

教 材 研 究

大豆タンパク質の加工特性 —豆乳の凝固特性—

下山田 真*

Makoto Shimoyamada

1. はじめに

大豆は日本人の食生活に深く関わった食材の一つとしてなじみ深いだけでなく、今や健康食の代表として世界的な注目を集めている。大豆は2000年ほど前に水稻と同時期にあるいは少し遅れて日本へ伝わったと考えられているが、その後味噌や醤油の原型と考えられる醬（ひしお）や豆腐が伝えられ、日本で独自の発展を遂げ現在に至っている¹⁾。

大豆は米や麦とは異なり、組織が硬く、消化性が悪い上に、ヘマグルチニン、トリブシンインヒビターといった様々な生理活性物質を含んでいる。それゆえにそのまま食用に供することは難しく、複雑な加工、調理工程を必要としている。逆にそのことがきっかけとなって様々な加工手段が工夫され、大豆加工食品は多種多様な様相を見せている。特に浸漬した大豆を搾汁して豆乳を製造すると、その豆乳が原料となって豆腐を作り、さらにできた豆腐から凍り豆腐や油揚げが作られるといった、製造品が次の原料となるという関係が何層にも見られることが大豆加工食品の特徴として挙げられる。

本稿では、大豆の加工において豆腐の製造などで興味深い豆乳の凝固についてこれまでの報告を振り返り、その特徴やメカニズムについて考えてみたい。

2. 豆腐形成のメカニズム

豆腐は豆乳に^{にがり}苦汁（塩化マグネシウムが主体）、硫酸カルシウム、グルコノデルタラクトン（GDL）などの凝固剤を添加することで作られる。豆乳の構造、豆腐の形成に関しては岩手大学の小野らの一連の研究によりまとめられつつある²⁻⁶⁾。

豆乳は一般的にタンパク質と脂質からなるエマルションであることが知られている。このうち大豆タンパク質はグリシニンと β -コングリシニンを主成分とし、2つで大豆に含まれるタンパク質全体の約60%を占めており、その他にも様々なタンパク質が報告されている（表1）。一方、脂質としてはリノール酸やオレイン酸に富んだトリアシルグリセリドとレシチンなどリン脂質からなっている。トリアシルグリセリドはもともと大豆種子中の油脂貯蔵体であるオイルボディーとして存在し、磨砕によって油滴球として浮遊しエマルションを形成する。この油滴球はレシチンをメインとするリン脂質やオレオシンなどオイルボディー関連タンパク質によって安定化されており、さらにその外層に若干の大豆タンパク質が付加しているものと考えられている。また大豆タンパク質の一部はお互いに会合しあって、平均直径が0.08 μm 程度のタンパク質粒子として存在している。つまり、豆乳は油滴、タンパク質粒子、可溶

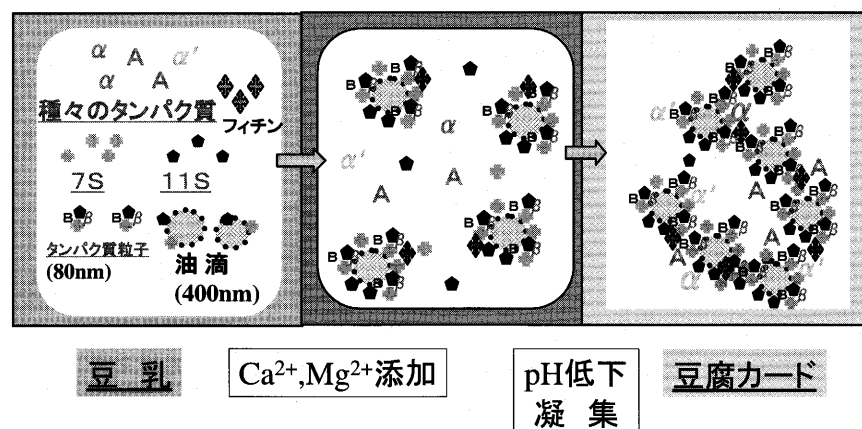
表1. 大豆に含まれる主なタンパク質

	タンパク質	分子量	含量(%)*
貯蔵タンパク質	グリシニン	350,000	12
	β -コングリシニン	180,000	9
	γ -コングリシニン	105,000~150,000	2
	塩基性 7S	42,000	1
オイルボディー 関連タンパク質	オレオシン	18,000~24,000	—
	Gly m bd 30K	30,000	—
酵素および酵素 阻害タンパク質	β -アミラーゼ	61,000	—
	リボキシゲナーゼ	100,000	—
	トリブシンインヒビター	8,000~21,500	—
その他	ヘマグルチニン	110,000	—

* 大豆種子あたりに含まれる量（引用文献（1）（p. 32）より計算）

* 宮城大学
(Miyagi University)

豆腐は油滴の上にタンパク質が結合して形成される

図1. 豆腐の凝固過程³⁾

豆乳に2価の陽イオンを添加すると、油滴球の表面にタンパク質粒子が結合する。このタンパク質粒子を介して油滴球同志が3次元的なネットワークを形成する。さらにpH低下が進行することで可溶性タンパク質もこのネットワークに取り込まれて豆腐カードが成長する。

性タンパク質を主な構成成分とし、その他にフィチン（イノシトール6リン酸）、ミネラル、糖質が溶解している^{2,3)}。

この豆乳に凝固剤として添加された Ca^{2+} 、 Mg^{2+} といった2価の陽イオンはフィチンに結合するために豆乳pHの低下が起こり、タンパク質粒子の溶解度は減少する⁴⁾。これはタンパク質表面の電荷が中和されてタンパク質間の反発が減少することで起こり、タンパク質粒子は油滴表面のタンパク質と結合しやすくなる^{4,5)}。このためにタンパク質粒子を介した油滴どうしの会合が可能となり豆乳中に3次元的なネットワーク構造が形成されるようになる。さらにpHの低下が進行することで、可溶性タンパク質の溶解度も減少するためにネットワーク構造の中に取り込まれて、しっかりとしたネットワークが形成されるようになり、網目状の構造内に大量の水が閉じ込められ保水性の高いゲル状の豆腐構造が構築されるものと推測されている³⁾(図1)。

以上のように2価の陽イオンはタンパク質間の反発力を抑えてタンパク質間の相互作用を強めることでゲルネットワークを構築させるが、実際にはタンパク質粒子、油滴、可溶性タンパク質それぞれにネットワークへの関与等に違いがあり、それぞれの豆腐の物性に異なる寄与を果たしているものと考えられている。例えばタンパク質粒子の比率が高い豆乳の方が硬い豆腐の製造に向いていることが示されている⁶⁾。

3. 凝固剤を用いない豆乳の凝固反応

そこで豆乳を凝固させるために凝固剤の添加は必須なのかという疑問がわいてくる。実際、筆者らのグループでは凝固剤を用いない豆乳の凝固法として豆乳凍結ゲル化につ

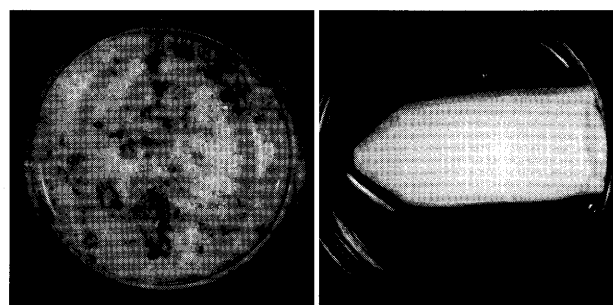


図2. 豆乳凍結ゲル

左：加熱豆乳を -20°C のフリーザー中で凍結保存し、解凍したもの。右：加熱豆乳を一旦 -5°C で予備冷却した後に -20°C のフリーザー中で凍結保存し、解凍したもの。

いて報告した⁶⁾。これは加熱した6倍加水豆乳を一旦 -5°C で冷却した後に -20°C 下に2週間凍結保存するとゲル状の凝固物に変化するというもので凝固剤の添加なしに凝固反応が起こる一つの例と考えられる(図2)。ただし6倍加水という高濃度の豆乳を用いても得られる凝固物は豆腐に比較して軟らかく、ソフト豆腐あるいは少し硬めのヨーグルトといった程度の硬さを有している^{7,8)}。

なぜ、凝固剤を添加することなく豆乳はゲル化するのか。豆腐の場合前項で示したようにタンパク質の間の相互作用を高めることができれば3次元的なネットワークを形成することでゲル状の組織が形成されていく。凍結ゲルの場合、凍結という過程に相互作用を高める意味が込められている。豆乳を凍結する際には豆乳中で氷の結晶が生成、成長する反応が進行する。この時氷結晶の中には分散質であるタンパク質や油滴は取り込まれないという性質があり、水だけが氷結晶として固体化していく。残った液体の方は

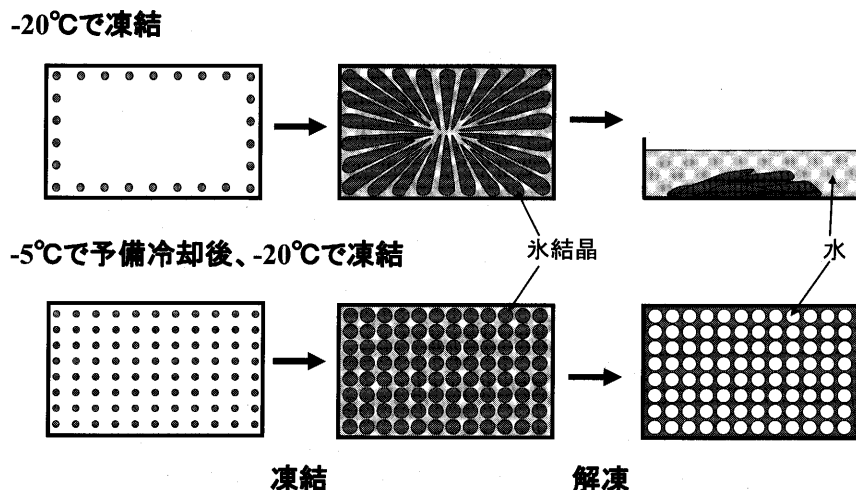


図3. 凍結豆乳中に生成する氷晶の形態と凍結ゲル

上段、豆乳を直接凍結すると表面から中心部へ向かって氷結晶が成長するために解凍した時に溶けた水が外へ出てしまい掻き玉状の凝固物となる。下段、一旦過冷却状態を経ることで豆乳の中心部にも小さな氷結晶ができるために解凍しても細かな水の粒子が組織中に保持され、ゲル状の凝固物となる。

どんどん濃縮されてタンパク質や油滴の見かけの濃度が高くなる。通常では考えられないような高濃度にまで濃縮された豆乳中では、元々タンパク質間では反発力の方が大きいにもかかわらず異常なタンパク質分子の接近によって引力が生じネットワーク構造の形成が徐々に進んで2週間ほどで全体のゲル状構造が完成すると推測されている。この時、重要な点がもう一つ挙げられる。それは一旦 -5°C で冷却する意味である。豆乳を普通に冷凍庫で凍結した場合には豆乳は冷やされている表面から凍っていくために、最初に表面にできた氷結晶が豆乳の冷却とともに中心部へ向かって成長していく。この巨大な氷結晶が解凍とともに水に戻り、自重によってネットワークを破って外に出てしまい構造を保てなくなるためにゲル化は見られない。そこで加熱した豆乳を急速に -5°C に調節した冷凍庫内で冷却すると豆乳は中心部まで -5°C にまで冷却されるが、過冷却という現象のために凍結は起きない。この状態で冷凍庫の温度を -20°C に変更すると豆乳の温度は再び低下し氷晶が生成するものの、この時豆乳の温度は中心部まで -5°C となっているので過冷却状態の破壊とともに豆乳の中心部からも氷晶が生成しそれぞれが微細な球状の水となる。豆乳全体が球状の微細な水で満たされることで解凍したときに融解した水がネットワーク構造を破ることなく閉じこめられるということになる^{8,9)}(図3)。

さらに様々なタンパク質間の相互作用を阻害する物質を添加してゲルの形成状態を観察するとタンパク質間の結合としてまずシステイン残基間のジスルフィド結合によってタンパク質分子間に架橋がかかり、次に疎水性アミノ酸残基間の疎水の相互作用によってその結合が強められ、親水性アミノ酸残基間の水素結合がネットワーク構造の強化と水分子の保持に関与しているものと推測している^{10,11)}。

4. 最後に

京都大学のグループによって豆乳を濃縮した後に静置することでゲル化反応の進行することが報告されている¹²⁾。これは凍結ゲル化における凍結濃縮過程を濃縮器によって積極的に行っているものでゲル化のメカニズムとしては凍結ゲル化と類似している。以上のように豆乳をゲル化するためにはタンパク質間の相互作用を高めるということが重要である。この目的のために凝固剤を用いるのが豆腐の製造法であり、凝固剤の働きによってタンパク質間の引力や結合力を直接的に高めているものと考えられる。それに対して添加物を用いることなくタンパク質間の相互作用を高めるためには、タンパク質の濃度を高めることが容易に想像される。このためには人為的に豆乳を濃縮することがもっともわかりやすく実際濃縮豆乳を冷蔵することとゲルを得ることができる。さらに積極的に濃縮操作を行わなくても制御された条件下にて豆乳を凍結させれば、凍結濃縮という現象を利用して豆乳をゲルへと導くことができる。凍結ゲル化反応は濃縮ゲル化に比較すると理論的には省エネルギーになるものと考えられる。以上のことからわかるように、凝固剤の添加やタンパク質の濃縮の他にもタンパク質間の相互作用を高める手段があれば豆乳を凝固させる新しい手段になりうるものと考えられ、実際に報告例もある¹³⁾。

文 献

- 1) 山内文男, 大久保一良編 (1992), 大豆の科学, 朝倉書店, 東京, 1-13, 29-46
- 2) T. Ono, M. Takeda and S.-T. Guo (1996), Interaction of protein particles with lipids in soybean milk. *Biosci. Bio-*

- technol. Biochem.*, **60**, 1165-1169
- 3) 小野伴忠, 郭順堂 (1999) 大豆製品中の脂質の安定性
豆腐や凍豆腐中の油は煮ても焼いてもなぜ出てこないの
か?。化学と生物, **37**, 290-292
 - 4) T. Ono, S. Katho and K. Mothizuki (1993), Influences of
calcium and pH on protein solubility in soybean milk. *Biosci.
Biotechnol. Biochem.*, **57**, 24-28
 - 5) S.-T. Guo, T. Ono and M. Mikami (1999), Incorporation
of soy milk lipid into protein coagulum by addition of calci-
um chloride. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 901-905
 - 6) S.-T. Guo and T. Ono (2005), The role of composition
and content of protein particles in soymilk on tofu curding
by glucono- δ -lactone or calcium sulfate. *J. Food Sci.*, **70**,
C 258-C 262
 - 7) M. Shimoyamada, K. Tōmatsu, and K. Watanabe (1999),
Insolubilisation and gelation of heat-frozen soymilk. *J. Sci.
Food Agric.*, **79**, 253-256.
 - 8) 下山田真 (2003), 大豆成分の複合相互作用による食品機
能発現に関する基礎・応用研究。食品科学工学会誌, **50**,
445-450
 - 9) M. Shimoyamada, K. Tōmatsu, and K. Watanabe (1999),
Effect of precooling step on formation of soymilk freeze-
gel. *Food Sci. Technol. Res.*, **5**, 284-288
 - 10) M. Shimoyamada, K. Tōmatsu, S. Oku and K. Watanabe
(2000), Interactions among protein molecules in freeze-gel
of soymilk and protein structures in heated soymilk during
cooling. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 2775-2779
 - 11) M. Shimoyamada, W. Koseki, R. Yamauchi, and K. Wata-
nabe (2002), Freeze-gelation of sucrose or trehalose treat-
ed soymilk. *Food Sci. Technol. Res.*, **8**, 211-215
 - 12) S. Kawase, M. Nomura, C. Ohnishi, Y. Hayashi, S. Matsu-
moto, Y. Matsumura and T. Mori (2000), Studies on the
functionality of condensed soymilk., *Proceedings of the
Third International Soybean Processing and Utilization
Conference*, 423-424
 - 13) Y. Kamata, M. Yamaki, and M. Onodera (2004), Electro-
chemical coagulation of soybean protein ; tofu (soybean
curd) production by an electro-reaction, *Food Sci. Tech-
nol. Res.*, **10**, 424-427