

泡立て卵白の品質に及ぼす銅イオンの影響

下 藤 悟, 大 谷 貴美子, 富 田 圭 子, 松 井 元 子
(京都府立大学大学院*)

The Effect of Copper Ion on the Quality of Whipped Egg White

Satoru SHIMOFUJI, Kimiko OHTANI, Keiko TOMITA and Motoko MATSUI
Graduate School of Kyoto Prefectural University

Summary

The whipped egg white with sugar (Meringue), prepared in copper bowl has been said to have good quality. The mechanism of the effect of copper bowl was examined in this study to the whipped egg white without sugar. Although the whipped egg white prepared in the copper bowl showed the almost the same density with those prepared in the glass bowl and stainless steel bowl, it is superior in the stability of the whipped egg white to the others. The whipped egg white prepared in the copper bowl contained about 27 times more copper compared with those in the egg white. Therefore, in order to examine the role of copper, the characterization of the whipped egg white added 1 mg% of copper powder, glass powder as control or CuCl_2 was performed. The whipped egg white by addition CuCl_2 showed the similar properties with those prepared in the copper bowl, which means that the copper ion (Cu^{2+}) played an important role to stabilize the whipped egg white. Copper ion might prevent the egg white protein from S-S bond formation during whipping. Then, the characterization of whipped egg white prepared with 1 mg% of 2-mercaptoethanol was performed in order to examine the role of S-S bond. 2-Mercaptoethanol increased the stability of the whipped egg white. In addition, the form in the whipped egg white prepared in the copper bowl and those with 2-mercaptoethanol were relatively uniform in size and shape by microscope observation ($\times 200$) comparing with those in glass bowl and stainless steel bowl, which might be concerned with the stability of the whipped egg white.

鶏卵の卵白は泡立てて空気を含ませることで安定な泡沫を形成する。泡立てた卵白が料理に使用されるようになったのは17世紀初期といわれているが¹⁾、現在においても、卵白に砂糖を加えて泡立てたメレンゲはスポンジケーキをはじめとする洋菓子の製造に広く用いられている。そのため、質の良いメレンゲを得るための調製方法が数多く検討されている^{2,3)}。卵白が泡立つ理由は、卵白タンパク質のグロブリンが界面活性物質として作用し、表面張力を下げるからである⁴⁾。卵白を攪拌することで取り込まれた気泡は、はじめは大きな気泡であるが、攪拌を繰り返すことによって細分化され、やがて小さな気泡となり、泡沫を形成する⁴⁾。

また、卵白の泡沫が比較的長時間安定な理由は、おもに気泡の気/液界面に卵白タンパク質が付着し、凝集することに起因する。大小の気泡が接する面では、内圧の差により小さい泡から大きい泡へ気体が拡散する不均化が起り小さい泡が消滅していく。卵白の泡沫のようにタンパク質が界面を覆っている場合では、気体が拡散することにより

気泡が収縮しても、膜の脱着は起こりにくいため比較的泡は安定であるとされる⁴⁾。

しかし、過剰に攪拌し続けると、タンパク質の変性が過剰に進み、やがてタンパク質の保水性が失われる。それにより、水が搾り出され、気泡の安定性が低下する。加えて他のものとの混ざりやすさも損なわれる。そのため、ケーキの生地の調製のように、他の材料と混ぜ合わせる用途の卵白泡沫の最適なホイップ状態は、気泡の量、安定性、混ざりやすさの観点から、泡の体積が最大になる以前であるといわれている⁴⁾。

タンパク質の凝集は攪拌時に形成されるS-S結合、水素結合、静電的な結合、疎水結合により生じるが、銅は卵白タンパク質の含硫基と結合することによって、S-S結合の形成を妨げる。その結果、過剰な凝集は防がれ、泡膜の安定性が向上するといわれている^{1,5)}。しかし、ボウルの材質がメレンゲの安定性や品質に及ぼす影響について詳細に比較し、検討された報告はない。攪拌のしすぎで、タンパク質が安定な状態を超えて過剰に変性してしまうのを防

*所在地：京都市左京区下鴨半木町1-5 (〒606-8522)

ぐ方法の一つとして、調整の際に銅製のボウルを使用することが考えられる。

そこで本研究では、ガラス、銅、ステンレス製のボウルを用い、卵白を泡立てて比較を行い、泡立て卵白の品質に及ぼす銅ボウルの影響について検討した。

実験方法

1. 実験材料

卵白はキューピー製無塩冷凍卵白を、8時間かけて流水解凍したものを用いた。

2. 試料の調製

1) 泡立て卵白の調製

泡立て卵白の調製にはガラス、銅、ステンレス製のボウルを用いた。解凍した卵白をボウルに入れ、攪拌部分がプラスチック製の家庭用ハンドミキサー（パール金属株式会社製、速度調節3段階）を用いて、最高速度で5分間攪拌した。調製したものを泡立て卵白とし、測定に供した。

2) Cuの影響

泡立て卵白の調製にはガラス製のボウルを用いた。添加物にはCu粉末、無水CuCl₂、粉末添加の対象としてガラス粉末を用いた。ガラス粉末はCu粉末と同程度に乳鉢で粉砕した。解凍した卵白に各添加物を1mg%加え泡立て卵白を調製し、測定に供した。

3) 2-メルカプトエタノールの添加の影響

泡立て卵白の調製にはガラス製のボウルを用いた。解凍した卵白に2-メルカプトエタノールを1mg%加え泡立て卵白を調製し、以下の測定に供した。

3. 測定方法

以下の測定の結果から平均値と標準偏差を求め、比較を行った。統計処理にはMicrosoft Office Excel 2007を使用した。また、群間の差の比較にはt検定を用いた。

1) 比重

泡立て卵白を調製し、すぐに大さじを用いて一定量の泡(15 mL)をすくい取り、重量を測定し比重を求めた。

2) 離液量の経時的変化

泡立て卵白を直径40 mm、高さ15 mmのシャーレに充填し、漏斗内に逆さまに置き、放置時間30、60、90、120 minにおける重量の変化を測定し、0 minにおける重量との差を離液量(%)とした。

$$\text{離液量}(\%) = \frac{[0 \text{ min における重量}(\text{g}) - \text{各放置時間における重量}(\text{g})]}{[0 \text{ min における重量}(\text{g})]} \times 100$$

3) 泡立て卵白の物性測定

(1) テクスチャー測定

泡立て卵白を直径40 mm、高さ15 mmのシャーレに充填し、クリープメータ（株式会社山電製 RE2-3305B）を用いてテクスチャー測定を行った。円形プランジャーφ16mmを用い、測定条件は2 N、測定速度1.0 mm/sec、

測定歪率90%、戻り距離10 mmとした。

(2) クリープ測定

泡立て卵白を直径40 mm、高さ15 mmのシャーレに充填し、クリープメータ（株式会社山電製 RE2-3305B）を用いてクリープ測定を行った。円形プランジャーφ30 mmを用い、測定条件は、測定時間120 sec、測定荷重0.3 Nとした。

4) 気泡の観察

泡立て卵白を直径40 mm、高さ15 mmのシャーレに充填し、顕微鏡（KEYENCE製 VHX-1000）を用いて、調製直後の泡立て卵白の気泡を測定倍率200倍で観察した。

5) Cu含量の分析

調製前の卵白と銅ボウルで泡立てた卵白のCu含量の分析をICP発光分光分析法で測定した。

結果と考察

1. ボウルの材質が泡立て卵白に及ぼす影響

1) 比重

調製直後の泡立て卵白の比重をFig. 1に示した。ボウルの材質が異なっても（銅、ガラス、ステンレス）で調製した泡立て卵白の比重はいずれも約0.11 g/cm³で差は認められなかった。比重は卵白の起泡性を表していると考えられことから、ボウルの材質は卵白の起泡性には影響していないと考えられた。

2) 離液量の経時的変化

各泡立て卵白の離液量の経時的変化をFig. 2に示した。

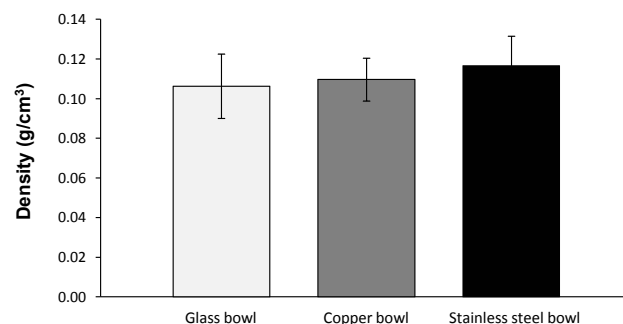


Fig. 1 The density of the whipped egg white prepared in glass, copper or stainless steel bowl.

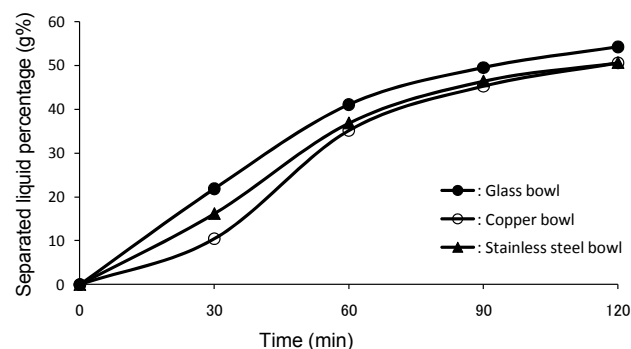


Fig. 2 The time course of the separated liquid percentage (g%) from the whipped egg white prepared in glass, copper or stainless steel bowl.

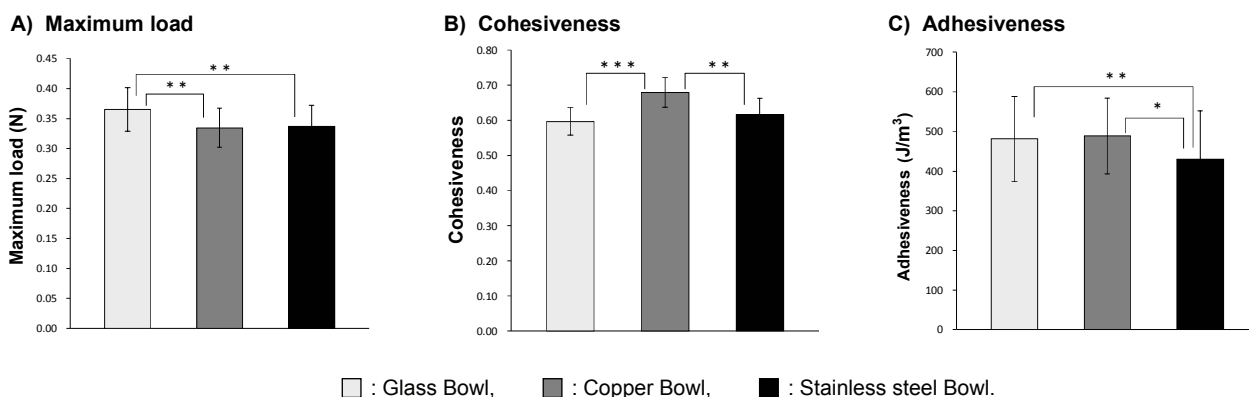


Fig. 3 The texture of the whipped egg white prepared in glass, copper or stainless steel bowl.
Significant difference between the two groups: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$.

銅ボウルで調製した泡立て卵白は、ガラスボウルで調製したものよりも離液量が少なく、調製30分後における離液量は半分以下であった。ガラスボウルで調製した泡立て卵白の離液量はステンレスボウルのものとは差が認められなかった。離液量は泡沫の安定性を示すと考えられることから、銅ボウルで調製することは泡立て卵白の安定性を向上させると考えられた。

3) 泡立て卵白の物性測定

(1) テクスチャー測定

異なる材質のボウルで調製した泡立て卵白のテクスチャー測定の結果を Fig. 3 に示した。銅ボウルで調製した泡立て卵白は、ガラスボウルで調製したものとは比べて、最大荷重が小さく、凝集性が大きく、付着性には差が認められなかった。このことから銅ボウルで調製した泡立て卵白は柔らかく、丈夫な泡沫であることが示唆された。

(2) クリープ測定

異なるボウルの材質で調製した泡立て卵白のクリープ測定の結果を Fig. 4 に示した。銅ボウルで調製した泡立て卵白は、ガラスボウルで調製したものとは比べて、弾性率 (E_0) が低く、粘性率 (ηN) が高かった。つまり銅ボウルで泡立てられた卵白は弾力性があり、ずり応力に対して変化が小さいことが示唆された。膜の粘性が高いほうが泡の安定性が高いとされていることから、銅ボウルで泡立てられた卵白の粘性が気泡の安定性に寄与しているのではないかと考えられた。

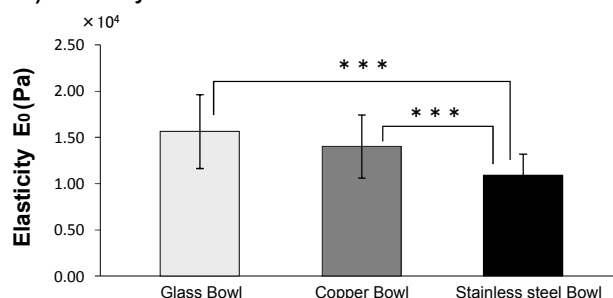
4) 気泡の状態の観察

泡立て卵白の気泡を顕微鏡で観察した画像を Fig. 5 に示した。ガラス、ステンレスボウルで調製した泡立て卵白では、気泡が互いに結着し、多角形に変形しているものが多数見られたのに対し、銅ボウルで調製したものでは球形の気泡が多く観察された。また、気泡径がそろっているように観察された。気泡径の分析については今後検討する予定である。

5) 銅ボウルで泡立てた卵白の Cu 含量

銅ボウルで調製した泡立て卵白に Cu がどの程度含まれているか、Cu の含有量について分析を行った。結果、100g

A) Elasticity E_0



B) Viscosity ηN

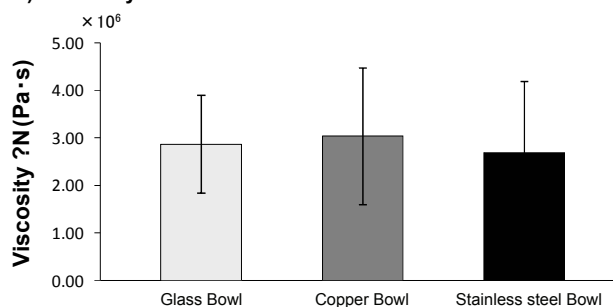


Fig. 4 The Elasticity and Viscosity of the whipped egg white prepared in glass, copper or stainless steel bowl.

Significant difference between the two groups: *** $p < 0.001$.

当たりの Cu 含有量は、試料卵白 6.75 μg に対し、銅ボウルで調製した泡立て卵白には 180 μg と試料卵白の約 27 倍の Cu が泡沫に取り込まれていることが示された。つまり、銅ボウルで調製した泡立て卵白の安定性や物性に Cu が関与していることが示唆された。

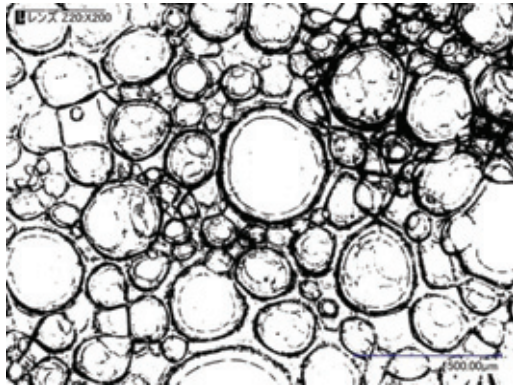
2. Cu の影響

以上の結果より、Cu が泡立て卵白の品質に影響を与えていることが示されたため、さらに Cu の影響について検討を行う目的で Cu 粉末と CuCl_2 を用いて検討を行った。粉末添加の対照としてガラス粉末を用いた。

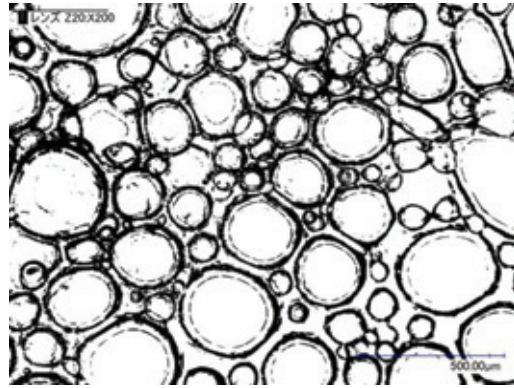
1) 比重

Cu 粉末、 CuCl_2 を添加した卵白の調製直後の比重を Fig. 6 に示した。泡立て卵白の比重はいずれも約 0.10 g/cm^3

A) Glass bowl



B) Copper bowl



C) Stainless steel bowl

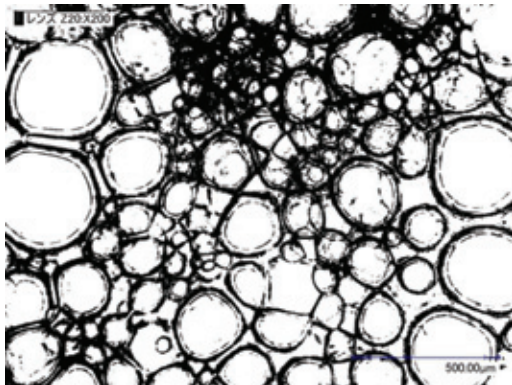


Fig. 5 The whipped egg white prepared in copper, glass or stainless steel bowl ($\times 200$).

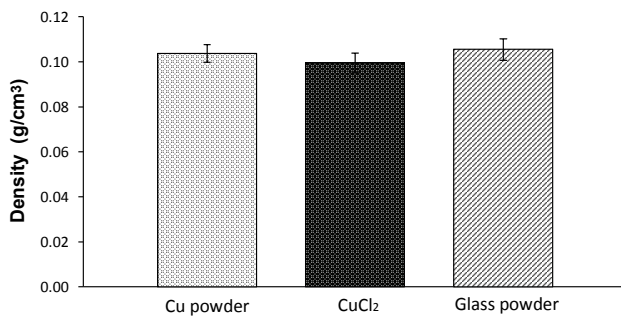


Fig. 6 The density of the whipped egg white added 1 mg% of additives.

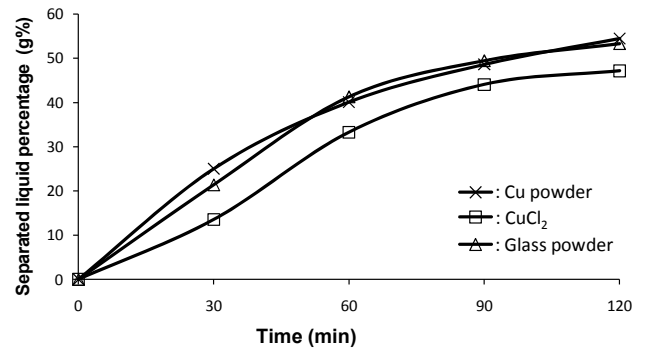


Fig. 7 The time course of separated liquid percentage (g%) from the whipped egg white added 1 mg% of additives.

で差はなく、Cu 粉末、CuCl₂ の添加は卵白の起泡性に影響していないと考えられた。

2) 離液量の経時変化

卵白の離液に及ぼす Cu 粉末、CuCl₂ の影響を見るため、離液量の経時変化を Fig. 7 に示した。ガラス粉末を添加したコントロールと比較して、Cu 粉末添加の泡立て卵白の離液量には差が見られなかった。一方、CuCl₂ 添加の泡立て卵白では離液量の減少が見られたことから、泡立て卵白の安定性には、Cu は金属単体では効果がなく、イオン化しているということが重要であると示唆された。

3) 気泡の状態の観察

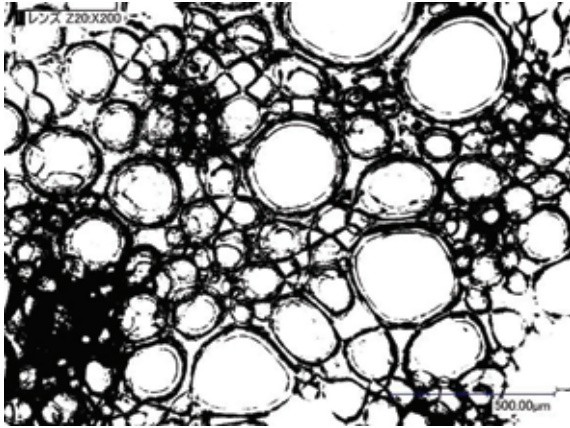
Cu 粉末を添加した泡立て卵白の気泡をマイクロスコ

プで観察した画像を Fig. 8 に示した。Cu 粉末を添加した泡立て卵白は、ガラスボウル、ステンレスボウルで調製したものと同様に、多角形に変形している気泡が多数観察された。CuCl₂ は泡の安定性に寄与していたにもかかわらず、気泡の形状には大きな差は認められなかった。これについては、Cl イオンの影響によるものなのか、今後検討する予定である。

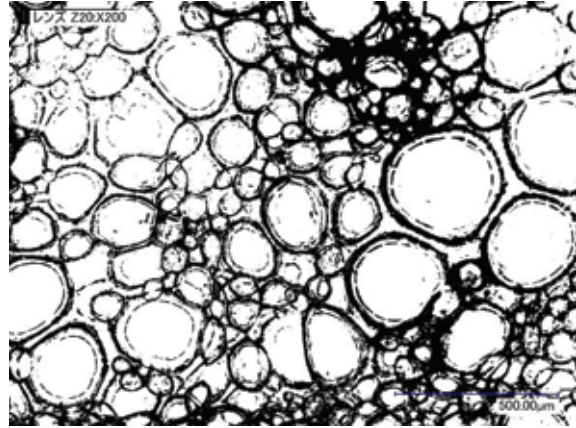
3. 2-メルカプトエタノールの添加

攪拌が進むにつれて、卵白タンパク質は S-S 結合を形成し、次第に高分子化していく。高分子化することでタンパク質の網目構造はより緻密となり泡膜が安定化する一方

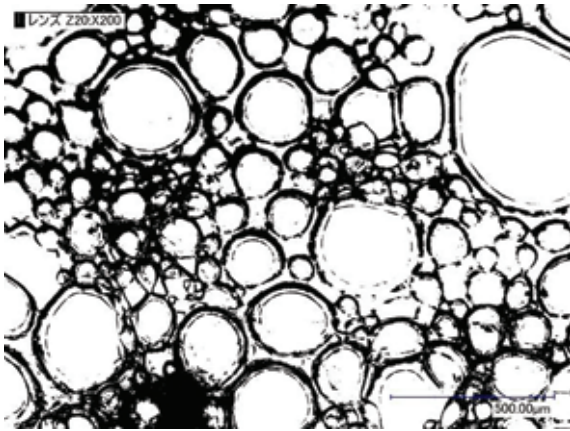
A) Copper powder



B) CuCl₂



C) Glass powder



D) 2-mercaptoethanol

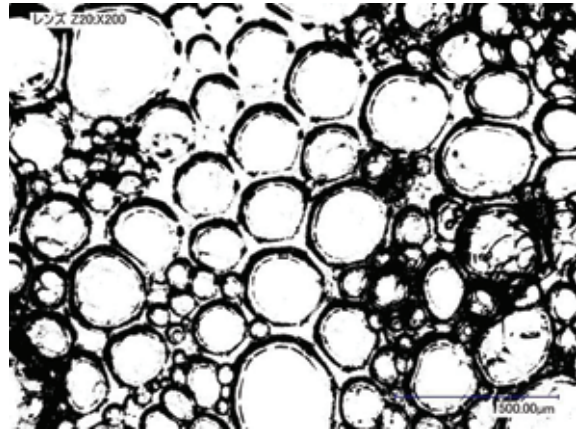


Fig. 8 The whipped egg white added 1 mg% additives(×200).

で、タンパク質が抱き込んでいた水が搾り出され、このことが、離液が生じる一因になると考えられる。銅ボウルで調製した泡立て卵白は、離液量が少なくなったことから、S-S結合の形成を抑制することで卵白タンパク質の高分子化を防いでいるのではないかと考えられる。そこで、Cuイオンが卵白タンパク質の高分子化を抑制しているのではないかと仮定し、S-S結合を切断する還元剤である2-メルカプトエタノールを添加し、銅ボウルで調製した泡立て卵

白と同様の効果が得られないか検討した。

1) 比重

調製した直後の泡立て卵白の比重の測定結果を Fig. 9 に示した。2-メルカプトエタノールを添加した卵白の調製直後の比重は約 0.11 g/cm³ で、銅ボウル、ガラス、ステンレスボウルで調製したものと差はなかったことから、メルカプトエタノールの添加は卵白の気泡性には影響していないと考えられた。

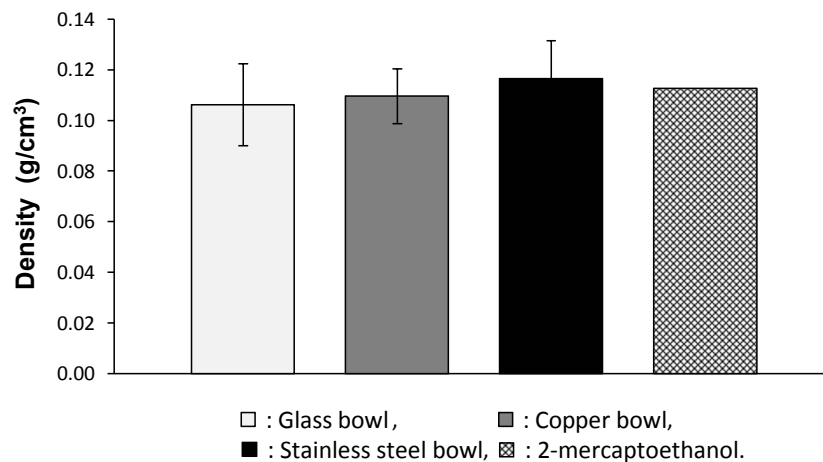


Fig. 9 The density of whipped egg white added 1 mg% of 2-mercaptoethanol.

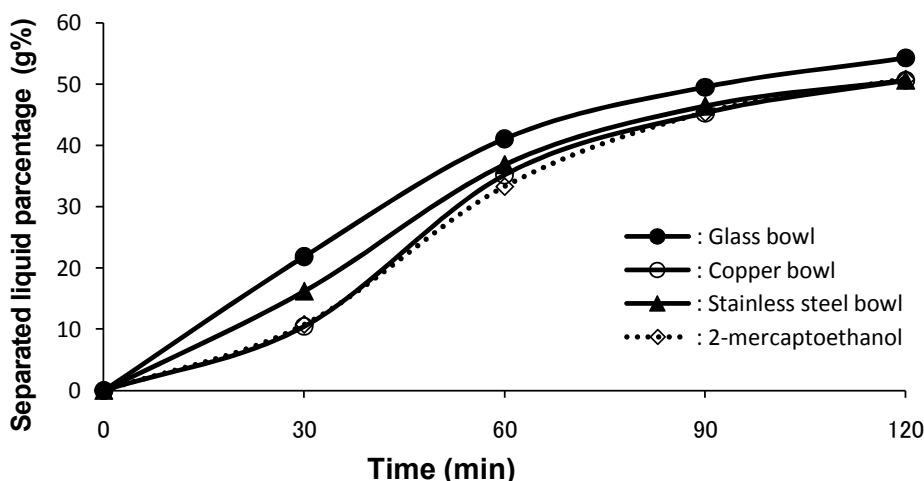


Fig. 10 The time course of separated liquid percentage (g%) from the whipped egg white added 1 mg% of 2-mercaptoethanol.

2) 離液量の経時的变化

各泡立て卵白の離液量の経時的な変化を Fig. 10 に示した。2-メルカプトエタノールを添加した泡立て卵白の離液量は、銅ボウルで調製したものと同様の変化を示し、ガラスボウルで調製したものとは比べ、離液量が少なかった。これらのことから、2-メルカプトエタノールの添加により泡立て卵白の安定性が向上したことが示された。

3) 気泡の状態の観察

調製直後の泡立て卵白の観察の画像を Fig. 8 に示した。2-メルカプトエタノールを添加した泡立て卵白は、銅ボウルで調製したものと同様に、球形の気泡が多数見られ、また気泡の球径がそろっているように観察された。2-メルカプトエタノールの添加によって、銅ボウルで調製すると同様の効果が得られるということから、銅ボウルで調製することで Cu イオンにより S-S 結合の生成を抑制したのではないかと考えられたが今後さらに詳細に検討する。

まとめ

材質の異なる（ガラス、銅、ステンレス）ボウルで調製した泡立て卵白の比重には差が見られなかったことから、起泡性には Cu イオンは関与していないと考えられた。しかし離液量から見た泡の安定性は、銅ボウルで調製したものが、ガラスボウルで調製したものの約 1/2 であり、銅が泡の安定性に関与していることが示された。また、Cu 粉末では、その効果は認められず、気泡の安定性には Cu がイオン化していることが重要であると示唆された。テクスチャー測定の結果から、銅ボウルで調製した泡立て卵白は、ガラスボウルで調製したものとは比べて、最大荷重が小さく、凝集性が大きく、丈夫な泡沫であることが示唆された。また、クリープ測定の結果から、銅ボウルで調製した泡立て

卵白は、ガラスボウルで調製したものとは比べて、弾性率 (E_0) が低く、粘性率 (η_N) が高かった。つまり銅ボウルで泡立てられた卵白は弾力性があり、ずり応力に対して変化が小さいことが気泡の安定性に関与しているのではないかと考えられた。加えて、2-メルカプトエタノールにて S-S 結合を切断したところ、泡の安定性が向上したことから、Cu イオンが泡立て卵白の安定性を向上させるメカニズムとして、Cu イオンが S-S 結合の生成を抑制した可能性が示された。

さらに、調製直後の気泡をデジタルマイクロスコープで観察したところ、ガラスやステンレスボウルで調製した泡立て卵白に比し、銅ボウルで調製したものでは球形の、気泡径のそろった気泡が多いことが示唆され、泡の不均化に対して安定であると考えられた。

参考文献

- 1) McGee H (2008) マギーキッチンサイエンス, 香西みどり監訳, 共立出版.
- 2) 小山静郁, 植田志摩子 (1991) 卵白の起泡力および安定度について, 帯広大谷短期大学紀要 第 28 号: 63-68.
- 3) 藤岡利子, 松本幸雄 (1994) 鶏卵白泡沫の安定性に対するレオロジー的評価の試み, 日本調理科学会誌 27: 7-13.
- 4) Dickinson E (1998) 食品コロイド入門, 西成勝好監訳, 幸書房.
- 5) McGee HJ, Long SR, Briggs WR (1984) Why whip egg whites in copper bowls? Nature: 308667-308668.