報 文

コンニャクマンナンゲルの離水要因と離水量の予測

河 村 大 造*・前 梶 健 治*

Studies on the Syneresis of Konjac Mannan Gel

Daizo KAWAMURA* and Kenji MAEKAJI*

* Hiroshima Food Research Institute,
12-70, Hiji Yamahon-machi, Minami-ku, Hiroshima-shi, 730

The analysis of factors affecting the syneresis of konjac mannan (KM) gel was carried out, and an empirical equation was obtained for predicting the degree of syneresis during storage. SEIKO (konjac flour containing *ca.* 90% of KM) was used as a raw material. The syneresis of KM gel proceeded with the elapse of storage period until the equilibrium was established after 20-30 days. The degree of syneresis, which was defined as the percentage of weight loss of KM gel after 30-day storage, decreased almost linearly with the increase in the concentration of KM and in the pH value of the gelling mixture. With the rise in gelation temperature and the depression in storage temperature, the degree of syneresis fell in a similar manner. The commercial grade of SEIKO (evaluated by the rheological properties of KM sol), partial substitution of KM with another polysaccharide, and the swelling time of SEIKO had little or no influence on syneresis. On the basis of these findings, an equation to estimate the degree of syneresis at equilibrium was given as follows:

$$Y = -3.0C - 0.22T - 4.9P + 0.17t + 89.5$$

where Y is the degree of syneresis (%), C the concentration of SEIKO (%), T the gelation temperature ($^{\circ}\text{C}$), P the pH value of gelling mixture, and t the storage temperature ($^{\circ}\text{C}$). It was confirmed by applying this equation to KONNYAKU (a commercial product) that the equation is available for the prediction of the degree of syneresis of KM gel.

(Received July 21, 1980)

一般に、ゲル状の食品は長期間静置した場合、母液を放出して収縮し、いわゆる離漿現象を起こす。コンニャクマンナン（以下 KM と略記する）-水系のゲルであるこんにゃくも、製造後徐々に離水してゲルが硬化し、これが商品としての品質劣化を招いていることも少なくない。この離水を防止することは、製品の品質管理上はもち論のこと、原料を合理的に利用する上でもきわめて重要な意義をもつものと考えられる。多糖類を主体とする食品については多くの食品加工上の研究がある¹⁾が、こんにゃくの離水現象に関する研究はほとんどなく、公にされた知見は皆無である。そのため、製品の離水量を製造の段階で予測すること、あるいはその離水を防ぐこと

は現段階では不可能に近い。それで、この研究ではこんにゃくの離水防止策確立の一環として、離水要因を把握し、離水量を予測する方法について検討した。

実 験 方 法

1. 材 料

(1) こんにゃく精粉

真空凍結乾燥精粉、通風乾燥精粉および市販精粉を使用した。真空凍結乾燥精粉は、既報²⁾の方法に従い、真空凍結乾燥した荒粉を常法で搗精して得たものである。この精粉の一部は篩別し、40~100 メッシュの画分を集め、メタノールおよびジエチルエーテルで順次洗浄した

* 広島県食品工業試験場（〒730 広島市南区比治山本町 12-70）

のち、減圧乾燥した³⁾。これを洗浄精粉(水分8.2%,灰分4.9%)と称し、特に断らない場合の試料はこれで調製した。通風乾燥精粉は、80°Cの熱風(電気ヒーターまたは重油バーナーで加熱)で乾燥した荒粉を常法で搗精して得たものである。市販精粉は、製造直後に購入したものである。なお、これらの精粉はいずれも入手後直ちに密封し、使用時まで低温(3~5°C)で貯蔵した。

(2) 多糖類

供試した多糖は、キサンタンガム(三栄化学工業株式会社, 商品名サンエース), ブルラン(林原株式会社, $\bar{M}_n 30 \times 10^4$), ローカストビーンガム(上野製菓株式会社, 食品用), アルギン酸ナトリウム(半井化学薬品株式会社, 1%水溶液の25°Cにおける粘度が1,000 cps), グアガム(武田薬品工業株式会社, 商品名オルノーG1)およびカードラン(武田薬品工業株式会社)の6種類であった。

(3) 凝固剤

特に断らない場合には凝固剤として、市販試薬1級のリン酸三ナトリウム(12水塩)を用いた。凝固剤の影響をしらべる試料の調製には、前記リン酸三ナトリウムのほか、水酸化カルシウムおよび炭酸ナトリウム(いずれも市販試薬1級)を用いた。凝固に及ぼすpHの影響をみる試料の場合には、炭酸ナトリウム-重炭酸ナトリウム緩衝液およびリン酸水素二ナトリウム-水酸化ナトリウム緩衝液を用いた。精粉品質を測定する(アミログラフ使用)場合には、市販試薬1級の水酸化カルシウムを用いた。

2. 精粉品質の測定

既報³⁾の方法に準じ、アミログラフ(Brabender Amylograph VA-1型)を用いて、次のようにして精粉の品質を測定した。即ち、一定量の精粉(凝固剤添加直前のBU値が、600~700となる量)を425 mlの水で溶解し、25 mlの凝固剤溶液を加え、アミログラムにピークが現れるまで、粘度測定を続けた。そして、凝固前のBU値(H)とピークのBU値(h)とから、 $h/(H-50)$ の値($=\tan \theta$)を求め、これを精粉品質の指標とした。なお、アミログラフの使用条件は、Table 1に示したとおりである。

3. 試料の調製

シグマ型ミキサーを取り付けたブラストグラフ(Brabender社製)を用い、既報⁴⁾の方法に準じ、次のようにして調製した。それぞれのこんにゃく精粉を10°Cの水600 mlに加え、時々、かくはんしながら、2時間、膨潤させた。これに、60 mlの凝固剤溶液を加え、5分

Table 1 Operating condition of amylograph

Konjac flour	ca. 4.5 g*
Water	450 ml
Rotation of sample bowl	75 rpm
Temperature	30°C
Sensitivity	700 cm·g
Chart speed	5 mm/min

* Quantity necessary to attain of 600-700 BU value

間、激しくかくはんした後、素早くステンレス製遠沈管に詰め、20分間、10,000 rpm ($1.4 \times 10^4 G$)で遠心分離した。ついで、80°Cの湯浴中で1時間加熱してゲル化させ、流水で冷却した後、低温(5°C)で一定期間、熟成させて試料とした。多糖類の影響をしらべる場合には、洗浄精粉の一部(精粉の10%相当)をそれぞれの多糖に代え、洗浄精粉のみの場合と同様に処理して試料を調製した。

市販こんにゃくの離水率を測定する場合には、広島市内のこんにゃく製造工場で製造された直後の生詰め包装こんにゃく(水分97.1%,灰分0.5%)を試料とした。

4. 試料の貯蔵

試料を広口びんに入れ、その表面が完全に覆われるように、トルエンを加えて密封し、特に断らない限り、25°Cで30日間、静置して貯蔵した。

市販こんにゃくの場合は、包装体のまま、40°Cで貯蔵した。

5. 離水率の測定

一定重量の試料を貯蔵した後、ゲルの重量を測定し、その減量を求めた。そして、その減量を離水量とみなし、その貯蔵前の重量に対する百分率を離水率とした。市販こんにゃくの場合は、多数の包装品を定温下に貯蔵しておき、経日的に3個体宛、開封してこんにゃく重量を測定し、包装時の平均重量との差から、離水率を算出した。

実験結果および考察

1. 原料が離水率に及ぼす影響

(1) 精粉濃度の影響

精粉濃度を2.0~4.0%としたときの離水率をFig. 1に示した。精粉濃度の上昇につれて、離水率は、ほぼ直線的に減少したが、3.5%以上では、やや緩慢となった。精粉濃度が高い程、水素結合の束縛をうける分子が増加し、自由水が減少する。従って、精粉濃度上昇につれて、離水率が減少すると考えられる。

Fig. 1 Effect of concentration of konjac flour on syneresis

(2) 精粉品質の影響

一般に、精粉品質を表す $\tan \theta$ とゲル強度との間には、強い相関関係がある⁶⁾。また、ゲル強度と離水率との間には、相関関係があると考えられる⁶⁾ので、 $\tan \theta$ と離水率との間にも、かなりの相関関係があると推定される。それで、品質を異にする精粉で調製した試料の離水率を測定し、結果を Table 2 に示した。一応、品質の

Table 2 Dependence of syneresis on kinds of konjac flours

No.	Konjac flour		Degree of $\tan \theta$	syneresis (%)
	Variety*	Method of drying**		
1	Z	H ₁	1.03	11.8
2	Z	H ₁	1.05	10.1
3	Z	F	1.20	9.5
4	Z	H ₂	0.87	11.6
5	S	H ₁	0.99	10.4
6	Z	F	1.24	10.4
7	Z	F	1.26	10.1
8	Z	H ₁	1.02	10.4
9	Z	H ₁	1.03	9.9
10	S	H ₁	1.01	9.2
11	H	H ₁	1.03	9.6
12	Z	H ₁	1.01	12.0
13	Z	H ₁	1.03	8.8

* Z, Zairai; S, Shina; H, Harunakuro

** H₁, Hot air drying (electric heater);

H₂, Hot air drying (heavy oil burner);

F, Freeze drying

劣るものほど⁷⁾、離水率は大きい傾向にあったが、品質間の差は、それほど顕著ではなかった。 $\tan \theta$ と離水率の相関係数を求めてみても、 $r = -0.231$ (危険率 5 % で有意でない) であった。従って、離水率は精粉品質にあまり依存しないといえるが、この点については、今後、さらに検討の必要があろう。

(3) 多糖類混合の影響

多糖類を混合した試料の離水率を Table 3 に示した。

Table 3 Effect of addition of polysaccharides* on syneresis of KM gel

Polysaccharides	Degree of syneresis (%)
Xanthan gum	10.0
Pullulan	10.7
Locust bean gum	8.1
Sodium alginate	8.3
Guar gum	9.4
Curdlan	11.0
none (3.0% Konjac flour)	9.8
none (2.7% Konjac flour)	10.1

* Quantity corresponding to 10% of KM was substituted with each polysaccharide

精粉濃度を同じ 2.7 % にして多糖類の添加と無添加との試料を比較すると、多糖類を添加した試料の離水率は減少した。しかし、総濃度を一定の 3.0 % にした場合には、精粉濃度 3.0 % の試料に比較して、ローカストビーンガムまたはアルギン酸ナトリウムを混合したものが、やや離水率が小さいのみで、その他のものは、ほぼ同程度であった。従って、多糖類を混合した場合、ゲルの品質改善はともかく、離水率の減少は期待できないことがわかった。

2. 加工法による離水改善の効果

(1) 膨潤時間の影響

精粉の膨潤・溶解状態は経時的にかなり異なり⁸⁾、ゲルの性状も膨潤時間によって変化する⁴⁾ので、膨潤時間と離水率とが、どのような関係にあるかをみた。精粉を水に加えた時点から、凝固剤を添加する時点までの時間を膨潤時間とし、その時間を変化させて離水率を測定し、結果を Fig. 2 に示した。膨潤時間が 1~20 時間では、離水率はほとんど変化しなかった。このことから、KM の分散状態はゲルの離水にそれほど大きな影響を及ぼさないことがわかった。

(2) 加熱温度の影響

ゲル化温度を 40~90℃ として、1 時間加熱した試料についての離水率を Fig. 3 に示した。離水率は 40℃ の

Fig. 2 Effect of swelling time on syneresis

Fig. 3 Effect of gelation temperature on syneresis

とき最も大きく、80°C 付近まで直線的に減少した。しかし、80°Cを越えると、その減少の割合は非常に小さくなった。80°C 付近まで直線的に離水率が減少したのは、高温では脱アセチル化の速度が大きい⁹⁾ため、温度が高いほどゲルが早く安定な構造をとるためと思われる。また、低温では水和の状態が不十分であったということも考えられる。

(3) 凝固剤の種類の影響

凝固剤の種類および濃度によってゲル化速度およびゲルの性状は大きく異なる⁹⁾¹⁰⁾。それで、3種類の凝固剤を用いて調製した試料の離水率を測定し、その結果を Fig. 4 に示した。ここでも、凝固剤の種類および濃度に

Fig. 4 Effect of gelatinizer on syneresis

○ $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ △ Na_2CO_3 □ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

よって値が非常に大きく異なった。KM のゲル化反応は、見かけ上、凝固剤の種類および濃度に依存するが、実際にはそれらには直接依存せず、反応溶液の pH に依存することを既に報告した¹⁰⁾。離水の場合にも同様な傾向があるか否かをしらべるため、離水率と凝固時の溶液の pH との関係を求めた。Fig. 5 に示したように離水率

Fig. 5 Plot of the degree of syneresis against pH value of gelling mixture

○ $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ △ Na_2CO_3 □ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

は pH の上昇につれて、ほぼ直線的に減少した。このことは、離水率も溶液の pH 値に依存することを示唆する。

(4) 溶液の pH 値の影響

離水率が KM 溶液の pH に依存することを確認するために、凝固剤の代わりに種々の pH 値の緩衝液を加えて試料を調製し、それらの試料の離水率をしらべた。その結果を Fig. 6 に示した。pH の上昇につれて、離水

Fig. 6 Effect of pH on syneresis

- Na₂CO₃-NaHCO₃ buffer solution
- Na₂HPO₄-NaOH buffer solution

率は pH 12 まではほぼ直線的に減少した。しかし、pH 12 を過ぎると減少が著しく緩慢になった。また、pH 値が同じであれば、緩衝液の種類が異なっても離水率には、大きな差は認められなかった。従って、離水率もゲル化における誘導反応速度¹⁰⁾および脱アセチル化率¹¹⁾と同様、ほぼ pH 値のみに依存すると考えられる。

3. 離水率に及ぼす貯蔵の影響

(1) 貯蔵期間の影響

太田ら⁴⁾は、こんにゃく試料を約 5°C で貯蔵した場合、調製後 5 日頃から離水現象がみられることを指摘した。それで、試料を 3°C および 40°C で貯蔵し、経時的に離水率がどのように変化するかを調べてみた。その結果を Fig. 7 に示した。貯蔵期間が 5 日ですでにかなりの離水率が認められるが、約 20 日でほぼ平衡状態に達することがわかる。離水によってゲル中の KM 濃度は上昇し、ある点で平衡に達する。このことから、この平衡状態の組成をもつゲルを調製すれば離水が起こらないはずであるが、実際には一定期間貯蔵すれば離水が認められる。

Fig. 7 Time course of syneresis

- Stored at 3°C
- Stored at 40°C

従って、KM 濃度によって安定なゲル構造に差違のあることが推定されるが、この点については今後検討する予定である。

(2) 貯蔵温度の影響

貯蔵温度を 3~40°C としたときの試料の離水率を Fig. 8 に示した。貯蔵温度の上昇に伴って、離水率は

Fig. 8 Effect of storage temperature on syneresis

直線的に増大した。これは、KM ゲルがエントロピー弾性体としての挙動を示す¹¹⁾ため、温度上昇に伴って、KM 分子の収縮が起こり水和水が減少するためと思われる。また、結合点以外の部分は、高分子相互の作用も少なく、ミクロブラウン運動も相当自由である。さらに、多量の水を含むため鎖状分子は多少伸びた状態にある。そのために高温で貯蔵すると貯蔵中に結合点が増加して、その結果として水が放出されるのではないかと考えられる。

4. 市販こんにゃくの離水率

市販こんにゃく試料を 40°C で貯蔵したときの離水率を Fig. 9 に示した。洗浄精粉で調製した試料と比較し

Fig. 9 Time course of syneresis of commercial KONNYAKU

て早い時点での離水率がかなり大きい。また、離水率が平衡状態に達するまでの期間がやや長く、約 30 日であった。これらの相違の原因は、明らかではないが、製品中に精粉および凝固剤のほかに、海草粉末が混在すること、ゲル化後振動あるいは歪の負荷があること、各製品ごとに組成が均一ではないことなどによるものではないかと思われる。

5. こんにゃくの離水率の予測

前項までの結果から、離水に影響を及ぼす重要な因子は、精粉濃度、ゲル化温度、溶液の pH および貯蔵温度の四つであることがわかった。しかも、これらの要因の大きさと離水率との関係はいずれもほぼ一次式で表わすことができた。それで、この四つの要因がそれぞれ独立したものであると仮定すれば、実用的な範囲では、次の式が成立するはずである。すなわち、

$$Y = -3.0C - 0.22T - 4.9P + 0.17t + 89.5$$

ただし、Y は離水率 (%), C は精粉濃度 (%), T はゲル化温度 (°C), P は溶液の pH そして t は貯蔵温度 (°C) である。もし、仮定が正しければ、上記四要因の大きさが定まれば、この式により平衡に達したときの KM ゲルの離水率を予測することができることになる。事実、洗浄精粉を使用したゲルの場合には実測値と計算値とはよく一致している。例えば、ゲル化温度が 50°C のとき (精粉濃度 3.0%, 溶液の pH 11.9, 貯蔵温度 25°C), 実測値 15.2%, 計算値 15.4% となり、溶液の pH 11.20 のとき (精粉濃度 3.0%, ゲル化温度 80°C, 貯蔵温度 25°C), 実測値 11.6%, 計算値 12.3% となる。それで、この式を市販こんにゃくに適用してその妥当性を確かめた。この試料の場合、精粉濃度は 2.7%, ゲル化温度は 80°C, 溶液の pH は 11.9, そして貯蔵温度は 40°C であるから、離水率を計算すると 11.7% となる。実測値は貯蔵期間 30 日の時点で 10.6% であったので、実測値と計算値とはかなりよく一致しているといえる。従って、ここに得られた実験式はこんにゃくの離水率の予測が一応可能な式と考えられる。しかし、市販製品のいずれの場合についても適用可能な式であるか否かは今後の検討にまたねばならない。

要 約

こんにゃくの離水に及ぼす原料、加工、貯蔵条件の影響についてしらべ、離水率 (離水重量の当初のゲル重量に対する百分率) の予測法について検討した。その結果は次のとおりであった。

(1) 精粉濃度が高いほど、離水率は小さくなったが、精粉品質 (精粉溶液の力学的性状) はほとんど影響を及ぼさなかった。また、精粉の一部を他の多糖に替えても離水率はほとんど減少しなかった。

(2) ゲル化温度が高いほど、そして凝固時の溶液の pH 値が大きいほど、離水率は小さかった。しかし、精粉の膨潤時間 (1~20 時間) は、離水率にほとんど影響を及ぼさなかった。

(3) ゲルの貯蔵期間が長くなるにつれ、離水率は増大したが、20 日前後で平衡に達した。また、貯蔵温度が高いほど、離水率は増大した。

(4) 以上の結果から、離水を支配する主要因子は、精粉濃度、ゲル化温度、溶液の pH、貯蔵温度の四つであり、しかも離水率は各要因の大きさの一次関数で表わされることがわかった。それで、平衡状態となったとき (30 日貯蔵) の離水率を予測する式を作成した。すなわち、

$$Y = -3.0C - 0.22T - 4.9P + 0.17t + 89.5$$

ただし、 Y は離水率 (%), C は精粉濃度 (%), T はゲル化温度 ($^{\circ}\text{C}$), P は溶液の pH そして t は貯蔵温度 ($^{\circ}\text{C}$) である。この式は市販こんにゃくに適用した場合、計算値と実測値とがほぼ一致したが、市販製品いずれについても適用可能かどうかは、今後の検討にまたねばならない。

文 献

- 1) 西出英一：日食工誌，**13**，334(1966)；平光 武・原田典宣・林 金雄：日食工誌，**17**，515(1970)；木村良和・渡辺隆夫・石束哲男：日食工誌，**18**，333 (1971)；永沢 信：食品コロイド学，(共立出版)，p. 199 (1967)。

- 2) 前梶健治：農化，**52**，251 (1978)。
- 3) МАЕКЖИ, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **38**，315 (1974)。
- 4) 太田義雄・前梶健治：農化，**54**，741 (1980)。
- 5) 太田義雄・前梶健治：昭和 50 年度日本農芸化学会西日本支部大会講演要旨集，p. 16 (1975)。
- 6) 布施恒明・山口直彦：日食工誌，**25**，268(1978)。
- 7) 太田義雄・前梶健治：広島食品工試研究報告，**14**，23 (1977)。
- 8) 沖増 哲・岸田典子：日食工誌，**14**，338(1967)。
- 9) 前梶健治：農化，**52**，513 (1978)。
- 10) 前梶健治：農化，**52**，485 (1978)。
- 11) 平井西夫：日化誌，**73**，65 (1952)。

(昭和 55 年 7 月 21 日受理)

新 刊 紹 介

Principles of Food Packaging

Staley Sachrow and Roger C. Griffin, Jr. 共著

食品包装の基礎技術の解説書である。缶・ビン詰に始まる包装技術の歴史、殺菌の原理に続いて食品別に技術の紹介がなされている。すなわち、食肉、卵、牛乳、魚

介、野菜、果実、油脂、調味料、飲料、菓子、穀類、スナックフーズである。最後に米国の食品包装に関する規制、基準の種別が紹介されている。写真は多いが、アート印刷でないのでやや鮮明度に欠けるのが残念である。

A 5 版 484 頁

AVI Publishing Co.

Westport, Connecticut, USA 32 ドル