS, Frozen Storage at -20° C; CS, Constant Storage at 25° C; SB, Sealed Bags. \*0.4% Sodium hexametaphosphate soluble pectin and 0.05N Hydrochloric acid soluble pectin. Date are expressed as means ± SD (n=3). The values with different superscript letters in the same line are significantly different among the storage time ( $p < 0.05$ ).

貯蔵におけるその減少量は顕著であった。逆に、不溶性ペクチン量は、25°C恒温貯蔵で有意に増加する傾向が認められ、他の貯蔵条件のそれらの値よりも高かった。したがって、湿度が一定の時、貯蔵温度が低いと（密封袋を用いた凍土利用貯蔵及び冷凍貯蔵）不溶性ペクチンの生成が抑制された。

長期間、高温高湿貯蔵した豆類では、浸漬液の電気伝導率や浸漬液の糖度上昇が見られ、豆類の細胞膜が損傷を受けて細胞内 2 価カチオンが漏出し、ペクチンと結合している 1 価カチオンと交換が起きることでペクチンの不溶化が促進されたと推定している (Liu *et al.* 1995)。また、ダイズを長期間貯蔵すると、細胞膜が変化すること (Parrish *et al.* 1978)、微細構造が形態的に変化して損傷を起こすこと (斎尾ら 1980)、電解質の溶出が多くなること (Parrish *et al.* 1978 ; Jackson *et al.* 1981) などが報告されている。また、長期間貯蔵したアズキには電解質の溶出が多くなることも報告されている (塩田ら 1983)。これらのことから、長期間貯蔵したアズキが煮熟し難くなるのは、組織や構成成分が変化してペクチンや細胞壁の間の結合に変化が生じたためと考えられている (塩田ら 1991)。また、豆類を 10°C, 20°C, 及び 30°C で 40%RH 及び 65%RH の湿度条件で 6 ヶ月間貯蔵したところ、いずれの貯蔵条件でもペクチン量及びペクチンの組成に顕著な変動が認められなかったが、30°C で 65% RH の条件で貯蔵した小豆の硬さは 3 ヶ月から上昇したことを報告している (Yousif *et al.* 2002)。加工適性の劣化を引き起す原因は、ペクチンの不溶化だけが原因ではないと推察している。また、豆類の硬化と HTC 現象にフェノール化合物、特にリグニンの関与が報告されてい

る (Garcia *et al.* 1998 ; Maurer *et al.* 2004)。5°C および 30°C で貯蔵したアズキの熱水可溶性ペクチン量は前者で 0.65%、後者で 0.60% であり、5°C で貯蔵した方が多いこと、また、熱水不溶性ペクチン量は 5°C 貯蔵で 1.98%、30°C 貯蔵で 2.32% であり、30°C で貯蔵した方が多いことを報告している (塩田ら 1991)。また、水溶性ペクチンの減少は、細胞壁の増粘に関連すること、30°C で貯蔵すると、植物細胞壁の厚さが増大することが報告されている (Salisbury *et al.* 1985)。本研究により、湿度が一定で、貯蔵温度が高いと、不溶性ペクチンの量が増大することを明らかにした。

### 3. 小豆及び金時豆の貯蔵過程における加工適性と不溶性ペクチン、水溶性ペクチン及びタンパク質の SH 基量の相関関係について

小豆及び金時豆の煮豆の硬さ、餡収率、浸漬液の電気伝導率と不溶性ペクチン量、水溶性ペクチン量、タンパク質の SH 基量の相関関係を Table 3 に示した。小豆煮豆の硬さは、水溶性ペクチン量との間に有意に高い負相関 ( $r=-0.833, p < 0.01$ )、不溶性ペクチン量との間に有意に高い正相関 ( $r=0.813, p < 0.01$ ) が認められた。小豆の餡収率は、水溶性ペクチン量との間に有意に高い正相関 ( $r=0.819, p < 0.01$ )、不溶性ペクチン量との間に有意に高い負相関 ( $r=-0.780, p < 0.01$ ) が認められた。浸漬液の電気伝導率については、水溶性ペクチン量との間に有意に高い負相関 ( $r=-0.835, p < 0.01$ )、不溶性ペクチン量との間に有意に高い正相関 ( $r=0.836, p < 0.01$ ) が認められた。

金時豆の煮豆においては、硬さと水溶性ペクチン量と

Table3. Correlation between amount of free SH group , water soluble pectin content, insoluble pectin content and processing suitability of adzuki beans and kidney beans stored at different conditions(sealed bags).

		Free SH group ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ protein)	Water soluble pectin ( $\text{mg}/\text{g}$ )	Insoluble pectin ( $\text{mg}/\text{g}$ )
adzuki bean	Electrical conductivity( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	-0.510	-0.835*	0.836*
	Hardness(N/seed)	-0.520	-0.833*	0.813*
	Yield of beans paste(%)	0.514	0.819*	-0.780*
kidney bean	Electrical conductivity( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	-0.592	-0.772*	0.889*
	Hardness(N/seed)	-0.700*	-0.868*	0.963*
	Yield of beans paste(%)	0.716*	0.879*	-0.957*

\*  $p < 0.01, n=16$ .

の間に有意に高い負相関 ( $r=-0.868$ ,  $p < 0.01$ ), 不溶性ペクチン量との間に有意に高い正相関 ( $r=0.963$ ,  $p < 0.01$ ) が認められた。また, 金時豆の煮豆に含まれるタンパク質の SH 基量との間に有意に高い正相関 ( $r=0.700$ ,  $p < 0.01$ ) が認められた。金時豆の餡収率については, 水溶性ペクチン量との間に有意に高い正相関 ( $r=0.879$ ,  $p < 0.01$ ), 不溶性ペクチン量との間に有意に高い負相関 ( $r=-0.957$ ,  $p < 0.01$ ) が認められた。餡収率とタンパク質の SH 基量との間には有意に高い正相関 ( $r=0.716$ ,  $p < 0.01$ ) が認められた。また, 浸漬液の電気伝導率は水溶性ペクチン量との間に有意に高い負相関 ( $r=-0.772$ ,  $p < 0.01$ ), 不溶性ペクチン量との間に有意に高い正相関 ( $r=0.889$ ,  $p < 0.01$ ) が認められた。これらの結果より, 不溶性ペクチン量の増加及びタンパク質の SH 基量の減少は小豆及び金時豆の加工適性の指標となる二つの因子である。

高温高湿条件で貯蔵した豆類種実の煮熟性の低下に関わる多経路機構モデル (Fig.1) が推定されている。脂質の過酸化による膜の損傷, フィチン酸の分解によるカチオンバランスの変化, 細胞内カルシウムイオン濃度上昇および酸性化, ペクチンの不溶化, タンパク質の変性および凝固などにより HTC 現象が生じると推定している (Liu *et al.* 1995)。密封袋で 15 ヶ月間貯蔵した小豆, 金時豆, 大豆及び蕎麦に含まれるフィチン酸量は順に  $7.29 \pm 0.32$ ,  $10.16 \pm 0.26$ ,  $10.47 \pm 0.33$  及び  $11.25 \pm 0.05$  mg/g seed を示し, 貯蔵開始時に比べ顕著な変動は見られず, 今回の貯蔵条件によるフィチン酸の分解はほとんど認められなかった。また, 密封袋で 15 ヶ月間凍土利用貯蔵した小豆浸漬液に含まれるカリウム漏出量は 290mg/l 浸漬液, リン漏出量は 13mg/l で, 25°C 恒温貯蔵した小豆浸漬液に含まれるカリウム漏出量は 450mg/l 浸漬液, リン漏出量は 32mg/l であった。貯蔵方法の違いが小豆浸

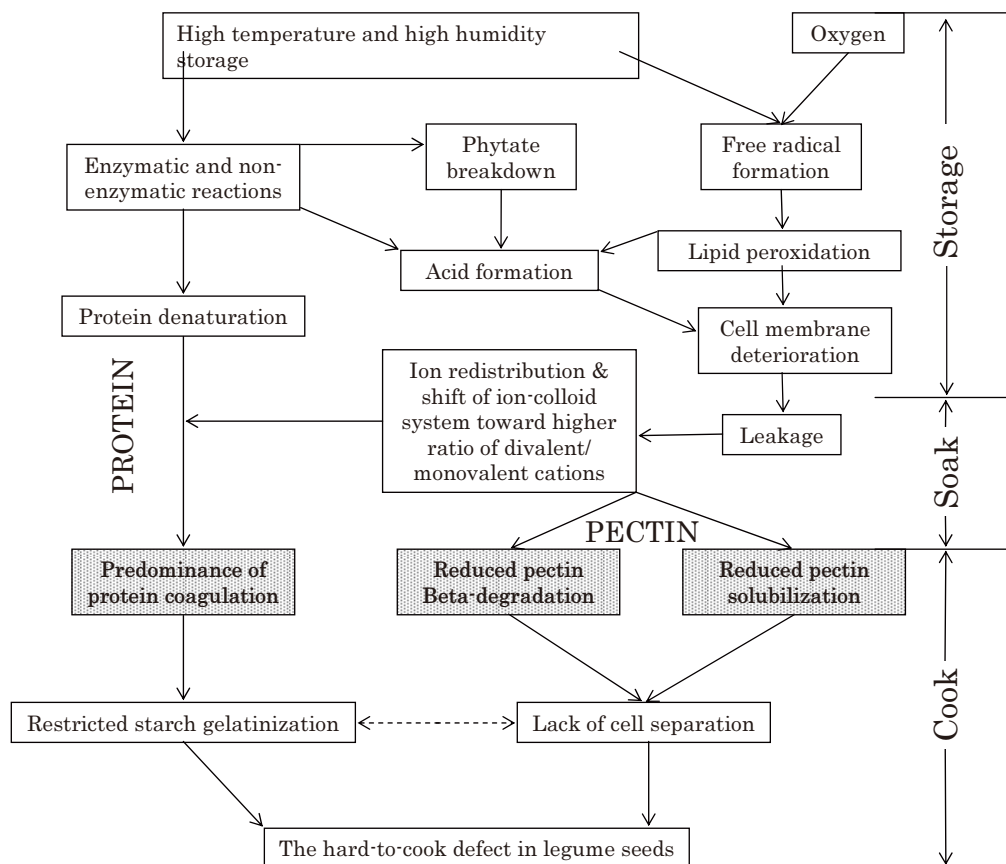


Fig 1. A model of a multichannel mechanism, showing sequential events leading to the hard-to-cook defect in legume seeds(Liu *et al.* 1995).

漬液のイオン漏出量に影響を与えることが示唆された。一方、小豆、金時豆の煮熟性の低下はペクチン組成の変化及びタンパク質のSH基量との間に正の相関関係が認められ、金時豆の硬さ及び餡収率はタンパク質のSH基量と高い相関が認められた。米の老化は低温貯蔵では抑制されるが、高温貯蔵では促進されることが報告されていて、米の老化に影響を及ぼす因子の1つとして、SH基が酸化されることでSS結合が生成し、タンパク質の網状構造が新たに形成されることが米の老化の重要な要因であると推測しており。それらの変化が、長期貯蔵した米の硬さや煮えむらに影響を及ぼしたと報告している(Ren *et al.* 2001)。今回、我々は豆類・蕎麦を簡易な密封包装をして自然冷熱を利用した凍土利用貯蔵をすることにより、不溶性ペクチンの増加抑制やタンパク質のSH基の酸化抑制が可能であることを明らかにした。

## 謝 辞

本研究に用いた農産物貯蔵施設提供していただいた帯広畜産大学の土谷富士夫 名誉教授に深く感謝いたします。

## 参考文献

- Bradford M. M. 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of proteindye binding. *Analytical Biochemistry* 72:248-254
- Chiang J. P. C, Sternberg M. 1974. Physical and chemical changes in spun soy protein fibers during storage. *Cereal Chemistry* 51:465-471
- Çekiç S. D, Başkan K. S, Tütem E, Apak R. 2009. Modified cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) assay for measuring the antioxidant capacities of thiol-containing proteins in admixture with polyphenols. *Talanta* 79: 344-351
- Garcia E, Filisetti T. M. C. C, Udaeta J. E. M, Lajolo F. M. 1998. Hard-to-cook beans (*Phaseolus vulgaris*): Involvement of phenolic compounds and pectates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46:2110-2116
- 北海道開発局. 2010. 低温貯蔵農産物の雪氷冷熱を活用した輸送に関する調査について <http://www.hkd.mlit.go.jp/topics/toukei/chousa/h22keikaku/03.pdf> (2014/4/23 現在)
- 北海道農政局食の安全推進局農産振興課. 2012. 麦類・豆類雑穀便覧について <http://www.pref.hokkaido.lg.jp/ns/nsk/mamemugi/html/toukei/mamemuginran.htm>(2014/4/23 現在)
- Jackson G. M, Varriano-Marston E. 1981. Hard-to-Cook Phenomenon in Beans: Effects of Accelerated Storage on Water Absorption and Cooking Time. *Journal of Food Science* 46:799-803
- Liu K, Bourne M.C. 1995. Cellular, biological, and physicochemical basis for the hard-to-cook defect in legume seeds. *Food Science & Nutrition* 35:263-298
- 加藤淳. 2002. 豆類浸漬液の電気伝導度による煮熟特性評価法. *Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition* 73:181-184
- 川上いずみ, 村山伸樹, 川崎貞道, 賀崎伴彦, 林田祐樹. 2008. そば粉の風味に及ぼす保存温度の影響. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology* 55:559-565
- Martin-Cabrejas M. A, Esteban R. M, Perez P, Maina G, Waldron K. W. 1997. Changes in physicochemical properties of dry beans (*Phaseolus vulgaris* L.) during long-term Storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45:3223-3227
- Maurer G. A, Ozen B. F, Mauer L. J, Nielsen S. S. 2004. Analysis of hard-to-cook red and black common beans using fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food*



貯蔵方法の違いが小豆, 大豆, 金時豆及び蕎麦に含まれるタンパク質の遊離 SH 基量やペクチン組成に及ぼす影響

- Chemistry 52:1470-1477
- Nasar-Abbas S. M, Plummer J. A, Siddique K. H. M, White P, Harris D, Dods K. 2008. Cooking quality of faba bean after storage at high temperature and the role of lignins and other phenolics in bean hardening. Food Science and Technology 41:1260-1267
- 日本食品科学工学会 新・食品分析法編集委員会. 1996. 新・食品分析法, p. 575-581, 株式会社光琳出版, 東京
- Parrish D. J, Leopold A. C. 1978. On the mechanism of aging in soybean seeds. Plant Physiology 61:365-368
- Ren S. C, Zhou R. F. 2001. Changes of protein and texture properties during rice aging. Journal of Zhengzhou Institute of Technology 22:42-46
- Salisbury F. B, Ross C. W. 1985. Plant physiology. Third edition, pp. 540, Wadsworth Publishing Co., Belmont, California.
- Sathe S. K, Venkatachalam M, Sharma G. M, Kshirsagar H. H, Teuber S. S, Roux K. H. 2009. Solubilization and electrophoretic characterization of select edible nut seed proteins. Journal of Agricultural and Food Chemistry 57:7846-7856
- Scott R. W. 1979. Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials. Analytical Biochemistry 51:936-941
- 斎尾恭子, 馬場啓子. 1980. 食品の組織構造—大豆貯蔵中の変化. 日本食品工業学会誌 27:343-347
- 塩田芳之, 松浦康, 畑中千歳. 1991. アズキ子葉のペクチン性多糖の性状に及ぼす貯蔵温度の影響. 日本食品工業学会誌 38:94-101
- 塩田芳之, 倉田美恵, 土屋房江. 1983. アズキの吸水について. 家政学雑誌 34: 775-781
- 土谷富士夫, 石橋憲一, 了戒公利, 吉田秀昭. 1994. ヒートパイプ型凍土低温貯蔵庫の性能と野菜および米の貯蔵性に関する研究. 寒地技術論文・報告集 資料 10:619-626
- 土谷富士夫, 了戒公利. 1990. ヒートパイプを利用した人工永久凍土による低温貯蔵. 農業土木学会誌 58:881-886
- 戸田年総. 2011. タンパク質の酸化修飾と老化. 基礎老化研究 35:17-22
- Yousif A. M, Deeth H. C. 2003. Effect of storage time and conditions on the cotyledon cell wall of the adzuki bean. Food Chemistry 81:169-174
- Yousif A. M, Deeth H. C, Caffin N. A, Lisle A. T. 2002. Effect of storage time and conditions on the hardness and cooking quality of adzuki (*Vigna angularis*). LWT- Food Science and Technology 35:338-343

## Abstract

This study aimed to reveal the effects of differences in three storage methods of frozen soil storage using natural cold energy ( $7.1 \pm 3.4^{\circ}\text{C}$ ), frozen storage ( $-18.9 \pm 1.6^{\circ}\text{C}$ ) and storage at room temperature ( $24.9 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ) on the free sulfhydryl(SH) group of protein and pectin composition of beans and buckwheat. The amount of pectin composition and the free SH group of protein are used as two dominant degenerative factors of food ingredients. Soybeans (Otofuke), kidney beans (Taisho kintoki), adzuki beans (Erimoshouzu) and buckwheat (Yabukita) had been packed in paper bags as well as sealed polyethylene bags from March 2010 to June 2011 for about two years. As a result, with long storage time, the amount of the free SH group of beans and buckwheat decreased by using either storage condition in both packing forms. Especially, reduction of free SH groups of the samples stored in paper bags were remarkable. In the sealed polyethylene bags, there was no/little change in the pectin composition of beans and buckwheat by using frozen storage or frozen soil storage. However, water-soluble pectin

content of beans and buckwheat stored at room temperature decreased, insoluble pectin content of that increased.

In addition, a positive correlation was observed between the amounts of insoluble pectin with hardness of cooked beans and soaking liquid electric conductivity of stored adzuki beans and kidney beans, and a positive correlation was also observed between yield of beans paste with water-soluble pectin and the free SH group of protein. The results of this research indicated that, by using natural cold energy storage in sealed polyethylene bags for reserving beans and buckwheat, generation of insoluble pectin that affect the hard-to-cook phenomenon could be inhibited and degradation of the protein component could be suppressed.

**Keywords :** beans, buckwheat, sulfhydryl group of protein, pectin composition, frozen soil storage using sealed polyethylene bags