

# 卵白タンパク質の凝集による機能改変

半田 明弘

## はじめに

鶏卵は我々にとってもっとも身近な食品の一つである。たとえば、卵焼き、目玉焼き、ゆで卵、スクランブルエッグなどが思い浮かぶ。一方、卵そのものを調理した料理以外にも、卵白は、ハムやソーセージなどの畜肉加工品、蒲鉾や竹輪などの水産練り製品、シフォンケーキなどの洋菓子などに、卵黄は、マヨネーズやカスタードクリームなどの原料として幅広く使用されている。その理由の一つには、卵は、加熱凝固性（加熱ゲル化性）、保水性、起泡性、そして乳化性を有することがあげられる。本稿では、卵白の加熱ゲル化性に焦点をあて、卵白固形分の主成分であるタンパク質を凝集させると、その加熱ゲル化性が向上することを説明する。

## 食品原料としての卵白

通常、食品原料として流通している卵白の形態としては、液状タイプと乾燥タイプに大別できる。液状タイプのものはチルド品と凍結品があり、乾燥タイプのものは乾燥卵白と呼ばれているが、それは常温流通である。乾燥卵白は液卵白をスプレードライヤーなどで粉末化したものであるが、液卵白と比較して、高張らず、凍結・解凍の手間もかからないので使い勝手が良い。また、液卵白にはない加熱ゲル化性を創出できるため、中華麺や畜肉加工品などを中心に広く使用されている。

## 乾燥卵白製品の製造方法

産業的には、まず鶏卵を割卵機により液卵黄と液卵白に分離する。次に、液卵白を均質化しろ過により混入した微量の卵殻片などを除去する。液卵白には0.4%のグルコースが含まれているが、そのグルコースを除去する。これを脱糖という<sup>1)</sup>。脱糖後、液卵白は通常スプレードライヤーで噴霧乾燥すなわち粉末化され、充填される。充填された製品は、60°C～80°C程度の高温に一定期間保管され（これを熱蔵という<sup>2)</sup>）、出荷される。脱糖の目的は、熱蔵中にグルコースとタンパク質によるアミノ・カルボニル反応（メイラード反応）が起きることを阻止

することである。メイラード反応により乾燥卵白は褐変し、不溶化し、商品価値を大きく損なう。熱蔵の目的は、殺菌だけでなく、後に詳しく触れるが、製品の加熱ゲル化性を向上させることでもある。一般的には熱蔵温度を高くするほど、また期間を長くするほど、製品のゲル強度が高くなることが知られている<sup>3)</sup>。

## 乾燥卵白製品

**乾燥卵白製品の種類** 乾燥卵白と水を1:7で混合し、円柱のケーシングに充填し、80°Cにて40分間加熱して調製したゲルの物性を図1に示す。通常、プランジャーを一定速度でゲル内に押し込み、ゲルが破断した時の応力（破断応力）と破断点（破断距離）を特性値として用いるが、図1の左から順に示すように、液卵白のゲルと同様の特性値を持つ製品、液卵白のゲルと比較して数倍の破断応力を持つ製品、および、液卵白のゲルと比較して長い破断距離を持つ製品などがあげられる（図1）。たとえば、中華麺ではこれら乾燥卵白製品の加熱ゲルの物性がそのまま中華麺の物性すなわち食感に反映されるので、ユーザーの要望に応じて乾燥卵白製品が選択されている。

**乾燥卵白製品の組成** 乾燥卵白製品の組成はタンパク質が88～89%程度、水分が6～8%程度、残りが灰分などである。製品のpHを中性にするため有機酸を添加するのが通例である。卵白タンパク質はオボアルブミン、オボトランスフェリン、オボムコイド、リゾチームなどからなり、それぞれタンパク質の構成比は54%、13%、11%、3.5%である<sup>4)</sup>。図2にオボアルブミン分子の立体構造モデルを示すが、1つの分子内SS結合（C73-C120）と4つのSH基（C11、C30、C367、C382）を



図1. 各種乾燥卵白製品加熱ゲルの力に対する応答

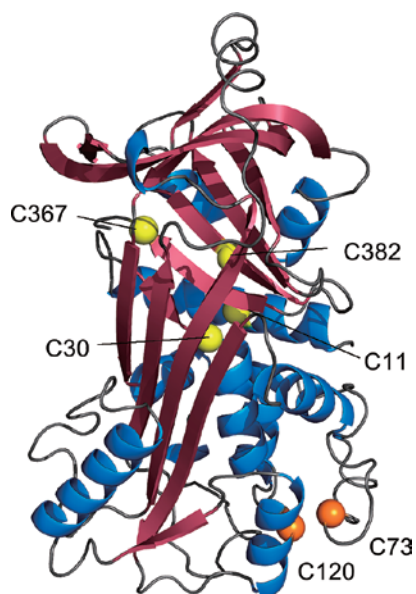


図2. オボアルブミン分子

有することが知られている<sup>5)</sup>。フリーのSH基を持つタンパク質は卵白ではオボアルブミンのみである。また、オボアルブミンには7つの疎水領域があることも知られている<sup>6)</sup>。

### 熱蔵による乾燥卵白製品の物性改質

**低水分下でのタンパク質の変性と凝集** 前述したように乾燥卵白製品は製造工程中に殺菌とゲル化性向上の目的で熱蔵される。すなわち、乾燥状態（粉体）で60°C～80°C程度にて数日間～3週間程度加熱される。水分は前述したように6～8%程度しかないので、タンパク質の変性速度もタンパク質分子同士の相互作用の速

表1. 乾燥卵白製品の水分含量とpH

	サンプルNo.						
	1	2	3	4	5	6	7
水分含量 (%)	6.34	7.18	7.56	6.81	7.09	7.9	7.43
pH	6.35	7.01	7.29	6.54	7.49	8.78	10.01

度も、水溶液中のタンパク質と比較すると非常に遅い。しかし熱蔵中に乾燥卵白のタンパク質は徐々に変性し<sup>7)</sup>、変性度が高くなるほど加熱ゲル強度が高くなることが知られている。また、タンパク質の変性に伴い凝集が進むことが知られているが<sup>8)</sup>、凝集があるレベルを超えると水に溶けなくなり製品価値を失ってしまう。

**卵白タンパク質の構造と機能の相関性** 熱蔵期間の異なる乾燥卵白製品をランダムに7種類選び（表1）、そのタンパク質の構造と物性機能の相関性を調べた<sup>9)</sup>。タンパク質の構造指標として表面疎水性、表面SH基、総SH基、および平均分子量（SEC-MALLS法）を、物性機能としては加熱ゲル（pH 7.0、固形分含量12.5%）の破断応力、破断距離、および保水率を測定した（表2）。卵白タンパク質の組成比上位5種の分子量を加重平均すると約47,000であるが、サンプル1の平均分子量は51,000であるので、ほとんど凝集が起きていないことがわかる。一方、サンプル5の平均分子量は149,000であるので、平均すると3つのタンパク質分子が凝集していることがわかる。

図3および図4より、平均分子量が大きくなるほど表面疎水性と表面SH基が高くなり、タンパク質の構造が開いていること（アンフォールディング）が確認された

表2. 乾燥卵白製品タンパク質構造特性値と物性特性

	サンプルNo.						
	1	2	3	4	5	6	7
表面疎水性	6300	11,064	12,108	19,584	30,273	21,992	26,353
表面SH基 (μmol/g protein)	0.69	1.6	1.67	3.08	6.14	3.48	4.41
総SH基 (μmol/g protein)	54.5	53.6	50.5	51.6	49.8	45.8	43.9
平均分子量 (× 10 <sup>4</sup> Da)	5.1	7	7.2	12	14.9	15.7	18.8
破断応力 (g)	93	281	260	491	614	459	533
破断距離 (mm)	8.5	11.3	8.7	11.7	12.8	11.2	12
保水率 (%)	13.1	8.4	4.5	3.8	3.1	4.2	3.1

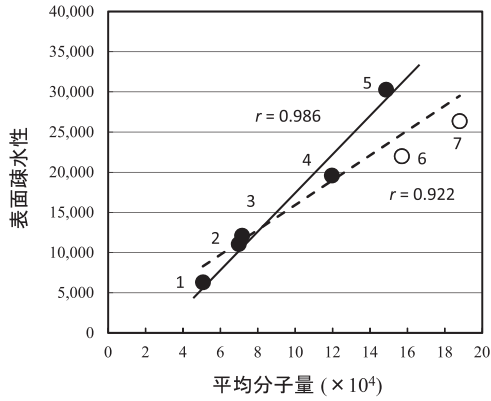


図3. 平均分子量と表面疎水性の相関性

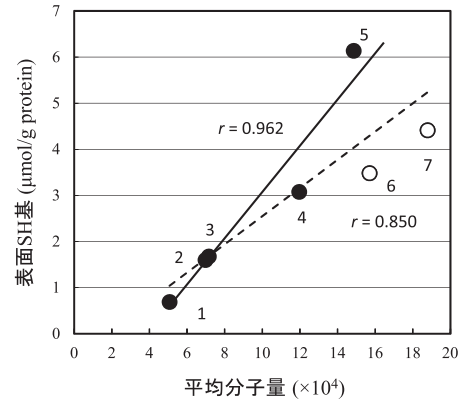


図4. 平均分子量と表面SH基の相関性

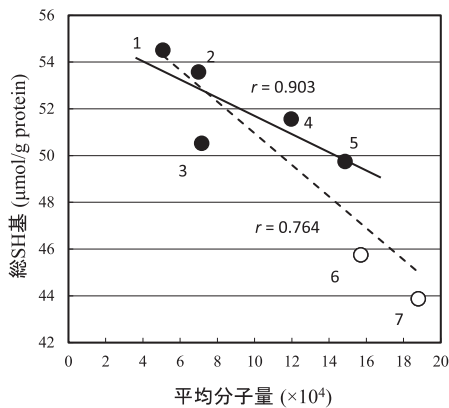


図5. 平均分子量と総SH基の相関性

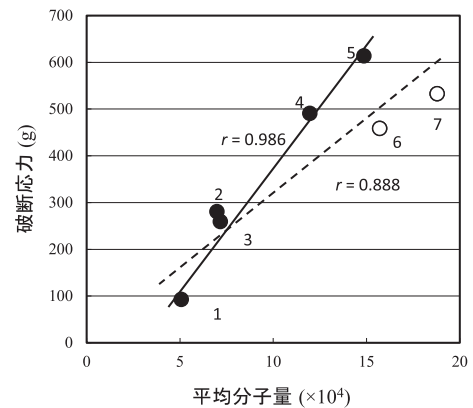


図6. 平均分子量と破断応力の相関性

が、これよりタンパク質凝集体を形成している結合力は疎水結合とSS結合が関与していることが示唆された。サンプル6および7、すなわちアルカリ性の乾燥卵白製品は中性の乾燥卵白製品に比較して、構造の開き具合が少ないことがわかった。(サンプル5と6はほぼ同じ平均分子量であるが表面疎水性は異なる) 図5より、アルカリ性の乾燥卵白製品は中性の乾燥卵白製品に比較して、分子間SS結合の形成が多いことがわかったが、そのことが凝集体の構造の開きを抑えている可能性が示唆された。

破断応力は93 gから614 gにまで分布した(図6)。平均分子量と破断応力には高い相関関係が認められたが、サンプル6および7、すなわちアルカリ性の乾燥卵白製品は中性の乾燥卵白製品に比べ破断応力は低かった。(サンプル5と6はほぼ同じ平均分子量であるが破断応力は異なる) 加熱前のタンパク質凝集体に分子間SS結合が多いとタンパク質の構造変化が抑制され、強度の高いネットワーク構造の形成が阻害されるのかもしれない。

い。7サンプルについて破断応力と破断距離( $r = 0.902$ )、破断応力と保水力( $r = 0.837$ )についてもそれぞれ高い相関性が認められた。

#### メイラード反応による乾燥卵白製品の物性改良

**メイラード反応によるタンパク質凝集体の形成** 熱蔵により乾燥卵白のタンパク質が凝集して、その結果加熱ゲル強度が著しく向上することがわかったが、熱蔵はエネルギーコストと時間がかかるというデメリットがある。そこでそれらを改善すべく、メイラード反応を利用してタンパク凝集体を形成させることを試みた<sup>10)</sup>。前述したように、卵白には0.4%程度のグルコースが含まれている。そこで通常行われる脱糖をあえて行わず、グルコースを残したまま乾燥卵白をパイロットスケールのスプレードライヤーで調製した。その乾燥卵白を55°C、相対湿度35%の環境下で0、2、4、6、8、10、12日間保管して、タンパク質の構造の変化と加熱ゲルの特性変化を調べた。また、対照には脱糖した乾燥卵白を用いた。

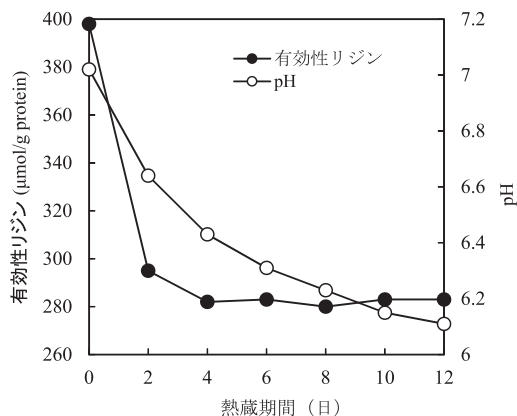


図7. 有効性リジンとpHの変化

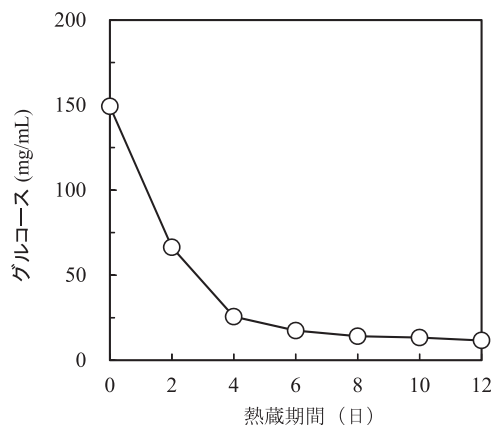


図8. グルコースの変化

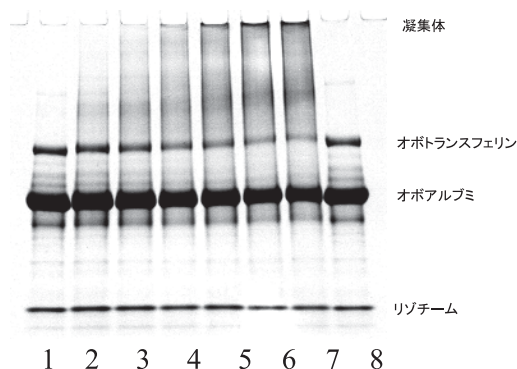


図9. SDS-PAGEによる凝集体の観察

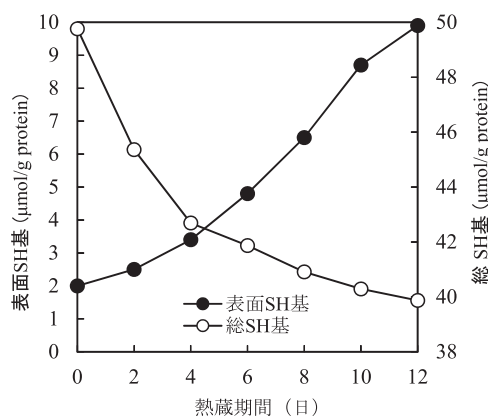


図10. 表面SH基および総SH基の変化

図7および図8より、経時的に有効性リジンおよび遊離のグルコースが減少し、リジンのアミノ基とグルコースが反応したことが確認された。さらに、メイラード反応後期ではタンパク質分子が重合することが知られているが<sup>11)</sup>、図9のSDS-PAGE（還元剤存在下）に示すように、保存期間が長くなるに従い反応が進みタンパク質凝集体が形成していることが明らかになった。また、よく見るとオボトランスフェリンとオボアルブミンは経時的に分子量がわずかに増加しており、タンパク質にグルコースが結合したことを裏づけている。

図10より、経時的にタンパク質分子の構造が開き内部に埋もれていたSH基が表面に露出し、タンパク質分子間のSS結合の形成が促進されたことが示唆された。そのことは図9の還元剤存在下SDS-PAGEと還元剤非存在下SDS-PAGE（図なし）の凝集体のバンドの濃さの比較からも裏づけられた。このようにタンパク質凝集体の形成が確認されたが、12日間保存後も乾燥卵白の水への不溶化は認められなかった。なお、対照である脱

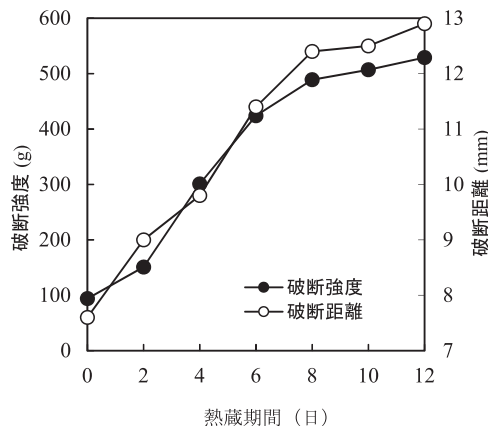


図11. 加熱ゲルの物性変化

糖乾燥卵白においては、図7、8、9、10のような変化は同条件での保管期間には認められなかった。

**タンパク質の構造と物性機能の相関性** 上で得られた乾燥卵白から加熱ゲル（pH 9.0、固形分含量10%）を調製し、破断応力と破断距離を測定した（図11）。そ

の結果、保存期間が長くなるほど破断応力と破断距離が増加し、それぞれ保存前と比較すると5倍以上の値になった。本研究では、乾燥卵白タンパク質の凝集体の平均分子量は測定していないが、表面SH基を変性の度合、総SH基を凝集の程度（総SH基が少ない方が凝集が進んでいる）と仮定すると、表面SH基と破断応力、総SH基と破断応力の相関係数は、それぞれ $r = 0.910$ 、 $r = -0.947$ と、高い相関関係が認められ、変性と凝集が進むほど破断応力が高くなることがわかった。

#### まとめ

本稿では、卵白タンパク質の低水分下（または高タンパク質濃度下）での変性およびそれに引き続く凝集により、加熱ゲル物性が大きく向上すること、さらにその凝集の程度と加熱ゲル物性値には高い相関性があることを説明した。一般的にはメイラード反応は褐変や不溶化を引き起こすと考えられているが、その程度を上手にコントロールすると物性機能の大きな改質につながるものが

明らかになった。今後は、何故タンパク質は凝集体の方が加熱ゲルの物性値が高くなるのか、また、どのような凝集体を作製すればさらなる飛躍が期待できるのか、などを研究していく。

#### 文 献

- 1) Stadelman, W. J. and Cotterill, O. J.: *Egg Science and Technology*, 4th ed., p. 323, Food Products Press (1995).
- 2) 渡邊乾二：食卵の科学と機能—発展的利用とその課題一, p. 82, (株) アイ・ケイ・コーポレーション (2008).
- 3) Mine, Y.: *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 2924 (1997).
- 4) 浅野悠輔, 石原良三：卵—その化学と加工技術—, p. 64, (株) 光琳 (1994).
- 5) Stadelman, W. J. and Cotterill, O. J.: *Egg Science and Technology*, 4th ed., p. 105, Food Products Press (1995).
- 6) Shirai, N. et al.: *J. Biochem.*, **121**, 787 (1997).
- 7) Kato, A. et al.: *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 433 (1989).
- 8) Mine, Y.: *Food Res. Int.*, **29**, 155 (1999).
- 9) Handa, A. et al.: *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 3957 (2001).
- 10) Handa, A. and Kuroda, N.: *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1845 (1999).
- 11) 木村 進ら：食品の変色の化学, p. 321, (株) 光琳 (1995).