

大豆たん白質の乾燥下での熱変性による機能特性改変

IMPROVEMENTS OF THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF SOY PROTEIN BY HEATING IN DRY STATE

小林邦彦・加藤昭夫・松富直利（山口大学農学部）

Kunihiko KOBAYASHI, Akio KATO and Naotoshi MATSUDOMI
Faculty of Agriculture, Yamaguchi University, Yamaguchi 753

ABSTRACT

The heating in dry state for 16-24 hr at 80°C improved the gelling property and emulsion stability of soy protein isolate (SPI). However, the dry-heated SPI disappeared the gelling property in the presence of 2.5% NaCl. To take account of the previous results of the dry-heated dried egg white (DEW), it was suggested that the heating in dry state unfolded partially SPI and changed hydrophobic and charge balance of protein, and then the heated SPI formed the gel mainly by interaction between surface charges of the molecules of particles. The dry heating of SPI-DEW mixture caused SPI to improve gelling and emulsifying properties, but the formation of SPI-DEW complex was not demonstrated. Thus, the dry heating was proposed to be a useful method for the improvement of functional properties of soy proteins. *Nutr. Sci. Soy Protein, Jpn.* **10**, 13-17, 1989.

著者らは市販乾燥卵白あるいはオボアルブミンを水分含量10%以下で、80°Cで数日間貯蔵することにより、その溶解度を減少することなく、著しくすぐれたゲル化能、起泡性、乳化性を示すことを見出し報告した¹⁾。さらに、この乾燥下での加熱によるたん白質の構造変化を表面疎水性、示差走査熱量計（DSC）サーモグラム、円二色性（CD）スペクトル、電気泳動、酵素消化法によるゆらぎの測定などにより調べた。その結果、乾燥下での加熱貯蔵に伴い、たん白質は部分的に unfold した種々の molten 構造を形成し、こうした構造変化がゲル化、起泡性、乳化性などに著しい改変をもたらしたものと示唆した²⁾。

このことは、一般に食品たん白質の乾燥加熱下での若干の変性が、機能特性の改変につながることを意味する。大豆たん白質についても同様に機能特性の改変が期待され実験を行った。

実験方法

分離大豆たん白質（SPI、不二製油（株）製 フジブ

ロ R）と噴霧乾燥卵白（DEW、キューピー（株）製で脱糖したもの）を用いた。また SPI と DEW の混合物は、それぞれをリン酸緩衝液 pH 7.4 に溶解（あるいはけん濁）し、等量混合して透析、凍結乾燥した。

熱処理は粉末試料を試験管にとり密栓して80°Cの乾燥機中、所定の時間保存して行った。

溶解度は試料たん白質をリン酸緩衝液 pH 7.4 に0.1%濃度に溶解・けん濁し、遠心分離後、上清の280 nmの吸光度を測定して行った。

乳化性は Pearce & Kinsella の方法³⁾により、起泡性は Kato らの導電率法⁴⁾により測定した。

ゲル強度は次のように測定した。所定のたん白質溶液 4 ml をアルミ管（φ18×30 mm）にとり、サランラップと輪ゴムで密閉し、80°C 30分湯浴中で加熱してゲル化を行った。冷却後、冷蔵庫（約10°C）に一夜放置し、室温に戻して直ちにゲル強度を測定した。ゲル強度はテンシロン UTM-II（東洋ボルドヴィン（株）製）を用い φ5 mm の円筒型プランジャーの貫入時の応力（g）で表わした。

結果と考察

分離大豆たん白質について

予備実験で SPI を 80℃ で数日間貯蔵すると溶解度の低下、ゲル形成能の低下などがみられたので加熱時間を 1 日以内と短くした。

Fig. 1 は SPI を所定時間加熱処理した時の溶解度の変化を示している。最初の 4 時間の加熱で溶解度は約 80% に低下したが、その後 24 時間まで殆んど変化は認められなかった。Fig. 2 はこれらの試料について乳化力および乳化安定性を測定した結果を示している。加熱処理により乳化活性の若干の低下が認められたが、乳化安定性は向上した。エマルジョンの皮膜を形成する SPI が変性により相互作用を起し易くし、エマルジョン皮膜を安定化したものと考えられた。Fig. 3 は起泡性について調べた結果を示している。起泡力は加熱に伴って徐々に減少し、安定性は急激に低下することが認められた。これは気泡界面でのたん白質間の相互作用が変性 SPI のため、たん白質の凝集よりは

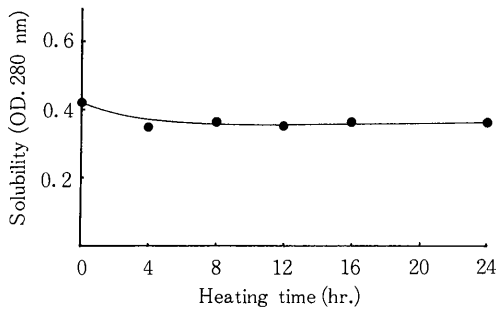


Fig. 1. Solubility of heat-treated SPI at 80°C in the dry state for various periods of time.

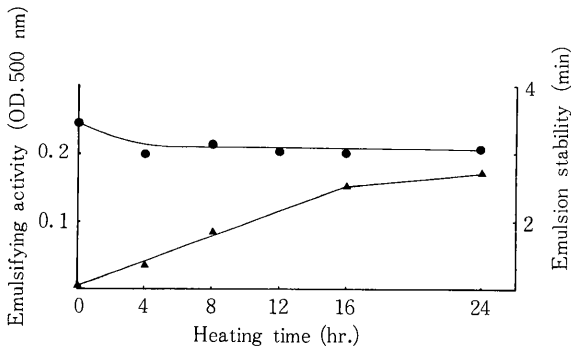


Fig. 2. Relationship between emulsifying properties and heating time in the dry state of SPI. ●, emulsifying activity; ▲, emulsion stability.

凝固をも引き起し、泡の脆弱化を招いたものと考えられた。Fig. 4 はゲル強度に及ぼす影響を示している。10% SPI は無処理では全くゲルを形成しない。また、24 時間加熱したものでもゲルとは言い難いほど軟らかいものであった。しかし、12% 濃度では、特に 16、24 時間加熱処理したものでは明らかなゲル形成を示し、無処理に比べて明らかなゲル強度の上昇が認められた。この時のゲルは無処理のものに比べて、微細な凝集体（あるいは凝固物）を含む構造であることが観察された。一方、2.5% 食塩存在下では、無処理のものは非常に高いゲル強度を示すが、加熱処理したものはゲル強度が極端に低下し、12 時間以上加熱のものでは離水がみられた。SPI のゲル形成に食塩が重要な役割を果

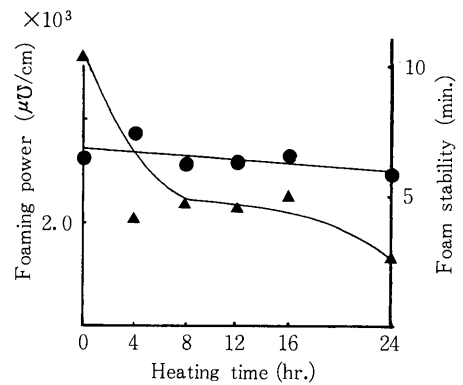


Fig. 3. Relationship between foaming properties and heating time in the dry state of SPI. ●, foaming power; ▲, foam stability.

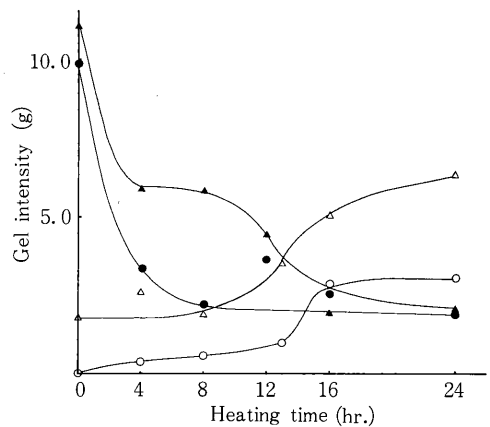


Fig. 4. Relationship between gel strength and heating time in the dry state of SPI. ○, 10% protein; △, 12% protein; ●, 10% protein in 2.5% NaCl; ▲, 12% protein in 2.5% NaCl.

たしているとの報告^{5,6)}は多い。すなわち、食塩の添加は変性温度を上昇し、80℃ではゆっくりとゆるやかな変性が起り、network 構造を作るのに好都合であること、また、表面 charge による相互作用を抑制して解離会合に微妙な影響を及ぼすことなどである。乾燥状態での加熱 SPI は、すでに部分的に unfold し、charge バランスも変化し、また溶解度も若干低下して、蒸留水中でのゲル形成は膨潤分子（あるいは粒子）間のイオン相互作用、水素結合などを主因とし、疎水的な相互作用、S-S 結合形成も含めた network の形成によりゲル化したものと考えられた。このとき、食塩の存在はイオン相互作用、水素結合などを抑制すると共に、保水力が落ち、膨潤が不十分になり、離水し、凝固したのと考えられた。

青木⁵⁾、古川ら⁷⁾、星ら⁸⁾も大豆たん白質は変性したと考えられる製品の方がゲル形成が良好であること

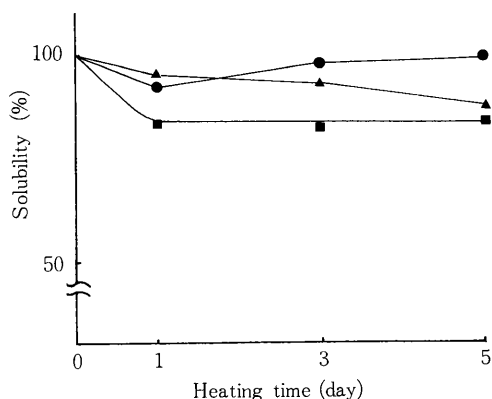


Fig. 5. Solubility of heat-treated SPI-DEW complex at 80°C in the dry state for various periods of time. ●, DEW; ■, SPI; ▲, SPI-DEW complex.

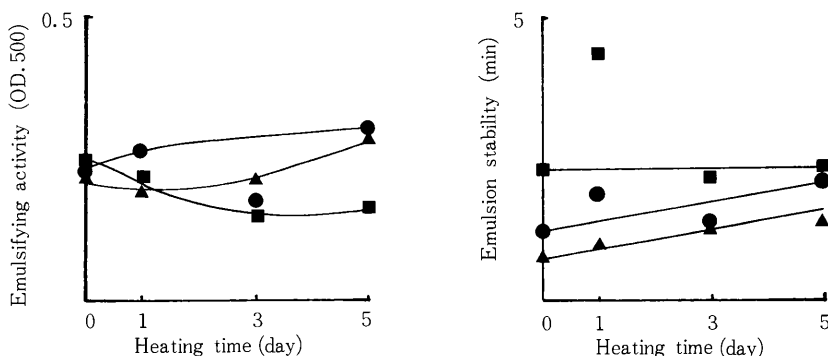


Fig. 6. Relationship between emulsifying properties and heating time in the dry state of SPI-DEW complex. ●, DEW; ■, SPI; ▲, SPI-DEW complex.

を報告している。また、Hermansson⁶⁾は市販 SPI のうち、DSC サーモグラムでは完全に変性している製品が、中性付近での溶解度は殆んど変化しないが、0.2 M 食塩中では極端に低下すること、また、蒸留水中で fine なゲル network を形成することを認めている。しかし、食塩の存在下では微粒子の膨潤によってゲルを形成するようで、通常のだん白質ゲルとは似ていないことを報告している。著者らの場合もこれに似ているが、塩の存在下ではゲルではなく単なる凝固を示す点で若干異なっている。

分離大豆たん白質-卵白複合体について

著者らは DEW の乾燥状態での加熱 (80℃, 数日間) が DEW のゲル化能, 乳化性, 起泡性を著しく改善することを報告した¹⁾。今回は SPI と DEW を混合加熱して複合体の形成と SPI の機能特性の向上を目的として実験を行った。

Fig. 5 は加熱処理した SPI, DEW, SPI-DEW 複合体の溶解度を示している。SPI は 1 日で溶解度が約 80% に減少し、その後 5 日までは殆んど変らなかった。

DEW は 5 日後でも殆んど変化せず高い溶解度を示した。SPI-DEW 複合体は 3 日までは僅かな溶解度の低下を示し、5 日で若干の溶解度の減少を示した。

Fig. 6, Fig. 7 はそれぞれ乳化性, 起泡性を示している。乳化活性は、SPI は加熱と共に減少したが、DEW, SPI-DEW 複合体は増加の傾向を示した。また、乳化安定性は、SPI が殆んど変わらないのに対して、DEW, SPI-DEW 複合体は若干の増加を示した。起泡力は SPI, DEW, SPI-DEW 複合体いずれも加熱と共に減少した。また、SPI は起泡安定性も減少したが、DEW, SPI-DEW 複合体は増加を示し、3 日、5 日では両者共同じ程度の安定性を示した。この様に SPI-

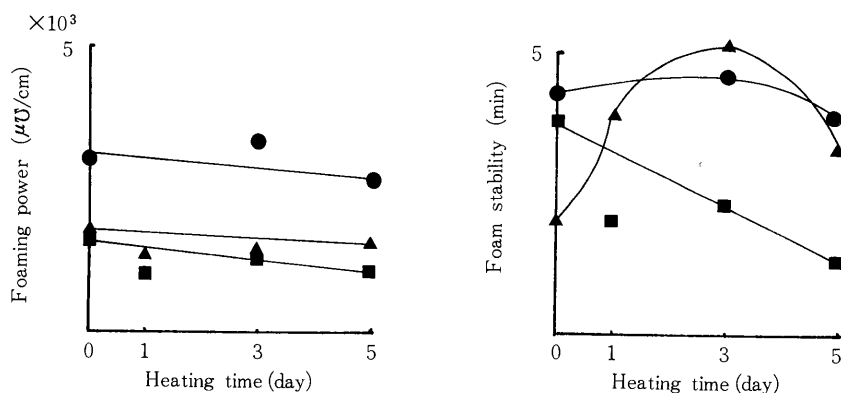


Fig. 7. Relationship between foaming properties and heating time in the dry state of SPI-DEW complex. ●, DEW; ■, SPI; ▲, SPI-DEW complex.

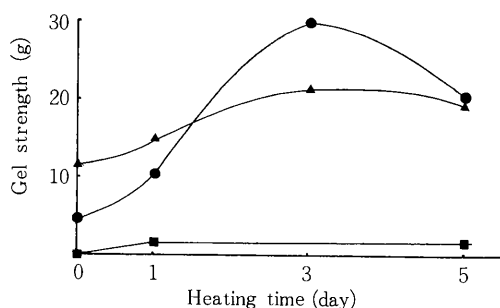


Fig. 8. Relationship between gel strength and heating time in the dry state of SPI-DEW complex (10% protein). ●, DEW; ■, SPI; ▲, SPI-DEW complex.

DEW 複合体は DEW によく似た挙動を示した。

Fig. 8 はゲル強度に及ぼす加熱処理の影響を示している。SPI は10%濃度では殆んどゲルの形をせず、加熱処理したものもゲル形成が不十分であった。DEW は加熱処理により、ゲル強度は著しく増大した。SPI-DEW 複合体は徐々に増大し、DEW のゲル化能に依存して全体のゲル強度が上昇したものと考えられた。ゲルの肉眼観察では SPI-DEW 複合体の加熱処理3日のものまで殆んど DEW のゲルと変わらず、5日のものは多少 SPI と思われる膨潤微粒子がみられた。これらのことや、溶解性乳化性、起泡性などから加熱処理3日のものが複合体としての効果を示すようである。しかし、複合体の形成についてはさらに詳細な検討が必要である。

以上、SPI は乾燥状態で、80℃の加熱でゲル化能、乳化性の改善を示した。しかし、食塩存在下ではゲル

化能を消失した。このことは、DEW の結果^{1,2)} ことから SPI が熱処理により一部 unfold し、疎水性ならびに charge のバランスが変化し、主として分子あるいは粒子間のイオン相互作用、水素結合などによりゲル構造を形成したものと推定された。さらに DEW との混合加熱により SPI のゲル化、乳化性などの向上がみられたが、複合体を形成したかどうかは不明であった。

このようにたん白質の乾燥状態下での加熱は、たん白質の、あるいは他のたん白質とのハイブリッド形成などを通じての、機能特性の改変のための有用な技術であり、さらに一層の検討を進める必要が認められた。

文 献

- 1) Kato, A., Ibrahim R. Hisham, Watanabe, H., Honma, K. and Kobayashi, K. (1989) : New approach to improve the gelling and surface functional properties of dried egg white by heating in dry state, *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 433-437.
- 2) Ibrahim R. Hisham, 加藤昭夫, 小林邦彦, 渡辺浩幸, 本間一男 (1989) : 卵白蛋白質の構造におよぼす Dry Heating の影響. 日農化会誌, **63**, 341 (1989年度大会講演要旨).
- 3) Pearce, K. N. and Kinsella, J. E. (1978) : Emulsifying properties of proteins : Evaluation of a turbidimetric technique. *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 716-723.
- 4) Kato, A., Takahashi, A., Matsudomi, N. and Kobayashi, K. (1983) : Determination of foaming properties of proteins by conductivity

measurements. *J. Food Sci.*, **48**, 62-65.

- 5) 青木 宏(1965)：大豆蛋白質のゲル形成に関する研究(第2報)ゲル形成に影響をおよぼす二、三の基本的因子について. 日農化会誌, **39**, 270-276.
- 6) Hermansson, A. M. (1986) : Soy protein gelation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 658-666.
- 7) 古川忠康, 太田恵教 (1981) : 大豆蛋白質のゲル形成性ならびに保水性に及ぼす加熱変性の影響. 日本食品工業学会誌, **28**, 451-456.
- 8) 星 裕二, 山内文男 (1984) : 凍結乾燥大豆タンパク質の湿度と温度を利用したゲル化とそのテクスチャーについて. 日本食品工業学会誌, **31**, 263-271.