- 9) SWAIN, T. and HILLIS, W.E.: *J. Sci. Food Agr.*, **10**, 63 (1959).
 10) 中林敏郎・鶴飼暢雄: 食品工誌, **10**, 211 (1963).
 11) BATE-SMITH, E.C.: *Biochem. J.*, **58**, 122 (1954).
 12) VETTER, J.L., STEINBERG, M.P. and NELSON, A.I.: *J. Agr. Food Chem.*, **6**, 39 (1958).
 13) 三浦 洋・萩沼之孝・水田 昂: 園芸, **32**, 27 (1963).
 14) 三浦 洋・萩沼之孝・高野和子・鈴木明子: 缶詰時報, **44**, (2), 43 (1965).
 15) 瓜谷郁三: 農産技研誌, **1**, 205 (1954).
 16) 瓜谷郁三: 食糧の低温処理に関する研究推進会議資料 (1963).

(1965 年 4 月 30 日受理)

アルギン酸塩の食品工業への応用に関する研究（第2報）

アルギン酸ナトリウムのゼリー形成能について

笠原文雄*・小林 貢*

アルギン酸ナトリウム（以下 Na-Alg と略記）は 2 価以上の金属（Mg および Hg 塩を除く）と反応して不溶性塩を生成し、ゼリーを形成する¹⁾。著者らは Na-Alg 中の Na^+ の一部を Ca^{+2} で置換することによりゼリーを形成させる方法につき種々研究を行なった²⁾。その結果この方法によるアルギンゼリーはゼラチン、寒天などのゼリーとはつぎのような点で著しく異なった特性のあることを発見した。すなわち (1) ペクチンゼリーは酸と糖を必要とするが、アルギンゼリーは全く不要である。(2) 熱に対して安定であって煮沸殺菌が可能である。(3) 300°C 付近の高熱に対しても安定であってパン、ビスケットなどにそう入できる。(4) 離水性がないのでゼリーの萎縮がない。(5) 高濃度の糖に対してもゼリーの緊縮がない。(6) 「はぎれ」がよい。(7) ゼリーが透明で、かつ着色が非常に鮮明である。(8) 球形ゼリーを作るのに装置がはなはだ簡単である。(9) 低濃度ですむため経済的である。

これらの特性によりアルギンゼリーは食品工業の発展、改良に広く寄与できるものと考えられる。従来アルギンゼリーに関する研究ははなはだ少なく、その応用された例もほとんどない。今後の食品工業への応用に資するため反応液の種類（本実験では無機、有機のカルシウム塩として塩化カルシウム、酢酸カルシウムについて実験した。）、濃度、時間および温度、また Na-Alg の重合

度、濃度などにわたって、ゼリーの形成条件、ゼリーの性状、 Ca^{+2} の置換量などの相関関係について検討した。

実験試料および方法

1. 試 料

Na-Alg は君津化学（株）製のもので分析値は第1表のとおりである。

塩化カルシウム、酢酸カルシウム、食塩、および酢酸ナトリウムは市販試薬1級品を用いた。

2. 実験方法

(1) ゼリー調製法

Na-Alg を蒸留水にて完全に溶解後、この Na-Alg の水溶液の一定量 3.5 ml (Na-Alg 純分として 52 mg 含有) を第1図の装置により反応液である塩化カルシウム（以下 A と略記）および酢酸カルシウム（以下 B と略

第1表 Na-Alg 成分表

成 分	別	測 定 値
水	分 (%)	13
粘 度	(1 %) (cp)	550
重 金 属	(%)	0.002
Ca	(%)	0.0783
ヒ	素(ppm)	0.1
	pH	7.26

* 君津化学工業株式会社（東京都千代田区神田司町 1—8）

Studies on the Application of Alginate to the Food Industries. Part II. On the jelly-forming properties of sodium alginate. By HUMIO KASAHARA and MITUGU KOBAYASHI.

第1図 球状アルギンゼリー製造装置

記) 溶液 50 ml 中に滴下する。所定時間静置して Na-Alg の COONa 基の一部を Ca^{+2} で置換せしめ不溶性塩となしたのち、反応液よりとり出し蒸留水にて水洗する。この際の球状アルギンは外皮部は主としてアルギン酸カルシウムよりなり、中心部はほとんど液状のアルギン酸ナトリウムよりなる。これを 2~3 時間放置すると次第に Ca と Na は相互に位置を交換し均一なゼリーを形成する。これを試料として用いた。

(2) ゼリーの食感および保形性

ゼリーの良否を決定する第1の要素は食感と保形性である。Na-Alg ゼリーの食感と保形性は主として Ca^{+2} の置換量に左右される。 Ca^{+2} の置換量が多ければゼリーの保形性はよいが堅くなりすぎて食感が悪くなる。また逆に少ないと保形性は悪く、ゼリーは軟弱で食感もよくない。そこで食感、保形性、 Ca^{+2} の置換量の相関関係について検討した。その方法とてまず調製後のゼリーを蒸留水中に 24 時間浸漬したものについて「食感」および「キレツ」の有無を観察した。

(3) ゼリー膨潤度測定法

調製後のゼリーを蒸留水に浸漬しておくとき吸水して徐々に膨潤するが、 Ca^{+2} の置換量の少ないものほど膨潤度が大きく、やがてキレツを生ずる。逆に Ca^{+2} の置換量が多ければ全然膨潤しない。 Ca^{+2} が適度に置換していれば、ある一定まで膨潤するがそれ以上に膨潤しない。この膨潤度は保形性に直接関係しているため膨潤度と Ca^{+2} 置換量との相関関係について検討した。膨潤度は膨潤率をもって次式により求めた。

$$G = (1/0.7 - 1) \times 100$$

G: 膨潤率

I: 24 時間浸漬のゼリーの径

0.7: 調製後のゼリーの径 (cm)

(4) Ca^{+2} 置換量の測り方

Ca^{+2} の定量法はキレート滴定法⁹⁾により MX 指示薬を用い pH 12 付近で EDTA 溶液により滴定した。反応液を直接滴定する方法とゼリーを灰化後溶液として滴定する方法とを行なった。いずれの方法ともほとんど同値を得たので通常は反応液を直接滴定する方法を行ない、反応液中に添加物がある場合にかぎりゼリーを灰化後塩酸に溶解したのち、溶液を滴定した。アルギン酸カルシウム (以下 Ca-Alg と略記) 量については、 Ca^{+2} の置換量から Ca^{+2} がつぎの (1) および (2) の反応式により完全に Ca-Alg に変化しているものとして算出した。

実験結果および考察

1. 反応時間の影響

食感、保形性について予備テストを行ない、その結果から Na-Alg の粘度 (1% 溶液) 250 cp のものを 2% に溶解し、反応液濃度は A については 0.7%, B については 0.6% とした。この両者の反応液 50 ml 中の Ca^{+2} 量は第 2 表のとおりである。

反応液の温度は $15^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ とした。(以下とくに記さないかぎりこの温度で実施した。) 以上の実験結果を第 3 表および第 2 図に示す。まず A の場合は反応時間 2~6 分までは、ゼリーは軟弱で食感および保形性は悪く膨潤度も非常に大きい。8~10 分になると食感、保形

第 2 表 反応液中の Ca^{+2} の量

反 応 液 別	理 論 値 (mg)	定 量 値 (mg)
A	68.5	68.1
B	75.9	64.6

第 2 図 反応時間と Ca-Alg 量

第3表 反応時間の影響

反応液別 測定項目 反応 時間(分)	A				B			
	保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca ²⁺ 置換量 (mg)	保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca ²⁺ 置換量 (mg)
2	キレツ有り	ごく軟弱	測定不能	1.002	キレツ有り	ごく軟弱	測定不能	1.002
4	"	軟弱	85.7	1.503	"	軟弱	"	1.440
6	"	やや軟弱	85.7	2.004	"	"	71.4	1.440
8	"	良好	57.1	2.505	"	"	71.4	2.004
10	無し	"	42.8	3.006	無し	やや軟弱	57.1	2.004
12	"	堅い	21.4	4.008	"	良好	57.1	3.006
14	"	"	14.2	4.509	"	"	42.8	3.006
16	"	"	14.2	5.010	"	やや堅い	12.8	4.008

第4表 反応液の濃度の影響

反応液別 測定項目 反応 液濃度(%)	A				B			
	保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca ²⁺ 置換量 (mg)	保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca ²⁺ 置換量 (mg)
0.2	キレツ無し	ごく軟弱	測定不能	1.503	キレツ有り	ごく軟弱	測定不能	0.701
0.4	有り	軟弱	"	2.004	"	軟弱	"	2.004
0.6	"	良好	71.4	2.505	無し	良好	57.1	3.004
0.8	無し	"	42.8	3.006	"	やや堅い	12.8	3.507
1.0	"	やや堅い	42.8	5.010	"	堅い	12.8	4.509

性とも良好であり、12分以上ではゼリーの保形性は良好であるが、堅くなり食感不良になる。Ca-Alg の生成量については保形性および食感が好適な範囲は 40~57% である。B の場合は反応時間 10 分まではゼリーは軟弱でキレツが認められ不良であったが 12~14 分になると食感、保形性とも良好となる。このときの Ca-Alg 生成量は約 50% で膨潤度は 42~57% である。したがって A および B のいずれの反応液の場合でも好適なゼリーを得るには Ca-Alg の生成量は 40~50% がよく、このもののゼリーの膨潤度は 42~57% の範囲である。反応時間は A では 8~10 分、B では 12~14 分が最適であるが、A よりも B のほうが Ca²⁺ の置換速度が遅いのは、B の反応液中にはかなりの酢酸が含まれているためと推測される。

2. 反応液濃度の影響

Na-Alg の粘度、濃度については前実験と同一にし、反応時間は A については 10 分、B については 14 分とした。この結果は第4表および第3図のとおりである。まず A の場合は濃度 0.6% 以下では保形性は悪いが、0.6% のものの食感はいい。濃度 0.8% になると保形性および食感とも良好、濃度 1.0% になると保形性はよいが食感は堅くなり不良になる。つぎに B の場合

第3図 反応液濃度と Ca-Alg 量

は濃度 0.4% 以下では保形性および食感悪く、0.6% になると保形性および食感とも良好である。濃度 0.8% 以上になると保形性はよいがゼリーは堅くなり食感不良になる。したがって第5表でわかるように反応液 50 ml 中の Ca²⁺ 量が 80 mg になると Ca²⁺ の置換量は多くなりすぎて食感を悪くする。好適な食感のゼリーを得るためには反応液中の Ca²⁺ 量は 60~70 mg が適当で、A の場合は濃度 0.7~0.8%, B の場合は濃度 0.6% 付近がよい。

第5表 反応液濃度と Ca^{+2} 量

反応液別	反応液濃度 (%)	この反応液中の Ca^{+2} 量
A	0.2	17.5
	0.4	38.0
	0.6	58.5
	0.8	72.1
	1.0	88.1
B	0.2	21.7
	0.4	44.7
	0.6	64.6
	0.8	86.6
	1.0	109.7

3. Na-Alg の濃度の影響

Na-Alg の粘度 250 cp (1% 溶液) のものについて溶解濃度 1.0~2.0% の範囲で、反応液 A については濃度 0.8%, 反応時間 10 分, B については濃度 0.6%, 反応時間 14 分として実験した。この結果は第6表および第4図のとおりであり、反応液 A, B いずれの場合も溶解濃度 1.0~1.2% では食感は軟弱で悪く、好適な食感が得られる濃度は 1.5~2.0% であった。保形性についてはいずれの濃度とも良好である。 Ca-Alg の生成量については低濃度ほど多く、膨潤度は小さいにもかかわらずゼリーの食感は軟弱であった。これは Na-Alg 濃度が希薄なときは Ca^{+2} によって生ずる網目構造、立体構造が弱いためであると推察される。

第4図 Na-Alg 濃度と Ca-Alg 量 第5図 Na-Alg 粘度と Ca-Alg 量

4. Na-Alg の重合度による影響

Na-Alg 550 cp (1% 溶液) のものをメタノール中で H_2O_2 を添加して解重合を起こさせ、1% の粘度が各々 100, 250, 350, 550 cp を示すように重合度を調節した。このものについて溶解濃度 2% として実験した。重合度はとくにゼリーの食感に影響するから食品工業に利用の場合は重視しなければならぬ。この結果については第7表および第5図のとおりであり、反応液 A, B いずれの場合も、低重合度のものはもろくて砕けやすく、高重

第6表 Na-Alg の溶解濃度の影響

反応液別 測定項目 Na-Alg 濃度 (%)	A					B				
	保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca^{+2} 置換量 (mg)		保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca^{+2} 置換量 (mg)	
1.0	キレツ無し	軟弱	12.8	2.456		キレツ無し	軟弱	12.8	2.505	
1.2	"	やや軟弱	12.8	2.456		"	やや軟弱	35.7	2.505	
1.5	"	良好	42.8	2.456		"	良好	42.8	2.505	
2.0	"	"	42.8	3.006		"	"	42.8	3.006	

第7表 Na-Alg の重合度による影響

反応液別 測定項目 Na-Alg 重合度 (cp)	A					B				
	保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca^{+2} 置換量 (mg)		保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca^{+2} 置換量 (mg)	
100	キレツ無し	きわめて もろい	測定不能	4.008		キレツ有り	きわめて もろい	測定不能	3.545	
250	"	良好	42.8	3.508		無し	良好	42.8	3.006	
350	"	"	42.8	3.508		"	"	42.8	3.006	
550	"	やや堅い	42.8	3.508		"	"	42.8	3.006	

第8表 反応温度の影響

反応液別 測定項目 反応温度(°C)	A				B			
	保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca ²⁺ 置換量 (mg)	保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca ²⁺ 置換量 (mg)
5	キレツ有り	やや軟弱	57.1	2.174	キレツ有り	やや軟弱	42.8	2.203
10	無	し 良 好	42.8	3.006	無	し 良 好	42.8	3.008
15	"	"	42.8	3.006	"	"	42.8	3.008
20	"	やや堅い	28.4	4.311	"	やや堅い	28.4	4.708
25	"	堅 い	28.4	4.311	"	堅 い	28.4	4.708
30	"	"	21.4	4.311	"	"	20.4	4.708

合度のはやや足が強く粘靱性となって歯切れが悪い。好適な食感を示したものは 250~350 cp (1%) のものであった。また生成する Ca-Alg の量については低重合度のものがやや多く、他は均一であることが認められた。

5. 反応温度による影響

Na-Alg 250 cp (1% 溶液) のものを溶解濃度 2%, 反応液温度 5~30°C として実験した。この結果は第8表および第6図のとおりである。反応液 A および B とも温度 5°C では Ca²⁺ 置換量は少なくゼリーは軟弱であり保形性も悪い。10~15°C では Ca-Alg 量は 50% で好適な食感であった。また反応温度が 20°C 以上になると Ca²⁺ の置換量は急激に多くなり、食感は堅く悪くなることが認められた。したがって反応温度は反応時間と同様に Ca 置換率制御の一因子として重要である。

6. 反応液中の食塩および酢酸ナトリウムの影響

反応液を反ぶく使用していくと反応液中の Ca²⁺ 量は次第に減少して Na⁺ が増加する。しかしこれを全部更新することは経済的でないから Ca²⁺ をつねに補給しながら使用しなければならない。またこのように反応液を

第6図 反応温度と Ca-Alg 量

反復使用していく間に NaCl および CH₃COONa が累積されていくことになる。よってこの影響を知るため、反応液に NaCl, CH₃COONa を各々添加して影響を観察した。その結果は第9表および第7図のとおりである。A および B ともに NaCl および CH₃COONa の量が多くなるに従い Ca²⁺ の置換量は低下するが、これは田村⁴⁾ が明らかにしているように Na⁺ が多くなると Ca²⁺ に対し拮抗的に働き凝析を阻害すると同時に Ca²⁺ の結合反応も阻害するためと考えられる。ゼリーの食感に対しては、NaCl については 0.1% からすでに影響が認められ、CH₃COONa については 3.0% になら

第9表 食塩および酢酸ナトリウムの影響

反応液別 測定項目 NaCl および CH ₃ COONa 添加濃度(%)	A				B			
	保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca ²⁺ 置換量 (mg)	保形性	食感	膨潤度 (%)	Ca ²⁺ 置換量 (mg)
0.1	キレツ無し	やや堅い	28.4	3.004	キレツ無し	良 好	42.8	2.965
0.2	"	"	28.4	2.854	"	"	42.8	2.765
0.3	"	"	28.4	2.964	"	"	42.8	2.743
0.4	"	"	28.4	2.743	"	"	28.4	2.713
0.5	"	"	28.4	2.685	"	"	28.4	2.723
1.0	"	堅 い	14.2	2.456	"	"	28.4	2.525
2.0	"	"	14.2	2.164	"	"	28.4	1.723
3.0	"	"	14.2	1.954	"	堅 い	14.2	1.253

第7図 NaCl および CH_3COONa の濃度と Ca-Alg 量

ないと影響が現われない。また第9表の場合は第1~8表の場合とやや異なり、ゼリー中の Ca-Alg の量が減少しても、ゼリーは徐々に堅くなり膨潤度は減少する。とくに NaCl 添加の場合が顕著である点から反応液には B を使用したほうがよいことが認められる。

要 約

アルギン酸ナトリウムのゼリー形成能について検討し、つぎの知見を得た。

(1) 反応液については、A, B とほぼ同一性状のゼリーを形成するが反復使用する場合には B のほうがよい。

(2) 反応液中の Ca^{+2} の量は 60~70 mg ぐらいの

場合に好適なゼリーが得られる。したがって反応液の濃度は A については 0.8%, B については 0.6% 付近が適当である。

(3) Na-Alg の濃度は 1.5~2.0%, 重合度は 1% 溶液の粘度 250~350 cp を示すものがよい。

(4) Ca-Alg の生成量が少なければゼリーは軟弱でキレツが発生し、食感および保形性は悪く、また Ca-Alg の生成量が多ければ保形性は良いがゼリーは硬くなり食感を不良にする。好適なゼリーを得るには Ca-Alg 量は 40~50% がよい。

(5) 反応時間は A については 8~10 分, B については 12~14 分が適当である。

(6) Ca^{+2} の置換量は Na-Alg の濃度, 重合度, 反応時間, 温度, 反応液中の Ca^{+2} 濃度により影響される。

参 考 文 献

- 1) 高橋武雄: 海藻工業, (産業図書), p. 225 (1951).
- 2) 笠原文雄: 特公 31 年—6189 号 (1956).
- 3) 上野景平: キレート滴定法, (南江堂), p. 130~33 (1957).
- 4) 田村隼史: 工化, **62**, 1840~43 (1959).

(1965 年 5 月 17 日受理)

洋梨の冷蔵・追熟に関する研究 (第1報)

冷蔵と予冷の影響 (その1)

荒木忠治*・青木章平*・鈴木勝芳*・小曾戸和夫**・蔀 花雄*

パートレット種洋梨は収穫後、追熟を必要とする。この追熟について生理機構の解明の不足とあいまって、適正条件および技術が確立されておらず、そのうえ適熟後の日持ちが悪いため、果実としての優秀さにかかわらず消費が制約されている現状である。

洋梨の追熟について外国での報告は少なくないが^{1)~4)}, わが国とは栽培, 気象条件などが異なる点が多いように思われる。最近松田⁵⁾, 杉山ら⁶⁾ は冷蔵および追熟

に対する温度の影響を調べ、収穫後の適度の冷蔵は追熟を均一に進める効果があり、追熟温度は 20°C またはそれ以下がよいことを報告しており、実際市場でも出荷調整と追熟を揃えることを目的とし数日から2週間冷蔵を行なっている⁷⁾。

洋梨の追熟中に顕著な変化を示す成分である澱粉の性状と 2~3 の性質について既に報告したが⁸⁾, 本報では温度を 0~1°C に規制し比較的短期間の冷温処理 (予冷)

* 農林省食糧研究所新庄支所 (山形県新庄市沼田 64)

** 農林省食糧研究所 (東京都江東区深川浜園町 2)

Studies on After-ripening and Cold Storage of Bartlett Pears. Part I. Effect of cold storage and pre-cooling on the quality (1). By CHUJI ARAKI, SHOHEI AOKI, KATSUYOSHI SUZUKI, KAZUO OSODO and HANAO SHITOMI.