寒天ゲルとジェランガムゲルの力学特性および塩味強度に及ぼす 塩化カリウムと塩化カルシウムの影響

森高初恵, 島田淳子

(昭和女子大学大学院生活機構研究科)

Effects of Potassium Chloride and Calcium Chloride on Mechanical Properties and Salt Intensities of Agar Gel and Gellan Gum Gel

Hatsue MORITAKA, Atsuko SHIMADA

Department of Functional Studies of Basic Necessities for Living, Graduate School, Showa Women's University

The substitution of potassium chloride (KCl) and calcium chloride (CaCl_2) for sodium chloride (NaCl) on the mechanical properties and salt intensities of 0.8% and 1.2% agar gels and 1.2% and 1.6% gellan gum gels containing 1.0% NaCl were examined using a physical measuring apparatus and a sensory evaluation. There was no correlation between salt concentration and rupture stress, rupture strain or rupture energy of agar gel. The rupture stresses of 1.2% and 1.6% gellan gum gels containing 0.5% NaCl and 0.5% CaCl_2 were significantly smaller than that of gellan gum gel containing 1.0% NaCl ($p < 0.001$). The syneresis of gellan gum gel with NaCl and CaCl_2 increased with increasing substitution ratio of CaCl_2 for NaCl ($p < 0.001$). The salt intensities of agar gel or gellan gum gel with 0.5% NaCl and 0.5% CaCl_2 were found to be smaller than those of gels with 1.0% NaCl ($p < 0.001$). The decreases of salt intensities of agar gels and gellan gum gels may be due to the bitter taste of KCl or CaCl_2 rather than the chemical and physical restraints of cations.

(Received 24 May 2005, Accepted 5 July 2005)

Keywords: gel ゲル, salt intensity 塩味強度, mechanical property 力学特性, potassium chloride 塩化カリウム, sodium chloride 塩化ナトリウム, calcium chloride 塩化カルシウム

1. 緒言

食品中のハイドロコロイドは呈味強度に影響を与える。一般に呈味物質の流動を妨げるものは、呈味強度を減少させるものが多い。Jaime et al. (1993) は、ゼラチンゲルの呈味強度が呈味物質の濃度によってではなく、ゼラチンの濃度によって変化したと報告した。Guinard and Marty (1995) はゲル中に含まれるベンズアルデヒド、D-リモネンやエチルブチレートの放出が L-カラギーナンよりもデンプンやゼラチンで多かったと述べている。また、Wilson and Brown (1997) は、ゼラチンゲルの力学強度が高くなり融点が上昇すると、呈味強度は低くなり、フレーバーの放出時間が長引いたと発表した。Moritaka and Naito (2002) は、寒天ゲルとゼラチンゲル中の甘味、塩味や苦味の抑制はゲル化剤の濃度や力学特性に依存し、呈味物質の種類によって異なった結果を得た。

ハイドロコロイドである寒天は紅藻類のテングサやオゴノリなどの細胞壁成分で、主成分は多糖類のガラ

クタンであり、D 型と L 型の両方のガラクトースを含むアガロースとアガロペクチンの 2 成分からなる。このうちアガロースが 70% を占め、ゲル形成能の主役をなしている。アガロペクチンはアガロピオース単位を含むほか、硫酸基、D-グルクロン酸、ピルビン酸を含み、ゲル化力は弱い。ジェランガムは *Pseudomonas erodea* の好氣的発酵により産出され、D-グルコース、D-グルクロン酸、D-グルコース、L-ラムノースが構成単位となって重合した直鎖状の分子構造を持ち、4 分子に 1 個の割合でカルボキシル基を側鎖基として有している。一方、呈味物質である塩化ナトリウムや食塩に含まれる塩化カリウム、塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムは食品に塩味を付与するだけでなく、食品の構造にも影響を与える。水中で解離したカチオンあるいはアニオンは帯電している食品に作用し、食品を軟化したり硬化したりもする。本研究では、極性の異なる寒天ゲルとジェランガムゲルに含まれる塩化ナトリウムを塩化カリウムあるいは

塩化カルシウムで一部置換し、力学特性や塩味強度に及ぼす置換塩の影響について検討した。

2. 実験方法

(1) 試料の調製

超純水に寒天およびジェランガム（三栄源 F.F.I. 社製）を分散し、室温で1時間攪拌膨潤した。寒天は70～75℃および90～95℃で各々30分間加熱し、ジェランガムは90～95℃で1時間加熱してゾルとし、塩化ナトリウム（NaCl）、塩化カリウム（KCl）あるいは塩化カルシウム（CaCl₂）（特級、和光純薬社製）を添加して攪拌した。試料はステンレス製の缶に流し入れ、10℃で24時間放置した。ゲル形成能を有する高分子ではその極性が異なる場合、ゲル形成に対する添加塩の影響は大きく異なる。2種類の塩を混合添加する場合にはその影響は複雑である。そこで、寒天濃度およびジェランガム濃度は単独ゲルの破断応力によって決定した。0.8%寒天単独ゲルと1.8%ジェランガム単独ゲルの破断応力はほぼ同程度であった。しかし、ジェランガムゲルでは塩添加の影響が大きすぎたために、最終的に寒天濃度は0.8%、1.0%、1.2%とし、ジェランガム濃度は1.2%、1.4%、1.6%とした。試料に含まれるカチオンをTable 1に示した。塩濃度については1.0% NaClを基準とし、このNaClに対して0.1～0.5%のKClおよびCaCl₂で置換し、KClあるいはCaCl₂を加える場合は、等量のNaClを減らしてゲルの調製を行った。NaClとKClあるいはCaCl₂の総濃度は常に1.0%とした。

(2) 破断特性

破断応力、破断歪、破断エネルギーは、クリープメ

ーター（山電製）により、直径2.0cm、高さ1.5cmの試料を、直径40mmの亚克力樹脂製円盤型プランジャーを用いて、圧縮速度1.00（mm/sec）、測定温度25℃で測定した（Moritaka et al. 2002）。なお、測定に際しては、試料のすべりを防ぐために小さく切ったキムワイプを敷いて行い、1個の試料に対して40回繰り返し測定を行った。

(3) 離漿

離漿量は、切り出したゲルの重量（ w_0 ）と15000rpmで30分間遠心分離したゲル重量（ w ）の差（ Δw ）を元のゲルの重量で割って（ $\Delta w/w_0$ ）百分率で算出した。

(4) 官能評価

評価は1種類の縦10mm×横10mm×高さ5mmの試料の塩味強度とNaCl水溶液の塩味強度を比較して判定した。NaCl水溶液はあらかじめ決定した基準濃度を中心に6種類のNaCl水溶液を用いた。NaCl水溶液の濃度は1.1倍の間隔となるように調製した。従って、1種類の試料に対して6種類の異なった濃度のNaCl水溶液が存在したため、1種類の試料の評価値を求めるためには合計6回の官能評価を繰り返し行った。パネルは昭和女子大学生生活科学部生活科学科所属の20～22歳の11人とし、評価を行う1時間前から飲食を禁じ、異なった日に官能評価室にて4回繰り返し評価した。なお、第1回目の官能評価の結果は練習用とし、検定用データから除いた。評価方法は、NaCl水溶液を口に含んだ後完全に吐き出し、超純水でよく口腔内をすすぎ、口腔内に水が残らないように完全に吐き出した後、試料ゲルを口腔内に入れ、奥歯で5回咀嚼後に3秒間口腔中に含んだまま保持して吐

Table 1 Content of cations and other ingredients in agar and gellan gum

	Agar	Gellan gum
Na (μ g/g)	4260	4600
K (μ g/g)	204	44300
Ca (μ g/g)	1980	4730
Mg (μ g/g)	460	988
Fe (μ g/g)	28	60.5
P (μ g/g)	191	1180
Cl (%)	0.086	0.012
Deduction by drying (%)	20.15	10.700
Ash (%)	1.87	10.800
Sulfate group (%)	—	—
pH	7.12	—

Figure 1 Rupture properties of agar gels containing potassium chloride and sodium chloride

(a) Rupture stress, (b) Rupture strain, (c) Rupture energy, ● : 0.8% agar gel, ■ : 1.0% agar gel, ▲ : 1.2% agar gel, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

Figure 2 Rupture properties of agar gels containing calcium chloride and sodium chloride

(a) Rupture stress, (b) Rupture strain, (c) Rupture energy, ● : 0.8% agar gel, ■ : 1.0% agar gel, ▲ : 1.2% agar gel, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

き出し、ゲルと NaCl 水溶液のどちらの塩味強度が強いかを判断し、塩味強度の強い方に丸印をつけて評価した。官能評価値は、1.1 倍間隔の NaCl 水溶液濃度の中間値として求め、SPSS11.0J を用いて分散分析を行い、試料間の差の検定はテューキー法にて行った。

3. 結果及び考察

(1) 破断特性

Figure 1 および Figure 2 に KCl あるいは CaCl₂ を 1.0% NaCl の 50% まで置換した寒天ゲルの破断特性

値について示した。同一の寒天濃度の KCl 置換ゲルおよび CaCl₂ 置換ゲルについて、別々に一元分散分析を行った結果、0.8%、1.0% および 1.2% 寒天ゲルの各々の破断応力、破断歪、破断エネルギーでは有意水準 0.001 で有意差が認められた。しかし、どの寒天ゲルの破断特性値についても KCl 濃度に対して秩序だった明確な破断特性値の依存性は認められなかった。寒天のゲル形成には主にアガロースとアガロペクチンの分子量および側鎖基として含まれる硫酸基が関与する。本実験で用いた寒天については硫酸基 (Table 1)

Figure 3 Rupture properties of gellan gum gels containing potassium chloride and sodium chloride

(a) Rupture stress, (b) Rupture strain, (c) Rupture energy, ●: 1.2% gellan gum gel, ■: 1.4% gellan gum gel, ▲: 1.6% gellan gum gel, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

Figure 4 Rupture properties of gellan gum gels containing calcium chloride and sodium chloride

(a) Rupture stress, (b) Rupture strain, (c) Rupture energy, ●: 1.2% gellan gum gel, ■: 1.4% gellan gum gel, ▲: 1.6% gellan gum gel, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

が測定できなかったことから、硫酸基のゲル形成への関与は極めて小さいと考えられる。塩の種類と濃度が同一の場合、各々の塩の異なる寒天濃度ゲル間で破断応力および破断エネルギーには有意差が認められた ($p < 0.001$)。これは、寒天濃度が上昇するとゲルの構造物である寒天分子が増加し、架橋領域の密度が増加するためである。しかし、破断歪については1.0%寒天ゲルと1.2%寒天ゲル間で有意差が認められなかった KCl 濃度と CaCl₂ 濃度が存在した ($p > 0.05$)。

同一のジェランガム濃度の KCl 置換ゲルおよび

CaCl₂ 置換ゲルについて、別々に一元分散分析を行った結果、1.2%、1.4%および1.6%ジェランガムゲルの各々の破断応力、破断歪、破断エネルギーでは0.001水準で有意であった。1.2%ジェランガムの0.2% KCl 置換ゲルと0.5% KCl 置換ゲル間を除き、同一ジェランガム濃度ゲルにおいて破断応力は KCl の濃度が増加すると増加した ($p < 0.01$, Figure 3)。破断エネルギーについては、1.2%ジェランガムの0.2% KCl 置換ゲルと0.5% KCl 置換ゲル間、1.4%ジェランガムの0.1% KCl 置換ゲルと0.2% KCl 置換ゲル間および1.6

Figure 5 Syneresis of agar gels containing salts

●: 0.8% agar gel, ■: 1.2% agar gel, (a) Agar gels containing potassium chloride and sodium chloride, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%. (b) Agar gels containing calcium chloride and sodium chloride, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

Figure 6 Syneresis of gellan gum gels containing salts

●: 1.2% gellan gum gel, ■: 1.6% gellan gum gel, (a) Gellan gum gels containing potassium chloride and sodium chloride, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%. (b) Gellan gum gels containing calcium chloride and sodium chloride, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

%ジェランガムの1.0% NaClゲルと0.1% KCl置換ゲル間では有意差が認められなかった ($p > 0.05$)。ジェランガム分子はグルクロン酸の側鎖基であるカルボキシル基を有するために、水溶液中では解離してマイナスに帯電し、分子の凝集が阻害される。1価のカチオンは静電気に起因するジェランガム分子間の反発を遮蔽し、分子の凝集を促進する。ナトリウムイオンは、イオンの周囲の水分子の運動が不純物を全く含まない超純水中の水分子の運動よりも遅いために構造形成イオンであると報告されている (上平ら, 1993)。一方、

カリウムイオンは構造破壊イオンと呼ばれ、静電気に起因する分子間の反発の遮蔽効果がナトリウムイオンよりも大きい。0.5% KCl置換ジェランガムゲルの破断応力が1.0% NaCl単独ゲルよりも大きくなったのはカリウムイオンが構造破壊イオンであったためと考えられる。しかし、破断歪にはKClの濃度依存性は認められなかった。KCl濃度が同一の場合には、異なる濃度のジェランガムゲル間で破断応力および破断エネルギーには有意差が認められた ($p < 0.001$)。

どのジェランガム濃度についても、0.5% CaCl₂置

換ゲルの破断応力と破断エネルギーは 1.0% NaCl ゲルよりも有意に低いことが認められた ($p < 0.001$, Figure 4). ジェランガムがカルシウムイオンと共存した場合、分子はカルボキシル基間でイオン結合を形成し、ゲル化は 1 価のカチオンが共存した場合よりも促進される。しかし、共存する CaCl_2 濃度には最適な濃度が存在し、その濃度以上になるとゲル化は反対に阻害される (Moirtaka et al, 1991, 1992). 本研究において、0.5% CaCl_2 置換ゲルの CaCl_2 濃度は本条件下ではゲル化を促進する濃度範囲よりも高くなり、ゲル化が阻害されたと考えられる。

(2) 離漿

0.8%, 1.2% 寒天濃度と 0~0.5% KCl 濃度を組み合わせた 8 種類のゲルの離漿率に対して一元分散分析を行った結果、主効果 ($F(7,291) = 37.94$, $p < 0.001$) は 0.1% 水準で有意であったが、0.8% 寒天ゲルおよび 1.2% 寒天ゲルの各々の系で 1.0% NaCl ゲルと有意差の認められたゲルはなかった ($p > 0.05$, Figure 5). CaCl_2 置換の 8 種類の寒天ゲルについて一元分散分析を行った結果、主効果 ($F(7,267) = 46.58$, $p < 0.001$) は 0.1% 水準で有意と得られた。寒天濃度が同一の場合、1.0% NaCl 0.8% 寒天ゲルと有意差が認められたのは 0.2% CaCl_2 置換ゲル ($p < 0.05$) のみであり、1.0% NaCl 1.2% 寒天ゲルと有意差が認められたのは 0.5% CaCl_2 置換ゲル ($p < 0.05$) のみであった (Figure 5). 前述の破断特性値の結果から考察すると、この結果は寒天ゲルの構造が KCl あるいは CaCl_2 の濃度変化に対して顕著な影響を受けなかったためと考えられる。塩の種類・濃度が同一の場合には、寒天濃度が低いゲルで離漿率は高くなった ($p < 0.01$). これは、寒天濃度が低下するとゲル中の架橋領域の密度が低下し、水分を保持する力が低下するためであろう。

ジェランガム濃度が同一の場合、1.0% NaCl 1.2% ジェランガムゲルの離漿率と有意差のあったゲルは 0.2% KCl 置換ゲル ($p < 0.001$) のみであり、1.0% NaCl 1.6% ジェランガムゲルと有意差の認められたゲルは存在しなかった ($p > 0.05$, Figure 6). 一方、 CaCl_2 で置換したジェランガムゲルの離漿率を 8 種類のゲルについて一元分散分析を行った結果、 $F(7,160) = 75.33$, $p < 0.001$ と得られた。1.2% ジェランガムゲルではすべての CaCl_2 濃度間で有意差が認められ ($p < 0.05$), 離漿率は CaCl_2 濃度が増加すると増加した。1.6% ジェランガムゲルにおいては、0.1% CaCl_2 置換ゲルと 0.2% CaCl_2 置換ゲル間で有意差が認められな

かったものの ($p > 0.05$), 他の CaCl_2 濃度ゲル間では有意差が認められた ($p < 0.05$). 前述の破断特性値の測定結果から、KCl も CaCl_2 も共にジェランガムのゲル化に影響を与えたが、両塩ではゲル形成に関与するメカニズムが異なった。原子間力顕微鏡の観察結果から、2 価のカチオン共存ジェランガムは三次元網目構造を構成する螺旋体の径が、1 価のカチオン共存ゲルあるいはジェランガム単独ゲルと比較して大きく、架橋領域間の螺旋体の数が少ないと報告されている (Morris, et al. 1999). これは、2 価のカチオンの共存下では高分子が他の高分子を巻き込みながら太い螺旋体を形成するためであるとし、他の分子の巻き込みに 2 価のカチオンが関与していると述べている。高い濃度の CaCl_2 置換ゲルで離漿率が高かったのは、三次元網目構造を形成する螺旋体の密度が低かったためではないかと考えられた。

(3) 官能評価

塩味強度の評価結果を Figure 7 と Figure 8 に示した。0.5% KCl あるいは 0.5% CaCl_2 置換 1.2% 寒天ゲルの塩味強度は、判定が評価者によって様々に分かれ、評価値を決定することができなかった。そのため、0.5% KCl あるいは 0.5% CaCl_2 置換ゲルを除いて、ゲルの種類・濃度、塩の種類および塩濃度について 3 次元配置の分散分析を行った。その結果、ゲルの種類・濃度の主効果 ($F(3,571) = 67.63$, $p < 0.001$), 塩の種類・濃度の主効果 ($F(1,571) = 56.92$, $p < 0.001$), 塩濃度の主効果 ($F(2,571) = 269.49$, $p < 0.001$), ゲルの種類・濃度と塩濃度の交互作用 ($F(6,571) = 7.60$, $p < 0.001$), 塩の種類と塩濃度の交互作用 ($F(2,571) = 12.69$, $p < 0.001$) については 0.1% 水準で有意となった。塩の種類については、KCl 置換ゲルの塩味強度が CaCl_2 置換ゲルよりも高いと評価された ($p < 0.001$). これは CaCl_2 では苦味が強かったためであろうと考えられる。0.8% 寒天ゲルでは 1.2% 寒天ゲルよりも塩味強度は高く、寒天ゲルはジェランガムゲルよりも塩味強度は高いと評価された ($p < 0.001$). しかし、寒天ゲルとジェランガムゲルの KCl 置換ゲルのグラフを 1.0% NaCl ゲルの塩味強度で重ね合わせるとほぼ重なり合い、1.0% NaCl ゲルの塩味強度が同じであれば有意差はなかったのではないかと考えられる。また、 CaCl_2 置換ゲルについては、同じ操作を行うと寒天ゲルの評価値のほうが低くなった。塩の種類・濃度が同一の場合、異なるジェランガム濃度ゲル間では塩味強度に有意差は認められなかった ($p > 0.05$). また、ゲル濃度と塩

Figure 7 Salt intensity of agar gels containing salts

●: 0.8% agar gel, ▲: 1.2% agar gel, (a) Agar gels containing potassium chloride and sodium chloride, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%. (b) Agar gels containing calcium chloride and sodium chloride, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

Figure 8 Salt intensity of gellan gum gels containing salts

●: 1.2% gellan gum gel, ▲: 1.6% gellan gum gel, (a) Gellan gum gels containing potassium chloride and sodium chloride, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%. (b) Gellan gum gels containing calcium chloride and sodium chloride, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

の置換濃度が共に高い場合には塩味強度は低いと判定され、反対にゲル濃度と塩の置換濃度が共に低い場合には塩味強度は高いと評価された ($p < 0.001$).

寒天ゲルおよびジェランガムゲルでは融解温度が体温よりも高いために、ゲル中の呈味物質が味蕾へ到達するメカニズムはゲルの破碎により形成される新断面からの呈味物質の流出および舌に接する断面からの呈味物質の直接の移動によると考えられる。しかし、寒天ゲルにおいては、官能評価値はすべての破断特性値との間あるいは離漿率との間で相関が認められなかつ

た ($p > 0.05$)。一方、ジェランガムにおいては、CaCl₂ 置換ゲルでのみ官能評価値と離漿率との間で強い相関が認められ ($p < 0.01$)、離漿率が高くなると塩味強度は低くなった。一般に水分子がゲルから多く流出するとそれに伴って溶出する塩類の量は多くなり、呈味強度は高くなる。しかし、CaCl₂ 置換ゲルでは反対の評価がなされた。これは呈味物質の流出量の増加に伴って CaCl₂ の有する苦味が強まり、塩味強度としては低く評価されたのではないかと考えられた。

以上の結果から、寒天ゲルとジェランガムゲルにお

いて NaCl を KCl あるいは CaCl_2 で置換した場合、塩味強度がこれらの塩によるゲル化の促進や抑制、またそれに伴う化学的拘束あるいは物理的拘束の強弱によって受ける影響は小さく、むしろ置換した塩の味質によって大きく影響を受けると考えられた。

この研究は財団法人ソルト・サイエンス研究財団の研究助成費により行った。研究の助成に対し、ソルト・サイエンス研究財団に深く感謝申し上げる。

引用文献

- 上平恒, 逢坂昭 (1993) 生体系の水, 講談社サイエンスティフィク, 東京, pp30
- Guinard, J.X. and Marty, C. (1995) Time-intensity measurement of flavor release from a model gel system: effect of gelling agent type and concentration. *Journal Food Science*, **60**, 727-730.
- Jaime, I., Mela, D.J. and Bratchell, N. (1993) A study of texture-flavor interactions using free-choice profiling. *Journal of Texture Studies*, **8**, 177-188.
- Morris, V.J., Kirby, A.R. and Gunning, A.P. (1993) A fibrous model for gellan gels from atomic force microscopy studies. Progress in Colloid and Polymer Science -Physical Chemistry and Industrial Application of Gellan Gum-, Springer, Tokyo, pp.102-108.
- Moritaka, H., Fukuba, H., Kumeno, K., Nakahama, N. and Nishinari, K. (1991) Effect of monovalent and divalent cations on the rheological properties of gellan gels. *Food Hydrocolloids*, **4**, 495-507.
- Moritaka, H., Nishinari, K., Nakahama, N., and Fukuba, H. (1992) Effects of potassium chloride and sodium chloride on the thermal properties of gellan gels. *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, **56**(4), 595-599.
- Moritaka, H., Takeuchi, M., Okoshi, H. and Fukuba, H. (2002) Particle and matrix gels of gellan gum: effects of filler particles on rheological properties of matrix gel. *Food Hydrocolloids*, **16**, 175-182.
- Moritaka, H., and Naito, S. (2002) Agar and gelatin gel flavor release. *Journal of Texture Studies*, **33**, 201-214.
- Wilson, C.E. and Brown, W.E. (1997) Influence of food matrix structure and oral breakdown during mastication on temporal perception of flavor.

Journal of Sensory Studies, **12**, 69-86.