

豆乳・米粉・油脂混合エマルションのゲル化特性(1)

誌名	日本食品工学会誌 = Japan journal of food engineering
ISSN	13457942
著者名	吉村,美紀 江口,智美 東羅,あかね 中川,究也
発行元	日本食品工学会
巻/号	15巻4号
掲載ページ	p. 243-249
発行年月	2014年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



◇◇◇◇ 原著論文 ◇◇◇◇

豆乳・米粉・油脂混合エマルジョンのゲル化特性(1): 酢酸による凝固の検討

吉村美紀^{1,†}, 江口智美¹, 東羅あかね¹, 中川究也²

¹兵庫県立大学環境人間学研究所人間環境部門, ²京都大学農学研究科食品生物科学専攻

Gelation Characteristics of Oil in Water Emulsion Stabilized by Soy Milk and Rice Powder Mixture Part 1: A Study on Gelation Characteristics on Addition of An Acetic Acid Coagulant

Miki YOSHIMURA^{1,†}, Satomi EGUCHI¹, Akane TOURA¹, Kyuya NAKAGAWA²

¹*Division of Human Environment, Graduate School of Human Science and Environment, University of Hyogo, 1-1-12, Shinzaike-honcho, Himeji, Hyogo 670-0092, Japan*

²*Division of Food Science and Biotechnology, Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan*

Food hydrogel was produced from an oil in water emulsion of soy milk and rice powder mixture. We investigated the rheological properties during soy milk gelation with rice powder on addition of an acetic acid coagulant. The pH value of soy milk decreased on addition of rice powder and an acetic acid coagulant. Soy milk with rice powder formed a weaker gel with increasing concentration of soy milk and decreasing concentration of acetic acid coagulant. The frequency dependence of dynamic viscoelasticity suggested that soy milk formed hydrogel on addition of an acetic acid coagulant and rice powder. The time dependent changes in dynamic viscoelasticity suggested that palm oil retarded soy milk gelation early and then promoted it a little later. It was suggested that the oil droplet which was acting as an inactive filler acted as an active filler after that the first stage.

Keywords: soy milk; emulsion; hydrogel; rheology; an acid coagulant

1. 緒 言

タンパク質、澱粉、多糖類などの食品ハイドロコロイドは、加工食品や伝統食品の食品素材としてだけでなく、高齢者用食品のテクスチャ改善素材、メタボリックシンドロームの予防効果をもつ優れた機能性食品素材へと発展してきている。食品ハイドロコロイドを用いたテクスチャ改善については、多くの報告がある。澱粉にコンニャクグルコマンナン、グアーガムなどの多糖類を少量混合すると、澱粉の増粘効果を補強し、澱粉の老化抑制と離漿抑制などのテクスチャ改善効果がみられた [1-5]。大豆タンパク質にキサンタンガム、ジェランガムなどの多糖類を混合すると、大豆タンパク質の酵素反応を遅延させることがレオロジー的手法によ

り示された [6]。タンパク質と多糖類であるコラーゲンペプチドと寒天の混合では、ペプチドの分子量が寒天ゲルのテクスチャに影響に与えることが示された [7, 8, 9]。これらの食品ハイドロコロイドの混合による食感制御の検討は、実際の食品では複合系が多いという観点から意義がある。

大豆は豆腐や味噌、納豆といった伝統食品の原料としてだけでなく、健康食の代表として世界的な注目を集めている。大豆タンパク質はその栄養価の高さから、メタボリックシンドロームの予防効果をもち、その摂取が広く推奨されており、大豆由来食品は世界中で大きな需要が認められている。大豆から作られる豆乳は植物性タンパク質を含み、飽和脂肪酸の含有量が少量であり、コレステロールを減らす働きをもつリノール酸、リノレン酸も多く含まれている。大豆の加工食品である豆腐では、原料大豆の成分組成、加熱温度や時間などの作製条件、凝固剤の種類や添加量などが豆腐の食味改善、テクスチャを改善することが明らかにさ

(受付 2014 年 3 月 11 日, 受理 2014 年 11 月 17 日)

〒670-0092 兵庫県姫路市新在家本町1丁目1-12

〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

Fax: 079-292-1515, Email: miki@shse.u-hyogo.ac.jp

れている [10-16].

本研究では, 食品ハイドロコロイド混合系の食感制御による新規食品開発を目指す検討を実施する. まるでチーズのような食味・食感・融解性をもつ固形もしくはクリーム状の大豆の加工食品を作製したいという着想から出発し, ひとつのモデルケースとして豆乳・米粉・油脂エマルジョンのレオロジー特性の制御を通じた食品開発例を検討した. 本研究では, 豆乳・米粉・油脂エマルジョンの酢酸添加によるゲル化の進行を, レオロジー特性を制御する手段として利用することを主な課題とした. これまで豆乳のグルコノ- δ -ラクトンによる酸凝固についての検討 [12, 16, 17] は報告が多くみられるが, 豆乳・米粉・油脂を混合した系の酸凝固によるゲル化についての報告はほとんどみられない. そこで, 食品ハイドロコロイドとしての豆乳に着目し, 酢酸凝固によるゲル化のレオロジー挙動に及ぼす米粉・油脂混合の影響について, 動的粘弾性を測定することによって検討した.

2. 実 験

2.1 試料の作製

豆乳 (国産大豆サチユタカ豆乳: (株)あんじんさん, 姫路市) は, 蒸留水を加水し, 豆乳濃度計 (SM-20E: (株)アタゴ製) を用いて, Brix 値 5, 7, 9, 11 に調整した (以下 so5, so7, so9, so11 と示す). 作製した豆乳は作製日の内に実験に使用した. 豆乳および米粉 (上新粉: 前原製粉(株), パーム油 (カロチーノプレミアム: イエナ商事(株)製, マレーシア), 酢酸 (特級: 和光純薬工業(株)製) を以下の比率, 手順にて混合し, 試料作製①と試料作製②とした.

(1) 試料作製①: 豆乳 (so5, so7, so9, so11) 各 100 mL を 3 個用意し, それぞれ米粉 (rp と示す) 0 g, 5 g, 10 g を加え混合後, パーム油 (po と示す) 50 mL を加え, メカニカルホモジナイザー (T25 デジタル ULTRA-TURRAX: IKA ジャパン(株)製) を用いて 13500 rpm にて 1 分間攪拌し乳化した. 得られた乳液各 20 g を 5 個用意し, それぞれ手早く攪拌し, 酢酸 (aa と示す) 0% (0 mL), 0.05% (0.01 mL), 0.1% (0.02 mL), 0.15% (0.03 mL), 0.2% (0.04 mL) を滴下した. 計 60 試料を作製した.

(2) 試料作製②: 豆乳 (so7, so9, so11) 各 100 mL を 2 個用意し, それぞれ米粉 5 g を加え混合後, パーム油 0 mL, 50 mL (以下 po0, po50 と示す) を加え, メカニカルホモジナイザー (T25 デジタル ULTRA-TURRAX: IKA ジャパン(株)製) を用いて 13500 rpm にて 1 分間攪拌乳化した. 得られた乳液各 20 g を 2 個用意し, それぞれに酢酸 0.05%, 0.2% 滴下し, ガラス棒で 10 回攪拌した. 計 12 試料を作製した.

2.2 試料の pH 測定

試料作製①の試料を, pH 計 (Eutech 社製) を用いて, 酢酸 0%, 0.05%, 0.1% を滴下後, pH が安定した時点での値を測定した. 0.15%, 0.2% については, 滴下による酸凝固が進み, pH 値が不安定のため, 測定を行わなかった.

2.3 動的粘弾性測定

試料作製①の試料を, 5°C で 48 時間密閉保存後, 試料形状を壊さないように静かにレオメーター (HAKKE RS600: 英弘精機(株)製) 試料台にのせ, 動的粘弾性の周波数依存性測定を行った. センサにはチタン製, 直径 35 mm パラレルプレートを用いた. 測定温度 25°C で 30 分間保持し, 応力と歪の間に線形性が認められる範囲の歪 0.02 において, 周波数 ω を 1 rad/s から 100 rad/s まで変化させ, 貯蔵剛性率 G' および損失剛性率 G'' を測定した. 測定時のギャップは 1.0 mm に設定した. 試料作製②の酢酸滴下後の試料を, 歪 0.02 において, 貯蔵剛性率 G' および損失剛性率 G'' の時間依存性を測定した. 試料に酢酸滴下 1 分後を測定開始 0 分とし, 60 分間測定を行った.

3. 結果と考察

3.1 試料の pH 変化

豆乳・米粉・油脂混合系試料を, 酢酸滴下後, 安定したところでの pH 変化を Fig. 1 に示す. 豆乳 so5, so7, so9, so11 いずれも, 酢酸濃度の増加に伴い pH は低下した. 豆乳 so5, so7, so9, so11 において酢酸 0% では, 米粉 0 g 試料より米粉 5 g と米粉 10 g 混合試料で pH がわずかに低下した. 酢酸 0.05% でも, 米粉混合試料で pH が低下した. 米粉を添加した試料では米粉添加により豆乳の相対量が減り, そのため米粉量の多い方が pH の低下が大きいことが推察される. 豆乳 so5 から so11 にかけて, 酢酸濃度が 0.05% と 0.10% 添加時において, pH の低下が緩慢になる傾向がみられた. これは, 豆乳濃度の上昇に伴いタンパク質量が増加し, そのため添加される酢酸量では少なすぎるため変化が緩慢になったことが推察される. これまで, 豆乳の酸によるゲル化は H5.8 以下でみられた [16]. 本研究では, so5 は酢酸 0.05% の米粉 0 g, 5 g, 10 g 試料, 酢酸 0.1% の米粉 0 g, 5 g, 10 g 試料, so7 は酢酸 0.05% の米粉 5 g, 10 g 試料, 酢酸 0.1% の米粉 0 g, 5 g, 10 g 試料, so9 は酢酸 0.05% の米粉 10 g 試料, 酢酸 0.1% の米粉 0, 10 g 試料, so11 の酢酸 0.1% の米粉 5 g, 10 g 試料において pH5.8 以下となった.

3.2 動的粘弾性の周波数依存性および時間依存性

豆乳・米粉・油脂混合系試料の動的粘弾性の周波数

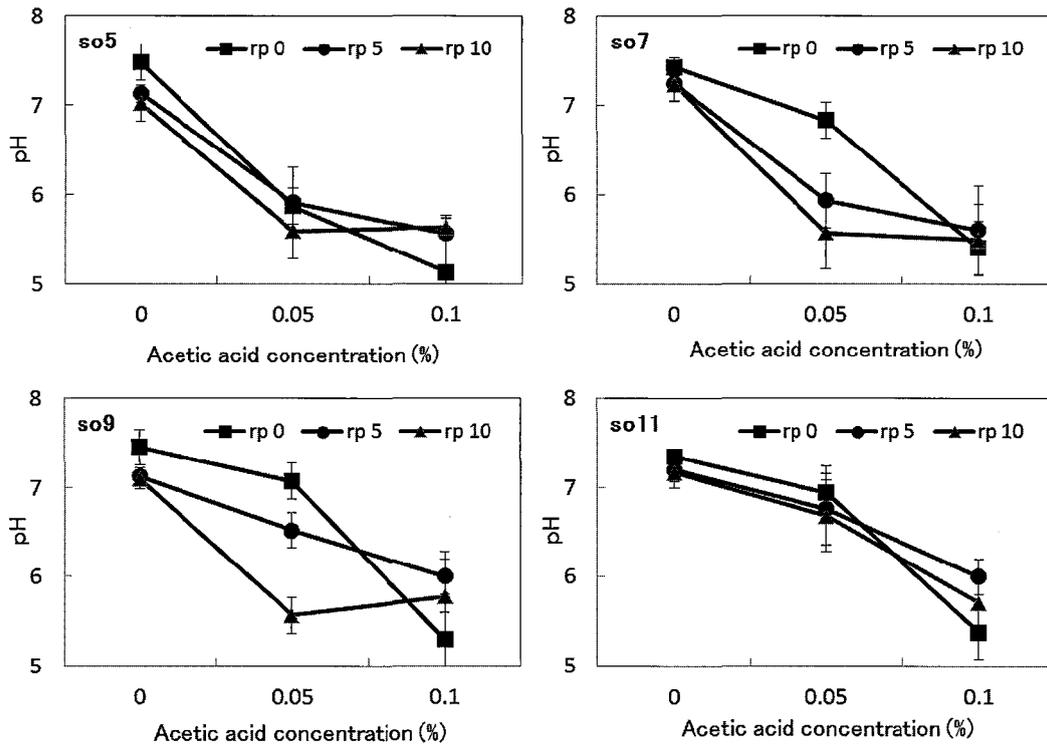


Fig. 1 pH of soy milk and rice powder mixture.
so: soy milk, rp: rice powder

依存性を Figs. 2, 3 に示す。豆乳 so5, so7, so9, so11 全てにおいて、酢酸 0% 米粉 0 g 試料は測定周波数範囲内で $G'' > G'$ を示し、大きな周波数依存性がみられる液体的な挙動を示した。酢酸 0.05 ~ 0.2% 米粉 0 g 試料では G' および G'' の値は大きくなり、 $G' > G''$ となり、ゾルからゲルに変化した。豆乳・米粉・油脂混合系試料の酢酸添加による pH 低下によりゲル化が進行したことが推察された。so5 においては酢酸 0.15% で G' および G'' の値が最大となり、酢酸 0.2% で G' および G'' の値は低下した。so9, so11 においては酢酸 0.2% で G' および G'' の値が最大となった。これは so5 では豆乳濃度が低く、酢酸量が多すぎるため、それ以上凝固が進まなかったことが推察される。また、so5 と so7 と比較して so11 において酢酸濃度 0.05% と 0.10% の G' および G'' が減少しゲルが弱くなった。これは、so11 では豆乳濃度が高く、酢酸量が少なすぎるため凝固が進まなかったことが推察される。このことは、Fig. 1 より酢酸濃度 0.05% と 0.10% で豆乳濃度が高くなると pH の変化が緩慢になる現象からも推察される。グルコノ- δ -ラクトンと L-アスコルビン酸を用いた豆乳の酸凝固の貫入試験 [12] によると、酸凝固は破断強度の大きい豆腐を低濃度の凝固剤で作製でき、その使用量が最大破断強度を超える濃度以上になると急激に豆腐ゲルは崩壊することを報告している。本研究においても、so5 では、豆乳に対し酢酸量が多くゲルの崩壊のため G' および G'' が

低下したことが考えられる。これらのことより、豆乳・米粉・油脂混合系は酢酸量添加に伴いゾルからゲルへと変化していくが、豆乳濃度に応じて最も強いゲルになる酢酸量が異なることが推察された。米粉量から比較すると、so5, so7, so9 では、米粉 0 g より米粉 5 g, 10 g の方が G' および G'' の値が大きくなり、米粉量の増加に伴いゲルが強くなったことが推察される。so11 では、米粉 0 g より米粉 5 g, 10 g の方が酢酸濃度の高い時は G' および G'' の値が大きくなるが、酢酸濃度が低い時は G' および G'' の値が小さくなった。so11 では、豆乳中の大豆タンパク質に対する酢酸量が少なく pH 低下が緩慢になり、ゲルが弱いものになることが推察される。

3.3 パーム油混合の影響

豆乳・米粉混合系試料のパーム油混合による動的粘弾性時間依存性測定を Fig. 4 に示す。試料作製②の so7, so9, so11 において、豆乳・米粉混合系試料のパーム無添加では、60 分間でゆるやかに増加し平衡値に達した。パーム油混合の G' および G'' の時間依存性では、ゆるやかに上昇し、so9 と so11 ではある点で急上昇し、またゆるやかに上昇し 60 分後では、パーム油混合系がパーム油無添加より値が高くなった。パーム油 50 ml を混合することで、豆乳・米粉混合系試料の豆乳の相対量が減少するため、大豆タンパク質量が減少するこ

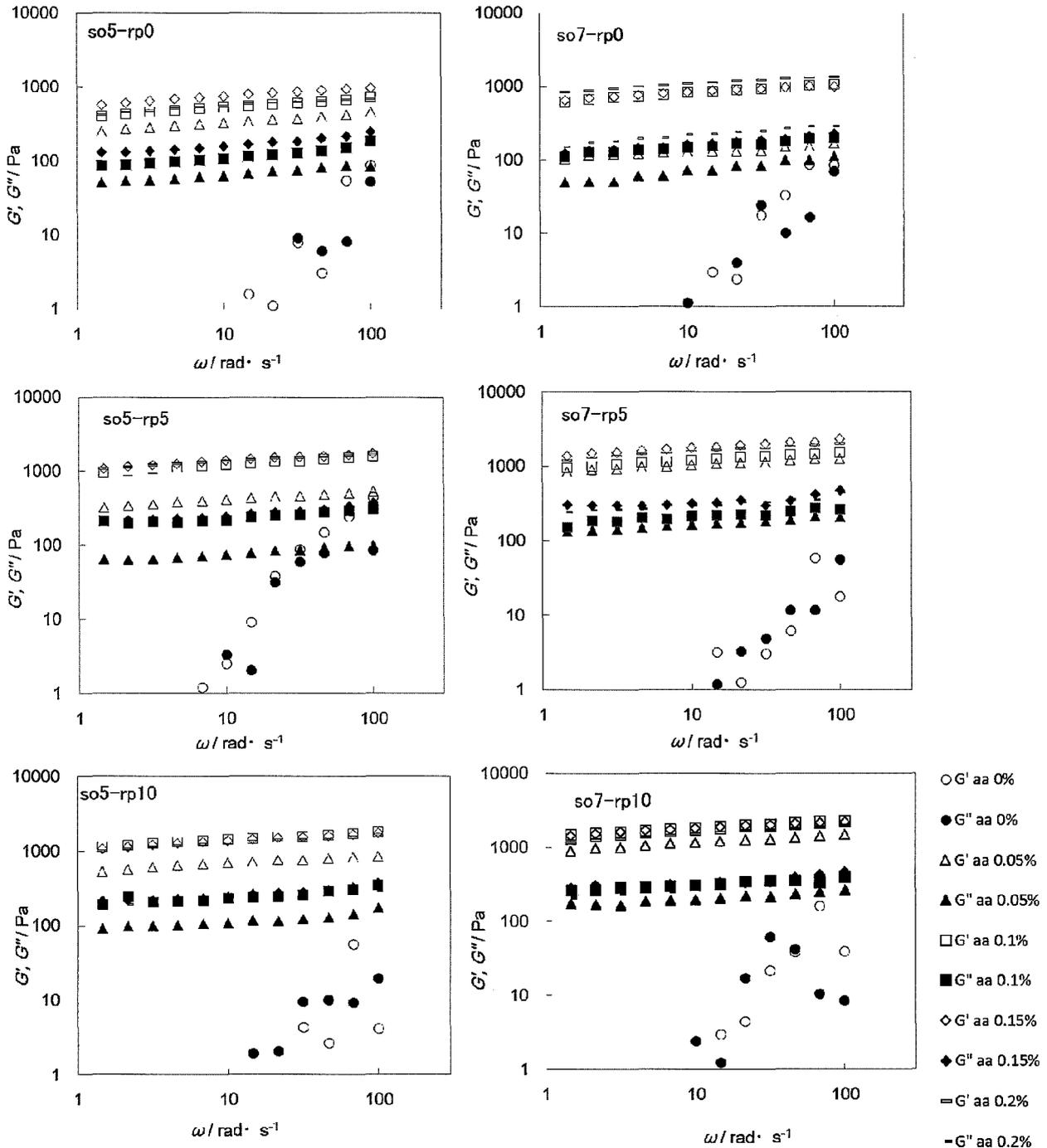


Fig. 2 Frequency dependence of G' and G'' for soy milk (so5, so7) and rice powder mixture.
so: soy milk, rp: rice powder, aa: acetic acid

とが推察される。油滴の存在はゲルの活性フィラーとして機能することが知られており、油滴の存在がゲルの形成を促進することが報告されている [17]。豆乳・米粉混合系試料のパーム油混合では、動的粘弾性の急上昇の前後において油滴が不活性フィラーから活性フィラーに変化し、 G' および G'' が高値を示したことが推察される。これらより初期では油脂がゲル化を抑制するが、ある点からゲル化を促進し、その後はゆるやかに進行することが推察された。

3.4 全体的考察

従来、豆乳はタンパク質と脂質のエマルションであり、凝固剤の添加により pH の低下、凝固が起こること、タンパク質を網目として大量の水を溶媒とした保水性の高い豆腐のゲル状食品を得る [18]。また、豆乳そのものを加熱することによってもゲル形成が起こり、加熱した豆乳の上澄みに形成する被膜である湯葉などを得る。これらは、いずれも、大豆タンパク質が加熱によって強固なゲルネットワーク構造を形成すること

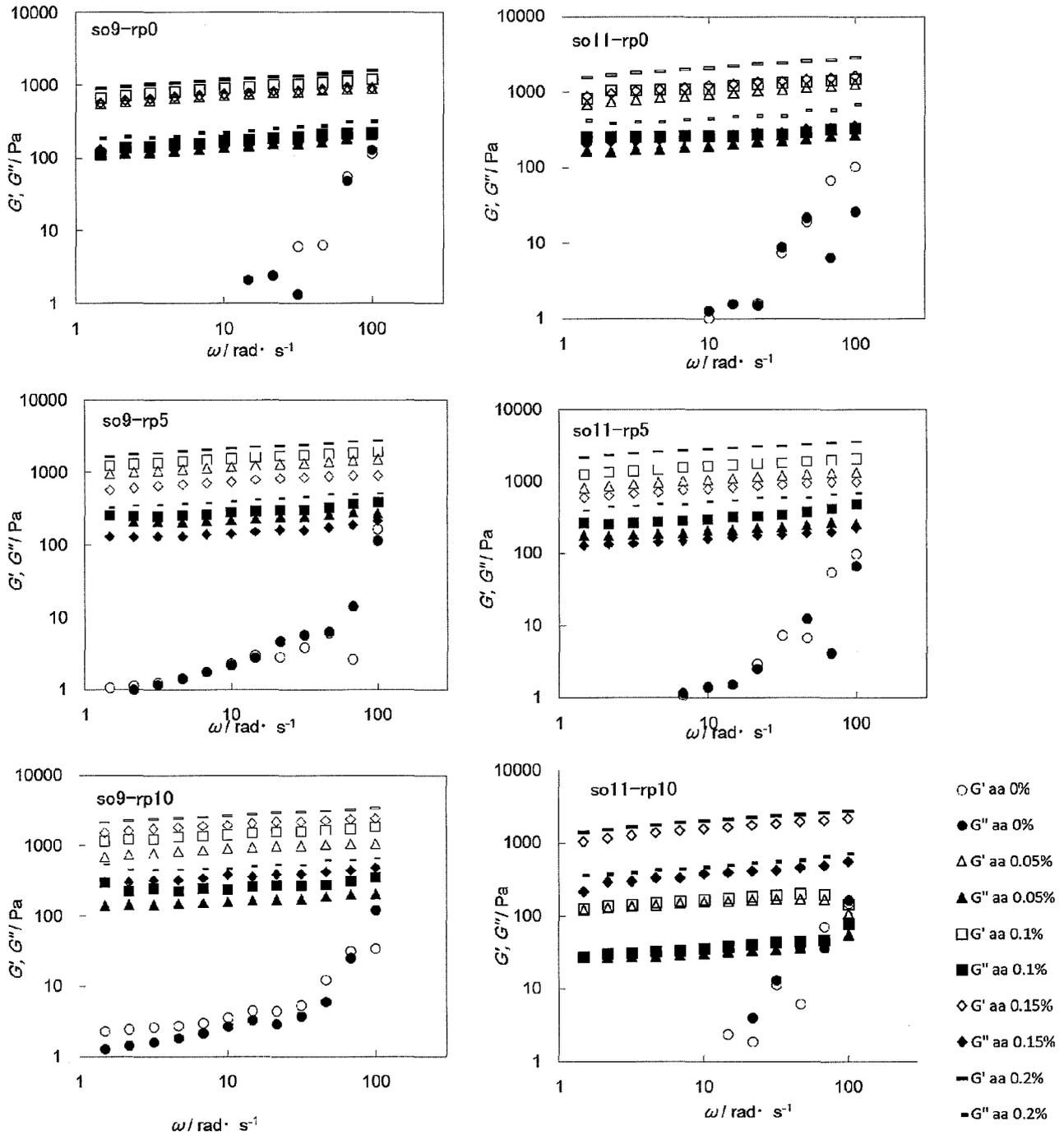


Fig. 3 Frequency dependence of G' and G'' for soy milk (so9, so11) and rice powder mixture.
so: soy milk, rp: rice powder, aa: acetic acid

を利用したものである。本研究では、豆乳・米粉混合系は、豆乳に米粉を混合すると pH が低下し、さらに酢酸添加により pH は低下した。米粉混合試料で、米粉量の多い方が豆乳の相対量が減り、pH の低下が大きかった。また so11 の豆乳濃度が高い場合は、酢酸量 0.1% では酢酸量が少なく pH 変化が緩慢になることが推察された。豆乳中に含まれている大豆タンパク質の米粉混合の影響を動的粘弾性より検討したところ、酢酸 0% では液体挙動を示し、ゲル化は観察されなかったが、酢

酸量の添加により pH は低下し、ゲルを形成した。本研究での豆乳のゲル化は、豆乳という大豆タンパク質と脂質から構成されるエマルジョンに酸を添加し pH を低下させることによって分散安定性を低下させ、凝固させることによる。豆乳濃度が高い試料では豆乳中の大豆タンパク質濃度が高くなり、pH を低下させる酢酸がより多く必要になる。一方、パーム油混合では、初期ではパーム油がゲル化を抑制するが、ある点からゲル化を促進し、その後はゆるやかに進行することが推察

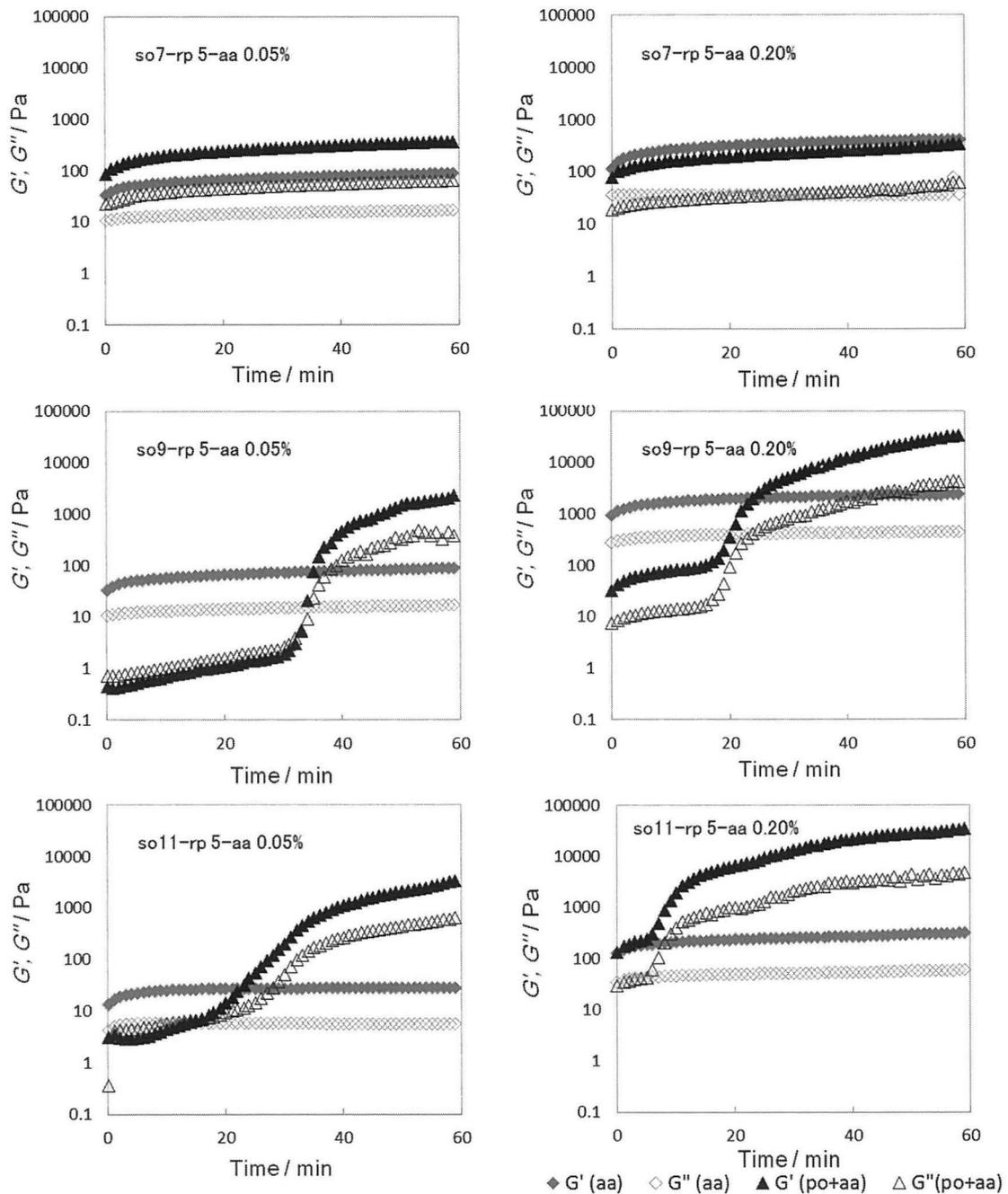


Fig. 4 Time dependence of G' and G'' for soy milk and rice powder mixture.
so: soy milk, rp: rice powder, aa: acetic acid, po: palm oil

された。これは、豆乳・米粉混合系試料のパーム油混合において、豆乳の相対量が減少するため、大豆タンパク質量は減少するが、ゲル化の初期過程で不活性フィラーとして作用した油滴が、動的粘弾性の急上昇の前後において活性フィラーに変化することで、 G' および G'' が高値を示すことが推察される。

4. 結 言

豆乳・米粉混合系は、豆乳に米粉を混合すると pH が

低下し、さらに添加酢酸量の増加に伴い pH は低下し、ゲルを形成した。豆乳濃度が高く、酢酸量が少なすぎる場合はゲルが弱くなった。so5, so7, so9 では、米粉混合により G' および G'' の値が高くなり、so11 では、米粉混合により酢酸濃度の高い時は G' および G'' の値は高くなるが、酢酸濃度が低い時は G' および G'' は小さい値を示した。パーム油混合により、初期過程ではゲル化を抑制するが、ある点からゲル化を促進しており、これは不活性フィラーとして作用していた油滴が、その後活性フィラーとして作用することでゲル化が進む

ことが推察された。

謝 辞

本研究は日本学術振興会平成 25 年度科学研究費助成事業（基盤 C）の支援を受けて実施した。

引 用 文 献

- 1) M. Yoshimura, T. Foster, I. Norton, K. Nishinari; Rheological study and a phase diagram on mixture of corn starch and konjac glucomannan. *Hydrocolloids 2: Fundamentals and Applications in Food, Biology, and Medicine*, 197-202 (2000).
- 2) M. Yoshimura, K. Nishinari; Dynamic viscoelastic study on the gelation of konjac glucomannan with different molecular weights. *Food Hydrocolloids*, **13**, 227-233 (1999).
- 3) M. Yoshimura, T. Takaya, K. Nishinari; Effects of xyloglucan on the gelatinization and retrogradation of corn starch as studied by rheology and differential scanning calorimetry. *Food Hydrocolloids*, **13**, 101-111 (1999).
- 4) T. Funami, Y. Kataoka, T. Omoto, Y. Goto, I. Asai, K. Nishinari; Effects of non-ionic polysaccharides on the gelation and retrogradation behavior of wheat starch. *Food Hydrocoll.*, **19**, 1-13 (2005).
- 5) M. Chaisawang, M. Suphanfnaka; Pastig and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modified by guar gum and xanthan gum. *Food Hydrocoll.*, **20**, 641-649 (2006).
- 6) M. Yoshimura, K. Nishinari; Rheological studies of influence of dietary fibers on the enzymatic reaction for soy protein isolate. *Foods & Food Ingredients J. Jpn.*, **210**, 954-962 (2005).
- 7) M. Yoshimura, T. Kuwano, K. Nishinari; "Effects of collagen-peptide on physical properties of agar gels" (in Japanese). *J. Cookery Sci. Jpn.*, **40**, 156-165 (2007).
- 8) M. Yoshimura, R. Fukae, N. maruyama, T. Haraguchi, K. Nishinari; "Mechanical and thermal properties of agar gels mixed with collagen-peptide from pig skin" (in Japanese). *J. Cookery Sci. Jpn.*, **54**, 143-151 (2009).
- 9) M. Onodera, R. Fukae, Y. Kato, K. Nishinari, M. Yoshimura; "Effects of molecular weight of added collagen-peptide from porcine skin on rheological and thermal properties of agar gels" (in Japanese). *Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi*, **58**, 150-158 (2011).
- 10) T. Soeda, T. Ishii, K. Yamazaki, K. Murase; "The effect of transglutaminase on texture of tofu (the functionalities of microbial transglutaminase for food application part 1)" (in Japanese). *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, **42**, 254-261 (1995).
- 11) E. J. Noh, S. Y. Park, J. I. Pak, S. T. Hong, S. E. Yun; Coagulation of soymilk and quality of tofu as affected by freeze treatment of soybeans. *Food Chem.*, **91**, 715-721 (2005).
- 12) Y. Mine, K. Murakami, K. Azuma, S. Yoshihara, K. Fukunaga, T. Saeki, E. Sawano; "A comparison of various coagulants in tofu-forming properties" (in Japanese). *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, **52**, 114-119 (2005).
- 13) F. Kao, N. Su, M. Lee; Effect of calcium sulfate concentration in soymilk on the microstructure of firm tofu and the protein constitutions in tofu whey. *J. Agric. Food. Chem.*, **51**, 6211-6216 (2003).
- 14) K. Hashizume; "Studies on production of new textured protein by freeze denaturation of soybean protein" (in Japanese). *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **26**, 450-459 (1979).
- 15) K. Saio; "Tofu-relationships between texture and fine structure" (in Japanese), *Cereal Foods World*, **24**, 342-354 (1979).
- 16) M. Yoshimura, S. Naito, T. Nagano, K. Nishinari; "Effect of concentration of soybean powder on the rheological properties and the network structure of soybean curd prepared from powdered soybean" (in Japanese). *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, **54**, 143-151 (2007).
- 17) E. Dickinson, J. Chen; Heat-set whey protein emulsion gels: Role of active and inactive fillere particles, *J. Dispersion Science and Technology*, **20**, 197-213 (1999)
- 18) M. Shimoyamada; "Daizutanpakusitu no Kakoutokusei" (in Japanese). *J. Cookery Sci. Jpn.*, **40**, 37-40 (2007).

要 旨

豆乳・米粉・油脂からなる水中油滴型のエマルジョンから食品ハイドロゲルを作製した。酢酸添加による豆乳・米粉混合系試料のゲル化の進行をレオロジー的挙動より検討した。

豆乳は、米粉の混合と酢酸添加により pH が低下した。動的粘弾性の時間依存性より、豆乳に酸と米粉を混合することによりゲルを形成することが推察された。豆乳・米粉混合系ゲルは、豆乳濃度が高く酢酸量が少ない場合はゲルが弱くなった。動的粘弾性の時間依存性より、パーム油混合により、初期では豆乳のゲル化を抑制するが、その後はゲル化を促進することが推察された。これは不活性フィラーとして作用していた油滴が、その後活性フィラーとして作用したことが推察された。