

各種糖添加ゼラチン溶液のゲル化に及ぼす要因

永塚 規衣, 松下 和弘*, 仁科 正実*, 大川 祐輔**,
大野 隆司**, 長尾 慶子

(東京家政大学家政学部, * 埼玉医科大学免疫学教室, ** 千葉大学大学院自然科学研究科)

原稿受付平成 15 年 6 月 4 日; 原稿受理平成 15 年 12 月 11 日

Factors Affecting the Gelation of a Gelatin Solution in the Presence of Sugar

Norie NAGATSUKA, Kazuhiro MATSUSHITA,* Masami NISHINA,*
Yusuke OKAWA,** Takashi OHNO** and Keiko NAGAO

Faculty of Home Economics, Tokyo Kasei University, Itabashi-ku, Tokyo 173-8602

** Department of Immunity, Saitama Medical School, Moroyama-cho, Saitama 350-0495*

*** Graduate School of Science and Technology, Chiba University, Chiba 263-8522*

A series of measurements was conducted to clarify the mechanism for the sol-gel transition of gelatin in the presence of a variety of sugars that had been added to the gelatin solution. To investigate the effects due to the difference type and structure of the sugar, we measured the viscosity by a non-destructive method, the optical rotation, dynamic viscoelasticity, rupture characteristics and ^{17}O -NMR data. The gelation temperature was increased by added sugar. Physical changes during the sol-to-gel transition occurred in the following order: dynamic viscosity, dynamic elasticity, and then optical rotation each increased. Each gel of the gelatin solution with added sugar was stronger than that of the control without added sugar. The gel of the gelatin solution with maltose and trehalose added showed particularly strong ductility. The ^{17}O -NMR spin-lattice relaxation time (T_1) of the gelatin solutions with added sugar, suggested that the number of equatorial OH groups (e-OH) in the 3D structure of the added sugar affected the gelation of the gelatin solution.

(Received June 4, 2003; Accepted in revised form December 11, 2003)

Keywords: alkaline-processed gelatin アルカリ処理ゼラチン, sugar 糖, gelatin gel ゼラチンゲル, spin-lattice relaxation スピン-格子緩和時間, equatorial bond エクアトリアル結合 (赤道結合), mechanical property 力学的性質.

1. 緒 言

近年, 消費者の健康・ダイエット志向や甘味料の多種化, 消費者の嗜好の多様化を背景として, シュガーレス・低カロリー食品市場は活発な動きを続けている¹⁾. 最近では淡白な味を好む人が増え, ゼリーなども砂糖だけでなく, 他の甘味料を使用したさっぱりとした味質の製品が多くなっている. これらを背景として糖質甘味料や糖質調味料に関する研究も増えてきている^{2)~4)}. 我々もゼラチンに関する基礎的研究^{5)~7)}を土台として, 糖質甘味料に注目し, 原料, 前処理及び抽出温度の明確なゼラチンを試料として, ゼラチンゾル及びゲルの物性に及ぼす影響について研究を行っている. 一般的な甘味料である砂糖や, ソルビトールを添加したゼラチンゾル及びゲルについては前報⁶⁾で

報告し, ゲル化の状況と破断特性において大きな違いが見られることを示した. しかし, 糖添加による詳細なゲル化機構の追跡までには至らなかった. 本実験では糖の種類と構造に注目し, 各種糖添加がゼラチン溶液のゲル化の機構にどのように影響するかを明らかにするために, ^{17}O -NMR による非破壊的な分析及びレオロジー測定を行った. その結果, ゲル化に関与するいくつかの知見が得られたので報告する.

2. 実験方法

(1) 実験材料

ゼラチンは牛骨より抽出されたアルカリ処理低温 (60℃) 抽出ゼラチン (新田ゼラチン (株) 製, JIS 規格表示が pH 5.6, 粘度: 4.4 mPa·s, ゼリー強度: 285

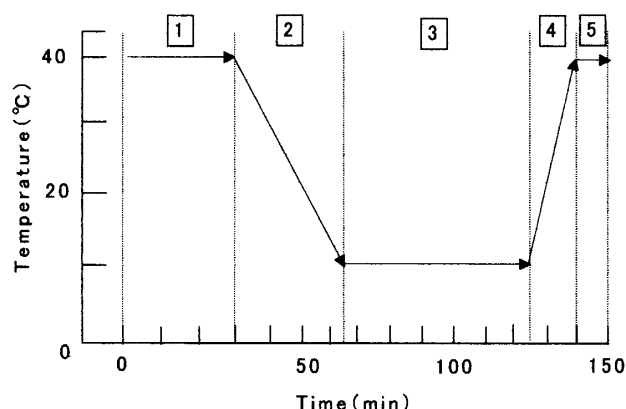


Fig. 1. Program for the temperature change (slow cooling and slow heating)

① Hold at 40°C for 30 min, ② 40→10°C at 0.9°C/min (slow cooling), ③ Hold at 10°C for 60 min, ④ 10→40°C at 2.0°C/min (slow heating), ⑤ Hold at 40°C for 10 min.

g) を用いた。

糖はキシロース (和光純薬工業 (株) 製), グルコース (関東化学 (株) 製), ガラクトース (関東化学 (株) 製), フルクトース (松谷化学工業 (株)), マルトース (関東化学 (株) 製), スクロース (三井製糖 (株) 製), トレハロース (株) 林原製) の 7 種を用いた。

(2) 試料調製

1) ゼルの調製

前報⁶⁾ に準じて, ゼラチン濃度 4.0% ゼルを次のように調製した。

アルカリ処理低温抽出ゼラチン 4.0 g を 100 ml のガラス製ビーカーに秤取し, 蒸留水 20.0 g を加えて 20 分間膨潤させた。次に 50.0 g の水を加えて湯浴 (60°C) 上でマグネチックスターラーを用いて定速 (60 回/min) 攪拌し, 溶解させた。その後, ゼラチン溶液を 50°C で 10 分間保持した後, 蒸留水で全重量を 100.0 g に調整し, さらに 40°C に保持したものを対照ゼルとした。

上記と同様にしてゼラチンを膨潤, 溶解後, キシロース, グルコース, ガラクトース, フルクトース, マルトース, スクロース, トレハロースを各々 20.0 g 添加し溶解させ, 蒸留水で全重量を 100.0 g に調整し, 40°C に保持したものをそれぞれ糖 20% 添加ゼルとした。

上記と同様にしてゼラチンを膨潤, 溶解後, キシロース 15.0 g, グルコース 18.0 g, ガラクトース 18.0 g, フルクトース 18.0 g, マルトース 36.0 g, スクロース 34.2 g, トレハロース 34.2 g を添加し溶解させ, 蒸留水で全重量を 100.0 g に調整し, 40°C に保持したものを

をそれぞれ糖 1 mol/l 添加ゼルとした。

2) ゼルの調製

1) で調製した各ゼルを内径 32 mm, 高さ 15 mm のペトリ皿に 10 ml 分注し, 5°C の恒温水槽で 2 時間冷却したものを各試料ゼルとした。

(3) 細線加熱法によるゼルのゲル化開始時間, ゲル化時間及びゲル化温度の測定

動粘度モニタリングシステム (雪印乳業 (株) 製: SVM-3000) とサーキュレーター (ヤマト科学 (株) 製: CTR-82 AS) を用いてゼルのゲル化開始時間, ゲル化に要する時間及びゲル化温度の測定を行った。測定は河村らの方法によった⁷⁾。見かけのゲル化開始時間, ゲル化に要する時間及びゲル化温度の算出方法は, 前報⁶⁾ に示した通りである。冷却条件は, 前報に準じて 40°C のゼルを 5°C まで 13°C/h で 3 時間, 定速冷却する緩慢冷却とした。

(4) 旋光度の測定

旋光度計 (日本分光 P-1020), 温度制御装置 (Haake K-20, DC-5) を使用し, Fig. 1 に示した方法で試料溶液の温度を変化させ, その温度における旋光度を測定した。詳細な測定方法及び比旋光度の算出方法は前報⁶⁾ と同様である。

(5) 動的粘弾性の測定

レオメーター (Haake RS-75), 温度制御装置 (Haake TC-80) を用い, 測定条件及び測定方法は前報⁶⁾ に準じて行った。冷却, 昇温プログラムは旋光度測定の緩慢冷却, 緩慢昇温と同条件で行った。

(6) 破断特性の測定

レオメーター (株) 山電製, RE2-33005), 自動解析装置 (株) 山電製, BAS-33005-16) を用いて, 各種糖添加ゼルの破断応力, 破断歪率, 破断エネルギーを求めた。試料数 15~20 として測定を行い, その平均値を求めた。

(7) ¹⁷O-NMR によるスピン-格子緩和時間 (T_1) の測定

日本電子 (株) 製 JNM-EX 400 FT-NMR を用いた。測定温度は試料ゼル 40±2°C, 測定周波数は 54.196 MHz, ¹⁷O-NMR の緩和時間 (T_1) は, 180°-t-90°パルス系列を用いた反復回転法で測定, 積算回数は 256 回とした。

3. 結果及び考察

(1) ゲル化に及ぼす糖添加の影響

調製した各種糖添加ゼルを緩慢冷却でゲル化させた

各種糖添加ゼラチン溶液のゲル化に及ぼす要因

場合のゲル化開始時間、ゲル化に要する時間、ゲル化温度の測定結果を Table 1 に示した。

キシロース添加ゾル以外は対照と比べてゲル化開始時間は短く、ゲル化に要する時間は長く、ゲル化温度は高くなった。単糖類であるグルコース、ガラクトース及びフルクトース添加ゾルと二糖類であるマルトース、スクロース及びトレハロース添加ゾルとの間には顕著な差は見られなかった。

(2) 糖添加ゾルのゲル化過程における旋光度、動的粘弾性の追跡

1) 温度変化に伴う試料ゾルの旋光度

Fig. 2 にゲル化に伴う旋光度の変化を、Table 2 に

Table 1. Effects of adding sugars on the formation of gels

	G_s (min)	G_T (min)	G_t (°C)
Control	90	9.5	23.7
20% xylose	93	17.1	23.3
20% glucose	84	11.4	24.9
20% galactose	78	15.2	25.9
20% fructose	84	15.2	25.4
20% maltose	77	11.4	26.7
20% sucrose	79	13.3	25.7
20% trehalose	82	13.3	25.6

G_s : starting time for gelation, G_T : gelation period, G_t : gelation temperature, control: gelatin solution without sugar.

40°Cにおけるゾルの比旋光度、及び10°Cで60分間保持したゲルの比旋光度並びに変化量を示した。

いずれも比旋光度の変化は緩慢であった。Fig. 3 は Fig. 2 の左側半分（温度上昇部）を拡大して示したものであるが、約22分を境に旋光度が徐々に増加していたことより、旋光度が増加し始めた時点からヘリックスが形成され始めていることが推測される。その変化量（Table 2）は、対照ゾルに比べてキシロース添加ゾルとガラクトース添加ゾルで特に大きく、トレハロース添加ゾルで小さくなったことから、キシロースとガラクトース添加はゼラチンのヘリックス形成に促進的に作用し、トレハロース添加は抑制的に作用すると推測される。また、トレハロース添加ゾルの測定開始時点の比旋光度は他の試料ゾルとは異なり値が著しく低い（Fig. 2）ことから、前報⁶⁾のエタノール20%添加ゾルと同様、トレハロース添加によって初期の架橋形成は抑制されていると考えた。そこで、トレハロース添加濃度1 mol/l (34.2%) ゾルの比旋光度を測定したところ、初期の比旋光度、変化量ともにトレハロース20%添加ゾルよりも低下することが分かった（Table 2）。このことから、トレハロース濃度が高濃度になるとゼラチンのヘリックス形成はさらに抑制されることが明らかとなった。

これに対し、フルクトース添加ゾルの測定開始時点の比旋光度は他の試料ゾルとは異なり著しく高く（Fig. 2）、フルクトース添加濃度を10%、5%と低下させていくと、測定開始時点の比旋光度の値はトレハロース添加ゾルとは逆に徐々に低下した（Table 2）。

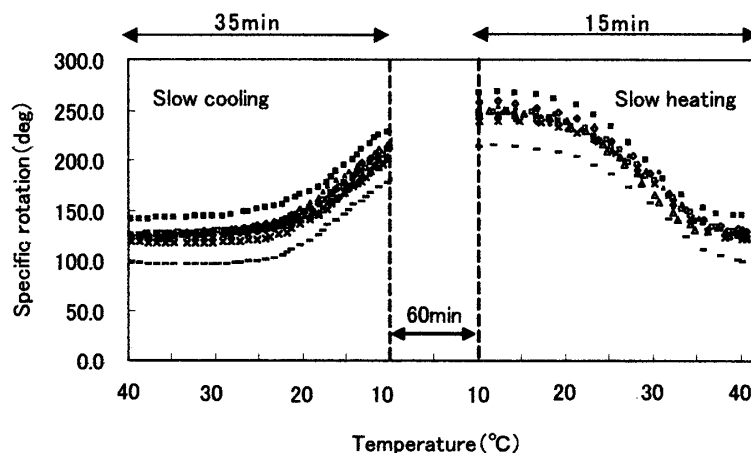


Fig. 2. Effect of cooling and heating on the specific rotation value for the gelatin solutions

Slow cooling: 40°C→10°C at 0.9°C/min, hold at 10°C for 60 min. Slow heating: 10°C→40°C at 2.0°C/min. The absolute value for the specific rotation is shown. △ control, ◇ +xylose, ◆ +glucose, ▲ +galactose, ■ +fructose, □ +sucrose, × +maltose, — +trehalose.

Table 2. Specific rotation values for the gelatin solutions in the presence of a sugar

	Sample		
	A (deg)	B (deg)	A-B (deg)
Control	-125.4	-247.2	121.8
20% xylose	-125.7	-258.4	132.7
20% glucose	-122.2	-244.9	122.7
20% galactose	-122.1	-254.0	131.9
5% fructose	-128.6	-256.3	127.7
10% fructose	-130.7	-259.0	128.3
20% fructose	-141.1	-266.9	125.5
20% maltose	-118.1	-239.5	121.4
20% sucrose	-125.4	-247.8	122.4
20% trehalose	-96.1	-213.1	117.0
1 mol/l (34.2%) trehalose	-78.8	-184.1	105.3

A: specific rotation at 40°C, B: specific rotation after holding at 10°C for 60 min, control: gelatin solution without sugar.

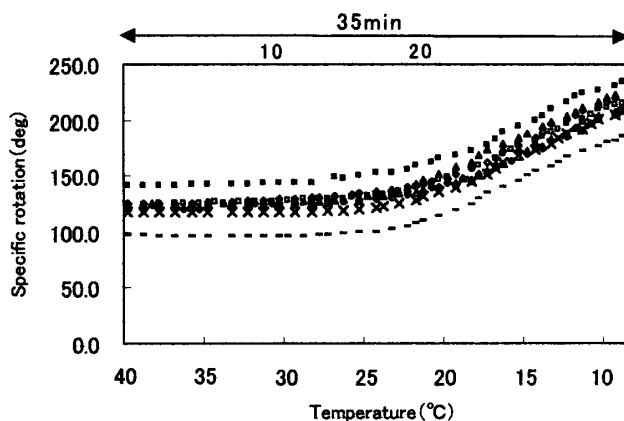


Fig. 3. Effect of cooling time on the specific rotation value for the gelatin solutions (40°C→10°C)

Slow cooling: 40°C→10°C at 0.9°C/min. Expanded left half of Fig. 2. △ control, ◇ +xylose, ◆ +glucose, ▲ +galactose, ■ +fructose, □ +sucrose, × +maltose, - +trehalose.

このことから、高濃度のフルクトース添加は初期の架橋形成に促進的に作用すると考えられる。

ゼラチンゾル及びゲルの安定には水素結合あるいは水の寄与が重要であるとされている。以上の実験結果から、糖の何らかの作用がゼラチンと水のゲル形成の関係に影響を与えているものと推測された。しかし、ヘリックス形成への糖の関与の機構は複雑で、糖がペプチド鎖に直接結合しているのか、あるいは糖がペプチドに結合した水分子の間へ介入しているのか、あるいは水の構造を破壊し糖が水を構造化してしまってい

る⁸⁾のか、あるいは糖による脱水効果の影響なのかなどいろいろな因子が考えられる。

2) 温度変化に伴う試料ゾルの動的粘弾性

結果を Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 に示した。前述の旋光度測定結果と合わせて考えてみると、前報⁶⁾と同様に立ち上がり部分はどの試料ゾルも粘性率の増加から始まり (Fig. 6), 続いて弾性率の増加が起き (Fig. 6), 最後に旋光度という順で変化が生じていた。ゼラチンの種類、冷却条件などを変えても、常に粘性率上昇の開始温度>弾性率上昇の開始温度の関係がみられることはすでに報告しており⁹⁾, 本研究の糖添加ゾルの場合も同様の現象がみられた。また、糖を添加することで弾性率が増加していること (Fig. 4) より、ゲル全体のネットワークがより密になっていることが分かる。

西成らはゼラチンに糖を添加したゲルの DSC 測定を行い¹⁰⁾¹¹⁾, 昇温 DSC 曲線に現れるゲル→ゾル転移に伴う吸熱ピークは糖添加により高温側へ移動し、小さい架橋領域が多数できるためゲルの剛性率は著しく増加すること、また、その吸熱ピークは糖添加濃度の増加とともにさらに高温側へ移動することを明らかにしている。その他ゼラチン以外にも多糖類ゲルの糖類添加の影響に関する報告は多く^{12)~15)}, ゲル化のメカニズムについてのレオロジー的追跡はゼラチンの場合と同じようになされている。

尚、今回我々の用いた糖試料のうち、トレハロース 20% 添加ゾルについては旋光度において初期の架橋形

各種糖添加ゼラチン溶液のゲル化に及ぼす要因

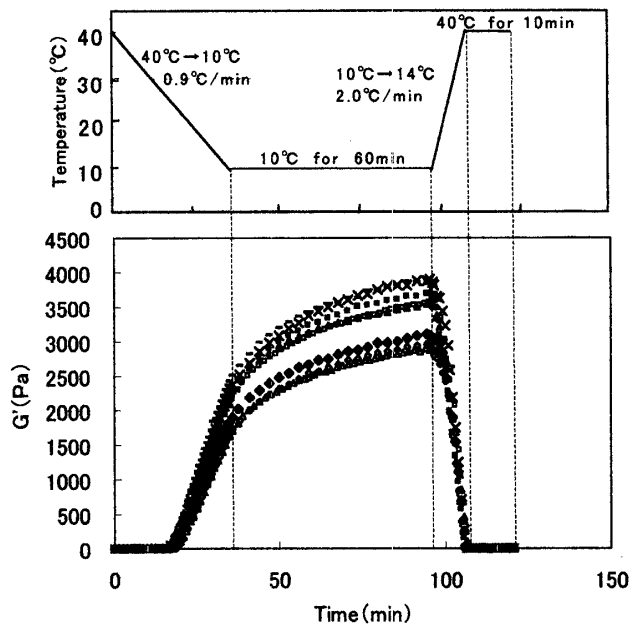


Fig. 4. Temperature dependence of the dynamic elasticity of the gelatin solutions

△ control, ◇ +xylose, ◆ +glucose, ▲ +galactose, ■ +fructose, □ +sucrose, × +maltose, – +trehalose.

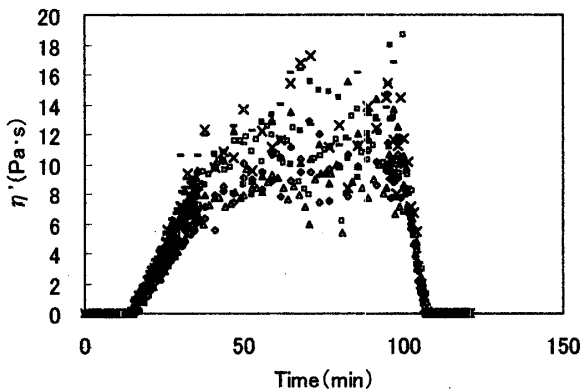


Fig. 5. Temperature dependence of the dynamic viscosity of the gelatin solutions

△ control, ◇ +xylose, ◆ +glucose, ▲ +galactose, ■ +fructose, □ +sucrose, × +maltose, – +trehalose.

成が抑制され、エタノール 20% 添加ゾル⁶⁾と同様の傾向を示すことを先に述べたが、動的粘弾性においては全く異なる性質を示し、トレハロース添加ゾルは粘弾性の高いゲルを形成した。そこでこの現象を以下のように推測した。

トレハロース添加ゾルはグルコース分子が α 1-1 結合で非常に安定な構造であり、分子が三次元鎖状に構造化していくため分子間結合を生じやすくゲルのネットワークが発達しやすいのに対して、エタノール添加

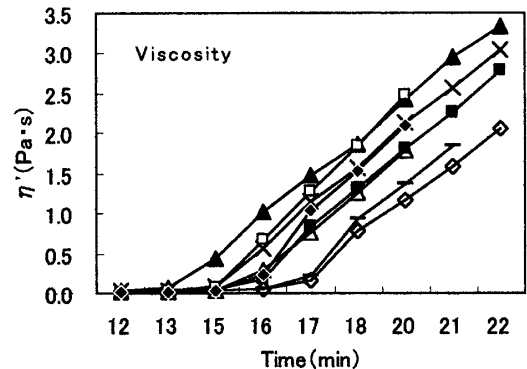
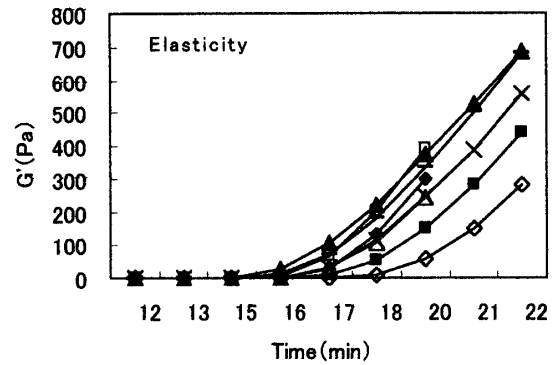


Fig. 6. Effects of cooling on the dynamic elasticity and viscosity (slow cooling, 40°C→10°C at 0.9°C/min)

△ control, ◇ +xylose, ◆ +glucose, ▲ +galactose, ■ +fructose, □ +sucrose, × +maltose, – +trehalose.

ゾルは分子が糸まり状に構造化されるためゲルのネットワーク化がおこりにくいので、弾性率が低くなったと推測した。分子構造が糸まり状になるほど分子間の相互接触が少なく、そのために水溶液の粘度をあまり上昇させることはできないのではないかと推測される。

(3) 糖添加ゲルの破断特性

Table 3 より、どの糖添加ゲルも破断応力、破断エネルギーともに対照ゲルと比べて大であり、硬いゲルを形成していることが分かる。また、糖の種類によってゲル強度に差が認められた。二糖類のうちマルトース添加ゲルとトレハロース添加ゲルに関しては破断試験の波形に延性を増す傾向がみられ、破断点は得られなかった。そこで、分子量、水酸基の数の影響を考えて各試料の糖濃度を 1 mol/l に統一して測定を行ったところ、やはり糖の種類によってゲル強度に差が認められた。

糖及びゼラチンは分子中に多くの水酸基を含有している。ゼラチン溶液に糖を添加した場合、ゲル形成能に与える糖の影響は、1) ゼラチン分子と直接的に作

Table 3. Change in rupture characteristics of the gelatin gels in the presence fo a sugar

	Rupture strength (N/m ²) × 10 ⁵	Rupture strain (%)	Rupture energy (J/m ³) × 10 ⁴
Control	1.33	84.3	2.49
20% xylose	1.74	86.2	3.30
20% glucose	1.78	87.8	3.24
20% galactose	1.49	85.5	3.00
20% fructose	1.75	86.5	3.17
20% maltose	—	—	—
20% sucrose	1.75	86.7	3.30
20% trehalose	—	—	—

— measurement was impossible due to the lack of duetility of the sample,
control: gelatin solution without sugar.

用する側面と、2) 溶媒の水との相互作用の側面とが考えられる。多糖類のアガロースは糖の添加により主として溶媒の水の構造に影響される¹⁶⁾との報告や、寒天及びカラギーナンは糖添加により、糖と水の相互作用を通じてゲル濃度を増加する¹⁷⁾との報告がみられる。

これら先行研究及び今回の旋光度、動的粘弾性及び破断特性の測定結果を合わせて考えると、ゼラチン溶液のゲル形成能に与える糖の影響は2)の側面、すなわち溶媒の水との相互作用の影響が大きいと考えられる。そこで溶媒中の糖の立体配置の違いがゲル化に影響を及ぼしていると推測し、以下の¹⁷O-NMRによる測定結果から考察することにした。

(4) ¹⁷O-NMRのスピンの格子緩和時間 (T_1) の測定結果

まず、糖の構造の違いがゲル化に及ぼす影響を知る手段として、先行研究^{18)~27)}を参考にした。

一般に共鳴現象によってラジオ波からエネルギーを受け取ると核スピンの分子の回転や併進運動でエネルギーを熱として外部に逃がす現象が起こる。これがスピンの格子緩和時間 (T_1) であり、溶液中では分子運動が激しくなるとスピンの格子緩和時間 (T_1) も長くなる傾向にある¹⁸⁾¹⁹⁾。本研究でもスピンの格子緩和時間 (T_1) を測定し、含有水分中の分子運動の相対的な自由度の測定を試みたが、¹H-NMRによる緩和時間 (T_1) の測定では有意な情報が得られない¹⁸⁾ことから、今回は天然存在比の小さい¹⁷Oで測定した。

単糖のピラノース環の炭素原子と結合している水酸基の方向には、軸方向を向いているアキシャル結合 (a-OH) と、赤道方向を向いている赤道結合 (e-OH)

との2種類があり、隣接する2つの赤道結合の酸素原子間距離 0.286 nm は、水のトリジマイト型構造の酸素原子間距離 0.290 nm に極めて近く、赤道結合の数が多い糖ほど水の構造を安定化する作用が大きいと考えられている²⁰⁾²¹⁾。上平は、赤道結合 (e-OH) の数と糖の種類との関係を考察し、糖と水との相互作用は糖分子の周りの水分子の配位数 (n_h) や糖分子に接している水分子と純水中の水分子との回転の相関時間の比 (τ_{eh}/τ_c) よりも、動的水和数 (n_{DHN}) の値に基づいて比較すると合理的であるとして、水和特性すなわち赤道結合 (e-OH) の数と動的水和数 (n_{DHN}) との関係は、赤道結合の数が多いほど水の構造を安定化する作用が大きいことを示唆している²⁰⁾。すなわち、動的水和数は水和層内の全水分子の熱運動と純水中の同数の水分子の熱運動の相対的变化量を示すとされており、溶質分子と水分子の全相互作用はこの動的水和数によく依存するとの知見が得られている²²⁾。

Fig. 7はUedaira *et al.*²⁰⁾のデータを引用し、筆者らが作成したものである。この図より水酸基の赤道結合 (e-OH) の数が多いマルトース溶液やスクロース溶液は動的水和数の値も高くなっていることが明らかである。そこで我々は本研究の糖添加ゼラチン試料においても糖分子を構成する水酸基の赤道結合 (e-OH) の数が水の構造化の程度と関係があるのではないかと推察した。しかし、赤道結合 (e-OH) の数の算出は今回は出来なかったため、Sato and Miyawaki²³⁾が緩和時間 (T_1) と赤道結合 (e-OH) の数との間に相関があることを報告しているのを参考に緩和時間 (T_1) のみの測定を行い、上記の動的水和数の値と緩和時間

各種糖添加ゼラチン溶液のゲル化に及ぼす要因

(T_1) との関係を見たのが Table 4 である。

これよりゼラチン溶液に糖を添加した場合の緩和時間は、明らかに対照と比べて短くなり、単糖類と二糖類との間にも差が顕著にみられた。また、その相関時間も明らかに対照と比べて長くなり、単糖類と二糖類との間にも差が顕著にみられた。これらの結果と動的水和数の値とあわせて考えると、水分子の自由度並びに分子回転に差があることが明らかとなった。すなわ

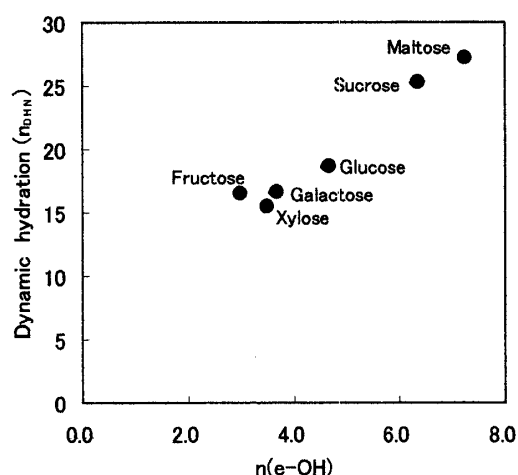


Fig. 7. Hydration characteristics of each sugar in an aqueous solution at 25°C

Relationship between the dynamic hydration number (n_{DHN}) and $n(e-OH)$ (Taken from Uedaira, H., Ikura, M., and Uedaira, H.: Natural Abundance Oxygen-17 Magnetic Relaxation in Aqueous Solutions of Carbohydrates, *Bull. Chem Soc. Jpn.*, **62**, 1-4 (1989)). Illustrated by the present authors.

ち、緩和時間が短く相関時間が長いほど分子集団が大きく、ゼラチン分子や糖分子の周りの水分子の熱運動は強く束縛されていることが示唆された。

また、二糖類であるマルトース、スクロース及びトレハロース各溶液は、ゼラチンが加わることで緩和時間が明らかに短くなっていることから、糖分子、水分子、ゼラチン分子が相互に関連し合って水素結合を形成し、その集団が大となるため、分子回転が緩やかになっていると考えられる。これに対し、糖を添加しない対照溶液や単糖類であるグルコース、ガラクトース及びフルクトース各溶液はゼラチンが加わることで緩和時間が長くなっていることから、糖分子と水分子のクラスターをゼラチン分子が切断していると推察される。

以上の実験結果及びゼラチンゲルの状態と共存する糖の種類との関係を合わせて考察すると、単に糖の水酸基の数だけではなく、赤道結合 (e-OH) のような糖の立体構造がゼラチンのゲル化に大きな影響を与える要因になることが示唆された。

今後、糖添加によるゼラチン溶液のゲル化のメカニズムについての多面的なより詳細な研究が望まれる。

4. 要 約

ゼラチン溶液に各種糖を添加した場合のゲル化機構を明らかにするために動粘度モニタリングシステム、旋光度、動的粘弾性、レオメーターによる力学的特性及び ^{17}O -NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) の測定を

Table 4. Relationship between the spin-lattice time (T_1) and the dynamic hydration measured by ^{17}O -NMR in the presence of a sugar

	Water solution		Gelatin solution	
	Dynamic hydration	Spin-lattice time (T_1) (ms)	Spin-lattice time (T_1) (ms)	Correlation time (τ_c) ($\times 10^{-12}$ s)
Control	—*	8.0	9.5	1.52
Xylose	15.5	7.2	7.1	2.03
Glucose	18.6	6.9	7.4	1.96
Galactose	16.6	6.8	7.0	2.07
Fructose	16.5	6.8	7.1	2.03
Maltose	27.2	5.2	4.4	3.27
Sucrose	25.2	5.3	4.8	3.03
Trehalose	—*	5.2	4.7	3.08

* measurement was impossible.

行い、得られた知見を以下にまとめた。

1) 各種糖添加により、対照と比べてゲル化が早く始まり、高温側でゲル化し、ゲル化完了までに長時間を要した。

2) ゲル化は、まず粘性率が増加する現象に始まり、続いて弾性率の増加、最後に旋光度という順で変化が起きていた。

3) 各種糖添加試料はいずれも対照と比べて硬いゲルを形成したが、糖の種類によりゲル強度に差がみられた。

4) ゼラチンゲルの状態と共存する糖の種類との関係について、 ^{17}O -NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) の測定を行ったところ、糖の赤道結合 (e-OH) の数に関係があることが示唆された。

終わりにあたり、本研究の試料ゼラチンを提供していただいた新田ゼラチン株式会社並びに各種糖試料について適切なアドバイスをいただいた松谷化学(株) 白鳥武秀氏に厚くお礼を申し上げます。

引用文献

- 1) シュガーレス・低カロリー食品の市場動向，食品と開発，**37**，57-62 (2002)
- 2) 行友圭子，井川佳子：キシリトールを含むスポンジケーキの焼成過程，調理科学，**33**，18-24 (2000)
- 3) 井川佳子：スポンジケーキの焼成過程に及ぼす糖代替の影響，日食工誌，**45**，357-363 (1998)
- 4) 大谷貴美子，本田初実，南出隆久，片岡あゆみ，饗庭照美，光田佳代，松田秀喜，森田日出男：つやに関する基礎研究—糖溶液塗布面の加熱によるつや—，調理科学，**33**，441-450 (2000)
- 5) 河村フジ子，中島茂代，森 清美：ゼラチンゲルの特性におよぼす要因について（第1報）有機酸・糖およびペクチンの影響，家政誌，**27**，329-334 (1976)
- 6) 永塚規衣，大野隆司，大川祐輔，河村フジ子，長尾慶子：ゼラチン溶液のゲル化に及ぼす要因—糖及びアルコール添加の影響—，調理科学会誌，**36**，364-370 (2003)
- 7) 河村フジ子，日野出恭子，宮下朋子，高柳茂代：ゼラチンゾルの冷却条件がゲル化に及ぼす影響，家政誌，**44**，363-368 (1993)
- 8) 勝田啓子：食品素材および食品の調理・加工特性とレオロジー的性質に関する研究，日本レオロジー学会誌，**30**，237-245 (2002)
- 9) Okawa, Y., Komuro, W., Kobayashi, H., and Ohno, T.: Rheological Study on Gelatin Gelation, *Imaging Sci. J.*, **45**, 197-200 (1997)
- 10) 西成勝好，渡瀬峰男：食品ハイドロコロイドの熱分析，熱測定，**15**，172-184 (1988)
- 11) Nishinari, K., Watase, M., Kohyama, K., Nishinari, N., Oakenfull, D., Koide, S., Ogino, K., Williams, P. A., and Phillips, G. O.: The Effect of Sucrose on the Thermo-Reversible Gel-Sol Transition in Agarose and Gelatin, *Polymer J.*, **24**, 871-877 (1992)
- 12) Ogawa, E.: Temperature Dependence of the Conformational Properties of Sodium-Type Gellan Gum in Aqueous Solutions, *Prog. Colloid and Polymer Sci.*, **114**, 8-14 (1999)
- 13) Miyoshi, E., and Nishinari, K.: Effects of Sugar on the Sol-Gel Transition in Gellan Gum Aqueous Solutions, *Prog. Colloid and Polymer Sci.*, **114**, 83-91 (1999)
- 14) Sworn, G., and Kasapis, S.: Molecular Origins of the Rheology of High-Sugar Gellan Systems, *Prog. Colloid and Polymer Sci.*, **114**, 116-122 (1999)
- 15) 三好恵真子：ジェランガム水溶液のゾル-ゲル移転，*New Food Ind.*, **40**，51-66 (1998)
- 16) 渡瀬峰男：海藻多糖類ゲルの機能特性，表面，**7**，521-531 (1990)
- 17) 渡瀬峰男：ゲル形成能をもつ食品ハイドロコロイドのレオロジー及び熱分析 ⑧ 海藻多糖類のゲル化機構の究明，食品工業，**4**，56-70 (2001)
- 18) 三森文行：非破壊的手法による生体観測 5. NMR による生体の非破壊的計測，化学と生物，**28**，668-675 (1990)
- 19) 松下和弘：NMR 分光法の食品への利用，生活衛生，**33**，200-211 (1989)
- 20) Uedaira, H., Ikura, M., and Uedaira, H.: Natural-Abundance Oxygen-17 Magnetic Relaxation in Aqueous Solutions of Carbohydrates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1-4 (1989)
- 21) 上平 恒，逢坂 昭：『生体系の水』，講談社サイエンティフィック，105-112 (1989)
- 22) 上平 恒：ハイドロゲルと水，『食品ハイドロコロイドの科学』（西成勝好，矢野俊正編），朝倉書店，7-14 (1990)
- 23) Sato, Y., and Miyawaki, O.: Relationship between Proton NMR Relaxation Time and Viscosity of Saccharide Solutions, *Food Sci. Technol. Res.*, **6**, 136-139 (2000)
- 24) Uedaira, H., and Uedaira, H.: The Effect of Sugars on the Thermal Denaturation of Lysozyme, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1-4 (1980)
- 25) Uedaira, H., and Uedaira, H.: Diffusion Coefficients of Xylose and Maltose in Aqueous Solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2140-2142 (1969)
- 26) Tait, M. J., Suggett, A., Franks, F., Ablett, S., and Quickenden, P. A.: Hydration of Monosaccharides: A Study by Dielectric and Nuclear Magnetic Relaxation, *J. Solution Chem.*, **1**, 131-151 (1972)
- 27) Ueda, K., and Matsumoto, S.: Effect of Sugar on the Physicochemical Properties of W/O/W Emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **147**, 333-340 (1991)