

蜜豆缶詰内の寒天ゲルに関する研究—Ⅲ*

寒天ゲルの着色法について

小島良夫・大庭安正・白石友義・鹿田敏明

Studies on the Agar Gel in Canned "Mitsumame" — Ⅲ.
On the Method of Colouring Agar Gel.*

By

Yoshio KOJIMA, Yasumasa ŌBA, Tomoyoshi SHIRAISHI,
and Toshiaki SHIKADA

The pigment of coloured agar gel in canned "Mitsumame" has often been found to dissolve in syrup and colour the other fruits for the purpose of sterilizing and storing it.

The authors have made an attempt to produce the salts of colouring matter which is insoluble and thermostable in the agar gel with a view to protecting dissolved pigment from the coloured agar gel.

The results obtained are as follows.

1. Pigment in the coloured agar gel fixed with potassium alum was dissolved out with its weakness against heat.
2. The fixing method of pigment in agar gel with cationic surface active agent was found to be most effective than with any other fixing materials.
3. Pigment dissolved from coloured agar gel colours syrup, follows to make fruits get colour and it's concentration in syrup gradually decreased.

ま え が き

一般に蜜豆罐詰ではその内容物の色彩効果を揚げるために、赤や緑に着色した寒天ゲルを少数混入する方法が採用されている。しかしながらこの着色寒天ゲルは罐詰製造工程における殺菌加熱のため、或いは貯蔵中シラップと寒天ゲル中の水との拡散作用により色素が溶出して褪色を来す。

しかも溶出した色素は他の内容物であるシラップや果実を着色して蜜豆罐詰の商品的価値を低下させているのが屢々見受けられる。この着色に用いられている食用色素類は殆んど水に可溶性の酸性色素の塩であつ

※ 水産講習所研究業績 第320号, 1961年1月18日 受理。
Contribution from the Shimonoseki College of Fisheries, No. 320.
Received Jan. 18, 1961.
1960年4月 日本水産学会年会(東京)にて発表

て、ゲル中網目状構造の寒天の間隙を填した水に溶解している。

それ故、罐詰の殺菌加熱の工程中や貯蔵中に寒天ゲル内へのシラップの浸透に伴う拡散作用によって寒天ゲル中の色素が次第にシラップ中に溶出し、更に果実に接すると、その含有有機酸によって色素酸となって、その表面に沈着し呈色する。

著者等は酸性色素の塩が水の中で $MIn \rightleftharpoons In^- + M^+$ のように解離し色素は負に帯電していることに着目し、よって長い炭素鎖の原子団で陽電荷を持った、例えば界面活性剤と化合させれば結合し強くと容易に解離しない塩類を生成することができると考えた。

又寒天線状分子も負電荷を帯びているので、ゲル中では界面活性剤と良く結合し、色素の固定が一層満足できると推察した。

よって著者等は一定濃度の寒天ゲル内での酸性色素と陽性界面活性剤との相互作用を吟味してその最適条件を求め、更に従来使用されている色素酸として寒天ゲル中に固定する方法¹⁾、又色素を三価の金属イオン、例えば Al^{+++} と結合させて不溶性の金属塩をゲル中に固定する方法等を対熱、対酸的效果から比較した。

次にこれらの方法によって得た着色寒天ゲルを実際に蜜豆罐詰に使用し貯蔵中の褪色その他の変化を観察した。

その結果、寒天ゲル中に陽性界面活性剤で色素を固定した本方法が他の二方法より最も良好な効果を示したので茲に報告する次第である。

実 験 I

試 料

1. 赤色染料としては、日本法定色素食用赤色 (11種類) がある。その内、輸出用として許可されているのは1~5号であって、本実験では一般に広く使用されている3号 (Erythrosin) を用いた。

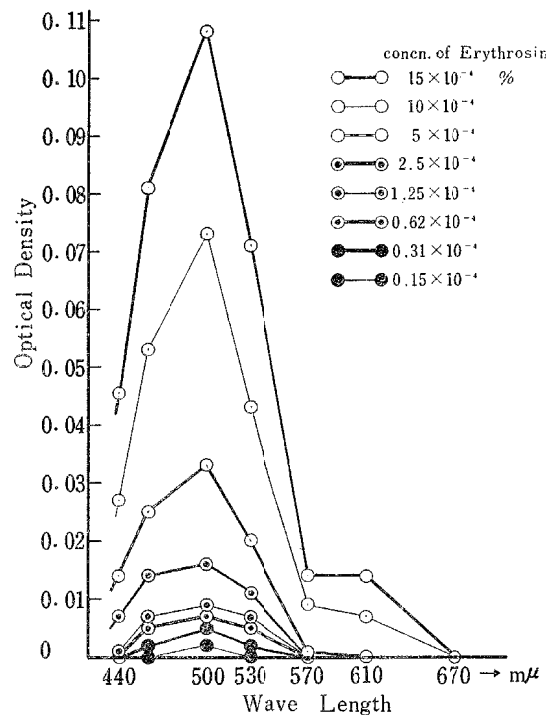


Fig. 1. Absorbance-wave length curves for solutions of Erythrosin.

- 寒天はオゴノリ粉末寒天（ゼリー強度 7.50 g/cm^2 ）を使用した。
- 界面活性剤は一般に市販されている Benzalkonium Chloride を使用した。

測定器具

Erythrosin の吸光度測定

着色寒天ゲルからの色素溶出度は、光電光度計（日立製作所製 MR-90 型）を使用した。

Filter の選定

C, BG, B, G, YB, O, R等各種 Filter を使用して測定し、第1図のような吸光曲線を得た。500 m μ において最高の吸光度を示したので以後の実験は BG 500 m μ のフィルターによる吸光度を測定した。

実験方法

Erythrosin は、第2図のような構造を持ち、塩型では水溶性であるが、酸型となれば不溶性である。現

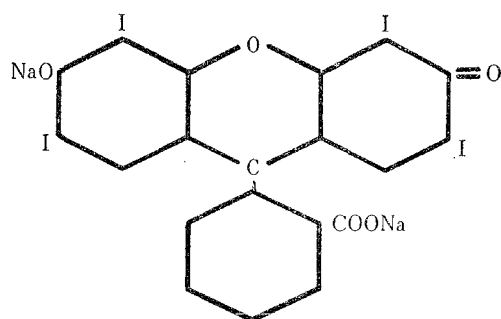


Fig. 2. Structural formula of Erythrosin.

在色素固定法として一般に広く使用されているのは、この酸型にする方法である¹⁾。また三価の金属と結合させて不溶性の金属塩を作る方法、更にカチオン活性剤に結合させて水に不溶の耐熱性ある塩を作る著者等の提唱した方法、これ等の方法についての比較実験を行った。

色素固定用着色寒天ゲルはオゴノリ粉末寒天 1.5%、Erythrosin 0.03% 濃度の寒天ゲルを調整し、これを各々 1.5 cm³ に切断して試料に供した。

1. 硫酸アルミニウムカリウムに依る固定

色素固定用着色寒天試料各 10 個を硫酸アルミニウムカリウム 0.01 M/L (=0.475%) 水溶液に 30°C で一定時間浸漬処理して、ゲル内に色素のアルミニウム塩を生成させた後、水 100 ml に 2 時間浸漬して、過剰の硫酸アルミニウムカリウムを除去した後、一部は着色寒天ゲル 10 個を水 100 ml に浸漬し、他部は糖度 25% で pH 3.8 のクエン酸溶液 100 ml 中に入れ、殺菌加熱工程として 80°C で 20 分間加熱して一昼夜放置後、水及びシラップに溶出した色素の吸光度を測定し熱処理による影響をみた。

2. 陽性界面活性剤 Benzalkonium Chloride に依る固定

陽性界面活性剤は酸性染料や直接染料と結合して、不溶性の塩を作る。

染料と界面活性剤の相互作用をその色調の変化測定から屢々求められている²⁾。

著者等も Erythrosin と Benzalkonium Chloride の相互関係を調べた。その結果は第3図のようである。

0.03% Erythrosin 水溶液 10 ml に対して、0.01% Benzalkonium Chloride 水溶液を滴下してゆくと 10 ml において、始めて色素の凝集沈澱を示し溶液の吸光度は急に低下し、Benzalkonium Chloride 水溶液 15 ml の添加において最も著しい低下を示した。16 ml 以上の滴下数においては逆に次第に吸光度の上昇を示した。

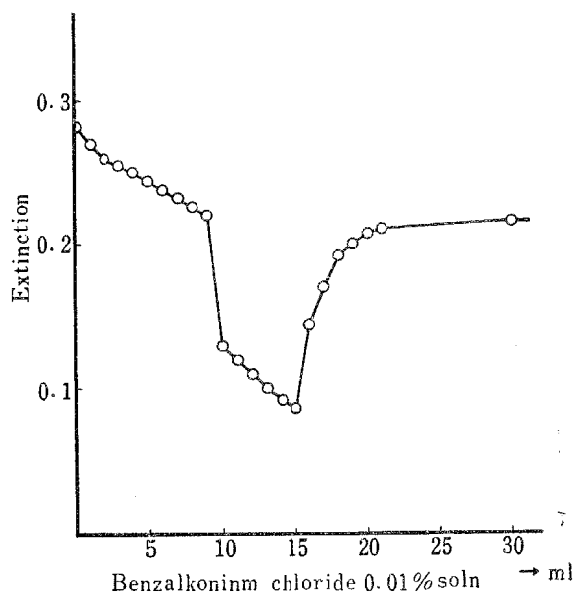
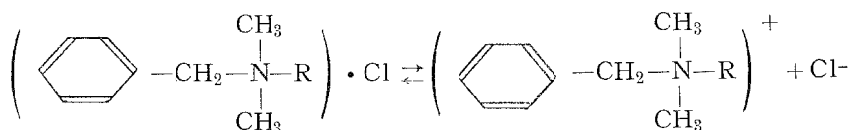


Fig. 3. Changes of absorbance (500 m μ) for solution of 10 ml of 0.03 % Erythrosin titrated with 0.01 % Benzalkonium Chloride.

これは、Benzalkonium Chloride の極めて薄い水溶液では、次のようにイオンに解離しているが、



共存する色素イオン (In⁻) の濃度が界面活性剤の陽イオンより大であるときは溶液の吸光度も大である。

界面活性剤の濃度が増加するに従って、色素イオンは次第に電氣的に中和されて凝析沈澱を生ずる。そのため溶液の吸光度は低下するに至る。活性剤と色素とのある濃度範囲に至ると色素は完全に沈澱し溶液の吸光度は最小値を示すようになる。

しかし、陽性界面活性剤の濃度が更に増加すると溶液中では不解離の活性剤分子、陽性イオン等が水の分子との親和力によって陽性のコロイドミセルを形成し所謂コロイド溶液となる。このコロイドミセルは色素を吸着して溶液中に分散する。それ故溶液の吸光度は増加するものとする。この場合 Erythrosin のような色素は特に螢光を帯びる現象を示した。

著者等は寒天ゲル内に色素を固定する目的として陽性界面活性剤の濃度はこの色素凝析沈澱を示す範囲を選択した。

そこで陽性界面活性剤 Benzalkonium Chloride による試料寒天ゲル中の色素の固定に当っては次の二つの方法を採用した。

1) 陽性界面活性剤水溶液中への浸漬による固定。

色素固定用着色寒天ゲル各 10 個を一定濃度の Benzalkonium Chloride 水溶液に 30°C で一定時間浸漬して塩形成の測定を行った。

2) 陽性界面活性剤混入による固定

オゴノリ粉末寒天 1.5 %、Erythrosin 0.03 % 濃度の着色寒天液を約 50°C において一定濃度の Benzalkonium Chloride を加えて放冷し寒天ゲル内に色素を固定させた。このゲルを各々 1.5 cm³ に切断して、試料となし、各 10 個を水 100 ml に 2 時間浸漬して、過剰の Benzalkonium Chloride を除去した後一部はゲル 10 個を水 100 ml に浸漬し他の 10 個は更に糖度 25 %、pH 3.8 のクエン酸溶液のシラッ

プ 100 ml 中に入れ、80°C で20分間加熱して一昼夜放置後、水及びシラップに溶出した色素の吸光度を測定し熱処理による影響をみた。

結果及び考察

実験の結果は次のようである。

1. 硫酸アルミニウムカリウムによる色素固定の結果は第4図のようである。寒天ゲル中の色素は 0.01 M/L 硫酸アルミニウムカリウム水溶液に 30°C で 90分間浸漬することによって固定されたが、この色素塩

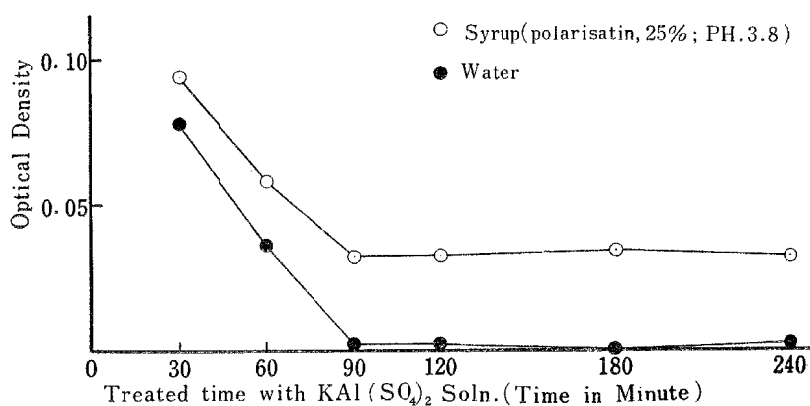


Fig. 4. Changes in absorbance (500 m μ) for soaking solution in the case of the coloured agar gels soaked in 0.01 m/1 potassium alum solution at the various hours.

は熱に弱くシラップ中では 80°C で20分間の加熱によって一部色素の溶出を見た。

2. 陽性界面活性剤水溶液中への浸漬による色素固定の結果は第5図のようである。

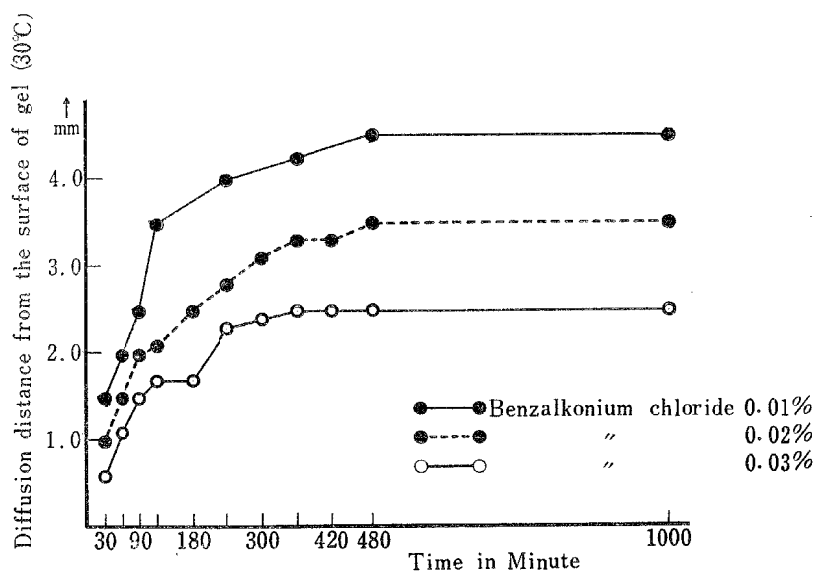


Fig. 5. Diffusion distance of cationic surface active agent in the agar gel.

寒天ゲル内への Benzalkonium Chloride の浸透は濃度によっても異なるが、試料寒天ゲル表面より一定距離以上は進行せず、これは色素塩の形成によって障壁が生じそれ以上 Benzalkonium Chloride の浸透が阻止されたものと思われる。

又この方法によって処理した着色寒天ゲルはシラップ中において、80°C で20分間の加熱によっても色素の溶出は見られなかった。

3. 陽性界面活性剤混入による色素固定の結果は第6図のようである。Benzalkonium Chloride 0.01%

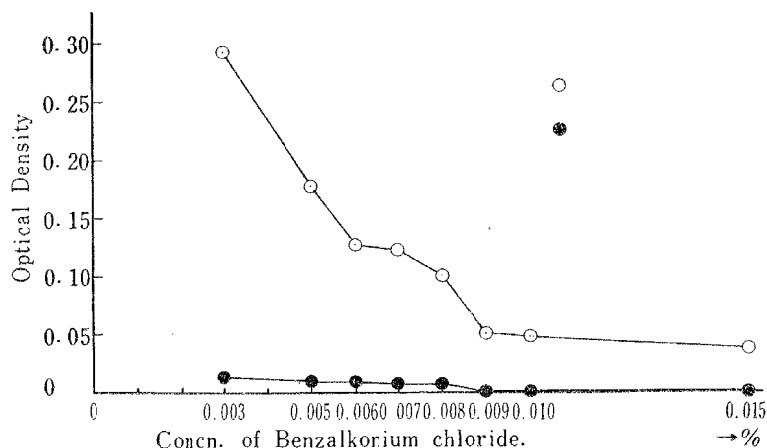


Fig. 6. Changes in absorbance (500 m μ) for soaking solution in the case of the coloured agar gels soaked in the various concentration of Benzalkonium Chloride solution.

○.....Syrup, ●.....water.

以上の濃度を使用した着色寒天ゲルはシラップ中への色素の溶出が全くなく、更に加熱によっても色素の溶出を示さず強い色素塩として寒天に吸着されているものと思われた。

実 験 II

実験 I の結果から得た寒天色素固定法に依って着色寒天ゲルを製造し、蜜豆罐詰固型物として5号罐に脱皮蜜柑果肉と共に混合して、真空巻締をなし殺菌加熱後、恒温器中に30°Cで45日間貯蔵試験を行い、この期間中に生じたラシッの吸光度、着色寒天の褪色率及びその他の変化についての比較実験を行った。

試 料

試料は実験 I と同じ試料を使用した。

測 定 器 具

1. Erythrosin の吸光度測定

着色寒天ゲルからの色素溶出度測定は実験 I に準じた。

2. 糖度測定

シラップ糖度の測定は日立製作所 Hand Refractometer を使用した。

3. pH 測定

シラップ pH の測定は堀場製作所製 pH Meter M-3 を使用した。

4.ゼリー強度測定

寒天ゼリー強度の測定は日寒水式を用いた。

試 料 調 整

試料は次の6種類について調整し、試料に供した。

(試料 I) 陽性界面活性剤浸漬法

オゴノリ粉末寒天 1.5%, Erythrosin 0.03% 濃度で調整した寒天ゲルを各々 1.5 cm³ に切断し、Benzalkonium Chloride の 0.01% 水溶液に一夜 (15 時間) 浸漬してゲル表面に色素塩を形成させた後、2 時間流水洗して過剰の Benzalkonium Chloride 及び色素を除去して試料に供した。

(試料 II) 陽性界面活性剤混入法

オゴノリ粉末寒天 1.5%, Erythrosin 0.03% 濃度で調整した寒天液を 50°C において、Benzalkonium Chloride を 0.01% 濃度になるよう添加して放冷しゲル化させた。それを各々 1.5 cm³ に切断し、2 時間流水洗して試料に供した。

(試料 III) 硫酸アルミニウムカリウム浸漬法

オゴノリ粉末寒天 1.5%, Erythrosin 0.03% 濃度で調整した寒天ゲルを各々 1.5 cm³ に切断し、硫酸アルミニウムカリウムの 0.01 M/L (=0.475%) 水溶液に一夜 (15 時間) 浸漬してアルミニウム塩をゲル内に形成した後、2 時間水洗して試料に供した。

(試料 IV) 酸固定法

オゴノリ粉末寒天ゲルを 50°C においてクエン酸を加えて pH 3 とし色素を固定して放冷しゲル化した。ゲルを 1.5 cm³ に切断し、更に pH 3 のクエン酸水溶液に浸漬したものを試料に供した。

(試料 V) 無処理

オゴノリ粉末寒天 1.5%, Erythrosin 0.03% の寒天ゲルを 1.5 cm³ に切断して試料に供した。

(試料 VI) 対照区

オゴノリ粉末寒天 1.5% の無着色寒天ゲルを 1.5 cm³ に切断して試料に供した。

実験方法

蜜豆罐詰固型物として、それぞれ蜜柑罐詰用果肉 (pH 3.2, 糖度 10.1%) 150 g I~VI の方法によって調整した寒天ゲル各 50 g 及びシラップ (糖度 45%) 110 g を 5 号罐に入れて (最終目的糖度 20% を見積って) 真空巻締をなし、75°C で 14 分間の殺菌加熱を行い、冷水中で冷却後、30°C の恒温器中に貯蔵し、貯蔵中の 1, 3, 5, 8, 15, 25, 35, 45 日目の各試料罐詰の固型物重量、シラップ糖度、シラップ pH、寒天ゼリー強度、シラップ吸光度等を測定した。更に寒天ゲル内色素の褪色変化を測定するため、各着色試料寒天ゲル 4 g 宛をメチルアルコール 40 ml 中に浸漬し、50°C で 30 分間加熱し色素を抽出して冷却後抽出液の吸光度を測定し、次式に依って褪色率を算出した。

褪色率計算式

$$D\% = \frac{E_0 - E_t}{E_0} \times 100$$

D% : 褪色率

E₀ : 最初の着色寒天ゲルの吸光度

E_t : 貯蔵 t 日後の着色寒天ゲルの吸光度

結果及び考察

実験の結果は次のようである³⁾。

1. 固型物重量

蜜柑果肉及び寒天重量の内容総量に対する百分率の変化は第 7 図に示した。

2. シラップ糖度

温度 20°C 換算によるシラップ糖度の変化は第 8 図に示した。

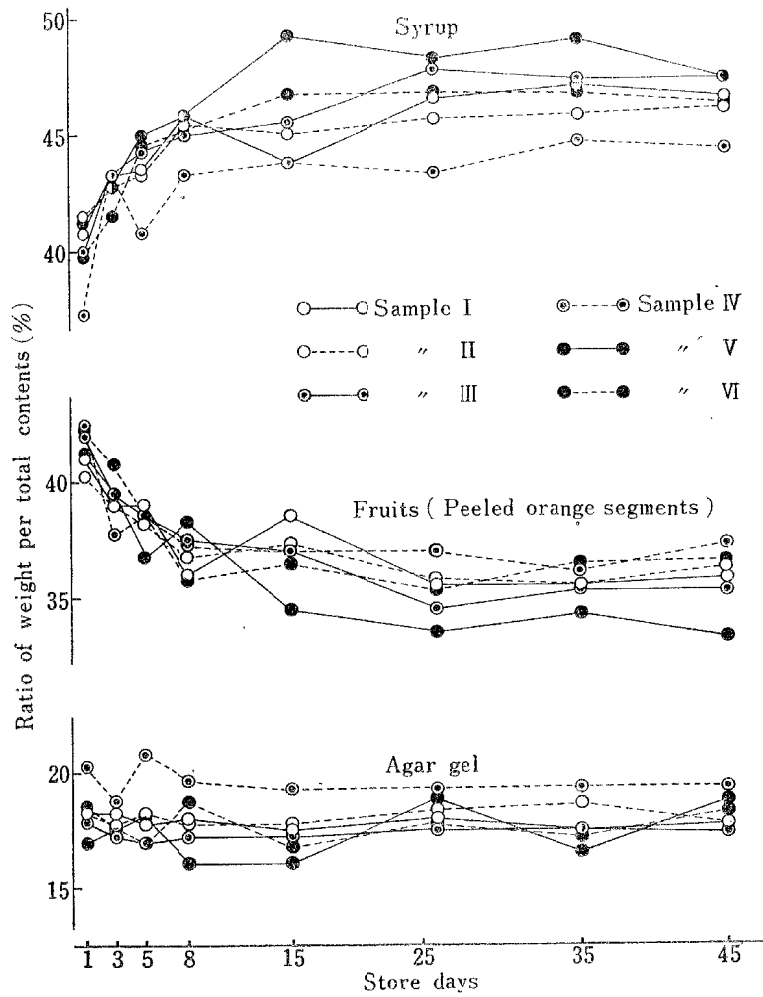


Fig. 7. Changes in weight of syrups, fruits and agar gels.

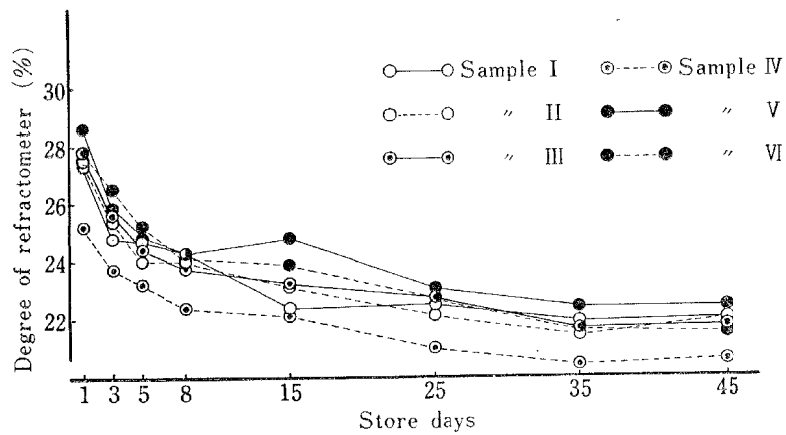


Fig. 8. Changes in percentage of sugar.

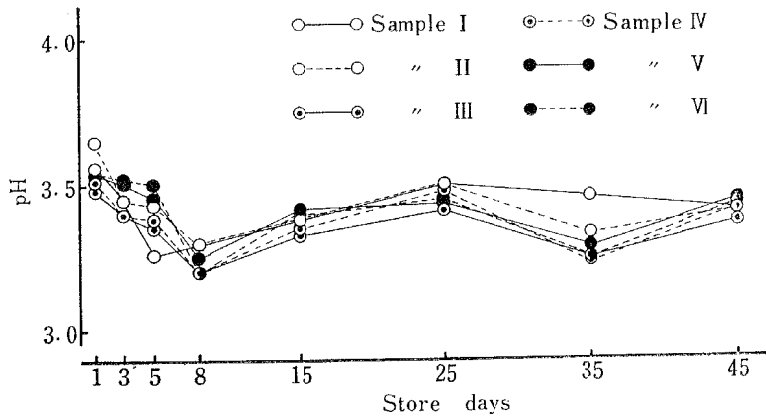


Fig. 9. Changes in pH of syrup.

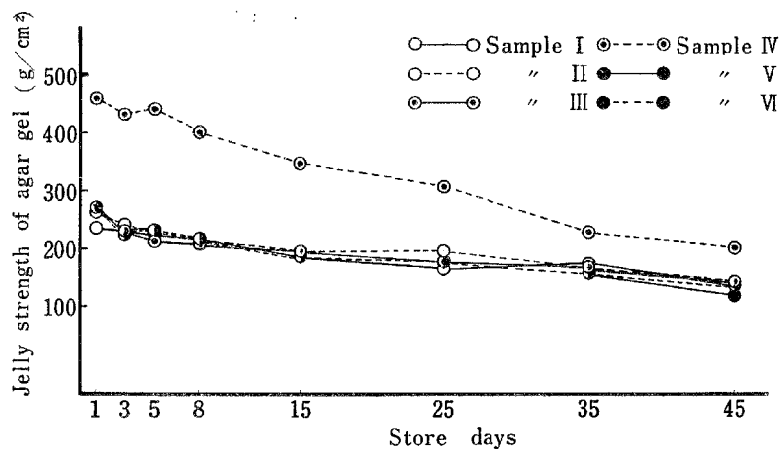


Fig. 10. Changes in jelly strength of agar gel.

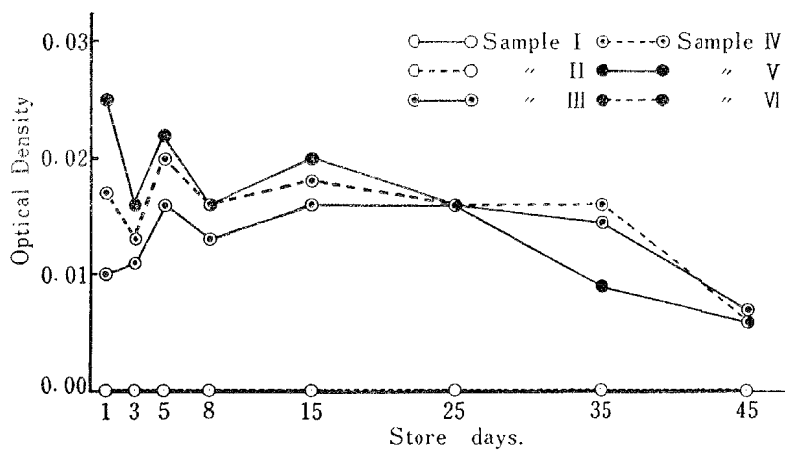


Fig. 11. Changes in absorbance (500 mμ) of syrups.

3. シラップ pH

シラップ pH の変化は第 9 図に示した。

4. 寒天ゼリー強度

温度 20°C 換算に依る寒天ゼリー強度の変化は第 10 図に示した。

5. シラップ吸光度

シラップ吸光度の変化は第 11 図のようである。陽性界面活性剤 Benzalkonium Chloride によって色素固定を行った試料 I, II にあっては, シラップ中えの色素の溶出は全然見られず, 非常に良好な結果が得られた。

尚, 試料 III ~ V にあっては, 貯蔵 15 日目以降は日数の増加に従ってシラップの吸光度が減少してきた。これは当初シラップ中に溶出してきた寒天ゲル内の色素が二次的に蜜柑果肉の有機酸によって色素酸となってその表面に吸着されたものと考えられる。それ故シラップの吸光度の減少を示したのである。

6. 寒天ゲル内色素の褪色

寒天ゲル内色素の褪色率は第 12 図のようである。陽性界面活性剤 Benzalkonium Chloride によって,

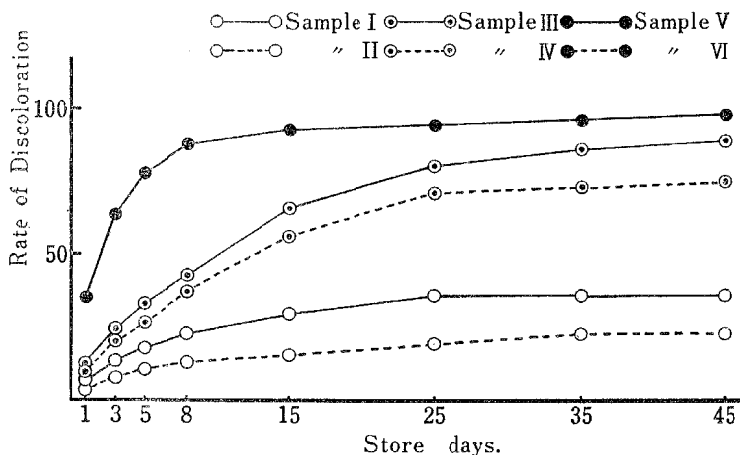


Fig. 12. Changes in the rate of discoloration of coloured agar gel.

色素固定を行った試料 I 及び II の褪色率は極めて低く, 他の色素固定法によったものよりも非常に良好であった。特に寒天ゲル内に色素塩を分散せしめた陽性界面活性剤混入法によったものは, 寒天ゲル表面に色素塩を作る陽性界面活性剤浸漬法よりも良好であった。

なお, 陽性界面活性剤の人体に対する影響は通常の使用濃度 (稀釈倍数 1,000~2,000) では何等考慮の必要はないといわれている⁴⁾。本法による固定に使用する濃度は更にこれよりも遙かに稀薄であるから, 何等影響はないものと考えられる。

要 約

1. 蜜豆罐詰用着色寒天ゲルの色素固定剤として, 陽性界面活性剤, クエン酸及び硫酸アルミニウムカリウム等を使用して色素の固定を行った。
2. 硫酸アルミニウムカリウムによって, 寒天ゲル内に固定された色素塩は, 熱に対して弱く色素の溶出を見た。
3. 従来一般に広く採用されているクエン酸による色素固定法は, 硫酸アルミニウムカリウムによる色素固

定法よりも良好であった。

4. 陽性界面活性剤によって固定された色素塩は、他の固定剤によつたものよりも熱に対しても非常に強く、良好な結果を得た。
5. 陽性界面活性剤による色素の固定においては、寒天ゲル表面に色素塩を作る浸漬法によるよりも、寒天ゲル内に色素塩を分散せしめる陽性界面活性剤混入法によつたものの方が最も良好な結果を得た。
6. 蜜豆罐詰内の着色寒天ゲルより溶出した色素は始めはシラップを染色するが、二次的に果実に吸着して着色する。そのためシラップの色調は徐々に褪色する現象を示した。

文 献

- 1) 芳野 信夫, 1956: 罐詰時報, (35) 10.
- 2) 西, 今井, 笠井, 1960: 界面活性剤便覧.
- 3) 小島良夫, 稲益猷二, 白石友義, 1959: 本報告, 8(2).
- 4) 小森 三郎, 1956: 化学, 9.