

活性炭触媒を利用した脱水縮合技術の開発と それを用いた難消化性グルカンの生産



日本食品化工株式会社

はじめに

グルコースをはじめとする各種単糖やオリゴ糖は、一定の条件下で加熱すると多糖化(重合)することが従来から知られていた。今回、我々はこれらの脱水縮合反応を促進する触媒の探索を行い、生活用品にも多く使用されている身近な物質である活性炭が、有効な触媒となり得ることを見出した¹⁾。活性炭は主に木や竹、ヤシ殻等の植物質を原料とし、水蒸気や二酸化炭素を使う高温炭化法(800~950℃)や、塩化亜鉛等で処理した上で加熱することにより多孔質となり、その細孔に様々な有機物を吸着する。そのため活性炭は脱臭や水質浄化等の目的で、様々な生活用品に利用されるだけでなく、古くから糖化品や精糖の製造工程において脱臭・脱色の目的で工業的に大量に使用されてきた。我々は食品工業でも大量に使用され、安全性の高い素材を脱水縮合反応の触媒として用いることによって、安価なグルコースシラップから多分岐構造を有する多糖素材を効率的に生産する技術を開発した。更にこの多糖が難消化性を示すことを見出し、これを『難消化性グルカン』と命名した。

近年、健康志向の増大から、低カロリー食品や機能性食品の開発に食物繊維が広く利用されている。我々は活性炭触媒による糖の脱水縮合にて得られる難消化性グルカンの工業的生産方法について検討し、得られた難消化性グルカン含有シラップの安全性試験²⁾および生理機能試験^{3,4)}を実施した。以上のような検討を通じて得られた活性炭触媒の様々なメリットや、難消化性グルカン含有シラップの有用な機能性について紹介する。

1. 活性炭の触媒機能の検討

脱水縮合反応において活性炭を触媒として利用した技術の開発は世界的にみても初めてである。本技術は、市販の活性炭をそのまま用いることが可能であり、反応副産物が少ないこと、反応と同時に着色物質を吸着除去できること、反応終了後、固液分離で容易に触媒の除去ができることが実生産上のメリットである。糖の縮合反応は、塩酸やリン酸といった酸が触媒とな

ることが既に知られており、活性炭においてはその表面の酸性官能基が触媒活性の本体であると考えられる。しかし、活性炭を触媒として用いた場合、それらと比較して反応物の着色度が顕著に低くなることから、活性炭は単純なプロトン供与型の酸触媒ではない可能性が考えられた。そこで活性炭の縮合反応における触媒メカニズムの一端を解明することを目的とし、種々の検討を実施した。

活性炭表面の官能基のモデルとして、フタル酸類、サリチル酸類等を用い、その触媒活性を評価した。カルボキシル基及びフェノール性水酸基が隣接した構造を持つサリチル酸やフタル酸は高活性な触媒となることが判明した。この結果から、求核的な置換基が一方のグルコース分子を補足し、隣接したカルボキシル基が酸触媒として他方のグルコースに作用することで、結果的に隣接したグルコース間で、縮合反応が効率良く進行した可能性が高いと考えられた。

更に、良好な触媒能を示す活性炭を空气中200℃~450℃で加熱して得られた空気酸化活性炭を用い、活性炭の酸性官能基量、糖との親和性及び反応性を測定し、触媒適性を評価した。空気酸化処理を行った活性炭は、処理温度に依存して酸性官能基量が増加したものの、活性炭とグルコースの親和性低下が確認され、総じて縮合反応の触媒能は低下した。このことから、縮合反応における活性炭の触媒能には、酸性官能基と共に、糖との親和性も深く関与していることが推察された。

2. 難消化性グルカンとは

我々は、グルコースシラップを活性炭存在下で常圧または減圧下で加熱重合して得られる組成物の内、消化酵素で分解されない食物繊維画分を難消化性グルカン(Resistant Glucan, 以下RG)と定義した。RGはグルコース骨格で構成され、 α または β -1,2-1,3,1,4及び1-6グルコシド結合を含む多分岐の構造を持つ多糖類である。実製造においてはコスト的に有利な連続反応工程と一般的な水飴の製造工程とを組み合わせた製造法を確立し、RGを約80%含有するシラップとしてフィットファイバー#80[®](以下FF#80)を2014年に上市した。

3. FF#80の安全性評価

FF#80を用いた復帰突然変異原性試験、単回経口投与毒性試験、90日反復投与毒性試験では、いずれも異常は認められなかった。ヒトにおける最大無作用量は体重kg当たり0.9g(無水物換算)以上であり、安全性に問題は認められなかった^{2,5)}。これら安全性データは毒性学・栄養学・臨床薬理学の学識経験者によって厳密に審査され、2016年に米国FDAの定めるSelf-Affirmed GRASを取得した。体内動態の検討より、RGのカロリーは0kcal/gで、FF#80は1kcal/gと低カロリー素材であることも確認された⁶⁾。

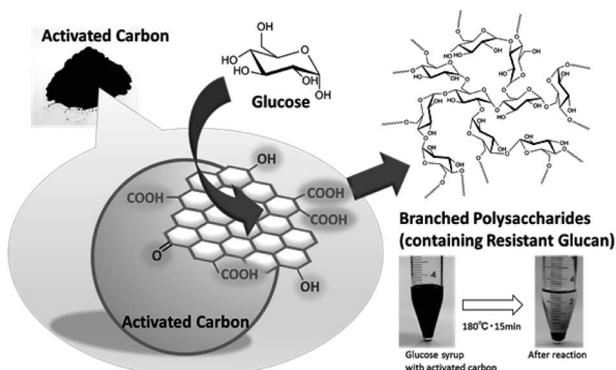


図1 活性炭による難消化性グルカンの生成

4. FF#80及びRGの機能性評価

食物繊維の基本的な機能である便通改善作用について、排便日数が週2~4日の成人女性60名を被験者としたプラセボ対照ランダム化単盲検並行群間比較法により、評価を実施した。被験者は、対象食品としてマルトデキストリンを摂取した後（I期）、被験食品であるFF#80をそれぞれ3.3 g, 6.6 g, 13.2 g/day（食物繊維として2.5 g, 5.0 g, 10.0 g/day）を摂取して（II期）、アンケート調査が実施された。その結果、II期の排便日数、排便回数及び排便量がI期にくらべ有意に高い値（ $p<0.05$ ）を示し、また排便日数（中用量群、高用量群）及び排便回数（低用量群、中用量群、高用量群）は対照食品群にくらべ用量依存的な増加傾向を示した。以上のことから、FF#80は便通改善に有用な水溶性食物繊維素材であることが明らかになった³⁾。ラットを用いた検討ではプレバイオティクス効果や糞便水分量の増加が確認されており、ヒトにおいても同様の効果を発揮していると推察している。

更にFF#80の関与成分であるRGをイオン交換樹脂分画により高純度化し、食物繊維含量を乾燥重量当たり99%（w/w）とした。これを用いて血糖値上昇抑制効果をヒト試験で評価した。食後の血糖値が上昇しやすい成人を被験者とし、無作為化二重盲検プラセボ対照クロスオーバー試験で評価を実施した。①被験食品（食物繊維量として5.0 g）、②プラセボ食品（マルトデキストリン5.0 g）それぞれを親子丼（510 g）と同時摂取し、食後に血糖値を測定した結果、プラセボ摂取群と比較してRG摂取群では有意に血糖値の上昇が抑制され（ $p<0.05$ ）、血糖応答のAUC（曲線下面積）が有意に低下した（ $p<0.05$ ）⁴⁾。

5. FF#80の加工食品における評価

FF#80は淡黄色の低粘性シラップで、甘味度は砂糖の10分の1程度とスッキリした味質である。水への溶解性や粘性は既存水溶性食物繊維素材と同等で飲料・食品に使いやすく、酸性やアミノ酸存在下でも着色性等の変化が少ない安定性の高い素材である。物性はマルトデキストリンに近いが、野菜ジュース飲料への利用評価で比較したところ、FF#80は野菜・果実の香りを包接しないため香り立ちがよく、味に厚みがでることが確認された。

ラクトアイスの利用評価では、FF#80を配合したものは乳味

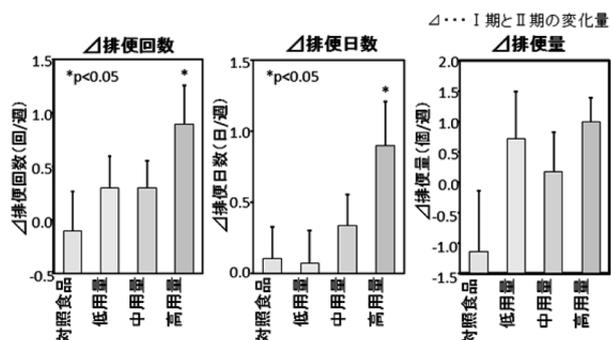


図2 難消化性グルカンの便通改善作用

感と濃厚感で高い評価が得られ、高級感のある味質となることが確認された。そこで、FF#80の乳化安定効果の検証として、試験素材にコーン油と水を加えて乳化した結果、乳化直後の油脂粒子状態は、マルトデキストリンや既存水溶性食物繊維素材よりもキメが細かいことが確認された。また、乳化して96時間経過した後も、分離せず乳化状態を保つことも観察された。この乳化結果が、ラクトアイスにおいて、濃厚感やなめらかさという評価に繋がった理由の一つと考えている。以上のように、FF#80は生理機能のみではなく、食品の物性や味質改善効果も併せ持つ新規な食物繊維素材として、市場開拓を引続き推進していく。

おわりに

本研究では、低分子の糖類を多糖化させるという目的から、種々の触媒の検討を実施し、身近で安全な物質である活性炭が有効な糖重合用の触媒となり得ることを見出した。この技術を利用して新規な食物繊維素材である『難消化性グルカン』を開発した。更に活性炭の特性を活かすことで、シンプルな工程で高品質の食物繊維含有シラップを連続的に生産する方法を確立した。

難消化性グルカンは、酸触媒や抽出法で得られる既存の食物繊維素材に比べて、風味や色、食品加工におけるハンドリングの観点で優れており、価格面でも優れた食物繊維素材となっている。

食物繊維は、整腸作用やメタボ予防など様々な機能が知られているが、「日本人の食事摂取基準（2015年版）」によると、我が国においては食物繊維の1日目標摂取量（男性20 g以上、女性18 g以上）に対して、男女共に5~7 g程度も不足している。難消化性グルカンは、食物繊維の不足を補うと同時に美味しさを提供する素材として、人々の食生活と健康の維持・増進に貢献できると期待している。

引用文献

- 1) N. Hamaguchi, H. Hirai, K. Aizawa, M. Takada: *J. Appl. Glycosci.*, 62, 7-13 (2015).
- 2) H. Bito, N. Hamaguchi, H. Hirai, K. Ogawa: *J. Toxicol. Sci.*, 41(1), 33-44 (2016).
- 3) N. Hamaguchi, H. Hirai, H. Bito, K. Ogawa: *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, 62(1), 62-66 (2016).
- 4) H. Hirai, N. Hamaguchi, H. Bito, M. Suda, T. Sato, T. Kimura, K. Ogawa: *Jpn Pharmacol Ther (in Japanese)*, 44(10), 1455-1462 (2016).
- 5) T. Oku, K. Tanabe, S. Morita, N. Hamaguchi, F. Shimura, S. Nakamura: *Br. J. Nutr.*, 114, 1550-1559 (2015).
- 6) S. Nakamura, K. Tanabe, S. Morita, N. Hamaguchi, F. Shimura, T. Oku: *Nutr Metab.*, 13, 13 (2016).

謝辞 本研究に関しましてご指導頂きました先生方、多大なご協力を頂きました社内外の関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。また本賞へのご推薦と適切なご指導を頂いた静岡大学河岸洋和教授に厚く御礼申し上げます。