

食品廃棄物としてのおからの有効利用に関する工学的研究： 大豆水溶性多糖の乳化特性について

吉井英文*・古田 武

鳥取大学工学部

Emulsification Characteristics of Water-soluble Soybean Polysaccharides from Soybean Residue

Hidefumi YOSHII and Takeshi FURUTA

Faculty of Engineering, Tottori University, Tottori 680-8552

ABSTRACT

Okara (soybean card waste), a by-product of tofu and soybean protein manufacturing, is treated as industrial waste. Maeda has proposed a mean of extracting soybean water-soluble polysaccharides (SSPS) from *okara*, and has used them as an emulsifier or viscoelastic reagent. SSPS has a high emulsifying ability of *d*-limonene in the acidic conditions as that of arabia gum. An emulsified solution of ethyl butyrate with arabia gum was very unstable. SSPS could emulsify ethyl butyrate at pH 3-6. The microencapsulation of flavors by spray drying of an emulsified liquid flavor was investigated. SSPS was found to be a superior emulsifier over gum arabic to retain ethyl butyrate. *Soy Protein Research, Japan* 2, 33-37, 1999.

Key words : SSPS, spray drying, encapsulation, flavor

豆腐や大豆たん白質の製造の際に副生するおからは、従来家畜の飼料として利用されてきたが、食生活の変化や輸入飼料の増加に伴い、食品廃棄物としてその処分方法が社会問題になっている¹⁾。現在、おからの有効利用法としては、微生物の培地として、酵素的加水分解による糖質として、メタン発酵の培地としての利用等が検討されている。また、おからを加水分解抽出した水溶性多糖 (SSPS) は、多糖に結合したたん白質の特質に依存した乳化特性を持っており、従来乳化剤として用いられているアラビアガム (GA) の代替品と

して有望視されている²⁾。GA は、乳化剤、増粘剤として年間約 3,500 トン輸入されている。

この SSPS を食品・工業用乳化剤として利用するためには、SSPS の乳化剤の特質、酸性領域での安定性、粉末化賦形乳化剤としての特質について知る必要がある。よって、本研究では、SSPS の種々の条件下での乳化特性、乳化特性における多糖結合たん白質の役割、フレーバー粉末作成時の特質について、GA と比較検討した。

*〒 680-8552 鳥取市湖山町南 4-1

方 法

試料

水溶性多糖 (SSPS) は、不二製油製ソヤファイブ EN を用いた。多糖分解酵素、ドリゼラーゼは、協和発酵製を、プロナーゼ E は Sigma 製を用いた。その他の薬品は、和光純薬製試薬特級を用いた。

SSPS, GA の加水分解特性

1/15 M グリシン塩酸緩衝液 (pH 1, 2, 3) に SSPS または、GA を 10 w/v % になるよう溶解させ、60, 70, 80℃ で 0 ~ 24 時間加水分解した。この溶液を、ゲル液体クロマトグラフィにより分子量分布を測定した。カラムは、TSK-GMPWXL (7.8 mm × 30 cm), 検出器は、屈折計 (島津 RID-6A) を用いた。溶離液は、20 mM 磷酸ナトリウム緩衝液, pH 7, 1 M Na₂SO₄ を用いた。SSPS, GA の分解速度定数は、各加水分解時間における積分分子量分布曲線を基に連続低分子化モデルを用いて求めた。

乳化能におけるたん白質の役割

SSPS 5% 溶液を蒸留水で 66.5 mL 作成し、これに d-リモネン 3.5 mL を加え、ポリトロンホモゲナイザー (PT10-35) を用いて目盛り 8 で 1 分間乳化した。この乳化溶液を、8,000 rpm で 15 分間遠心分離 (日立遠心機 CR-21) し、上層クリーム部を採取した。このクリーム層に蒸留水を加え洗浄後遠心分離し、クリーム部を凍結乾燥し、SSPS (P) 粉末を得た。この粉末を、プロナーゼ E 処理することにより SSPS (E) 粉末を得た。SSPS, SSPS (P), 及び SSPS (E) の乳化能は、Pearce & Kinsella³⁾ の方法を用いて測定した。各粉末の 1% 水溶液 (1/15 M 磷酸ナトリウム緩衝液, pH 7.4) 3 mL に 1 mL の大豆油 1 mL を加え、ポリトロンホモゲナイザー (目盛り 8) で 1 分間乳化した。この溶液を 25℃ に静置し、所定時間毎に試験管底部より 100 μ L 採取し、0.1% SDS 溶液 5 mL に入れ、500 nm の吸光度を測定した。

各種オイルの乳化能の測定

SSPS, または GA を pH 1 ~ 7 の各緩衝液に 1% ~ 5% 溶液になるよう溶解させ、その溶液 3 mL にオイル 1 mL を加え、乳化した。酪酸エチルの場合は、0.75 mL 添加し乳化した。この乳化溶液の安定性を、上記の大豆油の場合と同様に、20 分後の 500 nm の吸光度を測定した。d-リモネン、酪酸エチルの SSPS, GA 溶液の乳化安定性は、オイルと乳化剤の比 1 : 0.25 の重量比で、乳化剤溶液 10% または 10% 乳化剤、10% マルトデキストリン (MD) 溶液のエマルション径をレーザー

回折式粒度分布測定装置 (島津 SALD-2000) または、顕微鏡写真測定 (オリンパス BH-20) により経時的に測定した。

フレーバー乳化溶液の噴霧乾燥

フレーバー乳化溶液の噴霧乾燥は、遠心アトマイザー噴霧式噴霧乾燥機 (大川原化工機製, L8 型) を用いて、以下の条件で実施した。; 入口温度, 150℃; 出口温度, 約 80℃; アトマイザー回転数, 30,000 rpm; 供給速度 45 mL/min; 空気流量, 110 kg/h. 噴霧乾燥粉末中の残留フレーバー量は、蒸留水とクロロホルム (体積比 4:1) で熱水抽出し、クロロホルム相を水素炎イオン化検出器 (FID) ガスクロマト分析することにより求めた。フレーバー残留率は、乾燥粉末当たり初期フレーバー添加量に対する残留フレーバー量の比で定義した。

結果と考察

SSPS, GA の加水分解特性

Fig. 1 に、pH 1 における SSPS, GA の 60, 70, 80℃ の加水分解による平均分子量の経時変化を、初期平均分子量の比の自然対数で示す。加水分解前の SSPS, GA の平均分子量は、570 kDa, 275 kDa であった。GA, SSPS の加水分解速度は pH 1 ~ 3 でほとんど変わらず、数万から数十万の多糖の分解速度定数もオーダーが同じで、酸性領域の分解特性は同じであった。この pH 域での 1 次分解速度定数の活性化エネルギーは pH 1 から 3 まで SSPS, 及び GA とも 94 kJ/mol であった。

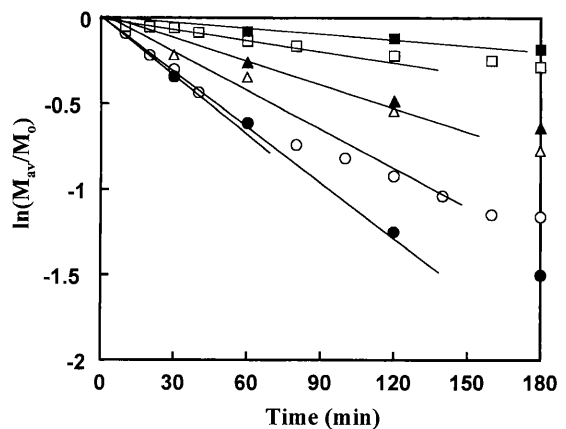


Fig. 1. Acid hydrolysis of soybean soluble polysaccharides (SSPS) and gum arabic (GA) (Open symbols, SSPS; closed symbols, GA; 60℃ □, ■; 70℃ △, ▲; 80℃ ○, ●).

乳化能におけるたん白質の役割

SSPS の *d*-リモネン吸着画分 SSPS (P), この粉末のプロテアーゼ処理粉末 SSPS (E) 及び SSPS の大豆油乳化後の乳化安定性を, 500 nm の吸光度で Fig. 2 に示す. それぞれの乳化直後の濁度が半分になる時間は, SSPS が 20 分, SSPS (P) が 51 分, SSPS (E) が 7 分であった. それぞれのたん白質含量は, SSPS が 10%, SSPS (P) が 51%, SSPS (E) が 9.8% であった. 乳化能が非常に高い *d*-リモネン吸着多糖 SSPS (P) をプロ

テアーゼ処理した SSPS (E) の乳化能は非常に悪く, 乳化能において多糖結合たん白質が重要であることが分かる. β -Glucosyl Yariv 試薬による測定では, GA に存在するアラビノガラクトタンたん白質は, SSPS 中にはほとんどなかった.

各種オイルの乳化特性

Fig. 3 に, 大豆油, 酪酸エチル, *d*-リモネンの pH 1 ~ 7 までの GA, SSPS を用いて作成した乳化溶液の 20 分後の濁度を, 500 nm の吸光度で示す. SSPS を乳化

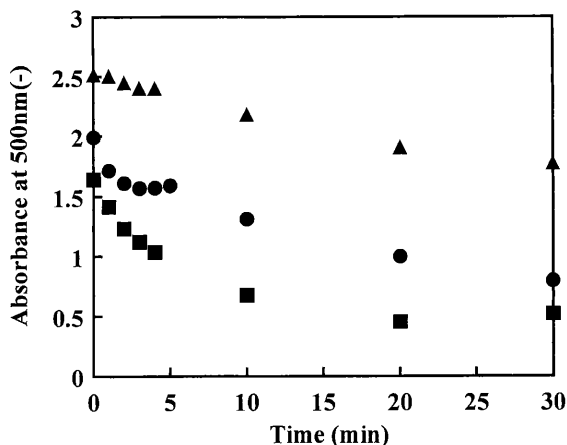


Fig. 2. Emulsion stability of SSPS absorbed with *d*-limonene, SSPS treated with pronase E, or SSPS. (SSPS, ●; SSPS adsorbed with *d*-limonene, ▲; SSPS treated with pronase E, ■)

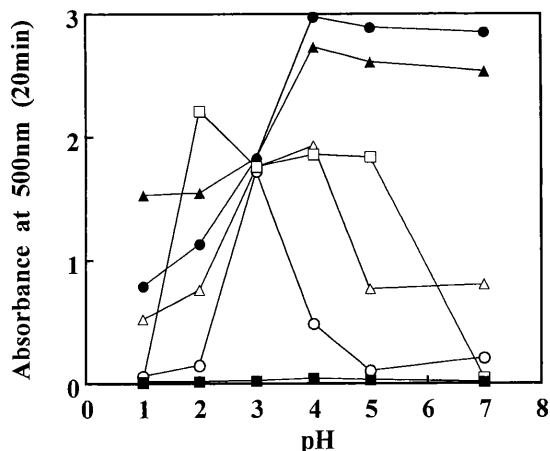


Fig. 3. Emulsion stability of *d*-limonene, soybean oil or ethyl *n*-butyrate with SSPS or GA. (SSPS : ○, *d*-limonene(1%); △, soybean oil(1%); □, ethyl *n*-butyrate(5%). GA : ●, *d*-limonene(1%); ▲, soybean oil(1%); ■, ethyl *n*-butyrate(5%)).

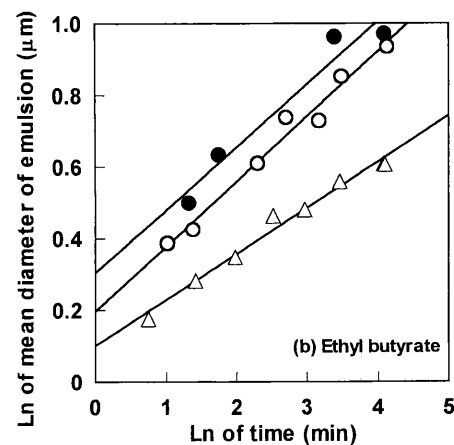
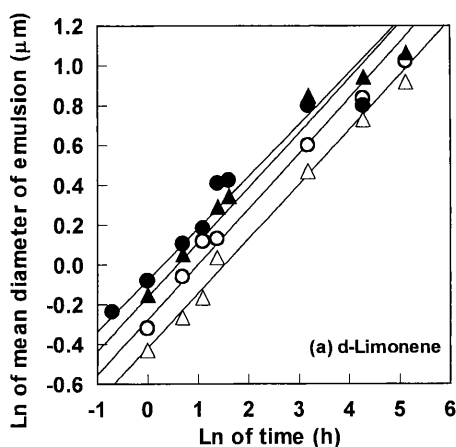


Fig. 4. Stability of emulsion droplet of (a) *d*-limonene and (b) ethylbutyrate expressed by the time change of the mean diameter of the droplet. (Emulsifier concentration 10%. Open symbols emulsified by SSPS, and closed symbols by GA : ○ ●, MD conc. = 0%; △ ▲, 10%)

剤とした場合は、*d*-リモネン、大豆油ともに SSPS 中のたん白質の等電点に近い pH 3~4 のときに乳化活性が最も高いのに対して、GA では pH 3 以上で高い乳化活性を示した。酪酸エチルの場合、GA では全く乳化することができなかった。SSPS を用いた場合は、乳化活性が pH 2~5 で約 1.8 と高い乳化活性が得られた。これは、SSPS 結合たん白質が GA のアラビノガラクトンたん白質と異なり、親水の性質を持っているため酪酸エチルを乳化できると考えられる。次に、*d*-リモネン、酪酸エチルの GA、SSPS 両乳化剤を用いた乳化溶液の乳化安定性を、乳化後のエマルション径変化を調べることににより調べた。Fig. 4 に *d*-リモネン、酪酸エチルの GA、SSPS 各 10% 溶液、及び MD 10% を加えた場合のエマルション径変化を時間に対して両対数プロットで示す。酪酸エチルに比較して *d*-リモネンの場合、乳化溶液は非常に安定であった。*d*-リモネン、酪酸エチルの両オイルとも、GA に比較して SSPS で乳化した方がエマルション径が小さく、さらに MD を 10% 添加した場合エマルション径がより小さくなった。これは、溶液の粘度がより高くなるためと考えられる。

乾燥フレーバー粉末のフレーバー残留率

噴霧乾燥法によるフレーバー粉末作成は、乳化フレーバー溶液を熱風中で微小液滴に噴霧して短時間に乾燥粉末を得る方法で、一般的に用いられている。しかし、疎水性香気成分は相対揮発度が高いため、乾燥中に散出し製品の品質低下を招く。よって、乾燥中の香気成分の散出を阻止するための手法開発が望まれている。乳化剤 GA、SSPS を用いた場合の乾燥粉末中のフレーバー残留率について検討した。*d*-リモネン、酪酸エチルを GA または SSPS 各 10% 溶液に MD を添加した MD 添加率に対して、乾燥粉末中の *d*-リモネン、酪酸エチルの残留率をプロットした図を、Fig. 5 に示す。

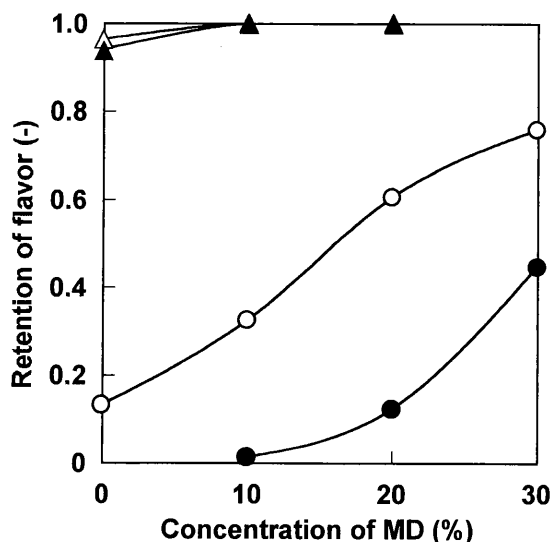


Fig. 5. Retention of *d*-limonene and ethyl butyrate during spray drying as a function of initial MD concentration. (Emulsifier concentration 10%. △, ▲; *d*-limonene. ○, ●; ethyl butyrate. Open symbols emulsified by SSPS, and closed symbols by GA.)

d-リモネンの残留率は、乳化剤にかかわらず残留率は約 100% 近い値であった。これは、*d*-リモネン乳化溶液の安定性が非常に高いためと考えられる。酪酸エチルの場合、残留率は GA と SSPS では大きく異なり、SSPS で乳化した方が酪酸エチル残留率が高い。また、MD 添加によりフレーバー残留率が著しく高くなった。これは、MD 添加による乾燥被膜形成により酪酸エチルの散出が阻止されたためと考えられる。

要 約

豆腐、大豆たん白質製造において副生するおからは、食品廃棄物としてその処分方法が社会問題となっている。このおからを加水分解抽出した水溶性多糖 (SSPS) は、乳化剤、増粘剤としてアラビアガム (GA) の代替品として有望視されている。*d*-リモネンの乳化の際、SSPS の乳化能は GA とほとんど差がなく高い乳化能をもっており、エマルション径もほとんど同じか小さめであった。酪酸エチルを乳化オイルとした場合、GA では全く乳化できず、SSPS で数時間安定な乳化溶液を作成できた。この SSPS の酪酸エチルに対する乳化能を用いて、酪酸エチルの噴霧乾燥粉末を作成し、酪酸エチル残留率約 60% の乾燥粉末を作成できた。

文 献

- 1) Yoshii H, Furuta T, Ikeda M, Nakagawa Y, Hirano H, Maeda Y, Linko Y and Linko P (1998) : Dehydration of okara with calcium chloride. *Food Sci Technol Int Tokyo*, **4**, 89-93.
- 2) Yoshii H, Furuta T, Maeda H and Mori H (1996) : Hydrolysis kinetics of okara and characterization of its water-soluble polysaccharides. *Biosci Biotech Biochem*, **60**, 1406-1409.
- 3) Pearce KM and Kinsella JE (1978) : Emulsifying of a turbidimetric technique. *J Agric Food Chem*, **26**, 716-723.