

紅藻フノリを利用した機能性飲料の開発

太田智樹・田中 彰・吉川修司

Development of Functional Beverage from Funori (*Gloiopeltis furcata*) polysaccharide

Tomoki OHTA, Akira TANAKA and Shuji YOSHIKAWA

To develop a functional beverage from funori polysaccharide containing funoran, we investigated the removal of arsenic in funori and the optimal extraction condition to reduce the high viscosity. Among the various pre-treatment methods tested, the arsenic in funori material was removed the most effectively by ethanol washing. The viscosity of the polysaccharide extract by heating with citrate was remarkably reduced and resulted in a significant increase in the content of polysaccharide, funoran. From these results, a technology of processing the functional beverage containing funoran was established.

海藻は食物繊維やミネラルなどを多く含み、日本では古くから健康性豊かな食品原料として利用されてきた。さらに近年の健康志向の高まりから海藻の健康機能を活かした食品開発が活発に行われ、その市場は急速に拡大してきている。海藻の健康機能に関してこれまで多くの研究が行われ、特に海藻特有の多糖類についてはミネラル排除作用による高血圧抑制やコレステロールの低減、また抗腫瘍性などの生理機能が報告されている^{1)~5)}。このように機能性の高い海藻多糖の中でも、最近紅藻類のフノリに含まれる酸性多糖類の一種であるフノランの機能が注目され健康素材として利用されている。フノランは前記した褐藻類と同様の活性を有することが知られる⁶⁾ 他、歯のプラーク形成阻害能や再石灰化促進作用など多様な機能が明らかにされ⁷⁾⁸⁾、特定保健用食品としても利用されている。一方、フノランを含むフノリ抽出物は非常に粘度が高く、また海藻特有のヒ素も過剰に含むことから食品へ利用する際に大きな問題となる。特に飲料へ利用するためにはヒ素の除去が前提となるばかりでなく、粘度の低減化が求められる。そこで、本研究ではヒ素の除去と粘性の低減化について検討を行い、フノ

ランを活用した生活習慣病予防機能に優れた飲料製品の開発を試みた。

実験方法

(1) フノリ粉末の調製

北海道えりも町沿岸で採取されたフクロフノリの乾燥品を(株)海苔の田畑より供与を受け、試料として用いた。この乾燥フクロフノリをクロスビーダーミル (0.5 μ m メッシュ) で粉碎し、粉末化したものを実験に用いた。

(2) フノリ中のヒ素除去の検討

フノリからのヒ素除去についてはエタノールによる洗浄、またフノリ抽出物からの除去については活性炭および市販の金属キレート剤 (キレストファイバー-GCP, GPY の2種) を用いて検討を行った。すなわち、エタノール洗浄については乾燥フノリに10~30倍量の80%エタノールを添加して一定時間攪拌後、エタノールを除去、乾燥し、ヒ素含量を測定した。また、活性炭およびキレート剤処理については、フノリ粉末に100倍量(1%)の蒸留水を加えて加熱抽出(98°C・2時間)して得られた抽出物200 mlに各処理剤5g加えて一夜攪拌し、ろ過後

のろ液についてヒ素含量を測定した。

(3) フノリ抽出物の粘度低減化に関する検討

フノリ抽出物の粘度低減化については、フノリ粉末に100倍量の蒸留水と種々濃度で各有機酸を添加して加熱抽出(98°C・2時間)した時の粘度変化について検討した。すなわち、酢酸、クエン酸およびアスコルビン酸の3種の有機酸類について0~0.5%濃度範囲で検討を行った。また、同様に有機酸添加時の最適抽出条件(加熱温度と加熱時間)の検討を行った。

(4) 粘度の測定

フノリ抽出物の粘度測定は、DIGITAL VISCOMETER DVH-EII (TOKIMEC製)を使用し、コンプレートタイプ(角度1°34′, 半径24 mm)の測定ロータにより、回転数100 rpm, 測定温度25°C, 使用液量1.2 ml, 測定時間20分で行い、3回繰り返して測定した。

(5) 成分分析

一般成分は常法により分析した。金属イオンは湿式灰化後、1%塩酸溶液で定容してから日立ゼーマン偏光型原子吸光光度計(HITACHI Z-6100)により分析した。なお、ヒ素分析については水素化物付属装置を用いて定量した。

(6) フノラン含量の測定

フノリに含まれるフノラン含量は以下のように測定した。すなわち、1%フノリ抽出物に5%塩化セチルピリジウム(CPC)を2倍量加え、生成する沈殿を遠心分離(3,000 rpm・15分)によって回収した。回収した沈殿は数回蒸留水で洗浄して回収した後、4 MKClを500 mL加えて37°Cで2時間攪拌溶解した。溶解した液に4倍量のエタノールを加えてフノランを沈殿させるとともに遊離のCPCを除去し、得られた沈殿を減圧ろ過によって回収した。回収した沈殿は45°Cで乾燥してエタノールを除去した。回収、乾燥した沈殿を再び1 Lの蒸留水に溶解し、pH 7.0に調整した後、0.2%量のトリプシンを加えて30°Cで20時間タンパク質を分解した。分解後、95°Cで30分間加熱して反応を停止してから室温まで冷却し、それを蒸留水に対して3回透析を繰り返した。透析した液に4倍量のエタノールを加えて粗フノランを得た。得られた粗フノランは45°Cで乾燥し、重量を測定した。

(7) フノランを活用した飲料の試作と保存性の検討

飲料の試作は1および2%濃度のフノリ抽出物を用いて、クエン酸濃度に対する糖の添加濃度を検討するとともに、風味付けとして梅およびゆず果汁を添加したものについて官能評価した。また、保存性は1%フノリ抽出物に対し、ゆず果汁1%を加えたものについて冷蔵下

(10°C)で、0, 2週間, 1, 2, 3ヶ月間保存し、一般生菌数と大腸菌群を測定することにより検討した。

結果および考察

本研究で用いたフノリ粉末の一般成分と無機成分の含量をTable 1と2に示した。他の海藻と同様に糖質が主要成分であり、またナトリウム、カリウムを主とする多くの無機成分を含有していた。前記した無機成分の他に、海藻にはヒ素が含まれ、飲料加工する際には過剰なヒ素の除去が必要となる。そこで本研究では各種処理方法を比較検討し、フノリ原料やその抽出物からヒ素の除去を試みた。フノリ原料からのヒ素の除去は抽出目的となるフノラン成分が水溶性のためそれが漏れにくいアルコール洗浄による前処理方法を検討した。その結果、10~30倍量の80%エタノールで洗浄することにより大幅な減少が認められ、約1/3以下にヒ素含量が低下し、さらに60~80°Cで加温することで、より多くのヒ素が除去できることが明らかとなった(Fig. 1)。フノリ抽出物での除去は活性炭および市販のキレート剤を利用して処理を行った。その結果、活性炭では約半分以上のヒ素を除去できたが、その他の有用成分も吸着されてしまい実用性は低いものと考えられた。また、市販のキレート剤ではフノリ抽出物のヒ素はほとんど除去されなかった(Fig. 2)。以上の結果から、本実験の範囲ではエタノール洗浄によるヒ素の除去が最も効果的であることが明らかとなった。

次にフノリ多糖抽出物の粘度低減化について検討した。良質なフノリほどその多糖抽出物は非常に高粘度とされているが⁹⁾、飲料に利用する場合はその粘度が障害となる。また、高粘度の抽出物は生産効率にも影響するため、粘度を下げる必要がある。そこで、本研究では粘度低下を図るため、通常食品加工で用いられる各種有機酸を添加し、酸性下での加熱による粘度低下を試みた。その結果、用いた有機酸はいずれも添加量0.05%以上で

Table 1 Chemical composition of funori powder (%)

Moisture	Protein	Fat	Carbohydrate	Ash
9.3	12.2	0.7	56.5	21.3

Table 2 Mineral contents of funori powder (mg/100 g)

Na	K	Ca	P	Mg	Fe	Zn	Cu
4,534	1,488	347	164	759	14	1.7	0.3

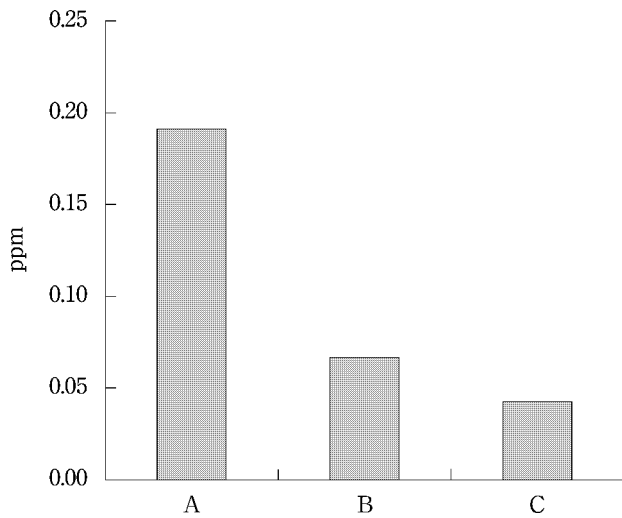


Fig. 1 Removal of arsenic in funori powder by ethanol washing.

A: Material, B: After washing 3 times with 10-fold 80% ethanol, C: After washing with 10-fold 80% ethanol at 80°C for 3 hours.

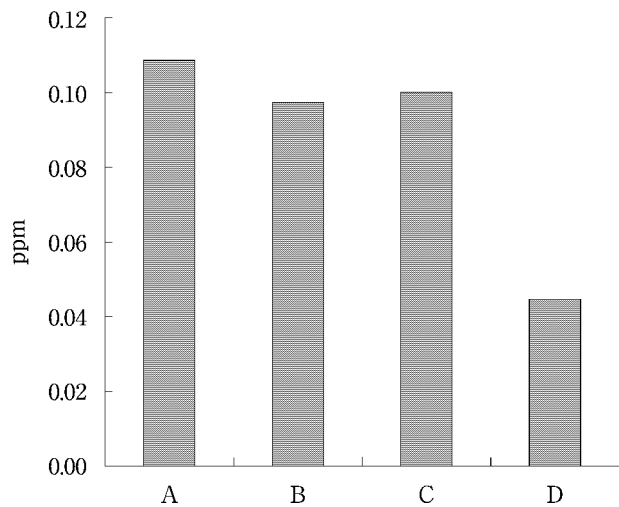


Fig. 2 Removal of arsenic in the funori extract with commercially available adsorbent.

A: Extract, B: Chelest fiber GRC, C: Chelest fiber GPC, D: Activated charcoal.

フノリ抽出物の粘度を大幅に低下させることが明らかとなった (Fig. 3). 特にクエン酸, 酢酸では少量の添加で効果が大きく, 添加濃度 0.1% でほぼ水と同程度の低粘度化が可能であった. この粘度低下は, フノリに含まれるフノランやその他の高分子多糖成分が低 pH 下での加熱により, 糖鎖同士が解離を起こすと同時に, 部分分解されて低分子化した結果と考えられる. さらに, 最も粘度低下効果の高かったクエン酸について加熱温度および時間について検討を行った. 0.5% クエン酸添加時では加温

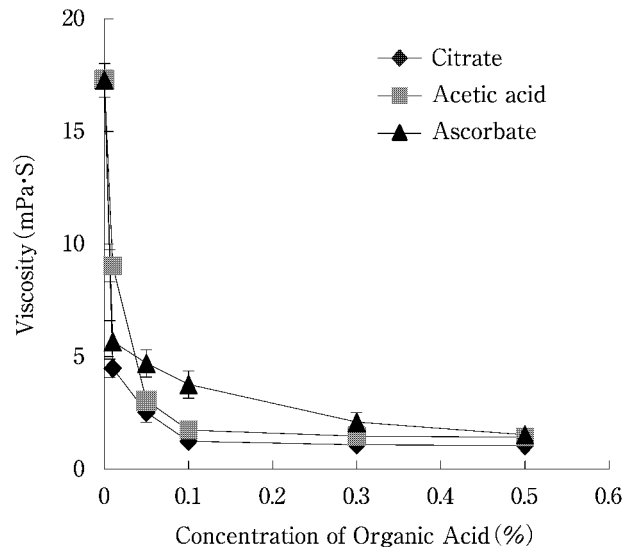


Fig. 3 Effects of addition of organic acids on the viscosity of the funori extract.

Extraction with each organic acid was performed by heating for 2 hours at 98°C.

とともに粘度は低下するが, 水と同程度の粘度まで低下させるためには 80°C 以上の加熱が必要であった (Fig. 4). また, 同温度以上で加熱する場合, 30 分での加熱で大幅に粘度低下したが, 水と同程度の粘度にするためには 90 分以上必要であることが明らかとなった (Fig. 5). 本抽出条件におけるフノランの回収率は約 26% であり, クエン酸を加えない場合 (16.7%) と比べて回収率が高まることも明らかとなった. これはフノランが酸性多糖であること, またクエン酸を加えない場合に比べて過効率が高まり, 抽出物のロスが減少したためと考えられた. 以上のことから, クエン酸を用いた抽出方法は安価で安全な方法であり, また目的となる機能性多糖フノランの抽出率を高め, さらに生産性や保存性も高めることから合理的な抽出条件と考えられた. なお, クエン酸を加えて抽出した場合, フノランは抽出液 100 ml 当たり約 260 mg 含有していた.

得られたフノリ抽出物から様々なタイプの飲料の試作を試みた結果, ゆず果汁を添加することにより海藻特有の臭みを大幅に軽減でき, 健やかなイメージの飲料製品を開発することが可能となった. また, クエン酸添加による低 pH のため長期保存が可能であり, 少なくとも 3 ヶ月間は外観や味にほとんど変化がなく, 微生物学的品質も全く問題ないものであった. これまで健康機能を有するフノリフノランを利用した様々な製品が展開されているが, 飲料製品はなく, 本研究により初めて飲料製品化が可能となった.

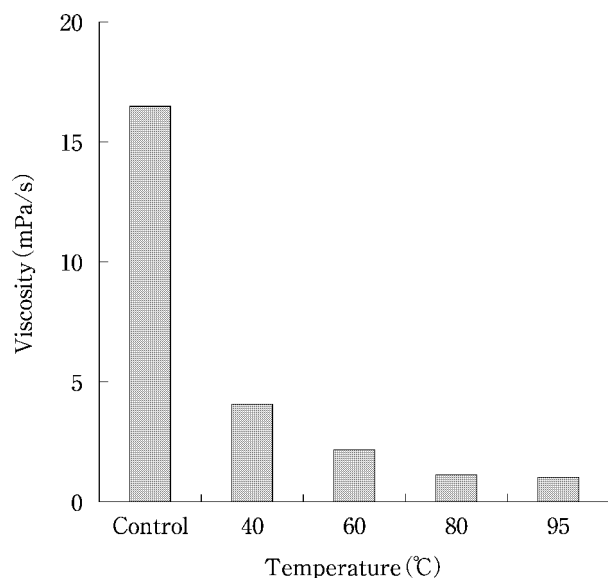


Fig. 4 Effects of heating temperature on the viscosity of the funori extract.

Extraction was performed by heating for 2 hours with 0.5% citrate. The control sample was extracted by heating at 98°C for 2 hours without citrate.

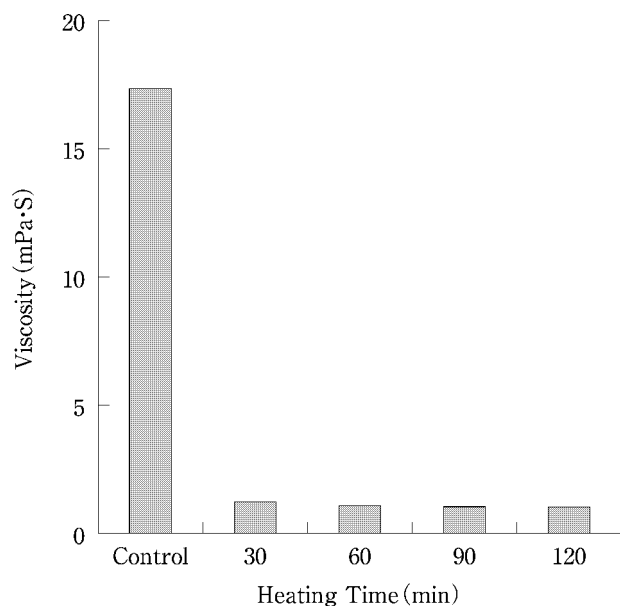


Fig. 5 Effects of heating time on the viscosity of the funori extract.

Extraction was performed by heating at 98°C with 0.5 % citrate.

The control sample was prepared as in Fig. 4.

要 約

フノリに含まれる多糖成分フノランを活かした飲料の開発するためにヒ素の除去と抽出条件について検討した。フノリに含まれるヒ素の除去はエタノール洗浄が最

も効果的であった。フノリ多糖の抽出はクエン酸添加による加熱抽出が最も低粘度化でき、またフノラン含量を高めることが明らかとなった。これらの技術開発により低粘度のフノラン含有機機能性飲料を開発することが可能となった。

参 考 文 献

- 1) Jimenez-Escrig, A., Goni and Cambrodon I., Nutritional evaluation and physiological effects of edible seaweeds. *Arch. Latinoam Nutri*, 114-120 (1999).
- 2) Riou, D., Collic-Jouault, S., Pinczon du Sel, D., Bosch, S., Siavoshian, S., Le Bert, V., Tomasoni, C., Sinquin, C. Durand, P and Roussakis, C., Antitumor and antiproliferative effects of a fucan extracted from *ascophyllum nodosum* against a non-small-cell bronchopulmonary carcinoma line. *Anticancer Res.*, 16, 1213-1218 (1996).
- 3) Zhuang, C., Itoh, H., Mizuno, T. and Ito. H., Antitumor active fucoidan from the brown seaweed, *umitorano* (*Sargassum thunbergii*). *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 59, 563-567 (1995).
- 4) Itoh, H., Noda, H., Amano, H., Zhuang, C., Mizuno, T. and Ito. H., Antitumor activity and immunological properties of marine algal polysaccharides, especially fucoidan, prepared from *Sargassum thunbergii* of Phaeophyceae. *Anticancer Res.*, 13, 2045-2052 (1993).
- 5) Ellouali, M Boisson-Vidal, C., Durand, P. and Jozefonvicz, J., Antitumor activity of low molecular weight fucans extracted from brown seaweed *Ascophyllum nodosum*. *Anticancer Res.*, 13, 2011-2019 (1993).
- 6) Ren D., Noda H., Amano H. and Nishizawa K., Antihypertensive and antihyperlipidemic effects of funoran. *Fisheries Sci.*, 60, 423-427 (1994).
- 7) Sato S., Yoshinuma N., Ito K., Tokumoto T., Takiguchi T., Suzuki Y. and Murai S., The inhibitory effect of funoran and eucalyptus extract-containing chewing gum on plaque formation. *Journal of Oral Sci.*, 40, 115-117 (1998).
- 8) Saeki Y., Kato T. and Okuda K., Inhibitory effects of funoran on the adherence and colonization of oral bacteria. *Bull. Tokyo dent. Coll.*, 37,

-
- 77-92 (1996). 年度青森水研報, 50-51 (2000).
- 9) 大澤幸樹, フノリの品質評価に関する検討, 平成 12