

糖質の研究開発の現状

食品総合研究所 小林 昭一

機能性食品と云う言葉ができて以来、食品業界では糖質に対して大きな関心と期待が持たれ、糖鎖工学の国家的プロジェクトが開始されて、期待はさらに大きくなったように思える。多くの食品素材開発研究者がこの分野に参加して活発に研究を推進し、各種の糖質が開発され、応用研究に備えられている。

実用化には、原料面、経済性から考えると、生産が容易で大量入手が可能（安価）、高安定性で長期保存が容易、加工が容易、高付加価値製品が得られるなどの要件を満たすことが必須である。このような要件を満たす原料としては澱粉、蔗糖、副産物として利用できる乳糖、大豆オリゴ糖（ラフィノース、スタキオース）であり、イヌリン、キチンなども効率的分離法、保存法が開発されれば有用な原料となり得、フスマから抽出されたペントーザンも注目されている。

澱粉原料から加水分解、異性化により生産されるグルコースとフラクトースの混合物である異性化糖は安価で、糖質関連では最大産業の一つになっており、これらの単糖を還元した糖アルコールも広く利用されている。

キシロース関連糖は味質に優れているので注目され、キシランからの生産が試みられている。さらに、グルコースから発酵法により生産されるエリスリトールは最近、食品用として開発され注目されている素材である。また、オリゴ糖類の生産方法としては①多糖の分解、還元、②糖転移、③（酸）縮合などがあり、多種糖質が開発されている。このようにして開発された多くの糖質の中で、一般に消化利用性に劣るものが機能性を示すようである。

以下、原料別、澱粉、蔗糖、フラクタン、ラクトース、キチンの順にその研究開発の現状について概観する。

1. 澱粉

1) α 1-4グルカン

マルトース～マルトヘキサオース ($G_2 \sim G_6$) は各々を特異的に生成する酵素が見い出されているので大量生産が容易となっており、消化利用性が高いので、機能性糖としてよりもむしろ滋養性食品としての用途に向いているが、最近、 G_4 がビフィズス菌増殖作用もあり、ある種植物病原菌の生育阻害作用もあるなど機能性が示されている。

2) α 1-4以外の結合をもつ α グルカン

α 1-6結合のイソマルトースは稍消化利用性が低く、したがって各種機能性を示すことになる。イソマルトースよりさらに消化利用性が低い α 1-2、 α 1-3、 α 1-1 β は α -グルコシダーゼ、 α -グルコシルトランスフェラーゼの作用により生成されるが、これまでにゴージビオース、ニゲロース、ネオトレハロースの生産が可能となっている。これらは、体内で徐々に分解されるので穏和な機能性食品素材と言えるが、実用的には他の消化利用性の高い食品素材との併用が望ましい。 α 1-1 α のトレハロースは水分保持、組織還元力があるとされており、食品素材としての利用が求められているが、効率的生産方法の開発が遅れているので今のと

ころ食品素材としての利用は困難である。

3) β グルカン

β 1-2、 β 1-3、 β 1-4、 β 1-6は酵素により生成されるが、 β 1-1 β のイソトレハロースは現在のところ化学合成以外の方法では調製できない。さらに、 β 1-6のゲンチオビオースは苦味をもつが、この苦味の利用例もある。

4) サイクロデキストリン (CD)

α 1-4結合環状糖のCDの中で、6グルコース環の α -CDは体内で分解され難く、したがって少量で機能性を現すので他の食品素材との混合利用が望ましい。 β -CDは摂取量の増加とともに誘導的に分解されるようになるので穏和な機能性を示す糖であると考えられ、8グルコース環の γ -CDは通常の澱粉分解酵素により容易に分解されるので強い機能性は示さないであろう。しかし、これらのCDにグルコース、マルトースなどの枝を α 1-6で結合させると環構造が安定化され、逆にマルトシル以上の枝部分は澱粉分解酵素の作用により切れ易くなる。

また、従来のCDの溶解度は著しく低いが、CD環にグルコース、マルトース等のグルカンの枝が付くと溶解度が増大するなど溶解性が著しく改良される。

2. 蔗糖

蔗糖は甘味度、味質、物性にも優れた食品素材であり、わが国では原料価格が高いため高度利用の困難な糖質（そのままで利用が有利）であるが、最近の肥満、う蝕（むし歯）に対する関心の高まりで、新しい蔗糖関連糖が次々に開発され、最初に甘味料として上市されたのがカップリングシュガーである。本糖は蔗糖のグルコース部分にさらにグルコースを1個以上、CGTaseの糖転移作用によって結合したもので、むし歯予防用甘味として有利であると云われている。

続いて上市されたフラクトオリゴ糖は蔗糖のフラクトース部分にさらにフラクトースを1個以上、*Aspergillus oryzae*などの糖転移酵素の作用によって結合したもので、主としてビフィズス菌増殖作用があり有利であるとされている。

さらに、蔗糖の結合様式、 $Gp\alpha$ 1-2 β Ffを、*Protaminobacter rubrum*の糖結合変換酵素を用いて $Gp\alpha$ 1-6Ffに変換させバラチノースが製造され、抗う蝕性甘味料として上市されている。

この他、蔗糖の $Gp\alpha$ 1-2 β Ffを各種結合変換酵素により $Gp\alpha$ 1-1 β Ff（トレハロース）、 $Gp\alpha$ 1-3Ff（ツラノース）、 $Gp\alpha$ 1-4Ff（マルツロース）、 $Gp\alpha$ 1-5Fp（ロイクロース）に変換できる。蔗糖含有植物には、蔗糖のグルコース、フラクトース部分にさらにグルコースを結合したエルロース、ゲンチアノース、メレチロース（グルコース結合型蔗糖）を含むものもある。

この他、各種フラクトース結合型、ガラクトース結合型蔗糖があり、これらの大量生産技術が確立されれば、機能性糖質として実用化できるであろう。

3. フラクタン

フラクタンには β 2-1結合のイヌリンと β 2-6結合のレバンがあるが、原料としては前者が有利である。イヌリン分解酵素を作用させれば、一定重合度のイヌロ

オリゴ糖が得られるが、イヌロビオース以上では甘味度が低くなるので、甘味料を得るには、キクイモの粗イヌリン抽出液に直接有機酸を加え、酸分解処理して、中和し、そのままキクイモ甘味料とするか、精製してイヌロ甘味料とすることもできる。イヌリンからダイフラクトースを生産することもできる。ダイフラクトースとはダイフラクトースアンハイドライドⅠとⅢ（DFAⅠ、Ⅲ）がよく知られている。いずれも安定な糖であり、甘味の質はフラクトースと類似であるが、甘味度は50～60と稍低い。これらDFAにも各種の糖を結合させ、その機能性の改良が可能であろうし、実際にフラクトシルDFAⅣの調製例が報告されている。

フラクトースが6個以上環状に結合したサイクロフラクタンもイヌリンから酵素により生成され、クラウンエーテルに類似した構造から各種用途が考えられている。

4. ラクトース関連糖

ラクトースはガラクトースを含むオリゴ糖であり、乳にかなりの量存在するが、これに関連した糖としては大豆オリゴ糖のラフィノース、スタキオース（これらはガラクトース結合型蔗糖としても分類できる）、ラクツロース、ブランテオビオースがある。また、人乳中にはグルコサミン、ガラクトース、グルコース、ノイラミン酸などの成分を含むN-アセチルラクトサミン、ラクト-N-ビオース、ラクト-N-テトラオース、その他多くの乳オリゴ糖がある。これらは多彩の機能性を示すと思われるので、研究の進展が望まれる。

現在、実用化が進められている糖としては、ラクトースのガラクトース部分に β -ガラクトシダーゼの作用によりガラクトースを1～4個結合させたガラクトオリゴ糖がある。結合の種類は β 1-6が主であり、 β 1-3、 β 1-4も含まれる。

大豆オリゴ糖であるラフィノースとスタキオースはラクトース系糖が β 結合であるのに対して α 1-6結合であり、そのまま用いられている。これらの糖についても、酵素作用により各種糖を各様に結合させた糖質の開発が可能であり、幅広い機能性を示す製品の開発が期待される。ラクトースのガラクトース部分を蔗糖に結合した「ラクトシュークロース」も製品化されている。

5. キチン関連糖

キチンはN-アセチルグルコサミン（GNA）が2,000個程、 β 1-4結合した多糖であり、カニ、エビの殻の主要成分である。殻を濃塩酸で処理して脱灰し、さらにコロイダルキチンとして、酸分解または酸素分解により、GNAの1～6量体位までのキトオリゴ糖が得られる。単量体は水溶性でマイルドな55～60の甘味度を持ち、さらに水素添加により味質、甘味度が改良される。

キチン関連糖は抗腫瘍性、ビフィズス菌増殖、抗ウイルス、血液凝固阻止、コレステロール蓄積防止、植物成長効果などをもつとされ、大きな期待が持たれているが、原料からの加工工程に未だ解決すべき問題も多く、効果の点でも今後詳細な検討が必要とされている。