[Nippon Nôgeikagaku Kaishi Vol. 55, No. 5, pp. 415~419, 1981]

コンニャクマンナンゲルのレオロジー的性状

太田 義雄, 前梶 健治

(広島県食品工業試験場)

昭和 56 年 1 月 8 日 受 理

Rheological Properties of Konjac Mannan Gel

Yoshio OHTA and Kenji MAEKAWA

Hiroshima Food Research Institute, 12-70, Hiji Yamahon-machi,

Minami-ku, Hiroshima 730

The rheological properties of konjac mannan (KM) gel were tested by compression stress-relaxation response, which was represented by a mechanical model consisting of three Maxwell elements in parallel. In the range of 1.6~3.3% KM, the instantaneous elastic modulus (E_0) and the elastic moduli ($E_1 \sim E_3$) of the gel were found to be approximately proportional to the square of the concentration of KM, while relaxation time ($\tau_1 \sim \tau_3$) scarcely changed. With an increase in temperature (10~50°C), E_0 , E_2 and E_3 increased, E_1 decreased, and τ_2 and τ_3 changed little. The longest relaxation time (τ_1) decreased linearly with increasing temperature up to about 40°C, and increased above 40°C. The apparent activation energies for 1.9 and 2.7% KM gel, which were calculated from the plot of $\log \tau_1$ vs. $1/T$, were found to be 3.5 kcal/mol and 2.8 kcal/mol, respectively. It is suggested from these findings that the stress-relaxation is responsible not to the scission of the cross-linking of KM but to the squeezing of bound water.

(Received January 8, 1981)

緒 言

コンニャクマンナン (以後, KM と略記) ゲルは, アルカリ処理によってのみ不可逆的に生成される典型的なエントロピー弾性を示すゲルであり, 他の多くの多糖類ゲルとはかなり異なった挙動を示す。このゲルのレオロジー的性状を明らかにすることはゲル構造の把握など, 学問的な見地からはもちろんのこと, コンニャクの製造工程あるいは, 品質管理などの実用的な見地からもきわめて重要なことである。ところが, 今日までに報告された KM ゲルのレオロジー的性状に関する研究はきわめて少ない⁽¹⁻⁶⁾。しかも現段階では, そこで得られた結果の相互の間に関連性が乏しく, KM ゲルの性状を統一的に解釈するには曖昧な点が多い。この原因の一つは KM ゲルの調製がむづかしいため, 信頼できる情報が得られるような試料を調製できなかったところにあると考えられる。そこで, ゲルの性状を明らかにする研究の一環として KM ゲルの調製に関する新しい手法を確立し, 前報⁽⁶⁾でその詳細について報告した。引き続き本報では,

その新しい方法で調製したゲルの, レオロジー的性状, とくに KM ゲル性状の濃度および温度依存性について調べたので報告する。

実 験 方 法

実験方法はすべて前報⁽⁶⁾で述べた方法に準じて行った。その概要は次のとおりである。昭和 52 年度広島県産のコンニャクイモから調製⁽⁷⁾した精粉を 10°C の水で 2.5 時間膨潤させ, 凝固剤として精粉重量の 30% の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を加え混合した。混合物を加圧脱気し, 80°C で 1 時間加熱してゲル化させた。得られたゲルを 5°C で 1~4 日熟成させ, オートグラフで圧縮してその応力緩和を測定した。そして, その結果を 6 要素模型 (マックスウェル模型を 3 個並列に連結したもの) で解析した。なお, この場合, 具体的には緩和ヤング率 $E_r(t)$ を次式, すなわち

$$E_r(t) = \sum_{i=1}^3 E_i \exp(-t/\tau_i)$$

(ただし, $\tau_i = \eta_i/E_i$, $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$)

で求め、 E_i および τ_i を算出した。また、瞬間弾性率 E_0 を $E_0 = \sum_{i=1}^8 E_i$ から求めた。

結果と考察

1. KM 濃度依存性

KM ゲルの性状は、KM 濃度によって大きく変化する^(2,3)。それで、ゲル性状の KM 濃度依存性について検討した。この場合、KM 濃度が約 1.5% 以下ではゲルが軟弱なため成型が困難であり、3.5% 以上ではゲル中の気泡を除去しにくいため均質なゲルを得ることが困難であった。そこで、KM 濃度 1.64~3.29% のゲルを調製し、それらの性状について調べた。結果は、Table I のとおりであった。

まず弾性率は、いずれの値も KM 濃度の上昇に伴って増大した。これらに対数でプロットすると、Fig. 1 の結果が得られた。 E_2 については、2.0% 以下で若干のずれはあるが、各弾性率とも KM 濃度のほぼ 2 乗に比例して増加することがわかった。すでに、渡瀬は KM 濃度 5.5% 以上では弾性率が濃度の 2 乗に比例することを報告している⁽³⁾が、著者らの場合には、さらに低濃度でもそのことが認められた。弾性率は、ゲル中での単位の KM 分子あたりの架橋点が少ない場合は濃度の 4 乗に比例し（4 乗則）、多い場合には 2 乗に比例する（2 乗則）とされている^(8,9)。また、両者の境界付近の濃度のゲルにおいては、3 乗に比例するとされている⁽⁸⁾。著者らのゲルについて、2 乗則が成立する限界濃度をみると、2.0% で、渡瀬⁽³⁾や平井⁽¹⁰⁾のそれよりはるかに低いことになる。このことは、著者らのゲルのほうが濃度が低い領域でも架橋点が多くゲル化がより完全に、より強固に起っていることを表わすものと考えられる。事実、弾性

Fig. 1. Dependence of Elastic Modulus on Concentration of KM. Preparation of gel: water, 660 ml; gelatinizer, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (30 wt % of konjac flour); gelatinization, heating at 80°C for 1 hr. Measurement of stress-relaxation: strain, 15%; temperature, 30°C. ○, $E_0 = 4.28 \times 10^4 \text{ C}^{2.38}$; △, $E_1 = 2.88 \times 10^4 \text{ C}^{2.21}$; □, $E_2 = 1.82 \times 10^4 \text{ C}^{2.18}$; ●, $E_3 = 5.75 \times 10^3 \text{ C}^{2.31}$.

率の絶対値を比較してみると、著者らのゲルでは KM 濃度が低く（3.3%）でも、渡瀬⁽³⁾のゲル（4.0%）の 2.5 (E_0)~3(E_1) 倍であった。また、平井⁽¹¹⁾は、約 6.0% のゲルの E_0 を測定しているが、その値と比べても著者らのゲル（3.3%）のそれのほうが約 1.4 倍大きかった。測定法が必ずしも同一ではないが、このことを考慮に入れても著者らのゲルのほうが強固であり、ゲル性状の真相をより正確に表わしていると考えられる。

次に、緩和時間についてみると、各模型によって、その絶対値には大きな差はあるが、それぞれの値は KM 濃度にはほとんど依存しなかった。このように、緩和時間が濃度にはほとんど依存しないことは、すでに渡瀬⁽⁸⁾の場合の τ_1 についても認められており、熱可逆性ゲルであるゼラチンゲル⁽¹¹⁾、寒天ゲル⁽¹²⁾の場合でも認められている。ゲルの弾性率 2 乗則が成立する濃度では、濃度の上昇につれて架橋密度が増すのみで架橋の構造は変化しないと考えられる^(8,9,11,12)ので、緩和時間が変化しないのは、このことによるものと思われる。

2. 温度依存性

KM ゲルの性状は、温度に大きく依存するといわれている⁽³⁾。そこで、温度を 10~50°C としたときのゲルに

Table I. Effect of Concentration of KM on Rheological Properties of KM Gel^a

Conc. of KM (%)	E_0	E_1	E_2	E_3	τ_1	τ_2	τ_3
	$\times 10^{-4}$ (dyne/cm ²)				(hr)		
1.64	11.7	7.0	3.2	1.5	6.62	0.66	0.08
2.06	22.9	11.6	8.5	2.8	6.32	0.70	0.08
2.47	38.6	20.4	13.8	4.4	6.23	0.75	0.09
2.88	57.1	32.3	18.3	6.5	6.91	0.72	0.09
3.29	72.9	40.0	23.0	9.0	7.20	0.66	0.08

^a Water, 660 ml; gelatinizer, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (30 wt % of konjac flour); gelatinization, heating at 80°C for 1 hr.

Measurement of stress-relaxation: strain, 15%; temperature, 30°C.

ついて、応力緩和を測定し、Fig. 2 に示す緩和曲線を得た。圧縮初期には、緩和ヤング率は、高温ほど大きい値であったが、長時間領域では渡瀬⁽³⁾の場合と同様にそれが逆転した。これらの結果から弾性率、緩和時間を求め、まず弾性率の変化を Fig. 3 に示した。

弾性率のなかで E_0 は温度上昇に伴って単調に増加し、エントロピー弾性体としての挙動を示しているが、各模型の弾性率は必ずしも一様に変化しているのではないことがわかった。すなわち、 E_2 、 E_3 は温度上昇に伴って増加するが、 E_1 は逆に減少する傾向を示した。また、

Fig. 2. Relaxation Curves for KM Gel at Various Temperatures. Preparation of gel: konjac flour, 17.5 g; water, 660 ml; gelatinizer, 4.95 g of $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; gelatinization, heating at 80°C for 1 hr. Measurement of stress-relaxation: strain, 15%; temperature, $\circ$, 10°C ; ∇ , 20°C ; $\bullet$, 30°C ; $\triangle$, 40°C ; $\square$, 50°C .

Fig. 3. Dependence of Elastic Modulus on Temperature. Preparation of gel: konjac flour, 17.5 g; water, 660 ml; gelatinizer, 4.95 g of $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; gelatinization, heating at 80°C for 1 hr. Measurement of stress-relaxation: strain, 15%. $\circ$, E_0 ; $\triangle$, E_1 ; $\square$, E_2 ; $\bullet$, E_3 .

E_0 に対する各模型の弾性率 E_1 、 E_2 および E_3 の寄与率も温度によって変化してきた。低温部では E_1 の率が高く、高温部では E_2 、 E_3 の率が高くなっている。弾性率のなかで E_2 、 E_3 は短い緩和時間に対応する弾性率であり、高温部でこれらの値が大きくなるということは、高温での応力緩和が著しいことを示している。

次に、温度による緩和時間の変化を Fig. 4 に示した。最長緩和時間 τ_1 は、 40°C 付近まで温度上昇に伴い減少し、以後急激に増大した。他の緩和時間 τ_2 、 τ_3 については、その絶対値も小さいが、ほぼ一定であった。最長緩和時間 τ_1 の温度依存性の変化については後で述べる。こととする。

温度によるゲル性状の変化について、著者らの結果を既往の文献にみられるそれと比較してみた。まず第一に認められることは、先の項でも述べたがいずれの温度についても、著者らのゲルの弾性率の値のほうが大きいことである。次に、 E_1 についてみると、温度上昇に伴って減少しており、既往⁽³⁾の結果と逆の傾向が認められた。さらに τ_1 については、著者らの場合は 40°C 付近まで漸減し、それ以上の温度では急激に増大しているが、既往⁽³⁾の結果は単調に減少するのみであった。

以上のことから、KM ゲルは、 E_0 が絶対温度に比例して増大するエントロピー弾性体に近い挙動を示すという点においては従来の報告と相違ないものの、性状の詳細な点では大きな相違のあることが明らかになった。

Fig. 4. Dependence of Relaxation Time on Temperature. Preparation of gel: konjac flour, 17.5 g; water, 660 ml; gelatinizer, 4.95 g of $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; gelatinization, heating at 80°C for 1 hr. Measurement of stress-relaxation: strain, 15%. $\triangle$, τ_1 ; $\square$, τ_2 ; $\bullet$, τ_3 .

3. 見かけの活性化エネルギー

ゲルの見かけの活性化エネルギー(ΔH)は、気体定数を R として絶対温度を T とすれば次式⁽¹³⁾, すなわち,

$$\Delta H = R \partial \ln \tau_1 / \partial (1/T)$$

によって求めることができる。この式を適用して ΔH を求めるため KM 濃度 1.94% と 2.72% のゲルについて $\log \tau_1$ を $1/T$ に対してプロットすると, Fig. 5 の結果となった。この図から明らかなように, KM 濃度 1.94% の場合は 40°C 以上, 2.72% の場合は 30°C 以上ではプロットが直線から外れてきた。これは, この温度付近でゲルの性状が変化することを意味している。この変化の原因は明らかではないが一応次の二つのことが考えられる。

まず, その一つは, ゲルからの離水の影響である。ゲルの離水は, 高温ほど著しい⁽¹⁴⁾ので, 高温下では測定中に離水が起り, ゲルが収縮して見かけ上, τ_1 の値が増大する可能性がある。他の一つは, KM 分子の水和状態の変化によるものである。KM の水溶液においては, 40°C 付近で粘度の温度依存性に变化が起る⁽¹⁵⁾ことから, この温度付近で KM 分子と水分子との相互作用に変化が起り, それが τ_1 の変化となって現れる可能性がある。いずれにせよ, これらの点については引き続き詳細に検討する予定であるが, ここでは高温部のプロットについては触れず, 低温部における直線の勾配から ΔH を求めた。その結果, 1.94% のゲルでは 3.5kcal/mol そして 2.72% のゲルでは 2.8kcal/mol の値が得られた。これらの値は, 渡瀬⁽⁹⁾が, これと同様な手法で 4~9% のゲルについて求めた値 (約 8kcal/mol) に比較して非常に小さいものであった。渡瀬は, このようにして得られた

活性化エネルギーを KM 分子間の水素結合解離エネルギーに相当するものと考えている。すでに, 熱可逆性ゲルにおける分子間の水素結合エネルギーとして得られているポリビニルアルコール-グリセリン-水系のゲル(4.0~4.8kcal/mol)⁽¹⁶⁾, ポリビニルアルコール-コンゴレッド-水系のゲル(7.0~8.5kcal/mol)⁽¹⁶⁾, ゼラチン-水系のゲル(5.8~9.1kcal/mol)⁽¹⁷⁾ および寒天ゲル(4.5~6.6kcal/mol)^(18,19)などの値を参考とし, 不完全にゲル化した KM ゲル試料の性状を考慮すれば, 渡瀬⁽⁹⁾の場合については一応合理的な解釈と理解できる。すなわち, 渡瀬の測定した KM ゲルは, ゲル化が不完全であり, そのゲルの構造は熱可逆性ゲルのそれに近いものであったと考えられる。しかし, 著者らの試料は, ゲル化がより完全であり分子鎖相互間の結合力は非常に強く, 容易には解離しないと考えられる。そこで, ここで求めた ΔH については, これを KM 分子鎖相互の架橋の解離エネルギーと解釈することは妥当でないと考えられる。水の流動における活性化エネルギーが, 3.1~4.6kcal/mol⁽¹⁰⁾である点に注目すれば, これを水の流動活性化エネルギーに相当すると解釈したほうがより合理的と思われる。このことは, KM ゲルを長時間加圧した場合に, ゲルの表面に水が滲出するという事実からも裏付けられる。なお, 著者らのゲルは調製の段階ですでに加圧するので, ここでいうゲル中の水とはいわゆる自由水ではなく, KM 分子によって何らかの束縛を受けた水と考えられる。この点を考慮に入れば, ここで得られた活性化エネルギーも水素結合の解離エネルギーではある。ただ, その水素結合を, KM 分子-水あるいは, KM 分子-水-水の結合と考える点で渡瀬⁽⁹⁾の場合のそれと異なっているといえる。

以上, 新しく開発した方法で調製した試料を用いて, KM ゲルのレオロジー的な性状を調べたところ, 従来の KM ゲルについての知見とかなり異なることが判明した。すなわち, 従来の知見は, ゲル化の不完全な KM ゲルの性状についての知見であり, いわゆる完全にゲル化した弾性ゲルとしての KM ゲルのそれではない。著者らの結果は, より完全にしかも均一に形成されたゲルについて調べたものであるから, 現在までに得られた知見のなかでは, 最も真の KM ゲルの性状に近いものであると考えられる。

Fig. 5. Plot of $\log \tau_1$ vs. $1/T$. Measurement of stress-relaxation: strain, 15%. Concentration of KM: ○, 1.94%; △, 2.72%.

要 約

KM ゲルのレオロジー的性状を明らかにする目的で、ゲル性状の KM 濃度および温度への依存性を検討した。ゲルの性状は、オートグラフを使用して、円柱状の試料ゲルに 15% の圧縮歪みを加えたときの応力緩和を測定し、その結果をマックスウェル模型 (6 要素) で解析して求めた。

(1) KM 濃度を 1.64~3.29% としたとき、緩和時間 (τ_i) は、濃度にほとんど依存しなかったが、弾性率 (E_i) は、濃度の 2 乗に比例し、いわゆる 2 乗則が成立した。

(2) ゲルの温度を 10~50°C としたとき瞬間弾性率 (E_0) は高温ほど大きかったが、応力の緩和曲線 ($E_r(t) = \sum_{i=1}^3 E_i \exp(-t/\tau_i)$) は測定の途中 (歪み負荷後 30~50 分後) で交差し、KM ゲルの応力緩和は高温ほど著しいことを示した。

(3) 弾性率のなかで、 E_0 , E_2 および E_3 は温度上昇に伴って増大したが、 E_1 は逆に減少した。低温では、 E_1 , E_2 , E_3 の絶対値および E_0 に対する寄与率は、 $E_1 > E_2 > E_3$ であったが、高温では $E_3 > E_2 > E_1$ となった。緩和時間では、 τ_1 の値は 40°C 付近まで漸減し、それから急激に上昇した。 τ_2 は温度上昇に伴い、わずかに減少したが、 τ_3 はほとんど変化しなかった。

(4) 最長緩和時間 (τ_1) の低温領域 (10~40°C) で温度依存性から、見かけの活性化エネルギー (ΔH) を

求めると、1.94% ゲルで 3.5kcal/mol, 2.72% ゲルで 2.8kcal/mol であった。これを、ゲル中に存在する水の流動活性化エネルギーに相当すると考えた。

- (1) 平井西夫：日化, **73**, 65 (1952).
- (2) 岸田典子, 沖増 哲：家政学雑誌, **19**, 406 (1968).
- (3) 渡瀬峰男：日食品工会誌, **22**, 488 (1975).
- (4) 渡瀬峰男：日食品工会誌, **25**, 556 (1978).
- (5) 志水 寛, 島原英夫：日食品工会誌, **26**, 294 (1979).
- (6) 太田義雄, 前掲健治：農化, **54**, 741 (1980).
- (7) K. Maekaji: *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 315 (1974).
- (8) 平井西夫：日化, **72**, 837 (1951).
- (9) 後藤廉平, 平井西夫, 花井哲也：レオロジーとその応用, 共立出版, 東京, 1962, p.173.
- (10) 平井西夫：日化, **75**, 685 (1954).
- (11) 渡瀬峰男, 荒川 泓：日化, **88**, 317 (1967).
- (12) 渡瀬峰男, 荒川 泓：日化, **91**, 324 (1970).
- (13) K. Arakawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 1233 (1961).
- (14) 河村大造, 前掲健治：日本食品工業学会第27回大会 (東京) 講演集, 1980, p.16.
- (15) 太田義雄, 前掲健治：広島食品工試研究報告, **14**, 23 (1977).
- (16) K. Arakawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 309 (1962).
- (17) 荒川 泓, 竹中信夫：日化, **83**, 1065 (1962).
- (18) K. Arakawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 472 (1967).
- (19) 中川鶴太郎：レオロジー, 岩波書店, 東京, 1960, p.112.