大豆粉水分散液のグルコノ- δ -ラクトンによる ゲル化過程のレオロジー的研究

吉村美紀[§], 柴田文江^{*}, 江藤正義, 西成勝好^{**}

姫路工業大学環境人間学部

^{*} 元姫路工業大学環境人間学部

^{**} 大阪市立大学大学院生活科学研究科

Rheological Studies on Gelation Process of Dispersion of Powdered Soybean in the Presence of Glucono- δ -Lactone

Miki Yoshimura[§], Fumie Shibata^{*}, Masayoshi Eto and Katsuyoshi Nishinari^{**}

School of Humanities for Environmental Policy and Technology,

Himeji Institute of Technology, 1-1-12 Shinzaike-Honcho, Himeji, 670-0092

^{*} Former Himeji Institute of Technology

^{**} Graduate School of Human Life Science, Osaka City University,

3-3-138 Sugimoto Sumiyoshi-ku, Osaka, 558-8585

Gelation kinetics of powdered soybean dispersion in the presence of glucono- δ -lactone (GDL) was studied by dynamic viscoelastic measurements and differential scanning calorimetry (DSC). The gelation time became shorter and the rate constant of gelation increased with increasing concentration of soybean powder (11~17%) and GDL (0.2~0.5%) or heating temperature (40~90°C). Both storage and loss moduli increased with increasing concentration of soybean powder and GDL. The storage modulus as a function of heating temperature showed a maximum at 70°C for heated dispersion of powdered soybean. A non-heated dispersion of powdered soybean showed two endothermic peaks, while a heated dispersion of powdered soybean did not show any endothermic and exothermic peak in the temperature range studied by heating DSC (20~140°C). The peak temperature for a non-heated dispersion of powdered soybean shifted to higher temperatures with increasing GDL concentration. From the rheological properties it is suggested that a heated dispersion of powdered soybean formed a stronger gel with increasing concentration of soybean powder and GDL.

(Received Jul. 7, 2003 ; Accepted Dec. 23, 2003)

豆腐は、古くから親しまれている栄養的に優れた大豆加工食品である。従来の豆腐は、大豆を加水、加熱後おからを除き豆乳を得て、豆乳に凝固剤を加え成形して製造されている。おからは食品としての利用量が少なく、飼料や産業廃棄物としての扱いが多く見られた。しかし近年は、循環型資源利用の構築に向けて、おからの食品としての利用と、おからに含まれる食物繊維、抗酸化物質、オリゴ糖、レシチン、イソフラボンなどの機能性成分の有効利用が加速されてきた^{1)~8)}。一方、大豆を微粉碎しゲル化させたおからの発生しない豆腐ゲルの研究が進み、市販品も見られるようになってきた。これらの全粒大豆豆腐ゲルは、おから部分として除かれていた食物繊維などの有効成分を含

み、豆腐製造による廃棄物量を減少させることができることにより注目されている。従来の豆腐では、原料大豆や調製条件が、豆腐のテクスチャーに影響を与えることがすでに知られている^{9)~13)}。また微小変形かつ動的レオロジー測定により、ゲル化過程のリアルタイムでの追跡が可能となった¹⁴⁾。大豆の主要タンパク質である7Sと11Sグロブリンを用いたモデル系での加熱によるゲル形成能やレオロジー的变化などが報告された^{15)~23)}。大豆粉を利用した豆腐については、テクスチャーへの影響などの報告はあるが²⁴⁾²⁵⁾、大豆粉を用いた豆腐製造におけるゲル形成過程についての研究はない。そこで、本報告では、脱皮大豆粉を用いて、加熱温度と大豆粉および凝固剤（グルコノ- δ -ラクトン）の濃度が大豆粉水分散液のゲル化過程に及ぼす影響について動的粘弾性測定による方法とDSC測定を用いて検討した。

〒670-0092 兵庫県姫路市新在家本町 1-1-12

^{**} 〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138

[§] 連絡先 (Corresponding author), miki@hept.himeji-tech.ac.jp

実 験 方 法

1. 試料の調製

(1) 試 料

大豆粉は、アメリカ産イリノイ丸大豆を脱皮後、ピンミル（ドイツ、アルピネ社製）により粉碎したもの（アルファアディション（株）製）を用いた。大豆粉は、レーザー回折式粒度分布測定装置（MicrotaracFRA, LEEDS & NORTHROP 社製）により、粒径 70.0 μm 以下の粒子が 90% を占め、平均粒径は 31.24 μm であった。水分含量は 7.3%（常圧加熱乾燥法, 105 $^{\circ}\text{C}$ ）、タンパク質含量は 40.3%（ケルダール法により窒素分を求め、5.71 を乗じた）、脂質含量は 17.5%（ソックスレー抽出法）、炭水化物含量は 26.5%（差し引きによる方法）であった。食物繊維量は日本食品分析センターに分析を依頼し、10.6%（酵素-重量法）であった。凝固剤として、グルコノ- δ -ラクトン（関東化学製、特級）を用いた。

(2) 加熱大豆粉水分散液と未加熱大豆粉水分散液の調製

加熱大豆粉水分散液の調製は、100 mL のビーカーを用いて、35 mL の蒸留水に所定量（5.5 g～8.5 g）の大豆粉を分散させ、ガラス棒で攪拌を続けながら湯煎で 90 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱後、20 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽で 1 時間保ち放冷したものに、別の蒸留水に所定量（0.1 g～0.25 g）のグルコノ- δ -ラクトン（GDL）を加え 10 秒間攪拌したものを加えて、全体量を 50 g に調製した。また、未加熱大豆粉水分散液は、蒸留水に所定量の大豆粉を分散させた後、加熱を行わないものに、別の蒸留水に所定量の GDL を加え攪拌したものを加え、全体量を 50 g に調製した。大豆粉濃度は 11, 13, 15, 17 w/w% とし、GDL 濃度は 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 w/w% とした。蒸留水の温度は 20 $^{\circ}\text{C}$ とし、測定に用いた大豆粉水分散液は 20 $^{\circ}\text{C}$ とした。調製後の試料は、直ちに動的粘弾性測定に用いた。

2. 測定方法

(1) 動的粘弾性測定

測定温度（40, 50, 60, 70, 80, 90 $^{\circ}\text{C}$ ）を一定に保ったレオログラフゾル（東洋精機製作所製）のセルに試料を約 1.8 mL 挿入し、乾燥を防ぐためシリコンオイルを試料と混ぜないように注意しながら試料表面に静かに滴下した。周波数 1 Hz、振幅 $\pm 50 \mu\text{m}$ の正弦的振動を与え、貯蔵剛性率 G' および損失剛性率 G'' および損失正接 $\tan\delta = G''/G'$ を時間の経過とともに測定した。大豆粉水分散液に GDL を加えてから 1 分後にレオログラフゾルによる測定を開始した。GDL 添加時を時間 $t=0$ として、ゲル化曲線を描いた。また、加熱大豆粉水分散液と未加熱大豆粉水分散液を加熱後に試料がゲルであるか、ゾルであるかの判定のため、周波数 0.3～10 Hz で貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' の周波数依存性を測定した。加熱大豆粉水分散液の加熱温度は 40, 50, 80, 90 $^{\circ}\text{C}$ とし、未加熱大豆粉水分散液の加熱温度は

80, 90 $^{\circ}\text{C}$ とした。大豆粉水分散液の GDL 添加によるゲル化曲線は、指数関数的に増加したので、貯蔵剛性率 G' を時間 t の関数として、(1) 式にあてはめることができる²³⁾。

$$G'(t) = G'_{\text{sat}} [1 - \exp\{-k(t-t_0)\}] \quad (1)$$

ここで、 G'_{sat} は G' の平衡値、 t_0 はゲル化開始時間、 k はゲル化速度定数を示し、これらの変数をフィッティングパラメーターとして、最小二乗法により求めた。

(2) 示差走査熱量計（DSC）測定

示差走査熱量計 DSC6100（セイコーインスツルメンツ製）を用いて、70 μL 銀製密封容器に約 50 mg の試料を精秤し、同量の蒸留水をリファレンスとし、20 $^{\circ}\text{C}$ から 140 $^{\circ}\text{C}$ まで毎分 2 $^{\circ}\text{C}$ で昇温し DSC 曲線を得た。

(3) 大豆粉濃度の異なるゲルの pH 測定

200 mL のビーカーを用いて、70 mL の蒸留水に所定量（11 g～17 g）の大豆粉を分散させた。ガラス棒で攪拌を続けながら湯煎で 90 $^{\circ}\text{C}$ 、20 分間加熱後、流水で放冷後、20 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽で 1 時間保ち放冷したものに、10 mL の蒸留水に所定量（0.22 g～0.34 g）のグルコノ- δ -ラクトン（GDL）を加え 10 秒間攪拌したものを加えて、全体量を 100 g に調製した。蒸発を防ぐためビーカーに覆いをし、湯煎で試料の加熱温度を 80 $^{\circ}\text{C}$ とし 30 分間加熱し、大豆粉ゲルを調製した。室温に放冷後、大豆粉ゲルの pH 値を pH 計（アズワン製）で測定した。

結果および考察

1. 加熱温度の影響

加熱大豆粉水分散液と未加熱大豆粉水分散液のゲル化過程におよぼす加熱温度の影響を Fig. 1, Fig. 2 に示した。加熱大豆粉水分散液と未加熱大豆粉水分散液のゲル化曲線を (1) 式にあてはめ計算により求められた曲線を実線で示した。Table 1 は、ゲル化曲線より求めたゲル化開始時間 t_0 、貯蔵剛性率 G' 、損失剛性率 G'' の最大値と損失正接 $\tan\delta$ の最小値および貯蔵剛性率 G' を時間 t の関数として、(1) 式にあてはめて求めたゲル化速度定数 k を示した。豆乳のゲル形成のしくみを調べるためには、様々な測定法があるが、回転粘度計では分散液試料中に生成される三次元の網目構造の生成と生長を破壊してしまうのに対して、微小変形の動的粘弾性測定においては三次元構造を非破壊的に捉えることができるため直接的な優れた方法である^{14)18)～23)26)～28)}。加熱大豆粉水分散液では加熱温度が 40 $^{\circ}\text{C}$ から貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' の増加がみられたが、未加熱大豆粉水分散液では、40 あるいは 50 $^{\circ}\text{C}$ ではほとんど認められず、60 $^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱で増加がみられた。貯蔵剛性率 G' の増加が始まるまでの時間であるゲル化開始時間 t_0 は、加熱大豆粉水分散液と未加熱大豆粉水分散液ともに加熱温度が高いほど短くなり、加熱温度が高い方が早くゲル化をはじめた。ゲル化初期では、加熱大豆粉水分散液と未加熱大豆粉水分散液ともに加熱温度が高いほど貯蔵剛性率 G' と損失

Fig.1 Time dependence of G' , G'' and $\tan \delta$ for dispersions of powdered soybean at different heating temperatures

15% heated dispersion of powdered soybean, 0.3% GDL
Symbols represent the experimental values.
The solid lines represent calculated curves.

Fig.2 Time dependence of G' , G'' and $\tan \delta$ for dispersions of powdered soybean at different heating temperatures

15% non-heated dispersion of powdered soybean, 0.3% GDL
Symbols represent the experimental values.
The solid lines represent calculated curves.

Table 1 Parameters for gelation of powdered soybean dispersion at different heating temperatures

Sample	t_0/min	k/min^{-1}	$G' (\text{N/m}^2)$	$G'' (\text{N/m}^2)$	$\tan \delta$
15% heated dispersion of powdered soybean, 40°C	21		30	7	0.23
15% heated dispersion of powdered soybean, 50°C	20		254	51	0.20
15% heated dispersion of powdered soybean, 60°C	11	0.0150	504	62	0.12
15% heated dispersion of powdered soybean, 70°C	5	0.0560	932	102	0.11
15% heated dispersion of powdered soybean, 80°C	4	0.0570	741	65	0.09
15% heated dispersion of powdered soybean, 90°C	3	0.0690	420	29	0.07
15% non heated dispersion of powdered soybean, 60°C	20	0.0003	16	10	0.67
15% non heated dispersion of powdered soybean, 70°C	9	0.0010	45	21	0.53
15% non heated dispersion of powdered soybean, 80°C	2	0.0036	162	34	0.21
15% non heated dispersion of powdered soybean, 90°C	2	0.0299	462	62	0.13

t_0 , the gelation time ; k , the rate constant ; G' , storage modulus ; G'' , loss modulus ; $\tan \delta$, G''/G'

剛性率 G' の変化は著しくなる傾向を示し、ゲル化速度定数 k が高い値を示した。いずれの加熱温度においても加熱大豆粉水分散液のゲル化速度定数 k は未加熱大豆粉水分散液より大きくゲル化が速く進み、損失正接 $\tan\delta$ の最小値は低い値を示した。未加熱大豆粉水分散液では加熱温度が高いほど貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' とともに高い傾向を示したが、加熱大豆粉水分散液では、70℃における貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' が最高値を示し、次に 80℃、90℃の順であった。これらの結果は、通常の豆乳のゲル化過程の温度依存性の報告²⁶⁾と傾向が一致していた。また、Nagano ら²²⁾は、7S グロブリンを用いた加熱温度 65～80℃でのゲル形成過程において、加熱温度が高くなるに従い、ゲル化開始時間は短くなり、ゲル化速度定数は大きくなるが、120 分加熱後の貯蔵剛性率 G' は 70℃加熱が最大となり、75℃、80℃、65℃の順を示したことを報告している。大豆粉水分散液のゲル形成は、これら 7S グロブリンのゲル形成過程とも同様の傾向を示した。これらの結果より、加熱大豆粉水分散液のゲル形成性は、加熱温度に強く影響されることが明らかである。これまで、斎尾ら⁹⁾により、豆腐のゲルの強さは SH 基含量に影響され、SH 基の多い状態でゲル化させたものほど強いゲルができることが報告されており、また、橋詰ら¹²⁾により、蛋白質溶液を 100℃に加熱後直ちに、60～70℃に冷却したものと 80～90℃に冷却したものの SH 基含量の測定を行い、60～70℃に冷却したものの方が SH 基の減少の程度が少なく、ゲルが強くなることが報告されている。今後は、加熱大豆粉水分散液の加熱温度によるゲル形成性の要因として、SH 基含量の影響などを調べる必要がある。また未加熱大豆粉水分散液、加熱大豆粉水分散液ともに加熱温度が高いほど損失正接 $\tan\delta$ は低い値を示し、とくに 80℃あるいは 90℃の加熱により加熱大豆粉水分散液はゲル化初期で 0.1 以下を示した。損失正接 $\tan\delta$ の小さい方がより固体的であると言えるが、加熱大豆粉水分散液はゲル化の初期段階で 80℃あるいは 90℃の加熱により固体的となり、測定中にゲルが離漿し試料と測定ブレードの接触面の滑りが起きる

ため、貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' 値が低くなった可能性も考えられる。ゲル化が速く進み、離漿が起こりすべりを生じるためと考えられる同様の現象は、ジェランガム²⁷⁾、コンニャクゲルコマンナン²⁸⁾のゲル化などでも観察されており、さらに検討が必要である。Fig. 3 に貯蔵剛性率 G' の増加がみられなくなった試料の周波数依存性を示した。加熱温度 40℃あるいは 50℃においては測定開始 60 分後、80℃あるいは 90℃においては測定開始 20 分後に測定した。加熱大豆粉水分散液 40℃あるいは 50℃の低温加熱では測定周波数範囲内で $G' > G''$ を示し、周波数にやや依存して大きくなり、弱いゲル²⁹⁾³⁰⁾の特徴を示しているが、80℃あるいは 90℃の高温加熱では G' と G'' は周波数に依存しないで $\tan\delta < 0.1$ を示し、真のゲル²⁹⁾³⁰⁾の特徴を示した。未加熱大豆粉水分散液では 80℃あるいは 90℃で $G' > G''$ を示したが、周波数にやや依存しており、弱いゲルの特徴を示していた。Fig. 4 に、加熱大豆粉水分散液と未加熱大豆粉水分散液の昇温 DSC 曲線を示した。未加熱大豆粉水分散液では、2つの吸熱ピークがみられた。第1吸熱ピークのピーク開始温度は 65.4℃、ピーク温度は 72.1℃、ピーク終了温度は 80.1℃であり、大豆粉 1 mg あたりのエンタルピーは 0.61 mJ/mg であった。第2吸熱ピークではそれぞれ 83.5℃、94.4℃、102.8℃、2.69 mJ/mg であった。加熱大豆粉水分散液では、ピークがみられなかった。これまでの報告²⁰⁾³¹⁾³²⁾より、未加熱大豆粉水分散液の 70℃と 90℃付近にみられた吸熱ピークは、大豆蛋白質の 7S 成分と 11S 成分に由来するものと考えられる。大豆の水溶性蛋白質は超遠心分析による沈降定数から 2S・7S・11S・15S の 4 成分が確認されている³³⁾³⁴⁾が、4 成分のうち、DSC 曲線から観察されるのは 7S 成分と 11S 成分の 2 種であることが報告されており³¹⁾³²⁾、同様の傾向を示した。7S 成分の大部分を占める β -コングリシニンと 11S 成分であるグリシニンが、大豆グロブリンの約 70% を占めており、この 2 成分の性質が大豆蛋白質のゲル化を支配していることが知られている³⁵⁾。大豆蛋白質は、熱変性により分子構造が球状状態からほぐれて、分子内の SH 基やアミノ酸残

Fig. 3 Frequency dependence of G' and G'' for dispersions of soybean at different temperatures

基が表面にあらわれ、S-S結合（ジスルフィド結合）、疎水結合や水素結合が分子間に生じ、これらの分子間相互作用は大豆蛋白のゲル化を支配していると考えられているが、ゲル形成に対するそれぞれの分子間力の寄与率など詳細は不明な点も多い。添田らは、大豆蛋白質を80℃加熱すると、7S成分のピークが消失し11S成分のピークがやや減少し、100℃以上加熱では二つのピークが消失することより100℃加熱を境に蛋白質が大きく高次構造の変化を受けることを報告している³¹⁾³²⁾。本実験では未加熱大豆粉水分散液のDSC曲線では二つのピークが認められたが、90℃加熱である加熱大豆粉水分散液では消失した。このことより、未加熱大豆粉水分散液では、蛋白質分子の球状状態がほぐれていないのでGDL添加後の80℃あるいは90℃加熱において弱いゲルが形成されたが、一方、加熱大豆粉水分散液では90℃の加熱で蛋白質分子の球状状態がすでにほぐれて蛋白分子間での相互作用が起りやすい状態になっており、GDL添加後の80℃あるいは90℃加熱により強いゲルを形成したことが推察された。

2. 大豆粉濃度の影響

加熱大豆粉水分散液のゲル化過程におよぼす大豆粉濃度の影響をFig. 5に示した。加熱温度を80℃、GDL濃度を0.3%の一定とした。ゲル化開始時間 t_0 、貯蔵剛性率 G' 、損失剛性率 G'' と損失正接 $\tan\delta$ およびゲル化速度定数 k をTable 2に示した。大豆粉濃度が高いほどゲル化開始時間 t_0 はやや短く、ゲル化速度定数 k は大きく、ゲル化が進

Fig. 4 Heating DSC curves for dispersions of powdered soybean

15% dispersion of powdered soybean, 0.3% GDL

んだ点での G' と G'' の値は高く、ゲル化は速く進み強いゲルとなった。大豆粉濃度が増加すると、大豆蛋白質濃度が増加し強いゲルが形成されたことは、豆乳濃度が高いほど破壊強度が大きい豆腐になる報告と同様の傾向を示した¹¹⁾。ゲル化速度定数については、神山ら¹⁹⁾の7S成分、11S成分のゲル化速度定数のタンパク質濃度依存性と異なる

Fig. 5 Time dependence of G' , G'' and $\tan\delta$ for heated dispersions of powdered soybean in various concentrations

GDL 0.3%, heating temperature 80℃

Symbols represent the experimental values.

The solid lines represent calculated curves.

Table 2 Parameters for gelation of powdered soybean dispersion in various concentrations

Sample	t_0/min	k/min^{-1}	$G'(\text{N/m}^2)$	$G''(\text{N/m}^2)$	$\tan\delta$
11% heated dispersion of powdered soybean, 0.3% GDL	4	0.0215	369	30	0.11
13% heated dispersion of powdered soybean, 0.3% GDL	4	0.0457	514	41	0.08
15% heated dispersion of powdered soybean, 0.3% GDL	4	0.0570	741	65	0.09
17% heated dispersion of powdered soybean, 0.3% GDL	2	0.1086	809	75	0.09

t_0 , the gelation time ; k , the rate constant ; G' , storage modulus ; G'' , loss modulus ; $\tan\delta$, G''/G'

傾向を示した。神山らは、GDL 濃度を 0.4% と一定にして、蛋白質濃度を 1~6% に増加したとき、7S, 11S 成分ともにゲル化速度定数の減少することを報告しているが、本実験では大豆粉濃度とともに蛋白質濃度が増加するに従い、ゲル化速度定数 k が増加した。神山らの 7S と 11S の蛋白質濃度は 1~6% であり、蛋白質の緩衝作用により蛋白質濃度が増加すると、ゲルの pH が増加した。大豆粉濃度の異なるゲルの pH 値を Table 3 に示した。大豆粉濃度 11% で pH は 5.4, 13% で 5.5, 15% と 17% で 5.6 を示し、大豆粉濃度が増加しても、ゲルの pH の増加はわずかであった。これは、大豆粉が食物繊維などの蛋白質以外の成分を含んでいることより、本実験の大豆粉濃度を蛋白質濃度に換算すると、11% は 4.4%, 13% は 5.2%, 15% は 6.0%, 17% は 6.9% であり、蛋白質濃度の狭い範囲での実験であったため、大豆粉濃度が増加しても蛋白質の濃度はそれほど増加せず、pH 低下に対する蛋白質の緩衝作用に顕著な差がなかったためと推察される。また、蛋白質濃度増加による pH の変化を想定して、大豆粉と GDL 濃度比が一定になるようにした。すなわち、大豆粉濃度 11~17% にあわせて GDL 濃度を 0.22~0.34% に調製した場合の加熱大豆粉水分散液のゲル化過程におよぼす大豆粉濃度の影響を Fig. 6 および Table 4 に示した。Table 5 に大豆粉ゲルの pH 値を示した。大豆粉濃度 11, 13, 15% ではいずれも pH は約 5.6 を示したが、17% では約 5.4 とやや低い値を示した。大豆粉濃度が高いほどゲル化開始時間 t_0 は短く、ゲル化速度定数 k は大きく、ゲル化が進んだ点での貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' 値は大きく、ゲル化は速く進み強いゲルとなった。大豆粉 11%, 13%, 15% ゲルでは、pH 値がほぼ同じ場合でも、ゲル化形成性に影響がみられたことより、蛋白質濃度の影響によるものであることが推察された。また、大豆粉 11% (GDL 0.22%) と 13%

Fig. 6 Time dependence of G' , G'' and $\tan \delta$ for heated dispersions of powdered soybean in various concentrations
GDL 0.22~0.34%, heating temperature 80°C
Symbols represent the experimental values.
The solid lines represent calculated curves.

Table 3 pH of powdered soybean gel

Sample	pH
11% heated powdered soybean gel, 0.3% GDL	5.4
13% heated powdered soybean gel, 0.3% GDL	5.5
15% heated powdered soybean gel, 0.3% GDL	5.6
17% heated powdered soybean gel, 0.3% GDL	5.6

Table 5 pH of powdered soybean gel

Sample	pH
11% heated powdered soybean gel, 0.22% GDL	5.6
13% heated powdered soybean gel, 0.26% GDL	5.6
15% heated powdered soybean gel, 0.30% GDL	5.6
17% heated powdered soybean gel, 0.34% GDL	5.4

Table 4 Parameters for the gelation of powdered soybean dispersion in various concentrations

Sample	t_0 /min	k /min ⁻¹	G' (N/m ²)	G'' (N/m ²)	$\tan \delta$
11% heated dispersion of powdered soybean, 0.22% GDL	8	0.0080	215	24	0.11
13% heated dispersion of powdered soybean, 0.26% GDL	6	0.0200	402	50	0.12
15% heated dispersion of powdered soybean, 0.30% GDL	4	0.0570	741	65	0.09
17% heated dispersion of powdered soybean, 0.34% GDL	3	0.0660	750	78	0.10

t_0 , the gelation time ; k , the rate constant ; G' , storage modulus ; G'' , loss modulus ; $\tan \delta$; G''/G'

(GDL 0.26%) は GDL 濃度を 0.3% の一定にした試料に比べて、 G' と G'' の値は小さくなったが、これは、GDL 濃度が 0.3% に比べ、0.22 と 0.26% では pH の低下が小さいことに影響し、やや軟らかいゲルを形成したためと推察される。

Fig. 7 Time dependence of G' , G'' and $\tan \delta$ for 15% heated dispersions of powdered soybean with various GDL concentrations

Heating temperature 80°C

Symbols represent the experimental values.

The solid lines represent calculated curves.

3. GDL 濃度の影響

Fig. 7 に加熱大豆粉水分散液の GDL 濃度の影響を示した。ゲル化曲線より求めたゲル化開始時間 t_0 、貯蔵剛性率 G' 、損失剛性率 G'' 、損失正接 $\tan \delta$ およびゲル化速度定数 k を Table 6 に示した。GDL 濃度が高い方がゲル化開始時間 t_0 は短く、ゲル化速度定数 k は大きく、ゲル化が進んだ時の G' と G'' は高い傾向を示した。GDL 濃度が 0.3% 以上で損失正接 $\tan \delta$ は 0.1 を示し、強いゲルとなったが、GDL 濃度が 0.2% の G' は低い値を示しやや軟らかいゲルであった。GDL は水にとかすと一部がグルコン酸となるが、加熱によりグルコン酸が生成して pH が低下して、加水量 5 倍の豆乳では 0.3% 以上の添加によって均一なゲルを形成することが報告されている³⁶⁾。本実験の大豆粉濃度 15% では 0.3% 以上の GDL 添加で強いゲルを形成した。GDL 濃度による未加熱大豆粉水分散液の昇温 DSC 曲線を Fig. 8 に示した。GDL 濃度が高くなるほど吸熱ピーク温度は高温側にシフトし、熱安定性が増加することが推察された。また、GDL 存在下での加熱大豆粉水分散液のゲル化曲線においては、GDL 濃度が高い方が、ゲル化が進んだ時の G' と G'' は高い傾向を示し、より強いゲルを形成することが観察された。

Fig. 8 Heating DSC curves for dispersion of powdered soybean

15% non-heated dispersion of powdered soybean, GDL 0%, 0.3%, 0.5%

Table 6 Parameters for the gelation of powdered soybean dispersion with various GDL concentrations

Sample	t_0 /min	k /min ⁻¹	G' (N/m ²)	G'' (N/m ²)	$\tan \delta$
15% heated dispersion of powdered soybean, 0.2% GDL	5	0.022	349	40	0.16
15% heated dispersion of powdered soybean, 0.3% GDL	4	0.057	741	65	0.09
15% heated dispersion of powdered soybean, 0.4% GDL	2	0.086	751	74	0.1
15% heated dispersion of powdered soybean, 0.5% GDL	2	0.153	946	97	0.1

t_0 , the gelation time ; k , the rate constant ; G' , storage modulus ; G'' , loss modulus ; $\tan \delta$, G''/G'

要 約

加熱温度と大豆粉濃度および GDL 濃度が大豆粉水分散液のゲル化過程に及ぼす影響について動的粘弾性測定、DSC 測定により検討した。

1. 加熱温度の影響

加熱及び未加熱大豆粉水分散液は、加熱温度 (40~90℃) が高いほどゲル化開始時間 t_0 は短くなり、ゲル化速度定数 k が大きく、ゲル化が速く進んだ。これらの結果は、通常の豆乳および 7S グロブリンのゲル化過程の温度依存性と同様の傾向を示した。加熱大豆粉水分散液は未加熱より、 k は大きく、損失正接 $\tan\delta$ の最小値は低い値を示した。未加熱大豆粉水分散液では、加熱温度が高いほど貯蔵剛性率 G' が高くなり、80℃ あるいは 90℃ 加熱で弱いゲルの特徴を示した。加熱大豆粉水分散液では、70℃ における G' が最高値を示し、次に 80℃、90℃ であり、真のゲルの特徴を示した。DSC 曲線より、未加熱大豆粉水分散液は 70℃、90℃ 付近に 2 つの吸熱ピークが見られたが、加熱大豆粉水分散液ではピークがみられなかった。加熱大豆粉水分散液では 90℃ の加熱で蛋白質の球状状態がほぐれて蛋白分子間での相互作用が起こりやすい状態になっており、GDL 添加の 80℃ あるいは 90℃ 加熱により強いゲルが形成したことが推察された。

2. 大豆粉濃度の影響

大豆粉濃度 (11~17%) が高いほど、 t_0 は短く、 k は大きく、ゲル化が進んだ点での G' 値は高く、ゲル化は速く進み、強いゲルとなった。通常の豆腐において、豆乳濃度が高いほど強いゲルになることが報告されており、同様の結果を得た。7s 成分、11s 成分の k については、蛋白質濃度 (1~6%) が増加するにつれ、減少する報告があるが、本実験では異なる結果を得た。

3. GDL 濃度の影響

GDL 濃度が高い方が t_0 は短く、 k は大きく、ゲル化が進んだ時の G' は高い傾向を示した。DSC 曲線より、GDL 濃度が高くなるほど吸熱ピーク温度は高温側にシフトし、熱安定性が増加した。力学的挙動より、GDL 存在下での加熱大豆粉水分散液の凝固において、GDL 濃度が高い方がより強いゲルが形成されることが推察された。

本研究を行うにあたり、大豆粉試料を提供していただきましたアルファアディション株式会社、また粒度分布測定にご協力いただきました姫路工業大学大学院工学研究科飯村健次先生に感謝いたします。

文 献

- 1) 松尾真砂子, 湯本淑子, 日本栄養・食糧学会誌, **42**, 385-389 (1989).
- 2) 高橋時夫, 宮沢陽夫, 藤本健四郎, 金田尚志, 日本栄養・食

- 糧学会誌, **39**, 377-384 (1986).
- 3) 金子憲太郎, 食品と科学 (11 月号), **89** (1994).
- 4) Ishida, H., Uesugi, T., Hirai, K., Toda, T., Nakaya, H., Yokotsuka, K. and Tsuji, K., Pharm. Bull., **21**, 159 (1998).
- 5) 田村貴起, 竹中陽子, 竹中哲夫, 日食工誌, **46**, 303-310 (1999).
- 6) 岸田忠昭, 食環境とリサイクル, 辻 啓介編著, 食環境と健康 53-61, 第一出版 (2000).
- 7) 石原三妃, 森高初恵, 内藤成弘, 福場博保, 家政誌, **51**, 33-40 (2000).
- 8) 上部光子, 西成勝好, 日本食生活学会誌, **12**, 53-61 (2001).
- 9) Saio, K., Kajikawa, M. and Watanabe, T., Agric. Biol. Chem., **35**, 890 (1971).
- 10) 斎尾恭子, 日食工誌, **20**, 374-385 (1973).
- 11) 橋詰和宗, 白鳥 誠, 中村則子, 渡辺篤二, 食品工誌, **22**, 37 (1975).
- 12) 橋詰和宗, 前田正道, 渡辺篤二, 日食工誌, **25**, 387-391 (1978).
- 13) 青木 宏, 農化, **39**, 262-269 (1965).
- 14) Nishinari, K., Kohyama, K., Zhang, Y., Kitamura, K., Sugimoto, T., Saio, K. and Kawamura, Y., Agric. Bio. Chem., **55**, 351 (1991).
- 15) 森 友彦, *New Food Industry*, **24**, 53-60 (1982).
- 16) Nakamura, T., Utsumi, S., Kitamura, K., Harada, and K., Mori, T., *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 647-651 (1984).
- 17) Mori, T., Nakamura, T. and Utsumi, S., *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 33-36 (1986).
- 18) Kohyama, K. and Nishinari, K., *Food Hydrocoll.*, **6**, 263-274 (1992).
- 19) Kohyama, K. and Nishinari, K., *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 8-14 (1993).
- 20) 長野隆男, *New Food Industry*, **38**, 50-58 (1996).
- 21) Nagano, T., Mori, H. and Nishinari, K., *Biopolymers*, **34**, 293-298 (1994).
- 22) Nagano, T., Hirotsuka, M., Mori, H., Kohyama, K. and Nishinari, K., *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 941-944 (1992).
- 23) 西成勝好, 食品加工技術, **15**, 268-276 (1995).
- 24) 沼田邦雄, 三枝弘育, 廣瀬理恵子, 東京都立食品技術センター研究報告, **6**, 7-12 (1997).
- 25) 遠藤浩志, 大野正博, 丹治克男, 島田信二, 金子憲太郎, 日食保蔵誌, **29**, 165-172 (2003).
- 26) 神山かおる, 西成勝好, 日食工誌, **39**, 715-721 (1992).
- 27) Nakamura, K., Harada, K. and Tanaka, Y., *Food Hydrocoll.*, **7**, 435-447 (1993).
- 28) Yoshimura, M. and Nishinari, K., *Food Hydrocoll.*, **13**, 227-233 (1999).
- 29) Morris, E.R., Phillips, G.O., Wedlock, D.J. and Williams, P.A. (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry 2*, Oxford, New York : Pergamon Press, pp. 57-77.
- 30) Clark, A.H. and Ross-Murphy, S.B., *Adv. Polym. Sci.*, **83**, 57-192 (1987).
- 31) 添田孝彦, 日食工誌, **41** (10) 676-681 (1994).
- 32) 添田孝彦, 馬場啓子, 日食工誌, **46**, 627-632 (1999).
- 33) Naismith, W.E.F., *Biochim. Biophys. Acta*, **16**, 203-210 (1955).
- 34) 山内文男, 西成勝好, 矢野俊正編, 食品ハイドロコロイドの科学, 第 13 章, 朝倉書店 (1990).
- 35) Nakamura, T., Utsumi, S. and Mori, T., *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 2429-2435 (1986).
- 36) 中山 修, 寺町弥生, 渡辺篤二, 日食工誌, **12**, 81-84 (1965).

(平成 15 年 7 月 7 日受付, 平成 15 年 12 月 23 日受理)