



酸性下におけるカゼインの不思議な挙動

青木孝良*

(公益財団法人日本乳業技術協会学術顧問, 鹿児島大学名誉教授
〒891-0102 鹿児島市星ヶ峰 3-27-12)

乳は食物としては勿論のこと生物学的にも重要な研究対象であること、そしてその主要成分であるカゼインは調製法が極めて簡単で多くの試料が得られることなどから、タンパク質の中では最も古くから多くの研究が行われてきた。Hammarsten¹⁾は今から130年以上も前にカゼインとリン酸カルシウムとの相互作用を報告しており、1939年には Mellander²⁾が移動界面式電気泳動により α -、 β -および γ -カゼインの分離に成功した。カゼインは球状タンパク質とは異なり、折りたたまれた構造をとっておらず、天然の状態でもタンパク質分解酵素によって分解されやすい。Holt^{3,4)}によれば、カゼインは球状でもなく、繊維状でもなく、モルテングロビュールでもなく、ランダムコイルでもなく、レオモルフィック (Rhemorphic) なタンパク質であるという。レオモルフィックなタンパク質は、開いた構造をとっており、主鎖や側鎖が柔軟である。そのため、周囲の環境によりその構造を変えうるという。

カゼインは天然の状態でも開いた構造をとっており、変性したタンパク質と称せられることがある。カゼイン溶液を中性付近の pH において100°C以下で加熱してもその性状は殆ど変化しないし、理科学的な方法で調べても加熱による構造変化は認められない。それ故、カゼインは熱に安定なタンパク質として捉えられてきた。

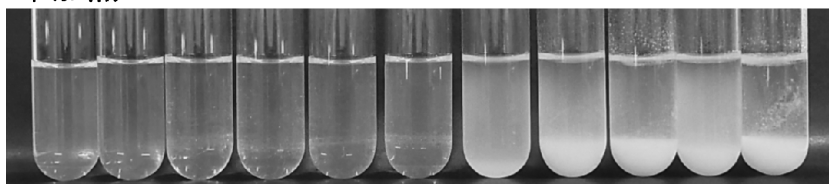
しかし、最近 Nakano ら⁵⁾は酸性下で加熱するとカゼインが凝集することを報告している。カゼインの等電点は pH 4.6 で通常これより高い pH で溶解させるが、等電点より低い pH でも溶解させることができる。脱脂乳を 1N HCl で pH が 3.30-3.55、タンパク質濃度が 0.35% になるように調整して加熱すると、70°C 以上で温度上昇と共に濁度が上昇した。また、この pH 範囲では pH が高いほど濁度上昇が著しく、カゼインの凝集にはカゼインのプラス電荷が影響していることを示唆している。濁度の原因となった凝集体の大きさは 200-680 nm でカゼインミセルより大きかったが、安定なコロイド粒子を形成していた。凝集体を形成するカゼイン成分は、 α_{s1} -カゼインが主要で β -カゼインも含まれていたが、 α_{s2} -カゼインと κ -カゼインは含まれていなかった。

酸性下でカゼインは塩に対しても中性 pH 付近とは全く異なった挙動を示す。中性 pH 付近では生理的塩濃度でカゼインは不溶化することはないが、pH 3.30 では 30 mM の NaCl でも不溶化する⁶⁾ (図 1)。また、塩の種類によってカゼインの溶解性は著しく異なる。 α_{s1} -カゼインは Ca^{2+} を結合すると沈殿するが、酸性下では Ca^{2+} や Mg^{2+} のような 2 価陽イオンが結合することはない。不思議なことに NaCl が 5 mM 以下では 80°C の加熱により凝集が起き、NaCl が 30 mM 以上では不溶化したカゼインが 80°C の加熱により可溶化する。

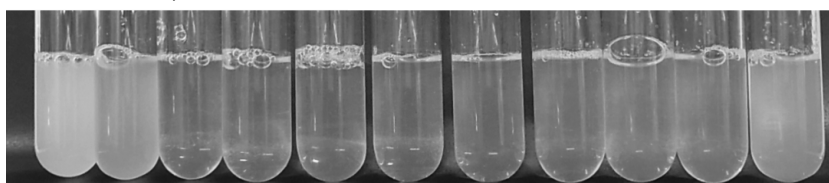
筆者は、カゼインは主鎖が折りたたまれておらず開いて柔軟であるので、等電点より低い pH においても電荷がプラスになるだけで、中性付近の pH における挙動と大差ないのではないかと考えていた。何故カゼインは等電点より酸性側で上記のような挙動を示すのであろうか？カゼインの正味電荷を算出すると、 α_{s1} -カゼイン B-8P

* E-mail: aokity@po3.synapse.ne.jp

未加熱



加熱(80°C, 15分)



0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
NaCl (mM)

図1 未加熱および加熱カゼインの溶解性に及ぼす NaCl の影響⁶⁾
カゼイン濃度, 0.35%; pH 3.30.
(日本酪農科学会から許可を得て転載)

では pH 6.7 で -21.8, pH 3.3 で +17.0, β -カゼイン A-5P では pH 6.7 で -13.0, pH 3.3 で +15.2 となる。やはり、カゼインの酸性下での挙動を電荷から説明することは難しい。カゼインは酸性下では中性域とは異なる高次構造をとっているのであろうか。残念ながら酸性下におけるカゼインの高次構造に関する研究は殆どない。

乳を発酵後に加熱処理した製品もあり、酸性下におけるカゼインの加熱変化を知ることも重要であろう。乳性炭酸飲料の pH は 3.4 前後であり、この pH でカゼインは溶解する。乳性炭酸飲料は 45 年も前に製品化されているので、酸性下で加熱するとカゼインが凝集することは、既にこの頃に製造現場では把握されていたものと思われる。しかし、最近まで学術的な検討が行われてこなかった。何故カゼインが酸性下では中性付近の pH とは異なる挙動をするのかについては未知の部分が多い。今後の研究に期待したい。

文 献

- 1) Hammarsten, *Bied. Center*, **8**, 147-148 (1879)
- 2) Mellander, *Biochem. Z.*, **300**, 240-245 (1939)
- 3) Holt et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **89**, 2683-2692 (1993)
- 4) de Kruif & Holt, In *Advanced Dairy Chemistry-1 Proteins. 3rd edition Part A*, P. F. Fox and P. L. H. McSweeney ed. Kluwer Academy/Plenum Publishers. New York, pp. 233-276 (2003)
- 5) Nakano et al., *Food Sci. Tech. Res.*, **23**, 249-254 (2017)
- 6) Nakano et al., *Milk Sci.*, **66**, 117-123 (2017)

※「読者からの話題提供」は、読者の皆様から頂いた酪農乳業に関連する話題を掲載するコーナーです。皆さまからの寄稿をお待ちいたします。なお投稿にあたっては、詳細については、あらかじめ協会事務局までお尋ねください。