

短 報

半透膜を利用したアルギン酸のゲル化法について

阿部 行洋^{*1}・薮 太郎^{*2}

A semipermeable membrane method for alginate gelation

Yukihiro Abe^{*1}, Taro shitomi ^{*2}

キーワード：アルギン酸，ゲル化，イオン化コントロール法，直接法，半透膜法

アルギン酸はワカメやコンブなどの褐藻類中に含まれる多糖類であり，カルシウムなどの陽イオンと反応しゲル化することが知られている。食品加工におけるアルギン酸のゲル化法は，主にカルシウム溶液中にアルギン酸溶液を滴下，あるいは押しだしてゲル化させる直接溶液法と，アルギン酸塩にグルコノ- δ -ラクトン等の酸性剤を加えてカルシウムのイオン化をコントロールしてゲル化させるイオン化コントロール法の二通りによって行われている¹⁾。しかしながら，直接溶液法ではゲル化の反応速度が速すぎるため，この方法によって得られる製品は，小球状²⁾及び薄層状³⁾，あるいは麺状³⁾等の体積が小さいものに限られており，任意の形に成形することは困難であった。また，イオン化コントロール法では，任意の形にゲルを作製することはできるが，最終的な製品が酸性域になってしまうことから，加熱殺菌処理によってゲル強度が著しく低下したり，食用海藻ゲルなどを作製した場合⁴⁾，海藻の葉緑素が分解され変色してしまうといった問題点があった。

これらの課題を解決するため，本研究ではアルギン酸をセルロースケーシングなどの半透膜に充填し，カルシウム溶液に浸漬してゲル化させる半透膜法を検討した結果，ケーシングの形状に合わせて，ある程度の大きさにゲル化させ，食材としての用途拡大に寄与する知見を得たので報告する。

なお，本研究は「県内褐藻類を利用した新製品の開発」事業の中で実施した。

材料と方法

1 半透膜法でゲル化したアルギン酸ゲルの性状分析

(1) アルギン酸ナトリウム溶液の調整

アルギン酸ナトリウム（関東化学）粉末および水を真空ミキサー（ロボクーブHN-40S，FMI）に仕込み，カッター回転数1500rpm，約20k paの減圧下で5分間攪拌・混合した。アルギン酸ナトリウム溶液の濃度は0.5%，1.0%，1.5%に設定した。

(2) 半透膜法によるアルギン酸ゲルの作製

予め30分程度水に浸しておいたセルロースケーシング（ファイブラスケーシング FMC 2/5 ENR，折経54mm）にアルギン酸ナトリウム溶液を約200 ml 充填し，両端を結束した。次にアルギン酸ナトリウム溶液の10倍量の1.0%，1.5%，2.0%に調製した乳酸カルシウム溶液（以下，ゲル化液という）に1昼夜浸漬することによりゲル化を行った。ゲル化後，2.5cm 間隔に切断し，流水中で5時間程度水さらしを行い，余分なカルシウム塩を除去した。

(3) イオン化コントロール法によるアルギン酸ゲルの作製

^{*1}水産技術総合センター水産加工開発部，^{*2}仙台地方振興事務所水産漁港部

各種設定濃度のアルギン酸ナトリウム溶液に炭酸カルシウム水溶液を加え、続いてグルコノ- δ -ラクトン水溶液を加えて素早く攪拌して均質化させたものをポリ塩化ビニリデンケーシング(クレハロン, 折経48mm)に充填し2時間静置してゲル化させた。なお、炭酸カルシウム水溶液は、アルギン酸ナトリウム溶液の0.25%量を総量の5%の水に拡散したものをを用いた。また、グルコノ- δ -ラクトン水溶液は、アルギン酸ナトリウム溶液の1.5%量を総量の5%の水に溶解したものをを用いた。

(4) ゲル強度の測定

ゲル強度の測定はレオメーター(CR-200D, サン科学)で行った。ゲル切断面に対し、0.5cmの球形プランジャーを用い試料台スピード6cm/minにて破断強度を測定した。

(5) 耐熱性試験

半透膜法、イオン化コントロール法により得られた1.0%アルギン酸ゲルを、80℃または90℃に設定したウォーターバスの中に入れ、30分間加熱後、上記の方法でゲル強度を測定した。

(6) 半透膜法によるゲル化速度の検討

前述したゲル化液のカルシウム濃度および温度がゲル化反応に与える影響を調べるために、1.0%アルギン酸ナトリウム溶液を使用し、上記で設定した各種濃度のゲル化液において、5℃、20℃、40℃の試験区を設定し、浸漬開始から4時間後にケーシングからゲルを取り出し、輪切りにしたゲル断面のゲル化した部分の厚さをノギスで計測した。

2 ワカメゲルの色調変化

(1) ワカメゲルの作製

ワカメゲル作成の概略を図1に示した。湯通し塩蔵ワカメを水に5分間浸漬した後、水切りをして塩分を除去した。その後ワカメは中肋部分を除いて裁断し、塩蔵ワカメ重量の10倍量になるよう水を加えた。これにピロリン酸ナトリウムを塩蔵ワカメ重量の1.5%量を添加し、上記真空ミキサーに仕込み、カッター回転数1500rpm、約20kpaの減圧下で5分間攪拌・混合した。さらにこれを鍋に移し、弱火で加熱して温度が90℃に到達してから、さらに5分間加熱し葉体を溶解させた。これを冷却したものをワカメペーストとした。このワカメペーストを上記のゲル化法によりゲル化させたものをワカメゲルとした。

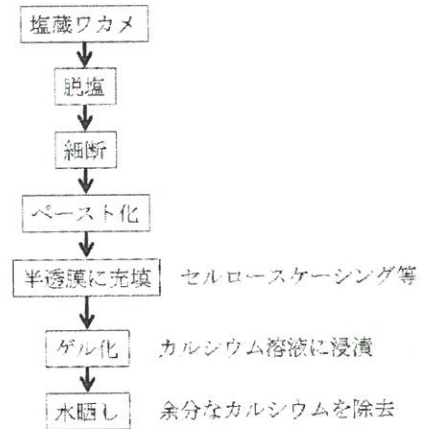


図1 半透膜法によるワカメゲルの製造工程図

(2) 貯蔵期間中のワカメゲル色調変化

ワカメゲルを、水中で冷蔵保管したものについて製造後0日目、3日目、7日目のゲル断面の色調(L*, a*, b*)を色彩色差計(ミノルタ, DATA PROCESSOR DP-300)を用いて測定した。

結果および考察

1 半透膜でゲル化させたアルギン酸ゲルの性状分析

アルギン酸ナトリウムを半透膜に充填しゲル化液に浸漬したところ、アルギン酸をケーシングの形状に合わせ、ゲル化することができた。これは、ゲル化液中のカルシウムイオンが半透膜を徐々に通過しアルギン酸ナトリウム溶液側に移ることで、アルギン酸ナトリウムとカルシウムイオンの瞬間的なゲル化反応を、減速できたことによるものと考えられた。

半透膜法により得られたアルギン酸ゲルの破断強度は、図2に示したように0.5%で約150g、1.0%で約200g、1.5%で約230gであった。1.0%のアルギン酸ナトリウムをイオン化コントロール法でゲル化させた場合、その破断強度は約95gであり、同濃度と比較すると半透膜法により得られるゲルがイオン化コントロール法により得られるゲルの2倍程度の強度を示した。

一般のゼリー製品の破断強度は種類によって異なるが、概ね約150g以下であると考えられ、半透膜法でゼリー製

品等を製造する場合、上記の結果から0.5%以下のアルギン酸濃度で十分な強度が得られると推測される。

また、ゲル化後におけるアルギン酸ゲルのpHは、イオン化コントロール法では5.2と酸性であったが、半透膜法では6.9とほぼ中性であった。

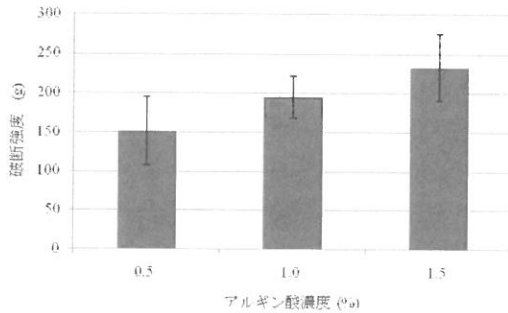


図2 半透膜法でゲル化させたアルギン酸ゲルの破断強度

次に、加熱殺菌処理によるゲル強度の変化を検討するため、大部分の細菌性食中毒菌の死滅に有効な温度である75℃、さらにノロウィルスの不活化に有効な温度である85℃に到達させるため、それぞれの温度に5℃追加した80℃と90℃に加熱温度を設定し、さらに中心温度が十分目標温度に到達できる時間を考慮し、アルギン酸ゲルをそれぞれの設定温度で30分間加熱したときの破断強度を測定した。図3に示したように、イオン化コントロール法では、80℃の加熱では非加熱とほぼ同程度の強度であったが、90℃で加熱した場合は、非加熱の強度の6割程度に低下した。イオン化コントロール法の場合、ゲル化後のpHが前述したように酸性側になるため、加熱によってアルギン酸を構成する糖鎖が分解され、強度が低下するものと考えられた。これに対し、半透膜法では80℃で加熱した場合、非加熱に比べ70g程度強度が増加した。90℃で加熱した場合では、非加熱とほぼ同程度の強度であり90℃における強度の低下は見られなかった。加熱によりゲル強度が増加するのは、加熱によってゲルが収縮するためと推測された。

次に、1.0%アルギン酸ナトリウム溶液を、各条件のゲル化液に浸漬し、4時間反応させたときのゲル化幅の結果を図4に示した。ゲル化液の乳酸カルシウム濃度が0.5%の条件下において、ゲル化液の温度が5℃のゲル化幅が0.7cmであったが、20℃では0.8cm、40℃では1.1cmであっ

た。ゲル化液の温度が、5℃から40℃の間ではゲル化液の温度が高いほどゲル化が早く進んだ。乳酸カルシウム濃度が1.0%、2.0%の場合も同様の傾向を示した。

また、ゲル化液の温度が5℃の条件下において、乳酸カルシウム濃度別のゲル化の進行を比較すると、ゲル化液の乳酸カルシウム濃度が0.5%のゲル化幅が0.7cmであったが、1.0%では0.8cm、2.0%では1.1cmと乳酸カルシウム濃度が高いほどゲル化が早く進んだ。これはゲル化液の温度が20℃、40℃の条件でも同様の傾向を示した。これら結果から、ゲル化液の温度が5℃から40℃の間では、ゲル化温度が高いほど、また、カルシウム溶液の濃度が高いほどゲル化が早く進み、ゲル化に必要な時間を短縮できることが明らかになった。

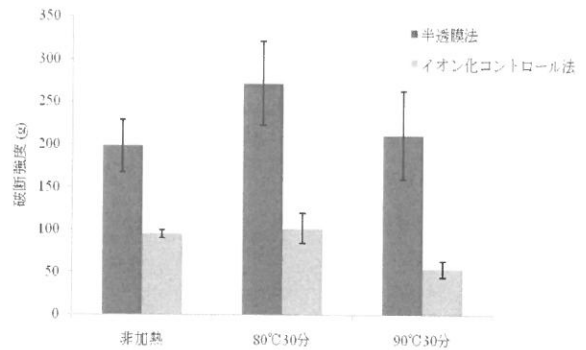


図3 加熱処理によるゲル強度の変化

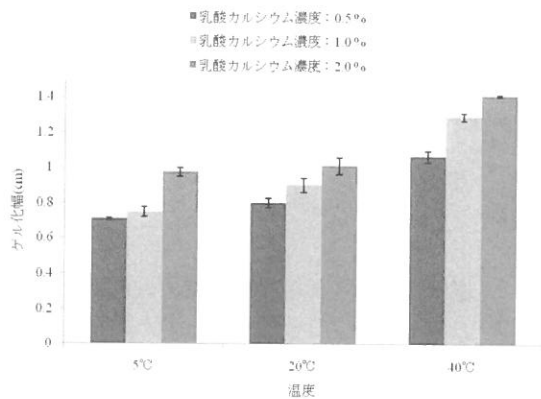


図4 ゲル化液の温度およびカルシウム濃度とゲル化幅の関係

2 ワカメゲルの色調変化

ワカメペーストを半透膜法、イオン化コントロール法でゲル化させた場合の色調の変化を図5に示した。イオン化コントロール法では、貯蔵期間中、明度を示すL*値及

び、青色-黄色を表す b^* 値の変化はあまり無かったが、赤色-緑色を表す a^* 値は、0日目に-1.7であったものが、3日目には1.5にまで上昇し、7日目も同様の値を示した。これはワカメゲルが、緑色から赤色に変色したことを示している。これに対し、半透膜法では、貯蔵期間中 L^* 値、 a^* 値、 b^* 値とも大きな変化は見られなかった。ワカメペ

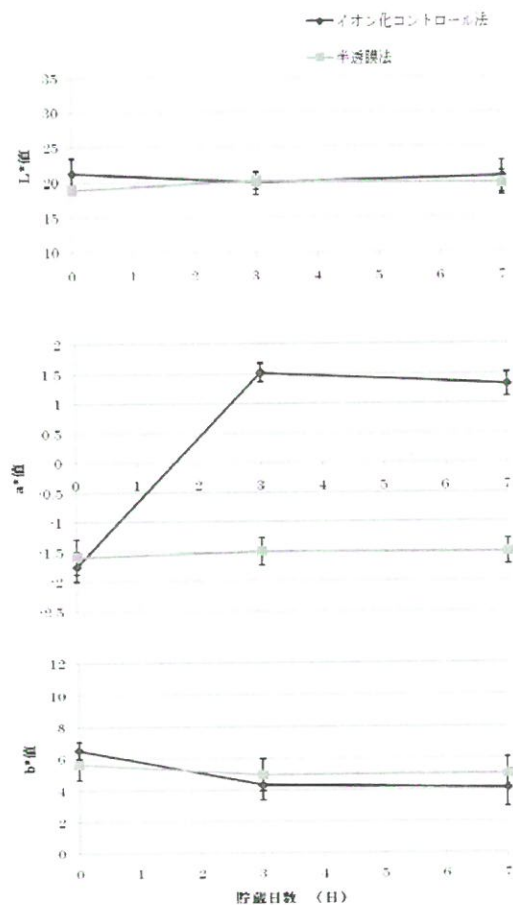


図5 ワカメゲル貯蔵期間中の色調変化

ーストをイオン化コントロール法でゲル化させた場合ではpHが5.1と酸性側になってしまうため、葉緑素が分解されて褐変してしまうが、半透膜法でゲル化させた場合では、pHが6.7とほぼ中性であるため、1週間程度の貯蔵であればほとんど変色が無いことが確認された。このことから、海藻の葉緑素の分解を防ぐ上でも半透膜法が有効であることが判明したことから、今後新食材としての用途も検討する。

要 約

半透膜を用いてアルギン酸ナトリウム溶液のゲル化を試みた。アルギン酸ナトリウム溶液をセルロースケーシングに充填し、乳酸カルシウム溶液に浸漬することで、アルギン酸をケーシングの形状に成形し、ゲル化させることができた。得られたアルギン酸ゲルは中性であり、ゲル強度はイオン化コントロール法により得られるゲルよりも強かった。耐熱性試験では、90℃で30分間加熱を行ってもゲル強度が低下することはなかった。また、ゲル化液の温度が5℃から40℃の間では、ゲル化温度が高いほど、また、カルシウム溶液の濃度が高いほどゲル化も早く進んだ。また、この方法を用いてワカメペーストからワカメゲルを作製し、貯蔵期間中の色調変化を調べた結果、7日間の貯蔵期間中、色調の大きな変化は無かった。このことから、海藻の葉緑素の分解を防ぐ上でも半透膜法が有効であることが判明した。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、適切な助言を賜りました当センター内水面試験場の藤原健上席主任研究員に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 大野正夫 (2004) 有用海藻誌, 446-448. 内田老鶴園.
- 2) 宮崎亜希子・辻浩司・橋本健司 (2000) 未利用海藻類の食品素材化技術開発, 北海道立釧路水産試験場事業報告, 130-132.
- 3) 小淵嶋雄 (2000) 海藻ワカメの凝固法及びこれを利用した海藻ワカメ麺の製法, 特開2000-166518.
- 4) 松本正行 (1997) 海藻類ペースト, 食用ゲル, およびその製造方法, 特開平9-313136.