

## ゼラチンゲルのレオロジー的性質におよぼす分子量分布の影響

河村 フジ子

(昭和63年9月30日受理)

### The Effect of Molecular Weight Distribution on the Rheological Properties of Gelatin Gels

Fujiko KAWAMURA

(Received September 30, 1988)

#### 緒 言

#### 実験方法

ゼラチンは、動物の結合組織の主体をなすコラーゲンから熱水で抽出される誘導タンパク質で、分子量が原料や製法等によって1.5万~30万という広範囲に分布する不均質な物質である。そして、コラーゲンが三重螺旋構造をもつポリペプチドで糸状分子であるのに対して、ゼラチンは、ペプチド鎖が折り重なって球状となっており親水性が大で、そのゾルは分散媒と分散質の境界が明瞭でない、いわゆる溶媒和の現象を呈しており、加熱により、急速に低分子化するといわれている。従って、調理では一般に、キセロゲルである粒状または板状ゼラチンに水を加えて膨潤させた後、40℃前後の低温でゾル化させるという手法がとられ、高温加熱を行わないことが、要領の1つとされている。しかし、ゼラチンの加熱に伴う低分子化現象を調理学的見地より捉えた報告はないように思う。一方、シチューや水炊き等、硬い肉を長時間煮込む調理では、コラーゲンのゼラチン化が起こり、その煮汁を冷ますと“煮こごり”が得られるが、その過程でもゼラチンの低分子化が起こると考えられる。

そこで、今回は常法によりゼラチン及び酸添加ゼラチンの各ゾルを調製して、40℃から98℃までの温度上昇過程と98℃で60分間加熱した場合のゼラチンの分子量を高速液体クロマトグラフィ（以下HPLCと記す）を用いて測定し、分子量の変化がゼラチンゲルのテクスチャーに及ぼす影響について検討したので報告する。

#### 1. 試料調製

ゼラチンは、市販の粒状ゼラチン（新田ゼラチンKK製、水分12.3%、灰分1.84%）を使用し、5%ゾルとなるよう次のように調製した。すなわち、500ml容のビーカーに粒状ゼラチン25gを2組精秤し、それぞれに水（蒸留水）200mlを加えて20分間膨潤させた後、水を200mlずつ加えて湯煎にかけ、内容物を40℃に保持して5分間定速で攪拌して溶解させゾルとした。次に、一方は水で、他方は50mlのレモン汁と水でそれぞれ全量が500gになるようにメスアップして、ゾルの温度を40℃にして20分保持したゾルを40℃ゾル（常法で調製した基準ゾル）とした。次いで、ビーカーごと300Wの電熱器にかけて、80℃、98℃で0分、10分、20分、30分、40分、50分、60分の各時点で蒸発分を補って一定量ずつとりそれぞれ80℃ゾル、98℃—0分、10分、20分、30分、40分、50分、60分の各ゾルとし、次の3種の試料を調製した。

分子量測定用試料：ゼラチン濃度が0.05%になるように希釈し、30℃に保持して用いた。

テクスチャー測定用試料：5%濃度の各ゾルを直径3cmのペトリ皿に、高さが15mmになるように分注して、5℃の恒温水槽に試料面までつかないように並べて2時間冷却してゲル化させたものを用いた。

pH測定用試料：5%濃度の各ゾルを30℃に保持したものをを用いた。

#### 2. 分子量の測定

HPLC装置（島津製作所製、LC-6A）を用い、大野らの分析条件<sup>1)2)</sup>を参照して、試料量；0.05%ゾル

\* 第4調理学研究室

を $10\mu\ell$ 注入 カラム；G S-620M+G S-620H (7.6  $\phi$   $\times$ 350mm) 移動相；0.1Mリン酸緩衝液 (pH6.8) 流速；0.7ml/min 検出：UV220nmで測定した。クロマトグラムの記録およびピーク面積の計算は、データ処理装置(島津製作所製，C-R1B)を用い、ピークが示す保持時間より、分子量を求めた。

### 3. テクスチャーの測定

レオロメーター(山電製，RE-3305)を用い、測定条件は、プランジャー；11 $\phi$  感度電圧；1.0V，圧縮設定；10mm 試料の高さ；15mm 運動回数；2回 試料台速度；5mm/secとした。テクスチャー曲線の記録および解析は、解析装置(山電製，CA-3305-16)を用い、硬さと凝集性をテクスチャー特性値とした。

### 4. pHの測定

pHメーター(堀場製作所製，F-11)を用いた。

### 結果および考察

#### 1. 加熱に伴うゼラチンの分子量の変化

HPLCを用いて得た40 $^{\circ}$ Cと98 $^{\circ}$ C-10分，60分加熱のゼラチンゾルとレモン汁添加ゼラチンゾルの各クロマトグラムを図1，図2に示した。

図1より，ここで用いたゼラチンの分子量分布は，ピークの形が底辺の広い山形図形であることから，ピークが示す分子量を中心に広範囲にまたがっており，98 $^{\circ}$ Cで加熱をするとピークの形がそのまま右へ平行移動し，加熱によるゼラチン分子の低分子化は，全面的に起こることがわかる。図2より，レモン汁添加ゼラチンゾルでは2個のピークが表われる。そのうち，ピークNo①がゼラチン分子であり，No②はレモン汁のピークである。これは，レモン汁を単独で注入して確認した。ゼラチンゾルにレモン汁を添加して98 $^{\circ}$ Cで加熱すると，ゼラチン単独ゾルの場合より，顕著に低分子化が起こるといえる。

次に，標準物質を用いて作成した校正曲線より，ゼラチンの分子量を求め，ゾルの加熱に伴う分子量の変化を図3に示した。

図3より，ゼラチンゾルでは，ゼラチンの分子量は40 $\sim$ 98 $^{\circ}$ Cまでの温度上昇期間では変化がみられないが98 $^{\circ}$ Cで加熱を続けると，当初の10分間で顕著に低分子化し，以後段階的に変化する。これより，ゼラチン分子は，加熱時間とともに経時的に分解するのではなくて，分解後

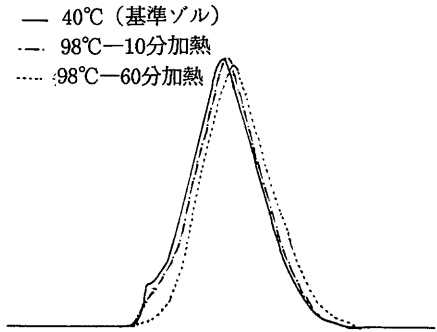


図1 加熱に伴うゼラチンゾルのクロマトグラム

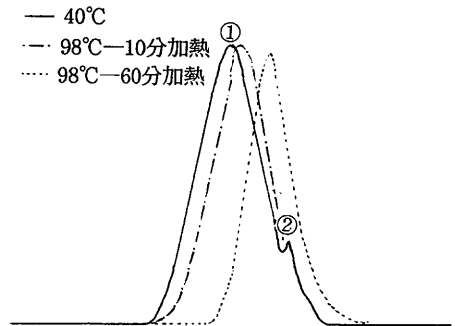


図2 加熱に伴うレモン汁添加ゼラチンゾルのクロマトグラム

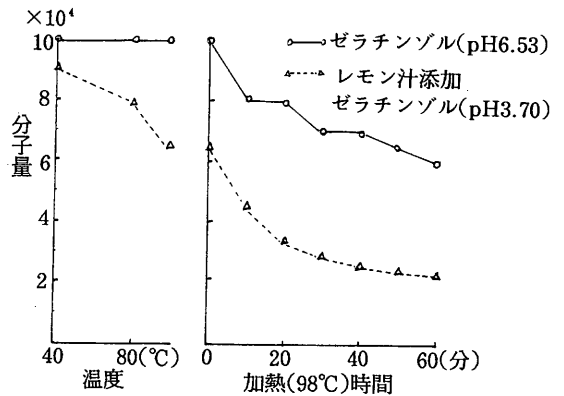


図3 加熱に伴うゾルの分子量の変化

一定時間は変化せず，その後また分解するというようなパターンを示すと考えられる。一方，レモン汁添加ゼラチンゾルは，40 $^{\circ}$ Cの時点で既にゼラチンが分解しており，80 $^{\circ}$ C $\sim$ 98 $^{\circ}$ Cの間および98 $^{\circ}$ C-10分加熱で顕著に低分子化が起こり，以後も漸次変化するが，98 $^{\circ}$ C-40分以降は，ほとんど平衡状態となる。これは，レモン汁添加により，

ゾルのpHが3.70と酸側に傾いたため、その結果、既に知られているように<sup>3)</sup>、主としてペプチド鎖の加水分解が起こると考えられる。そしてこの変化は、分子量が30,000以下になると緩慢となる。

## 2. 加熱に伴うゼラチンゲルのテクスチャーの変化

ゼラチンゾルとレモン汁添加ゼラチンゾルを冷却して得た40~98℃のゲルと98℃で0~60分加熱したゲルの硬さを図4に、凝集性を図5に示した。

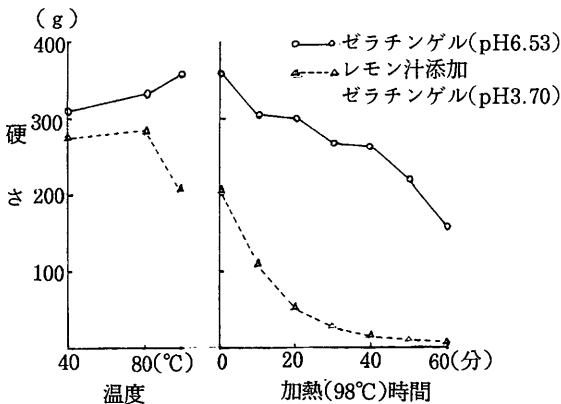
図4より、ゼラチンゲルの硬さは、40℃—ゲル（基準ゲル）より80℃—ゲルの方が、さらに98℃—ゲルの方がより硬くなる。このことは、40℃ゾルではゼラチン分子の一部は未だミセル状であり、さらに徐々に温度を上げるかまたは保持時間を長くして、完全にゼラチン分子を水和化させると分子間に密な架橋が形成されて硬いゲルとなることを意味する。この場合、98℃（沸騰）までは低分子化は起こらないことがわかったので、実際の調理においては、膨潤させたゼラチンを火にかけるか湯せんにかけて、40℃位まで加熱し、外観上、透明になったら型に流す方法がとられているが、この状態ではゲル形成能はやや低く、沸騰直前まで温度を上げるか、40℃以上で20分以上保持するとよいといえる。ただし、これは、ゼラチンの種類（粒の大きさ、品質）や量、副材料によって異なってくる。一方、ゼラチンゾルを98℃で加熱しつづけると、ゲルの硬さは、急速に低下する。ゲルの硬さと分子量との関係は、分子量が3万~7万の範囲ではゼリー強度の平方根が分子量に比例する<sup>3)</sup>といわれているが、本実験では、分子量10万（98℃—0分）が8万（98℃—10分）になると、ゲルの硬さは、約83%に低下する

のに対して、分子量が6万（98℃—60分）になると、ゲルの硬さは、分子量が8万のゲルの約55%になる。

このように、ゼラチンゾルは、沸騰を続けるとゲル形成能が急速に低下するので、調理では、80℃位までの加熱を限度とするとよいと考えられる。

図4より、レモン汁添加ゲルの硬さは、40℃—ゲルで既に基準ゲルより低い。その後80℃—ゲルは、わずかに硬さを増すが、98℃—ゲルは顕著にやわらかくなり、沸騰を続けるとさらに急速にやわらかさを増し、98℃—20分以降は、ゲル形成能はみられなくなる。（従って、硬さの測定は、ペトリ皿に入れた状態で行った。）これは既に報告したように<sup>4)</sup>、用いたゼラチンはアルカリ処理法によるもので、等電点がpH5.0位であるため、レモン汁添加によりpHが等電点より酸側に移動し、分子の電荷が分子間の架橋を妨げるとともに、酸によるゼラチンの低分子化による。この場合、ゼラチンの低分子化は、40℃—ゲルでもみられるので、80℃—ゲルではやわらかくなると考えられるが、ゼラチン分子の分解とともに、未だミセル状の分子の水和化が起こるので、結果として、80℃—ゲルは、40℃—ゲルより、わずかではあるが硬さを増す。しかし、その後、急速に、分解が進行するので、果汁添加ゼラチンゾルは、常法に従って、40℃位で調製する方がよいが、図4の結果を総合して、ゼラチンを完全にゾル化させた後、ゲルの温度を下げて、果汁を加えることが要点となる。なお、ゼラチンの分子量が3万以下になると、濃度が5%であってもゲル形成能はなくなることがわかった。

図5より、ゼラチンゲルの凝集性は、40~98℃間で分子の水和が進み、硬いゲルを形成するにつれて低下し、



( )はゾルのpH

図4 ゾルの加熱に伴うゲルの硬さの変化

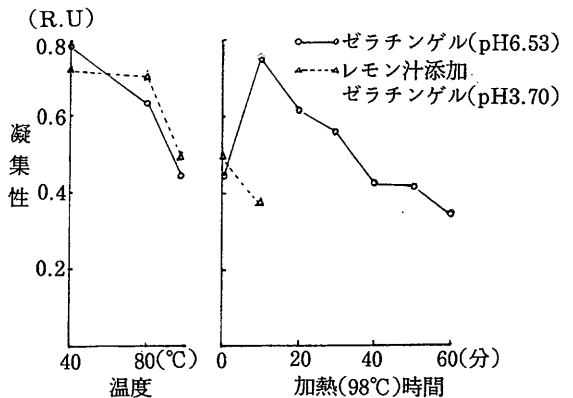


図5 ゾルの加熱に伴うゲルの凝集性の変化

いわゆる割れやすいゲルとなるが、沸騰を続けると、98℃—10分で架橋がやや粗となって一時的に上昇し、以後やわらかくなるにつれて漸次低下し、いわゆるくずれやすいゲルとなる。一方、レモン汁添加ゼラチンゲルでは40℃—ゲルと80℃—ゲルは高い値を保っているが、98℃まで加熱すると急速に低下し、98℃—10分ゲルではさらに低下し、98℃—20分以降は、測定不能となる。このように、ゲルの凝集性は、ゼラチンゾルの分子量、ゲルの硬さによって、変動し、硬すぎるゲルおよびやわらかいゲルはともに低い値となるが、測定条件のわずかな差によって値にばらつきが生ずるので、結果に対する信頼度を、分散分析によって検定したことを付記する。

### 要 約

ゼラチンゾルおよびレモン汁添加ゼラチンゾルの加熱に伴う分子量の変化がゲルのテクスチャーにおよぼす影響について検討した結果を要約すると次のようになる。

1. ゼラチンゾルおよびレモン汁添加ゼラチンゾルを加熱した場合、分子量の低分子化は全面的に起こるが、その程度は、レモン汁添加の場合が顕著となる。
2. ゼラチンゾルを40℃から98℃まで加熱しても、分子量は変化しないが、98℃で加熱を続けると急速に低分子化が起こる。

3. レモン汁添加ゼラチンゾルの場合は、40℃で既に分子量は低下しており、その後98℃までの加熱および98℃で10分加熱の間に顕著に低分子化が起こる。

4. ゼラチンゲルの硬さは、40℃から80℃まで加熱したゾルの場合は、硬くなるが、98℃で加熱を続け低分子化したゾルの場合は、分子量の減少とともにやわらかくなる。

5. レモン汁添加ゼラチンゲルの硬さは、40℃のゾルの場合でもゼラチンゲルよりやわらかく、ゾルの加熱によって起こる分子量の減少とともに、顕著にやわらかさを増し、98℃で20分以上加熱するとゲル形成能は消失する。

6. ゲルの凝集性は、ゼラチンの分子量およびゲルの硬さによって変動する。

### 引用文献

- 1) 大野隆司, 水沢伸也, 高井信治: 千葉大学工学部 研究報告 31 257 (1980)
- 2) 大野隆司, 小林裕幸, 水沢伸也: 日本写真学会誌 47 237 (1984)
- 3) 白井邦郎: 調理科学 11 23 (1978)
- 4) 河村フジ子, 中島茂代, 森清美: 家政学雑誌 27 239 (1976)