

塩類によるタンパク質の凝固に関する研究(第一報)

——金属塩による豆乳の挙動について——

萩原和夫 箱山年子

I 緒言

塩類は一般のタンパク質溶液に対していろいろな性質上の影響を与える。例えば溶液の表面張力、粘度、溶解度及び水和性などにである。

古く F. Hofmeister は卵白水溶液についていろいろな塩を加えて溶液の混濁(凝固)が起る必要量を比較して次の様な順位のあることを発見した。これが有名な Hofmeister series または Lyotropic series (離液順列)である。

アニオンについては

クエン酸塩>酒石酸塩>硫酸塩(SO_4^{--})>酢酸塩(CH_3COO^-)>塩化物(Cl^-)>硝酸塩(NO_3^-)>塩素酸塩(ClO_3^-)

カチオンについてはアニオンほど顕著でないが $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ を認めた。

その後 Robinson は Hofmeister の実験を追試してアニオンに対しては

$\text{SO}_4^{--} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$

カチオンに対しては

$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ \dots \dots$ 一価イオン

$\text{Cu}^{++} > \text{Ni}^{++} > \text{Zn}^{++} > \text{Co}^{++} > \text{Fe}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Mg}^{++} >$

$\text{Ca}^{++} > \text{Sn}^{++} > \text{Ba}^{++} \dots \dots$ 二価イオン

を確認した。

更に Merckel も同様なことを認めている。この順列はイオンの大きさと平行関係にあることが知られており、またこのイオンの半径が小さいほど、水和度が大きく、半径が大きいほど水和度は小さくなる。すなわちリोटロップ順列が成立する現象は直接あるいは間接にイオンの水和度と関連がある。

しかしこの順列もカチオンとアニオンの化合した塩類になると変動してくることもすでに知られているのである。

豆腐は古来から我が国で作られているが、その原理はタンパク質が塩類によって凝固するという現象をもとにしたものである。

その製造法は大豆を材料として水漬けし十分に膨潤させた後に磨碎、加熱、濾過して豆乳をつくり、これに苦汁(マグネシウム塩)、カルシウム塩などを添加して豆タンパクを沈澱させたものでタンパク食料源として重要なものであった。したがってその製造法、利用法に関する研究も極めて多い。^{4), 5), 6)}

しかしその研究の内容は食品加工の方面から検討したもの及び栄養食品としてはタンパク質の面からだけを見たものが殆んどである。また豆乳は成分内容が単純なものではなく、幾つかの異種タンパク質、油脂、炭水化物等を含む複雑な系である上に、加熱処理によってタンパク質が変性しているなど凝集機構を解明するには適当な試料ではないとのことで、最近では柴崎等⁷⁾によって脱脂した大豆粉を用い、更に組成タンパク質を細区分して各成分個々の性質の検討まで行われて来ている。

しかし実際の利用に当っては豆乳の形で使用されるものが大部分であり、実用的には豆乳を検討することも必要と考えられる。ただ実験に当っては調製方法(例えば加熱条件、実験に着手するまでの放置時間)によって変性の状態がかわってくるので、これらの条件を正確に規制しなければ、実験結果には相当のちらばりが出てくる。

本報では豆乳を材料とし、それに塩類を添加することによって豆乳が如何なる挙動をとるかについて実験を行い、カルシウムを多量に含むユニークな栄養食品という見地より検討を加えてみた。

II 実験材料および実験方法

1 実験材料

1-1 試料

豆乳は長野県産大豆(当年収穫のもの)をもちい、常法⁸⁾によって作成した。豆乳製造にもちいた水は全てイオン交換樹脂によって脱塩したもの(純水)を使用した。

1-2 添加薬品

マグネシウム塩としては塩化マグネシウム($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の特級試薬を使用した。

カルシウム塩としては塩化カルシウム($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の特級試薬および大理石粉末(主成分 CaCO_3)を塩酸処理して塩化カルシウムとしたものをもちいた。この大理石末は沖縄産のもので商品名をカルゲンと言い、粉碎し

た粒子は1~5 μ の大きさで純度極めて高く、人畜のカルシウム源としてもいわれているものである。成分表を示すと第1表のとおりである。

第1表 カルゲンの成分分析表

含有成分	含有率	含有成分	含有率	含有成分	含有率
炭酸カルシウム (CaCO_3)	98.80 %	酸化第二鉄 (Fe_2O_3)	0.07 %	塩素 (Cl)	痕跡
酸化マグネシウム (MgO)	0.70	酸化アルミニウム (Al_2O_3)	0.07	酸化カリウム (K_2O)	"
無水珪酸 (SiO_2)	0.19	磷 (P)	0.031	酸化ナトリウム (Na_2O)	"
無水磷酸 (P_2O_5)	0.071	無水硫酸 (SO_3)	痕跡		

分析者：福岡通商産業局 福岡分第310号，第323号，第325号

これらの塩類は純水をもちいて10%水溶液に調製し，更にその塩類溶液中のカルシウム量，マグネシウム量を実測して実験に供した。

2 実験方法

2—1 直径30mm，100ml入の試験管を準備し，これに50mlの豆乳を入れ，湯煎にて70~80°Cに保ち，前記の10%塩化カルシウム液，塩化マグネシウム液をそれぞれ0.5mlとびに添加量をかえて0.5ml~5.0mlまで，カルゲン液は0.25mlから0.25mlとびに添加し，充分振盪，混和した後室温に放置して5時間後および24時間後の豆乳の凝固状態を観察した。

2—2 次に出来た沈澱部分(凝固部分)と上澄部分とを静かに分離し，沈澱部分をよく混合したのち，その一部をとり灰分，カルシウムおよびマグネシウムの量を定量した。灰分の定量は常法にしたがい，電気炉にて

550~600°Cで灰化後の重量より求めた。

カルシウム分の測定方法については倉田等⁹⁾が豆乳中のカルシウムはキレート滴定法をもちいれば灰化しなくても測定可能であるが，タンパク質の濃度が高くなると誤差を伴うおそれのあることを報告している。本研究では豆乳，沈澱物ともに灰化した灰分測定後の試料につきEDTA^{10), 11)}法によって測定した。

III 実験結果および考察

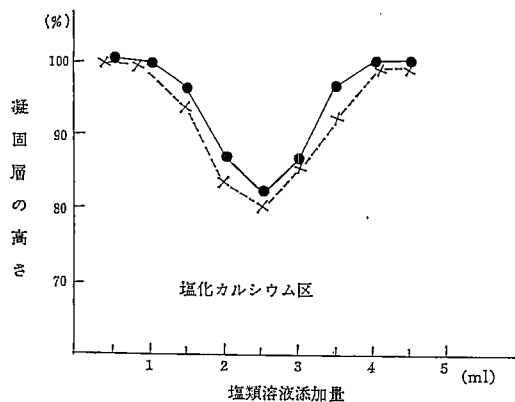
1 塩類添加による豆乳の凝固について

1—1 50mlの豆乳に10%塩類溶液をそれぞれ0.5~5.0ml(カルゲンは0.25ml~5.0ml)を添加したばあいの各区の塩類添加量を第2表に，それぞれの時間における凝固層の高さ(凝固分のかさ)を全量に対する百分率で求めた結果を第1図に示した。

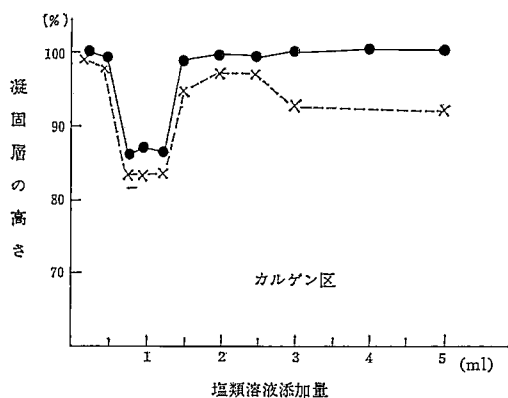
第2表 塩類の添加量

試料 No.	豆乳	10%カルゲン液 10%塩化カルシウム液 10%塩化マグネシウム液		添加量	左の中に含まれるCa又はMgの量 (実測値)		
					カルゲン液 (Ca)	塩化カルシウム液 (Ca)	塩化マグネシウム液 (Mg)
1	50ml	0.25ml	(0.5%)		9.9mg	—	—
2	50	0.50	(1%)		19.8	13.6mg	7.05mg
3	50	0.75	(1.5%)		29.7	—	—
4	50	1.00	(2%)		39.6	27.2	14.10
5	50	1.25	(2.5%)		49.5	—	—
6	50	1.50	(3%)		59.4	40.8	21.15
7	50	1.75	(3.5%)		69.3	—	—
8	50	2.00	(4%)		79.2	54.4	28.20
9	50	2.50	(5%)		99.0	68.0	35.25
10	50	3.00	(6%)		118.8	81.6	42.30
11	50	3.50	(7%)		138.6	95.2	49.35
12	50	4.00	(8%)		158.4	108.8	56.40
13	50	4.50	(9%)		178.2	122.4	63.45
14	50	5.00	(10%)		198.0	136.0	70.50
15	50	Blank			0	0	0

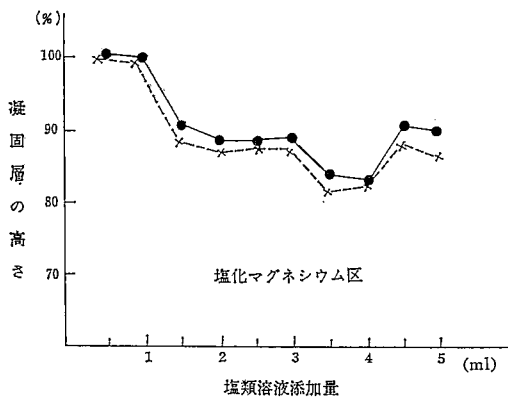
1 図の(1)



1 図の(2)



1 図の(3)



第1図 塩類添加による凝固層の高さ

—●— 塩類添加後5時間放置
 ---×--- // 24時間 //

塩化マグネシウム液では7~8% ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として0.7~0.8%), 塩化カルシウム液では4~5% ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として0.4~0.5%) およびカルゲン液では1.5~2.5% (CaCO_3 として0.15~0.25%) 添加区の沈澱が最もしまっている(換言すればその濃度の塩類添加が塩析効果が最も高い)ことがみられる。

これらをカルシウムおよびマグネシウム量で比較してみると、いずれも豆乳50mlに対し50mg(即ち豆乳に対し0.1%)前後の添加量となり、大体同程度であることを示している。従来豆腐を作るばあい、凝固剤の使用量は大豆に対して2~4%の添加(豆乳に対して0.2~0.4%となる)¹²⁾が標準であり個々の凝固剤によって異なった至適濃度を持つと言われている。豆タンパクの凝固能は前述した如く他の条件によつても左右されるので凝固剤だけで断定的なことは言えないが、凝固剤だけについてみると、その添加適量は凝固剤中の金属イオンの量に相関するようである。また同じカルシウム塩でも結合する相手イオンにより豆乳の凝固状態が異なり、例えば硫酸カルシウムは軟質の凝固物を作り、塩化カルシウムは硬質の凝固物を作るなど凝固剤の種類によって出来た凝固物の性質が異なってくるとのことで、実際、豆腐の製造にあたっては、目的によってそれらが使い分けられているようであるが、これは塩類の溶解度の違いから反応速度が異なる結果生ずる現象でCaイオンの本質的な挙動の違いではないと考えられる。しかし食品の価値から考えると製品の良否の判定には嗜好と言う感覚的条件も加味することが必要であろう。本報では塩類による豆乳の凝固作用と言うことから考察したのである。また、カルゲンの様な不純物を含む天然カルシウム塩が、高純度の添加剤とくらべて塩析力(凝集力)に殆んど遜色ないのは興味深く、この面への利用にも期待が持てる。

1—2 塩類添加後の放置時間による凝固状態を比較してみると、全体に24時間区が5時間区より凝固が僅かに進んでいる傾向はあるが、その差は極めて小さい。このことから豆乳の凝固は5時間迄に殆んど完了し、実際の豆腐製造においてはもっと短時間の放置で済ませていることは実用的には合理性があり、更に適當の荷重をかけて沈澱物間の脱水をおこなっていることも能率を進める上に有効な処置と言うことが出来る。

1—3 次に沈澱物を遠心分離器(4000rpm, 5分)にかけたばあいを、カルゲン区の結果を例にとって示すと第3表のとおりである。

第1図でみるように塩類の添加量によって見かけの沈澱の高さは異なるが、遠心分離してみると、凝固した固形分の重量はほぼ一定であることがわかる。塩類添加量

第3表 遠心分離器で分離した凝固分の重量
(カルゲン添加試料)

10%カルゲン液 添加量(豆乳50 mlに対し)	沈 澱 重 量	分 離 液
0.5 ml	22.0g	23.5g
0.75	22.5	23.0
1.0	21.5	24.0
1.5	22.5	23.5
2.0	21.5	25.3
2.5	23.0	24.8
3.0	21.5	26.6
3.5	—	—
4.0	22.0	26.8
4.5	—	—
5.0	22.0	27.6

の増加につれて分離液の増える傾向にあるのは、添加液を加えた分だけ水分が分離液に加わったものと思われる。この結果からみても凝固剤の添加量が豆腐製造にあたっては歩留りならびに品質に関係してくることがうかがえる。

2 豆乳の凝固分中に残留するカルシウム、マグネシウム分について

凝固部分の灰分およびカルシウム、マグネシウムを測定して第4表の結果を得た。

測定値のバラつきが大きいので決定的な結論は控えるが、本実験によって得た傾向としては次のように考えた。すなわち添加物の量と沈澱物中の灰分、添加成分の

第4表 豆乳の凝固分中に残留する灰分およびカルシウム、マグネシウムの量

4表—(1) カルゲン区

塩 類 の 添 加 量		豆 乳 凝 固 分 中 の	
10%カルゲン液 (豆乳50 mlに対し)	カルシウム として	灰 分	カルシウム
0	0	0.35%	0.022%
0.25ml	0.020%	0.57	0.076
0.5	0.040	0.68	0.108
0.75	0.059	0.69	0.138
1.0	0.079	0.73	0.145
1.25	0.099	0.79	0.149
1.5	0.119	0.82	0.158
2.0	0.158	0.91	0.177
2.5	0.198	1.03	0.197
3.0	0.238	1.29	0.198
4.0	0.277	1.42	0.234
5.0	0.317	1.64	0.279

4表—(2) 塩化カルシウム区

塩 類 の 添 加 量		豆 乳 凝 固 分 中 の	
10%塩化カルシウム液(豆乳50mlに対し)	カルシウム として	灰 分	カルシウム
0	0	0.35%	0.022%
0.5ml	0.027%	0.37	0.038
1.0	0.054	0.48	0.051
1.5	0.082	0.57	0.094
2.0	0.109	0.66	0.130
2.5	0.136	0.68	0.148
3.0	0.163	0.81	0.156
3.5	0.190	0.85	0.181
4.0	0.218	0.93	0.242
4.5	0.245	1.11	0.255

4表—(3) 塩化マグネシウム区

塩 類 の 添 加 量		豆 乳 凝 固 分 中 の	
10%塩化マグネシウム液(豆乳50mlに対し)	マグネシウム として	灰 分	マグネシウム
0	0	0.35%	0.022%
0.5ml	0.014%	0.37	0.023
1.0	0.028	0.51	0.026
1.5	0.042	—	0.027
2.0	0.056	0.49	0.037
2.5	0.071	0.52	0.052
3.0	0.085	0.47	0.061
3.5	0.099	0.54	0.076
4.0	0.113	0.57	0.082
4.5	0.127	0.55	0.082
5.0	0.141	0.58	0.100

量との関係はマグネシウム塩使用区は添加量の増加にともなう灰分、マグネシウム量の増加は比較的少ない。カルシウム塩使用区は塩化カルシウム区、カルゲン区とも添加量の増加にともなう全灰分、カルシウム量とも増加していく傾向が稍大きい。そのカルシウム分が全てタンパク質と結合した状態にあるのか、一部は凝固分中に遊離の状態が存在するのかは、塩類添加が塩析効果の最も良好な濃度以上になっても残留量がふえること、しかも全灰分も全体に増える傾向にあることなどからみて、全カルシウム分がタンパク質との結合状態にあるのではなく、添加塩の1部が凝固剤として作用し、あとは遊離の状態で凝固分中に包含されているものと考えられる。この点については今後更に実験をしてみたい。いずれにしても添加塩類の量に比例して特にカルシウム塩のばあいには増加していく傾向が顕著であることがわかった。

豆腐の品質の評価には嗜好的、官能的性質も介入してくるので、その製造にあたっては、製品のレオロジカルな性質や味なども考慮されなければならない。現在豆腐の製造においては、固まつた豆腐を水さらしすることにより過剰の添加物を除く操作を行っているくらいで添加塩の含有量を如何程にするかということも実際上は大切な問題であるが、豆腐中のカルシウムがカルシウムの補給源になるとの報告¹³⁾もあるので、従来専ら使用した苦味のある $MgCl_2$ は別として、 $CaCl_2$ カルゲンなど苦味のない塩類を用いて、可能な範囲でカルシウムの給源とすることは期待し得るのではなからうか。これらの点については更に実験を進めていく計画である。

IV 要 約

豆乳に塩類を加えたときの挙動を観察し更に凝固物中の残留カルシウムおよびマグネシウムの量を測定して次の結果を得た。

- ① 豆乳に塩類を添加したばあい塩析効果は加えた塩類中の金属イオンの量に相関し、その好適濃度は二価金属イオンとして0.1%前後のようである。
- ② 豆乳の凝固は5時間以内の放置で殆んど完了する。
- ③ 凝固分の見かけのかさは塩類の添加量によって異なるが、遠心分離して得た沈澱物の重量は殆んど同じであり塩類添加の適否が豆腐製造の際などは歩留りに影響することを示している。
- ④ 凝固分中に残留する二価金属イオンの量は添加量の増加につれて増加する傾向にあり特にカルシウムではその増加がかなり顕著にみられる。

- ⑥ カルシウム源として人畜飼料にもちいているカルゲンから調製した添加物も塩析力、貯留カルシウム分とも純良な試薬と同様な結果を示した。

終りにカルゲンの提供者沖繩関ヶ原石材社長緑間武氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 有山・志村：蛋白質化学(朝倉書店)p.380 (1953)
(F. Hofmeister: Arch exp Dath 25, 13 (1888))
" : ibid 28, 210 (1891)
- 2) Robinson: "The Lyotropic Series" amsterdam (1929)
- 3) Merckel: Kolloid Zeitschrift 73 67, 171 (1935)
- 4) 田村：工化 62, 1880 (1959), 64, 599 (1961), 66, 1224 (1963)
- 5) 渡辺, 深町, 寺町, 中山：食糧研 14B, 7 (1960)
- 6) 農林省食糧研究所：食糧(特集号) p.71~74, 外
- 7) 柴崎, 大久保：食品工誌 12, 521 (1965) 食品工誌 13, 429 (1966)
- 8) 尾崎等：食品加工法(朝倉書店) p.37 (1964) 外
- 9) 倉田, 坂口, 林：長野県短大紀要 18, 14 (1963)
- 10) 京大農学部農芸化学教室編：農芸化学実験書(産業図書) 第1巻p.124 (1967)
- 11) 上野：キレート滴定法(南江堂) p.144 (1957)
- 12) 農林省食糧研究所：食糧技術普及シリーズ 第4号 p.24
- 13) 渡辺：食研報告 9, 97 (1954)