

9551 食品ゲルの形成機構における塩の役割

助成研究者：西成 勝好（大阪市立大学 生活科学部）

共同研究者：高谷 友久（大阪市立大学）

○研究目的

例えば、カラギーナンやジェランは塩の添加により、数10～数100倍も弾性率あるいはゲル強度が増大することが知られているように、ゲルを形成する多糖類やあるいはもっと一般的には高分子電解質は塩の添加により著しく物性を変化させる。ところが、これらの変化の機構は必ずしも明らかにされていない。塩の種類や濃度がどのような影響を及ぼすかを詳細に調べて、食品加工、特に新しいテクスチャー・モディファイヤー設計の為の基礎的知見を得ることを目的とする。

○研究方法

最近、新しいゲル形成多糖として注目されているジェランのゲル化に対する塩の影響を調べる。特に塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムの添加効果について、ゾルゲル転移に伴うエンタルピー変化、ゲル強度、弾性率、粘弾性などを測定し、検討する。さらに、キサントガムとコンニャクグルコマンナンとの混合系に対する塩添加の影響を調べる。低周波、低振幅領域での動的粘弾性測定および高感度示差走査熱量測定により、ゾルゲル転移に対する塩の影響を調べる。

○研究結果および考察

1%ジェラン水溶液にNaClを添加していくと、ナトリウムイオンがジェラン分子中のカルボキシル基の静電的反発を遮蔽し、低温ではジェランの二重らせん構造形成とその凝集・会合を促進する。そのため、 G' 、 G'' が増加する。しかし、高温ではジェラン分子がランダムコイル状態なので、ナトリウムイオンの遮蔽効果により、コイルの大きさは収縮し、 G' 、 G'' は減少する。しかし、過剰のナトリウムイオン存在下では、コイルヘリックス転移濃度が高温側へ移動するので、 G' 、 G'' は増加し、ナトリウムイオン無添加の3%ジェラン溶液の G' 、 G'' より大きくなり、かつ、周波数依存性は真のゲルの挙動に近づく。

また、カルシウム、マグネシウムイオンなど二価のイオンは一価イオンよりずっと微量でも同様の効果を示す。キサントガム-コンニャクグルコマンナン混合系に塩が添加された場合の降温に伴う貯蔵剛性率の変化を示す。電解質が存在すると G' 、 G'' 、 T_g いずれも減少したが、二価カチオンの方が一価カチオンより著しい効果を示した。イオンの影響の大きさは、 $K^+ \sim Cs^+ < Na^+ < Mg^{2+} \sim Ca^{2+}$ であった。これは電解質が、キサントガム-コンニャクグルコマンナンの相互作用よりはむしろキサントガム同志の会合を促進することにより、キサントガムとコンニャクグルコマンナンの相互作用によるゲル形成が阻害されたものと考えられる。

9551 食品ゲルの形成機構における塩の役割

助成研究者：西成 勝好（大阪市立大学 生活科学部）

共同研究者：高谷 友久（大阪市立大学）

○研究目的

例えば、カラギーナンやジェランは塩の添加により、数10～数100倍も弾性率あるいはゲル強度が増大することが知られているように、ゲルを形成する多糖類やあるいはもっと一般的には高分子電解質は塩の添加により著しく物性を変化させる。ところが、これらの変化の機構は必ずしも明らかにされていない。塩の種類や濃度がどのような影響を及ぼすかを詳細に調べて、食品加工、特に新しいテクスチャー・モディファイヤー設計の為の基礎的知見を得ることを目的とする。

○研究方法

最近、新しいゲル形成多糖として注目されているジェランのゲル化に対する塩の影響を調べる。特に塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムの添加効果について、ゾルゲル転移に伴うエンタルピー変化、ゲル強度、弾性率、粘弾性などを測定し、検討する。さらに、キサントガムとコンニャクグルコマンナンとの混合系に対する塩添加の影響を調べる。低周波、低振幅領域での動的粘弾性測定および高感度示差走査熱量測定により、ゾルゲル転移に対する塩の影響を調べる。

○研究結果および考察

(1)ジェランのゲル化に対する塩の影響

ジェランは、*Pseudomonas elodea*より生産される微生物多糖で、4糖類（ β , D-グルコース、 β , D-グルクロン酸、 β , D-グルコース、 α , D-ラムノース）を構成単位とする。

グルクロン酸中のカルボキシル基が含まれているため、そのゲル化機構は塩の存在により著しく影響を受ける。図1に1～3 wt% ジェランガム水溶液の貯蔵剛性率 G' 、損失剛性率 G'' の0～30℃における周波数依存性を示す。1 wt%水溶液は0～30℃の温度でいわゆる希薄溶液型の力学スペクトルを示す¹⁾。すなわち、 $G'' > G'$ で、 G' も G'' も著しい周波数依存

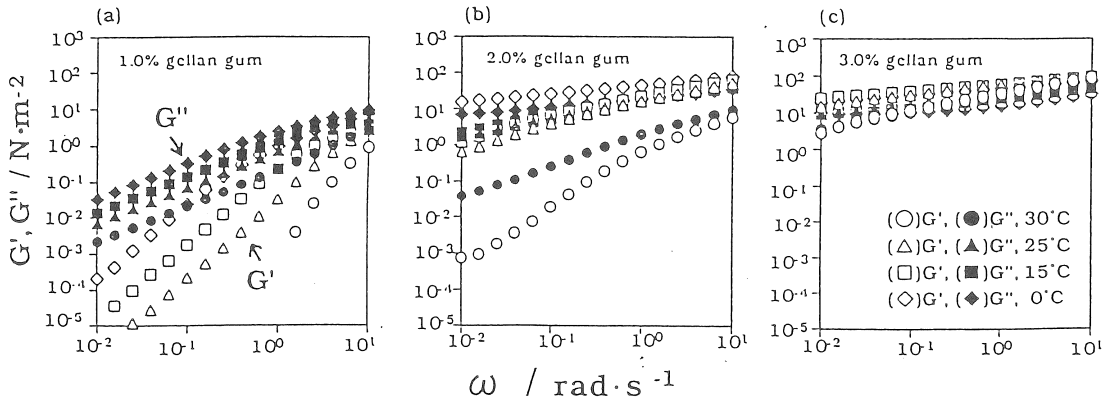


図1 (a)1%ゼラン水溶液、(b)2%ゼラン水溶液、(c)3%ゼラン水溶液の貯蔵剛性率 G' 、
損失剛性率 G'' の周波数依存性。

性を示し、周波数の増加に伴い著しい増加を示している。2 wt%水溶液では、30℃ではやはり希薄溶液型挙動を示すが、15℃、25℃ではある周波数以上で $G' > G''$ となり、分子鎖の絡み合いが重要となるいわゆる濃厚溶液の挙動を示す。濃厚溶液型挙動において低周波数領域で $G'' > G'$ 、高周波数領域で $G' > G''$ となるのは、低周波数領域では振動の短い周期の間に分子鎖の絡み合いがほどけるのに十分な時間があるために液体的な挙動となり、高周波数領域では振動の長い周期の間に分子鎖の絡み合いがほどける時間がなく、絡み合う点が網目の結び目の役割を果たすことになり、固体的な挙動を示すことになるためと考えられる。さらに低温(0℃)では、測定周波数全領域で $G' > G''$ となるが、いくらか周波数依存性のあるいわゆる「弱い」ゲルの挙動を示す。3 wt%水溶液では30℃では濃厚溶液型の挙動を示すが、25℃以下では弱いゲル型の挙動を示す。「弱い」ゲルとはキサントガム水溶液のように降伏応力を示す系に見られる挙動で、 $G' > G''$ であるが、幾分の周波数依存性を示す。この点で、ゴム弾性に近い挙動を示す真のゲル($G' \gg G''$ でしかもほとんど周波数依存性がない)とは異なる。

1%ゼラン水溶液にNaClを添加していくと、ナトリウムイオンがゼラン分子中のカルボキシル基の静電的反発を遮蔽し、低温ではゼランの二重らせん構造形成とその凝集・会合を促進する。そのため、 G' 、 G'' が増加する。しかし、高温ではゼラン分子がランダムコイル状態なので、ナトリウムイオンの遮蔽効果により、コイルの大きさは収縮し、 G' 、 G'' は減少する。しかし、過剰のナトリウムイオン存在下では、コイル-ヘリックス転

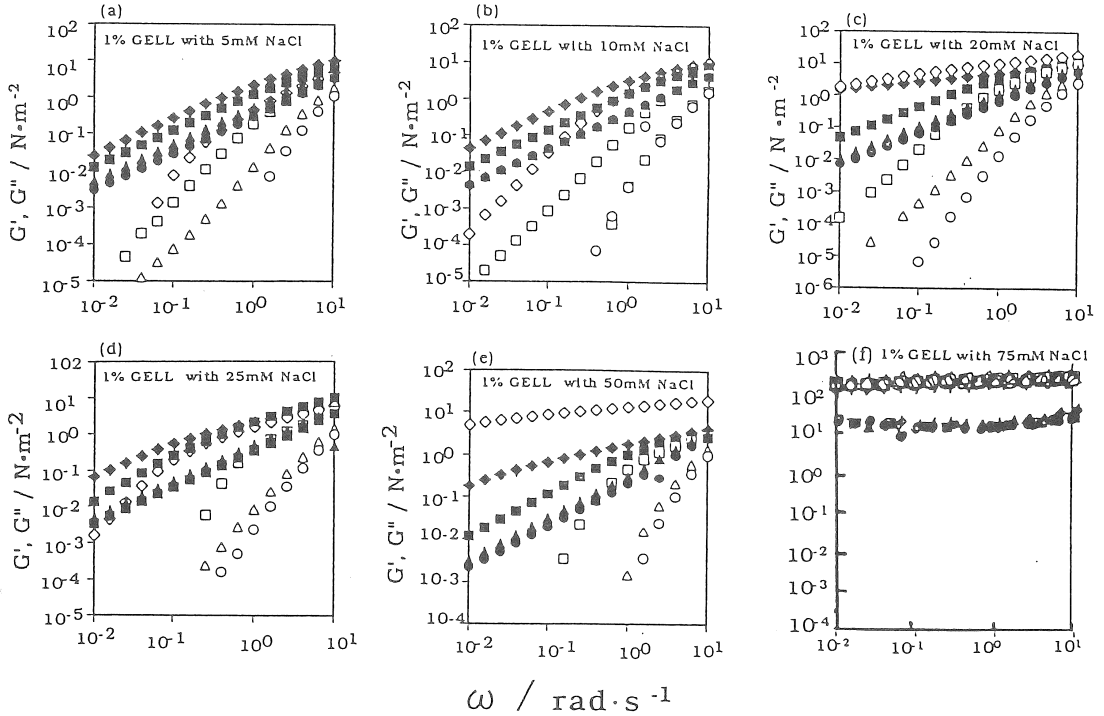


図2 1%ゼラン水溶液 G' , G'' の周波数依存性に対するNaCl添加の影響.

NaCl濃度 : (a)5mM, (b)10mM, (c)20mM, (d)25mM, (e)50mM, (f)75mM

(○) G' , (●) G'' 30°C; (△) G' , (▲) G'' 25°C; (□) G' , (■) G'' 15°C; (◇) G' , (◆) G'' 0°C.

移濃度が高温側へ移動するので、 G' 、 G'' は増加し、ナトリウムイオン無添加の3%ゼラン溶液の G' 、 G'' より大きくなり、かつ、周波数依存性は真のゲルの挙動に近づく(図2)。

Na^+ イオンより、 K^+ イオンの方が、弾性率をより大きくした。水の構造に対して前者は構造形成イオンであるのに、後者は構造破壊イオンであるため、後者の方がより直接的にカルボキシル基間の反発を遮蔽するものと考えられる²⁾。

また、カルシウム、マグネシウムイオンなど二価のイオンは一価イオンよりずっと微量でも同様の効果を示す。図3に1%ゼラン水溶液に CaCl_2 を添加した場合の G' および G'' の周波数依存性を示す。

一価イオンの存在下では G' 、 G'' が大ききとも、昇温すればある温度で G' 、 G'' とも急激な減少を示す、すなわち、ゲル-ゾル転移を起こす。しかし、二価イオンの存在下では G' 、 G'' は一価イオン添加系より小さきとも、95°Cまでの昇温では G' 、 G'' は急激な減少を示さない。つまり降温により生成されたゲルは融解しない。DSC測定によって、このことを調べ

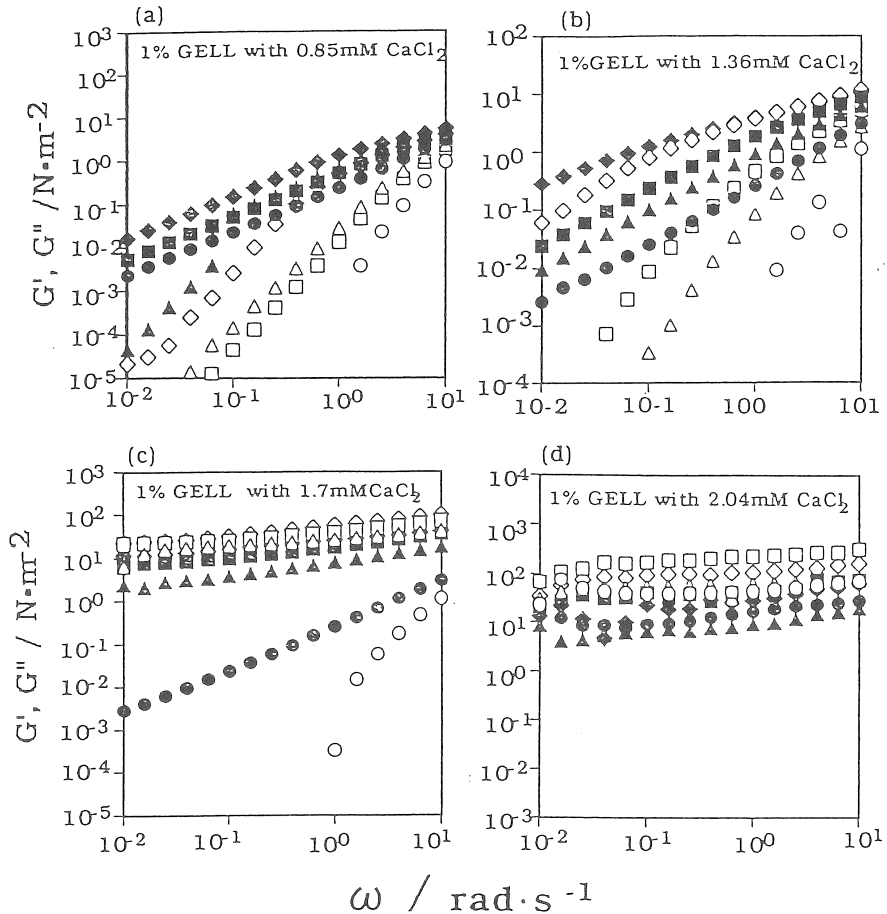


図3 1%ジェラン水溶液の G' , G'' の周波数依存性に対する CaCl_2 添加の影響.

CaCl_2 濃度 : (a)0.85mM, (b)1.36mM, (c)1.7mM, (d)2.04mM

(○) G' , (●) G'' 30°C; (△) G' , (▲) G'' 25°C; (□) G' , (■) G'' 15°C; (◇) G' , (◆) G'' 0°C.

ると、一価イオン添加系では降温、昇温過程でそれぞれ単一の発熱、吸熱ピークが観測される。添加塩濃度が、ある温度以上では吸熱ピークが二つ以上に分裂するようになる。これは熱安定性の異なる種々の架橋領域が形成されるためであると考えられる。このような二価イオンを含むジェラン系を110°Cまで昇温した後降温すると、発熱ピークが観測されることより、110°Cまでの昇温によりゲルは融解したものと推測される(図4)。しかし、加熱温度を100°C、90°C...と下げていくと、降温時の発熱ピークは徐々に小さくなり、

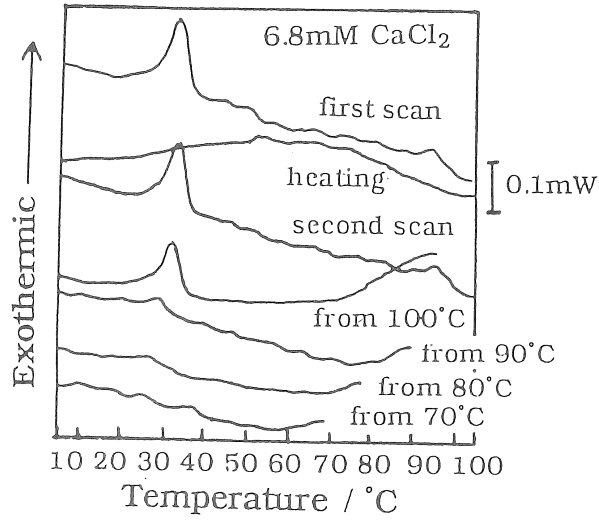


図4 6.8mM CaCl₂を含む1%ゼラチン水溶液の降温および昇温DSC曲線. 昇温曲線は上から2番目のみ. 曲線の脇の温度まで加熱してから冷却した. 降温・昇温速度0.5°C/分.

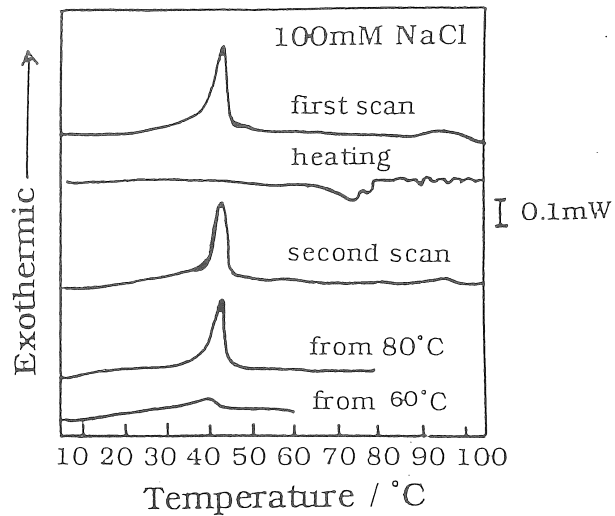


図5 100mM NaClを含む1%ゼラチン水溶液の降温および昇温DSC曲線. 昇温曲線は上から2番目のみ. 曲線の脇の温度まで加熱してから冷却した. 降温・昇温速度0.5°C/分.

70℃では降温DSC曲線中には発熱ピークはほとんど観測できなくなる。

これに対して、一価カチオンの存在下では、このような昇降温の繰り返しのDSC曲線において、降温曲線中のゲル化に伴う発熱ピークは、加熱温度を100℃、90℃、80℃と低下させても、110℃まで昇温後降温させた場合とほとんど同じ大きさで現れる(図5)。

これは、一価カチオン存在下でのゲルの融解温度は80℃以下であることによるものである。

(2)キサントガムとコンニャクグルコマンナン混合系のゲル化に対する塩の影響

新しいレオロジーコントロールのために、異種ヒドロコロイド間の相互作用についての研究が多数なされてきた^{3), 4)}。本節ではキサントガムとコンニャクグルコマンナンの相互作用、ゲル化の機構について検討する。これらの多糖類はいずれも単独では中性のpHにおいてはゲルを形成しないが、混合により熱可逆性ゲルを形成する⁴⁾。

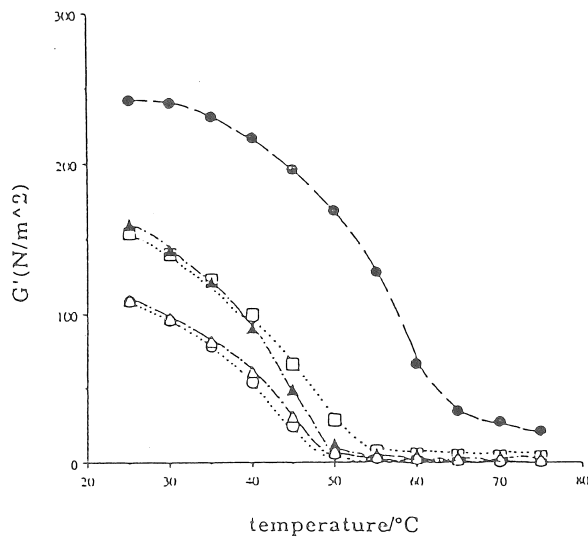


図6 キサント-コンニャクグルコマンナン(混合比1:1, 多糖類全濃度0.6%)の0.4M塩水溶液の貯蔵剛性率の温度依存性(75℃より25℃まで5℃間隔で測定、各温度で一定温度になってから5分後に測定、3回の測定の平均をとる、振幅0.006rad, 振動数3Hz)。
水(●); NaCl(○); KCl(□); CsCl(▲); NH₄Cl(△)。

電解質の存在下では、キサンタンガムのコンホメーション変化の温度は高温側へ移動すること、カチオンの種類に依存することがDSCによっても、ESRによっても示された⁵⁾。二価のカチオンの方が一価のカチオンより著しく高温側に移動させた。また、キサンタンガムとコンニャクグルコマンナンの相互作用はキサンタンガムのコンホメーション転移の温度よりずっと低温で起こることが示された。貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' 、ゲル化温度 T_g も電解質の存在により著しく影響を受けることがわかった。図6、7にキサンタンガム-コンニャクグルコマンナン混合系に塩が添加された場合の降温に伴う貯蔵剛性率の変化を示す。電解質が存在すると G' 、 G'' 、 T_g いずれも減少したが、二価カチオンの方が一価カチ

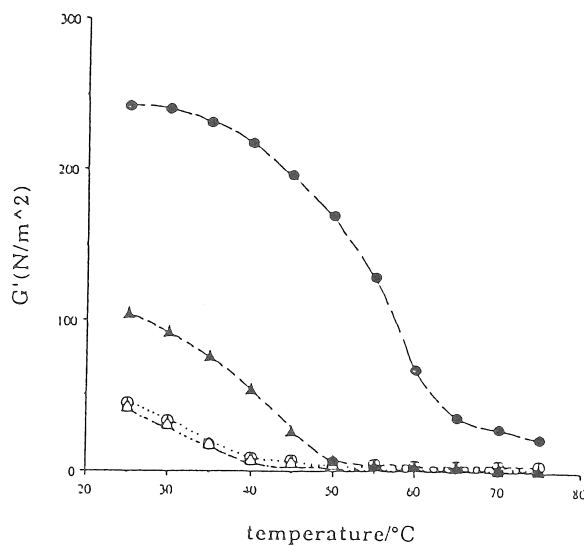


図7 キサンタン-コンニャクグルコマンナン(混合比1:1, 多糖類全濃度0.6%)の0.02Mアルカリ土類金属塩水溶液の貯蔵剛性率の温度依存性(75°Cより25°Cまで5°C間隔で測定. 各温度で一定温度になってから5分後に測定. 3回の測定の平均をとる. 振幅0.006rad, 振動数3Hz). 水(●); BaCl₂(▲); CaCl₂(○); MgCl₂(△).

オンより著しい効果を示した。イオンの影響の大きさは、 $K^+ \sim Cs^+ < Na^+ \ll Mg^{2+} \sim Ca^{2+}$ であった。これは電解質が、キサンタンガム-コンニャクグルコマンナンの相互作用よりはむしろキサンタンガム同志の会合を促進することにより、キサンタンガムとコンニャクグルコマンナンの相互作用によるゲル形成が阻害されたものと考えられる。

○今後の課題

ジェランガムやキサントガムの水溶液のレオロジー特性および熱特性は塩の存在により著しく影響を受けることがわかったが、他のイオンの影響も受けるので、純粹に一種類の金属イオンだけを含む試料を調製し、研究を進める必要がある。また、分子量によっても物性は著しく影響を受けると考えられるので、分子量の異なる試料も調製することが望ましい。また、円偏光二色性、赤外分光法、走査トンネル顕微鏡などの測定も行いたい。

○文献

- 1) E. R. Morris, in "Gums and Stabilisers for the Food Industry 2", G. O. Phillips, D. J. Wedlock & P. A. Williams Eds., pp57-78, Pergamon Press, Oxford (1984)
- 2) 上平 恒「ハイドロゲルと水」、西成勝好、矢野俊正編著、『食品ハイドロコロイドの科学』、第2章、朝倉書店(1990)
- 3) 西成勝好、繊維学会誌(繊維と工業) Vol. 49, 3, 84-93(1993)
- 4) 西成勝好、日本食品機械研究会誌(食品加工技術) Vol. 14, 3, 50-57(1994)
- 5) P. A. Williams, P. Annable, G. O. Phillips & K. Nishinari, in " Food Hydrocolloids: Structures, Properties, and Functions", K. Nishinari, E. Doi Eds., Plenum Press, New York (1994)

The Role of Salts in the Food Gel Formation

Katsuyoshi NISHINARI
Tomohisa TAKAYADepartment of Food & Nutrition, Faculty of Human Life Science
Osaka City University, Sumiyoshi, Osaka 558 JAPAN

The rheological and thermal properties of sodium gellan gum solutions with and without potassium chloride, sodium chloride, calcium chloride and magnesium chloride were studied by mechanical spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). At the temperature range from 30°C to 0°C, the viscoelastic behaviour of 1% gellan gum solutions without salt was typical of a dilute solution, however, that of 2% gellan gum solutions varied from a dilute solution type to a weak gel type with decreasing temperature. The behaviour of 3% gellan gum solution tended towards that of a weak gel, even at a relatively higher temperature as 25°C. Potassium ions are more effective to increase G' than sodium ions, and calcium ions are more effective than magnesium ions. The mechanism of gel formation in gellan gum with divalent cations seems to be markedly different from that with monovalent cations, because gels in the presence of divalent cations are much more heat-resistant than gels in the presence of monovalent cations. The DSC cooling or heating curves for 1% gellan gum solutions without salt showed a single exothermic or endothermic peak at around 30°C. DSC cooling curves show a single exothermic peak, with the setting temperature T_s shifting to progressively higher temperatures with increasing concentration of the added NaCl or KCl. At low concentration of NaCl or KCl, DSC heating curves showed a single endothermic peak, however with more addition of salt, the endothermic peak gradually developed bimodal character and eventually splitted into more than two distinct peaks. The onset of detectable splitting occurs at a high salt concentration. Gellan gum solutions with excessive divalent cations form firm gels on cooling to below the setting temperature, and then it was difficult to remelt them, which was quite different from the behaviour of thermoreversible gels formed in the presence of monovalent cations. The mechanism of gel formation in gellan gum with divalent cations is markedly different from that with monovalent cations.

The interaction of xanthan and glucomannan (konjac mannan, KM) has been monitored, using DSC and mechanical spectroscopy. In the presence of electrolyte, both techniques show that the xanthan conformational change shifts to higher temperatures and depends on the nature of the cation. Divalent cations give rise to a greater shift than monovalent cations. The results indicate that xanthan/KM interaction occurs at temperatures much lower than the conformational transition. The rheological properties (i.e., storage(G') and loss(G'') moduli and setting temperature, T_s) are greatly influenced by the presence of electrolyte. In all instances, G' , G'' , and gelation temperature are reduced when electrolyte is present, with divalent cations having a greater effect than monovalent cations. The reduction in G' , G'' , and T_s follows the lyotropic series with increasing effects in the order $K^+ \sim Cs^+ < Na^+ \ll Mg^{2+} \sim Ca^{2+}$. These observations are explained by the fact that electrolyte promotes xanthan self-association at the expense of xanthan/KM interaction.