

愛玉子水溶性多糖ゾルおよびゲルのレオロジー的性質

鈴野 弘子, 内堀 佳子*, 澤山 茂, 川端 晶子

(東京農業大学農学部, * 松戸市教育委員会)

平成3年3月2日受理

Rheological Properties of Aqueous Polysaccharide Sols and Gels Prepared from Jelly Fig

Hiroko SUZUNO, Yoshiko UCHIBORI,* Shigeru SAWAYAMA
and Akiko KAWABATA

Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture, Setagaya-ku, Tokyo 156

* Matsudo City Board of Education, Matsudo, Chiba 271

A morphological examination was made of the tissues of jelly fig with a scanning electron microscope, and the rheological properties of sols and gels of the aqueous polysaccharides prepared from jelly fig were studied. SEM observation revealed a pectin-type polysaccharide layer on the surface of the seed and tepal of jelly fig.

The viscosity of the extracted solution from the tepal was higher than that from the seed, their flow behavior being characteristic of a polyelectrolyte with maximal viscosity at pH 3. The static viscoelasticity was measured with a 2% jelly fig gel, which could be represented by a six-element mechanical model consisting of a Hookean body, two pairs of Voigt bodies and a Newtonian body. The elasticity and viscosity percentages in the gel tended to decrease with increasing storage time. The dynamic viscoelasticity as a function of frequency, time and temperature was measured with a 3% jelly fig gel, the storage modulus (G') and loss modulus (G'') being obtained in a range from 1 to 10^2 N/m². The value of the mechanical loss tangent (G''/G') of the gel decreased with decreasing temperature, and remained constant below 20°C.

(Received March 2, 1991)

Keywords: jelly fig 愛玉子, sol ゾル, gel ゲル, viscosity 粘度, static viscoelasticity 静的粘弾性, dynamic viscoelasticity 動的粘弾性.

1. 緒 言

前報¹⁾では、実際に利用されているように愛玉子水抽出液が無添加のままでゲル化する現象に注目し、その特異なゲル化挙動とゲルの形成に関与していると思われる愛玉子子実内在の構成成分について検討した。すなわち、愛玉子多糖のガラクトuron酸はラムノースを含まないため直鎖分子であり、多量に含まれているカリウムによって二重らせんが凝集し、橋かけ領域をつくるゲル化と子実に含まれるペクチンエステラーゼの作用で脱メチル化され、内在するカルシウムによってゲル化する両者の複合的ゲル化機構であると推測した。

また、愛玉子より得られた抽出液のレオロジー的性質

に関しては、下村ら²⁾により冷却温度、冷却時間の違いによるゲルの硬さを求めた報告と、福場ら³⁾の保存時間を異にしてクリープ測定および離漿量を求めた報告があるが、ゾルからゲルまでの研究は見あたらない。そこで本研究では、愛玉子子実表面部の顕微鏡観察を行い、ゲルを形成する多糖の存在状態を明らかにするとともにゾルの粘性、流動性のあるソフトなゲルの静的粘弾性および動的粘弾性を測定し、愛玉子水抽出液の特性を検討した。

2. 実験方法

(1) 試料

試料は、前報¹⁾と同様、台湾産愛玉子乾燥子実を用いた。なお、対照としてエチルアルコールで精製した市販 LM ペクチン（アメリカ Sunkist Growers 製）を用いた。

(2) 愛玉子子実の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

愛玉子子実の種子と果柄をグルタルアルデヒド、オスミウム酸で固定し表面を走査型電子顕微鏡（日立製 S-800）で観察した。

(3) 物性の測定

1) 試料の調製法

i) 攪拌抽出法：愛玉子の子実全体または種子と種子を支えていた糸状の果柄に分けた試料を一定量ビーカーに入れ、一定量の脱イオン水を加え、スターラーにより 500 rpm で 30 分攪拌抽出を行いナイロクロスでろ過し、ろ液を愛玉子ゾルとした。

ii) 手揉み抽出法：前報¹⁾と同様、愛玉子の子実全体をナイロクロスの袋に入れ、脱イオン水を用いて 20℃ で 20 分間、毎分 60 回の手揉みによって抽出を行い、愛玉子ゲルを調製した。

iii) LM ペクチン：脱イオン水に一定量の LM ペクチンを溶解して粘度測定に用いた。また、LM ペクチン 1 g につきカルシウムが 0.5 mmol となるように塩化カルシウムを添加してゲルを調製した。

2) 粘度の測定

攪拌抽出法によって得た 1% および 1.5% の愛玉子ゾルを試料とし、ウペローデ粘度計（柴田科学器械工業㈱）を用いて 30℃ における相対粘度の時間依存性を測定した。濃度依存性は、0.05% から 1.5% 愛玉子ゾルを試料とした。また、pH の影響を検討するために 1% および 3% 愛玉子ゾルを調製後ただちに塩酸溶液、水酸化ナトリウム溶液で pH 2~7 に調製し同様に相対粘度を測定した。

相対粘度は、(1) 式より求めた。

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 \quad (1)$$

ここで、 η_{rel} : 相対粘度、 η : 試料溶液の粘度、 η_0 : 溶媒の粘度である。

つぎに、比粘度を (2) 式より求めたのち、還元粘度を (3) 式より求めた。

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (2)$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \quad (3)$$

ここで、 η_{sp} : 比粘度、 η_{red} : 還元粘度、 c : 試料の濃度である。

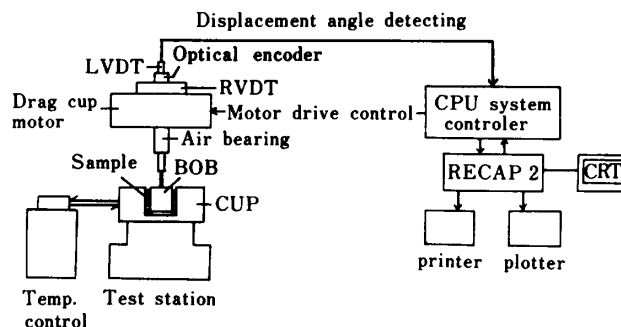


Fig. 1. Rheometrics stress rheometer system block diagram

3) 静的粘弾性の測定

粘度測定試料より高濃度の抽出液を得るために手揉み抽出法を用いて 2% 愛玉子ゲルを調製し、20℃ で 6, 24, 48 時間保存後、レオメトリックス・ストレス・レオメーター (RSR 8600-Rheometrics, Far East Ltd. 製) で一定ずり応力を 100 秒間かけ、20℃ における試料のクリープ曲線を得、粘弾性解析を行った⁴⁾。さらに除重後 100 秒間ひずみと応力を測定して、全ひずみ、回復ひずみ、永久ひずみを求めた。Fig. 1 に測定装置の模式図を示す。本装置は、温度コントロールのできる共軸円筒型クリープ測定装置で流動性のあるソフトな試料ゲルの静的粘弾性測定に有効である。また、2% 愛玉子ゲルは、応力 3 N/m² 以下で応力とひずみとの間に線形性が認められたので、この範囲において測定を行った。

4) 動的粘弾性の測定

手揉み抽出法により 3% 愛玉子ゲルを調製し、レオメトリックス・メカニカル・スペクトロメーター (RMS 800-Rheometrics, Far East Ltd. 製)⁵⁾⁶⁾を用い、動的粘弾性の周波数、時間および温度依存性について測定した。測定条件は、ひずみ 20% とし、周波数依存性では 0.16 rad/sec から 100 rad/sec まで、時間依存性は周波数 10 rad/sec、室温 (20℃) で抽出直後から 40 分間、温度依存性は周波数 10 rad/sec、降温速度 2℃/min で 60℃ から -5℃ まで測定した。なお、測定中の試料水分の蒸発を防ぐため、プレート状の試料の外気接触部分をシリコンオイルで包囲した。

3. 結果および考察

(1) 愛玉子子実の SEM 観察

種子および果柄の表面の SEM 像を Fig. 2, 3 に示した。

Fig. 2-A は種子部分であり、その表面は乾燥した薄い層で覆われている様子が観察された。津坂⁷⁾ はルテニウ

愛玉子水溶性多糖ゾルおよびゲルのレオロジー的性質

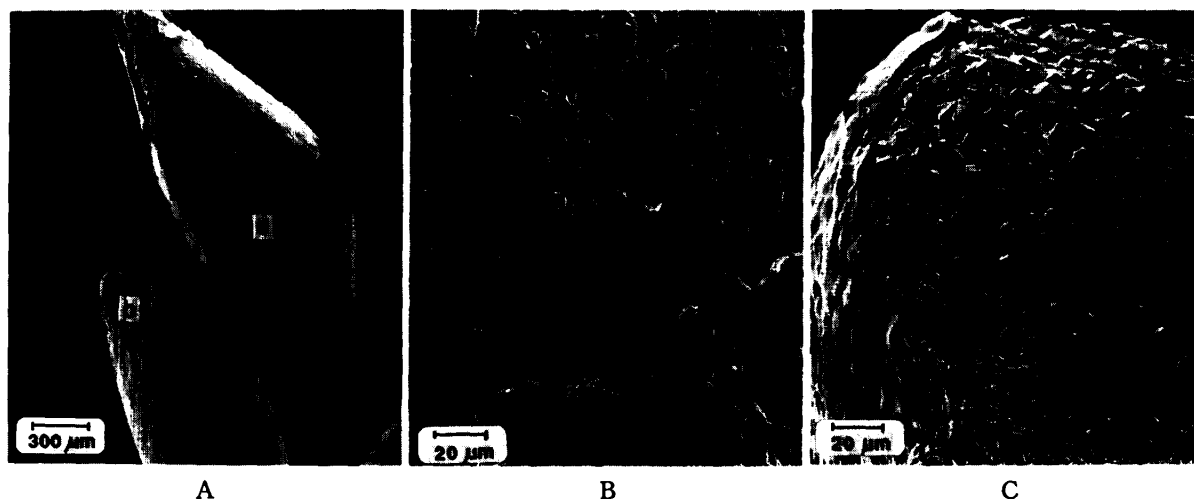


Fig. 2. Scanning electron micrographs (SEM) of seed part in jelly fig

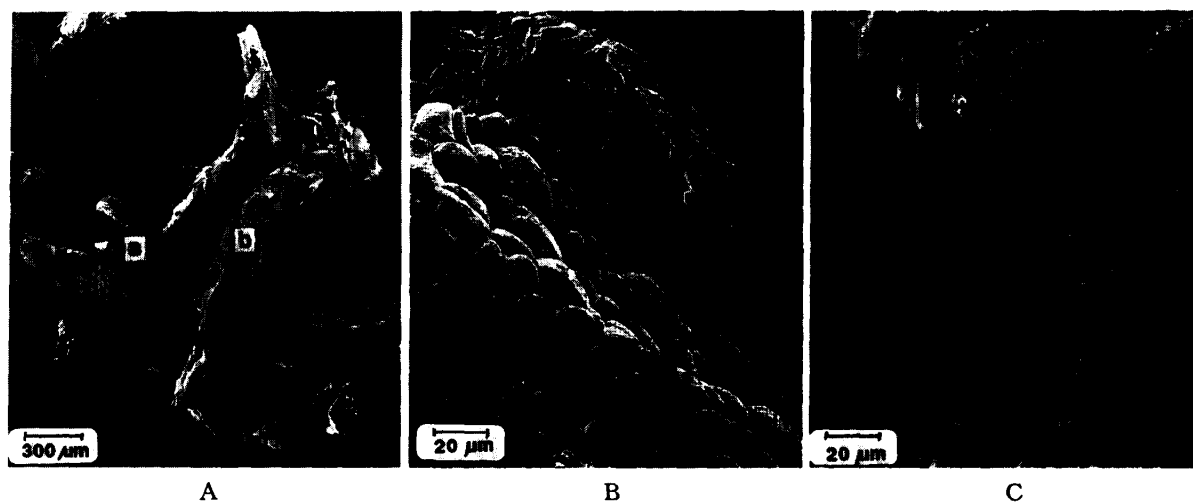


Fig. 3. Scanning electron micrographs (SEM) of tepal part in jelly fig

ムレッド染色による凍結切片の顕微鏡観察においてペクチン物質は種子の表皮に付着した状態で分布していることを報告し、Komae ら⁸⁾も同様の報告をしている。今回観察された薄い層もペクチン様多糖であると思われる、水中での機械的操作で容易に剥離し、ゲルを形成するものと考えられる。Fig. 2-B, C は Fig. 2-A の a, b 部分を拡大した SEM 像であるが、これより表面の層の一部が剥離している様子が認められた。また、その種子の表面細胞の形は、多角形状であり細胞内部にそれぞれ1個ずつ結晶体が存在した。

Fig. 3-A は果柄部分であり、Fig. 3-B, C はその a, b 部分の拡大 SEM 像である。果柄表面も種子と同様薄い層で覆われ、表面細胞は球状細胞の集合体であった。これらの観察によりゲル形成物質であるペクチン様多糖は

種子、果柄のどちらにも存在していることが認められた。

(2) 抽出液の粘性挙動

1) 経時変化

愛玉子部位別ゾルの相対粘度 (η/η_0) の経時変化を Fig. 4 に示した。

1%および1.5%のいずれの濃度でも果柄ゾルは種子ゾルより高い粘度を示した。また、いずれも抽出直後から経時的に粘度がやや低下する傾向が認められた。前報¹⁾で愛玉子ゲルのゲル強度は、濃度によっても異なるが4%では保存2時間後に最高値を示し、その後減少すると報告した。しかし、本実験の粘度測定ではこのような結果は得られなかった。これは希薄な状態ではゲル形成能よりも、その存在が示唆されているペクチン分解酵素ポリガラクトナーゼが有意に働いたためと考えら

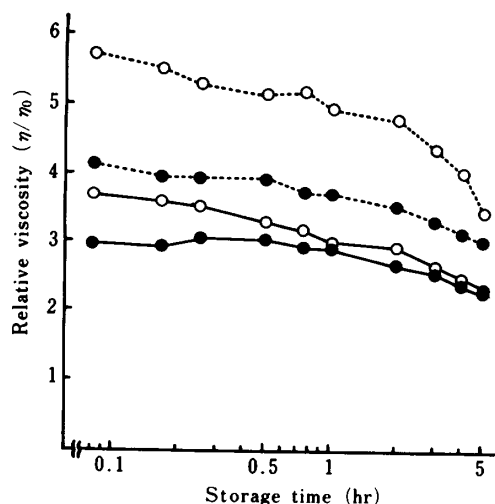


Fig. 4. Viscosity of jelly fig sol stored for various times
—●—, 1% seed; —○—, 1% tepal; ---●---, 1.5% seed;
---○---, 1.5% tepal.

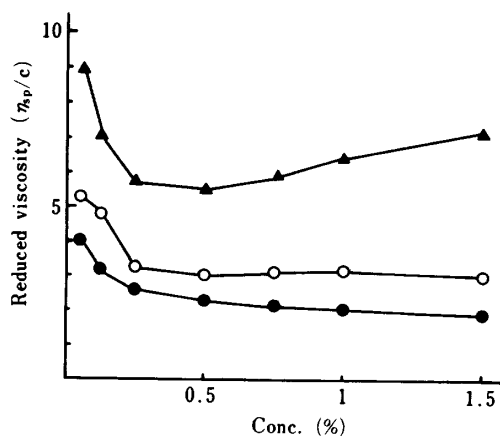


Fig. 5. Reduced viscosity versus concentration of jelly fig sol

●, seed; ○, tepal; ▲, LM-pectin.

れる。

2) 濃度依存性

愛玉子ゾルの濃度依存性を検討するために 0.05~1.5%の各抽出液の相対粘度を測定し、還元粘度 (η_{sp}/c) と濃度 (c) との関係を図 5 に示した。図 4 に示したように愛玉子ゾルの粘度は経時変化のあることが認められたので抽出後 30 分放置し、測定に供した。

高分子電解質の粘度挙動は、希薄溶液において特異な挙動を示すことが知られている⁹⁾ が、本実験においても濃度の減少とともに還元粘度は増加する傾向を示した。このことは、種子および果柄ゾルの還元粘度に影響を与えているのは試料自身のイオン強度だけであるので、分子鎖は分子内反発のために、かなり広がり伸び切った状

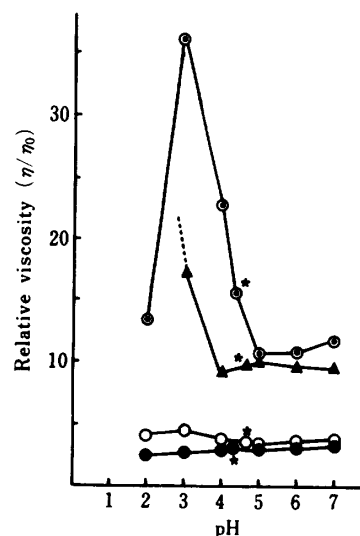


Fig. 6. Viscosity of jelly fig sol at various pHs
●, 1% seed; ○, 1% tepal; ⊙, 3% mixture; △, 1% LM-pectin. * Original pH.

況であったためと思われる。

3) pH 依存性

1%種子、果柄、混合ゾルのオリジナル pH は、それぞれ 4.4、4.7、4.4 であった。各抽出液の相対粘度に及ぼす pH の影響を図 6 に示した。濃度依存性と同様に測定は 30 分放置後に行った。

低濃度の種子ゾルおよび果柄ゾルでは、pH による大きな変化は認められなかった。以上の結果より種子ゾルと果柄ゾルの粘度挙動に顕著な違いがみられなかったもので、通常用いている種子と果柄が混合している状態の愛玉子子実からゾルを調製して検討した結果、高濃度の 3% 混合ゾルでは pH を下げると粘度は徐々に上昇して pH 3 で最高値を示し、さらに pH を下げると粘度は急激に低下した。これは水素イオンの増加により分子と分子の解離を抑え会合を促進し、粘度を増加させたものと考えられる。しかし、さらに pH を下げると過度の凝集を起こし、粘度の低下が起こったものと思われる。また、LM ペクチンでは pH 4 から 7 までに大きな変化はないが、pH 3 付近になると凝析が起こり始めた。これは川端ら¹⁰⁾の報告と同様の傾向であった。

(3) 静的粘弾性挙動

粘度測定より高濃度の抽出液の特性を検討するため、Table 1 に 100 秒間測定による 2%愛玉子ゲルの保存時間別クリープ曲線より求めた粘弾性係数を示した。

得られたクリープ曲線は、瞬間変形部をフック弾性体、遅延変形部を 2 組のフォークト粘弾性体および定常粘性部をニュートン粘性体の 6 要素模型に解析された。愛玉

愛玉子水溶性多糖ゾルおよびゲルのレオロジー的性質

Table 1. Mechanical properties of jelly fig gel stored for various times

	E_0 ($\times 10$ N/m ²)	E_1 ($\times 10$ N/m ²)	τ_1 (sec)	η_1 ($\times 10^2$ Pa·sec)	E_2 ($\times 10$ N/m ²)	τ_2 (sec)	η_2 (Pa·sec)	η_N ($\times 10^3$ Pa·sec)
Jelly fig								
6 hr	1.42	4.84	4.65	2.25	2.16	0.46	9.94	9.74
24 hr	1.37	4.77	4.78	2.28	2.13	0.41	8.75	9.75
48 hr	1.10	2.57	5.46	1.40	1.32	0.51	6.75	5.11
LM-pectin								
6 hr	1.65	4.06	7.26	2.77	2.77	0.50	1.39	3.97
24 hr	1.74	4.66	6.50	3.03	2.84	0.47	1.33	4.62
48 hr	1.88	5.57	5.95	3.31	3.20	0.42	1.34	5.37

E_0 , Young's modulus of Hookean body; E_1 , E_2 , Young's modulus of Voigt body; τ_1 , τ_2 , retardation time; η_1 , η_2 , viscosity of Voigt body; η_N , viscosity of Newtonian body.

子ゲルの硬さは抽出直後から増加し、3%ゲルでは保存4時間で、4%では2時間でピークを示し、その後脆弱化する傾向にある¹⁾ことが認められているため、ここでは脆弱化過程のゲルの特性に注目して硬さがほぼピーク時の保存6時間、その後24時間、48時間の愛玉子ゲルについて測定した。なお、対照としたLMペクチンゲルはフック体の弾性率が愛玉子ゲルと近似している0.8%濃度を用いた。

フック体の弾性率、フォークト体の弾性率、フォークト体の粘性率はともに愛玉子ゲルでは保存時間が長くなるに従い減少するのに対し、LMペクチンゲルは増加した。これは、愛玉子ゲルの脆弱化を示すものであった。また、愛玉子ゲルは保存時間が長くなるに従い弾性率、粘性率の低下をきたし、スプリングが弱くなるにもかかわらず遅延時間は増加し、ゆるやかに変形するゲル構造になることを示した。愛玉子ゲルのニュートン体の粘性率は、保存とともに減少し、LMペクチンゲルでは増加した。これらより愛玉子ゲルは保存時間の経過とともに脆弱化し粘性が少なくなり、LMペクチンゲルは強固で粘性のあるゲルに変化することが認められた。これは、ガラクトースの1,4結合をランダムに切るポリガラクトナーゼが愛玉子実に含まれているため、保存により分解が進み分子鎖が短くなって粘性が低下したものと考えられる。また、6時間保存の両者のゲルを比較するとフック体の弾性率は近似した値であるがニュートン体の粘性率は愛玉子ゲルが約2.5倍高い。これはゲルの結合状態の違いを示唆するものと考えた。

除重後のひずみ(γ)の変化として全ひずみに対する回復ひずみ、永久ひずみの割合をFig. 7に示した。

愛玉子ゲルの全ひずみは保存48時間で急激に大きく

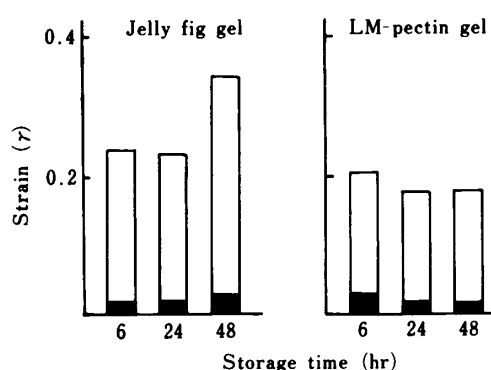


Fig. 7. The strain of jelly fig gel stored for various times

□, recovery strain; ■, permanent strain.

なり、LMペクチンゲルでは保存24時間で減少傾向を示した。永久ひずみの割合は愛玉子ゲルでは保存により減少傾向、LMペクチンゲルでは増加傾向が認められた。愛玉子ゲルは保存するに従って変形しやすいソフトなゲルになるが、回復ひずみの増加が著しいので弾力のあるゲルに変化したともいえる。

(4) 動的粘弾性挙動

1) 周波数、時間および温度依存性

上記の結果より愛玉子ゲルはLMペクチンゲルに比べ不安定であることが示されたので動的粘弾性の周波数、時間および温度依存性について測定し、愛玉子ゲルの安定性を検討した。

3%愛玉子ゲルの弾性要素を示す貯蔵弾性率(G')と粘性要素を示す損失弾性率(G'')の周波数、時間および温度依存性をFig. 8に示した。

周波数依存性では愛玉子ゲルの G' の値は、周波数の増加に従い上昇し、 G'' は、周波数が増加すると減少す

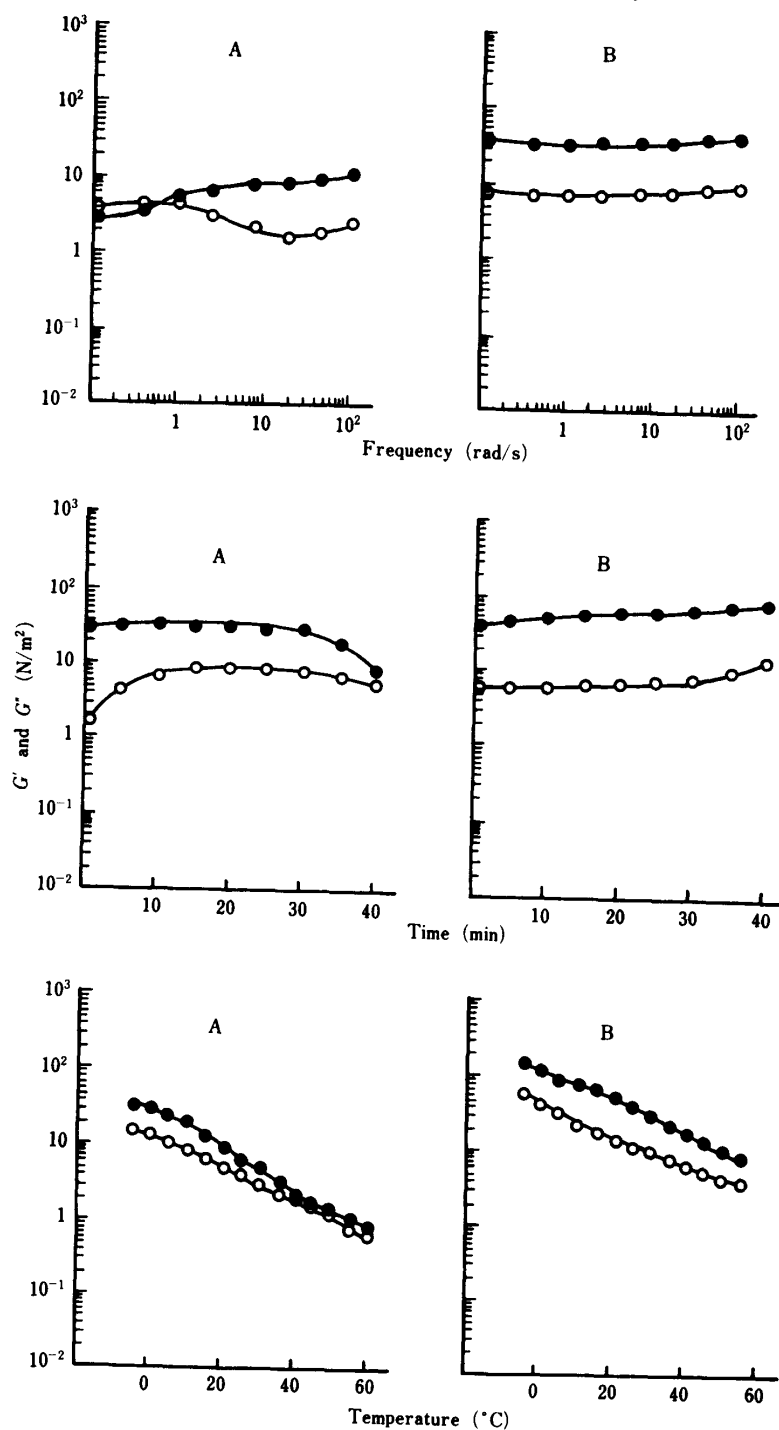


Fig. 8. Dynamic viscoelasticity as functions of frequency, time and temperature for jelly fig gel

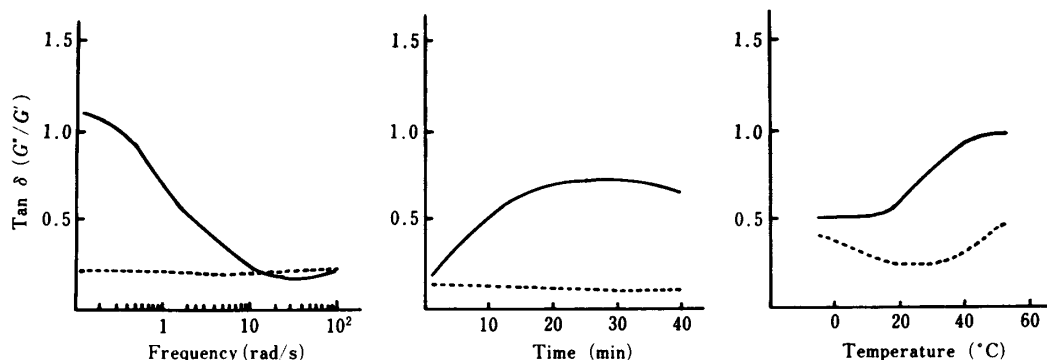
●, storage modulus; ○, loss modulus. A: 3% jelly fig gel, B: 1% LM-pectin gel.

る傾向が認められた。これに対し LM ペクチンゲルの G' および G'' は、周波数に依存せずほぼ一定の値を示したことから、LM ペクチンゲルの結合状態は安定であり、愛玉子ゲルは不安定な結合であると思われる。

時間依存性では愛玉子ゲルの G' は、測定 30 分以上で

低下が著しかった。愛玉子ゲルの硬さは、抽出一定時間後ピークを示した後に低下するが、測定開始とともに G' が低下したことは、常に与えられているひずみによって愛玉子ゲルのゲル構造が弱まったためと思われる。一方、LM ペクチンゲルの G' は、30 分以上で値が上昇してい

愛玉子水溶性多糖ゾルおよびゲルのレオロジー的性質

Fig. 9. $\tan \delta$ as functions of frequency, time and temperature for jelly fig gel

—, 3% jelly fig gel; ----, 1% LM-pectin gel.

ることから両者のゲル構造に相違があり、愛玉子ゲルの内部結合力は LM ペクチンゲルの内部結合力より弱いと考えられる。

温度依存性では愛玉子ゲルの G' は、高温域では低い値を示し、低温になるに従いバネのしっかりしたゲル構造を示した。これは、高温ではランダムコイル状態のペクチン分子鎖が低温になると収縮するためと思われる。また、愛玉子ゲルは、60°C から 40°C 付近までは近似した値であるが、40°C 以下では弾性要素である G' の上昇がやや著しく、粘性要素より弾性要素が増した。これに対し 1% LM ペクチンゲルの G' と G'' の上昇率はほぼ同じであり、常に弾性要素が多く弾性要素と粘性要素がバランスを保ちながら上昇した。

2) 力学的損失正接

食品の内部構造の違いを示唆すると考えられている $\tan \delta$ (力学的損失正接) の変化を Fig. 9 に示した。 $\tan \delta$ は、 G''/G' であり弾性要素と粘性要素の割合を示す。

周波数依存性において愛玉子ゲルは、0.16 rad/sec から 10 rad/sec の間で急激に $\tan \delta$ の値が減少し、その後は、ほぼ一定であった。LM ペクチンゲルの $\tan \delta$ は周波数にほとんど影響を受けず、0.20 付近の一定した値であった。

時間依存性では LM ペクチンゲルの $\tan \delta$ は測定時間とともにやや減少し、愛玉子ゲルは 20 分まで上昇し 20 分から 30 分までは一定でその後やや低下した。

温度依存性では 40°C 付近より減少し、20°C 以下で一定した値となった。赤羽ら¹¹⁾によると、 $\tan \delta$ が 0 に近いほど弾性体に近いと述べていることから、愛玉子ゲルは 40°C 付近より弾性要素が増加し、20°C 以降でゲルが安定すると思われる。

4. 要 約

愛玉子実の電子顕微鏡観察とゾルおよびゲルのレオロジー的性質を検討し、次のような結果を得た。

(1) 愛玉子実の電子顕微鏡観察では、種子、果柄部ともその表面はペクチン物質と思われる薄い層で覆われていた。

(2) 愛玉子ゾルの粘度は、部位別では果柄部が種子部より高く、いずれも抽出後より粘度がやや低下し、高分子電解質の特異な粘度挙動を示した。また、愛玉子ゾルのオリジナル pH は 4.5 付近であり、pH 3 で粘度は最高となり、それ以下では粘度は低下した。

(3) 保存時間別の静的粘弾性測定では、2%愛玉子ゲルは 6 要素の力学模型で解析された。愛玉子ゲルのフック体の弾性率、フォークト体の弾性率、粘性率は保存時間が長くなるに従い減少するのに対し、LM ゲルでは増加した。また、フック体の弾性率がほぼ近似した両者のゲルを比較するとニュートン体の粘性率は愛玉子ゲルが約 2.5 倍高い値を示した。

(4) 3%愛玉子ゲルの動的粘弾性の時間依存性では G' 、 G'' とも測定 30 分以上で低下が認められ、ゲルの脆弱化が示された。また、温度依存性では 20°C 以下で G' が増加し、ゲル構造の安定性が認められた。

引 用 文 献

- 1) 鈴野弘子, 内堀佳子, 川端晶子: 家政誌, 42, 339 (1991)
- 2) 下村道子, 鈴木多香子, 大久保まり子, 曾根喜和子: 大妻女大家政学部紀要, 11, 7 (1957)
- 3) 福場博保, 倉田澄子: 日食工誌, 38, 27 (1991)
- 4) 澤山 茂, 川端 晶子: 日本農芸化学会 1990 年度大会講演要旨集, 228 (1990)
- 5) Eliasson, A.C.: *J. Texture Stud.*, 17, 253 (1986)
- 6) 新井貞子, 永島伸浩, 澤山 茂, 川端晶子: 家政誌,

日本家政学会誌 Vol.42 No.12 (1991)

- 42, 141 (1991)
- 7) 津坂伸幸: 明治大農学部研究報告, 67, 37 (1985)
- 8) Komae, K. and Misaki, A.: *Agric. Biol. Chem.*, 53, 1237 (1989)
- 9) 原田篤也, 小泉岳夫: 総合多糖科学, 講談社, 東京, 350 (1974)
- 10) 川端晶子, 澤山 茂, 名古屋知之: 栄食誌, 30, 149 (1977)
- 11) 赤羽ひろ, 佐藤洋子, 品川弘子, 中浜信子: 家政誌, 31, 637 (1986)