

秋季藻類シンポジウム(2004. 11. 26)
「海藻産業の海外事情—現状と展望—」要旨

唐川 敦：カラギナン—原料海藻と世界の市場の現状—

はじめに

カラギナンは紅藻類の海藻から抽出される多糖類であり、硫酸基を持つガラクトランの一種である。カラギナンはこれらの海藻の基本的な構成成分として知られており、海藻の細胞壁や細胞間に存在している。カラギナンは、乾燥状態の原料海藻中に、一般的に30～60%、多いものでは70～80%含まれている¹⁾。

海外では古くから食品に使用されてきた歴史があり、その起源は600年前のアイランドであると言われている。アイランド地方の人々はその地方に生育するアイリッシュモスと呼ばれる海藻を天日乾燥して粉末にしたものを牛乳に入れ、加熱溶解してミルクデザートを作っていた。このアイリッシュモスとは現在でもカラギナン製造において原料海藻として使用されている *Chondrus crispus* の別名である。

19世紀初期にはアイリッシュモスの粉末の商取引が始まり、ビールのおり下げ剤、繊維用糊料としての用途でその市場を拡大していった。20世紀に入り、イギリスで精製抽出された物が工業的に生産されるようになってからは、これまでの海藻を粉末化したものから、精製品に徐々にその市場は移っていった¹⁾。その後第二次世界大戦の影響で寒天の供給が滞り、結果としてヨーロッパ、米国でカラギナンが本格的に生産されることとなった。現在では南米、アジアでも生産が行われている。また、カラギナンという名称は、アイランドの海藻集荷地の町であるカラギーンに由来しており、1959年にアメリカ科学会の有機化学部会で正式にカラギナンという名称が決定された。

日本に於いては同じ紅藻類から抽出した寒天が伝統的に使われていたが、1960年頃に欧米よりカラギナンが紹介されて以来、食品用のゲル化剤、増粘剤としての利用が始まった。当初は主にアイスクリームの安定剤として使用されていたが、カラギナンには寒天とは異なるゲルの特性があり、また他の多糖類には見られないような、タンパク質との反応性等の性質を持っているため、これらの特徴を利用した様々な用途に利用されている。

1. カラギナンの製造

1-1 原料海藻の生産

現在、カラギナンを含む紅藻類は数多く知られているが、工業的に生産が始まった当初は、*Chondrus crispus* が唯一の原料として利用されていた。その後、カラギナンの需要が世界的に年々増加したことから、カラギナンメーカーは、原料を長期間に渡って安定に確保するため、原料海藻となる他の種の調査を行った。その結果、現在では *Cottonii*, *Spinosum*, *Gigartina* 等の紅藻類が原料として使用されるようになり、その中でも *Cottonii*, *Spinosum* は、フィリピン、インドネシア

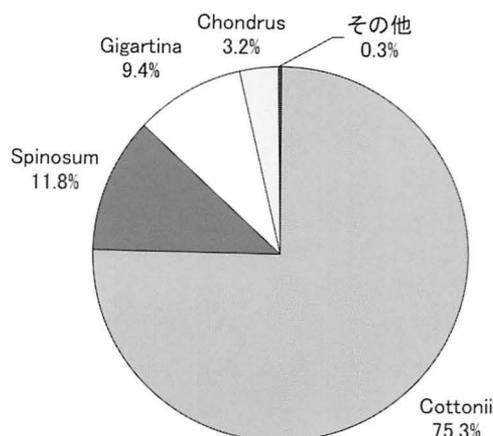


図1 原料海藻の生産量割合

で養殖による計画的な生産が行われている。原料海藻の養殖を行うことにより、(1) 天候の変動に左右されにくくなり価格が安定する、(2) 海藻採取の効率を良くすることができる、(3) 単一種を養殖することにより、純粋な原料を確保できる、(4) 特徴のある性質を持つカラギナンを含有する海藻やカラギナン含量の高い海藻を選択できる可能性がある、等の利点がある。

現在、世界で生産される原料海藻は年間170,000トン(乾重量)であり、その約65%はフィリピンで生産されている。原料海藻の種別で見ると *Cottonii* が最も多く、次いで *Spinosum* が多い(図1)。

原料海藻の価格は、ここ数年高値で安定しており、その原因としては世界的なカラギナンの需要の増加がある。特にロシア、東ヨーロッパ、アジアの需要の伸びが好調である。また、最近では中国が原料海藻を積極的に確保する動きを示していることから、今後も高値の状態が続くものと予想されている。

1-2 主要な原料海藻について(図2)

(1) *Cottonii* (*Kappaphycus alvarezii*)

以前は *Eucheuma cottonii* と呼ばれていたが、再分類により *Kappaphycus alvarezii* となった。商業的には *Cottonii* と呼ばれており、現在、最も収穫量の多い原料海藻である。主にフィリピン、インドネシア、タンザニアのザンジバル諸島等で養殖されている。 κ -カラギナンの原料として利用され、また半精製品である加工ユーケマ藻類の原料にも使用される。

Cottonii の養殖の方法には、海中に張られたロープを使う方法と浮かべた筏を使う方法の2つがある。ロープを使う方法は、まず海岸に近い浅瀬に約5～10mの間隔で2本の杭を立て、その間にプラスチック製のロープを海底から20～30cmくらいのところに張る。そのロープに小さな藻体をくく

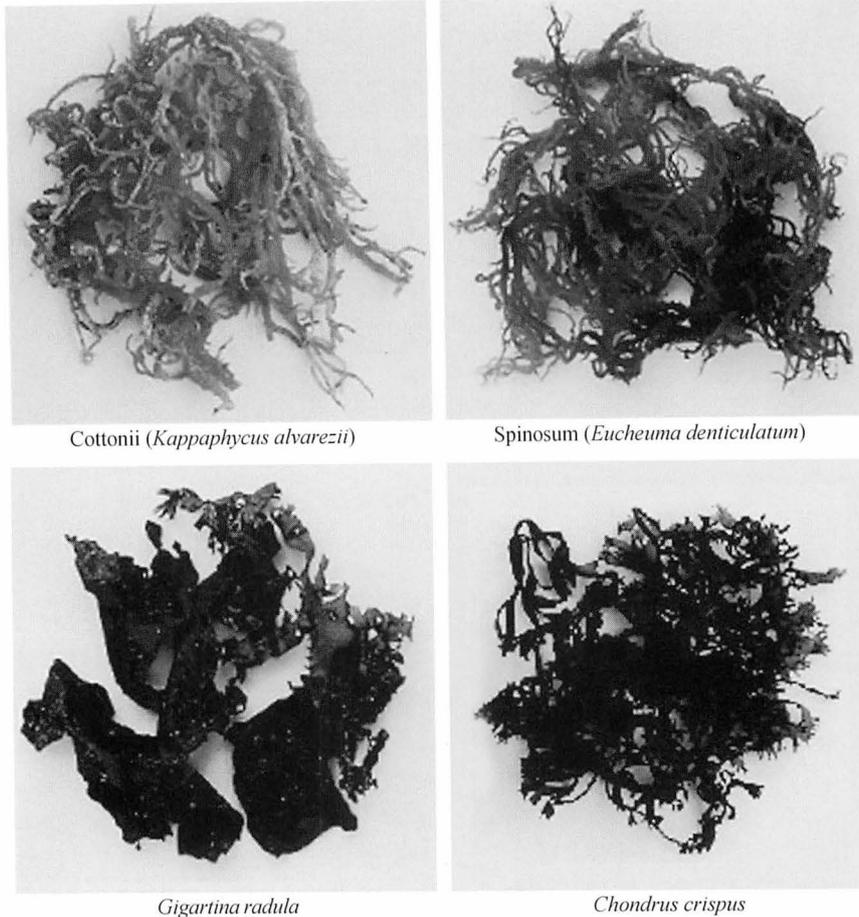


図2 主要な原料海藻

りつけ、10倍ほどの大きさになったら収穫するというものである。もう一つの筏を使う方法は、木や竹で組んだ筏の内側に10～15cm間隔でプラスチック製のロープを一方方向のみに平行に張り、そこに藻体をくくりつけるという方法である。この筏は海底にロープで固定されるが、海藻が大きくなり重量が増して沈みすぎる場合は、浮きをつけて沈みすぎないようにする。

(2) *Spinosum* (*Euचेuma denticulatum*)

ι-カラギナンの唯一の原料であり、以前は *Euचेuma spinosum* と呼ばれていたが、再分類により *Euचेuma denticulatum* となった。商業的には *Spinosum* と呼ばれている。 *Cottonii* と同じ地域で養殖されており、収穫量は *Cottonii* に次いで多い。養殖の方法も *Cottonii* と同じ方法が使われている。

(3) *Gigartina*

この *Gigartina* 属の紅藻類には、 *Gigartina skottsbergii*, *Gigartina canaliculata*, *Gigartina chamissoi*, *Gigartina pistillata*, *Gigartina radula*, *Gigartina acicularis* 等、カラギナンの原料となる種が多く知られており、チリ、ペルー、メキシコ、モロッコで採取されている。 *Gigartina* は藻体が大きいものでは全長5mになる種もあり、またカラギナンの含量が高い(35～50%程度)のが特徴である。 *Gigartina* から抽出されるカラギナンは、κタイプ、λタイプの混成品となる。

(4) *Chondrus crispus*

カラギナンの原料としては最も古い歴史をもつが、現在ではその数量は年々減少している。カナダのプリンス・エドワード・アイランド、ノバ・スコシア沿岸、フランス、スペイン、ポルトガルの北大西洋沿岸等で採取されている。藻体は全長10cm程度でパセリの様な形状をしている。 *Chondrus crispus* から抽出されるカラギナンは、κタイプ、λタイプの混成品となる。

1-3 カラギナンの製造方法と生産量

原料海藻は製造の前に付着している塩分や砂等の不純物を水で洗い落とした後、高温の水またはアルカリによって、組織中のカラギナンを抽出する。抽出液は濾過や遠心分離によって海藻の残渣が取り除かれる。カラギナンを単離する方法としては、塩化カリウムを添加、冷却してゲル化させた後に圧搾脱水するゲルプレス法、アルコールを添加して沈澱させるアルコール沈澱法の2つが一般的である。アルコール沈澱法は、ゲルプレス法に比べてコストが高いが、純度の高いカラギナンを製造でき、また、抽出可能なカラギナンのタイプが広い方法である。このようにして単離されたカラギナンは粉碎され、その用途に応じて一定の力価になるようにショ糖、塩類あるいはカラギナン同士を混合することで標準化される。また、精製カラギナンと区別して、 *Euचेuma* 属を原料海藻とし、その全藻をそのまま乾燥、粉碎したものをユーケ

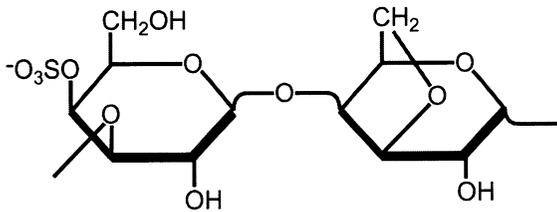
マ藻末、高温の水酸化カリウムで処理した後に乾燥、粉碎したものを加工ユーケマ藻類という。

2003年の資料によると、年間32,500トンのカラギナンが製造されている。その製造法による内訳は、ゲルプレス法が36%、アルコール沈殿法が38%、半精製品の加工ユーケマ藻類が26%であった。市場分析によれば、ゲルプレス及びアルコール沈殿法によって製造された精製カラギナンは年2%の割合で生産量が増加、加工ユーケマ藻類は年4~5%の増加が見込まれている。カラギナンの価格が高値で安定していることから、ゲルプレスの精製カラギナンと加工ユーケマ藻類を混合した安価な製品が市場に流通しており、数量を増やしている。

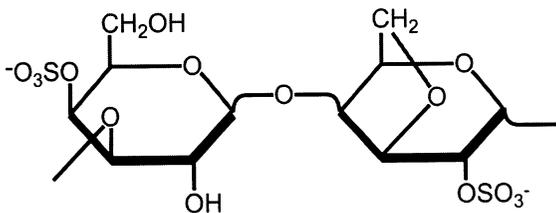
2. カラギナンの特徴と用途

2-1 カラギナンの構造

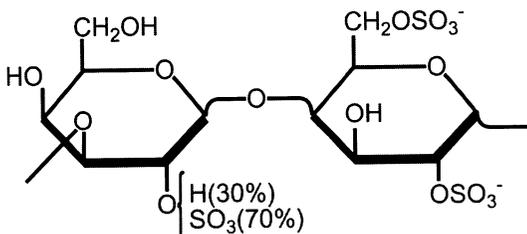
カラギナン分子の基本構造は2つのガラクトースから成る



カッパカラギナン



イオタカラギナン



ラムダカラギナン

図3 カラギナンの化学構造²⁾

二糖であり、これを反復単位として、500~2,000単位が結合している。カラギナンはその分子中のアンヒドロ基と硫酸基の量の違いから、 κ 、 ι 、 λ の3つのタイプに分類される。 κ タイプ、 ι タイプに見られるような、3,6-アンヒドロ基はカラギナンのゲル化性に寄与しており、逆に親水性の硫酸基はゲル化性を低くする。(図3)

2-2 ゲル化性

カラギナンの3つのタイプの内、 κ -、及び ι -カラギナンはカリウムイオンやカルシウムイオン等の陽イオンの存在下でゲル化する。これらの陽イオンはダブルヘリックスを会合させ、その構造をより強固なものにする。 κ -カラギナンは、カリウムイオンの増加に伴ってゲル強度が増加する。また、カリウムイオンとカルシウムイオンの両イオンが存在するとき κ -カラギナンのゲルは最も強くなる。 κ -カラギナンのゲルは脆くて離水しやすい性質がある。

一方、 ι -カラギナンは κ -カラギナンと異なりカルシウムイオンによって最も強いゲルを形成する。このゲルは内部強度が強い、弾力性に富む、離水しない、凍結・解凍に安定、といった性質を持つ。

2-3 増粘性

増粘効果に優れているカラギナンは ι -カラギナンであり、その水溶液はチキソトロピックな粘性を持っている。また、その粘度は、カルシウムイオンの添加で上昇する。例えば、25℃で0.5%の ι -カラギナン水溶液にカラギナン1gあたり40~60mgのカルシウムイオンを添加すると、その粘度は4~5倍上昇する。

λ -カラギナンはゲル化性が無く、冷水や低温のミルクに対して溶解性が高いという特性を利用した用途に使用されている。

2-4 他の多糖類との反応

κ -カラギナンのゲルは、脆く、離水が多いため、他のガム類を併用することによりその欠点を補うことができる。特にローカストビーンガムを κ -カラギナンと併用することが多いが、その他に ι -カラギナン、キサントガム、LMペクチン、コンニャクマンナン等も併用されることがある。

ローカストビーンガムを併用するとゲルの弾力性及びゲル強度が増し、離水が抑えられ保水性の優れたゲルになる。

2-5 タンパク質との反応

カラギナンは硫酸基を有したガラクトタンであることから水溶液のpHに関わらず負に荷電しており、他の荷電している高分子と反応する。例えばタンパク質との反応はその系のpHとそのタンパク質の等電点に著しく依存している。タンパク質がそれらの等電点以下のpHで溶解している系にカラギナンを添加すると不溶性の複合体を形成し沈澱を生ずる。この性質はタンパク質を含んだ廃水の処理やビール、清酒等の製造時において下げ剤として利用されている。

また、ミルク中では κ -カラギナンは、0.01~0.03%の添加率でミルクに構造粘性を与え、また0.1~0.2%の添加率でゲルを形成する。このように低い添加率で効果が高いのは、カゼインミセルが近接するカラギナンのダブルヘリックスの

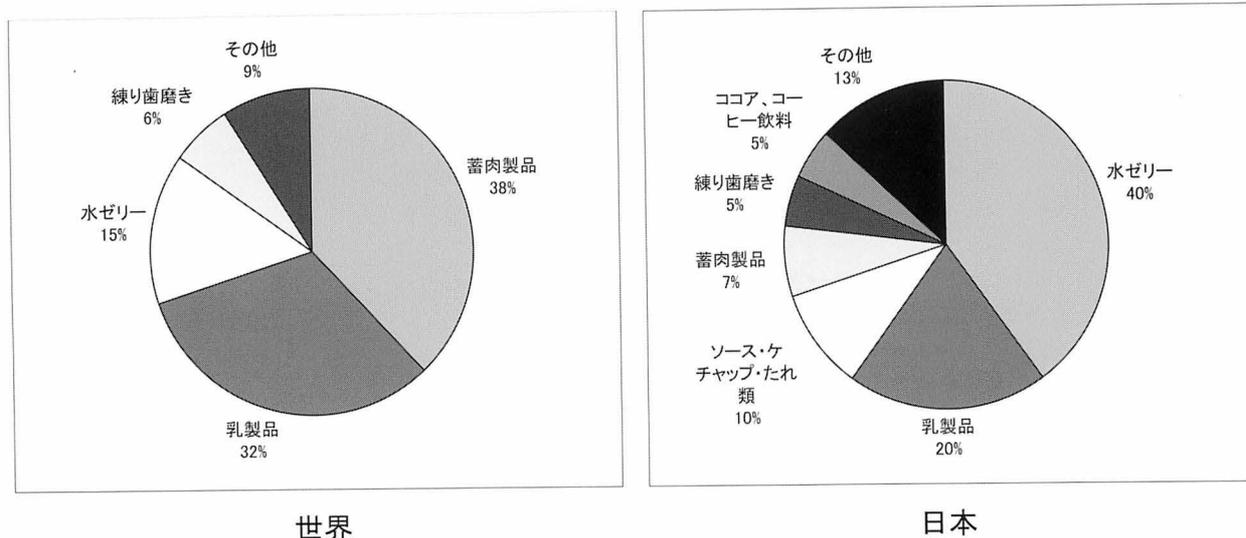


図4 カラギナンの用途別使用割合

ランダムな部位に結合することでヘリックス間の架橋となりネットワーク構造を強化することによるものと考えられている。

2-6 用途

カラギナンは前述の特性を生かして、主として食品用途に使用されている。現在、全世界で年間32,500トンのカラギナンが消費されているが、その用途別の使用割合の世界と日本の比較を図4に示した。その用途毎の割合は食文化の違いから世界と日本では異なっている。前述したように世界的にはカラギナンの需要が伸びており、年間約2%程度の伸びがあるが、日本市場は、ここ数年は横ばい状態で年間約1,400～1,500トンが消費されている。

次に主な用途について述べる(表1)。

①水ゼリー

κ -カラギナンは水系の食品にゲル化剤として広く使用

されている。例として、デザートゼリー、アスピックゼリー(魚や肉類を固めたゼリー)、水羊羹、ジャム及び缶詰等がある。添加量は0.2～1.0%程度で、通常は ι -カラギナンやローカストビーンガム等と併用されることが多く、その配合比率によって様々な食感のゲルを作ることが可能である。

ι -カラギナンは、その凍結解凍安定性、チキソトロピー性というユニークな性質から、冷凍ゼリーや低温充填が必要なゼリー類に使用することが出来る。

②乳製品

ミルク中に κ -カラギナンを0.02～0.03%の低濃度で添加すると、ミルク中のタンパク質と κ -カラギナンの複合体が出来、非常に弱いゲルのネットワークが形成される。このゲルには流動性があり、注いだり、飲用したりしたときにはゲルを確認出来ない程度である。このゲルの網目構造は、その中に不溶性の固体粒子やミルク中の脂肪球を補足することが

表1 カラギナンの用途例

用途例	GENU carrageenanのタイプの例	機能	添加量 (%)
デザートゼリー, ドリンクゼリー	SWG-J (κ , ゲル強度大) WG-108 (κ) WR-78-J (κ , ゲル強度大)	ゲル化	0.1～0.3
	J-J (ι)	離水防止	0.1～0.2
プリン, ミルクデザート	P-100-J (κ)	ゲル化	0.1～0.3
ヨーグルトゼリー, チーズ製品	LRA-50 ($\kappa \cdot \lambda$)	ゲル化	0.6～1.0
畜肉加工品	CHP-40i-J (κ) CHP-200 (κ)	保水性, 歩留まり向上	0.3～0.6
	K-100-J (κ)	懸濁安定, 口あたり改良	0.02～0.03
ココアミルク			
アイスクリーム	L-100-J (κ)	ホエイ分離防止, メルトダウン性の調節	0.01～0.02
ケチャップ	J-J (ι)	離水防止	0.1～0.2
インスタントムースパウダー, インスタントミルクセーキ	CSW-2 (κ , 冷水可溶) CJ (ι , 冷水可溶)	気泡の安定, ボディ感の付与, 増粘	0.2～1.2
	CSM-2 ($\kappa \cdot \lambda$, 冷ミルク可溶)	氷晶成長防止	0.07～0.6

出来るため、それらの分散を安定に保つ働きがある。チョコレートミルクではココアの粒子の沈降や脂肪球のクリーミングを防止するためにκ-カラギナンが使用されている。また、グアーガムやローカストビーンガムをベースにしたアイスクリーム安定剤は、アイスクリームミックスが分離（ホエイオフ）を起こすが、κ-カラギナンを併用すると、同様の効果でミックス中に弱いゲルが出来て、この分離を防止できる。

ゲル化や構造粘性の要求される牛乳製品には、普通その機能性とコスト的な理由によってカラギナンが用いられている。ミルクプリン等のミルクデザートでは、κ-カラギナンが0.05~0.6%程度の添加率で使用されるか、または澱粉やその他のゲル化剤と併用される。低温充填が必要な場合はι-カラギナンが0.3%程度添加される。

λ-カラギナンは、その粘性と溶解性を利用して、食感改良剤、安定剤として使用されている。例としては、冷水や冷ミルクに粉末を溶解するタイプの製品（インスタントのココアミルク、ミルクセーキ、ムース、アイスクリーム製品等）、ホイップクリーム、コーヒーホワイトナー等に使用される。

また、最近の用途開発より、チーズ製品にカラギナンを品質改良剤として利用できることが分かっている。クリームチーズにκ・λタイプのカラギナンを0.2~0.6%添加することで、離水の防止、滑らかで伸びの良い良好な組織の形成、ボディ感の付与といった効果が期待できる。プロセスチーズ製品の場合は、保水性の向上、食感改良、メルトダウンやスライス性の改善に効果がある。また、低脂肪、低タンパク質含量のチーズ製品、イミテーションチーズ等の製品の品質を改善することが出来る³⁾。

③畜肉製品

畜肉製品の保存方法の一つとして、古くから塩漬け（キュアリング）が利用されてきた。この方法では、肉組織に食塩、リン酸塩、亜硝酸塩等を溶かしたピクル液をインジェクションやマッサージによって浸透させるが、このピクル液にκ-カラギナンを使用することで保水性や歩留まりの向上、スライス性等の品質を改良することが出来る。κ-カラギナンはピクル液に分散された状態で肉組織に浸透させ、

その後の加熱によって肉中で溶解し、最終的に肉組織中でゲルのネットワークを形成して、その効果を発揮する。

④その他の食品用途

その他の食品用途として、ベーカリー用のタルトグレースや無糖ジャムのゲル化剤、ケチャップ類の離水防止剤、あん類やフラワーペーストの離水防止、艶出し剤及びドレッシング類の懸濁安定剤としてカラギナンが使用される。また、ビールや清酒の製造においては、タンパク質性の不純物を沈澱させるための加工助剤（おり下げ剤）として使用される。

⑤食品以外への応用

食品以外の用途として、カラギナンは芳香剤や練り歯磨きで使用されている。練り歯磨きにおいては、その効果的な保水力、及び弱い水ゲル形成力、そしてそのゲルが酵素的分解に対して安定であるという性質から、増粘剤として0.4~1.0%の添加率で使用されている。カラギナンの使用によりペーストの保水性、フレーバーリリース及びびすずぎ性が向上する。写真用のフィルム⁴⁾においては、カラギナンはゼラチンのゲル溶解温度を高めるために使用できる可能性があり、また、皮膜形成能があるので、シャンプーのコンディショナーや錠剤のコーティング剤として適している。また強い水ゲル形成力、ゲル中での溶質の拡散性を持つことから、カラギナンは固定化酵素や固定化菌体のゲル化剤⁵⁾として使用されている。

3. 新規のカラギナン製品（ゼラチン代替物としてのカラギナン）

ゼラチンは、その特性を利用してゼリー、グミキャンディー、マシュマロ、ヨーグルト等の食品に広く用いられている。ゼラチンは牛や豚の骨、皮等が原料であることから、特に欧米諸国では、ベジタリアン用や宗教的な理由により植物由来のゼラチンの代替物の需要があった。しかしながら、既存のゲル化剤では、ゼラチンの柔らかくて弾力があるゲルの物性や滑らかな食感を模倣するまでには至らなかった。また近年では狂牛病の影響もあり、植物性の原料によるゼラチン代替物が求められるようになった。

CP Kelco社では、新しい原料海藻と新しい抽出法から製造

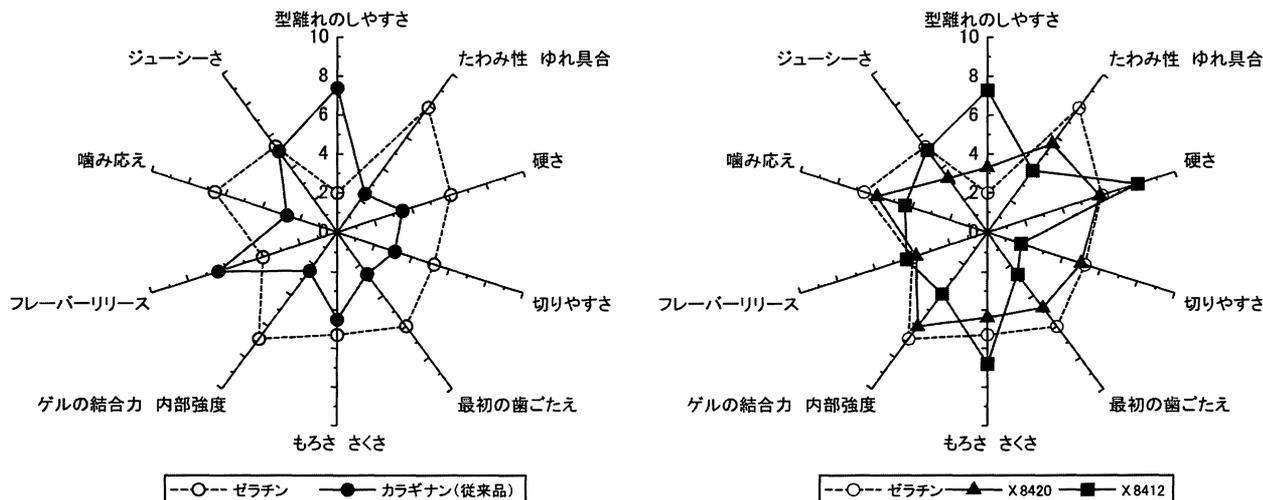


図5 スパイダーダイアグラムによる物性の評価

されたカラギナンが、既存のカラギナンと比べて、よりゼラチンに近い物性のゲルを作ることを見だし、このカラギナンを新規のゼラチン代替物 GENUTINE™ として販売している。

3-1 GENUTINE™ のゲルの物性

GENUTINE™ の開発は、ゼラチンの重要な特性の一つであるゲル化性に着目し、ゼラチンのゲルの特徴を官能試験により分析することから始められた。その官能試験はゼラチンのゲルの物性を表すのに適するように考えられている。具体的には以下の10項目について、各10点満点で評価し、その値をスパイダーダイアグラム(図5)と呼ばれるグラフにして評価を行った。

- ①型離れのしやすさ:ゲルをカップから取り出す時に、カップの内側にゲルが残る程度。
- ②たわみ性, ゆれ具合:ゲルを揺らしたときのゲルの振動の速さ, 程度。
- ③硬さ:2本の指でゲルの上面を2~3回押したときに感じる硬さ。
- ④切りやすさ:スプーンでゲルを1さじ分, 切り取ろうとする時の切り取り易さ。
- ⑤最初の歯ごたえ:ゲルを口に入れて噛む時, 最初にゲルに歯が入る際に感じる抵抗力。
- ⑥もろさ, さくさ:ゲルを口に入れて3回噛んだ後に, どの程度ゲルが壊れて小片になるか。
- ⑦ゲルの結合力, 内部強度:口の中でゲルを3~6回噛んだ時に感じられるゲルの強さ。
- ⑧フレーバーリリース:ゲルを舌と口の間に挟み, 力を加えた時に感じるフレーバーリリースの早さ。
- ⑨噛み応え:ゲルを噛み砕こうとする時に, 細くなるまでに要する力。
- ⑩ジューシーさ:ゲルを飲み込もうとする直前に感じられる, ゲルから染み出る離水の程度。

ゼラチンのゲルの物性を, この官能試験及び数種の分析方法を用いて明らかにし, よりゼラチンに近いゲルの物性を示すカラギナンを製造するための原料, 製造法を検討した結果, 今までになかったゼラチン代替物としてGENUTINE™が開発された。また, GENUTINE™は, ゼラチン代替を目的として開発されたゲル化剤ではあるが, その特徴のあるゲルの性質を利用, また他のカラギナンタイプとの組み合わせにより, 多様な食感を製品に与えることが可能である。

3-2 GENUTINE™ の用途と特徴

GENUTINE™を, 水ゼリー, ミルクゼリー, アスピックゼリー等のゼリー類, ムース類, グミキャンディー等のコンフェクショナリー類に使用した時, 次のような特徴がある。

①ゼリー用

- ・容器からの型離れが良好である。
- ・ゼリーがゼラチン類似の「たわみ性」や「弾力性」を示す。
- ・スプーンですくうときの感触がゼラチンと類似, 寒天等の従来のゼラチン代替品に比べて「さくい」感じがない。
- ・最初の食感又は噛みごたえが, ゼラチンのような「弾力性」と「粘着性」を示す。
- ・噛むと口中でゼリーが細かく散らばり, ゼラチンのような「口どけ状態」に近い食感が得られる。
- ・ゼリーの粘着性が「ゼラチンのような食感」を感じさせる。
- ・ゼリーのフレーバーリリースが良好。また, 最初の噛みごたえはチューインガムのような感じとなるが, ゼリーが細かく口中に散らばり, フレーバーリリースが良いこともあり, ゼラチンゼリーのようなジューシー感が得られる。

②ムース用

- ・製品輸送中も安定した泡が保たれる。
- ・離水の少ないムースを作ることが可能。
- ・ボディ感を付与し, 口当たりを改善することが可能。

③コンフェクショナリー用

- ・製品のゲル化速度, 離型性を向上。
- ・最終テクスチャーを他のゲル化剤よりも早く得ることが可能。
- ・チューイーで弾力のある(ゼラチンと類似した)食感が得られる。
- ・柔らかい食感又はしっかりした食感のグミを製造することが可能。
- ・耐熱性のあるグミキャンディー・マシュマロが得られる。

おわりに

以上, カラギナンの製造及びその利用の現状, カラギナンの性質, 新しいカラギナン製品について述べてきた。現在, 世界的にカラギナンの需要が伸びており, この傾向は暫く続くと予想されている。日本に於いては, 水ゼリーのブーム以降, カラギナンを利用したヒット商品で目立つものはないが, 今後, 消費量を拡大するためには, 新しい性質のカラギナン, 新しい利用法を開発, 紹介していくことが重要である。

参考文献

- 1) Georg H. Therkelsen, in "Industrial Gums 3rd ed.", ed. Roy L. Whistler and James N. BeMiller, p.146 (1993)
- 2) Georg H. Therkelsen, in "2cIndustrial Gums 3rd ed.", ed. Roy L. Whistler and James N. BeMiller, p.155 (1993)
- 3) Christian Gilleladden, and Gerd Frank Pedersen, "Hercules Food Gums in Cheese Applications", Copenhagen Pectin A/S(1998)
- 4)「GENU HANDBOOK」Copenhagen Pectin A/S, 三晶株式会社 p.219 (1986)

(三晶株式会社 中央研究所)