

異種多糖類の混合によるゲル形成

大阪市立大学生活科学部 西成勝好

1 はじめに

食品の味は糖、塩、酸などの低分子物質によって決まる化学的な味と食品構成成分（組織、細胞、ミセル、コロイド粒子、多糖や蛋白などの高分子）の分散、集合、配列状態によって決まる物理的な味とに大別される。物理的な味の調節のうち、ゲル形成をもつ多糖は特に広範な領域で注目され、使用されている。これらの多糖は単独でなく、混合して用いられることが多い。ゲル形成能を有する異種多糖類を混合するとき、図1に示すような4つの場合が起こり得るであろう¹⁾。

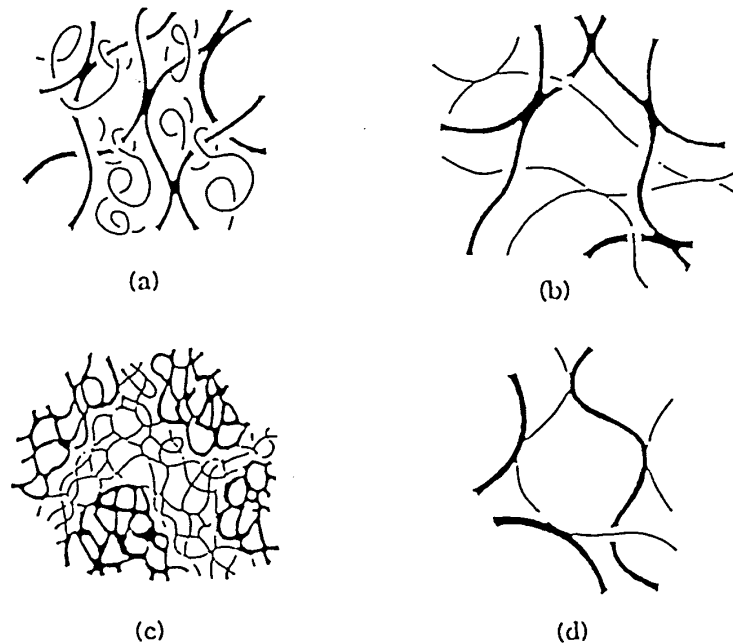


図1 二種の多糖類の混合により形成されるゲル
 (a)第一の高分子の網目中に第二の高分子がとりこまれる
 (b)相互侵入網目 (c)相分離網目 (d)結合網目

2 ゼル・ゲル転移のレオロジー

さて、ある混合系がゲル状態にあるかどうかを考えると、ゲルの定義が問題になる。試料を試験管に入れ、転倒したとき、流れ落ちればゾル、管の底に残ればゲルとするのが最も簡単明瞭で、何も問題はないようにも思われる。しかし、これは観察者の気の長さにも依存しそうである。見ているときすぐに流下せずとも、明朝見てみると流下していたということもありえよう。1926年にJ.ロイドは「ゲルというコロイド状態は定義するよりはそれと認識する方が簡単である」と言った。その後、いろいろな定義の試みがなされたが、最近、Kramerらは次のような現象論的定義を提出した²⁾。

1)ゲルとは二成分以上の軟らかい固体あるいは固体的物質で、成分のうち一つは大量の液体である。

2)固体的ゲルの貯蔵弾性率は少なくとも数秒以上の領域にわたって平坦域を示し、損失弾性率はこの平坦域で貯蔵弾性率よりずっと小さい。

この定義は感覚的にも妥当な定義のように思われる。

2-1 一定温度、一定周波数における時間依存性—ゲル化の動力学

メチルセルロースやカードランなどを除けば高温ではゾル状態、低温ではゲル状態をとる。このようなハイドロコロイドをゲル化温度よりずっと高温で溶解した後、ゲル化が起こりうる温度にして、その温度を一定とした状態でゲル化の進行を観測する方法により多くの研究がなされてきた。この場合、低周波数において微小振幅のずり振動を与え、時間の関数として複素剛性率を計測する。

水分蒸発を防ぐためシリコン油で試料表面をおおう。試料に一定周波数の正弦的ずり歪を与え、試料の粘弾性によって生ずる力を、位相検波回路により、歪と同位相成分、歪より $\pi/2$ 位相の進んだ成分とに分ける。

角周波数 ω 、振幅 γ_0 の正弦的なずり歪

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

(t は時間) を与えるとき、それによって生ずるずり応力は歪みより位相が δ だけずれるものとすれば、

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \tau_0 (\cos \delta \cdot \sin \omega t + \sin \delta \cdot \cos \omega t) \end{aligned}$$

複素表示を用いると、歪み

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (1)$$

を与えるとき、応力

$$\tau^* = \tau_0 \exp(i(\omega t + \delta)) \quad (2)$$

が生ずることになる。このとき、複素弾性率は

$$\begin{aligned} G^* &= \tau^* / \gamma^* = (\tau_0 / \gamma_0) \exp(i\delta) \\ &= (\tau_0 / \gamma_0) (\cos \delta + i \sin \delta) \end{aligned} \quad (3)$$

となり、 G^* の実数部 G' 及び虚数部 G'' はそれぞれ

$$G' = (\tau_0 / \gamma_0) \cos \delta, \quad G'' = (\tau_0 / \gamma_0) \sin \delta \quad (4)$$

となる。 G'' は振動の一周期の間に歪と応力との間に位相差があるために物体中で熱として失われるエネルギーに比例するので、損失弾性率とよばれる。また G' は弾性的な蓄積されるエネルギーに比例するので貯蔵弾性率とよばれる。 $G'' / G' = \tan \delta$ は力学的損失正接とよばれるが、 $\tan \delta$ が小さければ固体的な、 $\tan \delta$ が大きければ液体的な挙動を示す。

一定温度、一定周波数における貯蔵弾性率 G' は時間 t の関数として

$$G'(t) = G'_{\text{sat}} [1 - \exp[-k(t-t_0)]] \quad (5)$$

と書けることが多い。ここで、 G'_{sat} は $t \rightarrow \infty$ での $G'(t)$ の値、つまり貯蔵弾性率の最終平衡値、 k はゲル化の速度定数、 t_0 は潜伏時間(ゲル化時間)である。

ここで注意すべきことは、(3)のように応力 τ^* と歪 γ^* が比例関係にあることが保証されるためには、通常数%以下の歪で測定を行う必要があるということである。すなわち、低振幅の振動的歪を与えて、それにより生じた振動的応力を検出するということになる。また、市販の測定装置の中には、一定に制御した応力を与えて、それにより生ずる歪を検出する方法を採用しているものもあるが、いずれの場合も、応力 τ^* と歪 γ^* の線型性の成立する範囲を確認しておくことが必要である。

ゼラチンのゲル化のレオロジーについては古来多数の研究があるが、ゲル化するのに非常に長い時間がかかることが知られている。たとえば、2%ゼラチン水溶液の

弾性率は2.6°Cという低温度においても100時間経過後も G' が著しく増加しつづける傾向を示している。より高温では潜伏時間 t_0 が長くなり、また、 G' はゆっくりしか増加しない³⁾(図2)。

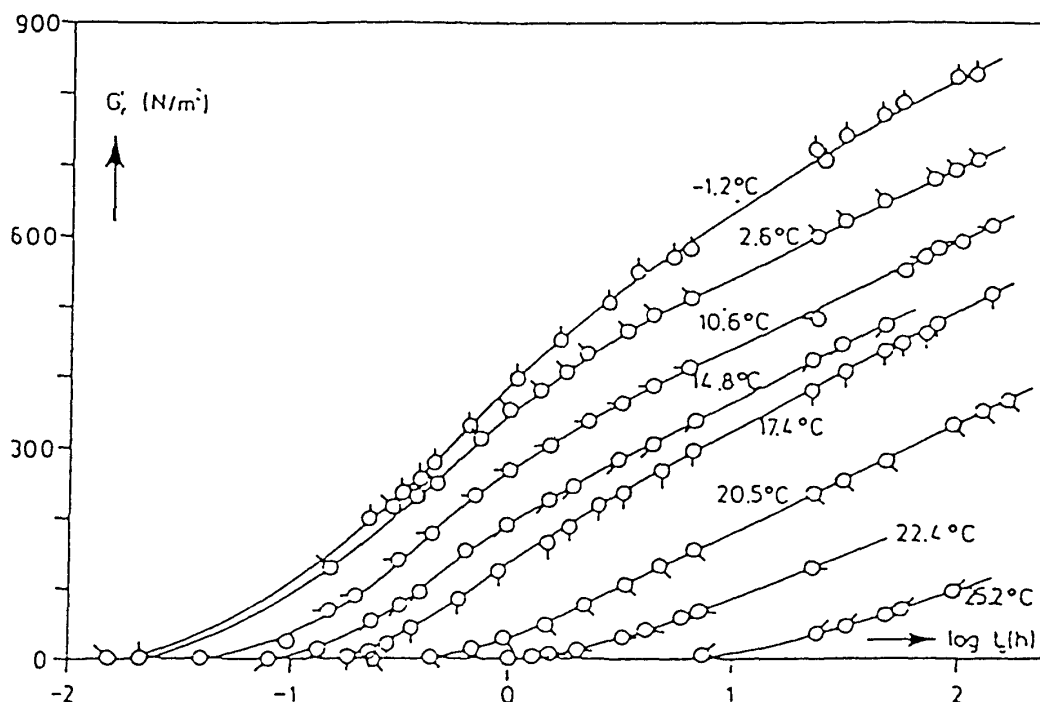


図2 1.95%ゼラチン(分子量70kg/mol)水溶液の貯蔵剛性率(基準温度-1.2°C)の各温度における時間変化。測定角周波数 0.393rad/s

Djabourovら⁴⁾はゼラチン水溶液を急冷して一定温度におけるゲル化についてレオロジー測定を行った。ゼラチンの場合、 G' も G'' も一定温度において、時間の経過に伴い増加するが、 G' の方が G'' より速く増加して、ある時点で G'' を追い越す。 G' と G'' のクロスオーバーする点をゲル化点とすると⁴⁾、この点は測定周波数の増加に伴い、長時間側へ移動した。24~28°Cでは温度が僅かに変化するだけで、剛性率(G')の時間変化は著しく異なる様相を示した。低温ほど早く G' が増加した。旋光分散測定よりヘリックス含量 χ を求め、 χ と G' との相関を見ると、 $\chi < 7\%$ では粘性溶液で、剛性率は非常に小さく、 $\chi > 7\%$ では剛性率は χ の増加にともない急速に増加し、ほとんど純粋に弾性的な挙動を示す(図3)⁴⁾。

2-2 一定温度における周波数依存性—力学スペクトル

貯蔵弾性率と損失弾性率の周波数依存性を力学スペクトルと呼ぶ。

図4に1~3wt%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°Cにおける周波数依存性を示す⁵⁾。1wt%水溶液は0~30°Cの温度でいわゆる希薄溶液型の力学スペクトルを示す。すなわち、 $G'' > G'$ で、 G' も G'' も著しい周波数依存性を示し、周波数の増加に伴い著しい増加を示している。

2wt%水溶液では、30°Cではやはり希薄溶液型挙動を示すが、15°C、25°C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

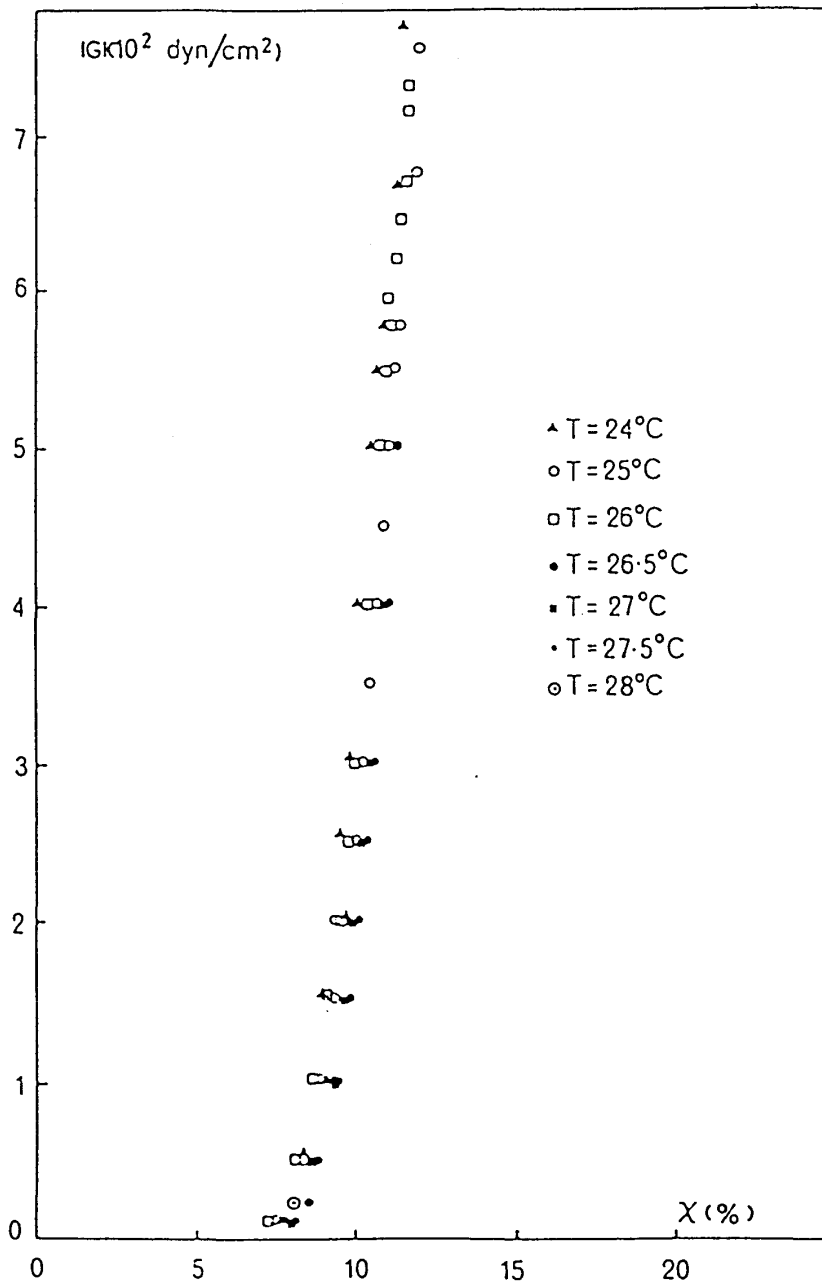


図3 各温度における4.7%ゼラチン水溶液の複素剛性率の絶対値 $|G|$ とヘリックス含量 χ との関係

挙動を示す。低周波数領域で濃厚溶液型挙動において $G'' > G'$ 、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°C)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。3wt%水溶液では30°Cでは濃厚溶液型の挙動を示すが、25°C以下では弱いゲル型の挙動を示す。「弱い」ゲルとはキサンタン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

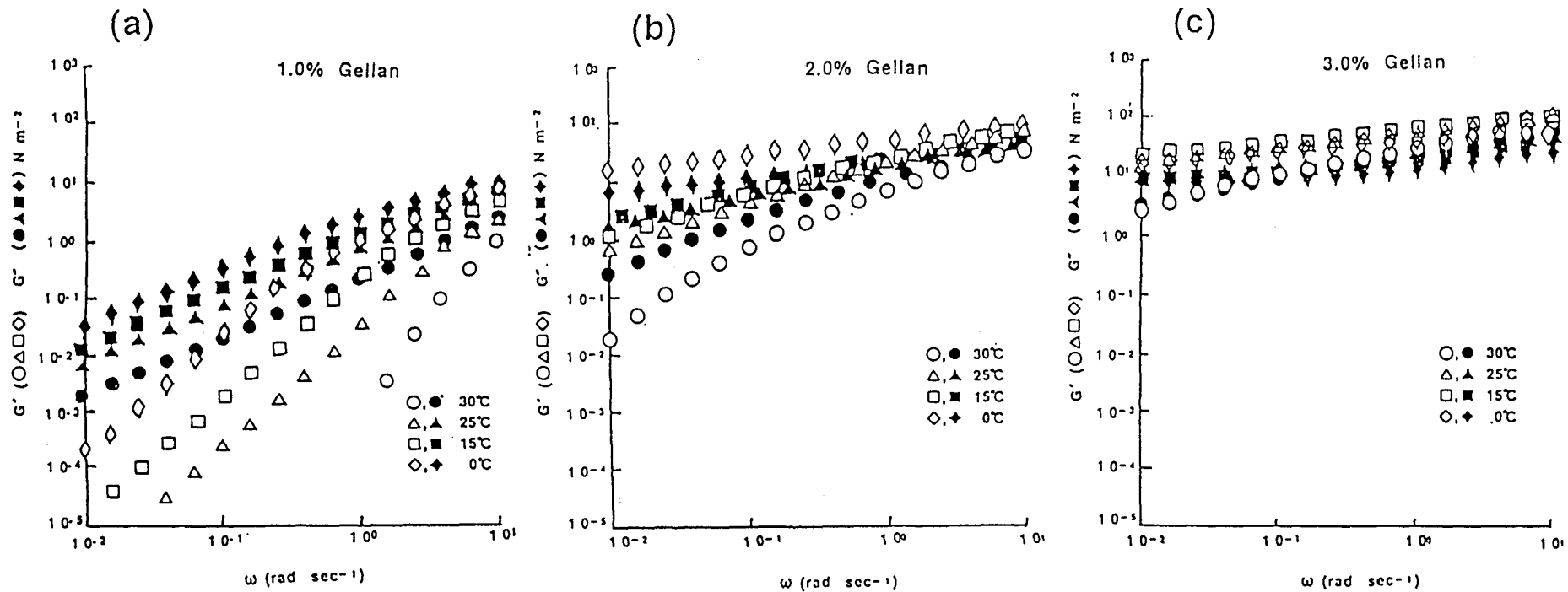


図4 (a)1%ジェラン水溶液、(b)2%ジェラン水溶液、
(c)3%ジェラン水溶液の貯蔵剛性率 G' 、損失剛性率 G'' の周波数依存性。

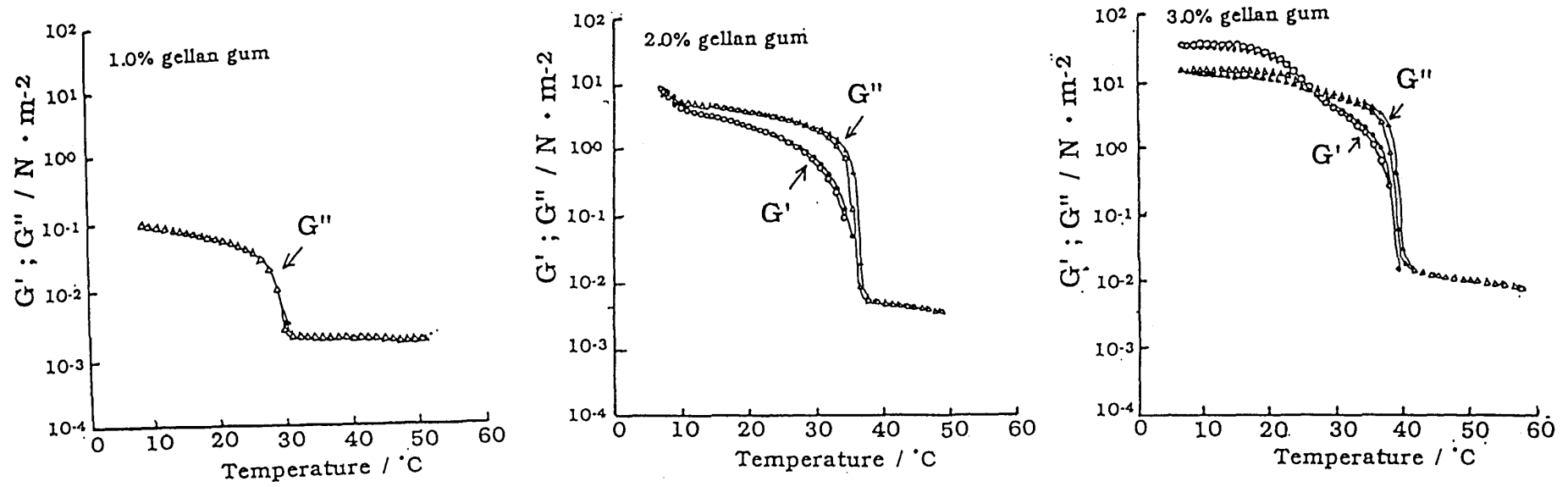


図5 1%-3% ジェランガム水溶液の貯蔵剛性率 G' (○降温、●昇温) 損失剛性率 G'' (△降温、▲昇温)の温度依存性。
50 $^{\circ}\text{C}$ より5 $^{\circ}\text{C}$ まで0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で降温し、5 $^{\circ}\text{C}$ より60 $^{\circ}\text{C}$ まで同速度で昇温。

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') G'' でしかもほとんど周波数依存性がない)とは異なる。

2-3 一定周波数における温度依存性—熱走査レオロジー

一定周波数、一定振幅でゾル状態から降温していくと、 G' および G'' が急激に増大する点がある。図5にジェランガムの場合を示す⁶⁾。低濃度では G'' の方が G' より大きいので、 G'' のみの立ち上がりが見られる。濃度の増加に伴い、 G' も測定可能となり、さらに高濃度になると、ある温度以下で G' が G'' を上回るようになる。ジェランガムの場合、高温側の G'' の立ち上がり温度はコイル→ヘリックス温度と考えられる。これは同一試料についての円二色性測定における楕円率 $[\theta]$ が急激に変化する温度と一致している(中村邦男、第6回食品ハイドロコロイドシンポジウム要旨集、P5のFig. 3)。さらに、低温側で G' と G'' がクロスオーバーする温度はゾル→ゲル転移温度と考えて良いと思われる。コイルから幾分かのヘリックスが生成しただけでは空間全体に網目構造がはりめぐらされず、系はゾルのままである。これは2-2で述べたようにちょうどゼラチンの場合にヘリックス含量 χ が7%以上になって始めて、 G' が出現するのと同様である。ジェランガムの濃度が高くなっていくとこのクロスオーバー温度(ゾル→ゲル転移温度)は高温側へ移動する。

このような熱走査レオロジー測定の結果から、コイル→ヘリックス転移温度 T_{hc} とゾル→ゲル転移温度 T_{sg} とをジェランガム濃度に対してプロットすると図6のようになる。ジェラン濃度がある濃度以上になれば、 T_{hc} と T_{sg} は一致するようになる。つまり、濃厚系では、ヘリックスが形成されると、その数が十分に多く空間全体にわたって網目構造が形成されるので、同時にゾル→ゲル転移が起こるものと考えられる。

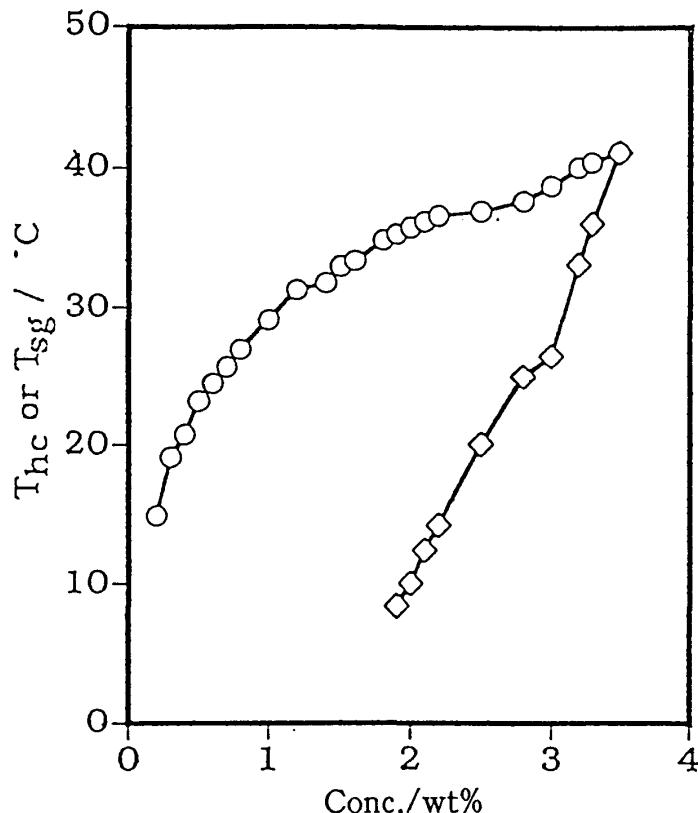


図6 熱走査レオロジー測定(図5参照)より決定したヘリックスコイル転移温度 T_{hc} およびゾル・ゲル転移温度 T_{sg} のジェランガム濃度依存性

3 キサントタン-コンニャクグルコマンナン混合系

Deaら^{7,8)}は旋光分散や円二色性などに基づいてキサントタンガムの秩序構造(らせん構造)とガラクトマンナンの骨格鎖の平滑な部分との相互作用により架橋領域が形成されるというモデルを提出した。

一方、Morrisら¹⁾はX線回折やクリープ測定より、別のモデルを提出した。キサントタンガムとコンニャクグルコマンナンを別々に95°Cで水に分散させ、それぞれ25°Cに冷却後、混合してもゲル化は起こらない。このゲル化していない混合系を95°Cに加熱し、25°Cへ冷却するとゲル化する。そこで、この場合、加熱は混合を促進するために必要であったのか、あるいはキサントタンガムのヘリックスを変性させるのに必要であったのかという問題が生ずる。Morrisらはキサントタンガムのヘリックス→コイルのコンホメーション転移温度を100°C以上に移動させるために、 0.5 mol dm^{-3} の塩化カルシウムを添加し、キサントタンガム-コンニャクグルコマンナン混合系を加熱した後、冷却した。この場合、ゲル化は起こらなかった。これらのことから、ゲル化が起こるためにはキサントタンガムのヘリックスが変性していることが必要であると推測された¹⁾。

コンニャクグルコマンナン-キサントタンガム溶液を高温から冷却していくと、貯蔵剛性率 G' はある温度においてベースラインから急激にずれ始める⁹⁾。これより、ゲル化温度が決められる(図7)。この温度はおよそ61°Cから63°Cで、多糖類の混合比にあまり依存しないように思われた。このことはDeaら^{7,8)}が、0.25%コンニャクグルコマンナンと0.25%キサントタンガム混合系について報告したゲルの融解温度63°Cとほぼ近い値である。

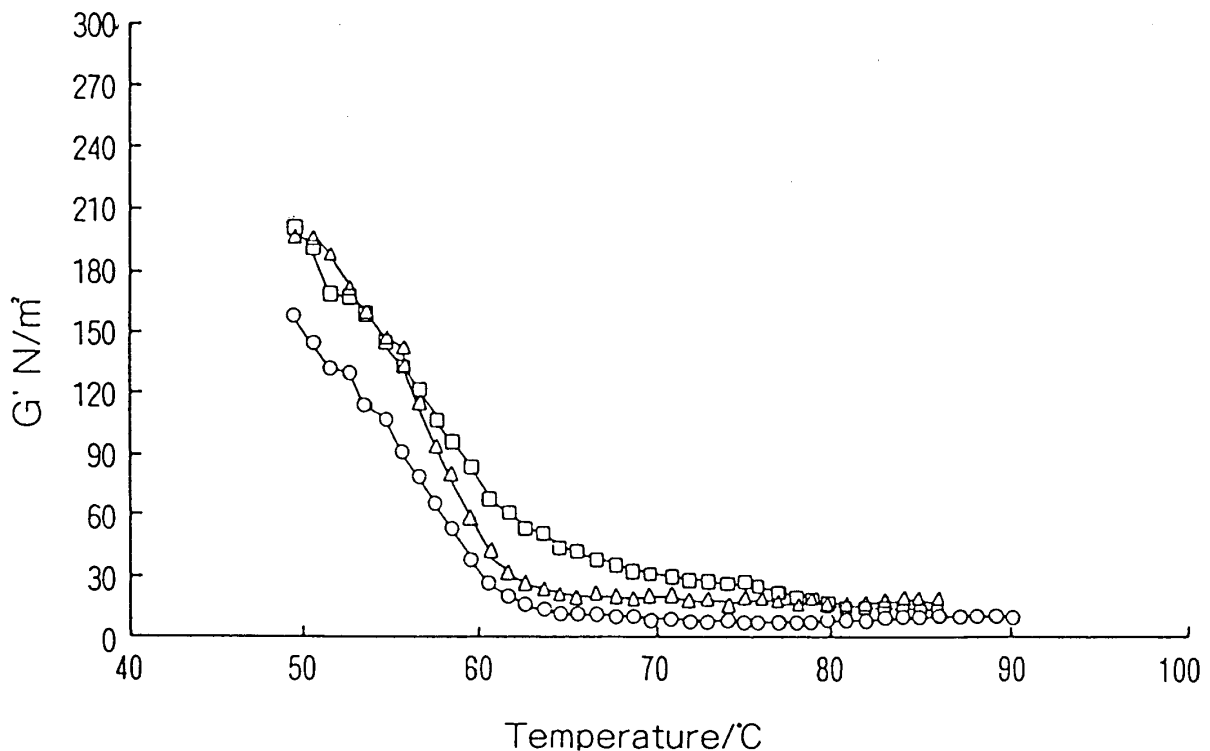


図7 コンニャクグルコマンナン-キサントタンガム混合系の貯蔵剛性率の温度依存性(降温速度1°C/分)。全多糖濃度1.2%。コンニャクグルコマンナン/キサントタンガム混合比:○、0.3/0.9;□、0.6/0.6;△、0.9/0.3

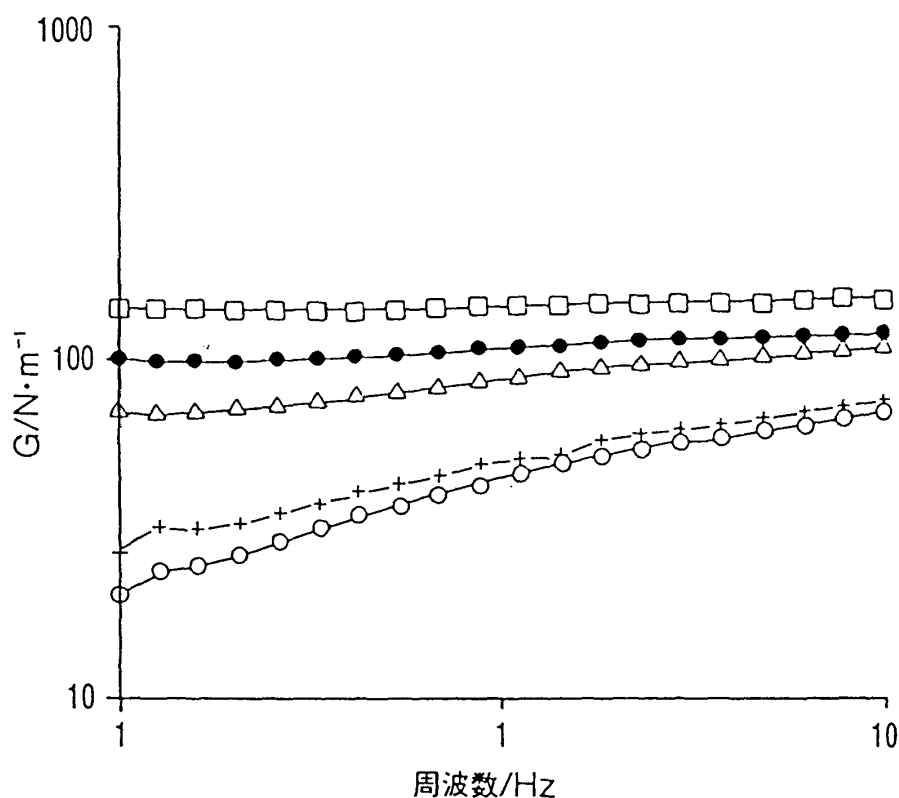


図8 0.6%キサントランガム-0.6%コンニャクグルコマンナン混合系 (0.04mol dm^{-3} NaCl) を次の温度に5分間加熱後、およそ $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却した後の 25°C における G' の周波数依存性
 加熱温度: ○; 25°C 、+; 35°C 、△; 45°C 、●; 55°C 、□; 65°C .

図8に 0.04mol dm^{-3} NaCl存在下でのコンニャクグルコマンナンとキサントランガム混合系についての貯蔵剛性率 G' の周波数依存性を示す⁹⁾。65°Cに加熱してから25°Cに冷却した試料の G' は周波数によらず一定(平坦域という)であるが、これはゲル状態に特徴的な挙動である。一方、加熱せずに25°Cで混合した試料では、 G' は周波数の減少に伴い著しい低下を示す。これは、ゾル状態の特徴である。65°Cという温度は、DSCで決められるキサントランガムの変性温度(84°C 、図9曲線(b))よりはずっと低い。

全多糖類濃度1.2%のキサントランガムとコンニャクグルコマンナン混合系およびキサントランガム単独の系について、溶媒を変えた場合のDSCの昇温および降温曲線を図9に示す⁹⁾。キサントランガムのみの場合(曲線(a))は熱可逆性エンタルピー変化を示し、これは、コンホメーション的な秩序無秩序転移である。この転移の midpoint 温度 T_m は 51°C であり、これまでの報告とよく一致している。キサントランガムとコンニャクグルコマンナンの混合系のDSC降温曲線(曲線(c))の転移の始まりは約 62°C から 66°C で起こり、これはレオロジー測定によって得られたゲル化温度にほぼ近く、ESRスペクトルによって検出された分子鎖の会合の始まる温度(後出)とも近い。混合系についてのDSC降温曲線(c)の T_m は 57°C であり、これは1.2%のキサントランガム溶液だけの秩序無秩序転移温度より 6°C 高い。電解質の存在下では、キサントランガムだけの場合のDSC降温曲線(b)の T_m は 84°C へと移動している。1:1のキサントランガム-コンニャク

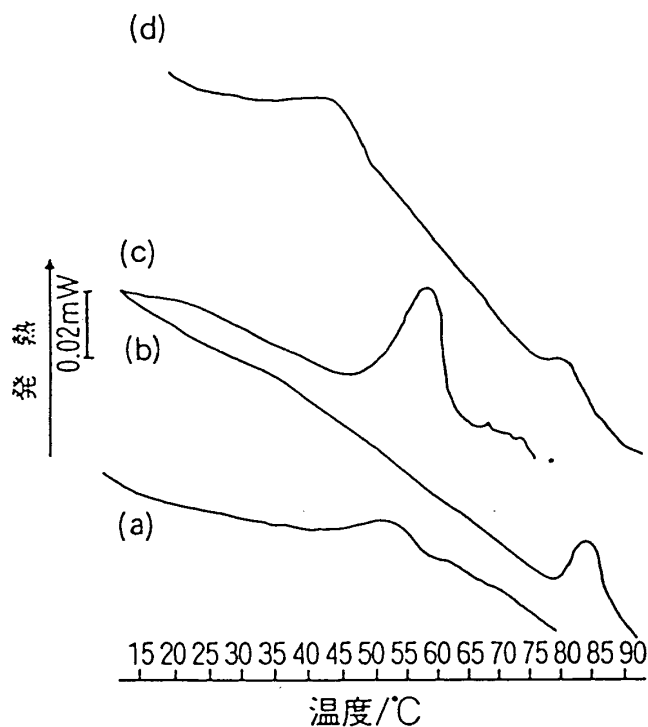


図9 キサンタンガムおよびキサンタンガム-コンニャクグルコマンナン混合系の降温DSC曲線。降温速度1°C/分

- (a) 1.2%キサンタンガム水溶液
- (b) 1.2%キサンタンガム0.04 mol \cdot dm $^{-3}$ NaCl
- (c) 0.6%キサンタンガム-0.6%コンニャクグルコマンナン水溶液
- (d) 0.6%キサンタンガム-0.6%コンニャクグルコマンナン0.04mol \cdot dm $^{-3}$ NaCl

グルコマンナン溶液についてのDSC曲線(d)は84°Cおよび42°Cに二つの小さなショルダーを示した。

ESRもDSCもキサンタンガムとコンニャクグルコマンナンの混合系の溶液のゲル化が二つの多糖類の間の特異的な結合から生じるものであることを示している。キサンタンガムとコンニャクグルコマンナンとのゲル化のメカニズムについての最近の議論は特異的な結合がキサンタンガムの秩序的な形態あるいは無秩序的な形態とコンニャクグルコマンナンとの間に特異的な相互作用が起こるかかどうかということにある。電解質のない溶液中においては、キサンタンガムとコンニャクグルコマンナン混合系についてのDSC曲線にはただ一つのピークが57°Cに見られる(図9曲線(c))。このピーク温度 $T_m=57^\circ\text{C}$ はキサンタンガム分子のコンホメーション転移温度より約6°C高い。このことはDeaらがキサンタン-ガラクトマンナン混合系について、キサンタンガムのコンホメーション転移温度が約10°C上昇することを見出したことと対応している。Deaらは旋光分散測定によってキサンタンガム-ガラクトマンナン混合系ゲル化に際して、キサンタンガムはコンホメーション変化を起こすことを示した。

従って、キサントガムとコンニャクグルコマンナンのゲル化に伴うエンタルピーには、キサントガム分子の秩序化からと共にキサントガムとコンニャクグルコマンナン分子の相互作用からの寄与も含まれるものと考えられる。

一方、Morrisらはコンニャクグルコマンナン分子と秩序的なキサントガム分子との間の相互作用の可能性を否定した。というのは、さきに述べたように、彼らはキサントガムの秩序無秩序転移温度以上に加熱しないとゲル化が起こらないことを見たからである。Williamsらは溶液の加熱が強固なゲルを形成するのに必要であることを認めたが、キサントガム分子のコンホメーション変化が起こるほど高温

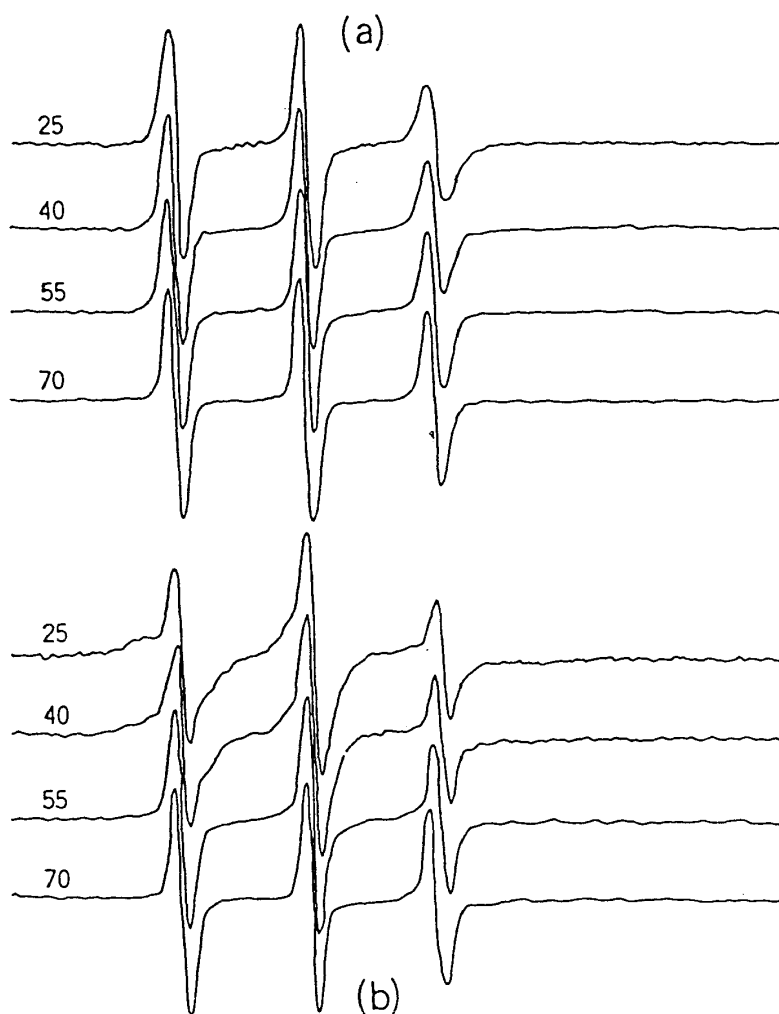


図10 スピンラベルしたコンニャクグルコマンナン水溶液の種々の温度における ESR スペクトル
 a) コンニャクグルコマンナン水溶液 (0.22wt%) のみ
 b) コンニャクグルコマンナン (KGM) 水溶液 + キサントガム (X)。 (全多糖度 0.5wt%、KGM : X=2 : 3)
 曲線わきの数字は温度 (°C)

にする必要はなかった。従って、 $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ の存在下で多糖類濃度1.2%でのキサントランガム-コンニャクグルコマンナンの1:1溶液は 25°C で完全に混合した場合にはゲル化を起こさないのに対して、この混合系を 65°C (これはキサントランガムの秩序無秩序転移の 84°C よりずっと低温である。)まで加熱してから、冷却した場合には、ゲルを形成することをみた。この場合、加熱によりキサントランガム分子の会合がとけ、コンニャクグルコマンナン分子との相互作用が起こり易くなり、ゲル化が促進されたものと考えられる。

コンニャクグルコマンナンのみ(a)、コンニャクグルコマンナン(KGM)とキサントランガム(X)との混合系(b)のESRスペクトルを図10に示す⁹⁾。スピンラベルしたコンニャクグルコマンナンのみの水溶液のESRスペクトルは全温度領域で運動したスペクトルの狭化がみられ、等方的スペクトルが観測される。コンニャクグルコマンナンとキサントランガムとの混合系のESRスペクトルは高温では等方的スペクトルであるが、低温になると異方性スペクトルを含むようになる。異方性スペクトルの分率p(%)は 65°C 付近より増加し始めるが、この温度はレオロジー的に決められたゲル化温度と近い。低温域ではpはほぼ65%程度になり、この程度の割合のグルコマンナン鎖のセグメントが会合していると考えられる。

スピンラベルしたキサントランガムだけのESRスペクトルを図11に示す⁹⁾。高温域ではスペクトルは等方的であるが、降温に伴い、異方性スペクトルも含まれるように

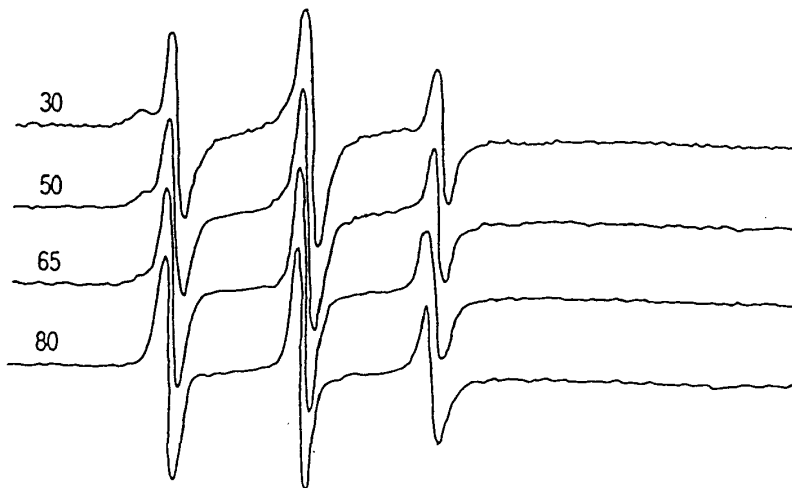


図11 スピンラベルしたキサントランガム水溶液の種々の温度におけるESRスペクトル。曲線わきの数字は温度($^\circ\text{C}$)

なる。pの温度依存性を図12に示す。降温に伴い、 65°C 付近でpは約50%となる。これはDSCでコンホメーション変化の起き始める温度(図9曲線(a))と近い温度である。スピンラベルはキサントランガムの側鎖についているので、pの増加は側鎖と主鎖との会合によるものと考えられる。 $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 存在下では、異方性スペクトルの分率pはより高温から増加し始めるが、これもDSCと対応している(図9曲線(b))。

グルコマンナンとスピンラベルしたキサントランガムの混合系のESRスペクトルの異方性スペクトルの分率pの温度依存性を図13に示す。pはキサントランガムのみの場合より僅かに高温から増加し始める(図9のDSC曲線(c))に対応)。スピンラベルしたコンニャクグルコマンナンを用いたESRではコンニャクグルコマンナン分子鎖は 65°C 付

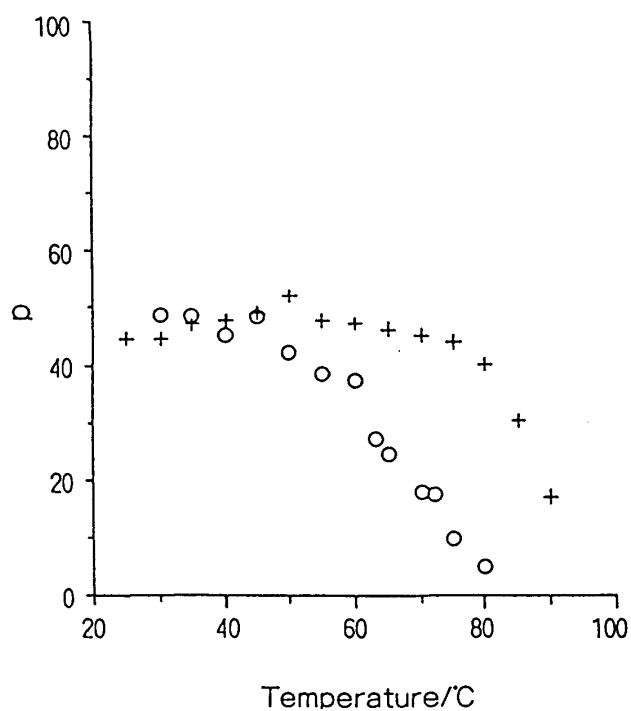


図12 スピンラベルしたコンニャクグルコマンナン水溶液の ESR スペクトルの異方性成分の分率 P の温度依存性。
 ○ ; 塩のない場合、
 + ; $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 中

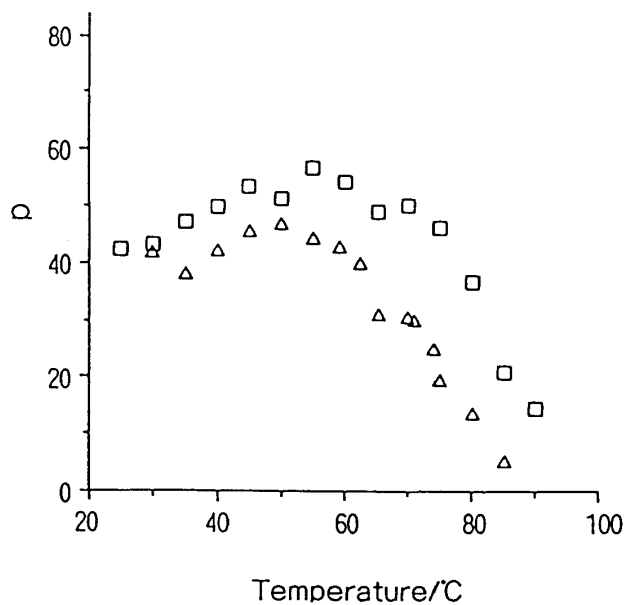


図13 グルコマンナンとスピンラベルしたキサンタンガム (X) 水溶液の ESR スペクトルの異方性成分の分率 P の温度依存性。
 △ ; 塩のない場合、
 □ ; $0.04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 中

近より会合を始めることが示されるので、キサンタンガム・コンニャクグルコマンナン相互作用はキサンタンガム分子鎖が秩序構造をとるに従って起こることがわかる。

0.04 mol dm⁻³ NaCl存在下でのキサンタンガム・コンニャクグルコマンナン混合系では図13に示されるように、キサンタンガムの側鎖は82°C付近で運動しにくくなる。これは図9のDSC曲線の(d)の高温側ピークと対応している。従って、コンニャクグルコマンナンは水中でも、0.04 mol dm⁻³ NaCl溶液中でも秩序的構造のキサンタンガムと相互作用しているものと考えられる。

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、カチオンの性質に依存することがDSCによっても、ESRによっても示された¹⁰⁾。2価のカチオンの方が1価のカチオンより著しく高温側に移動させる。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,el}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14、図15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,el}いずれも減少したが、2価カチオンの方が1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⁺~Cs⁺<Na⁺~NH₄⁺~Ba²⁺<Mg²⁺~Ca²⁺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士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。

4 カラギーナン-コンニャクグルコマンナン混合系

コンニャクグルコマンナンとカラギーナンの混合系のDSC降温曲線を図16に示す

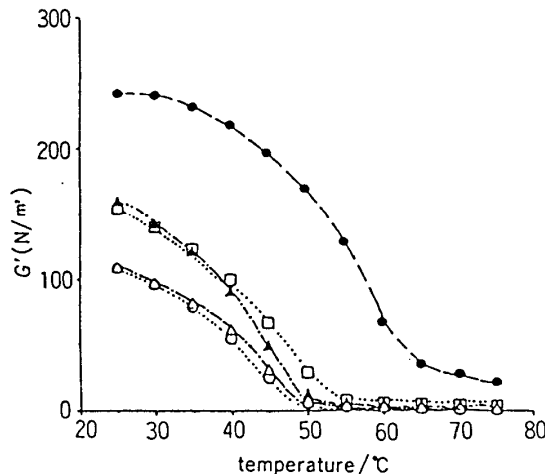


図14 キサンタン-コンニャクグルコマンナン(混合比1:1, 多糖類全濃度0.6%)の0.4M塩水溶液の貯蔵剛性率の温度依存性(75°Cより25°Cまで5°C間隔で測定. 各温度で一定温度になってから5分後に測定. 3回の測定の平均をとる. 振幅0.006rad, 振動数3Hz).

水(●); NaCl(○); KCl(□); CsCl(▲); NH₄Cl(△).

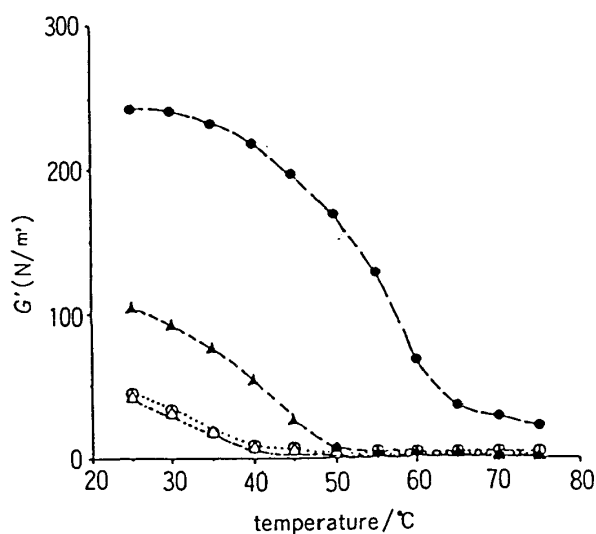


図15 キサンタン-コンニャクグルコマンナン(混合比1:1, 多糖類全濃度0.6%)の0.02Mアルカリ土類金属塩水溶液の貯蔵剛性率の温度依存性(75℃より25℃まで5℃間隔で測定. 各温度で一定温度になってから5分後に測定. 3回の測定の平均をとる. 振幅0.006rad, 振動数3Hz).
水(●); BaCl₂(▲); CsCl₂(○); MgCl₂(△).

11). カラギーナンの含量が増加し約70%以上になるとそれ以下では1つであった発熱ピークが2つ見られるようになる(曲線E, F)。高温側のピークI(43℃付近)はコンニャクグルコマンナンとカラギーナンの相互作用によるもので、低温側のピークII(38℃付近)は余剰カラギーナンのみによるものと考えられる。カラギーナンのみの場合(曲線G)は唯一の発熱ピーク(38℃)を示すが、コンニャクのみの場合、図には示していないが、降温曲線はなだらかでピークは出現しない。ピークIの強度はCAR:KGM=1:1付近で極大になるが、ピークIIの強度はCARの含率と共に増加した。また、発熱ピークの面積(IとIIの和)より求めたゲル化のエンタルピー ΔH_g を混合系のCAR 1グラム当たりの熱量として表すと、 ΔH_g はカラギーナン単独の場合と同様、CARの含率の増加に伴い増加したが、CARのみの場合より小さな値を示した。KGMの分子鎖がCAR会合体の表面に吸着して、それ以上の会合を妨害するためとも考えられる。こう考えると、CAR-KGM複合体がX線回折で見出されなかったことと良くつじつまが合う。しかしこの点は更に検討を要する。

過剰のCARの存在下では、CAR-KGM混合系中のCAR分子のコイル→ヘリックス転移は二段階で起こる。つまり、DSCピークIに対応する高温域での転移(これはKGMの存在により高温側へ移動する)とDSCピークIIに対応する低温域での転移(KGMの存在により影響を受けない)とである。

CARが過剰になると、KGMの反応しやすい部分が全部DSCピークIの転移で使われてしまい、それより低温のピークIIはCARのみのゲル化と同じになり、KGMの影響を受けなくなる。

0.5%CAR/0.1%KGM混合系の塩化カリウム存在下での降温DSC曲線を図17に示す¹¹⁾。ピークIもIIもKCl濃度の増加に伴い高温側へ移動するが、ピークIIの強度は増加するのに対して、ピークIの強度は減少していく。

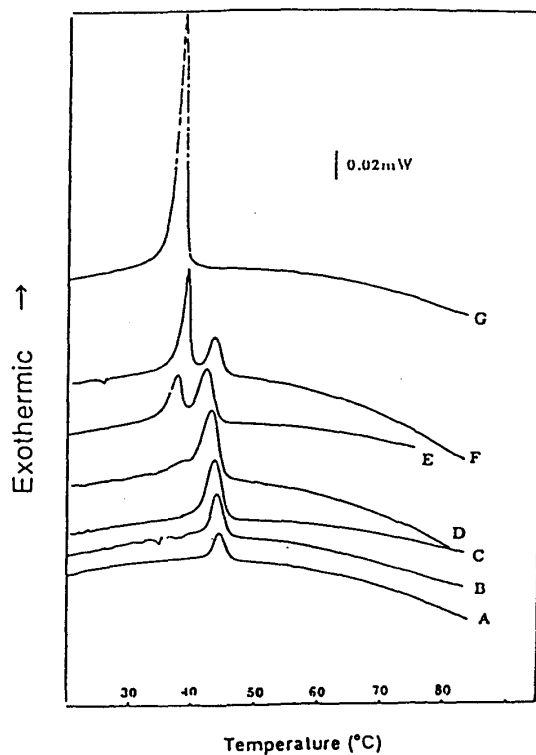


図16 κ -カラギーナン(CAR)とコンニャクグルコマンナン(KGM)の混合系の50mM KCl溶液(全多糖濃度0.6%)の降温DSC曲線。降温速度:0.1°C/分。CAR/KGM混合比:(A)0.1/0.5; (B)0.2/0.4; (C)0.3/0.3; (D)0.4/0.2; (E)0.45/0.15; (F)0.5/0.1; (G)0.6/0

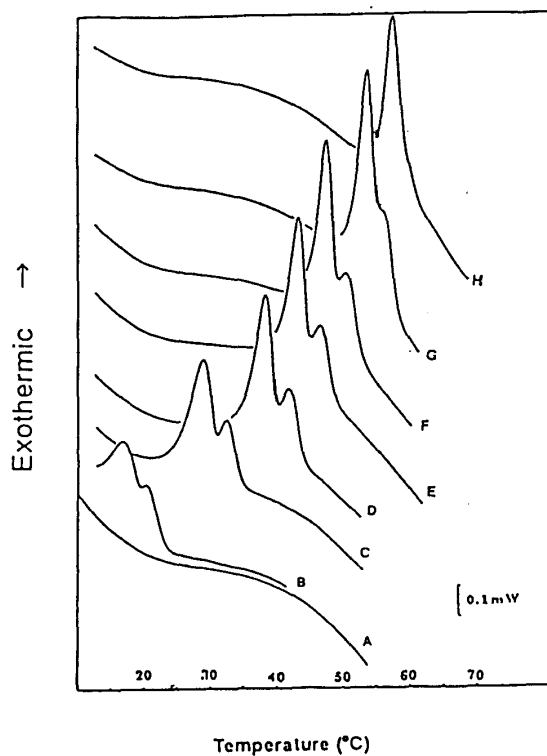


図17 0.5%CAR/0.1%KGM混合系の降温DSC曲線に対するKCl添加の影響。降温速度1°C/分。KCl濃度:(A)0; (B)10mM; (C)25mM; (D)50mM; (E)75mM; (F)100mM; (G)150mM; (H)200mM

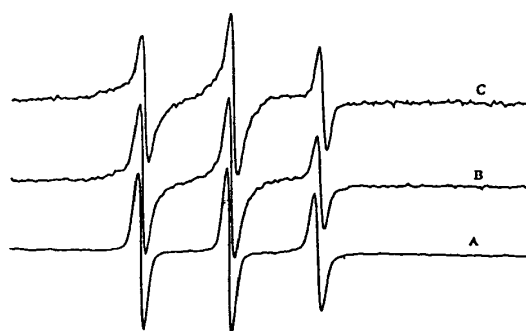


図18 0.45%CAR/0.15%KGM混合系の50mM KCl溶液のESRスペクトル。
(A)ゲル化温度より高温 (B)ゲル化点 (C)ゲル化温度より低温

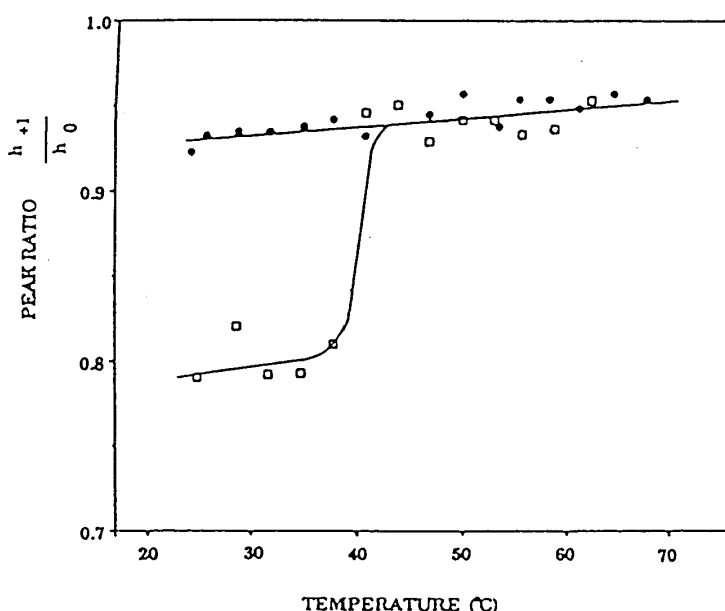


図19 0.45%CAR/0.15%KGM混合系(□)および0.2%KGMのみ(●)の50mM KCl溶液のスペクトルの中央線と低磁場側の強度比 h_{+1}/h_0 の温度依存性。

0.05 mol dm^{-3} KCl中の0.45%CAR/0.15%KGM混合系のESRスペクトルを図18に示す¹¹⁾。ゲル化温度より高温ではスペクトルは等方的で、低温では異方的になる。スペクトルの中央線と低磁場側の強度比 h_{+1}/h_0 はスピンラベルの易動度の尺度と考えられるが、これを温度の関数として図19に示す¹¹⁾。降温に伴い、高分子鎖のセグメント運動の抑制に伴い、 h_{+1}/h_0 は減少し、DSCでのピーク I が現れる43°Cでは、 h_{+1}/h_0 は急激に減少し、異方性成分が現れてスペクトルの広幅化が起こる。0.2%のKGMのみの分散液の h_{+1}/h_0 はこのような急激な変化を示さない。コンピュータによる解析では全スペクトルのうち30%が異方的で、つまり30%のKGM分子のセグメントが会合に関与していると考えられる。

分子量の異なるグルコマンナンとカラギーナンとの混合ゲルについて、引っ張り試験を行ったところ、高分子量のコンニャクグルコマンナンを含む混合ゲルはヤング率、破壊応力、破壊歪とも、低分子量のコンニャクグルコマンナンを含む混合ゲ

ルより、大きな値を示した(表1)¹²⁾。同じ混合系について、貯蔵剛性率の G' の温度依存性を調べると(図20)¹²⁾、降温時にゲル化に伴って観測される G' が急激に増加し始める温度 $T_{g,0.1}$ (ゲル化温度)も、昇温時に G' が非常に小さくなる温度 $T_{s,0.1}$ (ゾル化温度)も混合系中のコンニャクグルコマンナンの分子量にほとんど依存しなかった(表2)。ヤング率が大きいことは弾性率に寄与する分子鎖の数が多いこと、すなわち架橋領域の数が多いことと同等である。コンニャクグルコマンナンとカラギーナン混合系のゲルはMorrisらによれば、カラギーナンの分子鎖の形成する網目構造にコンニャクグルコマンナンはただ単にまとわりついているだけ(つまり、コンニャクグルコマンナンは、弾性率には寄与しない)と考えられた。しかし、上記の実験事実は、コンニャクグルコマンナン分子鎖もそれほど強くはないかもしれないが、ある程度の強さの相互作用でカラギーナン分子鎖網目と結びついており、弾性率に寄与することを示唆している。

図21はコンニャクグルコマンナンとカラギーナン混合系ゲルと引張り試験における力-変形曲線を示す¹²⁾。コンニャクグルコマンナンの分子量が大きくなるのに伴い、破断応力、破断歪が大きくなっている。このことはカラギーナンの網目を補強しているコンニャクグルコマンナンの分子鎖が長くなることにより説明される。つまり、コンニャクグルコマンナンの分子量が大きくなると、分子鎖が長くなり、そ

Sample	Breaking stress (kPa)	Breaking strain (cm/cm)	Young's modulus (kPa)
CAR	16.47 ± 2.54	0.210 ± 0.025	60.64 ± 2.04
CAR + LM1	8.57 ± 0.97	0.388 ± 0.043	15.15 ± 1.43
CAR + LM2	9.23 ± 0.84	0.369 ± 0.030	15.46 ± 1.24
CAR + LM3	37.36 ± 1.18	0.870 ± 0.048	20.76 ± 1.09
CAR + ND	74.66 ± 4.55	1.958 ± 0.103	9.97 ± 0.96

表1 CAR/KGM 1:1混合ゲル(全多糖濃度1.5%)の引張り試験特性。

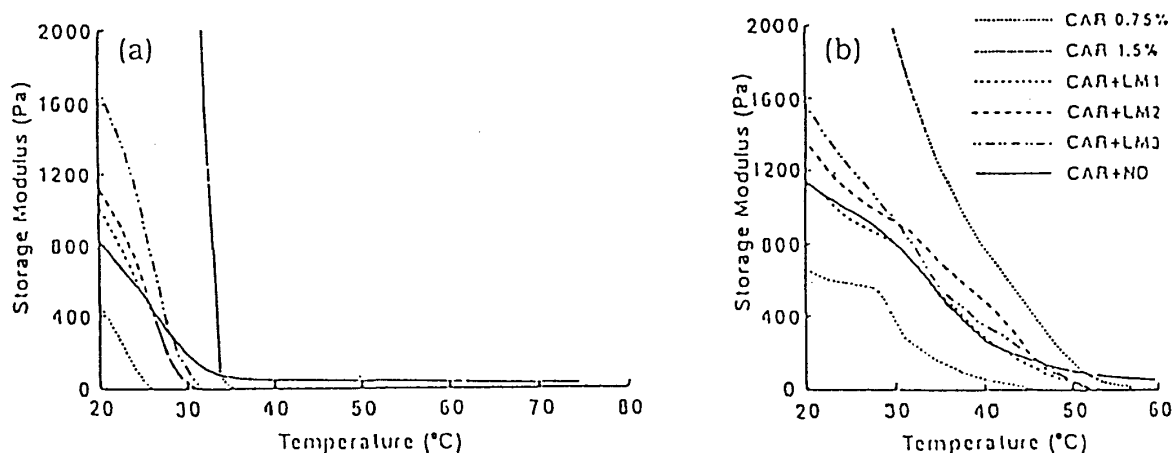


図20 CAR/KGM 1:1混合系の貯蔵剛性率 G' の温度依存性。降温速度、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。全多糖濃度1.5%(ただし、CAR 0.75%を除く)。

うすると混合系ゲル中の架橋領域の数が増加するとともに、架橋領域間を結ぶ分子鎖も長くなることにより、弾性率も破壊歪も破壊応力も増加する。ただし、このコンニャクグルコマンナンとカラギーナンとの結合はあまり強くないので、力学的にはいくらか寄与するが、熱的にはあまり寄与せず、ゲル→ゾル転移温度は、コンニャクグルコマンナンの分子量にはあまり依存しない。これらのことから、混合系ゲルの三次元網目構造は主としてカラギーナンによって形成されており、コンニャクグルコマンナンはカラギーナンと相互作用して、弱い架橋領域を形成するものと想像される(図22)¹²⁾。

Sample	T_{gel} (°C)	T_{sol} (°C)
CAR 1.5%	34	55
CAR 0.75%	27	43
CAR + LM1	30	50
CAR + LM2	30	49
CAR + LM3	30	50
CAR + ND	32	53

表2 CAR-KGM 1 : 1 混合系 (全多糖濃度 1.5% ただし CAR 0.75% を除く) のゲル→ゾル転移温度 T_{sol} とゾル→ゲル転移濃度 T_{gel}

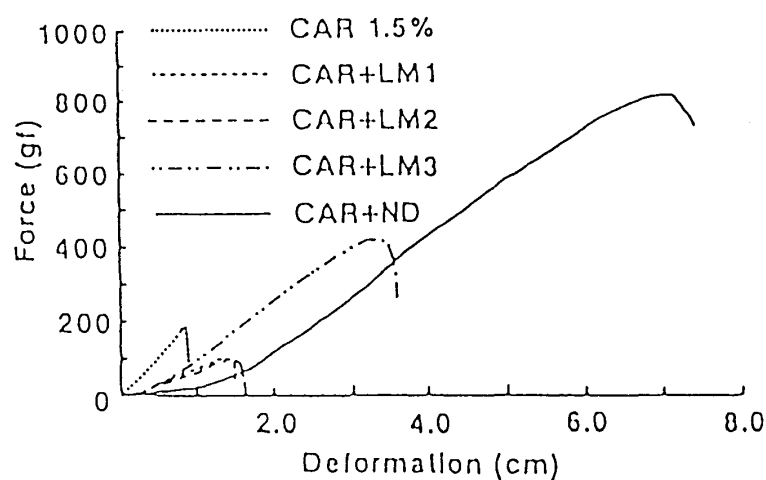


図21 CAR/KGM 1:1混合ゲル(全多糖濃度1.5%)の引張り試験における力-変形曲線

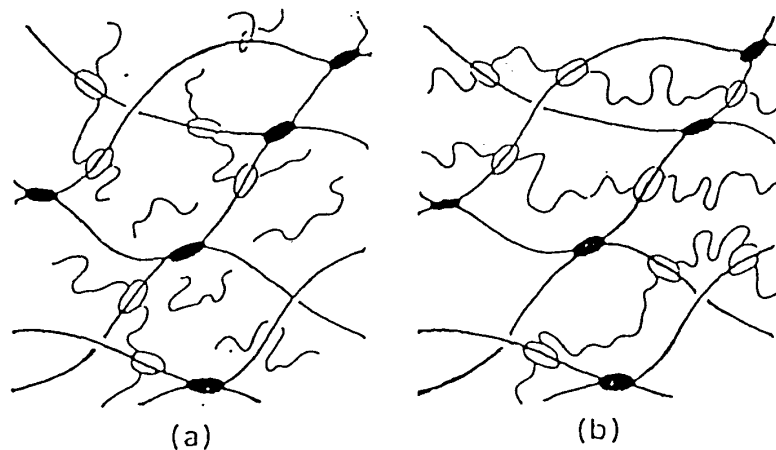


図22 カラギーナン(CAR)とコンニャクグルコマンナン(KGM)の混合ゲルの構造の模式図。太線はCAR、細線はKGMを表す。●はCAR同志の会合より形成される架橋領域、○はCARとKGMの相互作用により形成される弱い架橋領域。(a)CARと低分子量KGMとの混合ゲル、(b)CARと高分子量KGMとの混合ゲル

文献

- 1) P. Cairns, M. J. Miles, V. J. Morris & G. J. Brownsey, *Carbohydr. Res.*, **160**, 411 (1987)
- 2) K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt & O. Kramer, *Polymer Gels and Networks*, **1**, 5 (1993)
- 3) K. te Nijenhuis, *Colloid & Polym. Sci.*, **259**, 522 (1981)
- 4) M. Djabourov, J. Leblon & P. Papon, *J. Phys. (France)*, **49**, 333 (1988)
- 5) E. Miyoshi, T. Takaya & K. Nishinari, *Food Hydrocolloids*, **8**, 505-527, 529-542 (1994)
- 6) E. Miyoshi, T. Takaya, & K. Nishinari, *Thermochim. Acta*, in Press
- 7) I. C. M. Dea, A. A. McKinnon & D. A. Rees, *J. Mol. Biol.*, **68**, 153 (1972)
- 8) I. C. M. Dea & A. A. Morrison, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **31**, 241 (1991)
- 9) P. A. Williams, P. Annable, G. O. Phillips & K. Nishinari, in "Food Hydrocolloids: Structures, Properties and Functions", K. Nishinari & E. Doi, Eds., Plenum Press p. 435 (1994)
- 10) P. Annable, P. A. Williams, K. Nishinari, *Macromolecules*, **27**, 4204-4211 (1994)
- 11) P. A. Williams, S. M. Clegg, M. J. Langdon, K. Nishinari & L. Piculell, *Macromolecules*, **26**, 5441 (1993)
- 12) K. Kohyama, H. Iida & K. Nishinari, *Food Hydrocolloids*, **7**, 213 (1993)