

もずくオリゴ糖及びアルギン酸等の製造と利用に関する研究

食品加工室 田村 博三・山城 利枝子・豊川 哲也
小島 樹彦・照屋 比呂子

1. はじめに

モズクは、コンブと同じ褐藻に分類され、国内で古くから食用とされてきた。モズク類には多くの種類があるが、国内で食用にされているモズク類は、ナガマツモ目3科6属6種である¹⁾。沖縄県で生産しているモズクは、ほとんどがナガマツモ科のオキナワモズクであり、琉球列島特産種である。

海藻には、高等動物の消化酵素で分解できない難消化性、難吸収性の食物繊維が含まれている。この食物繊維は、細胞壁を構成するものと、細胞間のものがあり、前者には、セルロース、ヘミセルロース、キチン等があり、後者には、アルギン酸、カラギーナン、フコイダン、ラミナラン等がある²⁾。海藻は種類によっても構成多糖が異なっており、褐藻類であるモズクの主な構成多糖はアルギン酸であろうと考えられる。

沖縄県のモズク生産量は、平成5年に13,491トンにも達し、国内消費量の90%を占めるに至っている。モズク生産は、昭和54年に養殖技術が確立して以来、昭和53年に生産量が570トンだったものが、平成4年には10,247トンと順調に生産量を伸ばしてきたが、その加工保存技術が、冷蔵塩蔵保存など簡易なもののみであったため、生産が需要を上回る事態となり、平成5年産モズク生産量は、取り決め生産調整量の9,180トンを大きく上回った13,491トンが生産され、水産食料品製造業の健全な発展のためには、モズクの高次加工製品の登場が待ち望まれている。

そこで、本研究では、豊富なモズク資源を活用して、もずく多糖類（アルギン酸等）及びその部分加水分解物であるオリゴ糖の生成条件を検討し、これらの製造技術を開発するとともに、これらの機能特性（ゲル化改良、水分活性調整、老化防止、エマルジョン安定性等）の効果について検討した。

2. 実験方法

2. 1 供試試料

1994年度沖縄産塩蔵おきなわもずく (*Cladosiphon okamuranus* Tokida) を用いた。

2. 2 もずく多糖類及びもずくオリゴ糖の製造

もずく多糖類及びもずくオリゴ糖の製造法を図1に示す。原料のもずくは塩蔵であるため、藻体表面に付着している塩を洗浄後、所定時間浸漬する事により脱塩を行った。所定時間脱イオン水で熱水抽出した後、藻体を除去した。抽出液の精製は、透析法、エタノール沈澱法、限外ろ過法、活性炭添加法の4法により行い、凍結乾燥した物をもずく多糖類とした。オリゴ糖は、抽出液を精製後、酸加水分解し、炭酸カルシウムで中和した後ろ過した。次に、ろ液を電気透析し、3Kの膜で限外ろ過した。透過液を逆浸透膜濃縮装置で濃縮し、凍結乾燥した物をもずくオリゴ糖とした。

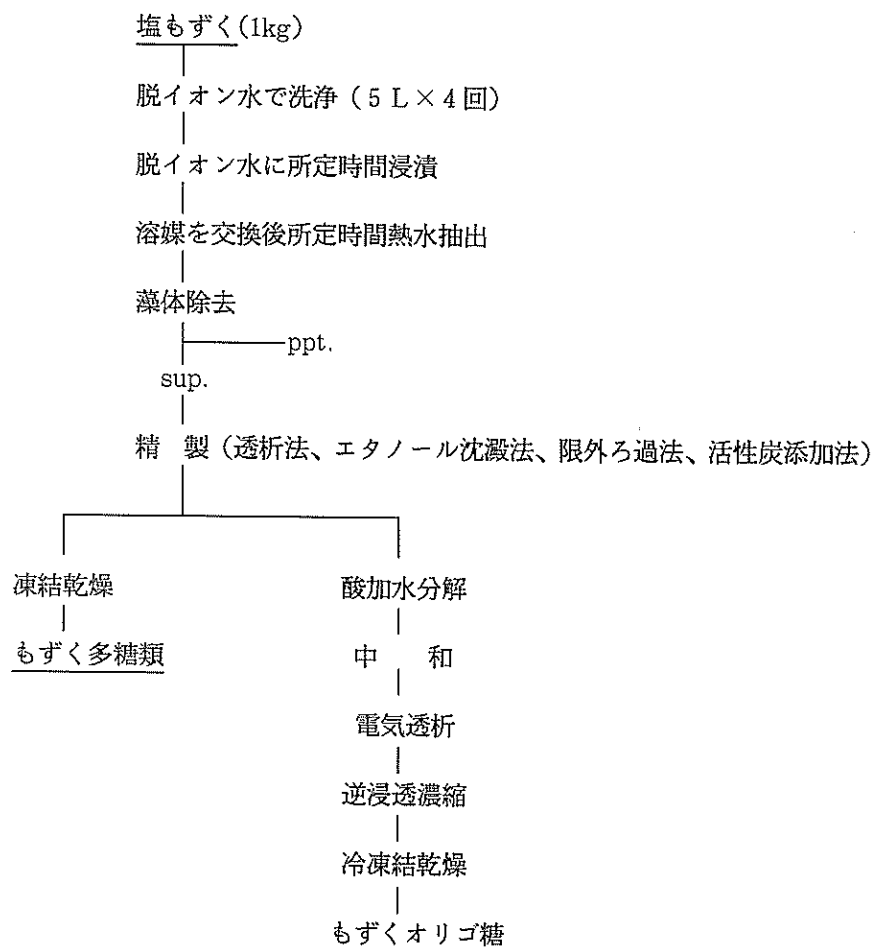


図1 もずく多糖類及びもずくオリゴ糖の製造法

2. 3 成分分析

2. 3. 1 一般成分の測定

タンパク質は、ケルダール法で分解した後、三菱化成工業(株)製窒素分析装置KN-03を用いて窒素量を測定し、所定の計数を乗じて算出した。脂質は、クロロホルム-メタノール混液改良抽出法を用いた。灰分は、550°C灰化法を用いた。食塩は、モール法を用いて測定した。ミネラル成分は、湿式灰化した後(株)日立製作所製原子吸光光度計Z-8100を用いた。もずく多糖類の粘度の測定は、(株)マルコム社製スパイラル粘度計PC-1TLを用いた。

2. 3. 2 炭水化物の測定

全糖は、フェノール硫酸法で富士化学工業(株)製アルギン酸(スノーアシッドアルギン) Lot No.60715を標準物質として用いて測定した。ウロン酸は、カルバゾール硫酸法(GALAMBOS)³⁾で、富士化学工業(株)製アルギン酸ナトリウム(スノーアルギンM-G) Lot No.60715を標準物質として測定した。

2. 4 糖類の測定

2. 4. 1 もずく多糖類の分子量

もずく多糖類の分子量は、カラム：φ10 × 450 mm、担体：東ソー(株)製 TSKgel トヨパールHW 55S、検出器：示差屈折計、移動相：脱イオン水、流速：1.0ml/minの条件で、サイズ排除クロマ

トグラフィーにより測定した。マーカーとして、昭和電工製(株)Shodex STANDARD P-82を用いた。

2. 4. 2 もずく多糖類の構成糖

もずく多糖類の構成糖は、カラム： $\phi 15 \times 450$ mm、担体：ダウエックス社製 Dowex 1-X8 50-100 MESH、検出器：UV検出器 O.D. 210nm、移動相：脱イオン水 2M NaClステップワイズ、流速：1.5ml/minの条件で、イオン交換クロマトグラフィーにより測定した。

2. 4. 3 もずく多糖類の酸加水分解物

もずく多糖類の酸加水分解物は、カラム： $\phi 10 \times 500$ mm、担体：東ソー(株)製 TSKgel トヨパールHW50F、検出器：UV検出器 O.D. 210nm、移動相：脱イオン水、流速：0.6ml/minの条件で、サイズ排除クロマトグラフィーにより測定し、酸加水分解条件を検討した。

2. 4. 4 もずくオリゴ糖の分子量

もずくオリゴ糖の分子量は、カラム： $\phi 10 \times 450$ mm、担体：東ソー(株)製 TSKgel トヨパールHW40F、検出器：UV検出器 O.D. 210nm、示差屈折計、移動相：脱イオン水、流速：1.0ml/minの条件で、サイズ排除クロマトグラフィーにより測定した。マーカーとして、昭和電工(株)製Shodex STANDARD P-5、和光純薬(株)社製ポリエチレングリコール(PEG)及びグルコースを用いた。

2. 5 もずく多糖類の分別抽出

アルギン酸は1%Na₂CO₃溶液で抽出、エタノール沈澱⁴⁾により測定した。

フコイダンは希塩酸抽出アルコール分別法⁵⁾により測定した。

ラミナランは藻類研究法のラミナラン抽出法⁶⁾を参考に、以下の方法で測定した。

乾燥藻体粉末1gに、0.09N HCl 50mlを加え、70°Cで30分間攪拌抽出した。70°Cの水50mlを用い洗浄濾過し、濾液と洗液を合わせた溶液に、エタノールを終濃度85%になるまで加え、析出してきた沈澱を遠心分離した。分離した沈澱を、エタノール20ml、エーテル20mlで洗浄し風乾した。

2. 6 ゲル化改良効果

2. 6. 1 寒天ゲルの調製

空気を含まない脱イオン水又は0.5%もずく多糖類水溶液及び0.5%もずくオリゴ糖水溶液に、2%になるよう寒天粉末を加え、沸騰湯浴中でゆっくり攪拌した。試料を円筒形のセル($\phi 40 \times 10$ mm)に流し込み、表面に起伏が出来ないように余分な試料を取り除き、4°Cで一晩保存した。

2. 6. 2 デンプンゲルの調製と離水率

空気を含まない脱イオン水又は0.5%もずく多糖類水溶液及び0.5%もずくオリゴ糖水溶液に、15%になるようデンプン(小麦粉)を加え、80°Cで30分湯煎浴でゆっくり攪拌した。糊状の試料を円筒形のセル($\phi 40 \times 10$ mm)に底に隙間が出来ないように詰め、表面に起伏が出来ないように板に圧着し、2時間後セルから取り出した。余分な水分を拭き取り、重量を測定した。次に、湿らせたろ紙をパッドに敷いて4°Cで7日間保存し、余分な水分を拭き取った後重量を測定し、その減量から離水率を算出した。

2. 6. 3 ゲル強度の測定

寒天及びデンプンゲルは、室温に戻るまで放置し、不動工業社製レオメータNRM-2010J-CWを用い、 $\phi 15$ mm円筒形プランジャ、架台スピード2cm/min、室温の条件で測定した。

2. 7 餡の調製及び水分活性の測定

餡は、脱イオン水24mlにもずく多糖類を溶解させた後に砂糖20gを湯煎で溶かし、粉末こしあん（橋本食糧工業株式会社）10gを加え、75℃の湯煎で5分間練り、ビニール袋で密封して20℃で3時間寝かせた後、水分活性計アクアラブCX-2（日本ゼネラル株式会社）により水分活性を測定した。

2. 8 デンプンの老化防止効果

小麦粉デンプン2mgを、φ5mmのアルミセルに入れ、水又は1%もずく多糖類溶液20μlを加え密封し、示差熱分析計（真空理工社製TG7000RH）を用いて、昇温：20→80℃、昇温速度：2℃/分、検出感度：50μV、の条件で示差熱分析を行った。次に、同一試料を4℃で7日間保存した後、再度示差熱分析を行い老化度を算出した。

2. 9 エマルジョン安定性

2. 9. 1 ドレッシングの調製及び評価法

所定量の食塩を加えたもずく多糖類溶液を25℃で30分予備加熱した試料に、リノール酸又はレシチン含有リノール酸を4：1（試料：オイル）の割合で入れ、IKA社製ホモジナイザーで9,500rpm 1分ホモジナイズした。25℃で60分静置した後、底部から試料を取り、0.1%ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)溶液で200倍に希釈し500nmの吸光度を測定した⁷⁾。

2. 9. 2 マヨネーズの調製及び評価法

卵黄20g、食塩1.5g、もずく多糖類200mgを含む4.5%酢酸20mlを5分間混合攪拌し、オリーブオイル200mlを10分間で徐々に注入して、マヨネーズを調製した。試料を30ml容遠沈管に充填し、6,000rpm、50分(30,000G)の条件で遠心し、遠心力による乳化層と水層の分離状態を観察評価した⁸⁾⁹⁾。また、同様に充填した試料を、50℃で120分間加熱した後、3,000rpm、30分の条件で遠心し、加熱による乳化層と油層の分離状態を観察し、エマルジョン安定性を評価した⁸⁾。

3. 実験結果及び考察

3. 1 熱水抽出成分の分析

もずく多糖類の製造方法（図1）に従い、浸漬時間0時間、抽出時間2時間の試料の成分分析を行った。結果を表1に示す。熱水抽出物の成分は、主に糖質および塩化ナトリウムからなることが明かとなった。なお、ナトリウム量は灰分の原子吸光測定からナトリウムと塩素の量がほぼ一致することから主に塩化ナトリウムとして存在し、アルギン酸ナトリウムとしては、ほとんどないと考えられる。

表1 もずく抽出物の成分分析

糖 質		脂質	タンパク質	灰分	NaCl	原 子 吸 光			
全糖量*	ウロン酸量**					Na	K	Mg	Ca
64.4%	29.4%	1.2%	1.06%	40.2%	30.0%	16.2%	0.8%	0.6%	0.2%

*)アルギン酸換算 ***)アルギン酸ナトリウム換算

3. 2 浸漬時間の検討

表1の結果より、藻体表面を洗浄しただけでは、かなりの量の塩化ナトリウムが溶出してくる。所定時間、藻体を脱イオン水に浸漬することにより、脱塩を試みた。結果を表2に示す。浸漬時間を変化させることにより、塩濃度を10%程度に抑えることが出来る。全糖量については、1時間以上の浸漬では収量の変化はほとんど認められない。ウロン酸量は、収量及び構成比率とも浸漬時間1時間で最大に達しその後減少した。

これらの結果から、当初の目的である脱塩だけでなく、ウロン酸量も増加することから、今後1時間の浸漬時間で行うこととした。

表2 浸漬時間の違いによる組成変化（抽出時間2時間）

時間 (h.)	収量 (g)	NaCl (g)	糖 質 (g)	
			全糖量*	ウロン酸量**
0	31.8	9.6 (30.0%)	20.4 (64.4%)	9.3 (29.4%)
0.5	20.5	2.9 (13.9%)	14.2 (69.3%)	9.8 (47.7%)
1.0	20.6	2.0 (9.7%)	16.3 (79.2%)	10.1 (49.1%)
2.0	19.6	1.8 (9.1%)	16.6 (85.0%)	8.3 (42.2%)
4.0	19.1	1.5 (7.9%)	16.9 (88.7%)	8.7 (45.3%)
16.0	21.1	3.1 (14.7%)	14.3 (67.9%)	8.9 (42.1%)

*)アルギン酸換算 **)アルギン酸ナトリウム換算

3. 3 抽出時間の検討

次に、抽出時間を変化させ成分変化を調べた。結果を表3に示す。抽出時間の増加にともない、収量・全糖量及びウロン酸量の増加が認められた。全糖量・ウロン酸量の構成比は、抽出時間1時間が最も多い結果を示した。また、食塩量も抽出時間1時間が、最も少ない値を示した。抽出時間がそれ以上増加すると藻体の細片が分散し、その後の除去操作が困難となるため、1時間程度が望ましいと考えられた。

表3 抽出時間の違いによる組成変化（浸漬1時間）

時間 (min.)	収量 (g)	NaCl (g)	糖 質 (g)	
			全糖量*	ウロン酸量
30	15.0	1.7 (11.1%)	12.5 (82.9%)	7.6 (50.5%)
60	17.2	1.5 (8.8%)	14.4 (83.6%)	9.3 (54.3%)
120	20.6	2.0 (9.7%)	16.3 (79.2%)	10.1 (49.1%)
240	23.4	3.8 (16.3%)	16.9 (72.1%)	10.4 (44.3%)

*)アルギン酸換算 **)アルギン酸ナトリウム換算

3. 4 アルカリ抽出法との比較検討

アルギン酸の製造法においては、アルカリ溶液による抽出法が一般的である¹⁰⁾。そこで、1%炭酸ナトリウム溶液による抽出状況を比較検討した。結果を表4に示す。炭酸ナトリウムで抽出することにより、ウロン酸含量は10%程度増加した。しかし抽出液は、非常に濃い茶褐色で、糖以外の色素成分等も溶出していると考えられる。食品的应用を考える場合、溶解性の点で、また色調的にも、イメージ的にも水で抽出した方が有利である。以上のことより、脱イオン水による抽出法は優れた方法であると考えられる。

表4 抽出液の違いによる組成変化(浸漬1h、抽出2時間)

抽出液	収量 (g)	NaCl (g)	糖質 (g)	
			全糖量*	ウロン酸量**
脱イオン水	20.6	2.0 (9.7%)	16.2 (79.2%)	10.1 (49.1%)
1%Na ₂ CO ₃	22.7	3.6 (15.8%)	16.7 (73.5%)	15.1 (66.3%)

*)アルギン酸換算 ***)アルギン酸ナトリウム換算

3. 5 精製法の検討

浸漬処理した試料は、塩濃度が比較的低くなったが、なお10%近くの塩分が存在する。また、タンニン等のポリフェノール類と考えられる茶褐色の色素¹¹⁾は、食品利用上好ましくないため、熱水抽出物の精製法を検討した。精製は、透析法、限外ろ過、活性炭添加法及びエタノール沈澱法の4種類を検討した。結果を表5に示す。4方法のうち、糖の濃縮率の高さ、簡便性、脱色効果等から総合的に判断し、限外ろ過法が最も効果的であると判断した。また、限外ろ過、活性炭添加、エタノール沈澱の組合せで精製を行ったが、限外ろ過のみの場合と比べ、組成にほとんど変化はなく、収量がかかなり低くなるため、限外ろ過法単独の精製が望ましいと考えられる。

表5 精製法の検討

脱塩法	収量	NaCl (%)	全糖量*	ウロン酸**	備考
Controle	20.6	2.0 (9.7%)	16.2 (79.2%)	10.1 (49.1%)	浸漬1h、抽出1h
透 析	21.6	0.1 (0.3%)	14.6 (67.4%)	12.2 (56.5%)	10倍量×10回
限 外 ろ 過	18.9	0.3 (1.6%)	18.8 (99.2%)	12.1 (64.1%)	分画分子量30k
エタノール沈澱	—	— (1.3%)	— (78.5%)	— (55.1%)	終濃度 80%
活性炭添加	—	3.4	21.1	6.0	

*)アルギン酸換算 ***)アルギン酸ナトリウム換算

3. 6 分子量分布の測定

もずく多糖類の分子量を、サイズ排除クロマトグラフィーにより測定した。溶出パターン、及び条件を図2に示す。示差屈折計による検出パターンでは、分子量 250×10^3 をピークとするブロー

ドな溶出パターンを示し、フェノール硫酸法、及びカルバゾール硫酸法の発色を伴っている。また、熱水抽出物の溶出ピークと比較し、やや低分子領域にシフトしている。もずく多糖類は、分子量が数万から数十万にわたり分布する、天然多糖類に典型的な分子構造であると予想される。

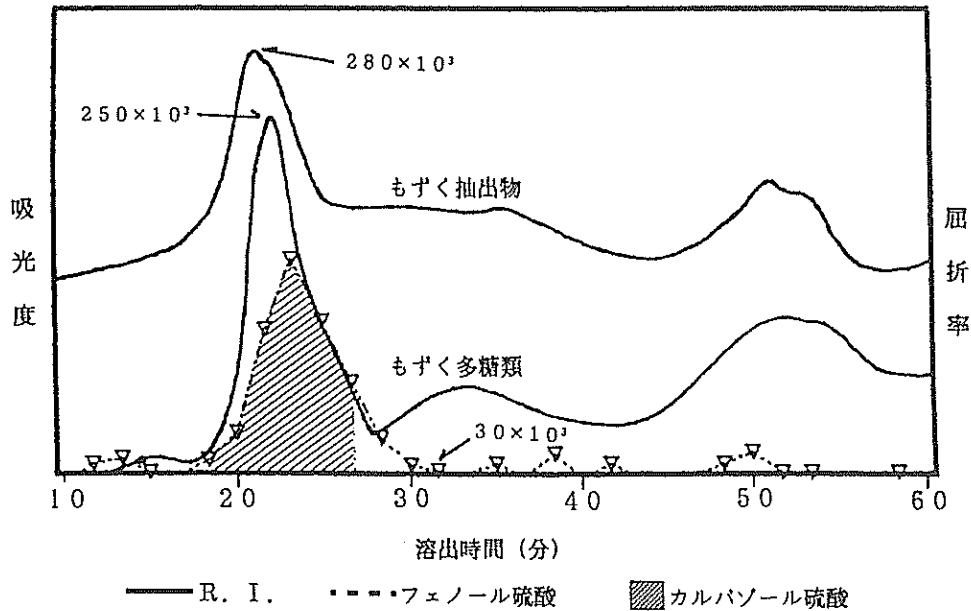


図2 もずく多糖類のサイズ排除クロマトグラム

担体：TSKgelトヨパールHW55S, カラムサイズ：φ10×450mm, 移動相：脱イオン水
 流速：1 ml/min, 検出：示差屈折計・フェノール硫酸法・カルバゾール硫酸法,
 分取量：1 ml/tube

3. 7 もずく多糖類の抽出効率

これまでの結果から、原料の塩蔵もずく 1 kgからは、もずく多糖類が約1.6%(15.7 g)抽出される。表6のように、原料の塩もずくには、水分80.6%、食塩15.4%が含まれ、残り4.0%が食塩以外の固形物（乾燥藻体）である。したがって、もずく乾燥藻体から、約40%の効率でもずく多糖類が抽出される計算となり、この抽出法は効率の良い抽出法であると考えられる。

表6 塩もずくの組成

項目	水分 (%)	固形物 (%)		
		食塩	その他	合計
塩もずく	80.6	15.4	4.0	19.4

3. 8 構成糖の検討

もずく多糖類の、イオン交換クロマトグラフィーをおこない、溶出パターンから構成糖を推定した。もずく多糖類の溶出パターンを図3に示した。構成糖は吸着画分と非吸着画分に分離し、

酸性多糖および中性多糖から成ると考えられる。両画分の定量をフェノール硫酸法により試みたが、発色が低く両者の比率を求めることは困難であった。

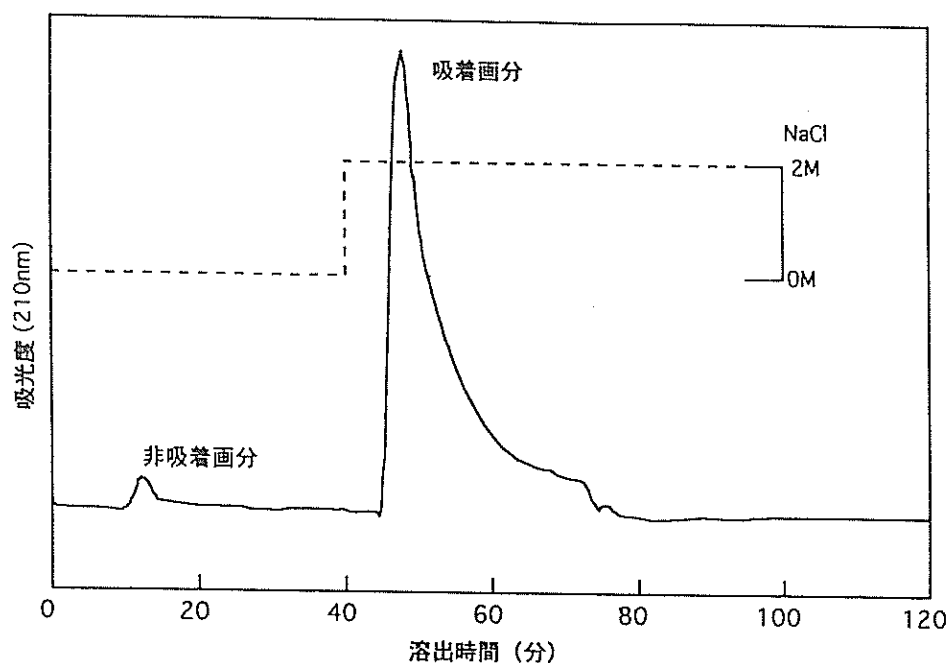


図3 もずく多糖類のイオン交換クロマトグラム

担体：ダウエックス社製Dowex1-X8 50-100MESH, カムサイズ：φ15×450mm
 移動相：脱イオン水・2M NaClステップワイズ, 流速：1.5ml/min
 検出器：UV検出器 (210nm)

もずく多糖類からアルギン酸、ラミナラン、フコイダンを、それぞれ1%炭酸ナトリウム、希塩酸(pH2.0~4.5)、0.09N 塩酸で分別抽出した。アルギン酸は、Na塩として測定した。この方法は、定量法ではないので、抽出した結果は正確な値ではないが、結果を表7に示した。

もずく多糖類は、アルギン酸が最も多く、ラミナラン、フコイダンはそれぞれわずかであった。

表7 もずく多糖類の分別抽出

項目	アルギン酸Na(%)	ラミナラン(%)	フコイダン(%)
もずく多糖類	81.7	2.2	1.9

ラミナランは、グルコースの重合体であるので、酸加水分解により容易にグルコースを生成することが知られている。そこで、もずく多糖類を酸加水分解した後、グルコースアナライザーで分析した結果、グルコースは殆ど含まれていなかった。従って、もずく多糖類には、ラミナランが殆ど含まれていないことが明らかになった。

3. 9 基礎的性質の検討

もずく多糖類を実際の食品に応用する場合、その使用環境条件は様々であり、これに対応するためには、基礎的データを把握することが重要であると考えられる。そこで、もずく多糖類の粘度および溶解性等を所定条件下で測定した。粘度変化を図4～7に、その他の溶液特性を表8に示した。

また、粘度からArrheniusの式¹²⁾を適用して求めた分子量は、約 380×10^3 であり、サイズ排除クロマトグラフィーにより求めた分子量 250×10^3 とやや近似している。

もずく多糖類(0.1%)の溶解性については、pH2～10の幅広い範囲で易溶であり、さらに、極めて高濃度のアルコールでも沈澱しない等の特徴を持っている。

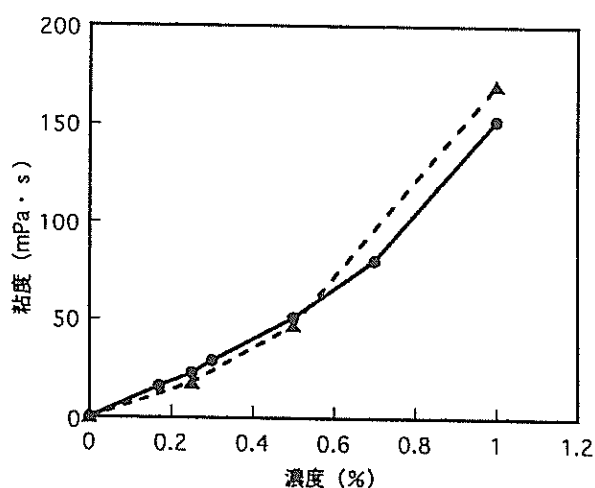


図4 もずく多糖類の濃度と粘度変化

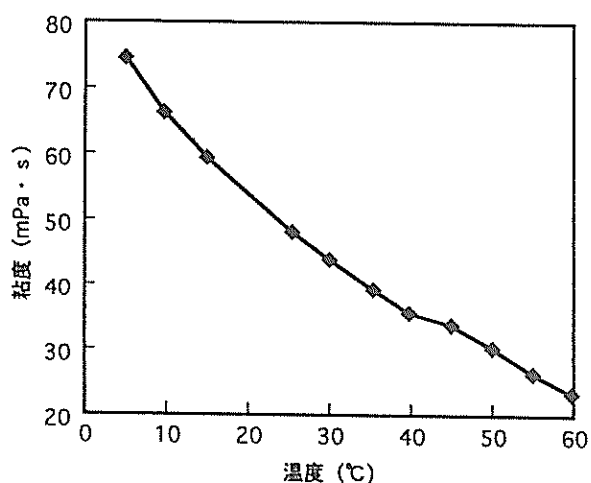


図5 もずく多糖類の粘度に対する温度の影響

—●— もずく多糖類
 - -▲- - 市販アレルギー酸ナトリウム

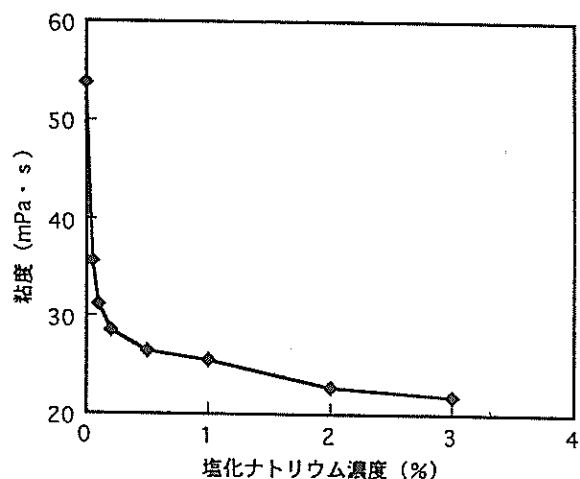


図6 もずく多糖類の粘度に対する塩化ナトリウムの影響

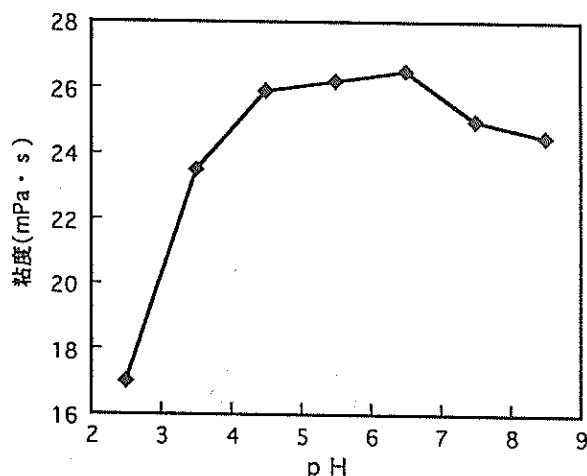


図7 もずく多糖類の粘度に対するpHの影響

表8 もずく多糖類溶液の性状

液性	pH 6.1 茶褐色 高粘度のため、2%以上の濃度で溶液として取扱困難
溶解性	pH 2~10で可溶 80%エタノールで可溶 1%NaClの共存下で、60%以上のエタノール濃度で沈殿

3. 10 もずくオリゴ糖生成条件の検討

もずく多糖類を硫酸で加水分解した後、炭酸カルシウム（又は水酸化ナトリウム溶液）で中和し、サイズ排除クロマトグラフィーにより分解物の分子量を測定し、もずくオリゴ糖の生成条件の検討を行った。

まず、1%もずく多糖類溶液に濃硫酸を1~5 mol/Lになるように加え、80°C、24hインキュベートし、加水分解の際の酸濃度の検討を行った。結果を図8に示す。

溶出パターンをみると、酸濃度が高くなるにしたがってピークが低分子側へシフトし加水分解物の分子量が小さくなっていることがわかる。しかし、4 mol/L以上の濃度では硫酸を加えるとすぐに沈澱が析出し、また、各濃度で加水分解終了後にコゲ臭が発生しており、それは、酸濃度が高いほど強かった。このことは、オリゴ糖の生成ばかりでなく、強い酸分解等も同時に進行していると推測され、酸濃度が高いほどその度合が大きいと考えられることから1 mol/L硫酸で加水分解を行うのが適当と考えられた。

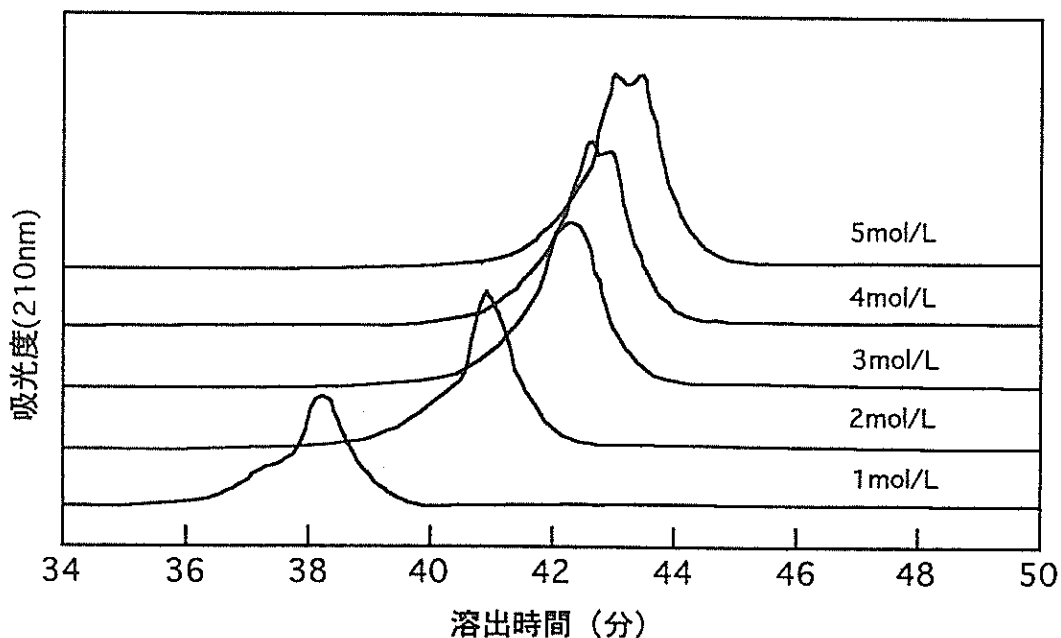


図8 加水分解酸濃度による溶出パターンの変化

担体：TSKgelトヨパールHW50F、カラムサイズ：φ10×500mm、移動相：脱イオン水
流速：0.6ml/min、検出器：UV検出器（210nm）

次に、1%もづく多糖類溶液に濃硫酸を1 mol/Lになるように加え、50°Cでインキュベートし、加水分解の経時的变化を調べた。結果を図9に示す。

もづく多糖類溶液に硫酸を加えると粘度はすぐに低下し、1時間後には殆ど粘性がなくなることから、加水分解により低分子化が起きていると考えられる。また、時間の経過とともに溶液の色も薄くなっていった。クロマトグラフィーでは溶出時間20分付近(分子量約 50×10^3)のピークが分解時間が長くなるにしたがって小さくなっており、時間とともに加水分解が進行しているのがわかる。しかし、24時間と48時間では分解の進行にあまり差がみられないことから、加水分解時間は24時間と決定した。

次に、1%または0.5%もづく多糖類溶液を用いて硫酸濃度1 mol/L、分解時間24時間の条件下で分解温度の検討を行った。結果を図10に示す。分解温度50°Cでは未分解物が多く残っており加水分解が不十分であった。80°Cではかなり加水分解されているが、分解終了後にわずかにコゲ臭が発生しており温度が高すぎると判断した。70°Cと60°Cでは未分解物もほとんどなくコゲ臭もなかったが、加水分解物のピークは溶出時間及び面積ともに殆ど変わらなかった。このことから、分解温度はより穏和な条件である60°Cが適当であると判断した。

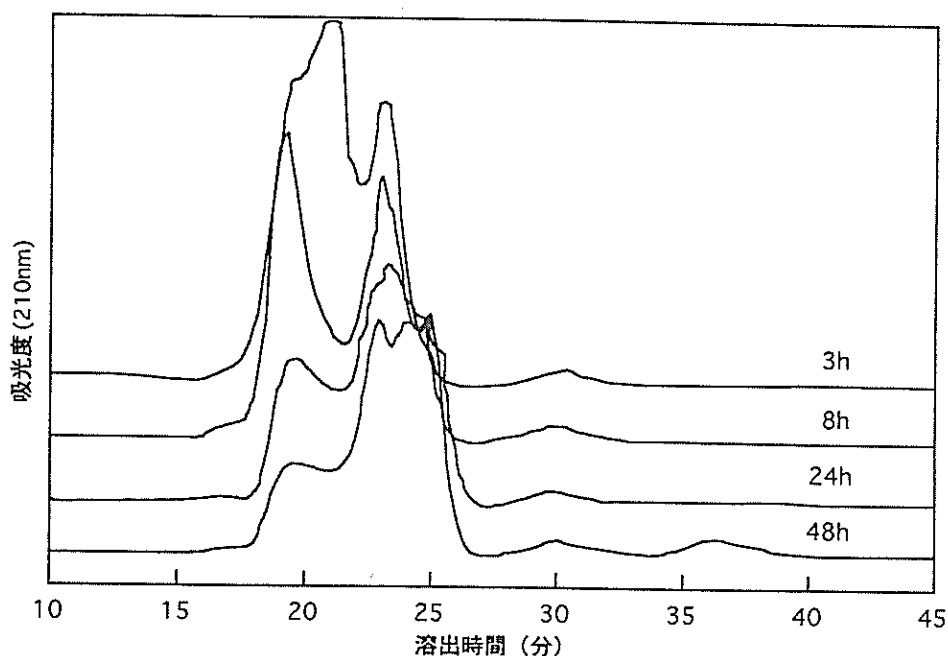


図9 加水分解時間による溶出パターンの変化

担体：TSKゲトヨパールHW50F、カラムサイズ： $\phi 10 \times 500$ mm. 移動相：脱イオン水、
流速：0.6ml/min、検出器：UV検出器(210nm)

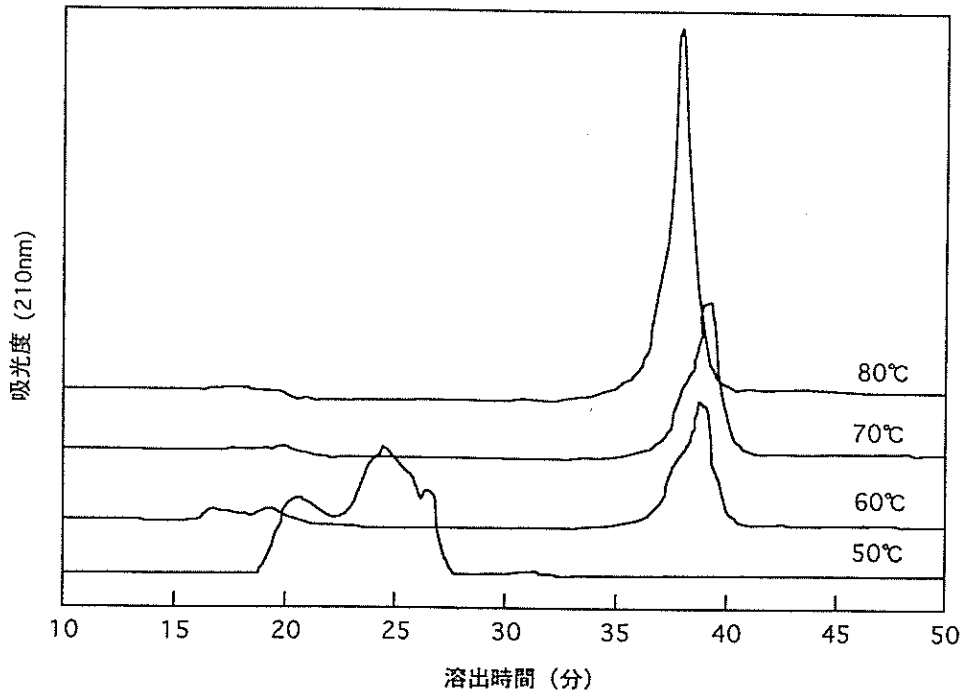


図10 加水分解温度による溶出パターンの変化

担体：TSKゲトヨパールHW50F, カムラサイズ：φ10×500mm. 移動相：脱イオン水,
流速：0.6ml/min, 検出器：UV検出器 (210nm)

以上のことより、もずくオリゴ糖生成の加水分解条件は、硫酸濃度 1 mol/L、分解時間24時間、分解温度60°Cと決定した。この分解条件で生成したオリゴ糖は、サイズ排除クロマトグラフィーにおいて分子量 $2,200$ をピークとする溶出パターンを示した。(図11)

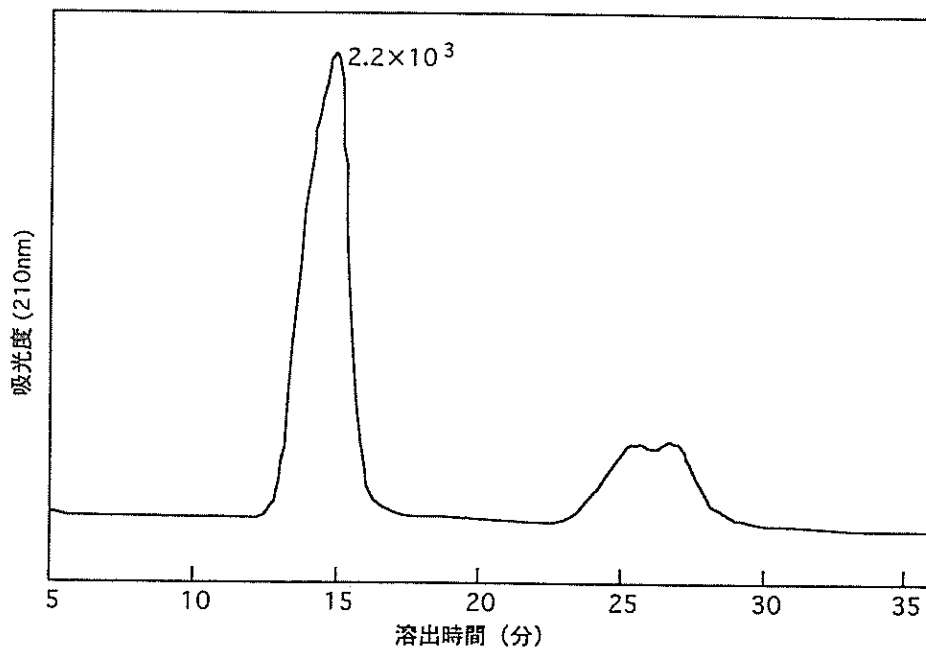


図11 もずくオリゴ糖のサイズ排除クロマトグラフィーパターン

担体：TSKゲトヨパールHW40F, カムラサイズ：φ10×450mm. 移動相：脱イオン水,
流速：1 ml/min, 検出器：UV検出器 (210nm)

3. 1. 1 ゲル化改良効果の検討

3. 1. 1. 1 寒天ゲルのゲル化改良効果

寒天ゲルは、表9の結果のとおり、もずく多糖類・もずくオリゴ糖を添加することにより強度が低下した。もずく多糖類を添加したゲルは、ゲル強度がコントロールの1/6まで低下し、弾力性がなくなりかなり柔らかいゲルであった。

もずくオリゴ糖を添加したゲルは、ゲル強度がコントロールより若干落ちる程度であり、圧力を加えると水分がしみ出ることが観察された。従って、もずくオリゴ糖の添加は、ゲル強度を変えることなく、圧縮による離水性が高い多汁感のあるゲルを形成する改良効果が期待できる。

表9 もずく多糖類及びもずくオリゴ糖の添加による寒天ゲルの強度の変化

項目	コントロール	もずく多糖類	もずくオリゴ糖
サンプル数(個)	23	23	23
平均値(g/cm ²)	1033	163	957
不変分散	457.9	1421.2	525.6

3. 1. 1. 2 デンプンゲルのゲル化改良効果

デンプンゲルのゲル強度及び離水率を表10に示した。

1日目のゲル強度を比較すると、コントロールともずく多糖類添加ゲルは、ほぼ同じ値を示したが、もずくオリゴ糖を添加するとゲル強度が27%高くなった。7日目のゲル強度は、コントロールでは、1日目と比べ38%高くなり、もずくオリゴ糖でも21%高くなった。もずく多糖類は、10%高くなっているものの、母平均の差の検定を行った結果差はなかった。

離水率は、もずく多糖類が最も低く、他との母平均の差の検定でも1%の危険率で有意であった。

もずく多糖類のゲル強度が、7日後でも他と比較して変化しないのは、離水率が最も低いことが理由として考えられるが、約8%の水が離水しており、離水率が少ないことだけでこの現象を説明できない。従って、もずく多糖類のデンプンゲル化に対する影響については、離水率の低下だけではなく、その他の要因が関係しているものと考えられる。

表10 デンプンゲルの強度と離水率

項目	コントロール		もずく多糖類		もずくオリゴ糖	
	1日目	7日目	1日目	7日目	1日目	7日目
ゲル強度(g/cm ²)						
サンプル数	9	9	10	11	14	11
平均値	54.4	75.0	54.3	59.6	69.1	83.8
不変分散	71.2	74.6	29.3	55.5	15.9	37.3
離水率(%)						
サンプル数		14		11		15
平均値		10.1		7.7		11.2
不変分散		3.1		2.1		3.4

3. 1 2 水分活性調整作用の検討

餡にもずく多糖類及びもずくオリゴ糖を添加して水分活性調整作用の検討を行った。

表11 もずく多糖類・もずくオリゴ糖の添加量と水分活性

もずく多糖類		もずくオリゴ糖	
添加濃度(%)	水分活性	添加濃度(%)	水分活性
0	0.925	0	0.928
0.2	0.923	0.5	0.924
0.4	0.923	1.0	0.928
0.9	0.919	2.0	0.927

餡にもずく多糖類を添加すると粘着性が増加し、色調も褐色から茶色へと変化した。また餡の艶と滑らかさがなくなりざらついた感じになった。水分活性値は表を見てもわかるように殆ど変化がなかった。もずくオリゴ糖では、色調等の変化は無いが、もずく多糖類同様水分活性値に殆ど変化はなく、餡に対する水分活性調整作用は観察されなかった。

3. 1 3 小麦粉デンプン老化防止

デンプンの老化は、熱分析により測定した。デンプンの糊化および老化は、一種の相転移現象であり、デンプン結晶構造の崩壊と再構築と考えることが出来る¹³⁾。老化した試料を、示差熱分析することにより、老化組織の再糊化反応が生じ、老化に要するエンタルピー量が求められる。糊化および老化後の再糊化に要するエンタルピーを求め、以下の式で老化度を算出した。

$$\text{老化度(\%)} = \frac{\text{老化デンプンの再糊化に要するエンタルピー}}{\text{糊化に要するエンタルピー}} \times 100$$

熱分析によるデンプンの糊化、および老化デンプンの再糊化の、典型的吸熱ピークを図12に示した。デンプンの糊化及び4℃で7日間保存した後の再糊化に要したエンタルピーから算出した老化度を表12に示した。老化度は、もずく多糖類の添加により、コントロールの約4割程度となり、老化防止効果が認められた。

表12 デンプン老化度の変化

項目	老化度
コントロール	64.7±5.1
もずく多糖類添加	27.9±5.8

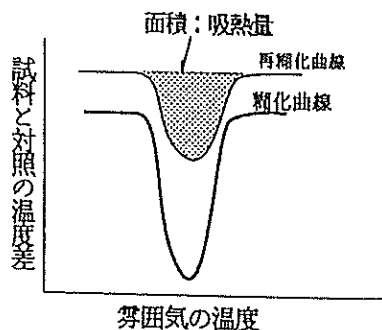


図12 DTAの典型的糊化、再糊化曲線

3. 14 エマルジョン安定性の検討

エマルジョン安定性の検討は、ドレッシングとマヨネーズソースのモデル系として、水中油滴型と油中水滴型の2種類のエマルジョンを調製しておこなった。

水中油滴型エマルジョンの形成は、リノール酸と試料溶液をホモジナイズしておこなった。その後一定量を取り、SDS溶液に懸濁させ、吸光度を測定しエマルジョン安定性を測定した。結果を図13に示した。濃度の増加にともない、エマルジョン安定性は顕著に増加し、もずく多糖類濃度が0.5%の場合、60分後でも乳化直後とほとんど変化は認められなかった。エマルジョンは、塩類などの添加により安定性が低下する^{8) 14) 15) 16)}ことが知られている。塩類は、食品への利用の場合重要な要因であると考えられるので、所定量の塩化ナトリウムを添加して、60分後のエマルジョン安定性を検討した。天然の乳化剤である、大豆レシチンと比較し、さらに両者を混合して変化を調べた。結果を図14に示した。いずれも、塩濃度が高くなるに伴ってエマルジョン安定性が低下している。しかし、もずく多糖類を添加した場合、レシチンのみの場合や蒸留水に比べ、高いエマルジョン安定性を示している。また、レシチンともずく多糖類を併用することにより、さらに高いエマルジョン安定性を示すことが認められた。

油中水滴型エマルジョンの安定性については、遠心力および熱安定性により検討した。熱安定性試験では、コントロールは油層と乳化層に分離したが、もずく多糖類を添加することにより、分離はほぼ認められなくなった(写真1)。遠心力による試験では、コントロールは乳化層と水層に分離したが、もずく多糖類を添加した場合は、分離はほとんど認められなかった(表13)。また、粘度の上昇や粒度の微細化(表14および写真2)、食感の変化など様々な物性の変化が認められた。

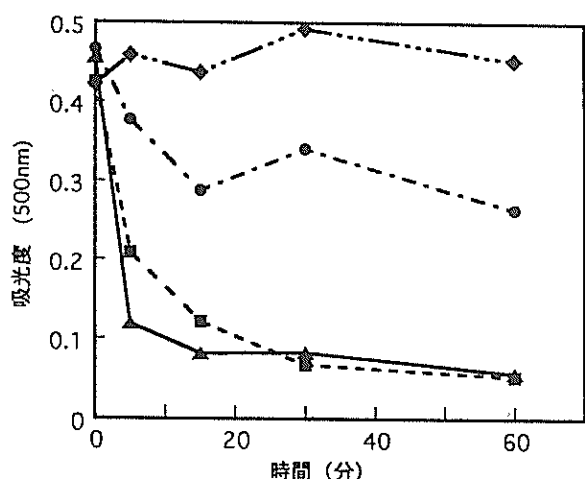


図13 もずく多糖類の濃度と乳化安定性
温度：25°C

—▲— 0% -●- - 0.25%
-■- - 0.1% -◆- - 0.5%

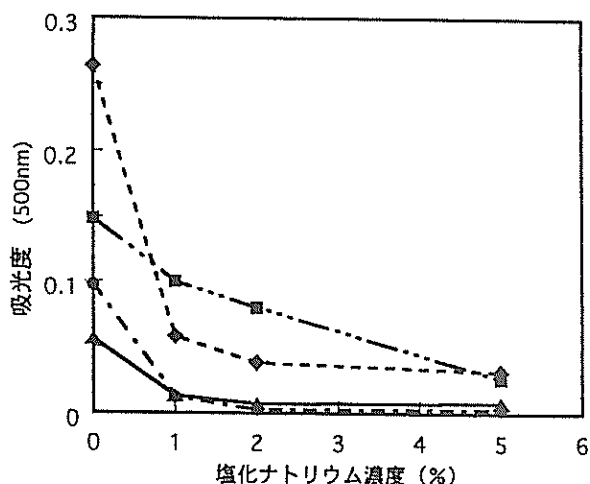
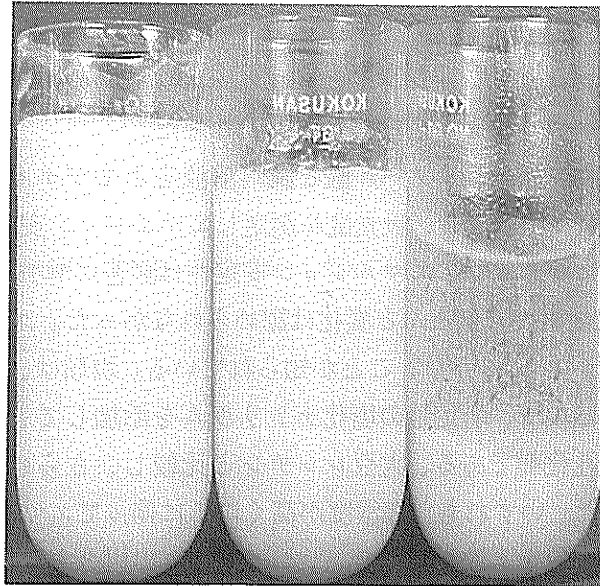


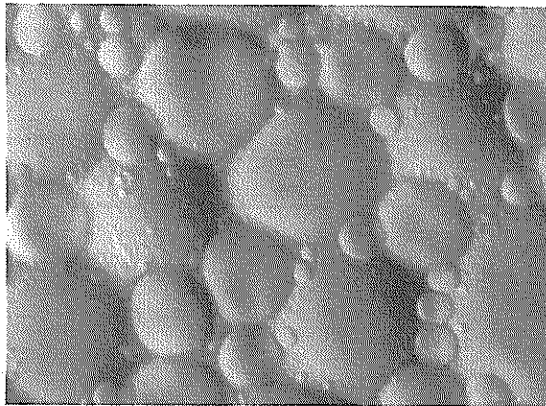
図14 乳化安定性における塩化ナトリウムの影響
温度：25°C、測定時間：60分後

—▲— 蒸留水 —■- - もずく+レシチン
-◆- - もずく多糖類 -●- - レシチン

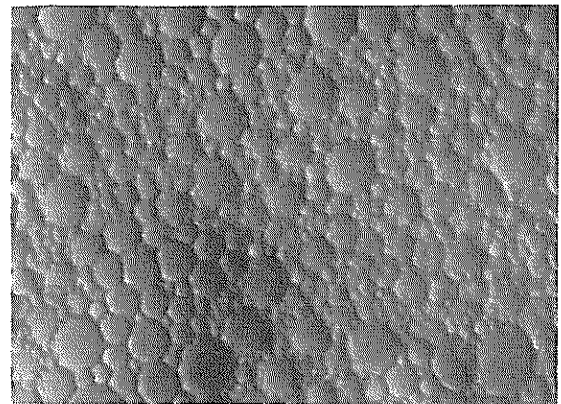


市販マヨネーズ もずく多糖類添加 コントロール

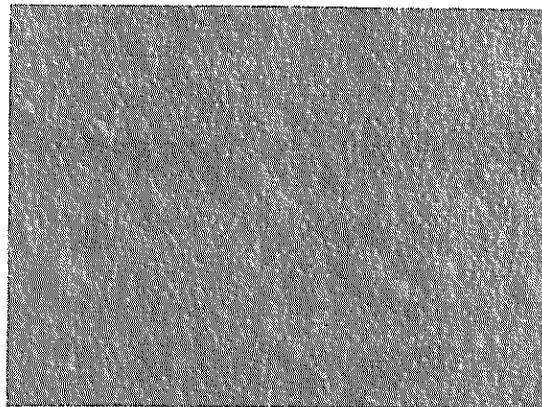
写真1 もずく多糖類の添加による熱安定性の変化



コントロール



もずく多糖類添加



市販マヨネーズ

写真2 エマルジョンの微分干渉顕微鏡写真 (×750)

表14 もずく多糖類の添加による遠心及び熱安定性

項目	コントロール	もずく多糖類添加
遠心		
乳化層：水層	85：15	99.8：0.2
熱安定性		
乳化層：油層	33：67	96：4

表15 もずく多糖類の添加によるエマルジョンの粒径変化と粘度変化

項目	コントロール	もずく多糖類添加
粒径		
平均値(μm)	1.0	0.38
標準偏差	±1.6	±0.23
粘度(×103mPa·s)	1.3	29.7

4. 要約

本県の豊富なモズク資源を活用して、もずくオリゴ糖及びアルギン酸等の製造と利用について検討した。

もずく多糖類の本製造法の特徴は、熱水で抽出するため安全性が高く、簡便であり、きわめて効率のよい(約40%)方法であるといえる。さらに、もずく多糖類の分子量は、数万から数十万にわたり分布する、アルギン酸を主体とした多糖類であった。また、精製したもずく多糖類は、広い範囲のpH及び高アルコール濃度において溶液安定性に優れた特徴を持っている。

もずくオリゴ糖については、もずく多糖類を酸加水分解することにより、約2,200の分子量で重合度11程度のオリゴ糖が製造できた。

もずく多糖類の食品への応用面では、小麦デンプンの老化防止、ドレッシング、マヨネーズのエマルジョン安定性の向上などの効果を示した。もずくオリゴ糖は、寒天のゲル化改良効果を示した。

5. おわりに

本研究を遂行するに当たり、ご指導ご助言を賜った工業技術院生命工学工業技術研究所微生物機能部主任研究官山口宗男氏に深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) 諸喜田茂充編著：「サンゴ礁の増養殖」、緑書房、pp56～57(1988)
- 2) 大石圭一：「海藻の科学」、朝倉書店、p133(1993)
- 3) JOHN T. GALAMBOS：ANALYTICAL BIOCHEMISTRY、19、pp119～132(1967)

- 4) 西澤一俊、千原光雄編集：「藻類研究法」、共立出版株式会社、p624(1979)
- 5) 西澤一俊、千原光雄編集：「藻類研究法」、共立出版株式会社、p621(1979)
- 6) 西澤一俊、千原光雄編集：「藻類研究法」、共立出版株式会社、pp586～589(1979)
- 7) 水谷令子、中村良：New Food Industry、30、pp49～58(1988)
- 8) 遠藤健一、笹子健治、山内邦男：日本食品工業学会誌、21、pp21～27(1974)
- 9) 押田一夫：日本食品工業学会誌、22、pp176～179(1975)
- 10) 西澤一俊、村杉幸子：「海藻の本」、研成社、p26(1988)
- 11) 桜井芳人、斉藤道雄、東秀雄、鈴木明治：「総合食品工業」、恒星社厚生閣、p865
(1970)
- 12) 笠原文雄：工業化学雑誌、61、pp583～587 (1958)
- 13) 檜作進：「澱粉科学ハンドブック (二国二郎監修)」、朝倉書店、pp39～40(1977)
- 14) 山野善正、鶴敏之、杉原史朗、三木英三：日本食品工業学会誌、29、pp137～142
(1982)
- 15) 押田一夫：日本食品工業学会誌、22、pp164～169(1975)
- 16) 押田一夫：日本食品工業学会誌、22、pp501～506(1975)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。