総 説

大豆タンパク質の構造と食品物性

山 内 文 男*

Structure and Food Properties of Soybean Proteins

FUMIO YAMAUCHI*

大豆は古来アジアを中心とした地域の重要なタンパク質源で、豆乳、豆腐や、さらに味噌、醤油、納豆などの伝統的食品として利用されてきた。近年、米国において小麦と共に植物タンパク質として、高価な動物性タンパク質の混合物、あるいは組立食品の素材として利用されはじめた。わが国においても次第に生産量が増し、とくに200カイリ海域問題もあり魚肉製品にも多く利用されている¹⁾。大豆タンパク質は栄養価も高く、これから予想される食糧問題解決の重要なタンパク質源として注目されていることは良く知られている。

伝統的食品の製造法の改善や、品質向上、あるいは更に高度な合理的利用を行なうには大豆タンパク質の構造が完全に解明されればより有効である。そしてその構造に基づいて発現する物性との関連が明らかになれば、より広い利用へとつながるであろう。

大豆タンパク質については、基礎から食品的研究まで含めると非常に多くの報告がなされている。従って文献を調べるのに多くの労力を必要とするので、ここでは出来るだけ多くの文献を、簡単ではあるがなるべく網羅して紹介したい。

大豆タンパク質の構造についてはすでに成書²⁾や総説³⁾があり、食品の利用についても成書²⁾や総説^{4,5)}があり、また構造とその利用からの総説⁶⁻⁸⁾がある。これらの中で構造については越山の総説(1976)⁹⁾と食品の物性については青木の総説(1975)⁶⁾が比較的新らしく良くまとまっている。よってここではこれらの総説に載っている内容は基本的なことだけにとどめ、これらに含まれていない報告と、それ以後1978年中頃までの報告を中心

にその概要をのべたい。

タンパク質は高分子なので食品的特性としては味や香りよりも物性が主体を占めているので構造と物性に主体を置いて述べる。なおこの両者を結びつけるタンパク質の変性^{4,6)}という観点から眺めるのも興味ある領域であるが、この点に関しては他の稿に譲りたい。

大豆タンパク質の構造と物性との関連は次第に明らかになりつつあるが、まだ多くは解明されていない。この関連性を研究する上で最も障害になり易いのは、これまでの食品試験法で物性を測定する際に多量の試料を必要とすることである。もちろん量的に調製しやすい粗タンパク質画分でも、ある特性が知られ有効な利用に結びつくことはあり得る。しかし核酸やフィチンなどは比較的強固にタンパク質と結合しており、ある物性にはこれらの物質が関与していることも考えられるので、厳密には精製されなくてはならない。超遠心分析やゲル電気泳動で単一なタンパク質を得るには大変な労力を必要とする。そこで一方では純度の高いタンパク質を容易に多量調製する方法の検討と共に、他方なるべく少量の試料で物性を測定する方法の開発が必要である。よって使用されている測定方法の概要についても述べたい。

大豆タンパク質の構造

(1) 大豆タンパク質の分類^{2,3)}

大豆種子中には約40%のタンパク質が含まれ、脱脂大豆を水抽出すると約90%のタンパク質が抽出される。これをpH4~5の酸性にするとタンパク質の約80%が等電点沈澱するので、酸沈澱タンパク質あるいは大豆グ

* 東北大学農学部食糧化学科(〒980 仙台市堤通雨宮)

Department of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University, Sendai, Miyagi

表 1. 大豆タンパク質の分類と組成

タンパク質の種類		組 成	
沈 降 成 分	血清学的成分	超遠心分析 ¹⁴⁾	免疫的測定 ⁸⁾
2S	タンパク質 α-コングリシニン	16 %	15 %
7S	" β-コングリシニン γ-コングリシニン	41 7	27.9 3.0
11S	" グリシニン	31	4.0
15S	" —	~3	—

ロブリンと呼ばれる。超遠心分析によると、2, 7, 11, 15 の 4 成分にわかれ、免疫学的にはグリシニン、α-, β-, γ-コングリシニンの 4 成分にわかれる。相互の関係および含量は表 1 に示した。

このうち大豆グロブリンの主成分は 11S (グリシニン) と 7S (β-コングリシニン) で両者を合わせると大豆グロブリンの約 70% に達するが、両者の比率は品種によって多少異なる。7S タンパク質成分には β-コングリシニン¹⁰⁾と γ-コングリシニン¹¹⁾が存在するが、免疫学的差異の他に前者はイオン強度を低くするとダイマーの 9S に可逆的に会合する性質があり、γ-コングリシニンはこの性質がないとされている。大豆タンパク質はイオン強度や pH の変化で容易に解離、会合が起る。イオン強度 0.5, pH 7.6 の緩衝液は解離、会合が起きないので標準緩衝液と呼ばれ、大豆タンパク質の溶解には広く用いられてきた。しかし最近この条件ではモノマーとダイマーの混合物であり、7S (以後単に 7S は β-コングリシニンを示す) は正確には 5.6S で、ダイマーは 9S でなく 10S で、完全にモノマーになるにはイオン強度が 0.8 以上でなくてはならないという重要な発見があった¹²⁾。従来長い間 7S, 9S という表現を使用してきたので急にこれを変えることは混乱する恐れもあるが、いづれはこの名称は考え直すべきであろう。

β-コングリシニンは以前から多くの成分からなるのではないと言われてきたが、電気泳動的にも 3 成分が示され¹³⁾、さらに DEAE-セファデックスでこれらのヘテロジェニティをもつ 6 種の β-コングリシニンが分離された¹⁴⁻¹⁸⁾。これらは主に 3 種のサブユニットの、異った組合せからなることが明らかになった^{19, 20)}。11S についてはヘテロジェニティのない単一なタンパク質とされている。

大豆登熟中のタンパク質の種類の変化が調べられ初期には 2S が多く²¹⁾、また 7S は 11S より先に生成し、発芽中では 11S から減少しはじめた²²⁾。登熟初期には 1.2S の低分子タンパク質が生成するが、これは混在するプロ

テアーゼによって 7S が分解したものに由来した²²⁻²⁵⁾。登熟中に現れる 7S, 11S は完熟した 7S, 11S のサブユニット構造と抗原特異性が異っていた²⁶⁾。またゲル電気泳動によって品種の差によるタンパク質の相違がみられた²⁷⁾。

(2) アミノ酸と糖組成^{2, 3)}

主成分である 11S および 7S のアミノ酸含量で、最も多いのがグルタミン酸とアスパラギン酸の酸性アミノ酸で、両者が約 45% にもなり特に前者が多い。これら酸性アミノ酸の約半量がアミド態である。11S と 7S を比べると、トリプトファン、メチオニン、シスチンの含量は 11S の方が多い。リジン含量は 7S が多く、含硫アミノ酸が少いことと併わせて 7S が大豆タンパク質の特徴をよく代表している。

^{1/2}シスチンの含量はそのジスルフィド結合 (S-S 結合) により解離、会合に関与し、物性に大きな影響をもつが、7S ではその含量が非常に少なく、分子量を 18 万とすると 4 モル程度で、かつ SH はもたない。11S は分子量を 35 万とすると 44 モルも含まれ、その 2 モルが SH である²⁸⁾。これはメルカプトエタノールなどの還元剤が 11S により鋭敏なことと一致する。

また 11S と 7S の相違は 7S が 3.8% のマンノースと 1.2% のグルコサミンを含む糖タンパク質であるが²⁹⁾、11S は糖を含まない³⁰⁾。7S の糖部分はアスパラギン酸のアミドと結合し、3 種のヘテロジェニティをもち、1 分子中 5~6 個所で結合している^{31, 32)}。糖の存在は糖とタンパク質の結合するアフィニティクロマトグラフィーに応用され、糖を含まない 11S と分離される。なお γ-コングリシニンも 5% の糖を含む糖タンパク質である¹¹⁾。

(3) サブユニット構造

大豆タンパク質はサブユニット構造で出来ているが、11S は酸性サブユニットと塩基性サブユニットから成り³³⁾、表 2 のように A₁, A₂, A₃, A₄ の 4 種の酸性サブユニットと B₁, B₂, B₃, B₄ の 4 種の塩基性サブユニットから成っていることが最近明らかにされた³⁴⁻³⁷⁾。これらの分子量は酸性サブユニットの方が大きく、塩基性サブユニットの方が小さい。塩基性サブユニットの N 末端はすべてグリシンであるが酸性サブユニットはフェニルアラニンとロイシン (またはイソロイシン) からなる。これらのサブユニットは酸性サブユニット 1 個と塩基性サブユニット 1 個の 2 個ずつが S-S 結合で 3 種 (I, II, III) の中間サブユニットを形成している。これらの中間サブユニットが 3 個集って半量体となり、これが 2 倍となって分子量 36 万の 11S グロブリンを形成している。11S をトリ

表 2. 11Sタンパク質のサブユニット構造

中間サブユニット	サブユニット	分子量	N末端アミノ酸	アミノ酸組成の特徴
I	A ₁ , A ₂	37,000	Phe	Lys-多い
(58,000)	A ₃	37,000	Leu(Ile)	Met-多い
II	A ₄	45,000	Leu(Ile)	His-多い
(60,000)	B ₁ , B ₂	22,500	Gly	疎水アミノ酸多い
III	B ₃	22,500	Gly	
(63,000)	B ₄	21,000	Gly	
$11S = 2 \times (I+II+III) = A_1 + A_2 + 2A_3 + 2A_4 + B_1 + B_2 + 2B_3 + 2B_4$				
360,000	362,000	373,000		

ブシンで分解すると、酸性サブユニットが塩基性サブユニットより早い速度で分解される^{88,89)}。またトリブシンで部分分解した消化中間体のサブユニット組成を調べると B₁, B₂, B₃ を含む部分と B₄ を含む部分にわかれており⁴⁰⁾、またイオン強度を変えて分解すると消化生成物も異っていた⁴¹⁾。

一方、7Sグロブリンは表3のように α , α' , β の3種のサブユニットからなり^{18,19)}、前述のようにこれらの組合せによって図1のように6種 (B₁~B₆)^{19,20)} のヘテロジェニティが出来ている。飯沢らも α と β の2種のサブユニットを見出し、3個のヘテロジェニティを報告しているが、この α は前記の α , α' の混合物と考えられ

表 3. 7S (β -コングリシニン) のサブユニット構造

サブユニット	分子量	N末端アミノ酸	アミノ酸組成の特徴
α	57,000	Val	両者は似ているが α' は
α'	57,000	Val	Hisが多い。疎水アミノ
β	43,000	Leu(Ile)	酸, Aspが多い。

図 1. 7S (β -コングリシニン) のサブユニット構造

る⁴²⁾。なお3個のサブユニットの組合せからすると10個のヘテロジェニティが考えられるが、各サブユニットが会合して再構成される性質からみると6個のヘテロジェニティの存在が妥当と考えられた⁴⁸⁾。

γ -コングリシニンは分子量約5万からなる同一のサブユニット3個からなりN末端はイソロイシンである⁴⁴⁾。ほかにサブユニットの知られているのは α -コングリシニンの1種2.8Sであり分子量3万6千の1本のポリペプチドからなり、N末端はアスパラギン酸である²⁾。

大豆タンパク質に特有なサブユニットを目印にしたゲル電気泳動法が、動物性タンパク質と混合したときの大豆タンパク質の定性や定量に応用されている^{46-48,160,162)}。また肉製品中の大豆タンパク質含量を混在する糖の定量⁴⁹⁾又はトリブシン消化後のペプチドを目印にしてアミノ酸分析機で定量している^{60,163)}。

(4) 高次構造および電子顕微鏡観察³⁾

11Sグロブリンは電子顕微鏡によってその形や大きさが調べられており、図2のように半量体は6個のサブユニットが中空の円筒状のように連なっていると理解されており⁶¹⁾、これは表2の半量体のサブユニット数とも一致している。しかし電子顕微鏡の解析能がまだ充分でなく、またタンパク質もその環境状態で異なるためか、その形や大きさは研究者によって多小異なる。11Sの分子溶液論的な物理化学的定数から計算すると、形は長軸180Å、短軸22Åの扁平楕円体で、水溶液中でも水和はほとんどない。かたい構造をもつと推定されている⁶²⁾。

それぞれのサブユニットは疎水領域を中にして外側を親水性アミノ酸残基の殻でおおった油滴構造をとっていると考えられている。各サブユニットはその中にらせん構造が5%、 β -構造が35%、残り40%は不規則構造か

図 2. 11S (グリシン) の立体構造

A: 酸性サブユニット
B: 塩基性サブユニット

らなっている。分子量やサブユニット組成の異なる 7S もこの割合はほとんど変わらない。7S と 11S はサブユニット組成は異なるが、11S は中間サブユニット 3 個が集って環状で半量体をつくり、これが図 2 のように 2 段になって 11S を形成している。7S は 3 個のサブユニットが図 1 のように 3 個で環状となり、低イオン強度ではこれが 2 段となってダイマーを形成している。このように 3 個の単位が環状に 2 段になって形成されるという共通点が存在する。

大豆タンパク質の加工過程における電子顕微鏡の観察も、推定でなく直接的な情報を与えてくれるので有用である。とくに走査型顕微鏡は立体的な像を与えてくれる。脱脂大豆、濃縮タンパク質を観察すると、これらにもプロテインボディが含まれている。しかし製法によって球体の崩壊の仕方が異なっていた⁶⁸⁾。また等電点のままの分離タンパク質の表面は荒く、中和したものは表面が滑らかであった。等電点沈澱およびカルシウム凝固でつくられた未変性タンパク質の凝集物は球状を示すが、加熱変性させると網状構造を形成した。さらに凍結すると網状構造はより明確に大きくなりその物性との関連も調べられた⁶⁴⁾。構造解析の手段としてアシドレッドの大豆タンパク質との結合によるメタクロマジーが報告されており、構造変化の目安となろう⁶⁵⁾。

大豆タンパク質の溶解性と分画^{6,100)}

大豆タンパク質を利用する際にまず始めに溶解させて利用する場合が多い。また濃厚溶液として使用するときにはその溶けている部分がおもに物性に関与することもある。一般に溶解性は乳化性や起泡性と平行関係にある

といわれ、物性としても重要な性質である。溶解性の尺度としてタンパク質懸濁液を遠心分離後、上澄液の N を計る窒素溶解指数 (NSI) がしばしば用いられ、その目安としては有益である。しかし溶解の方法や⁶⁶⁾、pH⁶⁷⁾ によって異なるので厳密な溶解性とはいえない。

大豆タンパク質の溶解度はまず pH によって大きく変化する。pH が 4~5 で最少の溶解度となるが、これは等電点と一致する。この pH から遠ざかる程酸性でもアルカリ性でも溶解度は上昇するが、酸性側では解離などの変化を起しやすいので、抽出には pH 7~9 がよく用いられる。pH 8 のトリス塩酸緩衝液で抽出した溶液を pH 6.4 に低下させると 11S の大部分が沈澱し、7S と 2S は溶解しているので粗分画に用いられる¹⁴⁾。抽出時にメルカプトエタノールを加えるとタンパク質の会合を防ぎ抽出率を増加させる⁶⁸⁾。また抽出率はオートクレーブ後に超音波処理を行うと著しく増大した⁶⁹⁾。大豆グロブリンの 10~30% の濃い状態では、イオン強度が低いある範囲内で二層にわかれ、その上層は溶解する濃度において、pH を変えた場合の抽出カーブとよく一致した⁶⁰⁾。

酸沈澱させたタンパク質を中和しても不溶物が残る。この量は水抽出タンパク質の 20~30% にも達する。これは酸性に鋭敏な画分すなわち ASF (Acid Sensitive Fraction) と呼ばれる不溶性タンパク質部分が存在するからである^{61,62)}。pH 4.5 にした酸沈澱タンパク質に食塩を加えると次第に溶解してくるが、1M の濃度で溶けない画分を ASF とし、この条件の不溶物の量から定量する。この画分は大豆臭として嫌われている grassy beany flavor を多く含む⁶³⁾。

つぎに豆腐をつくるときに使用されているように Ca や Mg などの金属イオンはタンパク質の溶解性を下げ凝集させる。11S は 7S よりも Ca イオンに対して鋭敏で、より低濃度で凝集させうるので粗分画に利用されている。これらの金属イオンは一般にカルボキシルイオンなどの陰性基に結合するものと考えられるが、11S と 7S については、これらのタンパク質中のヒスチジンと結合するという報告がなされた^{64~67)}。しかし Ca イオンと 11S の相互作用による体積変化をデラトメーターで測定したところ、Ca との特異反応というよりはむしろ水や疎水結合の変化によって起る塩析、塩容変化と考えられた⁶⁸⁾。

水抽出したタンパク質溶液を 0~4°C に冷却すると沈澱が生ずる。これは冷沈澱画分 (CIF, Cold Insoluble Fraction) と呼び、11S が大部分 (69~88%) で簡単に分画できるのでしばしば用いられてきた方法である。冷

沈澱、酸沈澱、塩(Ca)沈澱によるタンパク質画分を比較すると、塩沈澱させたものが収量もよく、夾雑物の混入も少なく食品工業的利用に適していた⁶⁹⁾。水抽出後酸沈澱によって得られた大豆分離タンパク(Soy protein isolate)は、溶媒処理によって低分子を除いただけの大豆濃縮タンパク(Soy protein concentrate)よりもpH、温度変化させて測定した溶解性は高かった⁷⁰⁾。使用時における溶解性は、pH、温度と共に、その液量、共存塩類などが影響し、さらにタンパク質がそれまでの過程でどのような変性を受けてきたかなどによる。

大豆タンパク質製品は水分を除いた脱水状態で貯蔵されることが多いが、一般的に乾燥前のタンパク濃度が低いほど、加熱条件が温和なほど不溶化は防げる。亜硫酸ナトリウムを加えるか、またはpHを9に上げて噴霧乾燥すると分散性は高まった⁷¹⁾。一方脱水タンパク質の保蔵中の不溶化も著しく、常温3カ月で可溶性タンパク質が95%から30%に低下することもあるといわれる。この不溶化度は水分と温度によって異なり、水分10%以下、温度5℃以下では10カ月以上たっても不溶化は起らない⁷²⁾。高温⁷³⁾または高温高湿⁷⁴⁾に貯蔵した丸大豆はNSIおよび豆乳抽出率が減少した。このとき水抽出画分の7Sは11Sよりも比率が増加した⁷⁴⁾。大豆繊維状タンパク質の貯蔵中の変化においても、温度が高い程溶解性が減少する⁷⁵⁾。これらの不溶化は主として分子間の結合と水素結合、疎水結合によって起るといわれる。丸大豆をアルコール浸漬して粉碎するとNSIは低下するが、フレーバーが向上した大豆タンパク質が得られた⁷⁶⁾。

大豆タンパク質を化学修飾すると、アシル⁷⁷⁻⁷⁹⁾化で等電点はより酸性側に移り、サクシニル化やアセチル化の程度が進む程、無処理のものに比べ等電点より酸性側の溶解度が低くなり、等電点よりpH7~8までの溶解度はアシル化で増加した。

大豆の主な水溶性タンパク質をヒドロキシアパタイトによる1回のカラムでの分離が報告された⁸⁰⁾。しかしそ

れぞれのタンパク質の純度についての証明は不十分である。大豆に多く含まれているフィチンと11Sの結合状態が各種のpHで検討され、等電点以上では結合しておらずゲル透過で分離できた⁸¹⁾。またフィチンの各種の除去法が検討された^{82,161)}。

大豆タンパク質の食品物性⁹⁾

大豆タンパク質は豆乳のような液体の飲料から豆腐のようなゲル状態、そして人造肉のような固体に到るまで多様な物性を持ち、これほど多くの変化ができるタンパク質はあまり例をみないであろう。これまでタンパク質の構造と物性との関連は、直接的な説明はあまり多くなされていないが、興味あるのは7Sと11Sの物性の相違で、各種の伝統的食品の機能的特性が表4のようにまとめられている⁸³⁾。このように物性が明らかになることによって、目的の食品に適したタンパク質のみによる製造や、また必要なタンパク質の多い品種の選択などに応用されるであろう。

最近農林水産省は植物性タンパク質の日本農林規格を制定し、タンパク質製品の品質の基準を示した⁸⁴⁾。その項目は水分、タンパク質含量、ゲル形成能、乳化性、しゃく性、保水性、粘稠度でありその測定法が述べられている。これらの項目はタンパク質の物性を代表しており、その方法と共に参考になる。

(1) 乳化特性(脂質との結合)¹⁰¹⁾

乳化特性の測定方法を大別すると、まずタンパク質溶液を攪拌しながら油を加えてゆき、o/wからw/o型に転相するまでの油の量を計る乳化力⁸⁵⁾、乳化容量⁸⁶⁾(Emulsifying capacity)⁸⁷⁾測定法がある。つぎにタンパク質溶液に等量の油を加えておき、攪拌後遠心分離して中間にできるエマルジョンの層の高さ又は容積を計る乳化能⁸⁸⁾、乳化活性⁸⁶⁾、乳化力⁸⁹⁾(Emulsifying activity)⁹⁰⁾測定法がある。またタンパク質溶液と油を攪拌して一定時間後に下層の一定量を取りだし、水分含量を

表4. 7S, 11Sの食品における機能的特性

成分	豆腐	凍豆腐	油揚げ	チーズ機食品	湯葉
7S	柔らかく付着性がある	不溶化が著しく凍結保存中に堅さや凝集性が増し、スポンジ化する	伸展性が小さく、柔らかい	カードの保水性が大きく、水切れが悪い	引っ張り強度が小さく、湯葉らしい大きなシワができる。こしの強さに関係
11S	堅く凝集性、弾力性に富む。付着性はない	凍結保存中に会合し、高分子量タンパクとなりがスポンジ組織ができにくい	伸展性が大きく、切断強度大で、多孔質組織となる	カードの水切れがよく色調も明るい	引っ張り強度大きく、シワが少ない

計る乳化安定性⁸⁵⁾ (Emulsion stability) 測定法がある。これは下層の水分含量が多くなるほど不安定であることを示す。ほかに乳化安定性は乳化力を測定後、エマルジョンが崩壊する時間を計ったり、乳化力を計る際にエマルジョンを加熱して後に遠心分離してエマルジョン層を計る加熱安定性^{87,89)}などの方法がある。

以上の用語は同じでも測定方法が異なる場合もあり、同じ方法でも用語が異なっているものでいづれは統一されるべきであろう。乳化容量と乳化安定性はある程度試料が必要であるが、乳化活性はより少なくて済む。最近他のタンパク質で用いられた吸光度による濁度法⁹¹⁾はより少量で済むであろう。しかしどの測定法が最も食品加工に相応しているかは問題があり、以上の測定法は必ずしも実際の利用と一致しない場合もある。これは乳化する食品の性質が種類によって異なるためで、肉の多いソーセージなどのミート型、粘度が低い液状のミルク型、粘度が高く脂肪の多いマヨネーズ型の3種のエマルジョンにわけ、製品に近いモデル中の挙動でタンパク質の乳化特性を評価すべきだと提案されている⁹³⁾。しかし前述の各種乳化特性測定法は、乳化に関するタンパク質の傾向を知るスクリーニングには有効であろう。

乳化特性とタンパク質との関係は、一般にタンパク質濃度が増すと見かけの値は増すが、単位タンパク重量当りに換算すると減少している。乳化容量は pH が等電点に近い程減少し、遠くなるほど増加している^{85,98)}。イオン強度の影響は 0~0.05 まで上昇するが、それ以上は変化しない⁸⁵⁾。乳化安定性は乳化する装置によって異なり、攪拌力が弱いと時間依存性が大きく、超音波処理を行なうと強い乳化作用があった⁹⁴⁾。タンパク質溶液の加熱凝集物が多い程、乳化活性が大きく、また澱粉ゲル電気泳動によってエマルジョン層のタンパク質組成が検討されている⁸⁸⁾。大豆タンパク質製品ではその成分中タンパク質含量が多い程乳化特性が大きく⁹⁰⁾、分離タンパク質は濃縮タンパク質より乳化安定性が高い⁹⁵⁾。酵素や酸による加水分解によるとある条件で乳化特性が上昇する^{96,97)}。部分分解によってアスパラギン酸のみが遊離され、他のアミノ酸がまだ遊離されない段階が最も乳化特性が大きく、部分分解タンパク質は等電点領域における乳化特性の低下が全く消え pH 全域にわたって高い値を示す。酵素(プロナーゼ)で部分分解⁹⁸⁾すると乳化容量は増加したが、乳化安定性は減少した例もある。高タンパク質濃度⁹⁹⁾ (17.5%) では熱変性タンパク質に比べて未変性タンパク質の方が著しく高い乳化力を示し、乳化安定性は蔗糖の添加で凍結に対する安定性がかなり向

上した。

サクシニル化による化学修飾では、乳化活性、乳化安定性が幾分増加し⁷⁷⁾、乳化容量は著しく増加した^{77,79)}。サクシニル化物の pH による変化では溶解性の大きいもの程大きかった。これに比べてアセチル化ではあまり変化がなかった。これらは 90% 以上のアシル化の場合であるが、アセチル化の割合を変え漸次多くした場合、pH 4.5 付近ではアセチル化の割合が増す程乳化力は増加した⁷⁷⁾。サクシニル化の場合は中性付近では大きな乳化力を示すが pH が下る程低下する^{77,79)}。

7 S と 11 S のアセチル化物を比較すると、乳化活性は両者ともアセチル化が進む程低下するが、乳化容量と乳化安定性は、7 S ではアセチル化が増す程増加するが、11 S では 60% アセチル化まで増加し、90% になると逆に減少した⁸⁶⁾。このように 11 S が特異的に変化するのには、アミノ基の修飾によって 11 S が一部解離すると共に大部分は重合が起り、油との結合部位が減少したことが知られた¹⁰²⁾。

大豆タンパク質とリン脂質の結合性が電子スピン共鳴¹⁰³⁾や密度勾配遠心法¹⁰⁴⁾によって調べられ、超音波処理によると 7 S 及び 11 S とより多く非特異的に結合し、さらに油との複合体が形成された。また変性剤でタンパク質を解離させるとリン脂質との結合が増し、さらに油とよく結合する。油との結合は、まずタンパク質の変性によるサブユニットへの解離によってその表面積が大きくなり疎水基がより露出することが必要で、この原理は他の植物タンパク質にも有効であった¹⁰⁵⁾。また著者らは量的には少いが疎水性アミノ酸の多い特殊なタンパク質と脂質が結合したプロテオリビドを脱脂大豆及び大豆食品中から分離しており¹⁰⁶⁻¹⁰⁸⁾、このタンパク質のサブユニットは 7 S や 11 S のサブユニットと異なるもので、乳化特性などへの効果を検討している。リノール酸過酸化物と大豆 11 S との反応系¹⁰⁹⁾においては、酸性サブユニットが塩基性サブユニットより容易に重合物を生成した。

(2) 泡特性

泡特性は起泡力 (Foam expansion¹¹⁰⁾) と泡安定性 (Foam stability¹¹⁰⁾) にわけられる。起泡力はタンパク質混液をミキサーで攪拌後の体積増加率¹¹⁰⁾または振盪後の体積⁹⁰⁾で計る方法がある。泡安定性は一定量の泡を満したピーカーを逆にシメスシリンダーへの滴下量から求めるの¹¹⁰⁾と、振盪後一定時間を経て体積の減少量を計ったり⁹⁰⁾、一定量の泡から戸過で滴下する水量や 1 滴の時間¹¹²⁾などを測定する。

起泡性は溶解性や乳化特性に似て、等電点附近で減少する^{110,112)}。しかし泡安定性はこの逆で等電点附近で最高である。低変性の脱脂大豆程起泡性が高い¹¹⁰⁾。ブローナーゼ処理による加水分解では起泡性は増すが泡安定性は低下した⁹⁸⁾。サクシニル化による化学修飾では泡特性が増大した⁷⁷⁾。大豆タンパク質を含め他の5種の酵素分解物の泡安定性と分子構造との関係を調べると、乳化特性と同様にタンパク質表面の性質が重要であることが知られた¹¹⁸⁾。すなわちタンパク質の表面吸着量および、表面近くの疎水域が多い程泡安定性は増加し、中の部分の疎水域含量とは関係なかった。この際酵素分解によって表面に露出した疎水領域は再び内部に埋めこまれやすいが、S-S結合が多い程この再配列を防ぎ表面疎水領域を維持する。

(3) 水分特性

水分特性は保水性¹¹⁴⁾ (Water-holding capacity¹¹⁵⁾, Water retention capacity⁷⁸⁾)。水分結合性 (Water binding¹¹⁶⁾, Water absorption¹¹⁷⁾)、水分活性 (Water activity¹¹⁸⁾)、結合水 (Bound water¹¹⁹⁾) にわけられる。保水性はタンパク質分散系を加圧して、残存する水分重量¹¹⁴⁾、遠心分離した上澄¹¹⁷⁾または固形物¹¹⁵⁾、濾紙による透過水量⁷⁸⁾などで測定する。水分結合性は一定蒸気圧を保つ塩飽和水溶液¹¹⁶⁾または各濃度の硫酸混液¹¹⁸⁾上でタンパク質を含む水分量を測定する。水分活性は試料の示す蒸気圧と、その温度での水の飽和蒸気圧との比で、各種既知蒸気圧を示す溶液上での水分含量の増減をしらべる法、マノメーターによる方法¹²⁰⁾などがある。結合水は等温収着曲線¹¹⁹⁾、プロトン NMR による不凍水量¹¹⁹⁾、パルス¹¹⁹⁾及び広幅¹²¹⁾ NMR によって測定されている。

11Sは7Sよりも保水性が高い¹²²⁾。保水性¹²³⁾および水分結合性¹²⁴⁾は溶解性と似て、pH が等電点から通さがる程上昇する。保水性の塩による影響が調べられている¹²⁴⁾。大豆ドゥを加熱して水分測定するとき油や炭水化物が混在していても 105°C、24時間加熱で水分含量は比較的正確に測定されるが、高タンパク質濃度になると強大な水との結合力と乾燥固化によって不十分な水分含量となる¹²⁵⁾。保水性を高めるような種々の変性を試みたところ、0.5Mの尿素で変性させ 150°C で加熱させると最も保水性の高い大豆タンパク質が得られた¹¹⁵⁾。大豆繊維状タンパク質を各種温度で2カ月間貯蔵したところ高温に置いたもの程保水性が低下した⁷⁵⁾。分離タンパクを加熱すると水分活性が0.8以下のときは未加熱試料より低い水分含量を示すが、0.8以上のときは未加熱試料の方が高かった¹²⁶⁾。

大豆濃縮タンパク中の水を NMR と等温収着式によって測定したところ、6.4%の堅い結合水と 26% のゆるい結合水と、それ以上の遊離水の3種の状態の水に区別された¹¹⁹⁾。濃縮タンパクと分離タンパクの種々の水分含量における結合水を比較すると、分離タンパクは水分含量の増加につれて結合水は次第に増加して49%に近づく。しかし濃縮タンパクは水分含量にかかわらず結合水は24%で一定だった。超音波処理すると結合水が増加しはじめる。よって分離タンパクは細胞構造をしており、タンパク質の膨潤を妨げているが、超音波によって細胞構造が破壊されたものと考えられる。分離タンパクは細胞構造をもたず結合水含量49%はKNITZのアミノ酸組成からの計算と一致している。また等温収着曲線は十分に時間を置くと、吸水と脱水の差がみられなかった。両者の間に差がみられるヒステレスを示すものは平衡時間が短い為と考えられる¹²⁷⁾。

大豆濃縮タンパクの吸水及び脱水過程を動力学的に調べると¹²⁸⁾、はじめの急なステップと、つぎのゆっくりしたステップがある。はじめのステップは細胞間の吸水、脱水で、つぎの過程は細胞壁を通した水の移動に基づく。水抽出した分離タンパクは直線で第2のゆっくりした過程がなかった。

広幅 NMR¹²¹⁾ による大豆粉末では、全水分の NMR シグナルに対する水分含量を図に書くと結合水含量 (Bound water capacity) のところで折れた直線となった。結合水のみシグナルと水分含量の図では、結合水含量のところで頂点となる三角形を示し、頂点の水分含量は全脂粉では28%、脱脂粉では40%であった。

(4) 凝固性とテクスチャー^{5,129)}

大豆タンパク質溶液または加熱して出来るゲルの粘性測定に使用されている機器は3種に大別される¹³⁰⁾。第1は基礎的力学量の測定で、回転粘度計としてB型粘度計¹³¹⁾、レオメーター^{132,133)}により粘度、チクソトロピー、動的粘性率、動的弾性率、緩和スペクトルが、また平行板ブラストメーター¹³⁴⁾により静的弾性率と静的粘性率、クリープ曲線が測定された。第2ははっきりした力学的特性値でないが、力学量と関係づけられる測定機がベネトレーター¹³⁵⁾、カードメーター¹³⁶⁾、ジェリー強度機¹³⁷⁾で、これらによってゲル強度、破断力などが測定されている。第3は模擬的測定機とも呼ばれるもので、そしゃくしたり手でこねたりするときの力学的条件を模倣して測定されるもので、テクスチュロメーター¹³⁷⁾、レオメーター¹³⁴⁾によって硬さ、凝集性、粘性、弾力性、附着性などのパラメーターが一度の測定で簡便に出来

る。アミログラフ¹⁸⁸⁾もこの種類に属する測定機である。よく使用されるカードメーター、ジェリー強度機、テクスチュロメーターの各パラメーターの相関性を比較すると、硬さ、弾力性、附着性の三成分に大きく分類できる¹⁸⁷⁾。

一般にタンパク質の濃度が7~8%以上で、温度が70°C附近以上になると凝固してゲル化がはじまる。pHによる加熱ゲルの強さは中性よりも酸性(pH 2~3)やアルカリ性(pH 11~12)処理したものが硬いゲルが出来た¹⁸⁹⁾。7 Sは未処理でも軟らかいが凝集性の高いゲルが出来た。同様にpH 12で変性させたタンパク質がもっとも粘性を増した。これは unfolding した分子がさらにS-S結合により重合したと推定され、さらにpHを13以上にするとシスチン残基も破壊され粘性も低下した¹⁴⁹⁾。加熱ゲルの形成はイオン強度によっても影響され、7 Sは高イオン強度の加熱で凝集物が出来やすく、11 Sは逆に低イオン強度で変化しやすく、サブユニットに解離し部分的に凝集する¹⁸⁶⁾。各種酵素で処理した加熱ゲルを比較すると、植物プロテアーゼで処理したものが動物起源の酵素より良好なゲル特性を示した¹⁴¹⁾。

豆乳を加熱したとき高い濃度で加熱したもの程硬いゲルが出来、0.2以下のイオン強度ではイオン強度の高い程会合が促進された¹⁴³⁾。豆乳はSH基の多い状態で凝固させたものほど堅い豆腐ができるので、豆乳を長く加熱すると空気による酸化が起るので100°C加熱後直ちに冷却して凝固するとよい¹⁴⁸⁾。Ca塩で凝固させた豆腐は比較的柔らかいが壊れ難く、グルコノデルタラクトンで凝固させた豆腐は比較的堅いが壊れやすい。両者の化学的な比較を行なうとCa橋が重要な相違をもたらしていた¹⁴⁴⁾。大豆タンパク質懸濁液(1~7%)はCa添加により粘度は上昇し、添加前の80°Cの加熱が大きな効果がある¹⁴⁵⁾。

脱脂大豆を高温で加熱して押出すなどの各種の加工法によって出来るタンパク質の溶解性を電気泳動法で調べた¹⁴⁶⁾。100~170°Cまで高温加熱すると105°Cを最低にして高温になる程溶解性が増し、ゲル電気泳動では次第に分解してピークが減少するが、一般に7 Sは11 Sよりもこの変化が遅い¹⁴⁷⁾。タンパク質を高温で加熱すると分解してアミドが減少し、アンモニアが生成し、色素との結合量が減る¹⁴⁸⁾。

大豆タンパク質のゲルのレオロジー的性質が測定されると共に、卵白ゲル、寒天ゲルとのテクスチャーの比較がなされ、大豆タンパク質ゲルは凝集性が大きく附着性は卵白ゲルのみに認められた¹⁸⁴⁾。また紡糸した大豆

タンパク質の動的粘弾性が測定され、カゼインより劣るがパン酵母タンパク質と同じ位の紡糸特性を示した¹⁸⁸⁾。亜硫酸ソーダ(1%)を加えて水抽出後、pH 5.5の上澄をpH 4.5で沈澱させた画分は、通常の大豆タンパク質とは異った機能特性を示し、50%に達する高い濃度でも、等電点及び中性のpHで流動性を示した¹⁴⁹⁾。ほかに湯葉のように豆乳の加熱によって出来る可食性フィルムの調製¹⁵⁰⁾と肉への混用が報告されている¹⁵¹⁾。

大豆タンパク質は凍豆腐のように凍結によって凝固し著しい物性の変化を示す。凍結期間中における粒子は電子顕微鏡や各種変性剤による溶解性の変化から凍結中の結合様式が推定された¹⁵²⁾。凍結変性に効果的な各種条件を考慮して収量よく海绵状の新タンパク食品素材が製造され、ソーセージやシウマイに添加してかなり良好な成績を収めている¹⁵³⁾。

大豆タンパク質は肉製品への混用が行なわれているので、その基礎的研究としてミオシンと7 S¹⁵⁴⁾、及びミオシンBと11 S (CIF)¹⁵⁵⁻¹⁵⁸⁾を混合してゲル形成至適条件が検討された。

ま と め

大豆タンパク質の化学構造に関しては最近著しく進歩し、主成分の11 Sと7 Sのサブユニット構造が決定された。これによって物性の構造解明に大きな手掛りを得た。サブユニット間の結合については11 SのS-S結合は明らかになったが⁸⁹⁾、他の非共有結合の種類などが今後の問題となろう。食品加工における大部分の変化は分子内及び分子間結合の相互作用が多いので、サブユニット間の結合はその基礎となる重要な性質である。なお疎水結合、水素結合、イオン結合などの非共有結合は、多くの場合推定が多くタンパク質の立体構造が複雑なことも関与して直接的な証明が出来にくい、今後食品化学としてもその結合の種類及び割合の測定の開発を重要な課題とすべきであろう。

タンパク質の物性は分子が解離しているか会合しているかその分子量の大きさで左右される。同じ大きさでも形が球状か棒状か、compact か、unfold かによっても異なるであろう。以上の外最近分子の表面や表面中の疎水基の量と分布などが物性を支配することが知られてきたので、これらをより正確に測定する方法も検討されるべきであろう。

つぎに今迄の文献から知られる一般的な構造と物性との関連をのべると、まず大豆タンパク質の溶解性は概して未変性の状態の方が良好である。pHを微アルカリ性

にするとより溶解度は増す。しかし pH を 10 以上にすると高次構造が破壊され、他の変性と同じく疎水基なども露出してくるので望ましくない。

つぎに乳化特性、泡特性、水分特性、ゲル形成などの機能特性を増大させるのに共通した点は、はじめに解離または部分分解させることである。解離にはアルカリ性、尿素などが有効で、加熱は時に有効であるが、重合、沈澱化も同時に起るので不適当な場合もある。部分分解には酵素又は酸が用いられる。大豆タンパク質は変性剤を除去すると、それ自身の性質によって復元し多くは再び会合する^{48,164)}。

乳化特性はタンパク質を解離または部分分解させることによって表面積を大きくし、かつ疎水基を露出させることによって油との結合力が増大する¹⁰⁵⁾。泡特性も同様の原理で表面吸着性¹¹⁸⁾を増大させ油の代りに空気が入ることになる。水分特性の中でとくに保水性は、変性によって解離させ、解離後に会合を促進させる処理¹¹⁶⁾を行う。会合させるには濃縮、乾燥、凍結などによって分子をより接近させ相互作用を促す。ゲル形成もタンパク質分子により多く水を含む反応なので、原則的には保水性と同じ原理で増大せう。水分特性の場合も表面の大きさが大切とみられあるタンパク質では結合水を重量%ではなく、タンパク質の表面積当りに対して計算した方がより溶解性と一致するという例がある¹⁶⁹⁾。

以上のように解離と会合の二段階によって機能特性は改良しうるのであろうが、解離に用いる変性の方法で食品として利用できない変性剤もあるので食品工業では工夫が必要である。

以上大豆タンパク質の構造と物性について主に最近の目にふれたレポートについてのべたが、物性発現の構造的解明はまだ多くのことが未知である。しかしタンパク質の構造研究は近年著しく進歩しており、その構造解析の手法を用いれば物性との直接的な関連の追求はより容易になってきた。また最近食品関係の分野の物性に関する研究の気運が活発になっており¹¹¹⁾、これらと相まって今後より多くの事が解明されるようになるであろう。

文 献

- 1) 渡辺篤二ほか：食の科学，No. 29，臨時特集ダイズ蛋白食品（1976）。
- 2) SMITH, A.K. and CIRCLE, S.J.: Soybeans: Chemistry and Technology, vol. 1, Proteins, The Avi Publishing Co., Inc., Westport, Connecticut. (1972).
- 3) 越山育則：植物酵素・蛋白質研究法，（共立出版），p. 456（1976）。
- 4) 斉尾恭子：食品工誌，20，374（1973）。
- 5) 青木 宏：日本食品工業学会第22回大会シンポジウム，p. 54（1975）。
- 6) WOLF, W.J.: Advances in Cereal Science and Technology, 1, 325（1976）。
- 7) 福島男児：醬研，3，22（1977）。
- 8) WOLF, W.J.: J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 112A（1977）。
- 9) 文献 2) 訳書，p. 217。
- 10) KOSHIYAMA, I. and FUKUSHIMA, D.: Phytochem., 15, 161（1976）。
- 11) KOSHIYAMA, I. and FUKUSHIMA, D.: Phytochem., 15, 157（1976）。
- 12) IIBUCHI, C. and IMAHORI, K.: Agric. Biol. Chem., 42, 25（1978）。
- 13) HILL, J.E. and BREIDENBACH, R.W. Plant Physiol., 63, 742（1974）。
- 14) THANH, VU HUU and SHIBASAKI, K.: J. Agric. Food Chem., 24, 1117（1976）。
- 15) THANH, VU HUU, OKUBO, K. and SHIBASAKI, K.: Agric. Biol. Chem., 39, 1501（1975）。
- 16) THANH, VU HUU, OKUBO, K. and SHIBASAKI, K.: Tohoku J. Agric. Res., 25, 41（1975）。
- 17) THANH, VU HUU, OKUBO, K. and SHIBASAKI, K.: Plant Physiol., 56, 19（1975）。
- 18) THANH, VU HUU and SHIBASAKI, K.: Biochim. Biophys. Acta, 439, 326（1976）。
- 19) THANH, VU HUU and SHIBASAKI, K.: Biochim. Biophys. Acta, 490, 370（1977）。
- 20) THANH, VU HUU and SHIBASAKI, K.: J. Agric. Food Chem., 26, 695（1978）。
- 21) HILL, J.E. and BREIDENBACH, R.W.: Plant Physiol., 53, 747（1976）。
- 22) 浅野三夫・柴崎一雄：食品工誌，20，126（1973）。
- 23) 浅野三夫・宮本義広・大久保一良・柴崎一雄：食品工誌，21，261（1964）。
- 24) 浅野三夫・宇野和生・柴崎一雄・大久保一良：食品工誌，24，607（1977）。
- 25) 浅野三夫・宇野和生・柴崎一雄・大久保一良：食品工誌，25，88（1978）。
- 26) YANAGI, S., FUKAZAWA, C. and HARADA, K.: Agric. Biol. Chem., 42, 697（1978）。
- 27) LOWRY, K.L., CATON, J.E. and FOARD, D.E.: J. Agric. Food Chem., 22, 1043（1974）。
- 28) DRAPER, M. and CASTIMPOOLAS, N.: Cereal Chem., 55, 16（1978）。
- 29) KOSHIYAMA, I.: Agric. Biol. Chem., 30, 646（1966）。
- 30) KOSHIYAMA, I. and FUKUSHIMA, D.: Cereal

- Chem.*, **53**, 768 (1976).
- 31) YAMAUCHI, F., KAWASE, M., KANBE, M. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 873 (1975).
- 32) YAMAUCHI, F., THANH, VU HUU, KAWASE, M. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 691 (1976).
- 33) DRAPER, M. and CATSIMPOOLAS, N.: *Phytochem.* **16**, 25 (1977).
- 34) KITAMURA, K. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 945 (1975).
- 35) KITAMURA, K. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 1509 (1975).
- 36) KITAMURA, K., TAKAGI, T. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 1837 (1976).
- 37) KITAMURA, K. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 351 (1977).
- 38) LYNCH, C.J., RHA, C.K. and CASTINPOOLAS, N.: *Cereal Chem.*, **54**, 1282 (1977).
- 39) LYNCH, C.J., RHA, C.K. and CASTINPOOLAS, N.: *J. Sci. Food Agric.*, **28**, 971 (1977).
- 40) KAMATA, Y. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 2103 (1978).
- 41) KAMATA, Y. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 2323 (1978).
- 42) IIBUCHI, C. and IMAHORI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 31 (1978).
- 43) THANH, VU HUU and SHIBASAKI, K.: *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 695 (1978).
- 44) YAMAUCHI, F., SATO, W., KAMATA, Y., and SHIBASAKI, K.: Fifth International Congress of Food Science and Tech. p. 179 (1978).
- 45) LEE, Y.B., RICKANSRUD, D.A., HAGBERG, E.C., BRISKEY, E.J. and GREASER, M.L.: *J. Food Sci.*, **40**, 380 (1975).
- 46) 橋詰和宗・野口明徳: 食品工誌, **25**, 628 (1978).
- 47) 橋詰和宗・小原忠彦・安藤洋子: 食品工誌, **25**, 635 (1978).
- 48) KOTULA, A.W. and ROUGH, D.K.: *J. Food Sci.*, **42**, 731 (1977).
- 49) 飯島淑子: 食品工誌, **24**, 516 (1977).
- 50) BAILEY, F.J.: *J. Sci. Food Agric.*, **27**, 827 (1976).
- 51) BADLEY, R.A., ATKINSON, D., HAUSER, H., OLDANI, D. GREEN, J.P. and STUBBS, J.M.: *Biochem. Biophys. Acta*, **412**, 214 (1975).
- 52) KOSHIYAMA, K. and FUKUSHIMA, D.: *Int. J. Peptide Protein Res.*, **8**, 283 (1976).
- 53) WOLF, W.J. and BAKER, F.L.: *Cereal Chem.*, **52**, 387 (1975).
- 54) LEE, C.H. and RHA, C.: *J. Food Sci.*, **43**, 79 (1978).
- 55) 内田常雄・石井謙二: 農化, **51**, 573 (1977).
- 56) SHEN, J.L.: *Cereal Chem.*, **53**, 902 (1976).
- 57) SHEN, J.L.: *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 784 (1976).
- 58) NASH, A.M., KWOLEK, W.F. and WOLF, W.J.: *Cereal Chem.*, **51**, 220 (1974).
- 59) WANG, L.C.: *J. Food Sci.*, **40**, 549 (1975).
- 60) VAN MEGEN, W.H.: *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 126 (1974).
- 61) ANDERSON, R.L., WOLF, W.J. and GLOVER, D.: *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 251 (1973).
- 62) ANDERSON, R.L.: *Cereal Chem.*, **51**, 707 (1974).
- 63) ANDERSON, R.L. and WARNER, K.: *J. Food Sci.*, **41**, 293 (1976).
- 64) RAO, A.G.A. and RAO, M.S.N.: *Cereal Chem.*, **52**, 21 (1975).
- 65) RAO, A.G.A. and RAO, M.S.N.: *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 657 (1975).
- 66) RAO, A.G.A. and RAO, M.S.N.: *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 487 (1976).
- 67) RAO, A.G.A. and RAO, M.S.N.: *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 490 (1976).
- 68) SAKAKIBARA, M. and NOGUCHI, H.: *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 1575 (1977).
- 69) BAU, H.M., POULLAIN, B., BEAUFRAND, M.J. and DEBRY, G.: *J. Food Sci.*, **43**, 106 (1978).
- 70) HUTTON, C.W. and CAMRBELL, A.M.: *J. Food Sci.*, **42**, 454 (1977).
- 71) AMINILARI, M., FERRIER, M., L.K. and NELSON, A.I.: *J. Food Sci.*, **42**, 985 (1977).
- 72) 岡本 奨・松浦かよ子: 食品工誌, **21**, 23, (1974).
- 73) 吉野 梅夫・岩崎 八重子・大久保 美代子・奥 山智子: 食品工誌, **54**, 526 (1977).
- 74) 斉尾恭子・有坂将美: 食品工誌, **25**, 451 (1978).
- 75) CHIANG, J.P.C. and STERNBERG, M.: *Cereal Chem.*, **51**, 465 (1974).
- 76) ELDRIDGE, A.C., WARNER, K. and WOLF, W.J.: *Cereal Chem.*, **54**, 1229 (1977).
- 77) FRANZEN, K.L. and KINSELLA, J.E.: *J. Agric. Food Chem.*, **24** 788 (1976).
- 78) BARMAN, B.G., HANSEN, J.R. and MOSSEY, A. R.: *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 638 (1977).
- 79) 青木 宏・折茂則子・島津令子・若林啓子: 食品工誌, **25**, 668 (1978).
- 80) FISHER, C.E., LEACH, I.B. and WILDING, P.: *J. Sci. Food Agric.*, **27**, 1039 (1976).
- 81) OKUBO, K., MYER, D.V. and IACOBUCCI, G.A.: *Cereal Chem.*, **53**, 513 (1976).
- 82) OKUBO, K., WALDROP, A.B., IACOBUCCI, G.A. and MYERS, D.V.: *Cereal Chem.*, **52**, 263 (1975).
- 83) 岡本 奨: 化学と生物, **11**, 433 (1973).
- 84) 農林省: 大豆開発, 37号, p. 6 (1976).
- 85) 青木 宏・長野宏子: 食品工誌, **22**, 320 (1975).
- 86) 山内文男・菱沼紀子・小野秀光・柴崎一雄: 食品工誌, **25**, 446 (1978).

- 87) INKLAAR, P.A. and FORTUIN, J.: *Food Technol.*, **23**, 103 (1969).
- 88) 柴崎一雄・大久保一良・佐藤隆夫: 食品工誌, **19**, 580 (1972).
- 89) 斉尾恭子・佐藤 巖・渡辺篤二: 食品工誌, **21**, 234 (1974).
- 90) YASUMATSU, K., SAWADA, K., MORITAKA, S., MISAKI, M., TODA, J., WADA, T. and ISHII, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 719 (1972).
- 91) PEARCE, K.N. and KINSELLA, J.E.: *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 716 (1978).
- 92) PUSKI, G.: *Cereal Chem.*, **53**, 650 (1976).
- 93) CRENWELGE, D.D., DILL, C.W., TYBOR, P.T. and LANDMANN, W.A.: *J. Food Sci.*, **39**, 175 (1974).
- 94) TORNBERG, E. and HERMANSSON, A.M.: *J. Food Sci.*, **42**, 468 (1977).
- 95) HUTTON, C.W. and CAMOBELL A.M.: *J. Food Sci.*, **42**, 457 (1977).
- 96) 青木 宏・松浦英子: 食品工誌, **23**, 26 (1976).
- 97) 青木 宏・岡村英子・稲見美紀: 食品工誌, **24**, 511 (1977).
- 98) PUSKI, G.: *Cereal Cham.*, **52**, 655 (1975).
- 99) 青木 宏・長友るみ子・堀田桂子・山口尚子: 食品工誌, **24**, 618 (1977).
- 100) 文献 2) 訳書 p. 48, 190.
- 101) 文献 2) 訳書 p. 271.
- 102) YAMAUCHI, F., ONO, H., KAMATA, Y. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, in press.
- 103) OHTSURU, M., KITO, M., TAKEUCHI, Y. and OHNISHI, S.: *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 2261 (1976).
- 104) KANAMOTO, R., OHTSURU, M. and KITO, M.: *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 2021 (1977).
- 105) KAMAT, V.B., GRAHAM, G.E. and DAVIS, M.A. F.: *Cereal Chem.*, **55**, 295 (1978).
- 106) 山内文男・本木正雄・柴崎一雄: 食品工誌, **22**, 281 (1975).
- 107) 本木正雄・山内文男・柴崎一雄: 食品工誌, **22**, 281 (1975).
- 108) 佐々木正治・本木正雄・山内文男・柴崎一雄: 食品工誌, **22**, 309 (1975).
- 109) SHIMADA, K. and MATUSHITA, S.: *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 781 (1978).
- 110) ELDRIDGE, A.C., HALL, P.K. and WOLF, W.J.: *Food Technol.*, **17**, 1952 (1963).
- 111) 松本幸雄・山野善正編: 食品の物性, 第1集 (1975), 第2集 (1976), 第3集 (1977), 第4集 (1978). (食品資料研究会).
- 112) ELDRIDGE, A.C., WOLF, W.J., NASH, A.M. and SMITH, A.K.: *Agric. Food Chem.*, **11**, 323 (1963).
- 113) HORIUCHI, T., FUKUSHIMA, D., SUGIMOTO, H. and HATTORI, T.: *Food Chem.*, p. 35 (1978).
- 114) 青木 宏: 農化, **39**, 262 (1965).
- 115) YANAGI, S., MIYAGUCHI, H., SAIO, K. and WATANABE, T.: *Cereal Chem.*, **55**, 157 (1978).
- 116) HADENMAIER, R.: *J. Food Sci.*, **37**, 965 (1972).
- 117) FLEMING, S.E., SOUSULSKI, F.W., KILARA, A. and HUMBERT, E.S.: *J. Food Science*, **39**, 188 (1974).
- 118) FETT, H.M.: *J. Food Sci.*, **38**, 1097 (1973).
- 119) HANSEN, J.R.: *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 1136 (1976).
- 120) 好井久雄: *New Food Industry*, **20**, (11) 1 (1978).
- 121) OKAMURA, T. STEINBERG, M.P., TOJO, M. and NELSON, A.I.: *J. Food Sci.*, **43**, 553 (1978).
- 122) 斉尾恭子・佐藤 巖・渡辺篤二: 食品工誌, **21**, 234 (1974).
- 123) 青木 宏: 農化, **39**, 270 (1965).
- 124) 青木 宏: 農化, **39**, 277 (1965).
- 125) 岡村太成・鈴木 忍・石橋憲一・東条 衛: 食品工誌, **25**, 94 (1978).
- 126) HERMANSSON, A.M.: *J. Food Technol.*, **12**, 177 (1977).
- 127) HANSEN, J.R.: *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 301 (1978).
- 128) HANSEN, J.R.: *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 297 (1978).
- 129) 古川忠康: *New Food Industry*, **20** (4) 45 (1978).
- 130) 中浜信子: 調理科学, **8**, 112 (1975).
- 131) CASTINPOOLAS, N. and MAYER, E.W.: *Cereal Chem.*, **47**, 559 (1970).
- 132) 青木 宏・桜井正子: 農化, **43**, 448 (1969).
- 133) 早川 功・川崎聖司・野村男次: 農化, **49**, 641 (1975).
- 134) 桑畑美沙子・中浜信子: 農化, **49**, 129 (1975).
- 135) 青木 宏: 農化, **39**, 270 (1965).
- 136) HASHIZUME, K., NAKAMURA, N. and WATANABE, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 1339 (1975).
- 137) YASUMATSU, K., TODA, J., WADA, T., MISAKI, M. and ISHII, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 537 (1972).
- 138) CIRCLE, S.J., MEYER, E.W. and WHITNEY, R.W.: *Cereal Chem.*, **41**, 157 (1964).
- 139) 橋詰和宗・渡辺篤二: 農化, **49**, 331 (1975).
- 140) ISHINO, K. and OKAMOTO, S.: *Cereal Chem.*, **52**, 9 (1975).
- 141) POUR-EL, P. and SWENSON, T.S.: *Cereal Chem.*, **53**, 438 (1976).
- 142) 橋詰和宗・白鳥 誠・中村則子・渡辺篤二: 食品工誌, **22**, 37 (1975).
- 143) 橋詰和宗・前田正道・渡辺篤二: 食品工誌, **25**, 387 (1978).
- 144) 橋詰和宗・何銀 蘭: 食品工誌, **25**, 383 (1978).
- 145) LEE, C.H. and RHA, C.: *J. Texture Studies*, **7**, 441 (1977).

- 146) CUMMING, D.B., STANLEY, D.W. and DEMAN, J.M.: *J. Food Sci.*, **38**, 320 (1973).
147) SAIO, K., TERASHIMA, M. and WATANABE, T.: *J. Food Sci.*, **40**, 537 (1975).
148) SAIO, K., TERASHIMA, M. and WATANABE, T.: *J. Food Sci.*, **40**, 541 (1975).
149) SHEMER, M., CREININ, H.L., MCDONALD, R.E. and IRWIN, W.E.: *Cereal Chem.*, **55**, 383(1978).
150) WU, L.C. and BATES H.P.: *J. Food Sci.*, 783 (1973).
151) WU, L.C. and BATES, R.P.: *J. Food Sci.*, **40**, 160 (1975).
152) 川口 豊：栄養と食糧, **28**, 337 (1975).
153) 橋詰和宗：食糧-その科学と技術-17号, p. 55 (1975).
154) KING, N.L.: *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 166 (1977).
155) 芳賀聖一・大橋登美男：食品工誌, **24**, 243(1977).
156) 芳賀聖一・大橋登美男：食品工誌, **24**, 319(1977).
157) 芳賀聖一・大橋登美男：食品工誌, **25**, 226(1978).
158) 芳賀聖一・大橋登美男：食品工誌, **25**, 231(1978).
159) FENNEMA, O.: Food Proteins, (Avi Pub. Co.) p. 50 (1977).
160) LLEWELLYN, J.W. and FLAHERTY, B.: *J. Food Technol.*, **11**, 555 (1976).
161) FORD, J.R., MUSTAKAS, G.C. and SCHMUTZ, R. D.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 371 (1978).
162) RICHARDSON, F.M.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 986 (1978).
163) LLEWELLYN, J.W., DEAN, A.C., SAWYER, R., BAILEY, F.J. and HITCHCOCK, C.H.S.: *J. Food Technol.*, **13**, 249 (1978).
164) KITAMURA, K., TAKAGI, T. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 833 (1977).
-