

混合ゲルのレオロジー的性質

日本女子大学

中 濱 信 子

NAKAHAMA Nobuko

1. はじめに

多くの高分子ゲルは食品の構成成分として食品のテクスチャーの形成に役立っているばかりでなく、ゲル状の調理・加工食品のゲル化剤として用いられている。日本で現在、多く用いられているゲル化剤のうち主なものとして多糖類では各種の澱粉・寒天・コンニャクマンナン・カラギーナン・カードラン・ジェランガムなどが挙げられ、また、蛋白質系としてはゼラチン・卵白・全卵・乳蛋白・魚肉蛋白・畜肉蛋白・大豆蛋白あるいは小麦蛋白などが挙げられる。

ゼリー状の料理や冷菓は口ざわりのよい食品として好まれているが幼児あるいは高齢者向けの食品としてもその性状が注目されている。噛み易く、飲み込み易い物性とは何か、しかも嗜好性が高く、扱いよい食品の基準作りなどが進んでいる。咀嚼や嚥下障害などにも対応されている。

あるゲル化剤に対し、そのテクスチャーや取扱いなどの欠点を補うため、他のゲル化剤や天然ガム類などを混合、添加することはしばしば行われ、研究されている。Kobayashiらはゼラチンと寒天・ゼラチンと κ -カラギーナンの混合ゲルのレオロジー的性質のついて検討し、著しい相違があることを報告している。寒天とカラギーナンはいずれも紅藻類から抽出される多糖類であるが、カラギーナン分子は二重らせん構造を形成し、さらに架橋結合領域をつくり、三

次元の網目構造を形成してゲル化する。架橋結合領域の間は長い鎖状分子により結ばれていると考えられている。ことに κ -カラギーナンは K^+ 存在下でしかりしたゲルを形成することが知られている。また、カラギーナンは寒天にくらべ硫酸基を多く含むことから寒天にくらべ柔らかいゲルをつくるが、室温ではとけない利点がある。一方、ゼラチンは三重らせん構造をつくり、さらに架橋結合領域をつくり、三次元の網目構造を形成し、ゲル化する。ゼラチンの架橋結合は比較的弱いので、ゼラチンゲルの融解温度は低い。ゼラチンゲルは口溶けがよく、飲み込み易く、口触りのよいゲルといえる。しかし、室温で容易にとけるので扱いにくいということになる。カラギーナンとゼラチンはいずれも熱可逆性のゲルをつくり、透明感もよい。ここではカラギーナンとゼラチンの混合ゲルについてレオロジー的研究の紹介を行いたい。

2. 材料と方法

1) 試料の調製

カラギーナンは κ -カラギーナンCS-88（三栄化学製）、ゼラチンはアルカリ処理ゼラチンA-U（宮城化学製）を用いた。濃度は両者の単独ゲルの破断応力がほぼ一定になるようにカラギーナンは0.9% w/v、ゼラチンは4% w/vとした。定められた方法で調製したカラギーナンおよびゼラチン溶液はTable 1. に示した割合で混合し、単独ゲルと混合ゲルを得た。2種の溶液を混合する際は両液とも65℃で混合した。蔗糖添加試料では40% w/vの蔗糖を添加した。この蔗糖濃度はテーブルゼリーとしては高濃度にすぎるが、蔗糖の効果を明かにするため用いた。

Table 1. Volumetric proportions of the mixed samples

2) 測定

測定は試料ゾルの凝固温度と試料ゲルの融解温度を試験管倒置法、試験管倒立法により測定し、また、動的粘弾性の弾性率の発現、消滅の温度と対応させた。さらに、DSCによる熱分析の結果から混合ゲルのゾルーゲル転移と混合ゲルの機構を検討した。一方、混合ゲルの配合割合によるレオロジー的性質の変化は動的粘弾性および破断特性を測定し、また、混合ゲルの温度依存性を測定し、ゲルの機構と調理加工特性についての検討を行った。

Table 2. Measurement

Table 2. に主な測定と使用した機器を示した。

① 試験管倒置法による凝固温度の測定、② 試験管倒立法による融解温度の測定、③ 動的粘弾性の測定: Rheograph-Sol, Rheograph-Gel (Toyo Seiki Co. CV-100)、④ 破断特性の測定: Dynagraph (I'TECHNO Co. IPU-134A)、⑤ 示差走査熱量分析: 示差走査熱量計 (Rigaku Co. DSC 8240 SETARAM micro DSC)。

3. ゾルーゲル転移

1) 試験管倒置法・倒立法による凝固温度・融解温度

Fig. 1. Gelling temperature of laid-downn test tube method and

melting temperature of upside-down test tube method

試験管倒置法と倒立法の模式図をFig.1.に示した。凝固温度の測定には、50℃に設定したプログラム恒温水槽 (Taiyo Chemicals)の中に直径1.2cmの小試験管に試料ゾル5mlずつ分注し、30分放置しました。続いて、0.5/minの温度変化率で降温し、0.5℃毎に一本ずつ試験管を取り出しFig.1.(a)に示したように倒置し、3秒後に移動距離を計測した。温度が低下し、凝固温度に近付くとゾルの粘度が増加し、流動しにくくなり、ついに移動距離が0になる。移動距離が0の時とは試験管の中心部の試料が凝固したときといえるが、この測定法においては恒温水槽の温度を測定温度としているため、実際の試料の凝固温度を捉えにくい欠点がある。そこで試験管壁に近い部分は凝固しているが、中心部はまだゾル状態である2mm移動の時の温度を試験管倒置法による凝固温度 T_g とした。

試験管倒立法による融解温度の測定には同様に、試験管に分注した試料ゾルを10℃の恒温水槽中で3時間放置してゲル化した。試料ゲルを20℃に設定したプログラム恒温水槽中にFig.1.(b)のように倒立させて、0.5℃/minで昇温し、ゲルが落下した時の温度を、試験管倒立法による融解温度 T_m とした。これらの方法はやや原始的な方法に見えるが、凝固、あるいは融解するゲルを観察、確認できる利点を持ち、実際の調理、加工の場合に直接、役立て易い。

Fig.2. Gelling temperatures of the samples

この方法で得られた試料ゾルの凝固温度 T_g をFig.2.に示した。単

独ゾルの凝固温度 T_g はそれぞれゼラチン 18°C とカラギーナン 30°C であり、混合ゾルの凝固温度はC-G(1:3), C-G(1:1), C-G(3:1), C(1)とカラギーナンの割合が高くなるに従い、凝固温度も比例して高くなった。これらの混合試料の T_g では0.23, 0.45, 0.68% w/vのカラギーナン単独試料の T_g とほぼ等しい温度である。ゼラチンに比べカラギーナンの凝固温度は高いので冷却過程においてまずカラギーナンが凝固を開始し、流動性が失われるため、凝固温度にゼラチンの影響がほとんど見られなかった。一方、蔗糖添加試料では、無添加試料より $3\sim 14^{\circ}\text{C}$ も高く、ことにカラギーナンに対する影響の大きいことが示された。

Fig.3. Melting temperatures of the samples

次にFig.3.に試料ゲルの融解温度 T_m を示した。 T_m はそれぞれゼラチンゲル 30°C とカラギーナンゲル 49°C であり、凝固温度よりゼラチンで 12°C 、カラギーナンで 19°C と高くなっている。混合ゲルの T_m では凝固温度の場合と同様にカラギーナン濃度に影響されることが示された。カラギーナン-ゼラチン混合ゲルではゼラチンが融解してもカラギーナンが融解しなければ、ゲルの落下は起こらないことが示唆された。ゼラチンの影響は融解温度にほとんど反映しなかったと考えられた。また、蔗糖添加試料では、無添加試料より $2\sim 14^{\circ}\text{C}$ ほど高くなり、凝固温度と同じ傾向を示した。カラギーナンに蔗糖を添加した場合の昇温DSCは蔗糖濃度により、吸熱ピークが高温側に移動したという報告がある。これらの結果と同様の傾向を示した。

2) 動的粘弾性によるゾルーゲル転移点

Fig.4 Storage moduli and temperatures of the samples
without sucrose

ゾルからゲル、ゲルからゾルへの動的粘弾性の変化を捉えることのできる、レオログラフーゾルを用い、貯蔵弾性率と温度の関係を Fig.4. に示した。(a)に冷却過程、(b)に加熱過程の変化を示した。試料は1.5ml、冷却、加熱速度は0.5°C/minで測定した。図中の矢印は、試験管倒置法・倒立法による凝固温度 T_g ・融解温度 T_m を示している。(a)の冷却過程ではいずれも矢印 T_g と貯蔵弾性率 G' が急激に上昇する温度が一致しており、試験管倒置法もかなり忠実に弾性率の発現を示していると思われた。(b)の加熱過程ではG(1)とC-G(1:3)以外では矢印 T_m は弾性率の消滅する温度とほぼ一致したが、G(1)およびC-G(1:3)の融解温度は3°C程度、試験管倒立法の T_m より低温側に移動し、27°Cおよび28°Cとなった。これは試験管倒立法ではゲルが試験管壁で融解して落下する温度と定めたが、ゼラチンを多く含む試料では試料のガラス壁への高い粘着力のため落下温度がやや高くなったと思われる。本実験に用いたレオログラフーゾルでは、弾性率の発現あるいは消滅の判定限界が6~8N/m²であることから、この弾性率の発現・消滅の温度を凝固温度・融解温度することができると考えられる。ここで試験管倒置・倒立法を用いてもゼラチン含量の多い粘着力の強い試料の融解温度を除いて、凝固温度・融解温度を求める方法として有効であることが認められた。

3) 示差走査熱量分析(DSC)による吸熱反応

Fig.5. Endothermic curves for the samples without sucrose

ゲルの融解・凝固の時の熱的变化を捉えゲル構造を検討する方法としてDSCが用いられている。本研究においても、DSCを用いてゲルの融解時の吸熱反応の測定を試みた。結果をFig.5.に示した。カラギーナンおよびゼラチンの単独ゲルのピークは混合ゲルのピークよりかなりシャープであった。C-G(1:3)のピークはほとんどG(1)のピークと同じ位置に認められ、C-G(1:1)ではピークが低く、幅が広がっているのが認められた。C-G(3:1)では2つのピークに分かれているのが認められ、明かにゼラチン由来のピークとカラギーナン由来のピークが分離して現れている。この場合ゼラチン由来のピーク的位置はゼラチンの割合の多少にかかわらずほとんど変わらず、カラギーナン由来のピークはカラギーナンの含量の増加に従い高温側に移動し、C-G(1:1)ではゼラチンのピークとそれよりやや高いカラギーナンのピークが重畳して幅広いピークになったと考えられる。また、C-G(1:3)ではゼラチンのピークとカラギーナンのピークがほぼ同じ温度で重畳した結果、ほぼゼラチン単独のピークと類似したと思われる。

以上の結果から、これらの混合ゲルの融解はまずゼラチンが融解し、次にカラギーナンが融解すると考えられ、ゼラチン-カラギーナン混合ゲルは相分離型のゲルであることが示唆された。吸熱はゲルの網目構造の架橋結合が崩れる時に生ずる現象であり、吸熱ピークは崩壊の最もはげしい時を示していると考えられる。二種の活動的な高分子がそれぞれゲル化するに有利な条件下で混合された時できる網目構造のモデルを三種にわけてFig.6に示した。(a)相互侵

入型網目、(b) 相分離型網目、(c) 結合型網目である。高分子 A と B は A - A、A - B、B - B の間の相互作用の強さ、それぞれの体積分率、水の再分配などによって違ったものとなる事が考えられる。また、これらは混合およびゲル化の条件、即ち、混合温度、攪拌の仕方、冷却速度によっても変化する可能性がある。

Fig.6. Network structure models of mixed gels

ここではゼラチン-カラギーナン混合ゲルはFig.6 (b) の相分離型網目構造が考えられる。なお、冷却凝固過程のDSCによる発熱曲線も混合ゲルにおいてゼラチンのピークとカラギーナンのピークは明かに分離し、この場合、混合ゾルは、はじめカラギーナンがゲル化しそのあとゼラチンが凝固することを示している。ここに挙げたDSCの加熱過程、の吸熱曲線は試料25mg、昇温速度2°C/minであり、同じ試料をSETARAMのDSCを用いた実験では試料900mg、昇温速度0.3°C/minの条件でより明確なゼラチンとカラギーナンのピークの分離が認められている。試験管倒立法では試料5ml、昇温速度0.5°C/min、動的粘弾性測定では試料1.5ml、昇温速度0.5°C/minであり、それぞれの測定条件の差、試料の調製、温度履歴なども融解温度、凝固温度に影響するが、いずれの結果からもこの混合系の融解・凝固温度ではカラギーナンが支配的であり、相分離型モデルを支持できると考える。ここで連続しているのはカラギーナンであると考えられる。

次に混合ゲルのレオロジー特性について述べる。

4. 混合ゲルの破断特性

Fig.7. Rupture strain of the mixed gels.

Fig.7に混合ゲルの破断ひずみを示した。右端がゼラチンの単独ゲル、左端がカラギーナン単独ゲルでその間が各割合の混合ゲルである。C-G(3:1),とC-G(1:3)はそれぞれカラギーナンとゼラチンの単独ゲルの破断ひずみ0.42と0.67に近い値を示し,C-G(1:1)はほぼその中間の値を示した。破断ひずみはゲルのしなやかさの指標になると言われる値であり、寒天ゲルの約0.3よりいずれもしなやかである。カラギーナンと更にしなやかなゼラチンの混合により、その中間的なしなやかなゲルを得ることができる。

Fig.8. Rupture stress of the mixed gels.

Fig.8に混合ゲルの破断応力を示した。カラギーナンC1とゼラチンG1の単独ゲルの破断応力は予め、ほぼ同程度になるようにそれぞれの濃度を設定したものである。混合ゲルはいずれも単独ゲルよりも低い値を示している。図の横軸の下にそれぞれの試料に含まれるカラギーナンとゼラチンの濃度を示した。点線で図中に示したのは左側がカラギーナン、右側がゼラチンでこの濃度の単独ゲルの値です。C-G(1:1)に対応するところでいずれの点線も途切れているのは、これ以下の濃度ではいずれも測定用の単独試料ゲルは得られなかったためである。破断については最弱リンク仮説によれば、系全体の破断強度を支配するものは各構成要素の平均値ではなく、それらの

最小値であり、非加算性のものであるとされている。C-G(1:1)の混合ゲルについては含まれる濃度のカラギーナンゲルやゼラチンゲルの破断応力よりも高い値が示されている。この結果は二つの成分の水の分配率と二成分間の相互作用の程度が関係していることが考えられる。破断エネルギーについてはFig.9.より破断応力と類似の傾

Fig.9. Rupture energy of the mixed gels.

向を示した。

混合ゲルの破断特性としては破断ひずみはカラギーナンとゼラチンゲルの中間のものになったが、破断応力、破断エネルギーは両者の単独ゲルより低い値を示し、しなやかだが、やや壊れ易いゲルになることが認められた。

5. 混合ゲルの粘弾性

Fig.10 Storage modulus(E') and loss modulus(E'') of the mixed gels

Fig.10に混合ゲルの動的粘弾性を片対数グラフ上に示した。貯蔵弾性率 E' はC-G(1:3),損失弾性率 E'' はC-G(1:1)の配合で変曲点を示し、これらの配合比から離れるに従い、混合割合の増加する成分の影響をうけていた。Clarkらは寒天とゼラチンの混合ゲルについて構造的および力学的研究を行い、二成分の間の水の再配分が混合系では十分考えなければならないと述べているが、Clarkの混合ゲルの

水の再分配率と、弾性率の実測値と合うように決めた水の再分配率との関係などについても興味ある問題が考えられる。

6. 混合ゲルの力学特性の温度依存性

Fig.11 Temperature Dependence of the rupture properties on the gels

Fig.11に白丸のゼラチン、丸印のカラギーナン単独ゲルと三角印のC-G(1:1)混合ゲルについて破断特性値の温度依存性を示した。破断ひずみについては三つのゲルについて殆ど変化が認められなかったが、破断応力、破断エネルギーについては温度上昇に従っていずれも低下の傾向を示した。これらの値はそれぞれの融解温度に向い減少した。このことは温度上昇に従い弱い架橋が次第に消滅する結果と考えられる。

Fig.12 Temperature dependence of the storage modulus on the three gels

Fig.13 Temperature dependence of the loss modulus on the three gels

Fig.12とFig.13に三つのゲルの貯蔵弾性率 (E') と損失弾性率 (E'') の温度依存性を示した。いずれのゲルも低温側で弾性率の停滞、またはわずかな上昇が認められ、また測定値の示された温度より高温側では測定できなかつた。高温側ではカラギーナンゲルは

融解温度49℃、カラギーナン-ゼラチン(1:1)混合ゲルは36℃、ゼラチンゲルは30℃で融解することが認められている。寒天ゲル、カラギーナンゲル、アガロースゲル、アガロース-ゼラチンゲルについて同様な結果が報告されている。これら貯蔵弾性率の値の停滞は、ゲルの網目構造を形成している架橋間分子鎖のミクロブラウン運動によるエントロピー弾性による弾性率の増加と、温度上昇に伴う弱い架橋結合の消滅による弾性率の減少とが重畳する結果と考えられる。混合ゲルはそれぞれの単独ゲルと同様、本質的にエントロピー弾性を示すものであることが示唆された。カラギーナンゲルでは40℃、混合ゲルでは30℃、ゼラチンゲルでは20℃まで試料の形を保つ事ができた。一般にテーブルゼリーは10℃程度で供卓されるが、この程度の温度で比較的安定な弾性率を示すことが認められた。室温においてゼラチンゼリーではくずれ易く、また、カラギーナンゼリーではくずれにくい、やや口溶けはゼラチンにくらべ悪いといえる。C-G(1:1)の混合ゲルは供卓にも便利であり、口溶けもよい、やわらかなゲルといえることができる。

7. おわりに

以上、混合ゲルの一例として、カラギーナン-ゼラチン混合ゲルについて、そのゾルーゲル転移を試験管倒置・倒立法、動的弾性率の変化およびDSCにより検討し、カラギーナンとゼラチンはほぼ別々に凝固・融解する相分離型のゲルであることが示唆された。混合ゲルの凝固・融解温度はカラギーナンの濃度に支配的であることが認められた。混合ゲルの破断特性のうち破断ひずみは、それぞれの単独ゲルのほぼ中間の値になったが、破断応力・破断エネルギー

はいずれの単独ゲルよりも低い値となった。動的粘弾性率もいずれの単独ゲルの値の割合比よりも低い値となり、混合ゲルはしなやかでやわらかく、やや壊れ易いものであった。混合ゲルの弾性率の温度依存性は5℃から20℃まで比較的变化が少なく、エントロピー弾性による弾性率の上昇と弱い二次結合の消滅による弾性率の低下の重畳が示唆された。

単独あるいは混合のゾルやゲルの熱物性、力学特性、透明度、電顕像、保水性、水の再配分、添加物の影響などの物性、機能特性、ゲル構造などを解明することは食品の調理、加工、製造の面から極めて重要であると考えられる。

文 献

- 1) KOBAYASHI M. and NAKAHAMA N. 1986. Rheological properties of mixed gels. J. Texture Studies 17, 161-174.
- 2) SHIMADA R., KUMENO K., AKABANE H. and NAKAHAMA N. 1993. Gelation and melting of a mixed carrageenan-gelatin gel. J. Home Econ. Japn. 44, 999-1005.
- 3) ICHIKAWA Y., KUMENO K., AKABANE H. and NAKAHAMA N. 1994. Properties of a mixed carrageenan-gelatin gel. J. Home Econ. Japan. 45203-210.

Curriculum Vitae

Nobuko NAKAHAMA

Birth February 7, 1925, Tokyo, Japan

Adress 410-15-21-1chome, Wakagi, Itabashi-ku, Tokyo, 174
Japan

**Education
and
Training** Graduation, Japan Women's University
Faculty of Home Economics, 1945

Graduation, Tokyo Physical College, 1950

Resarch Student, Johns Hopkins University
School of Technology, 1961-1962

Doctor of Agriculture, Tokyo University,
1969

**Professional
Positions** Associate Professor of Home Economics, Japan
Women's University, 1958-1974

Professor of Home Economics, Japan Women's
University, 1974-1993

Professor Emeritus, Japan Women's University,
1993-

**Major
Scientific
Activity** Resarch of Food Rheology, in Cookery Science

**Professional
Societies
Activities** President of the Japan Society of Home Economics
1992-1994

President of the Japan Society of Cookery
Science, 1994-

**Other
Professional
Activities** Expert Member of Academic Council, the Education
Ministry of Japan, 1976-1977, 1983-1986, 1986-1988