

## コンニャクマンナンのゲル形成に及ぼす天然多糖類の影響

太田義雄・前梶健治\*

### Effect of Polysaccharides on Gel Formation in Konjac Mannan

Yoshio OHOTA and Kenji MAEKAJI \*

Synergistic interaction between konjac mannan (KM) and polysaccharides (carrageenan, pulluran, locust bean gum, sodium alginate, guar gum) was examined when they were gelled under alkaline conditions. The apparent viscosity change in the course of gelation of mixed sol (1%), and the magnitude of gel strength of the mixed gel (4%) obtained were measured as an indication of synergistic interaction. In both the measurement of apparent viscosity and gel strength, it was found that locust bean gum acts as an accelerator, though carrageenan and sodium alginate act as inhibitors in the mixed gel formation.

最近、多糖類間の相互作用に関する研究が盛んになり、コンニャクマンナン (KM) と他の天然多糖類との相互作用に関する報告も多い<sup>1)~7)</sup>。これらの報告はKMと他の多糖類との混合ゲルに関するもので、いずれも中性領域での相互作用による知見である。しかし、こんにゃく製造時におけるKMのゲル化は、ゲル化剤としてアルカリ製剤を用いるため、強アルカリ条件下 (pH 11以上) で行なわれている。この条件下ではKMに脱アセチル化が起こり<sup>8)</sup>、KMの特性も変化したものになっている。このようなアルカリ条件下でのKMと他の多糖類との相互作用に関する報告は極めて少ない<sup>9)</sup>。このアルカリ条件下での相互作用を明らかにできれば、ゲル形成時でのKMと種々の多糖類との混合ゲルのレオロジカルな性状に関する知見が得られることになる。また、実用的にもこんにゃく製造への有用な指標が得られることになる。そこで、今回は数種の天然多糖類について、KMのゲル形成に及ぼす影響について、アミログラフによる粘度変化を測定することにより調べた。また、粘度測定において何らかの相互作用が認められた天然多糖類については

実際にゲルを調製し、そのゲル強度も合わせて検討した。

### 実験方法

#### 1. 試料

##### (1) コンニャク精粉

供試の精粉としては、既報<sup>9)</sup> に準じて調製した凍結乾燥とう精粉 (水分 5.66%, KM 77.7%) を用いた。

##### (2) 天然多糖類

天然多糖類としては、カラギーナン (三栄化学工業株)、プルラン (林原株、 $\bar{M}_n$  30x10<sup>4</sup>)、ローカストビーンガム (上野製薬株)、アルギン酸ナトリウム (半井化学株、1%水溶液の25℃における粘度が1000cps)、グァーガム (武田薬品工業株、オルノーG2) の5種類を用いた。

##### (3) ゲル化凝固剤

KMのゲル化凝固剤には試薬特級のリン酸三ナトリウムを用いた<sup>10)</sup>。

## 2. 測定方法

### (1) 粘度測定

KMと他の多糖類との混合溶液の粘度変化については既報<sup>9)</sup>に準じ、アミログラフでの凝固剤添加前後のBU値 (Brabender Unite 値) を測定する方法で行った。すなわち、最終加水量を450mlとし、このときの多糖類の総濃度が1%となるよう調製した混合溶液に凝固剤を加え、アミログラフにピークが現れるまで測定を続けた。この場合、各多糖類はあらかじめ別々に膨潤溶解しておき、精粉の比率は25%, 50%, 75%および90%となるよう混合した。なお、アミログラフの操作条件は、表1に示したとおりである。

表1 アミログラフの測定条件

|                     |  |
|---------------------|--|
| こんにゃく精粉+天然多糖類       | 4.5 * g  |
| 蒸留水                 | 450 ml   |
| 凝固剤                 | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O |
| 測定温度                | 30℃  |
| Sample Bowlの回転数     | 75 rpm   |
| 測定函 (Measuring Box) | 700 cm · g   |
| チャートスピード            | 5 mm/min   |

\* 乾物換算

### (2) ゲル強度の測定

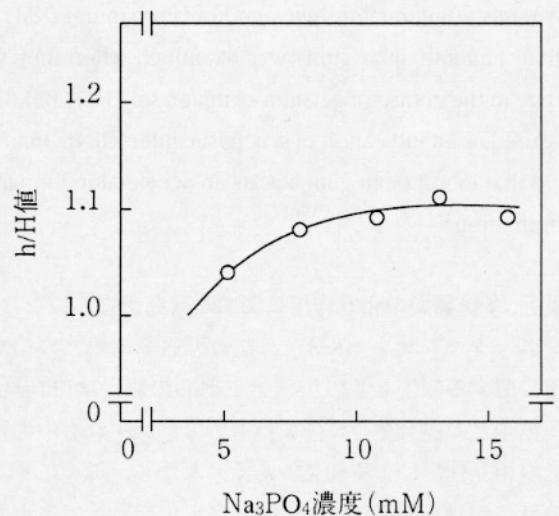
KMゲルの調製は、既報<sup>10)</sup>に準じて行い、ゲルの性状は、レオメーター (サン科学(株)RUD-J型) を用い、志水ら<sup>11)</sup>の方法に準じて行った。すなわち、調製したゲルの性状はあらかじめ試料ゲルを恒温槽につけて測定温度の30℃にし、ゲル表面の水分をガーゼで軽くふきとったのち、ゲル強度を測定した。ゲル強度の測定は、直径0.9 cmの球状のプランジャーを速度0.6 cm/sで試料ゲルに押し込む挿入法で行った。その際のゲルの破断強度 (ゲル表面を破壊するに要する加重の大きさ) と破断に要するまでの時間を測定し、ゲル強度の指標とした。

## 実験結果および考察

### 1. ゲル形成能に及ぼす凝固剤濃度の影響

KMのゲル形成能は希薄水溶液の粘度測定により評価できることが知られている<sup>12)</sup>。そこで、精粉品質の測定に準じて<sup>12)</sup>、各混合比率の水溶液において、凝固前の溶液粘度および凝固剤添加後のゲル形成時の粘度を測定し、KMと天然多糖類との相互作用 (ゲル形成能) の

指標とした。すなわち、凝固前のBU値 (H) と凝固剤添加後のピークのBU値 (h) からh/Hを求め、その値をゲル形成能とした。ここで、hの値は凝固剤濃度により影響されることが知られており<sup>9)</sup>、h/H値を指標とする場合には、その影響を明らかにしておく必要がある。そこで、精粉濃度1%の水溶液について、h/Hの値に及ぼす凝固剤濃度の影響を調べ、最適な測定条件を設定することとした。その結果を図1に示した。h/H値は、10.5 mMまで濃度の上昇に伴って増大したが、それ以後はほぼ一定となった。このことから、凝固剤濃度が10.5 mM以上であればh/H値は凝固剤濃度の影響をほとんど受けないことがわかった。そこで、ゲル形成能を調べる際の凝固剤濃度は、以後10.5 mMとして行うこととした。



コンニャク精粉濃度：1.0%，測定温度：30℃

図1 ゲル形成能 (h/H 値) に及ぼす凝固剤 (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 濃度の影響

### 2. KMゲル形成能に及ぼす天然多糖類の影響

KMと何らかの相互作用のある天然多糖類であれば、精粉に変わって天然多糖類を加えた場合、その影響はゲル形成能の変化として現れることが考えられる。そこで、5種類の天然多糖類について、精粉との混合比率を変えた種々の水溶液のh/H値を求め、その結果を図2に示した。各混合比率において、精粉比率100%のh/H値より大きな値を示すものはなかった。また、どの天然多糖類を混合した場合にも精粉の混合比率が小さくなるに伴って、h/H値は減少した。このことは、KM分子間の相互作用より、KMと強い相互作用を示す天然多糖類は存在

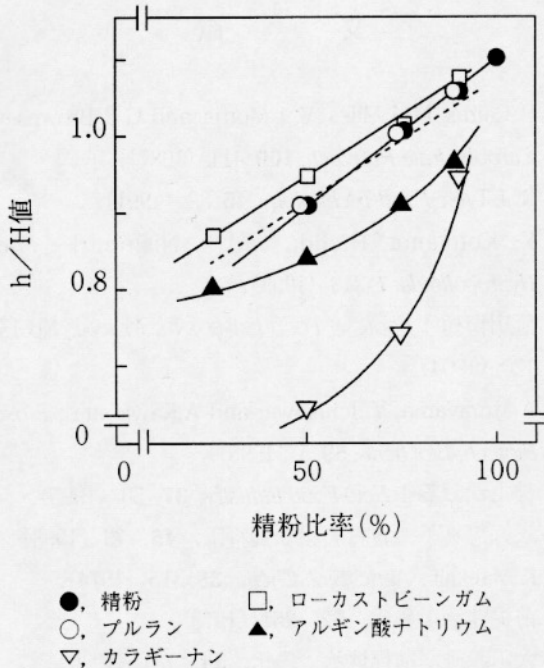


図2 ゲル形成能 (h/H値) に及ぼす精粉比率の影響

せず、KM濃度の減少に伴ってゲル形成能が低下することを示している。つぎに、個々の天然多糖類についてみると、中性多糖類であるプルラン、グァーガムのh/H値は、同比率の精粉のみのそれとほぼ同じであり、ゲル形成にはほとんど関与しないと考えられた。しかし、同じ中性多糖類のローカストベーンガムについては、その混合比率が大きくなるほど、h/H値はそれと同比率の精粉のみの値より大きかった。このことから、ローカストベーンガムとKMとの分子間には何らかの相互作用があることが推察された。酸性多糖類のアルギン酸ナトリウム、カラギーナンについては、各比率とも精粉のみのh/H値より小さな値を示した。特に、カラギーナンの場合は、混合比率が大きくなるほどその値の低下は著しく、その混合比率が50%以上になると凝固剤添加後のピークは現れず、溶液粘度は急激に低下した。このことから、アルギン酸ナトリウム、カラギーナンには、KMのゲル形成を阻害する作用があることが推察された。カラギーナンについては、酸性・中性域においてはKMと強い相互作用があり、ゲル化することが報告されている<sup>1)~7)</sup>。しかし、今回のアルカリ条件下においてはこれと全く逆の結果を示した。この理由については今のところ明らかではないが、カラギーナンの硫酸基、アルギン酸ナトリウムのカルボキシル基のイオン基が、KMの水素結合形成を立体的に障害していることが考えられる。このこと

表2 KMゲル\*の粘弾性に及ぼす天然多糖類の影響

| 天然多糖類 (%)       | 破断強度 (g) | 破断時間 (秒) |
|-----------------|----------|----------|
| 無添加 (KM 2%)     | 658      | 22.5     |
| ローカストベーンガム (2%) | 887      | 22.1     |
| アルギン酸ナトリウム (2%) | 323      | 15.6     |

は、アセチル基の存在でKMがゲル化しないこと、電解質の塩類の共存下でゲル強度が減少する<sup>13)</sup> 事実からも推測されるが、詳細についてはさらなる検討が必要であろう。

### 3. KMのゲル強度に及ぼす天然多糖類の影響

低濃度 (1%水溶液) 領域での、関係が実際にゲルを形成する高濃度領域でも妥当であるか否かを調べた。ここでは、KMと何らかの相互作用のあると考えられたローカストベーンガムと阻害作用の考えられたアルギン酸ナトリウムとについて、精粉との混合比率50% (総濃度4%) のゲルを調製し、そのゲル強度を調べた。なお、精粉単独で4%の場合は、高濃度のため均一なゲルの調製が不可能であり供試できなかった。また、ローカストベーンガムおよびアルギン酸ナトリウム単独の2%溶液では全くゲル形成ができなかった。その結果を表2に示した。破断強度については、ローカストベーンガムを混合したゲルが最も大きく、アルギン酸ナトリウムを混合したゲルは、対照 (精粉濃度2%のゲル) のその約半分の値であった。破断時間についてもほぼ同様な傾向であった。このことは、ローカストベーンガムの混合はゲル強度を高め、アルギン酸ナトリウムの混合はゲル強度を低下させることを示している。これらの結果は、ローカストベーンガムにはKMと何らかの相互作用が存在し、アルギン酸ナトリウムにはゲル形成を阻害する作用があるという先の項で得られた知見と良く一致する。このことは、1%の水溶液の粘度変化から得られたゲル形成時のKMと天然多糖類との相互作用に関する知見が、かなり広い濃度範囲において成立することを裏付けている。また、アミログラフによる粘度測定法は、KMと他の多糖類との相互作用を調べる簡便な評価法として有用であると言える。

## 要 約

- コンニャクマンマン (KM) のゲル形成に及ぼす天然多糖類の影響についてアミログラフによる粘度測定およびレオメーターによるゲル強度の測定により検討した。
- (1) KMのゲル形成に及ぼす天然多糖類 (カラギーナン, プルラン, ローカストビーンガム, アルギン酸ナトリウム, グァーガム) の影響を混合多糖濃度1%溶液に凝固剤 (リン酸三ナトリウム) 10.5 mM添加前後におけるアミログラフのBU値の変化で調べた。その結果, ローカストビーンガムに相互作用が, カラギーナンとアルギン酸ナトリウムにゲル形成阻害作用が認められた。
- (2) KMと多糖類との比率を1:1に混合した4%濃度のゲルの性状を調べた結果, ゲル強度と粘度を指標としたゲル形成能の傾向とは良く一致し, KMとローカストビーンガムの相互作用が確認された。

## 文 献

- 1) P. Cairns, M. J. Miles, V. J. Morris, and G. J. Brownsey : *Carbohydrate Research*, **160**, 411 (1987).
- 2) R. J. Tye : *Food Technology*, **45**, 82 (1991).
- 3) K. Kohyama, H. Iida and K. Nishinari : *Food Hydrocolloids*, **7**, 213 (1993).
- 4) 飯田博樹 : *FOODS & FOOD INGREDIENTS JOURNAL*, No 159, 130 (1994).
- 5) A. Murayama, Y. Ichikawa, and A. Kawabata : *Biosci. Biotech. Biochem.*, **59**, 5 (1995).
- 6) 神上かおる : *New Food Industry*, **37**, 50 (1995).
- 7) 三好恵真子, 吉村美紀 : *食科工*, **45**, 73 (1998).
- 8) K. Maekaji : *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 315 (1974).
- 9) 前梶健治 : *農化*, **52**, 251 (1978).
- 10) 太田義雄, 前梶健治 : *農化*, **54**, 741 (1980).
- 11) 志水 寛, 島原英夫 : *日食工誌*, **26**, 294 (1979).
- 12) 太田義雄, 前梶健治 : 広島県食品工業試験場研究報告, **14**, 23 (1977).
- 13) P. A. Williams, P. Annable, G. O. Phillips and K. Nishinari : *Food Hydrocolloids*, ed. K. Nishinari and E. Doi (Plenum Press, New York), p.435 (1994).