

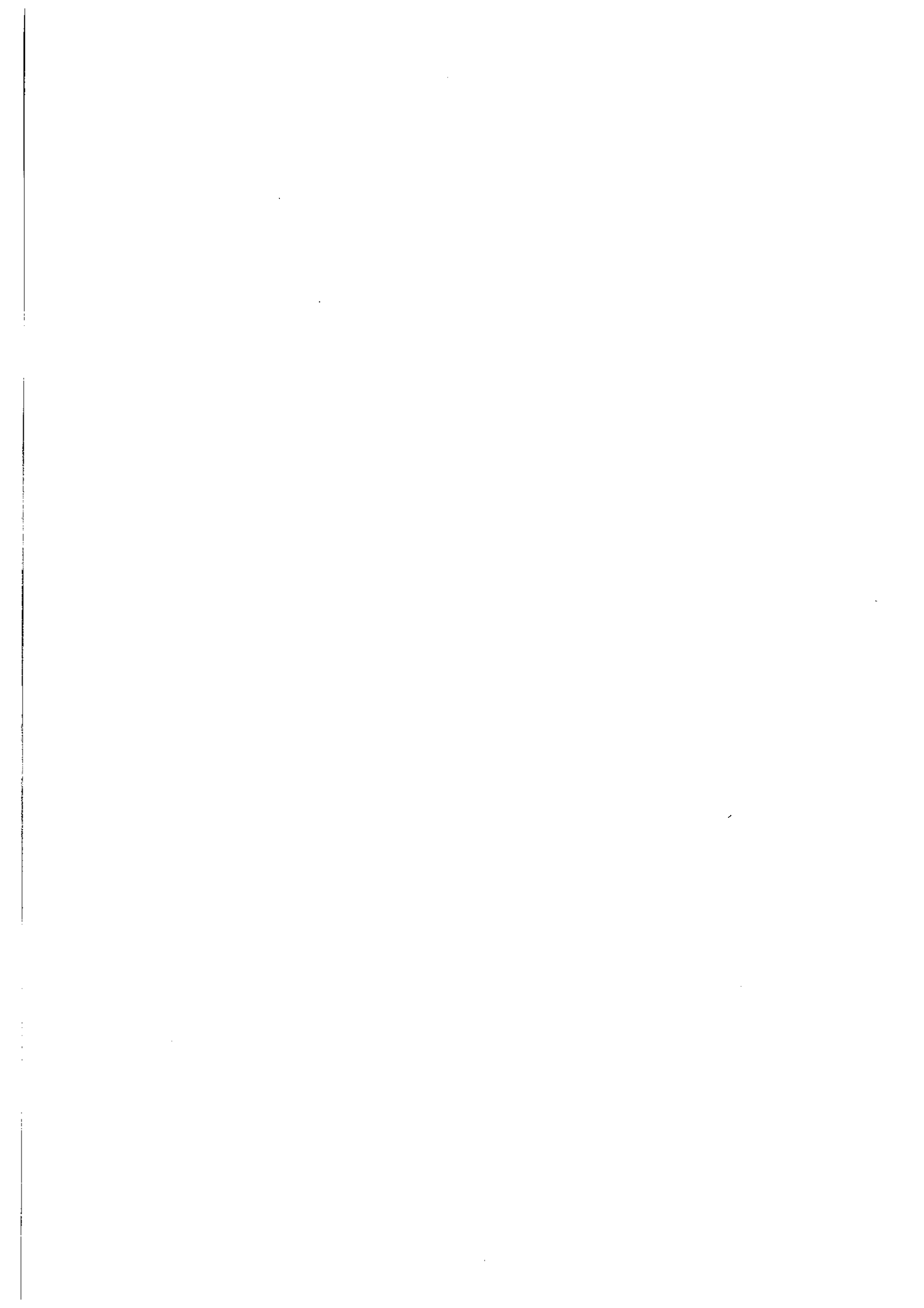
富山県農林水産総合技術センター
食品研究所研究報告
第 3 号

Bulletin of the Food Research Institute,
Toyama Prefectural Agricultural, Forestry and Fisheries Research Center

富山県農林水産総合技術センター
食品研究所

Food Research Institute,
Toyama Prefectural Agricultural, Forestry and Fisheries Research Center

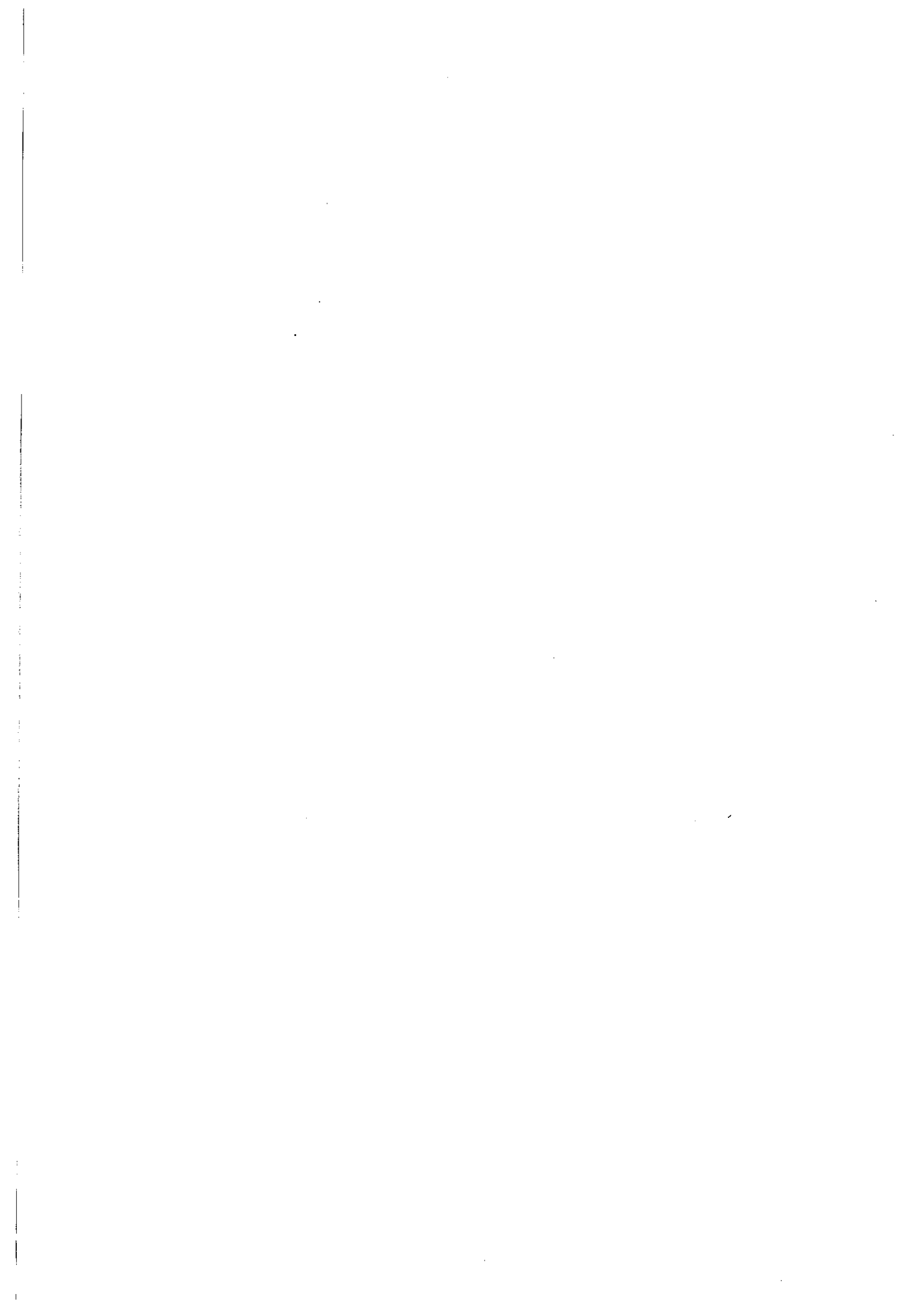
富山食研研報
Bull. TOYAMA
Food Res. Inst.
No.3 2017



目 次

報 文

生オカラと乾燥オカラの酵素分解物から得られた機能性を有するペプチド混合物 鹿島 真樹、横井 健二、中川 秀幸	1
未利用昆布の有効利用技術の開発 本江 薫、中川 秀幸	11
揮発成分測定による素麺の品質評価法 加藤 一郎	19
豆乳製造工程における pH の変動とその要因について 中川 義久	23
大豆新品種「シュウレイ」の加工適性 守田 和弘	29



生オカラと乾燥オカラの酵素分解物から得られた機能性を有するペプチド混合物

鹿島 真樹、横井 健二、中川 秀幸

(2016年11月10日受理)

キーワード：生オカラ、乾燥オカラ、プロテアーゼ、ペプチド、機能性

近年、消費者の健康への関心が高まっており、様々な機能性を持つ食品に注目が集まっている。このため、国では機能性を表示できる保健機能食品制度として特定保健用食品、栄養機能食品や機能性表示食品も定めており、各企業から様々な食品が販売されているが、今後も各種機能性成分やこれらを含む食品の開発は要望され続けているところである。機能性成分の一つであるペプチドは、大豆、ゴマ、魚、乳、海藻等から分離・抽出されており、血圧降下作用、カルシウム吸収促進や抗酸化作用等を有する¹⁾²⁾³⁾ことから、特定保健用食品、スポーツサプリメントや各種食品として幅広く利用されており、その利用分野は今後更に増大すると考えられる。

県内には、豆腐製造業者が多数存在し、それらの事業所から豆腐製造の際に生じるオカラは、一部は取引されるものの、大部分は廃棄物として処理されており、その処理には費用が掛かり困っているのが現状である。このように廃棄物となっているオカラについては、その利用方法が色々と検討されており各種食品等に利用されているが、更に付加価値を高めることが望まれている。これらのことから、オカラから効率的に機能性を持つペプチドを抽出・分離することを検討したところ、機能性を有するペプチド混合物が得られたので報告する。

実験方法

1. 供試材料

1) オカラ

生オカラは市販品「(有)和泉屋食品製」を、乾燥オカラは「おからパウダー (株)おとうふ工房製」を用いた。

2) プロテアーゼ

アマノエンザイム：プロテアーゼA (酵素A)、ナガセケムテックス：デナチームAP (酵素B)、五州薬品：パパヤーゼG-100 (酵素C)、ヤクルト薬品：アロアーゼAP-10 (酵素D) を用いた。

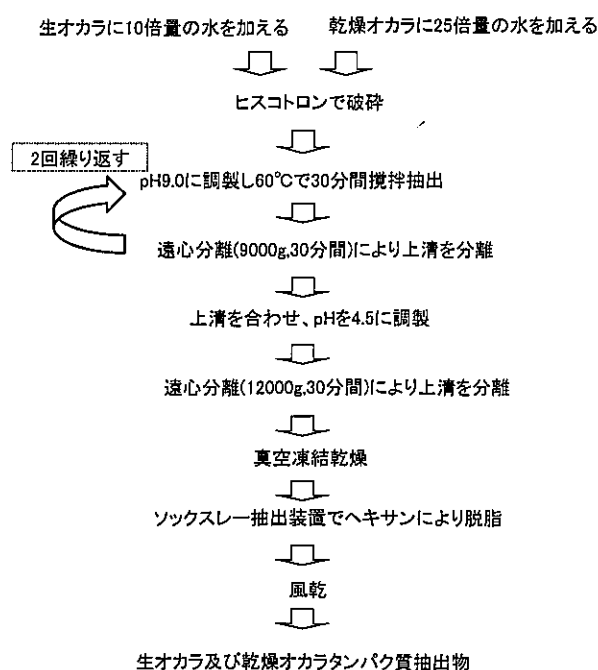


図1 オカラからのタンパク質抽出方法

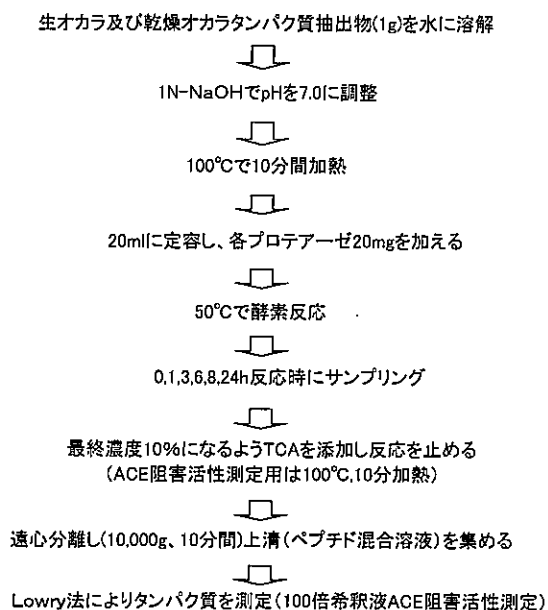


図2 ペプチド混合溶液の調製方法

2. オカラからのタンパク質の抽出

Intabonらの報告⁴⁾に準じて抽出温度を60°Cで図1のとおり、生オカラと乾燥オカラタンパク質抽出物とした。

3. オカラタンパク質抽出物からのペプチド混合溶液の調製

図2のとおり生オカラと乾燥オカラタンパク質抽出物を各プロテアーゼで分解することにより、ペプチド混合溶液を調製した。

4. ペプチド混合溶液の膜処理による精製

ペプチド混合溶液は、限外ろ過ユニット(Millipore製Amicon Ultra-4 Ultracel-3 K分画分子量3000)でろ過し、ろ液は真空凍結乾燥して精製した。なお、精製物は冷蔵保存し、測定の際に蒸留水に溶解して使用し、これをペプチド混合溶液膜処理液とした。

5. 分析

1) 水分、脂質、灰分(オカラ)

五訂の食品標準成分表分析マニュアル⁵⁾に従い分析した。

2) タンパク質(オカラ、オカラタンパク質抽出物)

五訂の食品標準成分表分析マニュアル⁵⁾に従い分析した。

3) タンパク質(プロテアーゼ処理前液、ペ

プチド混合溶液、ペプチド混合溶液膜処理液)

牛血清アルブミンを標準としてLowry法⁶⁾で行った。ペプチド混合溶液膜処理液においては、このタンパク質含量をペプチド含量とした。

4) 全糖(オカラタンパク質抽出物)

フェノール硫酸法⁷⁾で測定した。

5) ゲル電気泳動分析(オカラタンパク質抽出物、ペプチド混合溶液)

ドデシル硫酸ナトリウム-ポリアクリルアミド電気泳動(SDS-PAGE)を、Laemmliの方法⁸⁾に従って行った。

6) アンジオテンシン変換酵素(ACE)阻害活性の測定(ペプチド混合溶液、ペプチド混合溶液膜処理液)

ペプチド混合溶液の100倍希釈液を用いて、Horiuchiら⁹⁾及びOhtaらの方法¹⁰⁾に準じて測定した。ACE阻害率の算出は、次式で求めた。

$$\text{ACE 阻害率 (\%)} = \frac{[(B-A)/(B-C)] \times 100}{1}$$

A: 試料溶液を用いた場合の馬尿酸の面積

B: 試料溶液の代わりに蒸留水を用いた場合の馬尿酸の面積

C: 試料溶液にあらかじめ反応停止液を加えた場合の馬尿酸の面積

ACE活性を50%阻害する被検試料量をIC₅₀として阻害活性を表した。

7) 分子量分布の測定(ペプチド混合溶液膜処理液)

以下の分析条件で分析した。

・ゲルろ過カラム

TSK-gel G2500PWxl (東ソー製)

直径7.5mm、長さ300mm

・溶媒

0.1%TFA含有45%アセトニトリル溶液

・流速: 0.3ml/min

・カラム温度: 25°C

・検出波長: 220nm

表1 生オカラと乾燥オカラの一般成分

	生オカラ	乾物 あたり	乾燥 オカラ	乾物 あたり	おから 新製法*	乾物 あたり
エネルギー(kcal/100g)	109	—	346	—	111	—
水分(g/100g)	76.9	—	9.8	—	75.5	—
タンパク質(g/100g)	5.4	23.4	23.0	25.5	6.1	24.9
脂質(g/100g)	4.0	17.3	14.1	15.6	3.6	14.7
炭水化物(g/100g)	12.9	55.8	49.5	54.9	13.8	56.3
灰分(g/100g)	0.8	3.5	3.6	4.0	1.0	4.1

*: 五訂増補日本食品標準成分表(文部科学省 科学技術・学術審議会 資源調査分科会 報告)

・注入量：50 μ l

なお、標準分子量物質としてグリシン(M.W.75)、グルタチオン(M.W.307)、プラジキニン(M.W.1060)、 α -MSH(M.W.1655)、アプロチニン(M.W.6500)を用いた。

8) ペプチドの分離 (ペプチド混合溶液膜処理液)

以下の分析条件で分離した。

・逆相カラム

TSK-gel ODS-80TS (東ソー製)

直径4.6mm、長さ250mm

・溶媒

0.1% TFA を含むアセトニトリル-水
直線勾配(アセトニトリル 0 ~ 50% 60分)

・流速：1.0ml/min

・カラム温度：35 $^{\circ}$ C

・検出波長：230nm

・注入量：20 μ l

9) ペプチドの構成アミノ酸 (ペプチド混合溶液膜処理液)

ペプチド構成アミノ酸は、試料のペプチド混合溶液膜処理液に等量の12N 塩酸を加え脱気封管した後加水分解(110 $^{\circ}$ C、24時間)し、塩酸を除去し加水分解溶液とした。加水分解前後のアミノ酸分析(日本電子製、JLC-500/V2)を行い、遊離アミノ酸との差をペプチド構成アミノ酸とした¹¹⁾。

10) 平均ペプチド鎖長の測定 (ペプチド混合溶液膜処理液)

中村らの方法¹²⁾に準じて求めた。試料のペプチド混合溶液膜処理液に等量の12N

塩酸を加え脱気封管した後加水分解(110 $^{\circ}$ C、24時間)し、塩酸を除去し加水分解液とした。塩酸未分解液(遊離アミノ酸)及び塩酸加水分解液(全アミノ酸)について、それぞれTNBS法で測定した。平均ペプチド鎖長は以下の通り求めた。

$$\text{平均ペプチド鎖長} = (\text{加水分解後の吸光度}) / (\text{加水分解前の吸光度})$$

実験結果および考察

1. 試料オカラの成分分析とタンパク質の抽出

試料の生オカラと乾燥オカラの一般成分分析の結果は表1に示した。五訂食品標準成分表の値と比較するためにいずれの成分値も乾物あたりで示したが、生オカラと乾燥オカラは五訂食品標準成分表の値とあまり大差なかった。得られたオカラタンパク質抽出物の収量と分析結果を表2に示した。生オカラと乾燥オカラからのタンパク質抽出物の収量は、

表2 生オカラと乾燥オカラタンパク質抽出物の収量等

	生オカラ タンパク質抽出物	乾燥オカラ タンパク質抽出物
収量(g/原料100g)	2.0	9.8
原料のタンパク質含量 あたりの抽出物の収量 割合(%)	37.0	42.6
タンパク質 (g/抽出物100g)	73.5	74.0
全糖 (g/抽出物100g)	4.6	4.8

生オカラで2%程度(タンパク質含量73%)、乾燥オカラから10%程度(タンパク質含量74%)を得ることができた。生オカラ、乾燥オカラとも全糖含量は低く、抽出したタンパク質の濃度は高いものと考えられた。本報告の抽出条件では、オカラに含まれるタンパク質の抽出率は生オカラで37%、乾燥オカラで43%と、いずれも50%以下であった。浅野らの報告¹³⁾では100℃の水で凍結乾燥したオカラからタンパク質を抽出したところ、3回抽出でオカラに含まれるタンパク質の44%が抽出されたので、今回の条件ではオカラに含まれる水抽出タンパク質がかなり抽出されたものと考えられた。オカラに含まれ抽出されないタンパク質は、浅野らの報告¹³⁾では塩基性7Sグロブリンなので、今回の抽出条件では抽出されない。生オカラと乾燥オカラタンパク質抽出物をSDS-PAGEにより解析した結果を図3に示したが、いずれのタンパク質抽出物でも大豆の主要タンパク質であるβ-コングリシニン(7Sグロブリン)、グリシニン(11Sグロブリン)が確認された。

このことより、生オカラと乾燥オカラからタンパク質を抽出したところタンパク質濃度70%を超える抽出タンパク質を得ることができ、オカラタンパク質抽出物には大豆タンパク質に含まれるβ-コングリシニンとグリシニンが含まれていた。

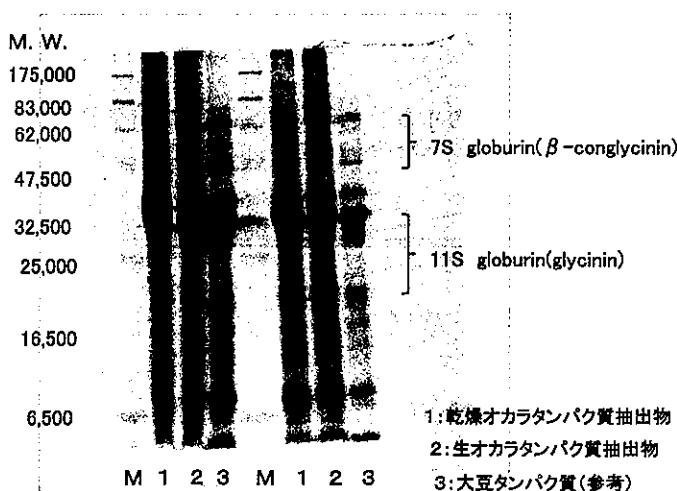


図3 各タンパク質抽出物のSDS電気泳動パターン

2. プロテアーゼ分解時間とペプチド混合溶液の性状

各酵素によるタンパク質分解率と時間の関係について生オカラタンパク質抽出物の結果を図4に、乾燥オカラタンパク質抽出物の結果を図5に示した。生オカラ、乾燥オカラに関わらず酵素C以外のプロテアーゼでは、分解時間1時間にはタンパク質分解率は約60%となり、その後24時間経過してもタンパク質分解率は、あまり変わらなかった。酵素Cは生オカラでは1時間後に約50%、乾燥オカラで約40%となり、その後8時間までタンパク質分解率は幾分上昇し、24時間経過まであまり変わらなかった。

プロテアーゼ分解時間6時間と24時間のペプチド混合溶液のSDS-PAGEにより解析した分子量分布を生オカラについては図6に、乾燥オカラを図7に示した。生オカラと乾燥オカラのいずれにおいても、プロテアーゼの

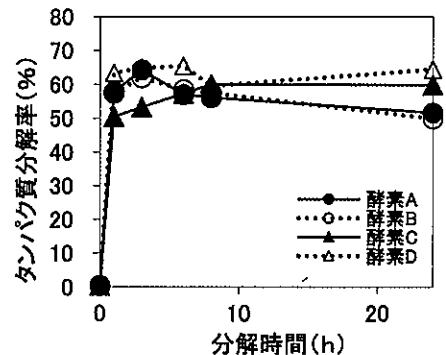


図4 各酵素による生オカラタンパク質抽出物の分解時間と分解率

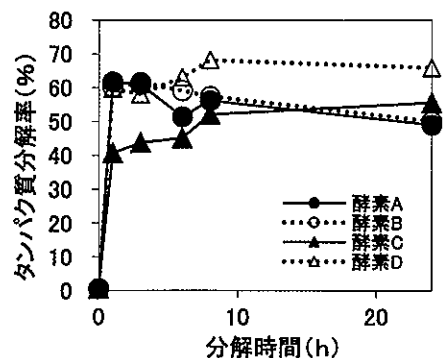


図5 各酵素による乾燥オカラタンパク質抽出物の分解時間と分解率

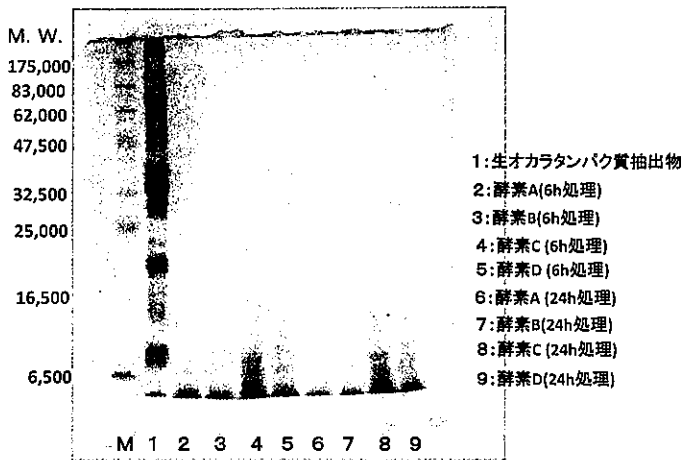


図6 生オカラタンパク質抽出物の各酵素によるペプチド混合溶液の電気泳動パターン

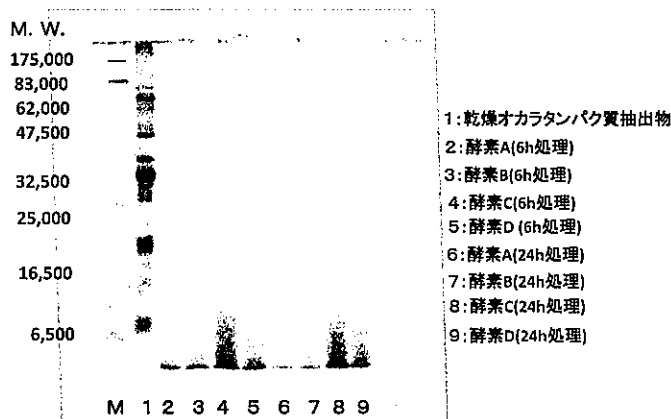


図7 乾燥オカラタンパク質抽出物の各酵素によるペプチド混合溶液の電気泳動パターン

種類を問わず6時間では分子量の大きいバンドが少なくなり、このことは24時間でも同様であり6時間のバンドと大差なかった。

また、各ペプチド混合溶液のACE阻害活性の変化を生オカラについては図8に、乾燥オカラは図9に示した。生オカラと乾燥オカラとも分解時間に関わらず酵素Aと酵素Bは似た挙動を示し、酵素Dが最もACE阻害率が高く、酵素Cは最もACE阻害率が低かった。また、生オカラでは酵素Aと酵素Bで、乾燥オカラでは酵素Cと酵素Dでは分解時間1時間から8時間の間でACE阻害活性のピークがあった。この8時間の間にACE阻害活性のピークがあった結果は、Yokomizoらの報告¹⁴⁾で調べたオカラからのタンパク質の抽出方法と分解に用いたプロテアーゼの種類

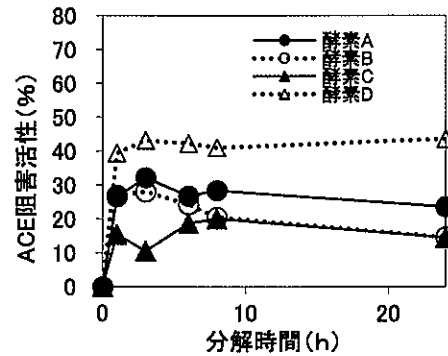


図8 各酵素によるペプチド混合溶液のACE阻害活性の変化(生オカラタンパク質抽出物)

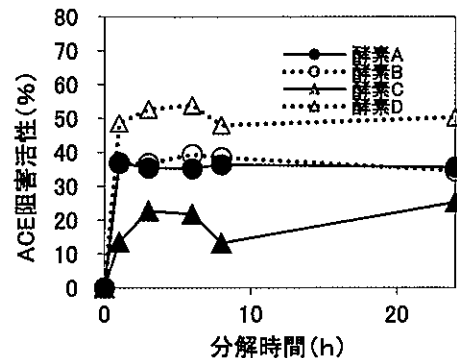


図9 各酵素によるペプチド混合溶液のACE阻害活性の変化(乾燥オカラタンパク質抽出物)

は異なっているが、抗酸化活性のピークは3時間から6時間にあり、8時間後では活性が低下したという結果を示しており、今回調べたACE阻害活性と同じ様な挙動を示すことが考えられた。また米倉らの報告¹⁵⁾では、大豆ホエイタンパク質を各プロテアーゼによる分解試験でACE阻害活性を調べているが、用いた5つのプロテアーゼの中から1つを除いた4つのプロテアーゼで分解したところ2~4時間でACE阻害活性が最大になると報告しており、今回の結果も各プロテアーゼによる短い分解時間でACE阻害活性のピークが生じるということが共通した結果と考えられた。

このことより、生オカラと乾燥オカラから抽出したタンパク質抽出物をプロテアーゼを用いて分解しペプチド混合溶液を調製すると、

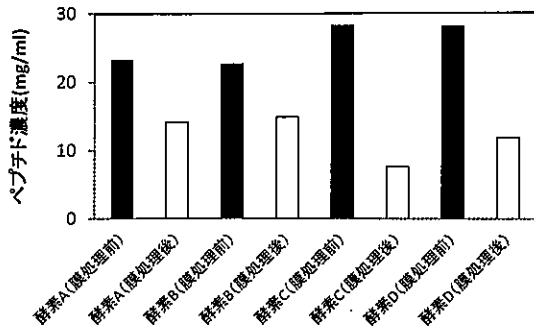


図10 生オカラタンパク質抽出物から得られたペプチド混合溶液の膜処理前後のペプチド濃度

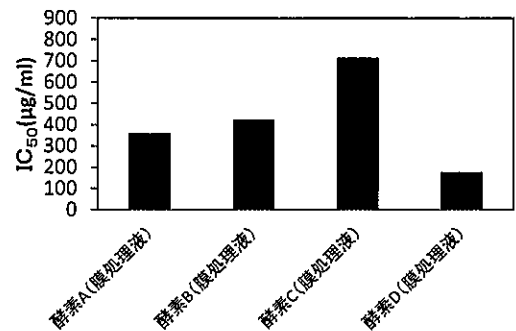


図12 生オカラタンパク質抽出物から得られたペプチド混合溶液膜処理液のACE変換酵素阻害活性のIC₅₀値

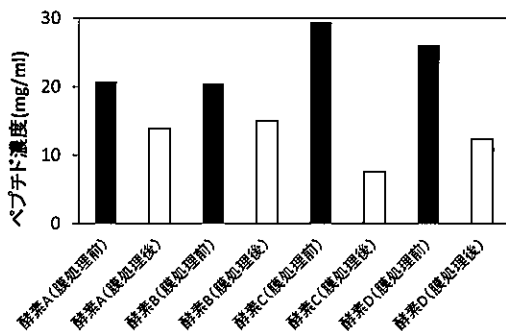


図11 乾燥オカラタンパク質抽出物から得られたペプチド混合溶液の膜処理前後のペプチド濃度

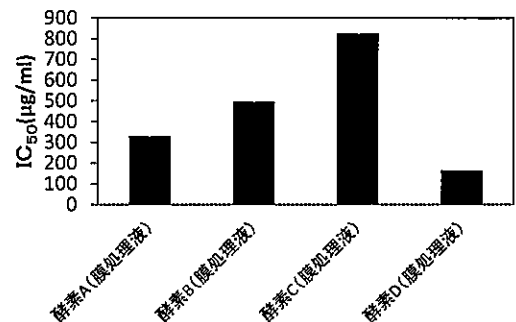


図13 乾燥オカラタンパク質抽出物から得られたペプチド混合溶液膜処理液のACE変換酵素阻害活性のIC₅₀値

1時間で分解の大部分が起り24時間経過してもあまり変化がなく、得られたペプチド混合溶液のACE阻害活性は分解時間1時間から8時間の間に活性のピークがあった。このため以後の試験では、ペプチド混合溶液の調製は50℃、6時間で行うこととした。

3. プロテアーゼの違いによる膜処理精製したペプチド混合溶液膜処理液の性状

ペプチド混合溶液の膜処理前後のペプチド濃度を図10、11に、ペプチド混合溶液膜処理液のACE阻害活性のIC₅₀を図12、13に、分子量分布を図14、15に、ペプチド分離結果を図16、17に、ペプチドの構成アミノ酸の結果を表3、4に、平均ペプチド鎖長を表5に示した。図10、11に示すとおり、いずれのプロテアーゼを用いたペプチド混合溶液でもペプチド濃度は膜処理によりかなり低下した。このため、今回のペプチド混合溶液には、SDS-PAGEにより解析した図6と図7の分子量

分布では確認できなかったが、膜処理時の分画分子量3000以上の物質がかなり含まれていることが考えられた。中でも酵素Aと酵素Bに比べて酵素Cと酵素Dは、膜処理することによりペプチド濃度がかなり低下した。膜処理後の濃度を比較すると、酵素Cでは7.5mg/ml程度であったのに対し酵素A、酵素B、酵素Dでは11~14mg/ml程度であり、酵素Cは他の酵素に比べペプチド濃度が低かった。このため酵素Cでは、オカラタンパク質の分解物が十分に低分子化していなかったと考えられた。

ペプチド混合溶液膜処理液のACE阻害活性のIC₅₀は図12、13より生オカラ、乾燥オカラの順に、酵素Aで360 µg/ml、330 µg/ml、酵素Bで420 µg/ml、500 µg/ml、酵素Cで720 µg/ml、830 µg/ml、酵素Dで180 µg/ml、170 µg/mlであった。このことから酵素Dは、IC₅₀が他の酵素に比べ最も低く、ACE阻害活

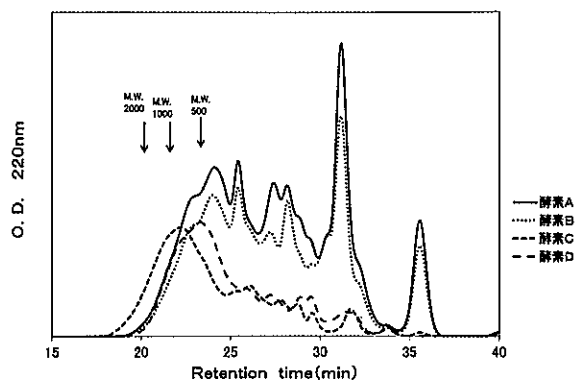


図14 生オカラタンパク質抽出物から得られたペプチド混合溶液膜処理液の分子量分布のクロマトグラフ

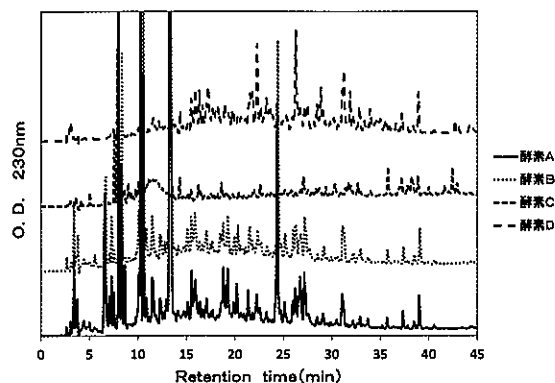


図16 生オカラタンパク質抽出物から得られたペプチド混合溶液膜処理液のペプチドを分離したクロマトグラフ

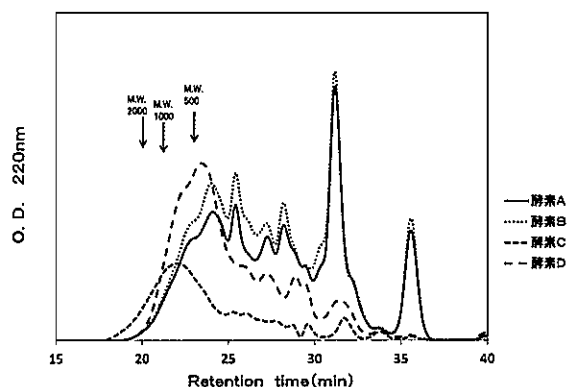


図15 乾燥オカラタンパク質抽出物から得られたペプチド混合溶液膜処理液の分子量分画したクロマトグラフ

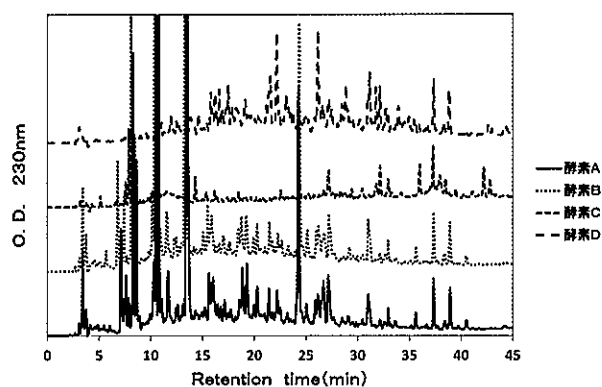


図17 乾燥オカラタンパク質抽出物から得られたペプチド混合溶液膜処理液のペプチドを分離したクロマトグラフ

表3 生オカラタンパク質抽出物から得られたペプチド混合溶液膜処理液の氨基酸組成

	(mg/ml)			
	酵素A膜処理液	酵素B膜処理液	酵素C膜処理液	酵素D膜処理液
Asp	1.81	1.88	0.57	1.31
Thr	0.94	1.03	0.65	1.08
Ser	0.78	0.83	0.34	0.67
Glu	2.61	2.71	0.66	1.57
Gly	0.73	0.75	0.32	0.58
Ala	0.63	0.70	0.32	0.71
Val	0.37	0.41	0.32	0.56
Cys	0.19	0.20	0.04	0.09
Met	0.13	0.17	0.10	0.20
Ile	0.28	0.34	0.24	0.51
Leu	0.39	0.46	0.38	0.95
Tyr	0.54	0.60	0.44	0.77
Phe	0.20	0.21	0.28	0.63
His	0.22	0.26	0.12	0.24
Lys	0.56	0.65	0.30	0.63
Trp	0.00	0.00	0.00	0.00
Arg	0.54	0.63	0.37	0.64
Pro	0.68	0.71	0.26	0.46
合計	11.60	12.55	5.71	11.62

表4 乾燥オカラタンパク質抽出物から得られたペプチド混合溶液膜処理液のアミノ酸組成

	(mg/ml)			
	酵素A膜処理液	酵素B膜処理液	酵素C膜処理液	酵素D膜処理液
Asp	2.12	2.15	0.50	1.53
Thr	1.08	1.09	0.59	1.14
Ser	0.87	0.89	0.30	0.77
Glu	3.22	3.30	0.54	1.82
Gly	0.83	0.86	0.27	0.64
Ala	0.67	0.73	0.26	0.73
Val	0.59	0.63	0.28	0.62
Cys	0.27	0.26	0.04	0.11
Met	0.15	0.19	0.09	0.23
Ile	0.53	0.58	0.22	0.60
Leu	0.54	0.56	0.34	1.11
Tyr	0.56	0.62	0.38	0.80
Phe	0.30	0.27	0.26	0.74
His	0.26	0.28	0.10	0.27
Lys	0.69	0.70	0.26	0.68
Trp	0.00	0.00	0.00	0.00
Arg	0.69	0.72	0.32	0.74
Pro	0.90	0.90	0.24	0.53
合計	14.28	14.73	4.97	13.07

性が高かった。山内らの報告¹⁶⁾では、大豆水抽出タンパク質の酵素分解物を更にゲルろ過で精製したものでACE阻害活性の IC_{50} は $240 \mu\text{g/ml}$ 、オカラから抽出した塩基性7Sグロブリンの酵素分解物をゲルろ過したものでは IC_{50} が $460 \mu\text{g/ml}$ と $510 \mu\text{g/ml}$ であった。本結果とはオカラから抽出したタンパク質の種類が異なるが、今回用いたペプチド混合溶液膜処理液の IC_{50} は、本報告の酵素Dの結果(IC_{50} が $170 \mu\text{g/ml} \sim 180 \mu\text{g/ml}$)と比べるとオカラの塩基性7Sグロブリンの酵素分解物より高く、大豆水抽出タンパク質の酵素分解物並の(IC_{50} が $240 \mu\text{g/ml}$)と考えられた。また米倉らの報告¹⁵⁾では、大豆ホエイタンパク質の酵素分解物の IC_{50} がサーモライシンで $82 \mu\text{g/ml}$ 、プロテアーゼSで $124 \mu\text{g/ml}$ 、ペプシンで $183 \mu\text{g/ml}$ 、パパインで $234 \mu\text{g/ml}$ 、プロテアーゼNで $320 \mu\text{g/ml}$ であった。これと本報告の酵素Dの結果(IC_{50} が $170 \mu\text{g/ml} \sim 180 \mu\text{g/ml}$)と比べると、大豆ホエイタンパク質のペプシン分解物並(IC_{50} が $183 \mu\text{g/ml}$)の IC_{50} ではないかと考えられた。

図14、15に示すとおり各ペプチド混合溶液膜処理液の分子量分布は、限外ろ過膜で処理をしたこともあり、分子量2000以下のピークが確認された。生オカラと乾燥オカラに関わらず酵素Aと酵素Bのパターンは似てい

たが、酵素Cと酵素Dはこれとは異なるパターンであった。酵素Aと酵素Bのパターンは、高分子のものから低分子のものまである程度ピークが分散して検出されたが、酵素Cと酵素Dは分子量1000から500程度のピークが多く低分子側のピークはあまりなかった。

図16、17に示すとおりペプチドを分離したクロマトパターンも分子量分布のクロマトと同様でオカラの種類に関わらず、酵素Aと酵素Bのパターンは似ているのに対し、酵素Cと酵素Dはともに異なっていた。このため、酵素Aと酵素Bから生成したペプチドは分子量や組成等が非常に類似している可能性が示唆された。

表3、4に生オカラ、乾燥オカラのペプチド混合溶液膜処理液の構成アミノ酸組成を示したが、得られた総アミノ酸量は、生オカラ、乾燥オカラの順に酵素Aでは 11.6mg/ml と 14.3mg/ml 、酵素Bでは 12.5mg/ml と 14.7mg/ml 、酵素Cでは 5.7mg/ml と 5.0mg/ml 、酵素Dでは 11.6mg/ml と 13.1mg/ml であった。アミノ酸の組成では酵素Aと酵素Bではグルタミン酸(Glu)、アスパラギン酸(Asp)が多かったが、酵素Cと酵素Dでも同様にGlu、Aspとスレオニン(Thr)が多かった。GluとAspが多いのは、オカラのタンパク質の構成アミノ酸に多く含まれているためと考えら

表5 各ペプチド混合溶液膜処理液の平均ペプチド鎖長

処理区分	平均ペプチド鎖長
生オカラ 酵素A膜処理液	2.0
生オカラ 酵素B膜処理液	2.1
生オカラ 酵素C膜処理液	5.7
生オカラ 酵素D膜処理液	4.0
乾燥オカラ 酵素A膜処理液	1.9
乾燥オカラ 酵素B膜処理液	2.1
乾燥オカラ 酵素C膜処理液	5.9
乾燥オカラ 酵素D膜処理液	3.8

れた。

表5にペプチド混合溶液膜処理液の平均ペプチド鎖長を示したが、生オカラ、乾燥オカラの順に酵素Aでは2.0、1.9、酵素Bでは2.1、2.1、酵素Cでは5.7、5.9、酵素Dでは4.0、3.8であった。酵素Aと酵素Bは生オカラと乾燥オカラに関わらず平均ペプチド鎖長が2.0前後で安定しており、両酵素で分解したペプチドは類似しているおり、かなり分解が進んでいることが分かった。これに対し酵素Cと酵素Dでは、平均ペプチド鎖長が5.7から5.9、4.0から3.8と酵素Aと酵素Bと比べると鎖長が長く、分解率がかなり低いものと考えられた。

このことより、限外ろ過膜処理により得られたペプチド混合溶液膜処理液の分子量分布は生オカラと乾燥オカラに関わらず酵素Aと酵素Bに対し、酵素Cと酵素Dのクロマトパターンは異なっていた。また、ペプチド含有割合は酵素Cと酵素Dが酵素Aと酵素Bに比べ高く、平均ペプチド鎖長も酵素Cと酵素Dが酵素Aと酵素Bに比べ長いことが分かった。

以上の結果より、生オカラと乾燥オカラから抽出したタンパク質を酵素Dで分解処理するとACE阻害活性の高いペプチド混合溶液が得られることが分かり、更に精製を加えることによって機能性が高いペプチドを得られる可能性があると考えられた。

要 約

機能性を有するペプチドを得るために生オカラと乾燥オカラからタンパク質を抽出し、4種類（A, B, C, D）のプロテアーゼを用いて分解しペプチド混合物を得、そのACE阻害活性、性状等を検討したところ以下のことが分かった。

1. オカラからのタンパク抽出物は、生オカラで2%程度、乾燥オカラから10%程度を得ることができた。主要タンパク質として、 β -コングリシニンとグリシニンがオカラから抽出したタンパク質からも確認された。
2. プロテアーゼを用いて生オカラ及び乾燥オカラタンパク質抽出物を分解すると、ACE阻害活性は概ねプロテアーゼに関わらず、1時間から8時間の間に活性のピークがあった。
3. ACE阻害活性は、生オカラと乾燥オカラでは差がないが、プロテアーゼによる違いがみられ、酵素Dは、 IC_{50} が他の酵素に比べ最も低く、ACE阻害活性が高いことが分かった。
4. プロテアーゼによる違いは、プロテアーゼ処理時のタンパク質分解率やペプチド混合物の分子量分布、ペプチド分離結果やペプチド鎖長にも見られた。

文 献

- 1) A. Zambrowicz, et. al., Manufacturing of peptides exhibiting biological activity, *Amino Acids*, 44, 315-320 (2013).
- 2) C. C. Udenigwe, et. al., Mechanisms of food protein-derived antihypertensive peptides than ACE inhibition, *J. Func. Foods*, 8C, 45-52 (2014).
- 3) 落合芳博, ペプチドの機能性を利用した食品開発, *冷凍*, 90, 1049, 164-169 (2015).
- 4) K. Intabon et. al., Production of Bio-degradable Films from Okara Protein and Sodium Dodecyl Sulfate, *Food J. SASJ.*,

- 35(1), 17-24 (2004).
- 5) 財団法人日本食品分析センター編, 「分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説」, (中央法規出版) (2001).
- 6) Lowry OH et. al., Protein measurement with the folin phenol reagent, *J. Biol. Chem.*, 193, 265-275 (1951).
- 7) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編, 「食品分析法」, (光琳) (1982).
- 8) Laemmli UK, Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of Bacteriophage T4, *Nature*, 227, 680-685 (1970).
- 9) Horiuchi, M. et. al., Method for determination of angiotensin-converting enzyme activity in blood and tissue by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, 233, 123-130 (1982).
- 10) Ohta, T. et. al., Antihypertensive action of the orally administered protease hydrolysates of chum salmon head and their angiotensin I-converting enzyme inhibitory peptides, *Food Sci. Technol. Int. Tokyo*, 3(4), 339-343 (1997).
- 11) 吉田美佳ら, 鯉節の水だし汁に関する研究, *家政誌*, 35, 529-537 (1984).
- 12) 中村哲郎ら, 乳カゼインの酵素加水分解物によるペプチド混合物の製造, *日食工誌*, 38, 377-383 (1991).
- 13) 浅野三夫ら, オカラから検出された塩基性 7 S グロブリンとその分離法, *日食工誌*, 40, 323-330 (1993).
- 14) Atushi, Yokomizo et. al., Antioxidative activity of peptides prepared from okara protein, *Food Sci. Technol. Res.*, 8(4), 357-359 (2002).
- 15) 米倉政実ら, 大豆ホエイおよびオカラたん白質からの生理機能性ペプチドの単離と応用, *大豆たん白質研究*, 7, 79-84 (2004).
- 16) 山内文男ら, 大豆水抽出残さ“オカラ”からのたん白質の抽出とその利用, *大豆たん白* 質研究会誌, 15, 22-27 (1994).

未利用昆布の有効利用技術の開発

本江 薫、中川 秀幸

(2016年12月1日受理)

キーワード：未利用、昆布、ペースト

富山県の特産物の一つである昆布巻きかまぼこは、その製造工程中に、成形のために切り落とされる昆布の切れ端が多量に発生する。この昆布の切れ端は、昆布本来のうま味や機能性成分を保持しており食品として十分利用可能であるが、形状が不揃いで、また、製造時に水分を吸収しているため冷凍保管が必要である等の問題点を有する。そのため、一部は、だしや昆布加工品等に利用されているが、その多くは利用されていないのが現状である。そこで、この昆布の切れ端を有効利用するため、種々の食品に混合しやすいペースト状にして食品素材化を図り、各種食品に利用したので報告する。

実験方法

1. 試料

昆布ペーストに用いた切れ端昆布は、随時県内のかまぼこ製造会社から購入した。成分分析には、切れ端昆布約5kgを形状によって細長いものおよび幅の広いものに分けて重量比を求め、その重量比となるように混合した試料1kgを細切して用いた。また、成分比較のために、昆布巻きかまぼこ製造用の真昆布を同製造業者から購入し、5枚について重量、最大幅および長さを測定して中間的な大きさの真昆布を選び、全長の中央付近約2mを6等分し、中央から中央部、中間部および端部として、それぞれ粉碎して分析試料とした。

2. 成分分析および昆布片の大きさの分布の測定

1) 一般成分

水分は105℃で一晩乾燥する直接法にて測定した。但し、ペーストは乾燥助剤添加法¹⁾によった。灰分は550℃灰化法¹⁾、たんぱく質は、ケルダール法による自動分析装置ケルテック2300 (FOSS ジャパン) を用いて測定した。脂質は酸分解法¹⁾により測定した。炭水化物は差し引き法によった。

2) 無機質

試料1gをテフロン製の200ml三角フラスコに入れ、105℃で一晩乾燥させた後、濃硝酸20mlを加えて更に一晩放置した。その後、150℃のホットプレートで加熱分解し、褐色のガスが消失後、200℃で、硝酸を追加しながら溶液が薄黄色になるまで分解し、冷却後水を加えて約50gとし精秤した。試料溶液1gおよび5gに混合標準液を加えてそれぞれ10gとし、標準添加法にてICP発光分光分析装置IRIS Advantage (日本ジャーレルアッシュ) により測定した。昆布シートのナトリウム、カリウムについては、希酸抽出法¹⁾により抽出し原子吸光度計AA7000F (島津製作所) にて測定した。

3) 遊離アミノ酸

昆布は乾物試料として1g、ペーストは現物10gを採取し、試料の水分含量を考慮して75%エタノール溶液となるよう水、エタノールを加え約30mlとした。試料をホモジナイズ後80℃で15分加熱し、遠心分離後上清を分取した。同様の操作を2回繰り返し、得られた上清を合わせて100mlに定容した²⁾。試料液の一定量を採取し、溶媒を留去後、エーテル洗浄による色素の除去を3

回行い、60℃で乾固後0.02N塩酸で一定量とし、0.45 μ mのフィルターでろ過した後、全自動アミノ酸分析機JLC-500/V 2（日本電子）で分析した。

4) 食物繊維

食物繊維はプロスキー変法¹⁾により測定した。

5) フコキサンチン

フコキサンチンは食品中の健康機能成分の分析マニュアル²⁾を参考にして測定した。昆布は乾物試料として1g、ペーストは現物10g採取し、アセトン30mlを加えて破碎し、遠心分離後その上清を分液ロートに分取した。残渣に同様の操作を2回繰り返し、全てのアセトンを合わせて石油エーテル20mlおよび水100mlを加えて抽出した。石油エーテル20mlでさらに2回抽出した後、無水硫酸ナトリウムで脱水後ろ過し、ろ液を40℃で減圧濃縮して20mlに定容した。その石油エーテルを一定量採取し、減圧濃縮後に窒素ガスで乾固してエタノールに溶解して定容した。溶液を0.45 μ mのフィルターでろ過し、そのろ液をHPLCで測定した。フコキサンチン標準品をエタノールで5 μ g/mlに調製し、450nmにおける吸光度を測定して、分子吸光係数 $E = 1140^{1\%}_{1\text{cm}}$ (the Merk Index, 2001) を用いて純度を求めた。

6) フコイダン

フコイダンは木村らの方法³⁾を参考にして測定した。試料を凍結乾燥して500 μ m目の篩を通し、その5gを250ml遠沈管に採取し、85%メタノール溶液200mlを加えて70℃で1時間加熱攪拌し、遠心分離後の上清をろ紙でろ過し、残渣について更に同じ操作を4回繰り返し、脱脂および脱色した。残渣に10mM塩酸溶液を400ml加えて室温で16時間攪拌し、遠心分離後、ペーパータオルでろ過した。同様に残渣に塩酸溶液を加え、室温で4時間攪拌した。得られたろ液を合わせて炭酸水素ナトリウム溶液

でpH6.5~7.5とし、エバポレーターを用いて70℃で約400mlまで減圧濃縮し、この溶液を2日間透析し、凍結乾燥して粗フコイダンを得た。粗フコイダン0.1gに水を10ml加え攪拌後、3時間振とうして溶解し、4M塩化カルシウム溶液4ml加え、3時間室温で放置後遠心分離した。上清の半量にそれぞれに5%塩化セチルピリニジウム(CPC)溶液12ml、水6mlを加え、室温で一晩放置した。遠心分離後、沈殿を合わせて、飽和塩化カリウム溶液を30ml加えて80℃で約5時間加熱した。遠心分離後、溶解液の半量それぞれにエタノールを30ml加えて、冷蔵庫に一晩放置した。遠心分離後の沈殿に、CPCを除去するためエタノールを10ml加えて洗浄する操作を4回繰り返した。洗浄後の沈殿に水10ml加えて溶解し、30℃で2日間透析した。透析後の溶液を凍結乾燥して重量を測定し、精製フコイダンとした。

7) アルギン酸

中和前のペースト5gに水約25mlを加えて攪拌後遠心分離した。残さについて同様に2回抽出し、得られた上清を合わせて100mlに定容した。この抽出液の一定量についてカルバズール硫酸法の改良法のGalambos法⁴⁾で比色定量し、昆布ペースト1g当たりの溶出アルギン酸量として表わした。また、切れ端昆布のアルギン酸を、1%炭酸ナトリウムを用いて同様に抽出、測定し、使用した昆布の全アルギン酸からの溶出率を求めた。

8) 昆布片の大きさの分布

調製した昆布ペーストの昆布の破碎程度を比較するため、破碎物20gに5倍量の水を加えて攪拌後、篩の目開きの呼び寸法がそれぞれ1680、1400、1000、710、500、355、250、180、125 μ mの9個の篩(ϕ 50mm×高さ20mm)を通過させ、各篩に残った昆布片残渣をアルミ箔上に移して105℃で一晩乾燥し、その乾燥重を供試試料の乾物重に

対する比率として表した。なお、100%から各節の昆布片の合計重量を引いた残りを「 $<125\mu\text{m}$ + 水溶性成分他」として表した。

3. 昆布ペーストの調製

切れ端昆布 1 kgに、pH調整剤として炭酸ナトリウムを昆布重量の4~8%および7~10倍量の水を加え、冷蔵庫で1日保存後、高速カッター（ステファン）で30分破碎し、次いでクエン酸を加えて10分破碎して、昆布ペーストを調製した。また、改良法として、切れ端昆布 1 kgに昆布重量の1%の炭酸ナトリウムおよび4.5~5倍量の約70℃のお湯を加えて20分放置後、30分破碎し、更に2.5、3、6%の炭酸ナトリウムを加えて5分破碎し、クエン酸を加えて5分破碎した昆布ペーストも調製した。なお、少量の昆布ペーストを調製する場合は、鍋に所定分量の切れ端昆布、水、炭酸ナトリウムを入れて、沸騰後すぐ火を止めて30分放置し、その後家庭用ミキサーで破碎し、クエン酸を加えて再度破碎して調製した。また、pH調整剤として、炭酸カリウムまたは炭酸水素ナトリウム（重曹）を用いたペーストも調製した。

実験結果および考察

1. 切れ端昆布の形状

昆布巻かまぼこ用真昆布の処理工程の概略を図1に示す。切れ端昆布は、昆布巻かまぼこの製造工程中に、昆布を張り付けて成形する際に切り落とされる昆布で、昆布の端部の約2~3cm程度の細長い形状の昆布と、貼り付け時に余剰分として切り落とされる幅広い

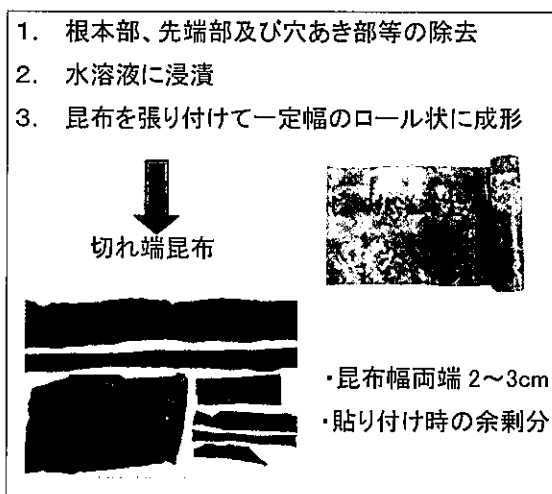


図1 昆布巻かまぼこ用真昆布の処理工程の概略

形状の昆布の、大きく分けて2つの形状の昆布が混在していた。それらの重量比率は、細長い形状の昆布が約58%、幅広い形状の昆布が約42%であった。

2. 切れ端昆布の成分

1) 一般成分

一般成分を表1に示す。この値を、七訂日本食品標準成分表（以下成分表）に掲載されている「まこんぶ」の数値と、水分含量を換算して比較したところ、たんぱく質、脂質および炭水化物には大きな差はなかったが、灰分は切れ端昆布の方が高い値であった。

2) 無機質

無機質成分を表2に示す。乾物100g当たりのカルシウム含量は、切れ端昆布は約1600mgであり、原料昆布の約1.5~2倍含ま

表1 切れ端昆布の一般成分

	g/100g				
	水分	たんぱく質	脂質	炭水化物	灰分
切れ端昆布	47.7	4.3	0.4	34.1	13.5

表2 切れ端昆布の無機質成分

部位	mg/100g(乾物)									
	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Zn	Cu	Mn	
切れ端昆布	2390	6690	1580	627	171	2.6	1.0	0.18	0.3	
真昆布 端	3330	8300	1080	718	139	2.4	1.0	0.15	0.4	
	中間	2840	8660	917	621	169	2.3	0.7	0.12	0.3
	中央	3330	12700	753	538	189	1.8	0.6	0.15	0.2

れていた。これは、昆布巻かまほこの製造工程において、昆布の作業性改善のためカルシウムを含む水溶液に浸漬しており、その影響と考えられた。その他の成分含量については、水に溶出し易いナトリウムとカリウムが低く、マグネシウム、リン、鉄、亜鉛、銅およびマンガンについては同程度であった。

3) 遊離アミノ酸

遊離アミノ酸を表3に示す。乾物100g当たりのグルタミン酸量は切れ端昆布で1900mgであった。原料の真昆布のグルタミン酸は中央部に多く、端部になるほど少なくなっており、端部を多く含む切れ端昆布は真昆布としては低い値であった。しかし、西塔ら⁹⁾によると利尻昆布、三石昆布、長昆布のグルタミン酸量は1500~1700mgであることから、切れ端昆布は一般的な昆布としてのグルタミン酸量を十分保持していると考えられた。グルタミン酸以外の昆布に多く含まれる遊離アミノ酸であるアスパラギン酸、アラニンおよびプロリンについても同様の傾向であった。

4) 食物繊維、フコキサンチン、フコイダン

機能性成分として、食物繊維、フコキサンチン、フコイダンの結果を表4に示す。乾物100g当たりのフコイタン含量は、原料

真昆布のフコイタン含量と同程度であった。フコキサンチン含量は、原料真昆布より高く、また、食物繊維も成分表の「まこんぶ」の値よりも高かったが、これらは試料のばらつきによる差と考えられた。

以上より、切れ端昆布は水分含量が約50%であったが、昆布のうま味成分であるグルタミン酸を十分保持しており、昆布としての食品への利用は可能と考えられた。また、灰分やカルシウムが多く、ナトリウムおよびカリウムが少ない特徴があった。食物繊維、フコキサンチンおよびフコイダンの機能性成分も昆布と同等量含まれていた。

3. 昆布ペーストの調製条件がペーストの性状に及ぼす影響

切れ端昆布を用いたペースト化は、昆布重量に対する炭酸ナトリウム量が5~8%、昆布重量に対する水量が8~10倍で可能であった(表5)。この条件では、125 μ mより大きい昆布片重量比率が4~8%であり、昆布は細かく破碎されていた。また、昆布中の全アルギン酸の約7割が溶出していた。ペーストの性状は水量が同じ場合は炭酸ナトリウムの濃度によってやや差があり、5~6%ではやや昆布片が残ったペーストで、7%以上では滑らかなペースト状になった。

4. クエン酸による昆布ペーストの中和

調製した昆布ペーストは、pH10と強アルカリ性でえぐみを感じられるため、そのままでは食品に使用することができない。そこで、昆布ペーストを中和するためのクエン酸の添

表3 切れ端昆布の遊離アミノ酸

部位	mg/100g(乾物)				
	アスパラギン酸	グルタミン酸	プロリン	アラニン	
切れ端昆布	380	1900	59	78	
真昆布 端	90	1400	55	120	
	中間	260	3200	72	130
	中央	940	4200	130	120

表4 切れ端昆布の機能性成分

部位	100g(乾物)当たり			
	食物繊維	フコキサンチン	フコイダン	
	g	mg	g	
切れ端昆布	37.4	6.7	0.76	
真昆布 端	-	2.4	0.83	
	中間	-	3.7	0.74
	中央	-	2.8	0.93

表5 ペースト調製条件による昆布ペーストの性状

No.	水量/ 昆布重量	炭酸Na/ 昆布重量 %	水分 g/100g	溶出アルギン酸 mg/100g	溶出率	>125 μ m の昆布片 重量比率	備考	
1	7倍	7	92.8	15.4	0.67	10.6 ^{*1}	作業性悪い、未破碎昆布有り	
2		4	94.4	9.8	0.55	26.0	振動大、液漏れ	
3		4.8	94.0	13.8	0.71	7.6	振動大	
4	8倍		5.6	94.2	13.2	0.71	7.6	
5			6.4	94.3	13.8	0.75	5.6	
6			7	93.2	14.2	0.65	5.3	
7		8	93.7	14.4	0.70	3.6		
8	10倍	7	94.4	11.1	0.62	5.5		

*1 未破碎昆布を除いて測定

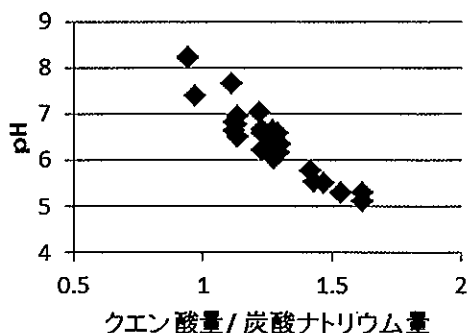


図2 昆布ペーストのクエン酸添加によるpH変化

加量について検討した。その結果、昆布ペーストに添加した炭酸ナトリウムの1.2~1.3倍のクエン酸を添加することでpH 6~7に中和することができた(図2)。

5. 昆布ペーストの成分

炭酸ナトリウム量が昆布重量の7%、水量が8倍のペーストと、同じ条件で破碎時に更に水を加えて10倍としたペーストについて、遊離アミノ酸や機能性成分を分析した。乾物当たりの成分値を切れ端昆布と比較すると、いずれの遊離アミノ酸も切れ端昆布とほぼ同程度かそれよりも多く、ペースト化処理によっても保持されていると思われた(表6)。食物繊維はやや値が低く、炭酸ナトリウムのアルカリ処理によるアルギン酸の分解の影響も考えられた⁷⁾。しかし、成分表の「まこんぶ」の値と同程度であった。フコイダンの量は切れ端昆布よりも高く、ペースト化処理によっても保持されていると考えられた。フコキサンチンはペーストで減少しており、炭酸ナトリウムのアルカリ処理により分解したと考えられた。また、添加水量によっても値に差があり、破碎時の炭酸ナトリウム濃度の差が影響したと考えられた。一般生菌数は、 $10^2 \sim 10^3$ cfu/gであった。

以上より、ペースト化処理によって食物繊維とフコキサンチン量の減少が見られたものの、食物繊維は成分表の値と同程度であり、また、グルタミン酸を始めとする遊離アミノ酸やフコイタンも保持されていた。

6. ペーストの調製法の改良

昆布ペーストの食品への利用において、食品業界関係者から、水分量を減らしたペーストや昆布片の大きいペーストの要望があったことから、それらのペーストの調製法について検討した。

これまでの方法で、炭酸ナトリウムを7%、水量が7倍の場合に、昆布が破碎されずに高速カッターの内壁面に張り付いて残った(表5)のは、炭酸ナトリウム濃度が高いため昆布が軟らかくなり、ペーストの粘性が高くなって全体を均一に攪拌できなかったためと思われた。そこで、高速カッター内に直接切れ端昆布、4.5倍量のお湯、1%の炭酸ナトリウムを入れて20分放置してから30分破碎し、アルギン酸の溶出を抑えながらできるだけ細かく破碎した。次に残りの6%の炭酸ナトリウムを加えて5分破碎することで、未破碎の昆布が残ることなく均一なペーストを調製できた。同様に、炭酸ナトリウム量を減らしたペーストや破碎時間を短くしたペーストも調製した。各ペーストの性状を表7に、昆布片の大きさによる重量比率を図3に示した。この改良法では、これまでの方法と同程度に昆布片を細かくすることはできなかったが、同じ炭酸ナトリウム4%でも、これまでの方法の水量7倍と比べて、添加水量が少なくても高速カッターの振動や液漏れがなく、 $125 \mu\text{m}$ より大きい昆布片重量比率を26%から16%まで減少することができた。また、残

表6 昆布ペーストの遊離アミノ酸および機能性成分

ペースト 水量	炭酸Na 7%	水分 (%)	100g(乾物)当たり						
			アスパラギン酸	グルタミン酸	プロリン	アラニン	食物繊維	フコキサンチン	フコイタン
			mg			g			
8倍		93.2	650	2600	65	80	31.3	2.2	1.4
10倍		94.4	780	2600	69	75	30.4	5.2	1.3

りの炭酸ナトリウムを加えてからの破碎時間を長くすることで、125 μ mより大きい昆布片重量比率を減少させることも可能であると考えられた。加水量が4.5倍のペーストでは、1mm以上の大きさの昆布片が多く残っていたが、これは水量が減ったためにカッターの容量に対して破碎物の量が少なくなり、刃との接触面が少なくなったことが考えられ、全体量を多くするか、加水量を5倍にすることで改善されると考えられた。昆布中のアルギン酸は、改良法では4~5割が溶出しており、これまでの方法ほどではないが粘性は十分あった。

表7 改良法による昆布ペーストの性状

No.	水量/ 昆布重量	炭酸Na/ 昆布重量* %	破碎時間 分	水分 g/100g	溶出アルギン酸		>125 μ m の昆布片 重量比率
					mg/ペースト1g	溶出率	
9	4.5倍	1+6	30+5	89.2	16.5	0.48	19.7
10		1+2.5	30+5	90.4	10.8	0.35	30.6
11	5倍	1+3	30+5	91.4	13.3	0.48	15.7
			15+2	91.0	11.0	0.38	23.0

* 昆布重量に対する「1回目の炭酸Na添加量+2回目の炭酸Na添加量」として表した。

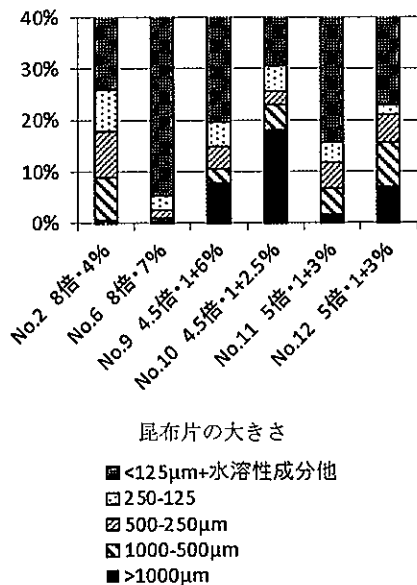


図3 調製条件による昆布ペーストの昆布片の大きさの重量比率

7. 昆布ペーストを用いた食品の試作

昆布ペーストを用いて各種食品を試作した。

1) ナトリウム含量の少ない昆布シート

切れ端昆布は通常の昆布よりもナトリウ

表8 昆布ペーストの調製におけるpH調整剤の特徴

pH調整剤	炭酸ナトリウム	炭酸水素ナトリウム	炭酸カリウム
通称	炭酸ソーダ	重曹	炭酸カリ
使用濃度* (昆布重量に対して)	3~7%	5~10%	3~4%
長所	・ナトリウムは味が良い。 ・扱いやすい。	・家庭でも使用する身近な添加物。 ・ナトリウムは味が良い。	・ナトリウム含量を減らせる。
短所	・ナトリウム含量が高くなる。	・使用量多く必要。 ・加熱が必要。 ・昆布片がやや大きい。	・使用量が多いとえぐみが出る。 ・ナトリウム塩より溶けにくい。
クエン酸添加量 (pH調整剤に対して)	1.2~1.3 (pH 7~6)	0.7~0.85 (pH 6.5~5.8)	0.8~1 (pH 6.5~5.8)
備考 (原料表示順)	昆布 クエン酸 炭酸ナトリウム	昆布 炭酸水素ナトリウム クエン酸	昆布 炭酸カリウム クエン酸 炭酸カリウム

* 昆布は、切れ端昆布(水分約50%)を想定。乾燥昆布の場合の使用量は約2倍となる。

* ペーストのpHが約5.5になると酸味を感じるようになる。

ム含量が少ないことから、その特性を活かすために、炭酸カリウムを用いてペーストを調製した(表8)。炭酸カリウムが3.5%以上では後味にえぐみを感じたため、炭酸カリウムを3%とした。しかし、薄く延ばした3%ペーストを60℃で乾燥したところ、ひび割れを生じ、アルギン酸の溶出が少ないと思われたため、炭酸カリウム3%に炭酸ナトリウム0.2%を加えて、加水量5倍でペーストを調製し、ダブルドラム乾燥機(ジョンソンボイラ、ドラムφ20cm、蒸気圧0.1~0.15MPa、ドラム間隙1mm、ドラム回転速度1~1.5r.p.m)を用いて乾燥したところ、おほろ昆布風の昆布シートを作成できた(写真1)。試作したシートのナトリウムは成分表の「まこんぶ」に比較して約2割少なかった(表9)が、食味の結果、塩味が弱く物足りなさを感じたため、酵母エキス調味料を加えることで味を改善した。

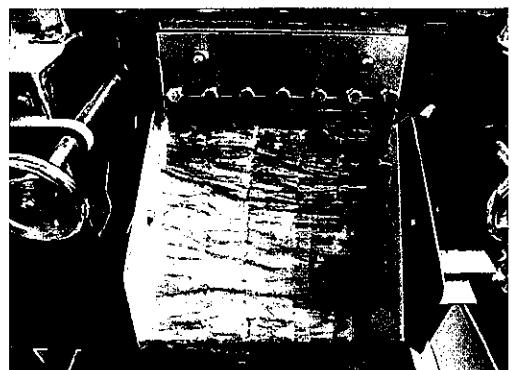
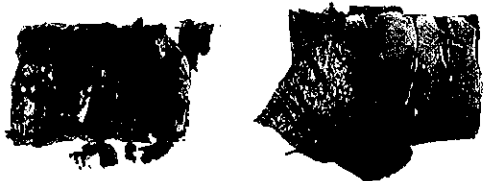


写真1 ダブルドラム乾燥機によるおほろ昆布風の昆布シート

表9 おぼろ昆布風シートのナトリウム、カリウム含量

	水分	g/100g			
		ナトリウム		カリウム	
		現物	乾物	現物	乾物
まこんぶ (成分表)	9.5	2.8	3.1	6.1	6.7
昆布シート	19.1	1.9	2.4	7.2	8.9



5%炭酸ナトリウムペースト 4%炭酸ナトリウムペースト
写真2 板状昆布シートを用いた昆布メ

2) 板状昆布シート

昆布ペーストを厚さ2~5mmの枠に入れ、60℃で乾燥させて板状のシートを作成し、このシートを用いて昆布メを試作したところ、炭酸ナトリウム5%ではシートが崩れてちぎれてしまったが、4%では崩れずにきれいにはがすことができた(写真2)。昆布メ試作後のシートは軟らかく、そのまま食することができ、糸を引くこともなかった。シートの水分が40%程度であれば、折れずにロール状になり、巻寿司等への利用も可能であった。

加水量が4.5倍のペーストを用いてダブルドラム乾燥機による板状のシートの試作を試みたが、1回のドラムの回転ではドラムへのペーストの張り付き量が少なく、板状にはならなかった。そこで、ドラムを複数回回転させ、ペーストを重ねて貼り付けることで板状のシートを試作できた。ドラムの直径等にもよるが、一定の厚さでペーストをドラムに張り付けることができれば、ドラム乾燥機による板状のシートの連続製造も可能かと思われた。

3) 昆布ペースト入りアイスクリーム類

炭酸ナトリウムの代わりに、家庭でも使われる重曹を用い、濃度を5%または10%(表8)、加水量を10倍として、家庭用ミキ

サーを用いてペーストを調製した。5%では昆布片がやや大きく粘性の少ないペースト、10%では昆布片が細かく粘性のあるペーストであった。植物性脂肪生クリーム20g、牛乳100g、グラニュー糖18g、卵黄7g、塩0.5gを基本原料とし、牛乳の半量を昆布ペーストで置き換えてアイスクリーム類を試作した。10%ペーストでは、溶出したアルギン酸によりねっとり感があり、また溶けた後も形を保っていた。5%ペーストでは、アイスクリーム類の中に昆布片が確認でき、昆布の味が感じられた。

4) 昆布ペースト混合レトルトカレー

加水量が5倍、炭酸ナトリウムが4%のペーストを用いて、1食あたりの材料を、昆布ペースト70g、鶏がらスープ(食塩0.3g含)50g、肉20g、じゃがいも20g、にんじん15g、炒め玉ねぎ(玉ねぎ、サラダ油)10g、香辛料(カレーパウダー、サラダ油、砂糖、ガラムマサラ、クミン、コリアンダー、にんにく)8g、りんご2g、塩0.2gとしてレトルトカレーを試作した。昆布ペーストを用いることで、旨みやとろみが付与され、また、1食あたりの食物繊維は4.3g、エネルギーは110kcal、ナトリウムは530mgであった。

5) その他の食品

昆布ペーストを用いて、昆布ペースト混合かまぼこシート、佃煮風昆布、ドレッシング、スナック菓子、焼き込みご飯、ディップソースなども試作した。

要 約

富山県の特産品の一つである昆布巻かまぼこの製造工程中に発生する切れ端昆布の成分特性を明らかにし、各種pH調整剤を用いて、種々の食品に混合しやすいペースト状に調製して食品素材化する技術を確認し、そのペーストを用いて昆布シート、アイスクリーム類、レトルトカレーなどの各種食品を試作した。

謝 辞

試作品の開発にあたって、助言および協力いただいた富山県内の食品業界の方々および富山短大食物栄養学科深井研究室の深井教授、学生の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) 財団法人日本食品分析センター編, 「分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説」, (中央法規出版, 東京), (2001).
- 2) 鈴木忠直, 品質成分 アミノ酸の定量法, 「新・食品分析法」, (社)日本食品科学工学会編, (光琳, 東京), pp. 501-504 (1996).
- 3) 吉本亮子, 水畜産加工品等に含まれる機能成分, 「農林水産物・加工食品中の健康機能性成分の分析法マニュアル集」, 四国地域イノベーション創出協議会 地域食品・健康分科会編, (四国地域イノベーション創出協議会, 高松), pp. 47-54 (2010).
- 4) 木村太郎, 上田京子, 黒田理恵子, 赤尾哲之, 篠原直哉, 後川龍男, 深川敦平, 秋本恒基, 福岡県大島産アカモク *Sargassum horneri* 中に含まれる多糖類の季節変動, 日本水産学会誌, 73(4), 739-744 (2007).
- 5) 瀬野信子, 河合由美子, 阿武喜美子, 定量実験法, 「化学の領域増刊96号 ムコ多糖実験法」, 南江堂編, (南江堂, 東京), pp. 85-125 (1972).
- 6) 西塔正孝, 平野絵美, 國崎直道, 食用昆布5種類の遊離アミノ酸含量について, 女子栄養大学紀要, 36, 71-74 (2005).
- 7) 雫石志乃舞, 海藻の加工処理による機能性成分の変化について, 青森県ふるさと食品研究センター研究報告, 3, 16-20 (2006).

揮発成分測定による素麺の品質評価法

加藤 一郎

Estimation of Quality of Japanese Noodles Named "Somen" by Measuring Volatile Matter

Ichiro Kato

(2016年12月9日受理)

富山県の特産に全国に例の少ない丸髻状素麺がある。この素麺の賞味期限設定等のための品質評価は、一般的なそうめん同様官能検査による色、味、におい、食感以外に適当な指標がないのが現状である。このため、貯蔵中の品質変化を具体的な記録として残し、後日、製造年が異なる等他のロットの結果と比較することは困難であった。

そこで、素麺の貯蔵中に、においの変化があることに注目し、においの要因である食品の揮発成分を測定することによりその品質変化を記録し、評価する方法について検討した。

その結果、素麺の揮発成分の捕集に固相マイクロ抽出法を用いることにより、簡単に素麺の揮発成分を捕集し、貯蔵による揮発成分の変化を記録することができたので報告する。

試験研究方法

1 試料及び貯蔵条件

小売店より表1に示す丸髻状素麺等を購入し、25℃暗所で保存した。

2 揮発成分の分析

試料素麺を碎き約2gをセプトム付試料容器に採取した。

予め空焼きを行った固相マイクロ抽出器具(スペルコ SPME ファイバーアセンブリ:抽出相75 μ m Carboxen/PDMS (ハブ色黒))を試料容器のセプトムに突き刺し、60℃の恒温槽に設置した。固相マイクロ抽出器具の吸着剤部分を試料容器内に露出、そのまま90分間放置し、揮発成分の吸着を行った。吸着剤部分を固相マイクロ抽出器具内に格納し、直ちにガスクロマトグラフの注入口に突き刺し、再び吸着剤部分を露出することにより、吸着された揮発成分をガスクロマトグラフ内に導入した。

3 ガスクロマトグラフィ

ガスクロマトグラフ装置はキャピラリーガスクロマトグラフ質量分析計(株)ヒューレットパカード ガスクロマトグラフ6890、質量分析計5973)を用い、カラムには、揮発性有機酸の分析を目的にしたカラム(アジレント FFAP 25m 0.2mm ϕ 0.33 μ m 膜厚)を用いた。注入口温度は230℃、スプリットレス、カラム温度は50℃から毎分10℃で230℃ま

表1 試料の概要

試料名	製造者	表示保存条件	表示原材料
素麺銘柄A (丸髻状)	A	風通しのよい湿気の少ない冷暗なところで保存して下さい	小麦粉、食塩、食用植物油、澱粉
素麺銘柄B (丸髻状)	B	直射日光、湿気を避け常温にて保存	小麦粉、食塩、植物油(綿実油)

で昇温した。注入口には、固相マイクロ抽出器具専用のガラスライナーを装着した。キャリアガスは、ヘリウムで流量1.0ml/分とした。

4 揮発成分の同定

ガスクロマトグラフィ（キャピラリーカラム）で得られた各ピークのマススペクトルをガスクロマトグラフ質量分析計のワークステーションのライブラリー検索（PBM法）を用いて解析、同定を行った。なお、ライブラリーにはNISTを用いた。

結果および考察

1 素麺の貯蔵中の変化

素麺A、Bの貯蔵中の揮発成分の変化を図1～2に示した。素麺の銘柄により変化の様子が異なった。

素麺Aは、賞味期限3ヵ月後で、製造直後品と比べると乾麺状態での臭いが異なると識別されたが、茹でた状態では区別できなかった。揮発成分は賞味期限21ヶ月前で、ヘキサナールが減少し、賞味期限7ヶ月前で、ヘプタン酸、オクタン酸及びノナン酸の増加が見

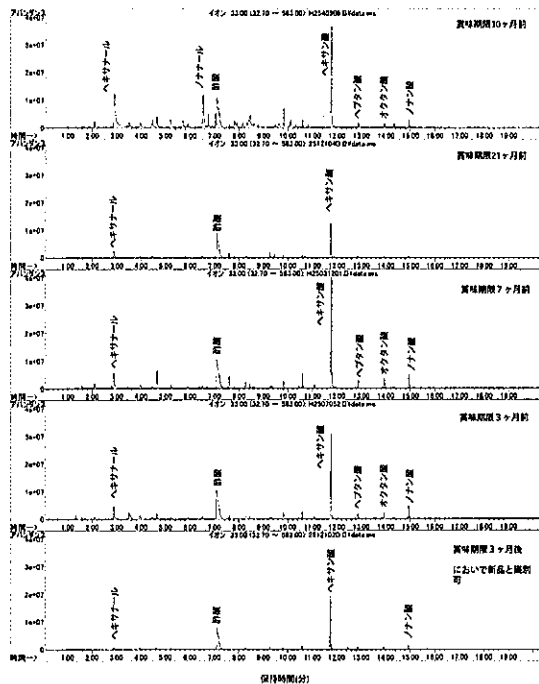


図1 素麺Aの25°C保存中における揮発成分の変化（イオン質量33～550）

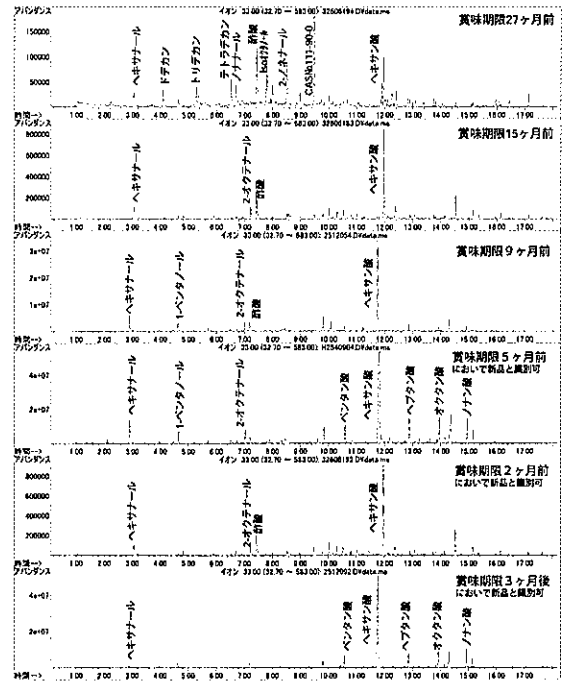


図2 素麺Bの25°C保存中における揮発成分の変化（イオン質量33～550）

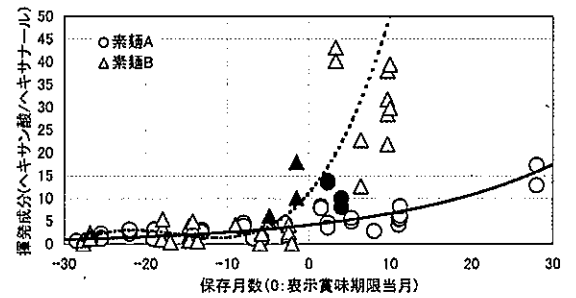


図3 素麺保存中の揮発成分の変化（25°C）
シンボルの塗りつぶしは、官能検査により新品と識別できたことを示す。白抜きは、官能検査未実施

られたが、賞味期限3ヵ月後では、明確でなくなった。素麺Bは、賞味期限5ヵ月前で、製造直後品と比べると乾麺状態、茹でた状態とも臭いが異なり区別できた。揮発成分は賞味期限5ヵ月前には、ヘキサノール、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸の増加が見られ、賞味期限2ヶ月前にヘキサナールが減少した。

そこで、総じて変化のあった揮発成分のヘキサノールとヘキサナールの比をとり、図3に示した。ヘキサノールとヘキサナールの比は、保存期間が長くなるにつれて大きくなり、5を超えると新品と保存品が官能的に識別できた。

柴田らは、乾麺は保存により、ゆでた麺の物性が硬く変化し、グルテンの質的变化があり、脂肪酸度が増加し、油臭の発生が見られることを報告している¹⁾。素麺の臭いは、素麺の品質の一要素にしか過ぎないが、重要な品質要素である。ヘキサ酸は、ヘキサナールが酸化して生成する物質であることから、素麺保存中に、ヘキサナールが酸化されてヘキサ酸となる変化が起こっていると推測される。保存試験の結果から、丸掻状の素麺に限れば揮発成分のヘキサ酸とヘキサナールの比が、5を超えると品質は劣ると判断が可能であったことから、賞味期限設定のための客観的指標になると考えられた。

文 献

- 1) 柴田茂久, 今井徹, 稲荷佐登美, 乾麺の貯蔵に関する研究 (第2報) 貯蔵中の乾麺の変化, 日本食品工業学会誌, 25, 57-65 (1978).



豆乳製造工程における pH の変動とその要因について

中川 義久

(2016年12月22日受理)

豆腐製造において、凝固剤添加時の豆乳の pH は、GDL (グルコノデルタラクトン) のような酸凝固剤だけでなく、にがり、すまし粉のようなカルシウム、マグネシウム等の塩類を凝固剤として使用する場合においても、その適正添加量と凝固状態の關係に大きく影響することが知られている¹⁾。豆乳の pH は大豆の品種、産地、生産年次だけでなく、貯蔵温度や期間などによって異なること²⁾から、大豆を豆腐製造に供する場合、豆乳の pH を管理することは、豆腐の歩留まりや品質を安定させる重要な要素の一つである。また、豆乳の pH はその製造工程中でも変化する。大豆から豆腐を製造する場合、豆乳の pH に大きく影響する工程は、大豆浸漬工程と磨砕後の加熱工程の2つが考えられる。本研究では、この2つの工程が、豆乳の pH に及ぼす影響とその要因について検討した。

実験方法

1. 試料

2014年富山県産エンレイ (大粒) を試料とした。大豆の保管は、紙袋に入れ室温で行った。

2. 大豆の浸漬工程試験

大豆40 g に160ml 加水し、吸水中の微生物の増殖の影響を調べるためクロラムフェニコール (以下 CP と略) 1 % エタノール溶液及びエタノール溶液を 2 ml 加え、10℃、20℃、30℃で、72時間保存し、その外観、大豆の吸水率、浸漬液の pH、生菌数を経時的に測定した。吸水率は、大豆固形分に対する浸漬大豆の重量を百分比で示した。浸漬液の pH は pH メーター (HORIBA pH METER F-51)

により測定した。生菌数は、標準寒天培地塗抹法により測定した。

また、浸漬大豆を水切り後、360 g まで加水し、ミキサー (Panasonic MX-X108) で低速回転 2 分間攪拌し、ジューサー (Styleplus power juicer) でオカラを分離した非加熱豆乳 (以下生豆乳と略す) について、pH、生菌数、可溶性窒素濃度を測定した。pH は、浸漬液と同様、可溶性窒素濃度は、豆乳を 3,000RPM で遠心分離し上澄み液をガーゼで漉した液体の窒素濃度をケルダール測定装置 (株式会社 アクタック 1500Super Kel) にて測定した。また、生菌数は、殺菌済みのストマッカー袋に大豆10 g に水90ml CP 1 % アルコール溶液またはアルコール溶液を 1 ml 加えた。以上の試料を10℃、20℃、30℃で、72時間保存し、ストマッカー (オルガノ 40-T) により無菌的に破砕し、その生菌数を測定した。

3. 豆乳の加熱工程試験

保存した大豆から非加熱豆乳を調製し、様々な条件で加熱し、その pH、可溶性窒素濃度を測定した。なお、その調製方法は、大豆を100 g を20℃で16時間浸漬水切り後、水 440 g を加え、ミキサー (Panasonic MX-X108) で低速回転 2 分間攪拌し、ジューサー (Styleplus power juicer) でオカラを分離した後、泡消剤 (信越化学 シリコン KM-72) を 1 滴添加し、534 g になるよう加水し、微生物の増殖の影響を調べるため CP 1 % エタノール溶液及びエタノール溶液を 2 ml 加え調製した。

pH は、浸漬液と同様、可溶性窒素濃度は、豆乳を3,000RPM で遠心分離し上澄み液を

ガーゼで濾した液体の窒素濃度をケルダール法にて測定した。また、豆乳の生菌数は、標準寒天培地塗抹法により測定した。

実験結果および考察

1. 大豆の浸漬工程試験

大豆の浸漬工程は、大豆を軟化させ、加水磨砕による豆乳抽出（オカラ分離）を可能にするために行われる作業である。豆腐製造者の作業現場では、浸漬工程は非常に重要な管理工程であり、水温と時間によりその管理が行われている。大豆の吸水が不十分であると大豆の中心部が硬く、加水磨砕が十分に行われず、豆乳のタンパク質濃度（窒素濃度）が低くなり、豆腐の歩留まりが低くなる、また、過剰に浸漬すると微生物の増殖や成分の流出ロスが起こることから、歩留まりが低下することから、現場では夏場8～10時間、冬は18～20時間が浸漬時間の目安とされている⁹⁾。一方、大豆の吸水速度は、その産地、品種、生産年は当然のことであるが、大きさ（粒径、表面積）、水分量などにも影響される。また、大豆の微生物汚染状況も原産国や年次によらず様々であり、通常行われている水洗では、除去することができない⁹⁾。

吸水における微生物の影響を検討するため、大豆浸漬液に細菌の増殖を抑制するCPを加え、加えない浸漬液と24、48、72時間の吸水率、pH、生菌数、外観を比較した。

吸水率は、いずれの温度においても0時間の111%から急激に増加し、10℃では、48時間で最大となりその後の減少は認められなかった。20℃では、48時間で最大となりその後減少した。30℃では、24時間で最大となりその後の徐々に減少した。CPの添加の影響は30℃72時間で無添加の方が低下が大きい以外は大きな差は認められず、CP添加の影響は認められなかった。30℃72時間については、大豆成分の溶出や組織の軟化による大豆保水力が低下が影響していたと考えられた。

pHでは、20℃72時間、30℃48時間、72時間のCP無添加にpHの低下が認められた。

生菌数については、CP添加では30℃72時間で増加が認められたもののそれ以外には微生物の増加は認められずCPの添加により微生物の生育が抑制していたものと考えられた。

菌種によらず活性を有している微生物の指標を生菌数、また、微生物の代謝により生成される酸性物質の総量の指標をpHとして、浸漬過程のpH低下に及ぼす微生物の影響について解析した。

生菌数と水素イオン濃度は連動する増殖連動モデル⁹⁾に基き、浸漬過程の解析を行った。 y ($[H^+]$ (mol/L)) と x (生菌数の積分値 (cfu・day)) には、

$$\log_{10}y = 6 \log_{10}21x^{3.1}$$

$$r^2 = 0.748$$

の正の相関が認められた。

生菌数の積分値が、 10^5 (cfu・day) 以上を

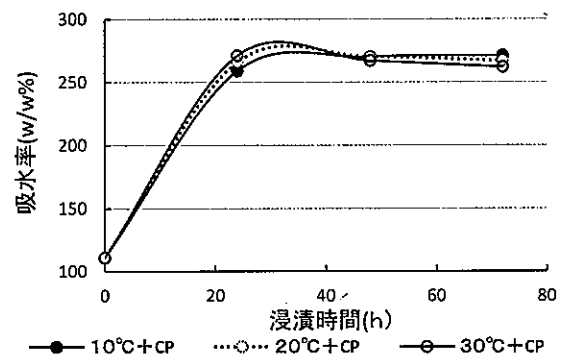


図1 大豆吸水率の経時変化

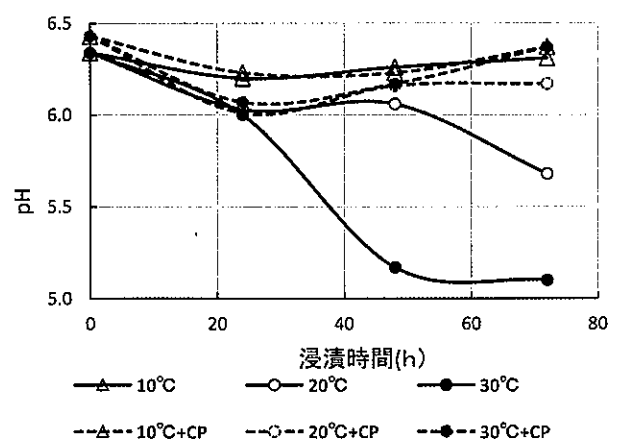


図2 浸漬液 pH の経時変化

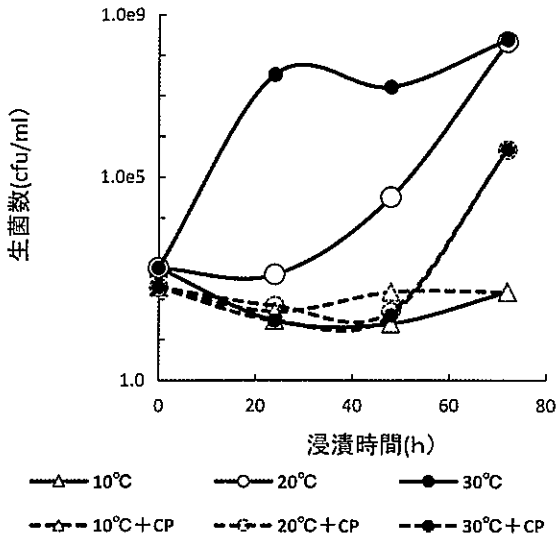


図3 浸漬液 SPC 生菌数の経時変化

示した20°C 72h、30°C 24h、48h、72h はいずれも、pH が6.0以下に減少しており、浸漬工程中の微生物の増殖に伴う生成物により浸漬液の水素イオン濃度が増加したと考えられた。

外観については、10°C、20°C、30°Cの結果をそれぞれ写真1、2、3に示した。

浸漬時間は長く、浸漬温度は高くなるに従い、泡が発生しており、CP 添加による明確な発泡抑制効果は認められなかったことから、発泡はサポニンなどの大豆に含まれる成分の溶出が影響していると考えられた。また、30°C 72時間において、CP 無添加の方が泡の高さが高いという差が認められた。これは、微生物によるガスの発生が影響していると考えられた。

次に生豆乳について検討した。pH では、CP 無添加の20°C 72h、30°C 24h、48h、72h のCP 無添加に pH の低下が認められた。生菌数については、CP 添加では20°C、30°Cの72h で増加が認められたもののそれ以外には微生物の増加は認められなかった。

生豆乳の水素イオン濃度と生菌数について浸漬過程と同様に解析を行った結果、 y ([H⁺] (mol/L)) と x (生菌数の積分値 (cfu·day)) には、

$$\log_{10}y = 4 \log_{10}25x^{3.6}$$

$$r^2 = 0.632$$

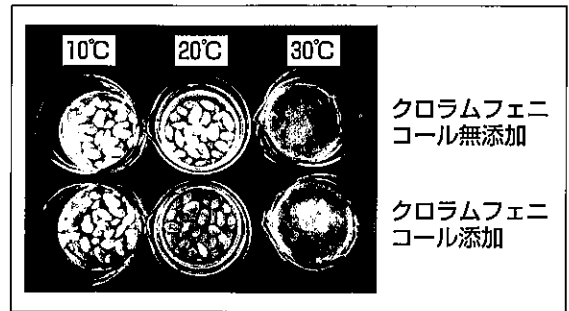


写真1 24時間経過時の浸漬大豆の状態

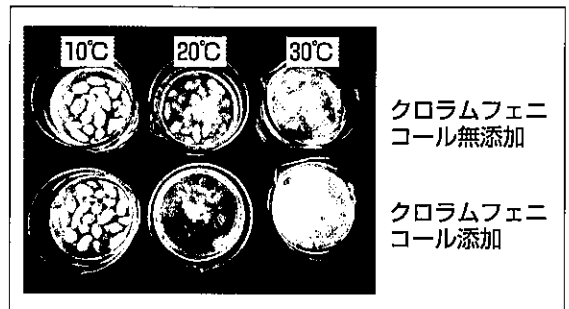


写真2 48時間経過時の浸漬大豆の状態

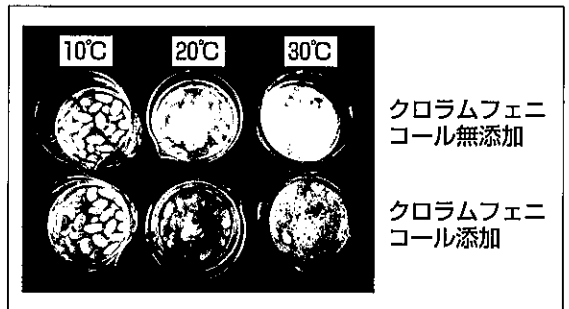


写真3 72時間経過時の浸漬大豆の状態

の正の相関が認められた。

生菌数の積分値が、10⁶ (cfu·day) 以上を示した20°C 72h、30°C 48h、72h はいずれも、pH が5.8以下に減少していた。豆乳の可溶性窒素濃度については、20°C 72h、30°C 48h、72h において、著しい濃度低下が認められた。この濃度低下は、豆乳の歩留まりに直接影響し、豆腐製造ができない。

以上のことから、大豆の浸漬工程における豆乳の pH 低下による豆乳窒素濃度の著しい低下の原因は、微生物の増殖であることが明らかになった。

豆腐製造工程における浸漬工程は、大豆を磨砕しやすいように軟化させるために行うも

のであり、軟化に必要な時間は、水温に大きく影響されたため、ほとんどの製造所では、夏場と冬場では浸漬時間を変えている。

今回の試験結果から判断すると、pH低下による豆乳窒素濃度低下が起きない大豆の浸漬条件は、10℃では72時間、20℃では40時間、30℃では24時間以内であった。しかし、豆乳窒素濃度低下の原因が、微生物の増殖によるpH低下であることから、原料である大豆の微生物汚染の状態、大豆の洗浄方法などにより、初発生菌数が異なり、増殖微生物数も異なることを考慮し、適正な浸漬時間を設定する必要がある。

なお、30℃ 24時間以降では、CP添加において、細菌の増殖やpHの低下に関係しない若干の豆乳窒素濃度の低下が認められたが、

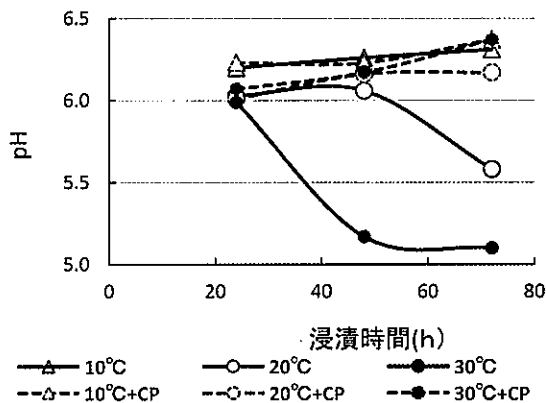


図4 大豆浸漬時間と生豆乳のpH

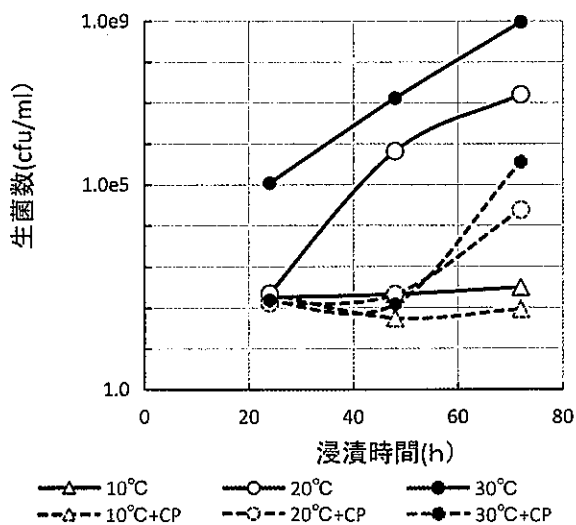


図5 大豆浸漬時間と生豆乳の生菌数

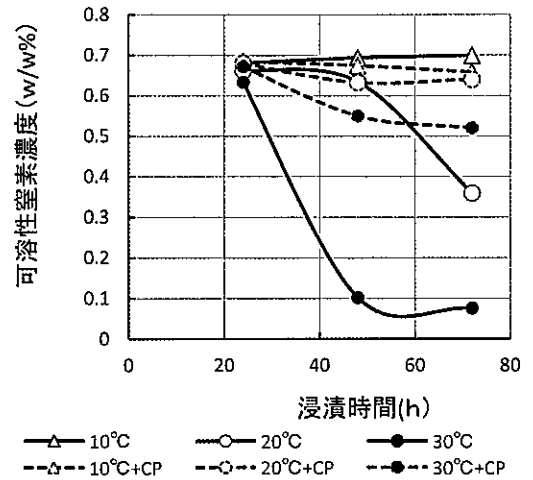


図6 大豆浸漬時間と生豆乳の可溶性窒素濃度

これは、浸漬大豆の軟化が進行しすぎて磨砕が不完全なために若干、窒素濃度が低下したものと考えられた。

2. 豆乳の加熱工程試験

豆乳の加熱方法は、すべて豆乳100gを用い、水浴加熱は1 lのナス型フラスコを用いエバポレーター (EYELA NA-1) で減圧を行わずに加熱し、加熱終了後蒸発減量分を補正し、20℃で4時間保管後測定に供した。水浴減圧は、豆乳と等量加水し減圧を行い加熱し、加熱終了後当初の豆乳量に加水した (98.4g ⇒ 100g)。また、溶媒溜に溜まった水は蒸発液 (約100g) についてpHを測定したところ5.77であった。

グリセリン浴による加熱は、豆腐加工適性の測定法⁹⁾に従い、加熱終了後20℃で16時間保管し測定に供した。

オートクレーブによる加熱は、300ml容の三角フラスコに豆乳100gを入れ、アルミホイルで覆い、オートクレーブ (HICLVE HG-50) で加熱処理を行い、20℃で16時間保管し測定に供した。

なお、オートクレーブの温度と時間は機器の設定条件である。

凍結は、アルミ袋に豆乳100gを入れ冷凍庫 (-30℃) で18時間凍結後20℃で6時間解凍し、測定に供した。

これらの加熱方法で処理した豆乳のpH、

表 1 豆乳の加熱方法が pH、可溶性窒素濃度、生菌数に与える影響

試料名	pH	可溶性窒素濃度(%)	生菌数(CFU/g)
無処理	6.40	0.610	8.4×10^4
水浴加熱 50°C 10m	6.41	0.642	7.2×10^5
水浴加熱 60°C 10m	6.42	0.647	1.6×10^5
水浴加熱 70°C 10m	6.44	0.678	3.7×10^4
水浴加熱 80°C 10m	6.46	0.715	5.5×10^3
水浴加熱 90°C 10m	6.48	0.726	3.0×10^2
グリセリン浴加熱 90°C 2m	6.56	0.680	2.5×10^4
水浴減圧加熱 70°C 10m	6.44	0.676	3.6×10^4
オートクレーブ加熱 105°C 10m	6.49	0.678	<100
オートクレーブ加熱 110°C 10m	6.49	0.674	<100
オートクレーブ加熱 115°C 10m	6.49	0.702	<100

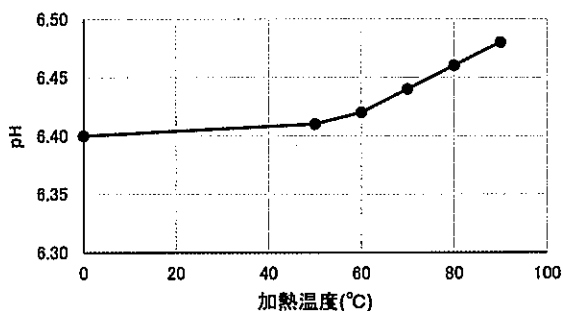


図 7 豆乳の加熱温度と pH

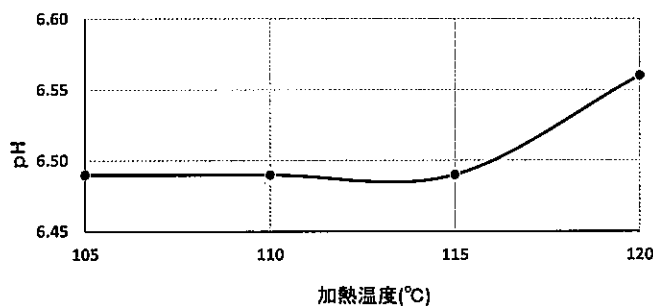


図 9 豆乳の加圧加熱温度と pH

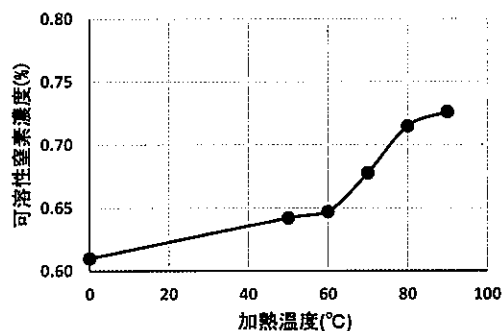


図 8 豆乳の加熱温度と可溶性窒素濃度

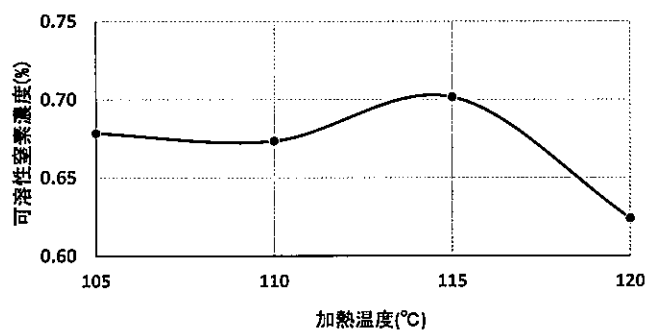


図 10 豆乳の加圧加熱温度と可溶性窒素濃度

可溶性窒素濃度、生菌数を表 1 に示した。また、水浴加熱について、加熱温度と pH の関係を図 7、可溶性窒素濃度の関係を図 8 に示した。

水浴加熱においては、加熱温度が 50°C 以上に上昇すると pH、可溶性窒素濃度はともに上昇した。可溶性窒素濃度は、大豆タンパク質の熱変性による溶解度の変化の影響も考えられるため、pH 上昇との直接の関係は明確ではなかった。pH の上昇については、揮発性物質の影響も考えられるため、70°C 水浴減圧下で加熱を行ったところ、pH に変化は認められず、酸性物質の揮発に影響の可能性は低いと考えられた。また、実際の豆腐製造に

おいて行われている加熱条件にもっとも近いグリセリン浴による急激な加熱においては、pH が 6.56、可溶性窒素濃度が 0.68 と 90°C 10 分の水浴加熱より pH が高く、可溶性窒素濃度が低くなっていた。これらのことから、加熱によりタンパク質の一部がアミン類、アンモニア等の塩基性物質に分解したため、豆乳 pH が上昇したと考えられた。

次に、加圧加熱について、加熱温度と pH の関係を図 9、可溶性窒素濃度の関係を図 10 に示した。

加熱温度が 120°C になると pH は上昇し、可溶性窒素濃度は低下した。pH の上昇は、タ

ンパク質の加水分解によりアミンやアンモニア等の塩基性物質に分解したためと考えられた。可溶性窒素濃度は、脱脂大豆が高湿度下で116℃~127℃で著しく変性すること知られている⁷⁾ことから、大豆タンパク質の熱変性で凝集し、不溶化したためと考えられた。

化学工学, 東京大学出版会, 128-138 (1984)
 6) 中川義久, 鹿島真樹, 富山県産大豆の絹ごし豆腐加工適性の評価, 富山食研研報, 2, 105-110 (1995).
 7) 山内文男, 大豆タンパク質の加熱による変性, New Food Industry, 23, 27-42 (1981).

要 約

1. 大豆浸漬時の微生物の増殖は、豆乳の pH、歩留まりに影響を与える。この影響を避けるには、浸漬工程を10℃ 72時間、20℃ 48時間、30℃ 24時間以内で行うことが重要である。
2. 常圧下では、生豆乳の加熱温度が高くなるに従い、pH は高くなり、タンパク質の可溶性は高くなる。
3. 加圧加熱115℃以上の加熱では、pH の上昇とタンパク質凝集による可溶性タンパク質の著しい減少が認められた。

謝 辞

試料提供や試作に御協力いただいた富山県豆富商工組合の皆様から謝辞を表します。

文 献

- 1) 中川義久, 鹿島真樹, 豆乳のカルシウム凝固に及ぼす pH の影響, 富山食研研報, 2, 55-60 (1995).
- 2) Yoshihisa Nakagawa, Masaki Kashima, Effect of Storage Temperature on Tofu-Processing Property and Phytic Acid in Soybean, Bull. of Toyama Food Res. Inst., 4, 9-14 (2001).
- 3) 渡辺 篤二, やさしい豆腐の科学, 株式会社フードジャーナル, p34-38 (1987).
- 4) 食品腐敗変敗防止研究会, 食品変敗防止ハンドブック, 株式会社サイエンスフォーラム, p253-259 (2006).
- 5) 合葉修一, A. ハンフリー, N ミリス, 生物

大豆新品種「シュウレイ」の加工適性

守田 和弘

(2016年8月9日受理)

富山県では、大豆を水田農業の生産調整における基幹作物の一つとして振興を図っている。本県の平成26年における大豆の作付面積は4,490ha (全国9位)、収穫量は7,630t (全国9位)となっており、品種別の作付割合(平成22年度)は、「エンレイ」89%、「オオツル」10%、「その他」1%で「エンレイ」が本県の作付の大半を占めている。従来より、「エンレイ」はタンパク質含有率が高く、豆腐や煮豆などへの加工適性が高いことから¹⁾、県内外で高い評価を受けてきた。

しかしながら、近年、この「エンレイ」において、収量の低迷やしわ粒等の多発による品質低下が問題となっている。そこで、「エンレイ」を補完しうる品種の導入について検討を行ったところ、長野県で育成された「シュウレイ」が有望であると認められた²⁾。「シュウレイ」は、しわ粒の発生が少なく外観に優れ、「エンレイ」に比べて上位等級比率や大粒比率が高く、収量が安定して高いといった特徴を示す。このことから、「シュウレイ」は平成23年に富山県の奨励品種に採用された。

一方、「シュウレイ」は栽培面において高い評価を受けたものの、加工面における豆腐や煮豆などへの加工適性の詳細は明らかにされていない。そこで、本研究では、「シュウレイ」のさらなる普及拡大を目指し、豆腐や煮豆の加工適性を明らかにすることを目的に検討を行った。

実験方法

1. 供試材料

大豆は、平成23~25年に富山県内5産地で生産された「シュウレイ」および「エンレイ」

を供試した。

2. 大豆の化学成分分析

大豆を遠心粉碎機(0.5mmスクリーン)で粉碎し、水分、タンパク質、脂質、灰分、無機成分(Ca、Mg)を食品成分表分析マニュアル³⁾に従って分析した。スクロース含量は、70%エタノール溶液で加熱還流抽出し、HPLC法³⁾により測定した。色は、分光色彩計(CLR-7100F、島津製作所製)を用いて測定した。

3. 生豆乳の調製

大豆100gに5倍量の蒸留水を加え、20℃で16時間浸漬後、浸漬水を捨て、大豆の乾燥重量の6倍量となるよう蒸留水を加えた。これをミキサーで2分間磨砕した後、脱脂綿で濾過し生豆乳とした。

4. タンパク質組成

豆乳のタンパク質組成は、SDSポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)⁴⁾によってタンパク質を分離し、クマシーブリアントブルー R250を用いて染色した。染色したゲルについて、画像解析ソフト(CS Analyser 3.0、ATTO製)を用いて解析を行った。なお、7Sは α' 、 α および β 、11Sについてはacidicおよびbasicの各バンドを数値化して相対値を求めた。

5. 豆腐の調製

生豆乳に消泡剤(KM-72F、信越シリコン製)を1~2滴加え、95℃で2分間加熱し、氷水中で冷却後、所定濃度の塩化マグネシウム($MgCl_2$)を加え、80℃の水槽で1時間加熱した後、20℃の恒温槽で2時間冷却することで絹ごし豆腐様の豆腐を調製した。

6. 豆腐の破断応力

豆腐の破断応力は、一軸圧縮試験機（レオナー RE-33005、山電製）を用いて測定した。サンプルは内径23mmの円筒容器に凝固させ、高さ20mmに調製して測定に供試した。測定には直径30mmのプランジャーを用い、圧縮速度1.0 mm/sで一軸圧縮を行った。

7. 煮豆の調製

大豆30gに150mLの蒸留水を加え、20℃で16時間浸漬後、121℃で10分間蒸煮することで煮豆を調製した。調製した煮豆について、正常粒、損傷粒（裂皮、煮崩れ）の割合を測定した。

実験結果および考察

1. 成分特性

「シュウレイ」の成分特性を明らかにするため、「エンレイ」と比較し評価した。一般成分、無機成分、スクロース含量、色について分析を行った結果、「シュウレイ」は「エンレイ」同様にタンパク質含有率が高く、灰分がやや多いことを除いて、成分に大きな差は認められなかった（表1）。

2. 豆腐加工適性

豆腐加工適性として、豆乳の凝固性、および調製した豆腐の品質について分析した。濃度の異なる $MgCl_2$ を用いて豆腐を調製し、そ

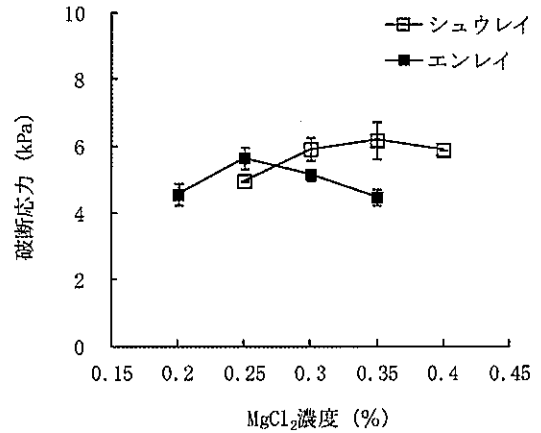


図1 $MgCl_2$ 濃度と豆腐破断応力の関係
縦棒は標準誤差を示す。

の破断応力を測定した結果、豆腐破断応力が最大となる $MgCl_2$ 濃度は「エンレイ」の0.25%に対し、「シュウレイ」は0.35%とやや高かった（図1）。

一方、豆乳のタンパク質組成を分析した結果、「シュウレイ」は「エンレイ」に比べて11S/7S比が有意に小さく、7Sグロブリンを多く含むことが明らかとなった（表2）。

豆乳中の11S/7S比に関して、その値が小さいと凝固は緩慢となり、大きいと凝固が速くなることが示されており⁹⁾、品種間の11S/7S比の差が凝固性に影響を及ぼしたものと推察された。

しかしながら、豆腐の最大破断応力は「シュウレイ」と「エンレイ」で差が認められず（図

表1 成分特性

品種	一般成分 (g/100g)				無機成分 (mg/100g)	
	タンパク質	脂質	炭水化物	灰分	Ca	Mg
シュウレイ	39.9	24.6	29.3	6.2 a	237	220
エンレイ	38.7	25.4	30.1	5.9 b	233	250

品種	スクロース含量 (g/100g)	色		
		L*	a*	b*
シュウレイ	5.2	90.4	-1.8	18.0
エンレイ	5.5	89.9	-1.8	19.0

a, b 異英文字間は、品種間に5%水準の有意差あり (Tukey法)

表2 タンパク質組成

品種	タンパク質組成 (%)		
	7S	11S	11S/7S比
シュウレイ	52.9 a	47.1 b	0.90 b
エンレイ	44.2 b	55.8 a	1.27 a

a, b 異英文字間は、品種間に5%水準の有意差あり (Tukey法)

1)、両品種とも十分な硬さの豆腐の製造が可能と考えられた。この結果、「シュウレイ」は「エンレイ」と同様の製造法でも十分に豆腐製造は可能であるが、「エンレイ」に比べて凝固剤の量をやや多めに添加すると、より豆腐製造が安定すると考えられた。

3. 煮豆加工適性

煮豆に適する品種特性として、大粒で原料の外観が良いことが挙げられる。伊山^らが富山県で2005~2010年に行った調査によれば、「シュウレイ」と「エンレイ」の大粒比率、外観品質を比較すると、大粒比率は「エンレイ」55%に対して「シュウレイ」81%、外観品質（しわ粒等の障害粒を除いた整粒割合）は「エンレイ」68%に対して「シュウレイ」81%といずれも「シュウレイ」が高い値を示しており、「シュウレイ」は煮豆加工に適した品種特性を有すると判断される。

実際に、煮豆を調製し、その外観品質を調査したところ、「シュウレイ」の裂皮（皮剥け）、煮崩れの発生は「エンレイ」と同等であり、正常粒の割合に有意差は認められなかった。この結果、「シュウレイ」は「エンレイ」同様に蒸煮による損傷も少ないことから、良質な煮豆製造が可能であると判断された（表3、図2）。

以上の結果、「シュウレイ」は「エンレイ」同様に豆腐や煮豆の加工に優れた適性を有することが明らかとなった。

表3 煮豆外観品質

品種	煮豆外観品質 (%)		
	正常粒	裂皮	煮崩れ
シュウレイ	70.4	26.6	3.0
エンレイ	79.3	18.6	2.1



図2 「シュウレイ」の煮豆試作品

参考文献

- 1) 伊山幸秀, 木谷吉則, 森川真紀子, 表野元保, 大豆新品種「シュウレイ」の特性, 富山県農総セ農研研報, 3, 1-8 (2012).
- 2) 日本食品分析センター編, 「分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説」, (中央法規出版, 東京), (2001).
- 3) 目黒熙, 西田芳明ら, 品質成分糖および糖組成, 「新・食品分析法」, 日本食品科学工学会編, (光琳, 東京), (1996).
- 4) Laemmli, U. K., Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 227, 680-685 (1970).
- 5) Toda, K., Yagasaki, K., and Takahashi, K., Relationship between protein composition and coagulation reactivity, particulate formation, and incorporation of lipids in soymilk. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 72, 2824-2830 (2008).

引用 URL

- i) 農林水産省(2015). 国産大豆品種の事典2015
「エンレイ」. URL:http://www.maff.go.jp/j/seisan/ryutu/daizu/d_ziten/pdf/jiten_2015.pdf

富山県農林水産総合技術センター
食品研究所研究報告
第3号

平成29年10月1日 発行

発行所

〒939-8153 富山市吉岡1124-1
富山県農林水産総合技術センター
TEL : (076) 429-2111
FAX : (076) 429-2701

発行者

鶴山 元紀

編集所

〒939-8153 富山市吉岡360
富山県農林水産総合技術センター
食品研究所
TEL : (076) 429-5400
FAX : (076) 429-4908

編集責任者

中川 義久

印刷所

〒939-8208 富山市布瀬町南2丁目3-9
(有)平野総合印刷社
TEL : (076) 425-8102
FAX : (076) 491-4053