

調理科学と酵素

大羽和子*

1. はじめに

調理の素材となる生鮮食品中には、種々の酵素活性が存在するので、酵素反応を念頭におく必要がある。酵素反応による品質変化の最大の特徴は、温和な条件で急速に特定の化学変化が選択的に起こることである。野菜や果実は、収穫後も呼吸をしているので輸送、貯蔵、加工調理過程で老化が進み、野菜の組織の硬化や色調の黄変、果肉の軟化などが起こり、腐敗へと進行する。動物性食品の場合は捕獲（屠殺）に伴い呼吸、血液循環の停止が起こり死後硬直、次いでタンパク質分解酵素の作用で解硬し、腐敗へと進行する。

調理に際しては、食品がもつ酵素反応を抑制したり、利用して、おいしくて健康維持に必要な食べ物を提供したい。ここでは、食べ物のおいしさに関与する酵素および調理過程で起こる幾つかの酵素反応について述べる。

2. 食べ物のおいしさに関与する酵素群

(1) 褐変や香味の生成に関与する酵素

人は食べ物のおいしさを、まず色とにおいから認識し、口の中でその味とテクスチャーを確認する。野菜や果物を切断すると起こる酵素的褐変やオフフレーバーの生成は好ましくないが、ネギ類の香気形成やダイコン、ワサビの辛味の生成などは好ましい。褐変や香味の生成は組織の破壊に伴って、特定の酵素が作用した結果である。生鮮食品を非加熱調理および加熱調理する間に種々の酵素が関与して、味、テクスチャーや栄養素の変化が起こる。関与する主な酵素は、加水分解酵素と酸化酵素であるので、それらの作用様式、存在等について表1と2にまとめた。

ポリフェノールオキシダーゼ(PPO)には多くのアイソザイムが存在する。食塩により阻害を受けるが、個々の野菜によってPPOの性質は異なり、阻害のされ方も異なるようである。PPOには熱安定性の高いものが多いので、PPO含量の高い野菜や果実では加熱調理中にも褐変するものが多い。酵素的褐変の有効な防止法を考える上で、PPOの阻害剤の研究も必要であろう。

リポキシゲナーゼは1Z,4Z-ペンタジエン構造($-\overset{13}{\text{CH}}=\overset{12}{\text{CH}}-\overset{11}{\text{CH}_2}-\overset{10}{\text{CH}}=\overset{9}{\text{CH}}-$)を有する不飽和脂肪酸を含有する脂質(リノール酸やリノレン酸など)のC₁₁のメチル基からHを引きぬく。その結果C₁₃やC₉にフリーラジカルが形成され、そこへ分子状酸素が添加して13-及び9-ヒドロペルオキシドを生成する。生成したヒドロペルオキシドはヒドロペルオキシドリナーゼの作用でn-ヘキサナールや3Z-ノネナールなどに変換される。大豆臭に寄与するkey化合物はこのn-ヘキサナールである。

ジャガイモを沸騰水中で煮る間にリポキシゲナーゼの作用でリノール酸からトランス-2,シス-6-ノナジエンナールが生成し、さらにcis-4-ヘプテナールに変換して煮たジャガイモの香りに寄与していることが分かってきた。

リポキシゲナーゼには他の化合物を同時に酸化する(co-oxidation)作用がある。利用例としては小麦粉の脱色(bleaching)がある。

C-S リナーゼはマメ科のAcacia属、Albizia属植物の種子やナタネ属、ネギ属野菜で見つかっている。ピリドキサルリン酸を補酵素としてs-アルキル-L-システインスルフォキシドの分解を触媒する。図1に示すような経路を経てジスルフィドを生成する。これがネギ属植物の主要フレーバーとなる。

* 名古屋女子大学家政学部

表1. 食べ物のおいしさにかかわる主要な酵素

触媒作用	酵 素 名
色, 香味の変化	ポリフェノールオキシダーゼ, ペルオキシダーゼ, クロロフィラーゼ(色の変化) C-S リアーゼ, ミロシナーゼ(香味の生成)
味の変化	アミラーゼ, フォスフォリラーゼ(炭水化物の分解) プロテアーゼ(たんぱく質の分解) リパーゼ, リポキシゲナーゼ(脂質の劣化) ヌクレオチダーゼ, デアミナーゼ(核酸の分解)
テクスチャーの変化	ペクチン分解酵素, リグニン化に関与する酵素
栄養素の変化	チアミナーゼ(ビタミン B ₁ の分解) アスコルビン酸オキシダーゼ(ビタミン C の酸化)

表2-a. 加水分解酵素

酵 素 名	作用様式, 存在, 利用
アミラーゼ, α -アミラーゼ β -アミラーゼ	でん粉中の α -(1,4) 結合をアトランダムに水解, α -(1,6) 結合には作用しない。麦芽に多い でん粉の非還元末端より α -(1,4) 結合をマルトース単位で水解, マルトースを生成, 限界デキストリンを与える 米飯の味, やさいものの甘味に関与する
シニグリーナーゼ	シニグリン→アリルイソチオシアネートに分解 わさびの地下茎にあり, わさびの芳香と辛味を生成する
ペクチナーゼ	ペクチンの分解, 果実の軟化に関与する
ラムノシダーゼ	ナリンジン(夏みかんの苦味成分)→プルニン(無味)
リパーゼ	中性脂肪のエステル結合を加水分解 遊離脂肪酸の生成
クロロフィラーゼ	クロロフィル(緑黄野菜の緑色色素)→クロロフィリド
キモシン(レンニン)	カゼイン→バラカゼイン(凝乳酵素)
カテプシン	筋肉中に存在し, 肉の熟成に関与
パパイニン	パパイヤ
プロメリン	パイナップル
フィシン	いちじく
しょうがプロテアーゼ	しょうがの根

表2-b. 酸化酵素

酵 素 名	作用様式, 存在
ポリフェノールオキシダーゼ (クロロゲン酸オキシダーゼ カテコールオキシダーゼ)	クロロゲン酸 チロシン カテキン類 (還元型) } → O-キノン → 褐色物質 (酸化型) りんご, びわ, バナナ, ジャガイモなどの褐変, 紅茶の赤色色素の生成
リポキシゲナーゼ	小麦粉中の色素の分解, 脱色, 豆類の青臭み, 緑茶の香気形成, 必須脂肪酸の酸化分解 穀類や豆類の種皮, 緑葉などに存在
ペルオキシダーゼ	野菜類のオフフレーバー, オフカラーの生成, リグニン化に関与 野菜すべてに存在(ワサビのペルオキシダーゼはよく知られている)
アスコルビン酸オキシダーゼ (ビタミン C 酸化酵素)	還元型ビタミン C → 酸化型ビタミン C かぼちゃ, きゅうり, もやし, にんじんなどに存在

調理科学と酵素

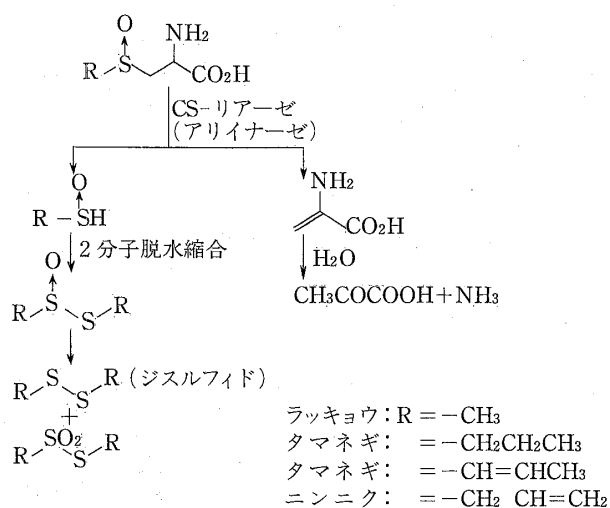


図1. ネギ属植物における香気形成

干しシイタケに水を含めると独特のフレーバーを生成するが、これは硫黄5原子を含む7員環のレンチオニンによる。Sを含む γ -グルタミルペプチドであるレンチニン酸を基質として γ -グルタミルトランスフェラーゼとCS-リアーゼの二段階の酵素作用を経て二次的に生成される。

十字花科に属する植物には、辛子油配糖体 (glucosinolate) が1mg/g程度含まれており、組織の破壊によりミロシナーゼの作用でグルコースが加水分解除去され、アグルコンがつくられる。これは不安定な化合物なので辛子油 (mustard oil, alkyl isothiocyanate) となる (図2)。この酵素はアスコルビン酸の濃度によって、活性化されたり、阻害されたりするという報告もある。

(2) テクスチャーの変化に関与する酵素

食べ物のおいしさに関与する品質特性の中でテクス

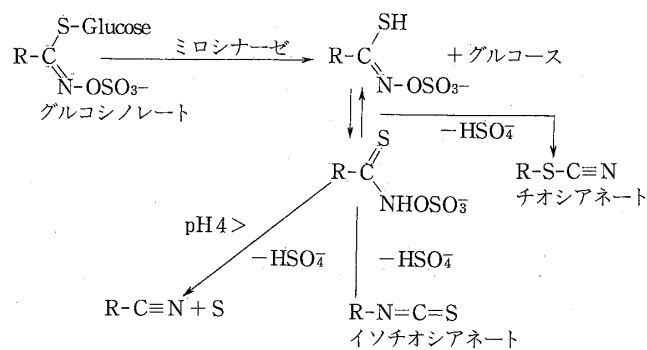


図2. グリコシノレートからイソチオシアネートの形成

チャーの占める割合は大きい。

1) ペクチンの分解

ペクチンは果実や根の柔組織の細胞壁及び細胞壁の間隙を埋めている成分で、ポリガラクトuron酸にメチル基がエステル結合したものである。野菜類を煮熟するとやわらかくなるのもペクチンが可溶性になり熱水中に溶出するためであると考えられている。ペクチンの酵素的分解様式を図3に示す。

2) リグニン化反応

野菜を切断するとリグニンの生合成が始まる。その結果かたく繊維の多い筋っぽい食感になり好まれない。例えばアスパラガスは収穫後1時間以内に維管束組織でリグニン化が起こり硬化がすすむ。リグニン化を減ずる為に低温貯蔵し、切断部を氷水に入れて販売しているのも理解できる。

豆類は長期間保存すると煮ても硬くて柔らかくならないが、なぜそうなるのか化学反応の面から十分に解明されていない。一般に受け入れられている説明は、細胞壁やミドルラメラでペクチン質と Ca^{2+} をクロス

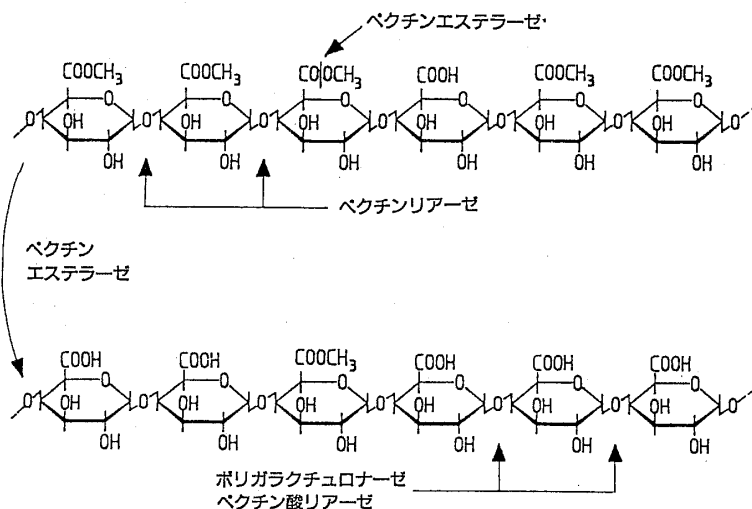


図3. ペクチン分解に関与する酵素の作用部位

リンクさせているフィチン酸のキレート能をフィターゼ (phytase) が減少させるため、ペクチンが不溶化される結果起こるというものである。しかし、リグニン化反応の結果硬化が起こるという考えもある。甘藷を一度低温に置いて常温に置くと煮てもやわらかくならないハードコア (hard core) という現象が起こる。イモが低温にさらされるとフェニルプロパノイド代謝が活性化され、常温に戻した後に急速にリグニン形成が起きたためと考えている人もいるが、その原因は解明されていない。

3. 調理過程で起こる注目したい酵素反応

(1) 米粒の浸漬・炊飯中のアミラーゼ反応

米飯のおいしさには、粘りとともに遊離糖や遊離アミノ酸のような呈味成分が関与すると思われる。田島ら (1992) は炊飯の前処理の研ぎから水切りの間に、酵素反応によってマルトオリゴ糖が生成することを示唆した¹⁾。一般にオリゴ糖の呈味は低いとされるが、炊飯中に β -アミラーゼの作用でマルトースへ、さらに α -グルコシダーゼの作用でグルコースへと分解されることも考えられる。

丸山らは生米に2種の β -アミラーゼが存在することを報告した²⁾。熱に不安定な SH 酵素と、耐熱性の酵素である。後者が米飯に存在するマルトース生成に主に関与する酵素であろうと推論している。

(2) 甘藷加熱中の β -アミラーゼ作用

甘藷塊根の β -アミラーゼは可溶性タンパク質の約1割を占める主要タンパク質である。

高畑ら (1994) は、加熱甘藷のマルトース高含有品種では β -アミラーゼの熱安定性が高く、さらに低い温度でデンプンの糊化が起こると結論づけている³⁾。

筆者らも、6品種の甘藷の生と加熱後の糖の種類と含量を HPLC で測定し、生イモには全くマルトースは存在しないが、加熱後に多量のマルトースが蓄積する品種と全く生成されない品種があり、マルトース生成量と β -アミラーゼ活性に相関があることを見出した。

(3) 米粒や豆類の浸漬過程で起こるタンパク質分解反応

米粒や豆類の種子を食用にする場合、15% の水分から米粒では 24~30%、豆類では 80~100% 近くまで吸水させてから加熱調理する。吸水過程や加熱初期に、種子貯蔵タンパク質の一部はアミノ酸や小ペプチドに分解される。

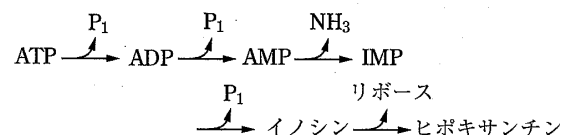
三枝らは米粒の水浸漬中にアミノ酸が生成されることを見出し、遊離アミノ酸の増大が米飯の食味に影響

を与える可能性を示唆した。米粒の水浸漬中にタンパク質が分解を受けグルタミン酸 (Glu) が供給され、さらに α -アミノ酪酸 (GABA) が生成された。GABA の生成は Glu 脱炭素酵素によるものと考えられた。GABA の蓄積は特に胚芽で顕著であり、24 時間水浸漬するとギャバロン茶の約 1.8 倍の濃度に蓄積した。そのため高血圧治療食としての利用に向けて研究が進められている⁴⁾。

(4) ヌクレオチドの生成と酵素的分解反応

1) 食肉におけるイノシン酸の生成と分解

動物の死後、ATP は ATP アーゼの作用で脱リン酸され AMP になり、さらにデアミナーゼの作用を受けて IMP になる。ATP から IMP までの反応は速く、IMP の分解は比較的遅いので、IMP が組織内に蓄積して、グルタミン酸とともに肉類のうま味に大きく寄与している。しかし、IMP も 5'-ヌクレオチダーゼによりイノシン (HxR) に分解され、さらにヒポキサンチン (Hx) へと分解し (下式)、後味の悪化をきたす。



筆者らは、食肉のうま味を持続させる為には IMP の分解を抑制することが望ましいと考え、IMP の分解に対する塩類の効果を検討した。その結果、魚肉すり身の貯蔵に伴う IMP の減少は塩類の添加で抑制され、魚肉の酵素液の 5'-ヌクレオチダーゼ活性が塩類の添加で拮抗的に阻害された。また、HxR から Hx への分解を触媒するプリンヌクレオシドフォスホリラーゼ活性も塩類で阻害されたが、前者の阻害より小であった⁵⁾。しかし、IMP の分解に関与する一連の酵素反応の Key 段階はどこか、その酵素の性質など未解決の点が多い。

2) きこのこのヌクレオチドの生成と分解

きこのこのおいしさはヌクレオチドにより特徴づけられるが、このヌクレオチドは酵素作用によって常生成分解するものである。生シイタケを煮出すと RNA が減少して 5'-GMP, AMP, CMP, UMP が蓄積する。この反応を触媒する RNase の活性温度は 60~80°C と比較的高く、生成した 5'-ヌクレオチドは、普通の加熱調理では安定なのできのこの煮汁にはヌクレオチドが比較的多く含まれる。しかし、きのこにはフォスファターゼも存在するのでうま味をもたないヌクレオシドとリン酸に分解される。この反応は 40~60°C ですすみ、70°C 5 分加熱すると失活するといわれる。

(5) ビタミンの酵素的合成・分解反応

1) 野菜の初期調理に伴うビタミンCの増大

野菜はビタミンの重要な供給源であるが、ビタミンの変化に関する酵素レベルでの研究は少ない。筆者らは、初期調理である水浸漬や切断、放置に伴ってビタミンCがどのように変化するかを調べている時、馬鈴薯や甘藷を切断しておくでビタミンCが増大することを見出した。その後、キャベツでも切断、放置するとビタミンCが増大することが分かった。このビタミンCの増大は生合成経路の最終段階を触媒する酵素、L-ガラクトノラクトンデヒドロゲナーゼ活性の増大に引き続いて起こることが明らかになった⁶⁾。

2) ビタミンC(アスコルビン酸)の分解に関与する酵素

アスコルビン酸(AsA)の分解において最初の安定な酸化物質はデヒドロ-AsAである。この変換を触媒する酵素は少なくとも3つある。1つは酸素を使ってAsAを酸化するアスコルビン酸オキシダーゼ(AAO)であり、2つは H_2O_2 を要求するアスコルベートペルオキシダーゼであり、3つはポリフェノールオキシダーゼがフェノールをキノンに酸化し、そのキノンがAsAを酸化してデヒドロ-AsAができ、キノンがもとのフェノールに還元される場合である。この中で、調理との関連で研究が進んできているものはAAOである。

AsAがデヒドロ-AsA以外の物質に分解される反応を触媒する酵素にアスコルベート-2,3-ジオキシゲナーゼとチオグルコシダーゼがある。前者はAsAに酸素を取り入れてL-スレオニンと蔞酸に変換するが、これは今まで食品中では見つかっていない。チオグルコシダーゼはBrassica属野菜のインドールグルコシノレート(indole glucosinolate)に作用して不安定なインドール化合物ができ、それがAsAと反応してアスコルビゲンが生成される。アスコルビゲンはAsAの15~20%の生物活性しかないので、ビタミンCの減少をもたらす。

3) 野菜のAAOの性質と塩類による阻害様式

日常よく食する野菜のほとんどにAAO活性が存在するが、野菜によって酵素活性が異なり、最適pHも異なる。どの野菜の酵素もクエン酸塩で阻害を受けたが、その程度が異なることから、野菜によって性質の異なる酵素が存在することが示唆された⁷⁾。黒緑豆もやしから精製したAAOはクエン酸塩及び食塩により両者とも非拮抗的に阻害された。野菜を生食用のサラダやすりおろして食する際にクエン酸塩(レモン汁に多い)や食塩を加えて食すればAAO活性を阻害でき、ビタ

ミンCの損失を抑制することが可能である。

4) ビタミンB₁の酵素的分解

ビタミンB₁を分解する酵素、チアミナーゼはシジミ、アサリ、ハマグリなどに存在するが、2枚貝は殻付きのまま煮る、焼くなどの調理が行われる習慣なので、食品中のB₁、または同時に摂取する食物中のB₁を破壊する心配はないが、これらを生食した場合はB₁の欠乏が起こる。食塩や醤油の存在でB₁の分解が抑制されたという報告もある。ワラビ、ゼンマイ、つくしなどにもB₁分解因子が含まれるとされているが、ビタミンB₁の分解に関与する酵素の性質についての知見は乏しく、酵素の熱安定性や阻害剤に関する情報も今後の研究に待つところが多い。

4. おわりに

普通に行われている調理の過程で、食品素材中の様々な酵素がアクティブに働き、我々が未だ知らない生理機能を持つ化合物の合成や分解が起きている。機器分析の発達や酵素化学的アプローチにより1つ1つ解明されてきているが、まだまだ入り口に立ったばかりである。調理過程で起こる酵素反応は無限にあり、その有効利用あるいは阻害により、おいしくて健康維持に必要な食べ物の供給に寄与できるようになろう。調理科学のこの分野の研究は、まだ緒についたところと言ってもよい。自然科学分野で使われている最新の方法と技術を導入し、更なる発展を期待したい。

参考文献

- 九尾文治, 田宮信雄 監修 酵素ハンドブック, 朝倉書店(1982)
- Food Enzymology vol. 1, (ed. by P. F. Fox) Elsevier (1991)
- 調理科学, (調理科学研究会編) 光生館(1984)
- 21世紀の調理科学—4 食品調理機能学(田村真八郎, 川端晶子編) 建帛社(1997)

文 献

- 1) 田島真, 堀野俊郎, 前田万理, 孫 鐘録: 日食工誌, **39**, 857 (1992)
- 2) 丸山悦子, 永曾康子, 中西洋子, 梶田武彦: 家政誌, **32**, 588 (1981)
- 3) Takahata, Y., Noda, T. & Nagata, T.: *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2564 (1994)
- 4) 三枝貴代: 化学と生物, **33**, 211 (1995)
- 5) 大羽和子, 丹羽英二: 日食工誌, **39**, 1007(1992), **40**, 583 (1993)
- 6) Ōba, K., et al.: *Plant Cell Physiol.*, **35**, 473 (1994)
- 7) 大羽和子: 調理科学, **29**, 120 (1996)