

[報 文]

電子線照射によるシュガービートおよび シトラスペクチンの機能特性変化

片山 豪^{1,2)}, 中馬 誠¹⁾, 等々力節子³⁾, 多田幹郎²⁾

¹⁾ 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社 (〒 561-8588 大阪府豊中市三和町 1-1-11)

²⁾ 国立大学法人岡山大学大学院 (〒 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1)

³⁾ 独立行政法人食品総合研究所 (〒 305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12)

Changes in functional properties of sugar beet and citrus pectins by irradiation with electron beam

Tsuyoshi KATAYAMA^{1,2)}, Makoto NAKAUMA¹⁾, Setsuko TODORIKI³⁾ and Mikiro TADA²⁾

¹⁾ *San-Ei Gen F.F.I., Inc., 1-1-11 Sanwa-cho, Toyonaka, Osaka 561-8588 Japan*

²⁾ *Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530 Japan*

³⁾ *National Food Research Institute, 2-1-12 Kannon-dai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642 Japan*

Summary

Changes in functional properties of pectin extracted from sugar beet or citrus peel by electron beam in solid state or aqueous solution were investigated. Citrus pectin (CP) was degraded at both solid state and aqueous solution by irradiation with electron beam. Sugar beet pectin (SBP) was degraded at solid state but in aqueous solution at high concentrate was polymerized by irradiation with electron beam. SBP polymerized by electron beam formed hydrogel. This hydrophilic polymer was useful as water absorbent. Moreover, it was confirmed that the emulsification stability and acidified milk beverage stabilization of SBP was enhanced by electron beam.

Key words: sugar beet pectin, citrus pectin, polymerization, electron beam, irradiation

はじめに

食品の殺菌,あるいは食品加工技術への利用を目的として電子線を照射する場合,対象食品ないしは食品素材本来の機能特性への影響を調べる必要がある。加工食品産業においては,食品に食感やゲル化,増粘,結着,乳化などの機能特性を付与する目的で,様々な食品多糖類が使用されている¹⁾。一般に多糖類に電子線を照射すると粘性が低下する現象が知られており,この粘度低下は主に電子線による糖鎖の切断に起因している²⁾⁻⁵⁾。

一方,カルボキシメチルセルロース(CMC)を高

濃度水溶液状態(ペースト状態)で照射すると,粘度増加,ゲル化等高分子化を示唆する現象が見られ⁶⁾,吸水剤など工業分野での活用が今後期待されている。しかしながら,電子線を照射することによる天然多糖類の食品中での機能特性の向上について検討した文献は少ない。

ペクチンは果実や根菜の皮を酸で抽出することによって得られるポリガラクトロン酸を主成分とする天然多糖類であり,加工食品産業の場で乳化剤,酸性乳飲料中での乳タンパクの安定剤,離水防止剤,結着剤,増粘剤等様々な用途に用いられている。

本研究においては,粉末状態と水溶液,ペースト

状態(高濃度水溶液)のシトラスおよびシュガービート由来のペクチンに放射線を照射し、その機能特性におよぼす影響を、分子量分布、粘度、ハイドロゲル生成量によって評価し、さらに照射されたペクチンの食品用途での機能特性の向上効果について検討した。

実験方法

1. ペクチン

本研究ではシュガービートペクチン(SBP)は、甜菜を酸溶液で抽出した多糖類粉末(三栄源エフ・エフ・アイ株式会社製:分子量45万,乾燥減量10%)を用いた。シトラスペクチン(CP)は、レモンライムの皮を酸溶液で抽出した多糖類粉末(三栄源エフ・エフ・アイ株式会社製:分子量20万,乾燥減量10%)を用いた。

2. 照射

SBPとCPの粉末および3%, 5%(W/W)水溶液もしくは10%, 20%, 35%(W/W)ペースト(高濃度水溶液)(以下,それぞれ10%, 20%, および35%ペーストと表記する)各50gを,厚さ0.04mmのポリエチレン袋(ユニパック社製:横140mm×縦200mm)に試料の厚さが約3mmになるように入れて均一な状態とした。これらの試料に,ヴァンデグラフ型電子加速装置(NHV社製)を用いて加速電圧0.8MV,線量率600kGy/hrの条件で,吸収線量が2.5, 5, 10または30kGyとなるように電子線を照射した。吸収線量はフリッケ線量計で校正したCTA線量計(FTR-125, Fuji Photo Film Co. Ltd.)を用いて測定した⁷⁾。

3. 分子量および回転二乗半径

分子量と分子の大きさを示す回転二乗半径は,多角度光散乱検出器(MALLS)と屈折率検出器を接続したゲル濾過クロマトグラフィー(カラム:OHpak SB-806M HQ, 温度:25℃, 流速:0.5ml/min, 溶出溶媒:50mM NaNO₃)によって測定し,測定結果をASTRA Ver. 4.5(Wyatt Technology製)を用いて求めた⁸⁾。

4. ゲル分率と膨潤率

未照射および照射試料を乾燥した後,1.00g(A)を正確に量り,これに1000gの水を添加し,室温でよく混合し,16時間放置した。これを100meshの金網でろ過し,ろ過残渣の重量(B)を測定した。さ

らに,このろ過残渣を乾燥させた後の重量(C)を測定し,下式よりハイドロゲル分率と膨潤率を求めた。

$$\text{ハイドロゲル分率(\%)} = (C)/(A) \times 100$$

$$\text{膨潤率(倍)} = (B)/(A) \times 100$$

5. 粘度

未照射および照射試料をイオン交換水にて適宜希釈して,3%水溶液を調製した。この試料溶液の20における粘度をB型回転粘度計(BL型,トキメック製)を用い,回転数60rpmにて測定した。

6. 乳化性および乳化安定性

未照射および照射試料をそれぞれイオン交換水に溶解し,3.5%ペクチン水溶液850gを調製し,これに防腐目的で安息香酸ナトリウム1gとpH調整目的でクエン酸1gを添加混合した。この液に,中鎖トリグリセライド(オクタン酸・デカン酸トリグリセライド)であるO.D.O(日清オイリオ株式会社製)150gを添加し,Nano-Mizer NM2(吉田機械興業株式会社製)を用いて圧力75MPaで3回ホモジナイズすることによりエマルジョンを調製した。得られた各エマルジョンについて,乳化直後および5, 25, および40℃で30日間保存した後のメジアン粒子径を,レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-1100(島津製作所株式会社製)を用いて測定した。

7. 酸性乳飲料安定性

SBP 0.4%, ショ糖7%および脱脂粉乳3%からなる酸性乳飲料(PH 3.8)を調製し,調製1日後および7日後における不溶物生成量から酸性乳飲料安定性を評価した。すなわち,酸性乳飲料70gを遠心分離機で20分間,1900gで30min遠心分離し,不溶物を強制的に沈殿させ,得られた沈殿重量を測定することにより,強制沈殿率として算出した。

実験結果および考察

1. 電子線照射によるSBPおよびCPの分子量および粘度変化

粉末状態および20%ペースト(高濃度水溶液)のSBPおよびCPに電子線照射した時の分子量と回転二乗半径をTable 1に,粘度をTable 2に示した。

粉末状態で電子線照射することにより,SBP,CPの両ペクチンにおいて,重量平均分子量とその分子の大きさを示す回転二乗半径は吸収線量に比例して低下した。また,粘度については,吸収線量に比例して大きく低下した。一方で,20%ペーストに電子

Table 1 Molecular weight parameters of irradiated pectins in solid state and 20% paste.

Dose (kGy)	Solid State (Spray Powder)				20% paste ¹⁾			
	SBP		CP		SBP		CP	
	Mw ²⁾	Rz ³⁾	Mw ²⁾	Rz ³⁾	Mw ²⁾	Rz ³⁾	Mw ²⁾	Rz ³⁾
0	434	35.0	199	58.0	438	36.1	196	58.5
2.5	405	34.3	177	56.8	500	40.3	140	60.4
5	380	33.5	175	58.1	513	42.8	139	53.7
10	353	33.1	162	58.3	538	45.0	105	60.1

¹⁾ 20% paste means high concentration solution containing 20% pectin.

²⁾ MW means the weight average molecular weight (kg/mol).

³⁾ Rz means the root mean square radius of gyration (nm).

Table 2 Viscosity of pectin irradiated with electron beam.

Dose (kGy)	Powder (mPa·s)		20% paste ¹⁾ (mPa·s)	
	SBP	CP	SBP	CP
0	190	92	195	90
2.5	152	60	303	47
5	91	57	668	33
10	80	31	845	20
30	48	10	141	8

¹⁾ 20% paste means high concentration solution containing 20% pectin.

線を照射すると、CP は粉末時の照射の時と同様に、平均分子量と回転二乗半径は吸収線量に比例して低下し、粘度も大きく低下した。しかし、SBP の 20% ペーストに電子線を照射した場合、吸収線量に比例して、平均分子量と慣性二乗半径は増加し、粘度の増加も見られた。また、吸収線量 10 kGy までは分子量や粘度の増加は見られるが、それ以上照射すると逆に粘度の低下が見られた。これは、SBP のペーストに電子線を照射することによって、SBP の分子間で重合が起こるが、過度に重合すると、SBP がゲル化し、結果的に粘度が低下したと予想される。

一般的に多糖類は電子線やガンマ線等放射線の照射によって糖分子の結合が切断され、低分子化するといわれている。しかし、CMC をペースト（高濃度水溶液）状態で放射線を照射すると、分子内に比較的安定なラジカルを保持し、糖の分解反応と平行して重合反応が起こり、CMC の濃度や照射線量などの照射条件によっては重合反応のほうが優位になって高分子化し、ハイドロゲルを生成することが報告されている⁶⁾。上記の結果から、水存在下でも粉末状態と同様の分解反応がおこる CP に対して、

SBP には CMC などと同様に分解反応よりも優位に進むなんらかの重合反応機構が存在していることが示唆された。

2. SBP の重合化におよぼす水溶液濃度の影響

上述のように、CMC などの高分子多糖類の放射線重合には、水溶液中の多糖類の濃度が影響することが知られている。そこで、20% ペーストで重合化が見られた SBP について、水溶液中の SBP 濃度の影響をハイドロゲル分率とゲルの膨潤率を測定することにより調べた。その結果、ハイドロゲル分率は SBP3 ~ 5% の水溶液においては、7 kGy 以下で線量依存的に増加し、7 ~ 10 kGy でピークとなり、それ以上の線量の照射においてはハイドロゲル分率の減少が見られた。これに対して、SBP10 ~ 35% のペースト（高濃度水溶液）においては、ハイドロゲル分率は線量の増加に伴って増加し、ゲル分率 100% 近くの状態で定常になり、線量の増加による減少は認められなかった（Fig. 1）。また、ゲルの膨潤率を調べた結果、低濃度水溶液においても、高濃度ペーストにおいても 10 kGy 以上の照射により、膨潤率は減少する傾向が見られた（Fig. 2）。

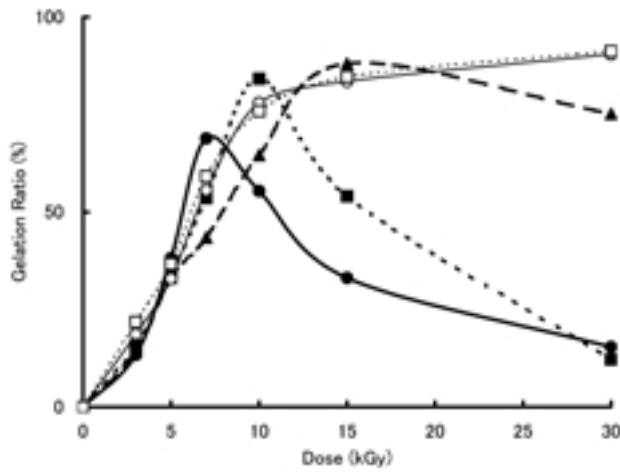


Fig. 1 Effect of concentration on gelation ratio of sugar beet pectin irradiated with electron beam. Sugar beet pectin aqueous solution; 3% (), 5% (), 10% (), 20% () and 35% ().

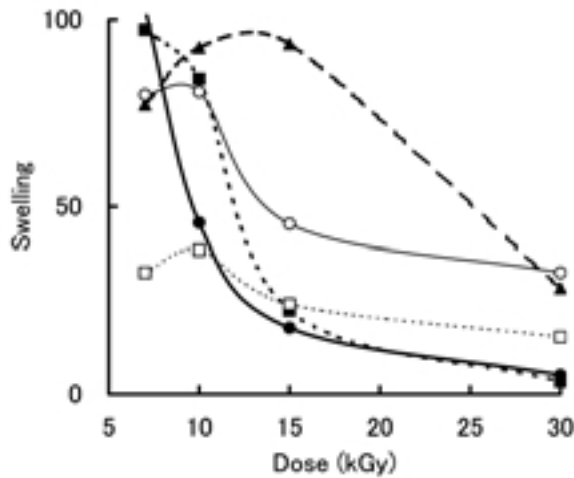


Fig. 2 Effect of concentration on swelling of sugar beet pectin irradiated with electron beam. Sugar beet pectin aqueous solution; 3% (), 5% (), 10% (), 20% () and 35% ().

これらの結果より, SBP 3 ~ 5%の水溶液に電子線を照射した場合, SBP は完全に水に溶解しているため, SBP 分子同士が再結合しやすく重合反応が進むが, 同時に過剰に存在する水のラジカル化による放射線分解により分解反応も進んでいると考えられる。また, 10 kGy 以下の低線量照射では, 反応速度論的に重合反応が優位となるが, 10 kGy 以上照射し

である程度以上重合が進むと, 今度は分解反応が優位になると推察される。

一方, SBP10 ~ 35%ペースト(高濃度水溶液)に電子線を照射した場合, SBP は完全に水に溶解した状態ではなく, 水分含量の不均一な状態であると推定され, SBP 分子同士が再結合する反応速度は遅くなると同時に水のラジカル化による分解反応も抑制

されると考えられる。したがって、比較的低速度で重合し、ある程度重合反応が進んでも分解反応は優位におこらないと推察される。このことは SBP の濃度や照射線量を制御することにより、様々な用途に適した分子量や粘度、ゲル成分量を持つ SBP を製造することが出来る可能性を示している。

3. 照射 SBP の食品中での機能特性

電子線照射した SBP を食品に使用した時の機能特性を評価する目的で、照射 SBP 試料を用いてエマルジョンを調製し、その乳化性および乳化安定性を調べた (Table 3)。

その結果、いずれの試料も乳化直後のエマルジョンの粒子径に差は無かった。しかしながら、長期保存によって生じる粒子径の増加は、未照射試料から調製されたエマルジョンに比べて、照射試料から調製されたエマルジョンのほうが有意に抑制されていた。具体的には、未照射試料から調製したエマルジョンは、いずれも 5, 25, 40 で 30 日間保存すると、乳化直後の 1.5 倍以上の粒子径になったのに対し、20%ペースト状態で電子線照射した試料か

ら調製したエマルジョンは、いずれの吸収線量で照射した場合もその増加が有意に抑制された。一方、粉末 SBP に照射した試料を用いて調製したエマルジョンの乳化安定性は、未照射のものよりもやや悪くなっていた。

次に、照射 SBP の酸性乳飲料安定性を調べた結果を Table 4 に示した。照射 SBP を用いて調製した酸性乳飲料は、未照射のものに比べて、強制沈殿率が低く、その効果は特に吸収線量 1 kGy および 2 kGy 照射試料で顕著であった。このことから、1 ~ 2 kGy の比較的低線量の電子線を照射することにより、酸性乳飲料中の乳タンパク安定性が向上することがわかった。

まとめ

CP は粉末状及びペースト状態においても電子線照射することにより、分解反応がおこり、粘度と分子量が低下した。一方、SBP は粉末状態で電子線照射すると分解し、その平均分子量や水溶液粘度が線量依存的に低下するが、水溶液およびペースト状に

Table 3 Average particle size of emulsion prepared with irradiated sugar beet pectin.

	Dose (kGy)	Particle Size (μm)				
		0 day ¹⁾	5 30days ²⁾	25 30days ²⁾	40 30days ²⁾	
Powder	0	0.32	0.62	0.52	1.03	
	5	0.33	0.75	0.67	1.5	
20% paste ³⁾	0	0.3	0.48	0.54	0.92	
	3	0.31	0.42	0.4	0.55	
	5	0.31	0.37	0.38	0.51	
	7	0.3	0.35	0.34	0.41	

¹⁾ Average particle size immediately after preparation.

²⁾ Average particle size (μm) after storage for 30days at n

³⁾ 20% paste means high concentration solution containing 20% pectin.

Table 4 Stability of acidified milk beverage prepared with irradiated sugar beet pectin.

Dose (kGy)	Flocculation ¹⁾ (%)	
	After storage for 1 day	After storage for 7 days
0	5.1	5.9
1	1.8	3.1
2	1.4	2.3
3	3.3	4.0
4	4.7	4.6

¹⁾ The ratio of flocculation after centrifugation at 1,900g for 20 min.

においては電子線照射によって高分子化し、水溶液粘度の増加やハイドロゲルの生成が見られた。さらに乳化性、乳化安定性、酸性乳飲料安定性などSBPが本来有していた食品多糖類としての機能も向上した。SBPの高分子化の程度は照射線量や水溶液中の濃度を任意に設定することによって調整することができるので、SBPを目的に応じた用途によって最適な状態に改質することが可能である。

文 献

- 1) 国崎直道, 佐野征男: 食品多糖類 - 乳化・増粘・ゲル化の知識, 幸書房, 69-76 (2001)
- 2) Zegota H.: Some quantitative aspects of hydroxyl radical induced reactions in γ -irradiated aqueous solutions of pectins, *Food Hydrocolloids*, **6**, 559-569 (1993)
- 3) Relve L. et al.: Degradation of carrageenan by radiation, polymer degradation and stability, **87**, 403-410 (2005)
- 4) 松橋鉄治郎, 伊藤均: ガンマ線照射した寒天及びカラギーナンのゲル融点, *食品照射*, **21**, 29-42 (1986)
- 5) 坂上和之他: 特性の変化, 「電子線照射による高分子多糖類の機能」, *食品照射*, **33**, 10-18 (1998)
- 6) Radoslaw A. et al.: Radiation crosslinking of carboxymethylcellulose of various degree of substitution at high concentration in aqueous solutions of natural pH. *Radiation Physics and Chemistry*, **68**, 771-779 (2003)
- 7) Sunaga H. T. et al.: Dosimetry by a cellulose triacetate film dosimeter in proton-beam irradiation, *Radioisotopes*, **37**, 84-87 (1988)
- 8) Levigne S. et al.: Characterisation of pectins extracted from fresh sugar beet under different conditions using an experimental design, *Carbohydrate Polymers*, **49**, 145-153 (2002)

(2005年6月25日受理)