

# 蜜豆罐詰内の寒天ゲルに関する研究— I .

## ゲル補強剤について\*

小島良夫・稲益猷二・白石友義

Studies on the Agar Gel in Canned "Mitsumame" — 1 .  
On the Gel Reinforcing Agents.

By

Yoshio KOJIMA, Yūji INAMASU and Tomoyoshi SHIRAISHI

The agar gel in canned "Mitsumame" has often been found to have been hydrolysed during its storage by heat-sterilization and the organic acid produced from the fruits in the can. The authors have contrived a plan to protect the agar gel from being hydrolysed by adding to it sodium alginate or sodium salt of carboxyl methyl cellulose as gel reinforcing agents. When the agar gel containing sodium alginate is soaked in  $\text{CaCl}_2$  solution, it can be assumed that calcium alginate is formed in the gel. In the course of the agar gel being thus soaked, insoluble calcium alginate is produced in it, which tends to strengthen the gel, as shown in Fig. 3 and Fig. 4.

The reaction velocity constants, which have been obtained from the relation between the increasing rate of jelly strength and the length of time when the agar gel is being soaked in  $\text{CaCl}_2$  solution at a temperature of  $20^\circ\text{C}$ , have enabled us to determine the amount of sodium alginate and the concentration of  $\text{CaCl}_2$  solution, necessary for our purpose (Table 1).

蜜豆罐詰内の寒天ゲルが製造工程の加熱殺菌により、又貯蔵中果実から溶出する有機酸類により加水分解されてゼリーの特性を失っているのを屢々見受ける。

著者等はこれ等の影響に対して加水分解され難い寒天ゲルを作ることにより蜜豆罐詰の品質向上を計ることを目的としたのである。

寒天ゲルは網目状に連鎖した分子とその間に保持された水との親和力によって構成されているが、蜜豆罐詰内では果実より溶出した有機酸類及び糖液を含む pH 約4.0の液汁がゲル内に次第に拡散して寒天の加水分解を起さしめゲルを脆くさせるものと考えられる。そこで寒天分子間に不溶性で且つ弱有機酸に侵され難い物質を形成して液汁の拡散を防止すれば所期の目的が達せられると考えた。

\* 水産講習所研究業績 第274号, 1959年7月21日 受理

ゲル補強剤としてアルギン酸ソーダ及び C. M. C ソーダを選択したのである。第一報では寒天ゲル内にアルギン酸石灰或は C. M. C の金属塩の形成に関する諸条件を検討した。

## 寒天ゲル内のアルギン酸石灰形成について

### I 実験の部

#### 〔試料〕

寒天：おごのり粉末寒天（ゼリー強度 $700 \text{ g/cm}^2$ ）を用いた。

アルギン酸ソーダ：市販品，0.25%水溶液の比粘度は $25^\circ\text{C}$ で12.0であった。

#### 〔方法〕

粉末寒天  $9.6 \text{ g}$  を水  $630 \text{ ml}$  に加えて，加熱溶解した溶液に種々濃度のアルギン酸ソーダ水溶液  $10 \text{ ml}$  を加えて5分間加熱混和した後ブロームクレゾールパープル数滴加え，平底硝子容器に注入し一夜放冷してゲル化させ，その高さが  $15 \text{ mm}$  になるようにした。薄紫色のゲルを  $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  の目盛板上で切断して  $15 \text{ mm}^3$  の立方体ゲルとした。この立方体ゲル7～8個についてゼリー強度を測定し，又同時に調整したものについても常法によりゼリー強度を測定した。

アルギン酸ソーダ含有の立方体寒天ゲル16個宛  $200 \text{ ml}$  ビーカーに入れ， $0.1 \text{ M CaCl}_2$  溶液  $100 \text{ ml}$  を加え  $20^\circ\text{C}$  で10分毎に軽く攪拌して放置した。浸漬時間に従って紫色ゲルの外圍から次第に黄色に変じ， $\text{CaCl}_2$  溶液のゲル内への拡散状態が明かに示された。浸漬時間によるゲルのゼリー強度を測定した。

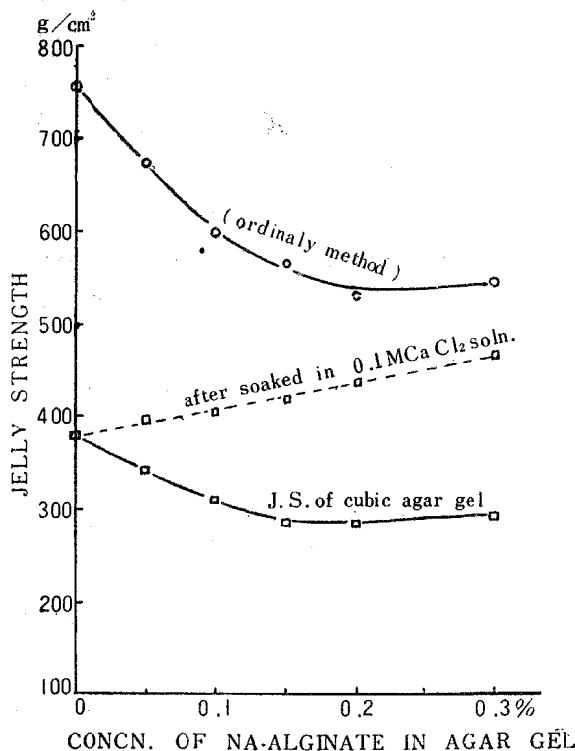


Fig. 1. Change in jelly strength of gel contg. 1.5% agar-agar and various concns. of Na-alginate measured by ordinary and cubic methods, and that in jelly strength (broken line) of cubic agar gel after soaked in  $0.1 \text{ M CaCl}_2$  soln. at  $20^\circ\text{C}$ .

### II 実験結果及び考察

i) 寒天ゲルにアルギン酸ソーダを含有させた場合

$1.5\%$ 寒天溶液に $0.05\sim 0.3\%$ 濃度のアルギン酸ソーダを含有させてゲルとした場合の常法によるゼリー強度と  $15 \text{ mm}^3$  立方体のゼリー強度等の変化は第1図に示した。アルギン酸ソーダの含有量の増加に従ってゼリー強度は低下の傾向を示し， $0.2\%$ 濃度に到ってほぼ平衡に達した。これは水との親和力がアルギン酸ソーダ粒子の方が寒天粒子より優っている為と考えられる。又種々濃度のアルギン酸ソーダを含有した立方体寒天ゲルを $0.1 \text{ M}$ の  $\text{CaCl}_2$  溶液に浸漬するとゲル内に  $\text{CaCl}_2$  溶液が拡散するに従ってアルギン酸石灰が形成されゲルが B.C.P によって黄色に変じて来る。これ等の拡散平衡に達した時のゼリー強度は含有アルギン酸ソーダの濃度によって増加した。

次に常法で得たゼリー強度と立方体寒天ゲルのゼリー強度との関係は第2図に示すように直線的関係が成り立つ故、以後立方体ゲルのゼリー強度測定法を実験に用いた。

ii) アルギンソーダ含有寒天ゲルを  $\text{CaCl}_2$  溶液に浸漬した場合

アルギン酸ソーダ含有の寒天ゲルを  $20^\circ\text{C}$  の  $\text{CaCl}_2$  溶液に浸漬すると寒天ゲル内に  $\text{CaCl}_2$  溶液が時間と共に拡散してアルギン酸石灰が形成され、それによって第3, 4, 5図に示すように寒天ゲルのゼリー強度が増加する。ある時間に達するとゲルが完全に黄色となりゼリー強度も平衡になる。即ちゲル内のアルギン酸ソーダが全く石灰塩となったものとする。

今平衡に達したときのゼリー強度を  $S_\infty$  で表わし、 $t$  時間におけるゼリー強度を  $S$  とすればゲル内に残存するアルギン酸ソーダの濃度は  $S_\infty - S$  で表わされる。又  $t = 0$  のときのゼリー強度を  $S_0$  とすれば  $S_\infty - S_0$  が最初

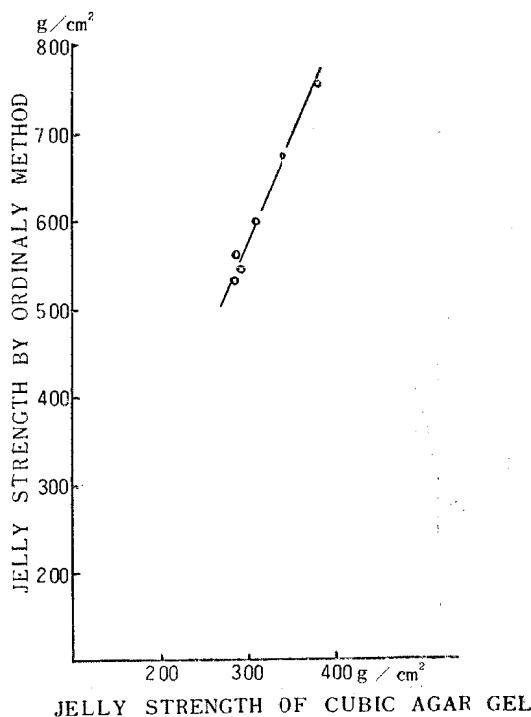


Fig. 2. Relation between jelly strength measured by ordinary and cubic methods.

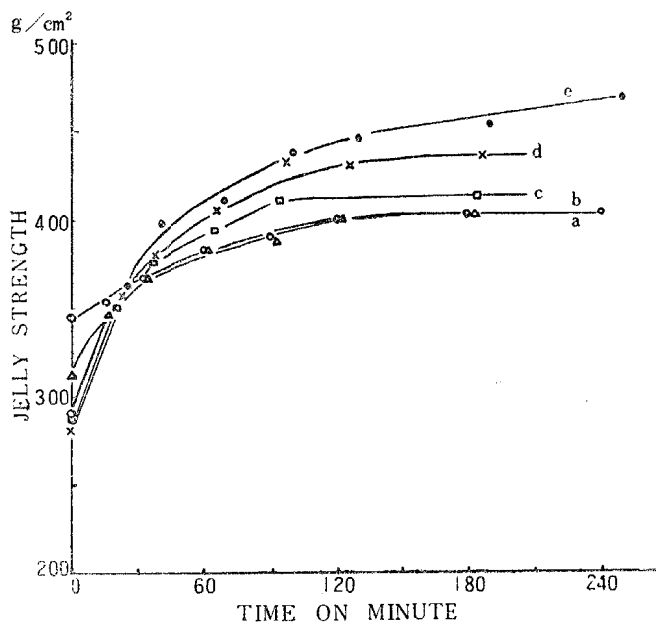


Fig. 3. Change in jelly strength of cubic agar gel contg. various concns. of Na-alginate soaked in  $0.1\text{M}$   $\text{CaCl}_2$  soln. at  $20^\circ\text{C}$ .  
a, cubic agar gel contg. 0.05% of Na-alginate; b, do. 0.1%; c, do. 0.15%; d, 0.2%; e, 0.3%.

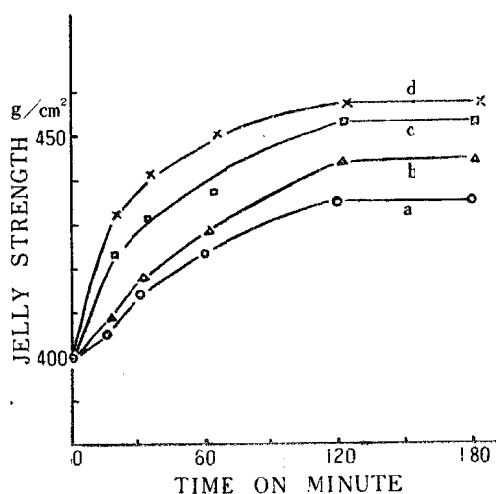


Fig. 4. Change in jelly strength of cubic agar gel contg. 0.1% of Na-alginate soaked in various concns. of  $\text{CaCl}_2$  soln. at  $20^\circ\text{C}$ . a,  $0.01\text{M}$   $\text{CaCl}_2$  soln.; b,  $0.02\text{M}$ ; c,  $0.04\text{M}$ ; d,  $0.08\text{M}$ .

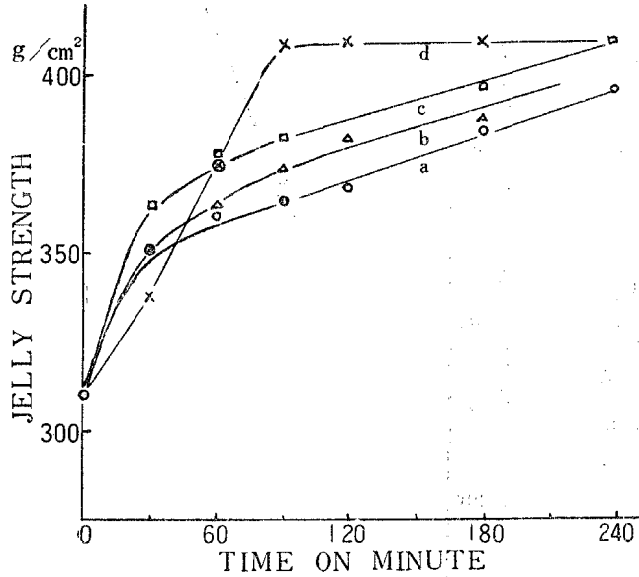


Fig. 5. Change in jelly strength of cubic agar gel contg. 0.2% of Na-alginate soaked in various concns. of  $\text{CaCl}_2$  soln. at  $20^\circ\text{C}$ . a, 0.01M  $\text{CaCl}_2$  soln.; b, 0.02M; c, 0.04M; d, 0.08M.

のアルギン酸ソーダの濃度を表わす。この反応を一次反応と考えれば速度定数  $K$  は  $\frac{2.303}{t} \log$

$$\frac{S_\infty - S_0}{S_\infty - S}$$

で表わすことが出来る。

$K, S_\infty, S_0$  は常数である。従って  $t$  と  $\log(S_\infty - S)$  の関係を第6及び7図で示すと直線になる故、この反応は一次反応とみなすことが出来る。これから速度常数  $K$  を求めると第1表の値が得られた。

この値から0.1~0.2%のアルギン酸ソーダを含有させた立方体寒天ゲルを  $20^\circ\text{C}$  の 0.1M  $\text{CaCl}_2$  溶液で90~120分浸漬すれば、ゼリー強度も増加し、アルギン酸石灰の生成も充分である。

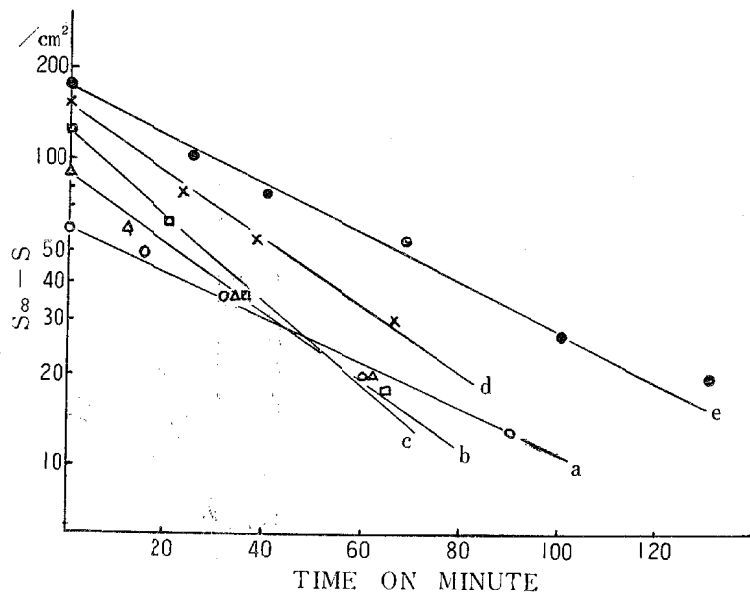


Fig. 6. Relation between  $\log(S_\infty - S)$  and soaking time.  $S_\infty$ , jelly strength of agar gel in equilibrium of reaction between Na-alginate and  $\text{Ca}^{++}$  in gel;  $S_t$ , jelly strength of agar gel at the time of reaction between Na-alginate and  $\text{Ca}^{++}$  in gel;  $S_\infty - S_t$ , contents of remained Na-alginate in agar gel.

a, 0.05% of Na-alginate; b, 0.1%; c, 0.15%; d, 0.2%; e, 0.3%.

Table 1. Velocity constants of reaction between Na-alginate and Ca<sup>++</sup> in agar gel.

Concn. of Na-alginate in agar gel %	Concn. of Ca Cl <sub>2</sub> soln. used for soaking mol/L	Velocity constant K
0.05	0.1	0.015
0.10	0.1	0.029
0.15	0.1	0.036
0.2	0.1	0.027
0.3	0.1	0.019
0.1	0.08	0.033
0.1	0.04	0.024
0.1	0.02	0.017
0.1	0.01	0.017

寒天ゲル内のC.M.C  
金属塩の形成について

I 実験の部

〔試料〕

寒天：ゼリー強度

700 g/cm<sup>2</sup>のお  
ごのり粉末寒天  
を用いた。

C.M.C：安達糊料 K. K  
製ソーダ塩，  
0.5%水溶液の  
比粘度は25°C  
で7.4であった。

〔方法〕

各濃度のC.M.Cを1.5%寒  
天ゲル内に含有させて、立方  
体ゲルとし、AlCl<sub>3</sub>溶液に浸  
漬した。C.M.C.の石灰塩は  
水に可溶性なので特に不溶性のAl塩をゲル内に形成させた。

II 実験結果及び考察

浸漬時間に従ってC.M.C-Al塩がゲル内に形成されてゼリー強度の増加を示したことはアルギン酸ソーダの場合と同様であった。その結果は第8図に示すようである。

この場合もC.M.CとAl<sup>+++</sup>との反応次数を求めたが関係式は成り立たなかった。第8図でわかるように0.1% C.M.Cを含有した1.5%寒天ゲルの立方体を0.01M AlCl<sub>3</sub>溶液で20°Cで浸漬すると90分でゼリー強度の増加が平衡に達した。

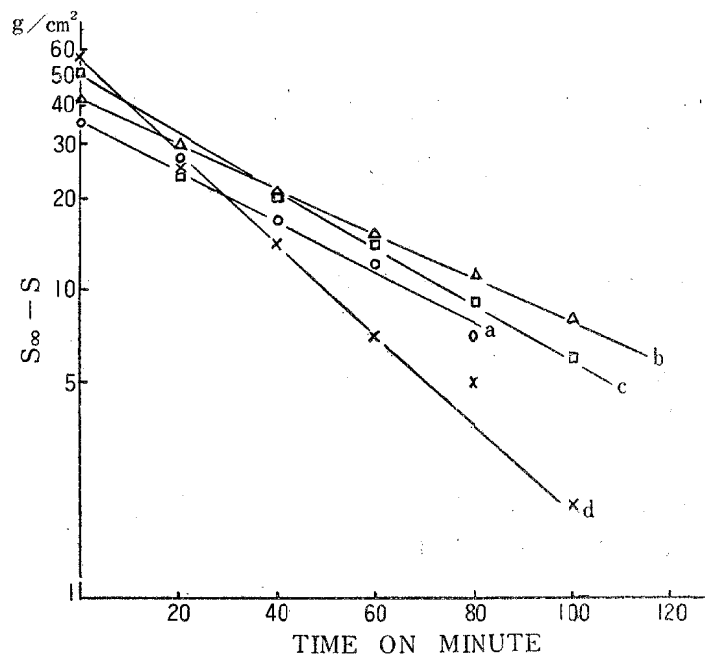


Fig. 7. Relation between log(S<sub>∞</sub>-S) and soaking time. S<sub>∞</sub>, S, S<sub>∞</sub>-S; vid. Fig. 6.  
a, 0.01 M CaCl<sub>2</sub> soln.; b, 0.02 M; c, 0.04 M; d, 0.08 M.

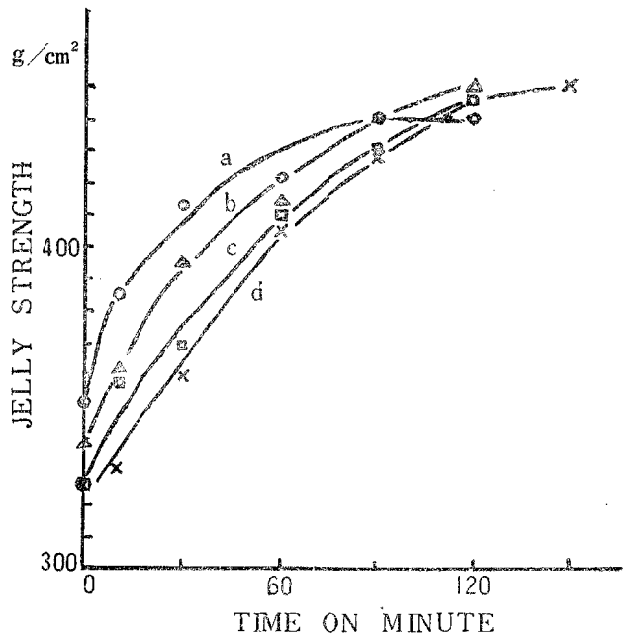


Fig. 8. Change in jelly strength of cubic agar gel contg. various concns. of C.M.C. soaked in 0.01M  $AlCl_3$  soln. at 20°C. a, cubic agar gel contg. 0.02% of C. M. C.; b, do. 0.05%; c, 0.1%; d, 0.2%.

のアルギン酸ソーダを含有した1.5%寒天ゲルの立方体を 0.1 M  $CaCl_2$  溶液で20°C, 90~120分浸漬するとゼリー強度が増加しアルギン酸石灰の形成も充分であった。

- 4) C.M.C.ソーダを寒天ゲルに含有させて  $AlCl_3$  溶液で浸漬した反応は次数を示さなかったが, 0.1% C.M.C. を含んだ1.5%寒天ゲルの立方体を 0.01 M の  $AlCl_3$  溶液に浸漬すると20°C, 90分で平衡に達し, ゼリー強度の増加が見られた。

終りに臨み, 実験に援助された, 福島保明, 香野実の両氏に深謝し, 併せて粉末寒天及び C.M.C. を供与された化研工業株式会社, 安達糊料株式会社に謝意を表します。

## 要 約

- 1) 貯蔵中の蜜豊罐詰内寒天ゲルの加水分解の防止を目的としてアルギン酸ソーダ及び C. M. C. をゲル補強剤として採用した。
- 2) アルギン酸ソーダを含んだ寒天ゼルのゼリー強度は濃度の増加に従って低下を示したが 0.2%の濃度以上では低下しなかった。
- 3) アルギン酸ソーダを含んだ寒天ゲルを  $CaCl_2$  溶液に浸漬すると時間と共にゼリー強度が増加し, その増加量からアルギン酸ソーダと  $Ca^{++}$  との反応が一次反応であることを見出した。その反応常数から, 0.1~0.2%