

総 説

調理加工と蛋白質変性

鈴木たね子\*

調理は火加減、塩加減、酢加減、水加減によって、いろいろの風味の料理を作り出すことができる。近頃は、そのほか冷凍解凍の問題も無視はできないであろう。これらの調理上の基本操作は、温度、塩、pHが蛋白質にあたえる影響および水と蛋白質の関係など蛋白質化学の興味深い問題にもとづいている。

1. 蛋白質の特性

羊毛、卵白、血液、乳汁はそれぞれ外観が非常に異なるにもかかわらず分析化学的にしらべると、C 50~55%、H 6~7%、O 25~30%、N 12~19%、S 0~2.5%というほとんど均一な元素組成からなる。これらの物質は生体に非常に重要なものという意味で、かつて Proteios (Proteinの語原) と名づけられた。また蛋白質を酵素、あるいは酸、アルカリで加水分解するとアミノ酸になる。したがって蛋白質の構成単位がアミノ酸であることが明らかとなった。最近の有機化学は、蛋白質を一つの有機物として純化し分子量を決定し、その構成アミノ酸も明らかにしてきた。しかしそれだけでは蛋白質の示す固有の行動を説明するにはなお不十分である。アミノ酸組成は蛋白質間で、それぞれの蛋白質の性質が異なるほどには大きな相違がない。

蛋白質の固有の性質を知るには蛋白質がコロイドの分類に入る巨大分子であることを認識しなければならぬ

第1表 種々の粒子の大きさ

物質名	粒子の直径
水素	0.1 mμ
水分子	0.3
砂糖分子	0.7
蛋白質	>5
金コロイド	15~20
球菌	500

い。第1表は、種々の粒子の直径を示したものである

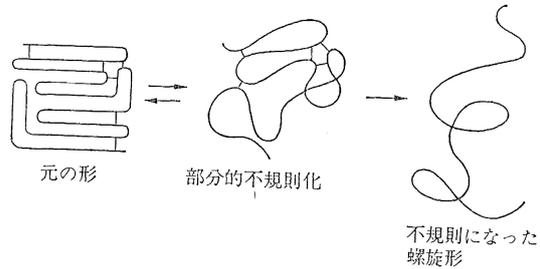
\* 東海区水産研究所

が、真の溶液となる分子の大きさと蛋白質分子の大きさの相違が明らかであろう。一般の有機化合物の分子量は100~200のものが大半を占め、300以上のものは少ない。また脂肪は800~1000の間でかなり大きい蛋白質の分子は数万から数千万にも及ぶ。このように分子量が大きくなると粒子は自由に独立して動くことは困難となり、互に隣接した粒子の影響を受けやすくなるので、それぞれの粒子の形が性質を決定する大きな要因となる。

蛋白質はアミノ酸がペプチッド結合で連結したポリペプチッドの鎖を基本構造としており、これを蛋白質の1次構造と称している。この鎖はたたみ込まれている場合もあり、伸びた形のものもある。伸びた形をβ型(一直線ではなくジグザグの形をしていることがX線図で確かめられている)、たたみ込まれているものをα型という。この鎖は、さらに一定の立体的空間構造を保っている<sup>1~4)</sup>。これを蛋白質の高次構造とよんでいる。ペプチッド鎖が、糸まり状の空間構造をとっているものを球状蛋白質といい、全体として細く長い形に配置されているのが糸状蛋白質である<sup>1~4)</sup>。蛋白質のこれらの構造は、-S-S-結合、イオン結合、水素結合、疎水結合等によって簡単にほぐれないようにとめられている<sup>1~4)</sup>。

食塩の溶液をはげしくかきまぜたり、また加熱したりしても、物理的性質は何ら変化しないが、蛋白質の溶液は、はげしくかきまぜただけでも変化し、加熱すれば凝固する。これは、蛋白質の構造を維持している結合が、熱または機械的刺激によって、切断されるためである。そして折りたたまれたペプチッド鎖がほどけて蛋白質の形態が変化する(第1図)<sup>5)</sup>。球状蛋白質がほどけると、分子の形は球形から糸状になる。糸状になると隣のほどけた分子と接近しやすくなり、互いの分子間の反応が起りやすい。また折りたたまれた分子の内部にあった反応性の基(endo group)が表面にでたり(exo groupとなる)、同時にいままで封鎖されていたgroupが自由に

第1図 蛋白質分子の崩壊



なるため反応性が増大する。したがって蛋白分子がほどけた次の段階では、蛋白分子がからまり合っている凝集する。チーズは加熱すると糸を引くがこれは球状蛋白が変性して糸状になったためである。肉に塩を入れて擂ると、粘稠な肉糊となるが、長期間冷凍した魚肉や鮮度低下した魚肉では粘稠度が落ちる。糸状蛋白である筋原繊維蛋白が変性して球状に近い形態になったために粘性が低下したことに原因している。

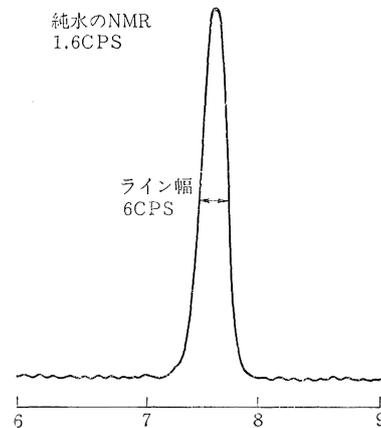
## 2. 蛋白質と水

多くの生体や食品では蛋白質は常に水と共にある。また最近の研究では蛋白質の高次構造を保っているのは、蛋白の疎水結合であり、水分子が高次構造の維持に重要な役割を持っていることが明らかとなった<sup>6)</sup>。蛋白質に含まれる水の非水化（乾燥による脱水、凍結による水分子の氷晶化）は蛋白の疎水結合を破壊して容易に変性を誘起する。蛋白質の熱に対する抵抗は乾燥していると非常に強い。卵アルブミンは水溶液の時56℃で凝固するが乾燥状態では120℃に5時間加熱しても溶解性が失われない。

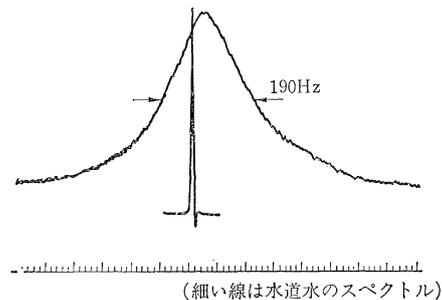
肉の成分の80%は水であるが、そのように多量の水を含みながら、肉から水が流出しないのは、蛋白分子が水分子を引きつけ、その水分子は更に水素結合で近くの水分子を引きつけているからである<sup>7)</sup>。組織の中には、スポンジに含まれた水のように単に構造の中に機械的に保持されているものもあり、そうした水は一定の圧力をかけると容易に流出する。水がどのような物理的状态で生体や食品の中に存在しているかは、調理技術にとって、非常に重要な問題であろう。生体や食品中の水の状態は、従来慣例的に使われていた結合水、自由水という概念では充分説明できない。しかしながら、水の物理的状态を正確に測定することは未だかなり困難である。近年、水分子のプロトンの動き方を直接核磁気共鳴（NMR）スペクトルによって測定し、食品中の水分活性を推定しようとするところみがなされている<sup>8)</sup>。2つの大きな磁場の間に分子を入れると、プロトンの動きやすいものは回転し、シグナルのライン幅がプロトンの動きやすさ

に比例して狭くなる。第2図、第3図は、それぞれ魚

第2図 魚肉中の水分の60MHz高分解能NMRスペクトル



第3図 食パン中の水分60MHz高分解能NMRスペクトル



肉<sup>8)</sup>、食パン<sup>9)</sup>のNMRスペクトルであり、いずれも純水とくらべて、スペクトルのライン幅が著しく広い。魚肉のライン幅は1.5%寒天ゲルとほぼ等しく、水分子の動きやすさは1.5%寒天ゲルとほぼ同じ<sup>10)</sup>（温度によってももちろん相違する）程度であると思われる。NMRスペクトルの測定からいろいろの食品の水分活性を簡単に測定（食品を細かくして試料管に入れて測る）できる。

蛋白が変性すると水を引きつける力（保水性）が減少し、また塩の存在やpHによっても蛋白の保水性が変化する。これらについては後の項で述べるつもりであるが、水の状態を測ることから逆に蛋白の状態を推定することができるであろう。

## 3. 加熱変性

蛋白質の加熱変性を、畜肉、魚介肉を焼いたり煮たりする例をとって説明してみる。

肉は筋繊維が無数に集まって束になり、それがさらに集まって一定方向に走る大きな束となってできている。肉には筋漿といわれる肉汁が含まれていて、その中に筋

繊維が浸された状態になっている。筋繊維には筋原繊維蛋白(ミオシン, アクトミオシン等これをミオシン系蛋白ともいう)が、肉汁には肉漿蛋白(ミオゲン系蛋白)が含まれている。そのほか、肉の結締組織には硬蛋白質が含まれている。第2表に示したように肉に含有される蛋

第2表 魚介肉, 畜肉の蛋白組成

動物名	蛋白質%	純蛋白中の組成%		
		ミオゲン系蛋白	ミオシン系蛋白	硬蛋白質
タラ		21	76	3
ヒラメ	17.3~19.7	18~24	73~79	3
マアジ	17.0~18.9	17~23	74~80?	3?
コイ	15~17	23~25	70~72	5
電気ナマズ		18~28	65~71	7~12
サメ		17	73	10
スルメイカ	14~18	12~20	77~85	2~3
ヤリイカ	"	17	80?	3?
マダコ	"	22	75?	3?
サザエ足	17.2~18.1	7~14	37~43	47~59
アワビ	11.6	5	>27	?
アサリ	10.0	17	>30	?
牛肉	18~19	17	68	15
ウサギ肉	17~20	17~24	39~57	15~17
ニワトリ(1カ月)		33	62	5

白組成は、肉の種類によって異なる。一般に魚肉は畜肉よりも硬蛋白質の含有量が少ない。魚肉は畜肉よりも柔らかい理由である。

肉を加熱すると65℃近くで凝固する。純粋な蛋白質溶液ではミオシン系蛋白は44~45℃で凝固が始まり50℃で完了する。ミオゲン系蛋白は55℃で凝固を始め62℃で完了する。ミオシン系蛋白は加熱で収縮するが、ミオゲン系蛋白は豆腐状に凝固する。肉の中でミオゲン系蛋白はゾルの形で存在し、加熱するとまず凝固温度の低いミオシン系蛋白が凝固して構造をつくり、この中にミオゲンがゾルの状態とどまり、さらに温度が上がるとミオゲンも凝固する。ミオゲンの熱による変性によって、ミオシン系蛋白の凝固物を互につなぎ合わせる糊の役目をする。魚肉では煮ると柔らかくなるタラのような魚種と煮ると固くなるカツオなどがある。タラは全蛋白質の13~18%がミオゲン系蛋白であるのに反し、カツオでは35~37%がミオゲン系蛋白である。また、カツオからは“かつおぶし”すなわち節(ふし)ができるが、“でんぶ”はできない。タラは煮ると“でんぶ”になるが節にならない。節ができる魚とでんぶができる魚の相違は、接着剤の役目をするミオゲン系蛋白の含有量のちがいにあられる<sup>11)</sup>。第3表<sup>11)</sup>は各種魚肉の全蛋白中のミオゲン系蛋白の含有量を示したものである。

第3表 各種魚肉中のミオゲン蛋白/全蛋白

魚種	ミオゲン系蛋白/全蛋白%
スケソウ	12.8, 17.8
アンコウ	19.4
マダイ	21.5
ハゼ	22.1
メカジキ	23.5
コイ	23.6, 27.6, 30.0
ホウボウ	28.9
フッコ	30.5
イナダ	32.0
ボラ	32.6
マガロ	36.7
カツオ	34.9, 39.0
アジ	40.8, 41.1
サバ	47.8, 55.9, 56.2

筋肉に含まれる蛋白のなかで熱収縮を起すのはミオシン系蛋白のみではなく、硬蛋白質のコラーゲンはもっと強い収縮をする。コラーゲンの含有量は畜肉は魚肉にくらべてはるかに多いので、焼いた時に魚肉よりも牛肉の方がちぢみやすい。しかしコラーゲンは水と60℃以上に長く加熱するとゼラチンとなって柔らかくなる。結締組織の多い肉も長期間煮れば柔らかくなる。コラーゲンのゼラチン化は“煮こごり”製造の原理でもある。第4表はサ

第4表 サザエ肉中の蛋白組成

(純蛋白中の%)

筋肉部位	ミオシン系蛋白	ミオゲン系蛋白	硬蛋白質
内臓付近	61~78	14~27	4~19
アシ	37~43	7~14	57~77
フタ	57~68	8~12	23~35

ザエ肉中の蛋白組成である。内臓近くの肉は生の時は非常に柔らかく、煮ると固くなる。しかしサザエの足の肉は硬蛋白質が多いので生の時は固いが70~100℃に加熱すると柔らかくなる。フタの肉はこの中間である。壺焼きの温度でコラーゲンがゼラチン化するので、硬蛋白質の量の多少によって、やわらかさが異なってくる<sup>11)</sup>。

牛肉を焼く時に、外側はいち早く65℃になり、蛋白質が凝固するが、肉は熱の伝導が悪いから内部は未だ温度が上がらず蛋白が凝固しないで流動している。しかし内部の呈味成分は表面の凝固した変性蛋白の層にさえぎられて外に流れ出しにくい。肉の中心部もやっと収縮を始めた程度の焼き加減がおいしいとされている。肉の厚さがうすいと外側と内側の温度差が少ないために速く内部まで収縮凝固しパサパサした感じになる。火を弱くし温度の上昇をゆるやかにして焼くと、外側に蛋白の凝固層ができるのがおそく、内部の呈味成分が流出して味が悪

くなる。しかしスープのだしをとる場合は、内部の呈味成分が流出した方が良いので火を弱くし外側に凝固蛋白質の層を早くつくらないようにして加熱する。

蛋白分解酵素によって基質蛋白質が分解されやすくなるためには、蛋白の構造がほぐれた方がよい。したがって、蛋白分子のほどけが起った程度に加熱変性したものは消化が良い。半熟の卵は、蛋白質が初期の変性をうけて、ペプチッド鎖がほぐれて酵素によっておかされやすくなるので消化が良く、病人食として愛用される。またイカ肉は煮ると著しく収縮してゴムのように固くなるが、初期の熱変性をうける程度に調理すれば消化が良いと考えられる。

#### 4. 塩およびpHの影響

ミオシン系蛋白は稀い塩の溶液(0.5M KCl, 0.5M NaCl等)に溶けるが、水には溶けない。魚肉に約2.5%の食塩を加えて搗ると、ゲルの状態にある肉蛋白質が溶けてゾルの状態となり粘潤な肉糊となる。どうして肉糊ができるかという点、ミオシン系蛋白のアクチンとミオシンが塩溶液によって溶けてきてアクトミオシンという非常に長い糸状の分子型の蛋白になるからである。分子の型が糸状であるほど粘度が高い。畜肉では、たとえばウサギのひき肉に0.5Mの食塩水を加えてかきまぜても、短時間ではミオシンだけが溶け出しアクチンは溶けてこない。ミオシン分子はやはり糸状分子であるがアクトミオシン程長くないので、粘度は魚肉の塩抽出液よりも低い。しかし24時間続けてかきまぜていると、やっとアクチンが溶出してアクトミオシンが出来、非常に粘潤な溶液となる。魚肉と畜肉の違いはアクチンの抽出されやすさが違うことである。したがって畜肉に2.5%程度の食塩を入れて搗っても魚肉ほど粘潤な肉糊にならない。このようにしてできた魚肉の肉糊を加熱すると、ゾルになったミオシン系蛋白は凝固して弾力のあるゲルを形成し、いわゆるかまぼこができる。魚肉に塩を入れて搗るのは調味を目的にしたものではなくて、“かまぼこ”をつくるための必須条件である。

蛋白質は非常に高濃度の塩に溶けず、いわゆる塩析現象が起る。塩析は蛋白質の脱水による凝固であり、肉は透明感を失って白濁する。塩蔵による食品の保存は古くから用いられているが、その原理は高濃度の塩によって脱水し細菌の繁殖を防止するものである。

魚を焼く時にあらかじめ塩をふっておくと、身がしまって水っぽさがなくなるのは、食塩による蛋白の脱水凝固が軽度起きて身がしまった感じになるのかもしれない。

蛋白の持つさしひき電荷が中和すると、すなわち電荷

が失なわれると分子間の斥力が弱められて凝集する。また水和の中心を失って水和性が減る。蛋白質のさしひき電荷を変えるのは塩およびpHである。したがって食塩を適当に使用したり、pHを変えることで、蛋白質の水和性を変えることができる。冷凍肉を解凍すると肉汁が流れ出す(ドリップ)が、これは蛋白質が変性して水和性が減少したためである。水和性が減少すると肉自身も硬くなりソーセージ等をつくる時の粘着性を減少する。このドリップの流出を防止するには、短時間20%の塩水につけ魚肉中の食塩濃度を1%余りにする。蛋白の水和性が増し解凍した時のドリップ流出を防ぐことができる。塩の蛋白に対する水和性は肉のpHによって非常に大きく変わり、酸性では食塩が存在するとかえってドリップ量が多くなる。

魚肉を酢漬けにすると、表面が白濁し凝固した感じになるが、酸性側にあるミオシン系蛋白の等電域で蛋白が沈澱凝固するためである。

#### 5. 凍結解凍

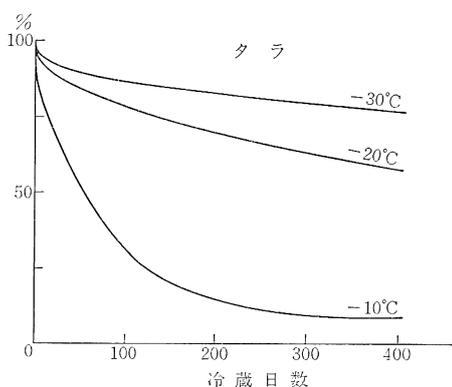
凍結による蛋白の変性は、水が氷晶になることが大きな原因である。生体を低温にした場合でも、もし氷晶が生成しないように低温に保持したならば生体の蛋白は変性しにくい。イソペンタンに非常に細かくした魚肉を浸漬すると、Vitrificationと称するガラス状の細かい氷が細胞の中に浮かんできた状態となり、一種の過冷却状態となることをルイエーが認め、そのように、氷晶が無いような状態で保持すると蛋白の変性がかなり抑制されることを明らかにした<sup>13)</sup>。

肉を凍結保存した時の蛋白の変性は、ミオシン系蛋白の凝集によるもので、肉蛋白が不溶化し、肉質が硬化する、魚介肉は種類によって凍結貯蔵に耐えにくいものと比較的凍結貯蔵しても変化しにくいものがある<sup>14)</sup>。前者に属するものにタラ、スケソウ、メヌケ、オヒョウ、カニ、カキ、エビなどがあり、後者にはアジ、サバ、マグロなどがある、冷凍変性しやすい魚は水分が多い。タラ、カニの肉は蛋白が15%位でアジ、サバの約20%に比べると少ない。水分を引きつけ保持する蛋白が少ないことは肉の保水性が弱くなるのは当然である。また蛋白質の性質そのものもタラは不安定で変性しやすい<sup>15)</sup>。冷凍すり身は、水晒しをしたスケソウの落し身に冷凍変性防止剤として砂糖やソルビトールを加え冷凍貯蔵する。冷凍による蛋白変性を防止する砂糖、ソルビトールの作用機序については明らかにされていない。

最近の説では凍結による蛋白の変性は、蛋白の高次構造をささえている疎水性結合近傍の水の非水化により疎水性結合が切断され、蛋白の構造がほどけて最終的に凝

集を起すためであるといわれている<sup>16)</sup>。また Love は凍結貯蔵中魚肉の蛋白質の変性を組織の中の氷晶の大きさと氷晶の生成する位置によって論じている<sup>17~19)</sup>。筋繊維の内部に細かい氷晶ができると蛋白質の変性が起きにくい、筋繊維外に大きい氷晶ができると蛋白質の変性が起きやすい。氷晶の大きさとそれができる位置は凍結速度および原料魚の鮮度に関係する。鮮度が良く凍結速度が早いもの程細かい氷晶が筋繊維内にできる。第4図に示したように冷凍魚は $-30^{\circ}\text{C}$ に貯蔵するとかなり長期間変化しな

第4図 冷蔵日数と溶出アクトミオシン量



いが貯蔵温度が高くなるにつれ蛋白質変性が早い<sup>20~22)</sup>。冷凍品は単に低い温度で貯蔵すれば良いかという、むしろ非常に大事なのは冷凍品をフリーザーから出し入れして温度の変動を与えないことである。凍結によって生じた微細な氷の結晶は長期間の貯蔵によって結晶の数は減じ、それに伴ってしだいに大きな氷晶が成長する。この氷晶の成長は貯蔵温度が一定でないときにもっと促進される<sup>23)</sup>。したがって冷凍品を一部切りとって使用し、残りをまたフリーザーに入れることをくりかえすのはもっとも悪い状態である。包装冷凍食品も台所まで持ち込んだら、適当な方法で解凍しその日のうちに食膳にのせるのが無難で、一部使用あるいは長期保存には管理について充分の注意が必要である。

最近ではコールドチェーンの発達によって消費者の手許まで温度管理の行きとどいた冷凍品がとどくようになった。しかし解凍は消費者が行なう場合が多い。冷凍品はいずれも見かけ上カチカチに凍っているので良否は見わけにくい品質にはかなりいろいろのものがある。もしすでに蛋白質が変性してしまった冷凍品にあつたならば、台所でいかに上手に解凍に努力してみても決して良い品質のものにもどらない<sup>24)</sup>。解凍は急速にしかも低温で行なわれるのが最も良いが、急速解凍するためにはある程度温度の上昇をさげられない<sup>24)</sup>。どのような条

件が良いかは蛋白質変性に与える温度と時間の関係でできる。解凍方法と蛋白質変性の関係は未だ基礎的データを集積している段階である。

#### おわりに

調理技術は蛋白質化学の応用問題として非常に興味深いにもかかわらず未だ充分説明できないことが多い。これら一つずつ系統的に解明することによって、新しい調理技術の創造も可能であり、また食品工業に貢献することも大であらう。以上記述したことは、かなり水産物にかたより過ぎたうらみはあるが、何らかの足がかりになれば幸である。

#### 引用文献

- 1) Putnam, F.W. : "The Proteins" 1, (1953)
- 2) Anson, M.L. : "Advances in Protein Chemistry" 2, (1945)
- 3) Bull, H. B. : Cold Spring Harbor Symposia Quart. Biol. 6, (1938)
- 4) Haurowitz, F. : "The Chemistry and Function of Proteins" (1963)
- 5) Kauzman, W. : "Denaturation of Proteins and Enzymes" 70, (1954)
- 6) 例えば, Brandts, T.F. : "Heat effect on proteins and enzymes" Biological Macromolecules I, 24-72 (1968)
- 7) Gilbert N. Ling : Food Technol. 22, 1255(1968)
- 8) 鈴木たね子・竹内誠 : 食品工誌 17, 110 (1970)
- 9) 外山弦・鈴木昭夫 : 計装 13 (6), 88 (1970)
- 10) Hechter, O., Wittsruck, T., McNiven, N. and Lister, G : Proc. Natl. Acad. Sci. 46, 783 (1960)
- 11) 高橋豊雄 : New Food Ind. 2 (9), 38 (1960)
- 12) 志水 寛 : 食品工誌 16, 529 (1969)
- 13) Love, R. M. : J. Food Sci. 27, 544 (1962)
- 14) 田中武夫 : 水産界 1015, 68 (1969)
- 15) Connell, J. J. : Biochem. J. 80, 503 (1961)
- 16) 花房尚久 : "凍結・乾燥と細胞障害" 1, (1969)
- 17) Love, R.M. : J. Sci. Food. Agr. 9, 609(1958)
- 18) " : Nature 181, 1334 (1958)
- 19) " : J. Sci. Food Agr. 12, 442(1961)
- 20) Dyer, W.J. : Food Res. 16, 522 (1951)
- 21) Dyer, W.J. et. al. : J. Fish. Res. Bd. Can. 13, 569 (1956)
- 22) Lvijpen, A.F.M.G. : Nature 180, 1422 (1957)
- 23) 松本重一郎 : 食品工業 8 (5), 61 (1965)
- 24) 田中武夫 : 調理科学 2, 48 (1969)