

## 蛋白質と調理 (I)

右田正男

## 蛋白質食品の調理的性質

栄養と美味。われわれの食生活において、蛋白質食品に与えられた評価は、この一言につきるといってもいいだろう。蛋白質食品の栄養価値は、専ら主成分である蛋白質そのものによってきめられる、といってさしつかえない。味に関しても、蛋白質が重要な役割を果たしていることはたしかであるが、蛋白質料理の示すせまい意味の味、すなわち、直接味覚に感ずる化学的な味は、主にエキスなど水溶性の共存成分や、添加した調味料によるものであって、蛋白質が関係しているのは主として舌ざわり、歯ごたえ、歯切れなどといわれる物理的な味ともいうべきものであり、しかもそれが蛋白質料理の味を決定する重要な因子となっている。死直後の魚肉に冷水をそそぎ筋肉の生化学的な硬直と収縮をおこさせた“あらい”，筋肉蛋白質の熱凝固と熱収縮を利用した焼き肉などはこのいい例である。もっとも焼き肉の場合、蛋白質は焼き肉のもつ“こげあじ”にも関係しているといわれる。すなわちこげあじは、熱による肉蛋白質の部分的分解生成物によるものとされ、その効果は一種の化学的な味を与えるとともに、その匂が焼き肉のもつ他の味に協力的にはたらくのであろう。しかしそれも、蛋白質の凝固と収縮による物理的な味があつてのことといえる。

蛋白質が食品の物理的な味に重要な役割を演ずるのは、蛋白質がきわめて変化しやすい微妙な性質をもっている、たとえば凝固しやすく、しかもその生成物は蛋白質の種類や凝固の条件などによって多種多様の物理的性質を示すためである。蛋白質の溶液を熱すると多くの場合凝固がおこる。その結果綿のような沈澱になることもあり、塊となって液から分離することもあり、また溶液全体がかたまって弾力のあるゼリーとなることもある。またミルクや豆乳を熱していると、液の表面に薄い膜ができる。蛋白質によってはその溶液をただかき廻すだけでも、蛋白質は気泡と溶液の界面で薄膜となって気泡を包み、気泡の合併や破壊をふせぐ。ミルクがふきこぼれたり、卵

白がよく泡立つのは、いずれもその蛋白質が薄膜となりやすく、気泡を保護するためである。

蛋白質はこのように変化しやすい。しかも大切なことは、その変化がごくおだやかな条件によってもおこること、およびちょっと条件をかえる、たとえば、少量の酸や塩を加えることによって変化は著しく促進され、かつ生成物の性状に大きなちがいを生ずることである。したがって一寸調理法をかえると、同じ原料から形も味もかわった食品をつくることのできる。たとえば魚肉からあらい、さしみ、酢の物、煮ざかな、焼ざかな、かまぼこ、ひものと形のかわったそれぞれ特有の味をもった食物を作ることができる。蛋白質食品の調理加工の要は、蛋白質の変化しやすい性質を巧みに利用し、われわれの望むような性質をもった食物を作るにあるといってもさしつかえない。しかしそれにはまず蛋白質の性質、ことになぜ変化しやすいのかそのしくみを知らなければならない。

## 蛋白質の変性しやすさ

蛋白質分子は約20数種の $\alpha$ -アミノ酸が、数百から数千は普通、数万ないし数十万も珍らしくないというほど多数結合してできたものである。したがって分子量がきわめて大きい大型の分子で、高分子といわれるものの一種である。このような化学組成のどこが蛋白質の変化しやすい性質に関係しているのであろうか。結合しているアミノ酸の数が少いだけで、蛋白質と全く同じような化学構造をもったポリペプチド、高分子ではあるが構成単位がちがひ、単糖類やその酸誘導体(ウロン酸)の縮合した多糖類はいずれも蛋白質の示すような変性(比較のおだやかな条件によってひきおこされる性質の変化)をおこさない。したがって蛋白質が変性しやすいのは、ただ高分子であるとか、特殊な化学構造とかだけによるものではなく、この二つに由来する特性を併せもった結果と考えられる。

したがって、蛋白質の特性を明らかにするには、当然高分子であるということおよびアミノ酸を単位とした特

殊な化学構造をもっているということを基礎としなければならぬ。このうち比較的入りやすく、しかも食品の調理加工の立場から最も注目値すると思われるものは、その化学組成に基づく電気的性質であって、これだけを理解しても蛋白質の調理のさい日常経験するいろいろの事実の意味を明らかにすることができ、また応用の途もいろいろ開かれ、得る所が多いのではないかと思う。

### 蛋白質の電気的性質

蛋白質は電気的性質が複雑であって、1分子中に多数の正および負の電荷があり、しかもpHによって電荷の総量がちがうばかりでなく、正負電荷の割合もことなる。酸性になるに従い負電荷がへり、強酸性では正電荷のみとなり、反対にアルカリ性溶液では正電荷がへり、強アルカリ性では負電荷のみとなる。そしてその中間のあるpHでは正負電荷が等しく、分子全体としては電気的に中性となる。このことは蛋白質の溶液に電気を通すと、液のpHによって蛋白質分子が陰極の方に動いたり、陽極の方に動いたり、あるいはどちらにも動かなかつたり、また同じ方向に動く場合でもその速度のちがうことからわかる。このようにpHによって正イオンになったり、負イオンになったりするの、昔はふしぎな物質と思われたこともあった。

蛋白質がこのように複雑な電気的性質を示すのは、正または負のイオンとなりうる、いろいろのアミノ酸残基を多数ふくんでおり、しかも各アミノ酸残基がイオンとなりうる力、いかえると、イオンとして存在しうるpHの範囲がそれぞれちがっているためである。

構成アミノ酸の中、正イオンとなりうる主なものは、塩基性アミノ酸のアルギニン、リジン、ヒスチチンの各残基、負イオンとなりうる主なものは、酸性アミノ酸であるアスパラギン酸、グルタミン酸各残基である。これらのアミノ酸残基がイオンとして存在しているか、非イオンの状態で存在しているかはその時のpHできまる。アスパラギン酸-およびグルタミン酸残基はpH<2では全部非イオンの状態、pH2附近でイオンを生じはじめ、pH4附近では半数がイオンの形半数が非イオンの状態、pH6以上では全部がイオンとして存在する。一方正イオンを生ずる塩基性アミノ酸残基については大体次のようになる。

第1表

アミノ酸残基	全部イオンの状態	50%イオンの状態	全部非イオンの状態
ヒスチチン	pH<~4	pH 6.10	pH>~8
リジン	<~8.5	10.53	>~12.5
アルギニン	<~10.5	12.48	> 14

広いpHの範囲でイオンの形でいられるものをイオン化傾向がつよいとすると、両酸性アミノ酸残基のイオン化傾向は大体等しく、塩基性アミノ酸残基についてはアルギニン、リジン、ヒスチチン各残基の順になる。

以上のことから次のようなことがいえる。

(1) 蛋白質が溶液中でもちうる正負電荷の総量およびその割合は、分子中にふくまれるアミノ酸残基の種類とその数およびpHできまる。

(2) 塩基性アミノ酸残基が正イオンとして存在しうるpHと酸性アミノ酸残基が負イオンとして存在しうるpHとはかなりの範囲で重なっている。たとえばpH6~8.5の間では両酸性アミノ酸残基およびアルギニン、リジン残基は全部イオンの形で存在する。pH6~10.5の間では両酸性アミノ酸残基とアルギニン残基は全部イオンの形で存在する。したがってかなりのpH範囲で蛋白質は多数の正および負の電荷をもっている。すなわち多価の両性イオンである。

(3) pHを酸性にしていくと負電荷は減少し、アルカリ性にしていけば正電荷がへる。すなわちpHをかえると正負両電荷の増減は反対となる。したがってpHをかえていくと正負両電荷の量が等しくなるところがあるはずである。このpHを等電点という。

食品蛋白質の等電点は下記のように大体pH5附近にある。一般の蛋白質についても同じ様な傾向がみられる。

第2表 食品蛋白質の等電点

卵アルブミン	4.5~4.7	エデスチン (大麻の実)	5.5~6.0
乳アルブミン	5.1	グルテニン(小麦)	5.2~5.4
カゼイン(乳)	4.6	グリアジン(小麦)	6.5
ミオゲン(筋肉)	6.3	ツェイン (とうもろこし)	5.8
ミオン(筋肉)	5.4	グリシニン(大豆)	4~5

### 等電点における蛋白質の特性

等電点では分子内の正負両電荷の量が等しく、分子全体としては電荷を示さない。分子がさしひきの電荷をもたないことは、分子間に静電的斥力が働かず凝集しやういことを意味する。またさしひきの電荷は水をひきつける作用がつよい。すなわち有力な水和の中心である。したがって等電点では蛋白質の水和は最小となる。しかるに分子にひきつけられた水は蛋白質の性質に大きな影響を及ぼす。たとえば、一種の保護膜となって蛋白質の凝集をふせいだり、分子のみかけの大きさを増し、分子の大きさが関係するような性質をかえたりする。したがって分子の凝集しやすく、また水和の最小となる等電点では蛋白質にいろいろの特性がみられる。たとえば凝集

## 蛋白質と調理 (I)

力はまし、溶解度、膨潤、および粘度は減少し、表面膜は生成されやすくなる。

**凝集・凝固力の増加および溶解度の減少** 分子間に静電的斥力なく、また分子同士の直接の接触を妨げる保護膜も生成されにくい等電点において、分子の凝集、凝固のおこりやすいことは当然といえる。したがってまた、溶解度も減少せざるをえない。なぜならば溶液が安定なためには、溶質分子の一つ一つが独立して、水中に分散した状態になっていなければならない、分子の凝集力が増すような場合は、この安定条件に反するからである。

牛乳が古くなると凝固するのは、生乳のpHは6.6であるが、放置中、牛乳の中にふくまれている乳酸菌のため乳糖が分解されて乳酸を生じ、そのためpHが牛乳の主蛋白質であるカゼインの等電点(pH4.6)に近づくためである。少量の酸の添加によって卵白の熱凝固がおきやすくなるのも、pHが卵アルブミンの等電点に近づき、分子の凝集力のます結果であって、実際におとし卵などに応用されている。また溶液のpHを分離しようとする蛋白質の等電点にあわせて沈澱させるのは、蛋白質の分離精製の常用手段である。

**膨潤の減少** 膨潤とはゲル(固体状のコロイド)が水を吸いこんで容積をます現象である。したがって蛋白質の場合、水をひきつける力の最小となる等電点で膨潤は最小となる。これについては食肉について面白い例がある。

普通食肉といわれるものは、死後硬直をすぎた肉であるが、死後硬直最盛期のpH(極限pHという)が5.8以下であったか、5.8以上(多くの場合6.2~6.4)であったかによって、肉の性質にはっきりしたちがいがみられる。極限pHの高かったものは暗赤色をおび“dark meat”といわれ、極限pH5.8以下であった“light meat”にくらべると、塩蔵のさいの塩の浸透がわるく、電気抵抗は大きく、また液汁が圧さくされ難い。このちがいの原因は極限pHにあり、このpHが筋肉蛋白質の等電点(pH~5.5)に近いかに遠いかによって蛋白質の水和が異なり、その結果筋肉組織のコロイド状態がちがってくるためと説明される。すなわち極限pH<5.8のものは6.2~6.4のものにくらべると筋センイの膨潤度が小さいため筋センイ間のすき間が広い。センイ間のすき間はイオンの通路となるものである。したがって極限pHの低いlight meatは塩の浸透がよく、電気抵抗は小さい。液汁の圧さくの難易が蛋白質の水和に直接関係することはいうまでもない。

肉の色のちがいの原因の少くとも一部は筋センイの膨潤度のちがいと関係づけられている。肉の色は色素と同類の肉色素によるもので、この色素も酸素とつ

たり離れたりする。酸素と結合した酸化型のは鮮紅色、酸素の離れた還元型は暗赤色である。普通この二つの型が一定の割合でまじっているが、酸素の多いところでは酸化型、乏しいところでは還元型が多くなる。Dark meatもlight meatも肉色素の含量はかわらない。それにもかかわらず色のちがうのは、pHが5.6以上だと肉内で酸化作用に与かる酵素の活性がまし、酸素の消費量がふえる。したがってdark meatは、light meatよりも酸素の消費量が大きい。この酸素は動物の生きている間は血液によって供給されるが、死後の肉ではもっぱら酸化型肉色素の解離によってえられる。したがってdark meatでは酸化型がへり還元型がます。しかしこのときもし酸素の供給がなめらかに行なわれるならば、両型色素の割合は元に戻る。死後の肉の場合酸素の補給は外界からの拡散にまつ外はない。その拡散の難易をきめるものは、筋肉組織の中を酸素が通り易いか否かである。したがって通路がせまいdark meatでは酸素の浸透が十分行なわれず、還元型→酸化型なる反応は行なわれ難く、いつまでも暗紫色の還元型のままである。これにくらべ酸素の消費量は少く、酸素の拡散の通路もdark meatほどせまくないlight meatでは、鮮紅色の酸化型色素もかなり含まれるので暗い色とはならない。なお肉の膨潤度と色の関係について、肉の膨潤度が大きいと光は肉の内部まで侵入し、色素層を通った後反射されるため暗赤色にみえ、膨潤度の小さいときは肉の表層で散乱されるため明い赤色にみえるという解釈も出されている。

このように極限pHの高低は食肉の色や塩の浸透、保水性など加工上重要な性質に支配的な影響を及ぼすが、このpHをきめるものは、グリコリスのさい生ずる乳酸の多少である。したがって乳酸の生成量は死直後の筋肉グリコーゲンの含量によってきまり、グリコーゲンの含量の異なる原因はさらに屠殺前の動物の栄養状態、疲労の程度、屠殺方法にまでさかのぼることができる。飼料と休息を充分与えられ、かつもがき苦しまずに死んだ動物の筋肉はグリコーゲン含量が多い。

死直後のグリコーゲン含量の多かった食肉は色調や塩の浸透がいいばかりでなく、細菌に対する抵抗が強い。ここに屠獣の管理が重要視されるわけがある。

**粘度の減少** 液体が流れようとする、液の内部に流れに反対しようとする力が生ずる。粘度とはこの内部抵抗のことである。溶液の場合粘度は溶液中で占める溶質の容積に比例する。このさい問題となるのは溶質の実容積でなく、溶質がひきつけている水の容積をも含めた水和容積である。等電点では蛋白質分子の水和は最小となるため、水和容積もまた最小となる。したがって、粘度

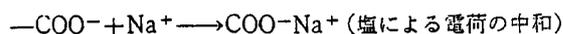
は最小となる。

**表面膜のできやすさ** 卵アルブミンなどの溶液をミクロピペットで静かに水面のすぐ下にいれると、卵アルブミンはごく薄い膜となって水面を覆う。この膜は卵アルブミン分子の一つ一つが水のもっている表面エネルギーのためひきのばされ、ごくうすい鎖状となって水面に平行にならび、互に凝集したものと考えられている。この表面膜のできやすいためには、まず多数の蛋白質分子が表面に集まらなくてはならない。これには溶質分子の水和力の小さいほど、水分子によって溶液の内部にひきこまれ、ひきとめられることが少ないため有利である。つぎに表面でひきのばされた分子が膜を作るには凝集しなければならない。水合力が小さく、凝集力の大きい等電点はこの二つの条件をみたしてくれる、すなわち、等電点において表面膜の生成は容易となる。

卵白を泡立てるとき、少量の酢や酒石英を加えると泡立てやすくなるといわれるが、これは酸のために pH が下がり卵白の等電点に近づくため粘度が下がり、とくに茶せん型泡立て器を用い手で泡立てるときかきまわし易くなることと、卵白蛋白質が表面膜を作りやすくなるので気泡のまわりに保護膜を作り、一度できた気泡のやぶれるのを防ぐためと説明される。

#### 塩による電荷の中和

われわれは前節においてミルク中のカゼインの凝固、卵白の泡立て易さ、屠牛の生理状態による食肉の性質の相違といった、一見関係のなさそうないろいろの現象が、等電点における蛋白質の特性ということから説明できることを知った。少量の酸によって pH を酸性にずらすだけで、蛋白質はきわだった性質のちがいをいろいろ示す。しかもこれから述べるように、この酸の代りに少量の塩を加えても同様のことがおこる。これは蛋白質食品の調理加工にとって素晴らしいことといわねばならない。この場合の塩の作用は中性附近の pH で蛋白質のもっている負電荷を塩のカチオンが中和し、蛋白質を等電点に近づけるのである。たとえば、



この効果はカチオンの原子価によって著しいちがいがあ。二価の  $\text{Ca}^{++}$  には一価の  $\text{Na}^+$  の 2 倍の効果、すなわち半分の濃度で足りると期待するのは普通であるが、実際にはそれ以上の効果があり、卵アルブミンの熱凝固に対して  $\text{Ca}^{++}$  は  $\text{Na}^+$  の 4 倍の効果があったという報告がある。

カスタードを作るときミルクの代りに同量の蒸溜水に

$\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  をいろいろの濃度にとかしたものを、最もよく固まったときの各塩の量をみると、 $\text{NaCl}$  1.2g,  $\text{CaCl}_2$  0.3g,  $\text{FeCl}_3$  0.09g であったという。これをモル数になおすとそれぞれ 0.02, 0.003, 0.0006 となり  $\text{Ca}^{++}$  は  $\text{Na}^+$  の 6.6 倍、 $\text{Fe}^{+++}$  は  $\text{Na}^+$  の 33 倍余の効果があるといえる。

ミルクの代りに蒸溜水を用いたのではゼリー化しない。したがってミルクカスタードの場合は、ミルク中 100mg % ふくまれている  $\text{Ca}$  がゼリー化を助けていると考えられる。

またこういう例もある。カマボコ製造の工程には魚体から採った肉を水晒しする操作がふくまれている。これにより採肉中に混入した皮屑、脂肪などの汚物や血液など着色物質を除き製品の色を白くするとともに、鮮度の落ちた原料肉の場合は腐敗性生産物を細菌とともに洗い流すことができる。しかし一方呈味成分が失われるばかりでなく、10~20% 含まれる水溶性蛋白質も流失し歩留りがおちる。また水晒しをくりかえすうちに、次第に肉と水の分離が悪く、搾り難くなり損失が多くなる欠点がある。水切れの悪くなるのは、今まで肉に含まれていた塩類のおかげで等電状態近く保たれ、水合性の小さかった蛋白質が、水晒しによって塩類が除かれるに従い等電状態から遠ざかり、水に対する親和力が増したためと思われる。業者は水切れおよび歩留りをよくするために古くから経験的に用水に少量の  $\text{Ca}$  や  $\text{Mg}$  塩を加えていたのは生活の知恵といえる。また古くから“いいカマボコの産地は水がいい”ということもいわれていた。ではいい水とは？ ある業者の小田原と東京の工場、同じ職人が同じ材料を使いカマボコを作ったが、東京での製品は水切れが悪く色も冴えず、“あし”(カマボコ特有の弾力)もいとはいえなかった。この場合ちがうものは用水だけであった。三重大学で行なわれた用水の分析結果をみると小田原の水は東京の水にくらべ 2.5 倍以上の  $\text{Ca}^{++}$  および  $\text{Mg}^{++}$  がふくまれていた。かつ水晒し後の水切れをよくする効果についての実験結果をみると  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  はあまり効果がなく、 $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$  は少量で充分効果のあることがわかる。ただし  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  もある程度以上の濃さになるとかえって搾りにくくなる。すなわち、業者のいう“いい水”とは適量の  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  をふくんだものを意味するのかも知れない。

なお、なぜ原子価がちがうイオンの効果の間には、原子価に比例する以上の差があるのかの問題が残されているが、これは後に別のところで取りあげたいと思う。