

アルギン酸エステルを利用した 食品の品質改良およびコスト削減

並木 友亮

NAMIKI Yusuke

株式会社キミカ

1. はじめに

天然の海藻から抽出される食物繊維である「アルギン酸」は増粘剤、ゲル化剤、安定剤などとして利用され、今や加工食品の製造になくてはならない素材となっている。1883年にスコットランドの科学者 E. C. C. Stanford によって初めて単離・精製され、藻類：Algae から得られる酸性物質であったことから、「Alginic acid」と名付けられた¹⁾。和名も英語名称に沿って「アルギン酸」と命名された。

アルギン酸は多糖類であり、マンヌロン酸とグルロン酸とよばれる2つのウロン酸から構成され、これらが枝分かれなく直鎖状につながった構造を持つ(図1)。ウロン酸とは構造中にカルボキシル基を持つ糖類の総称であり、このカルボキシル基の高いイオン交換能によってアルギン酸は多様な塩を作ることができる。

本邦において食品添加物として利用できるアルギン酸類は、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸カルシウム、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸エステルの6種類である。

一般に増粘剤やゲル化剤として利用され「アルギン酸」と呼称されるものは、物質としてはアルギン酸ナトリウムであることが多い。アルギン酸は塩の種類によって異なる物性を示すため、それぞれの使い分けが重要となる。アルギン酸ナトリウムやアルギン酸カリウム、アルギン酸エステルは水に可溶で粘性の溶液となるが、アルギン酸やアルギン酸カルシウムは水に不溶である。さらに水溶性のものであっても、アルギン酸ナトリウムとアルギン酸カリウムは中性の溶液となるが、アルギン酸エステルは酸性の水溶液となる。さらに、ゲル化性にも違いがあり、これらをまとめたものが表1である。

食品においてはこれらのなかでも、アルギン酸ナトリウムとアルギン酸エステルが利用されることがほとんどである。アルギン酸ナトリウムは水溶性の中性アルギン酸塩であ

表1 アルギン酸類の基本物性

名称	水への溶解性	液性	ゲル化性
アルギン酸	不溶	—	×
アルギン酸ナトリウム	可溶	中性	○
アルギン酸カリウム	可溶	中性	○
アルギン酸カルシウム	不溶	—	×
アルギン酸アンモニウム	可溶	中性	○
アルギン酸エステル	可溶	酸性	×

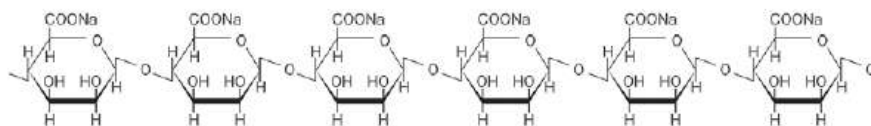


図1 アルギン酸ナトリウムの構造

り、増粘剤や安定剤として利用されている。アルギン酸塩の水溶液が示す流動性は、天然のハイドロコロイドのなかでも最もニュートン流体に近いとされ、その滑らかな粘性やテクスチャーはほかの増粘多糖類ではなし得ないものである。また、水溶している状態でカルシウムイオンなどの2価カチオンと接触すると、カルボキシル基同士が2価カチオンによってイオン架橋され、瞬時にゲル化する。アルギン酸ナトリウムはこの特性を利用して、ゲル化剤としても利用される。

イオン架橋からなるアルギン酸のゲルは熱不可逆性であるため、冷たいゲルはもちろんのこと、温かいゲルを作ることも可能である。このアルギン酸特有の性質を活かして、瓶詰めや缶詰、レトルト食品等の高温加熱を行う加工食品に広く利用されている。また、カレーパンやアップルパイなどのフィリング、肉まんや餃子の餡などに利用することで、加熱時の具材の漏出や離水を防止することができ、パンやパイ、肉まん、餃子等の外観や食感の改善、ひいては歩留まりの向上にも寄与する。さらに、味噌汁やスープを温かいままゲル化させて、「あたたかさ」という食品の特徴を残しつつ誤嚥防止を図るようなアプリケーションにも利用可能である。

このような特徴を持つアルギン酸ナトリウムであるが、カルボキシル基のイオン交換能の高さに起因して、低pH条件や高カルシウム条件では意図しない挙動をすることがある。アルギン酸ナトリウム水溶液のpHを下げると、カルボキシル基においてナトリウムイオンと水素イオンの交換が行われ、アルギン酸ナトリウムからアルギン酸へと変化する。アルギン酸は表1の通り水に不溶でゲル

化もしないため、アルギン酸ナトリウムに求められるような増粘安定やゲル化などの機能は発揮できない。また、乳製品のような高カルシウム条件ではナトリウムイオンとカルシウムイオンの交換が行われ、ゲル化やアルギン酸カルシウムの析出が起きてしまう。

加工食品には、発酵食品や果汁を使った食品、酢を使った食品などpHの低いものも多くあり、また乳製品のようにカルシウムを含む食品も多い。このような条件でも増粘安定剤として利用できるアルギン酸として開発されたのが「アルギン酸エステル」である。アルギン酸エステルは食品添加物として利用する際の簡略名であり、正式名称は「アルギン酸プロピレングリコールエステル」という（本稿では「アルギン酸エステル」と記す）。

アルギン酸エステルはカルボキシル基にプロピレングリコールがエステル結合した構造を持つ(図2)。イオン交換能の高いカルボキシル基がマスクされることで、低pH条件や高カルシウム条件でも不溶化やゲル化しないため、幅広い加工食品に増粘剤や安定剤等として使用されている。

アルギン酸エステルには表2の通り多くの機能があり、日本のみならず世界中で広く利

表2 アルギン酸エステルの代表的な機能

機能の分類	効果	対象食品
増粘	濃厚感付与	果汁飲料、フルーツソース等
	乳化安定	サラダドレッシング等
安定	泡沫安定	ビール、発泡酒、炭酸飲料等
	分散安定	乳酸菌飲料等
	食感改良、ボリュームアップ	パン、麺、皮類、菓子類等
品質改良	形状改善	米粉食品、大豆粉食品等
	キメの改善、保形性の向上	メレンゲ等
	加水量増加、コストダウン	水産練り製品等
	吸油抑制	油ちょう食品(天ぷら、ドーナツ等)

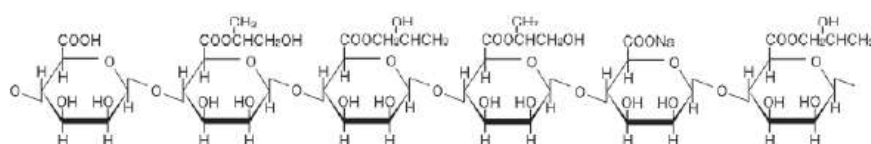


図2 アルギン酸エステルの構造

用されている。現在アルギン酸エステルを製造しているのは世界中で当社グループのみであり、その供給責任を果たすべく、日本、チリ、中国の3カ国にアルギン酸エステルの生産拠点を設けて、安定供給体制の維持に力を注いでいる。

以降では、アルギン酸エステルの主要アプリケーションであるパンの品質改良と、昨今の食用油の価格高騰への対応策となる吸油抑制機能について紹介していく。

2. パンへの利用例

製パンの工程において生地状態が大きく変化する工程は、混捏・発酵・焼成の3工程である。このなかでも特に混捏工程はパンの膨化に大きく影響を与える。小麦粉に水を加えてグルテンをつくり、そのネットワークが十分に発達した状態まで捏ねることで、混捏時に取り込まれた空気や、発酵工程においてイースト菌から発生する炭酸ガスが生地中に保持される。焼成工程においてそれぞれの気体が膨張することで生地全体が膨らむ。膨らんだ状態がグルテンネットワークおよびデンプンの糊化によって固定されることで、十分に膨化し安定した形状のパンが得られる。

パンではグルテンを構成するグリアジンやグルテニンをはじめとするたんぱく質を多く含む強力粉が使用される。これらのたんぱく質に水を加えると局所的にグルテンの形成が始まり、これを混捏することで複雑に絡み合ったグルテンネットワークが生地全体に形成される。アルギン酸エステルをパンに利用すると、生地中のグルテンネットワークが均一かつ緻密になりボリュームアップやケービング防止、弾力性向上などの効果があることが知られているが^{2,3)}、明確なメカニズムは明らかとなっていない。

当社においてこれまでさまざまな検証を行った結果、アルギン酸エステルがグルテンの形成時間に影響を与えることがわかってきた。小麦たんぱくに濃度の異なるアルギン

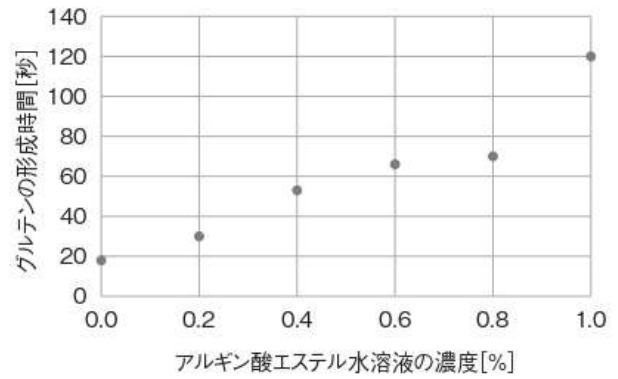


図3 アルギン酸エステルがグルテン形成に与える影響

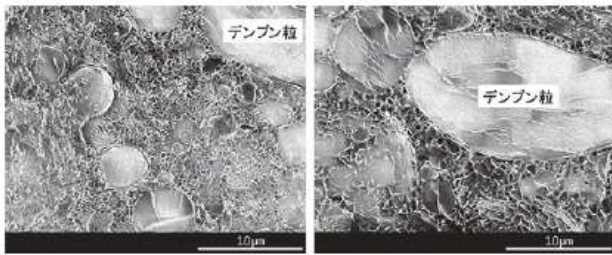
酸エステル水溶液を一定量加え混捏し、グルテンが形成されるまでの時間を測定したところ、加えたアルギン酸エステル水溶液の濃度に依存して、グルテンの形成時間が長くなっていった(図3)。

グルテン形成は図3にあるようにアルギン酸エステルがない場合は十数秒で起こる。短時間でのグルテン形成がパン生地内の至る所で同時に進むため、均一なグルテンネットワークを生地全体に形成させるためには、混捏をよほど十分に行う必要がある。グルテン形成がうまくできない場合、生地中のネットワーク構造が不均一となり、内相や食感へ悪影響を及ぼす。

アルギン酸エステルを加えた生地はグルテン形成がゆっくり進むため、混捏中にグルテン形成と分散が同時並行的に行われる。これによってグルテンがまんべんなく分布し、さらに混捏により絡み合うことで、生地中に緻密で均一なネットワーク構造が形成されると考えられる。その結果、焼成時には生地に含まれる空気や炭酸ガスが抜けにくくなり、パン全体がしっかり膨化するとともに、緻密なグルテンネットワークがパンの組織を支えることで、弾力性に富み、ムラのない内相のパンが焼き上がる。

小麦粉に水を加え混捏した生地をアルギン酸エステルあり、なしの条件で作製し、表面を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)で観察した(図4)。この結果、アルギン酸エステルを含む生地

は、緻密で均一なネットワーク構造の存在が確認された。



アルギン酸エステルあり アルギン酸エステルなし

図4 小麦粉生地表面のSEM 観察像

実際にアルギン酸エステルを配合して作製した山型食パンの容積を確認すると、アルギン酸エステルの使用量に従って容積の向上が確認された(図5)。

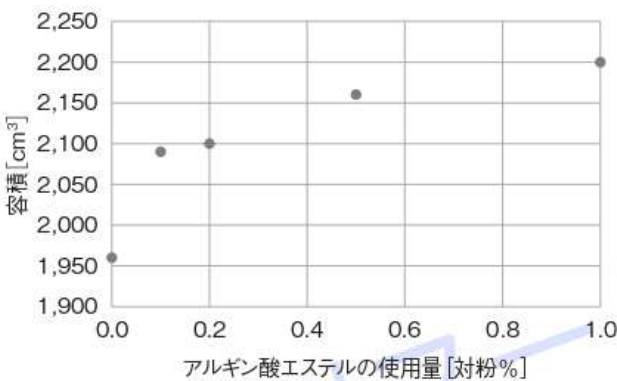


図5 アルギン酸エステルによるパンの容積の向上効果

また、焼成後の内相が均一になることで力学的な強度が付与されるため、焼成前の生地が柔らかいレーズンブレッドのようなパンでもケーシングを抑制することができる(図6)。



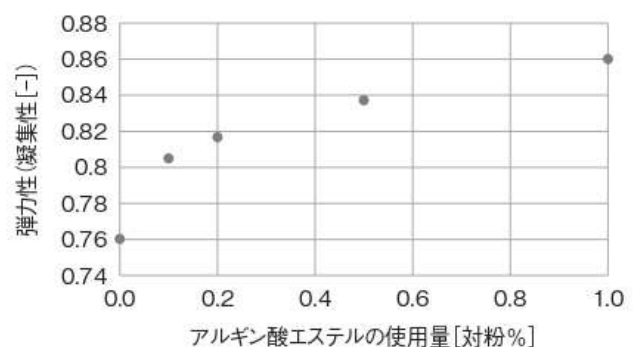
アルギン酸エステルあり アルギン酸エステルなし

(アルギン酸エステル使用量：対粉0.2%)

図6 アルギン酸エステルによるレーズンブレッドのケーシング抑制

さらに、アルギン酸エステルを利用するとパンの弾力性が向上するため、輸送中や陳列中に凹んだり、潰れたりしても、陳列時にはしっかり元の形に戻る復元力が与えられる。この性能を最も効果的に利用しているものがサンドイッチ用のパンである。生野菜やハム、卵サラダ、ツナサラダ、あるいは生クリームや果物など、新鮮な具材が挟まれたサンドイッチの流通には、冷蔵での温度管理が必須となる。一方で、この温度帯はパンの劣化が最も進みやすい温度帯であり、水分が飛びパサパサとした食感になってしまいがちである。このため、冷蔵流通するサンドイッチ用のパンは、乳化剤や加工デンプンなどを利用し、老化を抑制することで、ふわふわと柔らかい食感となるように調整されている。しかしそれだけでは、弾力がなく非常に潰れやすいパンになってしまう。

これを改善するためにアルギン酸エステルが利用されており、しっとり・ふわふわとした好適な食感を維持しつつも、弾力があり潰れにくいパンを実現している。実際にサンドイッチ用のパンにアルギン酸エステルを加えると、用量依存的に弾力性が向上することが確認されている(図7)。

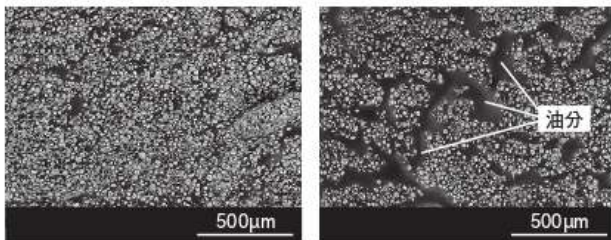


(弾力性：パンをテクスチャーアナライザーで2回変形させ、1回目と2回目にかかった応力の積分値の比を弾力性として縦軸に示した。この比が1に近いほど、復元性が高いことを示す。このパラメータは凝集性ともよばれている。)

図7 アルギン酸エステルによる弾力性の向上

3. 吸油抑制効果

昨今の食用油の価格高騰によって加工食品メーカー、飲食店など広い範囲に影響がおよび、原材料費増加の原因となっている。アルギン酸エステルは天ぷらやドーナツなどの油ちょう食品に使用すると吸油量を抑制できることが知られているが、この機能はこれまで吸油量削減によるカロリーダウンという観点で注目されていた。しかしながら今日では、吸油抑制効果による油の使用量削減という、食品製造にかかる原料コストの低減策としても注目されている。



アルギン酸エステルあり アルギン酸エステルなし

図8 油ちょう後のドーナツ表面の微細構造

図8は油ちょう後のドーナツ表面の微細構造をSEMで観察した画像である。アルギン酸エステルを含むドーナツの表面全体には緻密な構造が均一に存在し、油分のたまりがほ

とんど確認できない。一方で、アルギン酸エステルを含まない場合は、表面構造に粗密が存在しており、粗な部分に油が残存していると考えられる。アルギン酸エステルを含むドーナツではその表面において油の残存が抑制されることで、ドーナツ全体の吸油量が減少しているものと考えられる。

実際に、ケーキドーナツを油ちょうして表面および内相に含まれる油分をそれぞれ抽出し定量した結果が図9である。アルギン酸エステルを利用したものでは、利用していないものに比べドーナツに含まれる油の総量が低減している。特にドーナツ表面の吸油量が約29%低減していることは興味深い。ドーナツ表面における吸油量の低減は図8の観察像の比較結果とも良く合っている。また、イーストドーナツでも同様の傾向が確認されている。

今回の試験においては、ケーキドーナツ1個当たり約28%の吸油が抑制された。ドーナツに吸われなかった油はフライヤーに残り、そのまま使用できると考えると、アルギン酸エステルによって油の使用量を約28%削減でき、その分の原料コストも削減が可能であるといえる。

また、植物油の場合カロリーは900kcal/

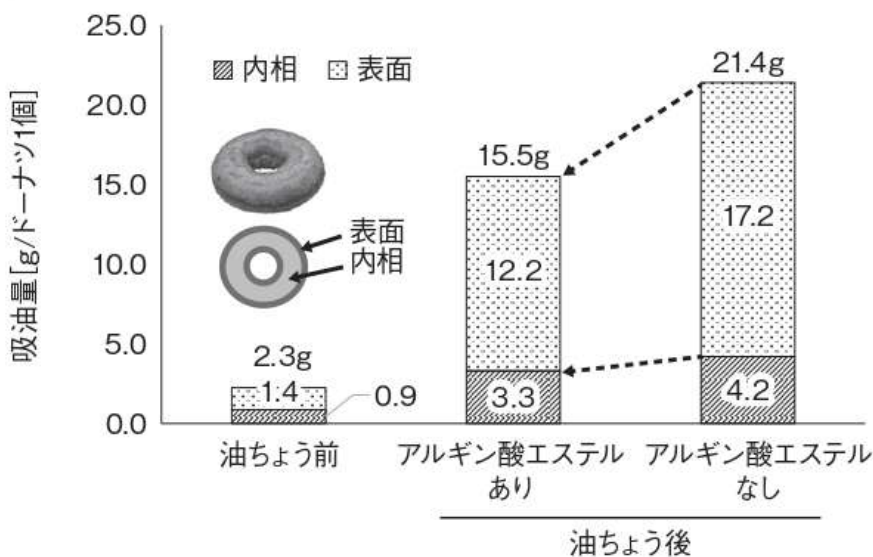


図9 ドーナツの各部位の吸油量

100gであるため、ドーナツ1個当たり53.1kcalを削減できることになる。さらに、油分が少なくなることで、油によるドーナツのベタつきが抑制され、食感が軽くなるという副次的な効果も得られる。

4. おわりに

本稿ではアルギン酸類のなかでもアルギン酸エステルに注目して2つの機能を紹介したが、これ以外にも表1に示すような多くのアプリケーションで実用化されている。小麦粉を利用する加工食品では、麺類においてもアルギン酸エステルの利用実績は多く、さらに乳酸菌飲料やサラダドレッシングの分散安定や乳化安定、ビールの泡沫安定化なども、国内外で長年実績がある用途である。

アルギン酸エステル以外のアルギン酸類にも、それぞれの特徴に基づく多様なアプリケーションが存在する。これらを製品の改良や新製品開発などにぜひ利用いただきたい。使用方法やサンプル提供については当社営業部まで問い合わせいただければ幸いである。

参 考 文 献

- 1) Nussinovitch, A. : 『Alginates. In: Hydrocolloid Applications.』, p.19-39 (Springer, 1997)
- 2) Aya Tabata *et al.*, : *Food Science and Technology Research*, **22** (1), 145-151 (2016)
- 3) 宮島千尋 : 月刊フードケミカル, **8**, 88-91 (2020)



なみき・ゆうすけ

株式会社キミカ

技術開発部 デイレクター

1989年生まれ、埼玉県出身。2014年株式会社キミカ入社。アルギン酸の技

術開発、品質保証、商品開発などを担当。2018～2019年 京都大学ウイルス・再生医科学研究所へ出向。2022年 技術開発部デイレクターに就任、2023年 営業開発部ゼネラルマネジャーを兼任。

● 主な業績 : *Jpn. Pharmacol. Ther.*, **51** (4), 477-81, 483-91 (2023)