The Japan Society of Cookery Science

報　　文

カードランを主とした多糖類混合ゲルの物性

Physical Properties of Mixed Gels of Curdlan with Some Polysaccharids

渡邉　純子*　(Junko Watanabe)　澤山　茂*　(Shigeru Sawayama)　川端　晶子*　(Akiko Kawabata)

To investigate a new possible usage of curdlan as a food ingredient, several gels which contain some other polysaccharides were compared their physical property each other. As increasing concentration of curdlan, than syneresis of the gel decreased.

The syneresis of gels suppressed by mixture of carrageenan or xanthangum. The rupture energies of pure curdlan gel and of carragenan gel were high. While, the rupture stress, rupture strain and rupture energy were decreased when these two saccharides were mixed with curdlan.

Observing the scanning electron micrographs, the dense network structure of curdlan gel became rough when carrageenan was added. When xanthan gum was mixed to curdlan, the elementary fibril structure of gel was found to be random. The change of physical properties of curdlan gel observed would be characterized by the change of the curdlan gel structure.

キーワード： カードラン curdlan；カラギーナン carrageenan；キサンタンガム xanthangum；破断 rupture；混合ゲル mixed gels；走査型電子顕微鏡 scanning electron micrographs

緒　言

カードランは，微生物（*Alcaligenes faecalis var. myxogenes*, *Agrobacterium* 菌株）が生産する多糖類の1つである。1966年，原田[1,2]によって，酸性多糖類の研究中に偶然に発見された。カードランの化学構造は，D-グルコースが400～500分子，1-3位で β-グルコシド結合した，直鎖の β-1,3 グルカンである。カードランは，常温では水に不溶であるが，水懸濁液を加熱すると凝固する性質を有する。すなわち，懸濁液を 60°C まで加熱すると熱可逆性のゲルを形成するが，80°C 以上に加熱すると熱不可逆性のゲルを形成する[3~18]。その他，pH2～10 の広い pH 域でゲルを形成すること，カードラン水分散液に油や脂溶性物質を加え乳化して加熱すると，それらを均一に含んだゲルができること[19]，またカードランゲルは冷凍してもゲル物性はあまり変らないこと[20]などの性質を有する。この特徴を利用すれば，今までのゲル化剤からは得られなかった新しい物性を有する食品が得られるものと考えられている[11~22]。さらに，カードランに別の多糖類を加えることにより，食品として望ましい物性が得られるものと思われる。

そこで，食品素材として新しい利用法を検索する目的で，カラギーナンと他の増粘・ゲル化剤（カラギーナン[19,23]，キサンタンガム[19]）を混合し，各種混合ゲルの性状について比較検討した。

実験方法

1. 試料及び資料調製

1) 試　料

カードランは武田薬品工業株式会社の lot. BN-10 A-9 を用いた。カラギーナンはオルガノ株式会社製の κ-タイプのオルノー CM（カラギーナン100%）を，キサンタンガムは同じくオルガノ株式会社製のオルノー・

* 東京農業大学農学部

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science

X2を使用した。

2) 試料の調製方法

3%カードラン及び3%カラギーナン単独ゲル，さらにカードラン：カラギーナン，カードラン：キサンタンガム混合ゲルの試料濃度は，重量比で3%になるようにそれぞれ3：0，2：1，1：1，1：2，0：3の割合で混合した。本実験ではゲル化剤の多様な用途への特性を把握する目的で，モデル実験として重量比3%という一定濃度を採用した。なおカードラン離水率の実験には1,2%のゲルも加えた。

まず，懸濁液の調製には，カードラン18gに水を加えて全量を600gとし，ジューサーミキサー（MX-294G，東芝（株）製）で5分間撹拌してビーカーに移して，vacuum drying oven（DPF-31ヤマト（株）製）を用い25°Cで減圧脱気し，均一に分散させた。離水率測定用ゲルは直径30mmのケーシングチューブを用い，試料の懸濁液を注入し，長さ5cmになるように両端をたこ糸で縛って密封し，100°Cの熱湯で30分加熱，流水中で30分冷却した。物性測定用ゲルは直径30mmのケーシングチューブに，懸濁液を注入し長さ20cmになるようにたこ糸で縛って密封し100°Cの熱湯で30分加熱，流水中で30分間冷却，さらに20°Cで2時間保存後，測定に供した。

カラギーナンでは分量の水の一部を加えて5分間膨潤させた後，残りの水を加えて加温スターラー（100°C）で撹拌・溶解させた後，減圧脱気した。カラギーナン単独ゲルもカードラン単独ゲルと同様に加熱，冷却の操作を行って調製した。

キサンタンガムはカードランと同様にミキサーで撹拌後減圧脱気し，均一に分散した懸濁液を調製した。キサンタンガムは単独ではゲルは形成しないので，混合ゲルのみに添加して用いた。

混合ゲルの調製は，まず単独の試料ごとに懸濁液または溶解した液を所定の割合で混合し，カードラン単独ゲルの場合と同様にケーシングチューブに詰めて加熱，冷却後，測定に供した。

2. 測定方法

1) 離水率の測定

離水率の測定用に調製した各ゲルを調製後，すなわち0時間より1, 2, 4, 6, 8, 22及び24時間ごとにチューブより取り出し，キムワイプで表面の水分を拭き取り，重量を測定して離水率[20]を求めた。

{(もとのゲルの重量－測定時刻毎のゲルの重量)/もとのゲルの重量}×100

2) 破断特性の測定

調製後20°Cで2時間保存した直径30mmのゲルを，高さ20mmに切断して試料とし，RHEONER（RE-33005山電（株）製）を用いて測定した。プランジャーは直径8mm，貫入速度は1mm/secとし，部分圧縮による貫入試験を行い，鈴野らの方法[24]に準じて破断応力，破断歪，破断エネルギー及び直線の立ち上がりの勾配より初期弾性率を算出し，いずれもみかけの破断特性値として求めた。

3) 走査型電子顕微鏡による観察

試料を2%ルテニウムレッドで前固定後，蒸留水で洗浄後，2%四酸化オスミウム・pH6.8，0.1Mカコジート緩衝液と1.5%ルテニウムレッドの混合液で後固定した。

エタノール系列で脱水した後，t-ブタノールに置換し凍結乾燥を施した。その後，電界放射型走査電子顕微鏡（日立S-800）によりゲルの割断面を加速電圧5KVで観察した。

4) 官能検査

本学学生20名をパネルとし，4種類のゲルを同時に提供し，外観及び食べた時の印象を－3～＋3の両極7点尺度法により評価を行った。

評価項目は川端らのミルクゼリーの官能検査[24]，鈴野らの愛玉子などの官能検査[25]を参考にして，10項目を設定した。すなわち，「しっかりしている—ぷりんぷりんしている」，「水気がない—水気がある」，「なめらかでない—なめらかである」，「くずれにくい—くずれやすい」，「かたい—やわらかい」，「付着性がある—付着性がない」，「歯切れが悪い—歯切れがよい」，「弾力性が無い—弾力性がある」，「口どけが悪い—口どけがよい」，「のどごしが悪い—のどごしがよい」を設定した。ただし，本実験は実用値の測定に焦点を合わせるというよりも，基礎的な特性を把握するためにモデル実験を行った。

実験結果及び考察

1. 離水率

カードラン単独の濃度別ゲルの離水率と，カードランとカラギーナン，カードランとキサンタンガムの混合割合別ゲルの離水率を図1に示した。カードラン単独ゲルでは濃度が高くなるに従い離水率は低下した。これは，高橋ら[9,20]の実験，すなわち1から6%濃度のカードランの水懸濁液を60，80，あるいは95°Cで30分加熱して得たゲルの離水率が，濃度が高まるに従い減少するという結果と同様であった。各種混合ゲルでは，他の多糖類との混合比を増加させるに従い，離水は抑制された。なお，カードラン：キサンタンガム＝1：2では離水は認められなかった。離水率については後述の走査型電子顕微鏡の観察結果と合わせて考察する。

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science

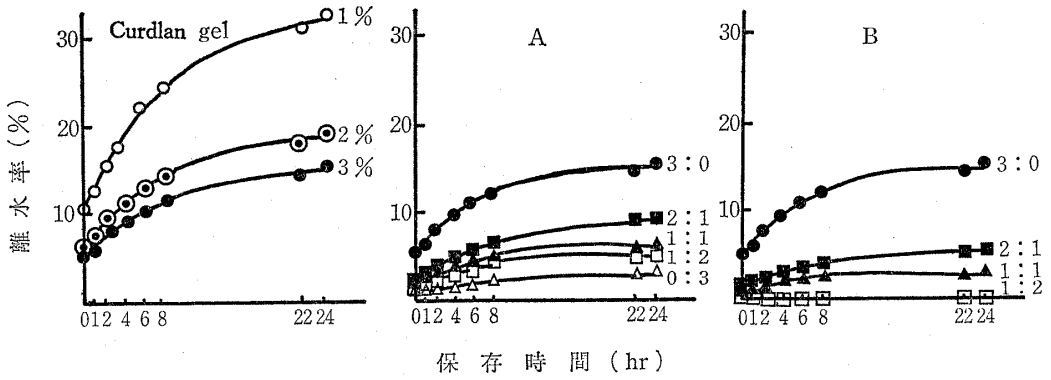

図 1. 各種混合ゲルの離水率の経時変化
A. カードランとカラギーナン混合ゲル; B. カードランとキサンタンガム混合ゲル; カードラン単独ゲルは1, 2, 3%; 混合ゲルは3:0 (●), 2:1 (■), 1:1 (▲), 1:2 (□), 0:3 (△)

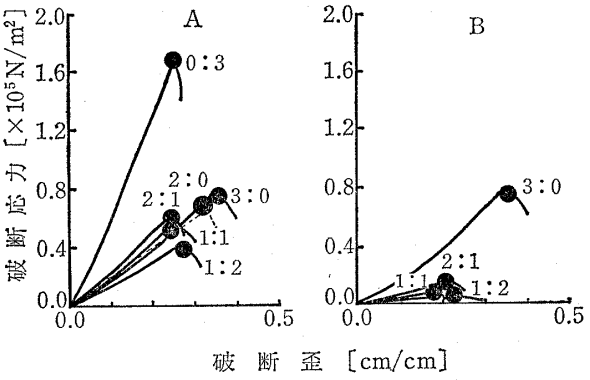

図 2. 各種混合ゲルの破断応力—歪曲線
A. カードランとカラギーナン混合ゲル (3:0, 2:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:3)
B. カードランとキサンタンガム混合ゲル (3:0, 2:1, 1:1, 1:2)

2. 破断特性

図2に各種混合ゲルの破断応力—歪曲線を示したが, Aはカードランとカラギーナン, Bはカードランとキサンタンガムについての結果である。Aの3% カードラン単独ゲルは3% カラギーナン単独ゲルに比べて破断応力はかなり小さいが, 破断歪はやや大きい。また, 2% カラギーナンゲルは3% カードランゲルに近い値であった。しかし, 混合ゲルになるとカードラン：カラギーナン＝2:1, 1:1. 1:2ともに近似し, 破断歪もやや小さくなっている。

次に破断特性のうち破断エネルギーと初期弾性率を図3に示した。破断エネルギーは, 破断特性を総合的に捉えることができる。カードラン単独ゲルとカラギーナン単独ゲルは大きい値を示したが, カードランとカラギーナン混合ゲルはいずれも小さい値を示し, カードランとキサンタンガムの混合ゲルは極めて小さい値であった。以上の破断特性値についても後述の走査型電子顕微鏡観察結果と合わせて考察することにする。

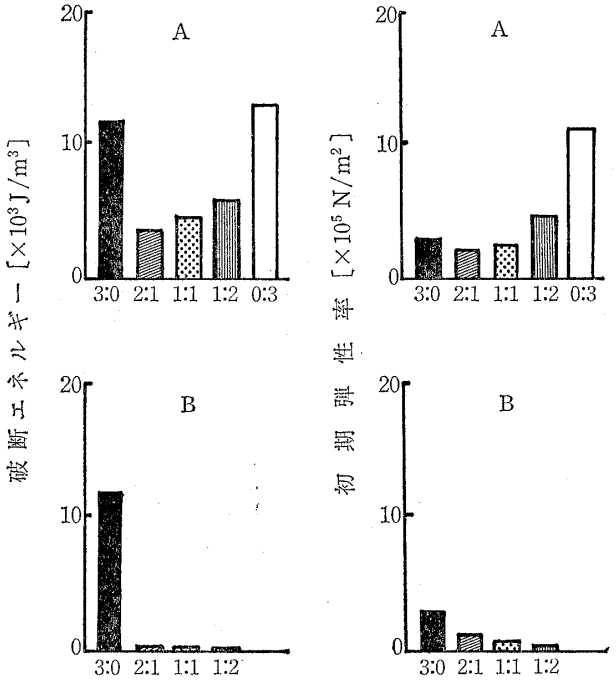

図 3. 各種混合ゲルの破断エネルギーと初期弾性率
A. カードランとカラギーナン混合ゲル (3:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:3); B. カードランとキサンタンガム混合ゲル (3:0, 2:1, 1:1, 1:2)

初期弾性率はカードラン単独ゲル及びカードランとカラギーナン混合ゲルは小さいが, カラギーナン単独ゲルが大きい値を示した。カラギーナン混合ゲルをみると, カラギーナンの混合割合を増すほど初期弾性率がわずかながら大きくなり, カラギーナン単独ゲルの特性値に近づいていく結果が得られた。キサンタンガム混合ゲルの初期弾性率はカードラン単独ゲルよりもさらに小さく, キサンタンガムの混合割合を増すほど減少していることも興味深い現象であり, さらに詳細な検討を行いたいと考えている。

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science

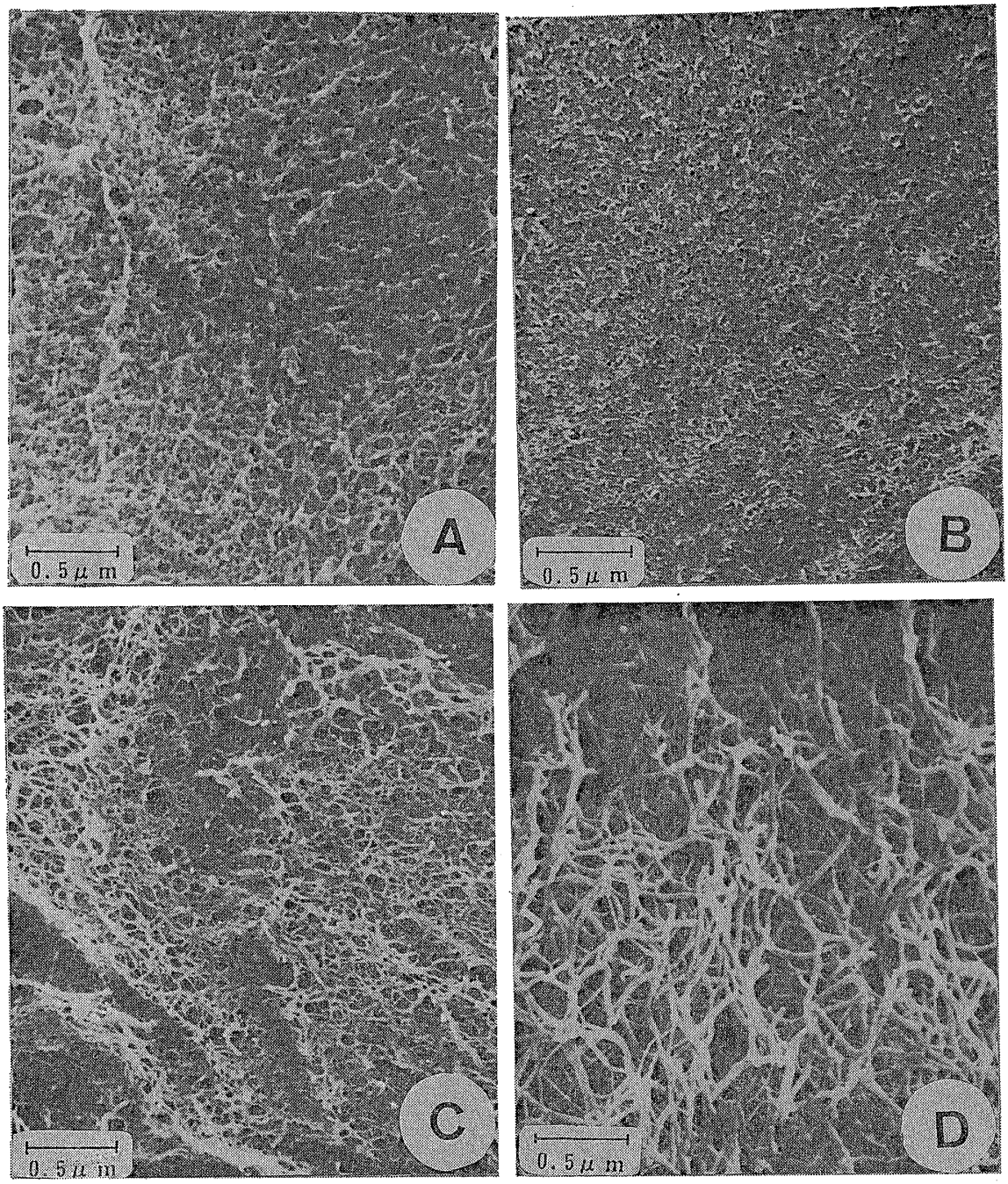

図 4. 各種混合ゲルの走査型電子顕微鏡像
A. 3% カードランゲル; B. 3% カラギーナンゲル; C. 3% カードランとカラギーナン混合ゲル (1:1);
D. 3% カードランとキサンタンガム混合ゲル (1:1)

3. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

1) SEM 像によるゲル構造

SEM を用いて観察したゲルの構造を Fig. 4 に示した。カードランゲル (図 4-A) は 20nm 程度の繊維が密に凝集し，網目構造を形成している。これは原田[10]，紺野ら[12]によっても報告されているようにカードラン分子の疎水結合による三次元網目構造であると考えられる。カラギーナン (図 4-B) は，10～15nm の細い繊維が高密度に凝集し，空間の少ない緻密な網目構造を形成しているが，これはカラギーナンの水素結合による二重らせんの会合[26]によるものと考えられる。

一方，カードランとカラギーナン 1:1 混合ゲル (図 4-C) では，カードラン単独ゲルの構造よりも繊維はやや太く，やや粗い網目構造となっている。このことについて，カードラン分子が疎水結合により初めに骨格を形成し，次いで冷却過程でカラギーナン分子がゲル化に加

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science

わるが，この時カードランの繊維をやや太くし，同時に網目構造はやや粗くなるものと考えられる。

先に述べたカードランとカラギーナン混合ゲルの破断応力と破断エネルギーがそれぞれの単独ゲルの値よりも小さくなるという結果を裏付けるものである。カラギーナンは他のコロイド物質との混合により，粘性を低下させたり，ゲル形成能を失わせたりすることがある[27]という現象の一つであると考えられる。

カードランとキサンタンガム混合ゲル（図4-D）は，約40nmの太い繊維がランダムに絡み合って網目構造を形成している。キサンタンガムは主鎖のマンノースに規則的に置換基をもつらせん構造をしているが，置換基を持たない部分とのみカードランの三重らせん[28]とが結合するものと考えられる。また，キサンタンガムがカードランに絡み合って疎水結合を阻害する働きもあり，カードランとカラギーナン1：1混合ゲルよりも網目構造が粗く，ゲルの脆弱化をもたらすものと推察される。

2） ゲル構造と離水率

離漿の現象は網目構造内部にある分散媒，すなわちここでは水が徐々にしぼりだされてくる現象であるが，カードラン単独ゲルは分子間の疎水結合による網目構造のため，水との接触をできるだけ避けようとして自由水が多く，離漿しやすいものと考えられる。また，カラギーナン単独ゲルは水素結合によるゲルであり，細い繊維が高密度に凝集し緻密な網目構造を形成していることも手伝って，Fig. 1に見られるように24時間後の3%カードランゲルが15%の離水率であるのに対し，3%カラギーナンゲルが3.2%と低い離水率を示したものと考える。また，カードランとカラギーナン混合ゲルの構造ではカードラン単独ゲルに比べると繊維はやや太く，保水性が高くなり，離水率が低くなっているが，これは疎水結合のカードランと水素結合のカラギーナンの混合によって，カラギーナンの寄与が大きく，自由水が少なくなって離水率を減少させたものと考えられる。

カードランとキサンタン混合ゲルでは，繊維は太く網目構造は粗いが，保水性はかなりあり，24時間後の離水率はカラギーナン単独ゲルと同じく，3.2%でかなり低くなっている。

3） ゲル構造と破断特性

SEM像と破断特性の整合性を見ると，カードランとカラギーナン混合ゲルはカードラン単独ゲルに比べて，破断応力，破断ひずみが，カーンドランとキサンタンガム混合ゲルはいずれの破断特性値も極端に小さくなった。このことについて，カードランは加熱過程で疎水結合による三次元網目構造を形成し，カラギーナンは冷却過程で凝固するが，そのときゲルの粗い網目をつくってゲル形成能を低下させることになり，カードラン単独ゲルよりも破断特性が小さくなるものと考えられる。この傾向はキサンタンガムの方がカラギーナンよりも顕著に現われた。キサンタンガムは冷却過程においてカードランのゲル形成能をより阻害するためと考えられる。

4. 官能検査の結果

官能検査による各種ゲルの評価項目の平均評点を星形図形で図5に示した。カードラン単独ゲルはくずれにくく，口どけが悪く，付着性が無く，弾力性があるという特性を有することが認められた。カードランとカラギーナン混合ゲルでは，カードラン単独ゲルに比べて水気が少なく，なめらかでなく，やや歯切れがよいゲルであると評価された。カードランとカラギーナン混合ゲルがカードラン単独ゲルに比べて保水性が高いにもかかわらず水気が少なく感じられるのは，カラギーナン単独ゲルが最も水気がないと評価されているところから，カードランよりもカラギーナンの性質が大きく関与しているため

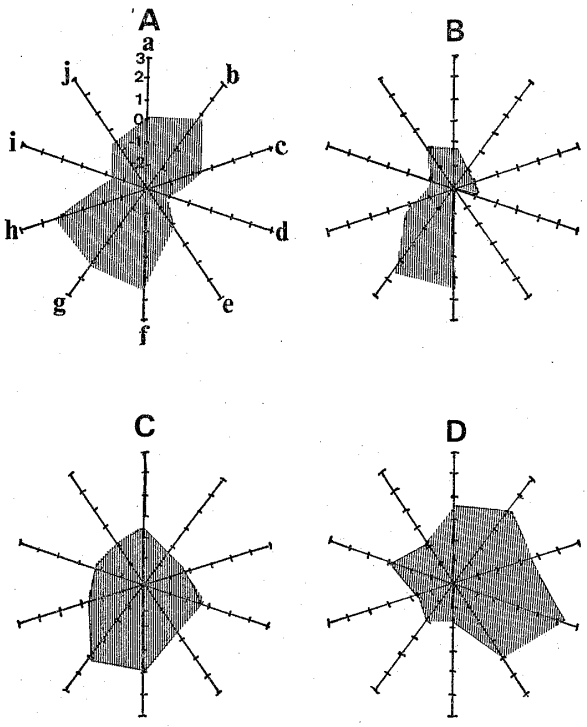

図5. 各種混合ゲルのプロフィルの星型図形

官能検査の評価項目

	(+)	(−)
a.	しっかりしている	ぶりんぶりんしている
b.	水気がない	水気がある
c.	なめらかでない	なめらかである
d.	くずれにくい	くずれやすい
e.	かたい	やわらかい
f.	付着性がある	付着性がない
g.	歯切れが悪い	歯切れがよい
h.	弾力性がない	弾力性がある
i.	口どけが悪い	口どけがよい
j.	のどごしが悪い	のどごしがよい

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science

表 1. 各種ゲルの物性値とテクスチャープロフィルの相関関係

	a	b	c	d	e
1	0.314	0.551	0.275	−0.473	−0.190
2	0.843	−0.557	−0.800	−0.883	−0.969**
3	0.051	0.179	−0.110	−0.744	−0.254
4	0.617	−0.372	−0.672	−0.950*	−0.885*
5	0.916*	−0.734	−0.850	−0.614	−0.940*

	f	g	h	i	j
1	0.381	0.314	0.945*	−0.328	0.988*
2	0.868	0.891*	0.335	−0.973*	0.154
3	0.693	0.638	0.998	−0.583	0.961*
4	0.911*	0.914*	0.564	−0.995*	0.407
5	0.632	0.683	−0.078	−0.775	−0.296

1. 離水率，2. 破断応力，3. 破断歪，4. 破断エネルギー，5. 初期弾性率
**: $P<0.01$, *: $P<0.05$

官能評価項目

	(+)	(−)
a.	しっかりしている	ぷりんぷりんしている
b.	水気がない	水気がある
c.	なめらかでない	なめらかである
d.	くずれにくい	くずれやすい
e.	かたい	やわらかい
f.	付着性がある	付着性がない
g.	歯ぎれが悪い	歯切れがよい
h.	弾力性がない	弾力性がある
i.	ロどけが悪い	ロどけがよい
j.	のどごしが悪い	のどごしがよい

と考えられる。SEM 像からもカラギーナン単独ゲルはスポンジ状に近い網目構造が認められているところから，自由水が小孔中に分散し，水気が少ないと感じられるのではないかと考えられる。

さらに，カードランとキサンタンガムの混合ゲルではくずれやすくなり，付着性の増大並びに弾力性の減少が認められた。すなわち，カードランにはカラギーナンよりもキサンタンガムを混合した方が，カードラン特有のテクスチャーに変化をもたらし，柔軟性に富んだゲルを得られることが認められた。

官能検査の 10 評価項目と離水率及び破断特性値との相関係数を表 1 に示した。「かたい—やわらかい」と破断応力との間に 1%，さらに破断エネルギー，初期弾性率との間にいずれも 5% の有意水準で負の相関が認められた。また，「しっかりしている—ぷりんぷりんしている」と初期弾性率の間に 5% の有意水準で正の相関，「くずれにくい—くずれやすい」，「ロどけが悪い—ロどけがよい」と破断エネルギーとの間に 5% の有意水準で負の相関，「付着性がある—付着性がない」，「歯切れが悪い—歯切れがよい」と破断エネルギーとの間に 5% の有意水準で正の相関が認められた。「ロどけが悪い—ロどけがよい」と破断応力との間に 5% で有意の相関が認められた。以上のように，カードランに添加する多糖類の種類を選ぶことにより，テクスチャー特性に変化をもたらすことが認められた。このことは食品の調理加工の分野において，ゲルの調製上大変有用であり，今後さらに研究を重ねて行きたいテーマである。

要 約

食品素材として新しい利用法を検索する目的で，カードランと他の多糖類の混合ゲルを試作し，その物性を比較検討した。

1. 多糖類混合ゲルはカードラン濃度が低いほど離水量が大きいが，同濃度でもカードランにカラギーナン，キサンタンガムを混合すると離水は抑制された。

2. カードラン，カラギーナン単独ゲルの破断特性についてはいずれも破断エネルギーは大きいが，両者の混合により破断応力，破断歪，破断エネルギーの値は減少した。また，カードランとキサンタンガム混合ゲルでは破断特性の 4 つのパラメーターともに極めて小さい値であった。

3. 走査型電子顕微鏡像観察により，カードランゲルは 20 nm 程度の繊維が凝集して密な網目構造をつくっているが，カラギーナンとの混合により，繊維はやや太く，粗い構造となった。また，キサンタンガムとの混合ゲルは約 40 nm の太い繊維が絡み合って網目構造を形

NII-Electronic Library Service

The Japan Society of Cookery Science

成していることが認められた。

4. 官能検査によって各種ゲルのテクスチャー特性を検討したところ，カードランゲルは崩れにくく，口どけ悪く，付着性はないが弾力性があると評価されたが，カラギーナンを混合すると歯切れがよいゲルとなり，キサンタンを混合するとくずれやすく，付着性はあるが弾力性の少ないゲルとなることが認められた。

以上の結果から，カードラン単独ゲルよりも他の多糖類を混合することによってテクスチャーが改良され，カードランのゼリーへの利用の見通しが示唆された。

終わりに，試料をご恵与下さいました武田薬品工業(株)及び走査型電子顕微鏡観察にご協力下さいました雪印乳業（株）技術研究所に衷心より感謝申しあげます。

文 献

1) Harada, T., Misaki, A. and Saito, H.: *Archi. Biochem. Biophys.*, **124**, 292 (1968)
2) Harada, T., Masada, M., Fujimori, K. and Maeda, I.: *Agric. Biol. Chem.*, **30**, 196 (1966)
3) Harada, T., Sato, S. and Harada, A.: *Bull. Kobe Womens Univ.*, **20**, 143 (1987)
4) Kanzawa, Y., Harada, T., Koreeda, A., Harada, A. and Harada, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 979 (1989)
5) Kanzawa, Y., Harada, T., Koreeda, A., Harada, A. and Okuyama, K.: *Carbohydr. Polym.*, **10**, 299 (1989)
6) Takeda, T., Yasuda, N., Kasai, N. and Harada, T.: *Polym. J.*, **10**, 365 (1978)
7) Saito, H., Tabeta, R. and Harada, T.: *Chem. Letters*, **571** (1981)
8) 佐藤重彦・奥村健吾・原田篤也：ニューフードインダストリー，**20** (10)，49 (1978)
9) 原田篤也：ニューフードインダストリー，**29** (3)，79 (1987)
10) 原田篤也：ニューフードインダストリー，**29** (4)，58 (1987)
11) 楠井卓朗：フードケミカル，**3**，67 (1989)
12) 紺野 昭・木村 博・中川鶴太郎・原田篤也：農化，**52**，247 (1978)
13) 原田篤也・佐藤重彦：発酵と工業，**36**，86 (1978)
14) Kimura, H., Morita, S. and Misaki, M.: *J. Food Sci.*, **38**, 668 (1978)
15) 石田欣一・志賀一三・横尾良夫：日食工誌，**25**，673 (1978)
16) Maeda, I., Sato, H., Nasada, A. and Harada, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **31**, 1184 (1967)
17) Kanzawa, Y., Harada, T., Koreeda, A., Harada, A. and Harada, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 1839 (1987)
18) Ishida, K. and Takeuchi, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 1409 (1981)
19) 神沢慶美・高橋 央・原田篤也・原田 明：家政誌，**38**，363 (1987)
20) 高橋 央・原田篤也：家政誌，**37**，251 (1987)
21) 中尾行宏：フードケミカル，**3**，101 (1992)
22) 中尾行宏；日食工誌，**38**，736 (1991)
23) 村山篤子・川端晶子：家政誌，**31**，475 (1980)
24) 川端晶子・澤山 茂・永島伸浩・内村佳子：家政誌，**33**，634 (1982)
25) 鈴野弘子・澤山 茂・川端晶子：家政誌，**43**，525 (1992)
26) 原田篤也・三崎 旭：総合多糖類科学（下），第1版，p. 520 (1974)，講談社
27) 村山篤子：調理科学，**25**，353 (1992)
28) 原田篤也；食品の物性，第13集（松本他編），p. 153 (1987)，食品資材研究会

(平成6年8月4日受理)

NII-Electronic Library Service