

海藻抽出精製多糖類の調理特性について

松本 睦子, 橋内 範子

(平成7年9月30日受理)

Study on the Cooking Properties of Refind Polysaccharide that Extracted from Seaweed

Mutsuko MATSUMOTO and Noriko HASHIUCHI

(Received September 30, 1995)

1. 緒 言

冷めたくて口当りなめらかなゼリー類は、夏のデザートとして好まれるが、更に光沢、透明度の高いクリスタルゼリーは清涼感をも与え、各種の冷菓に利用されている。ゲル化剤としてはゼラチン、寒天、カラギーナン等が、また、これらを混合して用いられている。これらの調理特性については既にゼラチンに関しては、特性におよぼす要因¹⁾やレオロジー的特性²⁾および冷却条件³⁾などが、寒天に関しては有機酸⁴⁾および有機酸塩⁵⁾の影響、レオロジー的研究⁶⁾などが、カラギーナンに関してはレオロジー的特性^{7)~9)}等が、また、これらを混合した場合のゲルの特性⁹⁾が報告されている。今回は商品名「紅天」と称し、海藻の紅藻類から抽出した精製多糖類で、海藻抽出物を主成分とし各種親水性コロイドを配合したゲル化剤について、加熱溶解方法および酸添加の影響をゾル、ゲルの特性より検討したので報告する。

2. 実験方法

1. 試料調製

紅天は中央化成(株)製の粉末(pH8.25, 水分6.5%, 内容:カラギーナン35%, ローカストビンガム38%, クエン酸Na15%, 食品素材12%)のものを使用し、2%ゾルとなるように調製した。加熱溶解法のちがいによる品質特性をみた実験では、ステンレス製鍋(直径14cm)に蒸留水(以下水と記す)196mlを入れ、この中に4gの紅天を少しずつ振り込みながら小型泡立て器で攪拌しダマにならないように溶かす。これを東芝電熱器HP-634を用いて600Wにて60回/minの速度で攪拌しながら、

85℃まで、98℃まで、98℃で5分および10分間加熱し、重量調製したものを各測定用試料とした。尚、85℃まで加熱したものは沸騰水中で湯せんにて加熱し、98℃で継続加熱の場合は電熱器は300Wとした。また、酸の影響およびゾルの冷却条件の影響をみた実験では、98℃まで加熱溶解したものを用いた。

次に、調製したゾルの一部はゾルの特性測定用試料とし、他は直径3cm、高さ1.5cmの厚みの等しいペトリ皿および高さ5cm、直径5.2cmのアルミ製プリン型に流して、30℃の定温器に10分間入れて温度を一定にした後冷蔵(5℃)してゲルの特性測定用試料とした。

2. ゾルの特性の測定

粘度はオストワルド粘度計を用いて60℃の恒温水槽中に10分間放置し温度を一定にした後測定し、60℃における水との相対比粘度で示した。凝固温度は竹林ら¹⁰⁾の方法を参考にして、直径1.5cmの試験管に10mlのゾルと温度計を入れて20℃の水につけ、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の温度とした。透過色は日本電色工業の測色色差計ND-1001DP型を用いて水を標準にして透過色を測定した。pHは堀場製作所のF-22ガラス電極pHメーターを用いた。

3. ゲルの特性の測定

融解温度は竹林ら¹⁰⁾と安松ら¹¹⁾の方法を参考にして、直径1.5cmの試験管に10mlのゾルと温度計を入れて、2時間冷蔵後、ゲル化したその上に0.6gのガラス玉をのせ、20℃の水中に浸けて1分間2℃の割合で水温を上昇させ、ゲルが溶けてガラス玉が落下する時点の温度で表わした。硬さは山電のレオナーRE-3305を用い、測定条件は試料の高さ13mm、クリアランス2mm、感度電圧2

V, 運動回数1回, チャートスピード120mm/min, プランジャー16φとし, 図示された目盛りより算出しその値で表わした。破断力は飯尾電機のネオカードM-302を用いて, 重垂400gをのせた直径3mmの感圧軸が, 冷蔵直後の試料の表面を破断するときの図示された目盛りより算出しその値で示した。なお, ゲルの硬さおよび破断力は, 河村らの報告¹⁾を参考にして経時の変化をみた実験以外は冷蔵時間を60分とし, 冷蔵直後のものを容器に入れた状態で試料台にのせ測定した。透明度は前出の測色色差計を用いて表面色のL値(明度)の値で示した。

3. 結果および考察

1. 加熱溶解方法の違いによるゾルとゲルの特性

紅天は同じ紅藻類の抽出物である寒天^{1,2)}に比べ調製法において加熱溶解が容易といわれている。即ち, 紅天は85°Cで溶解するといわれているが, 寒天のように沸騰させた場合, その特性はどう変化するかをみるために, 先ず, 加熱溶解方法のちがいによるゾルおよびゲルの特性をゾルの粘度, 凝固温度, 透過色およびゲルの融解温度, 硬さ, 破断力, 透明度の面から検討した。その結果を表1に示す。

表1より, ゾルにおいては85°Cまで加熱したものに比べ98°Cおよび98°Cで5~10分間加熱したものは, 粘度, 凝固温度を低下させる。また, 透過色は98°C加熱までは値が高いが, 98°Cで加熱を継続すると低下する。これは素材から出てくるアクのためと思われる。ゲルの場合は85°Cまで加熱したものに比べ, 98°Cまで加熱したものは融解温度では大差はないが, 硬さおよび破断力では値が大となり硬くなっている。これに対し98°Cで5~10分間

加熱したものは, 融解温度, 硬さ, 破断力において値が低下し, 特に98°Cで10分加熱したものは著しく低下している。透明度はいずれも高く, 試料間に大差はない。

以上のことより, 紅天は加熱溶解の際, 沸騰を継続するとゲル化能力が低下するので沸騰の手前あるいは沸騰した時点で加熱を止めることが, 溶けにくく, 硬いゲルになると思われる。これは沸騰を継続することにより, 分子鎖の破壊が生じゲル形成が低下するものと思われる。寒天に比べ凝固温度および融解温度は低い^{1,3)}が, 室温では溶けず, 常温で運搬可能な調理品に調製することが出来, また, 寒天と大きく異なる点は, 寒天は砂糖添加により透明度が高くなるが, 紅天は砂糖無添加でも透明度がきわめて高いということである。

次に, これらの加熱溶解方法の異なるゾルの冷却に伴う硬さの経時の変化をみたものが図1である。

図1より, いずれの場合も冷蔵時間1~5時間の場合では, 冷却時間経過による硬さの変化に大差はなく, ゲル化した当初の硬さを保持している。このことから寒天やゼラチンのように冷却時間によるゲル強度の増大^{1,3)}ということではなく, ゲル化当初の口あたりが楽しめるものと思われる。

2. ゲル化方法のちがいによる硬さの経時の変化

紅天は室温(25~29°C)でも凝固し, 融解温度がゼラチン¹⁾より高いことから, ゲルを常温で運搬可能と考えたが, ゲル化する際の環境温度およびゲル化後の放置環境温度がどのように硬さに影響するかを検討した。即ち, 加熱溶解法の異なる試料のうち98°Cまで加熱したものが最も硬さ, 破断力が大であったのでこの方法を用いて,

表1 加熱溶解方法のちがいによるゾルとゲルの特性

		加熱溶解法			
実験項目		85°C	98°C	98°C-5分	98°C-10分
ゾ ル	粘度 (t/to)	45.58	33.11	30.66	21.33
	凝固温度 (°C)	29.3	26.5	25.8	26.9
	透過色 L (明度)	80.0	84.2	74.4	76.9
	a) (彩度)	0.8	0.5	1.2	1.5
	b) (色相)	4.3	3.7	5.1	6.8
ゲ ル	融解温度 (°C)	56.0	56.0	51.7	50.7
	硬さ (g)	1220	1280	1160	738
	破断力×10 ⁵ (dyne/cm ²)	8.13	8.40	8.12	5.60
	透明度 (L値)	73.8	78.8	75.7	75.8

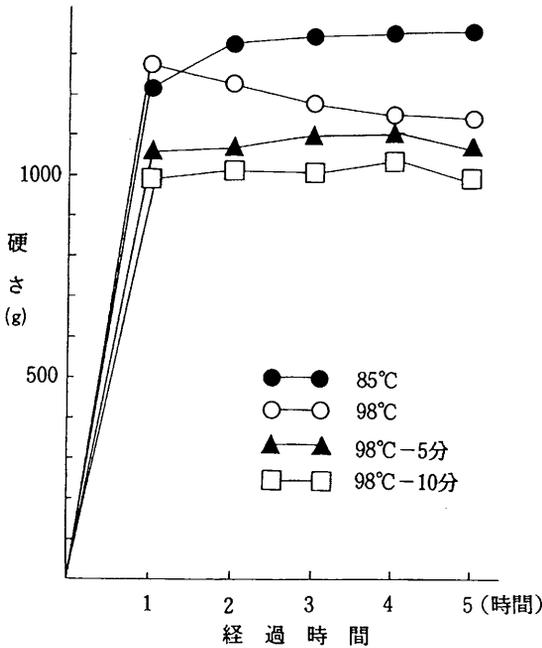


図1 加熱方法のちがいによる硬さの経時的変化

ゲル化時およびゲルの放置条件のちがいによる硬さの経時的変化をみるために、冷却冷蔵したものを対照(a)として、冷却1時間後室温放置したもの(b)、室温でゲル化そのまま放置したもの(c)を比較したものが図2である。

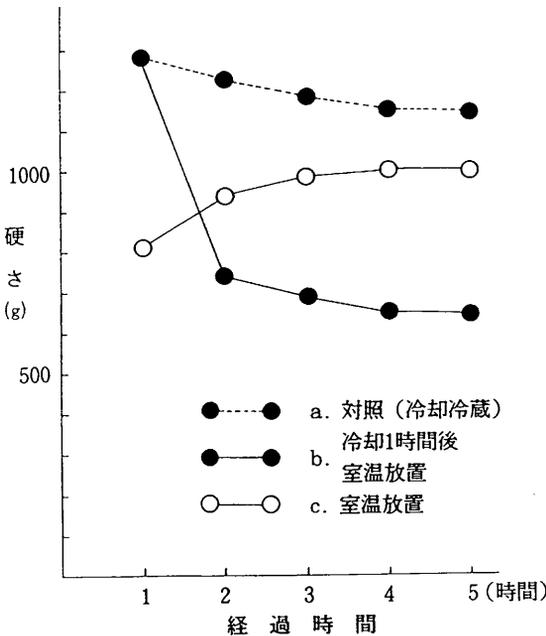


図2 ゲル化方法の違いによる硬さの経時的変化

図2より、対照に比べ冷却1時間の後室温に放置した(b)の場合は、冷蔵から室温に放置して1時間で硬さは急激に低下し、その後も時間経過に伴い些少なから低下していく。これに対し始めから室温でゲル形成した(c)の場合は、ゲル化が冷蔵中で行われた(b)よりも室温放置での硬さが大であり、しかも、放置時間経過に伴い少しずつ硬さが増大している。これは、(b)の場合、冷蔵においてゲル化する際紅天分子鎖の網目構造形成が急速に行なわれその後室温放置により、ゲル中の水分子との水素結合がゆるんだとも考えられる。また、(c)の場合は室温において分子鎖の網目構造形成がゾルの温度が低下するに伴い、分子の一定方向の配向が徐々に行なわれ³⁾、はじめ粗なゲルを形成していても、放置時間に伴いその網目構造が更に密になり漸次硬さが増したと思われる。以上のことから、冷却冷蔵でゲル化させた後に常温放置すると急激に柔らかくなるが、室温でゲル化させたものは時間経過に伴い更に硬さが増す傾向にあるので、紅天ゲルを利用する場合は、常温でゲル化させ食す前に冷やすと嗜好的に良い製品になるとと思われる。

3. ゾルおよびゲルの特性におよぼす有機酸の影響

寒天に有機酸を加えて加熱溶解すると寒天分子が分解しゲル化能力が低下すると報告されている¹³⁾。また、ゼラチンの場合は40~98°Cのゼラチンゾルに有機酸を加えたゲルの硬さは変わらないが、有機酸を加えて加熱した場合は80°C以上になるとゲル化は阻害されると報告されている¹⁾。いずれも、有機酸を加えて加熱するとゲル化能力が低下している。耐酸性があるとされている紅天に有機酸を加えた場合、ゾルおよびゲルの特性にどのように影響するかを、98°Cまで加熱する方法を用いて酸の加え方、有機酸の種類、pHの影響について検討した。

(1) 有機酸の加え方によるゾルとゲルの特性

ゼリーとしての好ましい酸味として1N-クエン酸を10%加えたゾル¹⁾を次の2法により調製しゾルの粘度、凝固温度、ゲルの融解温度、硬さについて示したものが表2である。

A法：水、紅天、酸を混合し98°Cまで加熱した後、重量調整し2%紅天濃度とした。

B法：水と紅天を混合して98°Cまで加熱した後、酸を加え、重量調整して2%紅天濃度とした。

表2より、A法で調製した場合はゾルの粘度、凝固温度、ゲルの融解温度、硬さにおいてB法より値が低下し

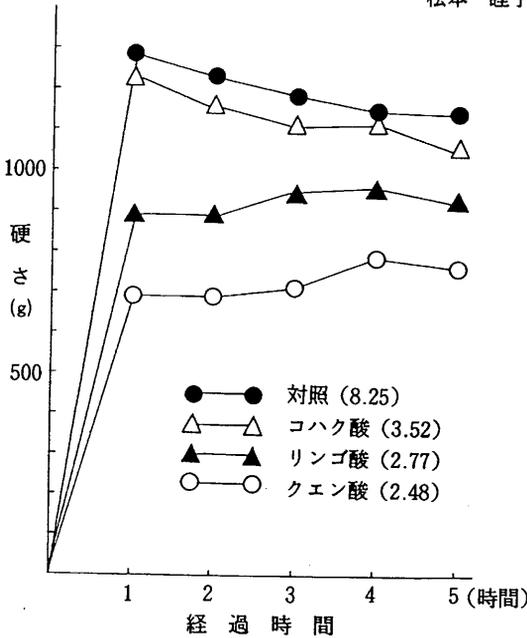


図3 各種の有機酸を加えたゲルの硬さの変化 () はゾルのpH

ている。このことから酸を加えて加熱すると分子が加水分解され、ゲル化能力が低下すると思われる。また、B法のように紅天を加熱溶解後に酸を加えた場合には、酸無添加の場合に比べ、凝固温度および融解温度ではその差は些少であるが、ゾルの粘度においてはその値は半減し硬さも低下している。紅天に酸を加える場合は、加熱溶解後に加えることが望ましいと思われる。

(2) 有機酸の種類によるゲルの硬さへの影響

紅天に果汁を加えることを考えると、果汁中の有機酸は種類により異なるので、ゲルの硬さにおよぼす各種の有機酸の影響をみるためにB法により1Nのクエン酸、リンゴ酸、コハク酸を各々10%ずつ加え、無添加を対照として冷蔵におけるゲルの硬さの経時的変化をみたものが図3である。

表2 有機酸の加え方によるゾルとゲルの特性

実験項目		調製法		
		対照	A法	B法
ゾル	粘度 (t/to)	33.11	8.00	16.92
	凝固温度 (°C)	26.5	23.8	26.2
ゲル	融解温度 (°C)	56	45.7	54
	硬さ (g)	1324	160.7	1280

図3より、コハク酸添加ゲルは対照とほぼ同じ傾向を示すが、リンゴ酸、クエン酸の各酸添加ゲルの順に対照よりやわらかくなっている。松本ら⁴⁾の報告でも寒天の場合、クエン酸によりかなり低分子の成分に分解されることが確認されている。酸添加ゾルのpHをみると、pHの低いものほどゲルの硬さは低い値となっているので、ゾルのpHとゲルの特性との関係を見るために次の実験を行った。

(3) pHの影響

B法により紅天を加熱溶解後、ゾルのpHを2.5~5.0になるようクエン酸で調製し、ゾルおよびゲルの特性を示したものが表3である。

表3 pHの異なるゾルとゲルの特性

実験項目		ゾルのpH			
		2.5	3.0	4.0	5.0
ゾル	粘度 (t/to)	12.92	21.67	27.75	33.5
	凝固温度 (°C)	28.7	29.17	28.33	26.0
ゲル	融解温度 (°C)	53.8	55.7	55.6	55.5
	硬さ (g)	710	1099	1218	1223

表3より、pHが低くなるに伴い粘度は低下し、特にpH3.0以下では急激に低下する。凝固温度、融解温度においてはpHのちがいによる値の差は些少であり、硬さはpHが低くなるに伴い低下し、粘度同様にpH3.0以下では著しく低下している。以上のことより、紅天はpH4~5では粘度、凝固温度、融解温度および硬さにおいて酸無添加の場合 (pH8.25) と変らない性状を示すが、pH3以下で酸の影響を受けることがわかった。そこで、紅天ゾルの緩衝能をみるために滴定曲線をみたものが図4である。

図4より、紅天はアルカリ側では蒸留水と同傾向で緩衝能はみられないが、紅天のpHは8.25であるので酸性側に顕著に表われている。

以上のことより、紅天に酸 (果汁) を添加する場合は、加熱溶解後に添加し、pH3.0以下にしないことが要領といえる。なお、寒天やゼラチンなどのゲル強度には砂糖の影響が大であるが¹³⁾、酸+砂糖添加については今後の研究とする。

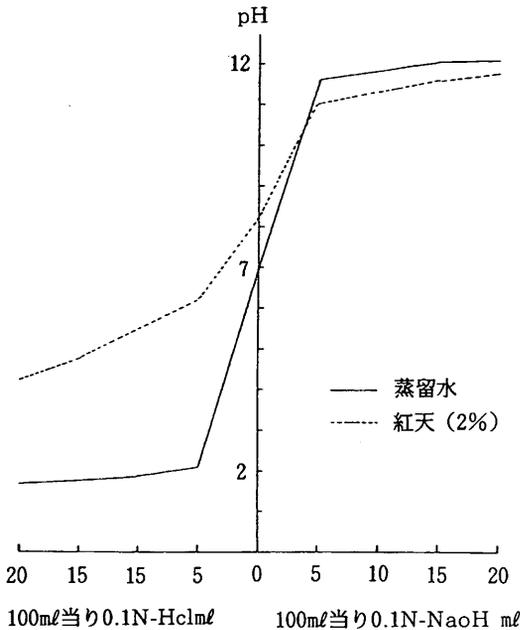


図4 紅天の滴定曲線

要約

海藻抽出物を主成分とし、各種親水性コロイドを配合したゲル化剤（商品名紅天）について、加熱溶解法およびゾル・ゲルの特性におよぼす酸の影響について検討した。その結果を要約すると次のようである。

1. 加熱溶解温度を85～98℃までにした場合は、98℃で5～10分加熱した場合より、ゾルの粘度、凝固温度、ゲルの融解温度、硬さ、破断力において値が高く、ゲル化能力は高い。
2. ゲルの冷蔵経過時間に伴う硬さの変化は些少で、2時間以降は平衡状態である。
3. ゾルの冷却温度およびゲルの環境温度による硬さの経時的変化では、冷蔵1時間後室温に放置した場合は、硬さは急激に低下する。また、室温でゲル化させそのまま放置した場合は、硬さの値は対照（冷蔵）より小さいが、冷蔵から室温放置の場合より硬く、更に

時間経過に伴い硬さが増大した。

4. 酸を添加する場合は、加熱溶解後に酸を添加した方が、酸を加えて加熱したものよりゲル形成力が大きい。
5. 各種有機酸の影響をゲルの硬さでみた場合、コハク酸添加ゲルは無添加と同傾向を示すが、リンゴ酸、クエン酸の順に硬さは低下する。
6. ゲル形成力におよぼすpHの影響は、pH4.0～5.0では影響は少ないが、pH2.5～3.0ではゲル化能力が低下する。
7. 紅天はアルカリ側では緩衝能は低い、酸性側では緩衝能が認められる。

引用文献

- 1) 河村フジ子, 中島茂代, 森 清美: 家政誌, 12, 329 (1976)
- 2) 河村フジ子, 加藤和子: 東京家政大紀, 23, 85 (1983)
- 3) 日野出恭子, 河村フジ子: 家政誌, 45, 131 (1994)
- 4) 松本晴美, 妻鹿絢子, 小林豊子: 家政誌, 30, 613 (1979)
- 5) 向山晴美, 妻鹿絢子, 小林豊子: 家政誌, 28, 183 (1977)
- 6) 大村公仁子, 赤羽ひろ, 中浜信子: 家政誌, 29, 22 (1978)
- 7) 村山篤子, 川端晶子: 家政誌, 31, 475 (1980)
- 8) 小林三智子, 小倉文子, 中浜信子: 家政誌, 36, 392 (1985)
- 9) 河村フジ子, 高柳茂代: 調理科学, 22, 147 (1989)
- 10) 竹林やゑ子, 幅 玲子: 家政誌, 12, 107 (1961)
- 11) 安松克治, 藤田栄一郎: 栄養と食糧, 18, 263 (1961)
- 12) 川端晶子, 畑 明美: 調理学, 建帛社, 東京, P.176 (1990)
- 13) 山崎清子, 島田キミエ: 調理と理論, 同文書院, P.418 (1988)