第7表 乾湿田別その他と含油量検定表

				点数 (N)	平均 値	F 検 定	t 検 定
乾, 湿田別と含油量		乾 田 半 々		18 14	42.91 43.20	$F_0=2.303 < F_{17}^{13}$	$t_0=0.424 < t$
直播, 移植別含油量		直 播 移 植		26 14	41.59 41.89	$F_0=1.531 < F_{13}^{25}$	$t_0=0.390 < t$
収 穫 後 の 乾 油 量 と 量	むらさき (畑作)	野 地	積 干	14 30	41.00 41.97	$F_0=2.33 < F_{13}^{29}$	$t_0=1.320 < t$
	同 上 (裏作)	野 地	積 干	3 29	40.54 43.35	$F_0=1.378 < F_{28}^2$	$t_0=2.086 > t^*$
	黒 種 (畑作)	野 地	積 干	15 39	41.30 41.89	$F_0=1.650 < F_{14}^{38}$	$t_0=0.878 < t$
	同 上 (裏作)	野 地	積 干	5 34	40.08 43.24	$F_0=1.208 < F_4^{33}$	$t_0=2.702 > t^*$

(3) 水田裏作菜種は畑作に比して、明らかに含油量が高い。水分の少ないものは含油量が高い。収穫時期の早いものは油が少い等に、有意性の関聯を認めた他は、油分を増す条件について明らかにし得なかつた。

文 献

- 1) 千葉農試報告: 54, 57 (1953).
- 2) 北川敏男, 増山元三郎: 新編統計数値表, (1952).
- 3) 北川敏男: 実験計画法講義, I, 145 (1955).
- 4) 岩佐亮二: 農事試験の設計と括め方 (1949).

シャーベット安定剤に関する研究

(1) 水 和 性 の 問 題

原 実*・小 島 弘 嗣*

(MINORU HARA) (HIROSHI KOBATA)

I 緒 言

アイスクリーム, シャーベット等の冷菓用安定剤としてゼラチン, CMC, アルギン酸ソーダ, ペクチン等の親水性膠質物が使用されているが, これらの効果, 使用濃度などは経験による結果からの推察が多く, これを理論的に究明せんとする報文は少ない。本研究はシャーベットなどの酸性冷菓に対する安定剤として, アルギン酸プロピレングリコールエステル (以下 P. G. A. と略記する), ペクチン, トラガントガム, アラビアガム, CMC, アルギン酸などについて乳酸添加による粘度挙動, 毛管上昇性等から酸に対する安定性を考察し, さらに0.35%

乳酸中での極限粘度 $[\eta]$ の測定から水和性を算出し, この水和能力の大小からシャーベット安定剤としての効果の検討および個々の膠質物の最低使用濃度を算出したものである。本実験の結果, P. G. A., pectin, tragacanth gum などがシャーベット安定剤として有効であることが考察でき, 殊に P. G. A. の優れた水和能を知ることを得た。

II 実 験

1. 乳酸添加による粘度挙動, 毛管上昇性

試料膠質物各々の 0.6%, 1.0%, 2.0% の水溶液を作製し, 10% 乳酸各ccおよび水各 cc を添加して, 試料濃度 0.3%, 0.5%, 1.0%, 乳酸濃度 0~3% のものを調製し, 一夜放置後 20°C において東工試型粘度計にて

* 鴨川化工株式会社鴨川工場
1957 年 7 月 10 日受理

粘測し、この粘性挙動を調べた。また同溶液について高橋氏の方法に準じ、東洋濾紙 No.5 を巾 1 cm に切りたる濾紙片の先端に試液を接触せしめ、15分後の液の上昇 mm を測定して各試液の毛管上昇性とした。結果は第1表、第1図の如くである。

第1表 乳酸添加による粘度挙動, 毛管上昇性

a) pectin		粘 度 cp			毛管上昇性 mm		
試料濃度 乳酸濃度		0.3%	0.5%	1.0%	0.3%	0.5%	1.0%
0		2.38	4.12	10.0	23	17.5	9.0
0.1		2.11	3.85	9.9	21.5	20.0	8.5
0.2		2.06	3.80	9.75	26.5	21.0	8.5
0.3		2.00	3.74	9.62	24.0	21.0	9.0
0.4		2.00	3.72	9.62	21.5	19.5	10
0.5		2.00	3.72	9.50	29.0	22.0	10
0.7		2.00	3.63	9.50	25.0	20.5	10
1.0		2.00	3.68	9.50	25.5	19.5	11
1.5		2.06	3.77	9.62	28.0	21.5	12.5
2.0		2.08	3.80	9.75	26.0	16.5	11.5
3.0		2.11	3.70	9.90	27.0	16.0	11.5

b) tragacanth		cp			mm		
0		9.77	25.0	241	12.0	8.5	4.0
0.1		7.00	18.9	228	12.5	11.0	6.5
0.2		6.33	18.13	226	13.0	11.0	7.5
0.3		6.33	17.57	219	13.5	12.5	6.0
0.4		6.05	17.45	212	15.0	11.0	8.0
0.5		6.05	17.05	206	15.0	10.0	9.0
0.7		6.05	16.63	200	14.5	10.0	7.0
1.0		6.05	16.05	200	14.5	12.5	9.0
1.5		6.05	17.17	200	14.5	11.0	8.5
2.0		6.05	17.57	206	13.5	11.5	9.0
3.0		6.05	17.30	210	13.5	11.0	8.5

c) gelatin		cp			mm		
0		1.35	1.95	53.2	34.5	27.5	3.0
0.1		1.76	2.35	21.4	40.0	26.5	9.5
0.2		1.76	2.41	14.0	30.5	28.0	11.5
0.3		1.68	2.41	12.15	31.0	27.5	13.0
0.4		1.68	2.32	10.35	31.0	27.5	14.0
0.5		1.64	2.32	10.35	35.0	30.5	12.5
0.7		1.62	2.25	9.47	36.0	28.5	13.5
1.0		1.62	2.22	8.88	33.0	27.5	14.5
1.5		1.58	2.19	8.43	35.0	25.5	17.5
2.0		1.58	2.18	8.14	33.0	31.0	18.0
3.0		1.58	2.16	7.4	35.0	30.5	18.5

d) alabic		cp			mm		
0		1.028	1.15	1.35	54.5	45.0	43.0
0.1		1.00	1.00	1.07	57.5	48.5	46.0
0.2		1.00	1.00	1.06	50.5	48.0	44.5
0.3		1.00	1.00	1.06	50.5	49.0	44.5
0.4		1.00	1.00	1.04	58.5	50.0	49.0
0.5		1.00	1.00	1.04	56.0	50.0	48.5
0.7		1.00	1.00	1.04	49.5	50.0	50.5
1.0		1.00	1.00	1.04	53.5	54.0	48.0
1.5		1.00	1.00	1.05	57.0	52.5	48.0
2.0		1.00	1.00	1.055	56.0	48.5	48.0
3.0		1.03	1.03	1.11	51.5	49.5	46.5

e) CMC	cp			mm		
0	10.35	25.0	123.0	15	9.5	6.0
0.1	4.62	13.75	89.5	19.5	10	5.0
0.2	4.28	10.7	76.2	17.5	10	5.5
0.3	3.85	9.35	67.5	18.0	9.5	6.5
0.4	3.57	7.84	60.0	18.5	10.5	4.5
0.5	3.33	7.15	54.0	18.5	10.5	4.5
0.7	3.02	6.32	46.0	23.5	10.5	5.0
1.0	2.75	5.5	40.0	26.0	12.0	8.0
1.5	2.64	4.6	37.0	27.0	13.0	16.0
2.0	2.47	4.4	34.0	27.5	13.5	18.0
3.0	2.42	4.0	32.6	26.5	15.0	17.0

f) Na-alginate	cp			mm		
0	17.0	34.8	158	13.5	9.5	6.0
0.1	9.6	25.2	123	14.5	9.5	5.5
0.2	8.13	20.7	117	14.0	9.5	5.5
0.3	8.13	19.2	114	12.0	9.0	5.0
0.4	7.85	19.2	116	9.0	7.5	5.5
0.5	7.85	19.2	119	9.5	9.0	5.5
0.7	7.85	23.4	630	13.0	10.0	5.5
1.0	8.87	104.5	1600	16.5	10.0	6.0
1.5	20.7	96.2	—	27.0	15.0	7.0
2.0	34.0	56.2	—	37.0	25.0	9.5
3.0	14.8	—	—	33.5	34.0	11.5

g) P.G.A.	cp			mm		
0	5.08	9.35	37.7	18.5	10.0	6.0
0.1	3.85	7.75	35.8	20.0	12.5	6.0
0.2	3.71	7.3	35.5	21.0	13.0	4.5
0.3	3.58	7.15	34.8	19.0	13.0	6.0
0.4	3.57	7.0	36.3	19.0	14.0	5.5
0.5	3.49	6.72	36.3	18.5	13.0	5.0
0.7	3.44	6.87	37.7	18.5	12.0	5.0
1.0	3.44	6.87	37.7	18.0	12.0	5.0
1.5	3.44	6.92	38.0	19.0	11.5	4.0
2.0	3.49	7.0	38.5	18.5	10.5	5.0
3.0	3.58	7.15	40.0	19.5	10.5	4.5

第1図 乳酸添加による粘度変化

考 察

乳酸添加による粘度低下は CMC が最も大きい。Na-alginate がゲル化析出寸前に見掛の粘度を上昇するに対して CMC ではこのような現象が見られない。すなわち Na-alginate の場合は、酸の添加で初め分子形状の

収縮を生じ、次で分子相互の運動抑制による見掛粘度の増大を経て、遂にアルギン酸のゲルを生成するに至る。而してこのアルギン酸ゲルはなお多量の水和水を有しているため、巨大なゲル状を呈する。CMC ではこの如き傾向が見られず、酸の添加は粘度低下を増進し、微細なゲルを沈澱するに至る。アルギン酸とセンイソグリコール酸の分子形態の相違、および水和性の差異によるものである。

CMC, Na-alginate とも酸の添加により毛管上昇値を増大し、殊に Na-alginate では見掛粘度の増昇領域において明らかに毛管上昇値を大きくしていることは、遊離水が多くなって行く為であつて、酸による Na-alginate の粘度上昇が水和性増大に起因するのではなく、分子運動低下に基づくゼリー状態への接近と考えられるのである。

gelatin は本実験の試料では 10% 液 20°C で既にゼリー状態が認められたが、これに乳酸を添加すると直ちにゼリー状は消失する。ゼラチン電荷の中和から電荷の変換による分子形状の極端な変動のためであろう。

alabic gum はそれ自体相当低粘度で水和性も微細なものと思われるが酸による粘度低下も明確に認められる。

pectin, tragacanth, P.G.A. などは、若干の粘性低下の後全く安定となる。これ等がシャーベット安定剤として有効なものであることを推察出来る。

2. 試料の濃度粘度曲線

P.G.A., CMC, tragacanth, pectin, gelatin, alabic などについて各濃度液を作製し、温度 20°C、東工試型粘度計にて粘測した結果は第2表の如くである。この結果から $\log \eta_r$ と C との関係を図示すると第2図のようになる。本実験では 0.35% 乳酸液中での粘度測定を同様の方法で行い、比較検討したが、緒言にて述べたる如く 0.35% 乳酸が一般シャーベットの基本酸度と考えたか

第2表 濃度と粘度の関係 (1)

試料 濃度	P.G.A.	CMC	traga- canth	pectin	alabic	gela- tin
	cp	cp	cp	cp	cp	cp
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.01	1.16	1.33	1.16	1.08	1.01	1.01
0.05	1.65	2.57	1.78	1.29	1.055	1.01
0.1	2.22	3.93	2.68	1.46	1.08	1.05
0.2	3.36	6.93	4.79	1.84	1.13	1.12
0.3	4.87	10.45	7.9	2.31	1.18	1.23
0.4	6.70	14.65	11.95	2.92	1.24	1.33
0.5	9.36	20.5	17.55	3.57	1.25	1.51
0.6	12.9	28.3	27.5	4.47	1.29	1.76
0.8	22.1	51.4	80.0	6.65	1.37	2.7
1.0	28.3	89.1	195	10.2	1.48	5.14

第2図 濃度粘度関係

(2) 0.35% 乳酸液中

試料	P.G.A	CMC	traga-	pectin	alabic	gela-
濃度	cp	cp	canth	cp	cp	tin
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.01	1.045	1.03	1.05	1.03	1.00	1.00
0.05	1.22	1.06	1.19	1.12	1.00	1.04
0.1	1.49	1.23	1.47	1.25	1.01	1.11
0.2	2.19	1.76	2.43	1.59	1.03	1.28
0.3	3.22	2.9	4.14	2.00	1.03	1.45
0.4	4.71	4.19	7.13	2.56	1.06	1.62
0.5	6.75	6.88	11.73	3.27	1.06	1.79
0.6	9.80	9.97	24.1	4.04	1.09	1.98
0.8	18.9	21.2	71.0	6.20	1.11	2.32
1.0	36.0	49.6	207	9.45	1.15	2.74

らである。

考察

(1) 一般に低濃度領域に於て、濃度依存性が大であるが、これは Na-alginate, CMC などの高分子電解質において顕著に認められるものであり、他のものでは、それ程極端ではない。gelatin が凹曲線となるのは、濃度の拡大にともない、ゼリー化の状態を呈するからである。

(2) 0.35% 乳酸中では殆んど直線状となり、ARRHENIUS の式 $\log \eta = KC$ ($K = \text{const.}$) に近似する。乳酸の添加によつて低濃度領域における分子形状の特異性が抑制されるためと考える。gelatin のゼリー化能の低下も (1) と比較して明確である。

3. 水和性の検討

0.35% 乳酸中の相対粘度 η_r と濃度 C (g/100 cc) の関係から、比粘度 η_{sp} を求め、 $\eta_{sp}/c \sim c$ 関係を求めると第3図の如くなる。各々の曲線を $C \rightarrow 0$ に外挿して各試料の極限粘度 $[\eta]$ を求めると次の通りとなる。

P.G.A. 4.1, tragacanth 2.8, CMC 0.5, pectin 2.2, gelatin 1.6, alabic 0.14

極限粘度が分子のからみ合いなどの影響を全く受けずに、分子の水和性だけによるものと考え、上の数値は直ちに各試料 0.35% 乳酸中での水和力の大きさを示すこととなる。この考え方で考察すると、まず P.G.A. の水和性大なのが目立つ。tragacanth, pectin 等も相当な水和性を有する、alabic の水和性は極めて小さく、CMC も酸性液中ではその水和能力が薄弱であることを表わしている。此処で注目すべきは tragacanth gum

第3図 $\eta_{sp}/c \sim c$ 関係

は、その 1% 液の粘度が P.G.A. のそれより数倍高い数値を有し、然も酸による粘度挙動も安定であるに拘らず、その $[\eta]$ は P.G.A. より相当小さい事である。tragacanth gum の粘性は、勿論その水和性にも起因するが、複雑な分子相互のわく組構造による構造粘性が大きな factor なのであろう。

加藤氏⁴⁾の試みた方法に準じて EINSTEIN の式 $[\eta] = 0.025 V$ から水和容積および溶液全体の水を水和するに要する試料濃度を計算すると第3表の通りとなる。

加藤氏²⁾はアルギン酸ソーダの水和性の判定として 4 N NaOH 液中での $\eta_{sp}/c \sim c$ 関係を測定し、 $C \rightarrow 0$ の外挿から極限粘度 $[\eta]$ を求め、さらに EINSTEIN 式 $[\eta] = 0.025 V$ からアルギン酸ソーダ水和層を含む見掛上の容積 V を算出している。この場合 V はアルギン分子に結合した多数の水和水を含む作用球容積として考え、

V = アルギン 1 g の結合する水和水 cc とした。

この加藤氏の試みた方法に準じ $[\eta] = 0.025 V$ から上記 6 種の膠質物の水和容積および溶液全体の水を水和するに要する試料濃度を計算すると第3表の通りとなる。

第3表 0.35% 乳酸中での水和性

試料	水和水量	全体の水を水和する濃度
P.G.A.	164	0.61
CMC	20	5.0
tragacanth	112	0.89
pectin	88	1.39
gelatin	64	1.56
alabic	5.6	17.9

例えば固形分 30% のシャーベットミックスの全水量を水和するに要する試料量を上の結果から計算すると、次の様になる。

P.G.A. $0.61 \times 0.7 = 0.421\%$, CMC 以下同様に 3.5% tragacanth 0.625%, pectin 0.97%, gelatin 1.09%, alabic 12.5%

固形分中の大部分が砂糖であり、砂糖自体もその分子中の—OH 基によつて水和すると考えられるので、この影響を考慮すれば、上の数値はなお減少するはずである。以上の計算は 0.35% 乳酸水溶液中で各試料分子が多数の水を水和し、この水和水と各試料分子とで、球形粒子を形成するという仮定に基づくものであつて、上の数値をそのまま信頼することは危険である。但し各試料の水和性比較の意味において大きな意義を有するものと考ええる。

III 結 語

シャーベット安定剤として、数種の試料について乳酸安定性、水和性などを検討した。その結果 P.G.A. が最もすぐれ、次で tragacanth gum, pectin などに効果あることを推測した。CMC、アラビアガムでは一般使用濃度で、その効果を期待する事は困難であると考えられる。

文 献

- 1) 高橋武雄：「海藻工業」(1946)。
- 2) 加藤健司：北大，水産研究彙報，4，(1) (1953)。