

# ゼラチンゲルの特性におよぼす要因について

## 無機イオンの影響

河村フジ子<sup>\*</sup> 中島茂代<sup>\*</sup>

### Factors Affecting the Properties of Gelatin Gel

#### Effects of Addition of Mineral Ion

Fujiko Kawamura, Shigeyo Nakajima

〔内容抄録〕 食品, 調味料, 調理器具よりゼラチンゾル中に混入する無機質がゼリーの特性におよぼす影響をみるためにゼラチンゾルに  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  を加えて pH を 3.5~6 に調整したゾルとゲルの特性をみた結果, 次のことがわかった。

- 1) ゼラチンゾルに無機イオンを加えて十分攪拌した方がゲル形成は促進される。
- 2) ゼラチンゾルのゲル化におよぼす無機イオンの影響は  $\text{Al}^{3+}$  (2 mg%), が最も強く, 次いで  $\text{Fe}^{3+}$  (2 mg%),  $\text{Fe}^{2+}$  (2 mg%),  $\text{Ca}^{2+}$  (10 mg%),  $\text{Na}^+$  (400 mg%) の順となり, いずれも形成されたゲルは無添加ゲルより硬くてとけにくい。
- 3) やや腐食した鉄やアルミニウムのボールや鍋および泡立て器を用いてゼリーを作ると, ガラス器具を用いたものより硬いゲルを形成する。この場合, 器具よりゼラチンゾル中に混入する Fe または Al 量は 2mg% 以下である。

## I 緒 言

調理過程において金属器具より混入する鉄 (Fe) およびアルミニウム (Al), 調味料として加えるナトリウム (Na) や食品中にあるカルシウム (Ca) 等の無機イオンが, ゼラチンゲルの特性におよぼす影響をみるために, 基礎実験としてゼラチンゾルに各種の無機イオンを加えてゾルとゲルの特性をみた。次いで牛乳ゼリーと果汁ゼリーについて, 基礎実験で得た結果について確認したので報告する。

## II 実験方法

### 1. 試料調製

ゼラチンは新田ゼラチンKK 製の粒状ゼラチ

ン (水分12.0%, 灰分1.86%) を使用し, 4% ゾルとなるよう次のように調製した。ビーカーにゼラチン 4g と蒸留水 (以下水と記す) 20 ml を入れて 20分間膨潤させ, 定量の水を加えて 50℃ の水浴上にてゾルの温度を 40℃ に保ち, 5分間一定速度で攪拌して溶解させた。基礎実験用試料は, 一定量の無機イオンを含む溶液をゼラチンゾルに加えて調製法の違いによるゲルの硬さをみたもの以外は10秒間攪拌 (約30回) した後クエン酸液で果汁, ワイン, コーヒー, 牛乳等を添加した各ゼラチンゾルの pH にほぼ近づけるよう pH をそれぞれ 3, 5, 6 に水でメスアップし再び10秒間攪拌してゾルを調整しゾルの一部は, ゾルの特性測定用試料とし, 他は直径 3 cm, 厚みの等しいペトリ皿に流して,

\* 調理学第4研究室

30℃の定温器に10分間入れて温度を一定にした後冷蔵してゲルの特性測定用試料とした。牛乳、果汁添加ゼラチンゾルの調製は、牛乳または果汁をゼラチンゾルに40%ずつ加えてそれぞれ水で4%ゼラチンゾルとなるようにし調製後ゾルおよびゲルの特定測定用試料とした。なお、ゼラチンゾルに加えた牛乳は新鮮な市販牛乳とし、果汁は綿布でしぼったものとした。

## 2. ゾルおよびゲルの特性の測定

pH は東亜電波工業 HM-5B 型ガラス電極 pH メーターを用い、粘度はオストワルド粘度計を用いて30℃における水との比粘度で示した。凝固温度は竹林<sup>1)</sup>の方法を参考にして直径 1.5 cm の試験管に 10 ml のゾルと温度計を入れて 5℃ 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の温度とした。なお実験回数は3回以上くり返して平均値を求めた。融解温度は安松ら<sup>2)</sup>の方法を参考にして、直径 1.5 cm の試験管に 10 ml のゾルと温度計を入れて、2時間冷蔵後直ちに 0.72 g のガラス玉をゲルの表面にのせて、35℃の定温水浴中につけ、ゲルが溶けてガラス玉が落下する時点の温度を測定し、その値をもって表わした。硬さは、飯尾電機のレオロメーターを用いて、運動速度 12 cycles/min, チャートスピード 1500 mm/min, 感度 10 V または 5 V, 運動回数 1 回, 試料の高さは 13 mm, クリアランス 2 mm となるように設定して直径 13 mm の感圧軸が、冷蔵直後の試料の表面を破断するときの荷重 (g) の平均値 (試料数10個以上) で示した。

## 3. 全酸度、全糖量、無機質の定量

全酸度はフェノールフタレインを指示薬として 0.1 N-NaOH で滴定し、10 ml 当たりの NaOH 量で示した。全糖量は、試料に 10% トリクロル酢酸を 2% 加えて除タンパクを行なった後、25%の塩酸を汁の10%加えて 65±1℃ で15分間保って転化糖とし中和後、レイン・エイノン法<sup>3)</sup>により定量しブドウ糖量で示した。Caの定量は試料にトリクロル酢酸を加えて除タンパクを行ない、キレート滴定法<sup>4)</sup>で行なった。Fe

の定量は試料を 550℃ で灰化後塩酸で溶解させて、オルトフェナントロリン比色法<sup>5)</sup>により行なった。Al の定量は試料を 550℃ で灰化後塩酸で溶解させて、日立 170 型原子吸光度計を使い、波長 309.2 nm で  $N_2O-C_2H_2$  炎により測定した。なお光源は、日立 HLA-4 型ホローカソードランプを 15 mA で点灯した。

## III 結果と考察

### 1. 調製法の違いによるゼラチンゲルの硬さの比較

予備実験中にゼラチンゾルに塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化鉄、塩化アルミニウムの各液を加えた場合、特に塩化アルミニウム液の濃度と添加後の攪拌回数によりゲルの特性に差が生じるように思われたので、4 g のゼラチンを膨潤、溶解させたゾルに  $Fe^{3+}$  および  $Al^{3+}$  をそれぞれ 2 mg ずつ含むように調製した 56 ml の塩化第二鉄溶液または塩化アルミニウム溶液を加えて、ガラス棒で 10 秒間攪拌 (約 30 回) した場合と 40℃ に保温したホットマグミキサー (三田村理研 KK 製) 上で一定速度で攪拌しつつ各液を添加しさらに 1 分間攪拌した場合のゲルの硬さを表 1 に示した。

表 1 調製法の違いによる  $Fe^{3+}$  および  $Al^{3+}$  添加ゲルの硬さ

金属の種類	使用器具	ガラス棒	マグミキサー
	攪拌時間(秒)	10	60
$Fe^{3+}$		534	577
$Al^{3+}$		776	976

表 1 より、ゼラチンゾルに  $Fe^{3+}$  または  $Al^{3+}$  を加えた後十分攪拌した方が硬いゲルを形成するが、その傾向は  $Fe^{3+}$  より  $Al^{3+}$  の方が顕著である。実際の調理ではゼラチンゾルに食品を加えて泡立て器等で数回攪拌してゼリーを作るので以下の試料調製法は、添加物を加える毎に、10秒間ずつ攪拌 (約30回) することとした。

### 2. 各種無機イオン添加ゼラチンゾルとゲル

表2 各種無機イオン添加ゼラチンゾルとゲルの特性

実験項目	添加物 ゾルの pH	なし (対照)			Na <sup>+</sup> (400 mg%)			Ca <sup>2+</sup> (10 mg%)			Fe <sup>2+</sup> (2 mg%)			Fe <sup>3+</sup> (2 mg%)			Al <sup>3+</sup> (2 mg%)		
		3	5	6	3	5	6	3	5	6	3	5	6	3	5	6	3	5	6
		ゾル	粘度 ( $\frac{t}{t_0}$ )	4.28	3.44	3.80	3.48	3.28	3.40	3.48	3.28	3.36	4.52	3.54	4.24	4.72	3.64	4.12	5.52
ル	凝固温度 (°C)	7.2	10.5	9.5	8.5	11.6	10.8	8.8	11.8	11.1	8.5	11.3	9.9	8.8	12.2	11.8	9.1	13.6	12.8
ゲル	融解温度 (°C)	26.5	28.0	27.6	26.5	28.1	27.8	27.5	29.0	28.7	28.3	31.0	29.3	28.5	31.5	29.7	29.0	32.1	31.5
ル	硬さ (g)	302	546	506	318	605	585	336	634	618	442	711	617	508	771	680	509	838	711

の特性

ゼラチンゾル中に混入する無機質のうち、ゲルの特性に最も影響をおよぼすと推定される無機イオンをとりあげることにし、Na<sup>+</sup>を400 mg%、Ca<sup>2+</sup>を10 mg%、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>をそれぞれ2 mg%になるように各塩化物を溶液として加えた後、pHをそれぞれ3、5、6に調整した4%ゼラチンゾルとゲルの特性を表2に示した。なお、無添加ゼラチンのpHを3、5、6にそれぞれ調整したものを対照とした。添加無機イオン量はNa<sup>+</sup>は食塩量として1%になるようにし、Ca<sup>2+</sup>は牛乳を透析してCa<sup>2+</sup>量を求め、実際に牛乳ゼリー中に混入する量とした。Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>は予備実験により調理器具より食品中に移行する金属量を求め、その最大量とした。

表2より、ゼラチンゾルに無機イオンを加えてpHを調整したゼラチンゾルの粘度は、Na<sup>+</sup>を400 mg%、Ca<sup>2+</sup>を10 mg%ずつ添加した場合は対照より低くなり、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>をそれぞれ2 mg%ずつ添加した場合は対照より高くなるが各ゾルとも対照より凝固しやすい。ゲルの特性をみると、無機イオン添加ゲルはいずれも対照よりとけにくく、硬さも大となる。その程度は、Al<sup>3+</sup>-2 mg%添加ゲルが最も顕著であり次いでFe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>の各2 mg%添加ゲル、Ca<sup>2+</sup>-10 mg%添加ゲルの順となるが、金属イオンは微量でもその影響は大きいことがわかる。Na<sup>+</sup>-400 mg%添加ゲルは、硬さは対照

よりやや堅くなる程度で融解温度も対照と大差がなく食塩による調味の影響は些少といえる。次にタンパク質は両性物質であるため、これらの陽イオンの影響は、等電点よりアルカリ側と酸側では大差があるのではないかと考え、各pHにおけるゾルとゲルの特性をみたが、いずれも対照と同様に等電域(pH 5)ではゾルの粘度は最も低く、凝固しやすく、とけにくい堅いゲルを形成し等電域よりアルカリ側または酸側に離れる程ゾルの粘度は大となり、凝固しにくく、とけやすい柔らかいゲルとなることがわかった。次にゲルの硬さと添加された無機イオンのゲル中における形態との関係を見るために、微量でもゲルの特性に影響をおよぼすFe<sup>3+</sup>を0.5~4.0 mg%になるようにゼラチンゾルに加えて調製した4%ゼラチンゲルの硬さと各ゲル中の非イオン態Fe量を表3に示した。なお非イオン態Fe量はゲルを溶解してトリクロル酢酸で除タンパクを行ない、遠心分離(3000 rpm 15分間)して得た上澄液についてFeの定量を行ない添加Fe量との差とした。

表3より、ゼラチンゾルに添加されたFe<sup>3+</sup>

表3 Fe<sup>3+</sup>添加ゲルの硬さとゲル中の非イオン態Fe量

実験項目	添加量 (mg)	0.5	1.0	2.0	4.0
ゲルの硬さ (g)		515	579	619	639
非イオン態Fe量 (mg%)		0.33	0.71	1.41	2.90

表4 透析牛乳, 金属器具で調製した牛乳および果汁添加ゾルとゲルの特性

添加物		なし (対照-1)	牛乳 (対照-2)	透析牛乳	腐食鍋 加熱牛乳	夏ミカン汁 (対照-3)	腐食器具 攪拌果汁
ゾ ル	pH	6.21	6.63	6.79	6.56	3.99	4.10
	粘度 $\left(\frac{t}{t_0}\right)$	4.24	5.89	5.33	6.60	5.28	5.52
ル	凝固温度 (°C)	9.0	9.7	9.3	10.5	7.8	8.3
ゲ ル	融解温度 (°C)	28.5	29.2	28.3	30.2	27.0	27.3
	硬さ (g)	564	453	321	545	498	528

の一部はゼラチンタンパク質と結合して硬いゲルを形成すると推定される。添加  $Fe^{3+}$  量が0.5~4.0 mg% の場合は  $Fe^{3+}$  量の増加に伴いゼラチンとの結合量も増加し、ゲルの硬さも増すことがわかった。なお、 $Fe^{3+}$  添加ゲルを 30°C の水中で48時間透析後  $Fe$  量を定量した場合もほぼ同じ結果が得られた。

3. 透析牛乳, 金属器具で調製した牛乳および果汁添加ゼラチンゾルとゲルの特性

以上の基礎実験で得た結果を調理面で確認するため、牛乳を48時間透析して得た透析牛乳、牛乳を腐食 Al 製鍋で98°Cまで加熱した腐食鍋加熱牛乳、綿布で絞った夏ミカン汁を腐食ホーローボールに入れて腐食泡立て器で50回攪拌して得た腐食器具攪拌果汁をそれぞれ40%ずつ加えて調製した4%ゼラチンゾルとゲルの特性を表4に加えた牛乳、夏ミカン汁のpHと成分を表5に示した。なお、無添加の場合を対照-1、牛乳、夏ミカン汁各40%添加の場合を対照-2、対照-3として表中に示した。実験に使用した腐食調理器具は、一般の調理には使用しているもので、Al製鍋は表面の酸化被膜が破損し、Alが線状に露出しているものを、ボールはホーローの一部が破損して鋼が線状に露出しているものを、泡立て器は光沢がなくやや黒味を帯びたものを用いた。

表4および表5より、対照-2に比べて透析牛乳添加ゾルは、pHがやや高く、粘度はやや低下してゲル化しにくくとけやすいやわらかいゲルを形成する。これは、透析により酸、糖お

表5 ゼラチンゾルに加えた牛乳および夏ミカン汁のpHと成分

	牛乳	透析牛乳	腐食鍋 加熱牛乳	夏ミカ ン汁	腐食器 具攪 拌夏 ミカ ン汁
pH	6.60	7.32	6.43	3.30	3.32
全酸度 (ml)	2.20	0.4	2.04	34.6	33.8
全糖量 (mg%)	2.66	—	2.80	8.7	8.6
カルシウム (mg%)	108.0	69.6	108.0	20.4	20.4
Fe量 (mg%)	0.12	0.09	0.10	0.23	0.53
Al量 (mg%)	0.05	—	1.33	—	—

—は微量につき定量せず

および  $Ca^{2+}$  が除かれたためと思われる。腐食鍋加熱牛乳添加ゾルは対照-2に比べてゾルのpHがやや低下し、粘度は高くなり凝固しやすくとけにくい硬いゲルを形成する。これは、鍋より牛乳中に移行した  $Al^{3+}$  によるものと思われる。なお対照-2は、ゾル中のコロイド粒子により対照-1よりやわらかいゲルを形成する。腐食器具攪拌果汁添加ゾルは対照-3よりpHが高く、凝固しやすくとけにくい硬いゲルを形成するがその差は些少である。これは夏ミカン汁中に器具より移行した  $Fe^{2+}$  または  $Fe^{3+}$  によるものと思われる。

次に上記以外の場合について、ゼラチンゾルに加える食品の調理過程で腐食金属器具より食品中に移行する  $Fe$ ,  $Al$  量について検討した。使用した器具は上記の場合と同様にいずれも一

般の調理には使用できる程度のもとし鋼製器具として、ボールと泡立て器およびうらごし器は水洗い後軽く水切りをして30分放置したものを、包丁はとぎたてのものをそのまま20分間放置したものをを用いた。Fe 混入試料は、ミカン汁 50 ml をボールに入れ泡立て器で 50 回攪拌したものとゼラチンゾルに40%のミカン汁を加えて調製した4%ゼラチンゾル 50 ml を15~16℃に保って50回攪拌して得たミカンゼリーとした。またイチゴは 50 g をそのままうらごししたものとイチゴを包丁で 0.5 mm の輪切りとしたものとし、マヨネーズはボールと泡立て器で卵黄 15 g, 食塩 2 g, 食酢 15 g, 油 118 g で常法により調製した。各試料とも灰化して Fe の定量を行ない、原料中の Fe 量との差を器具より食品中に移行した Fe 量として、調製した試料の pH とともに表 6 に示した。

表 6 腐食鋼製器具より食品中に移行する Fe 量と試料の pH

実験項目	食品		イチゴ うらごし器	イチゴ 包丁	マヨネーズ ボールと泡立て器
	ミカン汁 ボールと泡立て器	ミカンゼリー ボールと泡立て器			
Fe 量 (mg%)	0.24	0.64	1.42	1.55	1.60
pH	3.82	4.05	3.68	3.68	4.28

表 6 より、ミカン汁添加ゼラチンゾルを腐食器具を用いて15~16℃で攪拌するとミカン汁のみの場合の 2.5 倍の Fe がゾル中に移行する。これは、ゾルの粘度が増すことにより器具が受ける抵抗も増大し、器具の表面より剝離してくる Fe が増加するものと思われる。イチゴを腐食うらごし器でうらごしたり、腐食包丁で切ると多量の Fe がイチゴに移行する。またマヨネーズを腐食器具で調製した場合もかなり多量の Fe がマヨネーズ中に移行する。なおこれらの食品はいずれも pH が低いため、後藤<sup>6)</sup>の報告にあるように器具より Fe が溶出しやすいと思われる。次に、腐食 Al 製器具より食品中に移行する Al 量と調製した試料の pH を表 7 に示した。

Al 混入試料は、牛乳 50 ml をボールに入れて鋼製新泡立て器で50回攪拌したものとゼラチンゾルに40%の牛乳を加えて調製した4%ゼラチンゾル 50 ml を15~16℃に保って50回攪拌した牛乳ゼリーとした。また卵白 30 g を鋼製新泡立て器で50回攪拌したものとボールと鋼製新泡立て器で上記と同様に調製したマヨネーズおよび鍋にバター 10 g をとこした小麦粉 10 g をいためてルーを作り、牛乳を加えて30分弱火で煮て 200 g にした白ソースとし、各試料を灰化して Al の定量を行ない、原料中の Al 量との差を器具より食品中に移行した Al 量とした。なお、Al はアルカリ液の方が溶出しやすい<sup>6)</sup>ので、マヨネーズ以外は牛乳、卵白のように中性またはアルカリ性の食品について実験した。

表 7 腐食 Al 製器具より食品中に移行する Al 量と試料の pH

実験項目	食品				
	牛乳 ボール	牛乳ゼリー ボール	卵白 ボール	マヨネーズ ボール	白ソース 鍋
Al 量 (mg%)	0.11	0.38	1.96	0.58	1.37
pH	6.58	6.50	8.8	4.10	6.51

表 7 より、ゾルの粘度の大きい牛乳ゼリーの場合は牛乳のみの場合の 3 倍強の Al が移行している。アルカリ性である卵白を腐食ボールで泡立てたり、腐食鍋で白ソースを調製すると多量の Al が食品中に移行する。またマヨネーズのような酸性のものでも粘度があり器具が受ける抵抗が大きく攪拌回数も多いものはかなり多量の Al が移行するといえる。

以上の結果、調理器具よりゼラチンゾル中に移行する金属量は 2 mg% 以下であり、移行した金属量が多い程、ゼラチンゲルの特性に影響をおよぼすことがわかった。

#### IV 要 約

ゼラチンゲルの特性におよぼす無機イオンの影響をみた結果を要約すると次のようになる。

- 1) ゼラチンゾルに無機イオンを加えて十分

攪拌した方がゲル形成は促進される。

2) ゼラチンゾルのゲル化におよぼす無機イオンの影響は  $\text{Al}^{3+}$  (2 mg%) が最も強く、次いで  $\text{Fe}^{3+}$  (2 mg%),  $\text{Fe}^{2+}$  (2mg%),  $\text{Ca}^{2+}$  (10 mg%),  $\text{Na}^+$  (400 mg%) の順となり、いずれも形成されたゲルは無添加ゲルより硬くてとけにくい。

3) やや腐食した鉄やアルミニウムのボールや鍋および泡立て器を用いてゼリーを作ると、ガラス器具を用いたものより硬いゲルを形成する。この場合、器具よりゼラチンゾル中に混入する Fe または Al 量は 2 mg% 以下である。

本研究にあたり、原子吸光光度計を使用させていただきました日製産業株式会社日立理化学機器センターおよび同機器使用に関してご教示をいただきました同センター主事齊藤健吾氏に

厚くお礼申し上げます。

終わりに、本研究にあたり、実験に協力いただいた幸野礼子さんに感謝の意を表します。

#### 引用文献

- 1) 竹林やゑ子, 幅玲子: 家政誌, 12, 107 (1961)
- 2) 安松克治, 藤田栄一郎: 栄養と食糧, 18, 263 (1961)
- 3) 永原太郎, 岩尾裕之, 久保彰治: 全訂食品分析法, 柴田書店, 130 (1972)
- 4) 上野景平: キレート滴定法, 南江堂, 224~233 (1967)
- 5) 東京大学農学部農芸化学教室: 実験農芸化学, 朝倉書店, 18 (1975)
- 6) 下田吉人他編: 新調理科学講座, 朝倉書店, 86 (1973)