

市販豆腐における製造工程の違いと風味成分との関係

Relationship Between Production Conditions and Taste Component of Tofu on the Market

藤野 加奈子^{* **}, 石坂 綾子^{**}, 小川 裕子^{**}, 島田 和子^{*}

Kanako Fujino, Ayako Ishisaka, Yuko Ogawa, Kazuko Shimada

Abstract

In order to examine the influence of production condition on the taste and flavor of tofu, we measured saponin, maltol and free sugars contents in 13 kinds of tofu which were made by different manufacturing process and heating method. In batch method, boil-holding time in the heating process of *go* (slurry of ground soybean) affected the maltol content in tofu by the balance of production from thermal decomposition of 2,3-dihydro-2,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (DDMP) saponin and loss by volatilization under high temperature. Thus, it was suggested that the appropriate condition of boil-holding time resulted in increase of maltol content in tofu. On the other hand, the maltol content in shilken tofu (kinugoshi-dofu) made by continuum method slightly increased when the boil-holding time in heating process of *go* was longer. In sensory evaluation, it had a tendency to be rated less intense for beany flavor and unpleasant taste with the increase of maltol in tofu.

キーワード：豆腐、製造条件、バッチ式、連続式、サポニン、マルトール、官能評価

Keywords : tofu, production condition, batch method, continuum method, saponin, maltol, sensory evaluation

緒言

豆腐の風味に影響を与える主な成分には、甘味を示すスクロースなどの遊離糖^{1) 2)}、不快味を示すサポニン³⁾、イソフラボン³⁾ およびフィチン酸カリウム⁴⁾、こく味を示す脂質酸化生成物^{5) 6)}がある。脂質酸化生成物中には多くの香気成分が存在することが報告されており⁷⁾、豆腐特有の好ましいこく味には香気成分も関与していると考えられる。

豆腐中の香気成分の一つであるマルトールは、甘く好ましい香りを持ち、食品の味をまとめる性質を有することから、一般に食品添加物として加工食品の香料の一部に広く用いられている⁸⁾。豆腐においては風味の向上に寄与することが報告された⁹⁾が、マルトールが豆腐の風味にどのように寄与しているかについては明らかではない。

マルトールは、大豆細胞組織の破壊や溶媒抽出操作などによって大豆種子中に存在する2, 3-dihydro-2, 5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (DDMP) サポニンのC-22位からDDMP部位が外れると、グループBサポニンと同時に生成することが報告された¹⁰⁾。

一方、豆腐の製造工程においては、浸漬大豆磨砕時にリポキシゲナーゼ (LOX) 反応由来のラジカル反応でDDMPサポニンが分解されずに残存したDDMPサポニンが、生呉の加熱操作によって熱分解され、グループBサポニンと同時にマルトールが生じることが報告された^{11) 12)}。また、生豆乳の加熱温度が高く、加熱時間が長いほどグループBサポニンとマルトールの生成量が多かったことから、製造工程における加熱条件によって、豆腐のマルトール量はコントロールが可能であると推察された¹³⁾。

豆腐の製造法には、豆乳の調製工程の違いから加熱絞り製法と生絞り製法の2つの製法がある。加熱絞り製法は、呉を加熱した後におからを分離し、得られた豆乳に凝固剤を添加して豆腐を作る方法である。一方、生絞り製法は、加熱前の生呉から生おからと生豆乳を分離し、生豆乳を加熱して得た豆乳から豆腐を作る方法である¹⁴⁾。生絞り製法は伝統的な製法で風味に優れると言われるが、生おからと生豆乳の分離に手間がかかるため現在はほとんど作られておらず、市販豆腐の主流は加熱絞り豆腐である¹⁵⁾。また、加熱方

* 山口県立大学大学院健康福祉学研究所

** 山口県立大学看護栄養学部栄養学科

式には生呉または生豆乳を連続的に加熱装置へ送り込みながら加熱を行う連続式と、釜で一定量ずつ加熱を行うバッチ式がある。さらに、バッチ式に用いる釜には、蓋とシーリングを備えた密閉型と密閉されない開放型がある。

そこで、本研究では工業的に製造された市販豆腐の製造条件と風味成分量との関係を調べることを目的に、製造法および加熱方式の異なる市販豆腐中のサポニン量、マルトール量および遊離糖総量を測定し、比較検討を行った。また、マルトール量と豆腐の風味との関係を官能評価にて検討した。

実験方法

1. 試料および試薬

試料は、豆腐製造工場で工業的に製造された13種類の市販豆腐を用いた(表1)。各社の加熱条件を表2に示した。標準物質は、大豆種子より精製したBb (1.99nmol/10 μ l)、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン(マルトール)(和光純薬)、スタキオース(ナカライテスク)、ラフィノース(関東化学)、スクロース(関東化学)、グルコース(関東化学)、キシリトール(Merck)を使用した。

表1 試料豆腐

製造法	社名(所在地)	連続式		バッチ式	
		木綿	絹ごし	木綿	絹ごし
加熱絞り	AT社(滋賀県)	○	○	◇	◇
	BY社(奈良県)	○	○	◇	◇
	CA社(埼玉県)	○	○	-	-
	DM社(埼玉県)	-	-	◆	◆
生絞り	EK社(山口県)	-	○	-	-

◇:開放型, ◆:密閉型.

表2 各社の加熱条件

製造法	社名	加熱方式	加熱条件	パック後の加熱
加熱絞り	AT社	連続式	・40°C, 60°C, 80°C, 102°C (ゲージ温度)のラインを5~7分間で通過	72°Cの蒸気ルームを20分間で通過
		バッチ式(開放型:蓋あり)	・沸騰後2分間保持(スチームインジェクション) ・総加熱時間10分間	
	BY社	連続式	・110°Cまで15分間で昇温 ・110°C到達後110~120°Cで3分間保持	80°C, 20分間
		バッチ式(開放型)	・100°C到達後6分間保持	
CA社	連続式	・間接加熱(チューブ)にて70°Cまで7~8分間で昇温 ・70°C到達後、直接加熱(スチームインジェクション)で100°Cまで昇温 ・100°Cで5~6分間保持 ・スクリュープレス(1~2分)でおから除去後、プレートにより65°Cまで短時間で冷却	85°C, 60分間	
		DM社		バッチ式(密閉型)
生絞り	EK社	連続式	・蒸気温度60~104°Cの室を10分間で通過(直接加熱:スチームインジェクション) ・呉の最高温度は95°C程度(106°Cの室を通過時)	70°Cの湯で豆腐表面を殺菌(数秒間)

2. サポニンの測定

乳鉢ですり潰した豆腐 2 g に、終濃度が 50% (w/v) となるようメタノールを添加し、時々攪拌しながら室温下で 1 時間抽出後、遠心分離 (3000rpm, 15min) して得た上清をメンブランフィルター (0.45 μ m) に通し、試料液とした。試料液のサポニンの定量は田山と塚本の方法¹⁶⁾ を一部改変して行った。分析は高速液体クロマトグラフ LC-20AD (島津製作所)、UV-VIS 検出器 SPD-20A (島津製作所)、Shiseido CAPCELL PAK C₁₈, UG 120 (S-5 μ m, 4.6mm I.D. \times 150mm) カラムで行った。溶媒はアセトニトリル : 2-プロパノール : 超純水 : 酢酸 = 36:6:58:0.1 (v/v) (0.01% EDTA \cdot 2Na)、流速は 1.0ml/min、注入量 10 μ l、検出波長 205nm, 292nm の条件で行った。グループ B サポニン濃度はグループ B サポニン (Ba, Bb, Bc, Bb', Bc') のピーク面積から算出した。DDMP サポニン濃度は試料の DDMP サポニン (α g, β g, β a, γ g, γ a) のピーク面積と各 DDMP サポニンの分子吸光係数に基づく換算係数を用いて算出した。

3. マルトールの測定¹²⁾

試料液は、サポニン測定用試料液と同様の方法で調製した。マルトールの測定は高速液体クロマトグラフ LC-10AD (島津製作所)、UV-VIS 検出器 SPD-10A (島津製作所)、Shiseido CAPCELL PAK C₁₈, UG 120 (S-5 μ m, 4.6mm I.D. \times 250mm) カラムで行った。溶媒は 13% メタノール水溶液 (0.1% 酢酸, 0.01% EDTA \cdot 2Na)、流速は 1.0ml/min、注入量 10 μ l、検出波長 275nm の条件で行った。

4. 遊離糖の測定

乳鉢ですりつぶした豆腐 2 g に、内部標準のキシリトール (30 mg/ml) 0.5ml とエタノール 5ml を添加し、ボルテックスミキサーにて攪拌後、1 昼夜凍結させた。解凍した試料を遠心分離し、上澄み液を Sep-Pak C18、次いでメンブランフィルター (0.45 μ m) に通して HPLC 分析に用いた。遊離糖の測定は高速液体クロマトグラフ LC-10AD VP (島津製作所)、示差屈折計検出器 RID-6A (島津製作所)、Polyspher CH-PB (7.8 \times 300mm) カラム (関東化学) を使用し、溶出液は蒸留水、カラム温度 80°C、流速 0.4ml/min の条件で行った。スタキオース、ラフィノース、スクロースおよびグルコースの各含有量の総和を遊離糖総量とした。

5. 固形量の測定

固形量は常圧加熱乾燥法にて測定した。乳鉢ですりつぶした豆腐 5 g を 105°C の電気乾燥機内で恒量に達するまで乾燥し、乾燥前後の重量差から水分含量を求めた¹⁷⁾。100 g から水分含量を引いた値を固形量とした。

6. 分析値の有意差検定

分析値の有意差検定は、Mann-Whitney の U 検定¹⁸⁾ または一元配置の分散分析の後、Scheffé の多重比較検定¹⁹⁾ を行った。解析には StatView 日本語版 5.0 (SAS Institute Inc.) を用いた。

7. 官能評価

25°C に保った試料豆腐を縦約 5 cm、横約 3 cm、厚さ約 1 cm に調整し、白紙皿に載せて評価に供した。官能評価は 6 人のパネル (20 歳代女性 5 人、50 歳代女性 1 人) で行った。各試料の特性は、におい、甘味、こく味、不快味について 4 段階評価 (1 ~ 4 点) の評点法²⁰⁾ にて評価した。

実験結果および考察

1. 固形量

各豆腐の固形量を表 3 に示した。各豆腐のサポニン量、マルトール量および遊離糖量の比較には、水分含量による影響を除くため、各測定値を豆腐固形量 100 g 当たりの成分量に換算して用いた。

表 3 試料豆腐の固形量

製造法	社名	加熱方式	豆腐の種類	固形量 (g/100g 豆腐)
加熱絞り	AT 社	連続式	木綿	15.2 \pm 0.0
			絹ごし	12.0 \pm 0.0
		バッチ式	木綿	13.5 \pm 0.0
			絹ごし	11.9 \pm 0.0
	BY 社	連続式	木綿	15.1 \pm 0.0
			絹ごし	10.5 \pm 0.0
		バッチ式	木綿	17.2 \pm 0.0
			絹ごし	10.8 \pm 0.0
	CA 社	連続式	木綿	14.5 \pm 0.0
			絹ごし	12.6 \pm 0.4
	DM 社	バッチ式	木綿	11.6 \pm 0.0
			絹ごし	12.3 \pm 0.0
生絞り	EK 社	連続式	絹ごし	9.5 \pm 0.0

各分析値 (n=3): 平均値 \pm 標準偏差

2. サポニン量、マルトール量および遊離糖量

加熱絞り製法における加熱方式の違いと豆腐風味成

分量との関係を調べるため、連続式で製造されたAT社、BY社、CA社の木綿豆腐および絹ごし豆腐と、バッチ式で製造されたAT社、BY社、DM社の木綿豆腐および絹ごし豆腐の各サポニン量とマルトール量を比較した。

連続式で製造されたAT社、BY社、CA社の豆腐は、木綿豆腐、絹ごし豆腐ともに、グループBサポニン量に大きな差はみられなかった(図1)。マルトール量は、木綿豆腐では3社間に差は認められなかったが、絹ごし豆腐ではCA社がAT社とBY社よりもわずかに多いことが認められた(図1)。豆腐のサポニン量に3社間で大きな差がなかったのは、大量生産に用いられる連続式加熱の加熱条件がほぼ一定であったためと考えた。CA社製の絹ごし豆腐のマルトール量が他の2社よりも多かったのは、具の沸騰保持時間が5~6分間と他の2社よりもわずかに長かったため(表2)に、マルトール生成量が多くなったと推察した。また、同じCA社製の豆腐で、連続式の木綿豆腐よりも連続式の絹ごし豆腐のマルトール量が多かったのは、絹ごし豆腐には木綿豆腐の製造で行われる圧搾の工程が無く、圧搾によるマルトールの溶出が起らなかったために豆腐中により多く保持されたと考えた。

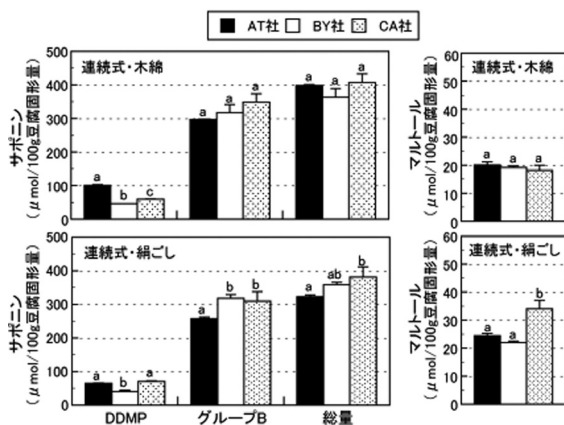


図1 連続式の木綿豆腐と絹ごし豆腐中のサポニン量およびマルトール量
木綿豆腐または絹ごし豆腐の各測定項目において、異なるアルファベット間に $p < 0.05$ で有意差あり

一方、バッチ式で製造されたAT社、BY社、DM社の木綿豆腐と絹ごし豆腐のグループBサポニン量には大きな差は認められなかった(図2)ことから、バッチ式におけるDDMPサポニンの分解は3社の製品で同程度であったと考えた。マルトール量は木綿豆腐、絹ごし豆腐ともにBY社で最も少なく、次いでDM社、AT社の順に多かった(図2)。これは、BY社が開放型のバッチ式であることに加え、具の沸騰保

持時間がAT社は2分間であるのに対しBY社は6分間と長く(表2)、生成したマルトールの一部が沸騰保持中に揮発したと推察した。DM社は密閉型のバッチ式であることから加熱によりマルトールが揮発したとは考えにくく、他の2社が沸騰保持時間を設けているのに対してDM社は沸騰保持時間を設けずに昇温終了後すぐに具を絞りにかけたため、マルトールの生成量が少なかったと考えた。一方、AT社の豆腐にマルトールが多かった理由は、具の沸騰保持2分間がマルトールの生成と揮発のバランスに適度であったためと考えた。このことから、バッチ式で製造された豆腐では生具の加熱条件、特に沸騰保持時間が豆腐中のマルトール量に影響すると推察した。

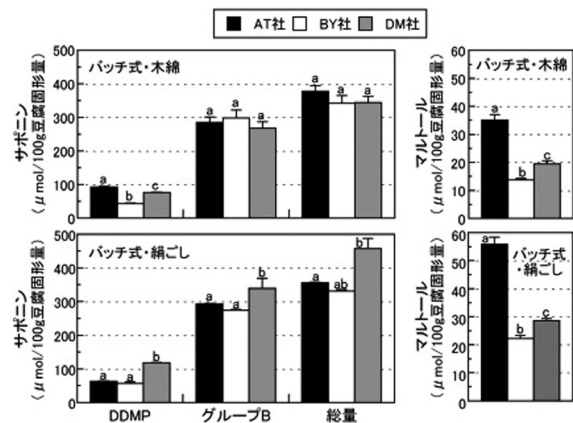


図2 バッチ式の木綿豆腐と絹ごし豆腐中のサポニン量およびマルトール量
木綿豆腐または絹ごし豆腐の各測定項目において、異なるアルファベット間に $p < 0.05$ で有意差あり

3. 官能評価

マルトール量と豆腐の風味との関係を検討するため、不快味成分のサポニンと甘味を示す遊離糖の含有量がほぼ等しく、マルトール量が異なるAT社、BY社、EK社の連続式の絹ごし豆腐の官能評価を行った。その結果、マルトール量が多い豆腐ほどにおいて(豆臭)と不快味が弱くなる傾向が見られたが、甘味およびこく味とマルトール量との関連は認められなかった(図3)。市販豆腐の約3倍量のマルトールを添加した豆腐は、マルトールを添加していない豆腐と比べて豆臭などのにおい、こく味、不快味が弱くなる傾向が認められた¹³⁾ことから、マルトールを多く添加した豆腐ではこく味が弱く感じられるが、市販豆腐中に含まれる程度のマルトール量では、こく味への影響は無いと推察した。

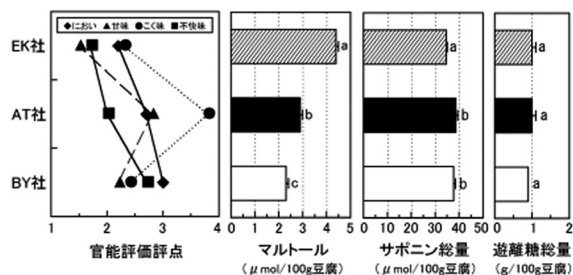


図3 EK社、AT社、BY社の連続式・絹ごし豆腐の官能評価
官能評価評点：におい・不快味・甘味：1感じない 2ほとんど感じない 3やや感じる 4感じる こく味：1淡泊 2やや淡泊 3ややこくがある 4こくがある
各社間の豆腐において、異なるアルファベット間に $p < 0.05$ で有意差あり

以上の結果より、開放型のバッチ式で作られた豆腐のマルトールは、生呉の加熱温度と加熱時間が十分であると生成量が増加するが、生呉の沸騰保持時間が長すぎると加熱によって生成されたマルトールが揮発し、減少すると推察した。また、豆腐のマルトール量が多いほど、におい（豆臭）と不快味が弱く感じられる傾向が認められた。これらのことから、豆腐製造工程における加熱方式と加熱温度・時間は、豆腐中のマルトール量に影響を与えると推察した。今後、本結果を踏まえ、豆腐の風味の特徴とマルトールをはじめとする豆腐中の各香り成分との関係について明らかにする必要があると考えられた。

要約

製造条件の違いが豆腐の風味に与える影響について検討するため、製造法と加熱方式の異なる13種類の市販豆腐のサポニン量、マルトール量および遊離糖総量の測定と評点法による官能評価を行った。その結果、バッチ式加熱では呉の加熱工程における沸騰保持時間が、DDMPサポニンの熱分解によるマルトールの生成と高温下でのマルトールの揮発のバランスに影響を与えることから、沸騰保持時間が適切であると豆腐のマルトール量は多くなることが示唆された。一方、連続式加熱で製造された絹ごし豆腐は、呉の沸騰保持時間が長いとマルトール量がわずかに多くなることが認められた。官能評価結果から、マルトール量が多い豆腐ほどにおい（豆臭）と不快味を弱く感じる傾向が認められた。

引用文献

1) 平 春江, 国産大豆の品質特性とその変動要因の解明, 日本食品工業学会誌, 39 (1), 122-133 (1992) .

- 2) 平 春江, 田中博美, 斎藤昌義, 国産大豆の全糖・遊離型全糖および遊離糖類の含量, 日本食品工業学会誌, 36 (12), 968-980 (1989) .
- 3) 大久保良一, 大豆のDMF (Dry Mouth Feel, あく, 不快味) 成分と豆腐等の食品加工におけるその挙動, 日本食品工業学会誌, 35 (12), 866-874 (1988) .
- 4) Mahfuz, A. A., Tsukamoto, C., Kudou, S. and Ono, T., Changes of Astringent Sensation of Soy Milk during Tofu Curd Formation, J. Agric. Food Chem., 52 (23), 7070-7074 (2004) .
- 5) 島田和子, 野村寛美, 原 由美, 藤本房江, 喜多村啓介, 豆腐の食味に及ぼす大豆リポキシゲナーゼの影響, 45 (2), 122-128 (1998) .
- 6) 島田和子, 犬山有紀子, 森下昌美, 高橋良二, 喜多村啓介, 豆腐の食味に及ぼす脂質酸化生成物の影響, 食科工, 45 (2), 122-128 (2001) .
- 7) Kobayashi, A., Tsuda, Y., Hirata, N., Kubota, K. and Kitamura, K., Aroma Constituents of Soybean [Glycine max (L.) Merrill] Milk Lacking Lipoyxygenase Isozymes, J. Agric. Food Chem., 43 (9), 2449-2452 (1995) .
- 8) 広山 均, 香料の種類, 「フレーバー—おいしさを演出する香りの秘密—」, 第1版, (フレグランスジャーナル社), 東京, pp.53 (2005) .
- 9) 小林彰夫, 王 冬梅, 山崎美保, 巽 規子, 久保田紀久枝, 豆腐の風味形成に関与する香り成分, 食科工, 47 (8), 613-618 (2000) .
- 10) Yoshiki, Y., Kudou, S. and Okubo, K., Relationship between chemical structures and biological activities of triterpenoid saponins from soybean, Biosci. Biotechnol. Biochem., 62 (12), 2291-2299 (1998) .
- 11) 末村愛友美, 大豆加工操作におけるDDMPサポニンの分解機構の解明, 平成19年度山口県立大学生生活科学部栄養学科卒業研究論文 (2008) .
- 12) 竹内ゆりえ, 豆腐香り成分マルトールの生成機構, 平成19年度山口県立大学生生活科学部栄養学科卒業研究論文 (2008) .
- 13) 小山祐紀子, 久保田愛美, 豆腐製造における香り成分マルトールの生成, 平成20年度山口県立大学生生活科学部栄養学科卒業研究論文 (2009) .
- 14) 浜田孝彦, 豆腐を中心とした東アジアの大豆食品, 「日本のもめん豆腐」, 初版, (幸書房, 東京), pp.128-129 (2004) .
- 15) 浜田孝彦, 木綿豆腐の原料・製法・品質に関する

- る地域性,「日本のもめん豆腐」,初版,(幸書房,東京),pp.74-75(2004)。
- 16) 田山一平,塚本知玄,大豆サポニンの定量分析法,エダマメ研究会報,4,22-29(2006)。
- 17) 安井明美,食品成分の測定,「新食品分析ハンドブック」,菅原龍幸,前川昭男監修,初版,(建帛社,東京),pp.15-17(2000)。
- 18) 渡邊宗孝,寺見春恵,もう少し詳しく知りたいならII,「ビギナーのための統計学」,初版,(共立出版,東京),pp.121-131(2005)。
- 19) 石村貞夫,1元配置の分散分析,「分散分析のはなし」,初版,(東京図書,東京),pp.73-161(1995)。
- 20) 松本伸子,官能検査,「新版 食品の官能評価・鑑別演習」,第2版,日本フードスペシャリスト協会編,(建帛社,東京),pp.15-41(2006)。