

大豆由来代替肉の本格普及に向けた亜臨界水処理
による臭気制御技術の開発

京都大学大学院 農学研究科食品生物学専攻

小林 敬

人口増加に伴う食糧問題の解決策として、食糧増産が一般的に検討される。その際、高栄養で食感のよい動物性食品が検討されるが、動物由来食の生産エネルギーは植物由来食と比べて遙かに高く、大きな環境負荷を生む[1]。また、近年、健康志向の観点からも、植物由来のタンパク質による代替肉の市場が急速に拡大している。

大豆代替肉は植物性代替肉としての将来性が非常に高いが、本格的な成功事例はない。その要因の1つとして、加熱により食肉にはない独特のにおい(きなこ臭)が発生する[2]。これが代替肉の「肉らしさ」を損ねており、大豆代替肉の本格的普及を妨げている。その解決策として、本研究では大豆の亜臨界水処理を検討した。

代替肉の調理・加工工程では、レトルト処理などが行われる。これらの工程では、大豆が、100℃以上の高温と高圧がかかる亜臨界状態になる。当然、大豆臭(きなこ臭)の発生が予測されるが、現状、亜臨界状態における大豆きなこ臭の発生挙動は明らかではなく、その発生を制御する技術もない。

一方、我々はアルギン酸ベースの大豆代替肉の作製に成功するとともに[3]、亜臨界水による動物性海産物の悪臭制御策も開発した[4]。そこで、本技術を大豆臭の制御にも利用できる可能性がある。しかし、動物性材料と大豆とでは組成が全く異なる。そのため、亜臨界水による大豆臭の低減効果は不明である。そこで、本研究では亜臨界水処理において、種々の亜臨界処理条件が大豆臭(主としてきなこ臭)に及ぼす影響を、塩類などの添加物の効果と併せて検討した。

実験方法

材料

脱脂大豆粉(フレッシュRF、昭和産業;以下、脱脂大豆粉)を処理対象とした。

亜臨界水処理

塩類(塩化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム)0.05g(1wt%)を含む水(4.5mL)に大豆粉0.5gを懸濁(10wt%)してねじ口試験管(内径15mm)に密封し、回分式反応装置(ヒートブロック(DTU-1CN、TAITEC、埼玉))で120℃で加熱した(図1)。

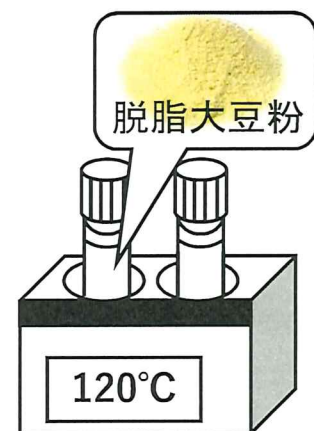


図1 回分式反応装置

加熱時間（反応時間）は 10～60 min の間で変化させ、反応後には懸濁液を含む試験管を即時に氷浴に浸して冷却し、反応を停止させた。試験管内の温度は水 5.0 mL を含む別の試験管に熱電対を浸し、懸濁液と同時に加熱することで、反応温度履歴として記録した。

分析

亜臨界水処理により発生した大豆の臭気成分を GC-MS および GC により測定した。処理物懸濁液に含まれる臭気成分の抽出は SPME（固相マイクロ抽出法）法で実施した。処理物懸濁液を含む容器を 40℃の恒温槽に浸し、ファイバー（100 μm Polydimethylsiloxane (PDMS) coating、SUPELCO、シグマアルドリッチジャパン、東京）に 10 min 吸着させた後、GC-MS (GSMS-QP2010Ultra、島津製作所) と GC (GC-2025、島津) で臭気成分の推定・定量を行った。カラムには DB-WAX UI (0.25 mm×30 m ; アジレント・テクノロジー、東京) を用い、昇温条件は 50℃、1 min 保持; 200℃まで 10℃/min で昇温; 200℃で 5 min 保持した。キャリアガスはヘリウムとした。

実験結果と考察

脱脂大豆粉の亜臨界水処理の結果を図 2 に示す。亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) を添加した場合を除くいずれの場合においても、大豆粉懸濁液は淡黄色から淡褐色に変化し、焦臭いきなこ臭が発生した。一方、亜硫酸ナトリウムを添加することで、淡褐色への変色は抑制され、きなこ臭は感じられなくなった。しかし、同時に亜硫酸ガスが発生したことから、添加濃度の調整による亜硫酸ガス臭の今後の課題である。

臭気成分を GC-MS にて定量分析したところ、主として青臭さの原因となるヘキサナールのピークが観察された (図 3)。ただし、亜硫酸塩を添加した場合には、ヘキサナールのピークが消失し、亜臨界水処理を続けてもピーク面積が増加することはなかった。これは亜硫酸塩による還元作用によりヘキサナールが 1-ヘキサノールに還元されたためと考えられる (図 3)。

図 4 に処理時間を変化させた際の各種臭気成分の経時変化を示す。純水 (Mili-Q) での亜臨界水処理 (図 4(a, b)) では、処理時間 0~30 min で 1-ヘキサノールが酸化されてヘキサナールが増加したが、さらに反応時間を延長するとヘキサナールが分解され、青臭さが軽減された。また、塩化ナトリウム (NaCl) を添加するとこれらの酸化・分解反応が促進さ

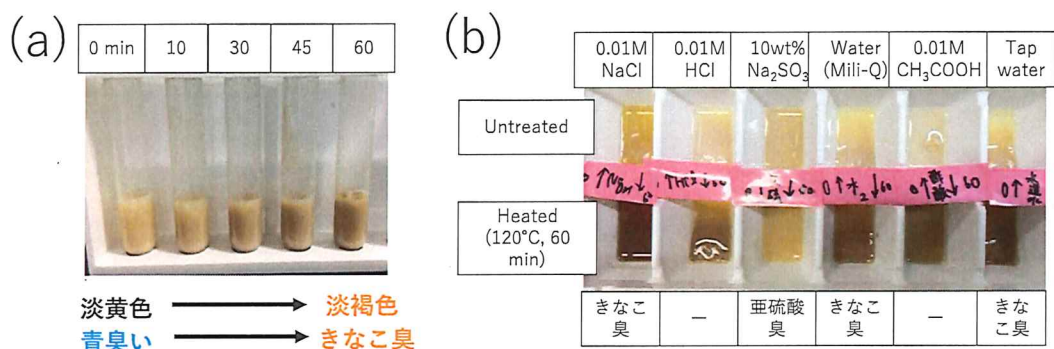


図2 脱脂大豆粉懸濁液を亜臨界水処理（120°C）した際の懸濁液の外観および臭気の変化。溶媒は(a)純水；(b)各種塩類を含む懸濁液。記載時間は処理時間。

れ、きなこ臭がより顕著となった。一方、亜硫酸ナトリウムを添加するとヘキサナールが還元されて1-ヘキサノールが増加した。また、加熱によっても1-ヘキサノールは減少した。

きなこ臭の主たる原因のピラジン類（2-エチル-3,5-ジメチルピラジン）やマルトール（3-ヒドロキシ-2-メチル-4H-ピラン-4-オン）は GC-MS により同定でき、それらは処理時間の延長に伴い増加した（図 4(c, d)）。

マルトールは大豆中にサポニン誘導体として存在することが報告されている[5]。このサポニン誘導体が亜臨界水処理により分解してマルトールが生成すると考えられる（図 5）。ピラジン類はきなこ臭の主な成分として報告されており[6, 7]、アミノカルボニル反応によって生じると考えられる。特にその構造式から、本反応に関連するアミノ酸はL-バリンであると考えられる。

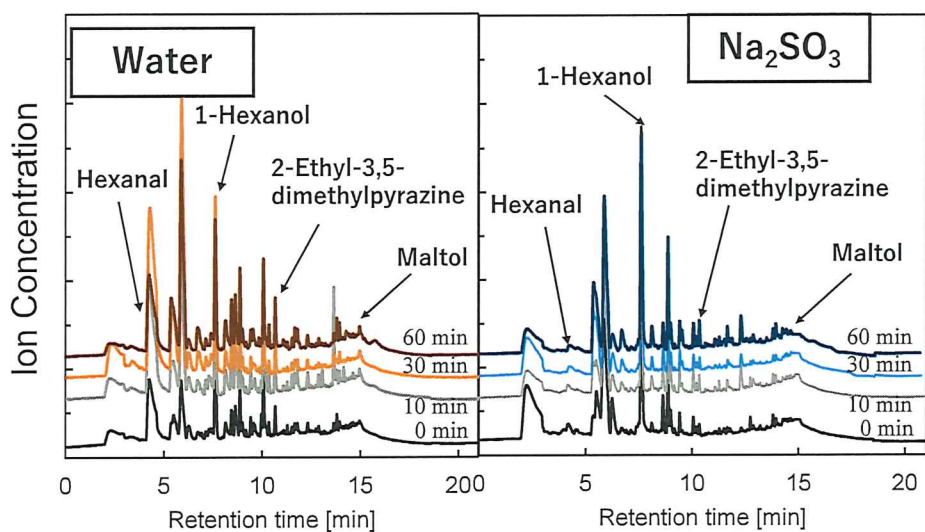


図3 大豆粉懸濁液を亜臨界水処理（120°C）した場合における GC クロマトグラム。

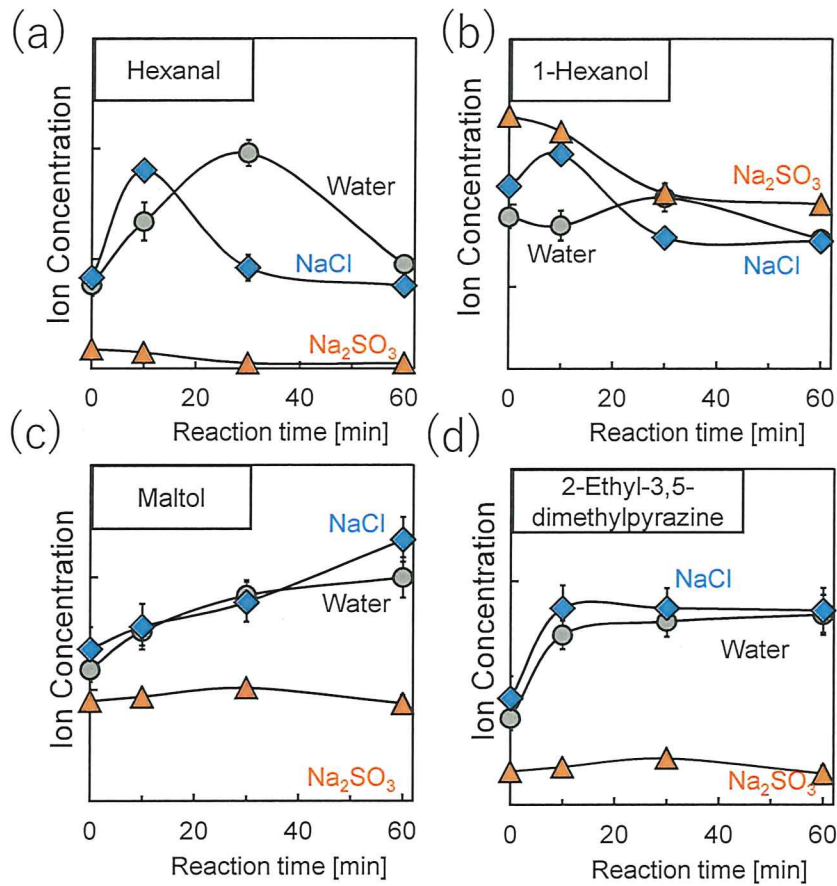


図 4 大豆粉懸濁液を亜臨界水処理 (120°C) した場合における各臭気成分濃度。(n=3)

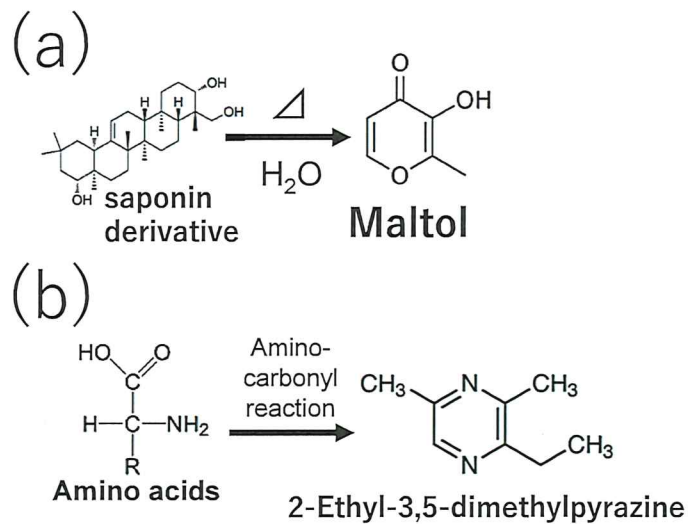


図 5 きなこ臭の原因となる(a)マルトールと(b)2-エチル-3,5-ジメチルピラジンの生成経路

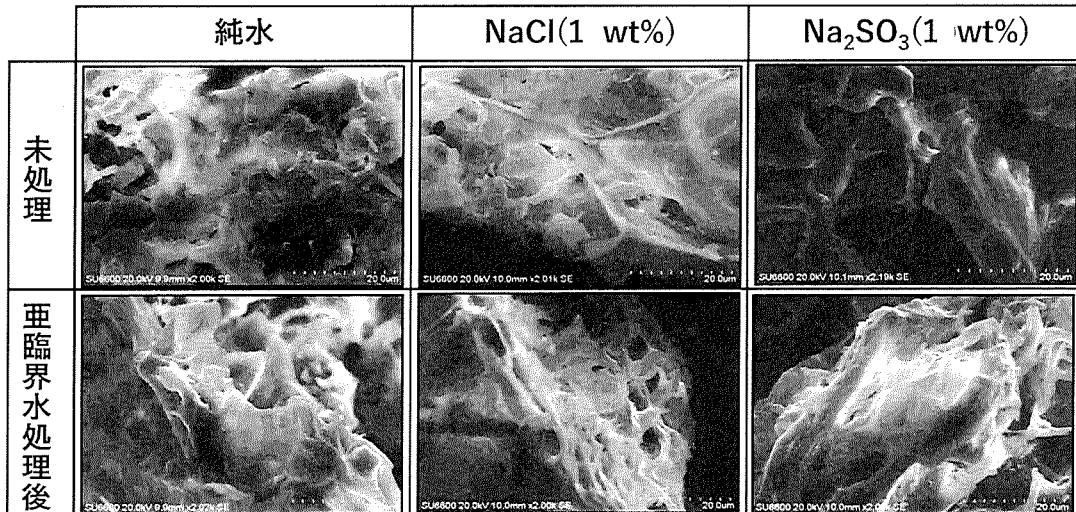


図 6 亜臨界水処理や各種塩類が大豆粉の構造に及ぼす影響

亜硫酸ナトリウムを添加すると、それらの生成は抑制された。特にピラジン類の減少が

顕著であり、きなこ臭のプロファイルに大きく寄与していると考えられる。。

これらの操作により、亜硫酸ナトリウムを添加して亜臨界水処理を行うと、臭気成分の観点からきなこ臭及び青臭さを抑制できることが示唆された。しかし、大豆臭を制御する過程で大豆粉の構造に変化があれば、代替肉素材としての用途に制限が生じる可能性もある。そこで、大豆粉の構造に及ぼす亜臨界水処理や各種塩類の影響を検討した。亜臨界水処理済みの脱脂大豆粉懸濁液を 3 日間凍結乾燥した後、SEM により画像観察を実施した。その結果、大豆粉の構造に対する亜臨界水処理や添加物の顕著な影響は観測されなかった (図 6)。以上の結果より、代替肉への脱脂大豆の使用を想定した場合、臭気制御を目的とした亜臨界水処理は大豆粉の性状に及ぼす影響が小さいことが示唆された。

要約

本研究は、大豆特有のきなこ臭を抑制する技術の開発を目的に実施した。脱脂大豆懸濁液を 120℃で亜臨界水処理 (レトルト処理) すると、懸濁液は淡褐色に変化し、きなこ臭が生じた。また、臭気成分として青臭さの原因となるヘキサナール、1-ヘキサノールの生成が確認され、短時間 (10~30 min) の亜臨界水処理によって増加した。しかし、長時間 (60 min) 処理を施すことでヘキサナールは減少した。

また、亜臨界水処理において、亜硫酸ナトリウムを添加することでヘキサナールの減少が認められ、きなこ臭や青臭さが低減された。さらに処理時間を延長した場合、ヘキサナールが増加せず、きなこ臭も発生しなかった。

一方、亜臨界水処理において、大豆粉の構造が大きく変化することはなかった。すなわち、処理済みの大豆粉を食品素材として用いる場合に、性状に起因する利用制限の可能性は低いと考えられる。

このように、脱脂大豆粉を亜臨界水処理することで、臭気を変化させることができると同時に、亜硫酸塩の効果も明らかにできた。

文献

1. Clark, M. and D. Tilman, *Comparative analysis of environmental impacts of agricultural production systems, agricultural input efficiency, and food choice*. Environmental Research Letters, 2017. **12**(6): p. 064016.
2. Ravi, R., et al., *Rapid profiling of soybean aromatic compounds using electronic nose*. Biosensors, 2019. **9**(2): p. 66.
3. 小林, 敬., et al., *大豆タンパク質のマイクロ構造制御を基盤技術とする新規肉様食品の開発*. 日本食品工学会誌, 2022. **23**(1): p. 35-44.
4. Koomyart, I., et al., *Subcritical Water Treatment for Producing Seasoning From Semidried Isada Krill*. Journal of Food Process Engineering, 2014. **37**(6): p. 567-574.
5. Kudou, S., et al., *Isolation and structural elucidation of the major genuine soybean saponin*. Bioscience, biotechnology, and biochemistry, 1992. **56**(1): p. 142-143.
6. Steinhaus, P. and P. Schieberle, *Characterization of the key aroma compounds in soy sauce using approaches of molecular sensory science*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. **55**(15): p. 6262-6269.
7. Maga, J.A., C.E. Sizer, and D. Myhre, *Pyrazines in foods*. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 1973. **4**(1): p. 39-115.