

-カラギーナンのゲル物性に及ぼす脱脂粉乳等の影響

著者名(日)	廣瀬 めぐみ, 市川 朝子
雑誌名	大妻女子大学家政系研究紀要
巻	50
ページ	23-29
発行年	2014-03-03
URL	http://id.nii.ac.jp/1114/00005992/

ι-カラギーナンのゲル物性に及ぼす 脱脂粉乳等の影響

廣瀬めぐみ・市川朝子
大妻女子大学家政学部食物学科

Effects of Added Skim Milk on Physical Properties of ι-Carrageenan Gel

Megumi Hirose and Tomoko Ichikawa

Key Words: カラギーナン (Carrageenan), ゲル形成 (gelling ability), 破断強度 (breaking stress), 官能評価 (sensory evaluation)

I. 緒言

従来から、デザートゼリーのゲル化剤には、手作りのゼリーでは、紅藻類のオゴノリ、イギスなどのアガロース主体の寒天、誘導たんぱく質のゼラチンが単独に用いられてきたが、市場に出廻っているゼリーにおいては、寒天やゼラチンをそのまま単一でゲル化剤としたものはほとんど姿を消し、代わって両者に比べて耐熱性、保水性に優れ、しかも口あたりがなめらかなカラギーナン使用のものが主流となっている¹⁾²⁾³⁾。現在日本の市場では、1,500～1,600 t の消費量である。食品分野での主な用途は各種デザートゼリー類で、全体の約 40% を占めている。次いでプリンなどの乳製品類がおよそ 15%、アイスクリーム、畜肉製品がそれぞれ 10%、ソース類の 10% が大口の需要である⁴⁾。

カラギーナンは海藻（紅藻類スギノリ目）から抽出して得られる直鎖状の多糖類で、主鎖はガラクトースで構成され原藻により成分が異なり、凝固剤としては硫酸基の結合部位や数の違いが影響している。一般にゲル化剤として使用されているのは、1 分子あたり 1 個の硫酸基をもつ κ-カラギーナンで、これは比較的かたく脆いゲルを形成し、離漿を伴う寒天様のゲルである⁵⁾。この κ-カラギーナンゲルの副材料添加による影響などについては多方面から研究されてきた⁶⁻¹⁰⁾。その他、1 分子あたり 2 個の硫酸基をもつ ι-カラギーナンと、さらに単独ではゲル形成することができない 1 分子あたり 3 個の硫酸基をもつ λ-カラギーナンの合計 3 種類がある。図 1 にこれらの構造式を示す。ι-カラギーナンは弾力性に優れ、付着性も高く、しかも離漿のないゼラチン

様のゲルを形成し、2 価のカルシウムイオンとのゲル化力が強いという特徴があるにも関わらず、調理特性についての研究はあまりされていない。我々は、以前に ι-カラギーナンの物性について、牛乳を添加することで特有の海藻臭が消臭され、ゲル強度が高められ、さらに、ι-カラギーナンに κ-カラギーナンを混合することで、お互いの欠点を補うゲルを形成することができることを明らかにしてきた¹¹⁾。

そこで今回は、牛乳に比べ、濃度調節が可能でしかも脂質をほとんど含まない脱脂粉乳を用いることで、ι-カラギーナンのゲル物性がどのように影響されるかを検討した。併せて、κ-カラギーナンを併用してより好ましい物性をもつゲルを形成する配合条件について検討した。

II. 実験方法

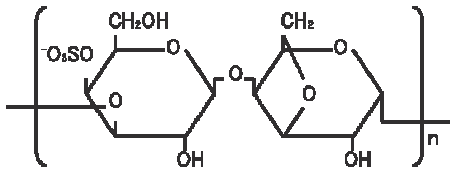
1. 試料

ι-カラギーナン（日本カラギーナン工業株式会社、TYPEι-200、粒度 60 メッシュ通過 95% 以上、水分 6.8%）、κ-カラギーナン（日本カラギーナン工業株式会社、TYPEκ-200、粒度 60 メッシュ通過 95% 以上、水分 6.9%）、脱脂粉乳は雪印スキムミルク（雪印乳業株式会社）を使用し、脱イオン交換水を用いて、12.5% 脱脂粉乳液とした¹²⁾。砂糖は上白糖（日新製糖株式会社）を使用、添加量はいずれのゲルについても 15% (W/W) とした。牛乳は那須牛乳（栃木明治牛乳株式会社）を 50% 濃度に希釈して使用した。

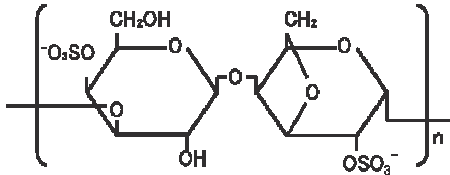
2. 試料調製方法

沸騰直前の脱イオン交換水と粉末スキムミルクを

κ - カラギーナン



ι - カラギーナン



λ - カラギーナン

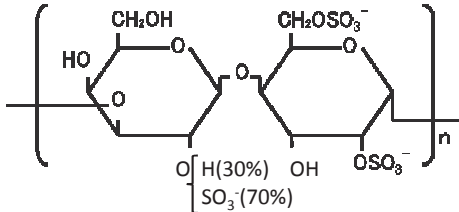


図 1 κ-, ι-, λ-カラギーナンの構造式

バーミックス (10,000 回/min) で 30 秒攪拌し、これを脱脂粉乳液とする (以下、脱脂粉乳と略す)。カラギーナンは単独では水に溶けにくいので、試料調製では砂糖と混ぜ合わせた後、脱脂粉乳を加え、バーミックスで 30 秒間攪拌した。15 分間室温で吸水膨潤後、さらにバーミックスで 30 秒間攪拌し、15 分間室温で吸水膨潤させた。このゾル状試料を 85~90℃ の湯煎中で 10 分間攪拌加熱後、一定量に調整した。プリン型に 60 g ずつ分注し、食用ラップフィルムで上部を覆い、冷蔵庫 (5℃) で一晩保存した。試料温度 6~7℃ の範囲内で物性測定及び官能評価を行った。

3. ι-カラギーナンの使用濃度

ι-カラギーナンのゲル物性に関する前報¹¹⁾を参考にし、予備実験を行い、ι-カラギーナンの使用濃度範囲を以下のように決めた。① 型から出したとき崩れずに形状を保っているゲルに使用したι-カラギーナン濃度を各々の最低濃度、② 官能的に‘ゼリー’と受け入れられる硬さのι-カラギーナン濃度を最高濃度、とした。

- i) 砂糖添加ゲル：① 0.9~② 1.8%¹¹⁾
- ii) (牛乳+砂糖) 添加ゲル：① 0.2~② 1.2%¹¹⁾
- iii) (脱脂粉乳+砂糖) 添加ゲル：① 0.1~② 0.5%

4. κ-カラギーナンの使用濃度

ι-カラギーナン同様、κ-カラギーナンの使用濃度を以下のように決めた。

- i) 砂糖添加ゲル：① 0.6~② 1.1%¹¹⁾
- ii) (脱脂粉乳+砂糖) 添加ゲル：① 0.01~② 0.05%

5. ι-, κ-カラギーナン混合ゲルの調製条件

各々のカラギーナン単一ゲルの予備実験結果より、iii) のι-カラギーナン (以下ιと略す) (脱脂粉乳+砂糖) 添加ゲルの至適濃度は 0.3% とした。

混合ゲルの配合比はこの結果を基にし、ιの濃度を 0.2% とし、κ-カラギーナン (以下κと略す) を 0.01~0.05% 加えることで、ιの濃度 0.3% 単一ゲルに近いゲル物性となるようにした。

6. ゲルの破断特性の測定条件

調製した各々の試料は型から外して直径 65 mm のシャーレに入れ、カッターナイフで底面から 15 mm 厚さになるように上部を切り落とした。試料の形状は底面直径約 54 mm、上面直径約 51 mm、高さ約 15 mm の円錐台形である。ゲルの破断応力を物性測定機 (レオナー RE2-3305B 型、山電株式会社) を用いて以下の測定条件で測定した。プランジャー：樹脂製円柱形型直径 30 mm、測定速度：1.0 mm/sec、測定歪率：99%、ロードセル：20N

7. 官能評価の方法

官能評価は次の 2 種類の方法で行った。

- 1) ι-カラギーナン単一ゲルの牛乳あるいは脱脂粉乳添加の違いによる食味の比較
- 2) ι-カラギーナンに加えるκ-カラギーナン添加量の違いによる食味の比較 (脱脂粉乳+砂糖) 添加の場合

1) の結果より得られた至適濃度である 0.3% を基本とし、ι0.2% + κ0.02%、ι0.2% + κ0.03% の 3 種類について行った。なお、ιとκを併用混合使用するときの混合割合はそれぞれ単独で食用に供する場合の条件を基準として設定するなど、調理における実用性を考慮した実験条件とした。

調製した 1) 2) のゲルの識別試験、嗜好試験は以下の項目について評点法^{13,14)}で行った。識別試験では色、におい、かたさ、なめらかさ、甘みの 5 項目、嗜好試験ではさらに総合評価を加えた 6 項目とした。尺度は、識別試験では + は強く感じる、-

は弱く感じるとし、嗜好試験では+は好ましい、-は好ましくないとし、各々+2~-2の5段階で評価した。パネルは大妻女子大学の教員・助手・学生を含む15名である。評点法の測定値はエクセル統計を用いて一元配置による分散分析を行い、Fisherの最小有意差法により試料間の有意差検定を行った。

III. 結果及び考察

1. ι-カラギーナン単一ゲルに及ぼす副材料の影響

1) 破断応力値について

ι-カラギーナンゲルでは砂糖添加ゲルは0.8%濃度に調整すると型から出した際に型崩れを起こし保形性を保つことができなかつたので、0.9~1.8% (0.1%刻み)の濃度のゲルを対象とした。(脱脂粉乳+砂糖)添加ゲルでは、0.1%濃度に調整すると型から出した際に型崩れを起こしたため、0.15~0.25% (0.05%刻み)、0.3、0.4、0.5%の濃度のゲルを対象とした。なお、比較のため(牛乳+砂糖)添加ゲルについてもι-カラギーナン0.2~1.2%間の値を付記した。

各々のゲルのかたさを比較するため、破断応力を測定し¹⁵⁾、結果を図2に示した。いずれの種類のも、ι濃度が増すと値は上昇する傾向がみられた。砂糖、(牛乳+砂糖)添加ゲルに比べ、(脱脂粉乳+砂糖)添加ゲルは低いι濃度でゲル形成ができ、しかも、狭い濃度の上昇範囲でかたいゲルとなっていることから、脱脂粉乳がι-カラギーナンのゲル化に大きな影響を与えていることが示された。保形性のある最低濃度のι0.15%濃度の(脱脂粉乳+砂糖)添加ゲル (4.64×10^3 (N/m²))と(牛乳+砂糖)添加ゲルの破断応力値と比較すると、ι0.9%濃度のゲル (4.66×10^3 (N/m²))とほぼ同じ値であった。これは、脱脂粉乳、牛乳中に含まれるカルシウムイオンや各々のたんぱく質の官能基の濃度が異なることと、ゲル化の際のpH値の違い [ι0.15% (脱脂粉乳+砂糖)添加ゲル: pH 6.29, ι0.9% (牛乳+砂糖)添加ゲル: pH 7.44] がカラギーナンの硫酸基との架橋反応の形成力に違いがみられたためと推察した。

2) 破断歪率について

各々のゲルのもろさを比較するため、破断歪率を測定し¹⁵⁾、結果を図3に示した。

いずれの種類のも、ι濃度が増すとやや上昇傾向を示すが、60~70%の範囲内で大きな数値

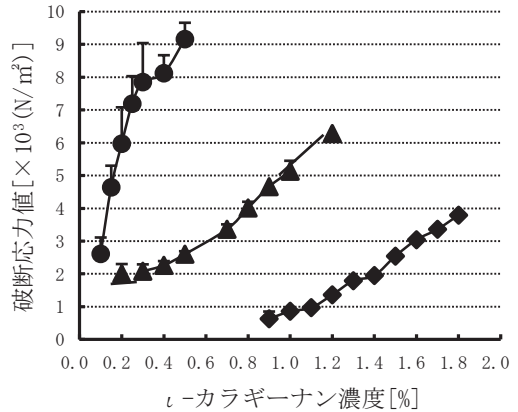


図2 ι-カラギーナンゲルの破断応力値

- ◆ +砂糖
- ▲ 50%牛乳+砂糖
- 12.5%脱脂粉乳+砂糖

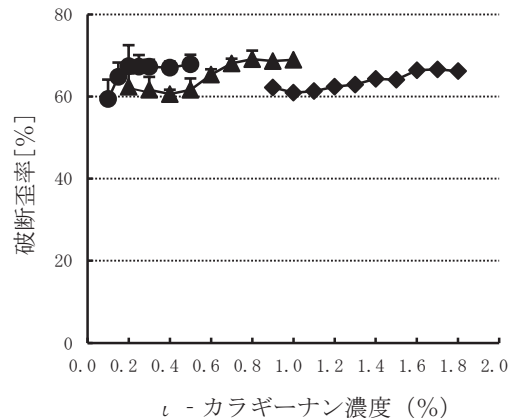


図3 ι-カラギーナンゲルの破断歪率値

- ◆ +砂糖
- ▲ 50%牛乳+砂糖
- 12.5%脱脂粉乳+砂糖

間の違いはみられなかつた。牛乳添加ゲルと脱脂粉乳添加ゲルを比較すると、脱脂粉乳添加ゲルの方が牛乳添加ゲルより低いι濃度で同程度の値が得られていることから、破断応力と同様に脱脂粉乳添加による効果が大きいことが示された。

3) 官能評価について

牛乳との比較検討として、牛乳添加ゲルの至適濃度であったι0.8%を基本とし、脱脂粉乳添加ゲルは牛乳添加ゲルの至適濃度に近いι0.2、0.3、0.4%の4種類について官能評価を行った。各々の評価に対する項目と結果について、識別試験を図4、嗜好

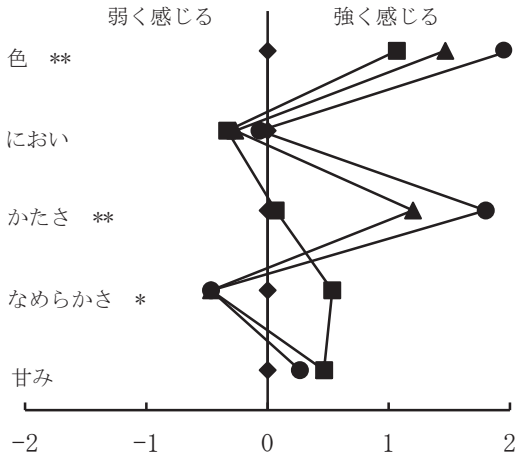


図4 ι -カラギーナン [牛乳, 脱脂粉乳+砂糖] ゲルの官能評価 (識別試験)
 ◆ ι 0.8% + 50% 牛乳 + 砂糖
 ■ ι 0.2% + 12.5% 脱脂粉乳 + 砂糖
 ▲ ι 0.3% + 12.5% 脱脂粉乳 + 砂糖
 ● ι 0.4% + 12.5% 脱脂粉乳 + 砂糖
 * $p < 0.05$ ** $p < 0.01$

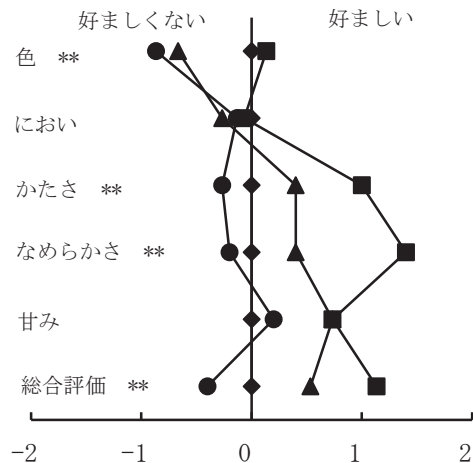


図5 ι -カラギーナン [牛乳, 脱脂粉乳+砂糖] ゲルの官能評価 (嗜好試験)
 ◆ ι 0.8% + 50% 牛乳 + 砂糖
 ■ ι 0.2% + 12.5% 脱脂粉乳 + 砂糖
 ▲ ι 0.3% + 12.5% 脱脂粉乳 + 砂糖
 ● ι 0.4% + 12.5% 脱脂粉乳 + 砂糖
 ** $p < 0.01$

試験を図5に示した。識別試験では5項目のうち、色、かたさについて1%の危険率で、なめらかさについて5%の危険率で有意差が認められた。色、かたさの項目については ι 0.4% 脱脂粉乳添加ゲルが一番強く感じると有意に識別された。色については ι -カラギーナン、脱脂粉乳それぞれ独自の色が反映された結果となり、かたさについては添加した濃度の濃さに基づく結果となった。嗜好試験では6項目のうち、色、かたさ、なめらかさ、総合評価について ι 0.2~0.3% 脱脂粉乳添加ゲルが1%の危険率で有意に好まれる結果となった。しかも、このゼリーは牛乳添加ゼリーに比べ、なめらかさが程良く味も食感も好ましいという意見が自由記述のなかに多くみられた。

2. ι, κ -カラギーナン混合ゲルの配合比の検討

1) 破断応力値について

1. の結果より ι 単一ゲルの至適濃度は ι 0.3%とし、 ι 濃度を0.2%にしたものに κ を0.01~0.05%加えることで、 ι 0.3%単一ゲルの破断応力値に近いかたさのゲルを目指した。これらのゲルの破断応力値を図6に示した。 κ 添加濃度が0.01~0.03%の間では高くなるほど破断応力値も高くなる傾向がみられ、さらに濃度を0.05%まで増やした場合には値の上昇傾向は緩やかになり、このことから ι に少量 κ を添加することの効果が認められた。 ι 0.3%単一ゲルと近い応力値を示したのは κ 0.01~0.03%を添加したものであった。

2) 破断歪率について

各々のゲルについて破断歪率を図7に示した。破断応力とは逆に κ 濃度が高くなるほど歪率はやや低くなる傾向がみられた。破断応力値の近かった κ 0.01~0.03%混合ゲルでは61.18~57.51%の歪率であったのに対し、 ι 0.3%単一ゲルでは67.26%と約1.1倍の値であったことから、 κ を添加することにより、単一ゲルよりも硬さが増し、しなやかさが減少した歯切れのよいゲルとなっていることが示された。

3) 官能評価について

ι 単一ゲルとの食味に対する比較を検討するため、 ι 0.2% + κ 0.02%混合ゲルを対照として、 ι 0.3%単一ゲルおよび ι 0.2% + κ 0.03%混合ゲルを比較した。各々の項目と結果について、識別試験を図8、嗜好試験を図9に示した。識別試験では5項目のうち、軟らかさ、口どけ、甘みについて1%の危険率で有意差が認められた。すなわち、 ι 0.3%単一ゲルが軟らかさを最も強く感じると有意に識別された。

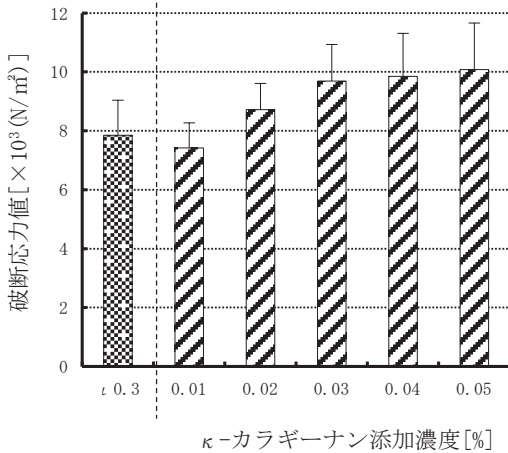


図6 ι , κ -混合カラギーナン (脱脂粉乳+砂糖) 添加ゲルの破断応力値
 ■ 0.3% 単一ゲル
 ▨ 0.2%, κ -混合ゲル

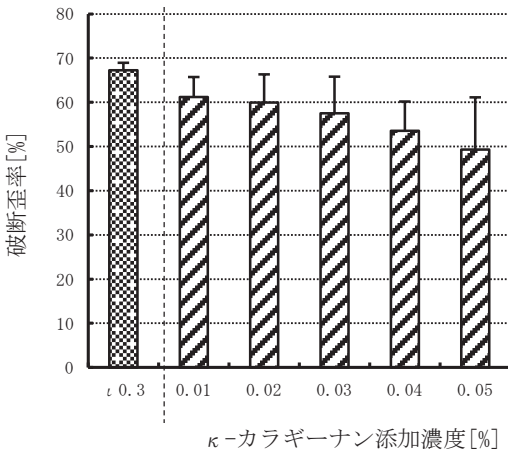


図7 ι , κ -混合カラギーナン (脱脂粉乳+砂糖) 添加ゲルの破断歪率値
 ■ 0.3% 単一ゲル
 ▨ 0.2%, κ -混合ゲル

この結果は、上述の物性値の破断応力値、破断歪率の結果と一致していた。また、 ι 単一ゲルは ι , κ 混合ゲルに比べてやや軟らかく口どけもよいため、甘みをより強く感じたことが示された。嗜好試験では6項目のうち、口どけについて1%の危険率で有意差が認められた。また、総合評価で有意差が認められなかったのは、パネラーによって好みが多かったためではないかと考えた。以上をまとめると、軟ら

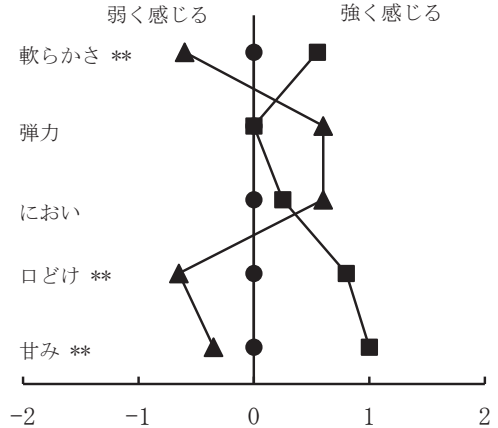


図8 ι , κ -カラギーナン混合 (脱脂粉乳+砂糖) ゲルの官能評価 (識別試験)
 ● 0.2% + κ 0.02%
 ■ 0.3%
 ▲ 0.2% + κ 0.03%
 **p < 0.01

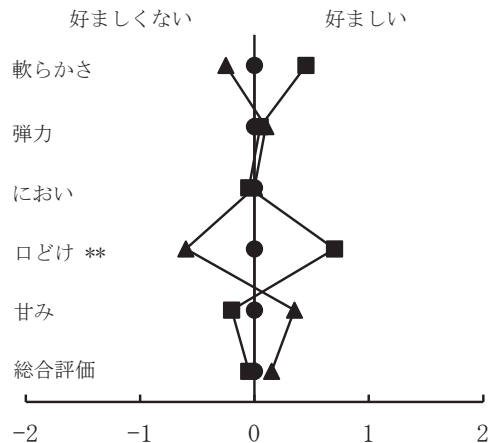


図9 ι , κ -カラギーナン混合 (脱脂粉乳+砂糖) ゲルの官能評価 (嗜好試験)
 ● 0.2% + κ 0.02%
 ■ 0.3%
 ▲ 0.2% + κ 0.03%
 **p < 0.01

かさや口どけを重視する場合には ι 単一ゼリーが好ましいが、さっぱりとした味を重視する場合には κ を加えたほうが好まれるという結果となった。各々3種類のゼリーの中でどれを一番好むかを別項目として調査した結果から ι , κ -混合ゲルが好まれる傾向の方が多く、理由として、さっぱりとした味とゼ

リーとしての食感を好むという意見があった。

3. 牛乳添加ゲルと脱脂粉乳液添加ゲルの栄養素の比較

脱脂粉乳は調整により希釈割合を変化させることが可能なため、牛乳よりカルシウムの多いゲルが調製できる利点が挙げられる。本実験で調製した条件で 1 個 60 g あたりのゼリーの栄養素を比較すると、エネルギーは、脱脂粉乳が 25 (kcal)、牛乳が 19 (kcal) と 1.31 倍になった。たんぱく質は、脱脂粉乳が 2.4 (g)、牛乳が 0.9 (g) と 2.67 倍になった。炭水化物は、脱脂粉乳が 3.8 (g)、牛乳が 1.4 (g) と 2.71 倍になった。カルシウムは、脱脂粉乳が 78 (mg)、牛乳が 31 (mg) と 2.52 倍になった。脂質については脱脂粉乳が 0.1 (g)、牛乳が 1.1 (g) と 0.1 倍になった。1, 2) の官能評価で (牛乳+砂糖) 添加ゲルに比べ、(脱脂粉乳+砂糖) 添加ゲルは総合評価で有意に好まれていることに併せ、日本人に不足しがちなカルシウム給源としても脱脂粉乳をミルクゼリーに利用することの有効性が示された。

IV. 要約

カラギーナンにはその構造から κ , ι , λ の 3 種類があり、各々に特徴のある調理特性を呈する。 ι -カラギーナンはカルシウムイオンとの結合力が強く、そのカルシウムを牛乳を用いてゲル調製すると、 ι -カラギーナン独特の海藻臭も消失することが前報¹¹⁾で確かめられたため、本研究では使用濃度のコントロールが可能な脱脂粉乳を用いたゲル物性について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. ι -カラギーナン単一で、牛乳あるいは脱脂粉乳に砂糖を添加したゲルの調製に最適な ι -カラギーナン濃度は、牛乳で 0.4~0.8%、脱脂粉乳で 0.2~0.3% となり、脱脂粉乳を用いることで ι -カラギーナンは少量でも好ましかたさのゲルを形成することが可能となった。

2. ι -カラギーナンで調製する牛乳あるいは脱脂粉乳に砂糖を添加したゲルの官能評価において、脱脂粉乳は牛乳と同様あるいはより好まれる嗜好性となった。

3. ι -カラギーナン 0.2% に κ -カラギーナン 0.02~0.03% の少量を加えた (脱脂粉乳+砂糖) 添加ゲルは、 ι -カラギーナン 0.3% 単一ゲルに比べ、歯切

れのよい清涼感のある好ましいゲルが形成された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、実験にご協力いただいた森田友子氏に深く感謝します。

なお、本研究の一部は日本調理科学会平成 23 年度大会において発表した。

文献

- 1) 大石圭一編, 海藻の科学, 朝倉書店, 東京, pp.24-25, (1993)
- 2) 品川弘子, 福島靖子, 田島恵美子, 堀口美代子, ゲル化剤の違いによるテーブルゼリーの食嗜好, 帝京短期大学紀要, **18**, 1-6, (1991)
- 3) 丸山悦子, 山本友江, 調理科学概論, 朝倉書店, 東京, p.184, (2005)
- 4) 岡崎直道, 佐野征男, 食品多糖類, 幸書房, 東京, p.113, (2001)
- 5) 山田信夫著, 海藻利用の科学, 成山堂書店, 東京, pp.106-111, (2000)
- 6) 村山篤子, 増粘多糖の調理科学的研究, 日本家政学会誌, **47** (10), 959-971, (1996)
- 7) 村山篤子, 川端晶子, デザートゼリーのゲル化過程におけるレオロジー的性質変化について, 日本家政学会誌, **31**, 475-480, (1980)
- 8) 中村秀子, 佐々木恵美, 寒天混合カラギーナンゲルの特性と嗜好性, 北海道教育大学紀要 (第 2 部 C), **43** (2), 45-53, (1993)
- 9) 栗本公恵, 森高初恵, 藤井恵子, 大越ひろ, 中濱信子, κ -カラギーナン-ゼラチン混合ゲルの熱および力学特性, 日本家政学会誌, **48** (10), 885-892, (1997)
- 10) FFI ジャーナル編集委員会, カラギーナンの基礎と食品への応用, 食品・食品添加物研究誌, **208** (1), 76-79, (2003)
- 11) 河野和菜, 市川朝子, 下村道子, ι -カラギーナンのゲル物性に及ぼす副材料等の影響, 日本調理科学会誌, **41** (6), 370-377, (2008)
- 12) 穴釜雄三, 乳製品製造学, 光琳書院, 東京, pp.861-863, (1967)
- 13) 下村道子, 和田淑子, 調理学実験書, 光生館, 東京, pp.117-124, (2005)
- 14) 吉川誠次, 佐藤信, 食品の品質測定, 光琳書院, 東京, p.80, (1967)
- 15) 川端晶子, 食品物性学, 建帛社, pp.175-176, (1992)

Summary

Three types of carrageenan (κ -, ι -, and λ -) with different structural sequence unit provide gels with respective specific properties for cooking. ι -carrageenan gel shows a larger adhesiveness and less seaweed smell with milk added owing to cross-linking to Ca^{2+} ion. In this study were investigated the properties of ι -carrageenan gel with skim milk varying the concentration of ι -carrageenan.

The results were obtained as follows : the optimum concentration of ι -carrageenan in the gel with added skim milk and sugar was 0.2~0.3%, in contrast to a 0.4 ~ 0.8% concentration for gel with milk and sugar. In the case of mixed carrageenan gels with skim milk and sugar, which contained 0.2% ι -carrageenan and 0.02~0.03% κ -carrageenan, increased the desirable feeling of crispness and coolness compared with the gel which contained 0.3% ι -carrageenan alone.