コンニャク入りゼリーの力学特性値に及ぼす測定 および試料調製条件の影響

岩崎裕子^{1*}, 大越ひろ¹, 石原清香², 船見孝博²

¹ 日本女子大学

² 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社

Effects of Measurement and Preparation Conditions on Mechanical Properties of Dessert Jellies Containing Konjac

Yuko Iwasaki^{1*}, Hiro Ogoshi¹, Sayaka Ishihara² and Takahiro Funami²

¹ Japan Women's University, 2-8-1, Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8681

² San-Ei Gen F.F.I., Inc., 1-1-11, Sanwa-cho, Toyonaka, Osaka 561-8588

The effects of measurement and preparation conditions on the mechanical properties of so-called konjac jellies were investigated using agar jellies for comparison. Here, konjac jellies represent dessert jellies containing konjac-based materials as a constituent with other polysaccharides like κ -carrageenan and locust bean gum, whereas agar jellies contain only agar as a polysaccharide source. As mechanical properties, the apparent breaking stress and strain were determined by puncture tests. Both fracture parameters for konjac jellies were more sensitive to the measurement conditions, including size of the plunger relative to the container, table speed (deformation rate), trigger settings, and temperature than those for agar jellies. Moreover, these fracture parameters for konjac jellies were more sensitive to the preparation conditions, including swelling time of konjac mannan (as a constituent) and storage time of jellies, than those for agar jellies. These results indicate that more detailed conditions should be required for determination of the mechanical properties of konjac jellies when the test protocol is standardized or manualized in terms of data reproducibility and universality. (Received Jun. 8, 2011; Accepted Oct. 26, 2011)

Keywords : konjac jellies, agar, puncture tests, breaking stress and strain

キーワード : コンニャク入りゼリー, 寒天, 貫入試験, 破断特性

コンニャクは、サトイモ科の植物であるコンニャク (*Amorphophallus konjac* K. Koch) の球茎から製造される、特徴的なテクスチャーを有するゲル状食品であり、日本固有の伝統食品として古くから食用に供されている¹⁾²⁾。近年では、コンニャク由来のマンナンがもつ食感改良効果や生理機能が注目されるようになり、加工食品への使用が増えてきている²⁾³⁾。コンニャク由来のマンナンは、キサンタンガム、 κ -カラギナンなどのヘリックス形成多糖類との併用により非常に弾力に富む、ユニークな食感のゲルを形成する⁴⁾⁵⁾。加えて、血中コレステロールの上昇抑制、血糖値の調節、便秘改善、体重減少などの生理機能が報告されており²⁾、健康志向の素材としても注目されている。コンニャク入りゼリーは、これらのコンセプトを融合させたヒット商品であり⁶⁾、一部の製品は特定保健用食品として認められている⁷⁾。

ゲル状食品では、「おいしさ」に対するテクスチャーの寄与がゾル状食品に比べて高い⁸⁾。ゲル状食品の評価や開発のみならず、品質管理の面からも、テクスチャー特性（テクスチャーに関係のある力学特性）を機器により数値化する技術が必要とされている。ゲル状食品のテクスチャー特性を機器により測定する場合、咀嚼との関連に考慮して、試料の破壊を伴う方法を用いるのが一般的である⁹⁾。寒天のように比較的もろい食感のゲルでは、破断点が明確であり、破断特性を数値化しやすい。一方、コンニャク入りゼリーのように、構造が柔軟で変形しやすいゲルでは、圧縮（全圧縮）しても破壊しない場合がある。コンニャク入りゼリーの力学測定として、リング状に成型した試料を用いた縦方向の引っ張り試験が報告されている³⁾¹⁰⁾。縦方向の引っ張り試験では比較的やわらかい試料は自重で変形し、形を保つことができない、また比較的もろい試料では、試料の固定部が先に切れてしまうなど、測定の再現性という面で課題がある。コンニャク入りゼリーの新たな製品開発や品質管理のため、測定の再現性と普遍性（つまり測定者

¹ 〒112-8681 東京都文京区目白台 2-8-1

² 〒561-8588 大阪府豊中市三和町 1-1-11

* 連絡先 (Corresponding author), iwasakiy@fc.jwu.ac.jp

の判断に委ねられる要素がなく、測定値のクロスチェックを可能にするという性質）が高く、さらに実用性のある力学測定法の確立が食品業界で求められている。

本研究では、破壊様式としては最も一般的な貫入を採用し、コンニャク入りゼリーの破断特性に及ぼす測定条件の影響を検討した。さらに、コンニャク入りゼリーの調製条件が破断特性に及ぼす影響についても検討した。測定の再現性、普遍性および実用性という観点からコンニャク入りゼリーの力学測定条件を決定するとともに、試料調製時の留意点を明らかにし、測定方法の標準化（マニュアル化）に資する情報を得ることを目的とした。なお、本報においてコンニャク入りゼリーとは、コンニャク由来の成分としてコンニャクマンナン、その他の多糖類として κ -カラギナンおよびローカストビーンガムを用いて調製したデザートゼリーをいう。

実 験 方 法

1. 試料（コンニャク入りゼリーおよび寒天ゼリー）の調製

表1に示す多糖類、すなわちコンニャク由来のマンナン（ビストップ® D-2134, 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）、 κ -カラギナン（カラギニン CS-606, 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）、ローカストビーンガム（ビストップ® D-2050, 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）、寒天（ゲルアップ® J-3531, 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）を用いて、4種類のゼリーを調製した。寒天は90℃以下の温度で溶解する易溶性タイプである。表1中、試料AおよびBはコンニャク入りゼリー、試料CおよびDは寒天ゼリーである。試料A,Bは、入手した市販品5種のうち、寒天ゼリーとは明らかに異なる力学特性（特に破断歪み）を有する2品を再現したものである。また、後述する一定の測定条件において、試料A（コンニャク入りゼリー）と試料C（寒天ゼリー）のみかけの破断応力、および試料B（コンニャク入りゼリー）と試料D（寒天ゼリー）のみかけの破断応力が、それぞれ同程度になるように寒天濃度を決定した。いずれのゼリーも、グラニュー糖 25%、クエン酸三ナトリウム 0.15%、無水クエン酸 0.22%を含む。ゼリーの調製法を図1に示す。まず、グラニュー糖と多糖類、クエン酸三ナトリウムの粉体を混合した。2 L 容ステンレス容器にイオン交換水 740 g を量りとり、上記の粉体混合物を添加した。4

枚羽根（直径 62 mm）のプロペラを用い、室温で 0~240 分間（標準 10 分間）1500 rpm の速度で攪拌し、多糖類を膨潤させた。ステンレス容器を 90℃の湯浴に移し、同じ条件で攪拌しながら加熱した。試料の温度が 80℃に達してから 10 分間攪拌を継続し、多糖類を溶解させた。50% (w/v) 無水クエン酸水溶液（室温）、次いでイオン交換水（80℃）を添加して重量を補正した。試料溶液を、直径約 65 mm、高さ約 25 mm の樹脂製カップ（東洋製罐株式会社製ラミコンカップ、ポリプロピレンを主材とする樹脂）に充填し（充填量約 76 g）、85℃の水槽中で 30 分間加熱殺菌した。8℃の水槽中で 2 時間冷却後、5℃の冷蔵庫で一晩~14 日間（標準一晩）静置し、ゼリー試料を得た。ゼリーの pH は、3.8 (10 倍量のイオン交換水中で破碎、分散して測定) であった。

2. 力学試験における測定条件の検討

力学試験には、テクスチャーアナライザー TA-XT2i (Stable Micro Systems 社製) を用いた。ゲル状試料の力学測定では、一定の形状に成型した試料を「裸の状態」で（つまり容器からとり出して）測定するのが一般的である。図2に示すように、コンニャク入りゼリーである試料AおよびBはカップから取り出すと自重で高さが約 20% 変化した（元の高さ約 25 mm から 20 mm 程度に減少）。一方、寒天ゼリーである試料CおよびDはカップから取り出しても高さがほとんど変化しなかった。自重で容易に変形するような比較的やわらかいコンニャク入りゼリーへの適応も考慮して、本研究では全てのゼリー試料を、カップに充填した状態で測定した。

試料台に空の樹脂製カップを置いてゼロ点を調整した後、プランジャーを 35 mm 引き上げた。この状態で試料入りカップを架台上に置き、測定を開始した。プランジャーの駆動距離は 33 mm（クリアランスは 2 mm）とした。貫入速度が 10 mm/s の場合に限り、設定速度に到達するまでの距離（時間）を確保するため、プランジャーをゼロ点から 50 mm 引き上げ、駆動距離が 48 mm となるようにした。得られた応力-歪み曲線から破断点を決定し、みかけの破断応力と破断歪みを求めた。ここでいう応力とは、得られた荷重値をプランジャーの底面積で割ったものである。トリガーを設定しない場合、プランジャーの引き上げ距離（35 あるいは 50 mm）から応力-歪み曲線の立ち上がり地点までのプランジャーの駆動距離を引くことで試料高さを算出した。ここでトリガーとは、データの取り込みを同期させる荷重値のことであり、設定した荷重値を初めて検出した時点を表面として、試料高さが自動認識される。トリガーを設定しない場合、データの取り込みがプランジャーの駆動開始直後から始まる。コンニャク入りゼリーの測定条件として、以下の要因を検討した。

(1) プランジャーサイズ

プランジャーサイズを直径 3 mm, 11.3 mm, 20 mm とし、

表 1 ゼリー試料の配合処方

	A	B 添加量	C (%)	D
コンニャク由来のマンナン	0.20	0.10	0.00	0.00
κ -カラギナン	0.35	0.30	0.00	0.00
ローカストビーンガム	0.35	0.10	0.00	0.00
寒天	0.00	0.00	1.20	0.70

図 1 ゼリー試料の調製方法

図 2 樹脂製カップから取り出したときのゼリー試料の外観

(A) 試料 A, (B) 試料 B, (C) 試料 C, (D) 試料 D

試料は表 1 参照.

注) 樹脂製カップの高さ (すなわちゼリー試料の元の高さ) は約 25 mm である (元の高さを点線で示す).

1 mm/s の速さで貫入した. プランジャーの材質はいずれもステンレスであり, 形状は円柱である. 同時に, デジタルカメラを用いて破断の様子を観察した.

(2) 貫入速度

直径 3 mm の円柱型プランジャーを用いて, 1 mm/s あるいは 10 mm/s で貫入した.

(3) トリガー設定

トリガーの設定を 0.005~0.02 N とし, 直径 3 mm の円柱型プランジャーを用いて, 1 mm/s で貫入した. 前述の通り, この検討では, 機械により自動認識された試料高さを用いてみかけの破断歪みを算出した.

(4) 試料温度

コンニャク入りゼリーの喫食状態を想定し, 試料温度を 20℃ (常温での保存および喫食) あるいは 5℃ (冷蔵での保存および喫食) とした. 直径 3 mm の円柱型プランジャーを用いて, 1 mm/s で貫入した.

力学測定 of 再現性, 普遍性および実用性という観点から測定条件を決定した.

3. ゼリーの調製条件が力学特性に与える影響の検討

コンニャク入りゼリーの調製条件を変えて試料を調製し, 試料の調製条件が破断特性値に及ぼす影響を寒天ゼリーの場合と比較した.

(1) 膨潤時間

多糖類の室温での膨潤時間を, 0 (予め膨潤させずに, ゲル化剤をイオン交換水に投入後, 直ちに加熱溶解), 10, 60, 120, 240 分として試料を調製した.

(2) 保存期間

ゼリー試料の 5℃での保存時間を, 調製後一晚, 3, 7, 14 日として試料を調製した.

破断特性は, 2 項で決定した条件で測定した.

4. 統計解析

実験結果は全て 10 個の試料の平均値 ± 標準偏差で表し, 2 サンプルの平均値を比較する場合は *t* 検定, 3 サンプル以上の平均値を比較する場合は一元配置の分散分析後,

図 3 プランジャーサイズによるゼリー試料の破断挙動の変化

試料形状：直径約 65mm, 高さ約 25mm (樹脂製カップに充填した状態), 貫入速度: 1mm/s, トリガー設定: なし, 試料温度: 20℃

プランジャー直径: (1) 3mm, (2) 11.3mm, (3) 20mm

(i) コンニャク入りゼリー ———: 試料 A, ———: 試料 B (ii) 寒天ゼリー, ———: 試料 C, ———: 試料 D

試料は表 1 参照.

Bonferroni 検定を行い, 危険率 5% ($p < 0.05$) で平均値間の有意差を検定した. いずれの検定も, JSTAT (フリーのソフトウェア) を用いて行った. 試行は 3 回繰り返し, 再現性を確認したうえで, 代表的な 1 回分の試行の結果を記載した. また, 各試行における変動係数を求め, 3 回繰り返しの平均値を求めた.

実験結果および考察

1. 力学試験における測定条件の検討

(1) プランジャーサイズ

代表的な応力-歪み曲線を図 3 に示す. 直径の異なるいずれのプランジャーを用いた場合でも, 全てのゼリーで

ピークが観察された. ただし, 直径 11.3mm および 20mm の場合, コンニャク入りゼリーでは, 貫入の過程で複数のピークがみられた. 例えば, 直径 20mm のプランジャーを用いた場合, コンニャク入りゼリーでは (図 3 (3) (i)), ピーク①と②, ③と④のように, 歪みが大きく離れた位置に複数のピークが観察された. これに対し, 寒天ゼリーでは (図 3 (3) (ii)), ピーク⑤および⑥のように, 単一のピークが観察された. ゼリーの変形状態を目視観察したところ, コンニャク入りゼリーは, ピーク①, ③では破断しておらず, ②, ④が真の破断点であった. ピーク①, ③については, ゼリーのふちがカップから離れる際に検出される応力ギャップであると考えられる. これに対し, 直径 3

図4 貫入速度によるゼリー試料の破断特性値の変化

試料形状：直径約65mm，高さ約25mm（樹脂製カップに充填した状態），プランジャー形状：直径3mm円柱型，トリガー設定：なし，試料温度：20℃

(1) みかけの破断応力，(2) みかけの破断歪み

A, B, C, Dは試料の種類を表す（表1参照）。

3回繰り返し測定のうち，代表的な1回分のデータを平均±標準偏差（ $n=10$ ）の形で示した。

*は有意差があることを示す（ $p<0.05$ ）。

mmのプランジャーを用いた場合，いずれのゼリー試料でも単一の破断ピークが観察された。直径3mmのプランジャーを用いて貫入速度1mm/sで測定した場合，試料A（コンニャク入りゼリー）と試料C（寒天ゼリー）のみかけの破断応力はともに約 8×10^4 N/m²であった。同様に，試料B（コンニャク入りゼリー）と試料D（寒天ゼリー）のみかけの破断応力はともに約 3×10^4 N/m²であった。測定法の標準化を考えた場合，破断点の判断が測定者に委ねられる条件設定は好ましくない。したがって以下の検討は単一の破断ピークを観察できる直径3mmのプランジャーを用いることとした。なお，この実験では試料に対してプランジャーの表面積が十分に小さく，大変形領域ではプランジャーは底面だけでなく，側面からも力を受けていることに注意する必要がある。側面からの影響の相違が，プランジャーサイズによって応力値が異なる原因と考えられる。

(2) 貫入速度（プランジャーサイズを直径3mmに固定）
同一試料間で比較した場合，全ての試料で貫入速度10

mm/sの方が1mm/sよりみかけの破断応力が小さかった（図4(1)）。破断応力の差は，コンニャク入りゼリーA，およびBで約30%，寒天ゼリーCで約15%，Dで約10%であった。また，コンニャク入りゼリーA，Bでは，貫入速度10mm/sの方が1mm/sよりみかけの破断歪みが小さかった（図4(2)）。これに対し寒天ゼリーC，Dでは貫入速度によってみかけの破断歪みが変化しなかった（図4(2)）。

コンニャク入りゼリーは寒天ゼリーに比べて，みかけの破断応力，破断歪みともに，貫入速度依存性が大きかった。また，10試料の測定を3回繰り返し試行した際のみかけの破断応力，破断歪みの変動係数は，全ての試料で貫入速度1mm/sよりも10mm/sの方が大きかった（図5(1)，(2)）。この結果は，1mm/sよりも10mm/sの方が測定値のばらつきが大きい，すなわち測定の再現性が低いことを示している。さらに，10mm/sのような高速で貫入する場合，加速度の違いから機器によって速度が設定値に到達す

図 5 貫入速度による破断特性値の変動係数の変化

試料形状：直径約 65 mm, 高さ約 25 mm (樹脂製カップに充填した状態), プランジャー形状：直径 3 mm 円柱型,

トリガー設定：なし, 試料温度：20℃

(1) みかけの破断応力の変動係数, (2) みかけの破断歪みの変動係数

A, B, C, D は試料の種類を表す (表 1 参照).

10 試料の測定を 3 回繰り返し, 各試行回における変動係数の平均を求めた.

る時間が異なる可能性が指摘されている¹¹⁾. コンニャク入りゼリーのように速度依存性の大きい試料では, 機器によって測定値の乖離が大きくなる可能性がある. 測定法の標準化を考えた場合, 測定機器を限定しなければならないような条件設定は好ましくない. したがって以後の検討では, 貫入速度を 1 mm/s とした.

(3) トリガー設定 (プランジャーサイズを直径 3 mm, 貫入速度を 1 mm/s に固定)

同一試料間で比較した場合, コンニャク入りゼリー A, B ではトリガー設定値が大きくなると, みかけの試料高さが低下した (小さく検出された) (図 6 (1)). 最大の差は, コンニャク入りゼリー A で約 3 mm, B で約 5 mm であった. 寒天ゼリー C, D では, トリガー設定値による影響はなかった. みかけの破断応力は, 全ての試料でトリガー設定値による影響はなかった (図 6 (2)). しかし, みかけの破断歪みは, コンニャク入りゼリー A, B ではトリガー設定値が大きくなると, 小さくなった (図 6 (3)). 最大の差

は, コンニャク入りゼリー A で約 4%, B で約 15% であった. 寒天ゼリー C, D では, トリガー設定値による影響はなかった. ゲル状食品の力学測定において, トリガーは試料の性状 (歪みに対する応力応答の違い) に応じて設定されるのが一般的であるが, 測定法の標準化を考えた場合, 測定者の判断に委ねられる条件設定は好ましくない. 一方で, トリガーを予め一つに決めると試料の性状によって影響の度合いが変わる可能性がある. また, 10 試料の測定を 3 回繰り返し試行した際のみかけの破断応力, 破断歪みの変動係数は, 全ての試料でトリガー設定値の増加によって増加する傾向がみられた (図 7 (1), (2)). すなわち, トリガー設定値が大きいほど測定の再現性が低いことを示している. したがって以後の検討では, トリガー設定はせず, 一定の高さから一定の駆動距離だけプランジャーを降下させ, 生データ (応力-歪み曲線の立ち上がり地点) から試料高さを求めることとした.

(4) 試料温度 (プランジャーサイズを直径 3 mm, 貫入速

図6 トリガー設定によるゼリー試料の破断特性値の変化

試料形状：直径約65mm、高さ約25mm（樹脂製カップに充填した状態）、プランジャー形状：直径3mm円柱型、貫入速度：1mm/s、試料温度：20℃

(1) みかけの試料高さ、(2) みかけの破断応力、(3) みかけの破断歪み

A, B, C, Dは試料の種類を表す（表1参照）。

3回繰り返し測定のうち、代表的な1回分のデータを平均±標準偏差（ $n=10$ ）の形で示した。

*は有意差があることを示す（ $p < 0.05$ ）。

度を1mm/sに固定し、トリガー設定なし）

同一試料間で比較した場合、全ての試料で5℃の方が20℃よりみかけの破断応力が大きくなった（図8（1））。みかけの破断応力の差は、コンニャク入りゼリーAで約20%、Bで約15%、寒天ゼリーCで約15%、Dで約11%であり、コンニャク入りゼリーの方が大きくなる傾向にあった。また、みかけの破断歪みは、コンニャク入りゼリーA、

Bでは5℃の方が20℃より小さくなったが、寒天ゼリーC、Dでは5℃の方が20℃より大きくなった（図8（2））。みかけの破断歪みの差は、コンニャク入りゼリーAで約12%、Bで約11%、寒天ゼリーCで約5%、Dで約7%であり、コンニャク入りゼリーの方が大きかった。特にコンニャク入りゼリーでは、温度によって測定値の乖離が大きくなることに注意が必要である。

図 7 トリガー設定による破断特性値の変動係数の変化

試料形状：直径約 65 mm, 高さ約 25 mm (樹脂製カップに充填した状態), プランジャー形状：直径 3 mm 円柱型,

貫入速度：1 mm/s, 試料温度：20℃

(1) みかけの破断応力の変動係数, (2) みかけの破断歪みの変動係数

A, B, C, D は試料の種類を表す (表 1 参照).

10 試料の測定を 3 回繰り返し, 各試行回における変動係数の平均を求めた.

以上の結果から, コンニャク入りゼリーの力学測定条件を以下の通り決定した.

- ・試料形状 直径約 65 mm, 高さ約 25 mm の樹脂製カップに充填された状態 (カップから取り出さず, そのまま測定に供する)
- ・プランジャー形状 直径 3 mm, 円柱
- ・変形様式 貫入
- ・貫入速度 1 mm/s
- ・トリガー設定 なし
- ・温度 20℃

ここで測定温度について, テクスチャーアナライザーをはじめとする力学試験機はほとんどが開放系であり, 測定中の試料の温度を室温以外の一定温度に保つことは実用的に難しい. 測定法の標準化を考えた場合, 測定温度は 20℃とすることが実的に妥当と考えられた.

コンニャク入りゼリーの破断特性値は, 寒天ゼリーに比べ測定条件による影響を受けやすい. これは, コンニャク入りゼリー特有の力学特性に起因する.

コンニャク入りゼリーは歪み 50% 以上の大きい歪み領

域で破断するのに対し, 寒天ゼリーは歪み 10% 以下の小さい歪み領域で破断する. コンニャク入りゼリーは歪みに対して耐性がある (構造が柔軟で, 変形性が高い) のに対し, 寒天ゼリーは歪みに対して脆弱である. このため, コンニャク入りゼリーでは大きい歪みを印加してもゼリーに亀裂が入ることなく, プランジャーにゲルが引き込まれ, プランジャーサイズが大きくなるほど引き込まれるゲルの表面積が大きくなる. これがゼリーのカップからの剥がれによって生じる応力ギャップの原因であり, 破断を伴わないピークとして観察される. 一方, 寒天ゼリーはプランジャーサイズによらず小さい歪みで亀裂が入り, プランジャーにゲルが引き込まれることなく破断に至るため, 破断による単一のピークしか観察されない. 貫入試験の場合, 試料サイズが変わってもプランジャーが試料から受ける側面効果が一定になるようにプランジャーのサイズを決める必要があり, 通常試料に対して 1/3 以下にすべきといわれている¹²⁾. 本検討において, 直径 3 mm のプランジャーを用いた場合の試料とプランジャーのサイズ比は 3/65 (≒ 1/22) であり, このサイズ比を十分に小さくすることでコ

(1)

(2)

図8 測定温度によるゼリー試料の破断特性値の変化

試料形状：直径約 65 mm, 高さ約 25 mm (樹脂製カップに充填した状態), プランジャー形状：直径 3 mm 円柱型, 貫入速度：1 mm/s, トリガー設定：なし

(1) みかけの破断応力, (2) みかけの破断歪み

A, B, C, D は試料の種類を表す (表 1 参照).

3 回繰り返し測定のうち, 代表的な 1 回分のデータを平均 ± 標準偏差 ($n = 10$) の形で示した.

* は有意差があることを示す ($p < 0.05$).

コンニャク入りゼリー特有の引き込まれ効果を排除できると考えられる。図 3 に示す応力-歪み曲線から、コンニャク入りゼリーは寒天ゼリーに比べて弾性限界が大きいことがわかる。弾性限界を超える歪み領域において、直径 3 mm のプランジャーでは、コンニャク入りゼリーと寒天ゼリーは同程度の応力低下である。これは脆性破壊に近い挙動であり、亀裂が一気に広がることでゲルの破断が瞬時に起こることを示している¹³⁾。これに対し直径 11.3 mm および 20 mm のプランジャーの場合、コンニャク入りゼリーは寒天ゼリーに比べて弾性限界を超える歪み領域での応力低下が小さく、ゲルの破断が緩慢に起こる。試料とプランジャーサイズ比を十分に小さくすることで ($\div 1/22$)、コンニャク入りゼリーのような変形性の高い試料でも脆性破壊に近い破壊様式でゲルを破断させ、明確に破断点を得ることがで

きる。

コンニャク入りゼリーは寒天ゼリーに比べて粘性的な性質が強いため、遅い変形（本検討では貫入）速度では応力緩和がより進むと考えられる。つまり、エネルギーがゲル内部に貯蔵されず、熱としてゲル外部に散逸する。結果としてコンニャク入りゼリーは寒天ゼリーに比べて変形速度依存性が大きくなるとともに、遅い変形速度の方が試料の破断に高い歪みと応力を要することになる。

図 3 に示す応力-歪み曲線から、特に歪み 20% 以下の低歪み領域において、コンニャク入りゼリーは初期弾性率が小さく、歪みの増加に伴い緩やかに応力が増加するのに対し、寒天ゼリーは初期弾性率が大きく、急激に応力が増加することがわかる。このためコンニャク入りゼリーでは、ある程度試料を歪ませないと検出される荷重値がトリ

図 9 多糖類の膨潤時間によるゼリー試料の破断特性値の変化

試料形状：直径約 65 mm, 高さ約 25 mm (樹脂製カップに充填した状態), プランジャー形状：直径 3 mm 円柱型, 貫入速度：1 mm/s, トリガー設定：なし, 試料温度：20℃

(1) みかけの破断応力, (2) みかけの破断歪み

A, B, C, D は試料の種類を表す (表 1 参照).

3 回繰り返し測定のうち, 代表的な 1 回分のデータを平均 $\pm$ 標準偏差 ($n = 10$) の形で示した.

* は有意差があることを示す ($p < 0.05$).

ガー設定値に到達せず, またゼリーの強度 (ゲル化剤の濃度) によっても歪みに対する応力応答が異なるため, トリガー設定値によって測定値, 特に破断歪みが変化する原因となる. 破断応力の小さい (すなわち, 歪みに対する応力応答が緩慢な) コンニャク入りゼリーほど, また, トリガー設定値が大きいほど, 測定値の乖離が大きくなると考えられる. すなわち, トリガーを設定した場合, プランジャーがゼリー表面に接した時点ではなく, ゼリーの内部まで貫入が進んだ時点で, データの取り込みが開始される. 一方, 寒天ゼリーの場合, トリガーを設定しても, 歪みに対する応力応答が敏感であり, トリガーを設定しない場合と比較しても測定値の乖離がほとんどない.

コンニャク入りゼリーの方が寒天ゼリーに比べて温度依存性が高いことは, コンニャク入りゼリーにおけるゲルの架橋構造の熱安定性が寒天ゼリーよりも低いことに関係すると考えられる. コンニャク入りゼリーでは, カラギナンがゲルの骨格 (架橋点) を形成し, ローカストビーンガムとコンニャクマンナンはカラギナンと弱い分子会合する

か¹⁰⁾, あるいはカラギナンの網目構造に埋め込まれた状態で存在すると考えられる¹⁵⁾¹⁶⁾. そのためローカストビーンガムおよびコンニャクマンナンの分子の運動性が高く, 粘性的な性質が強い. 温度上昇によってカラギナンとローカストビーンガム, あるいはカラギナンとコンニャクマンナンの会合状態が弱くなるか, あるいは網目構造を埋めていたローカストビーンガムあるいはコンニャクマンナンの束縛状態が緩むことにより破断特性が変化する (破断応力が低下する) ものと考えられる.

2. ゼリーの破断特性値に調製条件が与える影響の検討

(1) 膨潤時間

1 項で決定した測定条件に基づいて力学試験を行った. 同一試料間で比較した場合, コンニャク入りゼリー A, B では, 膨潤時間の増加に伴いみかけの破断応力が増加したが, 寒天ゼリー C, D では, 膨潤時間によってみかけの破断応力は変化しなかった (図 9 (1)). また, コンニャク入りゼリー A では, 60 分まで膨潤時間の増加に伴ってみかけの破断歪みが増加した (図 9 (2)). コンニャク入りゼ

図 10 試料の保存期間によるゼリー試料の破断特性値の変化

試料形状：直径約 65 mm, 高さ約 25 mm (樹脂製カップに充填した状態), プランジャー形状：直径 3 mm 円柱型, 貫入速度：1 mm/s, トリガー設定：なし, 試料温度：20℃

(1) みかけの破断応力, (2) みかけの破断歪み

A, B, C, D は試料の種類を表す (表 1 参照).

3 回繰り返し測定のうち, 代表的な 1 回分のデータを平均 ± 標準偏差 ($n = 10$) の形で示した.

* は有意差があることを示す ($p < 0.05$).

リー B でも 60 分まで膨潤時間の増加に伴いみかけの破断歪みが増加する傾向がみられた (図 9 (2)). 寒天ゼリー C, D では膨潤時間によってみかけの破断歪みは変化しなかった.

(2) 保存期間

同一試料間で比較した場合, 寒天ゼリー D の 1 日後と 7 日後で差がみられた以外, 保存日数によってみかけの破断応力は変化しなかった (図 10 (1)). 一方, コンニャク入りゼリー A, B は, 保存日数の増加に伴いみかけの破断歪みが減少した (図 10 (2)). 試料 A では調製から 14 日後で約 10%, B では 15% 程度の減少がみられた. 寒天ゼリー C, D では保存日数によってみかけの破断歪みは変化しなかった.

コンニャク入りゼリーの破断特性値は, 寒天ゼリーに比べて試料の調製条件による影響を受けやすい. コンニャク入りゼリーにおける力学測定の再現性と普遍性を確保するためには, 測定条件だけでなく試料の調製条件も統一する必要がある. 本検討では, その一例として多糖類の膨潤時

間とゼリー試料の保存期間をとりあげたが, いずれもコンニャク由来のマンナンが関係しており, したがってコンニャク入りゼリーに特徴的な現象といえる. まず, コンニャク入りゼリーの破断特性値が膨潤時間によって変化する原因として, コンニャク由来のマンナンの水溶解性, すなわち, 水に膨潤するが, 完全溶解 (分子分散) しにくいという特徴が考えられる⁴⁾¹⁴⁾. 膨潤時間の増加に伴って水和が進行することで, 破断応力が増加するものと考えられる. 先に述べた分子モデル¹⁰⁾¹⁵⁾¹⁶⁾に従えば, カラギナンの網目構造中に埋め込まれたマンナンが水和, 膨潤して, 網目中の充填密度が高くなるか, あるいはマンナンが溶解してカラギナンとの分子会合が促進されるほど, ゲルの破断応力, 破断歪みが大きくなると予想される. 一方, 寒天は加熱により水中でほぼ完全に溶解するため¹⁷⁾, 膨潤時間による影響が小さいと考えられる.

さらに, コンニャク入りゼリーは寒天ゼリーに比べて保存期間による破断特性値, 特に破断歪みの変化が大きい. コンニャク由来のマンナンは, 低 pH 領域下で加水分解に

よって低分子化したり¹⁸⁾¹⁹⁾、分子の脱会合が起こる可能性がある。これらの変化によって経時的に膨潤粒子による充填効果が小さくなり、破断歪みが小さくなるものと考えられる。マンナンはゲルの網目形成には大きく寄与しないため、架橋点の数はほとんど変わらず、したがって破断応力の変化が破断歪みに比べて小さいものと考えられる。

要 約

コンニャク入りゼリーの破断特性に及ぼす測定条件および調製条件の影響を検討した。コンニャク入りゼリーは比較として用いた寒天ゼリーに比べて測定条件の影響を受けやすいことがわかり、この結果をもとに測定の実現性、普遍性および実用性という観点から力学測定条件を決定した。さらに、コンニャク入りゼリーは、膨潤時間のような調製条件によっても破断特性値が変化することが明らかになった。コンニャク入りゼリーの力学試験方法を標準化する際に、これらの知見は有益である。

文 献

- 1) 沖増 哲, 序説, 「コンニャクの科学」, 第2版 (溪水社, 広島), pp. 10-30 (1993).
- 2) 清水寿夫, グルコマンナンの機能と利用, FFI ジャーナル, **208**, 914-921 (2003).
- 3) 飯田博樹, カラギナン-コンニャク混合ゲルの力学物性, 熱物性に及ぼすスクロースの影響, FFI ジャーナル, **159**, 130-142 (1994).
- 4) 吉村美紀, 西成勝好, コンニャクグルコマンナン, 「天然・生体高分子材料の新展開」, 宮本武明, 赤池敏宏, 西成勝好編, (シーエムシー出版, 東京), pp. 106-110 (2003).
- 5) Nishinari, K., Williams, P. A. and Phillips, G. O., Review of the physico-chemical characteristics and properties of konjac mannan. *Food Hydrocolloids*, **6**, 199-222 (1992).
- 6) 神山かおる, 巻頭言 咀嚼により窒息事故は防げないか, 日本咀嚼学会雑誌, **18**, 93-94 (2008).
- 7) 消費者庁, 特定保健用食品許可公示, 許可番号 1253-1256, (2010. 8. 23).
- 8) 神山かおる, テクスチャー特性, 「食感創造ハンドブック」, 西成勝好, 大越ひろ, 神山かおる, 山本隆編, (サイエンスフォーラム, 東京), pp. 185-191 (2005).
- 9) 種谷真一, 嗜好・好感性とテクスチャ, 「食品のテクスチャー評価の標準化」, 森 友彦, 川端晶子編, (光琳, 東京), pp. 43-62 (1997).
- 10) Kohyama, K., Iida, H. and Nishinari, K., A mixed system composed of different molecular weights konjac glucomannan and kappa carrageenan: large deformation and dynamic viscoelastic study. *Food Hydrocolloids*, **7**, 213-226 (1993).
- 11) 野内義之, 安食雄介, 飛塚幸喜, 佐々木朋子, 神山かおる, 2 バイトテクスチャー試験における試験速度条件の検討, 日本食品科学工学会誌, **59**, 96-103, (2012).
- 12) Malcolm Bourne, Principles of objective texture measurement. In "Food Texture and Viscosity", 2nd ed, (Academic Press, San Diego), pp. 107-188, (2002).
- 13) Malcolm Bourne, Physics and texture. In "Food Texture and Viscosity", 2nd ed, (Academic Press, San Diego), pp. 59-106, (2002).
- 14) 沖増 哲, コンニャクマンナンの化学, 「コンニャクの科学」, 第2版 (溪水社, 広島), pp. 117-157 (1993).
- 15) Cairns, P., Miles, M.J., Morris, V.J. and Brownsey, G.J., X-ray fibre-diffraction studies of synergistic, binary polysaccharide gels. *Carbohydrate Research*, **160**, 411-423 (1987).
- 16) Cairns, P., Miles, M. J. and Morris, V. J., X-ray fibre-diffraction studies on konjac mannan-kappa carrageenan mixed gels. *Carbohydrate Polymers*, **8**, 99-104 (1988).
- 17) 國崎直道, 佐野征男, 海藻由来の食品多糖類, 「食品多糖類」, (幸書房, 東京), pp. 94-140 (2001).
- 18) Cheng, L.H., Abd Karim, A. and Seow, C.C., Effects of acid modification on physical properties of konjac glucomannan (KGM) films. *Food Chemistry*, **103**, 994-1002 (2007).
- 19) Ojima, R., Makabe, T., Prawitwong, P., Takahashi, R., Takigami, M. and Takigami, S., Rheological property of hydrolyzed konjac glucomannan. *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, **34**, 477-480 (2009).

(平成 23 年 6 月 8 日受付, 平成 23 年 10 月 26 日受理)