

調理とコロイド (2)

金谷 昭子

6. 分散系の粒子の大きさの測定

すでに (1) で述べたように、食物では分散コロイドあるいは粒子コロイドに相当する分散系が多く、この領域のものは界面張力、吸着などの界面現象を示す。この分散系は一般的に光学顕微鏡で見ることができる場合が多いが、粒子の大きさによって系の性質に相当な変化を生じることも前号で述べた。調理で扱われる食品は、もともと顕微鏡で観察する程度のすなわち顕微鏡的構造が関係することの多いものである。コロイドを光学顕微鏡で観察することは調理科学にとって重要である。

1) 光学顕微鏡による粒子の観察

分散系では粒子の大きさが光学顕微鏡で見える場合が多い。このとき、倍率を大きくすると、形その他がよく見えるのであるが、一般に倍率が大きいと粒子の数が多く見えない。単分散の場合はよいが、一般的には多分散が通常であるから、ある程度数を多く見ないと粒子の大きさを見出すことは不可能である。従って形を主目的にする時は予め倍率を低くして選んだ粒子を倍率を大きくして見ればよい。しかし、粒子が比較的大きいとき、一部の粒子のみを見ていると大きさの判断に誤りを生じ易い。母集団を代表するように採取した試料からプレパラートを作製するとき、視野に部分的偏りがまづは必ずあるものと考えなければならないのである。従って全体を代表するよう、なるべく偏らないよう視野の系列を作成しなければならない。また、粒子が球形でないときは直径というわけにはいかないので、例えば、ある特定方向だけについて長さを測定するなどのいわゆる相当径 (equivalent diameter) を求める。

顕微鏡写真を撮って、それを拡大して各粒子の大きさを計測し、同時に撮影した対物マイクロメーターとの対比によって粒子の大きさを実寸に換算し得る。顕微鏡法の大きな利点は視覚的に粒子の大きさを確認できることで

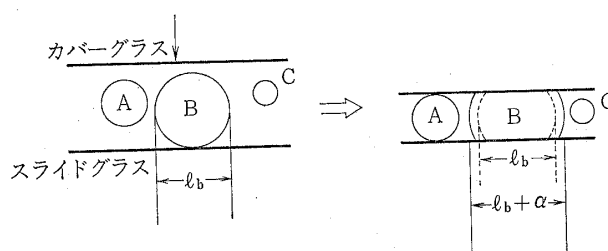


図 1. 粒子の大きさとプレパラートの調製

あって、他の方法で粒度を求める場合に粒子自体を確認するため顕微鏡法を併用することが有効な手段となる。

粒子が変形するもの、例えば液体である水滴、油滴、特に気体である気泡などは、プレパラート作成時、スライドガラスとカバーガラスの間隔が粒子の大きさより小さいときは変形し、顕微鏡下で実際より大きな値として測定されることが見逃されがちである (図1)。特に気泡は粒子も大きく変形も容易なので、焦点深度の問題とあいまって、大きさ測定にかなりの誤差を生じがちである。また、あまり強くカバーガラスを押し付けると液滴も気泡も破壊して原形をとどめない。この種の問題を避けるため、例えばトーマの血球板を用いてプレパラートを作るときは、スライドガラスとカバーガラスの間隔は $100\text{ }\mu\text{m}$ になっているから、少なくとも $100\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒子ならば押さえられて過大な測定値をもたらす恐れはない。

光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて粒子の大きさを測定する顕微鏡法は、粒子の種類や粒子径範囲などに制限のないのが特徴であるが、他の方法に比べて測定粒子数が少ないときは粒度分布を得るには精度が不十分である。粒度分布の広がりによるが、少なくとも $500\sim 5,000$ 個以上の測定が必要とされている。一方で、視野のなかで対象粒子が重なりやすい少ないようプレパラートをつくらなければならないが、一つのプレパラートでも部位によって偏りがあるので、視野を偏りの少ないように適当な数

* 神戸女子大学 家政学部

調理とコロイド(2)

だけ選ばなければならない。なお、粒子径の測定結果を表すには後述するように、粒度分布をもつものに適したグラフや数値を用いるべきである。最大粒子径や最小粒子径などをもとめることは粒度分布を判断するとき混乱のもとになりやすいので避けたほうがよい。

光学顕微鏡は学校関係に広く普及しており、調理科学における分散系を追究する手段として極めて有用なものであることはまことに好都合であるといえる。光学顕微鏡では見えないコロイドについては電子顕微鏡によって粒子の大きさや形を求めることが可能である。

2) ふるい分け法

特定の目開きの篩を用い、粒子がそれを通過するか否かによって粒子の大きさを測定することができる。篩には各種のものがあるが、わが国では、JISの規格で目開き $5660\mu\text{m}$ から $37\mu\text{m}$ の標準篩のシリーズが基準として比較的粗大な粒子の測定によく用いられる。この方法は簡単に見えるが、問題点も多く、実際の測定には限度がある。分散が十分でなく粒子が凝集あるいは粒子に微細な粒子が付着している場合も少なくない。水による影響を大きく受けないものは水中に懸濁させてふるいわけすることも不可能ではない。粗大粒子の粒子径以下のコロイド粒子についても相応の大きさの細孔を有する濾膜を用いてふるい分けることが可能であるが、現実には濾膜の孔や表面電荷など種々の問題があって簡単にはいかない。

3) 比濁沈降法

粒子を分散媒中に分散させたものを沈降管にいて重力場あるいは遠心力場においたとき、一定深度での沈降管の光学密度の時間的変化をみることで粒度分布を測定する方法である。一般にふるい分け法より小さい粒子の測定に用いられるが、特定の装置が必要である。比濁沈降法ではないが、味噌などで水に懸濁した試料の沈降状況の観察が行われているがこれも粒子径による沈降速度の差が利用されているのである。

4) コールターカウンターを用いる方法

コロイド粒子を電解質溶液に分散させ、細孔をコロイド粒子が通過するときの電気抵抗の変化に基づく電気パルスで粒子の大きさと数を測定できるようになった装置がコールターカウンターである。これに顕微鏡を組み合わせて視覚的にもコロイド粒子を確認できるようになったものもある。

7. 分散系の粒子の大きさの表し方

1) 粒度分布

分散系の粒子は一般に不揃いで多分散性を示すので、粒子の大きさの分布すなわち粒度分布を求めなければならない。

上述の顕微鏡による粒子径の測定値から得られる粒度分布は通常個数基準である。すなわち粒子径を区分に分け、その区分の個数の頻度分布で表している。これは顕微鏡写真の粒子の大きさと数を目で追うときの感覚に近い。比濁沈降法で求めた粒度分布はもともと面積基準である。しかし何れにしても実際には、測定の目的によって個数基準、長さ基準、面積基準、体積基準、重量基準などに補正しなければならない。粒度分布曲線例におけるこれらの関係を示したものが図2で、最大頻度を示す分布曲線のピークの位置がこの順に右にすなわち粒子径の大きい方にずれていくことがわかる。

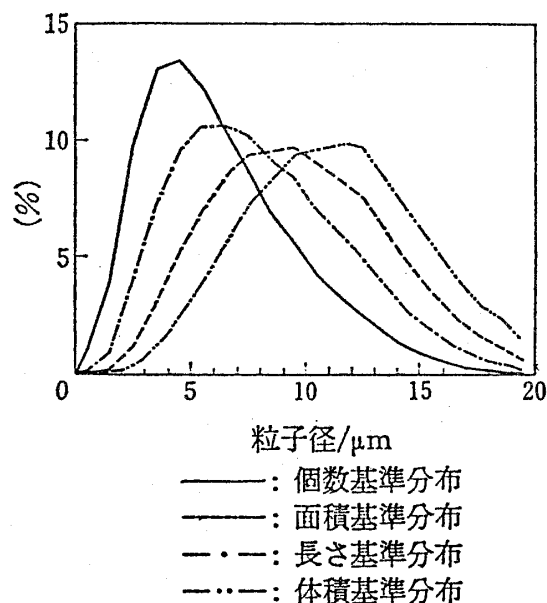


図2. 種々の測定基準による粒度分布曲線 (連)

2) 粒度分布式

粒度分布には法則性があることが知られ、各種の分布式がある。このうち Rosin-Rammler-Weibull, 対数正規確率, 正規確率の分布式はそれぞれ次のようである。ここに x は粒子径, y は累積値, a, b, n は定数, σ は標準偏差である。

Rosin-Rammler-Weibull の式:

$$R = ae^{-bx^n} \quad (1)$$

対数正規分布式:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \int e^{-\frac{(\ln x - \ln \bar{x})^2}{2 \ln^2 \sigma}} dx \quad (2)$$

正規分布式:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \int e^{-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}} dx \quad (3)$$

これらには専用のグラフ用紙があり、それらに粒度分布をプロットするとき、その分布式に適合すればグラフは直線性を示す。これらのうちよく直線性が得られよく用いられるのは(1)式と(2)式であるが、分散系の粒

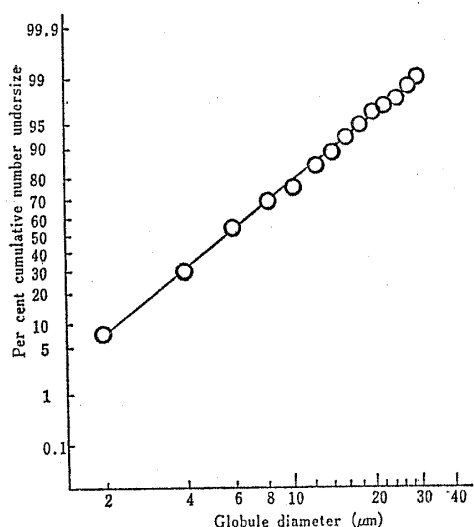


図 3. 対数確率紙と対数で現分布例

度分布は対数正規分布に近似することが多いようである。これは対数確率紙にプロットし（図3）ほぼ直線性を得ることができればよいのである。得られた直線の傾斜がゆるやかであれば粒子径の分布の広がり大きいすなわち粒子の大きさの大小にかなりの幅があることを示し、傾斜が急であれば、分布の幅が狭いことを意味している。対数正規分布は大たいにおいて、図2における個数基準の分布曲線のようなもので、この横軸を粒子径の対数に置き換えれば正規分布と同じような左右対称の曲線が得られる。

3) 粒度を表す数値

粒度分布を代表させる値としてしばしば平均値が採用されるが、上述のように同一分散系の粒子の粒度分布そのものにすでに個数基準、面積基準、重量基準などによって相違があることから明らかに、目的に応じたものを選ばなければならない。

またよく用いられる代表値に、頻度の最も高い粒子径であるモード径 (mode diameter) や累積値が50%に当たるときの粒子径であるメジアン径 (median diameter) がよく用いられる。分布曲線のグラフからこれらの代表値その他は比較的容易に得られる。

8. 分散系の生成

一般に分散系(泡沫, エマルジョン, サスペンション)を生成させる方法は、粗大粒子を細分化して微粒子にする方法すなわち分散法と、分子やイオンを集合させて微粒子にする方法すなわち凝集法がある。調理では分散法で分散系をつくる場合が多く、例えば、卵白に空気を撹拌によって細分化して抱きこませて泡沫をつくる、ある

いは油と食酢に卵黄を加えて撹拌乳化してマヨネーズをつくっているのは分散法に相当する。この際分散と安定を容易にするため界面活性剤として作用する物質が関与している。一方、過飽和状態のシロップから蔗糖の結晶を析出させているのは凝集法によってサスペンションであるフォンダンをつくっているのである。一般的に調理では分散法によって分散系を調製していると考えられる。ここで分散系と調理に関わる幾つかの例について考察を試みたい。

1) 界面活性剤

界面に吸着されて界面張力を低下させる物質を界面活性物質 (surface active substance) といい、少量で著しい効果を示すものを界面活性剤 (surface active agent) という。界面活性剤は親水部と疎水部をもち、親水部を水または親水性の部位に、疎水部を空気または油その他疎水性の部位に配向して界面に吸着して界面張力を低下させ、起泡、乳化、分散その他の作用を行い、かつ電気二重層の原因などになって分散系を安定化するものである。いわゆる食品乳化剤、洗剤などの界面活性剤のほか、卵白泡沫におけるタンパク質、マヨネーズにおける卵黄の磷脂質あるいはリポタンパク質、生クリームのお泡における牛乳磷脂質などが界面活性効果をもっている。

また微粉末の芥子も親水性と疎水性をもちマヨネーズの補助乳化剤となっている。タンパク質を改質して親水性疎水性のバランスを調整したものの界面活性効果も注目されているが、よく摺って滑らかになった摺り胡麻その他にも乳化効果のあるものがある。

2) 分散媒・分散質

調理では液体の中に何かを分散させて新たな分散系をつくる。すなわち液体を分散媒とした分散系を調製する場合が多いので次項で二、三の例について生成を中心に触れるが、それに先だって分散媒と分散質についての基本的な事項について述べる。

分散媒である液体のなかに分散質(分散相)が分散するとき、その割合には空間的な制限がある。もしそれが均一な大きさの剛体球であるなら、分散相は最密充填で74.02%であるから、これをこえて分散相の割合を大きくすることはできない。液体、気体などの変形可能な粒子の場合や大きさが不揃いの場合にはこの割合より大きな割合でも許容される可能性はあるが、実質上分散媒の約3倍に相当する分散相の受け入れ、換言すればもとの分散媒の容積の約4倍程度までがおおよその限度ということになる。最密充填ですでに点で均一径の球体粒子が接触しているので粒子間の相互作用が十分起こり得るすなわち系が不安定になる可能性がある。それ以上では面で接触するようになると考えられるからである。この限

調理とコロイド (2)

度が近づくと粒子同士の摩擦が大きくなり系は粘性を著しく増大する。

分散質の粒子が小さいほど沈降あるいは浮上がおくれるから、凝集合一の機会が少なくなって見かけ上、分散状態は安定する。また、分散媒の粘性が高くなると、同じく粒子の移動速度がちいさくなるので系の安定の原因になる。

3) 調理のなかの分散コロイドの例

① 気/液系 泡沫

メレンゲが代表例である。タンパク質が起泡安定剤になっているが、泡を立てすぎやすく、上述の問題がおこり勝ちである。生クリーム中の脂肪球の安定に液/液界面で役立っている磷脂質とタンパク質が起泡に際して気/液界面に移行するため、不安定になりやすく、泡を強く立てすぎるとき、生クリームは分離する。

② 液/液系 エマルション

O/W エマルションの典型的な例であるマヨネーズの調製にあたり、配合が同一条件でもよく攪拌乳化するとき、油滴が小さく揃っていくにつれてマヨネーズの粘性が高くなっていく。マヨネーズの乳化剤となる磷脂質は一般界面活性剤に比し界面への吸着がややおそいので調理操作が手間取るようになっているのは合理的である。牛乳をホモゲナイズしておくで乳脂肪球がクリーミングせずに安定性を保つ。

③ 固/液系 サスペンション

片栗粉を水に懸濁するとサスペンションができる。馬鈴薯澱粉は澱粉粒が概して大きいので、すぐ沈降する。マッシュして調製したポテトスープは馬鈴薯細胞が大きいのですぐ沈降する。澱粉でとろ味をつけると沈降しにくくなる。パンプキンスープはポテトスープのようにすぐに沈降したりはしない。かぼちゃの細胞は馬鈴薯より小さい。ゼラチン、寒天などの液や糊化澱粉はサスペンションではなくソルである。

9. 分散系の安定性

粒子コロイド(分散コロイド)を分散するとき、親水コロイド(親液コロイド)では分散によって系は熱力学的に安定化するが、疎水コロイド(疎液コロイド)例えば O/W エマルションにおける油滴やサスペンションの粒子は安定しているように見えても元来熱力学的に不安定なので、凝集して表面積を減らして安定化しようとする。しかし、凝集に対するエネルギー障壁があって、凝集速度が遅くなると見かけ上安定化する。エネルギー障壁をつくるのが粒子のまわりの電気二重層や高分子の吸着層などである。これらは分散媒のなかからイオンや高分子が粒子の界面へ吸着することで形成される。また、

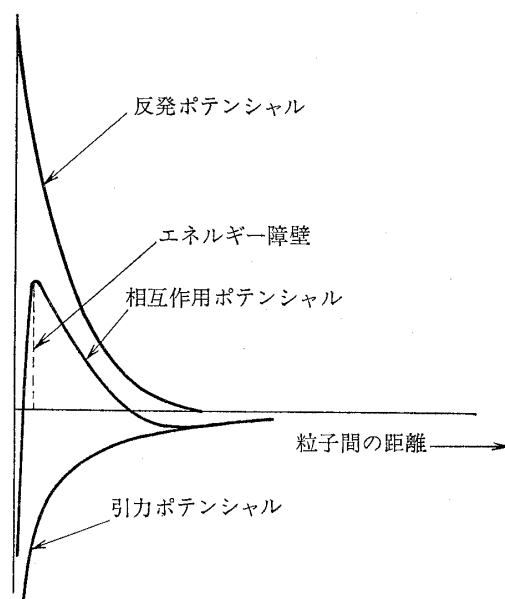


図 4. 粒子間の相互作用ポテンシャル曲線

分散状態を逆に不安定にする作用をなすものは粒子間に働く London-van der Waals 引力と高分子鎖による粒子間架橋である。

London-van der Waals 引力は粒子間の距離が近いときに大きく、距離が離れると急激に減衰するものである。この引力ポテンシャルと、電気二重層による粒子間の反発する斥力ポテンシャルとの和の曲線(相互作用ポテンシャル曲線)が斥力の側で極大値をとるときに分散系はそれが粒子の接近に対するエネルギー障壁になってこれを越えない限り凝集が妨げられるので粒子系の分散状態は安定する(図4)。もしこの二つのポテンシャルの和の曲線が斥力の側にこないとき、分散粒子は凝集し易くなって系は不安定になる。電気二重層による反発力は London-van der Waals 引力と同様二つの粒子間の距離が離れると減衰するが、電解質濃度が高いほど反発のポテンシャルは急激に減衰する。従って、電解質濃度が高いときこの相互作用ポテンシャル曲線は極大値が低くなって系は凝集しやすくなる。このようにコロイドの相互作用を電氣的な反発力と London-van der Waals 引力の拮抗作用でコロイド系の分散凝集を説明するのが D. L. V. O. (Derjaguin-Landau, Verwey-Overbeek) 理論である。

マヨネーズなどのエマルションの場合は、凝集に続いて合一が起こっていくと、やがて分散相分離がおこるすなわち油が分離することになる。また、フォンダンでは煮詰め砂糖液から再結晶によって蔗糖結晶が成長して析出しフォンダンを形成することになる。

疎水コロイドにタンパク質などの高分子を多量に加え、疎水コロイド粒子に十分に吸着されると、コロイドはこ

れに保護されて安定になり電解質を添加しても凝集しにくくなる。これが保護作用である。

スープストックをとるときには、材料に骨が加えられている。骨を煮ると骨の中のコラーゲンがゼラチン化して次第に溶出していく。これが水中に懸濁している呈味物質に吸着しその保護コロイドとなって安定にしていると考えられる。

高分子を少量加えるとき、多量添加で保護作用を示した高分子が、逆に増感作用をしてコロイド粒子を凝集し

やすくする。高分子が離れている二つの粒子に同時に吸着して架橋し、二つの粒子を結び付けて電解質濃度がかなり低いときでも凝集して沈澱を生じる。

煮だし汁をとるときに濁ると、卵白を少量入れて清澄させるのは、卵白のタンパク質が濁りの原因となっているコロイド粒子間に高分子架橋を作ることによって粒子を沈澱させ、煮だし汁が澄明になる。これは一種の増感作用とみなせる。