

微生物多糖의 生産과 應用

카아드란의 性質·生産·應用

姜 孝 源

(建國大敎授)

1. 카아드란의 發見과 그 名稱

1964年 原田 등은 堺(시카이)市の 土壤으로부터, 10%의 ethyleneglycol을 唯一한 炭素源으로 하여, 生育하는 菌을 分離하여, 이 菌이 호박산을 含有하는, 새로운 多糖類 Succinoglucan을, 生産하는 것을 發見하였다¹⁾. 이 菌株는 Alcaligenes faecalis var. myxogenes 10C3이라고²⁾, 命名되었으나, 그 後 이 菌의 自然變異株로서 分離된 10C3K가, 加熱凝固性인 多糖類를, 好收率로 生産한다는 것이, 밝혀졌다^{3,4)}. 이 多糖類는 Curdle(凝固하다)에 관련시켜, Curdlan이라 命名하였다⁵⁾. 그리고, 나카니시(中西) 등은 10C3K菌株 이외에, Agrobacterium屬의 많은 保存菌株가 카아드란과 같은 多糖類를 生産하는 것을 發見하였다^{6,7)}. 그 때문에, 카아드란과 같은 多糖類間의 區別이 必要하게 되어 제각기 多糖類에는 그 生産菌의 菌株番號를 붙여, 例를들어, Polysaccharide 10C3K, Polysaccharide 13140 등으로 區別하며 그리고 이들의 多糖類를 Curdlan type Polysaccharide라고 總稱하여 왔다. 今般, 우리들은 이 名稱을 보다 明確히 하기 위하여, 다시 카아드란을 이들의 多糖類의 總稱名으로 할 것을 提案한다.

그리고, 카아드란에 關聯하여 몇 개의 總說이 發表되고 있다⁸⁻¹¹⁾. 또, 카아드란生産菌의 變異에 關하여서는, 많은 報告가 되어 있으나, 이 總說에서는 文獻 만을 적어둔다¹²⁻¹⁵⁾.

카아드란의 定義: 카아드란(Curdlan)은 β -1,3-glucoside結合을 主體로 하는, 水不溶性인 β -glucan이며, 그 懸濁液을 加熱하면 단단한 彈力性이 있는 熱不可逆性인 gel을 만드는 多糖類의 總稱이며, 微生物에 의하여 만들어 진다.

카아드란에 包含된 多糖類의 名稱 카아드란에 包含된 個個의 多糖類에는, 그 生産菌의 菌株番號를 붙여서 카아드란(Curdlan)10C3K 등으로 한다(第1表).

IFO 13140은, 10C3K의 uracil要求株로서, 카아드란 生産性이 높은 菌株이다¹⁶⁾.

第1圖에, *Alcaligenes faecalis* var. *myxogenes* 10C3K의 菌體로부터, 카아드란이 生成되고 있는 電子顯微鏡寫眞을 나타낸다.

2. 構造

化學構造: 카아드란 10C3K, 카아드란 13140은, 元素分析한 結果($C_6H_{10}O_5$)_n을 나타냈다. 카아드란은 D-glucose만으로서 된 β -1,3 glucan이며, 메틸化法, 過沃度酸化法등에 의하면, 그 構造는 모두 β -1,3-glucoside 結合 99%以上으로 되어 있다¹⁷⁾. 카아드란 10C3K는, β -1,3-glucoside結合 以外에 glucose殘基 455當 2~3개의 直鎖內的 β -1,6-glucoside結合의 存在가 認定되는데 對하여¹⁸⁾, 카아드란 13140에는 β -1,3-glucoside結合 以外的 結合이 認定되지 않았다¹⁷⁾. 그리고, 江幡는 β -1,3-glucanase를 使用하는 酸素化學의 方法으로 부터 카아드란 10C3K에 微量의 β -1,6-glucoside結合의 存在를 認定하고 있다¹⁷⁾. 어느 多糖類도 마찬가지로의 加熱凝固性을 갖는다.

그 構造를 第2圖에 나타낸다.

確認: 카아드란의 確認과, gel化와의 關係에 關係서는 이미 總說「微生物에 의한 多糖類의 生産」(原田篤也: “發酵と工業”, 36, 2 (1978))에서 簡單하게 說明하고 있다. X線解析에 의한 研究는 阪大工學部笠井等^{18~20)} 과 Montreal大學 Marchessault, 小川等²¹⁾, 旋光分散 등에 의한 研究는 大阪府立放射研小川, 大阪府大渡邊等^{22~27)}, 東北大 非水溶液研篠野等²⁸⁾, ¹³CNMR에 의한 研究는 癌센터齊藤, 佐佐木等²⁹⁾, NMR에 의한 gel中の 물의 研究는 東工大鈴木, 相澤等³⁰⁾, 카아드란의 gel化機構에 關한 研究는 京都府大 久下等³¹⁾ 武田藥品木村等, 그리고, 電子顯微鏡에서의 研究는 阪大產究原田, 是枝等³²⁾에 의하여 行하여 졌다.

3. 一般의性質

上述한 바와 같이, 單純한 β -1,3-glucan인 카아드

란이 어떠한 性質을 나타내느냐는, 같은 直鎖狀 Homoglucan인 β -1,4-glucan (cellulose), α -1,4-glucan (Amylose)의 경우와 比較하여, 興味가 깊다. 商品化하여 가는데 있어서, 生産性등의 點에서 카아드란 13140은 뛰어나 있으므로, 以下 特別히 記述하지 않을 때는, 카아드란 13140에 關하여 記述한다. 初期의 研究에서는 오로지 카아드란 10C3K가 使用되었다.

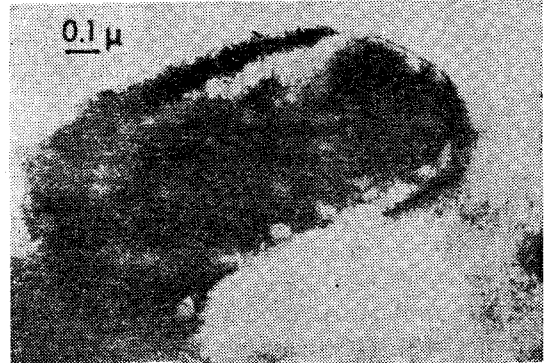
溶解性 물 및 많은 有機溶媒에 不溶, 알칼리水溶液, 蟻酸, 디메틸술폰(DMSO)에 溶解한다.

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} -17^{\circ} \pm 3$ (C=1.0, DMSO)

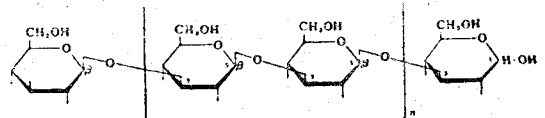
$[\alpha]_D^{25} +31^{\circ} \pm 6$ (C=1.0, 0.1N NaOH)

$[\alpha]_D^{25} +22^{\circ}$ (C=2.0, HCOOH)

IR 吸收 spectrum IR 吸收 spectrum을 第3圖에 나타낸다. β 結合의 特徵을 나타내는 波數 890cm^{-1} 에 吸收가 보인다. 染色性 congo .red ²⁶⁾나, Aini ne blue에 의하여 잘 染色된다. 틀루이딘부루우나 메



第1圖 菌體로부터 나온 카아드란의 microfibril (우라늄醋酸에 의한 逆染色法)



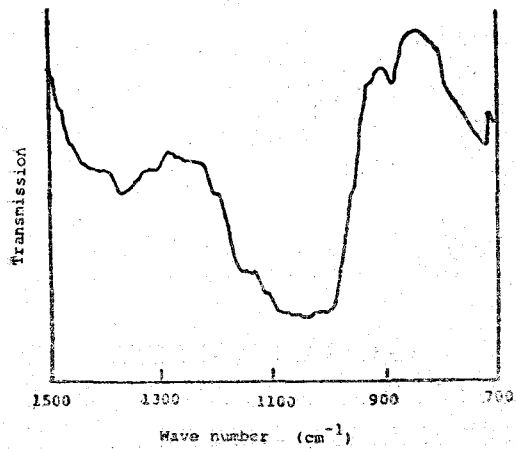
第2圖 카아드란의 構造, n은 普通 約 2500이다.

틸렌부루우에는 染色되지 않는다.

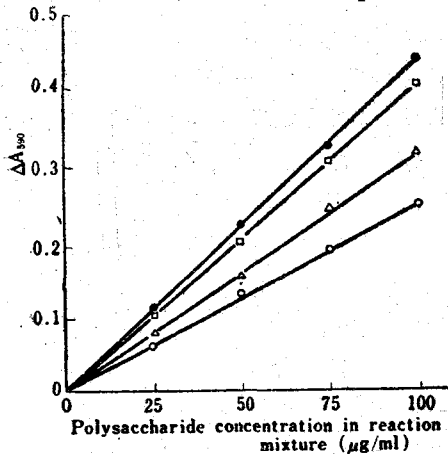
아닐린부루우에 의한 카아드란의, 染色性에 關하여서는 中西³³⁾등이 研究하여 아닐린부루우에는 카아드란 외에 파기만이나 酵母의 β -glucan이나 라미나란 등의 β -1,3-glucan과 特異적으로 反應하여, 安定한 複合體를 形成하여 染色한다는 것을 밝혔다. 染色性은 第4圖에 나타낸 바와같이, 카아드란의 濃

第 1表 生産菌과 카아드란(Curdlan)

生産菌	新名稱
<i>Alcaligenes faecalis</i> var. <i>myxogenes</i> 10C3K	카아드란10C3K
<i>Alcaligenes faecalis</i> var. <i>myxogenes</i> IFO 13140	카아드란 13140
<i>Agrobacterium radiobacter</i> IFO 12607	카아드란 12607
IFO 12665	카아드란 12665
IFO 13127	카아드란 13127
IFO 13256	카아드란 13256
<i>Agrobacterium rhizogenes</i> IFO 13259	카아드란 13259
<i>Agrobacterium</i> sp. IFO 13660	카아드란 13660



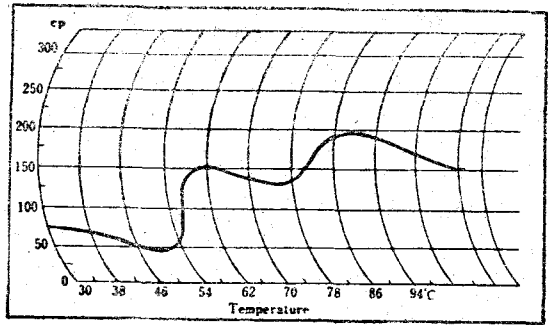
第 3圖 카아드란 13140의 赤外吸收 spectrum



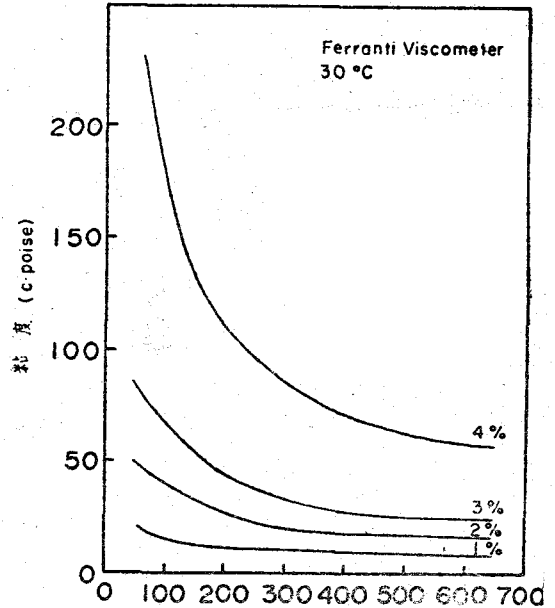
第 4圖 Curdlan-Anilinblue-複合體의 濃度依存性; ●, DP450; □, DP420; △, DP310; ○, DP260

度 및 重合度에 比例한다.

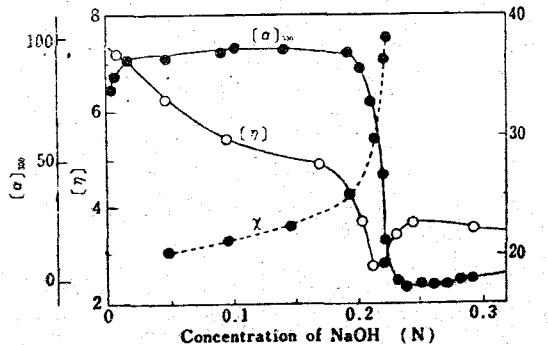
카아드란의 水溶液 中에서의 舉動: 카아드란의 水懸



第 5圖 gel生性에 對한 加熱溫度의 影響¹⁰⁾



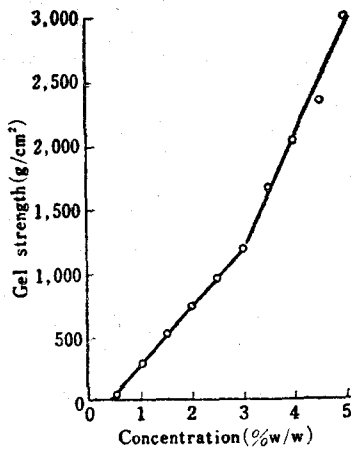
第 6圖 카아드란 13140水懸濁液의 濃度, 粘度, slip 速度의 關係



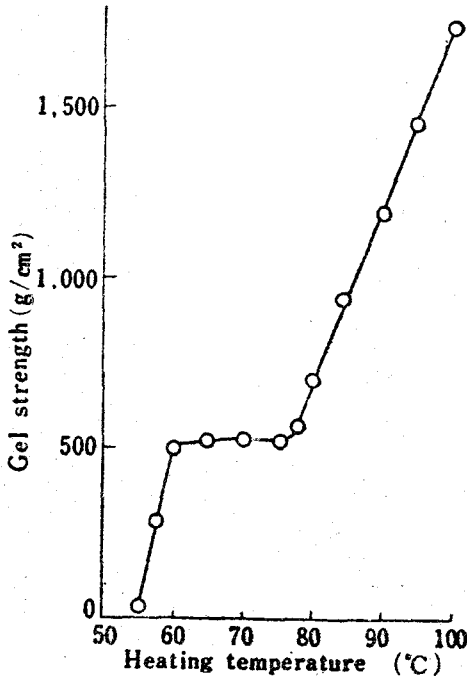
第 7圖 카아드란 13140의 旋光度([α]), 固有粘度([η]), 流動複屈折(χ)의 알카리 溶液에 있어서의 變動²³⁾

濁液을 加熱하여 gel을 調製 할때, 그 gel強度는 카아드란의 平均重合度, 水懸濁液 中의 濃도²⁴⁾에 依存한다. 그리고, gel強度는 粘度和 거의 比例하게 된다.

島津(Shimazu)의 微量粘度計 SNI를 使用하여, 카



第 8圖 카아드란 10C3K의 濃도와 gel強度와의 關係⁸⁾



第 9圖 카아드란 10C3K의 gel強度에 對한 加熱溫度의 影響⁹⁾

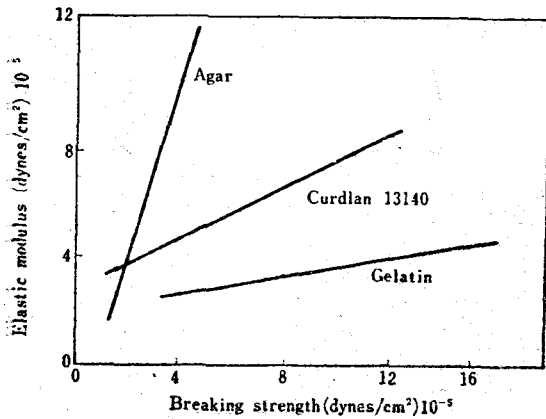
아드란 10C3K의 粘度와 溫度와의 關係가 調査되고 있다(第 5圖)¹⁾ (第 9圖 參照). 第 9圖는 各溫度에서 10分間 加熱 後 30°C에 있어서 gel強度를 測定하고 있는데 對하여, 第 5圖의 경우는 回轉粘度計를 使用하여 溫度를 徐徐히 올린 而서 粘度를 測定하고 있다. 이와같이, 測定法이 틀리는 데도 不拘하고 꽤 비슷한 曲線을 나타내고 있다. 卽 粘度는 54°C附近에서 急激히 上昇하여 62°C附近에서 一定하게 되지

만, 그 後 78°C前後부터 다시 높아지게 된다. 紺野²⁾ 등은 粘度와 粘度測定時의 速度와의 關係를 調査하여 第 6圖에 나타낸 바와 같이, 카아드란은 Thixotrophy의 性質을 나타내고 있음이 밝혀졌다.

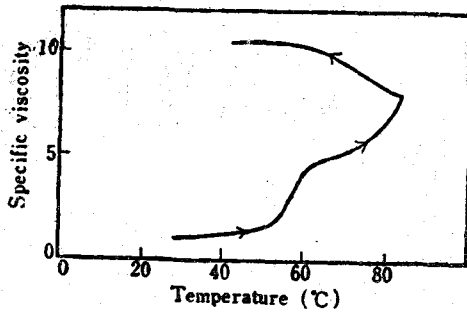
카아드란의 水溶液 中에서의 擧動: 小川³⁾ 등은 카아드란의 各種알카리 水溶液 中에서의 카아드란의 旋光度, 固有粘度 및 流動複屈折의 測定을 하여 (第 7圖) 이들의 測定值가 NaOH 0.19~0.24N의 範圍에서 크게 變動하는 것을 認定하였으며, 이알카리 濃度보다 低濃度에서는 規則바른 構造(helix)를, 보다 高濃度 側에서는 不規則的 構造를 갖는 것을 나타냈다. 齊藤, 佐佐木⁴⁾ 등은 ¹⁴CNMR을 使用하여 이 點을 밝히고 있다. 紺野⁵⁾ 등은, 카아드란의 알카리水溶液의 還元粘度를 測定하여, 카아드란 濃度에 比例한다는 것을 알았으며, 濃度 0에 外插하여 固有粘度 $\eta_{SP}/C = 6.9$ 의 값을 얻었다.

4. 카아드란 gel의 生性

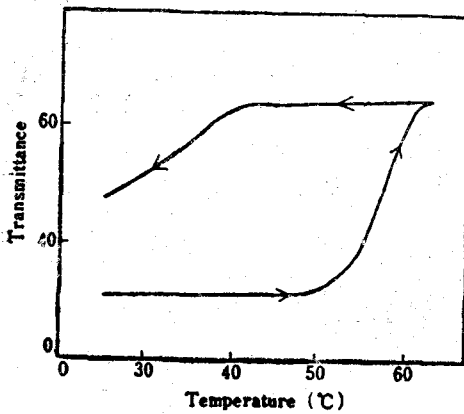
前田⁶⁾은 카아드란 10C3K의 加熱處理로서 얻어지는 gel의 性質에 關하여 研究하였다. 여러 濃度の 카아드란水懸濁液을 90°C 10分 加熱하여 얻어진 gel을 30°C에서 Curdmer (飯尾電機)를 使用하여 gel強度를 測定하면, 카아드란의 濃도에 따라 gel強度는 높아지며, 約 3%의 點으로부터, 더욱 gel強度의 急激한 上昇이 보여진다(第 8圖). 이 gel強度는 같은 濃度の 寒天의 gel強度보다 높다. gel生成에 對한 加熱溫度의 影響을 第 9圖에 나타냈다. 이때 3%카아드란의 懸濁液을 10分間 여러 溫度에서 加熱한 後 30°C에서 gel強度를 測定하였다. gel의 生性開始溫度는 約 54°C이며, gel強度는 加熱溫度에 比例하지만, 約 60°C부터 約 77°C의 範圍의 加熱에서 gel強度는 一定하며, 더욱 溫度가 上昇함에 따라, 다시 gel強度가 增大한다는 興味있는 結果가 얻어졌다. 70°C의 加熱處理에서는, gel強度는 加熱時間과는 關係가 없다. 90°C에서 얻어진 gel은 彈力성이 높다. 木村⁷⁾ 등은 Autograph 1M-100을 使用하여 이 gel의 性狀을 調査하여, 카아드란은 寒天의 脆性과 gel-



第 10圖 카아드란 13140의 gel의 破斷力과 彈性⁽⁸²⁾

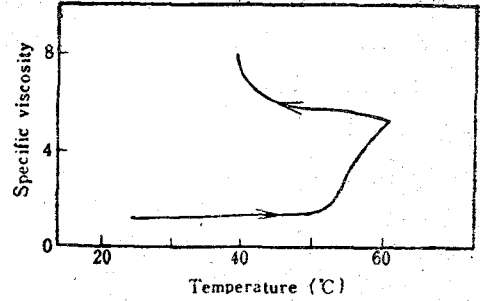


第 11圖 카아드란 13140 (1%)의 比粘度에 對한 加熱溫度의 影響⁽⁸³⁾

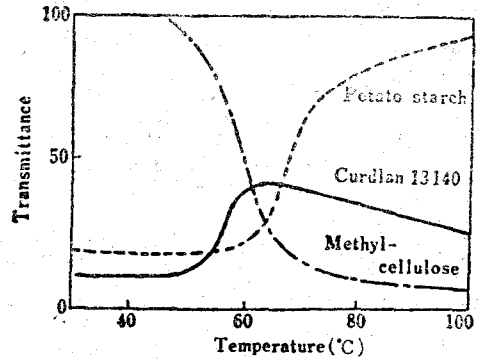


第 12圖 카아드란 13140 (1%)의 透光度에 對한 加熱溫度의 影響⁽⁸⁴⁾

atin의 延性의 中間狀態를 나타낸다는 것을 밝혔다 (第10圖). 그리고, 카아드란의 gel은 寒天의 경우와 틀러, 酸性에서도 gel強度를 維持하고 있다. 또, 카아드란 10C3K의 gel生成에 對하여, 各種無機鹽類를 添加하여도 gel強度는 變化하지 않는다⁽⁸⁵⁾. 다만 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 添加로서는 顯著하게 gel強度가 높아진다.



第 13圖 카아드란 13140 (1%)의 比粘度에 對한 加熱溫度(高溫)의 影響⁽⁸⁶⁾

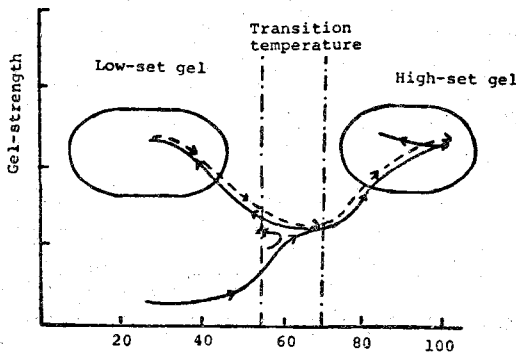


第 14圖 카아드란 13140 (1%)의 透光度에 對한 加熱溫度의 影⁽⁸⁷⁾

그 위에, 紺野等^{39, 40}은 溫度와 gel生成과의 關係를 viscosimeter를 使用하여 研究하였다. 溫度를 60°C까지 올리고 그로부터 冷却하여 가면 約 40°C에서 粘度는 上昇한다. (第11圖) 이 條件下에서 攪拌을 하지 않고 靜置冷却을 하면, 단단한 gel을 形成한다. 이러한 gel을 low-set gel 이라고 부르고 있다. 같은 條件下에서 透光度에 對한 溫度의 影響을 調査하면, 54°C에서 gel化가 始作됨에 따라 透光度는 增大하며, 60°C부터 冷却하면 40°C附近에서 갑자기 不透明하여 진다(第12圖). low-set gel을 다시 約 60°C까지 加熱하면 軟하게 되고, 生成한 gel은 溫度에 對하여 可逆性을 나타낸다. 다음에, 카아드란의 水懸濁液을 80°C以上까지 加熱하여 가면, 粘度는 이에 따라 增加한다. low-set gel에 對하여 이 溫度에서 만들어지는 gel을 High-set gel이라고 부른다. 이것을 冷却하면 比粘度는 若干 上昇한다(第13圖). 이때 興味있는 것은, 60°C以上으로 하면 차차 不透明하게 되는 것이다(第14圖). low-set gel과 High-

set gel과의 關係를 模式圖로서 나타내면, 第 15圖처럼 된다. 이 加熱에 의한 gel의 生成에는, 最初의 段階에서 水素結合이 끊어져서, 所謂澱粉등과 마찬가지로, 膨潤의 現象을 나타내고, 液은 透明하게 되며, 더욱이 溫度가 높아져서, 다음 段階가 始作됨에 따라, 加熱前과는 달리 새로운 結合이 생기게 되는 것이다. 木村⁴¹⁾ 등은 第 13圖, 第 14圖의 結果로부터, 이 때 疎水結合에 의한 網目構造가 생기는 것으로 推測하고 있다.

原田 등은, 水素結合을 切斷하는 尿素의 添加에 의하여 gel化開始溫度가 낮아지는 것, 8M의 尿素를 添加하면(第 16圖) 33°C에서 gel化가 始作되지만 단단한 gel로 되지 않는 것으로 보아, 高溫에서 단단한 gel을 만들려면, 尿素에 의하여 阻害를 받는 結合이 새로이 生成될 必要가 있는 것으로 생각하고 있다⁴²⁾. 2M 이상의 尿素를 添加하였을 때는, 一段 95°C까지 加熱한 後 冷却하면, 40°C以下에서, 다시 粘度가 上昇한다. 이 現象은 極히 興味있는 것이며 尿素無添加時 80°C以上の 加熱에서 일어나는 새로운 結合의 形成이 尿素의 存在에 의하여, 억압되는 것 같으며, 第11圖에서 볼 수 있는 것처럼 60°C에서 加熱한 後 40°C로 冷却하여, 粘度가 높아지는 low-set-gel의 生成과 같은 機構에 의하는 것으로 생각하고 있다. 또 相澤 등⁴³⁾은, 카아드란의 어떤 濃度의 dimethylsulfoxyde의 水溶液을 冷却하여도 gel이 된다는 것을 報告하고 있으나, 尿素의 경우와 같은 理由에 의하는 것일 것이다. 第 17圖에서 보는 바와 같이, 카아드란 10C3K의 懸濁液을 100°C에서 加熱後 粉末



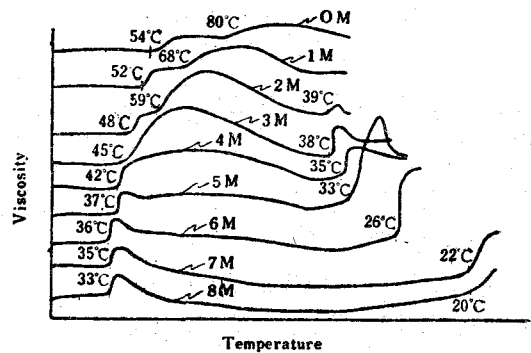
第 15圖 카아드란 Low-set gel 및 High-set gel 形成模式圖

로 한 것(B) 과 加熱前의 粉末(A)과 에서는, X線廻析 pattern이 다르며, 加熱後에는 새로운 peak가 보였다. 加熱處理에 의하여 規則性 있는 構造를 가지는 것으로 推定된다. 다음에, 電子顯微鏡으로 gel의 樣狀을 觀察한 最近의 結果를 記述한다(第18圖). A는 알카리溶液을 中和하여 얻어진 카아드란 그 自體이고, B는 이것을 60°C에서 30分間 加熱한 것의 low-set gel이며, microfibril의 幅이 넓어져 그 構造가 若干헐어져 왔다. C는 60°C, 30分間 加熱後 다시 90°C에서 30分 加熱한 것(High-set gel)이며, microfibril은 망가져, 元來의 것과 다른 結合이 생겨 網目構造를 나타내고 있는 것 같다.(阪大産研, 原田, 是枝, 未發表)

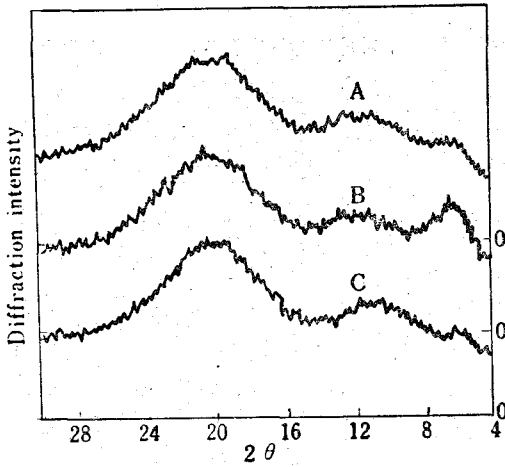
그리고, gel은 알카리 溶液을 cellophane膜으로 透析하여도 되며⁴⁴⁾, 알카리溶液에 Ca이온을 加하여도 生成된다⁴⁵⁾. 後者の 경우는 카아드란이 解離한 OH基가 多價 cation과 架橋하여 網目構造를 가지는 것으로 推定된다. 그리고, 이 gel은 탄닌을 吸着할 수 있다고 한다⁴⁶⁾.

5. 生 産

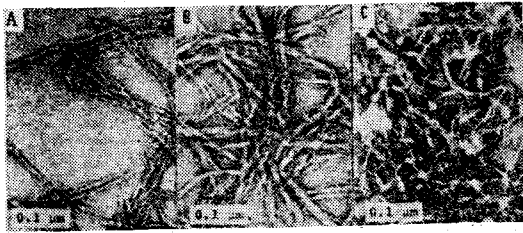
카아드란은 glucose를 비롯하여 各種 糖類 또는 에틸렌그라이코올등으로부터도 만들어 진다. glucose로부터는 約 50%의 收率이다. 카아드란은 培養中의 pH를 調節하면, 簡單한 合成培地에서 잘 生産된다⁴⁷⁾. 菌體懸濁液에 의하여, CaCO₃의 存在下에 glucose로부터 카아드란을 만들 수 있다⁴⁸⁾.



第 16圖 카아드란 10C3K의 gel生成에 對한 尿素의 影響⁴⁹⁾



第 17圖 카아드란 10C3K의 X線回折 Patt에 對한 加熱의 影響⁹⁾

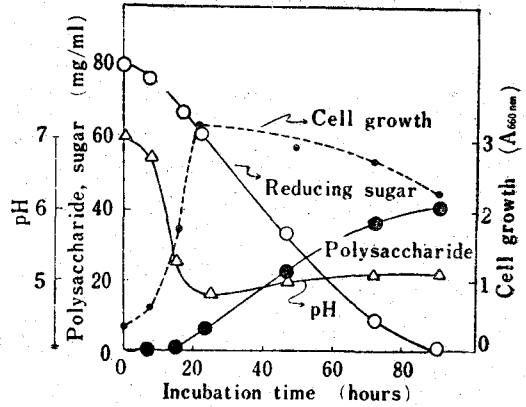


第 18圖 카아드란의 電子顯微鏡寫眞

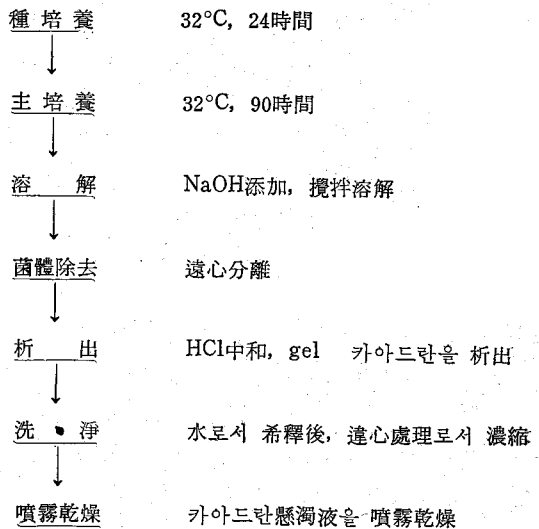
武田藥品工業에 있어서, 카아드란 13140의 pilot plant에 의한 生産 process가 檢討되었다⁹⁾. 第 19圖에 나타낸 바와같이, 카아드란의 生産은 菌의 生育이 거의 멈추었을 때부터 始作하여, 糖이 消費될 때까지 繼續한다. 生産工程을 第20圖에 나타낸다. 培養液中의 카아드란을 알카리로 溶解한後 菌體를 除去하고, 그 上澄液을 中和하여, 카아드란을 析出시킨다. 카아드란生産菌은, 알카리添加에 의하여 完全히 殺菌되며, 遠心分離에 의하여 死滅菌體는 除去된다. 最終製品은 카아드란의 加熱凝固性을 남기므로 그 懸濁液을 品溫 70°C以下에서 噴霧乾燥한다.

5. 카아드란의 用途

카아드란의 用途는, 食品을 비롯하여 여러가지 工業分野에 이르고 있다. 이와같은 應用에 關한 카아드란의 性質 및 機能을 第2表에 表示한다. 以下



第 19圖 카아드란 13140의 生産 培養經過



第 20圖 카아드란의 生産工程⁹⁾

하나 하나의 例에 關하여 記述한다.

a. 食品用途

Starch·Jelly 오래전부터; 알려져 있는 Starch·Jelly의 代表的인 것으로서, 牛皮등을 들 수 있다. 食感과 여러날에 걸친 保存性에 關한 오랫동안의 經驗으로부터 그들 製品中의 水分, 糖, 澱粉의 適當한 組成이 알려져 있다. 그 組成을 바꾸면, 食感과 長時日의 保存性은 兩立하지 않는다. 그 原因의 하나는 組成中의 澱粉의 老化에 의한다. 愛知懸食品工業研究所의 石田¹⁰⁾등은 카아드란을 添加하므로써, 새로운 型의 Starch·Jelly를 製造하는 것을 可能하게 하였다. 카아드란을 添加한 Starch·Jelly의 組成의

예를 第3表에 나타내었다. 카아드란을 添加한 Starch-Jelly를 만듦으로서, 長時日의 保存性を 損傷함이 없이, 水分含量을 顯著하게 높이며, 떡과 같은 食感으로부터 이로 물어 꿀을 때의 느낌이 좋은 물羊羹과 같은, 食感으로 바꿀 수가 있었다. 水分含量이 높음으로 맛을 느끼기 쉬운 利點이 있다.

第2表 카아드란의 性質, 機能 및 用途

基本性質	應用的 機能	用 途
gel形成性	low-set, High-set 性 結着性 保水性 網目 構造와 親水性	食品用 Jelly, premix Jelly 固型糊, 飼料, Sheet Tobacco, binder 麵品 質改良 畜肉加工品の 保水性 改良 Affinity Chromato 및 固定化 酵素의 相 體
粘 性	吸着性 Thixotropy粘性	保香劑, 凝集劑 Dressing, Ketchup 增 量劑
film形成性	알카리 溶解, 水不 溶性	食用 film
生理的性質	非消化性 抗腫瘍性	low calory diet 食品 醫藥
燃 燒 性	燃 燒 臭	煙草葉代替物

第3表 카드런스타찌제리이組成

原 料	코코아타이프(g)	만고타이프(g)
카아드란	1.8	1.8
와씨콘·스타 아찌	10.0	8.0
砂糖	20.0	20.0
코코아	2.0	—
練乳	6.5	—
만고果汁	—	15.0
만고후레이바	—	0.1
水	59.7	55.1

低칼로리이 食品: 카아드란은 그 組成 및 構造로부터 쉽게 理解될 수 있는 것처럼, 健康에 對하여 참으로 安全하였다. 쥐 및 생쥐를 使用한 카아드란의 急性毒性試驗의 結果를 第4表에 表示한다. 10g/kg의 經口投與로도 何等의 異常이 認定 되지 않았다. 한편 SD-JCL系를 使用한 營養實驗에 의하면⁴³⁾, 澱粉을 除外한 基礎飼料에 各種 濃度의 카드런을 주어도 體重增加는 基礎試料의 경우와 同一하였다. 이들

의 結果로 보아 카아드런은 非카로리이의 炭水化合物이며, 低칼로리이의 食品의 素材로서 뛰어나 있다.

카아드런을 低칼로리이 사라다드레싱, 피이날버터에 使用하는 것이 Snell社에서 檢討되어 第5, 6表에 보이는 組成이 밝혀졌다. Dressing은 加熱하여 gel 化한 카아드란과 다른 材料과를 混合하여 만들어 진다. 從來의 Dressing과를 比較하면 그 칼로리이는 1%以上으로 減少한다. 低칼로리이 피이날버터는 물에 分散시킨 粉末材料와 피이날버터를 脫脂한 피날버터를 混合, 加熱하여 調製된다. 第6表에 나타내는 低칼로리이 피날버터는 100g當 約 246칼로리이며, 從來의 피날버터의 約 半의 칼로리이다.

카드란 三層 Jelly⁴⁴⁾ 통조림 Jelly로서 一般的으로 후루쓰용조림콩이나 물羊羹이나 푸린등이 販賣되고 있다. 카아드란三層 Jelly는 3種類의 다른 組成의 카드란 Jelly를 層狀으로 接着시켜, 瓶통조림의 形態에서 商品化한 것을 겨는 것이며, 視覺, 食感의 點으로부터 變化가 있으며, 興味が 가져진다.

이것은 카아드란의 特性인 low-set性和 High-set性의 兩性質을 組合하므로써 비로소 調製할 수 있는 것이다. 寒天이나 카라게난등 從來의 gel化劑로서는 殺菌工程의 加熱溫度로서 溶解하기 때문에 層狀의 製品을 얻을 수가 없다. 딸기, 오렌지 및 칼피스로부터 된 三層 Jelly의 경우, 제각기의 配合試料(第7表)의 low-set gel을 容器中에서 順次로 쌓아 올려 層狀으로 하고, 密封하여, 이것을 加熱處理하면 殺菌과 同時에 層狀 gel끼리를 密着시킬 수 있다(第21, 22圖). 生成한 gel을 放置하면 물이 나오는 現象을 離水라 하며, 많은 gel에서 離水を 볼 수 있다.

카아드런의 gel은 比較的 離水가 일어나기 쉽다. 따라서, 카아드런 Jelly의 調製에는 그 適當한 離水 때문에 缶으로부터 꺼내기가 쉬우며, 플트缶의 使用도 可能하다. 한편 保有期間등에 關하여서도 考慮할 必要가 있을 것이다.

gel로서의 食品添加劑⁴⁵⁾ 카아드런은 加熱에 의하여 단단한 gel을 生成하는 性質을 가짐으로, 이것을 保水劑, 結着劑 或은 堅度의 調整劑등으로서 麵, 水畜産加工品 등에 添加 利用할 수 있다. 예컨대 뜨거운

第 4表 카아드런의 急性毒性試驗(LD₅₀)

使用動物	經口投與 (mg/kg)	腹腔內投與 (mg/kg)
4週令 ICR-JCL마우스 ♂	>10,000 (生存)	2,750 (2,321~3,259)
♀	>10,000 (生存)	2,500 (2,000~3,125)
6週令 SD-JCL랫트 ♂	>10,000 (生存)	2,750 (2,321~3,245)

第 5表 低카로리 사라도 드렛싱의 組成

材 料	配 合 量	材 料	配 合 量
水	130ml	펠 퍼어	0.2g
아플비네가아	20ml	파프리카	0.1g
食 鹽	1.5g	카아드런	1.0g

第 6表 低카로리 피이날버터의 組成

材 料	配 合 量	材 料	配 合 量
水	43.8ml	食 鹽	1.2g
피날버터	34.1g	피날버터 후레바	0.05g
脫脂피날버터	9.7g	카아드런	0.7g
하드버터	1.5g	着色液	8.8g

第 7表 카아드런三層 Jelly 組成(%)

層	카아드런	果 汁	砂糖	香料	水(40°C)	熱湯(95°C)
I. 딸기層	1.3	5(딸기 푸레)	20	少量	22.5	51.2
II. 오렌지層	1.3	10(밀감 푸레)	20	〃	17.5	51.2
III. 칼피스層	1.3	10(칼피스푸레)	15	〃	22.5	51.2

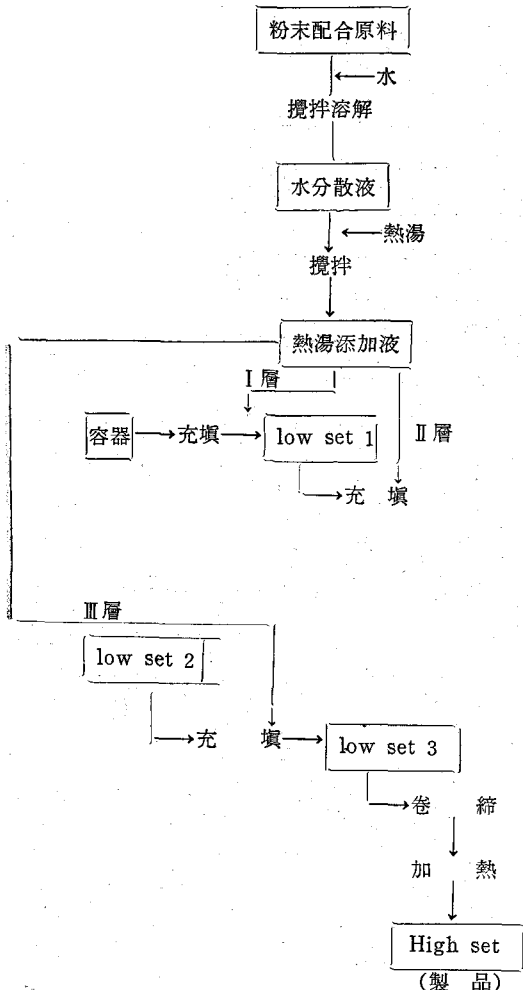
물로 데친 우동의 경우, 原料小麥粉에 對하여 카아드런을 0.2% 添加하면 우동의 彈力性을 強化시키고 데친 국물 中으로 固形分의 流出을 減少시켜 收率을 增大시킨다(第 8表). 麵類에 對한 添加에 關하여서는 永澤의 報告가 있다⁴¹⁾. sausage의 경우에는 카아드런의 添加에 의하여, 離水率을 低下시키고, 보다 단단한 柔軟性을 附與하여 收率도 조금 增加시켰다(第 9表).

第 8表 데친 우동에 對한 카아드런의 添加效果

	對 照	2% 添加
重量增(%)	252	280
固形分溶出(%)	7.6	5.2
破斷強度(dyne/cm ²)	1.14×10 ⁵	1.24×10 ⁵
伸張率(%)	113	126

第 9表 소세이지에 對한 카아드런의 添加 效果

카아드런添加濃度%	단단度(Firmness TU)	收率(%)
0	5.5	91.8
0.5	5.2	92.5
1.0	5.3	92.6
1.5	5.6	92.9
2.0	6.1	92.8



第 21圖 카아드런三層 Jelly의 製造 flowset

b. 工業用途

gel化劑: 最近 손을 더럽히지 않는 固型棒狀 接着劑가 普通되고 있다. 이들 製品은 當初輸入되고 있었으나, 現在는 良質의 國產品이 使用되고 있다. 이 接着劑는 固型을 維持하기 위한 gel化劑와 接着劑,

또 그 安定性塗布性 등에 適當한 溶劑 등으로 부터 되어 있다. gel化劑로서는 高級脂肪酸의 鹽, 벤즈알화솔비톨 등이 使用되어 왔었다. 森高等²³⁾은 카아드린과 Dibendilidenxytol을 固型劑로서 使用하여 뛰어난 接着性 塗布性을 가진 固型棒狀 接着劑를 얻었다.

binder카아드린의 熱不可逆性水不溶性의 特徵을 살려서, 板煙草의 binder고기, 누에 등의 飼料의 binder로서의 應用이 可能하다.

(1) Sheettobacco의 binder²⁴⁾—板煙草의 binder로서의 利用을 圖謀하는 경우 얻는 Sheet에 耐水性을 附與하는 것이 다음 工程處理上 必要하다. 카아드린을 添加함으로써 板에 必要한 強度와 耐水性이 얻어진다. 또 하나의 카아드린의 큰 特徵은 燃燒하면 所謂 甘焦臭가 생기고, 香料와 잘 調和한다는 것이다. β -1, 4-glucane인 cellulose는 燃燒하면 증기냄새 燃燒臭를 퍼뜨린다. 같은 glucane인데도 構造에 따라 燃燒臭가 많이 틀리는 것은 興味있는 것이다.

(2) 飼料의 binder²⁵⁾—養魚用 成形飼料用으로서는 pellet狀, 麵狀 或은 scramble狀의 것이 使用되고 있다. 이 경우 水質汚染, 飼料効率과 關連하여 水中에서의 適宜한 崩壞性이 重要한 性質이라고 生覺되고 있다. 從來로부터 이 目的을 위하여 gelatin, 寒天, CMC, gluten 등이 使用되고 있으나, 이들 製品의 嗜好性崩壞性등에 一長 一短이 있다. 카아드린의 添加效果의 特徵은 製品의 水中에서의 保形性, 崩壞性이 뛰어나 있는 것이며, 充分한 市場規模가 開拓된 되면 카아드린의 有望한 市場의 하나가 될 것이다. 카아드린의 添加效果는 乾燥物에 對하여 1~2%로서 充分히 發揮된다. 製造技術上, 上記 配合飼料에 물을 混合攪拌하여 水分含量 20~50%로 하고, 加壓成型한 後 이것을 55~100°C에서 짧은 時間 一段保持한 後 乾燥하는 것이 必要하다. 카아드린을 누에의 모이의 binder로서 利用하는 경우에는 카아드린을 乾燥物當 約 3%添加하여 물과 함께 잘 混合하여, 壓延後 100°C 30分間 加熱하여 調製한다. 카아드린添加飼料에 의한 누에의 發育狀態는 寒天을 添加할 때와

마찬가지로 좋은 結果가 얻어진다.

固定化 酵素및 Affinitychromatography의 擔體 : 이들의 擔體로서는 寒天, Dextran, 섬유소등의 多糖類의 誘導體가 使用되고 있으나, 카아드린피즈는 特別히 酵素나 配位子를 結合시켰을 때, pH安定性, gel網目構造의 크기, 카람에 充填하였을 때의 流速特性, 安定性등의 點에서 優秀한 性質을 가지고 있다.

카아드린피즈의 活性化는 Axén등의 BrCN에 의한 多糖類의 活性化法에 準하여 pH를 段階의으로 올려면서 反應시켰다. 高稿등은 活性化카아드린피즈 10g을 α -aminoesterhydrolase粗酵素液 250ml (36,000單位)에 加하여, pH8, 5°C에서 反應시켜, 酵素活性의 94%를 固定化시켜 얻었다. 이 카람을 使用하여 세화백신의 連續合成反應을 2個月하였으나, 反應收率은 거의 低下되지 아니하였다. 室岡등²⁶⁾은 活性化 카아드린으로부터 cyclohexamethylenediaminecurdian 調製하여, 이것을 使用하여 細菌의 alylsulphatase의 精製를 効率 좋게 하였다. 酵素結合能은 2箇月の 連續使用에도 低下하지 아니하였다.

film 岩淵등²⁷⁾은 카아드린필름을 連續法에 의하여 試製하여 그 性質을 調査하였다. 먼저 10~15%濃度가 되도록 카아드린을 NaOH에 溶解하고, 이어 slit臺를 備置한 小型試驗製膜裝置를 使用하여 硫酸酸性凝固浴中에 밀어 내어, gel狀필름으로서 얻어, 이것을 乾燥하여 調製하였다. 이 필름은 透明하며, 熱수에 잘 膨潤하지만 물에 不溶性이다. 強度는 纖維素필름의 3分の 1, 可食性 아밀로스 필름의 約 3倍를 나타낸다. 酸素의 透過性은 낮으며, 셀로판의 1/3~1/4의 값을 나타낸다. 따라서 食品用의 필름으로서 適當하다. 그리고, 이미 다졸基를 導入한 카아드린의 金屬錯體의 觸媒作用의 研究²⁸⁾나 카아드린의 抗腫瘍性의 研究²⁹⁾도 되고 있다.

文 獻

- 1) T. Harada and T. Yoshimura: Biochim. Bio phys. Acts., 83, 374 (1964)
- 2) T. Harada, T. Yoshimura, H. Hidaka and A. Koreeda: Agr. Biol Chem, 29, 757 (1965)
- 3) 原田篤也, 正田萬都江, 日高秀昌, 高田正生: 農工, 44, 20 (1966)
- 4) T. Harada, M. Masada, K. Fujimori and I. Maeda:

- Agr. Biol. Chem., 30,196 (1966)
- 5) T. Harada, A. Misaki and H. Saito: Arch. Biochem. Biophys., 124,292 (1966)
 - 6) 中西造, 金丸恒雄, 木村一次, 松倉秋彦, 淺井満子, 鈴木孝, 大和谷三郎: 日本農藝化學會, 關西支部 278回例會, 1972
 - 7) 中西造, 楠井貞雄, 木村一次, 金丸恒雄, 大西功二: 日本農藝化學會關西支部 278回例會, 1972
 - 8) 原田: 高分子, 16,1197 (1967)
 - 9) T. Harada Proc. IV IFS, Ferment Technol day 603, 1972
 - 10) T. Harada: Process Biochemistry, 6,21 (1974)
 - 11) T. Harada: American Chemical Society Symposium Series No.45, Extracellular Microbial Polysaccharides, p.265
 - 12) T. Harada, A. Amemura, H. Saito, S. Kanamare, A. Misaki. J. Ferment. Technol., 46,679 (1968)
 - 13) I. Nakanishi, K. Kimura, T. Suzuk: M. Ishiwa, I. Banno, T. Sakane and T. Harada: Gen Appl. Microbiol., 22,1 (1976)
 - 14) A. Amemura, M. Hisamatsu and T. Harada: J. Appl and Enviro.,
 - 15) M. Hisamatsu, I. Ott, A. Amemura, T. Harada, I. Sakanishi and K. Kimura. J. Gen. Microbiol, 103, 375 (1977)
 - 16) H. Saito, A. Misaki and T. Harada: Agr. Biol. Chem., 32, 1261 (1968)
 - 17) J. Ebata: Abstract of 8th International Symp. on Carbohyd. Chem, Kyoto 112 (1976)
 - 18) H. Takeda, N. Yasuoka, N. Kasai and T. Harada, Polymer J. in Pross.
 - 19) 竹田博文, 安岡則武, 笠井陽夫: 高分子學會豫稿集 26 424 (1977)
 - 20) H. Takedu, N. Yasuoka and N. Kasai: Carbohyd. Kes,* 53, 137 (1977)
 - 21) R.H. Marchessault, Y. Deslandes, K. Ogawa and P.R. Sundarajan: Can. J. Chem., 55,300 (1977)
 - 22) K. Ogawa, T. Watanabe, J. Tsurug and S. Ono: Carbohyd. Res., 23,399 (1972)
 - 23) K. Ogawa, J. Tsurugi and T. Watanade: Chen. Letters. 95 (1973)
 - 24) K. Ogawa, M. Miyagi. T. Fukumoto and T. Watanabe: Chem. Letters. 743 (1973)
 - 25) K. Ogawa, J. Tsurugi and T. Watanabe: Chem. Letters., 689 (1972)
 - 27) 小川宏藏: 表面, 12, 678 (1974)
 - 28) 小川宏藏, 旗野昌弘: 日本農藝化學會 關西支部 288回例會, 大阪, 1974
 - 29) H. Saito, T. Ohki, T. Sasaki: Biochemistry-1 16, 908 (1977)
 - 30) 鈴木周一: 多糖類と水 p.295, 総合多糖類科學上, 編集 原田, 小泉, 講談社, 1973
 - 31) T. Kuge, N. Suetzugu and K. Nishiyama: Agr. Biol. Chem., 7, 1315 (1977)
 - 32) 小川宏藏, 西山浩二, 久下喬: 昭和 52年 日本農藝化學會, 大會講演集紺, p.58
 - 33) H. Kimura, S. Moritaka and M. Misaki: J. Food Science., 38,688 (1973)
 - 34) A. Koreeda, T. Harada, K. Ogawa, S. Sato and N. Kasai: Carbohyd. Res., 33,396 (1974)
 - 35) I. Nakanishi, K. Kimura, S. Kusui and E. Yamazaki: Carbohyd. Kes, 32,47 (1974)
 - 36) I. Maeda, H. Saito, M. Masada, A. Misaki and T. Harada: Agr. Biol. Chem., 31,184 (1967)
 - 37) 野昭, 木村博: 未發發表
 - 38) 紺野昭, 木村博: 未發發表
 - 39) 紺野昭, 嚙地康博, 木村博: 昭和 49年度日本農藝化學會大會講演要旨集 p.310
 - 40) 紺野昭, 嚙地康博, 木村博: 昭和 52年度日本農藝化學會大會講演要旨集 p.122
 - 41) M. Aizawa, M. Takahashi and S. Suzuki: Chem. Letters, 193 (1974)
 - 42) 岡本, 獎日本農藝化學會 關東支部例會, 1971
 - 43) 紺野昭, 木村博: 未發發表
 - 44) 中村敏郎, 日本食品工業會誌, 21,341 (1974)
 - 45) T. Harada, K. Fujimori, S. Hirose and M. Masada Agr. Biol. Chem., 30,764 (1966)
 - 46) 原田篤也, 藤盛健, 正田高都江: 職工, 45, 145(1967)
 - 47) 石田欽一: 愛知縣食品工業試驗所, 生菓子技術講習會 1975
 - 48) 松尾隆夫, 鈴置二郎: 未發表
 - 49) Food Engineering., p.25 (1977)
 - 50) 池田輝萬, 森高眞太郎, 杉浦聰彦, 梅木宏: 特開, 昭 50-132156
 - 51) 永澤信: コーフードノシマトリー 18,29 (1976)
 - 52) 森高眞太郎, 紺野昭, 佐藤幸男, 荻原俊勇, 豊田孝可: 特開, 昭 50-15926
 - 53) 北村佐三郎, 大原脩平, 野澤卓爾, 福井晴郎, 特開, 昭 50-19396
 - 54) 前田和生, 野口勝一, 川田満州雄, 佐藤重彦, 佐藤幸雄: 特開, 昭 51-12800
 - 55) 高橋健, 山崎義雄, 加藤光一, 高橋俊之: 昭和 51年度 日本農藝 化學會大會講演 漏要旨集
 - 56) Y. Murooka, T. Yamada and T. Harada: Biochim. Biophys. Acta, 485,134 (1977)
 - 57) 岩淵房夫, 高橋重三, 相宅省吾, 佐藤重彦: 纖維學會 51年 秋研究發表會, 浜松, 1976
 - 58) 高橋不二雄, 魂藤和昭: 日本化學學誌, 95,2002(1974)
 - 59) T. Sasaki, N. Abiko, Y. Sugino and K. Nitta: Cancer Res., in Press.