

ゼラチンゲルのレオロジー的特性

河村フジ子・加藤和子

(昭和57年9月27日受理)

Rheological Properties of Gelatin Gel

Fujiko KAWAMURA and Kazuko KATO

(Received September 27, 1982)

I 緒 言

ゼラチンは、動物の骨や皮を酸またはアルカリで処理して原料中のコラーゲン以外の組織を溶解除去し、同時にコラーゲンの共有結合を切断して温水中に可溶性にしたものである。この結果、コラーゲンにおける規則正しい螺旋構造が失われて無秩序な形態となり分子量分布が1.5~25万と広範囲にわたる不均質な物質となる。

筆者らの一人は、既に、製菓用の市販ゼラチンを用いてゼラチンゾルとゲルの特性について報告^{1),5)~10)}してきた。そこで、市販ゼラチンを対照として、その原料となるアルカリ処理ゼラチンと酸処理ゼラチンを用いて処理法および分子量分布の違いがゲルのレオロジー的特性におよぼす影響をみた。次に、処理法および分子量分布の異なる2種のゼラチンゾルを混合して得たゲル特性をみて、市販ゼラチンの扱い方について検討した。なお、ゲルのレオロジー的特性は、既報のレオロメーターによる測定他にカードメーターによる測定およびクリーブ解析を行って、これらの特性値について比較検討したので報告する。

II 実験方法

1 試料調製

ゼラチンは、市販品は既報のものと同じ新田ゼラチンKK製の粒状のものを使用し、他は新田ゼラチンKK技術室提供のアルカリ処理ゼラチン(原料を石灰漬後熱水で抽出。試料提供者のJ I Sによるゼリー強度は293)と酸処理ゼラチン(原料を酸漬後熱水で抽出。試料提供

者のJ I Sによるゼリー強度は、292と101の2種)でいずれも粒状のものである。これらのゼラチンの分子量分布は、市販品は不明であるが、他は試料と共に提供していただいたSDS-polyacrylamide電気泳動より、J I Sによるゼリー強度がほぼ等しい酸処理およびアルカリ処理の各ゼラチンは、いずれも、分子量が10~20万にピークがみられるのに対して、ゼリー強度が低い酸処理ゼラチンの場合、10万以下の低分子のものが多い。以下、これらのゼラチンを用いて次のようにして4%ゼラチンゲルを調製した。すなわち、粒状ゼラチンを単独または混合して4gを精秤し、水(蒸留水)20mlを加えて20分間膨潤させた後加水して100gとし、定速(60回/min)で攪拌しつつ50°Cで10分保ってゾル化させ直径3.2cmのペトリ皿に、高さが1.5cmになるように流して、5°Cで2時間冷蔵してゲル化させた。以下、市販ゼラチンで調製したゲルを対照とし、処理法の異なる2種のゲルをアルカリ処理ゲル、酸処理ゲルとし、分子量が10~20万のゲルを高分子ゲル、10万以下のゲルを低分子ゲルとする。2種のゼラチンを混合して得たゲルは混合ゲルとし、混合のしかたは、アルカリ処理と酸処理の混合、高分子と低分子の混合の2種とした。

2 レオロメーターによる特性値の測定

飯尾電機KKのレオロメーターを用いて、運動回数12 cycle/min, チャートスピード1500 mm/min, 感度10 V, 運動回数2回, クリアランス2 mm, 円柱型プランジャー10 mmφとなるように設定して冷蔵直後の試料の硬さと凝集性を測定した。なお、測定値にばらつきがあるため、実験回数5回、試料数25個について得た値の平均値で示し、値が近似値を示すアルカリ処理と酸処理の高分子ゲル間およびこれらの混合ゲルについては、分散分析を行

って有意差の有無を検定した。

3 カードメーターによる特性値の測定

飯尾電機KKのカードメーターを用い、速度は3.6mm/sec、感圧軸3mmφ、重錘100gとして冷蔵直後の試料について、硬さ、破断力、粘稠度を測定した、なお、測定値にばらつきがあるため、上記同様に実験をくり返して平均値で示し分散分析を行った。

4 クリープ測定と粘弾性解析

株式会社山電のレオナーRE-3305を用いて、チャートスピード120mm/min、感度10mm、荷重設定100~200g、試料台速度5mm/secとなるように設定して、冷蔵直後の試料について、荷重して圧縮変形させ60秒後に除重してクリープ曲線を得た。次に、得られたクリープ曲線は、瞬間変形に対応する瞬間弾性部と遅延変形に対応する粘弾性部と定常粘性部に解析され、4要素粘弾性模型に近似的に対応できるとみなせたので、次式により粘弾性係数を算出した。

$$e(t) = \frac{P_0}{E_0} + \frac{P_0}{E_1} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{K1}}}\right) + \frac{P_0}{\eta_N} t \quad \tau_{K1} = \frac{\eta_1}{E_1}$$

ただし $e(t)$:歪、 P_0 :一定応力、 E_0 :フックの弾性率

E_1 :フォークト体の弾性率、 τ_{K1} :遅延時間

η_N :ニュートン体の粘性率

η_1 :フォークト体の粘性率、 t :時間

なお、測定値にばらつきがあるため実験回数3回、試料数9個について得た平均値で示し、上記同様に分散分析を行った。

5 透明度の測定

日本電色工業のカラースタジオCS-K5型を用いて、ゲルの表面色をUCS系でL値(明度)を測定し、その値を透明度とした。

III 実験結果および考察

1 レオロメーターおよびカードメーターによる特性値

対照およびアルカリ処理、酸処理の各ゲルと混合ゲル2種についてレオロメーターとカードメーターを用いて測定した特性値を表1に示し、処理法の異なる高分子ゲルの2水準間と高分子ゲルと混合ゲルの各2水準間の分散比を表2に示した。

表1、2より、製造過程における処理法の違いは、カードメーターによる破断力にのみ危険率1%で有意差が認められ、酸処理ゲルがアルカリ処理ゲルより高い値となる。一方、分子量分布の違いは、ゲルの特性値に顕著に現われ、高分子ゲルは低分子ゲルよりレオロメーターによる硬さ、凝集性、カードメーターによる硬さともに高い値を示し、破断力が測定できるのに対し、低分子ゲルでは粘稠度が測定できる。このことから、高分子ゲルは網目の形成点が多くて密なゲルであるが、低分子ゲル

表2 レオロメーター・カードメーター特性値に関する分散比

項目		要因水準間		混 合	
		処理法 ①と②	①と ①+②	②と ①+②	
レオロメ	硬 さ	0.37	2.78	1.69	
	凝 集 性	0.61	4.30*	4.43*	
カードメ	硬 さ	0.31	4.39*	5.03*	
	破 断 力	20.04**	4.11	0.31	

**危険率1%で有意

*危険率5%で有意

表1 ゲルのレオロメーター・カードメーター特性値

機器	ゲルの種類		対 照 (市販品)	アルカリ処理			混 合	
	特性値			高分子①	高分子②	低分子③	①+②	②+③
レオロメ	硬 さ (R. U.)		6.14	11.02	11.43	2.67	11.57	7.47
	凝集性 (R. U.)		0.35	0.49	0.53	0.29	0.31	0.34
カードメ	硬 さ ($\times 10^4$ dyne/cm ²)		4.41	8.05	7.95	2.35	9.48	5.78
	破断力 ($\times 10^6$ dyne/cm ²)		2.10	3.95	5.40	—	4.48	2.37
	粘稠度 ($\times 10^8$ dyne·sec/cm ³)		—	—	—	2.70	—	—

は、網目の形成点が少なく粗なゲルとなることがわかる。

処理法の異なる高分子ゼラチンを同量ずつ混合して得たゲルは、単独ゲルとの間に危険率5%で、レオロメーターによる凝集性、カードメーターによる硬さについて有意差が認められ、混合により凝集性は低下するが、硬さは増すことがわかる。(ただし、レオロメーターによる硬さでは有意差は認められない) 酸処理法による高分子、低分子の各ゼラチンを同量ずつ混合して得たゲルの特性値は、ほぼ両者の平均値に近い値となり、破断力が測定できる。

対照は、高分子、低分子の混合ゲルに近い値を示し、市販品は、高分子、低分子の各ゼラチンを混合するか、

両者の中間程度の分子量分布のものであろうと推定される。なお、対照は既報に示したように等電点が pH 5 前後であり、アルカリ処理により得られたものである。

2 歪-時間曲線と粘弾性係数

ゲルの力学的挙動を比較するために、対照とアルカリ処理-高分子、酸処理-高分子と低分子の各ゲルについて応力を一定にした場合の歪-時間曲線と粘弾性模型を図1に示した。

図1より、力学的挙動は4要素模型として解析することができ、一定応力による圧縮変形および除重後の回復曲線はゲルにより異なることがわかる。

次に、ゲルのクリープ現象は、歪が20%以内では歪と応力との間に線形性があると認められたので、各ゲルの

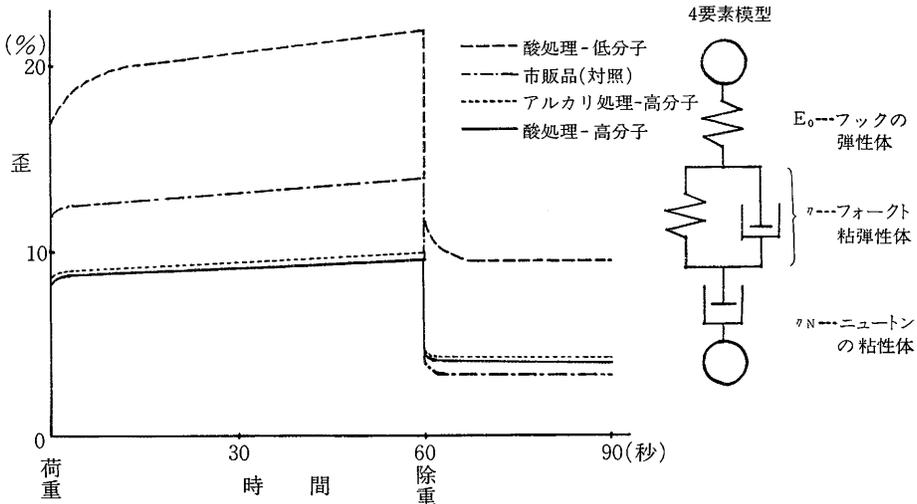


図1 歪-時間曲線と粘弾性模型
P: 一定(1.2×10^4 dyne/cm²)

表3 ゲルの粘弾性係数

ゲルの種類	対照 (市販品)	アルカリ処理			混 合		
		高分子①	高分子②	低分子③	①+②	②+③	
瞬間弾性率 (E_0)	$\times 10^4$ dyne/cm ²	9.73	17.17	15.15	8.56	14.76	11.75
遅延弾性率 (E_1)	$\times 10^5$ dyne/cm ²	4.63	18.85	15.97	4.23	17.21	10.57
遅延時間 (τ_R)	sec.	2.32	1.46	1.42	5.83	1.35	2.29
遅延粘性率 (η_1)	$\times 10^5$ dyne/cm ²	10.74	36.37	28.64	20.66	23.23	24.20
定常粘性率 (η_N)	$\times 10^7$ dyne·sec/cm ²	8.97	13.44	7.72	2.43	11.26	10.06

表4 粘弾性係数に関する分散比

項目	要因 水準間	混 合	
	①と②	①と ①+②	②と ①+②
瞬間弾性率	0.37	5.80*	0.06
遅延弾性率	3.60	1.49	0.06
遅延時間	0.01	2.09	2.19
遅延粘性率	1.25	0.12	0.08
定常粘性率	17.98**	5.18*	5.96*

** 危険率1%で有意 * 危険率5%で有意

歪が15%になるように応力を設定して得たクープ曲線より粘弾性係数を求めて表3に示し、処理法の異なる高分子ゲルの2水準間と各高分子ゲルと混合ゲルの各2水準間の分散比を表4に示した。

表3、4より、処理法の違いは、定常粘性率のみに危険率1%で有意差が認められ、アルカリ処理ゲルが酸処理ゲルより高い値を示す。処理法の異なる高分子ゼラチンを同量ずつ混合して得たゲルとアルカリ処理ゲルとの間には、瞬間弾性率および定常粘性率において危険率5%で有意差が認められ、混合ゲルは、アルカリ処理ゲルより瞬間弾性率、定常粘性率ともに低い値となる。混合ゲルと酸処理ゲルとの間には、定常粘性率に危険率5%で有意差が認められ、混合ゲルは酸処理ゲルより高い値を示す。つまり、定常粘性率は、混合によりその平均値に近い値となるといえる。分子量分布の異なる酸処理ゼラチンを同量ずつ混合して得たゲルは、定常粘性率以外は、ほぼその平均値に近い値を示すが定常粘性率は、混合により高い値を示すようになる。対照は、瞬間弾性率、遅延弾性率は、酸処理—低分子ゲルに近く、遅延時間、定常粘性率は、酸処理—高分子、低分子混合ゲルに近く、遅延粘性率は、他のゲルより低い値を示す。

表5 高分子—アルカリ処理・酸処理ゼラチンの混合割合の違いによるゲルの特性

実験項目	試料割合							
	アルカリ0 酸10	アルカリ1 酸9	アルカリ3 酸7	アルカリ5 酸5	アルカリ7 酸3	アルカリ9 酸1	アルカリ10 酸0	
硬 さ (R. U.)	11.43	11.29	11.31	11.67	12.03	11.87	11.02	
凝 集 性 (R. U.)	0.53	0.21	0.22	0.21	0.28	0.16	0.49	
透 明 度	92.8	88.5	89.6	92.7	94.8	67.6	92.0	

3 混合割合がゲルの特性におよぼす影響

表1において、処理法の異なる各高分子ゼラチンを混合したゲルの凝集性が低下することがわかったので、アルカリ処理ゼラチンを0~10に対して、酸処理ゼラチンを10~0の割合になるよう組合わせて得たゲルのレオロメーターによる硬さと凝集性および透明度を測定して表5に示した。

表5より、高分子のアルカリ処理、酸処理の各ゼラチンの混合割合を変えた場合、ゲルの硬さは変化しないが、凝集性が低下する。ゲルの透明度は、アルカリ処理ゼラチン9：酸処理ゼラチン1の場合は顕著に白濁して低い値となるが、他は、単独ゲルに近い値を示す。ゲルの白濁は、分子の凝集、沈澱によるので、十分攪拌加熱を行なうとある程度溶解し、透明度を高めることを、タンニン酸添加ゲルについて報告した²⁾。いずれにしても、市販のゼラチンを混合して用いる際には、同量に近い割合で混合し、十分ゾル化させるとよいといえる。

IV 要 約

製造過程における処理法および分子量分布の異なるゼラチンを単独または混合して得たゲルのレオロジー的特性を対照（市販品）と比較しつつ検討した結果を要約すると次のようになる。

- (1) J I Sによるゼリー強度および分子量分布がほぼ等しいアルカリ処理ゲルと酸処理ゲルの特性を比較すると、前者は後者より破断力が小さくて、定常粘性率が大きい。
- (2) 高分子ゲルは低分子ゲルより、硬さ、凝集性、粘弾性率が大きく、遅延時間が短かく、一定以上の応力に対して破断性を示す。
- (3) 処理法の異なるゼラチンを同量ずつ混合すると、凝集性が低下し、定常粘性率が平均値に近づく。瞬間弾性率は、アルカリ処理ゲルとの間のみ有意差があり

アルカリ処理ゲルより低い値となる。

- (4) 高分子，低分子ゼラチンの混合ゲルは，単独ゲルより定常粘性率のみ高い値となるが他は，ほぼ平均値に近い値となる。
- (5) 対照は，高分子，低分子混合ゲルまたは低分子ゲルに近い特性を示す。
- (6) アルカリ処理 9 に対して，酸処理 1 の割合の混合ゲルは白濁する。

終わりに，本研究にあたり，試料および試料に関するデータを御提供いただきました新田ゼラチン株式会社並びに，種々の御助言を賜りました同技術室員の皆様に厚く御礼申し上げます。なお，本研究の一部は，第33回日本家政学会総会において発表したことを付記します。

引用文献

- 1) 河村フジ子，中島茂代，森清美：家政誌，27, 329
1976
- 2) 白井邦郎：調理科学，11, 23, 1978
- 3) 松田皓，山田知代子：栄養と食糧，18, 241, 1965
- 4) 竹林やゑ子，幅玲子：家政誌，12, 107, 1961
- 5) 河村フジ子，中島茂代，森清美：家政誌，28, 295
1977
- 6) 河村フジ子，中島茂代，森清美：家政誌，29, 47,
1978
- 7) 河村フジ子，中島茂代：東京家政大学研究紀要第
18集(2)61, 1978
- 8) 河村フジ子，中島茂代，幸野礼子：家政誌，29,
356, 1978
- 9) 河村フジ子，中島茂代：家政誌，30, 731, 1979
- 10) 河村フジ子，高柳茂代：調理科学，13, No.4, 1980