

凍結融解鱒ゼラチンゲルの物性

清水英樹・長島浩二・清水條資

Mechanical Properties of Freeze-thawed Trout Gelatin Gel

Hideki SHIMIZU, Koji NAGASHIMA, Josuke SHIMIZU

牛・豚の皮・骨由来のコラーゲンあるいはゼラチンは、食品、化粧品、医用材料などに広く利用されている。魚類ゼラチンは、実際に化粧品用として用いられている他、食品素材あるいは写真用材料としての応用の可能性についても報告されている¹⁾²⁾。

コラーゲン分子は三重らせん構造を持つ3本のポリペプチド鎖から構成されており、加熱によりランダムコイル状の構造を持つゼラチンへと変性する。魚類コラーゲンの変性温度は動物由来コラーゲンの変性温度よりも低い。ゼラチンは、冷却することによりその三重らせん構造が部分的に回復し、その結果ゼラチンゲルを形成する。ゼラチンのゲル-ゾル転移温度は、それが由来した種により異なり、魚類ゼラチンの転移温度は動物ゼラチンのそれよりもかなり低い³⁾⁻⁵⁾。魚類ゼラチンの他の潜在的利用法に関し、開発の余地はあるものの、魚類コラーゲン・ゼラチンの温度特性がそれらの利用を制限している。

凍結は、食品製造において重要な工程のひとつであるが、製品の品質に対し離水や食品中の成分変化などいくつかの望ましくない影響をもたらすことが知られている。そこで我々は、冷凍食品の品質を改善するための食品添加物として、鱒ゼラチンの利用を考え、凍結・解凍過程における鱒ゼラチンの物性について研究した。

実験方法

(1) 試料

牛ゼラチン（酸処理ゼラチン）は武田薬品工業（Code

No. 259019）より購入した。鱒ゼラチンは以下のように調製した。魚肉をきれいに除去した鱒皮を約5 cm角に切り、脱脂するためにエタノールで洗浄し、次いで水で洗浄した。ゼラチンは、この洗浄した皮を7倍量の水とともに70°Cで2時間攪拌することにより抽出した。得られたゼラチン溶液を1%の活性炭（白鷺A 武田薬品工業）で処理し、セライト503（キシダ化学）を用いてろ過し、70°Cで12時間加熱乾燥後、IKAユニバーサルミルM20（Janke & Kunkel GMBH & Co. KG, Staufen, Germany）を用い粉碎した。

(2) ゼラチンの物理的性質の測定

以下に示したゼラチンの物理的性質は、JIS K6503（1977）に従い測定した。すなわち、570nmにおける透過率は、水を対照として10%ゼラチン溶液を用いて測定した。

ゼラチン溶液のゲル化温度は以下のように測定した。35°Cに加温した10%ゼラチン溶液を10°Cの水浴に移し、温度計でゆっくり攪拌した。温度計を定期的に止め、ゼラチンの凝固による渦の戻り現象を観察した。戻り現象が観察された時点での温度をゲル化温度とした。

ゼラチンゲルの融点は以下のように測定した。シリコン栓を直径10mmのガラス管の下端から5mmの高さにまで装着した後、10%ゼラチン溶液を5mmの高さまで入れた。ガラス管を水中で60分間保ち、その後シリコン栓を取り除きガラス管の底に高さ5mmの空隙を造った。次にガラス管を10°Cの水浴中に移し、1°C/minの速度で昇温した。気泡が流動ゲルの上部まで上昇した

ときの温度を測定し、融点とした。

ゼラチンゲルのゲル強度は、レオメーター（サン科学）を用いて、直径12mmの平底プランジャーでゲルを4mm押し下げるのに要する力（g）として測定した。ゼラチンゲル（40mm厚）は、直径32mmのプラスチック容器に6.67%のゼラチン溶液を入れ、4℃で一晩冷却することにより調製した。

(3) 豆腐の調製

吸水した大豆を、固形分11%のホモジネートとなるように石臼で磨砕した。ホモジネートはその後5分間煮沸、次いで綿布でろ過して豆乳を得た。1%ゼラチン（ゼラチン濃度、10%ゼラチン：豆乳、1：9（v/v））を含む80℃に加温した豆乳にグルコノ δ -ラク톤を0.3%濃度になるように加えた。

(4) 豆腐の離水測定

1%ゼラチンの添加、無添加豆腐は1.5mlのエッペンドルフチューブ中で調製した。これを-20℃で一晩凍結し、4℃で一晩解凍した後（凍結解凍は常にこの条件下で行った。）、針を用いてそれぞれのチューブの下端に小さな穴をあけた。小さな穴をあけたチューブを新たな1.5mlのチューブに重ね、3000rpm（700×g）で10分間遠心分離した。新しいチューブに回収された液の重量を離水量として測定した。

(5) 走査型電子顕微鏡による観察

5%ゼラチンゲルを、1%グルタルアルデヒド溶液（pH9.0）に4℃で一晩浸漬した後、エタノールの50、

60、70、80、90、99.5%溶液で段階的に脱水した。次いで酢酸イソアミルで置換した後、臨界点乾燥法により乾燥した。そのゲルをカミソリの刃で切断し、日立E-102イオンパターを用いてプラチナ蒸着を行った。日立走査型電子顕微鏡S-2400を用い、加速電圧5kV、倍率150倍の条件下で断面を観察した。

実験結果及び考察

(1) 鱈ゼラチンの物理的性質

鱈ゼラチンの物理的性質を牛ゼラチンと比較した。鱈ゼラチン溶液の透過率は88.1%であり、牛ゼラチンとほぼ同等であった。鱈ゼラチンのゲル化温度および融点はそれぞれ約16℃、17℃であり、過去に報告されている牛ゼラチンの値（それぞれ22.0℃、26.2℃）よりもかなり低い値であった。鱈ゼラチンのゼリー強度（266g）は、牛ゼラチン（340g）よりも約20%低い値であった。濃度の異なるゼラチンゲル（2～5%）のゼリー強度においても同様の傾向を示した。すなわち、鱈ゼラチンゲルでは30～199gであるのに対し、牛ゼラチンゲルでは30～219gであった。

(2) 凍結・解凍におけるゼラチンゲルの挙動

10%牛ゼラチンゲルを凍結解凍した場合、ゲル中の水の凍結によりゲルの表面が隆起した状態となったが、鱈ゼラチンゲルは変化しなかった。我々は走査型電子顕微鏡を用い、凍結・解凍したこれらのゼラチンゲルの断面を観察することにより、その違いを調べた。

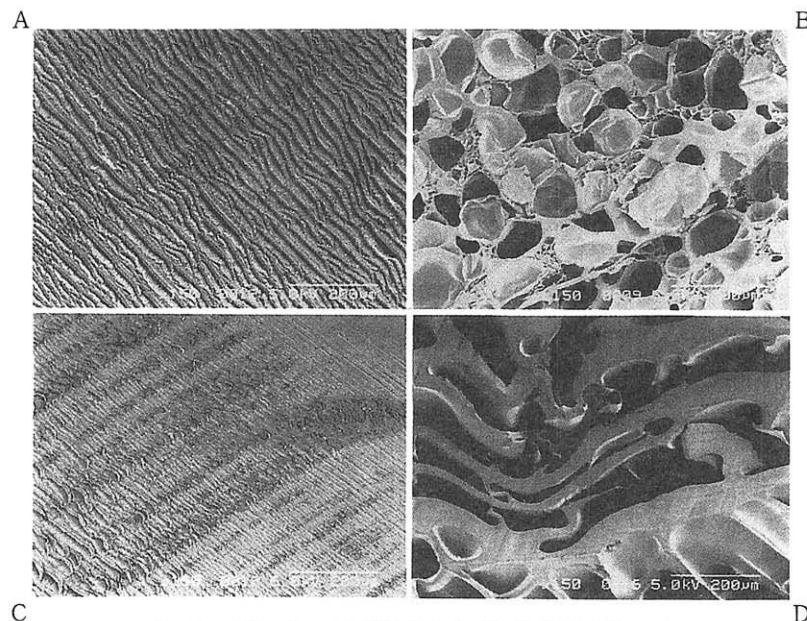


図1 ゼラチンゲル断面の走査電子顕微鏡写真

鱈ゼラチン凍結解凍前(A)；鱈ゼラチン凍結解凍後(B)
牛ゼラチン凍結解凍前(C)；牛ゼラチン凍結解凍後(D)

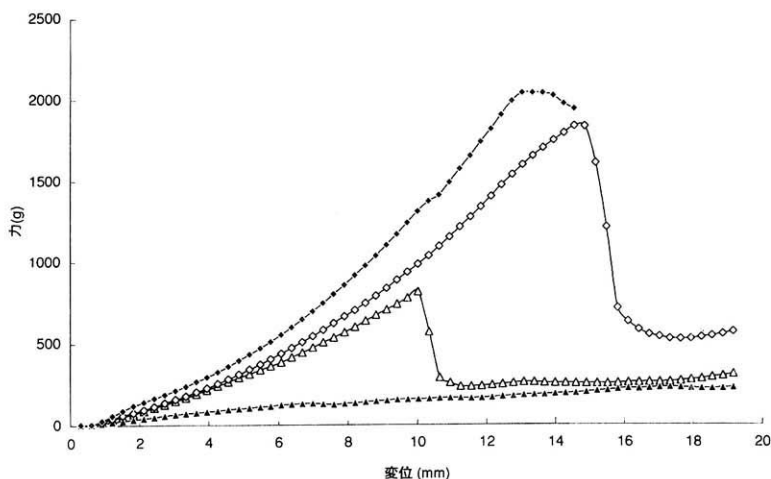


図2 ゼラチンゲルの圧縮・引張り曲線

◇, 鱈ゼラチン凍結解凍前; ◆, 鱈ゼラチン凍結解凍後
 △, 牛ゼラチン凍結解凍前; ▲, 牛ゼラチン凍結解凍後

凍結解凍後のゼラチンゲルでは、氷結晶に由来する離水による多数の穴がみられた(図1 B, D)のに対し、凍結前ではみられなかった(図1 A, C)。鱈ゼラチンゲルの空隙は蜂の巣構造を示しているのに対し(図1 B)、牛ゼラチンゲルの空隙はアリの巣のような構造であった(図1 D)。これは、鱈ゼラチンよりも牛ゼラチンで凍結過程における氷結晶の成長がより大きいことを示唆している。

凍結解凍した牛ゼラチンゲルは非常に脆くなっているのに対し(図2)、鱈ゼラチンゲルでは大きな変化がみられなかった。これは、後者の方が前者よりもより高い凍結耐性を有していることを示している。

凍結解凍後の離水に関し、食品に対するゼラチンの添加効果を調べるため、ゼラチン添加あるいは無添加の豆腐を調製した。表1に示したように、1%の鱈あるいは牛ゼラチンを添加した豆腐の離水量は、ゼラチン無添加の豆腐に対してそれぞれ、16%、44%であった。

これは、鱈ゼラチンが凍結解凍における豆腐の離水をより効果的に防止することを示している。

表1 ゼラチンを含む豆腐の凍結解凍後の離水量

豆腐	離水量* (mg)	離水量の相対値 (%)
ゼラチン無	300.6±36.7	100.0
1%鱈ゼラチン含	48.3±10.7	16.1
1%牛ゼラチン含	131.8± 8.4	43.8

*, 平均値±標準偏差値 (n=5) で表されており、それぞれの値は有意差 (p<0.05) があつた。

以上の結果から、鱈ゼラチンが優れた離水防止能と弾性を持った食品添加物として利用し得ることが示唆された。

要 約

魚類ゼラチンのすぐれた利用法を開発することを目的に、鱈と牛の皮膚ゼラチンの性質を比較した。鱈ゼラチンのゲル化温度、融解温度およびゼリー強度は、それぞれ16.5°C、16.2°C、340gで、いずれも牛ゼラチンよりも低い値を示した。ゲルの弾力性は鱈ゼラチンの方が高かった。ゼラチンゲルを凍結融解したところ、牛のゲルは非常に脆くなったのに対し、鱈のゲルはゼリー強度および弾力性にあまり大きな変化は見られなかった。豆腐への鱈ゼラチンの添加は凍結融解後の離水を効果的に防止した。これらの結果は、食品に弾力性を維持し、離漿防止能をもった天然添加物として、鱈ゼラチンが利用できることを示唆している。

文 献

- 1) BERG, R.A., SILVER, F.H., WATT, W.R. and NORLAND, R.E. : *Image Technol*, SPSE 38th Annual Conference 106 (1985).
- 2) LEUENBERGER, B.H.: *Food Hydrocolloids*, 5, 353 (1991).
- 3) KIMURA, S., ZHU, X., MATSUI, R., SHIJOH, M. and TAKAMIZAWA, S. : *J. Food Sci.*, 53, 1315 (1988).
- 4) NOMURA, Y., YAMANO, M. and SHIRAI, K. : *J. Food Sci.*, 60, 1233 (1995).

- 5) NOMURA, Y., SAKAI, H., ISHI, Y. and SHIRAI, K. :
Biosci. Biotech. Biochem., 60, 2092 (1996).