「糖質材料の新展開」特集

オリゴ糖の生産とその利用

中久喜 輝 夫

1. はじめに

1980年代以降、わが国では世界に先駆けて種々の食品用オリゴ糖が開発され、市場に出回るようになった。この背景には発酵・醸造等の伝統技術に基づく近年の相次ぐ新しい微生物起源の酵素の発見と、その利用技術および糖の分離・精製技術の発展があった。例えば、澱粉関連オリゴ糖の分野では1970年代以降、微生物起源の新しいオリゴ糖生成アミラーゼが発見され¹⁾、その利用技術と液体クロマトグラフィーや膜分離によるオリゴ糖の分離・精製技術が進展してきたこと、また砂糖や乳糖を原料として生産されるヘテロオリゴ糖の分野でも同様に新しい糖転移酵素が見出され、その利用技術が進んだことなどである²⁾。そして、最近では複合糖質のオリゴ糖鎖が生物情報に関する分子認識に重要な役割を果たしている

ことが明らかにされ、糖鎖関連の分野でも糖転移・縮合反応を利用した有用オリゴ糖の酵素合成研究が進められている。

近年、オリゴ糖には第一次機能（栄養）、第二次機能（おいしさ）の他に、第三次機能としての生体調節機能が備わっていることが明らかにされるにつれて、その市場も増大の一途を辿り、現在も新しい機能を有する食品用オリゴ糖の開発が精力的に進められている。

ここでは、1980年代以降開発された種々のオリゴ糖の種類と生産方法、およびそれらの機能特性と利用について紹介する。

2. オリゴ糖の種類とその生産

2.1 オリゴ糖の種類

オリゴ糖（Oligosaccharide）のOligoはギリシャ語の

表1 オリゴ糖の種類

<u>澱粉関連</u>	
マルトオリゴ糖	: $G_2 \sim G_7$ (マルトース～マルトヘプタオース)
イソマルトオリゴ糖 (分岐オリゴ糖)	: イソマルトース, パノース, イソマルトリオース
シクロデキストリン (CD)	: α -CD, β -CD, γ -CD, HP β -CD, 分岐CD
その他	: マルチトール, ゲンチオオリゴ糖, ネオトレハロース, ニゲロース, トレハロース
<u>砂糖関連</u>	
マルトオリゴシルスクロース, フルクトオリゴ糖, パラチノース (イソマルチュロース), ラクトスクロース, キシルスクロース, ラフィノース, スタキオース, トレハロース	
<u>乳糖関連</u>	
ガラクトオリゴ糖, ラクトスクロース, ラクチュロース, ラクチトール	
<u>その他</u>	
キシロオリゴ糖, アガロオリゴ糖, キチン・キトサンオリゴ糖, マンノオリゴ糖, シクロフルクタン, シクロデキストラン

著者紹介 TERUO NAKAKUKI

Research Institute, Nihon Shokuhin Kako Co., Ltd.

日本食品化工株式会社研究所 研究一課 課長, 農学博士

著者は生物化学, 特に糖質関連酵素を専門とされ, 中でもアミラーゼに関する研究で多くの業績をお持ちである。1983年に応用糖質学会奨励賞を受賞され, 著書に Oligosaccharides (1993, 編者及び著者), Starch Hydrolysis Products (1992, 共著) 等がある。趣味は現代詩と音楽鑑賞。今回は, 食品用オリゴ糖の最新の開発状況について解説していただいた。

Oligos (少ないの意) に由来し、明確な定義はないが、最近では構成糖の如何に関わらず一般に重合度が2~10の糖の意味で用いられている。現在までに開発されたものおよび近い将来開発が期待されるオリゴ糖を含めて表1に示す。オリゴ糖の種類をそれらの主原料で整理すると、澱粉を原料とするもの、砂糖を原料とするもの、乳糖を原料とするものおよびその他の素材(主に多糖類)を原料とするものに分けられる。

澱粉関連オリゴ糖としては、グルコースが $\alpha-1, 4$ -グルコシド結合で2~10個つながったマルトオリゴ糖、イソマルトースやイソマルトトリオースなどのようにグルコースが $\alpha-1, 6$ -グルコシド結合でつながったイソマルトオリゴ糖およびマルトースにグルコースが $\alpha-1, 6$ -グルコシド結合したパノースのような分岐オリゴ糖、またグルコースが6~8個、 $\alpha-1, 4$ -グルコシド結合で環状に連結したシクロデキストリン(CD)およびその誘導体(2-ヒドロキシプロピル β -シクロデキストリン等)、さらにCDにグルコースやマルトースが $\alpha-1, 6$ -グルコシド結合でつながった分岐CDが開発されている。その他、マルトースの還元物であるマルチトール、グルコースが $\beta-1, 6$ -グルコシド結合でつながったゲンチオオリゴ糖、グルコースが2個 $\alpha-1, 3$ -結合でつながったニゲロース、グルコースが2個 $\alpha, \alpha-1, 1$ -グルコシド結合でつながったトレハロース、 $\alpha, \beta-1, 1$ -グルコシド結合からなるネオトレハロースなどがある。

砂糖関連オリゴ糖としては、砂糖のグルコース残基にグルコースが $\alpha-1, 4$ -グリコシド結合で1~数個つながったマルトオリゴシルスクロース(カップリングシュガー)、砂糖のフルクトース残基にフルクトースが $\beta-2, 1$ -グリコシド結合で1~3個つながったフルクトオリゴ糖、グルコースとフルクトースが $\alpha-1, 6$ -グリコシド結合でつながったバラチノース、砂糖のグルコース残基にガラクトースが $\beta-1, 4$ -グリコシド結合でつながったラクトスクロース、および砂糖のグルコース残基にガラクトースが $\alpha-1, 6$ -グリコシド結合でつながったラフィノースやスタキオースがある。さらにキシロースとフルクトースからなるキシロスクロース、トレハロースの異性体であるトレハロースも砂糖を原料として得られている。

乳糖関連オリゴ糖としては、乳糖のガラクトース残基にガラクトースが β -グリコシド結合で1~数個つながったガラクトオリゴ糖、砂糖と乳糖を原料として製造されるラクトスクロース、乳糖のアルカリ異性化によって得られるラクチュロース、また乳糖の還元処理によって製造されるラクチトールが上市されている。

その他、種々の多糖類、すなわちキシラン、寒天多糖、キチン・キトサン、マンナン、イヌリン、デキストラン糖の多糖を原料として加水分解反応あるいは微生物起源の新しい酵素を有効に利用して表1に示すような様々なオリゴ糖が開発されている。

2.2 オリゴ糖の生産方法

オリゴ糖を製造する方法としては様々な方法があるが、一般に微生物が生産する特殊な酵素の加水分解反応、糖転移反応および糖縮合反応が有効に利用されている。オリゴ糖の生産に利用される微生物起源の酵素をまとめて表2に示す。この中で食品用オリゴ糖の生産に関して述

表2 オリゴ糖合成に利用されるグリコシダーゼ

α -Fucosidase,	α -Galactosidase
β -Galactosidase,	Glucosyltransferase
α -Glucosidase,	β -Glucosidase
α -Mannosidase,	CGTase
Cellulase,	β -Fructofuranosidase
Trehalase,	β -N-Acetylglucosaminidase
N-Acetylhexosaminidase,	
Maltooligosaccharide-forming amylase (α -Amylase)	

べると、ガラクトオリゴ糖の生産には α -ガラクトシダーゼと β -ガラクトシダーゼ、イソマルトオリゴ糖(分岐オリゴ糖)やバラチノースの生産には α -グルコシダーゼ、シクロデキストリンやマルトオリゴシルスクロースの生産にはシクロデキストリングルカノトランスフェラーゼ(CGTase)、フルクトオリゴ糖、ラクトスクロースおよびキシロスクロースの生産には β -フルクトフラノシダーゼ、ゲンチオオリゴ糖の生産には β -グルコシダーゼ、またマルトオリゴ糖の製造には α -アミラーゼの一種であるマルトオリゴ糖生成アミラーゼが用いられる。筆者らが開発した種々のマルトオリゴ糖シロップの標準糖組成を表3に示す。新しい機能性オリゴ糖として脚光を浴びつつあるトレハロースの場合、これまで酵母を原料とする抽出法が知られていたが³⁾、最近、アミノ酸生産菌を利用した発酵法⁴⁾、微生物起源の二糖類フォスフォリラーゼを利用して砂糖やマルトースから生産する方法⁵⁾さらに新しい微生物起源のマルトオリゴシルトレハロース生成酵素(maltooligosyltrehalose synthase, MTSase)とマルトオリゴシルトレハローストレハロハイドrolラーゼ(maltooligosyltrehalose trehalohydrolase, MTHase)を併用して、直接澱粉加水分解物(アミロース)から効率よくトレハロースを生産する方法が開発されている⁶⁾(図1)。

その他、多糖を原料とするものは加水分解酵素や特殊

表3 各種マルトオリゴ糖シロップの標準糖組成

(単位: %)

糖の種類	商品名	フジオリゴ G 3		フジオリゴ G 4		フジオリゴ G67
		#350	#360	#450	#470	
グルコース (G ₁)		2.8	4.0	1.0	2.0	4.4
マルトース (G ₂)		16.8	21.7	7.8	8.5	13.4
マルトトリオース (G ₃)		50.0	60.0	10.2	11.0	7.9
マルトテトラオース (G ₄)		8.6	7.6	50.5	72.0	7.6
マルトペンタオース (G ₅)				2.5	1.0	7.6
マルトヘキオサース (G ₆)	}	21.8	6.7	28.0	5.5	40.0
マルトヘプタオース (G ₇)						
その他の糖 (≧DP 8)						19.1
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

注) フジオリゴは日本食品化工㈱の登録商標

図1 トレハロースの新しい製造フロー

図2 パラチノースの生成機構

図3 パラチノースの生産プロセス

な新しいオリゴ糖生成酵素が有効に利用されている。現在オリゴ糖の生産はほとんどがバッチ反応(回分式反応)で生産されているが、フルクトオリゴ糖、パラチノースおよびガラクトオリゴ糖のようにパイオリクターを用いて効率的に生産されているものもある。

パラチノースの生成機構および生産プロセスをそれぞれ図2および3に示す。また、現在市販されているオリゴ糖の製造会社または販売会社を表4に示す。

3. オリゴ糖の機能特性と利用

3.1 オリゴ糖の機能特性

オリゴ糖の機能を簡単にまとめると表5のようになる⁷⁾。物理化学的特性は食品の機能を第一次機能(栄養)、第二次機能(おいしさ)および第三次機能(生体調節機能)に分ける方法に従うと、主に第二次機能の分野に関係する。ここでは糖質の甘味度、味質、ボディ感、保湿・吸湿性、食品の保存性に関する水分活性、氷菓子の利用分野における凍結温度調節性、フレーバーや色素の

表4 オリゴ糖の製造会社または販売会社

オリゴ糖	製造会社または販売会社 (敬称略)
マルトオリゴ糖 (G3-G7)	日本食品化工, 林原, 三菱化学食品, 昭和産業
イソマルトオリゴ糖 (分岐オリゴ糖を含む)	日本食品化工, 昭和産業, 林原, 日本資糧工業, 日研化学
シクロデキストリン	日本食品化工, 塩水港精糖
マルチトール (結晶品)	東和化成工業
ゲンチオオリゴ糖	日本食品化工
トレハロース	林原, 日本食品化工
マルトオリゴシルスクロース	林原
フルクトオリゴ糖	明治製菓
パラチノース	三井製糖
ラクトスクロース	塩水港製糖, 林原
大豆オリゴ糖	カルピス工業
(ラフィノース, スタキオース)	
ガラクトオリゴ糖	ヤクルト, 日新製糖
ラクチュロース, ラクチトール	日研化学
キシロオリゴ糖	サントリー
キチン・キトサンオリゴ糖	焼津水産化学工業

表5 オリゴ糖の機能

○物性化学的特性 (物性)	
●甘味	●苦味
●保湿性	●ボディ感
●水分活性調節性	●包接性
●タンパク質の保護・安定化	
○生物学的特性	
●消化性・難消化性	●難う蝕性・抗う蝕性
●静菌作用	●腸内細菌の選択的利用 (整腸作用)
●血糖上昇抑制 etc.	
○その他	
●特異的基質	●酵素阻害剤
●エリシターなど	

安定化に関与する包接性, さらにタンパク質の保護効果等があげられる。また, 生物学的特性は食品の第一次機能に係る消化性・難消化性を除いて主に第三次機能に係る分野であり, う蝕予防効果, 腸内有用細菌の増殖効果さらに血糖上昇あるいはコレステロールの上昇抑制効果等があげられる。その他, オリゴ糖は臨床診断薬の分野で血中アミラーゼの特異的基質として, アロサミジンのようにキチナーゼの阻害剤として利用される。さらに植物が自己の生体防御のために生産する抗菌性物質 (ファイトアレキシン) の誘導物質 (エリシター) もオリゴ糖の一種であることが明らかにされている⁸⁾。

澱粉関連オリゴ糖は, 原料である澱粉がグルコースのホモポリマーであるためにそれから得られるオリゴ糖は異性化反応を利用しない限り, グルコースを構成糖とするものである。そしてグルコース重合度およびグルコースの結合の差によって機能特性が変化する。一般にグル

コース重合度が大きくなるにつれて甘味度は低下し, 糖液の粘度は上昇する。この粘度増加はコク味付け等の味質改善効果に密接に係る。また, 一般にグルコース重合度が増加するにつれて皮膜形成能や艶出し効果を有するようになり, さらに吸湿・放湿に対して安定な特性が出現する。また, グルコースとグルコースの結合状態の変化は様々な機能特性の発現に係り, $\alpha-1$, 6 -グルコシド結合を有するイソマルトースやパノース等はヒト腸内ビフィズス菌の増殖効果や低あるいは抗う蝕効果を有するようになり⁹⁾, $\beta-1$, 6 -グルコシド結合からなるゲンチオオリゴ糖は低カロリー, ビフィズス菌の増殖効果以外に苦味を発現する¹⁰⁾, さらに, シクロデキストリン等の非還元性環状オリゴ糖は揮発性物質やフレーバーの安定化, 香料の可溶化等の特異な機能を有する¹¹⁾。

砂糖関連オリゴ糖は表1に示すように, マルトオリゴシルスクロース, フルクトオリゴ糖, パラチノース, ラクトスクロース, キシロスクロースおよびラフィノースやスタキオースを主成分とする大豆オリゴ糖が市販または開発されているが, これらはグルコース, フルクトース, キシロースおよびガラクトースを構成糖とするヘテロオリゴ糖である。これらの機能特性としては, 砂糖と比較して低カロリーであること, また, 低う蝕性, ヒト腸内ビフィズス菌の増殖効果, 抗脂血・抗コレステロール作用, 便秘改善効果あるいは肝機能改善効果等の生理機能特性を有することが明らかにされている。

乳糖およびその他の高分子多糖を原料として得られるオリゴ糖の機能特性はほぼ砂糖関連オリゴ糖と同様であるが, 特異な機能としては, アガロオリゴ糖の静菌作用¹²⁾, キチン・キトサンオリゴ糖の免疫増強作用およびエリシター活性¹³⁾, さらに最近見出されたシクロデキストランの抗う蝕作用があげられる¹⁴⁾。

3.2 オリゴ糖の利用

オリゴ糖の利用については, シクロデキストリンの包接機能あるいはゲンチオオリゴ糖の苦味特性のようにオリゴ糖が有する特異的な機能を有効に生かして特殊な分野に利用する場合もあるが, 一般には食品に付与したい機能特性と食品に用いる場合の加工適性の観点から評価されて使用されることになる。

澱粉関連オリゴ糖のなかのマルトオリゴ糖および分岐オリゴ糖を含むイソマルトオリゴ糖の利用を表6に示す。ここではマルトオリゴ糖の水分の吸湿・放湿に対する安定性, 加熱加工に対する低着色性, 低甘味, 味質の改善効果, 皮膜性, 消化吸収性, タンパク質の変性防止効果および分岐オリゴ糖の水分の保持効果, ビフィズス菌の増殖活性, 低・抗う蝕効果が有効に利用されている。ま

表6 マルトオリゴ糖および分岐オリゴ糖の利用

マルトオリゴ糖：	(1) 泣き防止：ハードキャンディー、キャラメル、チョコレートなど (2) 褐変、着色の防止：あん、クリーム類、ジャム、果実缶詰など (3) コク味付け、ボディ感の付与：各種飲料、焼酎、ウイスキー、タレ、ソース、醤油、ケチャップ、ジャム、ドレッシング、フラワーペースト、カスタードクリーム、バタークリーム、ベビーフード、ゼリーなど (4) 艶出しと皮膜性：米菓、佃煮、煮豆、水産珍味、海苔加工、キャンディー類など (5) 凍結温度の調節：冷菓、アイスクリーム、グレーズ剤、冷凍食品など (6) 日持ち向上：和洋生菓子など (7) 粉末化基剤：粉末飲料、粉末スープ、粉末調味料、コーヒーホワイトナー、粉末香料など (8) カロリー補給用低浸透圧糖質：スポーツドリンクなど (9) 蛋白質の変性防止効果：乾燥食品、冷凍保存食品（冷凍パン生地）など (10) 臨床診断薬他
分岐オリゴ糖：	(1) コク味付け、ボディ感の付与：味醂、清涼飲料、炭酸飲料、果汁飲料、乳性飲料、スポーツ飲料、キャンディー、ゼリー、菓子類、アイスクリーム、ベーカリー製品、漬物、煮豆、缶詰、ジャム、清酒、リキュール (2) 日持ち向上：和洋生菓子など (3) 整腸作用（ビフィズス菌の増殖効果など）：健康食品、飼料、ペットフード (4) 低・抗う蝕性：各種飲料、各種菓子類など

注) 澱粉関連オリゴ糖のうち、 α -1, 4-グルコシド結合から成る直鎖オリゴ糖をマルトオリゴ糖、 α -1, 6-グルコシド結合を含むオリゴ糖を分岐オリゴ糖と呼ぶことにする。

表7 シクロデキストリンの利用

(1)	香料・香辛料・色の安定化 ワサビ（山海漬）、練ワサビ、練ニンニク、米菓（ワサビ風味）、ケーキ、ウメ風味乾麺、天然色素、抹茶
(2)	矯味：矯臭 朝鮮人参（ドリンク、粉末）、豆乳、米飯、プレスハム・ソーセージ用、マトン肉、内蔵肉入りソーセージ用レバー、ハンバーグ用低級肉
(3)	口臭除去 ドリンク、ガム、キャンディ
(4)	乳化作用 ドレッシング、ハム、ソーセージ、ポテトサラダ缶詰、伊達巻、ケーキ、精油
(5)	粉末化基剤 粉末ナッツ、粉末調味料、粉末醤油、粉末茶（紅茶、ウーロン茶）、粉末スープ、脂溶性ビタミン、粉末酵母飲料、粉末ワサビ、粉末マスタード、健康食品（月見草オイル、カキエキス）
(6)	乾燥助剤 即席ラーメン用野菜、ハードキャンディ
(7)	その他 食品用防腐剤（エタノール）、ローヤルゼリー、ミカン缶詰・ジュースの白濁防止（ヘスペリジン、リモニン）、干物のツヤ出し

た、包接機能、乳化作用あるいは粉末特性を生かしたシクロデキストリンの利用例を表7に示す¹¹⁾。

砂糖関連オリゴ糖は、主にビフィズス菌の増殖効果、

便性改善効果および低う蝕性等の生理機能特性を利用して、飲料・菓子類をはじめとして様々な食品に利用されている。フルクトオリゴ糖の利用例を表8に示す¹⁵⁾。

表 8 フルクトオリゴ糖の利用

飲料：乳飲料，乳酸菌飲料，コーヒードリンク，果汁飲料
菓子：ビスケット，チーズケーキ，バターボール
冷菓：アイスクリーム，シャーベット
パン：食パン
ジャム，スプレッド：チルドジャム，チョコレートペースト
デザート：ヨーグルト，カスタードプリン，コーヒームース，水ようかん
その他：小豆並あん，健康食品（顆粒），ロースハム，揚げ蒲鉾，豆腐

乳糖関連オリゴ糖およびその他の多糖類を原料として生産されるオリゴ糖も砂糖関連オリゴ糖と同様な機能特性を利用してほぼ同様な分野で利用されている。

4. おわりに

以上，1980年代から最近に至るまでに開発された各種オリゴ糖の種類と生産，機能特性および利用について概説した。現在市販されているオリゴ糖の市場は，マルトースおよびマルチトールを除いて末端製品価格で100億円を越えるものと予想される。そのなかでも生産量および販売量ともに最も大きいのが澱粉を原料とするオリゴ糖であり，オリゴ糖全体の9割以上を占める。

これまでオリゴ糖の市場は急速に進展してきたが，低成長経済の到来に伴い，その伸びも微増の状況にある。そしてオリゴ糖の生理機能特性よりも物理化学的特性を商品設計に生かした利用方法が進みつつある。将来，オリゴ糖が機能性糖質としてさらに発展するためには味覚・風味機構の解明や消化・吸収あるいは代謝において生体どのような影響をおよぼすのか等の栄養学および医学面からの研究がますます重要になるだろう。今後，低カロリー，整腸作用あるいは低・抗う蝕性等の機能だけでなく，病気発症や成人病の予防，健康回復機能を有し，

さらに食べる人間の五感や心の営みへの対応を考慮にいられた高次の機能を有する糖質の開発と高度利用技術の発展が期待される。また，オリゴ糖の市場をより一層拡大するためには食品用途以外にとくに工業用途の分野を積極的に開拓する必要があるだろう。

文 献

1. 貝沼圭二，澱粉科学，28，92-99（1981）。
2. T. Nakakuki, ed., "Oligosaccharides", Gordon and Breach Science Publishers, Switzerland, 1993.
3. 吉川ユミ他，化学工学論文集，第17巻，第3号，p.601-606（1991）。
4. 吉井寛依他，日本農芸化学会誌，67，949-954（1993）
5. S. Murao et al., Agric. Biol. Chem., 49, 2113-2118（1985），吉田雅浩他，日本農芸化学会1995年度大会講演要旨集，p.28.
6. 小林和男他および久保田倫夫他，日本農芸化学会1995年度大会講演要旨集，p.30-32，EP06066753A2.
7. 中久喜輝夫，応用糖質科学，42，275-283（1995）。
8. A. D. Darvill and P. Albersheim., Ann. Rev. Plant. Physiol., 35, 243-273（1984）。
9. 青野亘他，小児歯科学雑誌，31，903-910（1993）。大島 隆，う蝕予防のための食品科学，p.122～124，p.1133～136，医歯薬出版(株)，1996。
10. 海野剛裕他，応用糖質科学，41，327-334（1994）。
11. 原耕三，橋本仁，澱粉科学，33，152-161（1986）。
12. 河野敏明，フードケミカル2月号，p.40～44，食品化学新聞社，1988。
13. 南条文男，坂井和男，甘味料総覧，p.143～150，食品化学新聞社，1990。
14. T. Oguma et al., FEBS Lett., 345, 135-138（1994）。
15. 斎藤安弘，甘味料総覧，p.73-82，食品化学新聞社，1990。

（平成7年10月12日受理）