

豆乳・豆腐から見えてきた新技術

小野伴忠

はじめに

大豆はタンパク質、脂質、糖質を33、22、29%（乾物重では38、25、33%）とバランス良く含んだ作物である¹⁾。この組成割合は水分含量を別にすると牛乳と類似していて、豆乳と牛乳、豆腐とチーズは外見上だけでなく性状も良く似た食品である。牛乳は生体内で生合成されたものが液状で分泌されるが、豆乳は畑で生産された大豆に水を加え磨砕し、加熱することによって加工製造される。大豆に含まれるタンパク質や脂質は、沈殿や遊離することなく乳状の安定な食品となっている。また、豆腐は豆乳に凝固剤を加えることにより作製し、牛乳からできるチーズカードとよく似たものができる。豆腐は長い間ゲルとして取り扱われてきたが、ゲルは圧力を加えると組織が壊れバラバラになるのが一般的である。牛乳からできるカードはゲルとは異なり、切断後圧力を加えると排水し、圧縮することができ、これを利用してさまざまなチーズ（軟質～超硬質）が作られてきた。豆腐の場合、日本では圧縮しない絹豆腐と大まかに砕いて少し圧縮する木綿豆腐が作られている。中国では砕いてしっかり圧縮した竹輪麩

のような干豆腐やシート状の豆腐も作られている。このように豆腐の場合もカードとしての性質を持っていることが分かる。また、豆腐は油を含んでいるにもかかわらず煮ても焼いても油が出てくることはなく、凍り豆腐のように空気にさらされても油焼けをほとんど起こすこともない。このように豆乳や豆腐はタンパク質、脂質を液状あるいは固形状に安定に保持するメカニズムを持っている。最近、このメカニズムが明らかにされ、この技術を他の加工食品に利用する道が開けてきた。

1. 豆乳から見えてきたもの

大豆を水で膨潤させ加水し磨砕すると白く濁ったどろどろの液汁となり、ろ過すると白い豆乳状の液体（生豆乳）がとれる。この液体を低温でしばらく放置すると沈殿が生じてくる。また、放置すると豆臭さが増加し、飲用には適さない。しかし、この生豆乳を加熱すると色は白く加熱前と変わったようには見えないが、香りはさわやかで液もさらさらした感じとなり、低温に放置しても沈殿は生じない。安定な豆乳ができたのである。

この加熱操作で何が起きているのかを見るために、超遠心分離を用いて沈殿、可溶、浮上の各画分に分け、タンパク質と脂質の分析結果を図1に示す^{2, 3)}。生の状態でタンパク質は超遠心分離

おの ともただ
岩手大学応用生命科学系
担当、農学部応用生物化学課程

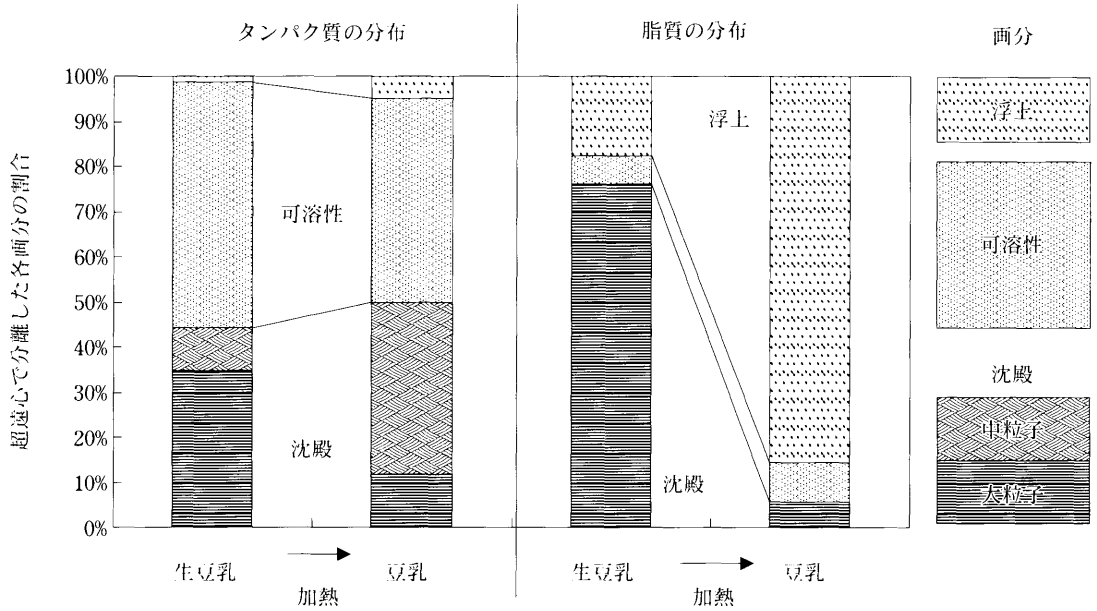


図1 大豆から調製した生豆乳構成物の加熱による変化
超遠心により浮上、可溶性、沈殿画分に分画し調べた。

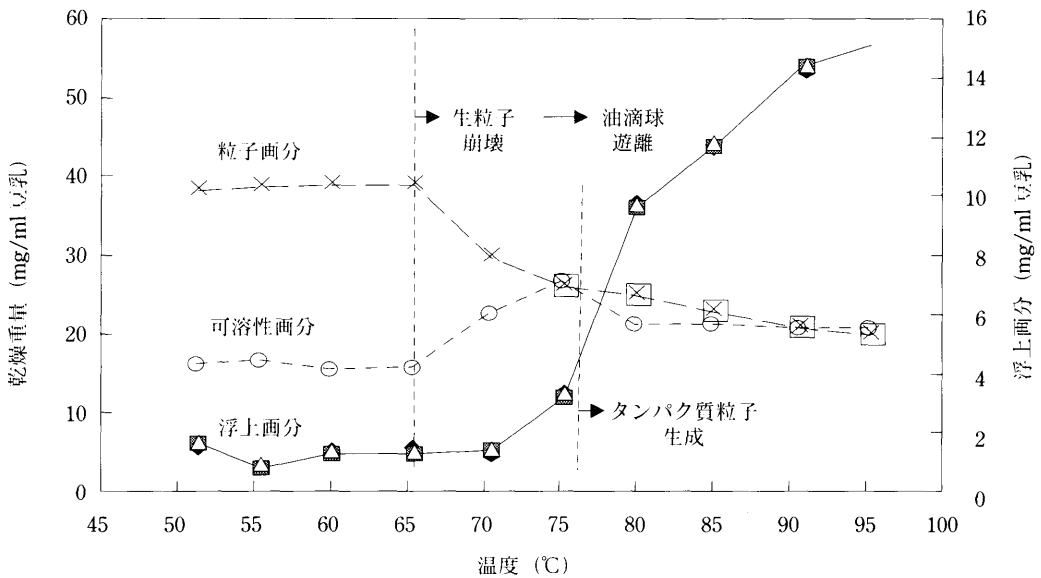


図2 豆乳中各成分の加熱による変化 (Guoら⁴)
生豆乳を各温度で加熱し、超遠心により分画した。

で沈殿するものと沈殿しないものの2形態があり、脂質ではその約70%が沈殿することが分かる。脂質は通常水に浮くものであり、沈殿するの

は脂質にタンパク質が結合しているためと考えられる。加熱するとタンパク質では大粒子画分よりも中粒子画分が増加し、脂質はそのほとんどが浮

上画分に移行した。脂質に結合していたタンパク質が加熱により遊離したためと考えられる。粒度分布や電気泳動の結果から生での大粒子画分は油滴球（オイルボディ）にタンパク質が結合したものであり、加熱により生成した中粒子画分は大豆の主要なタンパク質である11Sグロブリンと7Sグロブリンが結合してできたものであることが明らかになっている。

加熱による変化をさらに詳しく見てみると図2に示すように65℃と75℃以上で大きな2つの変化が起こっていることが分かる⁴⁾。65℃までは生豆乳のままであるが、この温度を超えると粒子画分の崩壊が起こる。電気泳動で見るとこの温度から油滴球に結合した11Sグロブリンの解離が起こっている。しかし、この温度で11Sグロブリンは変性しないが7Sグロブリンは変性することが知られている。7Sグロブリンは糖鎖を持つタンパク質であり生豆乳の安定化に寄与していると考えられる。この変性をきっかけとして生粒子の減少が起こるが、油滴が浮上するほどのタンパク質遊離にはならず、可溶性画分が増加している。75℃以上になると油滴に結合したタンパク質がさらに解離し、80℃以上では11Sグロブリンの変

性が起こり始め、90℃ではほとんどの油滴球が浮上する。75℃以上で大粒子に変わって中粒子画分が増加し始め、粒子中のタンパク質に7Sのβサブユニットと11Sのベーシックペプチドが多くなる。11Sは80℃以上の加熱でベーシックとアシディックペプチドに解離し、ベーシックは中性域で溶解度が低いことから7Sのβサブユニットと結合しやすいことが知られ⁵⁾、これを核として他のタンパク質が結合した新たな中粒子ができることが明らかになった²⁾。このタンパク質粒子は直径約100nmで、分子量にすると1億にも相当する巨大なものである。このようにしてできた巨大粒子が豆乳中には安定に分散している。

この加熱による豆乳の生成機構を模式化して図3に示す。このようにしてできた豆乳はオイルボディ様の油滴球とタンパク質粒子がタンパク質と糖質の溶液に分散したコロイド溶液であることが分かる。粒子タンパク質と可溶性タンパク質の割合は大豆に含まれる11S/7S比に依存し、11Sが多いほど粒子タンパク質が多くなることが分かっている⁶⁾。

豆乳中の脂質は図4に示すようなオイルボディとほぼ同様の形態を持ち、トリグリセリドの表面を

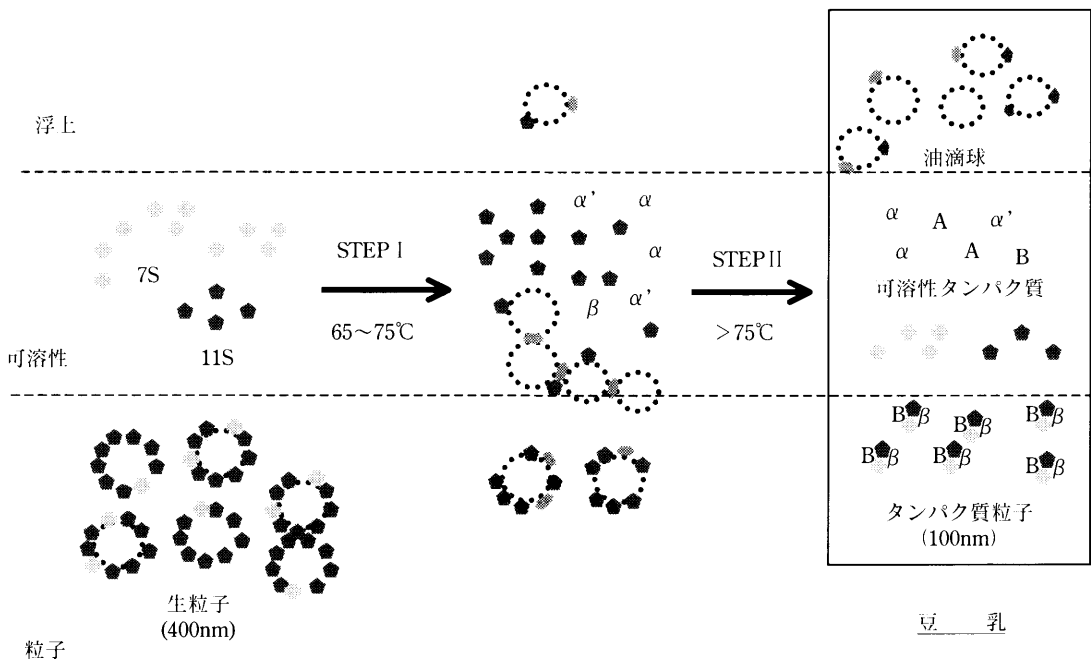
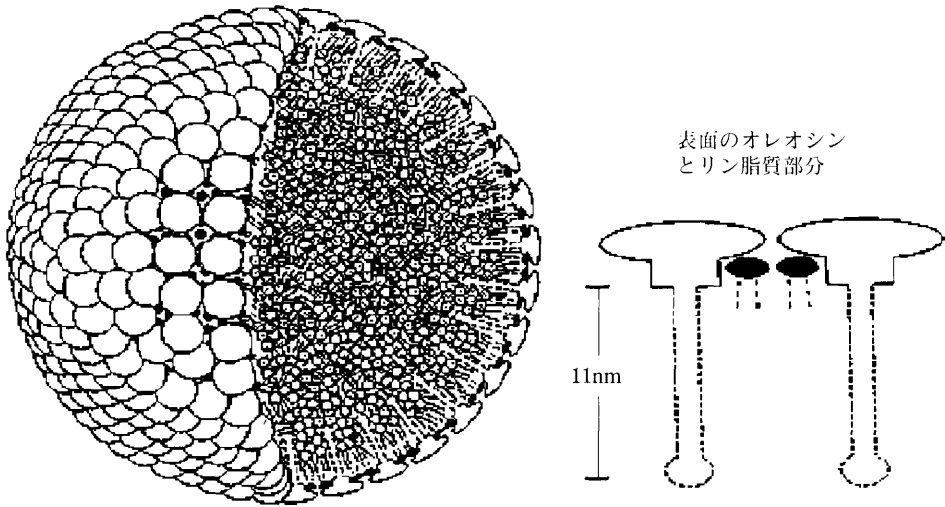


図3 加熱による豆乳の生成機構¹³⁾

超遠心分離により浮上、可溶性、粒子（沈殿）画分に分け解析

オイルボディ

図4 オイルボディの構造 (Huang⁷⁾)

一層のリン脂質が被いその上に鉾状のオレオシンタンパク質が突き刺さって包んでいる形である⁷⁾。そのため脂質と言うよりはタンパク質表面を外に向けた巨大なタンパク質のような形態をとっている。そのため豆乳中の脂質は油滴球どうしが互いに合一化することなく分散し、極めて安定であり、リノール酸が多く酸化され易い大豆油であるにもかかわらず油の酸化は抑えられている。

大豆を脱脂し、水抽出後酸沈殿で得た大豆タンパク質は、加熱すると変性し互いに結合して凝集する⁸⁾。また、11Sのみであると2~3%の濃度で加熱によりゲル化する⁹⁾が、同様なタンパク質濃度(7Sも入って4~5%)でも豆乳ではゲル化せず安定である。豆乳は大豆の水抽出成分のすべて(脂質、7S・11Sタンパク質、糖類、塩類)を含む多成分系であることがタンパク質粒子の生成と安定化に寄与しているものと考えられる。タンパク質粒子形成に寄与する安定化成分については現在検討中であるが、その機構も明らかになりつつある。豆乳の形成は加熱凝集するタンパク質をコロイドとして溶液状に安定化する手法として注目される。一方、油脂使用の一手法として、精製された油を使うのではなく油量種実そのものを使用し、オイルボディを積極的に活用する方法も今後考えて行くべき方向であろう。

2. 豆腐から見えてきたもの

豆乳に凝固剤を加えてカードを作り、加熱によりカードを安定化したものが豆腐である。豆乳には油滴球(オイルボディ)、タンパク質粒子、可溶性タンパク質、糖質(砂糖とオリゴ糖)、フィチン、塩類等が含まれている。これらの多くはカードのマトリックスに取り込まれるが、糖質と塩類の一部は湯に含まれ圧縮すると排水する。カードの特徴は、カードマトリックス部分を圧縮濃縮したものが作れる点である。豆腐カードには豆乳中の脂質、タンパク質のほとんどが取り込まれるため、これを利用して溶液にコロイド状に分散していた脂質やタンパク質を固形物に濃縮することが可能になる。しかし豆腐の場合、牛乳等の場合と異なり、油滴球をタンパク質が包み込む特異なカード形成機構を持ち、豆腐中で油の安定化が達成されていることが明らかになった。次に豆腐の形成機構について解説する。

豆腐形成は1990年代までゲル形成の延長上で考えられていた。それは大豆に大量に含まれる7S、11Sグロブリンの加熱によるゲル化の研究¹⁰⁾が先行していたためである。しかし、豆乳はタンパク質粒子やオイルボディにより白く濁った牛乳

に似たコロイド溶液であり^{2~4)}、牛乳と同様にカードを形成する可能性がある。豆乳に凝固剤を加える、あるいはpHを低下させると凝集が起こる。この現象を詳しく見るためにタンパク質を粒子と可溶性のタンパク質に分け、凝固剤(カルシウム)に対する凝集性を検討したものを図5に示す。粒子タンパク質は可溶性タンパク質よりも低濃度の凝固剤濃度で凝集することが明らかになった¹¹⁾。豆乳に凝固剤を加えると、まず粒子タンパク質の凝集が始まり、次に可溶性タンパク質が凝集するはずであるが、この図に示すように、粒子タンパク質が凝集し終えた凝固剤濃度でもまだほとんど凝集が始まっていない。この豆乳では粒子タンパク質と可溶性タンパク質がほぼ同量入っているため、粒子タンパク質が凝集し終えた濃度で豆乳中タンパク質の約半分が凝集してよいはずである。豆乳でこの遅れがなぜ起こるか考えてみると、豆乳とタンパク質溶液との違いは油滴球が混在していることである。そこで、油滴球と可溶性タンパク質、および油滴球と粒子タンパク質の分散系を作り、それぞれで凝固剤に対するタンパク質の凝集および油滴球の挙動を見たのが図6である¹²⁾。粒子タンパク質と油滴球では、図6aに示すよう

に粒子タンパク質の凝集とともに油滴球の補足も起こっていることが分かる。一方、可溶性タンパク質と油滴球では、図6bに示すように、ある一定量の凝固剤濃度までタンパク質および油滴の凝集や補足は起こらないが、凝固剤の添加で可溶性タンパク質から粒子タンパク質が形成され、それが一定量以上生じると凝集が起こることが分かった。これらの結果から、豆腐カードの形成は、豆乳に凝固剤を添加するとまず粒子タンパク質の油滴球への結合が始まり、次に可溶性タンパク質から粒子タンパク質の形成が起こり、それがさらに結合して進行するものと考えられる。これらを基にして、小野¹³⁾は新しい豆腐形成のモデルを提案した。図7に豆乳から豆腐がいかにして形成されるか、その模式図を示す。豆乳中の主要な成分は油滴球、粒子タンパク質、可溶性タンパク質であり、それらは安定なコロイド溶液として存在している。凝固剤が添加されると粒子の負イオンが中和され、油滴球の周りに粒子タンパク質が結合し、会合可能な球状のブロックができる。次にこのブロックが水の中に入れた形で細胞状のコアを形成し、それが互いにネットワーク状に結合して豆腐カードが形成されて行く。添加された凝固剤

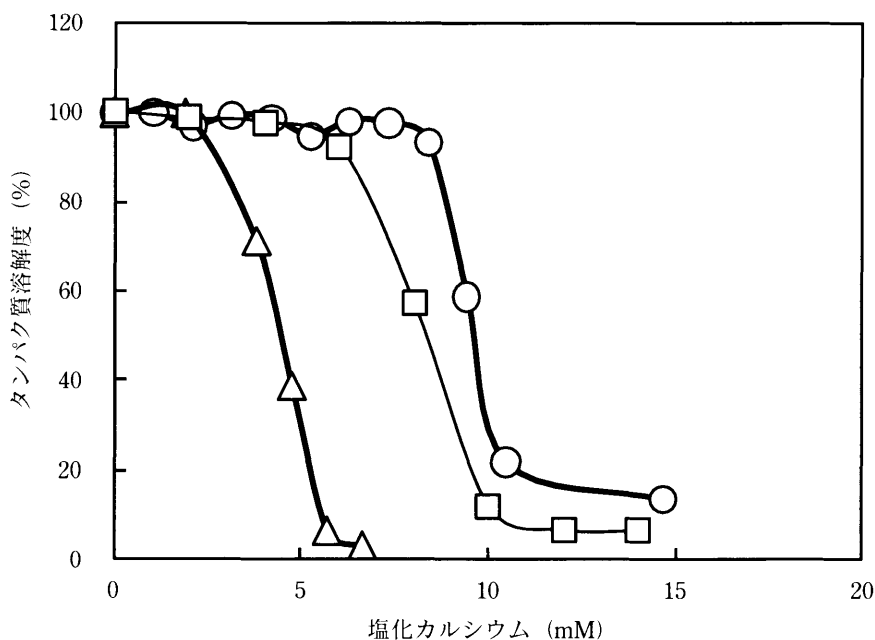


図5 凝固剤に対する豆乳(□)、粒子タンパク質(△)、可溶性タンパク質(○)の凝集性(T.Onoら¹¹⁾)

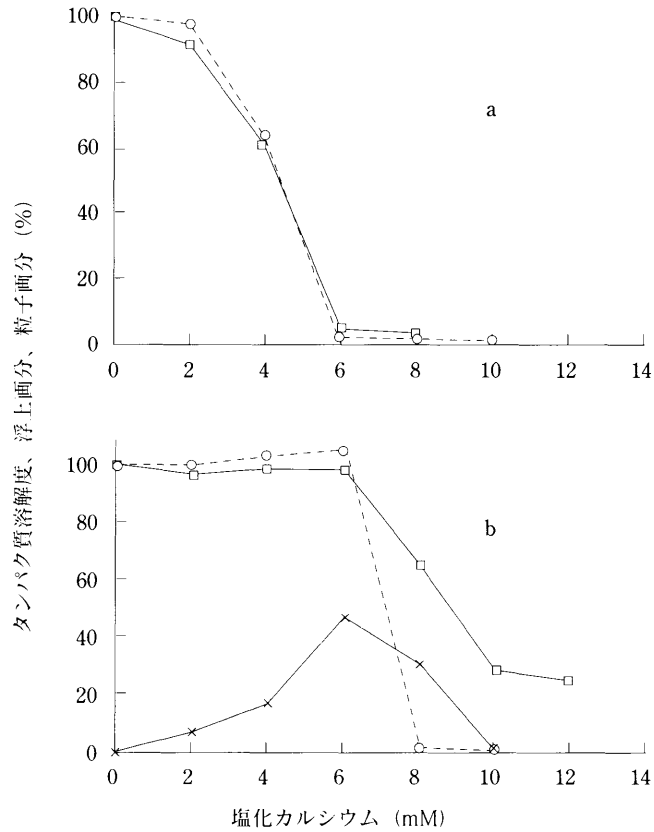


図6 浮上面分と粒子タンパク質画分 (a) および浮上面分と可溶性タンパク質画分 (b) 混合液に凝固剤 (CaCl₂) を添加した場合のこれらの分散挙動 (%) (Guo ら¹²⁾)

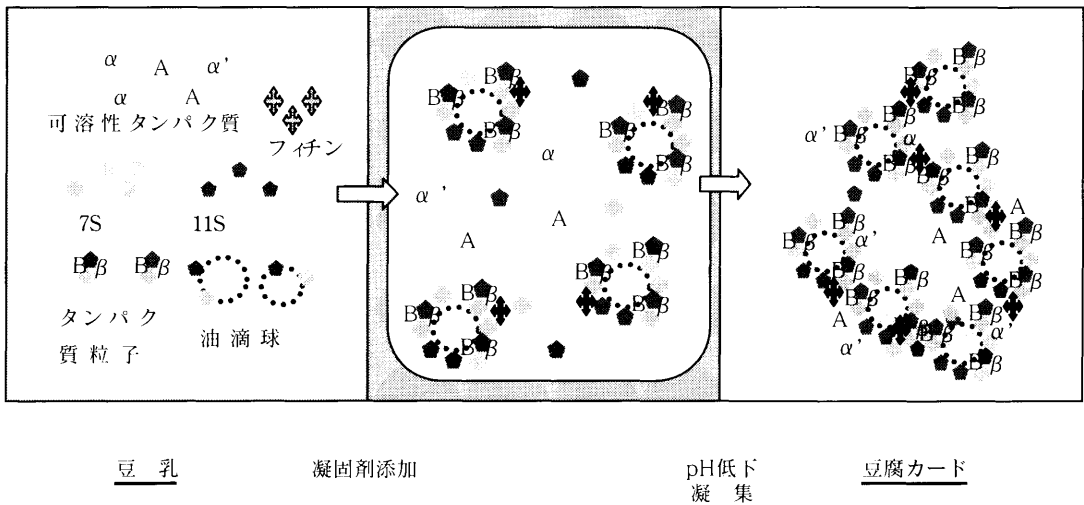


図7 豆腐カードの形成機構概念図 (小野^{13, 15)})

が全体に行きわたると、可溶性タンパク質から形成された粒子タンパク質がさらにそのネットワークに結合し、しっかりとした豆腐カードができることになる。これらのことから豆腐中の油滴球はオイルポディタンパク質（オレオシン）、粒子タンパク質、さらに可溶性タンパク質から形成された粒子タンパク質の三層のタンパク質に包まれ、多少の扱いは油がしみ出すことがなく、酸化も受けにくい極めて安定な形になっていることが分かる。大豆油はリノール酸に富み、酸化されやすい油であるが、三層のタンパク質による包み込みで豆腐が安全で安定な食品になっていることが、この豆腐形成の機構から理解できる。

このタンパク質での包み込みによる油の安定化を利用すれば、不安定なDHA等の油も抗酸化剤などの添加がなくても安定に保持することが可能になる。また、コロイド溶液状に分散した油とタンパク質を均一に混ぜた状態で凝固剤等によりカードを作り、それを圧縮することで油とタンパク質が均一に混ざった固形物を作ることが可能になる。われわれは脱脂大豆粉を用い、それに種々の油を入れることで大豆油と異なる油の入った豆腐カードを得ることに成功している¹⁴⁾。

豆腐カードの硬さはタンパク質濃度、11S/7S比、凝固剤量等によって調整できるが、これらをよく組み合わせることによりカードの性状が制御可能である^{4, 15)}。タンパク質濃度が異なっても同じ硬さのカードを作ることが可能だし、同じ濃度でも種々の硬さのカードを作ることができる。

ここで述べてきたのは大豆を用いて豆乳を調製し、この豆乳を用いて豆腐カードを形成する系であるが、他の材料を用いてもこのような系の設定が可能なのではないかと考えている。溶液系におけるタンパク質の加熱変性によるコロイド溶液の形成、さらにこのコロイド溶液を用いてのカード形成はタンパク質一般に広げて考えることが可能ではないかと推察している。

参考文献

1) 科学技術庁資源調査会編：五訂日本食品標準成分

表、大蔵省印刷局（2000）

- 2) T. Ono, M.R. Choi, A. Ikeda and S. Odagiri : Changes in the composition and size distribution of soymilk protein particles by heating. *Agric. Biol. Chem.* 55, 2291-2297 (1991)
- 3) T. Ono, M. Takeda and S.T. Guo : Interaction of protein particles with lipids in soybean milk. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 60, 1165-1169 (1996)
- 4) S.T. Guo, T. Ono and M. Mikami : Interaction between protein and lipid in soybean milk at elevated temperature. *J. Agric. Food Chem.* 45, 4601-4605 (1997)
- 5) S. Utsumi, S. Damodaran and J. E. Kinsella : Heat-induced interactions between soybean proteins: preferential association of 11S basic subunits and β subunits of 7S. *J. Agric. Food Chem.*, 32, 1406-1412 (1984)
- 6) S.T. Guo and T. Ono : 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, C258-262 (2005)
- 7) A. H. C. Huang : Oil bodies and oleosins in seeds. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 43, 177-200 (1992)
- 8) T. Yamagishi, A. Miyakawa, N. Noda and F. Yamauchi : Isolation and Electrophoretic Analysis of Heat-induced Products of Mixed Soybean 7S and 11S Globulins. *Agric. Biol. Chem.*, 47, 1229-1237 (1983)
- 9) 山岸辰則、山内文男：大豆グリシニンの加熱ゲル化機構、食品の物性-12-、松本、山野偏、(株)食品資材研究会（1986）
- 10) 森友彦：食品ゲルの構造形成とテクスチャー解析に関する研究、食科工、47、873-881（2000）
- 11) T. Ono, S. Katho and K. Mothizuki : Influences of calcium and pH on protein solubility in soybean milk. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57, 24-28 (1993)
- 12) S.T. Guo, T. Ono and M. Mikami : Incorporation of soy milk lipid into protein coagulum by addition of calcium chloride. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 901-905 (1999)
- 13) 小野伴忠：牛乳と豆乳におけるタンパク質会合体. *New Food Industry*, 41, 65-78 (1999)
- 14) 山口真右、村上晃子、小野伴忠：還元豆乳・豆腐の調製とそれらの性質、日本農芸化学会2008年度大会（名古屋）講演要旨集、300、(2008)
- 15) 小野伴忠：大豆から豆乳・豆腐が生成する機構とそれに影響を与える諸因子、食科工、55、39-48 (2008)