

アルギン酸エステルの飲料への応用方法について

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はなくてはならない素材となっている。1883年に海藻から初めて単離、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¹⁾、和名もこれに従い「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。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。

日本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。これらのなかでも、食品においては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多い。

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り、増粘剤や安定剤として利用されている。また、水溶している状態でカルシウムイオン等の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。

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。例えば低pH条件では、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、水溶性のアルギン酸ナトリウムから水不溶性のアルギン酸となり増粘安定やゲル化などの機能は発揮できない。また、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こってしまう。

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の低いものが多くあり、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1）。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

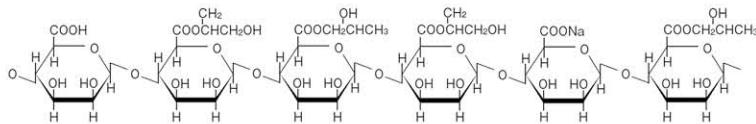


図1 アルギン酸エステルの構造

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。以降ではアルギン酸エステルの飲料への応用例について紹介していく。

2. 果実飲料の分散安定

果実飲料のようなpHの低い飲料では、酸性環境への耐性があるアルギン酸エステルがテクスチャの付与、増粘安定などを目的に利用される。アルギン酸類はニュートン流体に近い滑らかな粘性を示すため、果実飲料に自然なとろみを付与し、「喉ごし」や「濃厚感」を付与することができる。例えば、オレンジジュースのようなさらさらとした飲み口の飲料へアルギン酸エステルを加え粘性をコントロールすることで、よりリッチなテクスチャーとすることができます。

さらに、適度に粘性を与えることで飲料中に存在する固形分の沈殿防止を図る、いわゆる増粘安定効果を発揮することができる。図2はアルギン酸エステルを0.5%加えたオレンジジュースを遠心分離(1500×g, 5分間)した際の沈殿の様子である。アルギン酸エステルを加えたものは、加えていないものに比べ沈殿の量が少ないことがわかる。これは、アルギン酸エステルの増



図2 アルギン酸エステルの増粘安定効果

粘安定効果によってもたらされるものである。

アルギン酸エステルの果実飲料への利用例は海外で豊富にあり、通常の果実飲料はもとより果肉飲料(ピューレ状の果実を利用した濃厚な飲料)のテクスチャー改良や増粘安定にも利用されている。

3. 酸性乳飲料の分散安定

アルギン酸エステルは酸性乳飲料(はっ酵乳、乳製品乳酸菌飲料等)の沈殿防止にも効果を発揮する。これは、増粘安定効果に加えて乳タンパクの表面電荷をアルギン酸エステルがコントロールすることによって安定化が図られるものである。

牛乳等の中性環境において乳タンパクの表面電荷はマイナスにチャージしており、乳タンパク同士が相互に静電反発し合うため沈殿は起こらない。一方、酸性乳飲料においては、発酵により飲料全体のpHが低下する。このとき、増加する水素イオンによって乳タンパク表面のマイナス電荷が中和され、表面電荷による反発力が低下する。この状態が進むと、乳タンパク同士の分子間力が相対的に強くなり凝集が起こる。例えば、乳に含まれる代表的なタンパク質であるカゼインを考えたとき、表面電荷が中和されるpH(等電点)は4.6であるため周囲のpHが4.6となると電気的に中和され、カゼイン同士が反発する力を失って凝集が起こる。さらに、等電点を超えてpHが低下する場合、カゼインの表面電荷はプラスにチャージするようになる。

ここでアルギン酸エステルが存在する場合を考えると、アニオンポリマーであるアルギン酸エステルは表面電荷がプラスとなった乳タンパクの表面にまとわりつく。これにより、乳タンパクの表面にマイナスの電荷が増え、他の乳タン

パクとの静電反発力が維持される。また、アルギン酸エステル分子鎖の立体構造が障害となり、乳タンパク同士の近接・凝集を防ぐ効果が發揮される。

実際にアルギン酸エステルは酸性乳飲料の沈殿凝集防止効果を発揮することが確認されている。図3では無脂乳固形分量を3%，図4では8%となるように調製した酸性乳飲料にアルギン酸エステルあるいは他の安定剤を加え、遠心分離したときの沈殿物の割合を示している。いずれの条件においても、アルギン酸エステルは少ない添加量で沈殿防止効果があることがわかる。

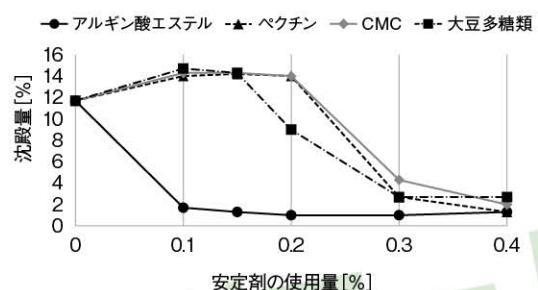


図3 酸性乳飲料(無脂乳固形分量3%)へ各種安定剤を加えた際の沈殿量の比較

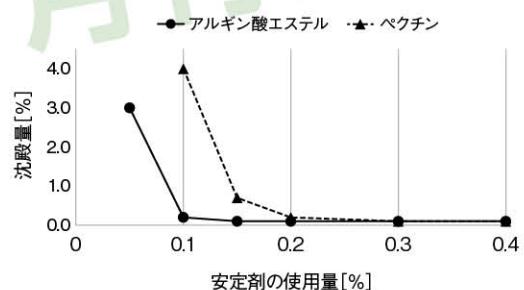


図4 酸性乳飲料(無脂乳固形分量8%)へ各種安定剤を加えた際の沈殿量の比較

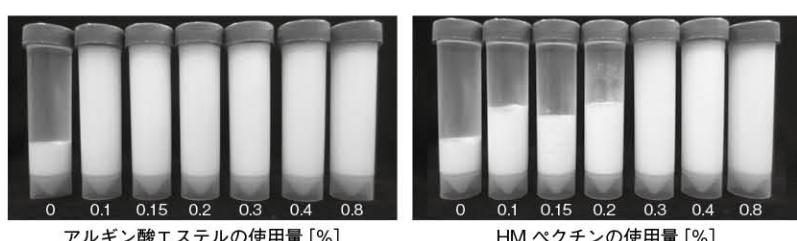


図5 アルギン酸エステル、HMペクチンを加えた乳酸菌飲料を常温で2週間静置した後の様子

また、図5には、無脂乳固形分量を3%とした飲料にアルギン酸エステルまたはHMペクチンを種々の濃度で加え、均質化した後に常温で2週間静置したときの写真を示した。図3と同じく、より少ない添加量で凝集・沈殿が抑制されている。

4. 泡の安定性向上

ビール等の発泡性の飲料にもアルギン酸エステルが利用されていて、その目的は泡沫の安定化である。特にビールにおいて、アルギン酸エステルは泡をきめ細かく、長持ちさせる効果があることから、欧州や南米を中心に世界中で広く利用されている。一方、日本国内では酒税法でビールの製造に使用可能な原材料が定められているが、残念なことにアルギン酸エステルはそのなかに含まれていない。したがって、アルギン酸エステルは発泡酒やリキュールなどのビアテイスト飲料、あるいは清涼飲料水で、ビールのような泡立ちを演出する際の安定剤として利用されている。

ビールの泡には麦芽に由来する起泡タンパク質とホップに由来するイソフムロン(イソ α 酸ともいわれる)からなる構造が存在する。ビールの泡は液体からなる膜構造が二酸化炭素等の気体からなる内相を包む構造を持つ。この液相には先に挙げたビール原料に由来する成分が含まれており、これらが膜構造を安定化させることで「泡」として存在している。この膜構造の気液界面には疎水性の強い起泡タンパク質が配向している。また、イソフムロンは疎水性の高い側鎖と弱酸性の水酸基からなる構造を持

つ。疎水性の高い側鎖はタンパク質の疎水性残基と親和性が高い。さらに、弱酸性の水酸基はタンパク質の塩基性残基と親和性が高い。このため、イソフムロンと起泡タンパク質は各構造が結びつくことで強固な構造を構成している。この構造が液体からなる膜構造中に存在することで、ビールの泡が保持されている²⁾。

アルギン酸エステルは図6に示すように、これらの構造に複合して泡の安定性の向上に寄与しており、その効果は数十ppmという極めて低い濃度で発揮される³⁾(図7)。

特に、糖質やプリン体をカットまたはゼロとした健康志向の発泡飲料では、先に挙げたような泡の安定性に寄与する物質が通常のビールに比べて少ない。このため、アルギン酸エステルを利用した泡安定効果が積極的に利用されている。

また、他の研究においてビールの泡の安定剤としてアルギン酸エステルをはじめペクチン、カラギーナン、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム(CMC・Na)等の機能性を比較したものがある。その結果アルギ



図6 ビールの泡のモデル図

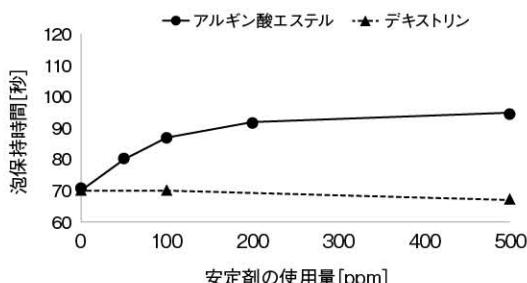


図7 アルギン酸エステルの使用量と泡保持時間の関係
Jackson, G. et al., : J. Inst. Brew., 86, 34-37 (1980) Fig.1を基に作図

酸エステルの泡の安定効果が最も高く、特に泡の崩壊を促進する遊離脂肪酸(パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸)を加えた試験においては、アルギン酸エステルのみがいずれの遊離脂肪酸の存在下であっても、泡を安定して維持したと述べられている⁴⁾。

5. 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の飲料へのアプリケーションを紹介したが、これ以外にもアプリケーションは数多くあり、パンや麺等の小麦粉を利用する加工食品ではテクスチャー改良、作業性向上を目的として広く利用されている。

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。

引用文献

- 1) Nussinovitch, A. :『Alginates. In :Hydrocolloid Applications.』, p.19-39 (Springer, 1997)
- 2) 蛸井潔：日本醸造協会誌, 111, 195-203 (2016)
- 3) 宮島千尋：月刊フードケミカル, 8, 88-91 (2020)
- 4) Flavio L. Schmidt et al., : Afr. J. Food Sci., 14 (5), 143-153 (2020)



なみき・ゆうすけ

株式会社キミカ

技術開発部(ディレクター)

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。2018～19年 京都大学ウイルス・再生医科学研究所へ出向。2022年 技術開発部ディレクターに就任、現在に至る。

●主な業績: Jpn. Pharmacol. Ther., : 51 (4), 477-81, 483-91 (2023) / INT. J. BIOL. MACROMOL., : 269 (2), 131890 (2024)