講 座

入門講座・エマルション

タンパク質を乳化剤とする食用エマルション

青 木 宏

大妻女子大学家政学部 (東京都千代田区三番町 12)

Food Emulsions Provided by Proteins

Hiroshi AOKI

Ohtsuma Women's University (12, Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo)

タンパク質の乳化作用については本講座で三田先生が別に解説されておられるので、ここではタンパク質を乳化剤として調製するエマルションの実態につき、現象面を中心になるべく実際に則した形で述べることにする。本講座の冒頭で、松本先生が篠田教授の“Emulsion is still considered more of an art than a science” という言葉を引用されたが、タンパク質によるエマルションの研究を続ければ続けるほどその意味はますます実感をもって迫ってくる。ソーセージのようにそしゃく(咀嚼)を必要とする固体エマルションの形成からミルクのようにきわめて流動性に富む液状のエマルションまで、多様な食用タンパク質エマルションの現実、一つ一つの現象を注意深く観察することを除いてその実態を把握する方法は困難である。その間に出没する局所的な理論の適用や因果関係にあまりとらわれないことが、かえって食用エマルションの実践的な仕事に関与する基本的な姿勢ではないかと考える。食用である以上、実用を離れたエマルション研究の意味は全くない。要は、様々に変化する食用エマルション現象の底に流れる法則をいかに洞察し、それらを広い基本的な科学知識で統合するかにある。食用エマルション研究の最終的な評価は、そのエマルションが消費者にどのような利益をもたらすかによってきまる。消費者の利益の内容は大へん多様で、単純な法則や画一的な測定の手段は当分見いだされる可能性はないが、今の所これからも変わらないと予想される利益の一部はし(嗜)好と栄養面におけるそれであろう。この意味において形成されたエマルションの種々な特性は、つねに感覚評価 (sensory evaluation) との関連において評価が完結するという考え方が重要と思われる。本稿においてはその考え方を示すのみで、感覚評価との関連の内容にふれなかったことを容赦願いたい。それは一つには筆者の浅学のためであり、一つにはその方面の研究はこれからに期待される部分が大いいためである。

1 水相中のタンパク質の性状

多くの場合、食用エマルションには酸味、塩味、甘味を伴うのが現実である。この中でタンパク質に大きな影響を与える前二者について考えてみたい。食品にはそれぞれに好ましい pH があるが、その大部分は中性から弱酸性領域に集中している。一方、食用タンパク質のほとんどは酸性側に等電点を有している。タンパク質の乳化効果が等電点に近い方が有利な場合と、その反対の場合がある。マヨネーズの卵タンパク質が等電点近くでその乳化効果を高めていると言われる現象は、食用エマルションの中ではむしろ特殊な場合といえよう。植物性の大豆タンパク質と動物性のミルク・カゼインともに等電点付近で乳化効果は最低になるが (図-1)¹⁾、この挙動は肉タンパク質においても例外ではない。たとえば大豆タンパク質の場合は、pH が等電点に近づくにつれて当然のことながら分子間の相互作用が増加する。主成分をなす 11 S グロブリンの分子量が約 35 万であることを考慮すれば、分子間の相互作用が油滴表面への吸着、配向に不利なことは想像に難くない。しかも食用に不可欠な加熱処理によって、これら大豆タンパク質分子が会

図-1 乳化安定性 (ES) に及ぼす pH の効果¹⁾

合状態で分散していることを考えればなおのことであろう。

pH とならんで塩の種類及び濃度がタンパク質に与える効果も大きい (表-1)²⁾。マヨネーズの場合、水相中

表-1 マヨネーズの凍結安定性に及ぼす乳化方法、油濃度、食塩濃度及び酸濃度の影響²⁾

Concentration of salt and acetic acid in water phase ^{*1}	Emulsifying method	Separated oil (%) ^{*2}		
		Soybean oil concentration of mayonnaise (vol/vol%)		
		65	75	85
0/4	Vacuum mixer	94.8	94.8	96.1
	Colloid mill	80.9	90.0	96.5
10/0	Vacuum mixer	78.7	77.9	78.9
	Colloid mill	0.1	0.8	8.4
10/2	Vacuum mixer	41.7	83.1	92.7
	Colloid mill	0.2	1.7	19.2
10/4	Vacuum mixer	63.8	85.6	93.6
	Colloid mill	0.6	32.4	75.6

*1 0/4 : Salt 0% and acetic acid 4%

10/0 : Salt 10% and acetic acid 0%

10/2 : Salt 10% and acetic acid 2%

10/4 : Salt 10% and acetic acid 4%

*2 Separated oil (%) = $\frac{\text{Oil separated by freezing}}{\text{Total soybean oil in mayonnaise}} \times 100$

の食塩濃度が高くなるにつれて振動に対する乳化安定性は低下する。それは油滴表面に形成されるタンパク質の膜強度が低下するためという。一方、凍結安定性の面からみると、コロイド・ミルによって乳化した場合、食塩の存在は安定性を著しく増加させる。それは食塩濃度の増加による氷点降下が効いているためと考えられる。大豆タンパク質の乳化安定性についても食塩は大きな効果を示す (図-2)³⁾。これは主としてエマルション粘度増加によるクリーミング防止が貢献しているものと推察さ

図-2 大豆タンパク質の乳化力 (EC) 及び乳化安定性 (ES) に及ぼす NaCl 濃度の効果³⁾

れる。要は、同じ食塩や酸の効果もタンパク質の種類、乳化物の調製条件、乳化安定性の測定条件、その食品がどのような安定性を必要とするか、等によってきわめて多様にうけとめられ、評価されるのが現実である。

2 タンパク質の変性と乳化特性

タンパク質の乳化効果が、その界面活性のほかに分子の形及び大きさ、分子構造のフレキシビリティ、界面における分子間の相互作用、膜形成能等によって大きな影響をうけることは多くの人によって指摘されている^{4), 5)}。これらのすべては、タンパク質の変性やサブ・ユニットへの解離、あるいは部分的な分解と切りはなして考えることはできない。タンパク質は親水性と疎水性の二種類のアミノ酸残基をもち、それらがそれぞれの分子構造に従って固有の空間的な秩序を保っている。このような状態で分子表面に露出している親水性及び疎水性のアミノ酸残基が乳化効果とどのような関係をもつか。両者の量的なバランス、空間的な相対位置、等から未変性の状態のまま大きな乳化効果を示す例は特殊な場合と考えるのが現実的である。Phillips⁴⁾ はランダムコイル構造のタンパク質が、油/水の界面に吸着された時の挙動を図式化している (図-3, 図-4)。カゼインのように分子構造が比較的ルーズでフレキシブルなものは図のように界面で親水性のアミノ酸残基と疎水性のそれとが具合よく配向するが、リゾチームのようにリジッドな分子構造を有する球状タンパク質は、図-4の通り必ずしも効率よく油滴界面をカバーすることができにくい。すなわちそのようなタンパク質は変性処理や分子の部分的な分解などによって目的とするエマルションに、より適合した形に変える必要がある。大豆タンパク質は、各種のアルコール処理やアシル化により、分子表面の疎水性を増加させ

図-3 変性によるタンパク質の分子構造の変化と水/油界面における配向挙動の模式図⁴⁾

図-4 β -カゼイン及びリゾチームの水/油界面における吸着膜の構造を比較した模式図⁴⁾

ることによって弱酸性領域における乳化安定性が大幅に改善される(表-2)⁶⁾。大豆タンパク質の場合、単なる熱処理だけによる疎水性の増大ではほとんどその効果が

表-2 大豆タンパク質の乳化安定性に及ぼす各種修飾処理の効果。HLB, 親水性/疎水性バランス: Emulsion stability, (%); 等電点 (pH 4.5) における乳化安定性⁶⁾

Samples	HLB	Emulsion stability (%)	Protein solubility (%)
1. Unmodified	10.3	5	5
2. 30% acetylated	10.3	15	5
3. 70% acetylated	9.7	25	5
4. 95% acetylated	8.9	45	5
5. Modified with 1-propanol	9.3	59	5
6. Partially hydrolyzed			
Whole fraction	9.3	80	63
Soluble fraction ^{a)}	9.7	7	100
Insoluble fraction ^{a)}	8.9	83	0

a) Supernatant and precipitated fraction when centrifuged at pH 4.5, 8,000 rpm for 20 min.

みとめられない。図-1 に示すように大豆タンパク質は希塩酸による部分分解によってその乳化安定性は著しく増大し、等電領域における低下が全く消失する。しかし、タンパク質の種類によって必ずしも分子表面の疎水化が乳化特性と一致しない(表-3)⁷⁾。表に示されるように、卵アルブミンのようによく一致するものと、肉タンパク質(ミオシン)のようにかえって逆の傾向を示すもの、あるいは、その中間的なものが観察される。これは、それぞれのタンパク質分子の大きさや構造によって分子表面の親水性/疎水性の比率(いわゆる HLB)の最適範囲が異なるためと考えられる。タンパク質分子の大きさや構造の差異による乳化挙動の違いは、次の例からも端的に読みとれる。すなわち、大豆タンパク質とカゼインとの混合液で大豆油を乳化した場合^{8), 9)}、油滴表面にはカゼインのみが吸着され、大豆タンパク質はほとんど水相中に残留する。これは、カゼインと大豆タンパ

ク質とで、水相中の分散状態が大きく異なるために起こる現象と考えられる。すなわち、工業的に分離された食用カゼインは 2~3 万の小さな単位で水相中に分散し、乳化時の油滴表面への移動が有利である上、比較的ルーズな分子構造のため、界面に到達した分子は、図-4 に示すように直ちに広がって油滴表面を覆ってしまう。そのために、大型で比較的強固な分子構造をもつ大豆タンパク質が油滴表面に吸着される機会ほとんど失われ、水相中に残留する結果となる。このようにカゼインに覆われた油滴によって形成されるエマルジョンの安定性が、エマルジョン調製時の条件によって著しく異なることも確かめられている(図-5)。図に見られるように、大

図-5 大豆タンパク質とカゼインの混合系が示す乳化安定性 (ESP)⁹⁾

豆タンパク質 (APP) 100% の系が示す乳化安定性は、それにカゼイン (SC) が共存することによって超音波乳化及びかくはん乳化とも著しい影響をうける。かくはん乳化ではカゼインの共存が大豆タンパク質による乳化安定性を著しく低下させるのに対し、超音波乳化では逆に著しく向上させる。いずれの場合も当然のことながら、油滴の粒度分布は乳化安定性の高いものほど小さい方にかたよっている⁹⁾。ではなぜ同じ組成のタンパク質による乳化安定効果、言い換えれば油滴径の分布状態が、乳化条件(方法)によってこのように極端な変化を示すのか。その詳細はまだ明らかではない。要するに、さきに述べたように、乳化処理によって新しく形成される界面の増加速度と、そこにタンパク質が吸着され被膜を形成する速度、さらに形成された被膜がその乳化処理による油滴の衝突に耐えて合一を防止する能力等が、どの水準で均衡しているかによってきまると考えるべきであろう。このようないくつかの要因のバランスを、その時々市場の要請によって変化させざるをえない食品エマルジョンの調製を考える時、冒頭に引用した篠田先生の言葉はこれからもその意味を失うことはないと思われる。

表-3 各種タンパク質の疎水性、水溶性指数及び乳化安定性の間の関係^{a)}

Protein	Hydrophobicity (S ₀)	Solubility index (%) (s)	ESI ^{b)} (min)
Soy isolate—control	95	26.4	25.20
—sample 1 (pH 5.5, 100°C, 0.25 min)	97	26.4	26.00
—sample 2 (pH 5.5, 100°C, 0.5 min)	131	24.0	17.00
—sample 3 (pH 5.5, 100°C, 1.0 min)	150	14.2	5.13
—sample 4 (pH 5.5, 100°C, 2.0 min)	144	4.2	14.03
—sample 5 (pH 5.5, 121°C, 15 min)	160	8.2	11.20
—sample 6 (pH 7.2, 121°C, 15 min)	128	77.2	100.00
Ovalbumin—control	6	100.0	0.70
—sample 1 (pH 5.6, 80°C, 1.5 min)	38	90.6	1.10
—sample 2 (pH 5.6, 80°C, 2.0 min)	87	75.8	1.80
—sample 3 (pH 5.6, 80°C, 2.5 min)	95	70.6	1.70
—sample 4 (pH 5.6, 80°C, 3.0 min)	142	48.9	8.40
—sample 5 (pH 5.6, 100°C, 5 min)	269	10.6	138.00
—sample 6 (pH 1.0, 100°C, 15 min)	296	46.0	108.00
Canola isolate (a)—control	65	28.3	3.76
—sample 1 (pH 5.5, 100°C, 0.5 min)	75	15.9	2.80
—sample 2 (pH 5.5, 100°C, 1.0 min)	77	10.5	1.27
—sample 3 (pH 5.5, 100°C, 1.5 min)	86	3.6	0.45
—sample 4 (pH 5.5, 100°C, 2.0 min)	78	2.9	0.47

a) average of duplicate determination

b) I : 0.1 M NaCl added, II : NaCl not added

3 エマルション調製条件及び乳化特性の測定法

エマルションを調製する方法としては、ミキサー等によるかくはん法、バルブ・ホモジェナイザー等を用いた高圧乳化法、及び超音波乳化法その他が一般的である。エマルションの安定性はこれらの調製方法及びその条件によって大きな影響を受ける。通常、分散相（油相）を乳化させる条件、エネルギー、時間、等が増すにつれて乳化安定性も増加するが、それぞれのタンパク質及び乳化方法によって一定値が存在し、それ以上、乳化条件を激しくしても乳化安定性は増加しない¹⁰⁾。場合によっては、超音波乳化等によくみられるように減少する¹¹⁾。そして、これらの一定値はタンパク質の種類及び乳化方法によってきまる。図-5 に示したかくはん乳化と超音波乳化の関係も一つの例といえよう。要するに、分散相の新しい界面が形成される速度とその新しい界面にタンパク質が吸着される速度、及び吸着されたタンパク質が油滴の衝突による合一に打ち勝つだけの界面膜を形成する速度とのバランスに支配されるものと考えられる。

タンパク質を乳化剤として調製したエマルションの良否を評価するために様々な方法が試みられてきた。ソーセージに代表されるような、連続相が高タンパク、高粘度ないしはゲル化状態のエマルションでは、greasing out といわれる油脂の分離がエマルションの優劣を左右

する。その評価を目的として古くから、一定の条件下で連続相であるタンパク質溶液が乳化しうる油脂の最大量を指標とする方法 (emulsifying capacity) が考えられてきた¹²⁾。又、greasing out はとくに食用化するための加熱処理の時に著しく現れることから、一定の加熱条件を与えた時の油脂の分離を比較測定する方法も行われている¹³⁾。ミルクのような低粘度のエマルションにおいては専らクリーミングが問題になる。このようなエマルションの評価は、経時的に垂直方向の油滴の分布を測定することによって行われる。直接、水分や油分の量を比較する方法から、電導度や濁度による油滴の分布、パルス NMR による水分の分布、等、種々な方法が試みられている。マヨネーズのような高粘度、高脂肪のエマルションでは油滴の合一とそれに伴う油相の分離が問題になる。いずれの場合も共通して考慮すべきことは、得られた乳化特性の測定結果が、目的とする実際のエマルションの良否、とくに消費者側の評価による優劣とどのように対応するかを常に注意深く観察することである。単純化したモデル系による測定ほどきれいな結果が得られやすい反面、実際のエマルションとの遊離も著しいという現実を、特に心すべきであろう。この意味で、できるだけ実際に近い系を用い、実際に近い条件下でエマルションの挙動を測定比較する意義は依然として大きい。この場合の問題は、結果の客観化、言い換えれば精度の向上であろう。

(昭和 61 年 7 月 30 日受理)

文 献

- 1) 青木 宏, 岡村英子, 稲見美紀, 日食工誌, **24**, 511(1977)
- 2) 押田一夫, 日食工誌, **25**, 66 (1978)
- 3) 青木 宏, 長野宏子, 日食工誌, **22**, 322 (1975)
- 4) M.C. Phillips, *Chem. and Ind.*, **5**, Mar. 170 (1977)
- 5) E. Tornberg, *Am. Chem. Soc. Symp. Series*, **92**: 6, 105 (1979)
- 6) H. Aoki, O. Taneyama, N. Orimo, I. Kitagawa, *J. Food Sci.*, **46**, 1192 (1981)
- 7) L. Voutsinas, E. Cheung, S. Nakai, *J. Food Sci.*, **48**, 26 (1983)
- 8) H. Aoki, Y. Shirase, J. Kato, Y. Watanabe, *J. Food Sci.*, **49**, 212 (1984)
- 9) 青木 宏, 白瀬好子, 加藤潤子, 渡辺雄二, 日食工誌, **33**, 167 (1986)
- 10) E. Tornberg, A.M. Hermanson, *J. Food Sci.*, **42**, 468 (1977)
- 11) E. Tornberg, *J. Food Sci.*, **45**, 1662 (1980)
- 12) C.E. Swift, W.L. Sulzbacher, *Food Technol.*, **17**, 224 (1963)
- 13) G. Puski, *Cereal Chem.*, **53**, 650 (1976)

書 評

イオン交換膜の工業的応用

編集・電気透析研究会

B5判 293 ページ

定 価 5,000 円

日本海水学会発行

イオン交換膜は海水濃縮による製塩, 海かん水の脱塩, 工場排水の処理, 有価物質の分離回収などのほか, 電池などにも広く応用されている。本書は電気透析研究会における講演をまとめたもので, 内容は次のように分類されている。1. 総論, 2. イオン交換膜の基礎, 3. イオン交換膜の海水濃縮および脱塩への応用, 4. イオン交換膜の食品工業への応用, 5. イオン交換膜の工場排水処理への応用, 6. イオン交換膜のその他の応用, 7. その他の膜利用。

購入申込先: 〒227 横浜市緑区梅が丘 6-2

日本たばこ産業株式会社

中央研究所 田中 良修

電話 045 (973) 5611 (内線 314)