

リン酸塩類の食品加工への 利用技術について

西澤 卓也

Nishizawa Takuya

オルガノフードテック株式会社

1. はじめに

リン酸塩は、リン酸または重合リン酸(ピロリン酸, ポリリン酸, メタリン酸)と塩類(ナトリウム, カリウム, カルシウム, マグネシウム, アンモニウム, 第二鉄)とが結合した物質である。1957年に食品添加物として認可されて以降, 日本国内の食品産業において, 畜肉加工品, 水産加工品, 乳製品, 農産加工品, 飲料などの各種食品の製造用剤または強化などさまざまな分野で利用されてきた。近年では, 2004年にリン酸三マグネシウム, 2012年にリン酸一水素マグネシウムが新規食品添加物として指定され, 現在22品目のリン酸塩が食品添加物として認可されている。

本稿では, 食品業界において長年利用されてきたリン酸塩の機能と利用法について概説する。

表1 日本で食品添加物として認可されているリン酸塩

リン酸水素二ナトリウム	ピロリン酸第二鉄
リン酸二水素ナトリウム	ピロリン酸二水素二ナトリウム
リン酸三ナトリウム	ピロリン酸四ナトリウム
リン酸水素二カリウム	ピロリン酸四カリウム
リン酸二水素カリウム	ピロリン酸二水素カルシウム
リン酸三カリウム	ポリリン酸ナトリウム
リン酸一水素カルシウム	ポリリン酸カリウム
リン酸二水素カルシウム	メタリン酸ナトリウム
リン酸三カルシウム	メタリン酸カリウム
リン酸水素二アンモニウム	リン酸三マグネシウム
リン酸二水素アンモニウム	リン酸一マグネシウム

2. リン酸塩の種類

リン酸塩は, 工業的にはリン鉱石からリン酸を製造し, さらに加熱などによる縮重合反応や塩類との反応により, 鎖状・環状・網目構造を持ったリン酸塩が得られる。リンが1個のリン酸塩をオルトリン酸塩, 2個以上結合した物質が重合リン酸塩となり, リンが2個結合したリン酸塩をピロリン酸塩, 3個結合したトリポリリン酸塩, 10以上の長鎖結合と環状結合の混在した物質はヘキサメタリン酸塩と呼ばれている。一般的に食品添加物リン酸塩では, 主成分以外に重合度の異なるリン酸塩が含まれ, リン酸塩メーカーの製法による特徴が現れる。

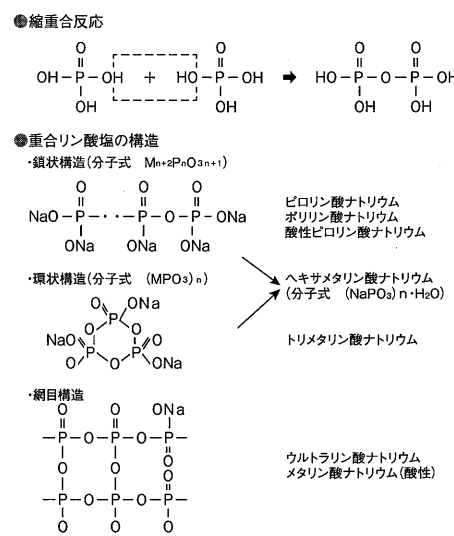


図1 縮重合反応と重合リン酸塩の構造¹⁾

3. リン酸塩の機能

1) 各リン酸塩固有のpHと緩衝作用

図2に代表的なリン酸および重合リン酸塩のナトリウム塩のpH緩衝曲線を示す。pH5~8における緩衝力はリン酸塩の重合度が増すにつれて弱くなる傾向にある。反対に重合度の高いリン酸塩はpH3以下の領域で強い緩衝性を示す。

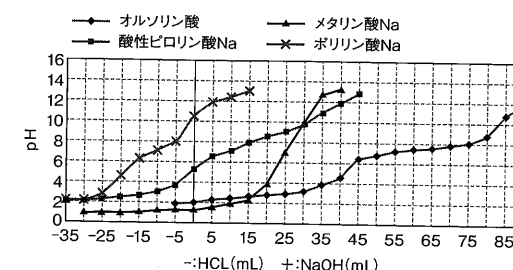


図2 pH緩衝曲線²⁾

各食品に最適なリン酸塩を利用することで, pH特性を活かしたタンパク質の改質効果や, 食品の保存性向上, 中和剤など, 食品の製造用剤として利用ができる。

2) 金属イオンの封鎖作用

リン酸塩の中でも重合リン酸塩はFeイオンやCaイオンなどの金属イオンに対して錯塩を形成する。金属イオンとの結合については, 一般的に図3の形で表現されている。

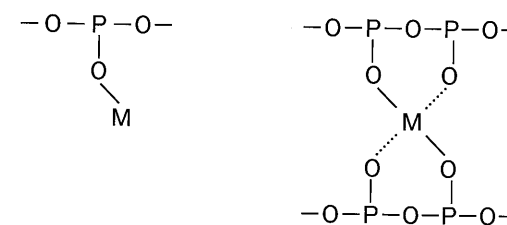


図3 金属イオン封鎖作用

食品産業においては, 金属塩が油脂の酸化, 色素の退色・変色, ビタミンCの酸化など食品の色調や物性に影響を及ぼすことがある。金属を封鎖することに長けたリン酸塩を食品や使用水に加えることによって, 加工食品の

品質維持・向上に寄与している。

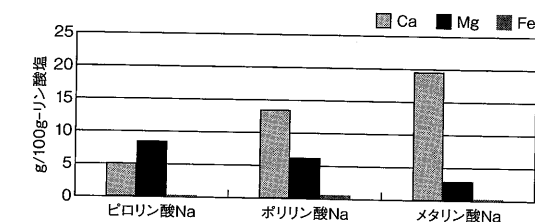


図4 リン酸塩の金属封鎖力²⁾

3) 多価アニオンとしての作用

リン酸塩は多価アニオンであり, 食塩よりもイオン強度を高める効果が高い。金属イオンと結合した難溶の物質を可溶性や懸濁状態で分散させることで凝集抑制や, ほかの物質との付着を防止する働きがある。

食肉や魚肉加工分野での可溶性タンパクの溶出を促進するほか, 乳タンパクのコロイド物質の分散作用などが知られている。

4) リン酸塩を形成する陽イオンの作用

食品添加物のリン酸塩を構成する固有の陽イオンとしては, ナトリウム以外に, カリウム, アンモニウム, カルシウム, マグネシウム, および鉄(III)イオンがリン酸塩を形成する。この陽イオンが, 食品への利用において, ミネラル強化(Ca, Mg, Fe), イーストフード(NH₄, K, P), 増粘安定剤のゲル形成助剤(K, Ca)として利用される。

4. リン酸塩の食品業界での用途

リン酸塩は, さまざまな食品で利用が可能な素材である。今回, 食肉加工品, 小麦粉加工品, 乳製品分野での利用を代表的に紹介する。

1) 食肉加工品

ハムやソーセージなどの食肉加工品においては, 原料肉水分と調味料や浸漬液など加工による水分を保持した製品を作る必要性がある。最終製品の保水性や食感を向上させるためには, タンパク素材や増粘多糖類など保水素材の選択も重要なポイントではあるが, リン

酸塩は肉の保水性を高める目的で使用される。

食肉の原料肉は骨格筋であり、細長い巨大な筋原繊維から構成されており、成分の約72%前後は水分で、22%前後はタンパク質からなる。昔から岩塩などが食肉加工品に利用されてきたが、塩類を品質改良剤として使用する目的は、筋原繊維から塩溶性タンパクを溶出させ、食肉の保水力や弾力性を高めることにある。塩類の中でもリン酸塩は、食塩よりも少量で効率よい保水性増強に有効な素材である。

(1) pH緩衝作用

食肉加工に使用する原料肉のpHは6.0付近である。肉の等電点はpH5.5付近にあり³⁾、等電点付近では肉中のタンパク質は電氣的に引き付け合い、保水力は最低となる。等電点以上では、マイナスに電荷し、電氣的な反発により距離ができ、肉タンパク質は膨潤するため、保水力が向上する⁴⁾。肉製品においては、pHをアルカリ側に移動させることにより、肉の保水性を向上させる(図5⁵⁾)。しかしながら、最終製品のpHを上げすぎることにおいて変色なども起こりうることから、最適なpHへ調整しやすいリン酸塩が利用される。

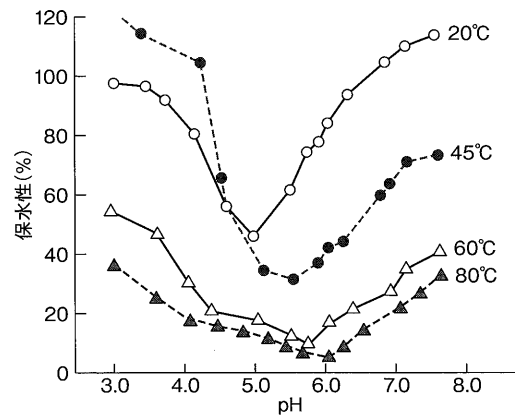


図5 肉の保水性に及ぼすpHと温度の影響

(2) アクトミオシンの分割作用

一般的に加工食品に使用される原料肉は硬

直期を経過しているため、肉タンパク質としては、アクチン・ミオシンが硬い結合をしており、抽出されるタンパク質としては、アクトミオシンが大部分を占める。食肉加工品において保水性や結着性は、ミオシンが大きく影響することから、アクトミオシンを乖離し、ミオシン溶出量を増大させることが重要である。重合リン酸塩、特にピロリン酸塩は、ミオシンの溶出に働き、肉製品の保水性・結着性を向上させる。

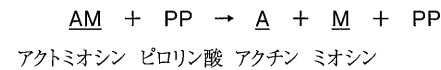


図6 アクトミオシンの乖離

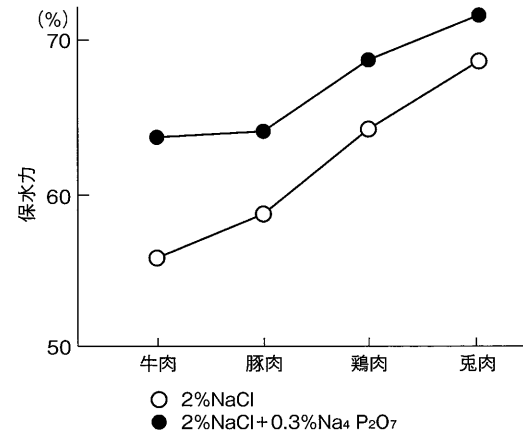


図7 各種肉のピロリン酸四ナトリウムの保水力の影響⁶⁾

(3) イオン強度と保水力

タンパク質の溶解が溶液の種類や塩濃度に大きく依存していることが知られている。筋肉の主成分であるグロブリン(ミオシンB)の溶解度とイオン強度の関係を図8に示す。ソーセージの保水性はイオン強度0.8~1.0で最高になるとある⁶⁾。リン酸塩は多価アニオンで、少量添加でイオン強度を高める。重合度が高まるほど電荷数が増加し有効と考えられる。しかし、実際には、メタリン酸塩よりもピロリン酸塩の方が食肉の品質改良には有効であることから、イオン強度を高めることはリン酸塩の一つの作用であるともいえる。

μ	0.18	0.20	0.30	0.40	3.0	3.3	3.4	3.5
G.....	1.8	3.2	149.0	1275	822	204	41	26

μ : イオン強度
G: 溶解したグロブリンタンパクのNmg/L

図8 イオン強度によるグロブリンタンパク溶解度⁷⁾

(4) その他

重合リン酸塩は、他の亜硝酸塩、食塩、ソルビン酸塩と併用すると、食肉の変敗や食肉加工品のボツリヌス菌の毒素産生を遅らせる効果がある⁵⁾。

2) プロセスチーズ

チーズは嗜好性の高い食品である。近年、ナチュラルチーズを原料とした、多様なプロセスチーズが製造されている。プロセスチーズは使用する原料・添加物などによってチーズの定義が異なるが、ナチュラルチーズを原料として、溶融塩とともに加熱溶融して作られる。ナチュラルチーズの種類や熟度なども製品出来上がりには大きな影響を及ぼすが、溶融塩もプロセスチーズの物性に大きな影響を及ぼす。

溶融塩としては、リン酸塩およびクエン酸塩が多く利用されるが、リン酸塩類の添加量や配合バランスにより、熱溶解性や糸引き性、耐熱性などが調整され、食感(硬さ・クリーミー感)や風味などにも大きく寄与する。

(1) カルシウムイオンの封鎖

牛乳中のタンパク質の一つであるカゼインには、カゼイン分子がコロイド状に架橋結合したカゼインミセルという集合体を形成している。牛乳からナチュラルチーズができる過程においては、カゼインの親水部が凝乳酵素キモシンによって切断され、カゼインミセルが疎水化し不溶化し、パラカゼインとなる。パラカゼイン複合体はカルシウムによって不溶性で安定化した状態となっている。

溶融塩によりカゼインミセル間のコロイド状リン酸カルシウムによる架橋がこわれ、カ

○カゼインタンパク

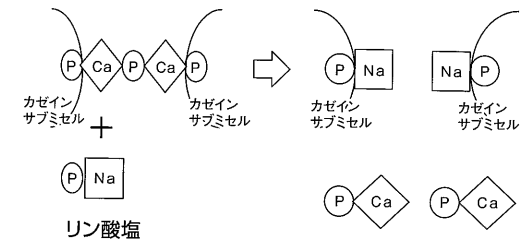


図9 カゼインタンパクとリン酸塩との反応

ゼインが水和する状態になると考えられている。それに伴い、水と脂肪を安定な状態にしたものがプロセスチーズである。

(2) 乳化作用

カゼインミセル間の架橋が壊れることにより、カゼインは可溶化して水和する。溶融塩のセレクトによりプロセスチーズのテクスチャーが変わる。

例えば、溶融塩の違いによる硬さの発現は、ポリリン酸塩>オルソリン酸塩>クエン酸塩で改良効果があることが知られている。

溶融塩の乳化作用以外にも、プロセスチーズの溶けやすさ、分散作用や酸味の調整などとしても、リン酸塩が利用される。

プロセスチーズのリン酸塩使用時における注意点は、チーズという発酵によって製造した原料を使用する食品であることから、塩類の種類や添加量、製法、商品形態によって、塩類の析出や集積などが見られることにある。そのため、原料チーズやリン酸塩など溶融塩の原料管理や製造時の加熱温度や時間など工程管理が重要となる。

3) 小麦粉加工品

パンやケーキ、クッキーなどをふっくらした食感に寄与する“膨張剤”や、中華めん類特有の食感・風味・色調をつくりだすめん質改良剤である“かんすい”など、小麦粉加工品においてもリン酸塩が使用される。

(1) 膨張剤

膨張剤は、ふくらし粉・ベーキングパウダーとも呼ばれ、炭酸ガスやアンモニアガスによ

り、パンやドーナツなどの小麦粉製品をふくらさせるために利用される。

パンのバターやドウの中で、適度な水分や温度が上昇することで膨張剤が働き、主に炭酸ガスを発生させることで、熱が十分に通りソフトでふくらさせるとともに、パンやケーキが形成される。一般的に利用される膨張剤の形態としては、重曹と酸が併用されたものである。

膨張剤として使用可能な酸剤としては、多様な素材が考えられるが、リン酸塩はガスの発生効率やpH緩衝力が高いことから、小麦粉のグルテンなどへの改質効果が高く、ピロリン酸塩やリン酸カルシウムが、パンやケーキ・焼き菓子などに利用されている。

酸性ピロリン酸ナトリウムも膨張剤目的で利用される物質であるが、バターやドウへの添加時には生地中のイオンと一部反応して常温での反応性は低いが、加熱によって酸として働き、炭酸ガスを適度なタイミングで発生させる。

実際の食品では、リン酸塩の選択により、ガス発生量やタイミングが変わり、出来上がりの製品に大きな違いが見られ、多様なバリエーションの小麦粉製品の製造が可能となる。

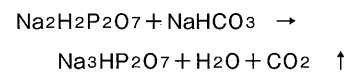


図10 重曹と酸性ピロリン酸ナトリウムの反応

(2) かんすい

かんすいは、中華めん類特有の食感・風味・色調をつくるアルカリ剤である。食品衛生

法において、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムおよびリン酸のカリウム塩、ナトリウム塩のうち、1種以上を含むものであると規定されている。

かんすいは、小麦粉のグルテンとデンプンに作用し、中華めん類に色・風味・食感を付与するめん用資材である。一般的に食品衛生法の定義によって炭酸塩およびリン酸塩が利用されているが、リン酸塩は保水性や結着性の良好なモチモチしためんをつくることができる。

中華めん類以外にも、即席めんの食感改良や餃子の皮などめん帯の強度向上などとしてもリン酸塩の利用が有効である。

5. リン酸塩製剤と添加量

食品加工におけるリン酸塩の使用法としては、対象食品のpHや作業性、品質改良などの点で十分な効果を発揮させるために、複数のリン酸塩を併用することが多い。代表的なリン酸塩のpHと溶解性は以下に示す通りであるが、ユーザーでは、①食品に最適なpHや特性への調整のしやすさ②溶解性改善③作業効率の向上などの点で、リン酸塩は複数原料を配合した製剤で使用する事が多い。

	(ピロ)(トリポリ)(ヘキメタ)(酸性メタ)
重合度	低い → 高い
pH	高い ← 10.2 ... 9.7 ... 6.6 ... 2.0 低い
溶解度	低い → 高い

図11 代表的なリン酸塩の特性

表2 主な食品へのリン酸塩の利用例

食品	利用食品	利用分野
食肉加工品 水産加工品	食肉製品(ハム、ソーセージ類) 魚肉製品(かまぼこ、エビ・カニ)	結着・保水・保形性向上、冷凍耐性、変色防止、脂肪の酸化抑制
小麦粉加工品	ベーカリー、中華めん類、ワンタンの皮	膨張剤、かんすい、皮の強度向上
乳加工品	プロセスチーズ・チーズ加工品、 ミルクプリン・発酵乳ゼリー、アイスクリーム	乳化剤、タンパク分散・安定化、オーバーラン向上
調味食品	みそ・しょうゆ	変色防止、粘稠性の増加、発酵熟成期間の短縮
野菜類	煮豆、野菜・根菜類、漬物類	軟化、変色防止、保存性向上
一般食品	果汁飲料、缶詰	酸化防止、分散性向上、色調安定化、変色防止、味質調整
	各種食品	保存性向上、色・味・風味の安定化、栄養強化、培地の栄養源、ビタミンCの安定化、使用水の調整

また、リン酸塩は、品質改良剤として食品への使用時に、おおむね添加量を増やすことで効果が発現していく。しかし、タンパク素材や増粘多糖類など素材自身が保水する物質と異なり、リン酸塩は一定以上の添加量で、顕著な改良効果が得られなくなる。例として、重合リン酸塩製剤をミンチ肉に添加した際の歩留を図12に示す。保水力の効果は、0.7%まで添加量に比例して保水力が増すが、1%以上の添加量では、歩留の増加はなくなる。そのため、食品においては適正な添加量での使用が求められる。

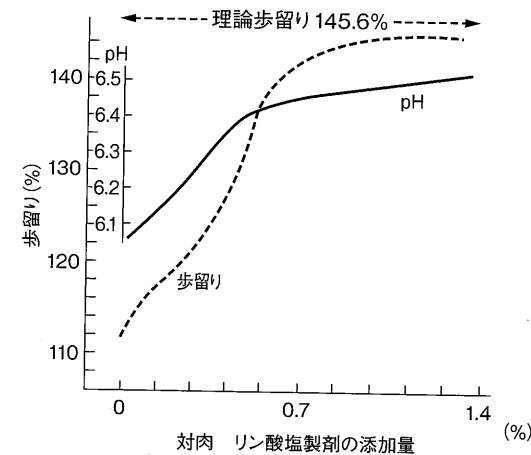


図12 リン酸塩製剤の肉の保水力の変化(当社試験)

6. リン酸塩使用時の注意点

リン酸塩を食品の品質改良剤として使用する時には、溶解方法に注意が必要である。

水溶液に十分な攪拌がないまま偏在して添加した際には、リン酸塩が飴状や硬い塊となる(ランピング)。一旦、この状態になると、容易に分散溶解しにくいいため、食品中でリン酸塩の効果が十分に発揮されないことがある。ランピングを起こさないような十分な攪拌を行って使用することが重要であるが、当社においても水への分散性が良好な商品や製剤などを取り揃えている。

また、食品への添加順によっても、食塩な

どの塩類が共存するとリン酸塩の溶解度が変わるなどの点から、最終食品での物性が変わる場合もある。そのため、最適なリン酸塩を選択し、水に難溶の物質などを安定な懸濁状態で分散させることが重要である。

食品添加物は食品中で目的とする効果を得る上で必要とされる量を超えない範囲で、適量を使用することが前提とされている。その中で、リン酸塩では、カルシウム塩は使用基準が定められているので、使用時には栄養機能食品の表示に関する基準など各法令に基づいた注意が必要である。

7. おわりに

リン酸塩は、日本の食品産業において、一般的にさまざまな分野に利用されている。しかしながら、リン酸塩の有効性や食品への利用技術に関する認識が不十分なケースも多々見受けられる。リン酸塩の研究については、1900年代には盛んに行われてきたが、2000年代に入り、あまり行われていないことも影響しているが、リン酸塩のビジネスに携わる人間として非常に残念な思いがある。

リンは人体に含まれる元素としては6番目に多く、人の体内ではさまざまなリン酸化合物が働いている。近年、リン酸塩は、体内のカルシウムを排出するなどの極端な情報により、敬遠される物質となっている。元来、リンはさまざまな食品に含まれている物質であり、食品添加物から摂取されるリンの含量は非常に少ない。

資源を輸入に頼る日本において、食品添加物を有効に利用した加工食品の開発は欠かせないものである。その中で、今回述べなかった冷凍変性防止や保存性向上など、食品やその周辺分野で利用されるリン酸塩を適切に使用することで、食文化の向上にもつながると考える。

参 考 文 献

- 1) New Food Industry, 11 (1997)
- 2) 黄海三雄:月刊フードケミカル51(8),ロングセラー添加物「リン酸塩」(2007)
- 3) 武田治明: New Food Industry 33 (2),食肉製品へのリン酸塩利用(1973)
- 4) 食肉加工の実際(食品資材研究会, 1982)
- 5) 森田重廣監修:食肉・肉製品の科学(学窓社, 1992)
- 6) 大橋登美雄, 菅野栄:栄養と食料, 26,497(1973)
- 7) Edsall, J.T.J. Biol. Chem 89(1930)
- 8) Hamm, R.: Z. Lebensm. Untersuch. U. Forsch., 106(1957)



にしざわ・たくや

オルガノフードテック株式会社 技術開発部

1997年,名古屋大学工学部卒業。同年,オルガノ株式会社入社,現在に至る。

毒魚の自然史 ～毒の謎を追う～

本書はフグ毒、シガテラ毒、パリトキシン、棘に毒を持つ魚の四つのマリトキシンについてまとめたものである。日本がいかにフグを安全に食べているかを海外と比較して驚き、シガテラ毒を持つ魚の多様性に驚愕し、パリトキシン中毒の症状とその原因に恐怖する。写真も多様され、約300ページの大作ながら、そここ所で「こんなこともあるんだ」と思いながら、興味深く読み進めることができる。本書の出版に当たっては平成25年厚生労働省科学研究費補助金の支援を受けている。安全性評価試験データなどかなり掘り下げた内容も掲載されているが、専門用語は「Box」称する箱記事で詳しく解説しており、幅広い読者層に魚の毒について知ってもらおう努めている。

内容と執筆者

- 1章 フグ類の分類と生態/松浦啓一(国立科学博物館名誉研究員)
- 2章 フグ毒/長島裕二(東京海洋大学院海洋科学系食品生産科学部門教授)・荒川修(長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科教授)・佐藤繁(北里大学海洋生命科学部教授)

- 3章 シガテラ毒を持つ魚類の分類と生態/松浦啓一
- 4章 シガテラ毒/大城直雅(国立医薬品食品衛生研究所食品衛生管理部第2室長)
- 5章 パリトキシンまたはパリトキシン様毒を持つ魚類の分類と生態/松浦啓一
- 6章 パリトキシン/高谷智裕(長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科教授)
- 7章 パリトキシン様毒/谷山茂人(長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科教授)
- 8章 刺毒魚の分類と生態/本村浩之(鹿児島大学総合研究博物館教授)
- 9章 魚類刺毒の性状と科学構造/塩見一雄(東京海洋大学名誉教授)

発行所 北海道大学出版会
A5版 316頁

定価 本体3,000円+税

