湯葉の膜質に対する脂質の関与について

渡辺 研*・渡辺知紀*・岡本 奨*

On the Contribution of Lipid to the Properties of Yuba-film

KEN WATANABE*, TOMONORI WATANABE* and SUSUMU OKAMOTO*

In the previous paper the authors reported the functional properties of Yuba-film made from soybean 11 S and 7 S globulins. The present work aims at elucidation of the effects of lipid to the properties of Yuba-film prepared from the respective proteins.

The protein solutions homogenized with soybean oil were used to prepare the Yuba-film, and physical properties of the formed films investigated, and extractability of lipid by solvents from the films was also examined to reveal the lipid distribution in the films.

The films containing lipid were generally stronger and more extensible than the protein film, and the 11 S film was more significant in these properties in comparison with the 7 S film. The lipid contained in the 7 S film was largely extracted with ether and chloroform-methanol mixture, but only partial lipid was extracted from the 11 S film. From the result it might be thought that 11 S was more lipophile than 7 S.

(Received Oct. 1, 1974)

湯葉は豆乳成分の蛋白質、脂肪、炭水化物などを取りこんだ皮膜性食品であるが、著者らは湯葉の生成機構解明の目的で、従来主として成膜能をもつ蛋白質の挙動について検討してきた。湯葉生成への脂質の関与に関しては報告は少なく、著者の一人は湯葉膜中の脂肪球の分布状態¹⁾、成膜速度と脂質の酸化との関連²⁾について報告し、また Wu らはモデル豆乳を用いて油脂の種類と皮膜収量との関係³⁾や含脂率の異なる油糧原料と成膜速度、膜強度との関係⁴⁾などについて報告しているのみである。

著者らは前報¹⁾において大豆 11 S および 7 S グロブリン粗分画より生成した蛋白質皮膜はその物性に著しい差異があることを明らかにしたが、今回はこれら両グロブリンへの脂質の関与について検討したところ、脂質は膜質に予想以上の影響を与え、また 11 S、7 S グロブリンとの相互作用もそれぞれ相異なることを認めたので報告する。

試料および実験方法

1. 11 S および 7 S グロブリンにとむ画分の調製
ヘキサン抽出低温脱脂大豆(米国イリノイ産)を用い、

大久保らの方法⁵⁾に準じて 11 S グロブリンにとむ画分と 7 S グロブリンにとむ画分を調製した。両画分について超遠心沈降で確かめたところ、そのパターンからみて純度においても冷沈法に遜色がなかった。両画分は乾燥することなくペースト状のまま実験に供した。以下それぞれ単に 11 S、7 S という。

2. 湯葉膜の生成

所定の濃度に調製した蛋白質溶液 200 ml を pH 7.0 に調整し、蛋白質と脂質の割合が 5:1, 5:2, 5:3, 5:4 となるように精製大豆油を添加し、油脂量に対し大豆レシチン 2 % を加えミキサーで 90 秒間ホモジナイズした。全固形分濃度(蛋白質+油脂)は 5 % および 10 % の 2 種類とした。これら調製モデル豆乳を用いて前報¹⁾に準じて成膜させ第 1 膜は気泡を含むので使用せず、第 2 ~ 5 膜を試料として物性測定その他を行ない、第 2 ~ 6 膜を用いて脂質の抽出実験を行なった。蛋白質濃度の調整はケルダール法による分析値に基づいて行なった。なお使用したレシチンはアセトン不溶物 64.3 % であった。また天然の豆乳の組成比は 5:2、固形分含量は 5 ~ 7 % 附近である。

* 東京農工大学農学部 (東京都府中市幸町 3-5-8)

* Faculty of Agriculture, Tokyo Noko University. Fuchu-shi, Tokyo.

3. 電子顕微鏡観察

蛋白質と脂質の比 5:2 の皮膜につき、その乾物の破断面を走査型電子顕微鏡（日本電子 K.K. 製 JSM-U 3 型）を用い倍率 700~3,000 倍で前報⁵⁾と同様に観察した。

4. 皮膜生成速度の測定

全固形分 5% の溶液を使用し、蛋白質のみの溶液と大豆油を含む上記各組成の溶液とについて比較した。溶液を 95°C の湯浴中のステンレスバット (14×11×4.5 cm) に入れ、初膜採取後 30 分後に第 2 膜を採取し、水洗することなく 2×2 cm の正方形に切り 105°C 乾燥器で乾燥後秤量して、Wu⁴⁾に準じ g/min-m² の単位で表示した。

5. 湯葉膜強度の測定

インストロン型自記引っ張り試験器を用い、各枚目皮膜からきりとった 10×5 mm の試料片につき前報⁵⁾と同様に破断強度、伸び率を測定した。また伸度は実際のチャートの読みの伸びに引っ張り速度 1.3 mm/sec を乗じて cm 単位で表示した。測定値は各試料につき 20 回測定し平均値を求めた。

6. 油脂抽出率の測定

全固形分 10% の溶液よりえた各組成の皮膜をデシケーター中で十分乾燥後、乳鉢および粉ひき器を用いて約 1~2 mm の細かい破片状とし、その 3 g を精秤しソックスレー抽出器でまずエーテル、ついでクロロホルム-メタノール (2:1) 混液でそれぞれ 16 時間抽出し、同一試料につき 3 回の平均値を出した。脂質添加量は次式によって算出した量であり、各枚目の膜組成は必ずしも一定でない^{1),7)}ので、実際と若干の差異があると思われる。

$$\text{添加脂質量} = a \times \frac{L}{S}$$

- a ……抽出用乾燥試料量 (g)
 L ……蛋白溶液に加えた油脂量 (g)
 S ……豆乳溶液中の全固形分量 (g)

7. ディスク電気泳動

11 S, 7 S およびこれらに 5:2 の割合で脂質を添加した溶液につき、未加熱および 50°C, 60°C, 70°C, 80°C 加熱直後のものおよび 80°C, 30 分加熱処理したものを、前報⁵⁾と同様にしてアクリルアミドゲル電気泳動を行なった。

実験結果および考察

1. 電子顕微鏡観察

11 S と 7 S との間に特別な差異は認められず、共に

脂肪球は均一に分散して存在した。ホモジナイズ時間 90 秒では脂肪球の大きさは平均約 3 μ であったが、ホモジナイズ時間を倍にすると約 2.2 μ となった。しかし天然豆乳からの湯葉では 0.5 μ 前後¹⁾であり、市販湯葉の状態を再現することは困難であった。脂肪球は蛋白質粒子にとり囲まれるようにして存在していたが、この点は田村⁸⁾が豆乳凝析の研究で述べている状態と類似していた。電顕写真の 1 例を図 1 に示す。

2. 皮膜生成速度におよぼす影響

脂質が多い組成の場合、脂質が液面に拡がり蒸発量などに影響する懸念があったので、まず溶液の組成が異なっても成膜中の水分蒸発量にほとんど差異のないこと（図 2）を確認の上、各種組成溶液の第 2 膜生成速度を測定した。その結果は図 3 に示すとおり、5:1 が最も大きく脂質の増加に伴って成膜速度が低下した。蛋白質濃度を一定にして組成の異なる場合についても検討したがほぼ同様な結果を示し、蛋白質濃度のちがいに基づくものでないことがわかった。また脂質添加の場合 7 S の方が 11 S よりわずかに成膜が速かった。

Fig. 1. States of Lipid Distribution in the 11 S and 7 S Globulins Films.
 (×1,000, Protein-oil ratio 5:2, Total solid 5%)

Fig. 2. Amount of Evaporated Water during the 2nd Film Formation after Scooping of the 1st Film. (Total Solid 5%)

Fig. 3. Effect of Protein-Oil Ratios on Film Formation Rate. (Total Solid 5%)

3. 強伸度におよぼす影響

前報⁵⁾で 11S および 7S よりなる皮膜の物性が著しく相異なることを明らかにしたが、脂質の添加は両グロブリン皮膜の性状に著しい変化を与えることがわかった。図4は全固形分 5% および 10% 溶液における各組成に対応する破断強度を示したもので、脂質無添加と比べ 5:2 附近の組成では強度は 11S, 7S とともに急増し、特に 11S は飛躍的に強度増大することを示した。伸度も図5に示すように一般に脂質添加によって伸びやすい性質となり、これも 11S の方が影響が大きかった。伸び率は強度とはほぼ逆の関係になっており、強度大なるものほど伸び率は小さい。前報にものべたように伸び率は近似的にヤング率の逆数となっているので、この値は大略の硬軟度を表示するものと考えてよいが、一般に脂質添加によって 11S, 7S の間の差は小さくなる傾向が認められた (図6)。

これらの結果は全固形分濃度を一定とし組成を変化させた場合についてであるので、その組成により固形分濃度 5% のものは蛋白濃度は 2.8~4.1%, 10% のものは 5.6~8.3% の間にある。従って強伸度の変化は脂質添加の影響のみでなく、蛋白濃度の大小にも左右されることが考えられる。しかし組成比を 5:2 と一定にし蛋白濃度を変化させた場合の強度変化は図7のごとくで、11S, 7S とともに蛋白濃度 7% 附近が強度的に最大値を示したが、変化は一般になだらかで組成のちがいに伴うような大きな変化は、試験した各組成に相当する蛋白濃度範囲では起らなかった。

4. 油脂抽出率

電子顕微鏡的には 11S, 7S における脂質の存在状態に差異を認めることができなかったが、溶剤による抽出

の際の挙動は著しく異なっていた。図8のようにエーテル抽出率は 11S, 7S とともに同様の傾向をしめし 5:1, 5:2 では抽出率 10% 程度で低く 5:3, 5:4 となると抽出量が増大してきた。しかしクロロホルム-メタノール混液では 11S, 7S は著しく相異し、7S では添加脂質に対して残りの大部分が抽出されたのに対し、11S は 5:1, 5:2

Fig. 4. Effect of Protein-Oil Ratios on Tensile Strength of Yuba Films.

Fig. 5. Effect of Protein-Oil Ratios on Tensile Strain of Yuba Film. (Original length 1.0cm)

では抽出量少く50%以上の脂質が溶出しがたい状態で皮膜中に残存することを示した。なおホモジナイズ時間を長くして脂肪球を小さくしたものでは両溶剤による抽出率に若干の相異があったが、全抽出率には大差がなかった。酸沈蛋白質を用いた場合でも同様なことが観察され¹⁾一部脂質がエーテルによって溶出しがたい状態となったが、その原因の大部分は11Sに帰因し、11Sが脂質と結合しやすい性質を有しているものと思われる。

Fig. 6. Effect of Protein-Oil Ratios on Extension Modulus of Yuba Films.

Fig. 7. Changes of Tenile Strength with Changes of Protein Concentration. (Protein-Oil ratio 5:2)

柴崎ら⁹⁾は11S, 7S粗画分の乳化能は11Sの方が7Sよりかなり大きく、また加熱によって7Sも乳化能は増大するが、加熱した乳化液から遠心分離によって7Sではクリーム層を分離しうるのに対し、11Sでは分離されないことを認め、11S, 7Sの脂質との親和性の相異を示唆している。しかし7Sでも5:1, 5:2の組成ではエーテル抽出分少く、大部分はクロロホルム-メタノール抽出分であった。これらの事象は11S, 7Sの脂質親和性の相異のほか、皮膜中の脂肪球、蛋白質の存在状態の組成に伴う相異にも依存するものと思われる。

5. 脂質添加によるゲル電気泳動の変化

加熱に伴う11S, 7Sの電気泳動パターンの変化は70°C以上で著しくなる⁹⁾が、脂質を添加した場合でもほぼ同様な傾向が認められた。図9では無加熱の場合と成膜条件の80°C, 30分の場合の油脂無添加と添加について泳動パターンを模式図で比較した。蛋白質単独の場合と脂質添加の場合とは明らかに異なるが、脂質添加によってサブユニット解離状態が変わってくるのか、新たに脂質と蛋白質の複合体が生成するのかわかり不明である。脂質添加による両グロブリンの氨基酸組成の変化についても調べたが、ほとんど変化が認められなかった。柴崎ら⁹⁾は豆乳から遠心分離によって分離したクリーム層中には、水抽出蛋白質の多数の成分の中、電気泳動的に特定の数バンドのみが認められ、また加熱によって乳化能の増大したもののクリーム層中にもこれに相当する蛋白質成分が多く含まれており、加熱過程で生成する特定の

Fig. 8. Lipid Extractability with Ether and Chloroform-Methanol Mixture from Yuba Films of Different Protein-Oil Ratio. (Total Solid 10%)

Fig. 9. Changes of Acryloamide Gel Electrophoresis Patterns of Globulins with Addition of Lipid.

蛋白質成分が脂質と強い親和性をもつものと推定している。脂質添加と無添加の場合の泳動パターンの相異はこれらの複雑な関係を反映しているものと思われる。

要 約

脱脂大豆粉の水抽出物よりえた 11S グロブリンにとむ画分 (11S) と 7S グロブリンにとむ画分 (7S) に、それぞれ蛋白質と脂質の比が 5:1, 5:2, 5:3, 5:4 となるよう大豆油を加え、全固形分濃度を 5% および 10% としてホモジナイズし、約 80°C に加温して湯葉膜を生成させ、その皮膜について電子顕微鏡観察、物性測定を行ない、またこれら皮膜をエーテルついでクロロホルム-メタノール混液で抽出し脂質の抽出率を調べた。

その結果蛋白質のみの皮膜と比較して脂質を添加した

ものは破断強度、伸度とも 1.5~2 倍の値を示し、特に 11S に強い影響を与えた。抽出率については 7S の場合は両溶媒で大部分抽出できたが、11S の場合は組成 5:1, 5:2 では非抽出率が 50% 以上もあった。11S, 7S 膜は電子顕微鏡的には差異が認められなかったが、物性および脂質抽出率では大きな差異があり、特に天然豆乳の組成に近い 5:2 附近で上記の特色が著しかった。

終りに蛋白成分分析法について御教示いただいた東北大学農学部柴崎研究室の皆様および試料脱脂大豆を提供いただいた味の素株式会社に感謝する。

文 献

- 1) 岡本 奨・丸山美江子: 食品工誌, **13**, 184 (1966).
- 2) 岡本 奨: 食品工誌, **14**, 148 (1967).
- 3) Wu, L. C. and BATES, R. P.: *J. Food Sci.*, **37**, 40 (1972).
- 4) Wu, L. C. and BATES, R. P.: *J. Food Sci.*, **38**, 783 (1973).
- 5) 白井正澄・渡辺 研・岡本 奨: 食品工誌, **21**, 324 (1974).
- 6) OKUBO, K., TACOBUCCHI, G. A. and MYERS, D. V.: *Cereal Chem.*, 投稿中.
- 7) 岡本 奨: 食品と科学 1969 年臨時増刊号 (食品と科学社) p. 158 (1969).
- 8) 田村雀央: 工化, **62**, 1877, 1880 (1959).
- 9) 柴崎一雄・大久保一良・佐藤隆夫: 食品工誌, **19**, 580 (1972).

(昭和 49 年 10 月 1 日受理)