
 講 座

蛋白質と調理 (VII)

——蛋白質の調理的特性(2)——

右 田 正 男

乳化作用と起泡作用

乳化作用と起泡作用とはまた蛋白質のもつ重要な調理的特性である。

乳化と泡立ちとは本質的に似たところがある。乳化とは、水と油のように互にまじり合わない2つの液の一方が、細粒となって相手の液の中に分散する現象であり、液体の代わりに気体が液中に分散する現象が泡立ちである。

乳化や泡立ちは決して自然の状態ではない。したがって安定なものではない。それは第1に油が細粒となって水中に分散すると、油は細分されるために、水は凹面を保つために、油も水もその表面がひろげられる。これは表面をできるだけ小さくしようとする液体の本性にさからう。したがって表面を小さくしようとする油と水の表面張力が、これを妨げようとするからである。同様に泡立ちの場合は水の表面張力にさからうことになる。第2に油や空気は水に対して親和力がほとんどない。水になじむより、むしろ水から遠ざかり、油は油、空気は空気と仲間同士で集ろうとする傾向がつよい。したがっていつかは破れてしまうのが乳化液や泡立った液の宿命のようなものであり、油や空気を水とふりませ、無理に分散させても決して安定な乳化液や泡はできない。できるだけ安定な乳化や泡立ちをおこさせるには、液の表面張力を下げること、油や空気のようなものを水になじませることが必要である。

界面活性物質

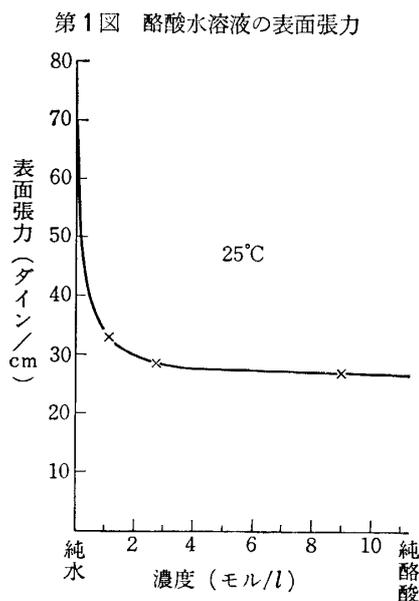
水になじむかなじまないかで粒子を大ざっぱに分けると、親水性粒子と疎水性粒子とすることができる。一般に水とよくなじむ物質では、イオン化した基や、OH基、NH₂基、COOH基などが分子の主要部をなし、水になじまず、油になじむような物質の分子は、パラフィン基やベンゼン核などが主要部をなしている。そこでイオン化した基や、COOH基、OH基、NH₂基などは親水性

基、パラフィン基やベンゼン核などは疎水性基または親油性基という。ある物質の水に対する親和力の大小は、分子中にふくまれる親水性基と疎水性基の種類およびその数、すなわち両基の相対的のつよさによってきまる。物質の中にはつよい親水性基をもっていると同時に、相当つよい疎水性基をもっているものがある。このような物質は水にとけるが、液面に集まって不完全ながらきわめてうすい膜を作ろうとする傾向があり、液の表面張力をさげ、また疎水性粒子が共存するとその表面の性質をかえ、親水性をもたせる作用をもっている。アルコール、脂肪酸およびその塩(石けん)など親水性の有機物にはその例が多いが、特に蛋白質はそのいちじるしい例である。その作用は大体次のように理解できる。

一分子中につよい親水性基と相当つよい疎水性基を併せもった物質は、親水性がつよいので水にとけるが、疎水性も相当つよいので、疎水性基をできるだけ水から遠ざけようとして液面に集ろうとする。このように溶液中にとけている物質が液の表面に集まろうとする現象を**界面吸着**という。たとえばゼラチンや石鹼の溶液の濃度は均一ではなく、ごく表面に近い部分は液の中央部におけるよりも濃度が大きい。また脱脂乳を泡立てると、蛋白質の濃度は溶液よりも泡の方が大きい。この傾向は泡立ての激しいほど強く現われる。たとえば激しく泡立てると泡の部分の蛋白質の濃度は液中にとけている濃度の約1.14倍、軽く泡立てたときは約1.08倍となる。一方灰分や非蛋白質部分(主として乳糖)の組成は泡と液の部分でかわらない。

溶液中にとけている物質に限られた液の表面に多数集まれば、液の表面はその物質と似たような性質をおびてくることもある。このことは次のような事実からよくわかる。

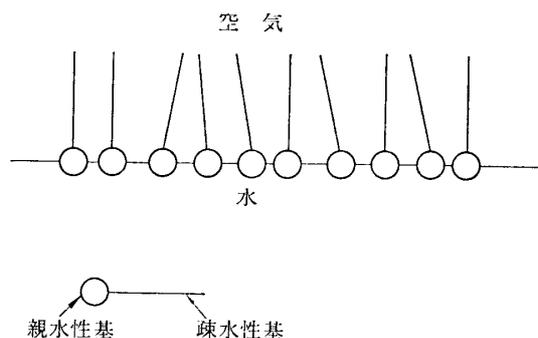
水は有機液体にくらべると表面張力がはるかに大きい、たとえば25°Cにおいて水72ダイン/cm、アルコール、



ベンゼン、有機酸 20~30 ダイン/cm である。もし水に酪酸 ($C_4H_8O_2$) をとくすと、少量とくしてもいちじるしく表面張力が下がり、1 モル溶液では 33 ダイン/cm、3 モル近くなると 29 ダイン/cm となり、純酪酸の表面張力 26.5 に近づき、11.4 モルでは純酪酸の値を示す (第1図)。このことは、酪酸の少量がとけても液の表面に集まる酪酸分子のはなはだ多いこと、3 モル近くでは表面の大部分が、11モルをこすと完全に酪酸分子によって占められると考えると容易に理解できる。界面吸着を示す前記の諸物質を水にとくしても同様の結果がえられる。このように溶液の表面に集まりやすく、少量とくただけで液の表面張力をいちじるしく下げる効果を示す物質を界面活性物質という。

このように界面活性物質は液面に集まる傾向がある。そして液面に集まった界面活性物質の分子は、第2図に示すように、その親水性基を水面にむけ、疎水性基を空気中につき出し水から遠ざけるような姿勢をとり、液面にならぶと考えられている。かつこのように配列した分子は平面的にひきあい、不完全ながら液の表面にきわ

第2図 水面における界面活性物質分子の配向および凝集 (表面膜生成の模式図)



めて薄い膜を作る傾向がある (第2図)。“不完全ながら”というのは、分子が互にかたく結合してできたしっかりした固体の膜ではなく、液体のような性質を持った膜だからである。このことは、たとえば水面に作られた脂肪酸の薄膜について行われた実験結果の示すように、膜が流動性をもっていることや、膜の上に軽い微細な粉末をのせるとブラウン運動のみられることや、また膜面に平行に力を加えると圧縮が起こることからわかる。したがって膜というけれども流れる性質をもった液体の膜である。

もっともサポニンやある種の蛋白質のように、しっかりした固体膜、たとえば水面からすぐに上げることができたり、歪をかけると膜面にしわができるような膜を作るものもある。固体膜は液体膜の固化したものであって、はじめ平面的にゆるく結合して液体膜を作っていた分子が、平面的配列はくずさないが強く凝集した結果できたものである。

界面活性物質は水にとけると水面に集まるように、油が細粒となって水中に分散した液に加えると、油滴と水の界面に集まる。そして水溶液におけると同様、親水性基を水中にむけ、疎水性基を油滴の中につきこみ、水と油の界面にならぶ。その結果油滴の表面は界面活性剤のうすい膜で包まれたようになる。その上、吸着された界面活性剤の水中につき出された親水性基が水をひきつけるので、油滴は界面活性剤の親水性基を伸立ちして水になじむようになる。保護膜の生成と親水性の獲得によって油滴同士の凝集は抑えられ、乳化液の分離がふせがれる。同様に泡の場合には泡の安定が保たれる。

要するに界面活性物質は液の表面張力を下げ、油や空気のような疎水性物質を水中に入り易くし、また分散した疎水性粒子の界面に保護膜を作るとともに、疎水性粒子に親水性を与えその合併を妨げる。したがって界面活性物質は有効な乳化剤および泡立て剤であるとともに乳化および泡の安定剤でもある。

蛋白質の効果

蛋白質の中には上に述べたように固体膜を作ろうとする傾向のつよいものがある。固体膜は変形しにくく、流れおちることもなく、また圧縮やマサツに対する抵抗が大きいので油滴や泡に対する保護作用がたつよく、乳化液や泡の安定をいちじるしく増す。卵白は特にこの傾向がたつよく、その膜は泡の膨張に応じてよくのびる。これはスポンジケーキなどをつくるときかくことのできない性質である。また卵白は50倍にうすめてもなお充分泡立つ。したがって卵白を用いれば、他の液状食品をかなり配合してもさしつかえないという利点もある。泡立て調理に

蛋白質と調理 (VI)

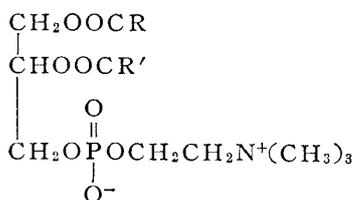
卵白が広く用いられるわけである。

なお卵白を泡立てる場合、条件によっては固体膜を作る分子の二次元的配列が破れ、三次元的な凝集がおこり凝固をおこすことがある。こうなると膜は破れ、保護作用はなくなる。卵白の立てすぎのさい泡の表面によく現われる不溶性の綿状の沈澱はこれである。

乳化および泡立てに蛋白質がとくに重視される第1の原因は上述のように安定な保護膜を作ることであるが、このほか蛋白質の溶液はうすい時でも粘度の大きいことも見逃すことはできない。乳化液が分離するときは、まず分散している粒子の合併がおこる。そのためには分散している粒子がまず互に接近しなければならない。もし液の粘度が大きければ、粒子の運動はそれだけ自由に行われず、合併は妨げられる。一方泡の場合液の粘度の大きいことは、気泡のまわりにできた液体膜の安定をまもる条件の1つであって、粘度が小さいと液体膜は流れやすく、破れる原因となる。また泡は液の中にある間は破れることはない、破れるのは液面に達した後である。したがって液の粘度が小さいほど泡は浮き上りやすく、破れる機会が多くなる。

次の例は蛋白質の乳化剤としての効果を示すものである。卵黄はすぐれたマヨネーズの乳化剤であって、卵白の4倍の効果があるといわれる。その有効成分は何か。第1に目をつけられたのは、卵黄中10%ふくまれているリン脂質の主成分であるレシチンであった。レシチンは第3図に示すように、分子中にイオン化した基および高級パラフィン基を2個ずつもっている。イオン化した基は最も有力な親水性基、高級パラフィン基は疎水性の強い基である。したがってレシチンは有効な乳化安定剤と考えられる。そこでこれを卵黄に加えれば卵黄の効果はさらに増すのではないかと期待されたが、実際にできたマヨネーズはかたさが足りなかった。そこで卵黄成分を各区分に分け、その乳化効果がしらべられた。もしレシチンが有効成分なら、有効成分はエーテル可溶部にあるはずである。ところが実際にはエーテル不溶部にあり、しかも蛋白質の1種として抽出された。これをアルコールで処理し、蛋白質を変性させた後エーテルで抽出するとレシチンが分離された。そこで有効成分はレシチンと関係はあるが、単なるレシチンではなく、レシチンが蛋白質と結合したレシチンプロテインであることが明らかになった。卵黄がすぐれた乳化剤であるのは、蛋

第3図 レシチンの構造式



(R, R': 高級パラフィン基)

白質がレシチンと結合することによって、乳化剤としてのレシチンの効果が強化向上されたためと考えられる。

泡立てやすさと泡の安定

外液の粘度の大きいことは乳化液や泡の安定に寄与するところが大きい、一方乳化や泡立てに必要なかきまぜたりふりまぜたりする機械的操作には不利となる。ことに卵白のように蛋白質の含量(12%)が大きく、したがって粘度の大きい液を、茶せん型の泡立て器を手で動かし泡立てるような場合には、粘度が少しちがっても泡立ちやすさに大きなちがいがおこり、泡立てやすさと泡の安定の関係が問題となる。

泡立ちやすさは、かきまぜなどの機械的操作でどの位の空気が液の中に入ったかできまり、泡の安定は泡の寿命ともいわれ、液の中に入った空気が表面に浮き上り破れるまでにどの位の時間がかかるかを示すものである。

一般に泡立ちやすいものは、泡の寿命も長いのが普通であるが、この二つは必ずしもいつも平行するとは限らない。それは両者を支配する条件には、表面張力が小さいということのように共通のものもあるが、一方粘度のように相反するものもあり、上述のように場合によっては、粘度の影響が強く現われることがあるためである。

調理の実際においては、泡立てやすいばかりでは役に立たず、泡の安定を強く要求される場合が少なくない。たとえば泡立てた卵白に小麦粉を入れたものを材料とする場合とか、ふくらし粉を用いず卵白の泡立ちを利用して天火でやくような調理では、泡の安定は特に重要な条件である。したがってこのような場合には、立てやすさを犠牲にした方法がしばしば行われている。

たとえば立てやすさという点からみると、卵白を泡立てるには、その粘度を下げる意味で、冬は多少あたためて泡立てたり、冷蔵庫から出した卵は一度室温に戻してから泡立てる方がいいということになる。しかしできた泡の性質をみると、低温で立てた泡の方がこしがよく艶があり、また安定で液の分離がおそい。これは低温では液の蒸発のおそいことと、粘度の大きいことに関係があると思われる。すなわち液の粘度が大きいと泡の合併がおこりにくく、細かい泡が密集した状態となり、こしがよくなるのであろう。また液の蒸発がおそければ液体膜はかわきにくく、泡はつやのあるものになる。液体膜の流動しやすいこと、蒸発しやすいこと、および泡の合併しやすいことは、液体膜のやぶれる原因となるが、低温ではいずれも抑えられる。したがって泡は安定となる。そこで泡の性状や安定性を主とする場合には、卵白をいれたボールを氷水の中に浮べ冷しながら泡立てたり、少なくとも冷蔵庫で充分冷してから泡立てることが行われ

ている。また夏の卵白は水様卵白が多いので一つまみの塩をいれてたてよということもいわれている。これは塩を加えることによって、卵白蛋白質の pH を等電点に近づけ、粘度をあげる意味であろう。また古い卵は水様卵白が多く、濃厚卵白の多い新しい卵よりも泡立てやすいといわれるが、新しい卵をわざわざ冷して泡立てることは、ケーキを上手にやきあげるコツともいわれている。

砂糖の効果

卵白の泡立て料理には砂糖の用いられることが多い。その主な目的はもちろん甘味を与えることであるが、砂糖の添加によって、(1)卵白の熱凝固の防止、(2)泡の安定性や性状とくにレオロジー的性質の向上などいろいろの効果のあることも重要である。(1)の熱凝固防止は古くから泡雪羹の製法にとり入れられている(本講座Ⅲ)が、最近この効果によって卵の共だても可能なことが明らかになった(後述)。(2)の効果はケーキ作りによく利用されている。たとえば、泡の安定を特に必要とする場合には、材料に加える砂糖の一部を残しおき、卵白をかたく泡立てた後これに加え、さらに泡立てるのが常法とされている。これは砂糖を加え粘度をあげることにより立てすぎを防ぎ、所期の目的を果そうとするものである。特に多量の砂糖を加え、(2)の効果をも充分発揮させようとしたものが、後でのべるメレンゲである。

卵のとも立て 卵白は泡立ちのいい蛋白質であるが、油はそれを妨げるものとして、昔から泡立てに油は禁物とされ、卵白を泡立てるには、卵黄のまじらないようにとり分けることが大切とされている。ところが最近卵に多量の砂糖を加え予め加熱しておけばとも立てにしてもよく泡立つという実験が行われた。これはミルクのふきこぼれの現象を思わせる興味のある事実である。

泡立てに油は禁物といわれるが、ミルクは多量の油をふくんでいるが、熱せられると激しく泡立ちふきこぼれる。これは加熱によりミルク蛋白質は凝固せず、表面張力がいちじるしく下るためと考えられる(本講座Ⅲ)。したがってもし卵白の熱凝固を防ぐことができれば、加熱しながら泡立てれば卵の共だてもできるのではないかと思われる。しかし卵白蛋白質はきわめて熱凝固しやすい。問題はこれをいかにして防ぐかである。上の実験は多量の砂糖の添加によって問題を解決したものである。砂糖を飽和させると卵白は 100°C に熱しても凝固しない。この事実は前にのべたようにカスタードや泡雪羹の製法に利用されているところである(本講座Ⅲ 砂糖による熱凝固防止)。

メレンゲ

メレンゲは卵白に多量の砂糖を加えて泡立て、泡の性

状、特にレオロジー的性質および安定性の向上をはかったものである。砂糖の量および泡立の条件が適当ならば、泡は(1)なめらかで美しい艶があり、(2)新たに塑性を生じ、その結果絞り出しにかけられるようになり、絞り出した後もよくその形を保つ、かつ(3)安定性もよく放置中における液の分離もおそい。これらの性質は洋菓子などの飾りとして用いるときかくことのできないものである。ただし砂糖を加えると泡立てにくくなるが、一方立てすぎになる心配はうすらぐ。

砂糖の添加によってなぜこのような変化がおこるのかについてはまだ不明の点も多いが、泡の物理的性質や安定性を支配する要因を知る手がかりになると思うので、すでに述べたところと一部重複するところもあるが、一応そのしくみを考えてみたい。

メレンゲの塑性 卵白だけをかたく泡立てても、絞り出しにかけられるようなものはえられない。しかし卵白に多量(卵白とほぼ同量乃至倍量)の砂糖を加えると絞り出しにかけられるようになる。

絞り出しにかけられるということは、ある大きさ以上の力を加えると液体のように流れ、押し出されるが、力が除かれると絞り出されたときの形が残るということである。このような性質は塑性といわれ、固体粒子が互にふれあった状態にあるとき生ずるものとされる。

卵白だけを泡立てた場合は固体粒子が存在しないのであるから塑性の現われないのは当然であろう。

ソフトメレンゲでは卵白 1 ケに対して約 25g、ハードメレンゲでは 50~60g の砂糖が加えられる。砂糖は 18°C においてその半量の水にとける。卵白 1 ケの重さを 30g とすると水分はほぼ 27g となる。27g の水は 55g の砂糖をとかしうるはずであるが、卵白中の水は全部が全部自由水ではない、すでに蛋白質その他が溶解している。したがってハードメレンゲの場合はもちろん、ソフトメレンゲの場合でも、加えた砂糖のすべてをとかすことができず、多量の砂糖は固体粒子の形で存在しており、これが密集した気泡をとりまく粘稠な液の中で互にふれあい、粒子間に弱い引力がはたらくため塑性を生ずるのである。絞り出しに力を加えると、この粒子間の引力が破れる。その結果メレンゲは液体のように自由に形をかえることができるようになり、口金の形のままで絞り出される。絞り出しを出ると、すなわち絞り出す力が働かなくなると、粒子間の引力が復活する。メレンゲが重力にさからって絞り出されたときの形を保つことのできるのは、この復活した粒子間力のおかげである。したがって粒子間引力の大きいものほど、絞り出すのに力はあるが、形を保つ力は大きい。実際にはこの力は砂糖の

蛋白質と調理 (Ⅶ)

量の多いほど大きく、また泡立ての条件、たとえばかきまぜる時間、泡立てのどの段階で砂糖を加えるかによって異なる。

メレンゲの安定 泡の安定のためには、くりかえし述べたように、気泡のまわりに安定な保護膜のできるものが何よりも必要であり、そのためには液の表面張力の小さいこと、粘度の大きいこと、蒸気圧の小さいことが望ましい。

砂糖は表面不活性物質であるため、卵白液の表面張力は砂糖をとかしても変らない。しかし卵白液の蒸気圧の下がることと、粘度の増すことは、表面膜の乾燥、流動および泡の合併を抑さえ、泡の安定を保つに有利である。

したがってメレンゲの安定性の大きいのは、多量の砂糖の添加による卵白液の蒸気圧の低下、ことに粘度の増加が大きな役割を果していることはたしかである。

しかしこのほか、親水性のつよい砂糖が水分をひきつけ、卵白蛋白質の水和を減少させることも関係しているにちがいないと思わせる事実が最近明らかにされた。すなわち、卵白液にいろいろなカリ塩を加え、3モル以上の濃度になると、泡の安定がいちじるしく増し、その効果はアニオンの脱水力の強い塩ほど大きく、次のような順となる。

塩化物>硝酸塩>沃化物

3モル以上の塩が脱水的に働くことは、コロイドの凝析でよく知られた事実であり、また上の実験によると脱水力の強い塩ほど泡の安定をます効果が大きいのであるから、卵白蛋白質の水和が減少するほど、泡の安定のますことが推察される。したがってメレンゲの泡の安定なのは、親水性のつよい砂糖の存在によって卵白蛋白質の水和がへることも関係しているのではないかと考えられる。

蛋白質の水和がへるとなぜ泡の安定がますか。それは本講座Ⅰの等電点における蛋白質の特性のところ述べたように、蛋白質の水和がへると、蛋白質は液の表面に集まりやすく、かつ凝集しやすくなるため、安定な表面膜ができやすいと説明される。もしそうならば、蛋白質

の水和がませば安定な表面膜ができにくくなり、泡の安定はわるくなるはずである。このことは上の実験で塩の濃度を1~2モルにすると、泡の安定は塩を加えない対照よりも低くなり、かつその効果は脱水力の小さい塩ほど大きいという事実によって裏付けられる。なぜならば、コロイドに対する中濃度の塩の作用は、主としてアニオンがコロイドに吸着するとともに、自分のもっている電荷によって水をひきつけ、間接にコロイドの水和を増加させることであり、脱水力の小さいアニオンほど吸着されやすく、したがってコロイドを水和させる効果が大きいことが明らかにされているからである。

したがって、中濃度の塩によって泡の安定が下がるというこの実験結果は、メレンゲの安定には砂糖の脱水作用のために、卵白蛋白質の水和が減少することもあざかっているのではないかという考えをさらに裏付けるものである。

泡の外観および立てすぎの問題 泡立ちの経過をみると、はじめ空気は大きな泡の形で液中に入るが、かきまぜ操作によって次第に細分され泡の数がふえてくる。それとともに泡のかたさも増してくる。しかしある程度泡の数がました後もなおかきまぜていると、卵白液だけの場合には泡の合併がおこり、泡は次第に大形となり泡の数はへる。泡が大きくなると表面膜はうすくなるので蒸発しやすくなり、泡は乾いた感じとなり、つやがなくなる。これが立てすぎの状態のはじまりである。しかしメレンゲの場合は、泡は互に粘稠な液をへだてて存在するため、密集しても合併はおこりにくい。したがって立てすぎの状態となりにくく、顕微鏡でみると細かい泡がぎっしりとつまっており、外観的には泡はなめらかである。また泡の合併のおこりにくいことと、卵白液の蒸気圧の低いことは、表面膜の水分の蒸発を抑え、泡に美しいつやを与える。すなわちメレンゲがなめらかで美しいつやをもっていることと、立てすぎになりにくいことは、多量の砂糖の存在によって卵白液の粘度が上がり、気泡の合併が行われがたくなることに負うところが多いと考えられる。

今回をもって本講座は終りとします