

各種飲料からのアルギン酸ナトリウム溶液 及びビーズ（人工イクラ）調製に関する調査

戸谷 義明

理科教育講座（化学）

Examination of the Preparations of Sodium Alginate Solutions from Various Drinks and the Formation of Alginate Beads (Artificial Salmon Roe)

Yoshiaki TOYA

Department of Science Education (Organic Chemistry), Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

Abstract

For delivery lectures of the chemical experiment related to foods, the procedure of making confectioneries were investigated. Since 2006, “Making Sweet Alginate Beads (Artificial Salmon Roe)” was chosen as a theme and the preparation methods were developed chemically. After the first report of the method and practice in 2006, three practices in 2010, 2012, and 2013 by using further developed methods were performed. The procedures and the result of the practices were detailed in this report.

I. はじめに^{1,2,3)}

料理やお菓子など、食品を作る際には、様々な場面で化学が関わっている。取り分け、コロイドのゾルゲル転移の現象は、ゼリーやパパロア（タンパク質のゼラチン）、寒天（多糖類のアガロース）、ジャム（多糖類のペクチン）、こんにゃく（多糖類のグルコマンナン）、プリン（タンパク質の卵液、又はタンパク質のゼラチン、多糖類のカラギーナンをゲル化剤として添加）、豆腐（タンパク質の豆乳）などの製造におけるゲル化の鍵段階となっている。

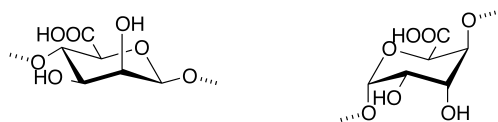
我々に最も身近で、身の回りにある、お菓子などの、おいしい食べ物を作る実験は、とても教育的な効果が期待できる化学実験である。なぜなら、周知の食品に、様々な化学現象が関連していることを知り、適切な指導により、再現性のある化学実験を行うための基本操作（重さや体積を量る、温度を測り、冷やしたり温めたりして調節する、混ぜ合わせる、など）を学ぶことができる。しかも各自が、実験で作ったものを、おいしく食べられるからである。

材料を組み合わせ、ものを作っていくという点では、調理も化学実験も全く同じである。どちらも正確に分量を量り、混ぜ、温度を調節し、正しい手順で操作を行わなければ、通常、良好な結果は得られない。両者の大きく違う点は、調理はマニュアルに従って用意や操作を行い、おいしい料理やお菓子を作ることが

目的であるが、化学実験では単に目的物を作るだけではなく、化学の原理と手法に基づいて周到に計画、準備された教材実験を、1つ1つの操作の意味を考え理解しながら、注意深く観察と操作を行い、得られた観察結果から化学の原理が正しいことを確認する過程こそが目的である。時には後述するような、新しい発見をするという幸運なこともある。

著者は以前から、食べられるスライムや人工イクラ（人工マリモと呼ばれることもある）を、食品用のゲル化剤を使って作る化学実験ができれば、と考えていた。スライムのぐにゅぐにゅ、ぷよぷよ感やイクラのプチプチ感（クッションの気泡をつぶしていくときのよう）は、老若男女を問わず、みんなを虜にする、たまらない触り心地である。人工イクラを作る実験は学習指導要領では、高校「化学」のコロイド溶液の内容と考えられるが、中学校理科のイオンにも関連する。加熱操作を伴わず、危険な薬品も使用しないので、幼児から小学生に最も適する。そして大人までが夢中になってしまう、安全性が高く、人気がある実験である。

アルギン酸 (AlgH) は、コンブ、ワカメに代表される褐藻類に特有な天然多糖類である。含有量は乾燥藻体の30–60%を占める。1883年に初めて単離、命名された。AlgHは乾燥藻体の炭酸ナトリウム抽出液を酸で処理すると、高粘性の沈殿として得られる。以前はD-マンヌロン酸 (M) の β -1,4-重合体とされていたが、その後、 α -1,4-結合のL-グルロン酸 (G) が含まれてい



β -1,4-D-mannosyluronic acid (M) α -1,4-L-gulosyluronic acid (G)

ることが判明した^{4,5)}。その構造はMだけのブロックとGだけのブロック、さらにM、Gの混ざったブロックが任意に直鎖状に結合した複雑なブロック共重合体である。分子量約24万。M、及びGの各ユニットが持つカルボキシ基はイオン交換しやすい。AlgHのナトリウム塩 (AlgNa) は、にかわのように水に徐々に溶解、極めて粘度が大きい液を作る。アンモニウム、及びアルカリ金属以外の金属塩、及びAlgH自身は水に溶けない。藻体中でのAlgHは、海中に含まれる様々な金属と塩を形成し、緩やかなゼリー状態で細胞間隙を満たしており、海藻のしなやかさは、このAlgHがもつ独特な物性によるものといわれている。AlgH、及び、その塩類の安全性は国連機関FAO/WHOで評価され、最も安全な物質の1つとされる。現在では多種多様なAlgH、及び、その誘導体が食品、医薬品 (歯科で使うアルジネート印象剤)、化粧品 (落ちない口紅)、繊維加工 (糊料) の他、幅広い用途に活用されている^{4,5)}。AlgHの特性を生かした市販のお菓子には、クラシエフーズの知育菓子「どどっとつぶびょん」(2010年発売)、「なるなるグミの実」(2012年発売、「なるなるみになる」の後継品?)があった⁴⁾が、現在、Amazonなどの通販で取り扱いできない、又は販売終了の状態である。

AlgNa溶液をカルシウム (Ca) イオンを含む水溶液の中に滴下すると、表面張力で球状になった状態で、表面のAlgNaのNaイオンと交換が起こり、分子間のカルボキシ基 (特にG重合部分) 同士をCaがイオン架橋し、不溶性のAlgCaゲルになって固まる^{2,3)}。

食べられないAlgCaビーズを作る実験は多くの実験例^{7,8,9,10)}があるが、食べられる人工イクラを作っていると思われる実験は、2006年の検討開始当時に著者が調べた限りでは、見当たらなかった。幸いなことに食品添加物 (ゲル化剤) のAlgNaのサンプルが入手できたので、大人が大好きな塩辛い人工イクラではなく、子どもが喜びそうな、甘くて食べられるアルギン酸ビーズを作る実験法を開発して実践を行い、報告した¹⁾。

その後、当研究室では、食品添加物のAlgNa、及び乳酸カルシウム (CaLac_2)、若しくは塩化カルシウム (CaCl_2) を使用し、各種試薬類、又は飲料から、AlgNa溶液、及びアルギン酸ビーズ (人工イクラ) を作る条件の検討、及び実験法の改良を継続した。定量的に議論をするため、各種AlgNa溶液の粘度や、その経時変化を粘度計で測定し、調査した。また、ビーズの圧縮試験を行い、測定結果と、ビーズの固さ、及びプチプチ

感との関係を調べた。得られた結果の一部は実験集^{2,3)}で公表済みである。今回、同じDole (以下Do) のグレープジュース (GR) でも、ゲル化の様子が異なるもの (粘度大、小) があることを発見し、その原因が、ロットにより濃度に大きな差があることが判明したカルシウム (Ca) であり、各種ジュース類のAlgNa溶液が示す粘度の原因の1つがCaと推測されたので報告する。さらに粘度測定法や未公表データを含め、最新の実験法や実験結果を紹介する。

II. 2006年以降の実践と改良

2006年の実践の後にも改良を継続し、2010年、2012年2013年の3回の各24名対象の実践を行ってきた^{2,3)}。

2010年の実践のために、2006年に検討した飲料 [紅茶 (キリン、午後の紅茶ストレート)、コーヒー (ポッカ、カフェグラスコblack無糖)] 以外に、様々な飲料でAlgNa溶液、及びビーズができるかを調べた。

これらの実践用に、1人用として食品用AlgNa粉末0.5 g、及び局方 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.5 gを薬局の機械でセロハン袋に小分け封入してもらったが、セロハン袋は水蒸気の透過性が高く、吸湿性の $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は保存中に水溶液になってしまった。小分けの誤差も大きく、AlgNa粉末0.5 gが、実際は0.7–0.8 gになっていた。以降、セロハン袋による小分け封入は断念した。

調べた飲料では以下の結果、及びpHのデータが得られた。

○ビーズができたもの (実践に使用)

コーヒー (ポッカ、アロマックス無糖, pH 5.58)、紅茶 (キリン、午後の紅茶ストレート, pH 5.52)、コーラ (コカコーラ, pH 2.44)、サイダー (アサヒ、三ツ矢サイダー, pH 3.46)、スポーツ飲料 (大塚、アクエリアス, pH 3.55)

×ビーズができなかったもの

野菜ジュース (カゴメ、野菜生活100紫, pH 3.68)、果肉入りリンゴ加工ジュース (伊藤園、熟りんご, pH 3.63)、オレンジジュース (OR、トロピカーナ, pH 3.81)

当時、AlgNa溶液の調製は、ポリプロピレン (PP) 製の50 mL広口瓶に入れた飲料50 mLにAlgNaの粉末0.5 gを4–5回に分けて少量ずつ加えてよく混ぜる方法で行っていた。最も時間が掛かる、大変な操作で、継粉 (だま) が全くない状態とはいえなかった。

その後2012年の実践では、AlgNa溶液の調製に関し、実践学外講師を依頼したポッカの跡部 昌彦氏、及び (株) キミカの宮島 千尋氏からのアドバイス¹¹⁾があり、AlgNa 0.5 gと上白糖9–15 g (各飲料の炭水化物の質量を上白糖とみなし、合計が約15 gになるように計算) を50 mL PP製広口瓶に粉体混合しておき、これに飲料45 mL、又は50 mLを加え、少なくとも1分間、激しく上下に振り混ぜることで、これまで調製不可能と

思われた飲料（Do OR、ポッカミルク入コーヒー、緑黄色野菜ジュース）からも AlgNa 溶液の調製が可能となり、2012 年以降は、この方法で実践を行った。

2012 年、2013 年の実践では、Ca イオン濃度を変化させ、ビーズのでき方の違いを調べる実験を行った。プチプチ感がある良好な溶液とビーズが調製できるコーヒー、又は紅茶の AlgNa 溶液と、 1.0×10^{-1} mol/L CaCl₂ 溶液（等倍）、その希釈溶液〔4 倍（ 2.5×10^{-2} mol/L）、8 倍（ 1.3×10^{-2} mol/L）、16 倍（ 6.3×10^{-3} mol/L）〕、及び水の組み合わせで調べた。その結果、ビーズができる濃度は、8 倍（ 1.3×10^{-2} mol/L）希釈までであった。ちなみに牛乳には Ca が約 114 mg/100 mL（ 2.8×10^{-2} mol/L）含まれており¹²⁾、4 倍希釈濃度に近い。AlgNa 溶液の調製を試みても AlgCa のゲルが生成し、そのままでは溶液もビーズも作ることができない原因が分かる実験であった。その後 2013 年にキミカの宮島氏から、Ca を含み、AlgNa 溶液が調製できない牛乳でも、金属イオン封鎖作用のあるメタリン酸ナトリウム [(NaPO₃)_n] を添加すれば、AlgNa 溶液、及びビーズが調製可能という情報を得、写真 1 のように実際に確認することができた³⁾。



写真 1 (NaPO₃)_n 0.30 g / 牛乳 50.0 mL から調製したビーズ

実験は 2 人 1 組で行い、各組で 2 種類（コーヒー、又は紅茶のどちらかを含む）、各実験台（2 組）で 4 種類の飲料の AlgNa 溶液とビーズの調製の結果が分かるようにした。 1.0×10^{-1} mol/L CaCl₂ 溶液は塩辛い味がし、甘いビーズを作るには不適と思われたので、以降、薄い味で甘いビーズに適すると考えられた 1.4×10^{-1} mol/L〔4%（w/w）〕CaLac₂ を使用することにした。また、ビーズは冷たくなると、おいしくないので、一度凍らせ、氷が溶け残っているペットボトルの水で、茶こしに集めたビーズを洗った。なお、コーヒーのビーズには、コーヒーフレッシュを掛けると、美味であった。

実践に使用した飲料と結果は以下のとおりである。2012 年（各 45 mL、AlgNa 0.5 g、上白糖 8.5–14 g）コーヒー（ポッカ、アロマックス無糖）、紅茶（麒麟、午後の紅茶ストレート）、梅飲料（ポッカ、紀州梅）リングジュース（AP、伊藤園、理想のりんご）、Do GR、Do GF、野菜ジュース（ポッカ、緑黄色野菜うれしい 1 日分）

○予備実験で溶液やビーズができたもの

実践に用いた飲料の Do GF 以外、ポッカ飲料（キレートレモン）、ミルク入コーヒー（ポッカ、アロマックス、ミルク入）、トマトジュース（伊藤園、理想のトマト）×予備実験で溶液やビーズができなかったもの

Do GF、トロピカーナ GF、トロピカーナバインアップルジュース（PA）、ポッカ PA

2013 年（各 45 mL、AlgNa 0.5 g、上白糖 9–15 g）

コーヒー（ポッカサッポロ、アロマックス極限の香りブラック）、紅茶（ポッカサッポロ、カフェ・ド・クリエ レモンティー）、Do AP、Do GR、StyleONE（SO）GF、牛乳（美濃製酪、せいきょう牛乳）、牛乳〔せいきょう牛乳、(NaPO₃)_n 1.0 g/45 mL 添加（後述するように、0.20 g/50 mL 添加で最適と判明）〕

○予備実験で溶液やビーズができたもの

実践に用いた飲料の SO GF、牛乳以外、ポッカサッポロ飲料（キレートレモンはちみつ入）、Do GR（調製直後）、SO GR（調製直後、4 時間後）、カゴメ GR（調製直後）、Do OR、カゴメ OR、Do AP、野菜ジュース（ポッカサッポロ、黄緑色野菜うれしい 1 日分）

×予備実験で溶液やビーズができなかったもの

SO GF、牛乳、Do GR（調製 4 時間後）、カゴメ GR（調製 4 時間後）、カゴメ PA、ポッカサッポロ飲料（梅で元気）

以上の実践、及び予備実験の結果、次のことが分かった。

AlgNa は、酸性の液体〔果汁（ジュース）、酒、ドレッシングなど〕、多価カチオン（Ca²⁺ など）を含む液体（牛乳、硬水）には溶かしにくいといわれている。酸性では、カルボキシ基が遊離型（Na から H）になり、水に不溶の AlgH になり、Ca²⁺ では、既述のように架橋ゲル化するためである。ところが、

1) ジュース類ではビーズができるものが多いが、GF や PA のように全くできないものもある。梅飲料でも、できるもの（紀州梅）と、できないもの（梅で元気）がある。

2) キレートレモン（メーカー情報 pH 2.70）のような酸性の飲料でもビーズができる。

以上の結果を基に以後の調査を行った。

Ⅲ. pH とビーズの調製可否に関する調査

1. 各種飲料

各種飲料と、それらの AlgNa 溶液の pH、及びビーズが調製可能であるかを調査した。なお、以降の実験では全て 50 mL PP 製広口瓶を使用し、上白糖の添加量を各 15.00 g に統一し、これに AlgNa 0.50 g を粉体混合した後、飲料、又は溶液各 50.0 mL を加えて振り混ぜて行った。結果を表 1 に示す。以下のことが分かった。

1) AlgNa の水溶液の pH は 6.54 と中性に近かった。

2) 酸性の飲料に AlgNa を加えると、pH が上昇した。

表1 各種飲料とそのAlgNa溶液のpH (25℃), 及びビーズの調製結果

飲料	飲料のpH	AlgNa溶液のpH	ビーズ
H ₂ O	—	6.54	できる プチプチ感あり
キリン 午後の紅茶	5.30	5.66	できる
ポッカサッポロ キレートレモン	2.62	3.37	できる 柔らかい
ポッカサッポロ コーヒー (アロマックス極限の香りブラック)	5.60	5.75	できる プチプチ感あり
ポッカサッポロ 梅で元気 (梅果汁20%)	2.95	3.44	できない
ポッカサッポロ カフェ・ド・クリエレモンティー	3.71	4.70	できる
ポッカサッポロ 緑黄色野菜うれしい1日分	4.12	4.26	できる
カゴメOR (果肉あり)	3.95	4.01	できる
Do OR (果肉あり)	3.92	4.00	できる
カゴメPA (果肉あり)	3.72	3.94	できない
SO GF (果肉あり)	3.37	3.62	できない
カゴメGF (果肉あり, ピンク)	3.35	3.61	できない
カゴメGR (果肉なし)	3.21	3.61	直後できる 4h後できない
Do GR (果肉なし, 又は僅か)	3.31	3.74	直後できる 4h後できない
カゴメAP (果肉あり)	3.66	3.95	できる
Do AP (果肉なし, 又は僅か)	3.74	4.00	できる
JAアオレン 青森りんご (果肉あり, ストレート)	3.85	4.05	できる
サンスウェート プルーン100% (果肉あり)	3.92	3.98	できない
美濃酪農 せいきょう牛乳	6.71	6.77 (上清)	できない

上白糖添加各15.00 g/50.0 mL 飲料, AlgNa 0.50 g, 100 mL PP製広口瓶使用

ビーズが調製可能であることと、pHとの関係調べには、AlgNa溶液のpHを比較する必要がある。

- 3) AlgNaのpHが5.7付近のコーヒーや紅茶はプチプチ感がある良好なビーズができた。
- 4) AlgNaのpHが3.37のキレートレモンでも、柔らかいが、ビーズができた。
- 5) 全ての果物ジュース類のAlgNaのpHは3.6–4.0付近に収まっていた。ビーズができるもの、調製直後はできるが4h後にはできないもの、調製直後からできないものと様々で、pHだけでは説明が付かなかった。

そこで、各種試薬溶液を用いて広範囲のpHで調査をすることにした。

2. 各種試薬溶液

酸性の溶液としては塩酸 (1×10^{-1} , 1×10^{-2} , 1×10^{-3} mol/L), 酢酸 (1, 0.5 mol/L), 及び果実に含まれ

るクエン酸、酒石酸を (各 1×10^{-1} , 1×10^{-2} mol/L), アルカリ性の溶液としては水酸化ナトリウム (1×10^{-1} , 1×10^{-2} , 1×10^{-3} mol/L) を使用し、既述と同様に各溶液のpH, AlgNaと各溶液とを混合したときの状態、AlgNa溶液 (又は上清) のpH, 及びビーズが調製可能であるかを調査した。ただし、水酸化ナトリウム溶液のpHはTB (チモールブルー) 試験紙で測定した。結果を表2に示す。以下のことが分かった。

- 1) 塩酸は、 1×10^{-1} mol/LではAlgNa溶液が調製できず、不溶物が沈殿した。しかし、 1×10^{-2} mol/L塩酸では、溶液、及びビーズの調製が可能であった。
- 2) 酢酸は、1 mol/Lでも、食酢相当の0.5 mol/LでもAlgNa溶液、及びビーズの調製が可能であった。
- 3) クエン酸、及び酒石酸は、どちらも 1×10^{-1} mol/LではAlgNa溶液が調製できず、不溶物が沈殿した。 1×10^{-2} mol/Lでは、溶液、及びビーズの調製が可能であった。

表2 各種試薬類の水溶液による AlgNa 溶液、及びビーズの調製実験（25℃）

水溶液	水溶液の pH	AlgNa と混合したときの状態	AlgNa 溶液（又は上清）の pH	ビーズの状態
H ₂ O	—	少し粘度がある溶液	6.54	きれいな球
1 mol/L 酢酸	2.50	少し粘度がある溶液	3.34	小さい球
0.5 mol/L [3% (w/v)] 酢酸（食酢の濃度）	2.69	少し粘度がある溶液	3.52	小さい球
1×10 ⁻¹ mol/L 塩酸	1.38	白い固体が沈殿	1.34（上清）	できない
1×10 ⁻² mol/L 塩酸	2.12	少し粘度がある溶液	4.02	ひずんだ球
1×10 ⁻³ mol/L 塩酸	3.05	少し粘度がある溶液	5.42	きれいな球
1×10 ⁻¹ mol/L クエン酸	2.11	直後は白く濁り、1 h 後に白く 細かい固体が沈殿	2.76（上清）	できない
1×10 ⁻² mol/L クエン酸	2.62	粘度が大きい溶液	4.00	きれいな球 プチプチ感あり
1×10 ⁻¹ mol/L 酒石酸	2.07	直後は白く濁り、1 h 後に白く 細かい固体が沈殿	2.66（上清）	できない
1×10 ⁻² mol/L 酒石酸	2.52	0.01 mol/L クエン酸よりは 粘度が小さい溶液	3.89	きれいな球 プチプチ感あり
1×10 ⁻¹ mol/L 水酸化 ナトリウム	13	少し粘度が大きい溶液	13	ひずんだ球
1×10 ⁻² mol/L 水酸化 ナトリウム	12	少し粘度がある溶液	12	ひずんだ球
1×10 ⁻³ mol/L 水酸化 ナトリウム	10	少し粘度がある溶液	9.4	きれいな球

上白糖添加各 15.00 g/50.0 mL 水溶液、水酸化ナトリウム溶液の pH は TB（チモールブルー）試験紙で測定

4) 水酸化ナトリウムは、 1×10^{-1} , 1×10^{-2} , 1×10^{-3} mol/L いずれの濃度でも AlgNa 溶液、及びビーズが調製できた。濃度が薄い方が良好な結果が得られた。以上の結果から塩酸で AlgNa 溶液、及びビーズができる濃度と pH の下限を調査した。

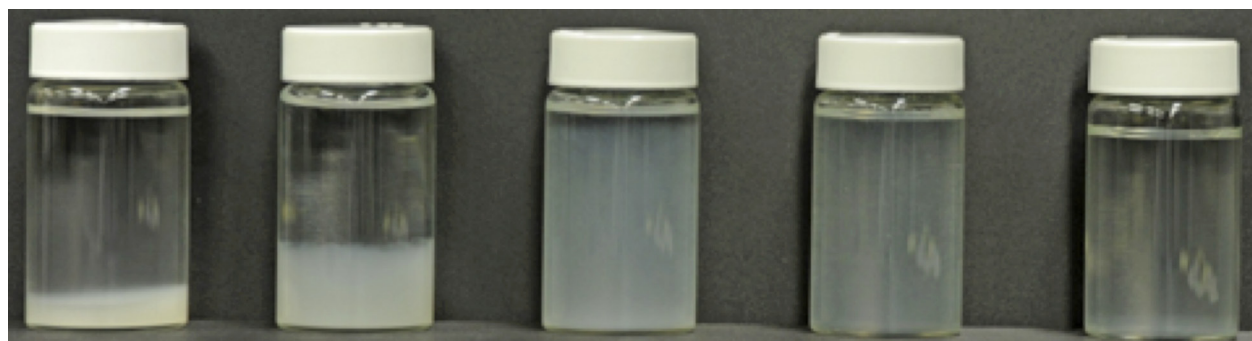
3. 各濃度の塩酸

図1に、既述と同様に各濃度の塩酸、及び AlgNa と混合後の pH と状態を示す。なお、各濃度の塩酸は、最初に濃塩酸を 11.3 mol/L ($d=1.18 \text{ g/cm}^3$, 35%) とし、

40.0 mL と水 440.00 g で 9.42×10^{-2} mol/L を調製し、次いで、これを 10 倍希釈して 9.42×10^{-3} mol/L を調製した。中間の濃度の塩酸は、これらを図1の比で混合して調製した。

僅かに濁った 2.07×10^{-2} mol/L (pH 1.78, アルギン酸ナトリウム溶液の pH 3.33) の溶液ではビーズができ、完全に濁った 3.20×10^{-2} mol/L (pH 1.60, アルギン酸ナトリウム溶液の pH 2.78) では、ビーズができなかった。

なお、この実験を、よくかくはんした 9.42×10^{-3} mol/L 塩酸の AlgNa 溶液に濃塩酸を添加していく方法でも



塩酸の濃度 (mol/L)	9.42×10^{-2}	5.44×10^{-2}	3.20×10^{-2}	2.07×10^{-2}	9.42×10^{-3}
比	100 : 0	53 : 47	27 : 73	13 : 87	0 : 100
前 pH	1.18	1.41	1.60	1.78	2.08
後 pH	1.23	1.73	2.78	3.33	3.98

図1 各濃度の塩酸を使用した AlgNa 溶液の調製結果と調製前後の pH（溶液、又は上清）

試みたが、白く濁っていくだけで沈殿が生成せず、同じ結果にはならなかった。後述する $(\text{NaPO}_3)_n$ の場合と同様、AlgNaに加える前に添加し、その濃度にしておかないと、同じ結果が得られないことが分かった。

これまでの調査結果をまとめると、AlgNaと混合した状態でpH 3.3前後が、AlgNa溶液やビーズが調製できるpHの下限であると推測された。

IV. 2013年実践以降の調査

1. 牛乳への $(\text{NaPO}_3)_n$ の添加

2013年の実践で、牛乳への $(\text{NaPO}_3)_n$ の適切な添加量を調査した際に、 $(\text{NaPO}_3)_n$ が牛乳に溶解するのに時間が掛かり、よく振らないと溶け残ることが判明し、実践では1.0 g/45 mLという多い添加量で行った。その後、0.10 g (AlgNaの質量の20%)、0.20 g、0.30 g、0.40 g、1.00 g/50.0 mLで、AlgNa溶液の調製直後、及び2-3日後の状態とともに、それらを0.1 mol/L CaCl_2 溶液に滴下したときの様子を観察し、比較検討した。

調製直後は0.10 gでもビーズができたが柔らかく、0.20 g以上で良好なビーズができた。AlgNa溶液の粘度は、調製直後は0.20 gが最も大きくなる以外、後は同様であった。しかし、2-3日後、0.10 gはビーズができず、0.20 g、0.30 gでは、調製直後に比べ、少し柔らかく、わずかにプチプチ感のあるビーズができた。0.20 gは、容器を傾けても、ほとんど流動しなくなり、0.10 gと0.30 gは、まだ流動した。0.40 g、1.00 gは2層に分離した。牛乳50.0 mLに上白糖15.00 g、さらに $(\text{NaPO}_3)_n$ 1.00 gを溶解し3日間放置しても分離は起こらなかったの、これにAlgNaが関与することで分離すると考えられた。実際、同じ溶液を調製後、直ちにAlgNa 0.50gを加えて溶かしたものは、3日後に完全に2層に分離した。

上白糖とAlgNaの混合粉末に $(\text{NaPO}_3)_n$ を混合しておくことも試みたが、振り混ぜた後に $(\text{NaPO}_3)_n$ が溶け残ってしまった。また、ゲル化した牛乳とAlgNaの混合物に、後から $(\text{NaPO}_3)_n$ を添加しても、溶液の状態になることはないことが分かった。

以上のことから、牛乳への $(\text{NaPO}_3)_n$ の最適添加量は0.20-0.30 g/50.0 mLと決定した。

2. ジュース類への $(\text{NaPO}_3)_n$ の添加

ジュース類に $(\text{NaPO}_3)_n$ を添加すると、流動の様子からAP, GR, OR, GF, PA全てでAlgNa溶液の粘度が小さくなったと予想された。0.10-0.40 g/50.0 mLを添加することで、そのままではビーズができないGFやPAでも良好なビーズができるようになった。なお、コーヒーに0.10 g/50 mL添加した場合、無添加との違いが見られなかった。

Caの関与が疑われたので、食品成分データベース¹³⁾

で検索したが、濃縮還元果汁のCa含有量は100 g当たり AP 3 mg, GR 5 mg, OR 9 mg, GF 9 mg, PA 9 mg (1996年版の食品成分表では16 mg, 0.004 mol/L相当、ビーズができない16倍希釈 CaCl_2 濃度0.0063 mol/L未満)であり、この時点では後述するように関与しているとは予想しなかった。

3. CaCl_2 溶液への $(\text{NaPO}_3)_n$ の添加

牛乳とはほぼ同じCaイオン濃度である 2.5×10^{-2} mol/L CaCl_2 溶液50.0 mLに $(\text{NaPO}_3)_n$ を添加し、AlgNa溶液を調製できるようにするのに必要な量を調べた。1.00 g添加すると、全く濁りのない溶液と良好なビーズができるようになった。これにより、牛乳に添加することでビーズが調製可能になる、 $(\text{NaPO}_3)_n$ のCaイオンをマスクする効果を証明できた。ただし、牛乳では0.20-0.30 g添加すれば十分で、牛乳中の成分がCaイオンに結合し、マスクに関与していることが予想された。

4. 濃縮還元ジュース類

これまでの結果を踏まえ2013年度以降、濃縮還元ジュース類 (AP, GR, OR, GF, PA) からのAlgNa溶液、及びビーズの調製に着目し、調査を行った。その結果、以下のような興味深い現象が明らかになった³⁾。

- 1) APでは粘度が小さいAlgNa溶液、及びプチプチ感がある良好なビーズが調製できた。
- 2) GRでもAlgNa溶液、及び良好なビーズが調製できるが、時間がたつとAlgNa溶液がゼリー状になる場合があった。
- 3) ORでは粘度が大きいAlgNa溶液、及びプチプチ感のないビーズができた。
- 4) GF、及びPAでは、AlgNa溶液の粘度が大きくなる場合と、小さくなる場合があったが、いずれも全くビーズができなかった。

各種飲料のAlgNa溶液を水に滴下したときの様子を比較すると、良好なビーズができるものは、液滴が水の中で広がって溶けて混ざる傾向があると分かった。溶けて混ざらないものは、ゲル化で混ざりにくくなり、粘度も大きくなっていると予想された。したがってAlgNa溶液の粘度が大きいほどビーズができにくく、さらにGRではAlgNa溶液の調製後、経時的にゲル化が進み、ゼリー状になることが推測された³⁾。

V. 定量的な調査

2013年度まではAlgNa溶液の粘度、及びビーズのプチプチ感について、実験者の感覚で判断する定性的な調査のみを行ってきた。これらに関し、定量的なデータを得るため、(一社)おいしさ科学研究所に、経時変化を含むAlgNa溶液の粘度測定、及びビーズのプチプチ感を見積もるビーズの圧縮試験を依頼した。

1. コーンプレート型粘度計による粘度測定を試み

粘度は、(株)東機産業製のコーンプレート型粘度計TVE-30Hで、コーンローター1°34'×R24を用いて25℃で測定された。測定した水以外の飲料15種類は以下の通りである。キレートレモン、コーヒー（アロマックス極限の香りブラック）、午後の紅茶、梅で元気、黄緑色野菜うれしい1日分、果物ジュース類としては、AP（カゴメ、Do）、OR（カゴメ、Do）、GR（カゴメ、Do、SO、サンキスト）、PA（カゴメ）、GF（SO）を使用した。上白糖9-15g（飲料の炭水化物量から45mL分を計算して差し引く実践と同じ方法）とAlgNa 0.5gを50mLビーカーに入れ、60秒間かくはんした。各飲料45mLを加え、60秒間、継粉にならないようにかくはんし、30分間放置した後、5分間、ずり速度 1.915 s^{-1} から 383 s^{-1} まで8段階で測定された。

その結果、各ずり速度で5分間の粘度(mPa·s)の経時変化は見られなかった。ずり速度 1.915 s^{-1} ではコーヒーの210からSO GRの7700まで幅広く分布した。水と紅茶は290、APは390、ORは1500又は1900、GRはDo 1400、カゴメ 3200、サンキスト 5100、SOの7700までメーカーによるばらつきが大きかった。同じ飲料、又は水の各ずり速度における粘度の比較で、ずり速度を速くしたときに、粘度が小さくなっていくことから、AlgNa溶液は全てチキソトロピーを示すと考えられた。最も速いずり速度 383 s^{-1} では水と紅茶は120、SO GRで309であった。

この依頼測定では溶液の調製法が実践と異なり、上白糖の量も一定でなかったため、再測定する必要があった。AlgNa溶液は全てチキソトロピーを示すことが明らかになったので、その影響を受けにくく、経時変化が追跡しやすい音叉型振動式粘度計を調達し、後日、測定をすることにした。

2. ビーズの圧縮試験

圧縮試験は、(株)山電製RE2-33005Sクリープメーターにより、φ20mm円盤プランジャーを用い、速度 1.0 mm/s で歪み率80%（ビーズの高さの20%）まで圧縮して25℃で測定された。あらかじめ、上白糖15.00g、AlgNa 0.50gを100mL PP製広口瓶にひょう量し、粉体混合して準備した。測定日の10/23/2013に、これらに以下の飲料各50.0mLをメスシリンダーで加え、60s振とうした後、3mL PE製スポイトで 0.10 mol/L CaCl₂溶液に滴下した。5min放置した後、ざるでろ過して集め、水で洗浄した。調製したビーズを、φ20mm円盤プランジャーを用い、歪み率80%、接触面直径20mm、速度 1.0 mm/s の条件で破断強度を3回測定した。

ビーズが調製できた、午後の紅茶、コーヒー（アロマックス極限の香りブラック）、キレートレモン、Do AP、SO AP、Do GR、Do ORで測定した。図2にDo AP、図3にDo ORの破断強度曲線を示した。

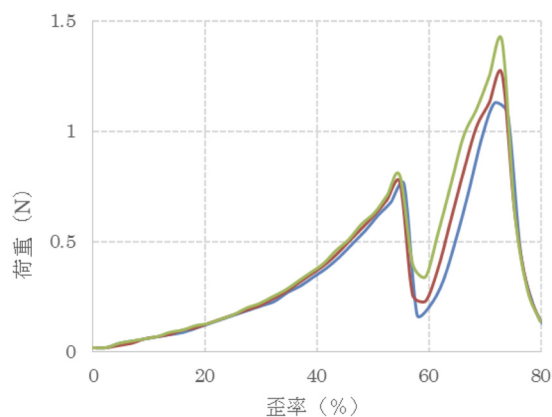


図2 Do APの破断強度曲線

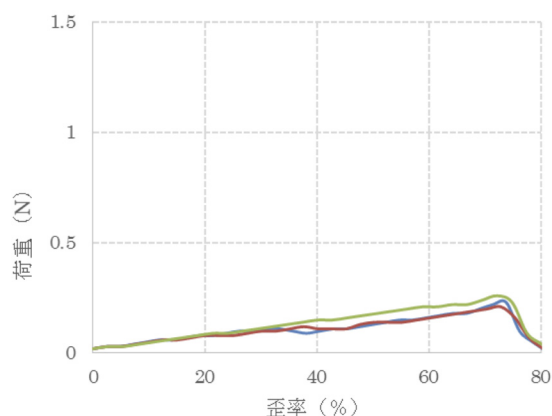


図3 Do ORの破断強度曲線

測定結果の平均値で、よく特徴が表れていた2項目の値を表3に示した。測定項目の破断荷重は、固さを示し、曲線の最初の頂点の荷重であり、もろさ荷重は、歯ごたえ・プチプチ感を示し、曲線の最初の荷重から、低下した谷底の荷重を引いた値になる。キレートレモン、Do ORのビーズは、破断強度曲線の上昇が少なく、余り変化が見られず、破断荷重が小さく、もろさ荷重は測定ができなかった。時間経過で、自重でつぶれてしまったこととも合致した。一方、プチプチ感がある、コーヒー、午後の紅茶のビーズは、破断強度曲線の上昇と大きな変化が見られ、破断荷重、もろさ荷重、ともに値が大きかった。SO APより、Do GRの方が破断荷重は大きい、もろさ荷重が測定できなかったことから、SO APの方がプチプチ感のあるビーズであると考えられた。

この測定でビーズの固さやプチプチ感が定量的に測定できた。ただし、厳密な議論にはビーズの直径を同じに調製することが必要であるが、各飲料でAlgNaの粘度が異なるので滴下の時点で難しいと思われた。

VI. 音叉型振動式粘度計による粘度の測定

2014年度に濃縮還元ジュース類のAlgNa溶液の粘度、及びその12時間までの経時変化を測定するため、音叉型振動式粘度計A&D SV-10Aを調達した。AlgNa

表3 破断強度測定結果（平均値）

(N)	午後の紅茶	コーヒー	キレート レモン	Do AP	SO AP	Do GR	Do OR
破断荷重	1.00	0.96	0.26	0.78	0.49	0.66	0.19
もろさ荷重	0.79	0.78		0.53	0.24		

溶液の調製と粘度測定、及びビーズの調製は以下のように行った。

50 mL PP製広口瓶にAlgNa 500.00±0.50 mgをひょう量し、これに測定の直前に上白糖15.00 gを追加ひょう量し、蓋をして振とうし、粉体混合した。このものに50 mL TPX製メスシリンダーに計量した飲料、又は水50.0 mLを加え始めると同時にストップウォッチで経過時間の計測を開始し、加え終わり、蓋をしたのが約10 s後になるようにした。その後、60 s間激しく振とうし、AlgNa溶液を調製した。これを直ちにPC製のセルに約40 mL移し、セルホルダーに取り付けた。ホルダーを上げていき、液面が液面調整板に接触する位置で止め、振動子をセットし、溶液調製開始から180 s後に測定を開始するようにした（写真2参照）。

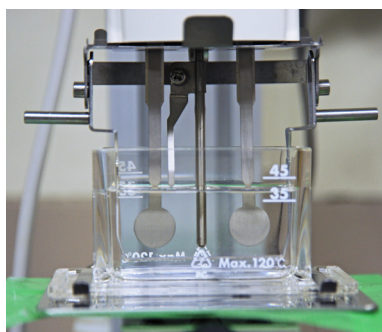


写真2 音叉型振動式粘度計のセルに振動子をセット後

なお、室温は25℃に設定したが、液温は23–26℃の範囲で変化があった。

SV-10Aの校正は、再現性を考慮し、蒸留水による簡易校正で行った。SV-10Aの表示する粘度は、測定された試料の絶対粘度と、測定時の液温における試料の密度との積である。そのため、絶対粘度を求める際は、表示された粘度を、表示された液温における試料の密度で割る必要がある。ただし、2015年度の測定で、各飲料のAlNa溶液の密度は、ほぼ同じ(1.10–1.12 g/mL)であると考えられたため、粘度の比較は表示粘度のままで行うことにした。図4、図5に、それぞれ水、及びDo、TOPVALU (TV) の各ジュースのAlgNa溶液の経時変化を比較したものを示した。

AlgNa水溶液(aq)は粘度の経時変化が、ほとんどなかった、GRは経時的に粘度が上昇したが、値が大きく異なった。GF、PAは全く挙動が異なり、説明が困難であった。TVではAlgNa aqより粘度が小さくなっており、振とうで豆腐が崩れるように、生成したゲルが崩壊した可能性が考えられた。

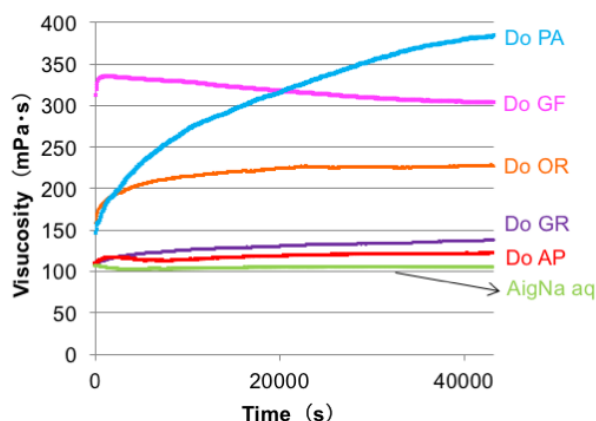


図4 Doの各AlgNa溶液の粘度の経時変化

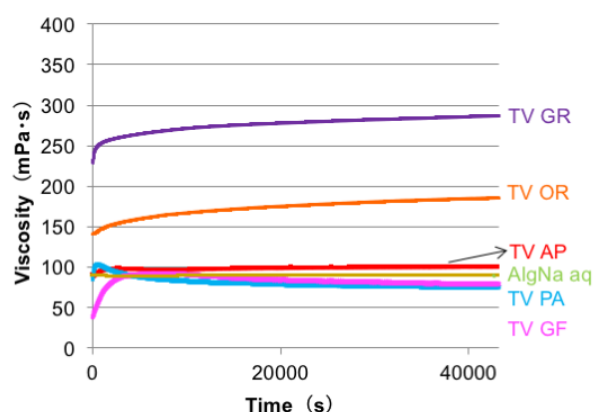


図5 TVの各AlgNa溶液の粘度の経時変化

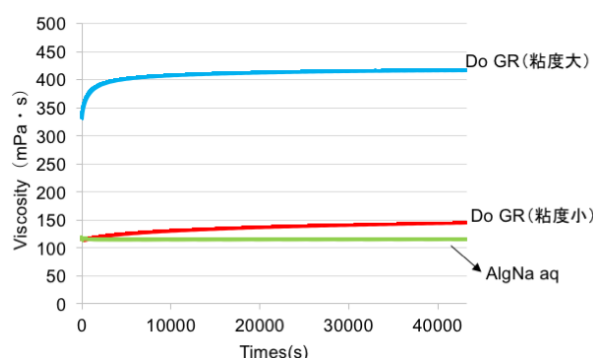


図6 Do GRのAlgNa溶液（粘度大、粘度小）の経時変化

2015年度に偶然、目視でAlgNa溶液の経時的なゲル化が観察されたDo GRから調製したAlgNa溶液に、図6に示したように粘度が異なる2種類のもの（粘度小、粘度大）があることを発見した。これはロットの違いに由来すると考えられた。そこで2種類のDo GRの含有元素をICP-MS、ICP-OESで分析した。

VII. AlgNa溶液の粘度が異なる Do GRの分析

ICP-MS法による、含有元素の定性分析、及びICP-OES法によるCaとマグネシウム（Mg）の定量分析は（一財）日本食品分析センターに依頼した。ICP-MSは、アジレント・テクノロジー（株）製のAgilent 8800質量分析計、ICP-OESは、同社製のICP-OES装置725-ES、又は735-ESを使用し、測定された。

粘度小、大、どちらのロットのDo GRにも、 $m/z=300$ 以下には、CaとMg以外、多価の陽イオンになる元素は検出されなかった。しかし、Do GRの商品標準分析表のCa値5 mg/100 gに比べ、粘度小には約1.2倍（6.1 mg/100 g、 $d=1.041$ g/mL、 1.6×10^{-3} mol/L）、粘度大には約2.7倍（13.9 mg/100 g、 $d=1.041$ g/mL、 3.6×10^{-3} mol/L）のCaが含まれ、Do GRはロットによりCa濃度に大きなばらつきがあると判明した。

そこで、Ca濃度とAlgNa溶液の粘度との関係を調べるために、粘度大のDo GRのCa濃度（ 3.6×10^{-3} mol/L）の等倍、1.2倍、1.5倍、1.7倍濃度のCaLac₂水溶液からAlgNa溶液を調製し、粘度を調べた。CaLac₂のAlgNa溶液は、Do GRのAlgNa溶液と同様に経時的な粘度の上昇を示した。しかし、1.7倍濃度でも粘度大の73%の粘度で、Do GRの粘度大の粘度を、CaLac₂のCa濃度だけでは説明できなかった。そこで、粘度小のDo GR（ 1.6×10^{-3} mol/L）に粘度大（ 3.6×10^{-3} mol/L）のCa濃度になるまでCaLac₂を添加して粘度を調べた。

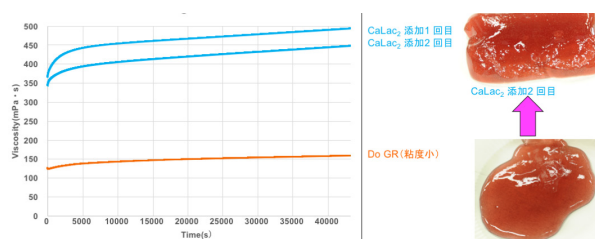


図7 Do GRの粘度小に粘度大になるまでCaLac₂を添加

その結果、図7に示したように、粘度小に、粘度大のCa濃度になるまでCaLac₂を添加すると、粘度大と、ほぼ同じ以上の粘度を示し、経時的に粘度が上昇し、ゼリー状になった。したがってジュース類のAlgNa溶液が示す粘度はCaとクエン酸などのジュース中の成分との相乗効果であると推測された。今後、各ジュースへの(NaPO₃)_nの最小添加量と添加方法を調査する。

VIII. おわりに

現在では、食べられる人工イクラを作ることができる食品添加物の「AlgNa（キミカアルギンI-3、粘度300–400 mPa·s、¥4320/300 g、キミカアルギンI-1、粘度80–200 mPa·s、より、少し粘度が高い）」のほか、「人工イクラ風ゼリー実験セット（AlgNa、CaLac₂、食用色素、¥4320/セット）」、及び「人工イクラ風ゼリー実験

ミニセット（個人向け、¥1944/セット）」が、（株）キミカのWebショップ¹⁴⁾で入手可能である。理科実験、創作料理、持ち運べる水“Oobo!”など、様々な用途に利用できる。今回紹介した実験法が実験教室などで広く活用されることを期待する。

謝辞

本研究は2009–2011年度科学研究費補助金基盤C一般（課題番号21500870）、2012–2014年度科学研究費補助金基盤C一般（課題番号24501096）、及び2015–2017年度科学研究費補助金基盤C一般（課題番号15K00973）により財政的に御支援いただいた。

文 献

- 1) 戸谷 義明, 伊藤 弘晃, 後藤 大希, 愛知教育大学研究報告 **2007**, 56 (自然科学編), 33–43. PDFは、以下からダウンロード入手可能。
<http://repository.aichi-edu.ac.jp/dspace/handle/10424/207>
- 2) 戸谷 義明, 山名 賢治, 鈴木 喜隆, “理科が役に立つことが実感できる化学教材実験集”, 愛知教育大学, 刈谷, 2012.
- 3) 戸谷 義明, 山名 賢治, 跡部 昌彦, 鈴木 喜隆, “理科が役に立つことを実感できる化学教材実験集Ⅱ ～個別指導体験型実験～”, 愛知教育大学, 刈谷, 2016.
- 4) 以下のWebサイト, クラシエ「どどっとつぶびょん新発売」「商品紹介どどっとつぶびょん」「なるなるグミの実新発売」(2017年9月22日閲覧)
http://www.kracie.co.jp/news/1219802_3894.html
<http://www.kracie.co.jp/products/dodotto/index.html>
http://www.kracie.co.jp/release/10027653_3833.html
- 5) “理化学辞典第5版”, 岩波, 東京, 1999.
- 6) 以下のWebサイト, 及び製品添付資料。
(株)キミカ, アルギン酸とは (2017年9月22日閲覧)
<http://www.kimica.jp/alginate/>
- 7) 左巻 建男, 内村 浩 編著, “おもしろ実験・ものづくり事典”, 東京書籍, 東京, 2002.
- 8) 日本化学会 編, “実験で学ぶ化学の世界3 有機・高分子化合物の化学”, 丸善, 東京, 1996, pp 140–141.
- 9) 日本化学会 編, “楽しい化学の実験室Ⅱ”, 東京化学同人, 東京, 1995, pp 20–24.
- 10) Webサイト, 例えば, 「新潟大学工学部複合微粒子研究室 / 講義 / 公開実験」(2017年9月19日閲覧)
<http://capsule.eng.niigata-u.ac.jp/lecture/open01/index.html>.
- 11) 以下のWebサイト, キミカ「アルギン酸のご使用方法」(2017年9月21日閲覧)
<http://www.kimica.jp/alginate/usage/>
- 12) 以下のWebサイト, 雪印メグミルク「牛乳の成分」(2017年9月22日閲覧), 13) の食品成分データベースでは110 mg/100 g
<http://www.meg-snow.com/fun/academy/gyunyu/component/nutrients.html>
- 13) 以下のWebサイト, 「食品成分データベース」(2017年9月23日閲覧)
<https://fooddb.mext.go.jp/>
- 14) 以下のWebサイト, 「キミカインターネットショップ」「キミカ楽天市場」(2017年9月19日閲覧)
<http://www.kimica.jp/shop/#NaAlg2>
<https://item.rakuten.co.jp/kimica/c/0000000130/#item01>

(2017年9月25日受理)