

総 説

鶏 卵 貯 蔵 中 の 変 化

(特に卵白の水様化について)

太 田 馨*

Changes in Stored Shell Eggs
(On the Thinning of Egg White)

Kaoru Ohta

はじめに

生鮮食品の鮮度を知ることは消費者にとって極めて必要なことである。生鮮食品を貯蔵する場合、先ず考えなければならないことは、微生物による変敗を防ぐことである。この点、卵は種族の維持繁栄という生物学的任務を負っているから、卵には種々の保護組織や保護機構が自然に存在し、微生物の侵入や、侵入した微生物の生育を抑制することができるようになっている。

これらの保護組織や保護機構の主なものをあげてみるとつぎのようである。先ず卵は卵殻に包まれており、卵殻の表面にはクチクラ層があり、微生物の侵入を困難ならしめている。つぎに、Walden¹⁾らが、水銀柱20cm

の圧力で1cm³の卵殻を1分間に通過した乾燥空気の容積をもって卵殻の透過性を測定し、また直接卵殻の細孔を数えた結果を示すと第1表のようであり、卵殻には鈍端に多く尖端に少ないが、多数の細孔があり、このため空気の透過性がある。しかし気孔の大きさは9~29μであり、大きい微生物の透過は困難であるが完璧ではない。また卵殻膜は内外2枚あるが、両者ともケラチン質とムチン質とから構成されているので、微生物による蛋白分解作用はうけにくい。その上卵殻膜の細孔は直径約1μであるから、乾燥状態では細菌(直径0.5~3μ)の透過侵入は困難である。しかし卵殻表面が濡れていると細菌の透過侵入の危険性は大きくなる。

第1表 卵殻の細孔数および透過性

鶏 の 品 種		レグホーン		ニューハンプシャー		交配雑種	
		鈍 端	尖 端	鈍 端	尖 端	鈍 端	尖 端
細 孔 数 (1cm ² 当り)	最 大	93	93	93	67	95	70
	最 小	32	0	17	0	26	0
	平 均	56	34	59	30	52	23
透 過 性 (cc/cm ² /分)	最 大	11.51	10.13	10.51	7.82	10.14	6.58
	最 小	2.79	1.65	2.26	1.41	1.17	0.68
	平 均	5.14	4.26	6.65	4.35	6.18	4.19

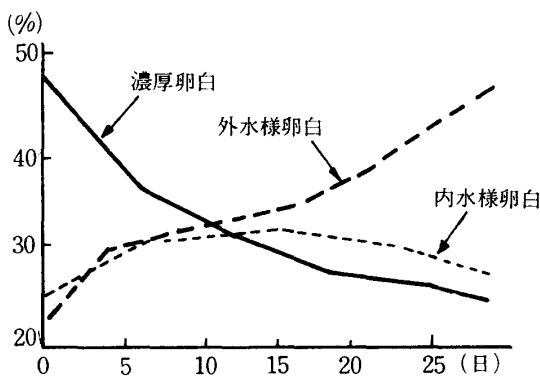
細菌が卵殻や卵殻膜を透過して卵中に侵入した場合、

先ず卵白に到達する。ところが卵白中には鉄や銅、亜鉛などの金属と結合する特性を有するコンアルブミンがあり、このため微生物の金属利用は阻害されて、生

* 本学食品加工貯蔵学研究室

育は抑制される。例えば卵白を細菌培養基中に加えておき、*Shigella dysenteriae* のように特に鉄を必要とする細菌を培養すると、細菌の鉄利用が阻害されることが明らかにされている。²⁾ また卵白中のアビジンはビオチンや核酸と結合するので、細菌はそれらを利用することが阻害される。³⁾ 卵白中のリゾチームはある種のグラム陽性菌の細胞壁の特定の糖に作用してそれを破壊溶解する。⁴⁾ さらに卵白中のオボムコイドはトリプシンと結合することにより、トリプシンの作用を阻害する。⁵⁾ その上濃厚卵白のゲル状構造は微生物の侵入を物理的に困難にしている。

かように卵は種々の保護組織や保護機構によって微生物から保護されているが、濃厚卵白は微生物の作用がなくとも、温度や卵白 pH の上昇、長期保存などの影響によって、第1図に示すように徐々に減少し、水様卵白に変化する。さらにカラザや卵黄膜も弱化するので、卵黄は卵の中心に位置することができなくなり、卵殻膜に直接接するようになる。このような時期に微生物が卵殻を透過すると、卵黄は微生物の作用を直接うけることになる。



第1図 卵貯蔵中の卵白各層の変化 (望月)

一般に鶏卵の鮮度を判定するには、卵白に関してつぎのような事柄を測定する方法によって行なっている。

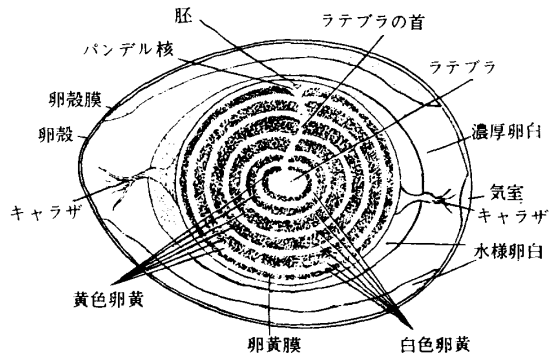
- 1) 平板上に流した卵白の高さをその直径で除した卵白係数⁶⁾
- 2) Haugh が卵重の2オンスに対する比率を乗じて補正した卵白の高さの対数に100を乗じた値である Haugh 単位
- 3) 平板上に流した卵黄の高さをその直径で除した卵黄係数

これらの測定値の減少の外、割卵して落ちた卵黄の卵黄膜が破れた時には腐敗と判定している。かように鶏卵の鮮度判定の多くは濃厚卵白の水様化によるものであり、濃厚卵白の水様化がいかにか卵の鮮度と重要な関係があるかがわかる。したがって卵の貯蔵法として

は、卵殻被覆貯蔵法や炭酸ガス貯蔵法などのように、卵殻内の炭酸ガスの発散を防ぎ、濃厚卵白の水様化を抑制する方法が、良い貯蔵法といえることができる。

濃厚卵白と水様卵白

新鮮卵の内部構造は第2図のようであり、卵白はつぎのように3層の構造をもっている。すなわち、卵黄のまわりに全卵白の17%に当る粘度の低い内水様卵白があり、その外側に全卵白の57%に当る粘度の高い濃厚卵白がとりまき、この濃厚卵白は鈍端と尖端で卵殻膜につながっている。これ以外の部分では、濃厚卵白の外側に全卵白の23%に当る外水様卵白がとりまいてある。濃厚卵白の鈍端と尖端から、全卵白の3%に当るカラザがのびており、それぞれ卵黄膜につながり、卵黄を長軸の方向に引張って、卵黄を卵の中心に保持



第2図 卵の内部構造

している。卵殻膜、濃厚卵白、カラザ、卵黄膜の間には、後述のように、これらが体内で形成される過程から見て、成分的に共通したものがあるだろうと予想されるが、その成分はオボムチンという糖蛋白質であると思われる。

カラザは肉眼で見ても繊維状を呈していることが認められるが、濃厚卵白は肉眼的には層をなしているにすぎず、所々に白濁した不透明な部分が認められるだけである。しかし電子顕微鏡により観察すると、濃厚卵白の白濁部分のオボムチンは分枝状の繊維で、その断面積は長径20~100オングストローム、短径はその半分位の円管をおしつぶしたような形をもっている。⁷⁾ 透明な水様卵白部分からもオボムチンを分離することができるが、このオボムチンは濃厚卵白中の白濁部のオボムチンとは性質が異なっており、形態も繊維状かどうかは不明である。

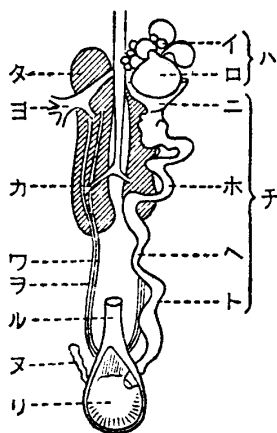
濃厚卵白と水様卵白とを分離するには、1cmに直径2mmの小孔が9個位ある目の荒い篩を用いるのが普通である。この方法で分離すると卵白中の濃厚卵白は自然状態のままであることができるが、古くなった卵で

濃厚卵白が分散したものであれば、濃厚卵白を集めることはできない。

これまでの濃厚卵白に関する研究の多くは、濃厚卵白をゼリーのようなものと考え、水様卵白と異質のものとして研究されてきたようである。ところが最近の研究によると、濃厚卵白は骨格構造をもっており、その内部に水様卵白を保持し、全体として一つのゲル構造を構成していると考えられるようになった。その主な理由としては、篩でわけた濃厚卵白と水様卵白の蛋白質組成を見ると、オボアルブミン、リゾチーム、グロブリンG₂、グロブリンG₃、コンアルブミン、オボムコイドなどについてはほとんど等しいが、オボムチンの含量のみが異なり、オボムチン含量は濃厚卵白で0.28%、水様卵白で0.11%である。⁸⁾

水様化についての諸説

すでに述べたとおり、水様化現象は全く微生物の作用と関係なく起るものであり、この現象は化学的原因によっておこるものか、酵素的原因によっておこるものか、未だ不明である。



第3図 鶏の性生殖器

イ：卵胞(未熟)	リ：総排泄腔
ロ：卵胞(成熟)	ヌ：右卵管
ハ：卵巣	ル：直腸
ニ：ラッパ管	ヲ：尿管
ホ：マグナム	ヱ：ウオルフ氏管
ヘ：峽部	カ：坐骨動脈
ト：子宮	コ：腸骨静脈
チ：卵管	タ：腎臓

卵が鶏の体内で形成される過程および機構については不明な点があるが、卵白が形成される過程を、第3図に示した成熟鶏雌の性生殖器の模型図により見ると、卵黄がラッパ管を通過するときは卵黄だけであるが、マグナムを通過する間に、卵白の主成分である蛋白質が分泌される。この蛋白質はマグナムにある腺細胞内

に蓄積されていて、分泌されるときに水分やリン酸塩などの無機成分が添加されるようである。

産卵直後の卵白中にはかなりの炭酸ガスを含んでいるが、その機構については不明である。産卵後は急速にこの炭酸ガスが殻外に発散する。このために卵白のpHは急速に上昇し、例えば産卵直後の卵白のpHは7.5～8.0であるが、25°Cで7日間貯蔵するとpH9.0～9.7となる。卵黄のpHは6.5～6.8であり、貯蔵してもこれ以上にはならない。この炭酸ガスの発散および卵白pHの変化と平行して濃厚卵白の水様化が起ってくるのである。

1930年頃には、卵白中にプロテアーゼが存在し、この作用によって濃厚卵白が水様卵白になると考えたこともあったが、結局これを証明することができなかったため、今日ではこの説は否定されている。

その後 Hill⁹⁾らは、リゾチームの等電点がpH10.5～11.0であり、オボムチンの等電点がpH4.0～4.5であるが、この両者をpH7附近で混合すると沈殿を生ずることから、体液がpH7附近ではリゾチームはプラスに荷電し、オボムチンはマイナスに荷電して、両者が静電的に結合し、疎水性の凝固物となり、これが濃厚卵白の主要構造を形成しているのであろうと考えた。さらに、産卵後に炭酸ガスが発散して、卵白のpHが高くなるとリゾチームのプラス荷電が減少し、両者の静電的結合はゆるんでくるが、この状態変化が水様化であると説明した。

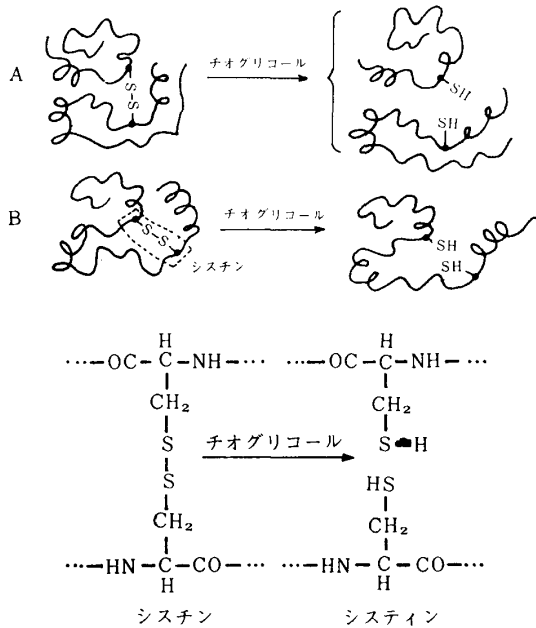
Hillらの説では、リゾチームの相手となる蛋白質は、その等電点が酸性側であればどんな蛋白質でもよいことになり、オボアルブミンでもオボムコイドでもすべて反応することになる。しかも水様卵白中にもオボムチンが存在するから、pHをもどせば濃厚卵白を再形成することができるはずであるが、実際はそうはならないので、この説も疑問である。

Hawthorne¹⁰⁾は、濃厚卵白のゲル状の性質は、膨潤したオボムチンの性質であろうと考えた。そしてこれにリゾチームが加わると、リゾチームを吸着し、リゾチームの作用によってオボムチンの膨潤構造が収縮しはじめるので、この状態を水様化現象と考えた。

Hawthorneがこの説を発表した頃は、リゾチームがある種のグラム陽性菌を溶かすことは知られていたが、今日 Phillip¹¹⁾らによって明らかにされたように、細胞壁ムコペプチドの糖部分におけるN—アセチルグルコサミンとN—アセチルグルコサミンとの結合を、リゾチームが切断するという酵素的作用については知られていなかった。リゾチームが微生物に吸着されて生

成する還元性物質は、彼はリゾチームの作用生成物であると考えていたようである。

McDonnel や Feeny¹²⁾らは、濃厚卵白にチオグリコールや亜硫酸ソーダなどを加えると、濃厚卵白の粘度は急速に失なわれて水様化する現象を実験的に観察し、鶏卵の貯蔵中に、卵白内部にチオグリコールのような還元作用をもつ物質が生成され、その作用によって濃厚卵白中のオボムチンが可溶化し水様化が起ると考えた。すなわち、第4図に示したようにオボムチンには



第4図 -S-S-架橋の還元分解

シスチンが含まれているから、分子内のペプチド鎖間には-S-S-という架橋があると予想される。この架橋にチオグリコールのような還元物質が作用すると、-S-S-結合は切断されて、分子内に架橋がなくなり、分子は2本以上の鎖状分子(図A)か、一本の鎖状分子(図B)になるわけである。

しかし McDonnel らは、貯蔵卵の卵白中にチオグリコールと同じ作用をもつ物質を見出すことができなかったし、またオボムチンとリゾチームを結合させたものに、チオグリコールを加えて可溶化することもできなかったので、この説も完全な説とはいえないのである。

水様化とオボムチンの関係

第2表のごとく、濃厚卵白中のオボムチンは水様卵白中のオボムチンより多い。⁸⁾

第2表 濃厚卵白と水様卵白の Ovomucin I量 (%)

卵白名	濃厚卵白		水様卵白	
分析 No.	1	2	1	2
Ovomucin I (A)	3.3	2.8	1.0	1.1
Ovomucin I (B)	1.6	1.9	0.8	1.0

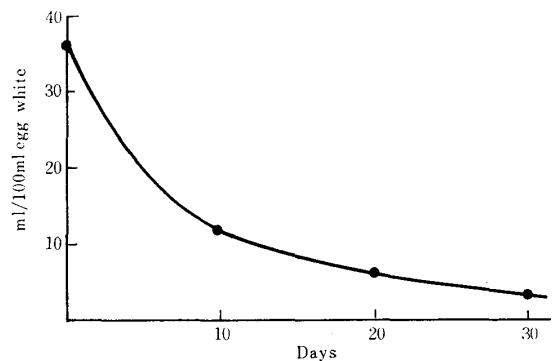
また第3表および第5図~第7図に示すように、卵を30°Cに貯蔵すると濃厚卵白は減少し、その濃厚卵白中のオボムチン含量も減少する。これに反して水様卵白中のオボムチン含量が増加する。¹³⁾

第3表 オボムチンBの含量

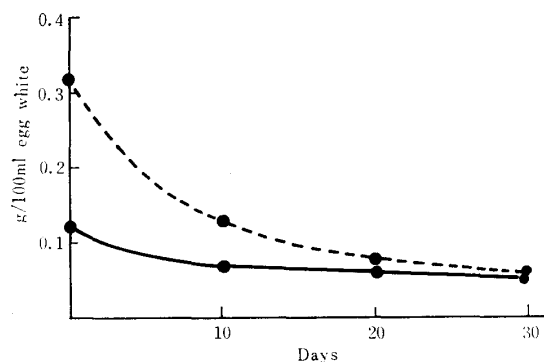
新鮮卵	濃厚卵白	2.6
	水様卵白	1.3
貯蔵卵	水様卵白	2.0

(注) 30°C, 20日貯蔵

卵白乾物1g当りの Nmg.

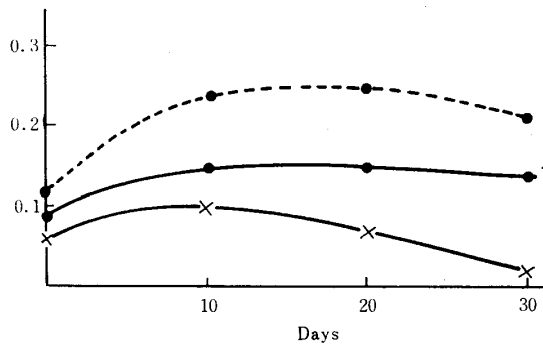


第5図 貯蔵による濃厚卵白の変化



第6図 貯蔵による濃厚卵白オボムチンの変化

●-●-● Ovomucin gel (A)
●-●-● Ovomucin gel (B)



第7図 貯蔵による水様卵白オボムチンの変化

●---● Ovomucin sol (A)
 ●—● Ovomucin sol (B')
 ×—× Ovomucin sol (B)

新鮮濃厚卵白を 59,000 × g/60 min. の高速度遠心分離機にかけてゲル部分とゾル部分とに分けることができ

るが、このゾル部分は水様卵白と同じものと考えられる。このゲル部分を2%塩化カリ溶液で洗滌して脱塩すると、濃厚卵白の白濁部にのみ存在するオボムチンをうるることができる。ゾル部分は通常の方法に従って5倍容の水で希釈して pH 6 に調節し、生ずる沈殿をあつめて2%塩化カリ溶液で洗滌し脱塩すると、ゾル部分のオボムチンをうるることができる。ゲル部分のオボムチン (Gオボムチン) とゾル部分のオボムチン (Sオボムチン) の極限粘度はそれぞれ 2.6 (100ml/g), 1.3 であって、両者に構造や組成に差があることを暗示している。¹⁴⁾

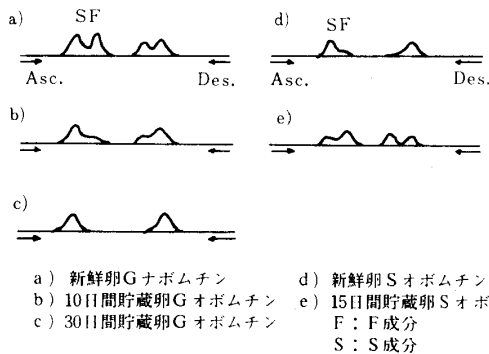
また両者の糖組成は第4表のごとくGオボムチンでは全糖含量が多く、ガラクトース、ガラクトサミン、シアル酸、硫酸の量がSオボムチンよりはるかに多い。¹³⁾

第4表 新鮮卵および貯蔵卵のオボムチンの糖組成

糖組成*	新鮮卵		20日間貯蔵卵	
	Gオボムチン	Sオボムチン	Gオボムチン	Sオボムチン
Hexose	12.5	6.5	5.5	13.8
Hexosamine	12.8	7.0	6.0	15.2
Sialic Acid	9.9	1.0	1.3	10.9
Sulfate	0.78	0.08	0.10	0.80

* 無水物中の百分率

また、両者のオボムチンを、チオグリコールと同じ作用を有するメルカプトエタノールで可溶化し、電気泳動を行なった結果は第8図のようであり、GオボムチンはS成分 (Slow moving component) とF成分 (Fast moving component) とをもっているが、SオボムチンはほとんどS成分だけである。¹⁵⁾したがって



第8図 還元可溶化オボムチンの電気泳動図

Gオボムチンの糖含量が多いのはF成分をもっているためであり、F成分はS成分より糖含量が多いと予想される。

また 30°C に 20日間貯蔵した濃厚卵白について、同

様にGオボムチンとSオボムチンとを調製し、糖分析と電気泳動分析を行なうと、第4表と第8図に示されるように、Gオボムチンの糖含量は減少するに反して、Sオボムチンの糖含量は増加する。またGオボムチンのF成分はなくなり、SオボムチンにF成分が加わってくるのが分る。このことより、鶏卵を貯蔵して濃厚卵白が減少するとき、Gオボムチンの組成に著しい変化がおこることは明瞭である。特に貯蔵期間中の糖組成の変化をみると、Gオボムチンを構成する六炭糖、六炭糖アミン、シアル酸、硫酸の含量は減少し、Sオボムチンのそれらが増加することがわかる。つまりGオボムチンからSオボムチンへ何かが移行することになる。このように水様化において移行すると考えられるものは、電気泳動図に示されたF成分であろうと思われる。

そこでF成分とS成分とをそれぞれ密度勾配電気泳動法で分別調製して、糖組成とアミノ酸組成とを分析してみると第5表のような組成であり、これよりF成分は糖含量約50%で、硫酸化された糖を含み、アミノ酸組成ではスレオニンとセリンの含量が多い硫酸化ムコ蛋白質であると思われる。S成分は糖含量約15%で、

第5表 新鮮卵Gオボムチンの2成分の組成

成分名		F成分	S成分
*糖組成	Hexose	18.4	6.8
	Hexosamine	18.3	6.7
	Sialic acid	11.4	0.8
	Sulfate	1.18	0.06
	Total nitrogen	8.1	13.7
**アミノ酸組成	Lysine	5.80	6.56
	Histidine	1.25	1.56
	Arginine	2.40	2.22
	Aspartic Acid	8.65	13.94
	Threonine	14.70	8.00
	Serine	14.50	8.40
	Glutamic Acid	8.05	10.28
	Proline	4.90	3.22
	Glycine	5.30	8.24
	Alanine	6.20	4.82
	Cystine	2.25	4.00
	Valine	5.50	7.64
	Methionine	1.80	2.30
	Isoleucine	4.20	4.74
Leucine	7.25	6.24	
Tyrosine	2.75	3.72	
Phenylalanine	3.50	4.46	

* 無水物中の百分率

** 全アミノ酸を100モルとしたときの構成アミノ酸のモル数

硫酸基はほとんどなく、アミノ酸組成ではアスパラギン酸とグルタミン酸の含量が多い特徴をもっている。したがってF成分はS成分より糖含量の多いことも確かであり、水様化において新鮮濃厚卵白のGオボムチ

ンのS成分は、F成分が全部ゾル部分に移行しても不溶性の形で残留するので、鶏卵貯蔵中の濃厚卵白量を遠心分離法で精密に追跡すると、濃厚卵白は完全になくならないことも裏付けられる。

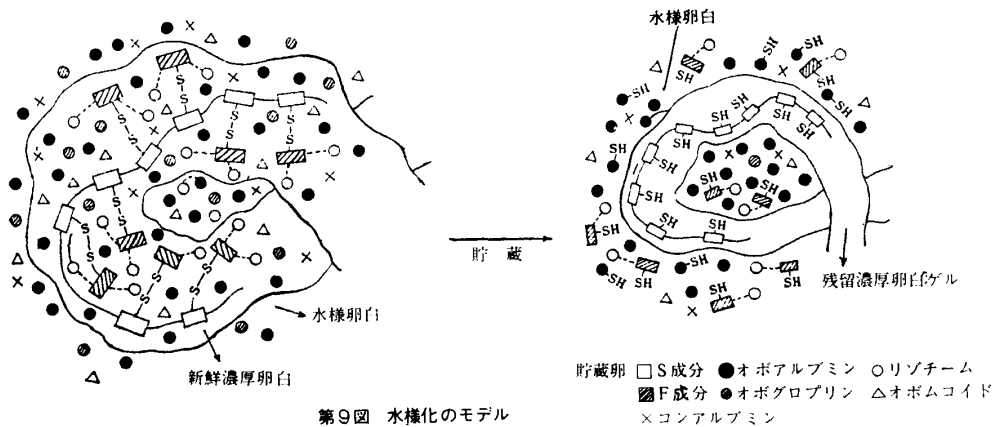
水様化の機構と問題点

以上で水様化にともなうオボムチンの行動はかなりはっきりしたが、水様化の機構を完全に証明するには不十分な点が多々残っている。先ずF成分とS成分とはGオボムチンの中で、いかなる状態で結合しているのか明らかでない。勿論チオグリコールやメルカプトエタノールなどで還元すると2成分に分れるから、システインの—S—S—結合を架橋としているだろうとは予想できる。

つぎにF成分とS成分との結合を切る作用をする物質は、卵白中の何であるかが不明である。McDonnelらはオボアルブミンの作用であろうと想定したが実証できなかった。しかし、やはりオボアルブミンである可能性は非常に大きい。

つぎにGオボムチンのS成分は不溶性であるが、SオボムチンのS成分は可溶性であり、果して両者が全く同一物であるかどうか不明である。

以上のようにいろいろの問題点はあるが、水様化の機構を想像をまじえて図示すると第9図のようである。



第9図 水様化のモデル

かように水様化現象はF成分の移行が主体であるとの前提で、炭酸ガス貯蔵法で鮮度を保った鶏卵について、Gオボムチンを調製し、そのF成分が減少しているかどうかをしらべると、明らかにF成分の減少は少ないことが認められる。しかし新鮮卵のGオボムチン中のF成分と全く同量であるのではない。炭酸ガスによるpHの保持は効果的であるが、低温貯蔵より勝るとも思えない。この問題を解決するためにもGオボムチンの

F成分とS成分の解裂原因について明らかにすることが必要である。凍結貯蔵による凍結卵の解凍後のオボムチンがどうなるかについても問題である。これらの場合すべて2成分に解裂していると、卵白の粘度は低下し、粘度低下があれば卵白の泡の安定度は低下する。

また、S成分とF成分がそれぞれリゾチームと混合され、pHが中性附近に調製されると白濁を生ずるが、その度合はF成分の方がはるかに大きく、S成分では

小さい。オボムチンを調製する場合に、あらかじめ卵白からリゾチームを除去して、滲液からオボムチンを調製すると、溶けやすいオボムチンがえられる。しかしリゾチームを除くときに必ずオボムチンをとまなうので、この方法で調製したオボムチンはF成分を含まず、水様卵白のS成分のみからなるので、溶けやすいのは当然である。これをオボムチンの全体と見ることはできない。

水様化がおこる場合、カラザの脆弱化、卵黄膜細孔の拡大、卵黄膜の脆弱化などがともなうが、これらは水様化にともなう現象とみるより、卵白の水様化と同一の原因により起ると考える方が正しいようである。また卵黄膜細孔の拡大により、貯蔵中に卵黄成分が卵黄膜を通して卵白に移行することが実験的にも確かめられている。卵白に移行した卵黄成分は卵白の泡立ち性を低下せしめるので、卵白中の卵黄成分特に脂質を除去することが必要である。

以上鶏卵の貯蔵中における変化のうち、卵白の水様化¹⁶⁾に関して佐藤泰らの報文を引用してのべてきたが、日本国民にとって鶏卵は重要な食品であり、その生産量や消費量は年々増加している。食品として卵の鮮度は重要であるが、調理に際しては特に重要な要素である、泡立ち性に影響することが大きい。これらの見地から卵を貯蔵する場合は卵白の水様化を防ぐことが必要であり、このためには水様化の機構を明らかにすることが望まれる。

文 献

- 1) C.C. Walden et al: Poultry Sci., **35**, 1190(1956)
- 2) A. L. Shade, L. Caroline : Science, **100**, 14 (1944)
- 3) R. E. Eakin et al : J. Biol. Chem., **179**, 1275 (1949)
P. György et al : Science, **93**, 477(1941)
- 4) A. Epstein, E. Chain : Brit. J. Exptl. Path. **21**, 339 (1940)
- 5) S. G. Hedin : Z. Physiol. Chem., **52** 412(1907)
J. S. Ram et al : Arch. Biochem. Biophys., **52**, 451 (1954)
H. Lineweaver, C.W. Murray : J. Biol. Chem. **171**, 565(1947)
- 6) R. R. Haugh : U. S. Egg Poultry Mag. **43**, 760 (1937)
- 7) J. W. Donovan, J. G. Davis and L.M. White : Biochim. Biophys. Acta, **207**, 190(1970)
- 8) 中村良, 吉川利一, 佐藤泰 : 農化, **35**, 636(1961)
- 9) E. G. Hill, G. R. Burton and L. W. Charkey : Poultry Sci., **28**, 862 (1949)
- 10) J. R. Hawthorne : Biochim. Biophys. Acta : **6**, 28 (1950)
- 11) R. E. Johnson, D. C. Phillip : Nature, **206**, 761 (1965)
- 12) L. R. McDonnell, H. Lineweaver and R. E. Feeney : Poultry Sci., **30**, 856 (1951)
- 13) A. Kato, R. Nakamura and Y. Sato : Agr. Biol. Chem., **34**, 1009(1970)
佐藤泰, 中村良 : 農化, **38**, 342(1964)
- 14) A. Kato, R. Nakamura and Y. Sato : Agr. Biol. Chem., **34**, 854 (1970)
- 15) A. Kato, R. Nakamura and Y. Sato : Agr. Biol. Chem., **35**, 351(1971)
- 16) 佐藤泰 : 食品開発, **6**, No.11, 20(1971)