

微粒子化技術を利用した食品開発におけるナトリウムイオンの必要性

長野 隆男

石川県立大学生物資源環境学部食品科学科

概要

【目的】ここ 10 年の間に、ナノセルロース(NC)を中心としたナノファイバーの研究開発が進展した結果、微粒子化技術が大きく進歩した。一方、大豆分離タンパク質(SPI)は、ゲル形成性、乳化性などの機能性に優れている理由から、様々な加工食品に利用されている。筆者らは、NC 技術を用いておからを微粒子化すると、大豆分離タンパク質(SPI)のゲル形成性に効果があるとの仮説を立てた。そこで、本研究では、1) スーパーマスコロイダー(SM)装置によるおからの微粒子化、2) 微粒子化おからを加えた SPI ゲルの物性と NaCl の影響について検討を行った。

【方法・結果】まず、SM 装置を使用しておからの微粒子化を行った。SM 装置の処理回数を変えておからの微粒子化を行ったところ、SM 処理回数が 3 回まで粒子径が小さくなり粘度が上昇すること、SM 処理回数が 3 回と 5 回では有意な違いはないことが示された。SM 処理回数を 5 回として、おからの濃度を上げておからの微粒子化について検討した結果、おからの濃度が上がるに従い粘度は大きくなること、微粒子化おからの濃度が 2%以上で 24 時間以上分散することが示された。次に、NaCl 濃度を変えて SPI のゲル形成性と力学物性を調べた。SPI ゲルは、NaCl を加えないと形成しなかった。SPI ゲルの破断応力は、0.2% NaCl で最大値を示し、それ以上の NaCl 濃度では低下した。一方、SPI ゲルの破断歪は、0.2% NaCl で高くなり、0.8% 以上の NaCl 濃度では低下した。これらの結果から、NaCl は SPI のゲル形成に必要であり、0.2% NaCl で最も高いゲル物性値を示し、それ以上の NaCl 濃度で SPI ゲルの物性値は低下することが示された。さらに、SM 処理の回数を変えて調製した微粒子化おからを、SPI ゲルに 1%加えてゲル物性を測定した。その結果、SM 処理の回数が多い微粒子化おからほど SPI ゲルの破断応力と破断歪が高い値を示した。SM 装置で 5 回処理した微粒子化おからの添加濃度を変えて、SPI ゲルの物性を調べた。その結果、微粒子化おからの添加濃度が高いほど SPI ゲルの破断応力と破断歪は高くなった。以上のことから、おからを微粒子化することにより、SPI のゲル物性を高くすることが可能であった。

1. 研究目的

ここ 10 年の間に、ナノセルロース(NC)を中心としたナノファイバー(NF)の研究開発が進展したことから、微粒子化技術が大きく進歩した。これまでに、木材、麦わら、カニやエビの殻など様々な農作物や海産物を使用したナノファイバーの開発が報告されている。また、NC の特性として、分散性と粘性が高いことが知られている^[1]。

NF の製造装置として、スターバースト(SB)装置(スギノマシン)とスーパーマスコロイダー(SM)装置(増幸産業

(株))が挙げられる。SB 装置は、最高 240 MPa の水圧で試料を衝突させて微粒子化する装置である。しかしながら、試料が 50 ミクロン以下であることが必要なこと、試料が詰まりやすいことから、食品開発への利用には難点がある。一方、SM 装置は SB 装置と比べて微粒子化能力は劣るが、石臼形式のため試料が詰まりやすい問題がない^[2]。また、SM 装置は食品の製造・加工会社でも実際に利用されている。

おからは、豆腐や豆乳の製造による副産物であり、セルロースを主体として食物繊維(40 - 65%)が豊富に含まれているが、食品としての利用は少ない^[3,4]。そのため、おからの物理化学的特性を改善する様々な研究が行われてきた^[5-7]。しかしながら、現在のところ解決には至っていない。

大豆分離タンパク質(SPI)は、ゲル形成性、乳化性などの機能性に優れている理由から、様々な加工食品に利用されている。また、筆者らの研究グループは、塩化ナトリウム(NaCl)が SPI のゲル形成性に必要であることを報告している^[8]。また、微粒子化おからの豆腐への添加効果を調べた報告がある^[9]。そのため、筆者らは微粒子化によりおからの分散性と粘度を高くすることができることから、「微粒子化おからは SPI のゲル形成性に効果がある」との仮説を立てた。

本研究では、1) SM 装置によるおからの微粒子化、2) 微粒子化おからを加えた SPI ゲル物性と NaCl の影響について検討を行った。微粒子化技術を利用したおからの食品開発と NaCl の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 研究方法

2.1 材料

脱脂おからはニュープロプラス 1000(不二製油(株))を、分離大豆タンパク質(SPI)はフジプロ F(不二製油(株))を用いた。塩化マグネシウム(MgCl₂)と NaCl は、富士フィルム和光純薬(株)の製品を使用した。

2.2 微粒子化方法

微粒子化には、SM 装置(MKCA6-2, 増幸産業(株))を使用した。微粒子化は、おからを蒸留水に分散させた後、SM 処理(ギャップ:-0.15 mm, 回転数:1540 rpm)を行った。

2.3 粘度測定

B 型粘度測定装置(東洋計器(株))を使用した。粘度測定は、試料を 300 mL トールビーカーに入れ、ローターは No.1 もしくは No.3 を使用して、回転数を 0.5 s⁻¹で行った。粘度測定は、1 試料に対して 3 回行った。

2.4 粒子径分布測定

粒子径分布の測定は、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置(LA-920; HORIBA)を使用し、1 試料に対して 2 回行った。

2.5 ゲルの作製

SPI を蒸留水または SM 処理おからに分散し、陰圧下でスターラーを用いて 30 分間溶解した。得られた SPI 分散液に、NaCl と 0.25% MgCl₂ を加えて、モールド(内径 20 mm x 高さ 20 mm)に充填した。SPI ゲルは、恒温槽(サーモフィッシャー)で 85°C、30 分間加熱を行って作製した。

2.6 力学物性

5 kg ロードセルを装着したテクスチャーアナライザーを用いて、圧縮試験を行った。プランジャーは、直径 50 mm で円柱状のものを使用し、圧縮速度は 10 mm/s で行った。測定から得られた応力-歪曲線から、破断応力と破断歪を求めた。一つの試料について、少なくとも 6 回の測定を行った。

2.7 統計処理

測定値は、平均値 ± 標準偏差で示した。有意差は、ANOVA (one-way analysis of variance) と Tukey を用いて評価した。統計ソフトは、Origin 2019 software (Origin Lab) を使用した。

3. 研究結果

3.1 おからの微粒子化

おから分散液の濃度を 2% として、処理回数を 1 回、3 回、5 回と変えて SM 処理を行った。粒子径分布を測定した結果、粒子径分布の中央値は未処理で 68.5 ± 4.9 μm、SM 処理 1 回で 13.5 ± 0.7 μm、SM 処理 3 回で 9.9 ± 0.1 μm、SM 処理 5 回で 8.9 ± 0.3 μm であった。粘度を測定したところ、未処理では 3 mPa·s、SM1 回処理では 69 mPa·s、SM3 回処理では 110 mPa·s、SM5 回処理では 120 mPa·s となった。

次に、SM 処理を 5 回として、おから分散液の濃度を 1% から 3% まで変えて実験を行った。粒子径分布を測定した結果、粒子径の中央値 SM 処理試料は 5.2 μm であり、濃度による違いは観察されなかった。粘度を測定したところ、おから分散液の濃度が 1% で 30 mPa·s、2% で 400 mPa·s、3% で 2,000 mPa·s となった。おから分散液を 24 時間静置して分散性を調べた。その結果、未処理と 1% SM 処理おからでは沈殿が見られたが、2% と 3% SM 処理おからでは沈殿は観察されなかった(Fig. 1)。2% と 3% SM 処理おからは、1 か月以上沈殿は観察されず、分散していた。



Fig. 1. Supermasscolloider (SM)-treated okara in water after 24 h. (A) 2% untreated; (B) 1% SM-treated; (C) 2% SM-treated; (D) 3% SM-treated.

3. 2 SPI のゲル物性に及ぼす NaCl の影響

NaCl 濃度を変えて SPI のゲル形成性と力学物性を調べた。SPI は、NaCl を加えないとゲルを形成しなかった。

SPIゲルの破断応力は、0.2% NaCl で最大値を示し、それ以上の NaCl 濃度で低下した。一方、SPIゲルの破断歪は、0.2%で高くなり、0.8%以上の濃度で低下した(**Fig. 2**)。

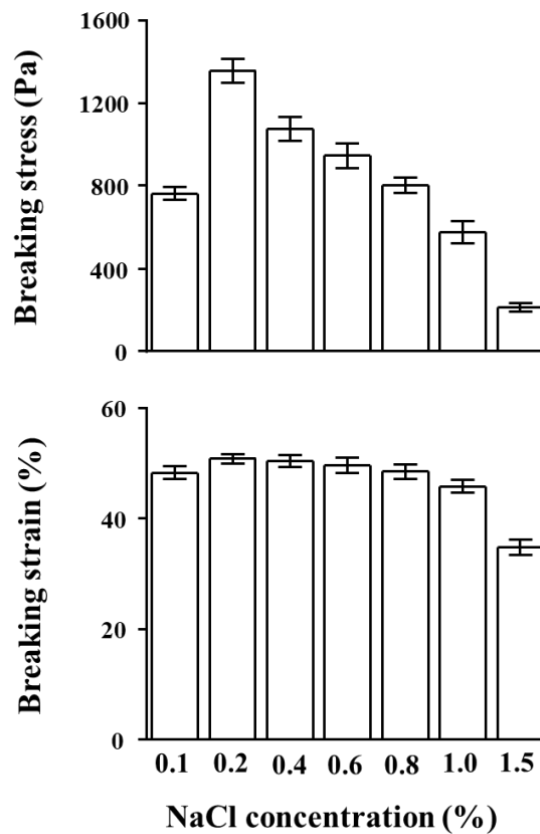


Fig. 2. Effect of sodium chloride (NaCl) concentration on the rheological properties of soybean protein isolate (SPI) gels.

3.3 SM 処理おからが SPI のゲル物性に与える影響

SM 処理を 0 回, 1 回, 3 回, 5 回行ったおからを SPI ゲルに 1% 加えた影響について, NaCl 濃度が 1% と 1.5% で検討した。

1% NaCl 濃度では, SPI ゲルの破断応力は, SM 未処理おから添加で 398 ± 21 Pa, 1 回 SM 処理おから添加で 360 ± 32 Pa, 3 回 SM 処理おから添加で 470 ± 22 Pa, 5 回 SM 処理おから添加で 561 ± 46 Pa となった。破断歪は, SM 未処理おから添加で 41.2 ± 0.9 %, 1 回 SM 処理おから添加で 40.9 ± 0.7 %, 3 回 SM 処理おから添加で 43.6 ± 1.9 %, 5 回 SM 処理おから添加で 44.2 ± 0.6 % となった (Fig. 3)。

1.5% NaCl 濃度では, SPI ゲルの破断応力は, SM 未処理おから添加で 185 ± 8 Pa, 1 回 SM 処理おから添加で

200 ± 11 Pa, 3 回 SM 処理おから添加で 270 ± 9 Pa, 5 回 SM 処理おから添加で 352 ± 36 Pa となった。破断歪は, SM 未処理おから添加で 34.2 ± 1.1 %, 1 回 SM 処理おから添加で 33.5 ± 0.7 %, 3 回 SM 処理おから添加で 37.1 ± 0.7 %, 5 回 SM 処理おから添加で 37.6 ± 2.2 % となった (Fig. 4)。

次に, SM 処理を 5 回行ったおからを用い, SM 処理おからの濃度が SPI ゲルの力学物性に与える影響を調べた。SPI ゲルの破断応力は, SM 処理おからの濃度が 0% で 367 ± 32 Pa, 0.5% で 589 ± 21 Pa, 0.75% で 732 ± 48 Pa, 1% で 792 ± 88 Pa となった。破断歪は, SM 処理おからの濃度が 0% で 40.1 ± 1.0 %, 0.5% で 43.4 ± 0.40 %, 0.75% で 45.3 ± 0.9 %, 1% で 45.2 ± 1.6 % となった (Fig. 5)。

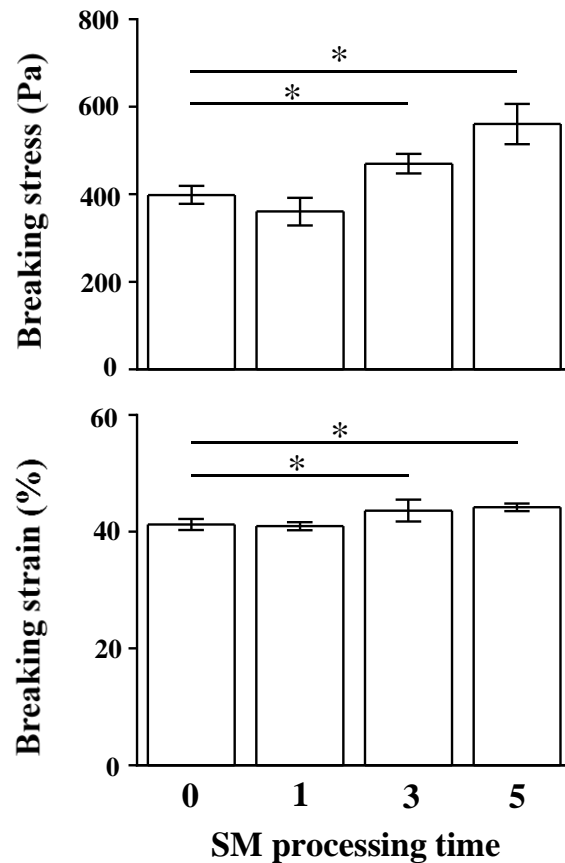


Fig. 3. The breaking stress and strain of soybean protein isolate (SPI) gels at 1% NaCl concentration with addition of 1% okara treated at different passages by the Supermasscolloider (SM) system. $*p < 0.05$.

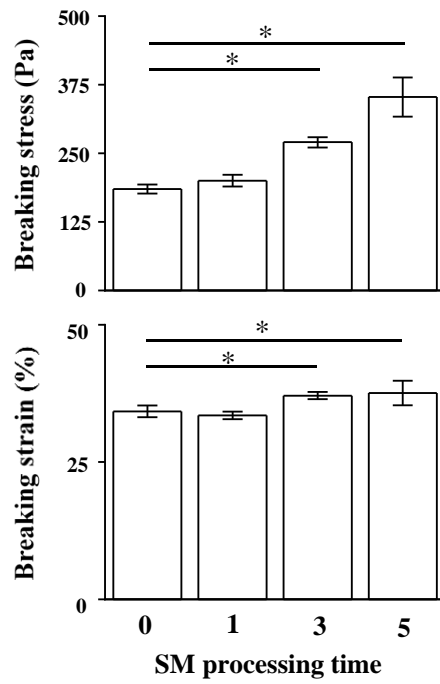


Fig. 4. The breaking stress and strain of soybean protein isolate gels at 1.5% sodium chloride with addition of 1% okara treated at different passages by the Supermasscolloider (SM) system. * $p < 0.05$.

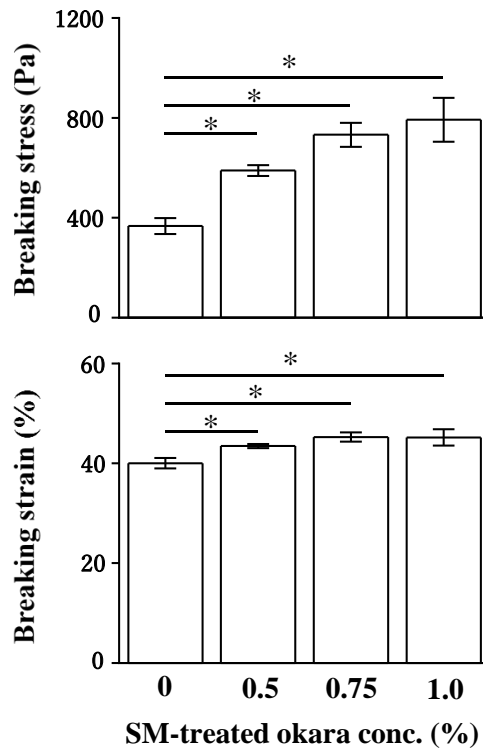


Fig. 5. The breaking stress and strain of soybean protein isolate (SPI) gels as a function of Supermasscolloider (SM)-treated okara concentration. * $p < 0.05$.

4. 考 察

SM 装置を利用して、装置の処理回数とおからの濃度がおからの微粒子化に与える影響を検討した。まず、装置の処理回数を変えて検討した結果、粒子径分布の中央値は、SM 処理回数が3回まで小さくなり、SM 処理回数が3回と5回では有意な差はなかった。粘度は、SM 処理回数が3回まで値が大きくなり、SM 処理回数が3回と5回では有意な差はなかった。次に、おからの濃度を変えて検討した結果、おからの濃度を上げると粘度も大きくなった。分散性を調べたところ、おから濃度が2%以上で1か月以上分散することが示された。

Iwamotoらは、高圧ホモゲナイザーとSM装置を用いてパルプファイバーの微粒子化について検討を行った。微粒子化したパルプファイバーの形態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。その結果、SM処理により均一なナノファイバー(50 - 100 nm 幅)が作製できた。一方、高圧ホモゲナイザーでは、ナノファイバーは作製できなかった^[10]。さらに、研究グループはSMの処理回数の検討を行った。SEM写真から、SM処理1回でマイクロサイズのファイバーとなり、さらに処理回数を増やすことでほとんどがナノファイバーとなった。さらに、SM処理5回以上行っても、ナノファイバーの形態に変化は観察されなかった^[11]。今回のおからでの結果は、Iwamotoらの報告と同様な結果と考えられた。

NaCl濃度を変えてSPIのゲル形成性と力学物性を調べた結果、NaClはSPIのゲル形成に必要であり、その濃度はゲル物性に大きく影響することが示された。SM処理回数を変えて調製したおからを加えて、SPIゲルの力学物性に与える効果を調べた。その結果、処理回数が増えるに従ってSPIゲルの破断応力と破断歪は高くなることが示された。また、SM処理おからの濃度がSPIゲルの力学物性に与える効果を調べた。その結果、SM処理おからの濃度と共にSPIゲルの破断応力と破断歪は高くなることが示された。以上のことから、おからを微粒子化することにより、SPIのゲル物性を高くすることが明らかとなった。

5. 今後の課題

今回の研究により、おからを微粒子化することにより、粘度と分散性が改善されることが明らかとなった。また、微粒子化おからはSPIのゲル物性に効果を示した。しかしなが

ら、今回の研究では、微粒子化おからがSPIのゲル物性を高くするメカニズムはわかっていない。さらに、NaClはSPIのゲル物性に大きな影響を与えるが、微粒子化おからへの作用には不明な点がある。今後、これらのメカニズムの解明について研究を行う必要がある。

謝 辞

本研究は、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団2019年度研究助成の支援を受けて行いました。ここに記して感謝いたします。

6. 文 献

- [1] Rajinipriya, M., Nagalakshmaiah, M., Robert, M., Elkoun, S. Importance of agricultural and industrial waste in the field of nanocellulose and recent industrial developments of wood based nanocellulose: A review. *ACS Sust Chem Eng*, 6 (3), 2807-2828 (2018).
- [2] Nagano, T, Arai, Y, Yano, H, Aoki, T, Kurihara, S, Hirano, R, Nishinari, K. Improved physicochemical and functional properties of okara, a soybean residue, by nanocellulose technologies for food development – A review. *Food Hydrocoll* in press.
- [3] Nishinari, K., Fang, Y., Nagano, T., Guo, S., Wang, R. 6 - Soy as a food ingredient. In R. Y. Yada (Ed.), *Proteins in Food Processing (Second Edition)* (pp. 149-186): Woodhead Publishing (2018).
- [4] O'Toole, D. K. (1999). Characteristics and use of okara, the soybean residue from soy milk production A review. *J Agric Food Chem*, 47 (2), 363-371 (1999).
- [5] Huang, S., He, Y., Zou, Y., Liu, Z. Modification of insoluble dietary fibres in soya bean okara and their physicochemical properties. *Int J Food Sci Technol*, 50 (12), 2606-2613 (2015).
- [6] Pérez-López, E., Mateos-Aparicio, I., & Rupérez, P. High hydrostatic pressure aided by food-grade enzymes as a novel approach for Okara valorization. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 42, 197-203 (2017).
- [7] Ullah, I., Yin, T., Xiong, S., Zhang, J., Din, Z.-u., Zhang, M. Structural characteristics and physicochemical

properties of okara (soybean residue) insoluble dietary fiber modified by high-energy wet media milling. *LWT - Food Sci Technol*, 82, 15-22 (2017).

- [8] Nagano, T, Tokita, M. Viscoelastic properties and microstructures of 11S globulin and soybean protein isolate gels: Magnesium chloride-induced gels *Food Hydrocoll* 25 (7):1647-1654 (2011).
- [9] Ullah, I, Hu, Y, You, J, Yin, T, Xiong, S, Din, Z, Huang, Q, Liu, R. Influence of okara dietary fiber with varying particle sizes on gelling properties, water state and microstructure of tofu gel, *Food Hydrocoll*, 89, 512-522 (2019).
- [10] Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Appl Phys A*, 89 (2), 461-466 (2007).
- [11] Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., Yano, H., Nogi, M. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Appl Phys A*, 81 (6), 1109-1112 (2005).

Applied Nanotechnology to Food Development and Necessity of Sodium Ions

Takao Nagano

Department of Food Science, Faculty of Bioresources and Environmental Sciences, Ishikawa Prefectural University

Summary

Improving the physicochemical properties of okara for various applications in foods is of great importance. Here, okara were atomized using a Supermasscolloider (SM) system. We treated 2 wt% okara with the SM system at different passages (1 - 5 times). The particle size distribution (PSD) and viscosity of SM-treated okara decreased and increased, respectively, with passages up to 3 times. In addition, we treated okara with the SM system at different concentrations (1 - 3 wt%). The viscosity of SM-treated okara increased with increasing concentrations. The SM-treated okara also dispersed in water homogeneously at more than 2 wt% after 24 h, whereas untreated and 1% SM-treated okara did not. The SPI gels were not formed without sodium chloride (NaCl). The breaking stress and strain increased with NaCl concentrations up to 0.2% and then decreased. The addition of 1% okara treated at different passages by the SM system increased the breaking stress and strain of SPI gels with increasing of passages. The breaking stress and strain of SPI gels were also increased with increasing SM-treated okara concentrations up to 1%. These results indicate the possibilities that the NC technologies can improve the physicochemical properties of okara and are useful to develop protein gel-based foods.