

ハイドロコロイドの基礎特性解析と食品への応用 (平成 22 年度日本食品科学工学会奨励賞)

船 見 孝 博[§]

三栄源エフ・エフ・アイ株式会社

Fundamental Properties and Food Application of Hydrocolloids

Takahiro Funami[§]

Hydrocolloid & Texture Design Division, San-Ei Gen F.F.I., Inc.,
1-1-11, Sanwa-cho, Toyonaka, Osaka 561-8588

The main function of hydrocolloids in food systems is to control and modify texture via changes in physical and geometrical properties. Texture is important in terms of both food palatability and eating safety, and hydrocolloids play a dominant role in controlling food texture. Hydrocolloids are thus the base ingredients for the development of food products. Research activities on food hydrocolloids have increased recently in terms of texture modifiers for nursing-care foods and also dietary fiber with physiological effects for an aged society, where the number of people with mastication and swallowing difficulties as well as patients with lifestyle-related disease are increasing. The author has aimed to analyze the fundamental properties of various food polysaccharides in terms of colloidal science and to obtain practical knowledge regarding food applications. Target materials for studies on gelling polysaccharides include gellan gum, carrageenan, curdlan, and methylcellulose, while pectin from sugar beet, gum arabic, and soybean soluble polysaccharide are targeted for those on emulsifying polysaccharides. Polysaccharides that control the gelatinization and retrogradation behaviors of starch have also been investigated, including galactomannan, soybean soluble polysaccharide, and gum arabic. This article reviews a part of these studies.

(Accepted Jan. 21, 2011)

Keywords : hydrocolloid, polysaccharide, gelation, emulsifying, starch gelatinization/retrogradation

キーワード : ハイドロコロイド, 多糖類, ゲル化, 乳化, でん粉の膨潤/老化

1. はじめに

食品におけるハイドロコロイドの主要な機能は食感(テクスチャー)のコントロールである。テクスチャーは食品のおいしさおよび摂食の安全の両面で重要であり、テクスチャーをコントロールする食品成分としてハイドロコロイドが果たす役割は大きい。ハイドロコロイドは食品開発の基盤となる食品成分である。

食品のおいしさは、色、味、香りおよびテクスチャーなどの要因によって決定される。色、味および香りなどの「化学的な味」には比較的low分子の食品成分が、テクスチャーに代表される「物理的な味」には比較的高分子の食品成分が関与している。食品のテクスチャーには、例えば、口あたり、歯ごたえ、舌ざわり、喉ごしおよび滑らかさな

どが含まれる。テクスチャーはヒトの口腔内で感知される力学的・熱的性質の総体のことであり、食品構成成分(分子、粒子、細胞、組織)の分散、集合および配列状態により決定される。おいしさを決定する要因の30%以上はテクスチャーであり、米、麺およびパンなど、我々が主食としている食品に限れば、その比率は更に高い¹⁾。最近では、テクスチャーを前面に押し出した新製品が多くみられ、食品開発におけるテクスチャーの重要性が再認識されている。

テクスチャーを制御する食品成分としてハイドロコロイドがある。ハイドロコロイドとは直径10-1000 nmの粒子が、水を連続相として分散している状態のことであり²⁾、食品ハイドロコロイドとはそのような構成成分によって形成される食品の状態を調節、制御するために用いられる多糖類やタンパク質をさす³⁾。食品ハイドロコロイドは、ゲル化性、増粘性、保水性、分散性、乳化性および起泡性な

〒561-8588 大阪府豊中市三和町1-1-11

[§] 連絡先 (Corresponding author), tfunami@saneigenffi.co.jp

どの機能を有し、食品の力学・幾何学特性を改良する、いわゆるテクスチャーモディファイヤーとして有効である。

現在、高齢者や咀嚼・嚥下困難者および生活習慣病患者の増加を背景に、介護食の食感制御や食物繊維としての生理機能という視点から食品ハイドロコロイドの研究開発が活発に展開されている⁴⁾。さらに、食品ハイドロコロイドが食品の力学特性だけでなく、呈味・香気成分のリリースプロファイルにも深く関与することが実験的に示されている⁵⁾⁶⁾。食品の嗜好性を高めるためには、「あじ」(化学的あるいは物理的)を構成する幅広い素材の組み合わせをベースに、多角度な視点から総合的に製品を設計する必要がある。

本研究は、ハイドロコロイドとして多糖類の基礎特性をコロイド科学的観点から解析するとともに、食品応用に関する実用的知見を得ることを目的とした。ゲル化作用を有する多糖類としてジェランガム、カラギナン、カードランおよびメチルセルロースを、乳化作用を有する多糖類としてペクチン(シュガービート由来)、アラビアガムおよび水溶性大豆多糖類を研究対象とした。また、デンプンの膨潤および老化挙動をコントロールする多糖類としてガラクトマンナン、水溶性大豆多糖類およびアラビアガムを用いた。本稿ではその一部を概説する。

2. ゲル化作用を有する多糖類：ジェランガムの超分子構造とレオロジー挙動の関係

多糖類では濃度、温度、pH および共存物質などの要因によって、分子の分散状態や会合状態が変わる。このような微視的な分子構造の変化が食品の巨視的な力学・幾何学

特性を支配するものと考えられ、多糖類によって低粘度溶液から粘弾性固体に至る多様な力学特性を付与することができる。食品系においては多糖類が分子分散の状態(分子一本一本が乖離している状態)にあるのはまれであり、ほとんどの場合は何らかの会合状態にあると考えられる。分子会合体や凝集体の形成が食品物性の発現に直接的に関与しているにもかかわらず、これら超分子構造を中心とした多糖類の構造-機能相関については体系的な整理がなされていない。

本項では、多糖類の構造-機能相関の一例として、ジェランガムのゲル化過程における超分子構造とレオロジー挙動の関係に関する研究成果を概説する^{7)~9)}。ジェランガムの超分子構造を走査型プローブ顕微鏡の一種である原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy : AFM)によって可視化し、ゾル-ゲル転移における熱的ヒステリシスおよびゲルの弾性率に及ぼす分子会合の影響を明らかにした。また、グリセリル基やアセチル基などのアシル基含量が超分子構造の形成に及ぼす影響を明らかにした。

2-1. ジェランガムのゲル化機構

ジェランガムは *Sphingomonas elodea* が菌体外に産生する多糖類であり、食品添加物として既存添加物名簿(平成8年厚生省告示第120号)に収載されている。ジェランガムは、 β -D-グルコース、 β -D-グルクロン酸、 β -D-グルコースおよび α -L-ラムノースからなるモノマーが直鎖状に結合したヘテロポリマーである(図1)。発酵直後のジェランガムは、(1 \rightarrow 3)結合したD-グルコースのC2位にグリセリル基が、C6位にアセチル基(置換度約50%)がエステル結合しており、これをネイティブ型ジェランガムとい

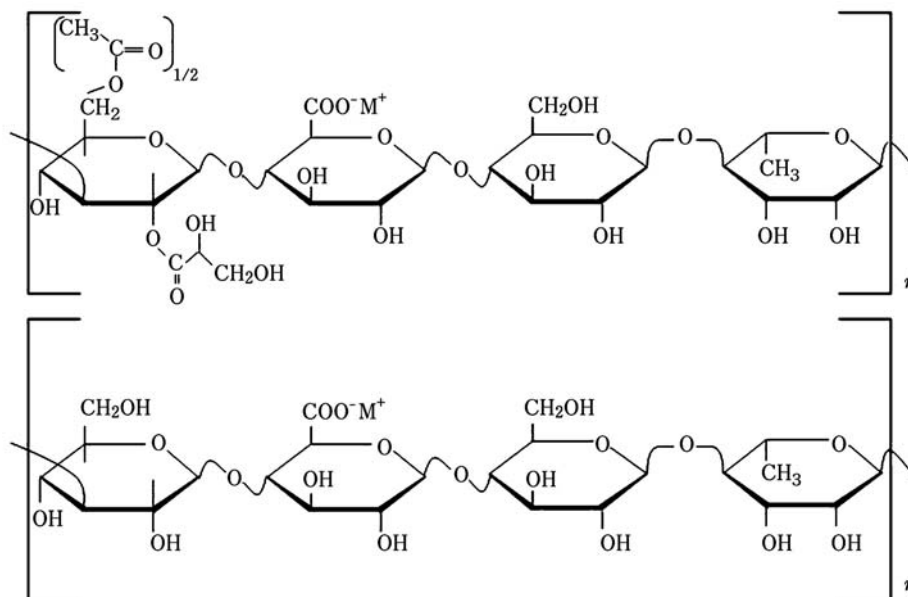


図1 ジェランガムの一次構造

上段：ネイティブ型ジェランガム

下段：脱アシル型ジェランガム

う。ネイティブ型ジェランガムからアシル基を除去したものが脱アシル型ジェランガムであり、一般的にジェランガムは脱アシル型ジェランガムをさす場合が多い。

ジェランガムの水溶液中でのコンフォメーションは温度によって変化する。高温ではランダムコイル状であるが、温度の低下によりダブルヘリックス構造へと転移する。ネイティブ型ジェランガムではグリセリル基がヘリックスの安定化に寄与するため、比較的高温(60–70°C)でゲルを形成する。脱アシル型ジェランガムでは冷却のみではゲルを形成せず、ゲル化にはカチオンの添加が必要である。カチオンの添加により静電反発力が遮蔽され、ヘリックス同士

が会合する。

2-2. 実験に用いたジェランガムの理化学特性

平均分子量がほぼ等しくアシル基含量の異なる4種のジェランガム試料を用いた(表1)。

ジェランガムをはじめとする電解質多糖類では、カウンターイオンの種類、含量によってゲル化挙動が異なる。本検討では、十分にNa交換したジェランガム試料を用いた。多糖類の研究において、試料の精製やキャラクタライジングが十分でない報告があり、結果の再現性や普遍性の観点から問題を提起したい。

2-3. 塩無添加系におけるジェランガムの超分子構造とレオロジー挙動の関係

超分子構造について、いずれの試料でも連続的な網目構造は形成されず、分岐した分子鎖の末端が観察された(図2)。これはアシル基含量に関わらず、末端連結型の分子間会合が起こりにくいことを示す。画像上のz軸方向高さは平均0.8~1.0 nmであった。これは脱アシル型ジェランガムのダブルヘリックスの高さ0.5 nmよりも大きく、並列型の分子間会合が局所的に起こっていることを示す。アシル基含量が低いほど、変動係数からみたz軸方向高さのばらつきが大きくなる傾向があり、より不均一な構造であることを示す。また、アシル基含量が低いほど分子鎖がより分散した。劈開直後のマイカ表面はマイナスに帯電しているため、電荷密度の高いGG6では静電反発力の影響でジェランガムの基板への固定が不十分になったものと考えられる。

レオロジー挙動について、いずれの試料でもゾル-ゲル

表 1 ジェランガム試料の理化学特性⁹⁾

		GG1	GG2	GG4	GG6
アシル基含量	グリセリル基 (%)	10.0	9.1	7.2	5.6
	アセチル基 (%)	3.0	2.8	2.7	2.5
	アシル基計 (%)	13.0	11.9	9.9	8.1
イオン含量	Na (mg/g)	13.7	13.8	15.5	14.3
	K (mg/g)	0.03	—	—	—
	Ca (mg/g)	0.17	0.15	0.30	0.23

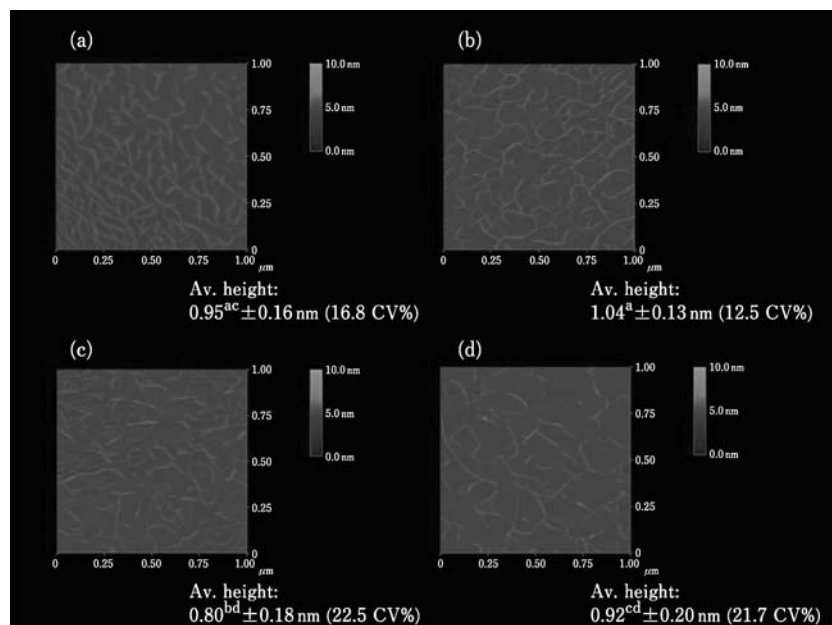


図 2 塩無添加系におけるジェランガムの形状 AFM 画像

基板; マイカ; ジェランガム濃度; 1 μg/ml; スキャンサイズ; 1 × 1 μm.

アルファベットは有意差 ($p < 0.05$) の有無を示す。

(a) GG1; (b) GG2; (c) GG4; (d) GG6.

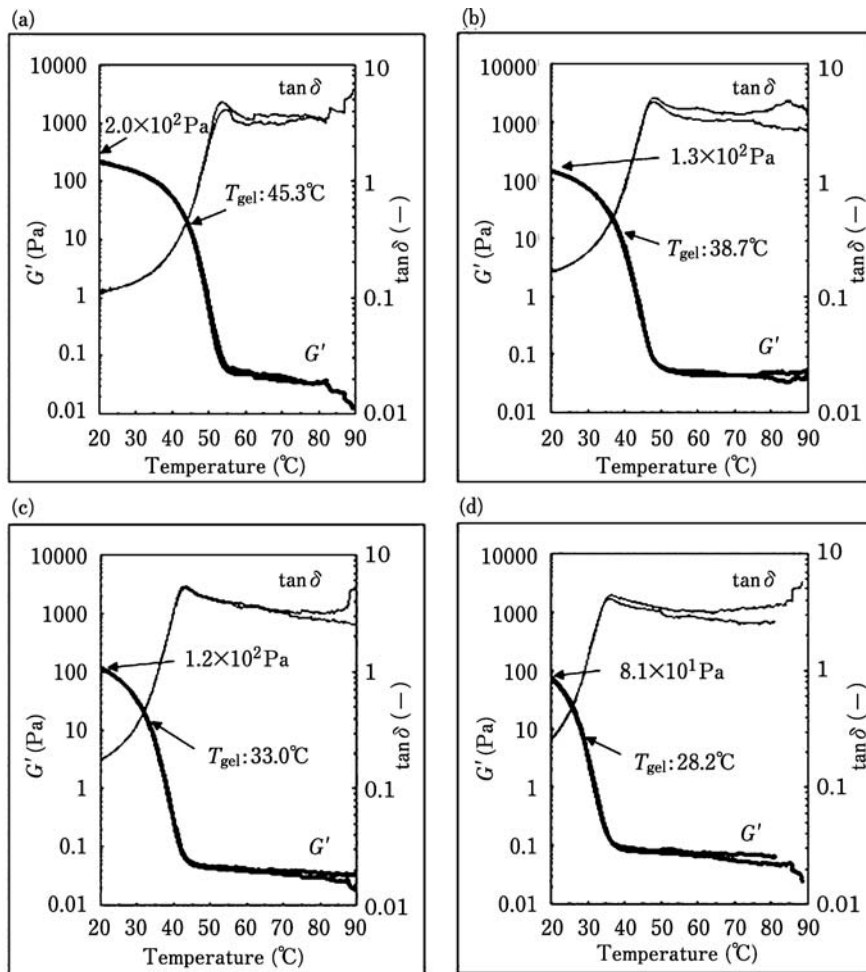


図 3 塩無添加系におけるジェランガムの動的粘弾性 (温度依存性)

G' ; 貯蔵弾性率; $\tan \delta$; 力学的損失正接; T_{gel} ; ゼルゲル転移温度; ジェランガム濃度; 10 mg/ml.
(a) GG1; (b) GG2; (c) GG4; (d) GG6.

転移における熱的ヒステリシスは認められなかった (図 3). これは AFM 観察で連続的な網目構造が観察されなかったことと定性的に一致しており, 末端連結型の分子間会合が熱的ヒステリシスの要因であることを示す. 分子鎖の不均一性と分散性は系の弾性およびコンシステンシーに関与しており, 分子鎖がより不均一で分散した状態であるほど, 系の弾性とコンシステンシーは低くなる. アシル基は分子鎖の柔軟性を高め, 主鎖骨格の電荷密度を弱めることで分子間会合を促すものと推定される.

2-4. カリウム塩添加系におけるジェランガムの超分子構造とレオロジー挙動の関係

超分子構造について, GG1 以外の試料で連続的な網目構造が形成された (図 4). GG1 では分子鎖の末端を観察できたのに対し, GG1 以外の試料では観察できなかった. アシル基含量の低下に従って末端連結型の分子間会合が促進されることを示す. 画像上の z 軸方向高さは平均 1.0~1.1 nm であった. これは塩無添加系とほぼ同等の値であり, 並列型の分子間会合が局所的に起こっていることを示す.

既報¹⁰⁾とは異なり, 高さ 2 nm を越える巨大な分子会合体は観察されなかった. 変動係数からみた z 軸方向高さのばらつきは, アシル基含量の低下に従って減少する傾向があった. GG6 で特に変動係数が小さく, 構造が均一であることを示す. さらに, アシル基含量の低下に従って分子鎖がより伸長する様子が観察された.

レオロジー挙動について, いずれの試料でもゾル-ゲル転移における熱的ヒステリシスが認められ, アシル基含量が低い試料ほど顕著であった (図 5). AFM の結果とあわせ, 末端連結型の分子間会合が熱的ヒステリシスの要因であることが確認できた. また, アシル基含量の低下に従って系の弾性とコンシステンシーが増加した. 系の弾性とコンシステンシーには構造の均一性および分子鎖の伸張度が関与すると考えられる. アシル基のうち特にアセチル基は末端連結型の分子間会合を空間的に阻害し, 系の連続性や均一性を低下させるものと考えられる.

結論として, 末端連結型の分子間会合による連続的な網目構造がゾル-ゲル転移における系の熱的ヒステリシスに

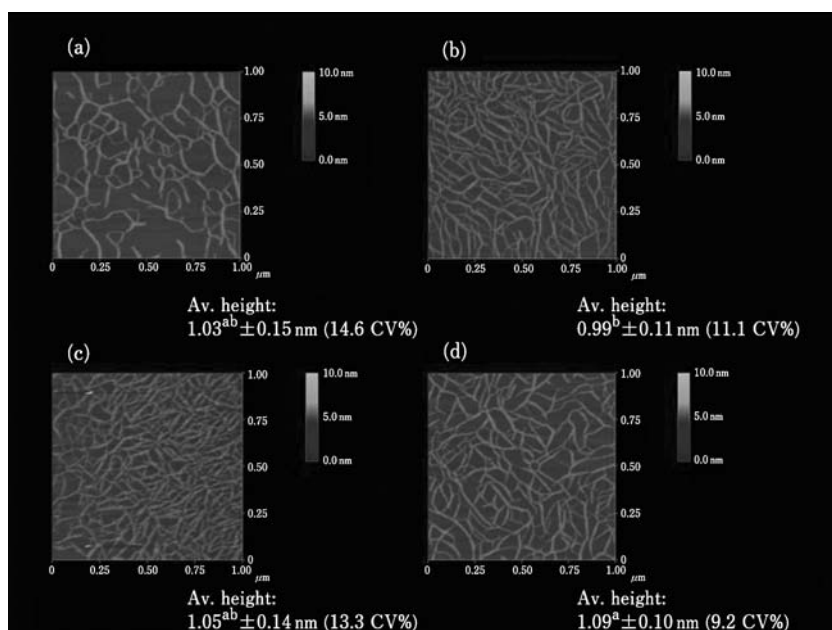


図 4 カリウム塩添加系におけるジェランガムの形状 AFM 画像

基板；マイカ；ジェランガム濃度；1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；KCl 濃度；0.01 mM；スキャンサイズ；1 \times 1 μm .
アルファベットは有意差 ($p < 0.05$) の有無を示す。
(a) GG1；(b) GG2；(c) GG4；(d) GG6.

関与する。並列型の分子間会合は構造の均一性に影響を及ぼし、構造の均一性が系の弾性とコンシステンシーに関与する。アシル基は分子間会合を空間的に阻害し、カチオンによる静電反発力の遮蔽効果はアシル基含量の低い場合に顕著である。

2-5. ジェランガムのゲル化モデル

ジェランガムのゲル化機構を示すモデルとして 2 種類が提唱されている (図 6)。我々の結果は、「明確な架橋構造がなくとも、分子鎖の伸張や分岐によって系の弾性が発現する」というフィブラスモデル¹¹⁾を支持する。つまり、系の弾性はエントロピー的要素よりもエンタルピー的要素によって支配されると考えられる。

AFM の特徴と多糖類への適応に関する詳細は既報¹²⁾を参照いただきたい。AFM は多糖類の構造情報を得るために最も強力な実験法の一つであり、不均質性を考慮した溶液やゲルの新たな力学モデルを構築するために必要不可欠である。

テクスチャーモディファイヤーとしての多糖類の効果を分子レベルで理解する上で、構造-機能相関に関する情報は必要不可欠である。多糖類の分散、会合状態を制御、設計することで新規な食感や機能性を有する食品の開発を目指したい。

3. 乳化作用を有する多糖類：シュガービート ペクチンの乳化特性解析

アラビアガムや水溶性大豆多糖類などのハイドロコロイ

ドは乳化性を示す。これらのハイドロコロイドは親水性の糖鎖成分と疎水性のタンパク成分からなることを特徴とする。例えば、アラビアガムでは、糖鎖とタンパク成分が共有結合したアラビノガラクトンプロテイン (AGP) 画分が油/水の界面活性に関与することが知られている¹³⁾¹⁴⁾。水溶性大豆多糖類もアラビアガムと同様、糖鎖に共有結合したタンパク成分が水-油界面に吸着し、糖鎖部分の排除体積効果によって油滴の凝集を防ぐことが知られている。

シュガービート由来のペクチンは、アラビアガムや水溶性大豆多糖類に次ぐ、第三のハイドロコロイド乳化剤として注目されている素材である。本項では、シュガービートペクチンの乳化メカニズムを解明することを目的とし、シュガービートペクチンの乳化機構におけるタンパク成分の役割を明らかにした¹⁵⁾。さらにその知見をもとにシュガービートペクチンの乳化性改良を試みた¹⁶⁾¹⁷⁾。

3-1. シュガービートペクチンの分子のおよび機能的特徴

シュガービートペクチンは、一般的なペクチンと同様に、D-ガラクトン酸、L-ラムノース、L-アラビノース、D-ガラクトース、D-キシロースなどの構成糖からなる多糖類である。 α -1-4 ホモガラクトンと α -1-2 ラムノガラクトンからなる主鎖骨格に、アラビノガラクトン、アラビナン、キシロガラクトン等の側鎖が結合した分子構造が推定されている (図 7)。シュガービートペクチンは、シトラスやリンゴ由来のペクチンに比べて中性糖からなる側鎖 (アラビナンおよびアラビノガラクトン) の割合が高い。さらに側鎖に疎水的なフェルラ酸やタンパ

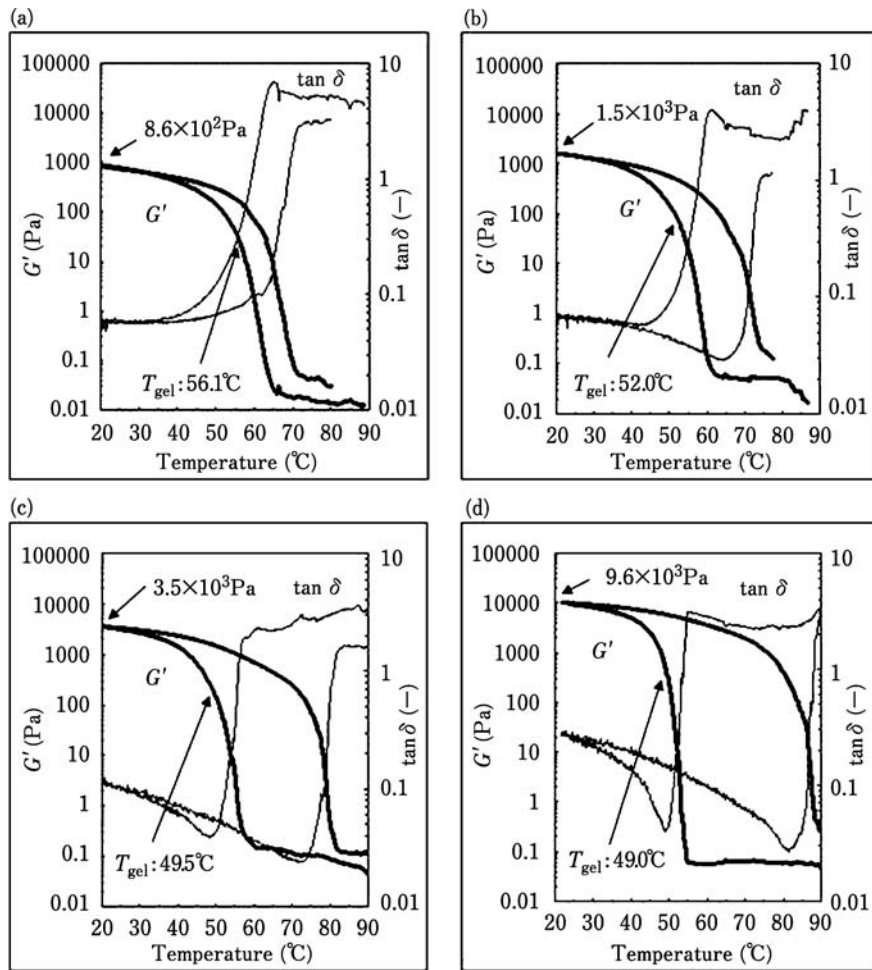


図 5 カリウム塩添加系におけるジェランガムの動的粘弾性 (温度依存性)

G' ; 貯蔵弾性率; $\tan \delta$; 力学的損失正接; T_{gel} ; ゴルゲル転移温度; ジェランガム濃度; 10 mg/ml; KCl 濃度; 0.1 M.
(a) GG1; (b) GG2; (c) GG4; (d) GG6.

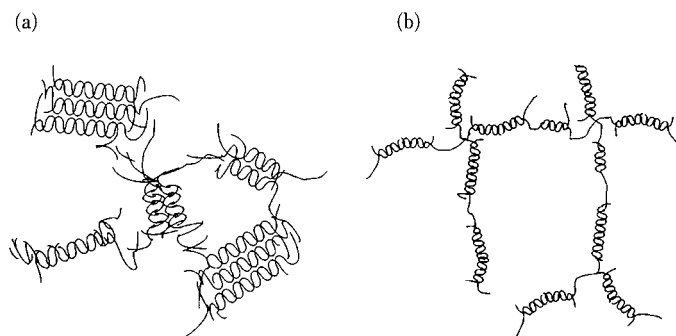


図 6 シェランガムのゲル化モデル

(a) 従来モデル; (b) フィブラスモデル

ク成分が結合していることが特徴である。シトラスやリンゴ由来のペクチンとは異なり、低 pH/高ブリックス条件下およびカルシウム添加のいずれによってもゲル化しない。

一方、乳化剤としてのシュガービートペクチンは、アラビアガムおよび水溶性大豆多糖類に比べて少量で十分な乳

化力を示し、さらに乳化容量が高いという特長がある。例えば、シュガービートペクチンはアラビアガムの約 1/7、水溶性大豆多糖類の約 1/3 の使用量で O/W 型エマルジョンを調製することができる。また、重量比で約 30 倍の食用油を乳化できる。反面、アラビアガムおよび水溶性大豆多

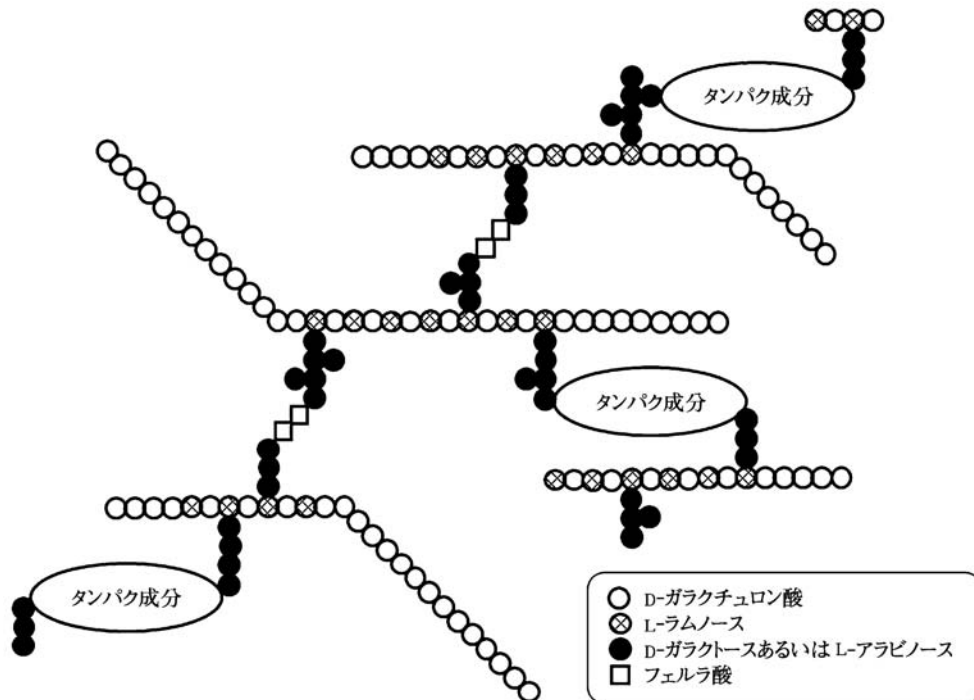


図 7 シュガービートペクチンの一次構造 (模式図)

糖類に比べて O/W 型エマルジョンの経時安定性が低く (乳化安定性が低い), さらに塩類への感受性が高い (塩類により不安定化されやすい) という課題がある。

3-2. 酵素処理によりタンパク成分を除去したシュガービートペクチンの分子のおよび機能的特徴

シュガービートペクチンを複数の酸性タンパク加水分解酵素で処理し, 分子のおよび機能的特徴を検討した. 酵素処理前と比較することによりシュガービートペクチンの乳化におけるタンパク成分の役割を明らかにした。

酵素処理によりシュガービートペクチンのフェルラ酸含量および構成糖組成はほとんど変化しなかったが, タンパク含量は 1.56% から 0.13% に低下した. 一方, 酵素処理によって, シュガービートペクチンの重量平均分子量は 517 から 254 kg/mol に, 回転二乗半径は 43.6 から 35.0 nm にそれぞれ低下した. また, 多分散性指数は, 2.32 から 5.21 に増加した. これらの結果から, 異なる鎖長の糖鎖がタンパク成分をジョイントとして結合しており, タンパクが酵素分解されることで糖鎖が離脱するものと考えられる. このことは, サイズ排除クロマトグラフィープロファイルにおける UV ピークが酵素処理により低分子側 (右側) へシフトすることからも裏付けられる (図 8). また, シュガービートペクチン水溶液と油相との界面張力を Pendant-drop 法により測定したところ, 酵素処理により界面張力が 17.2 から 35.6 mN/m に増加した。

次に, 酵素処理前後のシュガービートペクチンを用いて O/W エマルジョンを調製した. 15% 中鎖トリグリセリドを油相とし, シュガービートペクチン濃度は 1.5% とした.

酵素処理により, 乳化直後の油滴の体積平均粒子径 ($d_{3,2}$) は 0.56 から 3.00 μm に増加した (表 2). 20°C, 2 週間保存後の $d_{3,2}$ は酵素未処理区では 0.71 μm であったのに対し, 酵素処理区では 4.07 μm であった. 保存による $d_{3,2}$ の増加率も酵素処理区の方が大きかった。

シュガービートペクチンの油/水界面への吸着量は, 酵素処理により 14.58% から 1.22% へと低下した (表 3). 油滴表面積あたりの吸着量も 1.42 から 0.45 mg/m² に低下した. これらの結果は, タンパク成分の欠損により油滴粒子へのシュガービートペクチンの吸着能が低下することを示している. なお, 油滴に吸着したシュガービートペクチンの重量平均分子量は非吸着のシュガービートペクチンに比べて 4~8 倍大きかった. タンパク成分と糖鎖の複合体画分が乳化に寄与しているものと考えられる。

3-3. シュガービートペクチンの乳化メカニズム

シュガービートペクチンの乳化メカニズムについて, 模式図を図 9 に示す. シュガービートペクチンにもアラビアガムでみられる AGP 様の複合体画分が存在する. シュガービートペクチン分子中のタンパク成分がアンカーとして油滴表面に吸着し, 油/水の界面張力を減少させる. タンパクに結合した糖鎖は水相に張出し, 水和層を形成して, 排除体積効果によって油滴の合一を防いでいると考えられる。

3-4. シュガービートペクチンの乳化安定性の改良

シュガービートペクチンの乳化安定性を改良することを目的とし, 化学処理を一切含まず, 食品の製造で広く用いられている加工法を応用した改質法を確立した. 改質によ

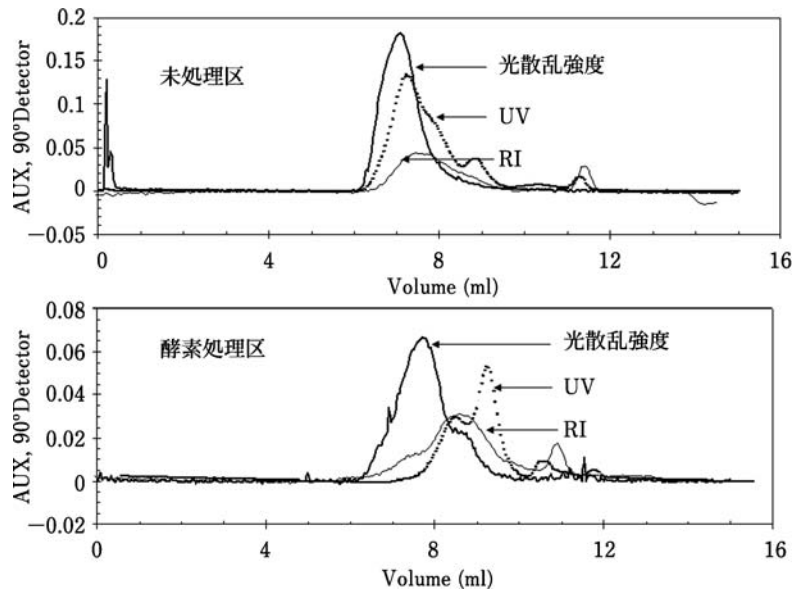


図 8 シュガービートペクチンのサイズ排除クロマトグラフィープロフィール

表 2 O/W エマルジョン中の油滴粒子径

	調製直後	20°C, 2 週間保存後
	$d_{3,2}$ (μm)	$d_{3,2}$ (μm)
未処理区	0.56±0.04 (100%)	0.71±0.02 (126%)
酵素処理区	3.00±0.25 (100%)	4.07±0.19 (136%)

平均±標準偏差 $n=3$

表 3 O/W エマルジョンにおけるシュガービートペクチンの分布 (20°C, 2 週間保存後のエマルジョンを用いて測定)

	水相の SBP	油相に吸着した SBP	
	割合 (%)	割合 (%)	油滴表面積あたりの吸着量 (mg/m ²)
未処理区	84.73±3.51	14.58±2.21	1.42±0.23
酵素処理区	98.73±0.40	1.22±0.03	0.45±0.05

平均±標準偏差 $n=3$

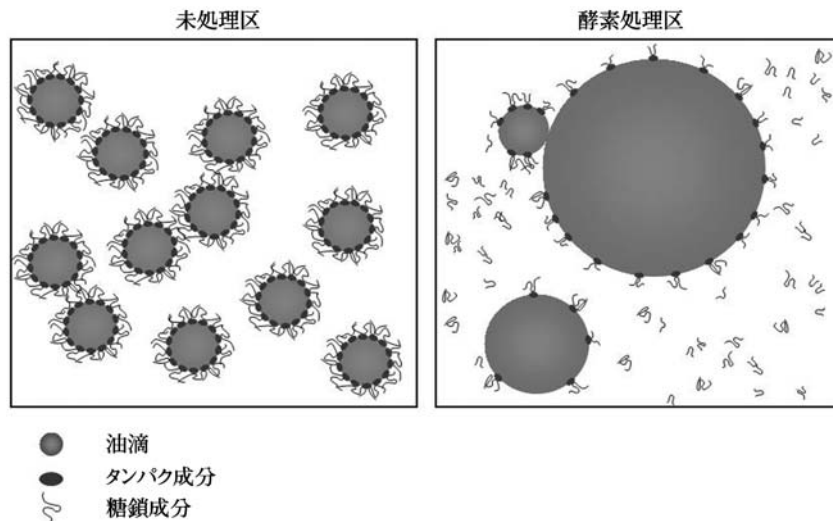


図 9 シュガービートペクチンの乳化機構 (模式図)

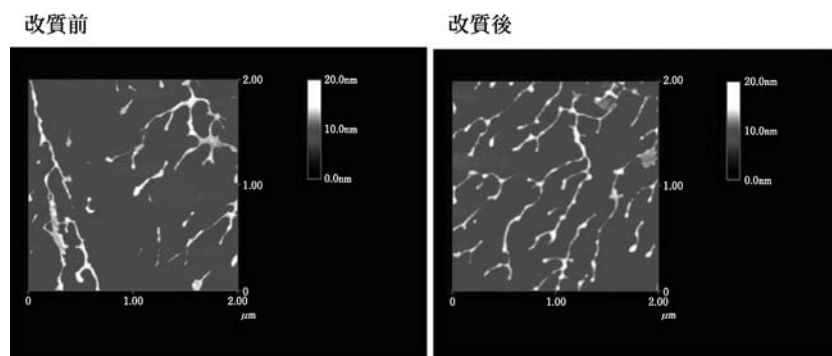


図 10 シュガービートペクチンの形状 AFM 画像
 基板；グラファイト；試料濃度；10μg/ml；滴下量；4μl

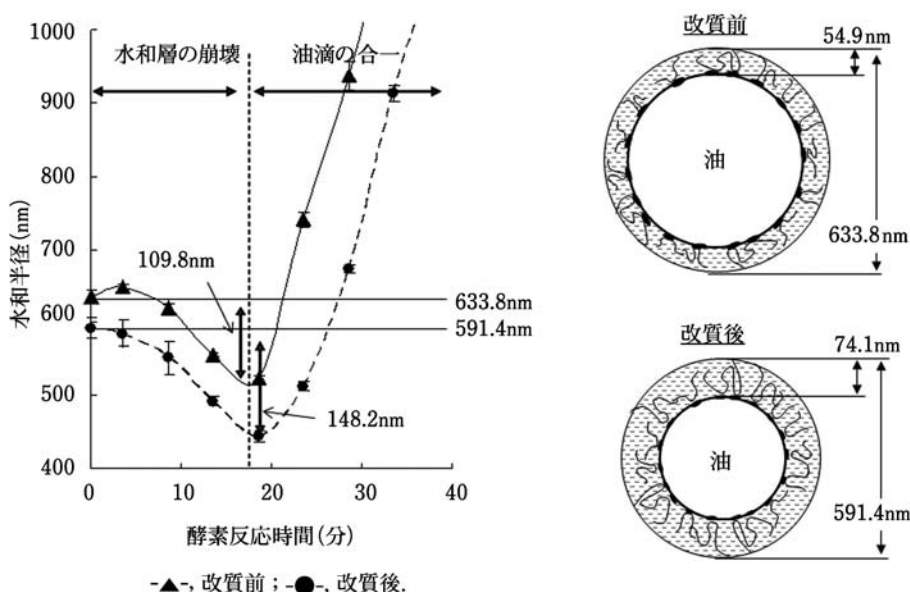


図 11 シュガービートペクチンが油滴表面に形成する水和層の厚み

りシュガービートペクチンの分子配列が秩序化され、内在するタンパク成分の凝集により糖鎖が重合する様子が AFM により観察された (図 10)。高压の均質化处理 (例えば 50 MPa, 2 回処理) によりタンパク成分が部分的に脱凝集し、油滴表面への吸着が可能になる。シュガービートペクチンが一旦吸着すると、重合した糖鎖同士の相互作用によって大きな排除体積効果が生じ、乳化安定性が向上する。排除体積効果による油滴の合一阻害は、糖鎖によって油滴表面に形成される水和層に関係しており、改質により水和層の厚みが 54.9 から 74.1 nm に増加することが明らかとなった (図 11)。水和層の厚みは、油滴を酵素 (ペクチナーゼ/ヘミセルラーゼ) 処理し、動的光散乱法により粒子径を求めることで算出した。詳細は既報¹⁷⁾を参照いただきたい。

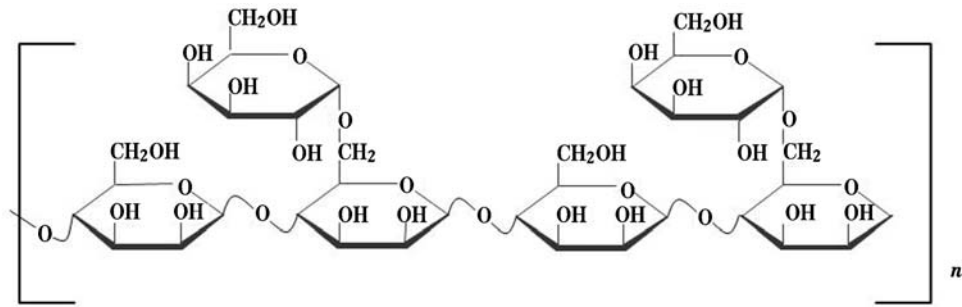
砂糖抽出後のシュガービートパルプ (シュガービートの抽出残渣) は、欧州だけでも年間 2 百万トンを超えるとい

われている¹⁸⁾。シュガービートペクチンは食品産業界ではほとんど使用されていない未開の素材であるが、その有効利用は食品添加物のバリエーション化だけでなく、資源のリサイクルやエミッションの低減にもつながる。シュガービートペクチンの実用化に向け、これらの研究成果を活用していきたい。

4. でん粉の膨潤、老化挙動を制御する多糖類： ガラクトマンナン

でん粉の膨潤および老化挙動を制御する目的で多糖類を添加する方法が知られており、食品産業界で実用化されている。基礎的には、でん粉-多糖類混合系の糊化および老化挙動について多数の研究がなされており、でん粉性食品における多糖類の機能が推定されている。

同種の多糖類でも、分子の長さ、形状、空間占有体積、柔軟性などの分子特性によってでん粉に対する機能が異な



- ・構成糖：主鎖 D-マンノース (M)，側鎖 D-ガラクトース (G)。
- ・G/M 比：フェヌグreekガム 約 1/1，グァーガム 約 1/2。

図 12 ガラクトマンナン的一次構造 (図はグァーガム)

表 4 ガラクトマンナンの分子特性

試料	$\bar{M}_w^a)$ (g/mol)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^b)$ (-)	G/M 比 ^{c)}	試料	$\bar{M}_w^a)$ (g/mol)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^b)$ (-)	G/M 比 ^{c)}
GG 1	0.02×10^5	—	1.0/1.6	FNG 1	0.7×10^5	1.9	1.0/1.1
GG 2	4.7×10^5	2.2	1.0/2.1	FNG 2	1.1×10^5	1.8	1.0/1.0
GG 3	10.1×10^5	2.0	1.0/1.9	FNG 3	1.6×10^5	1.7	1.0/1.0
GG 4	12.2×10^5	2.2	1.0/1.8	FNG 4	5.0×10^5	1.7	1.0/1.0
GG 5	16.5×10^5	1.5	1.0/1.7	FNG 5	8.7×10^5	2.2	1.0/1.0
GG 6	20.1×10^5	1.8	1.0/2.0	FNG 6	18.3×10^5	2.0	1.0/1.0
GG 7	34.5×10^5	1.7	1.0/2.0	FNG 7	20.7×10^5	2.2	1.0/0.9
GG 8	34.6×10^5	1.7	1.0/2.0				

^{a)} 重量平均分子量. SEC-MALS で測定.

^{b)} 多分散性指数. SEC-MALS で測定.

^{c)} HPLC-PAD で測定.

GG ; グァーガム ; FNG ; フェヌグreekガム

ると考えられる。著者らは、でん粉の糊化および老化に及ぼす多糖類の機能およびでん粉性食品における品質改良剤としての多糖類の有用性を体系的に整理することを目的とし、一連の研究を行ってきた。多糖類として平均分子量の異なるグァーガムおよびフェヌグreekガムを使用し、とうもろこしでん粉の糊化、老化挙動に及ぼすガラクトマンナンの作用機序を分子論的に考察した^{19)~23)}。

4-1. ガラクトマンナン試料

ガラクトマンナンとしてグァーガムおよびフェヌグreekガムを用い、超音波分解等の物理処理によって種々の平均分子量を有する試料を調製した。いずれの多糖類も β -1,4 D-マンナンの主鎖骨格に D-ガラクトースの側鎖が α -1,6 結合しているが、構成糖としてのガラクトースとマンノースのモル比 (G/M 比) が異なる (図 12)。

4-2. ガラクトマンナン試料のキャラクタライジング

試料の平均分子量をサイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱 (SEC-MALS)、G/M 比を高速液体クロマトグラフィー-電気化学検出 (HPLC-PAD) により求めた。実験に使用したグァーガムおよびフェヌグreekガムの G/M 比は約 1/2, 1/1 で、いずれも理論値に近い値を示した。

重量平均分子量はグァーガムが $0.02 \sim 34.6 \times 10^5$ g/mol、フェヌグreekガムが $0.7 \sim 20.7 \times 10^5$ g/mol であり、多分散性指数は概ね 2 以下であった (表 4)。

4-3. でん粉/ガラクトマンナン併用系の膨潤および老化挙動の解析

でん粉/ガラクトマンナン併用系の糊化および老化挙動を、Rapid Visco Analyzer (RVA) および静的粘弾性 (クリープ) 試験から検討した。RVA では糊化ピーク粘度を、クリープ試験では老化の速度定数 (クリープコンプライアンスを保存日数の一次反応式で回帰して算出。保存条件は 4°C で 2 週間) を求めた。

ガラクトマンナンの添加により、糊化過程におけるでん粉糊液の粘度が上昇した。この効果はガラクトマンナンの分子量が増加するに従って大きくなった。ガラクトマンナンの分子量をマンナン主鎖の分子量で規格化すると、フェヌグreekガムとグァーガムの効果はほぼ一致した (図 13)。

また、ガラクトマンナンの添加により、でん粉糊液 (ゲル) の経時的な弾性率の増加 (つまり老化) が抑制された。この効果はガラクトマンナンの分子量が増加するに従って大きくなった。ガラクトマンナンの分子量をガラクトース

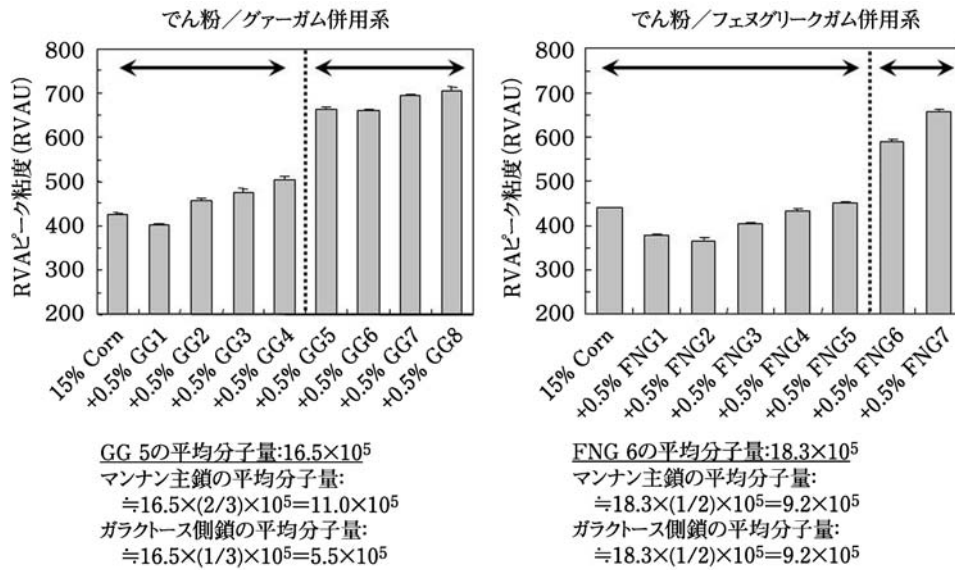


図 13 でん粉/ガラクトマンナン併用系における糊化ピーク粘度 (Rapid Visco Analyzer により測定)

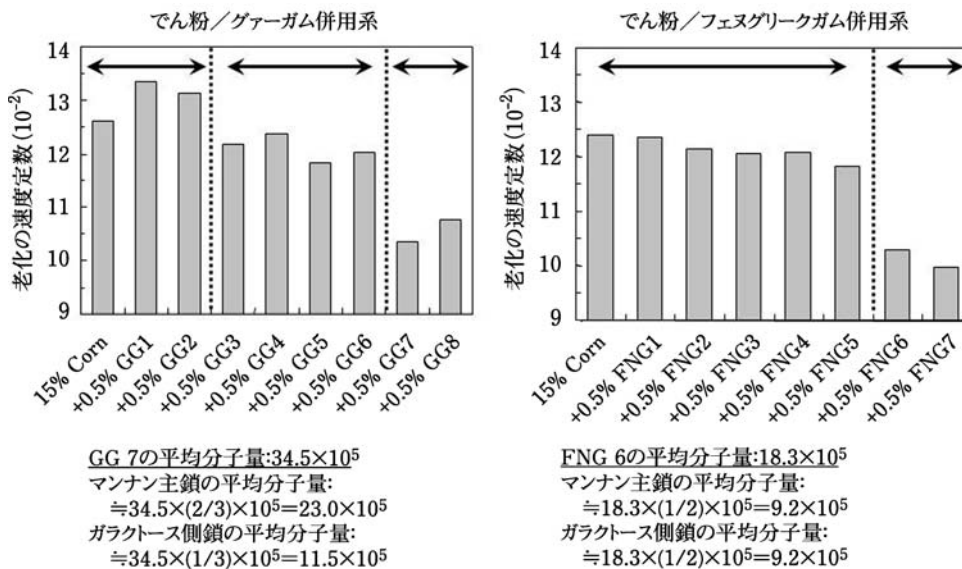


図 14 でん粉/ガラクトマンナン併用系における老化の速度定数 (クリープ試験により測定)

側鎖の分子量で規格化すると、フェヌグリークガムとグァーガムの効果はほぼ一致した (図 14)。

これらの結果から、でん粉糊液の粘度上昇にはガラクトマンナンのマンナン主鎖骨格が、でん粉糊液 (ゲル) の老化抑制にはガラクトマンナンのガラクトース側鎖が関与していることが示唆された。マンナン主鎖がアミロース (あるいは外部鎖長の長いアミロペクチン) と分子的に相互作用することあるいはマイクロ相分離が引き起こす相互排除効果によってでん粉粒およびアミロースの実質濃度が高まることで粘度上昇の原因であると考えた。一方、ガラクトー

ス側鎖がアミロースおよびアミロペクチンの結晶領域に作用することが老化抑制の原因であると考えた。

同種の多糖類でも、分子特性によってでん粉に対する機能が異なる。適切な素材を選択することで、食品に対して様々な機能を付与することができる。でん粉は食品産業界で最も使用量の多い多糖類である。でん粉-多糖類併用系の研究は、これまで現象論に留まる場合も少なくなかったが、分子レベルで現象を解析することが食品産業の発展には不可欠である。

将来的にはアミロースとアミロペクチンを分取し、アミ

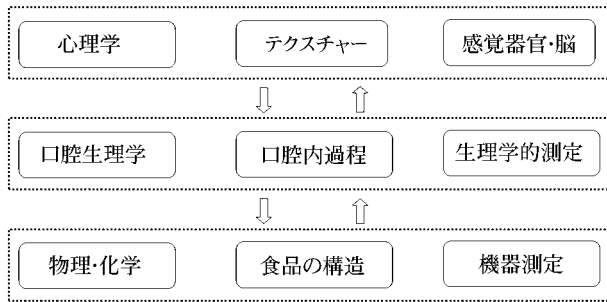


図 15 テクスチャーの研究領域

ロペクチンの鎖長分布なども考慮に入れながら、でん粉と多糖類の分子的相互作用について知見を蓄積したい。

5. ハイドロコロイド研究の将来 (今後取り組むべき課題)

ハイドロコロイドに関する著者らの研究は、これまでどちらかという物質科学的要素が強いものであった。今後は総合的な食開発を目指すという観点から、新たな研究を進めていきたい。

具体的には、食べやすさ、飲みやすさなど、テクスチャーに関する感覚特性を数値化し、それを尺度にして新しい視点からハイドロコロイド製品を開発することである。これにより超高齢化社会に対応した新たな食品、すなわち咀嚼・嚥下困難者用食品や介護食の開発に資することができると考える。また、テクスチャーによるフレーバリリースのコントロール（好ましい味は感じやすく、好ましくない味は感じさせにくくする）やテクスチャーによる消化、吸収挙動のコントロールなどについても検討していきたい。テクスチャーの研究領域は広く（図 15）、テクスチャーを真に理解するためには、食品科学以外の分野（例えば、口腔生理学や心理学）の研究者とも連携する必要がある。

「全ての人に食べるよろこびを」、「テクスチャーによる食健康への貢献」という理念のもと、ハイドロコロイドの研究開発を通じて食品産業界の発展に貢献していきたい。

本研究の遂行に対してご支援、ご協力を賜りました大阪市立大学 西成勝好教授、三栄源エフ・エフ・アイ株式会社 浅井以和夫博士、井上健夫博士、ならびに三栄源エフ・エフ・アイ株式会社の多くの共同研究者の皆様に厚く御礼申し上げます。また、本誌への執筆の機会を与えていただいた日本食品科学工学会に心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) 西成勝好, 食品の新しいテクスチャーモディファイヤー, 化学と生物, **34**, 197-204 (1996).
- 2) van Olphen, H. and Mysels, K.J., International union of pure and applied chemistry. Commission I6: Colloid

- and Surface Chemistry, Theorex, (1975).
- 3) Williams, P.A. and Phillips, G.O., Introduction to food hydrocolloids, In "Handbook of hydrocolloids," eds. Phillips, G.O. and Williams, P.A., Woodhead Publishing Ltd., pp. 1-19 (2000).
- 4) 船見孝博, 堤之達也, 岸本一宏, とろみ調整食品や介護食品に使用されている増粘剤およびゲル化剤, 日調科誌, **39**, 233-239 (2006).
- 5) Clark, R., Influence of hydrocolloids on flavour release and sensory-instrumental correlations, In "Gums and Stabilisers for the Food Industry 11," eds. Phillips, G.O. and Williams, P.A., Royal Society of Chemistry, pp. 217-224 (2002).
- 6) Morris, E.R., Rheological and organoleptic properties of food hydrocolloids, In "Food Hydrocolloids, Structures, Properties, and Functions," eds. Nishinari, K. and Doi, E., Plenum Press, pp. 201-210 (1993).
- 7) Funami, T., Noda, S., Nakauma, M., Ishihara, S., Takahashi, R., Al-Assaf, S., Ikeda, S., Nishinari, K. and Phillips, G.O., Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy in relation to the rheological behavior in aqueous systems in the presence or absence of various cations. *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 8609-8618 (2008).
- 8) Funami, T., Noda, S., Nakauma, M., Ishihara, S., Takahashi, R., Al-Assaf, S., Ikeda, S., Nishinari, K. and Phillips, G.O., Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy (AFM) in relation to the rheological behavior in aqueous systems in the presence of sodium chloride. *Food Hydrocolloids*, **23**, 548-554 (2009).
- 9) Noda, S., Funami, T., Nakauma, M., Asai, I., Takahashi, R., Al-Assaf, S., Ikeda, S., Nishinari, K. and Phillips, G.O., Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy in relation to the rheological behavior in aqueous systems. I. Gellan gum with various acyl contents in the presence and absence of potassium. *Food Hydrocolloids*, **22**, 1148-1159 (2008).
- 10) Ikeda, S., Nitta, Y., Tlemsiripong, T., Pongsawatmanit, R. and Nishinari, K., Atomic force microscopy studies on cation-induced network formation of gellan. *Food Hydrocolloids*, **18**, 727-735 (2004).
- 11) Morris, V.J., Kirby, A.R. and Gunning, A.P., A fibrous model for gellan gels from atomic force microscopy studies. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **114**, 102-108 (1999).
- 12) Funami, T., Atomic force microscopy imaging of food polysaccharides. *Food Sci. Technol. Res.*, **16**, 1-12 (2010).
- 13) Al-Assaf, S., Katayama, T., Phillips, G.O., Sasaki, Y. and Williams, P.A., Quality control of gum arabic. *FFI Journal*, **208**, 771-780 (2003).
- 14) Islam, A.M., Phillips, G.O., Sljivo, A., Snowden, M.J. and Williams, P.A., A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, **11**, 493-505 (1997).
- 15) Funami, T., Zhang, G., Hiroe, M., Noda, S., Nakauma, M., Asai, I., Cowman, M.K., Al-Assaf, S. and Phillips, G.O., Effects of the proteinaceous moiety on the emulsifying properties of sugar beet pectin. *Food Hydrocolloids*, **21**, 1319-1329 (2007).
- 16) Funami, T., Nakauma, M., Ishihara, S., Tanaka, R., Inoue, T. and Phillips, G.O., Structural modifications of sugar beet pectin and the relationship of structure to functionality. *Food Hydrocolloids*, **25**, 221-229 (2011).

- 17) Funami, T., Nakauma, M., Noda, S., Ishihara, S., Al-Assaf, S. and Phillips, G.O., Enhancement of the performance of sugar beet pectin as an emulsifier. *FFI Journal*, **213**, 347-356 (2008).
- 18) Williams, P.A., Sayers, C., Viebke, C., Senan, C., Mazoyer, J. and Boulenguer, P., Elucidation of the emulsification properties of sugar beet pectin. *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 3592-3597 (2005).
- 19) Funami, T., Functions of food polysaccharides to control the gelatinization and retrogradation behaviors of starch in an aqueous system in relation to the macromolecular characteristics of food polysaccharides. *Food Sci. Technol. Res.*, **15**, 557-568 (2009).
- 20) Funami, T., Kataoka, Y., Noda, S., Hiroe, M., Ishihara, S., Asai, I., Takahashi, R. and Nishinari, K., Functions of fenugreek gum with various molecular weights on the gelatinization and retrogradation behaviors of corn starch-1 : Characterizations of fenugreek gum and investigations of corn starch/fenugreek gum composite system at a relatively high starch concentration ; 15 w/v%. *Food Hydrocolloids*, **22**, 763-776 (2008).
- 21) Funami, T., Kataoka, Y., Noda, S., Hiroe, M., Ishihara, S., Asai, I., Takahashi, R., Inouchi, N. and Nishinari, K., Functions of fenugreek gum with various molecular weights on the gelatinization and retrogradation behaviors of corn starch-2 : Characterizations of starch and investigations of corn starch/fenugreek gum composite system at a relatively low starch concentration ; 5 w/v%. *Food Hydrocolloids*, **22**, 777-787 (2008).
- 22) Funami, T., Kataoka, Y., Omoto, T., Goto, Y., Asai, I. and Nishinari, K., Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch. 2a. Functions of guar gums with different molecular weights on the gelatinization behavior of corn starch. *Food Hydrocolloids*, **19**, 15-24 (2005).
- 23) Funami, T., Kataoka, Y., Omoto, T., Goto, Y., Asai, I. and Nishinari, K., Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch. 2b. Functions of guar gums with different molecular weights on the retrogradation behavior of corn starch. *Food Hydrocolloids*, **19**, 25-36 (2005).

(平成 23 年 1 月 21 日受理)