

カラギーナン大豆たん白質および牛乳カゼイン溶液の溶解安定性におよぼす影響

EFFECT OF CARRAGEENAN ON THE STABILITY OF SOY PROTEIN AND MILK CASEIN SOLUTIONS

五十嵐脩・道本千衣子・広本順子（お茶の水女子大学 生活環境研究センター）

Osamu IGARASHI, Chieko DOHMOTO and Junko HIROMOTO

Institute of Environmental Science for Human Life, Ochanomizu University,
Tokyo 112

ABSTRACT

Soybean and milk proteins have a sensitivity for Ca^{2+} to coagulate. On the other hand, carrageenans from red seaweed are used to stabilize some dairy products to prevent coagulation of milk protein during heating process. We examined the stabilizing effect of carrageenan upon the soybean acid precipitated protein, 7S and 11S globulin and SPI and upon milk acid casein and α_{S1} -casein under the presence of Ca^{2+} . κ - and λ -Carrageenans from *Eucheuma serra* were prepared in our laboratory and used as the tested ones. Results obtained are as follows: 1) For the soybean acid precipitated protein, 7S and 11S globulin, λ -carrageenan was effective to form stable suspension than κ -type. This suspension of Ca^{2+} -protein-carrageenan was stable under the centrifugation at 3,000 g, but by the centrifugation at 50,000 g it formed the precipitate. 2) For the milk α_{S1} -casein κ -carrageenan showed more stronger effect to make stable solution than λ -type. Also, both carrageenans had different stabilizing effect to α_{S1} -casein, because their stabilizing curves were quite different each other. 3) By the heating the soybean protein solution the stabilizing effect of κ -carrageenan was promoted. The same tendency was observed in milk α_{S1} -casein solution. 4) It was confirmed that the stabilizing effect of carrageenan for soybean and milk proteins was due to the formation of stable colloidal solution.

カラギーナンはその主構造により κ -型, λ -型, L-型などに分けられる。 κ -カラギーナンは K^+ の存在下でゲルを形成し, λ -型にはゲル形成能がない。L-型はまた Ca^{2+} の存在下でゲルを形成するといわれる。

当研究室ではトゲキリンサイ (*Eucheuma serra*) のカラギーナンの分画, 構造などについて研究を行ってきたが¹⁾, 今回はこのトゲキリンサイより分画された κ -および λ -カラギーナンを用いて, 大豆たん白質・牛乳カゼイン溶液との反応性, 溶解安定性について検討した結果を報告する。

実験方法

1. 試料

- 1) トゲキリンサイ. 1977年沖縄近海で採取されたものを使用した。
- 2) 大豆. 1982年産十勝地方で収穫されたものを用いた。
- 3) 脱脂牛乳. 生乳を明治乳業で脱脂したものを使用した。
- 4) 分離大豆たん白質は不二製油(株)製のフジプロ R を用いた。

2. カラギーナンの分画法¹⁾

乾燥したトゲキリンサイを50倍量の水で加熱抽出し、抽出物を凍結乾燥し、乾燥品を50倍量の水に溶解し、終濃度0.5%になるように cetyl pyrimidium chloride を加え、沈殿物を集める。この沈殿物をエタノールで洗い、透析後、KCl を0.125M になるように加え、沈殿物を κ -カラギーナン、上澄部を λ -カラギーナンとした。なお、両画分ともに十分に透析し、凍結乾燥したものをを用いた。

3. 大豆たん白質の分画

常法により、酸沈殿たん白質、7S、11S グロブリンを調製し、用いた。

4. 牛乳カゼインの分画

常法により、酸カゼイン、 α_{S1} カゼインを調製した。

5. カラギーナンのたん白質溶液安定化作用の試験法

0.5%の試験たん白質溶液 (pH7.8) に、カラギーナン (0~0.045%, 最終濃度), CaCl_2 (最終濃度

0.005, 0.01, 0.02M)を規定濃度になるように加え (最終たん白質濃度は0.15%に規定), 30°Cで15分放置し, 5,300rpmで5分間遠心分離し, 上澄液について280nmで吸光度を測定し, 未処理のたん白質溶液の吸光度との比から安定性を算出した。

結果および考察

1. 大豆たん白質

Fig. 1 はフジプロ R, 酸沈殿たん白質, 7S, 11S グロブリンを用いて, κ -カラギーナンとたん白質の比を0~0.3の間で変えた時の各たん白質の溶解安定性を示したものである。この図からも分るように, 酸沈殿たん白質, 7S, 11S グロブリンの3つは κ -カラギーナン/たん白質を変えた時の溶解安定性がほぼ同じような傾向を示した。この3者の中では酸沈殿たん白質がやや安定性が高かった。これに比べて, フジプロ Rはカラギーナンが存在しなくても Ca^{2+} に対し割合高い安

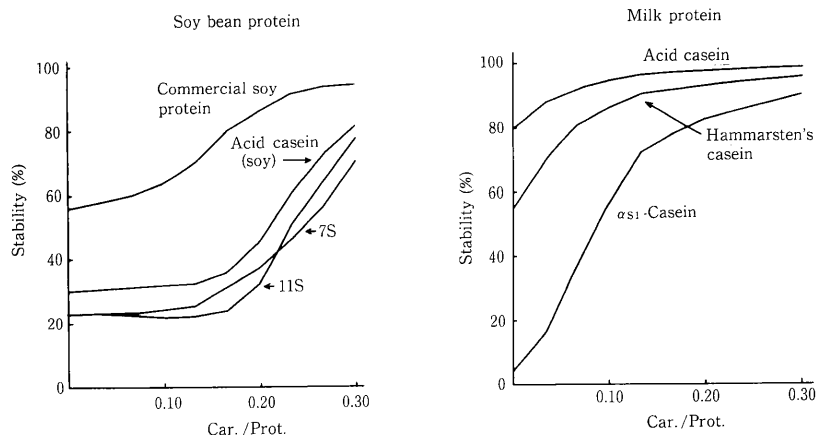


Fig. 1 The effect of κ -carrageenan on the solution stability of fractionated soy protein and milk protein (CaCl_2 0.01M)

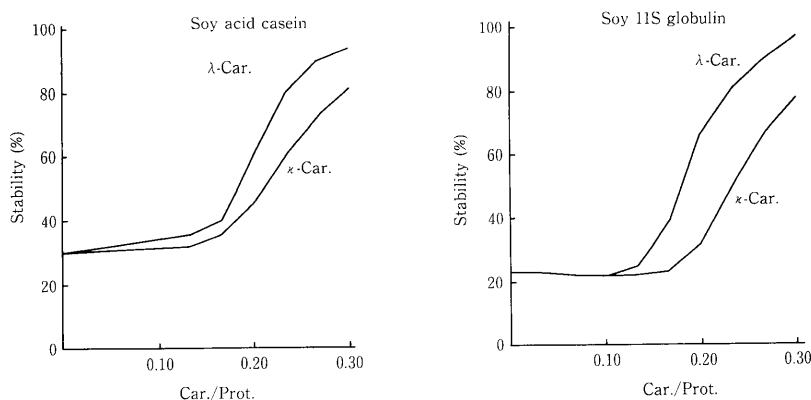


Fig. 2 The difference of the effect of κ - and λ -carrageenans on the solution stability of soy acid casein and 11S globulin, (CaCl_2 0.01M)

定性を示した。しかし、この場合フジプロRは全体として水に対する溶解性が悪いいため、可溶化した画分についての結果である。従って可溶化したフジプロRは生の大豆たん白質画分に比べて Ca^{2+} に対する感受性が低いことが確かめられた。

Fig. 2 は大豆たん白質画分のうち、酸沈殿たん白質、11S グロブリンについて、 κ -および λ -カラギーナンの安定効果を比較したものである。この図から分かるように、 λ -カラギーナンは κ -カラギーナンの場合、より低い濃度でも溶解安定性が高く、11S グロブリンの場合、Car./Prot. 比が0.2でも κ -カラギーナンの約2倍の安定効果を示した。また、Car./Prot. 比が0.3の場合、11S グロブリンではほぼ100%に近い安定化効果を示した。

後で示すように、牛乳カゼインの場合は、 λ -型より κ -カラギーナンの方が牛乳カゼインとの反応性があり、安定化効果が高いことが知られている²⁾。従って、大豆たん白質の場合、酸沈殿たん白質、11S グロブリン

ともに λ -型の方が高い安定性を示した点は注目に値する。従来大豆たん白質の研究では全画分を用いているが、 κ -カラギーナンだけを用いているので、こうしたことは認められていなかった。しかし、なぜ λ -型がより高い安定性を示すのかについては、その機構は明らかではない。

次に、このカラギーナンの安定性への加熱の影響を検討した。Fig. 3 に示すように、 κ -カラギーナンの場合、大豆酸沈殿たん白質に対しては、加熱により安定性が上昇した (100°C, 15分)。このことはフジプロRが Ca^{2+} に対し低い感受性を示すことと関係しているのかも知れない。すなわち、フジプロRが加熱変性させていることとの関連性を示唆するものといえよう。なお、 λ -型の場合は加熱により若干の安定性の低下を示した。

さらに、このカラギーナンで安定化した大豆たん白質溶液の沈殿安定性をみるために、5,300rpm と 30,000rpmでの遠心力で比較した。この結果が Fig. 4 に

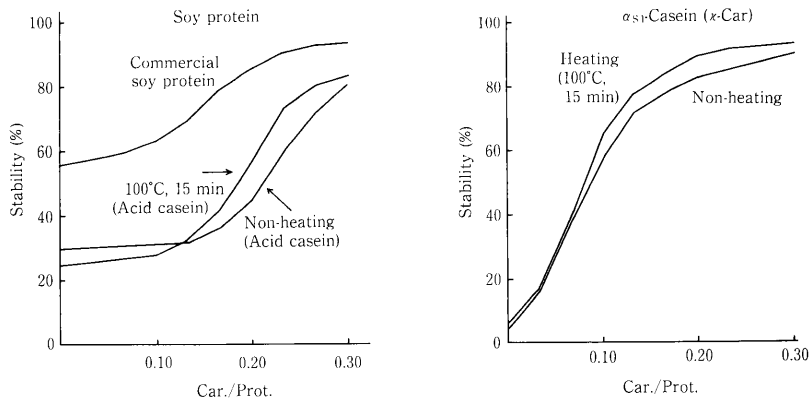


Fig. 3 The influence of heating on the solution stability of soy acid casein and milk α_{S1} -casein with κ -carrageenan (CaCl_2 0.01M)

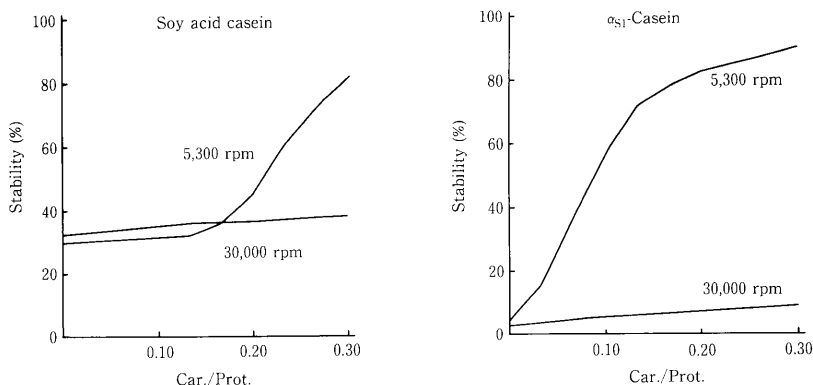


Fig. 4 The effect of centrifugal force on the solution stability of soy acid casein and milk α_{S1} -casein with κ -carrageenan (CaCl_2 0.01M),

示してある。この図からも分かるように、30,000rpmでは Ca^{2+} と反応した酸沈殿たん白質はほとんどすべてが沈殿し、約30%だけが溶液中に残存した。このことは Ca^{2+} に感受性の高い大豆たん白質がカラギーナンによって溶液中に安定コロイドとして保持されていることを示している。

以上の結果より、大豆たん白質の Ca^{2+} による沈殿性を溶液として保持するためには、 κ -型よりも λ -カラギーナンの方が優れていること、その場合のCar./Prot.比は0.3 (Ca^{2+} 0.01Mの場合)が必要になった。しかし、このカラギーナンのコロイド安定性も30,000rpmといった高遠心力をかけたときには効果がないことが明らかとなった。

2. 牛乳カゼイン

大豆たん白質へのカラギーナンの安定化作用を調べる目的で、従来から研究の進められている牛乳カゼイン、 α_{S1} カゼインを用いて比較のために実験を行った。その結果は、Fig. 1, 3, 4, 5に示されている。

牛乳カゼインの中で、 β -カゼイン、 α_{S1} -カゼインなどは Ca^{2+} で沈殿する性質があるが、 κ -カゼインと会合することで、安定溶液となることが知られている³⁾。従って、酸カゼインは元来、 Ca^{2+} に対し感受性の低いたん白質であり、 α_{S1} -カゼインは感受性の高いたん白質といえることができる。Fig. 1に示したように α_{S1} -カゼインに対しても κ -カラギーナンは高い安定化効果を示し、加熱によってもその効果にはほとんど影響がなかった(Fig. 3)。また、この安定化効果は30,000rpmといった高い遠心力では全く失われることも明らかである(Fig. 4)。

次に α_{S1} -カゼインに対する κ -カラギーナンと λ -カラギーナンの効果を比較した結果(Fig. 5)、大豆たん白質と全く異なった結果が得られた。すなわち、 κ -カラギーナンは α_{S1} -カゼインに低濃度でも強い安定化作用を示したのに対し、 λ -カラギーナンの場合、 λ -カラギーナンの濃度の増加に伴い、安定性は直線的に増大した。このことは κ -カラギーナンが牛乳カゼインと反応して複合体を作り、安定性作用を示すという従来の結果を裏づけるものと考えられるが、 λ -カラギーナンの場合、Car./Prot.と安定性が直線関係にあることが何によるのかその機構は不明である。

要 約

大豆たん白質および牛乳カゼインについて Ca^{2+} に

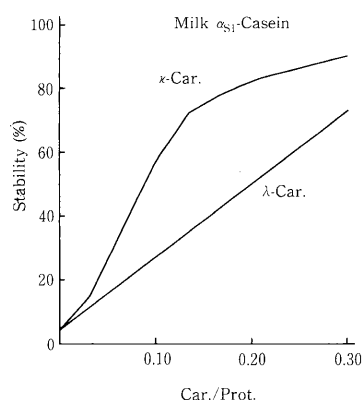


Fig. 5 The difference of the effect of κ - and λ -carrageenans on the solution stability of milk α_{S1} -casein (CaCl_2 0.01-M).

よる沈殿に対するカラギーナンの溶液安定化作用を検討し、次の結果を得た。

1) 大豆たん白質の溶解安定性には κ -型より λ -カラギーナンの方が安定化効果が大きかった。この効果は酸沈殿たん白質、7S, 11S グロブリンについても同様であった。これに対し、牛乳の α_{S1} -カゼインについては λ -型よりも κ -カラギーナンの方が効果が大きかった。

2) 大豆たん白質溶液を加熱することで、カラギーナンの安定化効果は高められた。同様の傾向は牛乳の α_{S1} -カゼインについても見出された。

3) カラギーナンによる溶液安定性は主に安定なコロイド生成によることが確かめられた。

文 献

- 1) 五十嵐脩, 道本千衣子, 北島光子, 藤山葉子: 日本農芸化学会昭和56年度大会講演要旨 p. 249 (京都)
- 2) Glicksman, M. (1969): Gum Technology in Food Industry, Academic Press, NY.
- 3) 山内邦男(1965): 牛乳凝固の化学—とくにレンニンによる凝固機構を中心として—, 化学と生物, 3, 458-465.