愛玉子ゲルの物性

福場博保*・倉田澄子**

Rheological Properties of "Aigyokushi" Gels

Hiroyasu FUKUBA* and Sumiko KURATA**

* Faculty of Home Economics, Showa Women's University,
1-7-57, Taishido, Setagaya-ku, Tokyo 154

** Institute of Environmental Society for Human Life, Ochanomizu
University, 2-1-1, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112

Changes in the rheological properties of "Aigyokushi" gels stood at room temperature were studied. 1) The values for textual properties of the slime extracted within 15 min were very high and gelation occurred, but then they decreased by syneresis, and after a considerable amounts of water were released from the gel, the values increased again a little. 2) The value for the strain of Hookean body of "Aigyokushi" was the highest after standing for 2 h, however, the strain of Voigt, Newtonian and plastoelastic body, was lowest at that time, respectively. 3) Both in the syneresis rate and total amounts of water released from the gels within 10 h were greater than those of low methoxyl pectin gels. However, the calcium and galacturonic acid contents in the released water of "Aigyokushi" gels were lower than those of low methoxyl pectin gels. (Received May 30, 1990)

台湾産のクワ科の植物である愛玉子は、その乾燥した小果から得られる水抽出物が室温下で容易にゲル化する事が知られている。台湾では、この愛玉子の乾燥小果を水中で布袋を用いて抽出し、得られたゾル状のものを、そのまま冷して飲料として利用している。又、我国においても、それ程一般的に利用されている訳ではないが、夏期などに、ゲル化したものを1.5 cm 角位に切り、シロップ等で風味を整えて食用に供している。

この愛玉子ゲルの特徴は、ゲル化の容易さにあり、たとえば、ペクチンなどとは異なり、ゲル化に際して、酸や砂糖あるいは、カルシウムなどの二価の金属イオンの添加を必要とせず、低温に保持する必要もないことが挙げられる。又、ゲル形成能については、HUANG¹⁾等によれば、新鮮小果のもの程強く、貯蔵日数が増すに従い低下するという。

ゲル形成に関与する物質については、以前から研究対象として取り上げられ、水抽出物の主成分がペクチンで

ある事は明らかにされたが^{2)~4)}、高メトキシペクチンか低メトキシペクチンか、という点に関しては、一致した見解は得られていなかった。しかし、HUANG¹⁾等の報告などより、愛玉子小果中にペクチンエステラーゼの存在が示され、元来、小果中に高メトキシペクチンとして存在していたものが、抽出操作時に酵素作用により、エステル結合が水解され、低メトキシペクチンになることが示唆された。一般に、低メトキシペクチンは、カルシウムイオンの存在下で凝集し、ゲル化する^{5)~7)}。又、最近になり、小果からのペクチン質の抽出・精製が行われ、さらに、その構成糖の解明⁸⁾や、ペクチンエステラーゼの分離・精製もなされた⁹⁾。

したがって、現在のところ、愛玉子のゲル化は、酵素反応により、低メトキシ化されたペクチンが、愛玉子に本来含まれていたカルシウムを介して、ペクチン分子間には架橋が形成されることによるものと、説明されている。一方、このようにして形成された愛玉子ゲルの物性に

* 昭和女子大学 (〒154 東京都世田谷区太子堂 1-7-57)

** お茶の水女子大学 (〒112 東京都文京区大塚 2-1-1)

については、下村¹⁰⁾等のテクスチャー特性値を求めた報告があるものの、未だ不明の点が多く、特にそのゲルとしての特徴的な性格については、十分な解明がなされていない。

今回、我々は実際に台湾で用いられている調理条件に従い、粘質物を抽出し、その物性を調べた。すなわち、ゲル化可能な粘質物（以後、ゲル形成物質とよぶ）を水抽出し、室温下（26℃）に放置後、テクスチャー、クリープおよび離漿水量を測定した。その結果より、愛玉子ゲルの物性における特徴的な性質をみた。

尚、ゲル-ゾル転移機構や、ゲル物性の基礎となる保水性についても、ゲルの熱可逆性や、ゲル強度のカルシウムイオン濃度依存性を中心に検討したが、それらについては、次報でのべたいと思う。

実 験 方 法

1. 試料の調製

(1) 愛玉子ゲル形成物質の抽出

乾燥した愛玉子小果（20 g）を木綿製の布袋に入れ、純水（600 ml）の中でもみ出すようにして、粘質物を抽出した。得られた粘質物の中には、ゲル形成に関与する物質（ゲル形成物質）が含まれ、その濃度は、ガラクトン酸として 415 mg%であった。

(2) 低メトキシペクチンゲル

本研究で愛玉子ゲル形成物質の対照として用いた低メトキシペクチンとしては、ユニペクチン（unipeptine LM-SN-325 雪印製）を用いた。濃度は、0.8% ユニペクチンパウダーとし、湯浴上にて溶解後、カルシウム（ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として）をペクチン量に対して 6% 添加し、さらに、希塩酸にて pH 4 に調整した。（これらの濃度は、愛玉子のゲル形成物質中に含まれるガラクトン酸およびカルシウム量と同程度になるように調整したものである。）

2. ゲル形成、付着性等の観察

成形容器から取り出されたゲル形成物質が、10 分以上その形状を保っている状態をゲル状とした。又、同時に口紙を用い、ゲル形成物質の口紙に対する付着性を調べた。又、容器を傾け離漿水の有無およびゲル表面の観察を行った。

3. 物性の測定

ゲル形成物質を直径 1.6 cm 高さ 1.5 cm の成型容器（ガラス製、円筒状）に分注し、一定時間後にテクスチャー、および、クリープ曲線による粘弾性を測定した。測定には、山電レオナー 3305 を用いた。測定条件は、

テクスチャー測定には、直径 0.8 cm のプランジャーを使用し、クリアランス 5 mm で行った。クリープ曲線は、直径 3.5 cm のプランジャーを用い、荷重 1 g を 5 分間、除重 5 分間の条件下で求めた。尚、低メトキシペクチンゲルの物性測定は、室温まで冷却放置後測定した。又、テクスチャー特性値の解析、およびクリープ曲線による粘弾性の解析には、山電のオートアナライザー 3305 を用いた。

4. 離漿水量の測定

ゲル形成物質 100 ml を直径 11.5 cm 高さ 2.5 cm のシャーレに入れ、ゲル化後直ちにシャーレから取り出し、二重にしたガーゼ上に移し、自然落下する液をロートを用いて収集した。測定は、26℃ 保存下および 5℃ 保存下で行った。低メトキシペクチンについても、同様にして離漿水量の測定を行った。

5. カルシウム量の測定

ゲル形成物質中に含まれるカルシウム量の測定は、試料ゲルを乾式灰化後、原子吸光法により測定した。又、離漿水中のカルシウム量測定は、離漿水の稀釈液を、原子吸光法により測定した。

6. ガラクトン酸の測定

ペクチンの定量は、BITTER と MUIR¹¹⁾ のカルバゾール硫酸法によるガラクトン酸の定量により行った。即ち、0.25 M ホウ酸ナトリウムを含む硫酸溶液 5 ml に、試料液（4~40 μg のウロン酸を含む）1 ml を加え、湯浴上 10 分加熱後冷却し、カルバゾール・アルコール溶液（12.5 mg カルバゾール/10 ml エタノール）0.2 ml 添加し、再び湯浴上 15 分加熱後、波長 530 nm の吸収をみた。

結 果

愛玉子の水抽出物は、ゲル化が非常に速やかに進行する。たとえば、本実験条件下では、水抽出開始後直ちにゲル化が開始され、約 10 分後には、十分な強度を有するゲルが形成され、ゲル化がほぼ完了する。したがって、抽出開始から容器への分注終了までに要する処理操作を可及的に速やかに行う必要がある。なお、このようにして得られたゲルは、約 6 時間ゲルとしての形状を保持する。

Fig. 1 は、愛玉子ゲルおよび対照に用いた低メトキシペクチンゲルのテクスチャー特性値の経時的変化を示したものである。愛玉子ゲルの、かたさ・付着性・凝集性・ガム性いずれも抽出開始直後約 10 分以内に極大値を示した。又、前三者については、放置時間約 5 時間

前後に再び高い値を示した。一方、低メトキシペクチンゲルでは、かたさ・凝集性・ガム性共に360分間に渡り、ほぼ一定の値を示した。付着性についても100分迄は急増したものの、その後非常にゆるやかに増加した。

Table 1 は、愛玉子ゲル性物質についてゲル化の有無、ロ紙に対する付着性、離漿水の有無およびゲルの外

Fig. 1 Time courses for the changes in texture of "Aigyokushi" gels and low methoxyl pectin gels by standing at room temperature

(A) : Hardness, (B) : Cohesiveness, (C) : Adhesiveness, (D) : Gammness, ●—● : "Aigyokushi" gel, ○—○ : low methoxyl pectin gel.

観について、経時的な変化をまとめたものである。抽出開始後10分以内にみられる、かたさ等の物性値が極大値を示すゲル (Fig. 1-A, B, C, D) は、Table 1 に示すように外観上表面がなめらかで、全体的に均質であり、しっかりしていた。又、付着性に関しては、ロ紙との接触面全面に渡りほぼ均一に付着した。それに対し、抽出後5時間程度にみられる、物性が極大値を示すゲル (Fig. 1-A, B, C) は、なめらかであるが不均質でもよく、ロ紙との接触面に部分的に不均一に付着した。

愛玉子ゲルについて、室温下における静的粘弾性を、クリープ曲線より求めた。Fig. 2 は、測定中の変形 Δl mm を最初の高さ l で除した値を歪 ϵ (歪の度合) とし、測定時間との歪-時間曲線を求め解析したもので

Fig. 2 Strain-time curve and mechanical model of "Aigyokushi" gel

ϵH : Strain of Hookean body, ϵV : Strain of Voigt body, ϵN : Strain of Newtonian body, ϵPE : Strain of plastoelastic body.

Table 1 Profiles of "Aigyokushi" gels kept at room temperature

Keeping time	Galation*	Syneresis	Appearance	Adhesiveness
1 min	△	--	Homogeneous & Smooth	++
5	○	--	Firm & Smooth	+
10	○	--	"	+
60	○	--	"	±
90	○	±	"	-
120	○	++	Watery	-
180	○	++	"	-
240	○	++	"	±
300	△	++	Heterogeneous	+
420	×	+++	"	++

*Gelation ○ : Firm enough to keep the initial shape for 10 min

△ : Not so firm to keep the initial shape for 10 min

× : Too soft to keep at solid state

ある。図に示すように、8 要素模型を得た。ゲル作成後、室温放置時間を変え、それぞれにつき、クリープ曲線を求め、 ϵH , ϵV , ϵN , ϵPE の各部の粘性・弾性を歪の%で表わし、Table 2 の結果を得た。抽出後の放置時間の異なる各ゲルの、全体の歪 (ϵ Total) は、放置時間と共に最初徐々に減少し、2 時間で最小となり、その後、再び漸増した。これとは対称的に瞬間弾性をあらわすフック弾性部の歪 (ϵH) は、最初増加し、放置時間約 3~4 時間で最大となり、その後減少した。これを全体の歪に対する割合 ($\epsilon H/\epsilon$) でみると、放置時間 2 時間で最大であった。一方、フォークト粘性部 (ϵV)、ニュートン粘性部 (ϵN)、および塑弾性部 (ϵPE) における歪は、全体の歪と同様に、放置時間 2 時間で最小値を示した。

Fig. 3 は、26°C および 5°C 下に保存した時の離漿水量の経時の変化を示している。Fig. 3-(A) はその積算値を示すが、濃度調整をした低メトキシペクチンゲルと比較して、愛玉子ゲルでは、著しく離漿水量が多く、特に 2~5 時間迄が顕著であった。Fig. 3-B は、単位時間当りの平均離漿水量を表わしている。図より、愛玉子ゲルの単位時間当りの離漿水量は、離漿開始時に多く、時間の経過と共に顕著に減少する事がわかった。

Fig. 4, (A) および (B) は、愛玉子ゲルおよび低メトキシペクチンゲルから得られた離漿水に含まれるガラクトース、およびカルシウム量を示している。愛玉子ゲルの離漿水に含まれるガラクトースおよびカルシウムの量は、いずれも低メトキシペクチンのそれらと比べて少ない。離漿水量は、低メトキシペクチンの方が少ない事を考慮すると、低メトキシペクチンゲルの離漿水に含まれるガラクトース、カルシウムの濃度は著しく高いこととなる。

考 察

愛玉子の小果より水中にて抽出されたゲル形成物質は、直ちにゲルを形成するが、この時、テクスチャー特性値の一つである、かたさは、最も高い値を示した。この事は、ゲルの表面にプランジャーが嵌入する時の抵抗が大きい事を示しており、ゲル組織が密で強固である事がうかがわれる。又、ゲル化の速さは、濃度などにより多少異なるものの速やかにおこり、ゲルの体積および保水性が、ゲル化直後に最大であった。

Fig. 3 Syneresis of "Aigyokushi" gels

(A) : Amount of water released from gels during syneresis

(B) : The water releasing rate of gels

●—● : "Aigyokushi" gel (at 26°C)

▲—▲ : "Aigyokushi" gel (at 5°C)

○—○ : Low methoxyl pectin (at 26°C)

△—△ : Low methoxyl pectin (at 5°C)

Table 2 Ratio of strain for "Aigyokushi" gels kept at room temperature

Keeping time (min)	Strain				
	ϵ Total (%)	ϵ H (%)	ϵ V (%)	ϵ N (%)	ϵ PE (%)
25	20.5	0.5 (2.4)*	2.0	2.0	16.5
50	16.8	1.0 (6.0)*	1.7	3.1	11.0
80	16.9	1.2 (7.1)*	1.5	1.8	12.3
120	12.0	1.5 (11.1)*	1.0	1.7	7.9
200	16.2	1.5 (9.3)*	1.4	4.5	8.8
300	19.0	0.8 (4.2)*	2.0	3.3	12.9

ϵ Total : Total strain, ϵ H : Strain of Hookean body,

ϵ V : Strain of Voigt body, ϵ N : Strain of Newtonian body,

PE : Strain of plastoelastic body, * : $\epsilon H/\epsilon \times 100$.

Fig. 4 Galacturonic acid and calcium contents in the water released from gels by syneresis

(A): Galacturonic acid, (B): Calcium
 ●—●: "Aigyokushi" gel (at 26°C)
 ○—○: Low methoxyl pectin (at 26°C)
 ▲—▲: "Aigyokushi" gel (at 5°C)
 △—△: Low methoxyl pectin (at 5°C)

愛玉子ゲルでは、放置時間90～120分位より離漿が始まる。離漿は低メトキシペクチンゲルと比べ非常に速やかにおこり、液量も多い。しかしゲル形成に関与すると考えられる、ガラクトuron酸やカルシウム含量は少ない。このように、離漿が速やかにおこり、かつ、離漿液の組成が大きく異なる事は、ゲルを形成する両者のペクチンの構造上の違いを反映しているものと思われる。クリープ曲線より粘弾性を調べた結果、抽出後約2時間で、歪は最小となり、瞬間弾性（フック弾性）は最大となった。尚、Table 1で示すように、ほぼこの時点で離漿の開始が認められた。テクスチャー特性値である、かたさは、抽出後10分で極大となり、約4時間放置で最も低い値を示した。さらに、約5時間の放置で、かたさは再び高い値を示したが、この時のゲルは、容器から出されても形状を保持できる程度の強度は有していた。放置時間が6時間を過ぎた頃から、テクスチャー特性値は急激に低下し、6～7時間でゲルは、くずれ、ゾル状となった（Table 1）。このゾルの状態は、さらさらした粘性の低い液中に、多数のゲル小塊が不均一に分散した形である。これは、愛玉子小果に元来含まれているカルシウムにより、愛玉子ペクチンの分子間に架橋が出来、さらに分子間に会合が進行し生じたものと思われる。同様なペクチン分子間の高分子化過程に関しては、すでに

川端等¹²⁾¹³⁾によって紹介されている。尚、ゾル中に分散して存在しているゲル様凝集物は、水中煮沸（10分間）を試みても溶解せず、強アルカリ処理により可溶化する。この事から、凝集物内部に働いている結合は強固であると考えられる。一方、低メトキシペクチンゲルでは、愛玉子ゲルと比較し、数時間放置したゲルにおいても非常に安定していた。

以上の事より、愛玉子ゲルは、低メトキシペクチンゲルの物性とは異なり、その内部構造は、常に著しく動的状态にあると推察され、ゲル形成後の物性は、離漿水の放出に伴い、大きく変動する事がわかった。

要 約

愛玉子ゲルの特性を明らかにするために、テクスチャー・クリープの測定、離漿水量ならびに離漿液に含まれるガラクトuron酸・カルシウムの量の測定を、経時的に行った。

(1) 愛玉子ゲルのテクスチャー特性値は、いずれも粘質物抽出直後のゲル化と同時に極大値を示した。又、離漿水が多量に放出された後、再び高い値を示した。

(2) クリープ曲線より歪(%)について検討したところ、離漿開始時に、フック弾性体の歪は最大となり、一方、フォークト粘弾性体・ニュートン粘性体・塑弾性体の歪は最小となった。又、塑弾性による歪が非常に大きい事が特徴的であった。

(3) 愛玉子ゲルの離漿の開始の速さ、および離水の速度は、ゲル化物質の濃度により異なるが、放置時間2時間前後から、液の放出が著しかった。又、6時間放置でゾルとなった。又、愛玉子ゲルの離漿液には、低メトキシペクチンのそれと比べ、水分含量が多く、ゲル形成に関与するガラクトuron酸やカルシウム含量は少なかった。

文 献

- 1) HUANG, Y.C., CHEN, W.P., and SHAO, Y.P.: *Recent Advances in Food Science and Technology*, 1, 308 (1981)
- 2) 三宅 捷・大野成雄：熱帯農学会誌, 2, 1 (1930)
- 3) 三宅 捷・大野成雄：熱帯農学会誌, 4, 295 (1932)
- 4) TSURU, K. and MAEKAWA, K.: 九州女子大学紀要, 14, 73 (1978)
- 5) PADIVAL, R.A., RANGANNA, S., and MANJREKAR, S.P.: *J. Food Technol.* 14, 277 (1979)

- 6) GRANT, G.T., MORRIS, E.R., REES, D.A., SMITH, P.J.C. and THOM, D.: *FEBS Lett.*, **32**, 195 (1973)
- 7) PILNIK, W. and ROMBOUTS, M.: *Carbohydr. Res.*, **142**, 93 (1985)
- 8) KOMAE, K. and MISAKI, A.: *Agric. Biol. Chem.* **53**, 1237 (1989)
- 9) KOMAE, K., SONE, Y., KAKUTA, M. and MISAKI, A.: *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 1247 (1989)
- 10) 下村道子他: 大妻女子大家政学部紀要, 1975 年, 7
- 11) BITTER, T. and MUIR, H.M.: *Anal. Biochem.*, **4**, 330 (1962)
- 12) 川端晶子・澤山 茂・鎌田俊雄: 農化, **53**, 61 (1979)
- 13) KAWABATA, A., SAWAYAMA, S., NAKAHARA, H. and KAMATA, T.: *Agri. Biol. Chem.*, **45**, 965 (1981)

(平成 2 年 5 月 30 日受理)

新 刊 紹 介

実践バイオリアクター —食品製造への展開—

食品産業バイオリアクターシステム技術研究組合編

14.7 × 21 cm, 416 頁, 6,000 円 (本体 5,820 円)

食品化学新聞社, 1990 年刊

品質評価基準

品質評価基準の解説

食品産業バイオリアクターシステム技術研究組合編

19.5 × 27.5 cm, 29 頁 + 45 頁 (2 冊組), 2,800 円

(2 冊組, 本体 2,718 円), 食品化学新聞社, 1990 年刊

食品産業バイオリアクターシステム技術研究組合は、農林水産省の助成を受け「食品産業におけるバイオリアクターシステムの開発」を目的に、昭和 59 年度から産官学の連携による 6 カ年の研究開発事業を実施した。この間、この技術研究組合には、54 の企業が加入し、糖物質の生産、小麦、大豆、乳、血液の各蛋白質からの機

能性蛋白質や新食品素材の開発、調味液 (醤油、酢) の開発、脂質関連物質の改質、製造等の 20 の課題についての研究開発を行った。

「実践バイオリアクター」は、この技術組合の 6 カ年にわたる上記 20 課題の成果集で、食品製造におけるバイオリアクターの応用研究の実例集であり、今後のバイオリアクター技術の発展の礎石として期待される。

一方の「品質評価基準」と「品質評価基準の解説」は、この技術研究組合が、食品産業におけるバイオリアクターシステムの開発事業の一環として、学識経験者および専門家からなる委員会により策定したバイオリアクターを応用する食品製造の際の自主ガイドラインと、その解説書である。この「品質評価基準」は、1. 総論、2. 原材料及びバイオリアクター構成要素の評価、3. バイオリアクターの運転管理、4. 産出物の品質評価、5. 管理・責任、6. 品質基準の今後の運用の 6 章より構成され、バイオリアクター技術の健全な発展のために、関係者は一読を要する本である。

(N)