

氏 名 やま ざき えい じ
山 崎 栄 次
学位(専攻分野) 博 士 (農 学)
学位記番号 論 農 博 第 2665 号
学位授与の日付 平 成 20 年 1 月 23 日
学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目 Extraction and characterization of useful polysaccharides from plant resources
(植物原材料からの有用性多糖類の抽出とその特性評価)

論文調査委員 (主 査)
教授 松 村 康 生 教授 内 海 成 教授 安 達 修 二

論 文 内 容 の 要 旨

植物を原材料として得られる多糖類は、保水性、増粘性、ゲル化能等の機能をもつことから、様々な産業で活用されている。一方、近年では、求められる機能が多様化・高度化し、従来使用されている多糖類の応用だけでは対応が困難な状況になりつつあり、新しい有用性多糖類の探索が重要な課題となっている。本論文では、これまで多糖類原材料として活用されていなかったサンショウ果実およびモロヘイヤ葉等を原材料とし、有用性多糖類の抽出を試みた。また、得られた多糖類の特性評価を行った。

第1章では、サンショウ果実を原材料とし、熱希塩酸(90℃, pH2.2)で多糖類を抽出し、その化学的諸性質を調べた。抽出によって得られた多糖類画分の糖質含量、ウロン酸含量、灰分、タンパク質含量および水分は、それぞれ84.1, 66.9, 3.6, 2.7および9.6% (w/w)であった。さらに構成糖を分析した結果、ガラクトuron酸を多く含むことから、抽出された多糖類は、ペクチン様物質を主成分としていることが示された。このペクチン様物質のメトキシル化度を酵素法で分析した結果、高メトキシルペクチンであった(80.3%)。熱希塩酸抽出で、サンショウ果実から得られたペクチン様物質の収率(8.4%)は、一般的なペクチンの原材料であるリンゴやカンキツよりも高く、サンショウ果実はペクチンの原材料として有望であることが示唆された。

第2章では、サンショウ果実のペクチンの特性を詳細に評価するため、サンショウ果実のアルコール不溶性画分(AIR)を原材料とし、水、シュウ酸ナトリウム、塩酸および水酸化ナトリウムによる連続溶媒抽出により得られた各ペクチン画分(それぞれ P_W , P_0 , P_H および P_{OH})について、化学的諸性質を調べた。各ペクチン画分のAIRを基準とした収量は、 P_{OH} が最も高い約11%で、それ以外のペクチン画分は、約4%であった。各ペクチン画分の糖組成を分析した結果、 P_0 および P_{OH} はガラクトuron酸の割合が高く、特に P_0 は95%に達した。また、各ペクチン画分のメトキシル化度を酵素法およびFT-IR分光分析で分析した結果、 P_W , P_0 および P_{OH} は低メトキシルペクチン、 P_H は高メトキシルペクチンであった。一般にアルカリ以外の溶媒で、植物原材料からペクチンを抽出した場合、主として高メトキシルペクチンが抽出され、サンショウ果実のように低メトキシルペクチンが抽出される例は極めて少ない。水やシュウ酸ナトリウムを用いれば、果実中に存在する形態を大きく損なうことなく天然の状態のペクチンを抽出できると考えられているので、サンショウ果実には天然の低メトキシルペクチンが蓄積されていることが示唆された。

第3章では、様々な植物原材料(モロヘイヤ、脱脂大豆および干し椎茸)から保水性の高い不溶性食物繊維を製造する方法を検討した。アルカリ性水溶液で原材料を処理する際、メタリン酸ナトリウムを添加し、不溶性食物繊維画分に共存するタンパク質をリン酸化した。リン酸化により可溶化したタンパク質を除去し、不溶性食物繊維画分のタンパク質含量を低減化することに成功した。このようにして得られた不溶性食物繊維画分は、メタリン酸ナトリウム無添加の場合と比較し、保水性が1.5倍上昇した。以上の結果、アルカリ水溶液処理とメタリン酸ナトリウムによるリン酸化処理を組み合わせることにより、様々な植物原材料から、簡易かつ効率的に保水性の高い不溶性食物繊維を製造できることを明らかにした。

第4章では、モロヘイヤ (*Corchorus olitorius* L.) 葉を原材料とし、多糖類の抽出とその特性評価を行った。モロヘイヤ葉を50%硫酸アンモニウム水溶液で懸濁し、可溶性成分を除去し、多糖類を沈殿物として回収した。この沈殿物から水で多糖類を抽出し、アセトン沈殿法でPLC (Polysaccharide from Leaves of *Corchorus olitorius* L.) を回収した。PLCを構成する糖質は、約60%がウロン酸であり、グルクロン酸とガラクトロン酸が2対5の割合であった。PLCの分子量をサイズ排除クロマトグラフィーで測定した結果、最大ピークの溶出位置より分子量は約190万と推定された。PLCの物性を評価するため、水溶液の粘性やゲル化能を測定した。その結果、モロヘイヤ生葉を想起させる粘性は無く、また、一般的なゲル化の方法である加熱冷却処理によりゲル化しなかった。しかしながら、ゲル化剤であるκ-カラギーナンとPLCを混合した場合、糖質同士の相互作用が生じ、ゲル強度が増強されることを明らかにした。

第5章では、モロヘイヤ葉からの高粘度多糖類の抽出を試み、その特性評価を行った。前章と同様にモロヘイヤ葉から硫酸アンモニウム水溶液処理による沈殿物を回収した。この沈殿物から最初の水抽出によりPLCを除いた後、2回目の水抽出を行った。その抽出液のエタノール沈殿物から粘性の高い多糖類を得た (VPLC: Viscous Polysaccharide from Leaves of *Corchorus olitorius* L.)。VPLCはPLCと比較し、灰分が低く、糖質含量が高かった (80%以上)。また、全糖質に対し、ウロン酸が約90%を占め (グルクロン酸:ガラクトロン酸=1.6:1)、さらにFT-IR分光分析の結果、ウロン酸のカルボキシル基の多くが遊離であることが判明した。サイズ排除クロマトグラフィーの結果、VPLCの主要成分の分子量は、PLCの半分程度 (約94万) であった。また、その主要成分の溶出画分において中性糖が検出されず、ウロン酸のみが検出された。したがって、VPLCはPLCと異なる多糖類であり、ウロン酸のみで構成される多糖類であることが示唆された。動的粘弾性解析の結果、VPLC水溶液は、「弱いゲル」の挙動を示した。また、VPLCは擬塑性流動を呈し、市販の高粘度多糖類であるグアーガム、ローカストビーンガムおよびキサントガムと同等以上の高い粘度を示した。さらに、VPLC水溶液を加熱処理すると、不可逆的に粘度が上昇することから、VPLCのコンフォメーションが規則性の高い状態から低い状態へと不可逆的に変化し、分子の絡み合いが生じやすくなることが示唆された。

論文審査の結果の要旨

植物を原材料として得られる多糖類は、保水性、増粘性、ゲル化能等の機能をもつことから、様々な産業で活用されている。特に食品産業においては、動物や微生物由来の多糖類と比較して消費者に安心感を提供することができ、その必要性がますます高まっている。一方、近年では、求められる機能が多様化・高度化し、従来使用されている多糖類の応用だけでは対応が困難な状況になりつつあり、新しい有用な多糖類の探索が重要な課題となっている。本論文は、サンショウ果実およびモロヘイヤ葉等の植物資源が、多糖類の新しい供給源として活用できるのかどうかの検討を行ったものである。すなわち、これら植物原材料からの有効な抽出方法を確立し、得られた多糖類の特性について詳細な検討を行った。評価すべき主な点は以下の通りである。

1. サンショウ果実を原材料とし、熱希塩酸 (90℃, pH2.2) で多糖類を抽出し、その化学的諸性質を調べた結果、ペクチン様物質であることが明らかとなった。メトキシル化度の分析からそのペクチン様物質は、高メトキシルペクチンであることを示した。また、一般的なペクチンの原材料であるリンゴやカンキツと比較して、サンショウ果実からのペクチン様物質の収率が高いことから、サンショウ果実はペクチンの新しい原材料として有望であることを示した。
2. サンショウ果実のアルコール不溶性画分を原材料とし、水、シュウ酸ナトリウム、塩酸および水酸化ナトリウムによる連続溶媒抽出により得られた各ペクチン画分について、化学的諸性質を調べた。その結果、シュウ酸ナトリウムで得られたペクチン画分は、ガラクトロン酸の割合が極めて高く、95%に達した。また、そのメトキシル化度を分析した結果、低メトキシルペクチンであることが示された。以上の結果から、サンショウ果実には、天然状態で存在することが非常に珍しい、低メトキシルペクチンが蓄積されていることが示唆された。低メトキシルペクチンは、食品工業での利用価値が高く、通常は高メトキシルペクチンより工業的に生産される。今回の結果より、サンショウ果実が、低メトキシルペクチンの重要な原材料となり得ることが示された。
3. 様々な植物原材料から不溶性食物繊維を製造する方法を検討した結果、アルカリ水溶液処理とメタリン酸ナトリウムによるリン酸化を組み合わせることにより、タンパク質含量が低く、かつ保水性の高い不溶性食物繊維を効率的に生産でき

ることを明らかにした。

4. モロヘイヤ葉から、50%硫酸アンモニウム水溶液処理を特徴とする抽出方法で多糖類（PLC）を抽出した。PLCを構成する糖質は、全糖に対し約60%がウロン酸であり、グルクロン酸とガラクトロン酸が2対5の割合であった。PLCは、モロヘイヤ生葉を想起させる粘性は無く、また、一般的なゲル化の方法である加熱冷却処理によりゲル化しなかった。しかしながら、ゲル化剤である κ -カラギーナンとPLCを混合した場合、糖質同士の相互作用が生じ、ゲル強度が増強されることを示した。以上の結果、PLCは、他の多糖類の物性改良材として有望な素材であることが明らかとなった。
5. 前項目において用いた硫酸アンモニウム水溶液処理を特徴とする抽出方法を改良し、モロヘイヤ葉から高粘度多糖類（VPLC）の抽出を行い、その特性を評価した。VPLCはPLCと比較し、灰分が低かった。また、VPLCは中性糖を含まず、グルクロン酸とガラクトロン酸から構成されるという、極めてユニークな組成の多糖類（構成比=1.6:1）であることが示された。レオロジー解析の結果から、VPLC水溶液は、「弱いゲル」の性質を持つと同時に、擬塑性流動を示すことを明らかにした。また、市販の高粘度多糖類であるグアーガム、ローカストビーンガムおよびキサンタンガムと粘性について比較したところ、同等以上の高い粘度を示した。さらに、VPLC水溶液を加熱処理することにより、不可逆的に粘度が上昇することから、VPLCのコンフォメーションが規則性の高い状態から低い状態へと不可逆的に変化し、分子の絡み合いが生じやすくなることが示唆された。加熱により粘度上昇が観察される多糖類は少なく、ユニークな物性を有する食品原材料としての利用が期待される。

以上のように、本論文は、サンショウ果実やモロヘイヤ葉等の様々な植物原材料から種々の方法を用いて多糖類を抽出し、その特性を詳細に評価したものである。本研究で見出された多糖類は、従来の食品多糖類の代替物として有用なだけでなく、新規な物性の食品開発にも貢献し得る素材であることを明らかにしている。これらの知見は、品質評価学、食品化学、食品物性学の進展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成19年12月20日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。