カルシウムイオンによる豆乳の 凝結初期における濁度の変化

中嶋恭三*・今井信江*

Turbidity of Coagulating Soybean Milk

KYOZO NAKASHIMA* and NOBUE IMAI*

In the early stage of coagulation of soybean milk by calcium ion, the turbidity of soybean milk increased linearly with a logarithm of time. Both the activation energy and the "a" factor of coagulation rate ($\log k = a - E/2.30RT$) showed linear relationships with the concentration of calcium ion in the soybean milk.

(Received May 28, 1979)

豆腐の製造に際し、一定時間内に豆乳を凝結させるために必要なカルシウム塩の濃度は、豆乳の(固形分)濃度、凝結温度、凝結中の攪拌の程度、使用水中の塩分等に影響される¹⁾。したがって凝結の速度もこれらの要因に影響されることが予期される。本報は凝結の初期にみられる濁度増加の速度が上記の諸要因に支配される状況を明らかにした。

1. 実験方法

(1) 豆乳

昭和51年収獲の北海道産大豆「鶴の子」を用い、常法²⁾にしたがって豆乳を調製した。豆乳の加熱処理は、沸騰水浴中で豆乳の温度が90°Cに達した後更に5分間加熱を続ける方法によった。使用水はすべて純水を用いた。豆乳の450 nmでの $E_{1\%}^{1cm}$ 値は12.60で、0.15%以下の濃度の豆乳に適用された。

(2) 濁度の時間的変化の測定

予め所定温度に加熱しておいた豆乳、あるいは0.1 Mの中性塩を溶解している豆乳に、一定量の0.1 Mの塩化カルシウム水溶液を加えて速やかに混合した後、系を所定温度に保持しながら静止状態で450 nmにおける吸光度の時間的変化を測定した。吸光度は日立130-30形分光光度計で測定した。

2. 実験結果と考察

(1) 凝結中の吸光度の変化

凝結中の豆乳の吸光度 D は、カルシウム塩添加後の経過時間 t (分)の対数値を横軸に目盛りしたFig. 1の

Fig. 1. Absorbance of coagulating soybean milk

- I. milk 0.1%, Ca^{2+} 0.4 mM, 55°C.
- II. milk 0.1%, Ca^{2+} 0.4 mM, NaClO_4 0.1 M, 55°C.
- III. milk 0.1%, NaClO_4 0.1 M, 22°C.

Iのように、通常 α 、 β 及び γ の3個の直線区分の経過をたどって変化した。 α 区分では次の実験式がえられた。

$$D = D_0 + k \log t \quad (1)$$

D は t 分後の吸光度、 D_0 は1分後の吸光度、 k は吸光度の変化速度をあらわす数である。豆乳濃度を一定にした場合、凝結温度が高いほど、あるいはカルシウムイオン濃度が高いほど k は大になり、同時に α 区分の長さが短くなった。 β 区分は α 区分に続く平坦部分で、吸光度はほとんど変化しなかった。 γ 区分は β 区分に明瞭な折れを示して続き、大形の凝結物が生じ液内を沈降するため吸光度は減少した。

塩化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム及び過塩素酸ナトリウムは、カルシウム塩の凝結能力を、塩のこの順序に従って低下させる³⁾。上記の塩を溶存した豆乳もIと同様に吸光度は変化した。凝結阻害の能力の大きい塩ほど凝結を緩慢にするため、 α 区分の勾配は小に、 γ 区分に到達するまでの時間は大になった。

過塩素酸ナトリウムを溶存した豆乳で凝結が非常に緩慢な場合、系の吸光度は初めに減少し、続いて増加した。Fig. 1のIIは、過塩素酸ナトリウムを0.1 M濃度に溶存している点以外は、I(豆乳濃度0.1%, 塩化カルシウム0.4 mM, 55°C)と条件が全く同一であるにもかかわらず、吸光度は初めに減少し(ω 区分)およそ10分後からIと同様に α 、 β 、 γ の3区分に従って変化した。カルシウム塩濃度が増加し凝結が速かである場合

* 大阪女子大学(堺市大仙町)

Osaka Women's University, Daisen-cho, Sakai, Osaka.

は、 ω 区分は出現せず、通常のI型にしたがった。なお過塩素酸塩を溶存しただけの豆乳では吸光度は時間的に変化しなかった (Fig. 1 の III)。コロイド系の濁りは、粒子濃度と粒子体積の2乗との積に比例する⁴⁾ので、 α 区分では粒子の会合による体積の増加が、 ω 区分では解離による粒子体積の減少がおこるものとみられる。

(2) k と凝結温度

Fig. 1 の I あるいは II の α 区分の勾配 k は、一定濃度の豆乳に対し一定濃度の塩化カルシウムが溶存している場合凝結温度 $T(K)$ との間に、化学反応速度の場合と同様に、ARRHENIUS の式⁵⁾が適用された。

$$\log k = a - E/(2.30 RT) \quad (2)$$

a は無次元の数、 E は活性化熱 (cal mol^{-1})、 R は気体定数 ($\text{cal mol}^{-1} K^{-1}$) である。2式は実験を行なった 10°C から 55°C までの温度域では成立した。また塩を $0.1 M$ 濃度で溶存した豆乳の凝結にも適用された。

(3) a 及び E と塩化カルシウム濃度

2式でえられた a 及び E は、Fig. 2 及び 3 にそれぞれ示したように、カルシウムイオン濃度との間に回帰直線がえられた。

$$a = a_0 + S_a [\text{Ca}^{2+}] \quad (3)$$

$$E = E_0 + S_E [\text{Ca}^{2+}] \quad (4)$$

したがって 2, 3, 4 式から

$$\log k = (a_0 - E_0/2.30 RT) + (S_a - S_E/2.30 RT) [\text{Ca}^{2+}] \quad (5)$$

Fig. 2. Effect of concentration of calcium ion on the factor ($\alpha = \log A$, $k = A \exp(-E/RT)$)

I. milk 0.05%, II. milk 0.1%, III. milk 0.15%,
IV. milk 0.1%, NaCl 0.1 M,
V. milk 0.1%, NaI 0.1 M,
VI. milk 0.1%, NaClO₄ 0.1 M.

a_0 と E_0 (cal mol^{-1}) とは $[\text{Ca}^{2+}] = 0$ における a と E とのそれぞれの外挿値、 S_a (mM^{-1}) と S_E ($\text{cal Mm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) とはそれぞれの直線の勾配、 $[\text{Ca}^{2+}]$ は系中のカルシウムイオン濃度 (mM) である。両図中の I, II, III はそれぞれが豆乳濃度の 0.05%, 0.1%, 0.15% の系を、IV, V, VI はそれぞれ 0.1 M の塩化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、過塩素酸ナトリウムを溶解した豆乳濃度 0.1% の系を示した。Fig. 2 と 3 とにおいて、等間隔に濃度を変えた豆乳 I, II, III の場合、 a と E とは共にほぼ等間隔で平行 (S_a の平均値 47.6, 標準偏差 3.53, S_E の平均値 60.2×10^3 , 標準偏差 6.28×10^3) な直線関係が、塩を添加した IV, V, VI の系ではほぼ平行 (S_a の平均値は 12.3, その標準偏差 1.06, S_E の平均値 16.1×10^3 , 標準偏差 2.11×10^3) な直線関係がえられた。豆乳 I, II, III の場合、 S_a と S_E とが一定とみなせることから、カルシウムイオンによる豆乳の凝結が、実験範囲の豆乳濃度では、同一機構で行なわれることを示すものと思われる。また塩を溶解した豆乳 IV, V, VI の場合も、 S_a と S_E とが塩の種類に関せずほぼ一定とみなせることは、カルシウムイオンの凝結に対するナトリウム塩の拮抗作用が、塩の種類により拮抗能力に差はあっても、ほぼ同一機構によることを示すものと思われる。

(5) 式によれば、 $\log [k(x + \Delta x)/k(x)]$ は x に関せず Δx にのみ比例して変化する。ただし $k(x)$ は $[\text{Ca}^{2+}] = x$ に対応する k 値である。豆乳濃度 0.1% の系で、 30°C では $k(0.3) = 0.0102$, $k(0.4) = 0.0282$ で 0.1 mM の

Fig. 3. Effect of concentration of calcium ion on the activation energy of coagulation

I. milk 0.05%, II. milk 0.1%, III. milk 0.15%,
IV. milk 0.1%, NaCl 0.1 M,
V. milk 0.1%, NaI 0.1 M,
VI. milk 0.1%, NaClO₄ 0.1 M.

塩化カルシウムの濃度増加で k は2.8倍増加する。60°Cでは $k(0.3)=0.0380$, $k(0.4)=0.302$ で k は7.9倍増加する。0.15%の豆乳では、60°Cの $k(0.3)$ は0.0302, $k(0.4)$ は0.151で、その間の増加率は5.0である。0.1Mの塩化ナトリウムを溶存した濃度0.1%の豆乳では、60°Cの $k(0.3)$ は0.00912, $k(0.4)$ は0.0117と低く、その間の増加率は1.3と小さい。以上の計算例から明らかなように、塩化カルシウムの濃度を一定にした場合、豆乳濃度が低いほど、あるいは凝結温度が高いほど k は大きく、ナトリウム塩の溶存は k を小にする。また塩化カルシウム濃度にもなる増加率もこれらの諸要因に同じような影響をうける。したがって、大きな k 値を示す条件下で行なわれる豆乳の凝結工程では、豆乳の濃度、凝結中の温度、豆乳中の塩類、カルシウム塩濃度等について、厳密な管理を必要とすることがわかる。

3. 要 約

塩化カルシウムによる豆乳の凝結に際し、その初期に

みられる系の濁度の増加の速度係数 k は、豆乳の固形分濃度、系中のカルシウムイオンの濃度、凝結温度、豆乳中に溶存しているナトリウム塩の存在などによって変動することを明らかにした。

文 献

- 1) 中嶋恭三・田村匡央：大阪府立工業奨励館報告，No. 17, p. 78 (1957).
- 2) 田村匡央・中嶋恭三：蛋白質，核酸，酵素，4 (1), 68 (1959).
- 3) 中嶋恭三・村上輝子：食品工誌，27, 37 (1980).
- 4) ヤーゲンソンス B, ストラウマーニス, M. E, (玉虫文一訳)：“コロイド化学” (培風館), p. 99 (1967).
- 5) 岩波理化学辞典第3版 (岩波書店), p. 56 (1971), BARROW, S. M. (藤代亮一訳)：“バーロー物理化学(下)”，(東京化学同人) p. 485 (1968).
(昭和54年5月28日受理)