

カラギーナン混合ゼラチンゾルとゲルの特性 (第4報)

 κ -カラギーナンおよびゼラチンの種類が牛乳添加ゲルの破断特性に及ぼす影響

The physical properties of Gelatin sol and Gel mixed with Carrageenan (part 4)

The effect of milk on the rupture properties of mixed gels using several kinds of gelatin and κ -carrageenan

高柳 茂代* 大野 智子* 河村フジ子**
 (Sigeyo Takayanagi) (Satoko Oono) (Fujiko Kawamura)

An investigation was made for clarifying the effect of milk on the physical properties of mixed gels using several kinds of gelatin and κ -carrageenan. The obtained results were as follows.

- 1) The rupture stress of mixed gels using gelatins (alkali and acid processed gelatin) and carrageenan-B (the sulfur content is high) for the addition of milk was higher than that of the control mixed gel.
- 2) The rupture stress of mixed gels using acid processed gelatin and κ -carrageenan A-(the sulfur content is low) for the addition of milk was much higher than that of the mixed gel using κ -carrageenan-B.
- 3) The values of the rupture stress of mixed gels increased with the ascent of the pH for mixed solutions.
- 4) The rupture stress of mixed gels using alkali processed gelatin and κ -carrageenan-A decreased with the addition of calcium chloride, however that of the mixed gels using alkali processed gelatin and κ -carrageenan-B or acid processed gelatin and each κ -carrageenan increased.
- 5) The rupture stress of mixed gels using alkali processed gelatin and κ -carrageenan-B or acid processed gelatin and each κ -carrageenan decreased with the addition of casein.

前報^{1,2)}までに、ゼラチンは製造過程における前処理法によって、アルカリ処理と酸処理の2種に大別され、それぞれ等電点が異なるため、ゼラチンに κ -カラギーナンを混合した場合、各分子間の電荷が異なり、したがって形成されたゲルの特性には大差があることを報告した。この場合に用いた κ -カラギーナンは水ゲルタイプ³⁾といわれているもので、蛋白質反応性をもつ硫酸基含量が少ない製品⁴⁾であった。その他 κ -カラギーナンには蛋白質反応性をもつ硫酸基含量が多いミルクゲルタイプ³⁾といわれている製品がある。小林ら⁵⁾は両者のイオウ含量を定量して、イオウ含量が増すほどゲルの破断応力・弾性率は低下することを明らかにしている。一方 κ -

カラギーナンは、牛乳カゼインと反応して安定化作用を示すこと⁶⁾やこの蛋白反応性は3・6アンヒドロ-D-ガラクトースおよび硫酸基含量とその結合位置が関係する^{4,7)}といわれている。そこで、実際の調理において混合ゾルでミルクゼリーを作ることを想定して本研究では、処理法別の2種のゼラチンに2種のタイプの κ -カラギーナンをそれぞれ混合して牛乳を添加したゲルの破断特性について実験し、牛乳と混合ゾルとの成分間の反応について考察した。

実験方法

1. 実験材料

ゼラチン(新田ゼラチン(株)製)はゼリー強度がほぼ等しいアルカリ処理、酸処理の2種を用いた。

* 国際学院埼玉短期大学
 ** 東京家政大学家政学部

κ -カラギーナン（以下、カラギーナン、三栄化学工業製）は硫酸基含量の異なる2種（CS-88、水ゲルタイプ、以下カラギーナン-AとCS-89、ミルクゲルタイプ、以下、カラギーナン-B）を用いた。カラギーナン-Aはミリン科のキリンサイ属、カラギーナン-Bはスギノリ科のツノマタ属の海草を原料としており⁴⁾硫酸基含量は、水ゲルタイプは24.9%、ミルクゲルタイプは20.5%という報告もある³⁾。

2. 試料の調製法

1) 牛乳添加カラギーナン混合ゼラチンゲル

カラギーナン-A, Bを各1gずつ精秤し砂糖10gを混合して20回攪拌後、60°Cの湯を20gずつ加えて溶解させた。次にアルカリ処理、酸処理の各ゼラチン3gに蒸留水（水）を各20gずつ加え、30分膨潤させたものと40°Cの牛乳（市販品）40gをカラギーナンゾルに加えて全量を100gにして2分間定速で攪拌した後、60°Cで20分間保持してあらかじめ5°Cに保持しておいた内径32mm、高さ15mmのペトリ皿に分注し5°Cの恒温水槽中で120分冷却して、それぞれ牛乳添加カラギーナン混合ゼラチンゲル（以下、カラギーナン混合ゼラチンゲルは混合ゲルと記す）を調製した。なお、牛乳の代わりに水を加えたゲルを対照とした（図1）。

2) pH調整混合ゾルとゲル

上記の方法でカラギーナン-Aと各ゼラチンをゾル化させた後、クエン酸とクエン酸ナトリウムの各液でpH3~7に調整して100gにし、60°Cで20分保持してpH調整混合ゾルとゲルを調製した。

3) 塩化カルシウム添加混合ゲル

上記の方法でカラギーナンA, Bと各ゼラチンをゾル化させた後、0.1-N塩化カルシウム液をカルシウム量で20および50mg%になるように加えてpH6に調整して100gにし、60°Cに保持して塩化カルシウム添加混合ゲルを調製した。なお、塩化カルシウム無添加混合ゲルを対照とした。

4) 透析牛乳添加混合ゲル

牛乳40gを5日間5°Cで透析して1)と同様にゾル化させた後、牛乳添加ゾルと同一pHに調整して100gにし、60°Cに保持して透析牛乳添加混合ゲルを調製した。なお、牛乳添加混合ゲルを対照とした。

5) 牛乳カゼイン添加混合ゲル

カゼイン（酸カゼイン、雪印乳業製）5gに水20gを加えて分散させ、カラギーナンA, Bと各ゼラチンの混合ゾルに加えてpH6に調整して100gにし、60°Cに保持して牛乳カゼイン添加混合ゲルを調製した。なお、カゼイン無添加混合ゲルを対照とした（図2）。

3. 測定方法

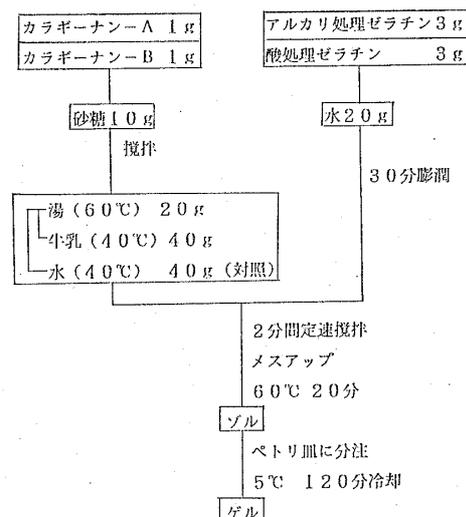


図1. 牛乳添加カラギーナン混合ゼラチンゲルの調製

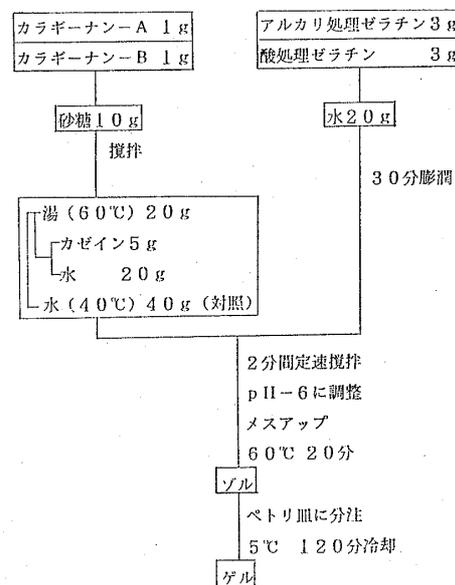


図2. 牛乳カゼイン添加混合ゲルの調製

1) ゲルの破断特性値の測定

レオメーター（山電製、RE-330）を用い、測定条件はプランジャーの直径；15mm、試料台の速度；1mm/secとした。解析は、自動解析装置（山電製、CA-3305-16）を用い、破断応力、破断歪、破断時におけるみかけの弾性率、破断エネルギーを求めた。

2) ソルのpHの測定

pHメーター（堀場製作所製）を用いて測定した。

3) ソルの透明度の測定

測色色差計（日本電色工業製、ND-100DP）を用いて、透過色を測定してL値（明度）を透明度とした。

カラギーナン混合ゼラチンゾルとゲルの特性 (第4報)

表 1. アルカリ処理ゼラチン混合ゾルの pH とゲルの破断特性

項目	カラギーナン-A		カラギーナン-B		相関係数
	対照	牛乳	対照	牛乳	
pH	5.87	6.17	5.92	6.09	
破断応力 ($\times 10^4$ pa)	5.53	6.24	2.81	6.10	
破断歪 (m/m)	0.37	0.49	0.42	0.43	0.28 ⁻
みかけの弾性率 ($\times 10^5$ pa)	1.48	1.23	0.66	1.41	0.90 ^{**}
破断エネルギー ($\times 10^3$ J/m ³)	8.32	15.45	5.66	12.09	0.85 [*]

** : P<0.01, * : P<0.025, - : n.s.

結果及び考察

1. 牛乳添加混合ゲルの破断特性

調理の実用性を考慮して、まずはじめに、2種のカラギーナンにそれぞれアルカリ処理、酸処理の各ゼラチンを混合して、牛乳を添加したゲルの破断特性値を水のみで調製したゲルを対照として表1, 2に示した。なお、ゾルの pH と特性値間の相関係数も表中に記入した。

表1より、アルカリ処理ゼラチン混合ゲルでは、対照の破断応力、みかけの弾性率、破断エネルギーが、カラギーナンの種類により大差があり、水ゲルタイプであるAはミルクゲルタイプであるBより高い値を示した。しかし、牛乳添加混合ゲルは各値とも高い値となり、したがってカラギーナン-Bでは対照との差が顕著となった。

表2より、酸処理ゼラチン混合ゲルの各特性値は、対照間では差が見られないが、牛乳添加混合ゲルではカラギーナン-Aの方が破断歪以外の値が顕著に高くなった。

以上のように等電点の異なる2種のゼラチンと硫酸基含量の異なる2種のカラギーナンをそれぞれ混合して牛乳を添加した場合、ゾルの pH, カルシウム, カリウム等のカチオン, カゼイン等の相互作用がゲルの特性に関与すると考えられるので次にこれらの要因について検討することにした。なお、ゲルの破断応力とみかけの弾性率、破断エネルギーとの特性値間に、正の高い相関が認められたので、以下のゲルの破断特性値として破断応力

と破断歪をとりあげることにした。

2. pH 調整混合ゲルの破断応力とゾルの透明度

牛乳添加混合ゲルの破断特性値にゾルの pH が関与すると考えられるので、各ゼラチンとカラギーナン-A混合ゾルの pH を3~7に調整した場合のゲルの破断応力とゾルの透明度を図3に示した。なお、pH3のゾルはいずれもゲル化せず測定不能であったので省略した。

図3より、アルカリ処理ゼラチン混合ゲルは、pH4では著しく白濁して辛うじてゲル化する程度であるが、

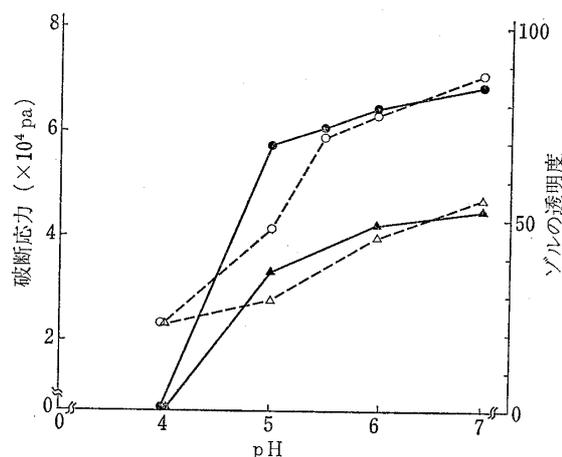


図 3. pH 調整混合ゲルの破断応力とゾルの透明度

破断応力
 —●— アルカリ処理ゼラチン混合
 —▲— 酸処理ゼラチン混合
 透明度 (L 値: 明度)
 ---○--- アルカリ処理ゼラチン混合
 ---△--- 酸処理ゼラチン混合

表 2. 酸処理ゼラチン混合ゾルの pH とゲルの破断特性

項目	カラギーナン-A		カラギーナン-B		相関係数
	対照	牛乳	対照	牛乳	
pH	5.08	5.82	5.12	5.78	
破断応力 ($\times 10^4$ pa)	2.55	7.88	2.08	4.64	
破断歪 (m/m)	0.28	0.30	0.24	0.32	0.64 ⁻
みかけの弾性率 ($\times 10^5$ pa)	0.91	2.60	0.85	1.46	1.00 ^{***}
破断エネルギー ($\times 10^3$ J/m ³)	3.12	11.56	2.21	7.62	0.99 ^{***}

*** : P<0.005, - : n.s.

pH5 以上になると急速に破断応力が増して透明度も高くなった。これは、pH5 がアルカリ処理ゼラチンのほぼ等電点⁷⁾で、これよりアルカリ側になるにつれて分子はカラギーナンと同様に負に帯電してくるため透明であり、冷却に伴ってはじめにカラギーナンがネットワークを形成し、次いでゼラチンがその間を補強して密なゲルを形成するようになる。一方、酸処理ゼラチン混合ゲルでは pH の上昇とともに、破断応力、透明度は高くなる。これは酸処理ゼラチンの等電点である pH8~9⁸⁾より酸側にあるのでゼラチン分子は正に帯電しており、カラギーナン分子とイオン結合を起こして沈殿するので白濁して粗なゲルとなるが、等電点に近づくにつれて正の電荷をもつ分子の割合が減少して破断応力、透明度が高くなると考えられる。以上のことから表1, 2で示した牛乳添加混合ゲルの破断特性値が対照より高くなるのはゾルの pH が高くなることも一因であることがわかった。

3. 塩化カルシウム添加混合ゲルの破断特性

混合ゾルに対して塩化カルシウムをカルシウム量として20および50mg% になるように添加して、pH6 に調整した混合ゲルの破断特性値を表3に示した。

表3より、アルカリ処理ゼラチン混合ゲルの破断応力、破断歪は、カラギーナン-A 混合では塩化カルシウム添加によって添加量が多い程低くなるのに対して、カラギーナン-B 混合では添加量が多い程特性値は顕著に高くなった。道本ら⁹⁾はカラギーナン/大豆タンパク質の比が0.3で塩化カルシウム濃度が0.01M のときカラギー

ナンの分散安定性は高いと報告している。この配合比は、本実験条件に近いことから前者では、カルシウムイオンは負の電荷をもつゼラチンとカラギーナンを架橋して分散安定性を高めるのでゲル化しにくくなるが、後者では、カラギーナンの二重らせんの形成を阻害するガラクトースのC2の硫酸基⁹⁾とカルシウムイオンとの間でイオン結合を起こしてゲル形成能を強めると考えられる。次に酸処理ゼラチン混合ゲルでは、上記の現象に加えて、カルシウムイオンはカラギーナンとゼラチンとのイオン結合による沈殿物を減少させて形成能を強めると考えられる。

4. 透析牛乳添加混合ゲルの破断特性

牛乳中にはカルシウムの他にカリウム、ナトリウム、マグネシウム等のカチオンが存在している⁹⁾。そのうち、カリウムはカラギーナンのゲル化を促進することが知られている¹⁰⁾。そこで、これらのカチオンの総合作用をみるために透析牛乳添加混合ゲルを調製し、牛乳添加混合ゲルを対照とした破断特性値を表4に示した。なお、各透析牛乳添加混合ゾルの pH は、対照と同一に調整した。

表4より、透析牛乳添加アルカリ処理、酸処理の各ゼラチンとカラギーナン-B 混合ゲルの破断応力は、対照より顕著に低下した。このことから牛乳中のカチオンは、カラギーナン-B に顕著に作用してゲル化を促進させることが示唆された。一方、カラギーナン-A 混合ゲルではカチオンの影響は些少といえる。

表3. 塩化カルシウム添加混合ゲルの破断特性

試料	アルカリ処理						酸処理					
	カラギーナン-A			カラギーナン-B			カラギーナン-A			カラギーナン-B		
	対照	Ca 20 mg	Ca 50 mg									
破断応力($\times 10^4$ pa)	6.34	5.48	4.35	1.16	1.28	2.54	4.17	4.36	4.48	0.77	0.98	1.14
破断歪 (m/m)	0.60	0.50	0.39	0.45	0.45	0.44	0.28	0.20	0.26	0.28	0.25	0.22

pH6 に調整

表4. 透析牛乳添加混合ゲルの破断特性

試料	アルカリ処理				酸処理			
	カラギーナン-A		カラギーナン-B		カラギーナン-A		カラギーナン-B	
	牛乳(対照)	透析牛乳	牛乳(対照)	透析牛乳	牛乳(対照)	透析牛乳	牛乳(対照)	透析牛乳
ゾルの pH	6.17	6.17	6.09	6.09	5.82	5.82	5.78	5.78
破断応力($\times 10^4$ pa)	6.24	5.89	6.10	3.30	7.88	6.83	4.64	1.65
破断歪 (m/m)	0.49	0.38	0.43	0.35	0.30	0.29	0.32	0.25

pH を牛乳添加ゾルに調整

カラギーナン混合ゼラチンゾルとゲルの特性 (第4報)

表 5. カゼイン添加混合ゲルの破断特性

試料 項目	アルカリ処理				酸処理			
	カラギーナン-A		カラギーナン-B		カラギーナン-A		カラギーナン-B	
	対照	5% カゼイン	対照	5% カゼイン	対照	5% カゼイン	対照	5% カゼイン
破断応力 ($\times 10^4$ pa)	6.34	6.09	1.16	3.67	4.17	4.36	0.77	2.84
破断歪 (m/m)	0.60	0.49	0.45	0.53	0.28	0.36	0.28	0.38

pH 6 に調整

5. カゼイン添加混合ゲルの破断特性

混合ゲルの特性に及ぼす牛乳中のカゼインの影響をみるために、混合ゾルに5%のカゼインを添加して pH6 に調整したゲルを調製して、無添加ゲルを対照とした破断特性値を表5に示した。

表5より、アルカリ処理ゼラチン混合ゲルの破断応力、破断歪は、カラギーナン-B混合ゲルの場合においてのみカゼイン添加によって高い値となった。一方、酸処理ゼラチン混合ゲルの特性値は、各カラギーナン混合ゲルともカゼイン添加によって高い値となった。これはカラギーナンがカゼインと反応してカラギーナン特有のミルクゲルを形成する¹¹⁾ためと考えられるがアルカリ処理ゼラチンとカラギーナン-A混合ゲルではこのミルクゲルが形成されないのかその点は不明である。

以上のように、牛乳添加カラギーナン混合ゼラチンゲルの特性は、カラギーナン及びゼラチンの種類によって大差があることに留意して、ミルクゼリーの調製に当たって材料を選択する必要があることがわかった。

要約

κ -カラギーナン (カラギーナン) およびゼラチンの種類が牛乳添加混合ゲルの破断特性に及ぼす影響について検討した結果を要約すると次のようになる。

- 1) 牛乳を添加したアルカリ処理ゼラチンとカラギーナン-B (硫酸基含量が多い) との混合ゲルは、牛乳無添加混合ゲルより高い破断応力を示した。
- 2) 牛乳を添加した酸処理ゼラチンとカラギーナン-A (硫酸基含量が少ない) との混合ゲルは、牛乳添加カラギーナン-B混合ゲルより高い破断応力を示した。
- 3) 混合ゾルの pH が高くなる程、ゲルの破断応力は高くなった。この場合酸処理ゼラチン混合ゲルは白濁した。
- 4) アルカリ処理ゼラチンカラギーナン-A混合ゲルの破断応力と破断歪は、塩化カルシウム添加によって低下したのに対して、カラギーナン-B混合ゲルおよび酸処理ゼラチンと各カラギーナン混合ゲルでは塩化カルシ

ウム添加によって顕著に高くなった。

5) 透析牛乳添加アルカリ処理、酸処理の各ゼラチンとカラギーナン-B混合ゲルの破断応力は、対照 (牛乳添加ゲル) より顕著に低下した。

6) アルカリ処理ゼラチンカラギーナン-B混合ゲルの破断応力と破断歪は、カゼイン添加によって高い値となった。一方、酸処理ゼラチン混合ゲルの破断応力と破断歪は、各カラギーナン混合ゲルともカゼイン添加によって高い値となった。

終りにゼラチンをご提供いただいた新田ゼラチン(株)並びにカラギーナンをご提供いただいた三栄化学工業(株)に対して深謝いたします。

引用文献

- 1) 河村フジ子, 高柳茂代: 調理科学, 22, 302 (1989)
- 2) 河村フジ子, 高柳茂代: 調理科学, 24, 286 (1991)
- 3) 澤山 茂, 川端晶子, 岡部道子, 杉 二郎: 家政誌, 34, 206 (1983)
- 4) 大橋司郎: 食品と科学, 1981, 3~6 別刷 16 (1981)
- 5) 小林三智子, 小倉文子, 中浜信子: 家政誌, 36, 392 (1985)
- 6) 道本千衣子, 毛利佳代, 五十嵐脩: 家政誌, 36, 928 (1985)
- 7) 井川正二郎: *New Food Ind.*, 22 (12), 12 (1980)
- 8) 松橋鉄次郎, *New Food Ind.*, 22 (12), 17 (1980)
- 9) 仁木良哉: *New Food Ind.*, 22 (11), 139 (1980)
- 10) 村山篤子, 松下恭子, 川端晶子: 家政誌, 38, 483 (1980)
- 11) 大条正克: *New Food Ind.*, 14, (7), 12 (1972)

(平成5年5月11日受理)