

食品用粘質物として応用するための13140多糖類の粘性に関する研究

古 内 幸 雄

¹⁾ 前報において、*Alcaligenes faecalis* var *myxogenes* NTK-u, IFO13140によって生産されるカードラン型粘質物(13140多糖類; PSと略称)の粘度の加熱条件および経日変化について検討したが、食品用粘質物として応用するためには、更に、食品に含まれる酸や糖、塩類の影響を考慮しなければならない。著者はこれらについて検討し、PS希薄液の粘性が、pHや塩類の影響を大きくうけること、糖による増粘効果はほとんど期待できないが、砂糖とブドウ糖では、ブドウ糖の方が、幾分PS液の粘性を高める効果が大きいことなどを知った。また、同じ天然の粘質物として各種食品の増粘剤、安定剤として使用されているタマリンド多糖類(tamarind polysaccharide)(TPと略称)とPSを種々な割合で混合した場合の粘性の変化についても検討し、いさゝかの知見を得たので以下に報告する。

実験方法

1. 試料

(1) PSおよびTP

PSは前報と同様、武田薬品(株)より提供された製品を用いた。

TPは、大日本製薬(株)より提供された商品名グロイド3Aを用いた。

(2) 酸およびアルカリ

酸は、クエン酸(試薬一級)を、アルカリは無水炭酸ソーダ(試薬一級)(いずれも和光純薬(株)製)を使用し、濃度は両者とも、5.0~0.0001%とした。

(3) 塩類

塩類として、食塩および塩化カルシウム(二水塩)を用いた。いずれも試薬一級(和光純薬(株)製)で、濃度は、NaClが5~20%、CaCl₂は1.0~1.5%および5~20%とした。

(4) 糖

糖として、砂糖はグラニュー糖(フジ製糖(株)製)を、

ブドウ糖は、無水結晶ブドウ糖(試薬一級)(和光試薬(株)製)を使用し、よく乾燥させたのち用いた。濃度は、実用条件を考慮して10~20%とした。

2. 測定方法

粘度の測定方法は、前報のとおりであるが、pHの測定は、ガラス電極pH計(東亜電波(株)製HM-5A)を使用した。

PS液の加熱は、すべて80°C10分間(湯せん浸漬後)、マグネチック・スターラー付湯せんで行なった。

3. 試料液の調製方法

(1) クエン酸および炭酸ソーダによるPS希薄液のpH調節。

クエン酸および炭酸ソーダの5.0~0.0001%溶液を、PS粉末を所定の濃度になるよう秤取したホモジナイザーカップに加え、ホモジナイザーで5分間処理したのち、直ちに三角フラスコに移し、冷蔵庫内で24時間¹⁾膨潤させた。その後、pHを測定し、前報と同様、マグネチック・スターラー付湯せんで加熱し流水で冷却したのち、粘度を測定した。

(2) 塩類を含むPS液の粘性

所定濃度に調製した食塩溶液および塩化カルシウム溶液を、PS粉末を所定の濃度になるよう秤取したホモジナイザーカップに加え、以下、(1)、と同様に処理し、粘度を測定した。

(3) 糖を含むPS液の粘性

10~20%に調製した砂糖液およびブドウ糖液を、PS粉末を秤取したホモジナイザーカップに加え、以下、(1)、と同様にして粘度を測定した。

(4) PSとTPの混合液の調製

TPは、インド地方に生育するマメ科植物の種子の粉末を熱湯で処理して得た粉末で、ローカストビーンガム等植物ガムの特長と、ペクチンの性質を兼ね備えた多糖類としてアイスクリーム類、ソース、ケチャップ、ドレッシング、ジャムなどに利用されている。このTPと

PSを1:0, 1:1, 1:2, 1:3および1:4の割合で混合し、濃度が、0.5, 1.5および3.0g/lの混液について粘度を測定した。ただし、膨潤は室温で24時間、加熱は80°Cで20分間（湯せん浸漬後）とした。

実験結果および考察

1. pH（酸・アルカリ）による影響

クエン酸および炭酸ソーダの濃度とpHの関係を第1表に、これにPS粉末を加え、冷蔵庫内で24時間膨潤させたのちのpHを第2表に示した。第2表のようにPS粉末が加わることで、pHは酸性側で僅かに高く、アルカリ性側で、幾分低下する。つぎにクエン酸および炭酸ソーダでpHを調節したPS希薄液の、pHと粘度の関係を第1図に示した。ただし、PS濃度3.0g/l液についてのみ検討した。

第1表 クエン酸および炭酸ソーダの濃度とpH

濃 度 (%)	ク エ ン 酸	炭 酸 ソ ー ダ
5.0	1.76	11.60
1.0	2.20	11.44
0.1	2.80	10.95
0.01	3.50	10.39
0.001	4.32	9.60
0.0001	5.30	8.00

第2表 クエン酸液および炭酸ソーダ液にPSを分散させた後のpH

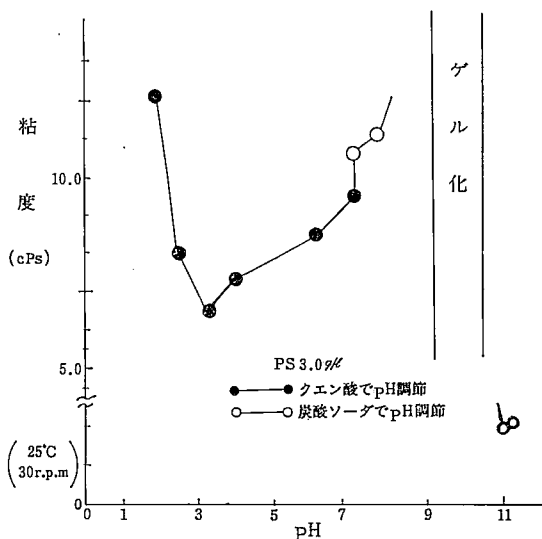
濃 度 (%)	ク エ ン 酸 - P S 液	炭 酸 ソ ー ダ - P S 液
5.0	1.88	11.60
1.0	2.33	11.29
0.1	3.20	—※
0.01	3.95	9.92
0.001	6.12	7.75
0.0001	7.11	7.11

※ ゲル化したため測定不可

5.0%クエン酸-PS液では、加熱冷却後、わずかながらゲル化し、酸性側で最も高い粘度を示した。しかし、pHが1.88から上昇するにつれて、粘度は急激に低下しはじめ、pH 3.21で最も低い値を示した。これをすぎると再びゆるやかに上昇し、pH 7～8の弱アルカリ性域にいたって尚上昇を続け、0.1%炭酸ソーダ-PS液では、冷蔵庫内での膨潤時に、すでに比較的硬いゲルを形成し、そのためpHを測定することはできなかったが、pHは10.0付近にあると推定され、加熱冷却後も硬いゲルを形成し、粘度は測定できなかったが、このとき

にPS液は最高粘度に達すると考えられた。

第1図 PS希薄液の粘度におよぼすpHの影響



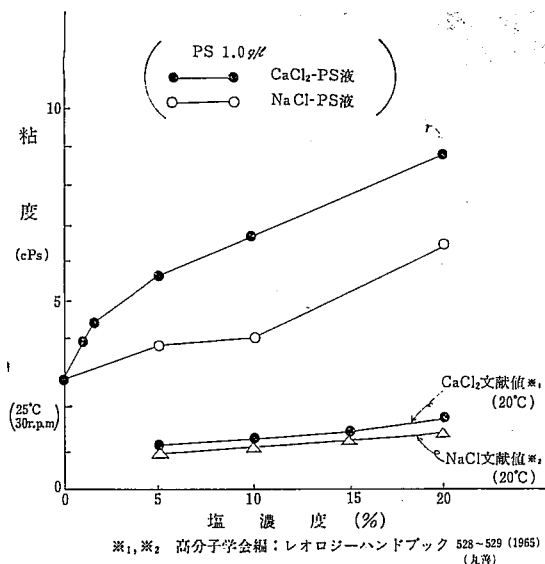
また、0.01%炭酸ソーダ-PS液（pH9.92）も、加熱冷却後、半透明の比較的固いゲルを形成し、0.1%炭酸ソーダ-PS液と同じく、粘度は測定しなかった。しかし、1.0%炭酸ソーダ-PS液（pH11.30）および5.0%炭酸ソーダ-PS液（pH11.60）では、PSは完全に溶解し、膨潤時に無色透明のごく弱いゲルを形成したが、加熱によって再びゾルに変わり、冷却してもゲル化しなかった。粘度は、いずれも、ほぼ同じ値を示し、酸性、アルカリ性両域を通じて、最も低い値であった。以上のことから、PSはアルカリに溶け、かなり高い粘性を示すが、高濃度のアルカリではかえって粘度は低下してしまうこと、また、酸性域では、粘度は低下する傾向にあり、とくに日常みられる酸を含む食品のpHが、最も粘度低下の激しい3～4の範囲にあることは、実用上、留意しなければならないと思われる。

2. 塩類の影響

高分子化合物の粘性が、塩類によって大きな影響をうけることはよく知られた事実である。ここでは塩類のうち、食塩と塩化カルシウムの影響について検討し、第2図にその結果を示した。

この図は、1.0g/lの濃度について示したものである。この図から判るように、NaClの場合は、10%濃度までほとんどPS液の粘性に影響はなく、20%になって急激な粘度の上昇がみられた。これに対しCaCl₂では、5%濃度からPS液の粘度上昇に大きな効果が認められ、NaClよりPS液の粘性に対する影響が、かなり大きいことが知られた。このことは、CaCl₂濃度1.0～1.5

第2図 PS希薄液の粘度に及ぼす塩類の影響



%の低濃度域についても同様であった(第3図)。

PS液の CaCl_2 による増粘効果が NaCl より大きい理由については明確ではないが、第3表に示すように CaCl_2 を含むPS液のpHが、 NaCl を含むPS液のpHよりも幾分高いこと、また、 CaCl_2 の濃度が高いほどpHも高い傾向にあることなどから、一つの理由としてpHの影響もあるのではないかと考えられる。

第3表 塩類を含むPS希薄液のpH

P S 濃 度 (g/l)		CaCl ₂ 濃 度 (%)				(NaCl濃度%)	
		1.0	1.5	5.0	10.0	5.0	10.0
1.0	1.0	6.40	6.50	6.50	7.31	6.20	6.15
	3.0	6.86	7.00	7.30	7.25	—	—

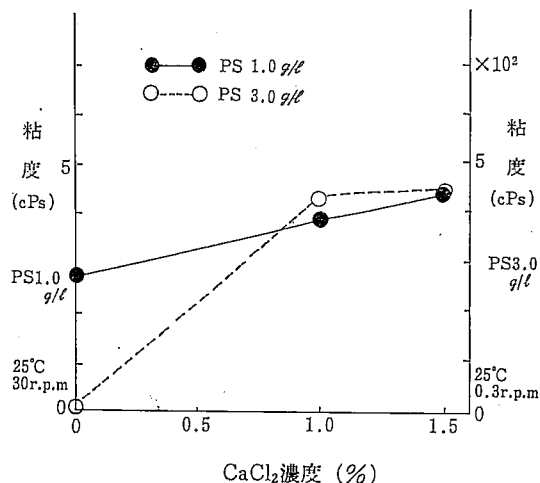
一方、PS濃度3.0g/lの場合は、 NaCl 、および CaCl_2 両者について、濃度5~20%で固いゲルを形成したため、粘度は測定しなかったが、ゲルの固さは、塩の濃度が高い程、大きいように思われた。この点については、今後カードメーターによって確認する予定である。また CaCl_2 濃度1.0~1.5%の低濃度域についても、PS 3.0g/lの場合は、加熱後冷却によってゲルを形成したが、軟いゲルであったため、粘度を測定し第3図に示した。この図で判るように、塩の添加によって、粘度は約500倍に増大し、その影響が顕著であることが知られた。

尚、 NaCl を含むPS液については3.0g/lのものが、 CaCl_2 を含むPS液については、1.0および3.0g/lいずれ

もが、加熱時は、ゾルの状態にあるが、流水による冷却によって硬軟の差はあるものの、ゲル化しこのゲルは、再度加熱することによって、再びゾルに変わった。

このことは、本来熱凝固性であるPSが、塩類を含むことにより、寒天やゼラチンと同じゾル⇌ゲル熱可逆性に変化したことであり興味あることである。

第3図 低濃度の CaCl_2 を含むPS液の粘性



3. 糖の影響

著者らは先に、砂糖またはブドウ糖を含む繊維素グリコール酸ナトリウム(CMC-Naと略称)液の粘性が、砂糖またはブドウ糖だけの液の粘性とCMC-Naだけの液の粘性とを加算したよりも、はるかに高くなることを報告した。そこで著者は、PSについても同じような影響があるのではないかと考え検討したが、第4図および第4表に示したように、砂糖-PS 1.0g/l液およびブドウ糖-PS 1.0g/l液いずれも糖による増粘効果はみられず、又、糖-PS 3.0g/l液についても、PS 1.0g/lあたり粘度上昇と比較してみると、20%ブドウ糖-PS液にのみ、増粘効果が認められるだけであった。

第4表 PS 1.0g/lあたり粘度上昇

P S 濃 度	糖 濃 度		砂糖 (%)		ブドウ糖 (%)	
			10	20	10	20
3.0 g/l			0	0	0	0.6

$$PS\ 1.0g/l\text{あたり粘度上昇} \rightarrow \frac{D - (A + B)}{C}$$

D ; 実測値 (cPs)

A ; 実測値と同濃度のPS液の粘度 (cPs)

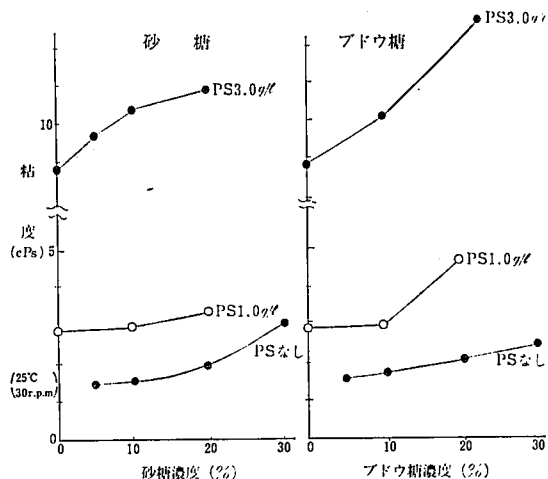
B ; 実測値と同濃度の糖液の粘度 (cPs)

C ; PS液の濃度 (g/l)

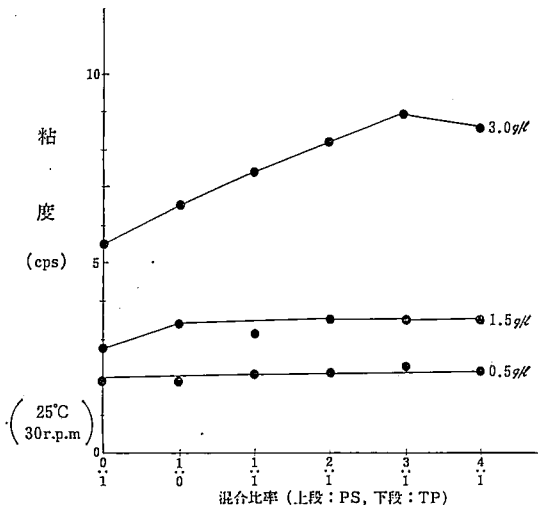
4. PSとTPの混合液の粘性

第5図に示したように、0.5および1.5g/lではTPによる増粘効果はほとんどみられなかったが、3.0g/lでは、PSの割合が増すに従い、粘度が上昇する傾向をみせ、TPによる影響が幾分認められた。なお、TP以外的高分子化合物との混液の粘性については、今後引き続いて検討する予定である。

第4図 糖を含むPS液の粘性



第5図 PSとTPの混合液の粘度



要約

PS液の粘性が、pH(クエン酸、炭酸ソーダ)塩類NaCl, CaCl₂)および糖(砂糖、ブドウ糖)によって、どのような粘性挙動を示すかについて検討し、さらに、タマリンド多糖類(TPと略称)とPSをいろんな割合に混合した時の粘性について検討した。

① 3.0g/l PS液の粘性は、pHによって大きな影響

をうけ、酸性側では、粘性低下が著しく、pH 3.2で最も低い値を示した。アルカリ性側ではpHが高くなるにつれて粘性も高くなる傾向を示し、pH 10付近でゲル化し最も高い粘性を示すと考えられるが、pH 11.3~11.6ではPSは完全に溶解し、ゲルを形成することもなく、かえって粘度は低下し、酸性側、アルカリ性側を通じ、最も低い値を示した。

② PSは、NaCl, CaCl₂ いずれの溶液にもとけ、そのゲルは、本来の熱凝固性を失い、ゾル-ゲルの熱可逆性になった。

③ NaClおよびCaCl₂を含むPS 3.0g/l液は加熱後の冷却によってゲル化し、その固さは、塩の濃度が高いほど増大するようである。PS濃度1.0g/l液では、塩の濃度が高いほど粘度も高くなり、CaCl₂の方が、NaClよりも大きい影響を示した。

④ 糖を含むPS液の粘性は、CMC-Naにみられるような糖による増粘効果はほとんどみられず、わずかに20%ブドウ糖-PS 3.0g/l液において認められる程度であった。

⑤ TPとPSの混液の粘度は、3.0g/l以下の濃度では、PSだけの液の粘度とほとんど同じであったが、3.0g/lでは、幾分粘度が増加する傾向にあった。

この実験を行なうにあたり、いろいろ便宜を図っていただいた本学教授荻原和夫氏、ならびにPS, TPの試料を提供された武田薬品(株)、大日本製薬(株)に対して深謝いたします。

文 献

- 1) 古内幸雄；長野県短期大学記要 30, 14 (1975)
- 2) 緒方邦安；園芸食品の加工と利用(養賢堂) P.130 (1963)
- 3) 桜井芳人編；総合食品事典(同文書院)P.537(1976)
- 4), 5) Belle Lowe；ロウの調理実験(柴田書店) P.203 (1964)
- 永沢 信；食品コロイド学(共立出版K. K.) P.218~219 (1967)
- 6) 福場博保；食の科学 27, 29 (1975)
- 7) 古内幸雄 高田重勝 永沢信；食品工試 15, 553 (1968)