胡麻豆腐の粘弾性と微細構造に及ぼす胡麻の 添加量の影響

佐藤恵美子*・三木英三**・合谷祥一**・山野善正**

The Effect of Sesame Contents on Viscoelasticity and Microstructure of Gomatofu (Sesame Tofu)

Emiko SATO*, Eizo MIKI**, Shoichi GOHTANI**
and Yoshimasa YAMANO**

* Niigata Women's College, 471, Ebigase, Niigata 950

** Kagawa University, 2393, Ikenobe, Miki, Kagawa 761-07

The changes in the viscoelasticities and microstructures of gomatofu (kuzu starch 40 g, water 450 g, sesame seed 0~80 g) prepared by simmering at a mixing rate 250 rpm for 25 min were investigated. This method of preparing gomatofu produced the most uniform size of air cells and honeycomb structure as described in our previous paper. Creep meter (RE-3305), scanning electron microscopy (SEM, S-800) and syneresis observation were employed. The creep curve for the gomatofu was analyzed by using a 4-element model, which consisted of Hookean and Voigt body elasticities (E_0 , E_1) and Newtonian and Voigt body viscosities (η_N , η_1). The elasticities (E_0 , E_1) of gomatofu increased and its viscosities (η_N , η_1) decreased with an increase of the sesame content. SEM observation revealed that kuzu gel starch had a thick branched network microstructure, and gomatofu had a fibrous microstructure which surrounds globular sesame oil. It was found that 3% of syneresis ratio from kuzu gel starch occurred during the first 2h after preparation, while none occurred during the same period for gomatofu (sesame contents 60, 80 g). From these results, it can be seen that sesame components contribute to the strength and stability of kuzu gel starch. (Received Jun. 27, 1994)

胡麻豆腐は葛澱粉を使用した代表的な料理で、胡麻由来の蛋白質、脂質などが混合した食品ゲルであり、胡麻の風味とともに特有のなめらかさをもち、テクスチャー、粘弾性などの物理的な味¹⁾が重視される食品である。前報²⁾では「煮つめ法」と「滴下法」を用いて攪拌速度と加熱時間の影響の点から、胡麻豆腐の物理的性質と構造の性状変化について検討した。通常開放系で行われる「煮つめ法」においては、250 rpm で25分間加熱した試料が、均一な蜂の巣状構造を有する調製条件であることが判明した。「滴下法」の結果から、「煮つめ法」では加熱時間が胡麻豆腐の物理的操作に及ぼす影響は大であり、加熱25分までは水分の蒸発よりも攪拌操作の影

響が強いため軟らかくなり、加熱25分以降は攪拌操作よりも水分の蒸発の影響が大きいと考えられた。本研究では、胡麻の添加量が胡麻豆腐の物性に及ぼす影響をみるために、胡麻の添加量の異なる胡麻乳を一定容量にして調製し、葛澱粉を加えて250 rpm、25分間加熱攪拌した胡麻豆腐のクリープ測定、および走査型電子顕微鏡による微細構造の観察を行い、葛澱粉ゲルと比較検討した。

実験方法

1. 材料及び配合割合

供試材料は前報²⁾同様に吉野本葛澱粉(極上品「古希」

* 県立新潟女子短期大学 (〒950 新潟市海老ヶ瀬 471)

** 香川大学農学部 (〒761-07 香川県木田郡三木町池戸 2393)

井上天極堂1989年製), 焙煎していない皮むき白胡麻(中国産, かどや製油株式会社, 胡麻の形状については前報²⁾を参照のこと)である。澱粉の種類が粘弾性に与える影響は大きく, 葛澱粉に異種澱粉を混合したものも製造されることもあり, 葛澱粉の鑑別法³⁾を参考にして走査型電子顕微鏡(SEM, 日立製S-800)による観察と遠心沈降式粒度分布測定装置(島津製SA-CP3)により粒度分布⁴⁾を測定し, 本実験で用いた本葛澱粉の粒径の確認を行った。胡麻豆腐は一般に葛澱粉の重量1に対して, 胡麻0.5~2.0倍, 加水量8~10倍の割合で調製するので, 本実験では前報²⁾同様, 葛澱粉40gに対して, 加水量450g, 胡麻の量を0, 20, 40, 60, 80gとして調製した。胡麻の添加量は胡麻乳の濃度に影響するために, 胡麻乳中の固形物量を水分乾燥法により求めた。対照として, 胡麻無添加の葛澱粉ゲルを調製した。

2. 試料の調製

試料の調製はFig. 1に示した。前報²⁾に準じ「煮詰め法」にて行なった。各々20, 40, 60, 80gの白胡麻に蒸留水450mlを2回に分けて加え, 家庭用電気ミキサー(日立VA-950)にて3分間攪拌し, 50メッシュのフルイを通した後, 胡麻の残渣に3kgの荷重を20分かけて均一に圧搾し, どの試料も加熱開始時の胡麻乳が一定容量(450ml)になるように胡麻残渣中に吸水された水分量3~15mlを補って調製した。胡麻乳は乳白色のコロイド溶液であり, 肉眼では分離は認められなかった。しかし, 小原ら⁵⁾は豆乳中の粒度分布測定により, 含有する蛋白と脂質の割合がエマルジョン形成に関与していることから, 胡麻乳中にも50メッシュを通った胡麻の微粒子が存在しており, 蛋白と脂質の割合などもエマルジョン安定性に影響していると考えられるので, 胡麻乳の分散状態については今後検討したいと考えてい

Fig. 1 Preparing procedure of gomatofu (Sesame tofu)

る。

得られた胡麻乳をミルクパン(直径14cm)にいれ, 葛澱粉40gを加えて10分間膨潤させ, 450Wの電熱器(日立熱器具株式会社)上で攪拌機(DC-3 RT, 東京理化株式会社)を用いて攪拌しながら加熱した。攪拌翼は高粘度, 高速回転用の修正ファンターピン(直径13cm×厚さ1cm, 底が平らなプロペラ状)で均一に攪拌されるようにミルクパンの大きさに合ったものを用いた。調製条件は, 前報²⁾の結果から均一な蜂の巣状構造を示した250rpm, 25分間加熱の条件で調製した。クリープ測定用試料はステンレス製豆腐型(縦10cm, 横10cm, 高さ5cm)に流し入れ, 室温まで放冷した後, 20°Cの恒温器にいれクリープメーター, 電子顕微鏡用試料とした。試料を型から出して超音波カッター(山電製USC-3305)を用いて15×15×15mmの立方体にカットし, 表面の乾燥を防ぐためシリコンオイルに漬けて, 20°Cのクリープメーター用チャンバー(恒温器, 山電製)に試料をセットして, 以下の測定に供した。

3. クリープ測定

前報²⁾と同様にレオメーター(山電製RE-3305)を用い, 試料台上昇スピードは5mm/sec, 荷重時間は300sec, 荷重は線形性の範囲を調べ20gでクリープを測定した。得られたクリープ曲線を応力と歪の関係式を用いて解析し, 粘弾性係数を算出した。

4. 電子顕微鏡による観察

組織の観察はSEM(日立製作所S-800)によった。クライオ法⁶⁾では試料を液体窒素中で瞬間凍結後, 切断して試料台にのせ, 顕微鏡観察して表面に霜がついている場合には, -90°Cまで昇温して昇華させ, 金蒸着し, 1000倍で観察した。また臨界点乾燥法⁷⁾では胡麻豆腐をグルタルアルデヒドとオスミウム酸で化学固定し, 脱水後, 臨界点乾燥し10000倍で観察した。

5. 離水量の測定

山崎ら⁸⁾の方法により, 離水量の経時変化を調べた。離水は調製直後から始まると考えたので, 100gの試料を調製後室温に放置し, 20°Cにて120分間観察し, 葛澱粉ゲルと胡麻豆腐に対する胡麻の添加量の影響について検討した。

実験結果

1. 供試本葛澱粉の確認

葛澱粉のSEM写真をFig. 2に示し, 葛澱粉の粒度分布をFig. 3に示した。SEMによると, 大小不同の有角性の単純澱粉であり, 4~6面よりなる層紋を有してお

り、川上⁹⁾による走査型電子顕微鏡像と同様である。平均粒径は $11.1\mu\text{m}$ であった。葛澱粉の平均粒径については $3.7\sim 11.6\mu\text{m}$ (平均 $7.4\mu\text{m}$)³⁾, $8\sim 12\mu\text{m}$ ¹⁰⁾ 及び、 $14.1\mu\text{m}$ ¹¹⁾ という報告があり、本実験で用いた葛澱粉もほぼ同様の粒度分布を示しており、SEM の結果と合せて本葛澱粉であることが確認された。

Fig. 2 Photograph of kuzu starch

2. クリープ測定

Table 1 に胡麻の添加量を増加して調製した胡麻豆腐の粘弾性率と遅延時間を示した。測定は同じ試料につき、7 回行ったうち、5 回の平均値と標準偏差を示した。胡麻乳中の固形物量は水分乾燥すると、どの試料も調製前の胡麻の重量の約 70% に相当しており、前報²⁾ で分析した胡麻乳へ移行した胡麻の成分の割合とほぼ一致した。胡麻豆腐は葛澱粉 40 g に対して、本実験に用いた胡麻の添加量の範囲ではフック体弾性率 (E_0)、フォークト体弾性率 (E_1)、ニュートン体粘性率 (η_N)、フォークト体粘性率 (η_1) の 4 要素モデルとして近似的に表すことが

Fig. 3 Granular size distribution of kuzu starch

Table 1 The viscoelasticity of gomatofu prepared with different kuzu starch and sesame contents

K (g)	W (g)	S (g)	SM (g)	E_0 10^3 N/m^2	E_1 10^4 N/m^2	η_1 $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	η_N $10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	τ_1 sec
40	450	0	0	2.21 ± 0.15	2.12 ± 0.15	6.16 ± 0.25	3.36 ± 0.12	29
		20	14	2.53 ± 0.19	2.35 ± 0.19	5.03 ± 0.24	3.03 ± 0.17	21
		40	28	2.57 ± 0.16	2.60 ± 0.18	4.82 ± 0.30	2.64 ± 0.25	19
		60	41	2.60 ± 0.18	2.68 ± 0.19	4.30 ± 0.28	2.58 ± 0.20	16
		80	55	2.65 ± 0.21	2.86 ± 0.20	3.78 ± 0.30	2.34 ± 0.25	13

K, kuzu starch ; W, Water ; S, Sesame ;
 SM, Solid material of sesame milk ;
 E_0 , Elasticity of Hookean body ;
 E_1 , Elasticity of Voigt body ;
 η_N , Viscosity of Newtonian body ;
 η_1 , Viscosity of Voigt body ;
 τ_1 , Retardation time.

でき、瞬間変形部が大部分を占める葛澱粉ゲルのクリープ曲線¹¹⁾と類似していた。胡麻の量が増えるに従い、弾性率(E_0 , E_1)は高くなり、粘性率(η_N , η_1)は低くなった。また、遅延時間(τ_1)はフォークト体粘性率(η_1)とフォークト体弾性率(E_1)の割合を示し、胡麻の量が多くなるに従い、遅延時間(τ_1)は小さくなり、フォークト体弾性率(E_1)の寄与がフォークト体粘性率(η_1)よりも大きいことを示している。すなわち、葛澱粉ゲルは胡麻豆腐と比べて、粘りのある軟らかいゲルであるが、胡麻の添加量が多くなると弾性率の高いゲルになることを示している。クリープ測定で得られたこれらのパラメータは胡麻豆腐の構造を反映していると考えられるので、次に電顕で構造を観察した。

3. 走査型電子顕微鏡による観察

Fig. 4に250 rpm 25分加熱で調製した葛澱粉ゲル(葛澱粉40 g, 加水量450 g)(1), (2)と胡麻豆腐(葛澱粉40 g, 胡麻80 g, 加水量450 g)(3), (4)について、クライオ法(1), (3)と臨界点乾燥法(2), (4)により処理した写真を示した。葛澱粉ゲル(1)では空胞を有した均一な蜂の巣状構造が観察され、前報²⁾と同様に均一な空胞をもつ蜂の巣状構造を示した。しかし、(3)に示した胡麻豆腐の構造は胡麻乳由来の固形物量が増加したため、(1)と比べて空胞が小さくなり、空胞が埋められた箇所も観察された。また(2)に示した葛澱粉ゲルでは太く均一な樹枝状の構造が観察されたが、胡麻豆腐(4)では胡麻乳由来の固形物も葛澱粉と共に攪拌されており、(2)で観察された太い樹枝状構造(矢印a)は観察されず、微細な繊維状構造(矢印b)が脂肪球(c)を覆っていた。胡麻豆腐本来の構造に近いのはクライオ法⁵⁾で処理した写真である。しかし、化学固定化させた場合は最終的に水を含まない試料に仕上げ、クライオ法よりも高い倍率で一層明確な微細構造を観察することができた。葛澱粉ゲルと胡麻豆腐の構造の相違は離水率にも影響すると考えられるので、次に検討した。

4. 離水率の経時変化

結果をFig. 5に示した。胡麻無添加の葛澱粉ゲルは胡麻豆腐よりも離水が多く、2時間後には約3%程度の離水がみられた。胡麻の量が20 gでは30分後にわずか1.2%の離水量であり、胡麻の添加量が増加するに従ってほんのわずかとなり、80 gではほとんど離水はみられなかった。胡麻豆腐は葛澱粉ゲルと比べて、胡麻の添加により網目構造の分子相互の架橋が密になっているために、網目構造間隙の水分が押し出されるのが少ないと考えられる。

考 察

胡麻豆腐は葛澱粉を主体とする多糖ゲルの一種であり、葛澱粉と胡麻の蛋白、脂質などの成分が主体となる相分離モデルと推定された²⁾。相分離モデル(phase-separated network)はfilled gel¹²⁾の一般的な例で、澱粉に気泡、液滴などを含む混合ゲルを形成し、加熱などの加工中に澱粉粒の粒径、形、弾力性などが変化するものが特性であり、胡麻豆腐もfilled gelの代表例と考えられる。本実験では胡麻の量を増やすと、弾性率は高くなり、粘性率は低くなった。胡麻の固形物量が多くなるに従って、固体粒子が空胞を満たすことになり、葛澱粉ゲルが補強されるために、弾性率が高くなったものと考えられる。また、Fig. 4(4)は脱水して臨界点乾燥しているため、脂肪球の存在は明確であるが、Fig. 4(3)のクライオSEMの場合は水が存在している状態でのゲル構造であって、脂肪は水の中に含まれているため脂肪球の形では明確に撮影できない。また、葛澱粉ゲル「Fig. 4(2)」では太い樹枝状の網目構造と大きな空隙が観察され、胡麻豆腐「Fig. 4(4)」では、細い繊維状の微細構造が観察されたことから、胡麻乳由来の脂質、蛋白などの成分が葛澱粉ゲルの網目構造に影響を及ぼし、粘弾性が変化したと考えられる。前報²⁾と同様に、本実験においても葛澱粉ゲル「Fig. 4(1)」は250 rpm 25分加熱で均一な網目構造を形成した。葛澱粉ゲルはさつまいも澱粉ゲルと比べると、粘ちよう性があり、弾力性があり、変形しにくい構造¹¹⁾をもち、くずれにくいとされている。本実験では粘性率は高いが、太い樹枝状構造の隙間が大きいことや保形性が悪く、胡麻豆腐よりも離水量が多い。

一方、胡麻蛋白ゲルは弾性に富んだ保形性の高いゲルであり¹³⁾、その分子間力には静電的作用、疎水結合、 γ -S結合、水素結合が存在することが認められている¹⁴⁾。また、胡麻豆腐は多糖ゲルであり、多糖は蛋白質のゲル強度を強化し、その相互作用には水素結合の役割が大きいと報告¹⁵⁾されている。さらに、澱粉粒にはグルテン～水系に澱粉を添加した場合¹⁶⁾や、団子¹⁷⁾において、充填剤補強効果があるとされていることから、本実験においても葛澱粉は胡麻乳(胡麻蛋白、脂質～水系)に対して充填剤補強効果の役割を果たしていると推察される。これらの結果から、葛澱粉ゲルに胡麻乳の固体粒子が増加するに従って葛澱粉ゲルの粘性は低下し、弾性率は高くなるため、胡麻乳は葛澱粉ゲルの補強と保形性の安定化に影響していると考えられた。

前報²⁾の分析結果より、胡麻の脂質は55.9%含まれ、

Fig. 4 Cryo-SEM and SEM photographs obtained by fixing with glutaraldehyde and osmium acid for kuzu starch gel (kuzu starch 40 g, water 450 g) and gomatofu (kuzu starch 40 g, sesame 80 g, water 450 g) cooked with mixing rate at 250 rpm for 25 min

(1) Cryo-SEM of kuzu starch gel ($\times 1000$). (2) SEM of fixed kuzu starch gel ($\times 10000$). a shows branched net work structure. (3) Cryo-SEM of gomatofu ($\times 1000$).

(4) SEM of fixed gomatofu ($\times 10000$). b shows fibrous microstructure and c shows globular sesame oils.

Fig. 5 Changes in syneresis of gomatofu with sesame contents of 0 g (—○—), 20 g (—●—), 40 g (—△—), 60 g (—▲—), 80 g (—■—), during the first 120 min after preparation with a constant temperature of 20°C

臨界点乾燥させて撮影した胡麻豆腐の写真の中にも胡麻乳由来の脂肪球が観察されたことから、油脂は葛澱粉にも胡麻蛋白にもなんらかの作用をしている可能性がある。小島ら¹⁸⁾は油脂の添加量が多くなると澱粉ゲルの強度が弱くなるとしており、また久下ら¹⁹⁾は油脂の葛澱粉に対する相互作用が老化防止に役立つと報告している。油脂の胡麻蛋白への作用としては、エマルション形成²⁰⁾にも関与している。成分間の相互作用については今後の研究課題と言える。葛澱粉、胡麻、加水量の三成分の相互作用については Scheffe' の単純格子計画法を用いて、検討済みであるので次回報告する予定である。

胡麻豆腐は葛澱粉と胡麻の成分との相互作用により、さらに攪拌速度及び加熱時間などの調製条件により、適度な保形性と粘弾性のあるゲルを形成していると考えられた。

要 約

胡麻豆腐の物性に対する胡麻の添加量の影響について、前報²⁾の「煮詰め法」の結果から、最も構造的に均一な調製条件である 250 rpm で 25 分間加熱して調製した胡麻豆腐のクリープ測定、離水率および走査型電子顕微鏡観察により検討し、次のような結果を得た。

(1) 胡麻の量 20–80 g に水 450 g を加えてミキサーにかけ、50 メッシュのフルイを通して得られた胡麻乳 (450 ml) に、葛澱粉 40 g を添加して加熱攪拌した葛澱粉ゲルと胡麻豆腐のクリープ測定の結果、フック体弾性率 (E_0)、フォークト体弾性率 (E_1)、ニュートン体粘性率

(η_N)、フォークト体粘性率 (η_1) の 4 要素モデルとして近似的に表すことができた。また、胡麻の添加量の増加にともなって、弾性率 (E_0 , E_1) は高くなり、粘性率 (η_N , η_1) は低くなり、遅延時間も小さくなった。

(2) 走査型電子顕微鏡観察により、葛澱粉ゲルの写真では太く均一な樹枝状の構造が観察されたが、空隙が多いため、ゲルそのものの保形性はよくない。胡麻の添加量が 80 g の場合は胡麻豆腐の蜂の巣状構造は胡麻乳の固形物のために空隙が小さくなり、繊維状の微細構造が観察された。

(3) 葛澱粉ゲルには 3% の離水が認められたが、胡麻 20 g では 1.2% 程度であり、胡麻 60 g, 80 g ではほとんど認められなかった。以上の結果から、胡麻の成分が葛澱粉ゲルの補強及び安定化に影響を及ぼしていると考えられる。

最後に、白胡麻を提供くださいましたかどや製油株式会社に深く感謝申し上げます。また、遠心沈降式粒度分布測定装置使用に際し、便宜をはかっていただきました新潟県工業技術センターに御礼申し上げます。御助言を賜りました奈良女子大学生生活環境学部 勝田啓子先生に感謝申し上げます。

引用文献

- 川端晶子：食生活研究，15，No 3，5 (1994)。
- 佐藤恵美子・三木英三・合谷祥一・山野善正：食科工，42，737 (1995)。
- 北田善三・佐々木美智子・上田保之・新井信義・中村光秀・天野立爾：食衛誌，27，9 (1986)。
- 山本和夫：澱粉・関連糖質実験法，中村道徳，貝沼圭二編 (学会出版センター，東京)，p. 60 (1986)。
- 小原忠彦・唐沢秀行・大日方洋：日食工誌，40，414 (1993)。
- 木村利昭：食品の物性，第 13 集，松本幸雄，山野善正編，(食品資材研究会，東京) p. 63 (1987)。
- 赤堀 宏ら：電子顕微鏡観察法，日本電子顕微鏡学会 関西支部編 (丸善，東京)，p. 218 (1989)。
- 山崎清子・加藤 悦：家政誌，8，244 (1957)。
- 川上いつゑ：デンプンの形態 (医歯薬出版株式会社，東京)，p. 161 (1975)。
- 前田清一：澱粉工誌，15，18 (1967)。
- NAGASHIMA, N., YAMAZAKI, M. and KAWABATA, A.: *J. Home Econ.*, 40, 683 (1989)。
- MORRIS, : Gums and Stabilisers for the Food Industry 3, p. 87 (1985)。
- 藤野吉世・松本幸雄・的場輝佳・長谷川喜代三：

- 農化, **60**, 829 (1986).
- 14) YUNO OHTA, N., SEGAWA, Y., FUJII, S., FUJIWARA, Y., KUCHIBA, M., MATOBA, T. and HASEGAWA, K. : *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 1747 (1988).
- 15) 山内文男：澱粉科学, **28**, 33 (1981).
- 16) MATUMOTO, S. : Food Texture and Rheology, SHERMANN, P., ed., (Academic Press, London), p. 291 (1979).
- 17) 勝田啓子・高橋洋子・佐藤恵美子：家政誌, **46**, 431 (1995).
- 18) 小島隆寿・小沢敏之：澱粉科学, **32**, 45 (1985).
- 19) 久下 喬：食品の品質と成分間反応, 並木満夫・松下雪郎編（講談社, 東京）, p. 140 (1990).
- 20) YUNO, N., MATOBA, T. and HASEGAWA, K. : *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 685 (1988).

(平成 6 年 6 月 27 日受理)