凍結乾燥大豆タンパク質の 新しいゲル化法について

星 祐二*・山内文男*

On New Method for Gelation of Soybean Lyophilized Proteins

YUJI HOSHI* and FUMIO YAMAUCHI*

* Department of Food Chemistry, Faculty of
Agriculture, Tohoku University, Sendai,
Miyagi, 980

A new method, which took advantage of relative humidity (RH) and temperature, for gelation of lyophilized soybean proteins was developed. The method is essentially as follows: a lyophilized protein was kept in a desiccator containing a saturated K_2SO_4 solution, which shows RH level of 96%, for 2 days at 50°C. When an aliquot of phosphate buffer was added to the lyophilized protein in which moisture was absorbed, the lyophilized protein showed gel state. Gels with various properties were obtained by giving physical treatments to lyophilized proteins before allowing proteins to absorb moisture.

(Received Mar. 29, 1983)

著者らは凍結乾燥大豆タンパク質の貯蔵中の変化について一連の研究を行ない¹⁾²⁾, その結果大豆タンパク質は貯蔵中に凝集不溶化し, 貯蔵中の湿度が高い程, 不溶化しやすいことを見出した。更に酸沈殿タンパク質及び7Sグロブリンでは水素・疎水・ジスルフィド結合が相互に, 一方11Sグロブリンでは主にジスルフィド結合が凝集不溶化に関与しており¹⁾²⁾, 不溶物がゲル状を呈することが認められた³⁾。今回, 湿度と温度を利用することによって凍結乾燥大豆タンパク質をゲル化させる新しい方法について若干の知見が得られたので報告する。

1. 実験材料

大豆は1981年度産ライデン種を用い, ウィレー式粉砕機で粉砕後, ヘキサンで脱脂した。酸沈殿タンパク質は前報に従って調製し²⁾, 脱塩水に透析後, 水酸化ナトリウムを用いてpHを7.0に調整してから凍結乾燥を行ない, 凍結乾燥大豆酸沈殿タンパク質試料とした(以下APPと略す)。

2. ゲル化方法及び結果

ゲル化は基本的には以下の様にして行なった。つまり飽和硫酸カリウム溶液を含むデシケーターを50°Cに保ち, APPを上記デシケーター内に2日間保存した。尚, 飽和硫酸カリウム溶液の50°Cにおける相対湿度は96%である。図1aが実験に供したAPPの写真で, デシケーターに放置する前の試料である。このAPP 450mgを蒸留水に15%濃度になる様に分散させた後, 内径15mm長さ130mmの試験管に移し, 凍結乾燥を行なった。凍結乾燥後, 試験管ごと上記デシケーターに2日間保存した。尚, 凍結乾燥を行なう前に透析及びpH調整は行なわなかった。2日間保存後, リン酸カリウム緩衝液(0.0026M KH_2PO_4 , 0.0325M K_2HPO_4 , 0.4M NaCl, 0.05% NaN_3 , pH7.6)を4.5ml加え, 2時間放置後試験管から取り出したものの写真が図1bである。保存日数を延長した時も同様にゲルが得られた。最初にタンパク質を水に分散させる時にタンパク質濃度を5%

図1 凍結乾燥大豆酸沈殿タンパク質及び
各種方法によって得られたゲル
a)~f): 本文参照

* 東北大学農学部食糧化学科 (〒980 宮城県仙台市堤通雨宮町1の1)

にした場合には非常に柔らかな麩の様な状態を呈した。また 10% 濃度で分散させた場合にはかなり弾力性のあるゲルが得られたが、完全には形を保てなかった。15% 濃度で分散させた時には写真の様に硬いゲルが得られた。同様のゲル化現象は大豆タンパク質の主要構成成分である 7 S, 11 S グロブリンについても認められたが、15% 濃度で分散させた場合、触感的には 7 S は APP に比べて柔らかく、更に 11 S では 3 種のタンパク質の中では最も柔らかく、垂直に立てることができなかった。豆腐を作る場合に 11 S の方が 7 S よりも硬い豆腐を作ることが知られている⁴⁾。しかしながら大豆タンパク質の加熱ゲル化において 11 S から得られるゲルが 7 S から得られるゲルよりも粘度の測定から柔らかいことが梅屋らによって報告されており⁵⁾、また島田らも同濃度において 7 S の方が 11 S よりも硬いゲルを生成することを報告している⁶⁾。本実験においても同様に 11 S から得られたゲルは最も柔らかかった。梅屋らは 11 S の加熱ゲル形成において 11 S が SS 結合に富み、そのために分子構造がより強固になってタンパク質分子が小さく固まっているために 11 S から得られるゲルが弱いのではないかと推察している。本方法で得られた 11 S のゲルの場合も上に述べた理由によるかとも考えられるが、現時点ではまだはっきりとは判らない。また APP 及び粗分画 7 S から調製したゲルは褐色を帯びていたが、粗分画 11 S から調製したゲルは APP, 7 S に比べて白色を呈していた。

次に APP を蒸留水に分散させず、そのままデシケーター中に 2 日間保存して吸湿させると、図 1 c の様な粘りのある塊となった。この塊にリン酸カリウム緩衝液を加え (タンパク質 1 g 当りの 10 ml の緩衝液)、2 時間放置すると図 1 d の様な粥状を呈した。この時点で非常に柔らかいが弾力性を示していた。この粥状のタンパク質を内径 6 mm 長さ 110 mm のガラス管に詰め、底をポリ塩化ビニリデンのフィルムでシールして 3500 回転、15 分間室温で遠心すると、図 1 e の様なゲルが得られた。この遠心で作ったゲルは前に述べたゲルや次に述べる方法によって得られるゲルに比べて最も均一であった。

最後に APP を内径 23 mm 高さ 40 mm のスチロール製容器に数 mm の厚さにガラス棒を用いて圧縮し (約 750 mg タンパク質)、2 日間吸湿させ、その後リン酸カリウム緩衝液を加えると (100 mg タンパク質当り 1 ml)、

図 1 f の様な円盤状のゲルが得られた。この方法で得られたゲルは触感的に最も粘りが少くない様に思われた。

以上湿度と温度を利用した凍結乾燥大豆タンパク質の新しいゲル化方法について述べてきたが、今後レオロジカルな手法を用いて APP, 7 S, 11 S それぞれのタンパク質から得られるゲルの性質を明らかにすると共に、今回は APP を調製する際に透析後水酸化ナトリウムを用いて pH を 7.0 に調整してから凍結乾燥を行ない、Na 塩の形で実験に供したが、そのことのゲル化に及ぼす影響、また保存温湿度、保存時間等の種々の因子がどの様にゲル性状に影響するかを検討していきたい。更に本方法によって得られたゲルと従来の主だったゲル化法 (加熱等) によって得られるゲルとの比較も行なっていきたい。

従来大豆タンパク質のゲル化には主に 70~80°C 以上の加熱が必要であり、この温度によって大豆タンパク質は高次構造が著るしく変化することが知られているが⁷⁾、この温度に達しないで生成する場合のゲル化機構は興味をもたれる。

3. 要約

湿度と温度を利用して凍結乾燥大豆タンパク質をゲル化させることができた。凍結乾燥タンパク質を相対湿度 96%, 50°C 下で 2 日間保存し、吸湿後適量のリン酸カリウム緩衝液を加えると、タンパク質はゲル状を呈した。

吸湿させる際に物理的处理を凍結乾燥タンパク質に施すことによって異なった性状のゲルが得られた。

文 献

- 1) HOSHI, Y., YAMAUCHI, F. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1513 (1982).
- 2) 星 祐二・山内文男・柴崎一雄: 日食工誌, **29**, 496 (1982).
- 3) HOSHI, Y. and YAMAUCHI, F.: *Agric. Biol. Chem.*, 投稿中.
- 4) SAIO, K., KAMIYA, M. and WATANABE, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **33**, 1301 (1969).
- 5) UMEYA, J., YAMAUCHI, F. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 1321 (1980).
- 6) SHIMADA, K. and MATSUSHITA, S.: *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 637 (1980).
- 7) 山内文男: *New Food Industry*, **23**, (4), 27 (1981).

(昭和 58 年 3 月 29 日受理)