

高圧処理による大豆の改質に関する研究

藤井智幸*

新潟薬科大学応用生命科学部

High-Pressure Induced Transformation of Soybean

Tomoyuki FUJII

Department of Food Science, Niigata University of Pharmacy and
Applied Life Sciences Niigata 956-8603

ABSTRACT

The effect of high-pressure treatment on soybean as a cellular biological material was investigated from the viewpoints of the cell structure, mass transfer, and enzyme reaction system. The cell structure of soybean was evaluated with the dielectric properties measured at frequencies of 50 Hz-5 MHz. Cole-Cole arc, which indicates the existence of cell structure, was observed in soybean samples, and its radius was decreased due to the high pressure. The result suggested that the structure of soybean was damaged by high-pressure treatment. The hydration process of soybean was selected as one of mass transfer phenomena, and analyzed on the basis of scaling concept. The change in water content during hydration process was described with the scaling law with time. The hydration process of soybean was found to be limited with diffusion inside, because the estimated value of the exponent was close to the theoretical one. The effect of high-pressure treatment on the hydration process of soybean was not obvious. The production rate of free amino acids in soybean during preservation at 25°C was accelerated by high-pressure treatment of 200 MPa. The high-pressure treatment also made the enzymatic production of gamma-aminobutyric acid (GABA) in the soybean, which enriched sodium glutamate, increasing. From these results, the high-pressure treatment induced destruction of cell structure and accelerated biochemical reaction in soybean. In other words, 'high-pressure induced transformation (Hi-Pit)' had occurred in soybean. *Soy Protein Research, Japan* **9**, 47-52, 2006.

Key words: soybean, high-pressure, dielectric properties, hydration, gamma-aminobutyric acid

*〒956-8603 新潟市東島265-1

食品への高圧処理の特徴のひとつは、加熱処理に比べると栄養素の破壊が少なく、生に近い状態が維持されることである^{1,2)}。従って、内在する低分子の食品成分を変質させることなく殺菌することが可能である。栄養細胞は圧力感受性が大きく、処理圧力200~400 MPa (0.1 MPa=1 気圧) 程度で殺菌が可能であることが明らかにされ³⁾、さらに、たん白質の圧力変性⁴⁾やデンプンに対する圧力の作用⁵⁾などに関する知見が蓄積された。

初期の研究では高圧単独の利用による製品化、実用化が目指された。研究の進展に伴って、圧力単独では殺菌が困難な芽胞菌胞子に対し、温度および圧力の併用による殺菌が試みられるようになった。

圧力は食品素材の中を瞬時かつ位置むらが無くほぼ均一に伝播する。従って、例えば、玄米、丸麦、はと麦、きび、赤米、大豆、黒豆、小豆の8種の穀類を材料に味噌を製造する場合、粒子サイズの異なる八穀が混在していても、それぞれの穀物に同程度の高圧効果を与えることが可能である。高圧によって穀粒の内部構造に変化が生じ、結果として発酵性や吸水特性などの加工特性が揃ってくると、混在のままで製造できることが示された⁶⁾。一方で近年、玄米に高圧処理を施すことによって発芽させなくとも γ -アミノ酪酸(GABA)を生成させ得ることが明らかとなった⁷⁾。玄米が持っているグルタミン酸脱炭酸酵素の作用によってGABAが蓄積されたのである。

200~400 MPa程度の圧力領域では、生物素材の細胞構造・膜構造は破壊されるが、酵素などの高分子や低分子の生体成分にはそれほど大きな影響は生じないため、二次的効果として内部での物質移動が速くなったり、酵素反応が促進されたりする。この様相は、食品・農産物が高圧によって形質が変わったとみなすこともできる。

高圧単独のみの場合を第一世代の利用法、熱と高圧の併用を第二世代の利用法と位置付けると、高圧処理によって生じる二次的効果を積極的に利用しようという観点に立つ、圧力、温度に時間の要素を加えた三次元的な利用が第三世代の利用法として考えられるであろう。

本研究では、高圧処理に伴う大豆の組織構造の損傷・破壊や、内部での物質移動の挙動、酵素反応の特性の変化について実験的に検討した。

方 法

材 料

実験に使用した大豆および小豆は、新潟市内で市販されていたものを購入した。

高圧処理

高圧処理には、ピストン式高圧処理装置(神戸製鋼所)を用いた。実験は25℃にて行い、圧力保持時間は設定圧力に達してからの時間とした。

誘電測定

誘電特性は、Ti-Pt電極(1.0 mm ϕ)を備えたLCRメータ(HIOKI, 3532-50)を用いて測定した。試料の複素インピーダンスおよびレジスタンス、リアクタンスを50 Hzから5 MHzの周波数範囲で求めた。ここで、複素インピーダンスZおよびレジスタンスR、リアクタンスXの関係は次式：

$$Z = R + iX$$

のように示される。

吸水過程のスケーリング解析

大豆、小豆に高圧処理(200 MPa, 10 min)を施した後、吸水実験に供した。対照として種皮にキズを入れた小豆、種皮を除去した小豆を用いた。常温で吸水させた試料の含水率を経時的に求め、含水率の経時変化の結果から、およそ0.8~1.3 g-water/g-d.s.の範囲の含水率Wを吸水時間tのべき乗則：

$$W = k \times t^a$$

で表し、指数aを算出した。ここで、kは比例係数である。

大豆中の遊離アミノ酸の定量

大豆を純水あるいは0.05 g/mLのグルタミン酸ナトリウム水溶液に室温にて22時間浸漬した後、200または400 MPaで10分間高圧処理を施した。水分を切って25℃にて5日間保存した。得られた試料を2 g量り取り、乳鉢で軽く破碎し、そこに純水18 mLを加え、粉碎・混合した。得られたペースト状試料を1.5 mLエッペンチューブに入れ10,000rpmで3分間遠心し、上清を分析用試料とした。遊離アミノ酸分析は、アミノ酸分析キットEZ:faast (Phenomenex, CA, USA)を用いて、GC-FID(島津製作所, GC-14A)にて行った。

結果と考察

高圧による組織構造破壊の効果

植物組織の電気的特性には、組織構造に関する情報が含まれていることが知られている^{8,9)}。植物組織のインピーダンスは、低周波数領域から高周波領域になるに従いなだらかに減少する。この現象は β 緩和と呼ばれる、組織構造を有していることと対応している¹⁰⁾。このとき縦軸にリアクタンスを横軸にレジスタンスをプロットしたグラフ(Cole-Coleプロット)には特徴的な円弧が認められる^{11~13)}。大豆の組織構造の損傷の程

度を評価するために、試料に100～400 MPaで10分の高圧処理を施した後、10時間吸水させて充分膨潤した状態で誘電特性を測定した。Cole-Coleプロット (Fig. 1) には円弧が認められ、大豆の組織構造の状態を誘電特性から評価することが可能であることが示された。Fig. 2にCole-Coleの円弧の半径に及ぼす高圧処理の効果の結果を示す。処理圧力が大きくなるにつれてその半径が小さくなったことから、大豆の組織構造が高圧によって損傷・破壊することが示された。

吸水特性に及ぼす高圧処理の効果

大豆内部での物質移動の例として、吸水浸透現象に着目した。豆類のような種皮が関与する系では、中空球モデルで解析することが妥当と考えられるが、高圧処理によって組織構造、特に種皮が損傷を受けた場合には中空球ではなく中実球とみなす方が適切と考えられる。中空球では殻での物質移動が律速となり物質移動量が時間に比例するのに対し、中実球では内部拡散

が律速であり物質移動量は時間の1/2乗に比例する¹⁴⁾。現実的には、豆類における吸水浸透現象は、両者の中間（組み合わせ）となると考えられる。そこで、吸水過程についてスケーリング解析を試みた。吸水実験の結果から、含水率と吸水時間の両対数プロットを得、直線性が認められた領域の傾きから指数 a を算出し、吸水浸透性を評価するパラメータとして用いた。指数 a の値が、1.0に近いときは殻での浸透が律速（中空球モデル）であり、0.5に近いときは内部拡散が律速（中実球モデル）であるとみなすことができる。

まず、種皮が強い水分移動抵抗となっていることが知られている小豆について、その吸水挙動のスケーリング解析を試みた。高圧処理を施した試料および種皮を除去した試料、種皮にキズを入れた試料、未処理試料について、それぞれの含水率の経時変化の結果をFig. 3に示す。種皮の損傷の程度が大きくなるにつれて吸水が速くなっていく傾向が認められた。高圧処理

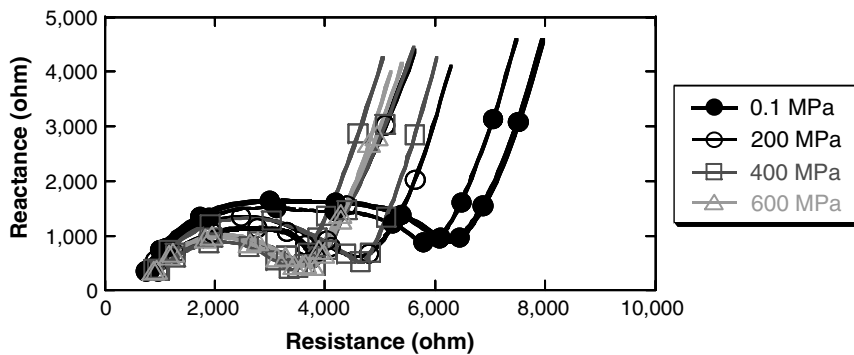


Fig. 1. Effect of high-pressure treatment on dielectric properties of soybean. (Cole-Cole plot)

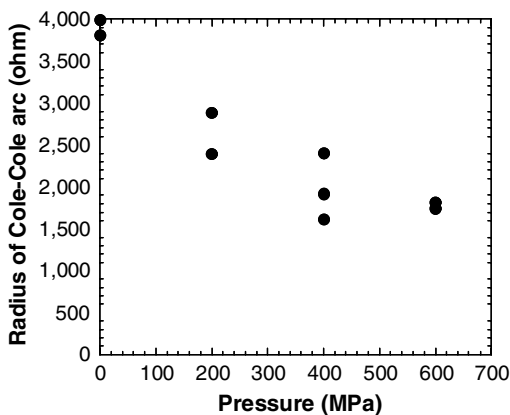


Fig. 2. Effect of high-pressure treatment on radius of Cole-Cole arc of soybean.

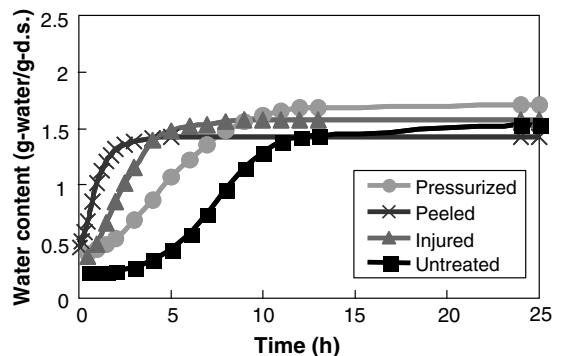


Fig. 3. Time course of the hydration of red beans.

を施した試料における吸水は、未処理試料に比べると速いがキズを入れた試料に比べると遅いという結果となった。この結果から、高圧によって確かに種皮が損傷を受けたが、物質移動抵抗を失わせるほどの損傷していないことが示唆された。大豆の吸水過程の結果をFig. 4に示す。200 MPa、10分の高圧処理を施した試料については、小豆の場合と異なり未処理試料と比較して顕著な吸水挙動の変化は認められなかった。

吸水過程のスケーリング解析の結果をTable 1に示す。高圧処理を施した大豆および未処理試料の指数は顕著な差は無く、0.47～0.58の値となり、中実球モデル

Table 1. Scaling analysis on the hydration of soybean and red bean

Sample	Exponent, a
Peeled red bean	0.45~0.47
Soybean (Pressurized, Untreated)	0.47~0.58
Injured red bean	0.62~0.76
Pressurized red bean	0.84~1.15
Untreated red bean	1.54

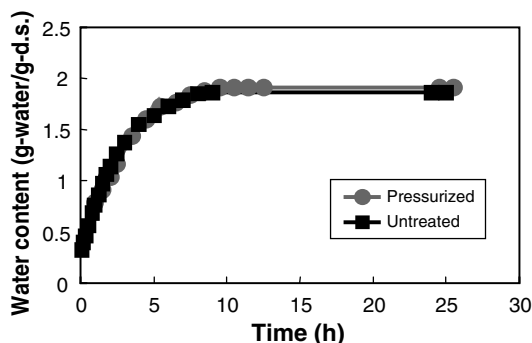


Fig. 4. Time course of the hydration of soybeans.

ルにおける理論値0.5に近いことから、大豆の吸水過程は内部拡散が律速であると考えられた。未処理の小豆の指数は1.54であり、中空球モデルにおける理論値1.0よりも大きくなった結果は、小豆は種皮の一部分から吸水すると考えられていることと対応しているものと思われた。種皮にキズを入れた小豆および高圧処理を施した小豆の指数はそれぞれおおよそ0.76、0.84であったことから、高圧処理は種皮に物理的損傷を与え、透水性を高めて吸水時間を短縮させる効果があることが示された。一方、種皮を除去した小豆の指数はおおよそ0.47であり、大豆と同様に中実球モデルに従うことが示された。以上の結果から、大豆の吸水過程は内部拡散が律速であることが示されたが、顕著な高圧効果は認められなかった。

水浸漬した大豆における内部での酵素反応

生物素材において200～400 MPa程度の高圧処理で細胞や組織構造が破壊された結果、酵素的物質変換作用が生じることが期待される。大豆を純水に浸漬し24時間吸水させた後、200 MPa、10分の高圧処理を施した試料について、高圧処理後3日間25℃で保存して、保存中に生成する遊離アミノ酸を調べた。主要なアミノ酸についての結果をFig. 5に示す。未処理試料であっても25℃で保存する間に大豆中のたん白質が分解され遊離アミノ酸が生成したが、アラニンとグルタミン以外については、未処理試料よりも高圧処理試料の方が生成するアミノ酸量は多かった。アラニンについては、未処理試料と高圧処理試料とに生成速度に顕著には差が無く、グルタミンについては高圧処理試料ではほとんど生成が認められなかった。

さらに、大豆をグルタミン酸水溶液に浸漬して前駆体としてのグルタミン酸を供給することによって

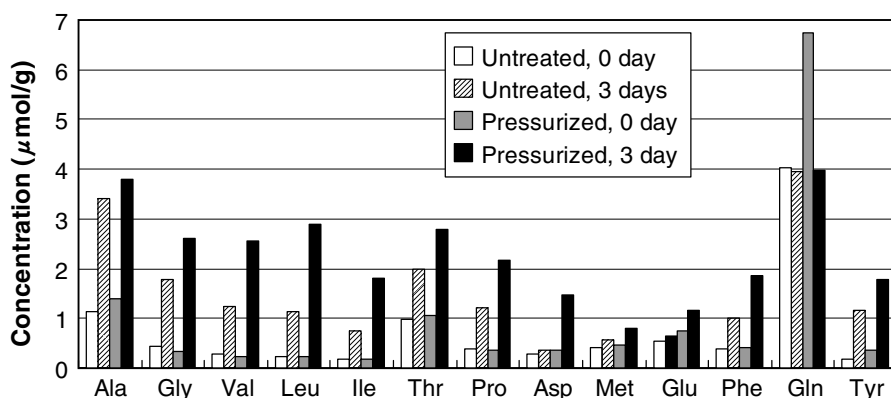


Fig. 5. Effect of high-pressure treatment on the concentrations of free amino acids during preservation.

GABA含量を増やすことが可能かどうか、実験的に検討した。浸漬するグルタミン酸水溶液の濃度を0.05 g/mLとし、200 MPa、10分の高圧処理後25℃で1～4日保存した大豆試料のGABA含量を測定した。保存中でのGABAの生成挙動の結果をFig. 6に示す。高圧処理を施した大豆におけるGABA生成速度は、未処理試料のそれと比べて大きくなった。

これらの結果から、高圧処理によって大豆内部でのアミノ酸生成反応あるいはグルタミン酸脱炭酸酵素の反応が促進されることが明らかとなった。高圧処理によって組織破壊が生じて大豆内部での酵素の移動が容易となり、みかけ上反応が速くなったものと考えられた。

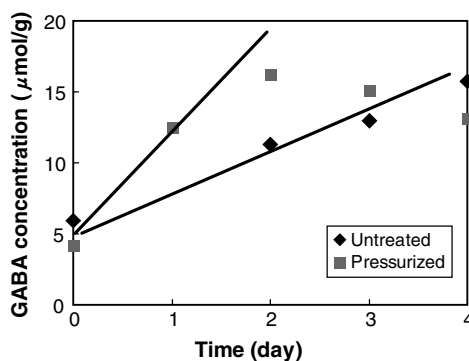


Fig. 6. Time course GABA produced in soybean during preservation.

要 約

高圧処理に伴う大豆の組織構造の損傷・破壊や、内部での物質移動の挙動、酵素反応の特性などの変化について実験的に検討した。100～400 MPaで10分の高圧処理によって大豆の組織構造が損傷・破壊することが示された。大豆の吸水過程は内部拡散が律速であることが示されたが、顕著な高圧効果は認められなかった。また、高圧処理後の保存中に遊離アミノ酸またはGABAの生成が認められ、高圧処理によって大豆内部での酵素反応が促進されることが示された。以上の結果から、大豆を加工する際に高圧処理を前処理に応用すると、組織構造が損傷・破壊し、酵素反応の開始・促進などの変化が生じることが明らかとなった。このような高圧処理による改質を、High-Pressure Induced Transformation (Hi-Pit) と言うことができるであろう。

文 献

- 1) 林 力丸 (1989): 高圧下現象の食品分野への利用。食品への高圧利用, さんえい出版, pp. 1-30.
- 2) Guerrero-Beltran JA, Barbosa-Canovas GV and Swanson BG (2005): High hydrostatic pressure processing of fruit and vegetable products. *Food Rev Int*, **21**, 411-425.
- 3) Yen GC and Lin HT (1996): Comparison of high pressure treatment and thermal pasteurization effects on the quality and shelf life of guava puree. *Int J Food Sci Technol*, **31**, 205-213.
- 4) Iametti S, Donnizzaelli E, Pittia PP, Rovere PP, Squarcina N and Bonomi F (1999): Characterization of high-pressure-treated egg albumin. *J Agric Food Chem*, **47**, 3611-3636.
- 5) Yamazaki A (2005): Application of high pressure and its effects on rice grain and rice starch. *Foods and Food Ingred J Japan*, **210**, 29-36.
- 6) 笹川秋彦, 五味正浩, 大浦克彦, 山崎 彬, 山田明文 (2005): 圧力処理を施した混合穀物を麴の原料とする味噌の製造。日本食品科学工学会誌, **52**, 485-490.
- 7) 杵淵美倭子, 関谷美由紀, 山崎 彬, 山元皓二 (1999): 高圧処理を利用した玄米中へのγ-アミノ酪酸 (GABA) の蓄積。日本食品科学工学会誌, **46**, 323-328.
- 8) 杉山純一 (1988): 食品の電気的特性と品質評価 (その1)。日本食品工業学会誌, **35**, 647-653.
- 9) 杉山純一 (1988): 食品の電気的特性と品質評価 (その2)。日本食品工業学会誌, **35**, 717-722.
- 10) Toyoda K, Kojima H, Miyamoto S and Takeuchi R (1997): Measurement and analysis of moisture changes in agricultural products using FFT noise impedance spectroscopy. *Drying Technol*, **15**, 2025-2035.

- 11) Cole KS (1932): Electric phase angle of cell membranes. *J Gen Physiol*, **15**, 641-649.
- 12) Ohnishi S, Fujii T and Miyawaki O (2002): Electrical and rheological analysis of freezing injury of agricultural products. *Int J Food Prop*, **5**, 317-332.
- 13) Ohnishi S, Shimiya S, Kumagai H and Miyawaki O (2004): Effect of freezing on electrical and rheological properties of food materials. *Food Sci Technol Res*, **10**, 453-459.
- 14) 酒井清孝 (2005): 化学工学, 朝倉書店.