

分離大豆たん白質中の脂質成分と豆臭との関係

LIPID IN THE SOY PROTEIN ISOLATE WITH BEANY FLAVOUR COMPOUNDS

本間清一・相田 浩・藤巻正生（お茶の水女子大学）

Seiichi HOMMA, Ko AIDA and Masao FUJIMAKI

Department of Nutrition and Food Science, Ochanomizu University, Tokyo 112

ABSTRACT

Soy protein isolate (Fujipro-R) and defatted soy meal were enzymatically hydrolyzed and extracted with ether and n-butanol successively. The lipid contents of the soy protein isolate and the defatted soybean meal were 3.07% and 3.33%, respectively. Nonpolar lipids and polar lipids, such as glycolipid and phospholipid, in enzymatic hydrolyzates were extracted with ether and n-butanol, respectively. The column chromatography of the extracted lipids on silicic acid revealed that the ratio of neutral lipid, glycolipid and phospholipid in the soy protein isolate was 25.6, 38.9 and 35.5%, respectively. That of the defatted soy meal was 12.7, 53.5 and 33.8%, respectively. According to the TLC analysis of the phospholipid fraction the contents of phosphatidyl ethanolamine and phosphatidyl choline in the soy protein isolate were 29.2 and 70.7 mg%, respectively. Those in the defatted soybean meal were 5.3 and 57.7 mg%, respectively and two unknown phospholipids were determined and the amounts were 23.3 and 0.9 mg%. Most lipid found in the defatted soy meal seems to be transferred into the soy protein isolate with processing. Compared with the defatted soy meal, the increases of beany flavour compounds and the formation of unknown phospholipids in the soy protein isolate suggest that trace amounts of these lipids found in the soy products are potentially the precursors of beany flavour compounds during storage. *Nutr. Sci. Soy Protein, Jpn* 6, 7-10, 1985.

分離大豆たん白質には豆臭を感じることが多く、その程度は製品と貯蔵期間により相当異なることがある。豆臭成分の生成は脂質にリポキシゲナーゼなどの関与する酵素反応によるものと脂質の自動酸化によるものがある。近年製造工程の改良がなされ、酵素の関与は相当少なくなっているようであるが、原料である脱脂大豆や分離大豆たん白質に残存する微量の脂質は仮にリポキシゲナーゼが失活していたとしても依然として自動酸化によりアルコール、アルデヒド類の豆臭を呈する成分を生成する可能性がある¹⁾。したがって、これらの大豆加工品中に微量に残存する脂質の性質と量を把握することは分離たん白質の貯蔵性を予測する上で有用なことである。

本研究は脱脂大豆粉と分離大豆たん白質（フジプロ R）中の脂質の性質をしらべ、原料と製品の関係を比較検討した。

実験方法

n-ヘキサナールと n-ヘキサノールの定量

脱脂大豆粉および分離大豆たん白質（フジプロ R）をたん白質分解酵素モルシンにより 20 時間加水分解し、遊離した豆臭成分をエーテルにより振盪抽出して GLC により定量した²⁾。たん白質の加水分解率は 65～70%であった。

脂質の抽出

上と同様に調製したたん白質加水分解物をエーテル、

ついで水飽和 n-ブタノールで抽出した。各抽出物は減圧濃縮して秤量後、TLC (シリカゲル 60, Merck) にかき、エーテル抽出物とブタノール抽出物のクロマトパターンを比較した。展開液は、クロロホルム-メタノール-水 (65 : 25 : 4) 又は (70 : 30 : 5) である。

脂質の分離

エーテルおよびブタノール抽出した脂質を合せて脂質試料とした (Fig. 1)。約 0.2 g の脂質を silicic acid カラム (0.8×20 cm) にかき、クロロホルム、アセトン、メタノール各 200 ml で順次溶出し、中性脂質、糖脂質、リン脂質画分を得た。リン脂質はさらに TLC (シリカゲル 60, Merck) により調製規模で分画した。検出は TLC プレートの一部を Dittmer 試薬でリン脂質を検出し、残りのプレート部分はヨードで検出した。リン脂質の R_f に相当するシリカゲルの部位を剝離し

て過塩素酸とともに加熱して灰化した。これに 0.4 ml の 2.5% モリブデン酸アンモニウムを加え室温に 25 分間放置後 0.4 ml の 10% アスコルビン酸、0.8 ml の水を添加してから 100℃ にて 5 分間放置した。試料を展開していないシリカゲルプレートの同程度の広さを剝離して同様に処理してブランクとした。遠心分離によりシリカゲルを除いてから 820 nm で比色した。比色の検量曲線は Na₂HPO₄ を標本として 1~10 μg/ml の範囲で作成した³⁾。

このように求めた P 含量から各リン脂質量に換算したが、脂肪酸組成はリノール酸として計算した。

脂肪酸組成

ヘキササン抽出した大豆油、分離大豆たん白質、脱脂大豆粉の脂質あるいはリン脂質画分を BF₃·MeOH 系にてエステル化⁴⁾して GLC により脂肪酸組成を測定した。

結果および考察

豆臭成分と脂質含量

豆臭成分の指標として測定した n-ヘキサナールと n-ヘキサノールの含量は、いずれも脱脂大豆の方が分離大豆たん白質より多い。加水分解したたん白質試料より抽出された脂質含量は、エーテルで約 1%、エーテルでは抽出されずに残存している脂質もブタノールにより抽出され、その含量は 2.1~2.2% である。脂質含量は、脱脂大豆粉は分離大豆たん白質よりやや多く、3.1~3.3% であり、脱脂大豆粉の中の脂質成分の殆んどがたん白質と結合して分離大豆たん白質中に移行している (Table 1)。

エーテルおよびブタノールで抽出される脂質の組成を TLC で比較すると (Table 1)、エーテルにはアシलगリセリドなどの極性の低い中性脂質を抽出し、ブタノールは糖脂質、リン脂質などの極性脂質を抽出している。これはヘキササン、エーテルによる脱脂処理を受けたあと微量に残存する脂質はたん白質あるいはペプチドの疎水性部分と相当強く結合していることを示すものであろう。以後の実験はエーテル抽出画分とブタノール抽出画分を合せて実験試料とした。

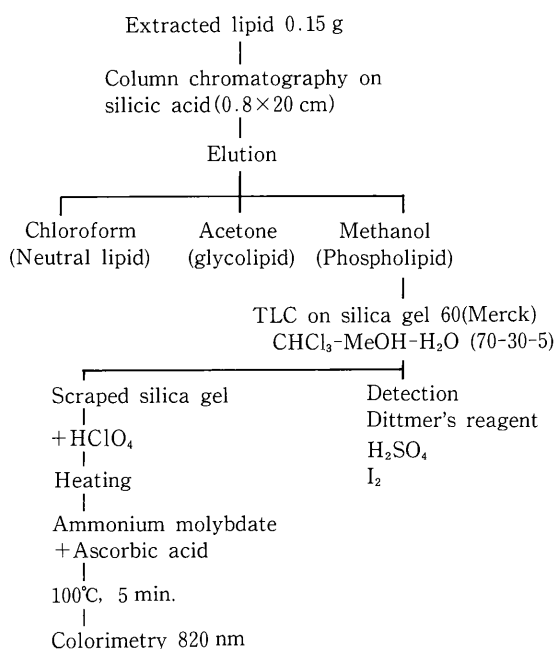


Fig. 1. Determination of phospholipid.

Table 1. Lipid and beany flavour compound in soybean meal

	Lipid content		Beany flavour compound	
	Solvent		n-Hexanal	n-Hexanol
	Ether	Butanol		
	(%)	(%)	(μg/g)	(μg/g)
Defatted soybean meal	1.08	2.25	69	18
Fujiipro-R	0.97	2.10	46	6

脱脂大豆粉と分離大豆たん白の総脂質を TLC で展開し、硫酸により発色したパターンを比較すると、分離大豆たん白質の脂質の極性部には脱脂大豆粉にはないスポットが多くみとめられた。Dittmer 試薬によるリン脂質の検出においても、分離大豆たん白質にのみ明瞭にみとめられるスポットをみとめた。

以上のことから、脱脂大豆の脂質の大部分は分離大豆たん白質中に移行するが、その製造工程中の加熱乾燥などにより一部の脂質は酸化などの変化がおこっていると推定される。

脂質組成

脂質を silicic acid のカラムにかけ、中性脂質、糖脂質、リン脂質に分画し、各脂質の割合を Table 2 に示した。脱脂大豆粉から分離たん白質に加工される段階で脂質組成が変化し、糖脂質の割合が減少し、中性脂質の割合が増加している。この原因は脱脂大豆粉には種皮など子葉部以外の組織が含まれその脂質組成の差を反映していると推定される。

脂肪酸組成

加工の順序、即ち大豆全体の脂肪酸組成を反映して

Table 2. Composition of lipid class

Class	Fujipro-R	Defatted soy meal
	(%)	(%)
Neutral lipid	25.6	12.7
Glycolipid	38.9	53.5
Phospholipid	35.5	33.8

いる大豆油、脱脂大豆粉、分離大豆たん白質と加工度が上るにしたがい、各脂質の脂肪酸組成は、リノール酸、リノレン酸の割合が減少し、パルミチン酸の割合が増加している (Table 3)。

リン脂質画分の脂肪酸組成は、脱脂大豆粉ではリノール酸、パルミチン酸、オレイン酸で 88% を占め、酸化しやすいリノール酸、リノレン酸を合せた量は 57% である。分離大豆たん白質のリン脂質はパルミチン酸が 40% を占め、ついでリノール酸、オレイン酸であるが、酸化されやすいリノール酸とリノレン酸の合計量は 40% に達している。

リン脂質組成

リン脂質の定量は、P 含量にもとづき脂肪酸全部をリノール酸と仮定して算出した数値である (Table 4)。

ホスファチジルエタノールアミンは脱脂大豆に多く、分離たん白質に少ない。ホスファチジルコリンは脱脂大豆粉にやや多いが、いずれの試料においても主要リン脂質である。分離たん白質のリン脂質には、その他にホスファチジン酸とホスファチジルイノシトールと推定される成分、さらに少量ではあるが、Dittmer 試薬で検出される 3 種の未知成分がある⁵⁾。このように原料である脱脂大豆ではなく、分離たん白質のみに検出されるリン脂質が存在することは、これらの成分が加工操作にともない生成することを示唆し、これらの成分の同定と定量および豆臭成分との関係をしらべることが今後の課題である。

Table 3. Fatty acid composition of soy products

(%)

Fatty acid	Soybean oil	Soy products		Phospholipid fraction	
		Defatted soy meal	Fujipro-R	Defatted soy meal	Fujipro-R
Myristic	0.1	0.2	0.6	t	0.4
Palmitic	13.5	26.8	28.0	25.1	40.5
Stearic	2.2	6.0	5.8	4.7	7.1
Oleic	17.1	10.6	13.5	10.9	10.1
Linoleic	56.1	44.4	42.3	52.4	35.8
Lionolenic	10.8	8.3	5.6	4.7	3.4
Total	99.8	96.3	95.8	97.8	97.3

Table 4. Phospholipid in soy products

(mg%)

Phospholipid	Fujipro-R	Defatted soy meal
Phosphatidyl ethanolamine	5.3	29.2
Phosphatidyl choline	57.7	70.7
(Phosphatidyl inositol)	23.3	—
(Phosphatidic acid)	0.9	—

() Tentatively identified.

文 献

- 1) Smouse, T. H. (1979): A review of soybean oil reversion flavor. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **56**, 747A-751A.
- 2) 本間清一, 相田 浩, 藤巻正生(1984): 分離大豆たん白質の豆臭成分の除去。大豆たん白質栄養研究会会誌, **5**, 18-21.
- 3) Rouser, G., Slakotos, A. N. and Fleischer, S. (1966): Quantitative analysis of phospholipids by thin-layer chromatography and phosphorus analysis of spots. *Lipids*, **1**, 85-86.
- 4) Morrison, W. R. and Smith, L. M. (1964): Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol. *J. Lipid Res.*, **5**, 600-608.
- 5) Chapman, G. W. Jr. and Robertson, J. A. (1977): Changes in phospholipid levels during high moisture storage of soybeans. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **54**, 195-198.