

鶏卵を用いた皮蛋 (Pidan) の製造に関する研究 (第1報)

清瀬久美子

A Study on Making Pidan Using Chicken Eggs (Part 1)

KUMIKO KIYOSE

Chicken-egg pidans were experimentally made using four different kinds of alkali preserving liquids. The best pidans based upon their condition of solidification, color, and taste were produced when they were preserved in a liquid (5% NaOH, 10% NaCl, 2% Black tea) for 12 days at room temperature 25-30°C; afterwards, they were paraffin-coated for 14-30 days for ripening.

In China PbO₂ is added in the process of making pidans to alkali preserving liquid because it promotes ripening and helps maintain the original color of egg-yolk. However, the current experiment showed that expected solidification and the color of chicken-eggs were obtained and white needle crystals that were characteristic of normal pidans were observed.

As for the amount of water in the chicken-eggs, while pidans were being produced, water in the egg-whites decreased while water in the egg-yolks increased as time went by.

The permeation of NaOH contained in the preserving liquid into the egg-whites was faster than that of egg-yolks'. The amount of alkali in the eggs peaked on the 12th day of preservation with both the egg-whites and yolks completely solidified. Afterwards, it began to decrease with the passage of time. The same pattern was observed on the permeation of NaOH.

皮蛋は家鴨卵をアルカリ性物質と食塩を混ぜ合わせた特殊な肥料に漬け込み熟成させたものである。製造には一定の方法ではなく、製造者の経験によるもので秘法としてそのまま伝承されている。

中国揚子江の中下流地域（山東、湖北、江西、安徽、江蘇、浙江の各省）で、毎年春5～6月頃、秋9月～10月頃、家鴨の産卵の最盛期になり、家鴨卵の過剰産卵を利用して製造したのが

はじめであって、この季節の気温が製造に適していること、家鴨卵は殻の厚みがあり破損しやすく味も良いことなどから、卵の保存を目的とした加工卵の一種として発達してきた。

北京では、皮蛋の卵白部分に松葉に似た針状模様の結晶ができるところから松花蛋とも呼ばれている。良品の皮蛋とは、色沢において殻を取りのぞいた後卵白の表面が平滑で光沢があり、茶褐色又は黒褐色をしている。その表層部や内

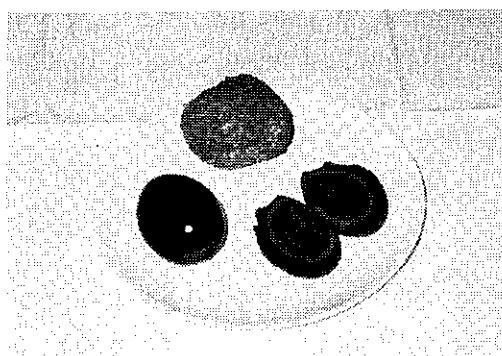


Fig. 1. Commercial PiDan

部に松花に似た針状模様の結晶…俗称“松花”があるもの。卵黄の外面は滑らかで、内部は深緑色、或いは緑色で層を形成している。硬度においては、卵白部分は柔軟で弾力性があり、指で圧してもすぐ元に戻り凹みを生じない。卵黄部分もやや弾力があるもの。風味においては、卵白部分にアルカリ性の味があり、卵黄部分に幾らかのアンモニア臭と薄荷の香味があるもの。但し鼻を刺激するようないやな臭いがあつてはいけない等とされ、中国では皮蛋の品質鑑別の際に必要条件とされている。

今日では世界的有名な卵製品であり、中国料理の前菜として供される料理には必ずといってよい程皮蛋が使われ、その独特の香りと感触が好まれる。前菜で使われる場合は殻をむいて桜形に切る。そのまま食べるか生姜汁をかけたり、酢醤油で食べたりもする。前菜で使われる他には卵の炒め料理や蒸しもの、豆腐のあえものなどに刻んで加える場合もある。

皮蛋に関する研究には王の上海皮蛋の成分^{1) 2)}をはじめとする一般成分^{3)~5)}、何の混合

法による浸漬液の配分を検討した報告⁶⁾、卵白のアルカリ凝固⁷⁾および風味成分についての報告⁸⁾、Couch⁹⁾、らの脂質に関する報告などがある。本研究では、家鶏卵の代りに鶏卵を用いて、浸漬条件を変えての皮蛋の製造方法を検討し、食用に供せられる製品を得ることができたのでその結果を報告する。

実験の部

1. 材料および皮蛋の製造方法

鶏卵は、千歳市駒里道央養鶏場から産卵後3日経過した白色レグホーン種の新鮮卵を直接購入し、実験に供した。

浸漬液の種類をTable Iに示す。中国の書¹⁰⁾に書かれている配合をもとに、4種類の浸漬液を作成し皮蛋製造を試みた。

卵重量の3倍量の水に対して、2%量の紅茶葉を加え、3分間煮沸後、濾過し濾液を5ℓの瓶に移し、水酸化ナトリウムおよび食塩を計算量加えて溶解した。冷却後、浸漬液に鶏卵30個を静かに入れ、浮きあがりを防ぐために中蓋をして浮上する卵を押えて、さらに上蓋をし密封した。浸漬は、皮蛋製造に適温とされている25~30℃の温度範囲内である、室温24~26℃の条件下に置いた。

浸漬中は1日1回卵を静かに回転した。浸漬終了後鶏卵を取り出し、付着する浸漬液を濾紙でふきとり、パラフィルムでコーティングした後室温24~26℃で2ヶ月間熟成を行った。

2. 分析方法

(1) 試料の調整

上記試料を浸漬期間中および熟成期間中経時に採取して、卵黄と卵白とに分けた後、それ

Table I. Composition of Liquids Used for Pickling

Composition Liquids	NaOH (%)	NaCl (%)	Black tea (%)
A	2.5	10.0	2.0
B	5.0	10.0	2.0
C	5.0	5.0	2.0
D	8.0	10.0	2.0

Table II. Condition of Chicken Eggs in the Alkali Liquids (Average of Five)

Liquid A	Liquid B			Color		
	Condition of Solidification (days)	Egg white	Egg yolk	Color	Immersing period (days)	Condition of Solidification
		Egg white	Egg yolk	Egg white	Egg yolk	Egg white
1	—	—	Unchanged	yellow	1	—
3	—	—	Light brown	yellow	3	±'
5	—	—	Light brown	Dark yellow	5	+
7	(--)	—	Became white	Reddish orange	7	++
10	(--)	±	Became white	Reddish orange	10	+++
12	(--)	±	Became white	Reddish orange	12	+++
14	(--)	±	Became white	Reddish orange	14	--
					16	(--)
						++
						Blackish brown
						The same as the above
						Blackish brown
						The same as the above

Liquid C		Immersing period (days)		Condition of Solidification		Color		Immersing period (days)		Condition of Solidification		Color	
		Egg white	Egg yolk	Egg white	Egg yolk			Egg white	Egg yolk	Egg white	Egg yolk		
1	—	—	Unchanged	yellow	yellow	1	±'	—	—	Light brown	yellow	Egg yolk	yellow
3	±'	—	Light brown	yellow	yellow	3	+	±	Light brown	yellow	yellow	yellow	yellow
5	±'	+	Light brown	yellow	yellow	5	+++	+	Yellowish brown	yellow	yellow	yellow	yellow
7	+	+	Light brown	yellow	yellow	7	+++	+++	Yellowish brown	yellow	outside: Light green inside: yellow	yellow	yellow
10	++	++	Light brown	outside: Light green inside: yellow	center: yellow	10	++++	+++	Dark brown	yellow	outside: Light green inside: yellow	yellow	yellow
12	++	++	Yellowish brown	outside: Light green inside: yellow	easier: Light green	12	--	+++	Dark brown	yellow	outside: Light green inside: yellow	yellow	yellow
14	(--)	++	Yellowish brown	outside: Light green inside: yellow	center: Light green	14	(--)	+++	Dark brown	yellow	outside: Light green inside: yellow	yellow	yellow

— : liquid

Only the surface of a pidan began to solidify

A part of egg white began to solidify

One half of egg white solidified the other half was liquid

Only the surface of egg yolk solidified

Most of the egg white solidified

All of the egg yolk except the center part of it solidified

±' : Only the surface of a pidan began to solidify

A part of egg white began to solidify

One half of egg white solidified the other half was liquid

Only the surface of egg yolk solidified

Most of the egg white solidified

All of the egg yolk except the center part of it solidified

+ : A part of egg white began to solidify

Became harder

A part became liquid

Completely became liquid

All of the egg yolk except the center part of it solidified

++ : A part became liquid

Became hard

A part became liquid

Completely became liquid

All of the egg yolk except the center part of it solidified

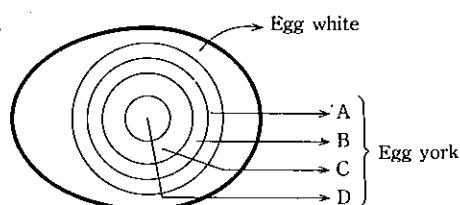


Fig. 2. A Vertical Section of Pidan

それを細断して乳鉢で摩碎した後凍結乾燥したものと試料とした。

(2) 食塩の測定

食塩含量を硝酸銀滴定法¹⁰⁾により測定した。

(3) アルカリ量の測定

乾燥試料0.5gを乳鉢で粉砕し、煮沸して炭酸ガスを追い出した(40°C)の水とよくませ、混和し、抽出したのち全量を50mlとした。この溶液をフェノールフタレインを指示薬として、0.1N硫酸で滴定しアルカリ量を測定した。

結果および考察

1. 製造中の鶏卵の状態（製造条件の検討）

各組成のアルカリ液浸漬中の卵白および卵黄の凝固状態、色調について検討した結果をTable Iに示した。

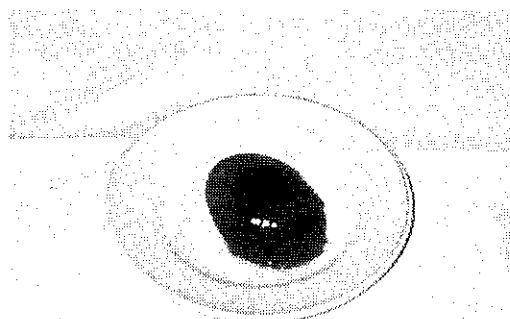
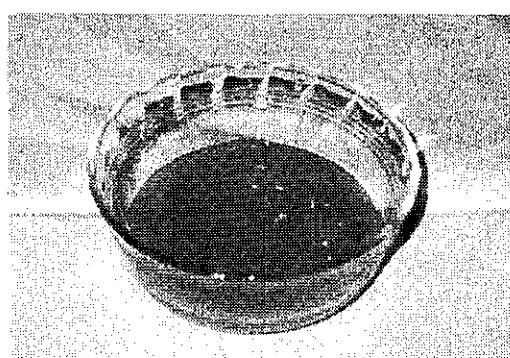
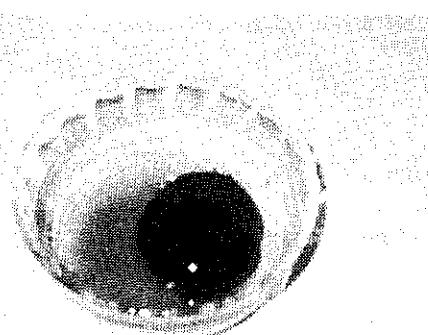
A液では、14日間の浸漬においても卵白、卵黄の凝固はきわめて不十分であった。卵白は5日目から粘性が低下しはじめ、7日目には水様化するとともに白濁した状態になり、それ以上の変化は認められなかった。

卵黄は7日目から黄色が棕黄色に変化し、10日目にはFig. 2のA部分は軟弱な固化をしたが、

内部は流動的であり、14日目においてもそれ以上の変化は認められなかった。Fig. 3に14日目の浸漬結果を示した。

B液では、卵白は浸漬3日目から粘性が低下し水様化していくが、一部分に凝固を示した。7日目には黄褐色の軟らかなゼリー状となり、10日目には完全に凝固し、濃褐色の固いゼリー状物質に変化した。12日目には暗褐色に変化し、歯触りも市販皮蛋より幾分柔らかではあるが類似していた。14日目に入ると逆に一度凝固した卵白が再び水様化しはじめ、16日目には完全な水様化を示した。

卵黄も5日目には凝固しはじめ、7日目にはFig. 2のAの部分は淡緑色に、B部分は深緑色に、C、D部分は軟らかな濃黄色のゼリー状となり、A、B両部分とも完全に凝固した。10日

Fig. 3. Liquid A, Immersing period: 14 days
Eggyolk Condition of Slidification and ColorFig. 4. Liquid B, Immersing period: 12 days
Eggyolk Condition of Slidification and ColorFig. 5. Liquid B, Immersing period: 14 days
Eggyolk Condition of Slidification and Color

目には濃黄色を示していたC, D部分のうち、C部分は暗緑色に変化し、凝固を示さなかったD部分（直径3mm）も完全に凝固し淡緑色に変化した。Fig. 4に12日目、Fig. 5に14日目の浸漬結果を示した。

C液では、NaCl濃度を低くした結果、B液に比較して卵白は凝固の進行が遅く、12日目で黄褐色の軟らかなゼリー状となつたが、14日目に入ると一度凝固した卵白が再び完全な水様化を示した。

卵黄の凝固状態はB液とほぼ同じ状態であったが色調の変化にばらつきが多く、14日目の浸漬において、30個中16個はFig. 2のA部分は黄色の中に淡緑色が散在した状態を示し、B部分

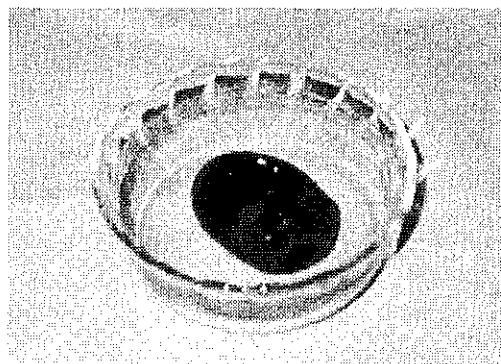


Fig. 6. Liquid C, Immersing period: 12 days

は黄色、C部分は淡緑色、D部分は黄色であった。Fig. 6に12日目の浸漬結果を示した。

Table III. Condition of Chicken Eggs during Ripening Period

Liquid B Ripening period (days)	Condition of Solidification		Color	
	Egg white	Egg yolk	Egg white	Egg yolk
7	+++	+++	Blackish brown	outside: Dark green inside: Blackish green center: light green
14	+++	+++	Blackish brown a needle was observed	outside: Dark green inside: Blackish green center: light green
21	+++	+++	Blackish brown some needles were observed	outside: Dark green inside: Blackish green center: light green
28	++++	+++	Blackish brown	outside: Dark green inside: Blackish green center: light green
35	++++	+++	Blackish brown	outside: light green inside: Blackish green center: light green
42	++++	+++	Blackish brown needles all around the surface	outside: yellow inside: light green center: light green
49	++++	++++	Blackish brown needles all around the surface	outside: yellow inside: light green center: light green
60	++++	++++	Blackish brown needles all around the surface	outside: yellow inside: light green center: yellow

++: Most of the egg white solidified

All of the egg yolk except the center part of it solidified

+++: Entire part of egg white solidified

Entire part of egg yolk solidified

++++: Became hardest

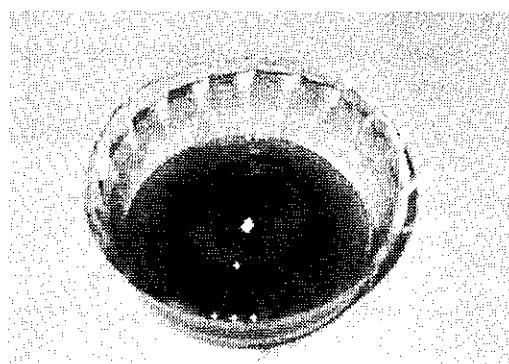


Fig. 7. Liquid D, Immersing period: 12 days

D液では、NaOH濃度を高くした結果、凝固が早く起こり、卵白は浸漬した翌日に凝固をはじめ、5日目には完全に凝固し濃褐色となった。10日目にはさらに固化が進み濃褐色となるが、逆に一度凝固した卵白から再び水様化はじめた。

卵黄は3日目には表面に凝固が認められ、7日目にはFig. 2のD部分まで完全に固化したが、色調の変化において、Fig. 2のA部分が淡緑色に変化しただけで、B、C、D部分においては黄色からの変化が認められなかった。Fig. 7に12日目の浸漬結果を示した。

固化の点からみると、D液が最も短期間で卵黄、卵白ともに完全な凝固を示すが、アルカリ味が強く製品としては不適と思われる。凝固状態、色調、風味の点からみると、B液が最も市販の家鴨皮蛋に類似した満足すべき結果を示したことから、12日間浸漬の後パラフィルムでコティングし、室温（24~26°C）で2カ月間熟成を行なった。Table Iに熟成期間中の鶏卵の状態を示した。

熟成14日目では、凝固状態、色調において変化は認められないが卵白部分1カ所に、皮蛋特有の松花とよばれる結晶らしきものが確認された。21日目には、卵白の凝固状態が、弾力性のあるより固い凝固を示し、針状模様の結晶が7~8カ所に認められた。試料を食味した結果外観、歯ざわり、風味において、浸漬期間中はいくぶん強く感じたアルカリ味も減じ、市販家鴨皮蛋に類似していた。35日目には、卵白の凝固

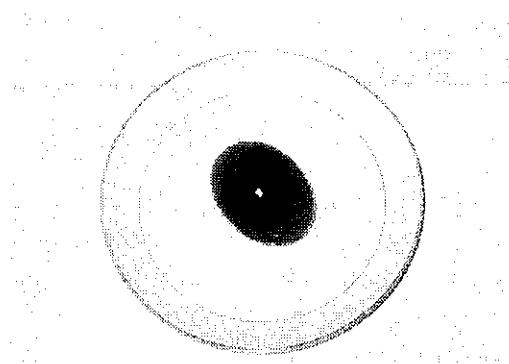


Fig. 8. Liquid B, Ripening period: 24 days
Egg yolk Condition of Slidification and Color

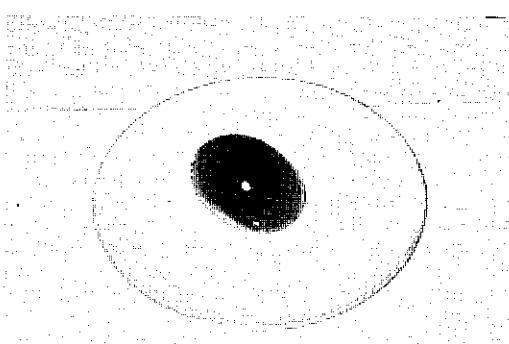


Fig. 9. Liquid B, Ripening period: 60 days

状態、色調において変化は認められないが、卵黄の色調に変化が認められた。Fig. 1のA、C、D部分が深緑色から淡緑色となった。42日目には、卵白部分の一面に針状模様が認められた。卵黄の凝固状態に変化は認められないが、色調においてFig. 2のA、C部分が淡緑色から黄色となり、B部分は暗緑色から淡緑色に変化した。60日目になると卵黄の色調において、Fig. 2のB部分に変化は認められなかったが、A、C、D部分が黄色になった。Fig. 8に28日目の熟成結果Fig. 9に60日目の熟成結果を示した。

浸漬期間、熟成期間の結果において、全体に色調は市販家鴨皮蛋のそれに比較してやや淡色であった。卵黄は硫化水素の生成に伴う硫化鉄の生成により、黄色から黒緑色に変化するが、その色調も家鴨皮蛋に比べると幾分淡く、卵黄

の内部から変化する傾向が見られた。卵の凝固状態、色調、風味の点からみると、B液が最も良い結果を示し、12日間浸漬の後、パラフィンコーティングし14日～30日以内の熟成が望ましい。

本実験では、 PbO_2 が使用できないので浸漬液に加えなかつたが、B液は何⁶⁾の家鴨皮蛋の製造方法の検討において、浸漬液に PbO_2 を用いたものとほぼ同じ結果であり（NaOH:5.0%，NaCl:10%， PbO_2 :0.42%，Blacktea:1.5%）これは家鴨卵、鶏卵の違いに浸漬液の組成がほとんど関係しないことを示している。なお PbO_2 は日本において、厚生省添加物基準により使用が禁止されている。

中国で製造される皮蛋には卵黄の黒緑色への変化（皮蛋化）を促進させるために、卵黄が黄色のまま変化しないこともありその不安定さをみたすために、 PbO_2 が使用されているといわれ、Krinitz^{12) 13)}らはアメリカへの輸入ものの皮蛋の大部分に高水準の鉛が検出されてているという実態を報告している。田中¹⁴⁾は PbO_2 を使用することで皮蛋化を促進すると考えている。

本実験の結果においては、 PbO_2 を使用しなくても完全な凝固をし、市販家鴨皮蛋より幾分淡色ではあるが、皮蛋特有の色調を得た。また松花とよばれる皮蛋特有の白い針状模様の結晶も認められた。熟成期間が2ヶ月近くなると、卵黄の色調がもとの黄色の状態に戻る現象については、それに対する防止条件を現在検討中である。

2. 製造中の鶏卵の水分とアルカリ量および食塩量の変化

B液浸漬中の鶏卵について、浸漬期間中、および熟成期間中の水分とアルカリ量、食塩含量を卵白と卵黄部位に分け測定した。結果をTable IVに示した。水分は日数の経過につれて卵白は減少し、卵黄は増加の傾向を示した。熟成28日目においては、新鮮卵に比べて卵白は5.7%の減少を示し、卵黄は10.5%の増加が見られた。

アルカリ量の変化を見ると、卵白においては、凝固をはじめた浸漬3日目には急激な増加が見られ、5日目頃からコンスタントに増加する傾向を示した。卵黄においては、アルカリ浸透は卵白よりも遅く、卵黄の固化の進行とほぼ一致

Table IV. Changes in Quauity of Water, Alkali, and Concentration of NaCl in a Pidan in the Course of Producing

Immersing period (days)	Moisture (%)		Alkali(NaOHmmol/egg)		NaCl (%)	
	Egg white	Egg yolk	Egg white	Egg yolk	Egg white	Egg yolk
0	85.8	51.5	0.00	0.00	0.0	0.0
1	85.8	52.8	0.03	0.00	1.9	0.4
3	86.0	54.3	0.09	0.01	2.7	0.4
5	85.9	56.1	0.10	0.03	3.6	1.0
7	84.5	58.3	0.10	0.05	3.8	2.0
10	83.2	60.5	0.11	0.09	4.6	3.2
12	81.0	60.8	0.13	0.12	5.3	3.9
Ripening period (days)						
7	80.7	60.2	0.11	0.12	5.3	3.9
14	80.4	61.5	0.09	0.11	5.3	3.9
21	80.3	61.7	0.09	0.09	5.3	3.9
28	80.1	62.0	0.08	0.09	5.3	4.0
35	79.9	62.2	0.07	0.08	5.3	4.0
42	79.7	62.3	0.07	0.08	5.3	4.0
49	79.6	62.3	0.06	0.08	5.3	4.0
60	79.4	62.4	0.06	0.07	5.3	4.1

しており、12日目には最も高い値を示した。アルカリ量の変化から考えると、浸漬液中のNaOHは浸漬初期の段階で急速に卵白へ浸透し、その後卵白から卵黄の方へ徐々に移行すると推察される。卵白、卵黄ともにアルカリ量が最高になるのは浸漬12日目で卵白、卵黄の固化の進行とともにアルカリ量が増加し、卵白、卵黄ともに完全に凝固した時の状態である。しかし浸漬期間中において、一度凝固した卵白が再び水様化しはじめる過程については、それがアルカリ過剰のためか、または不足のためか等について今後、粗灰分量を定量し、ニトロプルシッド反応を検して明確にするつもりである。熟成期間中のアルカリ量については、熟成日数の経過について卵白、卵黄ともに減少する傾向を示した。風味の点からみて、浸漬12日目の試料はアルカリ味を強く感じるが、熟成21日目にはアルカリ味が減少し円熟味を増したことから、熟成期間中のアルカリ量の減少は円熟味の増加と関連するように思われる。

食塩の浸透においても、卵黄に比べて卵白の方が速く、浸漬2日目で2.7%、12日目で浸漬液の食塩濃度の約50%濃度にあたる5.3%にも達している。卵黄においては浸漬12日目で3.9%と卵白に比べて低い。熟成期間中においては、卵白の食塩量に変動が認められなかったが、卵黄の食塩量が微量ではあるが増加する傾向を示した。

要 約

4種類のアルカリ浸漬液を用い、鶏卵による皮蛋製造を試み次の結果を得た。

(1) 浸漬液の組成は、NaOH:5.0%，NaCl:10.0%，Blacktea:2.0%のものが最も適しており、浸漬期間は12日間がよく、浸漬後パラフィンコーティングし14日～30日以内の熟成が望ましい。浸漬液においては、PbO₂を使用しなくても完全な凝固をし、かつ幾分淡色ではあったが皮蛋特有の色調を得た。また松花とよばれる皮蛋特有の白い結晶も認められた。

(2) 製造中の鶏卵の水分は、日数の経過に

つれて卵白は減少し、卵黄は増加の傾向を示した。

(3) 浸漬液中のNaOHの浸透は、卵黄に比べて卵白の方が早く、アルカリ量が最高になるのは卵白、卵黄ともに浸漬12日目で、完全に凝固した時の状態であった。熟成日数の経過とともにアルカリ量の減少が認められた。

(4) 食塩の浸透においても、卵黄に比べて卵白の方が早く、浸漬12日目において卵白、卵黄ともに最も高い値を示した。熟成期間には、卵黄の食塩量が微量ではあるが増加する傾向にある。

終わりに、本実験を行うにあたり、御助力ならびに御校閲をいただきました相模女子大学教授小川秀子先生に感謝いたします。

文 献

- 1) 王兆澄：農化，3，270 (1927).
- 2) 王兆澄：農化，5，689 (1929).
- 3) 久保彰治、久保たへ子、堤忠一：食糧研，13，81 (1958).
- 4) 野並慶宣：鶏卵の化学と利用法（地球出版），P. 121, 222 (1960).
- 5) 小山宏：栄養と食糧，12，325 (1960).
- 6) 何慶民：農業研究，3，(4)，55 (1952).
- 7) 野並慶宣：農化，32，745 (1958).
- 8) 関口正勝：松岡博厚・笛子謙治：食品工誌，19，376 (1972).
- 9) Couch, J. R. and Saloma, A. E.:Lipids, 8, 385 (1973).
- 10) 中华人民共和国商品检验局編：皮蛋的加工与检验，中国財政經濟出版社出版，P. 17, 27 (1979).
- 11) 高木誠司：定量分席折の実験と計算第2巻，共立出版，P. 274, 275 (1973).
- 12) B. Krinitz and N. Tepedino:J. Assoc. off. Anal. Chem., 64, 1041 (1981).
- 13) J. F. Reith, J. W. Engelsmd and W. C. van Ditmar sh:Z. Lebensm. Forsch., 156, 271 (1974).
- 14) 田中実：NewFood Industry, 11, (9), 49 (1969).

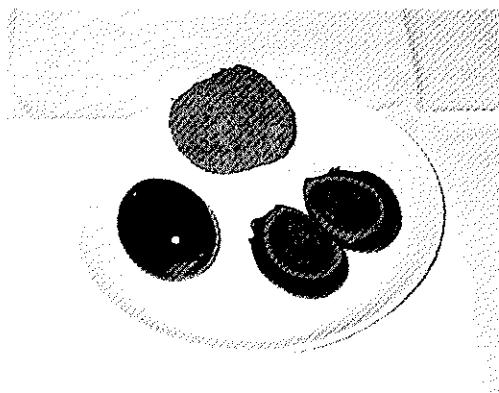


Fig. 1 Commercial Pidan

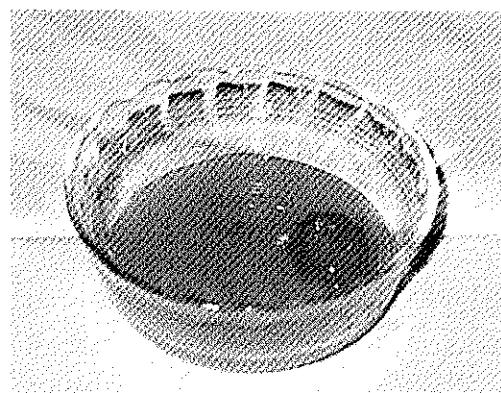


Fig. 3 Liquid A, Immersing period: 14 days

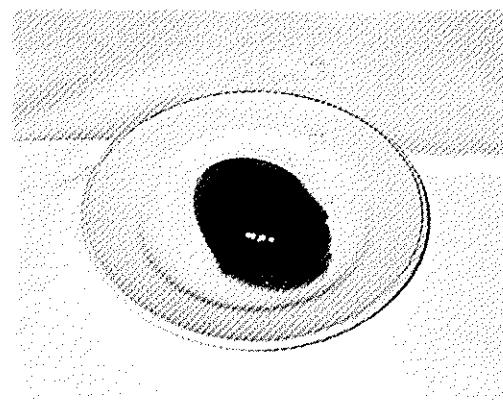


Fig. 4 Liquid B, Immersing period: 12 days
Egg yolk Condition of Solidification and Color

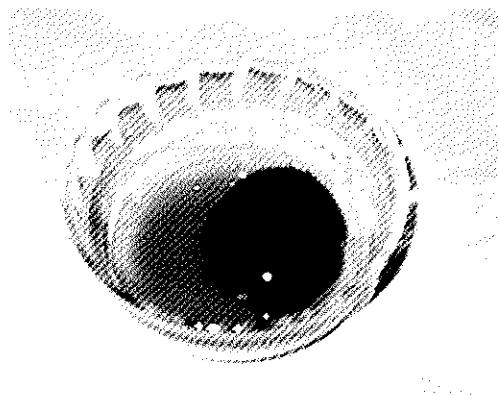


Fig. 5 Liquid B, Immersing period: 14 days

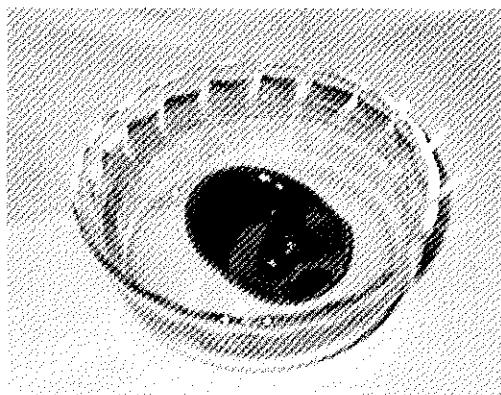


Fig. 6 Liquid C, Immersing period: 12 days

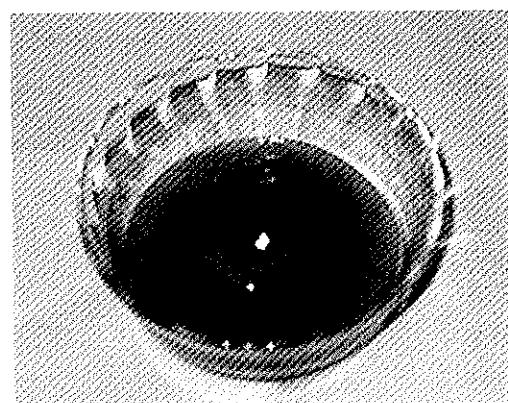


Fig. 7 Liquid D, Immersingperiod: 12days

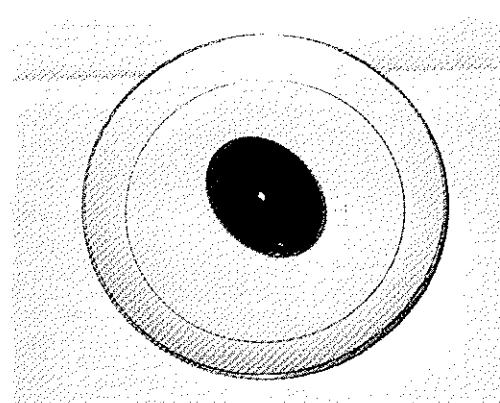


Fig. 8 Liquid B, Ripeningperiod: 24days
Egg yolk Condition of Solidification and Color

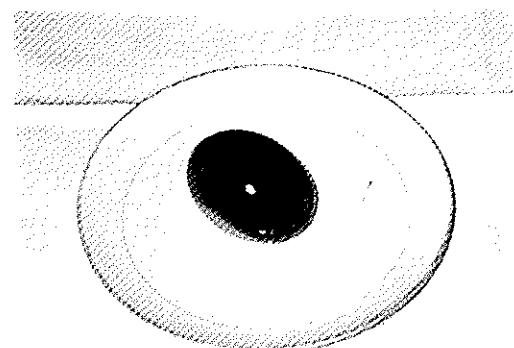


Fig. 9 Liquid B, Ripeningperiod: 60days