

大豆水溶性多糖を用いた豆腐の凝固速度制御可能な 徐放性粉末ニガリの開発

吉井英文・古田 武

鳥取大学大学院工学研究科

Coagulation Inhibition of Soy Milk with Nigari by Soybean Water-Soluble Polysaccharides

Hidefumi YOSHII and Takeshi FURUTA

Graduate school of Engineering, Tottori University, Tottori 680-8552

ABSTRACT

Coagulation of soy milk is the most important step in the tofu-making process. The amount of coagulant added into soy milk is an especially critical variable during soy milk coagulation and other additives such as polysaccharides also affect the coagulation rate. The main objective of this study was to confirm the influence of addition of soybean water-soluble polysaccharides (SSPS) on the coagulation rate of soy milk with nigari. The protein content in soy milk was 50 g/L. The coagulation rate was measured in terms of the weight ratio of the coagulated portion to the uncoagulated portion. The effect of SSPS addition (0-15 wt%) to nigari solution was investigated. The reaction processes of coagulation of soy milk induced by nigari with and without SSPS were investigated. The SSPS addition to nigari solution retarded the coagulation rates of soy milk, particularly at low temperatures between 20 to 40°C. The coagulation of soy milk with nigari might be assumed as a sequential two-step reaction, which comprised the polymerization reaction of soy protein and gelation reaction of polymerized soy proteins. The gelation reaction of polymerized soy proteins was well correlated with the Avrami equation. The SSPS addition affected the activation energy of the rate constant of gelation reaction. *Soy Protein Research, Japan* **12**, 70-74, 2009.

Key words : tofu, nigari, coagulation, kinetics, ssp

工業的に大量生産される充填豆腐は豆乳と凝固剤の混合液を直接容器に入れ、容器ごと加熱し、冷却してたん白質を凝固させるという方法で製造されている。他の作成方法と比較して、工程が簡略化されており抗菌性に優れている。しかしながら、この工程では高温の豆乳を使用するため、凝固剤を加えると直ちに凝固が始まり、充填の際に、なめらかな食感を得ることが困難となる。そのため、実際の工程では、豆乳を一旦0℃まで冷却することにより凝固速度を抑制している。この冷却工程をなくすことはエネルギーコストの低減につながると考えられる。

豆乳中の大豆たん白質のゲル化は、疎水結合を主とした線状会合体、ジスルフィド結合を得て、ネットワーク構造が形成されると考えられている^{1~5)}。ネットワーク構造の形成は70℃以上高温状態で起きる反応であり、最終的な凝固反応であるため、充填豆腐をなめらかに作製する上であまり重要ではない。充填豆腐をなめらかに作製するためにはその前に起こる2つの段階が重要となる。2つの段階をそれぞれ以下、第一段階凝固、第二段階凝固と仮定した。また、それらはそれぞれ異なる凝固挙動を示した。

大豆水溶性多糖 (SSPS) は、大豆から油脂、たん白質を抽出した後のペクチンを主成分とする残渣を加水分解することにより得られる水溶性の多糖である。この多糖は、大豆たん白との相互作用が強く、豆腐製造過程に何等かの影響を及ぼすと考えられる。本研究では、大豆水溶性多糖 (SSPS) と苦汁又は塩化マグネシウム混合溶液を豆乳の凝固剤として用い、凝固速度に及ぼすSSPSの影響について検討した。

実験方法

豆乳凝固速度測定方法

本実験に用いた豆乳は (株)東京めいらく製無調整豆乳を用いた。豆乳中のたん白質含有量は50 g/Lであった。苦汁は日本海水製のWMを用いた。この苦汁のモデル溶液として、本実験では苦汁と等しい塩濃度の塩化マグネシウム溶液濃度を用い、添加物として大豆水溶性多糖 (SSPS (S-EN, S-LN, S-DN)) やアラビノキシラン (アラビノースとキシロースで構成されるヘミセルロースの主成分)、マルトデキストリン; DE2 (澱粉を酵素で加水分解した酵素変性デキストリン) を用いた。

試料ビン (φ45 mm×95 mm) に蒸留水30.1 gと塩化マグネシウム19.9 gを加えマグネチックスターラーで緩やかに攪拌し溶解させ、塩化マグネシウム溶液を

調整した。塩化マグネシウム溶液のMg濃度は、一般に販売されている苦汁中のMg濃度と同等とした。ネジ口試験管 (φ18 mm×74 mm) に豆乳 (たん白濃度0.1 g/mL) 3.9 gを入れた。この溶液に塩化マグネシウム溶液44.0 μL又は10%の添加物を含有した塩化マグネシウム溶液を48.4 μL添加し、その後ボルテックスミキサーで5秒間攪拌し、所定温度に設定した恒温水槽に戻し静置した。所定時間毎に試験管を取り出し、氷水で2分間冷却し、遠心分離 (1,000 rpm, 5 min) した。遠心機から取り出した試験管を逆様にして、1分間に落下する豆乳の量を計量した。この重量を未凝固豆乳量とし、凝固率は以下の式で定義した。

$$\text{凝固率 (\%)} = \frac{0 \text{ minでの落下豆乳量 (g)} - \text{各時間での落下豆乳量 (g)}}{0 \text{ minでの落下豆乳量 (g)}} \times 100$$

凝固率の経時変化を次のWeibull式⁶⁾を用いて相関した。

$$A = A_{\max} - (A_{\max} - A_0) \exp \{- (kt)^n\}$$

ここで、 A_{\max} は最大凝固量、 A_0 は最小凝固量、 n は凝固機構パラメーター、 k (min^{-1}) は凝固速度定数である。相関式より凝固速度定数 k を算出した。

SSPSと豆乳を混合した場合の豆乳凝固速度測定方法

容積1 Lの試料ビンに豆乳1,000 g入れ、SSPS (S-EN) 1.1 gを加えマグネチックスターラーを用いて攪拌し完全に溶解させた。ネジ口試験管 (φ18 mm×74 mm) に、SSPS (S-EN) を加えた豆乳 (たん白濃度0.1 g/mL) 4.0 gを入れた。この溶液に塩化マグネシウム溶液44.0 μL添加し、その後ボルテックスミキサーで5秒間攪拌し、所定温度に設定した恒温水槽に戻し静置した。所定時間毎に試験管を取り出し、氷水で2分間冷却し、遠心分離 (1,000 rpm, 5 min) した。遠心機から取り出した試験管を逆様にして、1分間に落下してくる豆乳の量を計量した。凝固率の算出方法、Weibull式による相関方法は前述の通りである。

結果と考察

SSPSによる凝固遅延効果

塩化マグネシウム溶液を用いた場合 (Fig. 1(a)) とSSPS (S-EN) を10%添加した塩化マグネシウム溶液を用いた場合 (Fig. 1(b)) の豆乳の凝固の様子 (豆乳温度25℃, 反応時間5 min) をFig. 1の写真に示した。添加物なしの (a) の場合は凝固反応が進んでおり、豆乳が落下していないのに対して、SSPS (S-EN) を10%添加した (b) の場合は豆乳の凝固が阻害されており、多くの豆乳が落下していることよりSSPSの凝固阻害効果が視覚的に観察された。



Fig. 1. Inversion photos for the tube of coagulated soy milk in the tube with and without SSPS(S-EN).
 (a) Magnesium chloride 0.48 wt%
 (b) Magnesium chloride 0.48 wt% and SSPS 10 wt%

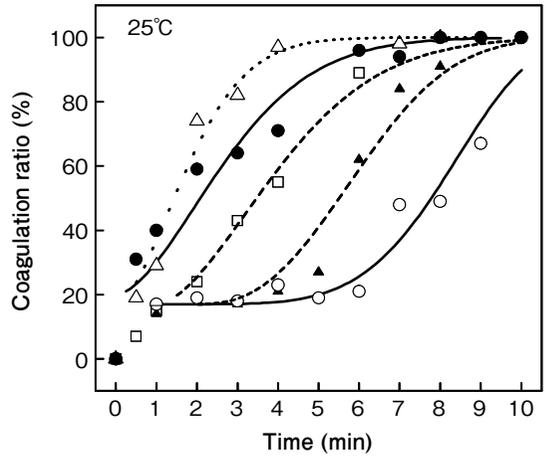


Fig. 3. Effect of SSPS addition on the coagulation rate of soy milk.
 0% \triangle , 2% \bullet , 3.5% \square , 5% \blacktriangle , 10%

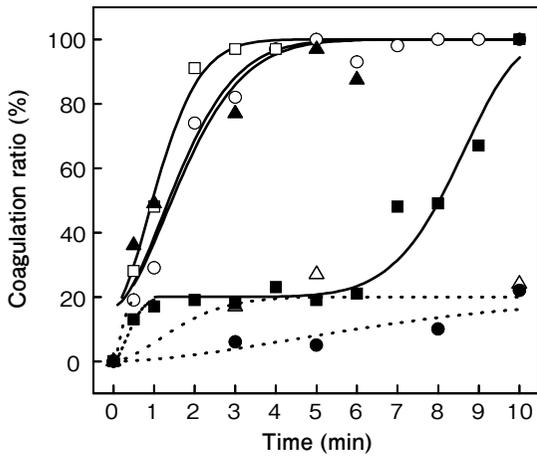


Fig. 2. Effect of additives on the coagulation rate of soy milk.
 \bullet SSPS(S-DN), \triangle SSPS(S-EN), \blacksquare SSPS(S-EN),
 \circ No addition, \blacktriangle Arabinosylian,
 \square Maltodextrin(DE=2)

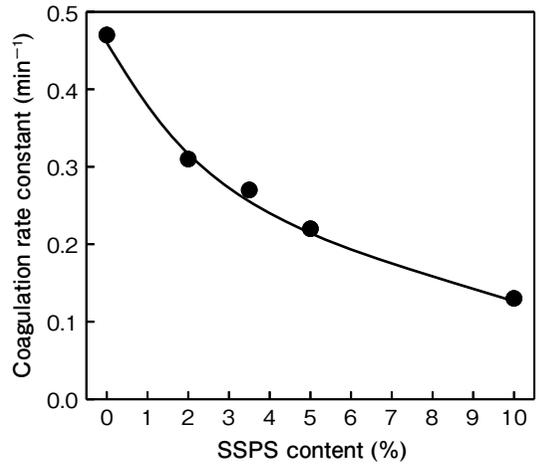


Fig. 4. Effect of SSPS (S-EN) content on the coagulation rate constant at 25°C.

塩化マグネシウム溶液を凝固剤として用い、25°Cで豆腐を作製する場合と、SSPSなどの添加物を10%加えた塩化マグネシウム溶液を凝固剤として用いる場合の豆乳凝固率の経時変化をFig. 2に示した。豆乳の凝固過程を、非凝固量を遠心後、チューブを逆様にして落下した豆乳重量から測定した場合、図に示すように2段階の凝固過程が見られた。凝固初期のゲル化による落下量の低下の段階とゲル化した豆乳の固化段

階の連続2段階反応として取り扱い、2段階の反応をWeibull式で相関した。図中のシンボルは実験値を示しており、曲線はWeibull式で相関した値を示している。また、点線は第一段階凝固率の経時変化を、実線は第二段階凝固率の経時変化を示している。それぞれのパラメーターは第一段階の場合、最大凝固量 A_{max} は20、最小凝固量 A_0 は0、凝固機構パラメーター n は1.7とし、第二段階の場合、最大凝固量 A_{max} は100、最小

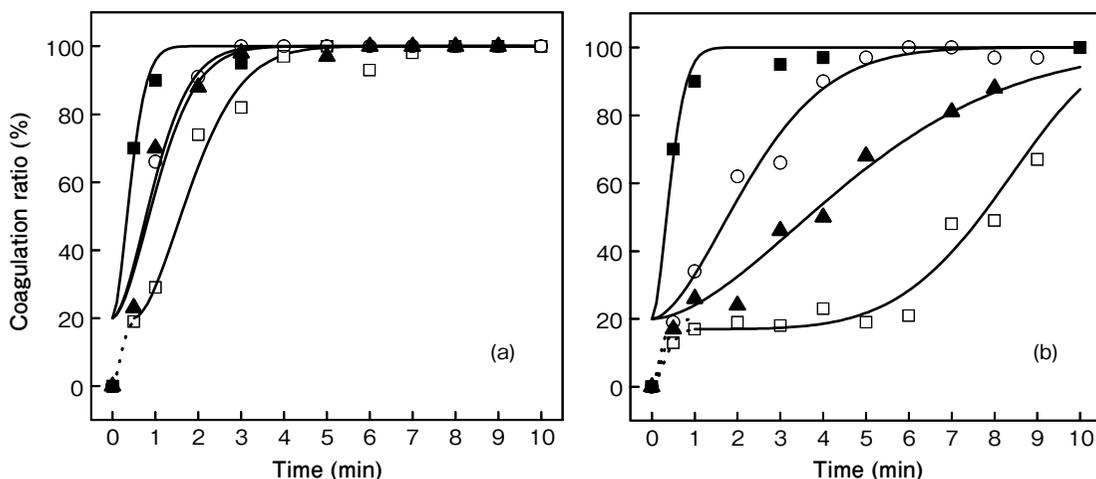


Fig. 5. Effect of 10 wt% SSPS addition on the coagulation rate at various temperatures.
 (a) Magnesium chloride 0.48wt%, (b) Magnesium chloride 0.48 wt% and SSPS (S-EN) 10 wt%
 Temperature: 25°C □, 30°C ▲, 35°C ○, 50°C ■.

凝固量 A_0 は20, 凝固機構パラメーター n は1.7とした。第一段階の凝固速度定数は k_1 , 第二段階の凝固速度定数は k_2 と表記した。SSPSを10%添加した塩化マグネシウム溶液を用いた場合, 豆乳凝固率の増加は抑えられ, 豆乳の凝固は遅延された。またSSPSの種類の中でもSSPS (S-DN) を添加した溶液を用いた場合に最も凝固が遅延された。アラビノキシランやMD (DE2) などの添加物を加えた溶液を用いた場合, 添加物による豆乳の凝固遅延効果は見られず, 逆に凝固速度が速くなる場合も見られた。

凝固遅延効果に与えるSSPS濃度の影響

SSPS (S-EN) の添加量による豆乳凝固遅延効果への影響についてFig. 3に示した。また, Fig. 3のWeibull式の相関より求めた第二段階凝固速度定数 k_2 をSSPS濃度に対してプロットしたものをFig. 4に示した。Fig. 4より, SSPSの豆乳凝固の遅延効果はSSPSの濃度が高いほど効果が高いことが確認できた。しかし, SSPS添加により塩化マグネシウム溶液の粘度は急激に増加するため, SSPS含有量は10%が限界であると考えられる。

豆乳温度がSSPSの豆乳凝固遅延効果に与える影響

塩化マグネシウム溶液を凝固剤として用いた場合および, SSPS (S-EN) を10%添加した塩化マグネシウム溶液を凝固剤として用いた場合の, 豆乳凝固速度に及ぼす影響について検討した結果をFig. 5に示す。Fig. 5よりSSPS (S-EN) を10%添加した溶液を用いた場合, 豆乳凝固率の増加が塩化マグネシウムの場合と比べて凝固が遅延されていることがわかる。また,

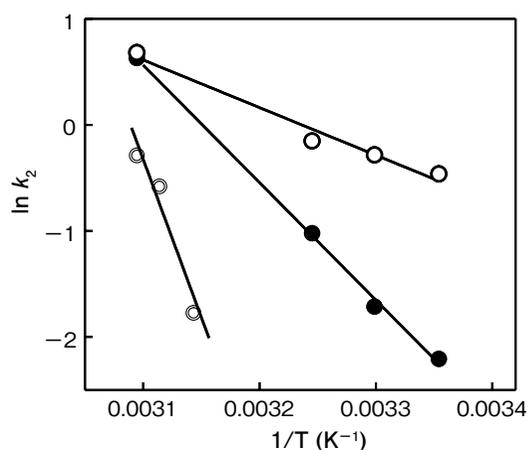


Fig. 6. Arrhenius plot for the coagulation rate constant for the second coagulation step.
 ○ Magnesium chloride 0.48 wt%, ● Magnesium chloride 0.48 wt% and SSPS (EN) 10 wt%, ◎ Magnesium chloride 0.48 wt% and SSPS (S-EN) 15 wt%.

SSPS (S-EN) の豆乳凝固遅延効果は豆乳温度に影響を受けることがわかった。

Fig. 5のWeibull相関式から得られたそれぞれの第二段階凝固速度定数 k_2 の値をアレニウスプロットしたものをFig. 6に示した。直線の傾きより求めた活性化エネルギー E_0 を比較すると, 塩化マグネシウム溶液を凝固剤として用いた際の $E_0=37$ kJ/molより, SSPS (S-

EN) を10%添加した塩化マグネシウム溶液を凝固剤として用いた際の $E_0=92$ kJ/molの方が大きい. SSPS (S-DN) を15%添加の場合は, $E_0=261$ kJ/molであった. このことより, 凝固剤にSSPS (S-EN) を10%添加することにより豆乳の凝固が遅延されることが確認できた. また, 豆乳温度が低いほどSSPSの豆乳凝固遅延効果が大きくなることが確認できた.

SSPSと豆乳を混合した場合の豆乳凝固速度の変化

SSPS (S-EN) を加えた豆乳と, 添加物を加えない豆乳に, それぞれ塩化マグネシウム溶液を添加して豆腐を作成する際の豆乳凝固速度測定した. SSPS(S-EN)

を加えた豆乳と, 添加物を加えない豆乳の凝固速度を示す曲線はほぼ同じ挙動を示し, 凝固速度定数 k も 0.55 min^{-1} と 0.50 min^{-1} と近い値が得られた. 予め豆乳とSSPSを混合することで, SSPSのカルボキシル基とたん白質のアミノ基が結合する. そのためSSPSのカルボキシル基がマグネシウムと結合できないために凝固速度を遅延する効果が得られないと考えられる. このことより, 予めSSPS (S-EN) を豆乳に加えた場合, SSPS (S-EN) の豆乳凝固遅延効果は見られず, SSPS (S-EN) は塩化マグネシウムと混合することで, 凝固遅延効果が現われると考えられる.

要 約

SSPSを塩化マグネシウムに添加することで, 豆腐作製時の豆乳凝固を遅延させる効果が得られた. 豆乳の塩化マグネシウム溶液添加による凝固過程を2段階の連続反応としてWeibull式で相関し, 10% SSPS (S-EN) 含有塩化マグネシウムによる2段階目の凝固速度定数の活性化エネルギーとして92 kJ/molが得られた.

文 献

- 1) Yamauchi F, Yamagishi T and Iwabuchi S (1991): Molecular understanding of heat-induced phenomena of soybean protein. *Food Rev. Int.*, **7**, 283-322.
- 2) Lu JY, Carter E and Chung RA (1980): Use of Calcium Salts for Soybean Curd Preparation, *J. Food Sci.* **45**: 32-34.
- 3) Liu K (1997): Soybeans: Chemistry, Technology and Utilization, Aspen Publishing, Gaithersburg, MD.
- 4) Fukushima D (1981): Soy Proteins for Foods Centering Around Soy Sauce and Tofu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **58**, 346-354.
- 5) Wang C, Johnson LA and Wilson LA (2003): Calcium coagulation properties of hydrothermally processed soymilk. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80**, 1225-1228.
- 6) Cunha LM, Oliveira FAR and Oliveira JC (1998): Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of process described by the Weibull probability distribution function. *J. Food Eng.*, **37**, 175-191.