

|||||
 原著論文
 |||||

改質乳清タンパク質の加熱臭の抑制と ゲル形成能に及ぼす食塩添加の影響

古賀 貴子^{1)2)*}, 吉永 奈津希¹⁾, 今城 直子²⁾
 出口 雄也³⁾, 福永 美穂²⁾, 川口 誠²⁾
 長岡 寛明³⁾, 野村 秀一¹⁾²⁾

¹⁾長崎国際大学 健康管理学部 健康栄養学科、²⁾長崎国際大学大学院 健康管理学研究科、

³⁾長崎国際大学 薬学部 薬学科、*連絡対応著者)

Control of Smell Production of Heat-treated Process Whey Protein and Its Gel Formation Ability by the Addition of Salt

Takako KOGA^{1)2)*}, Natsuki YOSHINAGA¹⁾, Naoko IMAJO²⁾,
 Yuya DEGUCHI³⁾, Miho HUKUNAGA²⁾, Makoto KAWAGUCHI²⁾,
 Hiroaki NAGAOKA³⁾ and Syuichi NOMURA¹⁾²⁾

¹⁾Dept. of Health and Nutrition, Faculty of Health Management, Nagasaki International University, ²⁾Master's course in Health and Nutrition, Graduate school of Health Management, Nagasaki International University, ³⁾Dept. of Pharmacy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki International University, *Corresponding author.)

Abstract

To obtain the basic materials for utilizing the gel property of process whey protein (PWP) in cooking and processing, we examined the smell of PWP by collecting and identifying the volatile components in the gas of PWP in a head-space, using a gas chromatography. As PWP could be gelled by adding salt and heating, we examined the effect of the added amount of table salt upon the gel formation ability of PWP and the amount of PWP used, in regard to the table salt that is generally used in cooking.

- (1) In the analysis of gas chromatography, a new peak that was not observed in PWP before heating appeared after heating, and, as the retention time of the new peak was 6.89 minutes, we identified it as heptanal. Also, in both the onion-powder added group and the tea-extract preparation added group, the peak area decreased concentration-dependently, and the smell peculiar to a cow's milk decreased.
- (2) With the increasing amount of table-salt added and of the PWP used, a gel, which became hardened concentration-dependently and became full of adhesion, was formed.

Key words

Process Whey Protein, heat-treatment smell, gel formation ability

要約

改質乳清タンパク質 (Process Whey Protein : PWP) のゲル特性を調理・加工へ利用する基礎資料を得るため、ガスクロマトグラフィーにより PWP のヘッドスペースガス中における揮発性成分の捕集および同定を行い、PWP の加熱臭について検討した。また、PWP は塩を加え加熱することでゲル化することから、塩は一般に調理で使用する食塩について、PWP のゲル形成能に及ぼす食塩添加量および PWP の使用量の影響を調べた。

- (1) ガスクロマトグラフィー分析では、加熱前の PWP ではみられなかった新たなピークが加熱後の PWP では出現し、その新たな出現ピークは保持時間が6.89分であることから、ヘプタナールと同定

した。また、タマネギパウダー添加群および茶抽出物製剤添加群ともに濃度依存的にピーク面積が減少し、牛乳特有のにおいが減少した。

(2) 食塩添加量およびPWPの使用量が増すとともに濃度依存的に硬く、付着性に富んだゲルを形成した。

キーワード

改質乳清タンパク質、加熱臭、ゲル形成能

はじめに

高齢者の増加に伴って、要介護状態の者も増え、そのような対象者向けの食品である、いわゆる介護食品の販売量は急成長している¹⁾。現在の介護食品に関する制度としては、日本介護食品協議会が2003年にユニバーサルデザインフードを提唱し、咀嚼・嚥下機能低下の段階に対応した食品を設定している²⁾。また、2009年4月1日から施行されているえん下困難者用食品の許可基準³⁾⁴⁾では、「硬さ」「付着性」および「凝集性」が物性の指標とされ、それらの範囲を示している。近年こうした背景から、介護食に適した食品テクスチャー・物性に関する研究が行われてきた。2013年4月18日現在、8品のえん下困難者用食品が許可されている⁵⁾。さらに、高齢者の自立生活維持にとってリスクが高い低栄養や筋力低下による転倒・骨折を予防するために、たんぱく質やカルシウム等を強化した食品の開発・普及が望まれる¹⁾。

チーズやバターを製造する際の副産物である乳清タンパク質 (Whey Protein : WP) を特定条件下で加熱処理した改質乳清タンパク質 (Process Whey Protein : PWP) は、球状タンパク質である WP を SLAWP (Soluble Linear Aggregated milk Whey Proteins) と呼ばれる技術で改質化することによって得られたものである⁶⁾⁻⁸⁾。また、PWP は WP と比較して、多くの機能特性および優れた消化性・栄養性を有している⁹⁾⁻¹¹⁾。中でも PWP のゲル特性については、従来のタンパク質素材は加熱すると変性し、分子間凝集反応が生じ、凝固体 (Coagulum) 型の白濁ゲルを形成するのに対し、PWP では

可溶性線状凝集体 (Soluble Linear Aggregate : SLA) 構造を有する透明度および保水性の高いゲルが得られる⁶⁾⁷⁾¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾。

PWP のゲル特性を有効に利用するには、素材のゲル特性を活かしやすい調理・加工条件を知り、その活用を見出すことが重要である。動物性タンパク質である PWP が温かい条件下で利用できるゲル化剤となりえ、さらに PWP をゲル化剤としたえん下困難者用食品へと応用が可能であれば、PWP の用途が広がる。一方、PWP は加熱すると牛乳特有のにおいが強く感じられる。

そこで本研究では、PWP のゲル特性を調理・加工へ利用する基礎資料を得るため、ガスクロマトグラフィーにより PWP のヘッドスペースガス中における揮発性成分の捕集および同定を行い、PWP の加熱臭について検討した。また、PWP は塩を加え加熱することでゲル化することから⁶⁾⁻⁹⁾、¹¹⁾⁻¹⁷⁾、塩は一般に調理で使用する食塩について PWP のゲル形成能に及ぼす食塩添加量および PWP の使用量の影響を調べた。

方 法

1. 実験材料

PWP は市販品 (株式会社第一化成 商品名ジェネシスA) を用いた。PWP の栄養成分値 (株式会社第一化成品質保証部) は、100g 当たりエネルギー 38kcal、水分 90.2g、たんぱく質 8.9g、脂質 0g、炭水化物 0.7g、灰分 0.2g、ナトリウム 52mg、食塩相当量 0.1g である。

その他、タマネギパウダー (有限会社石川ファーム)、茶抽出物製剤 (三菱化学フーズ株

式会社 サンフード[®]CD)、 β -シクロデキストリン (和光純薬工業株式会社) および食塩 (財団法人塩事業センター 塩化ナトリウム99.0%以上) を用いた。PWP の牛乳特有のにおいに対する消臭効果の検討に用いたタマネギパウダーおよび茶抽出物製剤は食品または食品添加物であること、変色しない、着色や脱色を起こさないものであることを考慮して選定した。タマネギパウダーの成分はたまねぎ、茶抽出物製剤の成分は β -シクロデキストリン90%、茶抽出物10%である。

2. PWP のガスクロマトグラフィー分析

ガスクロマトグラフィーの装置および検出条件を表1に示した。PWP 20ml を60ml のバイアルビンに入れ、100℃15分間加熱した。その後、ヘッドスペース法¹⁸⁾を用いて、ヘッドスペースガス中における揮発性成分をガスクロマトグラフィーに導入した。また、PWP の牛乳特有のにおいについて、食品素材による消臭効果を検討するため、PWP に添加する食品の素材や風味を生かして、着色しないという点から、タマネギパウダーを選んだ。また、消臭効果があるといわれているカテキンについても検討を考えたが、実際に応用する際、カテキンの持つ苦味について考慮し、カテキン等、茶抽出物が入った茶抽出物製剤での効果を検討した。PWP に対し、タマネギパウダーおよび茶抽出物製剤を

それぞれ0.1%または1%添加したもの (タマネギパウダー添加群および茶抽出物製剤添加群)、さらに、茶抽出物製剤のうち90%が β -シクロデキストリンであることから茶抽出物製剤の対照としてPWP に対し、 β -シクロデキストリンを1%添加したものについても同様の操作を行った。

3. PWP ゲルの調製

PWP : 水 (w/w) = 100 : 0 ~ 40 : 60 に対し、食塩を 0 ~ 0.3% 添加したものを鍋に入れ、攪拌しながら弱火で50℃になるまで予備加温した。加熱後、耐熱カップ (90ml 容量) に 70g ずつ充填し、スチームコンベクションオープン (株式会社エフ・エム・アイ OSP-10.10) で、90℃ 30分間加熱して調製した。

4. PWP ゲルのテクスチャー測定

テクスチャー測定は厚生労働省による「えん下困難者用食品」の試験方法に準じた。すなわち、試料は直径 40mm の容器に高さ 15mm まで充填後、プランジャーは直径 20mm、高さ 8 mm 樹脂性のものを使用して、圧縮速度は 10 mm/sec、クリアランス 5 mm (圧縮距離は 10mm)、測定温度 20 ± 2 ℃でクリープメーター (株式会社山電 RE2-33005B) を用いて 2 回圧縮測定した。

5. 統計処理

硬さ ($\times 10^4$ N/m²)、付着性 ($\times 10^2$ J/m³)、凝集性は 5 回の平均値 \pm 標準偏差で表した。2 群間の差の検定には、スチューデントの t 検定を用いた。多群の差の検定には一元配置分散分析を用い、その後 Tukey の多重比較を行った。統計解析ソフトは「Statcel 3」(有限会社オーエムエス出版) を使用した。

表1 ガスクロマトグラフィーの装置および検出条件

| | |
|--------|--|
| 装置 | : Shimadzu GC-2014, Shimadzu C-R8A |
| カラム | : InertCap [®] 5 (30m \times 0.32mm ϕ , 0.25 μ m : GL Sciences) |
| カラム温度 | : 40℃~240℃ (5℃/min) |
| キャリアガス | : ヘリウム 2 ml/min |
| 注入口温度 | : 260℃ |
| 検出器温度 | : 320℃ (FID) |
| 注入方法 | : スプリットレス |
| 注入量 | : 200 μ l |

結 果

1. PWP のヘッドスペースガス中における揮発性成分の捕集および同定

PWP の揮発性成分のガスクロマトグラムに及ぼす加熱の影響について図1に示した。加熱前の PWP ではみられなかった新たなピークが加熱後の PWP では出現し、その保持時間6.89分のピークは、表2に示す標品であるヘプタナールの保持時間と同じであった。このことより、新たな出現ピークはヘプタナールと同定した。

PWP の揮発性成分に対する食品添加による

効果に関し、タマネギパウダーを添加したクロマトグラムを図2に示した。この保持時間6.89分のピーク面積は、PWP にタマネギパウダーを添加することにより減少した。また、図には示していないが、茶抽出物製剤添加においても保持時間6.89分のピーク面積の減少が認められた。PWP の揮発性成分に対する各種食品素材の添加効果を図3に示した。保持時間6.89分のピーク面積の減少がタマネギパウダー添加群および茶抽出物製剤添加群ともに、濃度依存的に認められた。茶抽出物製剤の成分は、 β -シク

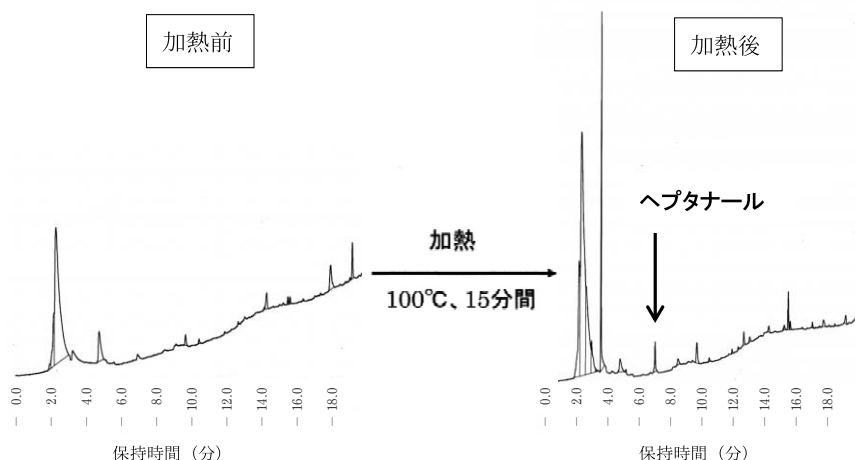


図1 PWP の揮発性成分のガスクロマトグラムに及ぼす加熱の影響

表2 各種揮発成分標品のガスクロマトグラフィー

| 揮発性成分 | 保持時間 (分) |
|----------|----------|
| アルコール類 | |
| 1-ヘプタノール | 8.67 |
| アルデヒド類 | |
| ヘキサナール | 4.72 |
| ヘプタナール | 6.89 |
| オクタナール | 9.77 |
| デカジエナール | 18.57 |
| ケトン類 | |
| 2-ヘキサノン | 4.50 |
| 2-ヘプタノン | 6.59 |
| 2-オクタノン | 9.44 |
| 2-ノナノン | 12.23 |
| 2-ウンデカノン | 17.98 |

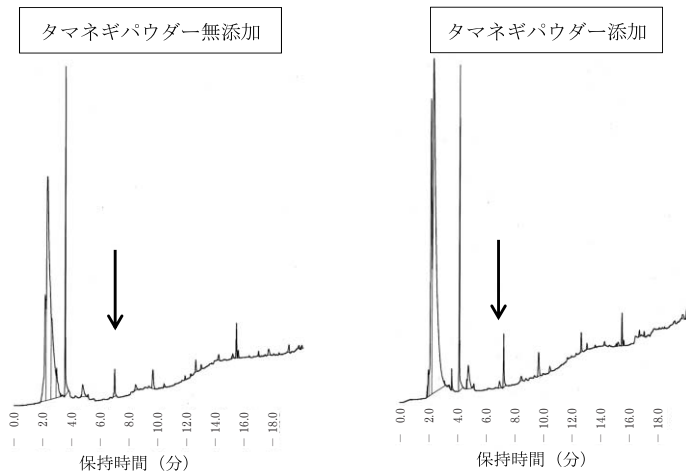


図2 PWPの揮発性成分のガスクロマトグラムに対するタマネギパウダーの影響

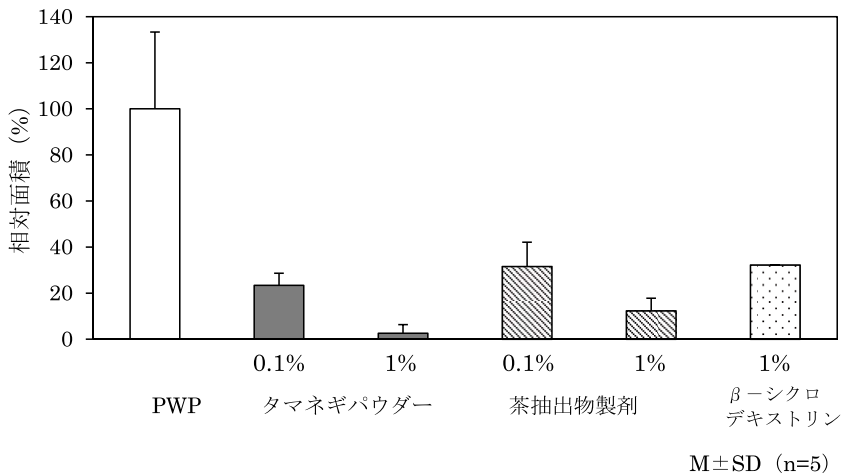


図3 PWPの揮発性成分に対する各種食品素材の添加効果

ロデキストリン (90%) および茶抽出物 (10%) であったので、β-シクロデキストリンを用いてPWPの揮発性成分に対する効果について検討した結果、PWPの保持時間6.89分の面積を100%とした場合、β-シクロデキストリン添加によりその面積は32.2%に減少した。

2. PWPゲルの性状

PWPゲルの性状に及ぼす食塩添加およびPWPの使用量の影響を表3に示した。食塩添加量

0%および0.1%ではいずれの試験区もゲルを得られなかった。食塩添加量0.2%ではPWP：水(w/w) = 100：0のPWPゲルは、保形性があり弾力のあるゲルであったのに比し、PWP：水(w/w) = 90：10はやわらかいがやや弾力のあるゲルを形成した。食塩添加量0.3%ではPWP：水(w/w) = 100：0のPWPゲルは、弾力性のある硬いゲルであったが、PWP：水(w/w) = 90：10、80：20、70：30とPWPの使用量が少なくなるに従い、ゼラチンゼリー様のやわらか

表3 PWPゲルの性状に及ぼす食塩添加およびPWPの使用量の影響







| PWP：水 (w/w) | 食塩 (%) | | | |
|----------------|--------|-----|---|---|
| | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 |
| 100：0 | ゾル | ゾル |  |  |
| 90：10 | ゾル | ゾル |  |  |
| 80：20 | ゾル | ゾル | ゾル |  |
| 70：30 | ゾル | ゾル | ゾル |  |
| 60：40 | ゾル | ゾル | ゾル | ゾル |
| 50：50 | ゾル | ゾル | ゾル | ゾル |
| 40：60 | ゾル | ゾル | ゾル | ゾル |

表4 PWPゲルのテクスチャーに及ぼす食塩添加およびPWPの使用量の影響

| PWP：水 (w/w) | 食塩 (%) | 硬さ ($\times 10^4$ N/m ²) | 付着性 ($\times 10^2$ J/m ³) | 凝集性 |
|----------------|-----------|--|---|-------------------------------|
| 100：0 | 0.2 | 1.47 \pm 0.19 ^{a**} | 0.75 \pm 0.03 ^{a*} | 0.87 \pm 0.02 ^{a*} |
| 90：10 | | 0.41 \pm 0.01 ^{a**} | 0.00 \pm 0.00 ^{a**} | 0.87 \pm 0.02 |
| 100：0 | 0.3 | 3.56 \pm 0.22 ^{b**} | 1.06 \pm 0.22 ^{b*} | 0.84 \pm 0.01 ^{b*} |
| 90：10 | | 2.20 \pm 0.51 ^{b**} | 0.72 \pm 0.01 ^{b**} | 0.87 \pm 0.03 |
| 80：20 | | 1.16 \pm 0.09 ^{**} | 0.01 \pm 0.00 ^{**} | 0.85 \pm 0.01 |
| 70：30 | | 0.15 \pm 0.03 ^{**} | 0.00 \pm 0.00 ^{**} | 0.85 \pm 0.04 |

M \pm SD (n = 5)

*p<0.05, **p<0.01

同じPWP使用量における異なるアルファベット間に有意差あり (*p<0.05, **p<0.01)

いゲルを形成した。

3. PWPゲルのテクスチャー

PWPゲルのテクスチャーに及ぼす食塩添加およびPWPの使用量の影響を表4に示した。PWP：水(w/w) = 100：0および90：10ではともに食塩添加量が増すと、有意に硬く、付着性を有するゲルであった。食塩添加量が増すと硬さおよび付着性は高くなったため、食塩添加量0.2%ではゲル化しなかったPWP：水(w/w)

= 80：20および70：30でも食塩添加量0.3%ではともにゲル化した。一方、PWPの使用量が異なる試料間では、PWPの使用量が増加するに従って有意に硬さおよび付着性は高かった。食塩添加量0.2%、0.3%ともに、PWPの使用量が増加すると硬さおよび付着性の高いゲルを形成した。

えん下困難者用食品たる表示の許可基準を表5に示した。PWP：水(w/w) = 90：10の食塩添加量0.2%およびPWP：水(w/w) = 80：20、70：30のともに食塩添加量0.3%で調製したゲル

表5 えん下困難者用食品たる表示の許可基準

| 規格 ^{*1} | 許可基準Ⅰ ^{**2} | 許可基準Ⅱ ^{**3} | 許可基準Ⅲ ^{**4} |
|--|--|--|--------------------------------------|
| 硬さ (一定速度で圧縮 した時の抵抗) (N/m ²) | 2.5×10 ³ ～1×10 ⁴ | 1×10 ³ ～1.5×10 ⁴ | 3×10 ² ～2×10 ⁴ |
| 付着性 (J/m ³) | 4×10 ² 以下 | 1×10 ³ 以下 | 1.5×10 ³ 以下 |
| 凝集性 | 0.2～0.6 | 0.2～0.9 | — |

※1 常温及び喫食の目安となる温度のいずれの条件であっても規格基準の範囲内であること。

※2 均質なもの（例えば、ゼリー状の食品）。

※3 均質なもの（例えば、ゼリー状又はムース状等の食品）。ただし、許可基準Ⅰを満たすものを除く。

※4 不均質なものも含む（例えば、まとまりのよいおかゆ、やわらかいペースト状又はゼリー寄せ等の食品）。ただし、許可基準Ⅰ又は許可基準Ⅱを満たすものを除く。

厚生労働省（2009）より一部抜粋

は、許可基準Ⅱに該当するテクスチャーを有していた。

考 察

PWP は生乳由来であるため牛乳特有のにおいを有し、また加熱臭が残存する。加熱前のPWPではみられなかった揮発性成分のピークが加熱後のPWPでは出現したが、これについて、加熱後のPWPのバイアルを開いて、においの確認を行ったところ、牛乳特有のにおいが強く感じられた。牛乳特有のにおいの成分については、硫化水素やメチルメルカプタン、オクテノン、オクタナール、ヘキサナール、ヘプタナールなどがいわれている¹⁹⁾。しかしPWPの揮発性成分に対し、タマネギパウダーまたは茶抽出物製剤を添加することによって、明らかに牛乳特有のにおいの減少が確認できた。さらに、茶抽出物製剤のPWP揮発性成分に対する効果は、その成分の90%を占めているβ-シクロデキストリンにも認められたが、残りの10%を占めている成分である茶抽出物にもその効果があることが示唆された。

PWPに食塩を添加せず加熱した試料はゲル化せず、食塩添加量が多くなると、またPWPの使用量が多くなると硬く、付着性に富んだゲルが得られた。これに関し、PWPは静電的

斥力と分子間引力のバランスにより、一定のタンパク質分子間距離を保ったまま閉鎖（変性）したものであって、数珠つなぎ状の凝集体、すなわち、可溶性凝集体（SLA）構造を有している。また、PWPはpH7で改質化したものであり、SLAのタンパク質分子は静電的斥力により互いに反発しあっており、架橋を起こさずゾル状態を呈しているとみられている⁶⁾¹⁰⁾²⁰⁾。しかし、PWPに対する塩添加はSLA間の静電的斥力を低下させ、さらに加熱することにより、疎水性相互作用の増加とジスルフィド結合や交換により、二次的なゲルネットワークをつくり、ゲル化すると報告されている²⁰⁾。

なお、PWPの牛乳特有のにおいについては、食品素材の添加によりマスクする効果があったこと、また、PWPに対する食塩添加量やPWPの使用量により、えん下困難者用食品の許可基準に該当するゲルが得られたことから、PWPがゲル化剤として利用可能であることが示唆された。従来のゼリー調製には冷蔵が必須であり、かつ供食するまでの温度に注意する必要がある。しかし、PWPゲルは従来のゼリーと同様に冷やして供食することもできるが、温かい状態でも溶けず、温めた状態での供食も可能である。PWPをゲル化剤として利用することで、動物性タンパク質の供給源となり得ることも期待で

きる。

参考文献

- 1) 神山かおる (2011)「超高齢社会における食品開発の課題：新しいフードシステムの構築」『食品と開発』第46巻第6号, 4-5頁.
- 2) 別府 茂 (2003)「ユニバーサルデザインフードとこれからの介護食品の開発」『食品と開発』第38巻第11号, 11頁.
- 3) 米倉礼子 (2011)「特別用途食品制度：とくにえん下困難者用食品の基準について」『臨床栄養』第119巻第4号, 352-353頁.
- 4) 厚生労働省 (2009)「特別用途食品の表示許可等について：食安発第0212001号」
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/hokenkinou/dl/28> (2013年10月23日閲覧).
- 5) 消費者庁 (2013)「特別用途食品許可品目一覧」
<http://www.caa.go.jp/foods/index4.html#m03> (2013年10月23日閲覧).
- 6) 杵川洋一 (1994)「たん白質を改質したユニークな機能性新食品素材の食品への応用」『食品と科学』第36巻, 112-119頁.
- 7) 杵川洋一, 下村健一 (1998)「改質乳清タンパク質食品素材「SLAWP/ジェネシス」の乳化特性」『月刊フードケミカル』第14巻第12号, 71-76頁.
- 8) 杵川洋一, 北島直文 (1995)「改質乳清タンパク質の食品への応用」『食品加工技術』第15巻, 6-15頁.
- 9) 杵川洋一 (1996)「加工食品素材としての改質乳清タンパク質」『食品と科学』第38巻, 106-112頁.
- 10) 中村道子, 佐藤 薫, 小泉詔一, 河内公恵, 西谷紹明, 中島一郎 (1995)「ホエータンパク質の塩によるゲル化」『日本食品科学工学会誌』第42巻第1号, 1-6頁.
- 11) 杵川洋一, 後藤茂男, 北島直文 (1997)「改質乳清タンパク質の開発と製造」『日本食品科学工学会誌』第44巻第9号, 599-606頁.
- 12) Kinekawa, Y. and Kitabatake, N. (1995) 'Turbidity and Rheological Properties of Gel and Sols Prepared by Heating Process Whey Protein.' *Biosci. Biotech. Biochem* 59(5), PP.834-840.
- 13) Kitabatake, N., Doi, E. and Kinekawa, Y. (1994) 'Simple and Rapid Method for Measuring Turbidity in Gels and Sols from Milk Whey Protein.' *J. Food Sci* 59(4), PP.769.
- 14) 北島直文, 杵川洋一 (2001)「改質乳清タンパク質の特性とその利用」『ミルクサイエンス』第50巻第3号, 107-112頁.
- 15) Kitabatake, N., Fujita, Y. and Kinekawa, Y. (1996) 'Viscous Sol and Gel Formation from Process Whey Protein below 25°C.' *J. Food Sci* 61, PP.500.
- 16) Kinekawa, Y., Fuyuki, T. and Kitabatake, N. (1998) 'Effects of Salts on the Properties of Sols and Gels Prepared from Whey Protein Isolate and Process Whey Protein.' *J. Dairy Sci* 81(6), PP.1532-1544.
- 17) 古賀貴子, 泉 貴子, 杵川洋一, 北島直文 (1999)「改質乳清タンパク質の乳化特性に及ぼす塩化ナトリウム, ショ糖および加熱の影響」『日本調理科学会誌』第32巻第1号, 2-9頁.
- 18) Park, P. S. W. and Goins, R. E. (1992) 'Determination of volatile lipid oxidation products by dynamic headspace-capillary gas chromatographic analysis with application to milk-based nutritional products.' *J. Agric. Food Chem* 40(9), PP.1581-1585.
- 19) 全国牛乳普及協会・中江利孝 (1983)『牛乳の品質に及ぼす加熱の影響』広文堂.
- 20) Kinekawa, Y. and Kitabatake, N. (1996) 'Purification of β -Lactoglobulin from Whey Protein Concentrate by Pepsin Treatment.' *J. Dairy Sci* 79(3), PP.350-356.