第2回フレッシュシンポジウム

Development of Soybean Polysaccharide (SSPS) Derived from “Okara”, and Application as a Functional Food Ingredient

オカラ由来の大豆多糖類 SSPS の開発と食品機能素材としての利用

¹ 不二製油株式会社 新規事業推進部中村彰宏 (なかむら あきひろ)^{1,*}¹ Fuji Oil Co., Ltd. New Business Development DivisionAkihiro Nakamura^{1,*}

1. はじめに

大豆 (*Glycine max* Merrill) は、脂質、タンパク質、糖質、食物繊維、ミネラルをバランス良く含むアジアオリジナルの農作物であり、醤油や味噌は勿論、豆腐、納豆など風土と食文化に合わせて高度に加工され、食されてきた。大豆成分の工業スケールでの利用は、大豆油のスクリープレスによる搾油に始まる。その後、搾油残渣からのタンパク質の分離へと広がり、現在は大豆オリゴ糖やイソフラボン、更にはサポニンなどの微量成分まで高度に利用されるに至っている。しかしながら、大豆タンパク質を製造する際に副生する所謂オカラは、高い保水性により乾燥コストが高く、腐敗し易い特性もあって、一部が飼料として利用される以外は殆ど全てが廃棄処分されてきた。オカラは水溶性および不溶性の食物繊維に富み、イヌリンなどの食物繊維と同じく整腸作用や血中コレステロールの上昇抑制効果など優れた生理機能が認められている。不二製油は、オカラに含まれる水溶性の多糖類成分を高温加圧処理することで可溶化し、効率よく抽出・分離する技術の確立に成功した。本報では、この大豆多糖類 SSPS (Soybean Soluble Polysaccharide) の基本的性質、分子構造、並びに食品の物性機能剤としての利用について紹介する。

2. 大豆オカラ

大豆種子は約 37% の可溶性無窒素物を含んでいる¹⁾。これはスタキオースやラフィノースといったオリゴ糖類からなる糖質と、セルロース、ヘミセルロース、並びにペクチンといった細胞壁を構成する多糖類でなる繊維質から構成されている。大豆は成分により繊維含量が異なり、外皮 (種子重量の 7.3%) で繊維質含量 16.6%、胚軸 (種子重量の 2.4%) で繊維質含量 2.9%、子葉 (種子重量の 90.3%) で繊維質含量 80.5% となっている。さらに、Aspinall ら²⁾、森田ら³⁾、川村ら⁴⁾の研究により、大豆は成分ごとに構成する多糖類の種類が異なることが明らかになっている。主要

な多糖類はセルロース、ガラクトタン、ガラクトマンナン、マンナン、キシラン、およびペクチンである。多糖類の含量が最も高いのは子葉部であり、主にセルロースとペクチンで構成されている。セルロースはセルロースマイクロフィブリルの束で構成された一次細胞壁の主成分であり、ペクチンは細胞壁間隙の中葉部に存在し、セルロースマイクロフィブリルに部分的に水素結合して細胞を規則正しく配向するとともに、植物体の支持に重要な役割を果たす。大豆多糖類は子葉部にあつて、このペクチンに相当する多糖類と考えている。

3. SSPS の製造法と成分分析値

オカラを原料に用い、弱酸性下で抽出後、精製・殺菌・乾燥の工程を経て SSPS は製造される (図 1)。SSPS の成分分析値を表 1 に示した。主な構成糖はガラクトース、アラビノース、および、ガラクトツロン酸であるが、ペクチン性多糖に特徴的なラムノース、フコース、キシロース、お

図 1. 大豆からの SSPS の製造法

* 連絡先 E-mail: nakamura.akihiro@so.fujioil.co.jp

よび、グルコースも含まれている⁵⁾。ゲル化剤として食品に利用される柑橘果皮のペクチンは、先に示した通り植物の中葉に含まれる酸性多糖類であり、ガラクトuron酸含量が80%程度と高い。SSPSも同じく中葉由来の酸性多糖類と考えられるが、ガラクトuron酸が18%と低い点が異なる。なお、AOAC法で分析した食物繊維含量は、約70%と高い⁵⁾。

4. SSPS の基本性質

SSPSの水溶液は、グアーやペクチンのような増粘多糖類に比べて低い粘度特性を示し、30%以上の高濃度の水溶液を調整することが可能である(図2)。

また、SSPS溶液の粘度は塩類の添加によって影響を受けない。通常、ペクチンは構成糖であるガラクトuron酸のカルボキシル基がカルシウムやマグネシウム等の二価の金属と反応して増粘、あるいはゲルを形成する。SSPSはガラクトuron酸の含量が低いことに加えて、後述する特徴的な分子構造により、二価の金属との反応性が極めて低い。また、SSPSは一般的に接着強度が強いとされるプルラン⁶⁾と同等の接着強度を有する。JIS規格K6848-1987およびK6851-1976に準じて接着強度を測定した結果を表2に示した。また、水溶液を薄く延ばして乾燥することで簡単にフィルムを形成し、プルランと同程度のフィルム物性を示す。この機能を利用してタブレットのコーティング剤や可食性フィルムの基材としても利用されている。

5. SSPS の分子構造

大豆子葉由来の多糖類の構造は、Aspinallら²⁾、森田ら³⁾を中心に酸部分分解とメチル化分析の手法で研究され、部分構造については数多くの報告がある。SSPSは、表1に示した通り7種類以上の構成糖からなるヘテロ多糖類であり、従来のメチル化物のGC分析を主体とした化学的手法では分子の全体構造を解明することは困難である。そこで筆者らはペクチナーゼ、およびヘミセルラーゼなどの酵素を利用した生化学的手法と化学的手法を組み合わせ、独自の解析法を開発した。すなわち、SSPSを段階的に酵素分解するとともに、分解物の構造を質量分析装置(GC-MSとFAB-MS)で詳細に解析することで全体構造を明らかにした⁷⁻⁹⁾。SSPSの主成分の分子モデルを図3に示す⁹⁾。主鎖はホモガラクトuronan ((1→4)- α -Galacturonic acidのポリマー)とラムノガラクトuronan ((1→2)- α -Rhamnose-(1→4)- α -Galacturonic acidの繰り返し構造)で構成され、側鎖はラムノースのC-4位から分岐したアラビナン ((1→3)- or (1→5)- α -Arabinan)とガラクトan ((1→4)- β -Galactan)で構

表2. SSPSの接着強度とフィルム物性

	接着強度 (N/cm ²)	フィルム物性	
		抗張力 (N/cm ²)	ヤング率 (N/cm ²)
SSPS (ソヤファイブ-S-DN)	456.9	5295.6	95418
プルラン	397.2	4991.6	125524
アラビアガム	301.1	—	—

表1. SSPS^{*1)}の成分分析値

水分 (%)	タンパク質 (%)	粗灰分 (%)	食物繊維 ^{*2)} (%)	構成糖組成 (%) ^{*3)}						
				Rha	Fuc	Ara	Xyl	Gal	Glc	GalA
5.8	9.2	8.6	66.2	5.0	3.2	22.6	3.7	46.1	1.2	18.2

^{*1)} ソヤファイブ-S-DNの代表分析値。^{*2)} AOAC法により分析した。^{*3)} 中性糖はアルジールアセテート後GLCにより、ウロン酸はBlumenkrantz法で分析した。なお、大豆中のウロン酸はガラクトuron酸(GalA)である。Rha, ラムノース; Fuc, フコース; Ara, アラビノース; Xyl, キシロース; Gal, ガラクトース; Glc, グルコース; GalA, ガラクトuron酸。

図2. SSPSの水溶液の濃度と粘度の関係 (25℃)

*SSPS (ソヤファイブ-S シリーズ：不二製油㈱にて測定)。

図3. SSPS の分子構造 (イメージ像)

図4. SSPS 分子の走査型プローブ顕微鏡観察像

Tween 20 (1 mM) を含む SSPS およびペクチンの水溶液 (1 $\mu\text{g/mL}$) をマイカ上に塗布して室温で乾燥した。原子間力顕微鏡 (SPA300HV + SPI3800N : SII 社) にてサイクリックコンタクトモードで観察した。

成されている。また、ガラクトツロナン主鎖に直接キシラン ((1→4)- or (1→2)-Xylan) が結合した SSPS に特有の構造も確認されている。ペクチンがホモガラクトツロナンからなる直鎖構造を持つのにに対し、SSPS は短鎖のガラクトツロナン主鎖に長鎖のガラクトタンと高度に分岐したアラビナンが結合した球状に近い構造を持つと推定された。一方、走査型プローブ顕微鏡を用いて SSPS の分子構造を観察した (図4)。SSPS は糖鎖が放射状に伸びた分子構造を持っており、先に推定した分子構造を支持していた。SSPS は球状構造を持つとされるアラビアガムによく似ており、分子同士の水素結合、多価カチオンを介した分子間架橋による増粘やゲル化を起こしにくい独特のコロイド特性を示す。この特性は、特徴的な分子構造 (分子形状) によるところが大きいと考えている。

6. SSPS の食品における物性機能

SSPS は、表3に示す通り食品の物性を向上する機能剤としての性質を持ち、乳化香料や粉末香料の乳化基剤、乳酸菌飲料や酸性乳飲料に代表される酸性タンパク質飲料、

表3. SSPS の機能と主な用途

機 能	用 途
整腸作用 難消化性	食物繊維含有食品
酸性でのタンパク質の分散能	酸性乳飲料・酸性冷菓・酸性デザート・耐酸性クリーム
乳化力・ 乳化安定性	乳化香料・粉末香料・ドレッシング・ホワイター・ソース・佃煮の脂肪分散
麺類・米飯の 結着防止能・ 老化防止能	乾麺・生麺・各種米飯・各種冷凍食品 パン・スポンジ・ワッフル・ドーナツ・餅類・中華まんじゅう
気泡安定化能	メレンゲ菓子・各種界面活性剤
接着・皮膜能	フィルムコーティング剤・ 可食性フィルム・造粒剤・版面保護剤

米飯類や麺類の調理済み食品など様々な食品に利用されている。ここでは SSPS が持つ物性機能剤としての特性を紹介する。

6.1 乳化機能と乳化のメカニズム

SSPS は、アカシアの樹液であるアラビアガムと同じく

O/W 乳化の機能を持つ¹⁰⁾ことから、乳化香料や粉末香料¹¹⁾に利用されている。乳化香料は香料油を乳化した水中油型乳化物であり、飲料の風味付与を目的に広く利用されている。乳化力に加え、乳化物を飲料に懸濁した状態での保存安定性に優れことから、これまでアラビアガムがよく用いられてきた。SSPS は、アラビアガムよりも少ない量で乳化活性を示し、乳化安定性と懸濁安定性に優れている。

SSPS が界面活性剤として機能することを考えた場合、分子内に疎水領域と親水領域が存在することが推定される。アラビアガムの Wattle-Blossom モデル¹²⁻¹³⁾に示されるように、疎水基はタンパク質、親水基は多糖類と想定した上で、高分子多糖類画分 (平均分子量 = 20 万, 糖質 90%, タンパク質 5%) と低分子のタンパク質画分 (平均分子量 < 1 万, 糖質 30%, タンパク質 60%) に分画して乳化力を比較した。高分子画分はメディアン径 550 nm 程度の乳化物を作る良好な乳化活性と高い乳化安定性も示し、当画分が乳化に重要な役割を果たしていることが示唆された¹⁴⁾。一方、低分子画分は乳化活性を殆ど示さなかったが、混在するペプチドによるラジカル消去活性が確認され、乳化物に酸化安定性を付与する役割を担うと考えている¹⁵⁾。動的光散乱による解析で、SSPS は乳化物の油滴表面に糖鎖の厚い親水層を形成して乳化状態を維持することが明らかになっている。その界面膜厚はカゼイン Na で調製した水中油型乳化物の約 2 倍に相当し、20~30 nm と推定されている。SSPS が持つこの特徴的な乳化機構は、乳化香料の懸濁安定性や粉末香料の加熱安定性において重要な役割を果たしていると考えられる¹⁶⁻¹⁸⁾。

一方、SSPS 分子の油滴表面への吸着には、糖鎖の一部に結合したタンパク質が重要な役割を果たす。このタンパク質は分子量が 50 kDa, アミノ酸としてプロリンを 23% 含むコラーゲン様のタンパク質である¹⁸⁾。図 5 に SSPS で調製した乳化物の透過型電子顕微鏡観察像と乳化物モデルを示した。電子顕微鏡の観察像から、油滴 (灰色部) の表面に SSPS 由来のタンパク質 (黒点) が吸着していることがわかる。多糖類は油滴表面に吸着したタンパク質の更に

外側に繊維状に観察されている。

6.2 酸性下でのタンパク質の分散安定化とメカニズム

ドリンクヨーグルトは、牛乳の乳酸発酵物となるタンパク質飲料だが、酸性下での乳タンパク質の凝集と沈殿を抑える目的でペクチンやカルボキシメチルセルロースといった安定剤がよく利用されている。いずれの安定剤もカルボキシル基に富んだ酸性多糖類であり、タンパク質と安定剤の間に生じる電気的な引力あるいは斥力を利用してタンパク質の凝集沈殿を抑制している。SSPS はこれら多糖類と同様に酸性下でタンパク質の凝集を抑えて分散安定化する機能を持つ^{19,20)}。SSPS は、飲料に粘度を与えることなく乳タンパク質を安定化し、ペクチンで安定化した飲料に比べて軽い飲み口に仕上がる。

SSPS で安定化した乳タンパク質の粒子を動的光散乱で詳細に解析することにより安定化のメカニズムが明らかになっている²¹⁾。SSPS は、負に帯電したガラクトuron酸鎖によって、酸性下で正に帯電した乳タンパク質の表面に電氣的に吸着する。更に、タンパク質表面を覆う SSPS の多糖類糖鎖によりタンパク質粒子の会合を抑え、長期間分散状態を維持する。更に、乳タンパク質の表面に形成した SSPS の厚さ (層厚) は、先に紹介した乳化物の界面層厚とほぼ同じ約 30~40 nm と見積もられている。動的光散乱、および静的光散乱で解析した SSPS 分子の粒子直径は、40 nm 程度と見積もられており²²⁾、乳タンパク質表面に SSPS がモノ・レイヤーからなる吸着層を形成していることを示唆している。以上の研究結果より、SSPS は、多糖類分子が乳タンパク質間を電氣的に架橋し、液中に緩やかにネットワークを形成して増粘安定化するペクチンの安定化機構とは大きく異なることが示唆された (図 6)。

6.3 澱粉加工食品の糊化・老化に及ぼす効果

調理麺の表面に SSPS の水溶液を噴霧することにより、SSPS が持つ保水・造膜・澱粉の老化遅延効果が長時間にわたって麺の付着が抑えられ、更にみずみずしい食感と食

図 6. 酸性下での乳タンパク質粒子の分散安定化機構 (TEM 観察像とイメージ像)

試料: 無脂肪乳固形分, 3.0%; 安定剤, 0.4%; pH 4.4. *京都大学大学院農学研究科松村教授のご協力で観察を実施。

味を維持することができる。SSPS の麺類における麺どうしの付着抑制効果は、和菓子の加工にも応用が可能である。澱粉を主成分とするわらび餅は餅どうしの結着が激しいが、成形直後のわらび餅に SSPS の水溶液を噴霧することで長時間にわたり結着を抑えることができる。和菓子用途では離型油が広く利用されているが、SSPS は和菓子の味に影響を与えず、油感も与えないことから離型油に代わる素材として期待されている。

7. 今後の展開

SSPS は、水溶性の食物繊維として利用されると同時に、食品の物性機能剤・物性改良剤として利用されている。酸性乳飲料の分散安定剤としての用途は、日本において低粘度、かつ高い分散力で独自の飲料市場を築いてきた。また、米飯類、および麺類の加工性改善と食味改良の用途も、コンビニエンスストアなど量販店において調理済み食品の伸長に伴い、活用される場面が着実に増えている。近年、アジア諸国で酸性乳飲料の需要が伸びており、コンビニエンスストアのアジア展開も盛んである。SSPS は、Self-GRAS (米国) と E-ナンバ (EU) を取得している。この日本独自の多糖類が、アジア諸国のみならず世界の食品加工の場面で機能性素材として活用されることに期待している。

文献

- 川村信一郎: 大豆多糖類の化学 (II). 日本食品工業学会誌, **14**, 553-562 (1967).
- G.O. Aspinall, I.W. Cottrell, S.V. Egran, I.M. Morrison and J.N.C. Whyte: Polysaccharide of Soybean. Part III. Extraction and Fractionation of Polysaccharides from Cotyledon Meal. *J. Chem. Soc. Perkin I*, **11**, 1071-1080 (1967).
- M. Morita: Polysaccharides of soybean seeds Part II. *Agric. Biol. Chem.*, **29**, 626-630 (1965).
- S. Kawamura, T. Kobayashi, M. Osima and M. Mino: Studies on the utilization of the by-products of soybean-protein manufacture. *Tech. Bull. Kagawa Agric. Coll.*, **6**, 227-230 (1955).
- 前田裕一: 天然機能剤としての水溶性大豆多糖類の開発. 食品加工技術, **19** (4), 173-179 (1999).
- 中村敏: プルランの機能と応用. フレグランスジャーナル, **78**, 69-74 (1986).
- A. Nakamura, H. Furuta, H. Maeda, Y. Nagamatsu and A. Yoshimoto: Analysis of structural components and molecular construction of soybean soluble polysaccharides by stepwise enzymatic degradation. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **65**, 2249-2258 (2001).
- A. Nakamura, C. Hatanaka and Y. Nagamatsu: Analysis of the molecular construction of xylogalacturonan isolated from soluble soybean polysaccharides. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **66**, 1155-1158 (2002).
- A. Nakamura, H. Furuta, H. Maeda, T. Takao and Y. Nagamatsu: Structural studies by stepwise enzymatic degradation of the main backbone of soybean soluble polysaccharides consisting of galacturonan and rhamnogalacturonan. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **66**, 1301-1313 (2002).
- H. Yoshii, T. Furuta, H. Maeda, A. Nakamura and P. Linko: Emulsification properties of water-soluble polysaccharides extracted from soybean waste. *Jpn. J. Food Eng.*, **3**, 9-13 (2002).
- X. Fang, Y. Watanabe, S. Adachi, Y. Matsumura, T. Mori, H. Maeda, A. Nakamura, and R. Matsuno: Microencapsulation of linoleic acid with low- and high-molecular-weight components of soluble soybean polysaccharide and its oxidation process. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **67**, 1864-1869 (2003).
- S. Connolly, J.C. Fenyo and M.C. Vande Welde: Heterogeneity and homogeneity of an arabinogalactan-protein: *Acacia senegal* gum. *Food Hydrocolloids*, **1**, 477-480 (1987).
- R.C. Randall, G.O. Phillips and P.A. Williams: The role of proteinaceous component on the emulsifying properties of gum Arabic. *Food Hydrocolloids*, **2**, 131-140 (1988).
- A. Nakamura, R. Yoshida, H. Maeda, H. Furuta and M. Corredig: Study of the role of the carbohydrate and protein

- moieties of soy soluble polysaccharides in their emulsifying properties. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 5506–5512 (2004).
- 15) Y. Matsumura, C. Egami, Y. Satake, H. Maeda, T. Takahashi, A. Nakamura and T. Mori: Inhibitory effects of peptide-bound polysaccharides on lipid oxidation in emulsions. *Food Chem.*, **83**, 107–119 (2003).
- 16) A. Nakamura, H. Maeda and M. Corredig: Emulsifying properties of soybean soluble polysaccharide. *Food Hydrocolloids*, **18**, 795–803 (2004).
- 17) A. Nakamura, R. Yoshida, H. Maeda and M. Corredig: Soy soluble polysaccharide stabilization at oil-water interfaces. *Food Hydrocolloids*, **20**, 277–283 (2006).
- 18) A. Nakamura, H. Maeda and M. Corredig: Influence of heat-in-gel oil-in-water emulsion prepared with soybean soluble polysaccharide. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 502–509 (2007).
- 19) I. Asai, Y. Watari, H. Iida, K. Masutake, T. Ochi, S. Ohashi, H. Furuta and H. Maeda: Effect of soluble soybean polysaccharide. in *Food Hydrocolloids*, K. Nishinari and E. Doi (eds.), Elsevier, Plenum Press, New York, pp. 151–156 (1993).
- 20) A. Nakamura, H. Furuta, M. Kato, H. Maeda and Y. Nagamatsu: Effect of soluble soybean polysaccharides on the stability of milk protein under acidic conditions. *Food Hydrocolloids*, **17**, 333–343 (2003).
- 21) A. Nakamura, R. Yoshida, H. Maeda and M. Corredig: The stabilizing behavior of soybean soluble polysaccharide and pectin in acidified milk beverages. *Int. Dairy J.*, **16**, 361–369 (2006).
- 22) Q. Wang, X. Huang, A. Nakamura, W. Burchard and F.R. Hallet: Molecular characterisation of soybean polysaccharides: an approach by size exclusion chromatography, dynamic and static light scattering methods. *Carbohydr. Res.*, **340**, 2637–2644 (2005).