

大豆たん白質ゲルの物性制御要因に関する研究

Studies on Structural Factor Involved in Physical Properties of Thermally Induced Soy Protein Gels

森 友彦 (京都大学食糧科学研究所)

Tomohiko MORI

Research Institute for Food Science, Kyoto University, Uji 611

ABSTRACT

Heat-set gels were prepared from 11S globulins of various soybean cultivars at protein concentrations of 18 to 20%. The gels were measured for mechanical parameters by means of a compression-decompression test. Textural properties of the gels were evaluated in terms of three-dimensional representation of the gels through factor analysis of the instrumental data and calculation of factor scores for each gel. Texture of the gels was discriminated each other in terms of two textural attributes, elasticity and fracturability, primarily, on the three-dimensional diagram, where the third attribute was hardness. Differences in gel texture were clearly observed among the soybean cultivars. Shiotsurunoko gel was the most fracturable and Yamabe-A₃ gel the most unfracturable. The most elastic was the gel from Hill, and Matsuura gel exhibited the lowest elasticity. Textural feature of the gels was also different between the cultivars containing A₄ subunit and those lacking A₄. The gels of A₄-contained cultivars were more unfracturable and less elastic compared to those of A₄-lacked cultivars. Physical properties of the gels, gel network structure, and subunit composition of the 11S globulin were related each other to some extent. Compressibility which corresponds to textural attribute of fracturability was related to regularity and/or pore size of network structure of the gels. The acidic subunit of A₄ seemed to be responsible for whether the gel network is aggregate or strand type, thereby relating to the physical properties, compressibility and resiliency, of the gels. The results obtained here suggest that subunit composition of the 11S globulin affects the properties of gel networks and thereby generating different physical and textural properties of the gels. *Rep. Soy Protein Res. Com., Jpn.* **16**, 94-99, 1995.

食品たん白質素材はそれぞれ特徴的なゲル物性を発現する。これは食品への加工利用において基本的な要件となるものであるが、同時に用途を制限する原因にもなっている。大豆たん白質は、加熱ゲル形成性を有し、食品たん白質素材のなかでも食品加工分野への利用が大きく期待されている。大豆たん白質の場合、品種によってゲル化の挙動およびゲル物性に差異のあることが示されている¹⁾。このことは、物性付与性に幅があるという点で大豆たん白質の利用性が高いことを示している。しかし、ゲル物性の制御要因をさらに基本

的に明らかにしそれに基づいてゲル物性をコントロールできるようにすることが、物性付与性の面からの用途制限を解決するうえで必要である。

たん白質ゲルの物性発現のメカニズムおよび物性制御要因が、ゲル形成の過程に注目した研究から分子レベルで説明されるようになってきた²⁻⁴⁾。そして、最近では、ゲル物性に関わるより直接的な要因としてゲルの微細構造に目を向けた研究が進み始めており、オボアルブミンおよびヴィシリン⁵⁻⁸⁾、 β -ラクトグロブリンおよび乳清たん白質⁹⁻¹²⁾についての研究、加熱温

度・時間^{13,14)}、脂肪酸¹⁵⁾、還元剤DTT¹⁶⁾によるゲル微細構造への影響についての研究が報告されている。

本研究では、大豆たん白質の主要成分の一つである11Sグロブリンについて、品種によるゲル物性の差異、ゲルの微細構造、サブユニット組成ならびにそれらの相互関連性を検討した。

実験方法

11Sグロブリンのサブユニット組成が異なる大豆品種として、シロツルノコ、Hill, York, ライデン、スズタカ、マツウラ、ヤマベ-A₃の7品種を供試した。これらの品種は農水省農業生物資源研究所原田久也氏（現千葉大学園芸学部）より供与された。11Sグロブリンは既報の冷沈法によって調製した¹⁷⁾。純度は、ショ糖密度勾配遠心による分析から、90%以上であった。

11Sグロブリンのサブユニット組成分析はHPLC法により行った。Cosmogel DEAEカラム（7.5 mm I.D.×75 mm, ナカライテスク（株））を用いて、6 M 尿素、0.2M 2-メルカプトエタノールを含むNa-リン酸緩衝液（pH 6.3）をベースとして0～0.5 M NaClの勾配溶

出（convex, a=-1）を行った。

11Sグロブリンゲル（厚さ2 mm）は100°Cで30分間加熱する既報の方法によって調製した¹⁸⁾。

ゲルの微細構造は走査電子顕微鏡（日立S4100）により観察した。観察試料は既報の方法によって調製した¹⁹⁾。ゲルの物性測定は圧縮試験機により既報の方法によって行った¹⁸⁾。また、物性測定値（力学特性値）の因子分析によるゲルのテクスチャー評価を既報の方法に従って行った¹⁸⁾。

Table 1. Composition of acidic subunits of 11S globulin

Soybean cultivars	Acidic subunits			
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
Shirotsurunoko	40.6	29.7	15.6	14.0
Hill	40.8	31.6	13.6	14.0
York	37.4	30.4	17.8	15.5
Raiden	42.7	32.0	25.3	—
Suzuyutaka	41.1	39.8	19.1	—
Matsuura	44.3	30.2	25.5	—
Yamabe-A ₃	40.0	34.4	25.7	—

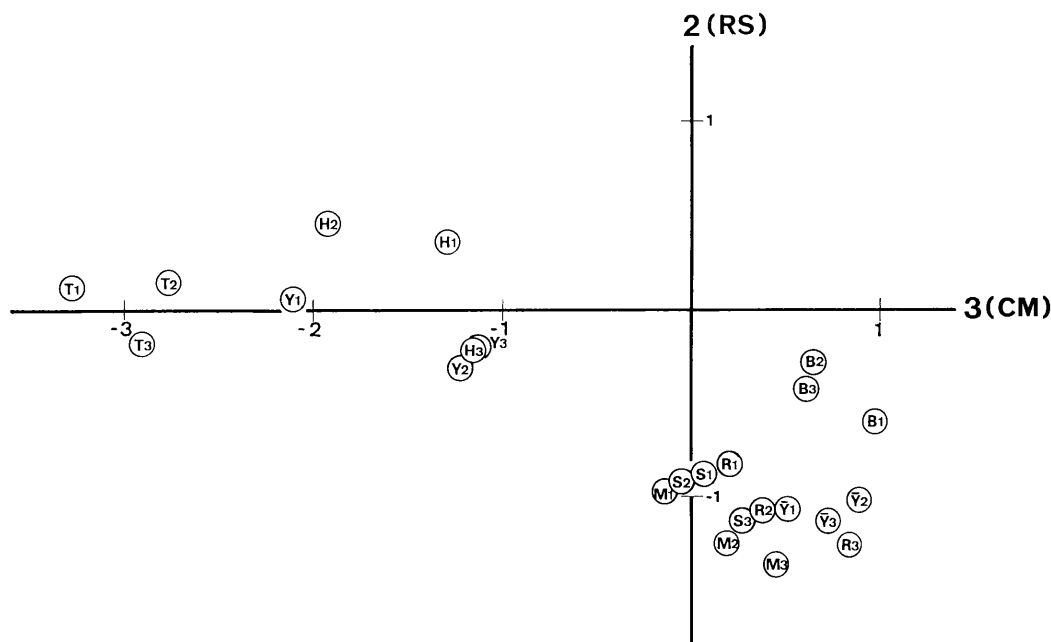


Fig. 1. Two-dimensional representation of 11S globulin gels from various soybean cultivars. The representation was done on the plane of the elasticity (RS, factor 2) and fracturability (CM, factor 3) axes. T, H, Y, R, S, M, and Y denote Shirotsurunoko, Hill, York, Raiden, Suzuyutaka, Matsuura, and Yamabe-A₃, respectively. B denotes 11S globulin gels from broad beans. The numbers in the circle, 1, 2, and 3 are the protein concentrations of 18, 19, and 20%, respectively. The numbers on the axes denote the factor score.

結果と考察

サブユニット組成

各大豆品種の11Sグロブリンの酸性サブユニット組成についての分析結果をTable 1に示した。A₄サブユニットを有する品種と有しない品種に大別されることがわかる。A₄は塩基性サブユニットとの間にジスル

フィド架橋を形成していないという点で特徴的なサブユニットであり、加熱によるゲル形成性に関係することが知られている¹⁾。A₃サブユニットはA₄の有無によって含量に差がある。A₃は加熱ゲルのかたさや微細構造の発達に寄与することが示唆されている^{1,20)}。A₁およびA₂サブユニットは主要部分(約70%でA₁:A₂≒4:3)を占めるとともに、品種により多少の含量差がみられる。このようにサブユニット組成の異な

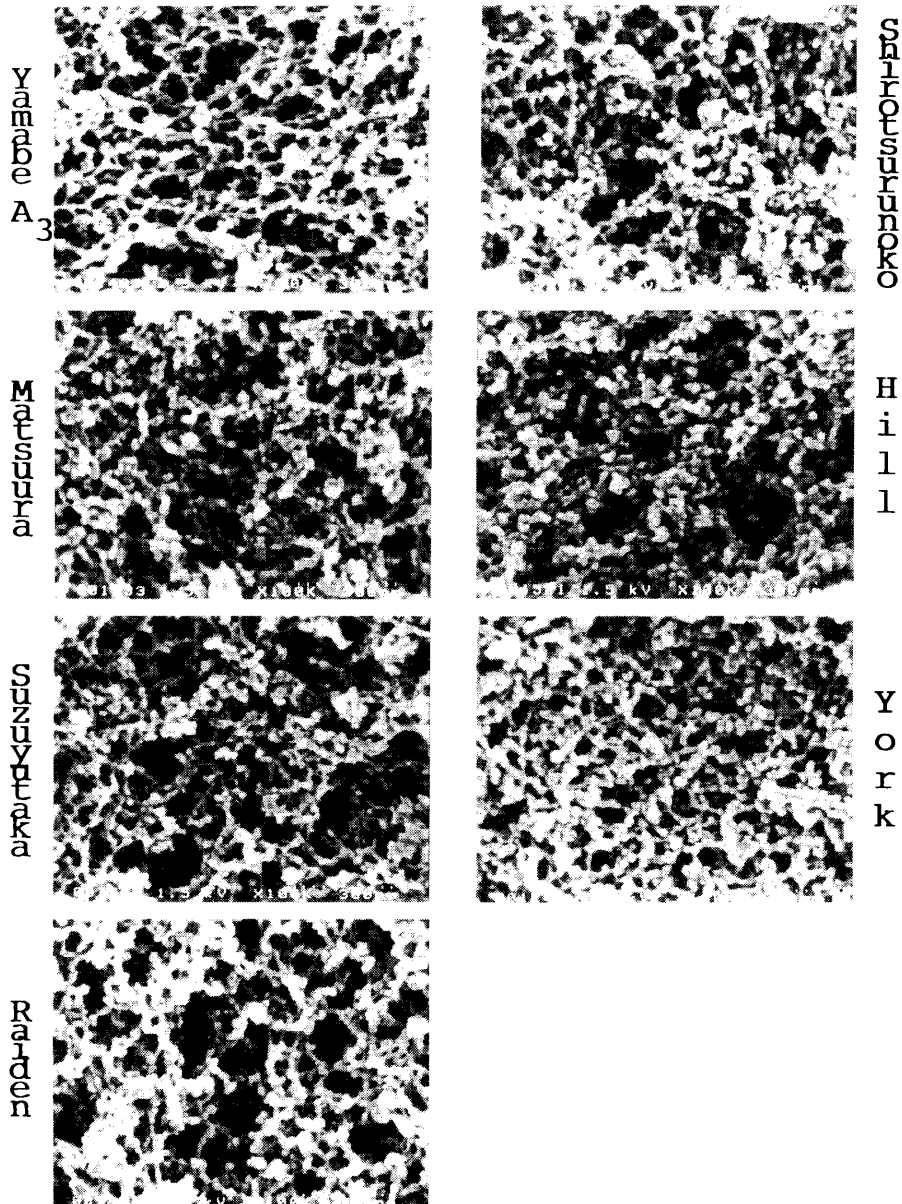


Fig. 2. Scanning electron micrographs of 11S globulin gels from various soybean cultivars.

る11Sグロブリンについて、次に、ゲルのテクスチャーや物性がどのように異なるのかを調べた。

ゲルのテクスチャー

11Sグロブリンゲルのテクスチャーが大豆品種によってそれぞれ異なっている様子をFig. 1に示した。図のタテおよびヨコ軸は因子分析からの第2因子および第3因子であり、それらはテクスチャー要素（あるいは力学的特性）の弾力性（RS）および脆さ（CM）にそれぞれ相当する。また、各軸の目盛りは因子得点の値を示し、値の大小は弾力性の強弱あるいは脆さの程度を表わす。図中の各ゲルの位置から、ゲルのテクスチャーはたん白質濃度（18～20%）によって多少変化するが、品種によりテクスチャーが異なっていることがわかる。特に、脆さに関して差異が大きくみられる。サブユニット組成との関連性からみると、A₄サブユニットを有するグループ（T, Y, H）と有しないグループ（M, S, R, Y）でテクスチャーが大きく異なっていることがわかる（それぞれ異なるクラスターを形成するように分布している）。この結果から、A₄サブユニットはゲルの弾力性を弱めるとともに脆さを低くする（脆くないようにする、くずれにくくする）要因になることが示唆される。なお、ソラマメの11Sグロブリン（B₁₋₃）はA₄を有しないタイプであり、大豆のA₄欠11Sグロブリンのゲルと類似のテクスチャーであることが図からわかる。しかし、弾力性に関しては大豆よりも高い傾向がみられる。これらの結果は、サブユニッ

ト組成やサブユニットのたん白質化学的・構造的性質がテクスチャーの要因となっていることを示唆しており、テクスチャーの改変がそれらのレベルで可能であることを示している。

ゲルの微細構造

走査電子顕微鏡による11Sグロブリンゲルの微細構造の観察結果をFig. 2に示した。図は倍率が10万倍のものであり、ネットワーク構造を構成するストランドの太さは11Sグロブリン分子の直径（約12 nm）に相当する解像度である。また、この構成ストランドはそのサイズや形態の点でゲル化過程に生成するストランド²¹⁾と同質のものであると考えられる。図から、ネットワークの規則性や構成単位の形状の点から、品種によってゲルの微細構造に差異があることがわかる。このような微細構造の差異を、ネットワークの規則性、構成単位の形状、構成単位の凝集度、ネットワーク中の小孔のサイズについての評価から、具体的に表現し、そのような微細構造の内容と力学的特性値との関連性あるいはサブユニット組成との関連性を次に検討した。

ゲル物性の制御要因

11Sグロブリンのゲル物性、ゲル微細構造、サブユニット組成についての結果とそれらの相互の関連性をTable 2に示した。なお、ゲル物性に関しては、圧縮試験機での破断時の力学的特性値を掲げた。また、物性と微細構造については19%たん白質濃度のゲルのものを示した。A₄サブユニットの有無は、ゲルネットワー

Table 2. Relationships among physical, micro-structural and chemical properties of soybean 11S globulin gels

Soybean cultivars	Mechanical parameters				Gel networks		Sizes of		Subunits		
	F	RS	CM	LC	Type	Regularity	Aggregate	Pore	A ₃	A ₄	A ₂ +A ₃
Shirotsurunoko	195.7	11.66	53.33	0.96	aggregate	++	L	L	15.6	14.0	45.3
Hill	324.5	8.46	67.14	0.84	aggregate	+	L	L	13.6	14.0	45.2
York	453.3	8.07	72.30	0.87	aggregate	+++	M	S	17.8	15.5	48.2
Raiden	410.3	3.74	83.33	0.67	strand	++	M	M	25.3	—	57.3
Suzuyutaka	455.0	4.68	81.41	0.73	strand	+	S	L	19.1	—	58.9
Matsuura	557.0	4.04	84.20	0.72	strand	+++	S	M	25.5	—	55.7
Yamabe-A ₃	685.3	3.85	88.10	0.63	strand	+++	S	S	25.7	—	60.1
		○	○	○	○					○	
			◎			◎		◎	○		
			◎					◎			
	○						○	○			○
		○	○					○			

+, ++, +++ : normal, high, higher in the degree of regularity.

L, M, S : large, medium, small in the sizes.

○, ◎ : good, better relationships among the items.

クが凝集体タイプかストランドタイプかに関連し、さらに、物性面でRS (圧縮後の回復性) の強弱, CM (変形率) の低高, LC (圧縮直線性, 凝集性) の大小と相関性があることがわかる。A₃サブユニットは、ゲルネットワーク中の小孔サイズ, ネットワークの規則性, 物性のCMと相互に関連性がみられる。A₂+A₃サブユニットは、ネットワーク中の小孔サイズおよびネットワーク構成単位の凝集度, 物性のF (破断荷重, ゲルの固さ) と関連している。

以上に指摘したゲル物性, ゲルの微細構造, サブユニット組成の間の関連性は未だ極く定性的なレベルのものである。また, ゲルの微細構造に関する各項目および11Sグロブリンの各構成サブユニットをそれぞれ独立した要因として扱っている。しかし, このような相互関連性についての知見はゲルの物性あるいはテクスチャーの改変, 開発の面から有用な手掛りを提供してくれるものと期待される。今後, さらに事例を増すとともに, 適切なモデル系を設定して定量的かつ解析的な知見が得られるような実験を進める必要があるものと思われる。

文 献

- 1) Nakamura T, Utsumi S, Kitamura K, Harada K and Mori T (1984) : Cultivar differences in gelling characteristics of soybean glycinin. *J Agric Food Chem*, **32**, 647-651.
- 2) Hermansson AM (1988) : Gel structure of food biopolymers. In : Food Structure-Its Creation and Evaluation. Blanshard JMW and Mitchell JA, eds., Butterworth, London. pp.25-40.
- 3) 松村康生, 森 友彦(1988) : 大豆11Sグロブリンの構造分析-粘弾性構造と分子間結合力. ニューフード インダストリー, **30**, 59-68.
- 4) Doi E (1993) : Gels and gelling of globular proteins. *Trends in Food Sci Technol*, **4**, 1-5.
- 5) Arntfield SD, Murray ED and Ismond MAH (1990) : Influence of protein charge on thermal properties as well as microstructure and rheology of heat induced networks for ovalbumin and vicilin. *J Texture Studies*, **21**, 295-322.
- 6) Arntfield SD, Murray ED and Ismond MAH (1990) : Dependence of thermal properties as well as network microstructure and rheology on protein concentration for ovalbumin and vicilin. *J Texture Studies*, **21**, 191-212.
- 7) Arntfield SD and Murray ED (1992) : Heating rate affects thermal properties and network formation for vicilin and ovalbumin at various pH values. *J Food Sci*, **57**, 640-646.
- 8) 土井悦四郎(1992) : 食品たん白質の加工特性に関する研究. 日本食品工業学会誌, **39**, 1163-1169.
- 9) Stading M and Hermansson AM (1991) : Large deformation properties of β -lactoglobulin gel structures. *Food Hydrocoll*, **5**, 339-352.
- 10) Langton M and Hermansson AM (1992) : Fine-stranded and particulate gels of β -lactoglobulin and whey protein at varying pH. *Food Hydrocoll*, **5**, 523-539.
- 11) Stading M, Langton M and Hermansson AM (1993) : Microstructure and rheological behaviour of particulate β -lactoglobulin gels. *Food Hydrocoll*, **7**, 195-212.
- 12) Bottcher SR and Foegeding EA (1994) : Whey protein gels : fracture stress and strain and related microstructural properties. *Food Hydrocoll*, **8**, 113-123.
- 13) Beveridge T, Jones L and Tung MA (1984) : Progel and gel formation and reversibility of gelation of whey, soybean, and albumen protein gels. *J Agric Food Chem*, **32**, 307-313.
- 14) Ker YC, Chen RH and Wu CS(1993) : Relationship of secondary structure, microstructure, and mechanical properties of heat-induced gel of soy 11S globulin. *Biosci Biotech Biochem*, **57**, 536-541.
- 15) Yuno-Ohta N, Maeda H, Okada M and Hasegawa K (1992) : Formation of transparent gels of sesame 13S globulin : effect of fatty acid salts. *J Food Sci*, **57**, 86-90.
- 16) Tani F, Murata M, Higasa T, Goto M, Kitabatake N and Doi E (1993) : Heat-induced transparent gel from hen egg lysozyme by a two-step heating method. *Biosci Biotech Biochem*, **57**, 209-214.
- 17) Thanh VH, Okubo K and Shibasaki K (1975) : Isolation and characterization of the multiple 7S globulins of soybean protein. *Plant Physiol*, **56**, 19-22.
- 18) Kang IJ, Matsumura Y and Mori T (1991) : Characterization of texture and mechanical

- properties of heat-induced soy protein gels. *J Am Oil Chem Soc*, **68**, 339-345.
- 19) Kang IJ, Matsumura Y, Ikura K, Motoki M, Sakamoto H and Mori T (1994) : Gelation and gel properties of soybean glycinin in a trans-glutaminase-catalyzed system. *J Agric Food Chem*, **42**, 159-165
 - 20) Nakamura T, Utsumi S and Mori T(1985) : Formation of pseudoglycinins from intermediary subunits of glycinin and their gel properties and network structure. *J Agric Food Chem*, **49**, 2733-2740
 - 21) Nakamura T, Utsumi S and Mori T (1984) : Network structure formation in thermally induced gelation of glycinin. *J Agric Food Chem*, **32**, 349-352.