

皮蛋の製造法に関する研究

加香芳孝*・青木孝良*・小野田 実*

(1979年10月31日 受理)

Studies on the Manufacturing Method of Pidan

Yoshitaka KAKO*, Takayoshi AOKI* and Minoru ONODA*

緒 言

中国料理の食卓に出される皮蛋は、世界的に知られた卵製品の1種で、元来アヒル卵を原料として造られてきた。しかし、その製造方法は一定したものではなく、種々の方法がとられている^{3,4)}。特に卵の内容をゲル化させるために使用されるアルカリの種類が多様であり、かつ、それぞれの卵への透過性、卵蛋白質のゲル化能の相違から製造条件も異なっているようである。

近年、養鶏業の隆盛に伴って多量に生産されるようになった鶏卵を原料とした皮蛋の製造もたびたび試みられ、製造法の定式化、迅速化についての努力が重ねられている^{1,2)}。さらに最近では広く生産され入手し易くなってきたうずら卵からも小型ながら皮蛋様の製品の製造方法について検討され、好結果が報告されている⁵⁾。

著者らもこれまでにたびたび種々の試作的な実験を試みてきたが、その中で経験したいくつかの問題点、すなわち、原料としてあひる、鶏、うずらのいずれの卵を用いても、ほぼ同様の製品を製造することが果して可能であるかどうか、また使用するアルカリとしてはどれが最良であるのか、製造時の成功率(破損率)はどの程度のものか、製品の官能的評価からしてどのような製造方法のものが良いのかなどについて比較検討し、明らかにした報告はなく、実際に製造する場合の目安となり得るものが乏しい。今回、これらの点について、従来の報告にもとずき検討を加えたので、その結果について報告する。

本研究に使用した鶏卵は家畜繁殖学研究室、家畜育種学研究室および農学部附属農場より、またうずら卵は家畜育種学研究室より御提供いただいた。ここに記して感謝の意を表します。

実験方法

1. 材料

(1) 鶏卵

本実験で使用した鶏卵はすべて鹿児島大学農学部附属農場畜産部、畜産学科家畜繁殖学及び家畜育種学研究室で飼育している白色レグホーン種の新鮮卵(産卵後2日以内)である。

(2) うずら卵

うずら卵は上記家畜育種学研究室で飼育している日本うずらの新鮮卵をすべて使用した。

(3) 試薬類

本実験ではすべて特級試薬を購入使用した。なお紅茶は日東紅茶KK製のもの、木灰は上記農場畜産部所有の稲藁を譲り受け焼却して自作し用いた。

* 畜産製造学研究室 (Animal Products Processing Research Laboratory)

2. 方法

(1) モデル系による卵黄、卵白のゲル化試験

卵の内容を卵黄と卵白の2部分に区分し、それぞれが従来皮蛋製造に用いられてきたアルカリ液によって、どのような経過でゲル化してゆくかを知るため、次のようにして肉眼による観察と、*pH* 値の測定により変化を追跡した。すなわち、数個の鶏卵より得られる卵黄、卵白を別々に混合し、ウルトララックスホモジナイザーで均質化したものを、それぞれ約10mlずつピスキングチューブに入れ、両端を結紮したものを各4個ずつつくり、つぎの3種のアルカリ溶液に浸漬して、変化を経時的に調べた。アルカリ溶液としては(1)5%水酸化ナトリウム(NaOH)—10%塩化ナトリウム(NaCl)、(2)飽和水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)、(3)10%炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)を用いた。

(2) 皮蛋製造法

皮蛋の製造法は古来多くの人々により、それぞれの着想や経験から考案されて多数の方法があるが、これらを大別すると、各種のアルカリ液に泥土を混合し、これに卵を浸したり、卵にこれをまぶしたりなどして長時間をかけて製造する、いわば古い形式の方法と、これとは対照的にアルカリ溶液に直接卵を浸漬することによって浸漬効果を早め、比較的短時間にアルカリの滲透を終了させ、ついで乾燥防止のためパラフィンコーティングをほどこして一定温度下で熟成させる、最近の迅速製造法とがある。今回われわれは主として後者を採用して製造を行った。

アルカリ浸漬液としては、張ら¹⁾や、関口ら⁵⁾が使用して好結果を報告している水酸化ナトリウムを基剤としたものと、水酸化ナトリウムは全く含まず、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、草木灰を混合してつくるErnst-Tsoのペースト³⁾を対照的アルカリ浸漬液として採用し比較した。なお、前者の場合も卵黄部の球形を保持させるために卵を前もって20%食塩水に一定期間浸漬してから、アルカリ液に浸漬する、いわゆる2段浸漬法も行った。

上記各アルカリ浸漬液の処方第1表に示した通りである。

第1表 本実験で皮蛋製造に使用したアルカリ溶液またはペーストの処方

Table 1. The recipes of alkali solution or paste employed for manufacturing pidan in this experiment.

水酸化ナトリウム溶液 NaOH-solution		エルンストツォー氏ペースト Ernst Tso's Paste	
塩化ナトリウム NaCl	100 g	炭酸ナトリウム Na ₂ CO ₃	70 g
水酸化ナトリウム NaOH	50 g	水酸化カルシウム Ca(OH) ₂	540 g
紅茶抽出液 Black tea extract*	1000 ml	灰 Ash (K ₂ CO ₃)	340 g
		塩化ナトリウム NaCl	50 g
		水 Water	1000ml

* 紅茶抽出液は次のようにして調製した。紅茶20gを沸騰水(1000ml)中で2分間ボイルし、2層のガーゼでこした。

* Black tea extract was prepared as follows: Twenty grammes of black tea was boiled in water (1000ml) for 2 minutes, and then the extract was strained through two layers of gauze.

1) 製造法 1

新鮮卵を直接原料卵重の約1.5倍量(V/W)の上記アルカリ浸漬液に浸し、12日間室温(20~25

°C) に放置した。この間、浸漬液の乾燥防止のため、浸漬容器はサランラップで覆った。浸漬終了後、各浸漬卵は取出して水洗し、清拭後、60°Cで溶解したパラフィンでコーティングし、さらに室温に放置し、30日間熟成させた。

2) 製造法 2

新鮮卵をまず第 1 段階として、卵黄の変型及び偏在化を防止する目的で 20% 食塩溶液に浸し、室温に 12 日間放置する。ついで一旦水洗、清拭後、製造法 1 と同様に処理する、いわゆる 2 段浸漬法を行った。

3) 製造法 3

前記 E(Ernst). Tso の処法によるペーストを調製し、これに新鮮卵を露出しないよう浸漬し、室温に 7 日間放置後、一旦水洗、清拭後、パラフィンコーティングし、製造法 1 と同一条件により熟成させた。

(3) 分析方法

1) pH

前記 3 種の製造法で皮蛋を製造する過程における卵へのアルカリの透過性を判断するため、浸漬 5, 10, 15, 30 日目に、各製造法で製造中のものから、それぞれ 2~4 個の卵を取出し、まずゲル化の状態を肉眼ならびに触感で調べた後、卵黄と卵白部に分け、各部より 6 g ずつ採取し、これに蒸留水 9 ml を加えてから、ウルトラタラックスホモジナイザーで 1 分間細切混合し、そのままの状態ガラス電極により pH を測定した。

2) 非蛋白態窒素量

pH の測定のために調製したホモジェネートより 6 g を秤取し、これに蒸留水 6 ml, 12% トリクロル酢酸 (TCA) 12 ml を加え、混合静置後、濾紙 (東洋濾紙 No.6) で濾過し、得られた濾液中の窒素量をマイクロケルダール法で定量した。なお対照として新鮮卵についても同様定量した。

3) 成功率

上記 3 種類の方法で製造した鶏卵、うずら卵各 10 個を割卵し、卵黄部と卵白部に分けゲル化しているものの個数を調べた。

また 100 個のうずら卵を用いて 5% NaOH 区で 1 段浸漬法で製造し、破損個数を調べた。

4) 官能試験

著者らの所属する研究室の教職員及び学生計 11 名により、購入したアヒル卵皮蛋 (台湾産輸入品) を対照として官能試験を行った。試料はすべて試験の 2 時間前に 2~4 個を割卵し、卵黄部、卵白部に別け、それぞれ約 1 g 程度の大きさに切り、各区ごとに皿に盛り番号を付して、その番号にもとずいて判定した。試験項目としては色調を含む外観、匂い、味の 3 項目について行い、卵黄、卵白両者の結果の総合として、各製品について各パネルの判断により、良い—3 点、普通—2 点、悪い—1 点の配点で採点させた。

結果ならびに考察

1. モデル系による卵黄、卵白のゲル化試験

各種のアルカリを用いた場合、その種類によってゲル化の状態がどのように違いがあるかを基本的に知るために、モデル実験として鶏卵を例にとり、卵黄、卵白を別々にビスキングチューブに入

れ、透析しつつ状態の変化を肉眼的に経時的に観察し、同時に pH の変化を測定した結果は次の通りであった。なお使用した新鮮鶏卵の卵黄、卵白の平均 pH は5.98, 9.65であった。

(1) 5%NaOH—10%NaCl区

まず、アルカリの透過の最も早いのは、やはり最も解離度の大きいアルカリを用いた5%NaOH—10%NaCl区であり、特に卵黄は浸漬3時間で全体の約 $\frac{2}{3}$ が固化し、色調はやや薄れて淡黄色化し、不透明となった。この時の pH は、すでに13.0であった。これに対し卵白の方は固化はこの時点では全くみられず、色調の変化もみられなかった。しかし卵白の場合、ゲル化しても透明であるので、最初の3時間以内にゲル化し、ついで水溶化してしまったものと考えられる。それ以後は20時間目に調べたが、卵黄が完全に固化している以外、変化はなかった。もちろん、卵白は水溶化していた。4日目の最終 pH は卵黄、卵白ともに13.55でほぼ同一であった。

(2) 飽和Ca(OH)₂区

今回使用したアルカリ液で(1)に次いで透過性の早いものは飽和Ca(OH)₂区であった。液自体の pH は12.5であり、浸漬1日目(24時間)で、卵黄は表面のみ固化し不透明となり従って淡黄色化する。この時の pH は8.95であった。卵白は部分的にゲル化し、ゲル化した部分は不透明な白色となった。ここでの pH は12.0であった。この区は余り急速な変化を示さないで、4日目に調べたところ、卵黄は外側から約 $\frac{2}{3}$ が固化していたが、中心部は依然として流動状のままであった。 pH は11.95まで上昇していた。卵白は4日目となっても1日目とあまり変わらずゲル化も進行していないが、 pH は12.15まで上昇していた。

(3) 10%Na₂CO₃区

今回使用したアルカリ液の中で最も透過性の遅いものは10%Na₂CO₃区であった。液自体の pH は12.4であるが、浸漬1日目では殆んど変化はみられず、2日目に卵黄がやや変色してオレンジ色に変ってくる。卵白は余り変化が認められなかった。浸漬3日目に取出し観察すると、まず卵黄は黄褐色となっており外側から約80%が固化していて、 pH 11.25 であった。卵白はわずかに白濁しただけで色の変化は少ないが全体にゲル化していた。この時点の pH は11.75であった。浸漬4日目になると卵黄の固化は完了し、中心部まで固化し不透明な黄褐色となっており pH は変化しなかった。卵白は第3日目と変わらず、 pH もやや上昇し11.82となったにとどまる。以上の結果を総合して考えるとき、解離度の大きいNaOHを用いると透過性は極めて速いことが特徴として認められ、卵の中心部に位置する卵黄を確実に迅速に固化させるには適当しているが、反面、卵黄の周辺、卵殻に近い部分に位置する卵白部のゲル化にはやや強力に過ぎて、短時間に水溶化させてしまう傾向がみられる。この卵白部の水溶化の点はCa(OH)₂、Na₂CO₃では全く起らないことから考えると後二者の方が製造条件として安全と思われる。しかし透析膜を隔てるだけのこの実験成績を、実際生卵を用いた場合の、卵殻、卵殻膜を隔てた製造条件とでは、かなりの相違があるように思われるので、この点を検討するために下記の2種のアルカリ液を用いた3通りの方法で製造実験を試みた。

2. 皮蛋の製造

鶏卵、うずら卵を上記の3通りの方法でアルカリ溶液浸漬を行い、さらにパラフィンコーティング後、室温で熟成させたが、その間の卵内容の変化を経時的に、肉眼的観察、 pH 、可溶性窒素量の変化に基づいて追跡してみた。その結果は以下の通りである。

まず、肉眼的観察の結果はいずれの浸漬液を用いても卵の肉眼的変化はほぼ同様な経過をたどる

が、E. Tsoのペーストを用いた場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度が高いためか、5%NaOHに浸漬した場合よりもゲル化の速度が大で、3日目にすでに卵黄、卵白共に部分的なゲル化を生じていた。

所定の浸漬を終り、熟成期間30日を経過した段階では、ゲル化はすべてほぼ好ましい程度となっていたが、うずらの2段浸漬を行ったもので、若干、卵黄の中心部がゲル化していないものがあり、製品として好ましくないものが出来てくる傾向があるのでうずら卵による皮蛋製造法としては2段浸漬法は適当でないように思われた。

3. pHの変化

使用した鶏卵及びうずら卵の卵黄、卵白の各部の平均的pHをまず知るため、各5個の卵を割り、

第2表 皮蛋製造中における卵白のpHの変化

Table 2. Changes in pH of egg white during manufacturing of pidan.

	日 days	鶏 卵 Hen's egg			うずら卵 Quail's egg		
		Na-2	Na-1	E. T.	Na-2	Na-1	E. T.
浸漬期間 Immersing period	0	9.54	9.54	9.54	9.73	9.73	9.73
	3	11.28	11.78	12.31	11.76	12.12	11.83
	7	11.45	11.76	12.19	11.25	11.76	11.94
	12	12.06	12.09	—	10.11	9.72	—
熟成期間 Aging period	5	11.64	11.81	11.50	11.79	11.57	11.74
	10	11.43	12.06	10.96	11.08	11.45	11.50
	15	10.61	10.99	10.98	10.48	10.99	10.59
	30	10.60	10.59	10.94	10.59	10.57	10.73

Na-2 : 2段浸漬法で製造

Na-2 : manufactured by the two-step immersion method.

Na-1 : 1段浸漬法で製造

Na-1 : manufactured by the one-step immersion method.

E. T. : エルンストツォー氏法で製造

E. T. : manufactured by Ernst Tso's method.

第3表 皮蛋製造中における卵黄のpHの変化

Table 3. Changes in pH of egg yolk during manufacturing of pidan.

	日 days	鶏 卵 Hen's egg			うずら卵 Quail's egg		
		Na-2	Na-1	E. T.	Na-2	Na-1	E. T.
浸漬期間 Immersing period	0	5.98	5.98	5.98	6.51	6.51	6.51
	3	6.23	6.88	8.36	6.92	8.66	10.18
	7	9.41	9.93	11.33	8.12	12.02	11.71
	12	10.34	10.13	—	11.62	9.63	—
熟成期間 Aging period	5	10.93	10.20	9.97	11.87	10.93	11.61
	10	9.58	10.50	10.59	10.92	11.47	11.50
	15	10.22	10.57	10.70	10.58	10.81	10.69
	30	10.57	10.49	10.85	10.73	10.53	10.61

Na-2, Na-1, E. T. の略号は第2表と同じ

Na-2, Na-1 and E. T. : see Table 2.

卵黄、卵白それぞれに分別してpHを測定し、平均値を求めた。さらに各浸漬液に卵を浸漬した期間、さらに熟成した期間中のpHの変化を、ゲル化状態の変化を肉眼的観察により検討したのと同じ日程で測定した結果を第2表、第3表に卵黄、卵白を区別して示した。表よりまず、対照の未処理卵の卵黄も卵白も、うずら卵の方が鶏卵よりもやや高いpHを示すことがわかる。また両種の卵ともに、卵黄のpHは、卵白のそれよりもかなり低いpHを示すことが認められ、その差はうずら卵で3.22、鶏卵で3.66である。これらの原因は不明であるが恐らく成分組成の差異によるものと推定される。浸漬を開始すると、当然のことながら、いずれの浸漬液の場合にも急速にpHは上昇をはじめが卵の構造上、外壁を構成している卵殻、卵殻膜に直接接している卵白の方がpHの上昇が速く、浸漬3日目、いずれもpH11~12の域に達しているが、卵黄の方はやや遅れ、7~12日を経過してはじめてそのpH域にまで上昇した。しかし鶏卵の場合、どの浸漬液で処理しても、最終pHは卵黄のpHが卵白のそれに比してやや低い傾向が認められた。

また、E. Tsoペーストに浸漬したものは、5%NaOH-10%NaCl区に比してpH上昇が速い傾向がみられるが、これはE. Tsoペーストは解離度は低いが、ペースト状であるため、卵周辺のアルカリ量が多く、濃度勾配が大きいため、このような結果となるものと考えられる。

次に熟成段階に入ると、pHは徐々に低下する傾向が、両種の卵ともに認められると同時に、最終的に卵黄、卵白ともに10.5前後のpHに落ち着いてくることがわかる。因みに市販の輸入された皮蛋の1例について測定してみると、卵黄で9.92、卵白で9.88で、本実験の結果よりはやや低い値となっていたが、大巾な差異はなかった。以上のように、いずれの浸漬液を用いて製造しても、また、卵種を異にしても最終的に皮蛋の卵黄、卵白のpHは、ほぼ同じ程度に落ち着いてくるのは、卵内に取込まれた、卵成分を凝固させるに必要なアルカリが熟成期間中に均一に分布するようになるためであろうと考えられる。

4. 非蛋白態窒素量の変化

アルカリ浸漬及びそれに引続く熟成期間中の非蛋白態窒素量の変化を追究することにより、卵蛋白質のアルカリによる分解の進行状況をとらえることからいわゆる熟成効果を知るため経時的に分

第4表 皮蛋製造中における卵白の非蛋白態窒素の変化

Table 4. Changes in 12 % trichloroacetic acid-soluble nitrogen in egg white during manufacturing of pidan.

	日 days	鶏 卵 Hen's egg			うずら卵 Quail's egg		
		Na-2	Na-1	E. T.	Na-2	Na-1	E. T.
浸漬期間 Immersing period	0	52	52	52	16	16	16
	3	65	64	49	23	34	28
	7	79	60	84	20	58	102
	12	108	91	—	63	106	—
熟成期間 Aging period	5	115	110	125	131	108	140
	10	100	114	153	133	175	143
	15	148	156	170	140	180	149
	30	180	163	236	154	193	197

Na-2, Na-1, E. T. の略号は第2表と同じ
Na-2, Na-1 and E. T. : see Table 2.

(mg/100 g)

第5表 皮蛋製造中における卵黄の非蛋白態窒素の変化

Table 5. Changes in 12 % trichloroacetic acid-soluble nitrogen in egg yolk during manufacturing of pidan.

	日 days	鶏 卵 Hen's egg			うずら卵 Quail's egg		
		Na-2	Na-1	E. T.	Na-2	Na-1	E. T.
浸漬期間 Immersing period	0	105	105	105	107	107	107
	3	114	110	116	113	115	92
	7	109	119	105	129	109	103
	12	115	123	—	123	111	—
熟成期間 Aging period	5	122	125	138	124	113	117
	10	125	139	132	128	130	115
	15	121	126	142	125	135	122
	30	125	129	141	130	148	155

Na-2, Na-1, E. T. の略号は第2表に同じ
Na-2, Na-1 and E. T. : see Table 2.

(mg/100 g)

析した結果を第4表、第5表に示した。非蛋白態窒素量は元来、卵白に少く、卵黄に多く含まれているが、アルカリ液浸漬を行うと卵白で急速に増加する。卵黄中にも増加するが、熟成期間中に卵黄部よりも卵白部に含まれる量の方が多くなって来る。これは、卵黄中での蛋白質の分解は、アルカリの浸透が遅れることも含めて、比較的緩慢に進行するのに対して、卵白中では急速にアルカリが浸透することにより濃度が高まり、分解も速かに進行することを示しているものと思われる。5% NaOH区で2段浸漬を行ったものと、1段浸漬を行ったものとを比較してみると、熟成の進行は両種の卵ともに、後者の方が前者に比べて速いようである。これは前処理として20% NaCl 処理を行うと卵中に多量の NaCl がまず浸透するためイオン環境が著しく変るので、後に浸透してくるアルカリの作用が若干妨害されるためであろうと推定される。また E. Tso ペーストで処理したものは、さらに非蛋白態窒素の生成が速いが、これは前記したようにペースト中のアルカリの濃度が高いために濃度差が非常に大きいので、アルカリの浸透が速かである結果と考えられる。さらに鶏卵とうずら卵を比較した場合、新鮮卵ではうずら卵中の非蛋白態窒素量は鶏卵のそれに比して少ないが、鶏卵よりうずら卵の卵白の方がやや非蛋白態窒素の生成が顕著である。この点は、pHの変化と照合してみると、アルカリの浸透量にはそれほど差異はないようであるし、また、両種の生卵の卵白部のみについてその固形分量、粗蛋白質含量を測定してみたが(第7表)、大きな差はみられないことから、存在する蛋白質量にもとづく緩衝力の差異なども考えられないので、結局含まれている蛋白質の性質(アルカリ分解性)の差によるものではないかと推論される。卵黄についても顕著ではないが、やはり同様な傾向がうかがえる。

以上、pHの変化、非蛋白態窒素量の変動を調べた結果、浸漬段階から熟成中期までの期間では、製造方法により卵の内容に若干の相違がみられるが、30日間の熟成を終る時点では、どの製造方法で製造しても余り大きな差異は認められなくなるようである。

5. 官能試験成績

3種の方法で製造した両種の卵からの製品と、市販製品(あひる卵)とについて官能試験を行った結果を第6表に示した。表より明らかな通り、官能試験の成績では、市販皮蛋が最もよい結果を

