

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：12614

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25450302

研究課題名(和文) 魚鱗ゼラチンからの可食性フィルムの開発

研究課題名(英文) Development of edible film from horse mackerel scale gelatin

研究代表者

大迫 一史 (Kazufumi, Osako)

東京海洋大学・その他部局等・准教授

研究者番号：00452045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：マアジ鱗ゼラチンから高い物性を有する可食性フィルムを調製する方法について検討した。マアジ鱗から抽出温度および抽出時間を変えて得られたゼラチン溶液に可塑剤としてグリセロールを添加して、これを一定の湿度および温度下で乾燥させることによりフィルムを調製した。70℃で1時間抽出したものが歩留まりが高く(2.5%)、また、それから調製したフィルムが最も高い引っ張り強度と引っ張り伸び率を示した。また、フィルムの物性はゼラチン溶液の乾燥温度にも影響され、低温で乾燥させたものの方が、高温で乾燥させたものよりも高い物性を示した。これら物性の違いは、ゼラチン中のα-ヘリックスの含量に依存することが推察された。

研究成果の概要(英文)：The method to produce the high-physical property of edible film from horse mackerel scale gelatin was developed. The gelatin solutions with different extraction temperature and extraction time were added glycerol (called film forming solution) and prepared to edible film under the fixed-drying condition, and their physical properties were compared to each other. The gelatin extraction condition of 70C for 1hr provided the highest extraction yield, and the film prepared from the gelatin by this condition showed the highest tensile strength and highest elongation at break. The dried temperature of film forming solution also affected the physical property of resultant film that higher physical property could be observed when dried lower temperature than higher temperature. The result of FT-IR spectra showed that the amount of alpha helix has the closed relationship with physical property of the film.

研究分野：食品加工学

キーワード：ゼラチン コラーゲン 魚鱗

1. 研究開始当初の背景

漁業統計データから頭部、内臓、皮、骨をはじめとした日本国内における水産加工残滓は年間 400 万トン程度であり、これは国内の水揚げ量の約半分に相当する。一方、頭部、内臓、皮、骨はそれぞれ成分組成が異なる。例えば、雑ミールや飼肥料、エキス類といった市場価格が非常に低い加工品であれば成分組成の違いを無視して製造可能であるが、これら加工品についてはこれまでに多くの研究がなされた結果、その技術は生かされ、市場に多く出回り、もはや供給過剰にある。

このような背景のなか、多くの研究者がとくに魚鱗について、これをコラーゲンの原料として、BSE 問題等で需要が低下した畜産物由来のコラーゲン（ゼラチン）との代替を狙った研究を行っている。ところが、これらの研究の結果として実際に世の中に出回っている魚鱗を原料とした商品は見かけない。この理由としては、魚鱗から得られるゼラチンの融点が、畜産物由来のものに比べて低いため、ゲル（プリンやゼリー等）としては利用されにくいことが挙げられる。

そこで、水産加工残滓であるところの魚鱗をこれまで研究を行って来た生分解性フィルムの原料として用いることが出来ないかと考えた。すなわち、水産加工現場で最も集積しやすい特定部位であるところの魚鱗を用い、これに多量に含まれるコラーゲンをゼラチンとして抽出し、フィルムを調製する方法を開発しようと考えた。さらに、これを既存のプラスチックに替わる包材として普及せしめることにより、環境負荷を低減した新たな機能性材料と成り得るものと考えた。

研究開始当初、世界中の他の研究機関で開発されている生分解性プラスチックはポリ乳酸を原料としたものが主体であったが、まだ完全な形での実用化には至っていなかった。また、可食性フィルムとしてはオブラート、大豆タンパク質フィルム、寒天フィルムなどが開発され、ある程度利用されていた。しかしこれらフィルムの原料はいずれもそれ自体が食糧として利用できる。一方、本研究で取り上げるフィルムは未利用水産資源から製造されるものであり、これらのほとんどは養殖用飼料として処理されているに留まる。このようなバイオマスの有効利用と言った観点から、より付加価値の高い生分解性装材を調製させようとするのが、本研究の独創的・新規な点である。

私の研究グループは水産加工廃棄物に含まれる魚肉タンパク質を利用した生分解性・可食性フィルムの調製とそれらの性状改善について一連の研究を実施している。これまでに、スケトウダラ冷凍すり身フィルムの製法を開発し（翁ら、2009）、バイオマスの有効利用の観点から、ヨシキリザメ皮からのゼラチンフィルム（Limphisophon ら、2009）および傷イカを利用したイカ肉フィルム（Leerahawong ら、2011）についての研究を

行ってきた。

私の研究グループはこれまで魚鱗ゼラチンフィルムの研究を行ってきたが、クリアされるべき難点は2つある。すなわち、一つは高い収率でフィルム適性が高いゼラチンを得ることである。抽出温度が高いほど、および抽出時間が長いほど魚鱗からのゼラチン収率は高いが、この場合ゼラチンは低分子化してしまい、非常に脆弱なフィルムしか得られない。



図 1. スケトウダラ冷凍すり身からの可食性フィルム

また、抽出温度が低く、加熱時間が短いと良質なフィルム原料としてのゼラチンを得ることができるが、あまりにも収率が悪すぎる。（5%以下、図2参照）

Extracting time(h)	Temperature(°C)			
	45	60	80	100
0.5	0.04±0.03 <sup>a</sup>	1.76±0.25 <sup>b</sup>	2.70±0.30 <sup>bc</sup>	3.88±0.30 <sup>d</sup>
1	0.05±0.03 <sup>a</sup>	2.26±0.30 <sup>bc</sup>	3.92±0.80 <sup>c</sup>	5.35±0.09 <sup>f</sup>
2	0.09±0.06 <sup>a</sup>	3.02±0.34 <sup>cd</sup>	5.77±1.14 <sup>de</sup>	9.95±0.12 <sup>h</sup>
3	0.11±0.03 <sup>a</sup>	3.51±0.30 <sup>de</sup>	6.98±1.31 <sup>e</sup>	11.69±0.91 <sup>i</sup>
4	0.12±0.04 <sup>a</sup>	3.73±0.20 <sup>de</sup>	6.69±1.10 <sup>e</sup>	14.76±1.87 <sup>j</sup>
5	0.13±0.08 <sup>a</sup>	3.69±0.37 <sup>de</sup>	7.74±0.91 <sup>e</sup>	18.74±1.04 <sup>k</sup>

図 2. ワニエソ鱗からのゼラチン収量に及ぼす抽出温度と抽出時間の影響  
(井口貴裕氏 修士論文)

もう一つの問題点は、フィルムに適当なしなやかさ（引っ張り伸び率）を付与することが難しい点である。これまで申請者が研究してきたサメ皮ゼラチンフィルムをはじめとしたフィルムは、グリセロールを可塑剤として50%程度添加することにより、フィルムに伸縮性が付与され、これを引っ張ると1.5~2倍に伸びるが、魚鱗ゼラチンフィルムの場合、可塑剤を添加しない場合は全く伸縮性がないものが、30%のグリセロールを添加すると非常に脆弱になり、伸縮性の測定機器にフィルムをセットアップすることさえ困難になる。（図3）

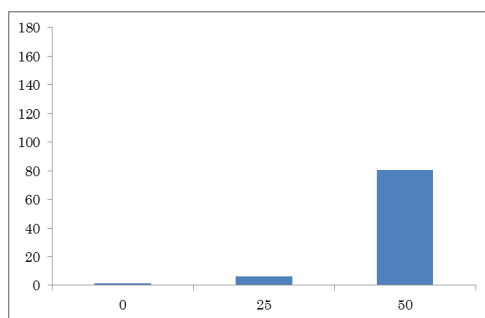
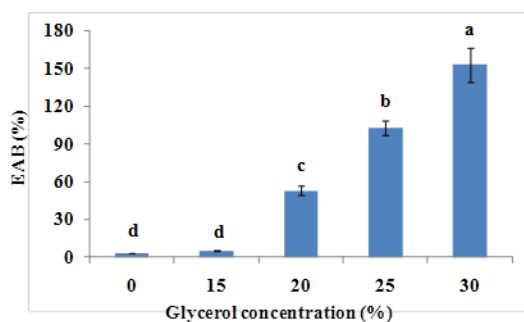


図3. サメ皮ゼラチンフィルム(下、Kanokrat Limpisophon 氏 博士学位論文)とワニエソ鱗ゼラチンフィルム(上、井口貴裕氏 修士論文)の引っ張り伸び率の比較

## 2. 研究の目的

そこで私の研究グループは、以上の大きな2つの問題点をクリアすることを主眼に、すり身加工現場において集積が容易である魚鱗から得られるゼラチンから生分解性フィルムを製造する技術開発を行い、世の中に普及せしめようと目論んだ。

水産加工残滓を利用した生分解性・可食性フィルムの調製、それらの各種性質、利用方法などに関する研究のみならず、各種タンパク質フィルムに関連した研究は皆無に近いのが、現在の日本の状況である。この研究が比較的盛んな欧米においても魚介類タンパク質を利用した包装材に関する研究は、Cuqらのグループ(フランス)と Sobralらのグループ(ブラジル)が行っている程度である。

## 3. 研究の方法

サンプルには、産業上最も重要な魚種の一つであるマアジ鱗を用いた。鱗からゼラチンを熱水抽出し、真空凍結乾燥して実験に供した。フィルムは、ゼラチンを熱水で溶解し、5センチ枠のシリコン板に流し、恒温恒湿槽内で乾燥させた。このようにして得られたフィルムについて各種性状を検討した。

## 4. 研究成果

### (1) マアジ魚鱗コラーゲンの地域特性

マアジ魚鱗を構成するコラーゲンについ

て、日本産およびベトナム産のものを比較した。その結果、コラーゲンの熱耐性は、コラーゲンを構成するアミノ酸のうち、Proline や Hydroxyproline といったイミノ酸含量と関係があること、また、イミノ酸含量は棲息海域の水温と関係があること、日本産のマアジ鱗由来のコラーゲンの特徴として、他魚種に比較して変性温度が低いことを明らかにした。

### (2) ゼラチンの抽出条件がフィルムに及ぼす影響

魚鱗からのゼラチン抽出条件が、これから得られるフィルムの性状に及ぼす影響について検討した。70-90 で15分から3時間かけてゼラチンを抽出したところ、魚鱗から得られるゼラチンの歩留まりは1.1から3.5%で、70 で1時間抽出して得たゼラチンが最も高い引張り強度および引張り伸び率を示した。また、得られたフィルムは他の魚類や哺乳類由来のゼラチンフィルムに比較して、低い水蒸気透過性を示し、他のゼラチンフィルムと同様、高い紫外線バリア性を示した。

### (3) 各種ポリフェノール類の可食性フィルムへの影響

ポリフェノールの種類に関わらず、添加量に伴ってフィルムの引張り強度および水蒸気透過性は増大し、引張り伸び率は減少した。また、抗酸化能の指標である、DPPH ラジカル消去能が付与された。Fourier Transform Infrared Spectroscopy による結果から、ポリフェノール類の添加により、-NH基と-OH基間の水素結合が増加し、その結果フィルムの引張り伸び率が増大することが推測された。

### (4) ポリフェノール類を添加したフィルムが、魚油の保存性に及ぼす影響

フィルムに魚油を包んだ場合、フィルムを粉末にして直接魚油に添加した場合とともに、脂質の酸化指標である PV および TBARS は貯蔵時間の経過に伴い、一旦上昇の後、低下した。また、ポリフェノールを添加したフィルムは、これを含まないものに比較して常に低い値を示した。

### (5) フィルムの乾燥温度がフィルムの性状に及ぼす影響

ゼラチン抽出温度 70 およびフィルム乾燥温度 10~40 の異なる温度条件で調製したマアジ鱗由来ゼラチンフィルムの性状を明らかにした。マアジ鱗に蒸留水を加え、70 で1時間加熱し、抽出液を遠心分離して得られた上清を真空凍結乾燥し、これをゼラチンとした。ゼラチンを蒸留水で溶解後(終濃度2%)、ゼラチンに対して20%のグリセリンを加え攪拌した。得られた溶液を脱泡し、シリコン枠に分注した。これを10~40の異なる温度、相対湿度50%で24時間乾燥させた後、25°C、相対湿度50%で24時間コンディショニングを行ない、フィルムを調製した。得られたフィルムの引っ張り強度(TS)、引っ張り伸び率(EAB)、および水蒸気透過性(WVP)等を測定した。ゼラチンの凝固点は17.3~21.4°Cであることが分かった。フィル

ムの厚さ, TS, WVP および光透過性は乾燥温度が低いほど高い傾向が見られ, 特に 10 および 20°C で高かった。一方, EAB については乾燥温度との関係は明らかでなかった。赤色度および黄色度は, 乾燥温度の上昇に伴い増加した。SDS-PAGE の結果から, 乾燥温度に関わらず  $\alpha$  および  $\beta$  鎖が観察され, タンパク質の分子量分布に違いはなかった。FT-IR のアミド のピーク波数は, 乾燥温度が低いほど小さく, ゼラチン分子の三重らせん構造の復元が進行したことが示唆された。三重らせん構造の復元がゼラチン分子間のネットワークを強固にすることが知られていることから, 凝固点以下の温度で乾燥したフィルムのゼラチン分子は強固なネットワークを持つことにより, TS が高くなったと考えられた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

T. Le・牧 広樹・高橋希元・岡崎恵美子・大迫一史、Properties of gelatin film from horse mackerel (*Trachurus japonicus*) scale. *Journal of Food Science*, 80 巻、E734-E741 頁、2015 年、査読有

T. Le・岡崎恵美子・大迫一史、Isolation and characterization of acid-soluble collagen from the scales of marine fishes from Japan and Vietnam. *Food Chemistry*, 149 巻、264-270 頁、2014 年、査読有

〔学会発表〕(計 2 件)

中川樹里・T. Le・岡崎恵美子・大迫一史 : 乾燥温度がマアジの鱗由来ゼラチンフィルムの性状に与える影響、2015 年 3 月、東京

T. Le・岡崎恵美子・大迫一史 : Edible film from horse mackerel scale gelatine、2013 年 9 月、東京

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.kaiyodai.ac.jp/~osako/index.htm>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

大迫一史 (Kazufumi Osako)

東京海洋大学学術研究院・准教授

研究者番号 : 0 0 4 5 2 0 4 5