

# カラギーナン混合ゼラチンゾルと ゲルの特性 (第1報)

## — 混 合 比 の 影 響 —

The Properties of Gelatin Gel and Sol Mixed with Carrageenan (Part 1)  
Effect of Mixing ratio on the Properties

河 村 フジ子\*      高 柳 茂 代\*\*  
(Fujiko Kawamura)      (Sigeyo Takayanagi)

The physical properties of 4% gelatin sol and gel mixed with carrageenan in such ratio as 4:0, 3:1, 2:2, 1:3, and 0:4 were studied. The results were obtained as follows;

- 1) The viscosity of pure gelatin sol increased with temperature decrease to be rapidly gelatinized in a certain temperature. On the contrary, the viscosity of gelatin sol started to increase at higher temperature by addition of carrageenan and the rate of increase became slow.
- 2) Around gelling temperature, though the behavior of pure gelatin sol changed thixotropy to anti-thixotropy with time, the carrageenan mixtures markedly showed only thixotropic behavior.
- 3) The higher carrageenan content was, the lower the hardness, cohesiveness, and adhesiveness of the carrageenan mixed gels were.
- 4) The gel of carrageenan mixtures maintained at 30°C to 80°C was more difficult to melt down than the pure gelatin gel.
- 5) The hardness of pure gelatin gel gradually increased with cooling time, while that of carrageenan mixed gel, was no longer increased after 2 hr-cooling.

ゼラチンゾルを冷却すると、分子間にある種の架橋が形成されてゲル化するが、この架橋は非常に弱いものであるから、体温よりやや低い温度で融けるし、機械的攪拌によっても崩壊する。この特性がゼラチンゼリーのおいしさの要因となるが、室温におくと漸次崩壊する点の場合によっては問題となる。また既に報告したように、ゼラチンは、ゾルからゲルへの変化が、一定温度付近で急激に起こる<sup>1)</sup>ので副材料を混合する場合に操作過程でゲル化させやすいし、ゲルの硬さは、冷却速度および時間によって顕著に異なる<sup>2)</sup>。カラギーナンは、寒天と同様に、紅藻類より抽出される多糖類の1種で、カリウムイオンの存在下でゲルを形成するκ型、ゲルを形成しないλ型、カルシウムイオンでゲルを形成するι型があるが、既にゾルからゲルへの過程におけるレオロジー的性質および単独ゲルおよび天然ガム添加ゲル、無機塩類

添加ゲルのレオロジー的性質について多くの報告<sup>3-6)</sup>があり、寒天やゼラチンとの共通点および相違点も明らかになってきた。

一方、寒天の主成分であるアガロースとゼラチンとの混合ゲルに関してはレオロジー的特性<sup>7-9)</sup>およびアガロースのゲル化に対するゼラチン共存の影響<sup>4)</sup>等の興味ある報告がある。その中で、κ型カラギーナンはアガロースと異なり、硫酸基を多量に含有するため、タンパク質との反応性があり、そのためにκ型カラギーナンはゼラチンのゲル形成能を高めると考えられる<sup>10)</sup>とある。また、κ型カラギーナンは、牛乳カゼインと反応して複合体を作り、安定化作用を示し、大豆タンパク質の場合とは異なる反応を示すという報告もある<sup>11)</sup>。そこで、タンパク質であるゼラチンにカラギーナンを混合した場合、両者の反応性に関心をもつとともに、両者を混合することで、ゼラチン単独ゾルおよびゲルの特性がどのように変化するかを知るために、カラギーナン混合ゾルとゲル

\* 東京家政大学

\*\* 国際学院埼玉短期大学

の特性について検討した。

なお、ゼラチンは、カラギーナンと混合する場合、ゼラチンの製造工程における前処理法が影響すると思われるので、業者より提供されたアルカリ処理ゼラチンのうち、ゲルのテクスチャーが市販品に近いものを選んで用いたが、カラギーナンは、ゼリー用として一般に用いられる市販品とし、両者の混合割合は、それぞれを単独で食用に供する場合を基準として設定する等、調理における実用性を考慮した実験条件とした。その結果、得た知見を以下述べる。

## 実験方法

### 1. 試料調製

ゼラチンは、牛骨より抽出されたアルカリ処理ゼラチン（新田ゼラチン KK 製、JIS 規格表示が粘度；46.1 mp，ゼリー強度；232 Bloom のもの），カラギーナンは、デザートゼリー用の市販品（富士商事 KK 製、商品名はパールアガー 8 で  $\kappa$  型カラギーナンを含む）を使用し、ゼラチンとカラギーナンの混合比を 4:0, 3:1, 2:2 1:3, 0:4 とし混合物が 4% になるようにし、砂糖含量が 20% のゾルとゲルを調製した。

ゾルの特性測定用試料；混合比が 4:0 のゾルは、ゼラチン 4g に水（蒸留水）40g を加えて 30 分間膨潤させた後、砂糖（市販の上白糖）20g に水 26g を加えて 85°C±1°C まで加熱した砂糖液を加えて全量を 100g にメスアップして 2 分間定速で攪拌してゾル化させ 70°C で 20 分間保持した。混合比が 3:1 のゾルは、ゼラチン 3g に水 30g，カラギーナン 1g に水 10g をそれぞれ加えて、30 分間膨潤させた後、カラギーナンに水 26g を追加して 85°C±1°C で 10 分間定速で攪拌しながら加熱溶解して砂糖 20g を加えて溶解させ、膨潤ゼラチンを加えて全量を 100g にメスアップして上記同様にした。混合比が 2:2 のゾルは、ゼラチンとカラギーナン各 2g に水をそれぞれ 20g ずつ加え、混合比が 1:3 のゾルは、ゼラチン 1g に水 10g，カラギーナン 3g に水 30g を加えて、以下は混合比が 3:1 のゾルと同様にした。混合比が 0:4 ゾルは、カラギーナン 4g に水 40g を加えて上記同様に膨潤、加熱溶解、砂糖添加後メスアップして、そのまま 70°C で 20 分保持した。

ゲルの特性測定用試料；ゾルの特性測定用試料と同様に調製した。次に、同様に調製した各ゲルを直径 3.2cm，厚みの等しいペトリ皿に高さが 1.7cm になるように 5 分間隔で注入し、5°C の恒温水槽で 120 分間冷却してゲル化させたものをゲルのテクスチャー測定用試料とした。次に、同様に調製した各ゾルを 80ml 容のプリン型に 50g ずつ注入し、5°C の冷蔵庫内で 120 分間冷却してゲル

化させたものをゲルの崩壊性測定用試料とした。

### 2. ゾルの特性の測定

#### 1) 凝固温度の測定

竹林らの方法<sup>12)</sup>を参考にして直径 1.5cm の試験管に 10ml のゾルと水銀温度計を入れて 5°C の水中につけ、表面に被膜ができて試験管を傾けてもゾルが流出しなくなる点を凝固温度とした。

#### 2) 流動特性の測定

川崎らの報告<sup>13)</sup>を参照して B 型粘度計（東京計器 KK 製、B8H-HH 形粘度計）を用い、#4 のロータでサンプル量は 11ml とした。アダプターを 50~22°C の水槽中に 5 分間つけた後、ロータを始動させて 20 秒後の指示値 ( $\theta$ ) を読みとり、この値から次式によりみかけの粘度 ( $\eta_a$ ) を求めた。

$$\eta_a = k_0 / N \cdot \theta = k_N \theta \text{ (cP)}$$

$k_0$ : 計器常数

$N$ : ロータ rpm

$k_N$ : ロータ Nrpm における換算乗数

次にアダプターを各ゾルの凝固温度より 5°C 高い水槽中に 5 分間つけた後、ロータの回転数を連続的に変化させて、始動開始 20 秒後の指示値を読みとり、ずり速度とずり応力の関係を求めて流動曲線で示した。なお、ロータの回転数を変化させるための時間は 10 秒間とした。

### 3. ゲルの特性の測定

#### 1) テクスチャー測定とその解析

レオロメーター（(株) 山電製レオナー RE-3305）を用いて硬さ、凝集性、付着性を測定した。測定条件はプランジャー 12φ，圧縮量 13mm，電圧 1V，試料台スピード 5mm/sec，運動回数 2 回とした。解析値の算出は、自動解析装置（(株) 山電製，CA-3305-8）を用いて行った。なお、硬さの単位は g となるようにした。

#### 2) 崩壊性の測定

ゲルを 30~80°C の温水中にプリン型ごと 10 分間保持し、金網上に静かにあけて 30 秒間に分離したゾルの重量を精秤し、ゲルの全量に対する重量割合 (%) を崩壊率とした。

## 実験結果および考察

### 1. カラギーナン混合ゼラチンゾルの特性

カラギーナン混合ゼラチンゾル（以下混合ゾル）のゲルへの変化をゼラチンおよびカラギーナンの各ゾルと比較するために、ゼラチンとカラギーナンの比を 4:0, 3:1, 2:2, 1:3, 0:4 とし混合全量が 4% になるようにした各ゾルの温度降下に伴うみかけの粘度の変化を図 1 に示した。

## カラギーナン混合ゼラチンゾルとゲルの特性

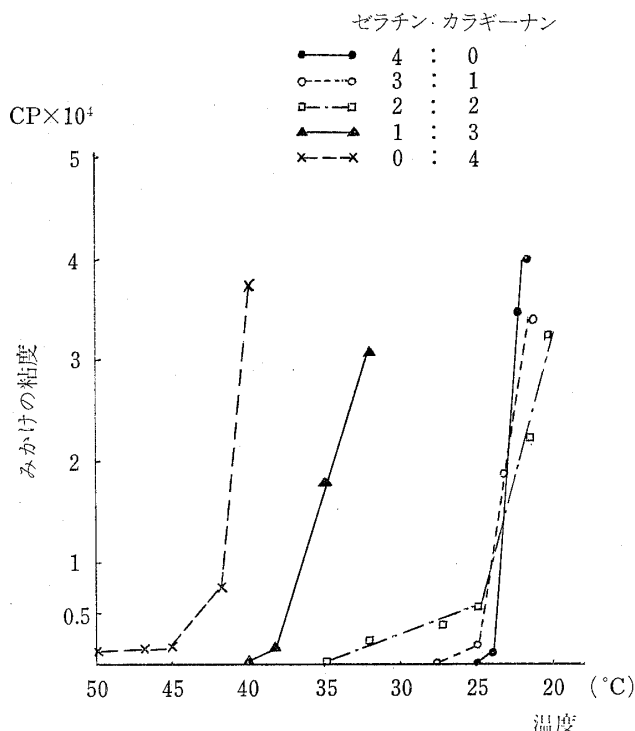
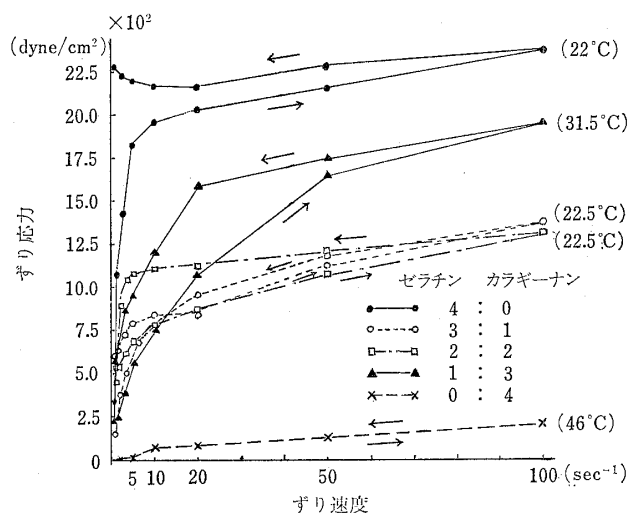


図 1. カラギーナン混合ゾルの温度降下に伴うみかけの粘度変化

図 1 より、ゼラチンゾルは、24°C 付近で急激に粘度が上昇してゲル化するが、混合ゾルはゼラチンゾルより粘度上昇開始温度が高く、その後の変化も緩慢となる。特に 2:2 ゾルと 1:3 ゾルの粘度変化は、カラギーナンゾルよりさらに緩慢で、両者の混合による影響が顕著となる。このことは、ゼラチンにカラギーナンを混合すると温度降下に伴い、カラギーナン分子が先に金属イオンによって架橋し、次いでゼラチン分子間に水素結合による架橋が起こるので、粘度上昇開始温度が高くなり、その変化が連続的に徐々に進行するためと考えられる。この結果、比重の異なる副材料を混合する場合は、攪拌操作に適する温度範囲が広いので、操作過程におけるゲル化を防止することができる。

次に、ゾルに比重の異なる副材料を混合する際には、ゾルに粘りがではじめる時点で副材料を加えて攪拌して分散させるので、その際のゾルの特性をみるために、各ゾルについて凝固温度より 5°C 高い時点のゾルの流動曲線を図 2 に示した。なお、各ゾルの凝固温度を図中に示した。

図 2 より、ゼラチンゾルは、既に報告したように<sup>1)</sup>、凝固温度に近い時点では、攪拌による構造破壊とともに保持時間の経過に伴うゲル化が進行するので、はじめはチキソトロピー性を示すが、やがて逆チキソトロピー性を示すようになる。混合ゾルにすると、チキソトロピー性が顕著となり、逆チキソトロピー性は 3:1 ゾルにおいてわずかにみられる程度となる。これは、混合ゾルでは、



( ) はゾルの温度：凝固温度 + 5°C

図 2. ゾルの流動曲線

ゼラチン分子間の架橋がカラギーナン分子によって阻害されて進行しにくく、かつ、カラギーナン分子はこの時点で既に粗なゲルを形成しているため、攪拌による構造破壊のみ顕著に表われると考えられる。なお、カラギーナンゾルは、ニュートン流動に近い特性を示す。また、カラギーナンゾルおよび 1:3 ゾルは、凝固温度が高いため、生クリームのように 30°C 以上になると脂肪球が融解するような副材料を混合するには適さない。

## 2. カラギーナン混合ゼラチンゲルの特性

カラギーナン混合ゼラチンゲル（以下混合ゲル）の口当たりをゼラチンおよびカラギーナンの各ゲルと比較するために、ゼラチンとカラギーナンの比を 4:0, 3:1, 2:2, 1:3, 0:4 として混合全量が 4% になるようにした各ゲルのテクスチャー特性値を表 1 に、それを考察する資料として、ゼラチンおよびカラギーナンの 3, 2% 各ゲルの硬さを表 2 に示した。なお、ゼラチン、カラギーナンともに 1% ゾルはゲル化しない。

表 1, 2 より、ゼラチンゲルは、カラギーナンゲルより硬くて、凝集性が高く、付着性がある。混合ゲルにすると、硬さはカラギーナンの混合比が高くなる程軟らかくなり、凝集性と付着性ともに低下する。テクスチャー特性値のうち、特に口当たりを左右する硬さについてカラギーナン分子の影響をみると、3:1 ゲルは 3% ゼラチンゲル (3:0 ゲル) より軟らかくなることから、混合した 1% のカラギーナン分子はゼラチン分子の凝固温度に達しても、架橋結合を起こしにくく、むしろ、ゼラチン分子間の架橋を阻害して軟らかく、破壊しやすい粗なゲルを形成する。一方、2:2 ゲルは、2% ゼラチンゲル (2:0 ゲル) よりわずかに硬く、混合した 2% のカ

表 1. ゲルのテクスチャー特性値\*

| 試料**     | 4:0  | 3:1  | 2:2  | 1:3  | 0:4  |
|----------|------|------|------|------|------|
| 項目       |      |      |      |      |      |
| 硬 さ(g)   | 793  | 422  | 269  | 165  | 276  |
| 凝集性(T.U) | 0.48 | 0.42 | 0.31 | 0.23 | 0.16 |
| 付着性(T.U) | 18.8 | 17.9 | 14.5 | 13.5 | 7.6  |

\* 山電製レオナー RE-3305 のレオロメーターによる測定

\*\* ゼラチン:カラギーナンの比 混合全量が4%

表 2. ゼラチンとカラギーナン各ゲルの硬さ

| 試料      | ゼラチンゲル |     | カラギーナンゲル |    |
|---------|--------|-----|----------|----|
|         | 3%     | 2%  | 3%       | 2% |
| 項目      |        |     |          |    |
| 硬 さ (g) | 641    | 234 | 162      | 41 |

表 1. と同一のレオロメーターによる測定

表 3. カラギーナン混合ゲルの温度変化に伴う崩壊率

| 試料     | 4:0  | 3:1  | 2:2  | 1:3  | 0:4  |
|--------|------|------|------|------|------|
| 温度(°C) |      |      |      |      |      |
| 80     | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 75     | 100  | 100  | 100  | 83.2 | 75.5 |
| 70     | 100  | 100  | 100  | 49.1 | 34.2 |
| 65     | 100  | 100  | 100  | 43.0 | 28.5 |
| 60     | 100  | 100  | 100  | 37.3 | 23.5 |
| 55     | 100  | 100  | 99.6 | 15.6 | 1.3  |
| 50     | 100  | 100  | 45.6 | 0    | 0    |
| 45     | 92.8 | 81.6 | 32.0 | 0    | 0    |
| 40     | 78.3 | 53.4 | 24.6 | 0    | 0    |
| 35     | 49.0 | 41.0 | 2.4  | 0    | 0    |
| 30     | 15.4 | 4.0  | 0    | 0    | 0    |

数字は崩壊率(%)

ラギーナン分子は、はじめに架橋結合を起こし、次いでゼラチン分子がその間を埋めるように網目を形成する。また、1:3ゲルになると、3%カラギーナンゲル(0:3ゲル)に近づき、混合した1%のゼラチン分子の影響は少なくなる。そこで以上の考察を確認し、さらに、混合ゲルの室温における安定性をみるために、50gの各ゲルを30~80°Cの各温度に10分間保持して、ゲルからゾルへと変化した割合(重量比)を求めて崩壊率とし、表3に示した。

表3より、ゲルを各温度で10分保持するとゼラチンゲルは、30°Cでも約15%が、50°Cでは完全にゾル化するが、混合ゲルは、カラギーナンの混合比が高いほど高温でも崩壊しにくくなり、カラギーナンゲルの特性に近づく。40°Cにおける各ゲルの崩壊率をみると、ゼラチンゲルは約78%、3:1ゲルは約53%、2:2ゲルは約25%、1:3ゲルは0%でいずれもゼラチン混合比より

推定した値(40°Cにおける4%ゼラチンゲルの崩壊率が78%であれば、単純に混合ゲル中のゼラチン量の78%が崩壊すると考えると、ゼラチンとカラギーナンの混合比が3:1のゲルの崩壊率は $78 \times 3/4 = 58.5\%$ となる。同様に、2:2のゲルは39%、1:3のゲルは19.5%の崩壊率となる。しかし、ゼラチン濃度が低くなると、分子間の架橋形成点が少なくなるので、容易にゾル化しやすく従ってより高い値になると推定される。)より小さく、その傾向は特に2:2、1:3の各ゲルにおいて顕著となる。このことは、混合ゲルではゼラチン分子の架橋が消失する温度に達しても、その時点ではカラギーナン分子は安定した網目構造を保持しており、その中に既にゾル化したゼラチン分子を包含した状態で形を保っていると考えられる。この場合、3:1ゲルでは、カラギーナン分子の網目構造が粗いので、ゼラチン分子を包含しきれず、崩壊率は高くなる。

次に、ゲルの特性におよぼす冷却保持時間の影響をみるために、各ゾルを5°Cに保って1~5時間保持した場合のゲルの硬さの変化をみて図3に示した。

図3より、ゼラチンゾルは、冷却時間の経過に伴い、経時的に硬さを増すのに対して、混合ゲルは、カラギーナンゲルに近い傾向を示し、2時間以降は、ほぼ平衡状態となる。

以上のことから、本実験の条件設定では、ゼラチンにカラギーナンを混合したゾルは、牛乳カゼインとκ型カラギーナンとの間にみられる反応<sup>11)</sup>は起こらず、両者は相互に網目形成を阻害し合うと推定される。それは、牛乳カゼインとアルカリ処理ゼラチンは、等電点がほぼ

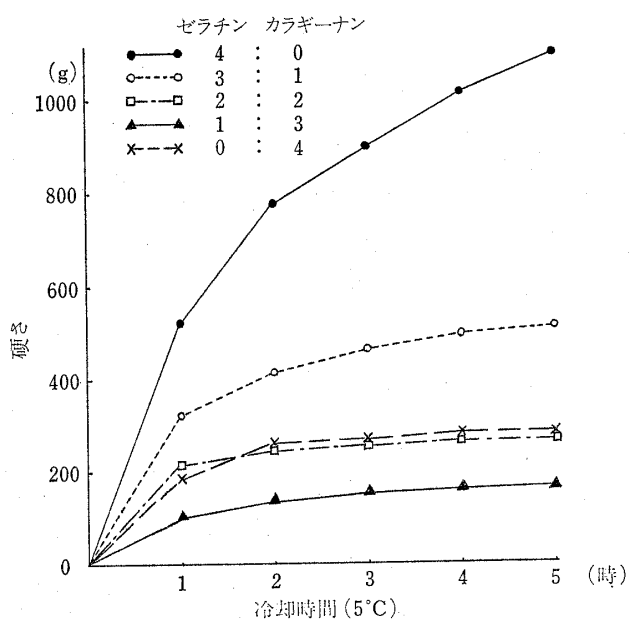


図 3. 冷却時間の経過に伴うゲルの硬さの変化

## カラギーナン混合ゼラチンゾルとゲルの特性

同じであるが存在する金属イオンおよび、冷却に伴う分子間の架橋結合が異なるためであろう。この点に関しては、今後の研究で明らかにしたい。

## 要 約

ゼラチンとカラギーナンの混合比を4:0, 3:1, 2:2, 1:3, 0:4として混合全量が4%になるように調製したゾルとゲルの特性について研究した結果を要約すると次の通りである。

1) ゾルの温度を下げてゆくと、ゼラチンゾルは、ある一定の温度付近で急速に粘度が上昇してゲル化する。しかし、カラギーナン混合ゾルはゼラチンゾルより、粘度上昇開始温度が高くて、その後の粘度変化が緩慢となる。

2) ゾルの温度を凝固温度に近づけると、ゼラチンゾルは、時間とともにチキソトロピー性から逆チキソトロピー性に移行するのに対して、カラギーナン混合ゾルはチキソトロピー性のみ顕著に表われる。

3) ゼラチンゲルに比べて、カラギーナン混合ゲルはカラギーナンの混合比が高い程軟らかくなり、凝集性と付着性が低下する。

4) ゲルを30°C以上に保持した場合、ゼラチンゲルに比べてカラギーナン混合ゲルは崩壊しにくい。

5) ゼラチンゲルは、冷却保持時間の経過に伴い、漸次硬さを増すが、カラギーナン混合ゲルは、冷却2時間

で硬さがほぼ平衡状態になる。

## 引用文献

- 1) 河村フジ子, 中島茂代, 幸野礼子: 家政誌, 29, 356 (1978)
- 2) 河村フジ子, 中島茂代, 森 清美: 家政誌, 27, 329 (1976)
- 3) 村山篤子, 川端晶子: 家政誌, 31, 475 (1980)
- 4) 小林三智子, 小倉文子, 中浜信子: 家政誌, 36, 392 (1985)
- 5) 村山篤子, 藤田雅子, 川端晶子: 家政誌, 34, 206 (1983)
- 6) 村山篤子, 松下恭子, 川端晶子: 家政誌, 38, 483 (1987)
- 7) M. Watase and K. Nishinari: Rheol. Acta, 19, 220 (1980)
- 8) H. Moritaka, K. Nishinari and M. Watase: J. Texture studies, 11, 257 (1980)
- 9) 渡瀬峰男・西成勝好: 日食工誌, 31, 777 (1984)
- 10) 渡瀬峰男・西成勝好: 日食工誌, 30, 368 (1983)
- 11) 道本千衣子, 毛利佳世, 五十嵐脩: 家政誌, 36, 923 (1985)
- 12) 竹林やゑ子, 幅 玲子: 家政誌, 12, 107 (1961)
- 13) 川崎種一, 川村信成: New Food Industry, 16, 8, 60 (1974)

(昭和63年5月17日受理)

## 投 稿 募 集

研究報告の投稿をお願い致します。調理科学に関係のある、未発表の論文を投稿規定に従ってお送り下さい。

なお、今後質疑応答のページを作りたいと思いますので、調理科学に関係のある事項、あるいは、それらの実験法等につきまして、ご質問をお送り下さい。それぞれ適当と思われます方をお願いしてお答えし、あるいは講座のテーマにとりあげていきたいと思っておりますので大いにこの欄の活用をお願いいたします。