

分離大豆たん白質及びその加水分解物の液状脂質包括粉末化への利用

USABILITY OF SPI AND ITS HYDROLYSATE AS AN AGENT TO ENTRAP LIQUID LIPIDS

安達修二・石黒達治・松野隆一(京都大学農学部)

Shuji ADACHI, Tatsuji ISHIGURO and Ryuichi MATSUNO

Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto 606-01

ABSTRACT

Rapid drying of liquid lipid emulsified with a solution of an entrapping agent can allow the encapsulation of lipid droplets into the powdery matrix of the entrapping agent. One of the advantages added by the entrapment is retardation of lipid oxidation due to the diffusional barrier of the matrix against oxygen. The possibility in use of SPI and soybean peptide as an entrapping agent for liquid lipid entrapment was studied from viewpoints of their effects on the diffusion of oxygen and on the oxidation kinetics of a lipid. The diffusion coefficients D_{app} of oxygen through pullulan films containing SPI or soybean peptide were measured. They were in an order of 10^{-9} m²/s, which was much larger than the D_{app} through pullulan film containing neither. This indicates that the addition of SPI or soybean peptide to pullulan gives unfavorable effect on the retardation of lipid oxidation. An addition of soybean peptide to linoleic acid (LA) retarded its oxidation to some extent, while an addition of SPI did not. Soybean peptide was supposed to have a suppressive effect on the initiation step of LA oxidation. Oxidation progresses of LA entrapped into powdery matrixes of pullulan itself or pullulan containing soybean peptide were simulated by solving numerically the mass balance equations in terms of oxygen and LA within the powdery matrixes under some conditions. The simulations suggested that a finding of an entrapping agent where the D_{app} is in an order of 10^{-13} m²/s or less is inevitable for retardation of lipid oxidation by the diffusional resistance of a matrix against oxygen. *Rep. Soy Protein Res. Com., Jpn.* **14**, 117-121, 1993.

液状の高度不飽和脂肪酸は種々の生理的機能性を有するものが多い¹⁻⁴⁾が、酸化を受け易く、それを抑制する手法を開発することが食品への利用を考えるうえで重要である。脂質を多糖やたん白質(包括剤)の水溶液とともにエマルション化し、それを急速に乾燥すると、脂質の微小滴を包括剤乾燥マトリックス中に封じ込め、包括粉末化することができる⁵⁻⁸⁾。脂質を包括粉末化することにより、元来の機能に加えていくつかの新たな機能を付与することができる。そのうちの1つに、包括剤乾燥層が酸素の拡散に対する抵抗となることに

よる酸化抑制効果が挙げられる⁹⁾。

たん白質やペプチドには脂質の酸化を抑制するものがある¹⁰⁻¹²⁾。そこで、本研究では、分離大豆たん白質(SPI; フジプロ-R)および大豆ペプチド(ハイニュート-PM)の包括剤としての利用の可能性を、酸素の物質移動および脂質の酸化動力学に及ぼす影響の観点から検討した。

実験方法

SPI または大豆ペプチド混合プルラン膜中での酸素の拡散係数

SPI または大豆ペプチドのみでは十分な強度を有する乾燥薄膜を調製することができなかったため、プルランに SPI または大豆ペプチドを所定の割合で混合したプルラン乾燥薄膜(膜厚; 50~70 μm)を調製した。乾燥薄膜を自作の拡散セルに装着し、酸素の拡散係数(25 $^{\circ}\text{C}$, 水分活性0.75)を測定した¹³⁾。

SPI および大豆ペプチドの抗酸化性

リノール酸(LA)とパルミチン酸メチル(MP)の等重量混合物を用いて、SPI および大豆ペプチドの酸化抑制能について検討した。SPI または大豆ペプチドと脂質混合物を1:4(重量比)で混合し、その5 μL をガラス容器に分取した。これを、水分活性0.75, 50 $^{\circ}\text{C}$ に保持し、経時的に未酸化の LA 量をガスクロマトグラフィにより定量した。

結果と考察

SPI または大豆ペプチド混合プルラン膜中での酸素の拡散係数

SPI または大豆ペプチドを混合したプルラン膜中での酸素の拡散係数を Fig. 1 に示す。これらの膜中での酸素の拡散係数は空気中でのそれ(約 $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)に比べて小さいが、プルラン乾燥薄膜中での値に比べると

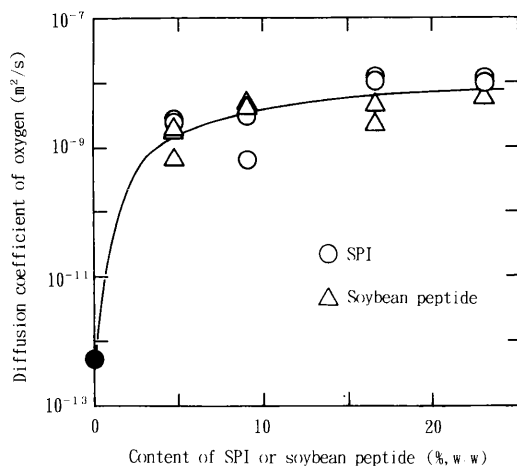


Fig. 1. Diffusion coefficient of oxygen at 25 $^{\circ}\text{C}$ through pullulan films containing SPI or soybean peptide.

かなり大きい。これは、SPI または大豆ペプチドを混合すると緻密な構造を形成せず、酸素の物質移動の観点からは脂質の酸化抑制に好ましくない影響を与える。

SPI および大豆ペプチドの抗酸化性

SPI または大豆ペプチドを添加した場合の LA の酸化過程を Fig. 2 (a) に示す。SPI を添加した場合の酸化過程は無添加の場合のそれと同じであった。一方、大豆ペプチドを添加した場合には酸化抑制効果が認められた。著者らは、LA やそのメチルエステルの酸化過程が次式によって表現できることを見い出している¹⁴⁾。

$$-\frac{dY}{dt} = \frac{k_m C_x}{K + C_x} Y(1-Y) \quad (1)$$

ここで、Y は未酸化率、 C_x は脂質中の酸素濃度、 k_m は速度定数、K は飽和定数である。一定の酸素分圧では、式(1)は次のようにおくことができる。

$$-dY/dt = kY(1-Y) \quad (2)$$

ここで、 $k = k_m C_x / (K + C_x)$ である。式(2)を $t = 0$ で $Y = Y_0$ の初期条件のもとに解くと式(3)を得る。

$$\ln[(1-Y)/Y] = kt + \ln[(1-Y_0)/Y_0] \quad (3)$$

Fig. 2 (b) に $\ln[(1-Y)/Y]$ 対 t のプロットを示す。いずれの場合も k は変わらず、大豆ペプチドを添加した場合に Y_0 が大きくなっている。 Y_0 は脂質の初期状態を反映するパラメータである。したがって、大豆ペプチドの添加は脂質酸化の伝播反応を遅延させるの

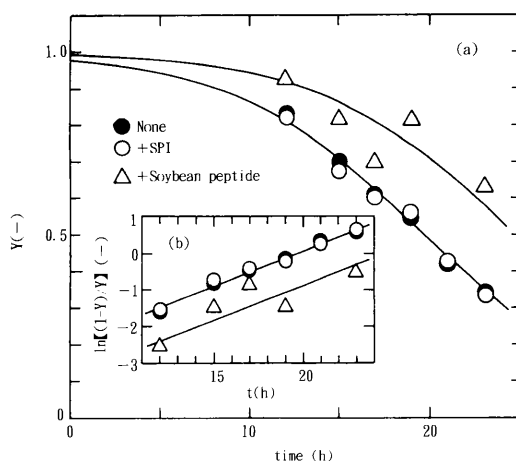


Fig. 2. Oxidation of linoleic acid at 50 $^{\circ}\text{C}$ with SPI, soybean peptide or neither.

ではなく、開始反応に抑制的な効果を及ぼしていると推測される。なお、Fig. 2 (a) の曲線は、Fig. 2 (b) で得た k と Y_0 を用いた計算線である。脂質と大豆ペプチドの量比がどのような影響を及ぼすかは包括粉末化脂質の酸化抑制を考えるうえで重要であり、今後の課題である。

芳香族アミノ酸(AAA)は脂質の酸化を抑制することが知られている¹⁵⁾。そこで、大豆ペプチドを活性炭吸着により AAA に富む画分と少ない画分に分画し、それらの酸化抑制効果を検討した。しかし、いずれの画分も酸化抑制効果は認められなかった。

大豆ペプチドの包括粉末化脂質の酸化抑制に及ぼす影響

包括剤として大豆ペプチドを添加したプルランを用いた場合の包括粉末化 LA の酸化抑制効果を計算機シミュレーションにより検討した。

包括粉末化脂質の微小球殻での酸素および脂質の物質収支は次式で与えられる。

$$\frac{\partial C_X}{\partial t} = D_{app} \left(\frac{\partial^2 C_X}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_X}{\partial r} \right) - \nu \gamma \frac{k_m C_X}{K + C_X} C_L \left(1 - \frac{C_L}{C_{Lt}} \right) \quad (4)$$

$$\frac{dC_L}{dt} = - \frac{k_m C_X}{K + C_X} C_L \left(1 - \frac{C_L}{C_{Lt}} \right) \quad (5)$$

ここで、 C_L は未酸化脂質濃度、 C_{Lt} は全脂質濃度、 C_X は脂質中の酸素濃度、 r は半径方向の距離、 γ は量論係数である。また、 $\nu = \phi \text{ HRT} / [(1 - \phi) + \phi \text{ HRT}]$ であり、 H は酸素の脂質に対する溶解度係数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ϕ は脂質の体積分率である。さらに、 D_{app} は包括粉末化脂質中での酸素の見かけの拡散係数であり、並列モデルによる値($D_{app} = (\phi D_{XL} \text{ HRT} + (1 - \phi) D_{XG}) / ((1 - \phi) + \phi \text{ HRT})$)； D_{XL} と D_{XG} は脂質中および包括剤乾燥層中での酸素の拡散係数)を採用した。式(4)、(5)に対する初期および境界条

Table 1. Values of parameters used in the simulation of oxidation progress of linoleic acid entrapped into pullulan matrix with or without soybean peptide

C_{Lt}	1600 mol/m ³
D_{app}	shown in Fig. 3
H	6.34 mol/m ³ · atm
K	0.065 mol/m ³
k_m	$5.53 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
p_{xi}	0.2 atm
r_p	shown in Fig. 3 as dp
T	323 K
Y_0	0.977 or 0.991
γ	1.0 mol-O ₂ /mol-lipid
ϕ	0.48

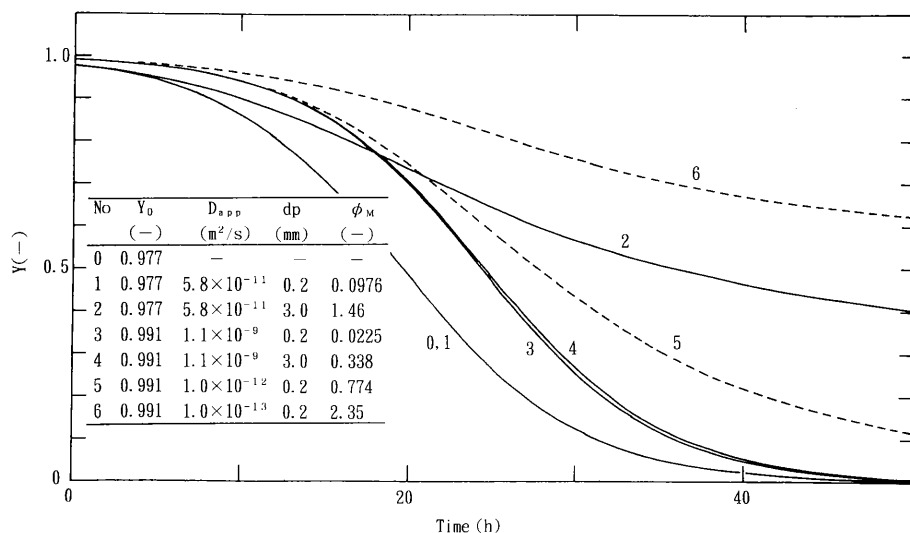


Fig. 3. Simulation of oxidation progress of linoleic acid entrapped into pullulan matrix with or without soybean peptide.

件は次式で与えられる。

$$t=0, \quad 0 < r < r_p; \quad C_x = 0 \quad (6a)$$

$$C_L = C_{L0} \quad (6b)$$

$$t > 0, \quad r = r_p; \quad C_x = C_{x1} = H p_x \quad (6c)$$

$$t > 0, \quad r = 0; \quad \partial C_x / \partial r = 0 \quad (6d)$$

ここで、 p_x は包括粉末化脂質が置かれている雰囲気中の酸素分圧、 r_p は包括粉末化脂質の半径、 C_{L0} は初期未酸化脂質濃度で、 $Y_0 = C_{L0} / C_{Lt}$ である。

これらの式より、Table 1に示した諸値を用いて、ブルランおよび大豆ペプチドを混合したブルランで包括粉末化した LA の酸化過程をシミュレートした。Fig. 3 に示すように、大豆ペプチド混合ブルランを包括剤として用いると、 D_{app} が大きいので、包括剤乾燥層は酸素の物質移動に対する抵抗とならず、脂質の初期状態の改善による酸化遅延効果だけしか期待できない。一方、ブルランを包括剤としたときには、粒子径が大きい($r_p = 1.5 \text{ mm}$)と酸化抑制効果が認められるが、粒子径が小さい場合($r_p = 0.1 \text{ mm}$)にはその効果は期待できない。 D_{app} がどの程度であれば酸化抑制効果が期待できるのかを知るため、 D_{app} を変えて($Y_0 = 0.991$, $r_p = 0.1 \text{ mm}$)包括粉末化 LA の酸化過程を計算した。その結果を Fig. 3に破線で示す。酸素の物質移動抵抗によって酸化を抑制するには、 D_{app} が $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーまたはそれ以下となる包括剤を検索する必要があることを示唆している。なお、ここでは 50°C での酸化速度定数 k_m を用いたが、室温付近では k_m が $1/3 \sim 1/5$ となり、酸化反応は遅くなる。また、包括粉末化脂質の酸化反応に及ぼす酸素の物質移動の影響の有無は、反応速度と物質移動速度の相対値で決まる。そこで、 $\phi_m = r_p (k_m / D_{app})^{1/2}$ で定義される無次元数の値を図中に示した。

包括粉末化脂質の酸化過程は、ここで採用したモデルによってよく表現される場合もあるが、計算値より酸化が抑制される場合もある。今後、実際に包括粉末化脂質を調製し、本研究による予測との比較を行っていく必要がある。

文 献

- Hay CRM, Durber AP and Saynor R (1982): Effect of fish oil on platelet kinetics in patients with ischaemic heart disease. *Lancet* **i**, 1269-1272.
- Leaf A and Weber PC (1988): Cardiovascular effects on n-3 fatty acids. *New Engl J Med* **318**, 549-557.
- Harris WS, Connor WE and McMurray MP (1983): The comparative reductions of the plasma lipids and lipoproteins by dietary polyunsaturated fats: salmon oil versus vegetable oils. *Metabolism*, **32**, 179-184.
- Ramesha CS, Paul R and Canguly J (1980): Effect of dietary unsaturated oils on the biosynthesis of cholesterol, and on biliary and fecal excretion of cholesterol and bile acids in rats. *J Nutr*, **110**, 2149-2158.
- Rosenberg M, Kopelman IJ and Talmon Y (1985): A scanning microscopy study of microencapsulation. *J Food Sci*, **50**, 139-144.
- Imagi J, Kako N, Nakanishi K and Matsuno R (1990): Entrapment of liquid lipids in matrixes of saccharides. *J Food Eng*, **12**, 207-222.
- Imagi J, Yamanouchi T, Okada K, Tanimoto M and Matsuno R (1992): Properties of agents that entrap liquid lipids. *Biosci Biotech Biochem*, **56**, 477-480.
- Cejl-Hansen F and Flink JM (1977): Freeze-dried carbohydrate containing oil-in-water emulsions: microstructure and fat distribution. *J Food Sci*, **42**, 1049-1055.
- Imagi J, Muraya K, Yamashita D, Adachi S and Matsuno R (1992): Retarded oxidation of liquid lipids entrapped in matrixes of saccharides or proteins. *Biosci Biotech Biochem*, **56**, 1235-1240.
- Iwami K, Hattori M and Ibuki F (1987): Spray-dried gliadin powders inclusive of linoleic acid (microcapsules): Their preservability, digestibility and application to bread making. *Agric Biol Chem*, **51**, 3301-3307.
- Iwami K, Hattori M and Ibuki F (1988): Prominent antioxidant effect of wheat gliadin on linoleate peroxidation in powder model systems at high water activity. *J Agric Food Chem*, **35**, 628-631.
- 小野文夫(1980): 糖と蛋白質による新規被覆技術. 日本食品工業学会誌, **27**, 529-535.
- 村谷浩二, 今義 潤, 安達修二, 松野隆一(1991): 多糖及びタンパク質乾燥膜における酸素の物質移動. 化学工学会第24回秋季大会要旨集第2分冊, p. 215.
- 安達修二, 今義 潤, 石黒達治, 松野隆一(1992): 包括粉末化液状脂質の酸化過程の解析. 化学工学

会第25回秋季大会要旨集第2分冊, p. 116.

15) 満田久輝, 安本教傳, 岩見公和(1966): リノール

酸の自動酸化に対するインドール化合物の抗酸化作用. 栄養と食糧, **19**, 210-214.