ゼラチンゲルに関する研究 (I)

Studies on Gelatin Gel (I)

ゼラチンと寒天の混合温度のゲルの性質に対する影響

Effect of Temperature at Mixing Gelatin and Agar on the Properties of Gel

(昭和 40 年 4 月 23 日 受理)

安 松 克 治 藤 田 栄 一 郎
(Katsuharu Yasumatsu) (Eiichiro Fujita)

The effect of the temperature on the properties of the gelatin-agar gel at making the mixture of gelatin and agar was investigated.

The yield value of gelatin-agar gel depended only on the temperature at which gelatin was mixed with agar. Thus after mixing the both components at a certain temperature, the yield value was not affected by any heat treatment below 90°C.

The component which is influenced by the mixing temperature is not the gelatin but the agar.

緒 言

一般にゲル状食品は甘味、酸味、香料などで調味されているが、口の中でゲルが解けなければこれら調味剤の味は全く感じられない。したがってゲル状食品の融点は体温に近いことが望ましい。一方ゲルの保存は低温で行なっても、輸送などを考えると夏期の室温に数時間放置しても解けない方が望ましい。

ところでゼラチンの融点はゼラチン濃度によって変動するが 30°C 付近であり、しかも温度による硬さの変化がきわめてはげしい。すなわち冷蔵庫に放置すると硬くなりすぎてまずいし、夏期室温に放置すると解けてしまう。寒天はその点硬さの変動は少ないが、融点が 70~80°C で口の中ではとけない。

そこで夏期の室温 (30~33°C) では解けないで、体温ではたやすくとけるゲル状食品を得る目的でゼラチン液と寒天液を混合する温度と、ゲルの解けやすさ硬さの関係について詳細に研究した。そしてゼラチンと寒天の混合温度がゲルの各種の性質に極めて大きな影響をもつことを見出した。

実 験 方 法

1. ゲルの解けやすさの測定法

ゲルの融点の測定方法は種々考案されているが、本研究では口の中での解けやすさを知る目的で、37°C で

解ける速さを次の方法で測定した。

すなわちゼラチンと寒天の混合液を第 1 図のようなガラス管中に流し込み、氷水中で 1 時間冷却後 12 時間 9°C の電気冷蔵庫中に放置、ガラス管中でゲル化した後その上にベアリングの玉を入れ第 1 図 (a) のようにする。これを 37°C の恒温槽に入れるとガラス管中のゲルは解けてベアリングの玉は沈む。恒温槽に入れてから (b) 図のような状態になるまでの時間を測定してゲルの解けやすさの目安とした。

第 1 図 ゲルの解けやすさの測定法

2. ゲルの硬さの測定法

ヨーグルト用のカードテンションメーターを使用した。

この装置はゲルの降伏値を測定するもので、何 g の力で押えたときゲルの型がくずれぬかを測定する。測定値

は力/押える円板の面積，すなわち dyne/cm^2 で示され，この値の大きいもの程硬い。

3. ゲルの調製法

ゼラチン 1.6 g を約 30 cc の水に入れて 1 時間放置後 50°C 以下で加温して溶かし水を加えて 50 cc とする。一方寒天 0.4 g を約 45 cc の水に入れて 30 分放置後加熱する。沸騰してから 30 分間 $90\sim 95^\circ\text{C}$ に保って完全に溶かし，ガーゼで濾過熱水を加えて 50 cc とする。両液を冷却し液温が目的とする温度になったときに混合する。氷水中で 1 時間冷却後 9°C の電気冷蔵庫に放置してゲルとする。本研究では調味せずに各種測定に用いた。

実 験 結 果

1. 混合温度と硬さ，解けやすさの関係

混合時の寒天，ゼラチン液の温度を変えた場合の硬さ，解けやすさの変化を第 2 図に示す。

第 2 図 ゼラチン液と寒天液の混合温度の，ゲルの硬さ，解けやすさに対する影響

このように混合温度の影響は非常に大きい。

2. 混合温度に影響されるゲル中の成分

ゲルをつくっている寒天とゼラチンのうち，いずれが混合温度の影響を受けるかを検討した。

すなわち一定温度の 0.8 % の寒天液にそれと同じ温度の同量の水を加えて混合した後冷却してゲルを作った。ゼラチンについても同様のことを行なった。結果を第 3 図に示す。

このように混合温度の影響を受けるのは寒天であってゼラチンと寒天の混合液のゲルの場合もその解けやすさは混合時の寒天液の温度によって定まる。

3. 混合後の温度変化による解けやすさの変化

第 3 図 混合温度に影響されるゲル中の成分

ゼラチン液と寒天液を一定温度で混合後その混合液の温度を上下した場合のゲルの解けやすさの変化を検討した。

すなわちゼラチン液と寒天液を 40°C あるいは 30°C で混合し，混合液をアミログラフ（デンプンの糊化温度

第 4 図 混合後の温度変化とゲルの解けやすさの関係

で測定する一種の回転粘度計)に入れて1分間 1.5°C の速さで温度を上昇あるいは下降させ 40, 50, 60, 70, 80, 90°C になったとき一定量を取り冷却してゲル化し解けやすさを測定した。その結果を第4図に示す。

また第5図は 30°C で混合後1分間 1.5°C の速さで温度を上昇させ、40°C になった後その温度で1時間かきまぜ、同じ速度で温度を上昇させ 50°C で1時間放置——この操作をくり返し 90°C まで上昇、90°C で1時間かきまぜた後1分間1.5°C の速さで冷却した場合のゲルの解けやすさの変化を示した。

第5図 混合後の温度変化とゲルの解けやすさの関係

●その温度に達した直後 ○その温度で1時間攪拌後

この第4, 5図に示されるように、ゼラチンと寒天の混合時の温度が重要で、混合後 80°C までは温度をあげても解けやすさは変わらない。すなわち 30°C で混合したものは、その後温度をあげても混合時とおなじ解けやすさをもつ。これは第5図のように各温度に1時間放置しても同様である。

しかし 90°C 以上にすると寒天だけのゲルのように、37°C では解けなくなる。

考 察

ゼラチンと寒天の混合時の温度がゲルの性質に影響を与えることは興味あることである。その原因機構についてはさらに検討が必要であるが、現在までの結果から一応次のように推定している。

ゼラチンや寒天のような高分子物質の混合物のゲルの

硬さには、ゲル中の両者の分散の度合いが大きな影響をもつと考えられる。たとえばゼラチンと寒天の混合物のゲルが第6図(a)のようになっているか(b)のようであるかによって硬さは変わるであろう。(a)は Gerngros ら²⁾により(b)は Eirich と Mark³⁾ とによりゴムのトルエン溶液の微分子形として提案された模式図を利用したものであって、Reiner⁴⁾が指摘しているように(b)の方が熱によってたやすく形がくずれると考えられる。すなわち(a)の方はゼラチンが解けても寒天が骨格をつくっているからゲルの形はくずれないであろう。

第6図 寒天とゼラチンの混合ゲルの構造

一方 Boedtker, Doty⁵⁾によると、40°C 以上でゼラチンは分子会合を起さないが、それ以下の温度では分子会合してミセル状に溶けていると考えられる。寒天についても液温により溶解の状態が変わることは当然考えられ、ミセル状に溶けているものを混合すると(b)図のようなゲル構造ができるであろう。両者を混合するときの温度すなわち溶解状態の差によって生成するゲル構造が異なり、ゲルの融点に差ができるのであろう。このように考えると第4,5図の結果は次のように推測しうる。

すなわちゼラチンと寒天の混合液は 90°C 以下でかきまぜても混合時のミセル構造をそのまま保っているが、90°C 以上になって始めて寒天がミセル構造をくずし単分子状に溶け自由な立体配置をとる。したがってその液を冷却してできるゲルは寒天が骨格となるのであろう。すなわちゲルの性質が寒天ゲルのようになり 37°C ではとけなくなるのであろう。

一方 90°C で1時間かきまぜたものを冷却する場合、40°C までは 90°C の状態と変わらないが、30°C にするときわめてやわらかいゲルとなる。これはこの混合液のゲル化温度が 30~40°C にあることを示すものである。

すなわちゲル化温度以下の 30°C では立体的なゲル構造が発達し始めるが、かきまぜているためそのゲル構造が破壊され強固なゲルができないと考えられる。

総 括

ゼラチン液と寒天液の混合温度がゲルの解けやすさ、硬さにおよぼす影響について検討し、つぎのようなことを明らかにし得た。

1. ゼラチン液と寒天液の混合温度がゲルの硬さに大きな影響をもつ。
2. 混合時の温度が重要であって混合後 90°C 以下の温度に上昇しても、ゲルの解けやすさには影響しない。
3. 混合温度の影響をうけるゲルの硬さ、解けやすさを支配するのは、主として寒天である。

終わりに、ご指導をたまわった京都大学教授満田久輝博士に心から感謝いたします。また、本発表を許可された研究開発本部長立岡末雄博士、ご助言をたまわった、間中次郎工業研究所長に深謝します。

文 献

- 1) 日本工業規格 K6503
- 2) O. Gerngros et al.: *Zeit. Phys. Chem.*, **B10**, 371 (1930)
- 3) F. Eirich et al.: *Naturw.*, **15**, 1 (1936)
- 4) M. Reiner: *Deformation and Flow*, H. K. Lewis & Co. Ltd., London (1949)
- 5) H. E. Boedtker & P. Doty: *J. Phys. Chem.*, **58**, 968 (1954)

(武田薬品工業株式会社)
研究開発本部工業技術研究所

DNP誘導体化によるアミノ酸の分離

蛋白質構成アミノ酸をDNP化し、メチオニン、ロイシン (イソロイシン)、フェニルアラニン、オルニチン、リジン、チロシンの各誘導体を分配カラムクロマトグラフィー法により分離した。このクロマトグラフィー用のカラムの調製の際、ガラス管とディスクとの内径の差が0.06cm あることが最も望ましい。その理由は明らかではないがディスクが管に密着していると保持体が均一に充てんされないためと思われる。クロマトグラフィーを高速 (1ml/min/cm²) でおこなうので、DNP アミノ

酸帯が広がらず分離がよい。R 値は0.2~0.7の範囲内にあり、溶出に要する時間は1時間以内である。(表1)

The Isolation of Amino Acids from Mixtures as their N-2,4-Dinitrophenyl Derivatives.

Methionine, Leucine, Phenylalanine, Ornitin, Lysine and Tyrosine.

by Matheson, N. A.: *Biochem. J.*, **94**, p. 513~517 (1965)

(剣持)