

フィッシュコラーゲンを添加したコンニャクグルコマンナン

κ -カラギーナン混合ゲルの物性

Effects of Addition of Fish Collagens on Physicochemical Properties of Mixed Gels of Konjac Glucomannan and κ -carrageenan

永田愛・神山かおる*

Ai Nagata, Kaoru Kohyama

フィッシュコラーゲンの添加がコンニャクグルコマンナンと κ -カラギーナンの混合ゲルの物性に及ぼす影響を調べた。コラーゲン添加量が終濃度 0.4%以下であれば、混合ゲルの粘弾性および破断応力を高める作用があった。しかし、添加量が増えると、混合ゲルの粘性率、弾性率を増加させたが、破断応力を低くさせた。また、フィッシュコラーゲンを添加することにより、離水量が約 2 倍に増加した。

Addition of fish collagens on physical properties of mixed gels formed by konjac glucomannan and κ -carrageenan was studied. When fish collagens were not more than 0.4% of final concentration, it made static viscoelastic modulus and breaking stress of the mixed gels higher. Although higher concentration (>0.4%) of fish collagens did not prevent formation of the gel structure, it decreased the breaking stress of the mixed gels. The glucomannan and κ -carrageenan mixed gels containing fish collagens exhibited increased syneresis.

1. はじめに

コンニャクは、おでんや田楽など日本の家庭料理によく用いられる食材の 1 つである。コンニャクは欧米人にはなじみがなく、「ゴムを噛んでいるようだ」と形容されることが多い。しかし、近年コンニャクの物性が増粘剤やゲル化剤として注目を集めている¹⁾。

特に、コンニャクグルコマンナンと κ -カラギーナンの混合ゲルはそれらの単独ゲルの欠点を補った、粘弾性が高く、離水しにくいゲルを形成するため、デザートゼリーやドリンクなどに多く用いられるようになった。しかし、一口サイズのコンニャクゼリーはそのままの大きさで飲み込みやすく、融点が高いので口腔内で溶解せず、咽頭を塞いだ場合、窒息を起こすことがみられる。そのため、その物性の改良や外袋、個別容器への注意表示等の記載が徹底されている。

一方、ゼラチンは溶解温度が低く、口溶けが良いため、古くからゲル化剤として利用されていた食材である。しかし、BSE 問題以降、ウシなど動物由来のもの

の代替品として水産物由来のもの（フィッシュコラーゲン）が注目されている。本県においては、テラピアなどのウロコからコラーゲンをほぼ 100%に近くまで抽出できる方法を確立している²⁾。

そこで、本研究では、フィッシュコラーゲンをコンニャクゼリー（コンニャクグルコマンナンと κ -カラギーナンとの混合ゲル）に添加することによる物性の変化について検討した。

2. 実験方法

2.1 材料

コンニャクグルコマンナン、 κ -カラギーナン

: 三栄源エフ・エフ・アイ (株)

フィッシュコラーゲン: (有) カンダ技工

ゼラチン: 和光純薬工業 (株)

2.2 ゼリーの作成

2.2.1 コンニャクグルコマンナンと κ -カラギーナンの混合ゲル

* (独) 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所

コンニャクグルコマンナン(KGM)とκ-カラギーナン(CAR)を50/50の重量比の割合で混合し、濃度が0.1%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%、1.5%、2.0%となるように蒸留水を加え、85℃で30分加熱後、直径40mm、高さ15mmのステンレスシャーレに入れて、20℃で24時間放置した。

KGM/CARを100/0、75/25、50/50、25/75、0/100の割合で混合し、0.5%、1.0%となるように蒸留水を加え、上記と同様にゲルを調製した。

2.2.2 フィッシュコラーゲン入り混合ゲルの作成

KGM/CARを50/50の割合で0.5%となるように混合し、高分子のフィッシュコラーゲン水溶液(重量平均分子量4000~8000、濃度10%)、低分子のフィッシュコラーゲン水溶液(重量平均分子量1000、濃度40%)およびゼラチンを用いて終濃度がそれぞれ0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.8%、1.2%、1.6%、2.0%になるように添加し、2.2.1と同様に調製した。

2.3 物性測定

2.3.1 使用機器

レオメータ(RE-33005)：山電(株)

解析ソフト：破断強度解析 Windows Ver. 1.2 BAS-3305、クリープ解析 Windows Ver. 1.2 CAS-3305、テクスチャー解析 Windows Ver. 1.2 TAS-3305

2.3.2 破断強度測定

社団法人菓子総合技術センターにおけるコンニャクゼリーの物性測定方式に準じて測定した。ゲルはステンレスシャーレから取り出して測定した。レオメータを用いて測定温度を20℃とし、プランジャーは直径8mmの円柱形のものを使用した。測定速度は1mm/s、測定歪率は98%で行った。また、ゲル化しない場合は、厚生労働省の高齢者用食品の「かたさ」測定法に準じて測定した³⁾。

2.3.3 粘弾性の測定(クリープ解析)

ゲルを15mm角に切断し、測定台の上で滑らないように、No.2のろ紙の上に乗せ、直径55mm円盤形のプランジャーをつけたレオメータを用いて、 5×10^4 Paの荷重を1分間かけ、その後除重してさらに1分間測定した。または、 1×10^3 Paの荷重を10分間かけ、その

後除重してさらに10分間測定した。

2.3.4 付着性・凝集性の測定(テクスチャー解析)

レオメータを用いて、ステンレスシャーレに入れた状態で行った。直径20mm円盤形のプランジャーを用いて、測定速度1mm/s、歪率20%または60%、戻り距離5mm、2回荷重-引張をくり返して測定した。

2.3.5 離水性の測定

ゲルがろ紙に張り付くのを防止するため、1mm×1mmのメッシュをのせたろ紙の上に、作成したゲルを5分間放置し、ろ紙の重さの変化を測定した。また、加圧した場合の離水量の測定のため、ゲルに、 1×10^3 Paの荷重を5分間かけた後のろ紙の重さの変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 破断強度測定

3.1.1 混合ゲルの破断強度

KGM/CARを50/50の割合で混合し、ゲルを作成したところ、0.1%ではゲル化しなかった。0.3%以上の濃度では全てゲル化した。図1に示すように、破断歪率はゲル濃度にかかわらず、ほぼ一定の値を示したが、破断応力は濃度の増加に伴って増加した。

KGM/CARを100/0、75/25、50/50、25/75、0/100の割合で混合し、0.5%となるように蒸留水を加えてゲルを作成したところ、100/0、75/25の割合で作成したものはゲル化しなかった。100/0の割合で混合したものは、濃度を1.0%にしてもゲル化しなかったが、75/25の割合で混合したものは濃度を1.0%にすることによってゲル化した。

破断応力、破断歪率とも、両濃度条件においてKGM/CARを50/50の割合で混合したときに最も大きくなった。それは、図2に示すように、濃度を変えても同じであった。また、濃度を倍にすると破断応力は約4倍程度まで上昇したが、破断歪率はほとんど変わらなかった。

KGM/CARを25/75の割合で混合すると、濃度にかかわらず相乗効果が薄れ、破断応力、破断歪率ともに低くなった。

3.1.2 フィッシュコラーゲン入り混合ゲルの破断強度

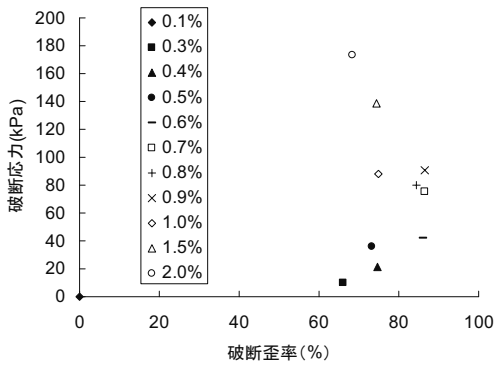


図1 混合ゲルの破断強度

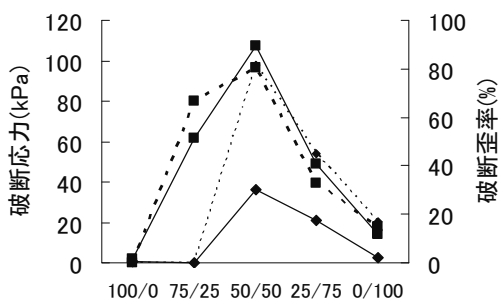


図2 混合ゲルの配合による破断強度

◆ 0.5% ■ 1.0% 実線 破断応力 波線 破断歪率

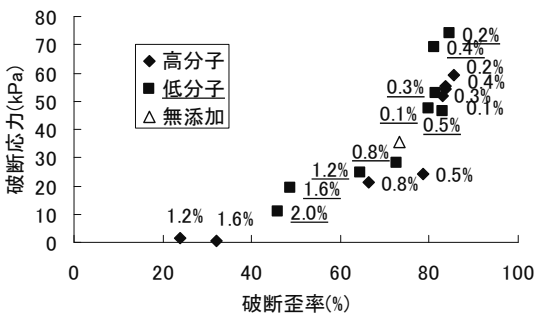


図3 フィッシュコラーゲン入り混合ゲルの破断強度

図3に示すように、フィッシュコラーゲン水溶液の場合、高分子、低分子にかかわらず、添加量が0.4%以下である場合には無添加のゲルに比べて破断応力が高くなった。また、図4に示すように、ゼラチンを添加したゲルは0.4%、0.5%添加したものは破断応力、破断歪率ともにわずかに高くなった。しかし、フィッシュコラーゲン、ゼラチンにかかわらず、添加量が多くなると、ゲル形成の障害が起こり破断応力、破断歪率ともに低くなった。特に、高分子のフィッシュコラーゲン水溶液の場合ではその傾向が顕著であり、1.6%以上添加した場合にゲル化しなくなった。

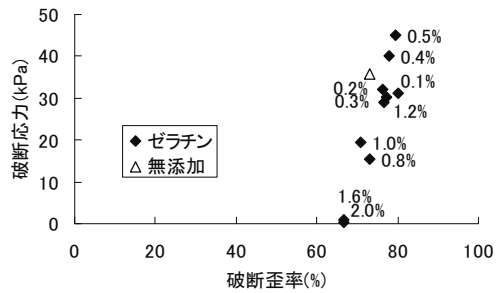


図4 ゼラチン入り混合ゲルの破断強度

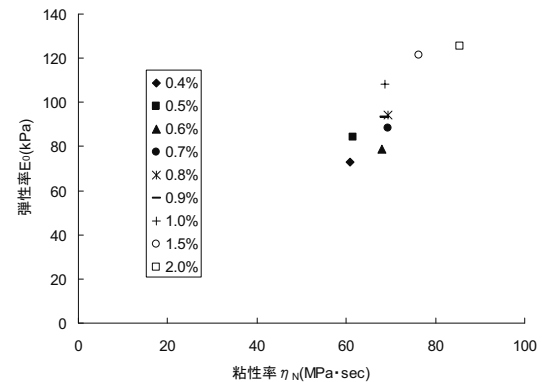


図5 混合ゲルの粘弾性

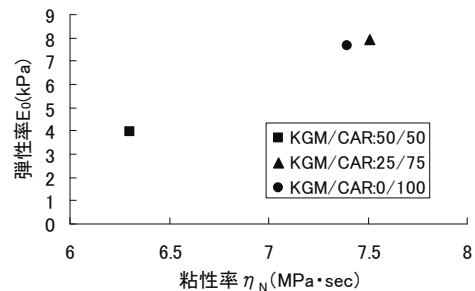


図6 混合ゲルの配合による粘弾性

ゼラチンを添加したゲルでは、添加量が増えるに従って破断応力が増加し、終濃度0.5%になるように添加した場合に最も破断応力が高くなり、それ以上添加すると破断応力は減少した。破断歪率は終濃度にかかわらず、ほぼ一定であった。フィッシュコラーゲンを添加したゲルでは終濃度0.8%以上添加すると破断応力、破断歪率ともに減少した。

3.2 粘弾性の測定

3.2.1 混合ゲルの粘弾性の測定

KGM/CARを50/50の割合で混合し、ゲル化した0.4%~2.0%のゲルを用いて、 5×10^4 Paの荷重を1分間かけたときのクリープ解析を行ったところ、ゲルの濃度の増加に伴って、図5に示すように粘性率と弾性率がほぼ比例して増加することが分かった。

KGM/CARを50/50、25/75、0/100の割合で混合し、

0.5%となるように蒸留水を加えてゲルを作成し、最も破断応力の低い 0/100 の割合で混合したゲルが破壊されない程度の 1×10^3 Pa の荷重を 10 分間かけたときのクリープ解析を行ったところ、25/75, 0/100 のものは、ほぼ同様の粘性率、弾性率を示した (図 6)。

KGM/CAR 50/50 の時に最も粘性率、弾性率ともに低いが、これは最も変形しやすいことを示している。一方、図 2 の結果から 50/50 の試料が最も噛み切るのに力が必要であると考えられる。

3.2.2 フィッシュコラーゲン入り混合ゲルの粘弾性の測定

図 7 に示すように、高分子、低分子にかかわらず、フィッシュコラーゲンの添加量が増えるに従って、粘性率、弾性率ともに増加した。一方、図 8 の結果からゼラチンを添加したゲルでは、弾性率がわずかに増加したが、濃度依存性はなかった。低分子のフィッシュコラーゲン水溶液を 0.1% 添加したものおよび、ゼラチンを 0.2%、0.8% 添加したものはわずかに粘性率が減少した。

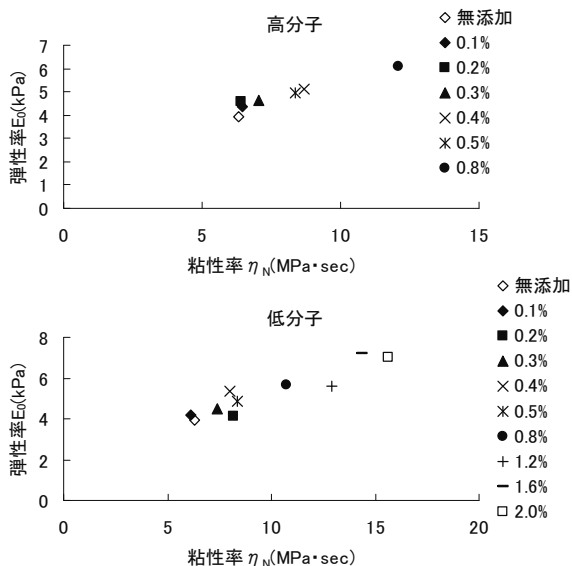


図 7 フィッシュコラーゲン入り混合ゲルの粘弾性

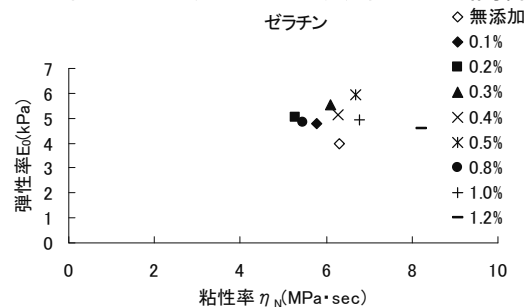


図 8 ゼラチン入り混合ゲルの粘弾性

3.3 付着性・凝集性の測定

3.3.1 混合ゲルの付着性・凝集性の測定

20%歪率の場合は、0/100 の割合で、1.0%となるように混合したゲルにおいては、一部破断が見られたが、他のゲルにおいて破断は起こらなかった。全体的に凝集性は高い値を示したが、κ-カラギーナンの比率が高くなるにつれて凝集性が低くなっていった。また、付着性は濃度に関係なく κ-カラギーナンの割合が高くなるにつれて、高くなることが分かった (図 9)。

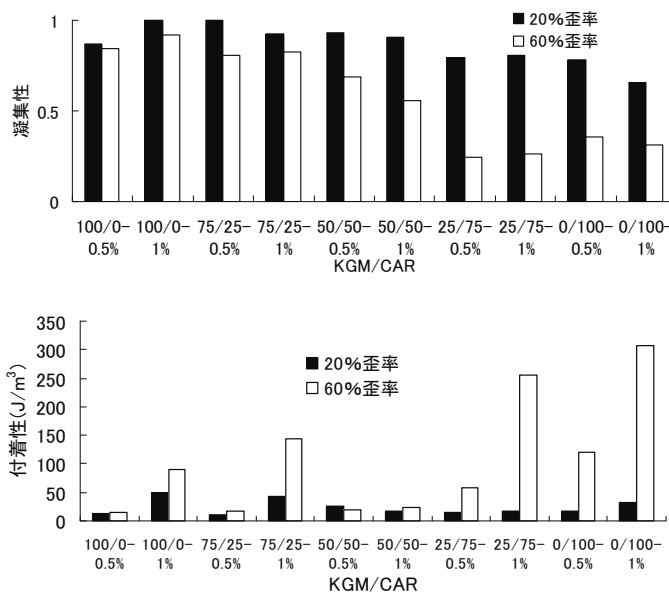


図 9 混合ゲルの凝集性および付着性

3.3.2 フィッシュコラーゲン入り混合ゲルの付着性・凝集性の測定

図 10 に示すように、20%歪率の場合は、高分子のフィッシュコラーゲン水溶液を 0.8% になるように添加したものを除いて、凝集性はほとんど変化なかった。しかし、付着性はわずかに減少した。また、60%歪率の場合は高分子のフィッシュコラーゲン水溶液を 0.8% になるように添加したもののみが破断し、フィッシュコラーゲンの割合が増えるに従って凝集性が減少した。高分子のフィッシュコラーゲンを添加したものは、破断しない場合ほとんど付着性に変化がなかったが、低分子のフィッシュコラーゲンはわずかに付着性が増加した。

ゼラチンを添加したゼリーでは 60%歪率においても

破断しなかった。しかし、凝集性、付着性ともに、フィッシュコラーゲンを添加したときとほぼ同様の値を示したが、最終濃度が 0.1%になるように添加したものが最も凝集性、付着性ともに低い値を示した。

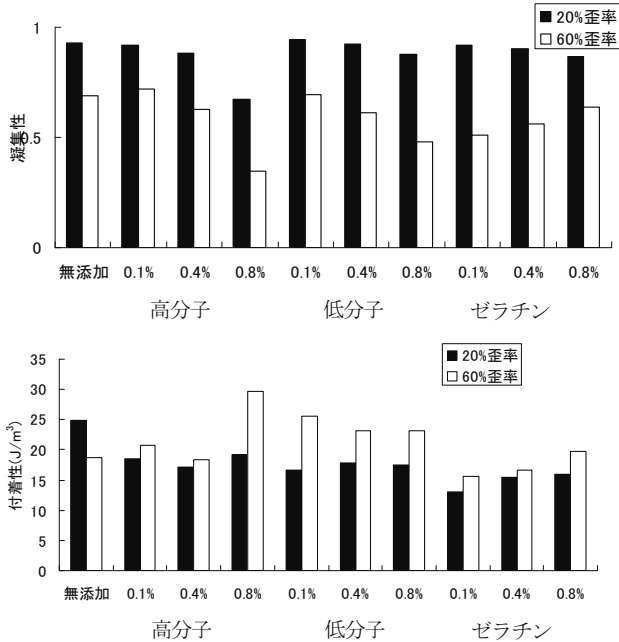


図 10 フィッシュコラーゲンまたはゼラチン入り混合ゲルの凝集性および付着性

3.4 離水性の測定

3.4.1 混合ゲルの離水性

加圧無の場合は KGM/CAR 0/100 の割合で混合したゲルのみ有意に多い離水があった。加圧有の場合にはすべてのゲルに有意に多い離水があった。加圧の有無に関わらず、KGM/CAR 50/50 の割合で混合した場合が最も離水量が少ないことが分かった。

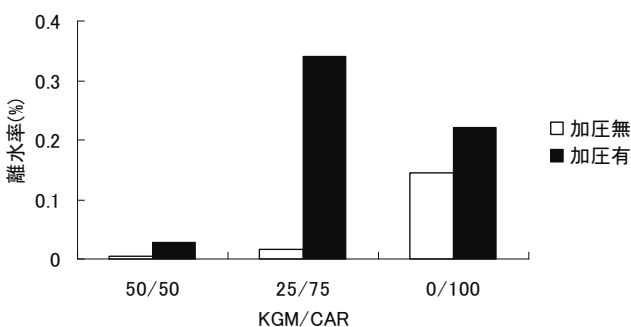


図 11 混合ゲルの離水性

3.4.2 フィッシュコラーゲン入り混合ゲルの離水性

フィッシュコラーゲン水溶液およびゼラチンを含んだゲルは加圧無の場合には全てのゲルについて有意な離水の増加はなかったが、加圧有の場合には、フィッ

シュコラーゲン水溶液およびゼラチンを添加したゲルは有意に多い離水があった。フィッシュコラーゲン水溶液および、ゼラチンを添加したゲルは加圧した際に添加量が増えるに従って、離水量が減少した。また、加圧した際の離水量はフィッシュコラーゲン水溶液とゼラチンによる違いは見られなかった。

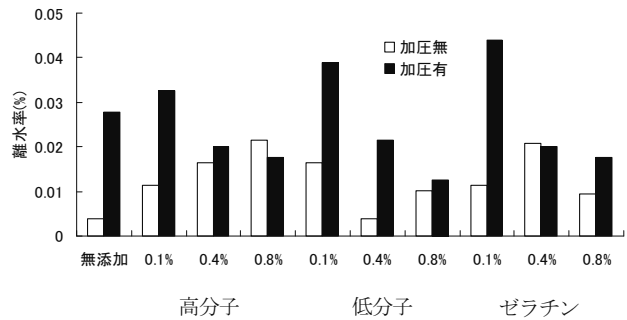


図 12 フィッシュコラーゲンまたはゼラチン入り混合ゲルの離水性

3.5 混合ゲルとフィッシュコラーゲンの相互作用について

グルコマンナンとフィッシュコラーゲン、κ-カラギーナンとフィッシュコラーゲンの相互作用を確認するため、それぞれの割合を 50/50 で 0.5%となるように調製した。

グルコマンナンとフィッシュコラーゲンではフィッシュコラーゲンの高分子、低分子のものにかかわらず、ゲル化しなかった。また、κ-カラギーナンとフィッシュコラーゲンでは、ゲル化したが、ステンレスシャーレから取り出すと、自重で崩れるほど柔らかかった。

また、KGM/CAR を 50/50 で 0.4%になるように調製し、フィッシュコラーゲン水溶液を終濃度 0.1%になるように添加したところ、高分子、低分子にかかわらず、破断応力、粘性率、弾性率全て無添加の 0.4%ゲルとほぼ同じ結果を示した。すなわち、ゲル構造にフィッシュコラーゲンは関与しないことが分かった。

これらの結果より、フィッシュコラーゲンがグルコマンナンまたはκ-カラギーナンとの相互作用により破断強度、弾性率が増加するのではなく、少量であれば、グルコマンナンとκ-カラギーナンが形成したゲルに作用し、ゲルの付着性を高める作用があると考えられる。しかし、添加量が増えると、グルコマンナンと

κ -カラギーナンのゲルの破断強度を低くさせたと考えられる。

4. おわりに

- ①コンニャクグルコマンナンと κ -カラギーナンの混合割合を 50/50 としたときに破断応力、破断歪率ともに最も大きくなった。
- ②高分子、低分子にかかわらず、フィッシュコラーゲンの添加量が 0.4%以下である場合には無添加のゲルに比べて破断応力が高くなった。逆に添加量が多くなると、破断応力、破断歪率ともに低くなった。したがって、フィッシュコラーゲンを添加することにより、窒息を起こしやすそうなコンニャクゼリーの物性が改善できる可能性がある。
- ③高分子、低分子にかかわらず、フィッシュコラーゲンの添加量が増えるに従って、粘性率、弾性率ともに増加した。これらの結果より、フィッシュコラーゲンはゲル形成を阻害していないと考えられる。
- ④フィッシュコラーゲンまたはゼラチンを 0.1%添加することにより離水量が約 2 倍に増加した。しかし、添加量が増えるに従って、加圧した際の離水量は減少した。

謝辞

本報告は、平成 19 年度独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構依頼研究員受入れ制度の一環で行った。研修を遂行するに当たり、お世話になりました独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所及び、研修の機会を与えていただきました地方独立行政法人鳥取県産業技術センターの皆様へ感謝いたします。

文献

- 1) K.Nishinari; Review of the physico-chemical characteristics and properties of konjac mannan, Food hydrocolloids 6, 199-222 (1992)
- 2) 野口誠他;魚皮からのコラーゲン抽出技術に関する研究, 鳥取県産業技術センター研究報告, 8, 49-55 (2005)
- 3) 農林水産省 農林水産技術会議事務局 食品総合研究所;食品の機能性評価マニュアル集, 140-144 (1999)