

## 多糖類の構造と食品への応用

大阪大学産業科学研究所 三 崎 旭\*

### まえがき

蛋白質や脂肪と共に主要な栄養源である炭水化物は、普通、澱粉などの高分子の形で摂取され、体内で分解されて、生命維持に必要な活動エネルギーを供給している。

この様なエネルギー源としての利用のほかに、植物及び海藻から得られる粘質物はその親水性の高分子としての特性を利用して、古くから医薬、食品、繊維工業の分野で粘結剤や成形剤として用いられてきた。近年、食品以外の分野では合成高分子物質の進出が目立つが、食品に関する限りその無害性が保証されねばならず天然高分子が絶対優位に立っている。これに加えて、食生活の多様化は益々これら天然粘質物の利用を増大させている様に見える。すなわち、現代の食生活では、味、香り、色に加えて、外観的性状、口腔での触感も重要視される。この様な食品の触感を支配するのは食品のテクスチャー (texture) であり、添加物としての粘質多糖類はテクスチャーに大きな役割をもっている。

食品に用いられる植物粘質物の多くは複雑な構造をもっており、その物性は構成糖の種類、結合様式のほかに立体構造に影響される。これまでの植物の粘質多糖類の研究は専ら一次構造 (化学構造) の解明を中心に行われて来たが、食品その他への応用を考えると、高分子の立体的な形を把握する事が今後の重要な課題であろう。ここでは、食品によく用いられる、又用いられる可能性のある多糖類について、化学構造と物性 (主として粘性) の関係をごく常識的に述べて見たい。

現在、食品に用いられている多糖類の供給源は主として陸上植物及び海藻であるが、これら天然資源は次第に減少しつつある。さらに、新しい食品にマッチしたユニークな物性をもった多糖類を開発する目的で、従来の植物起源の多糖類に代って微生物を多糖類の生産に利用しようとする試みが種々行われている。米国では政府の研究機関である Northern Regional Research Laboratory を中心にしているが、われわれの研究室でも、数年来、食品その他への応用を考慮して微生物の新しい多糖類の研究を行なっている。これらについては最近の総説<sup>1)</sup>を参照されたい。

### 食品のテクスチャーと多糖類の粘性

蛋白質加工食品、スープ、菓子、嗜好品、あるいは飲料など多種多様な形で摂取される食品は、種々の異なった構成分子の混合系であるが、われわれの感じる“舌ざわり”のよさは、これら微細な粒子が均一に組織の中で分散され、適度の水分を保持し、かつ、適当な粘稠性又は粘弾性をもつなど、いわゆる食品のテクスチャーに依存している。たとえば、水産練製品である“かまぼこ”には魚肉のほかに通常10—20%の澱粉が混和されているが、これは単なる増量剤としてばかりでなく、澱粉粒子の“ノリ化”によって製品に“あしの強さ”すなわち粘弾性を与えている。また、果実や野菜などに多量に含まれるペクチンは水に膨潤し、糖や酸の存在下でゲル化する性質があるためにジャムやゼリーなどのデザート類の製造に欠かせないし、カーボキシメチルセルロース (CMC) や海藻粘質物であるカラゲナン、アルギン酸はその粘性のためにアイスクリームなどに添加され、安定剤および結晶防止剤としての役割を果している。これら食品に添加される多糖類は親水性の基を無数にもつために、通常低濃度では水に溶けて粘稠な溶液となるか、或る濃度以上ではゲル化する。そして食品中では水や他の分子との相互作用によって食品の流動性の調整、粘性の増大、エマルジョンの保護作用、あるいは安定なゲルの形成によって食品に好ましいテクスチャーを与える。これらの多糖類の粘性発現は、多糖類を組立てる糖残基の結合様式や分子量と密接な関係があるが、一般に、分子が直鎖状であるか、枝分れ構造をとっているか、或はカーボキシル基や硫酸基などの酸性基を含んでいるか、など、分子の形や荷電の有無を調べることによって、或る程度の予想がつく。食品によく添加される種々の水溶性多糖類の粘度を比較すると第1表のごとくなる。大抵の植物粘質多糖類は1—5%の濃度で非常に高い粘性を与えるが、アラビア・ゴムは例外で水に非常によく溶け30%以上の高濃度ではじめて高い粘性を与えるが、これは、ガラクトース、アラビノースなどの構成糖が非常に

\* 大阪大学産業科学研究所 助教授

第1表 種々の食品添加多糖類の粘度の比較<sup>2)</sup>  
(1%水溶液, 25°C)

多 糖 類	粘 度 (Cps)
アラビア・ゴム (20%)	50
ローカスト・ビーン・ゴム	100
メチル・セルロース	150
トラガント・ゴム	200
カラゲナン	300
カーボキシ・メチル・セルロース	1,200
カラヤ・ゴム	1,500
アルギン酸ソーダ	2,000
グア・ゴム	3,300

高度に枝分れしていることと、少量の酸性糖（グルクロン酸）を含むことなどによるものであろう。

次に、多糖類を中性及び酸性多糖類に分けて、それらの構造と、粘度などの物性の関係を比較して見よう。

### 中性多糖類

中性多糖類は澱粉或はグア・ゴム (guar gum) で代表される様に、D-グルコース、D-ガラクトース、D-マンノースなど中性糖が脱水重合して結合した高分子の炭水化物である。第2表には食品に利用される主な中性多糖類を掲げた。これら多糖類は基本的には澱粉がグルコースの間の脱水による  $\alpha$ -1,4-グルコシド結合で連結された巨大分子である様に、多くの場合反覆される構造単位（澱粉ではマルトース）を持っている。セルロースはグルコース残基が  $\beta$ -1,4-結合で線状に連らなつた、分子全体としては扁平なリボン形をとる（図1）のに対し、澱粉の約20%を占めるアミロースはセルロースと同様に枝分れのない長い鎖状分子であるが、CI配座のグルコースが  $\alpha$ -1,4-結合をしているためにグルコース残基6ケで1廻りするラセン構造をとっている（図2）。

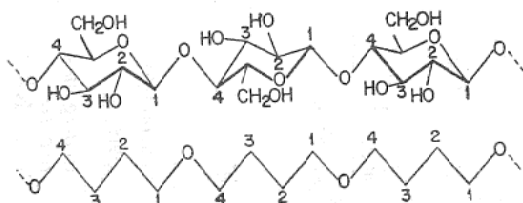
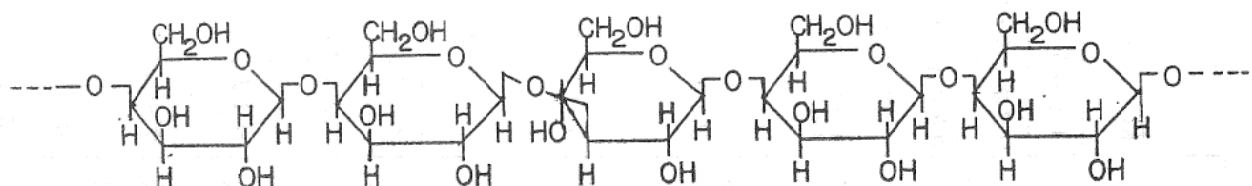


図1 セルロース分子中のグルコース残基の配列



〔I〕 穀類の  $\beta$ -グルカンの構造

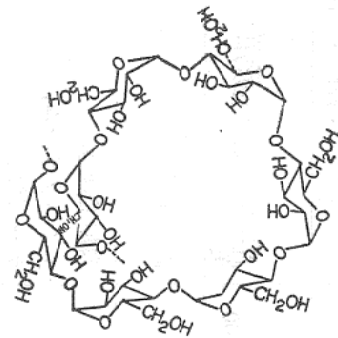


図2 アミロース分子のラセン構造

この様な分子構造の違いによって、セルロースでは隣接した鎖同士が主として水素結合で強く引き合うために高度の配向性をもったミセルが形成され、水に溶けない。澱粉粒を約70°Cの温水で加熱すると粒が膨潤して内部からアミロースが溶出して粘性のある溶液となるが、溶液を室温に冷やすと、ラセン構造をもった線状分子同士が水素結合により徐々に集合して沈澱となるか、高濃度ではゲル化する。いわゆる老化 (retrogradation) である。一方、通常の澱粉の主要部分を占めるアミロペクチンは  $\alpha$ -1,4-結合のグルコース残基平均20ケに1ケの割合で  $\alpha$ -1,6-結合で枝分れをして、三次元的に発展した枝は樹状重合体を形成するので、水溶液の粘度はアミロースより低く、枝分れが鎖同士の凝集を防ぐので老化し難い。

穀類ゴムとして知られる  $\beta$ -グルカンや地衣類から得られるリヘナン (lichenan) は線状構造であるが、〔I〕に示す様に  $\beta$ -結合のグルコースが1,3-と、1,4-と両方の結合で連らなり、 $\beta$ -1,4-結合の鎖の間に  $\beta$ -1,3-結合がクサビを打込んだ恰好に入っているために、セルロース程高い配向性と、鎖間の強い水素結合がないので、熱水にはとけるが冷却するとゲル状に沈澱する。この様に、グルコースだけから構成される単純多糖類であっても、結合に基づく立体構造の違いがそれぞれの多糖の高分子としての特性に大きく影響する。

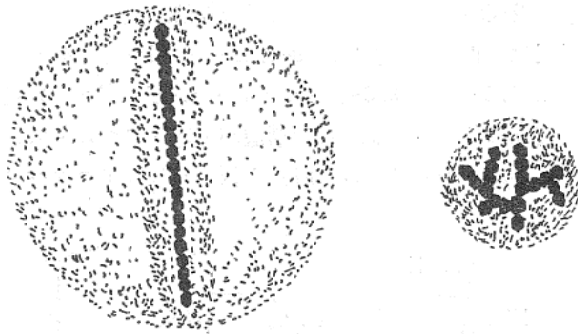
先に述べた様に、一般に粘質多糖類が食品のテクスチャーの改良剤や安定剤として用いられるのは、主としてその粘性を利用する事により液体食品の流動性の調整とか、固形食品の粘弾性を補強することにほかならない。多糖類を構成する糖残基には多くの親水基 (OH基) が

第 2 表 中性多糖類の化学的性質

多 糖	糖	存 在	構 成 糖	主 な 結 合	分 子 形 態	分 子 量	食 品 と し て の 利 用
陸 上 植 物	澱 粉	穀類, バレイシ ヨなど	D-グルコース	$\alpha$ -Glc (1 $\rightarrow$ 4)	アミロース:直鎖 アミロペクチン:枝分れ	40~50 $\times$ 10 <sup>6</sup>	直接利用, デキストリン, 各種誘導体
	サレップ・マンナン	Orchis 根茎	D-マンノース	$\beta$ -Man (1 $\rightarrow$ 4)	直 鎖		直接利用 (蛋白複合体) 菓子類
	ツクネイモ・マンナン	ツクネイモ根茎	D-マンノース	$\beta$ -Man (1 $\rightarrow$ 4)	わづかの枝分れ(1 $\rightarrow$ 3)	D.P.* 約100	直接利用
	コンニャク・マンナン	コンニャク根茎	D-マンノース(67%) D-グルコース(23%)	$\beta$ -Man (1 $\rightarrow$ 4) $\beta$ -Glc (1 $\rightarrow$ 4)	わづかの枝分れ		肉加工食品, アイスクリーム, チーズなど
	ローカスト・ビーン・ ゴム	locust bean 種 子	D-マンノース(80~86%) D-ガラクトース(20%)	$\beta$ -Man (1 $\rightarrow$ 4) $\alpha$ -Gal (側枝)	枝分れ	310,000	アイスクリーム, サラダ・ドレッシング, 冷凍食品など
	グア・ゴム	グア (guar) の種子	D-マンノース(67%) D-ガラクトース(33%)	$\beta$ -Man (1 $\rightarrow$ 4) $\alpha$ -Gal (側鎖)	枝分れ	220,000	ゼリー食品, ママレードなど
	タマリンド	タマリンド (tamarind) 種子	D-グルコース(53%) D-ガラクトース(17%) D-キシロース(30%)	Glc (1 $\rightarrow$ 4) Gal, xyl (側枝)	枝分れ		製パンに関係, オート・ミルなど
	麦類のゴム質	麦類種子の細胞壁	D-グルコース	$\beta$ -Glc (1 $\rightarrow$ 3) $\beta$ -Glc (1 $\rightarrow$ 4)	直 鎖	D.P. 約1,000	
	イヌリン	ダリヤ, キクイ モの根茎	D-フルクトース	$\beta$ -Fr (2 $\rightarrow$ 1)	直 鎖	5,000	
	寒天 (アガロース)	紅 藻 類	D-ガラクトース(1), 3,6-アンヒドロ・ガラク トース(1), SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (少量)	$\beta$ -Gal (1 $\rightarrow$ 4) $\alpha$ -L-AGal (1 $\rightarrow$ 3)	直 鎖	110,000~160,000	ゼリー食品, 微生物の培養基
海 藻	ラミナラン	褐 藻 類	D-グルコース	$\beta$ -Glc (1 $\rightarrow$ 3)	不溶性(直鎖) 可溶性(枝分れ)	D.P. 約30	コンブなど
	デキストラン	<i>Leuconostoc</i> 属菌など	D-グルコース	$\alpha$ -Glc (1 $\rightarrow$ 6) $\alpha$ -Glc (1 $\rightarrow$ 3): 枝分れ	枝分れ	数百万	医薬(部分水解物), シラップ, 冷凍食品
微 生 物	カードラン	<i>Alcaligenes</i> <i>faecalis</i> - 変株 (K株)	D-グルコース	$\beta$ -Glc (1 $\rightarrow$ 3)	直 鎖	D.P. 約400	ゲル食品に利用の 可能性あり

(\* D.P. = 重合度)

あり、多糖類を水中に分散させると、その分子の周りの水分子を水素結合によって引きつけ、溶液中で大きい空間を占めるために粘性が生じる。理想状態では枝分れのない長い鎖状分子はのびた形をとると考えられるので、同じ分子量であれば高度に枝分れした多糖よりも水和分子の容積は大きく、従って直鎖分子の方が枝分れ構造のものより高い粘性をもつと考えられる (図3参照)。



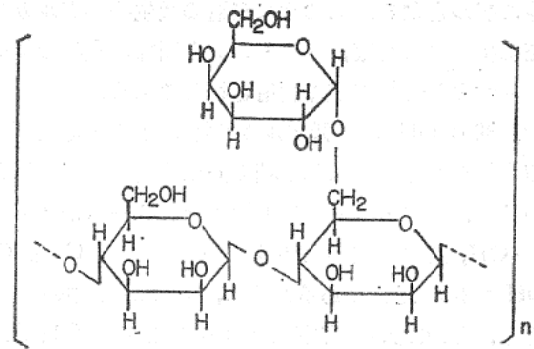
(直鎖構造の多糖分子) (枝分れ構造の多糖分子)

図3 水溶液中における多糖分子の水和状態を示す概念図 (R. L. Whistler 編, "Industrial gums". 1959, より)。

たとえば、馬鈴薯の澱粉から分別したアミロースでは極限粘度約5.5, またアミロペクチンでは約2.2である。ただ、アミロースの様な枝分れのない多糖分子は溶液中で回転したり、ねじ曲ったりして屢々多糖鎖間に衝突が起る。この状態で鎖間の引力(水素結合力)が水和の熱力学的エネルギーより大きくなると、鎖の周りの水分子はとり除かれて、鎖状分子の凝集が起る。そして、凝集分子の大きさが溶液中に分散できるコロイド粒子以上に成長すると沈殿する。いったん、老化したアミロースは130°C位に加熱しても溶けないが、水素結合を破壊する溶媒であるアルカリには溶ける。

この様な直鎖状の分子と異なり、高度に枝分れした多糖分子では、分子同士の衝突は起っても多糖分子の会合は困難であり、沈殿せずに、安定なコロイド粒子として分散する。そして、高濃度では水和された分子はからみ合って網目構造をつくり安定なゲルを形成する。この様な分子のからみ合いは蛋白など他の分子との間にも起るので食品の安定剤、成形剤として利用されることになる。

枝分れ構造の多糖類の中、グア・ゴムやローカスト・ビーンゴムなどの種子のガラクトマンナンは〔II〕に示す様に、 $\beta$ -1,4結合のマンノースの主鎖から短い間隔で櫛状に1ケのガラクトース残基がついている。グア・ゴムではマンノース残基1ケ置きに、またローカスト・ビーンでは4~5ケに1ケの割合で枝がついている。この様な短い枝が多数ついた構造では、直鎖と、高分岐し



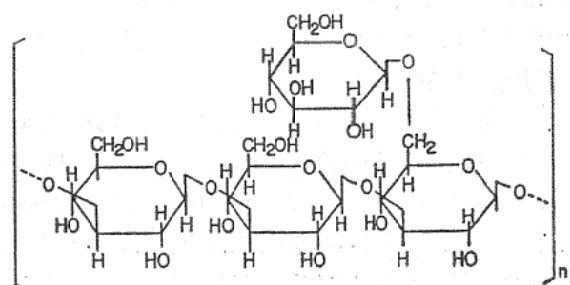
〔II〕 グアゴムの構造

た多糖との両方の性質を兼ね備えており、水によく溶けて、長い鎖状分子としての高粘性を示し、又短い枝の存在によって鎖同士の会合を防ぐために溶液は安定である。

グアゴムは印度、パキスタンに自生するグア (*guar: Cyamopsis tetragonolobus*) の種子胚乳から簡単に得られる。第二次大戦後米国に移植、栽培される様になった。食品用のグアゴムの規格は、繊維2.5%, 水分10~15%, 蛋白5~6%, 灰分0.5~0.7%, エーテル抽出物0.5~0.8%となっている。他の粘質多糖類との粘度の比較は第1表に示した。この様な中性多糖類はpHの変動に対して一般に安定である。

グア・ゴムによく似たローカスト・ビーン・ゴム (又はカローブ) は中近東に分布するマメ科植物 (*Ceratonia siliqua*) の種子から得られるガラクトマンナンでグア・ゴムよりも曳系性が強い。チーズやソーセージなどの粘結剤、アイスクリームの安定剤としてすぐれた性質を持っている。

これらのガラクトマンナンによく似た形の多糖として、微生物、特に菌核菌 (*Sclerotium*) をグルコースに培養して得られる水溶性の $\beta$ -グルカンがある<sup>3)</sup>。 *S. rolfsii* の生産するグルカンは〔III〕の様に $\beta$ -1,3-結合で連なったグルコースの主鎖の糖残基2ケおきに $\beta$ -1,6-結合で1ケのグルコース残基が枝としてついている<sup>4)</sup>。水に易溶で高い粘性を示すが、過ヨウ素酸化を含む化学的処理で枝のみを除去すると、直鎖の多糖の性質を示し、



〔III〕 *Sclerotium* sp. の $\beta$ -グルカンの構造

生産と技術

不溶性のゲルとなる。この様な構造の微生物のグルカンは安価に生産出来れば、グア・ゴムと同様に食品のテクスチャー改良剤として広く利用されるであろう。

なお、糖の OH 基は微アルカリ性でホウ酸塩と荷電した複合体をつくり、これが糖の滲透電泳動に応用されているが、グア・ゴムでは主鎖のマノースの C<sub>2</sub> と C<sub>3</sub> の -OH、及び側枝のガラクトース残基の C<sub>3</sub> と C<sub>4</sub> の -OH がシス配置であるために、ホウ酸と強い複合体を作り、三次元的に安定なゲルを形成する(4図)。たとえば0.25%のグア・ゴムの溶液に pH 7.5—10.5 で0.05%のホウ酸ソーダを加えるとゲル化する。このゲルは pH 7 以下、又は加熱によって液化する。

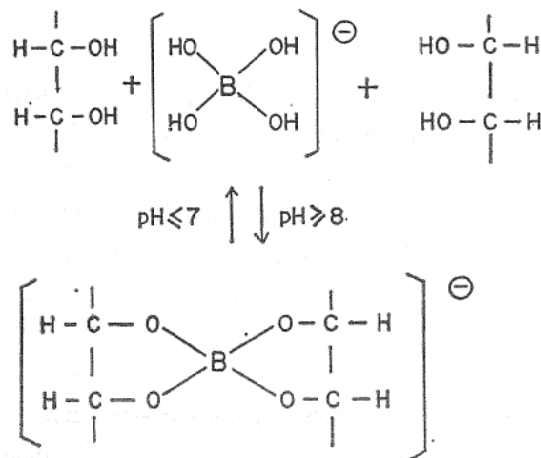


図4 グア・ゴム中のシス-OH基とホウ酸との複合体形成反応

最近我が国で食品添加物として注目されて来たタマリンド (Tamarind) は印度に分布するタマリンド (ちょうせんもだき; *Tamarinds indica*, Linn) の種子胚乳に含まれる粘質多糖で、D-ガラクトース、D-キシロース、D-グルコース (1:2:3) から構成された枝分れ構造を有し、主鎖を構成する1,4-結合のグルコース残基3ヶに1ヶの割合でガラクトース及びキシロースの短い枝がついている。もともと、印度では繊維工業のサイジングに用いらて来たが、糖の存在下で弾力性のあるゲルを形成する。ゲル形成の最適条件は、pH 2.8 で砂糖濃度 65—72%と云われ、ペクチンの半分の濃度で約2倍のゲル強度を示す。タマリンドの物性に関しては最近の田村らの報告がある<sup>9)</sup>。

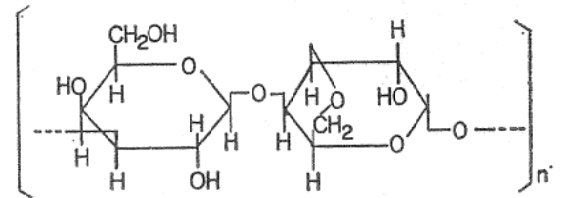
食品多糖として古くから用いられている寒夫 (agar) は寒天族 (*Agarophytes*) といわれる紅藻類の細胞壁物質で、我国では主としてテングサ (*Gelidium amansii*) から得られる。古くからゲル形成能を利用してゼリー食品の製造、又、微生物の培養基に欠かすことが出来ない多糖である。戦前、生産量世界一を誇っていたが、最近

ではむしろ輸入国となっているのは淋しい。

米国薬局法による寒天の規格は次の様である。

ゲル化温度 (1.5%)	39°—32°C
ゲルの融解温度	85°C
水分	20%
灰分	<6.5%
有機性不純物	<1.0%
水不溶物	<1.0%
水分吸収率	重量の5倍以上

寒天は [IV] に示す様に β-1,4結合の D-ガラクトースと α-1,3-結合の3,6-アンヒドロ L-ガラクトース残基が交互に繰返された直鎖構造が主体 (アガロース) であるが、その外にゲル形成能の低い成分 (アガロペク



[IV] 寒天 (アガロース) の構造

チン) もある<sup>9)</sup>。アガロースは紅葉の種類によってはガラクトースの C<sub>6</sub> がメチル化されており、又わづかの硫酸基も含まれ、厳密には中性多糖とは云い難い。寒天のゲル形成能と構造の関係は充分解明されていないが、ゲル形成能および保水能力が尿素など水素結合を切る試薬で低下する事や、固体寒天についての赤外分析などの結果から、少数のイオン結合のほか、分子内及び分子間の水素結合が大きく影響するらしい。一般にゲルの融解点  $T_m$  と試料濃度  $C$  とには  $\log C = \Delta H / RT_m + K$  なる関係式が成立するが布施らの研究<sup>7)</sup> によるとゲルの網目構造の結び目の解離エネルギーに相当する  $\Delta H$  はアガロースで 16.0 Kcal/mole、アガロペクチンで 3.9 Kcal/mole となりアガロースが強固なゲルを形成する事実と一致する。

寒天のゲル形成に関連して、最近原田ら<sup>10)</sup> により見出された細菌の多糖であるカードラン (curdlan) について触れておきたい。 *Alcaligenes faecalis* var. *myxogenes* は種々の糖からコハク酸を含んだ酸性多糖を生産するが、一方、その変異株 (K株) は水不溶性であるが、加熱 (80—90°C, 数分) により透明な然も弾力性のあるゲルとなる中性多糖を生産する。加熱凝固性からカードランと名付けられたが、そのゲル強度を寒天および、 *Poria cocos* の菌核グルカンとして知られている、構造類似のパキマン (pachyman) と比較すると図5のごとくなる。カードランは海藻のラミナリン (D.P. 約30)

と同じ様に D-グルコースが  $\beta$ -1, 3-結合で連なった D.P. 約 450 のグルカンであるが、構造を詳細に調べると、〔V〕に示す様に 1 分子中に 2~3 ケの 1, 6-結合を持っている<sup>9)</sup>。この様な構造のグルカンがどうして加熱凝固性を示すのかは興味ある事であるが、やはり直鎖分子間の強い水素結合によることは、カードランが希アルカリやジメチルスルホキシドに溶けることから充分理解出来る。 $\beta$ -1, 3-結合の直鎖の中にごくわずかに存在する  $\beta$ -1, 6-結合によって分子はねじれて網目構造をとりその中に水分子を包含するためかも知れない。パキマンのゲル形成が弱いのは、分子量の小さいことと、少量の枝分れが存在することによるのであろう<sup>9)</sup>。兎に角、カードランのこの様に興味ある性質は食品に粘弾性を与えるなど、テクスチャーの改良に広く応用されることが期待される。

微生物の多糖類の中で、実際に工業生産されている

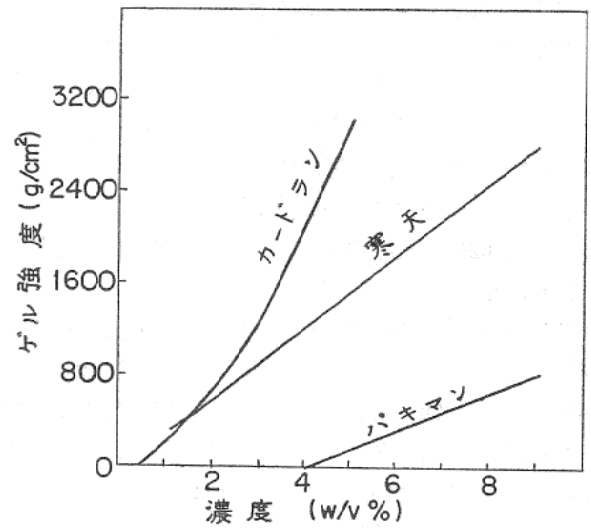
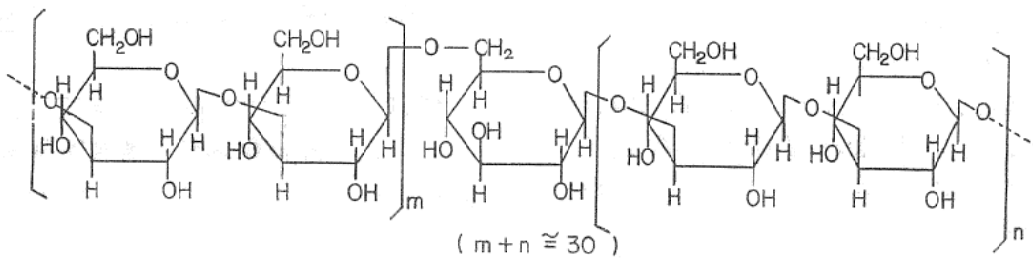


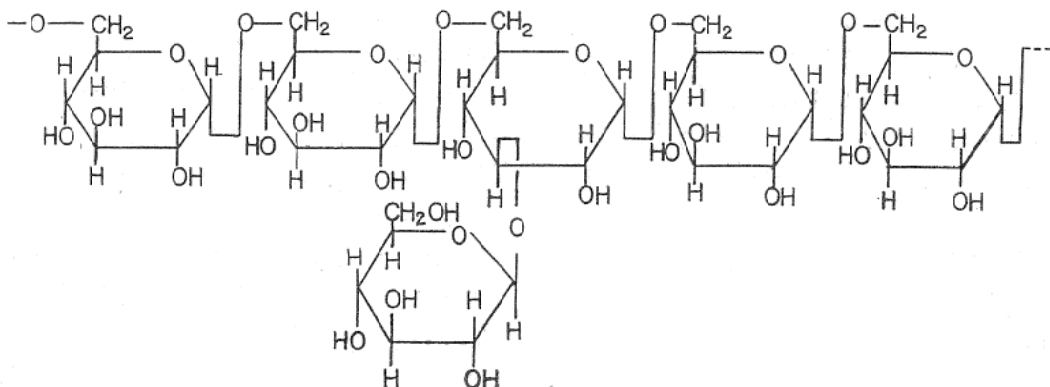
図5 カードラン (重合度455)、寒天及びパキマンについてのゲル強度と濃度の関係<sup>8,9)</sup>



〔V〕 カードランの構造

ものはデキストラン (dextran) だけであるが、これは *Leuconosioc mesenteroides* などの乳酸菌によって砂糖からつくられる  $\alpha$ -1, 6-結合を主体とした水溶性の多糖である。分子量数百万乃至数千万といわれるが、その部分水解物 (分子量75,000~40,000) は血漿増量剤として秀れた性質を持っているので専ら医薬品として用いられている。しかし、高分子量のデキストランは他の粘質多糖類と同様に、アイスクリームなどのテクスチャーの安定剤、シラップの安定剤としての用途もある。米国では、

医薬用のものの価格は \$14.75/lb であるが食品用としてはもっと安く \$1.60/lb 位である<sup>10)</sup>。この多糖は  $\alpha$ -1, 6-結合であるため溶液中で分子の回転は比較的自由であり、全体としては糸まりの様にからんだ球形をとると考えられている。市販の通常のデキストラン (B-512F 株) には約 5% の 1, 3-結合が分岐点とし含まれているが、化学的及び物理化学的な性質から側枝の 80% は〔VI〕に示す様にグルコース残基 1 ヶからなる短いものである。溶解性、粘性など溶液中の挙動は少量存在する長い側枝によ



〔VI〕 デキストラン (*L. mesenteroides* B-512 タイプ) の推定構造

って大きく影響されるとされる。

古くから“とろろ”として親しまれているヤマノイモ（ツクネイモ、ナガイモなど）根茎には澱粉のほかに冷水で抽出される粘質物が含まれ、これが“とろろ”の粘性発現の本体である。最近、佐藤らはイチョウイモの水抽出物から超遠心的に均一な粘質物を得たが、このものはマンナン62%、蛋白10%とフィチン酸16%から構成されている<sup>11)</sup>。

筆者らもツクネイモの粘質物、特にその多糖部分に興味を持ち、研究を進めているが<sup>12)</sup>、根茎の水溶部から得た粘質物は蛋白78%と糖（マンノース）14%を含むマンナン-蛋白複合体であった。構成アミノ酸はアスパラギン酸が最も多く、次いでグルタミン酸、ロイシン、セリンなどの順であり合計14種のアミノ酸が認められた。この粘質物からマンナンは銅複合体として容易に分離精製ができるが、マンナンの構造を詳しく調べると、 $\beta$ -1,4結合のマンノース残基が約100ケ連なり、10ケに1ケの割合で恐らく1ケのマンノース残基からなる側枝が1,3-結合でついていることが分った。この様に、粘質物から化学的に分離したマンナンは水にもとけず、アルカリにも溶け難い。一方、粘質物の蛋白部分を酵素消化によって除くと部分的にアセチル化（アセチル含量14.2%）された粘性のある水溶性マンナンが得られる。化学的処理で分離したマンナンが不溶性となるのは、分離過程でアセチル基が除かれるためである。すなわち、天然状態ではマンナンには構成糖2ケ当り1ケのアセチル基がついているために、鎖同士の間の水素結合を妨げて水溶性を保ち、蛋白分子とからみ合ってネットワークを形成して粘性が発現されると考えられる。酵素分解という緩和な手段で分離したマンナンには窒素又はリンが全然含まれない事実から、現在の所、粘質物は糖蛋白の様な化学結合ではなくもっと弱い結合で形成されたマンナン-蛋白複合体の形で存在するものと考えられる。

ヤマノイモのマンナンの例で分る様に一般に会合を起し易い直鎖の中性多糖類に少数の中性グループ（メチル、エチル、ヒドロキシエチルなど）を導入すると水溶液中での安定性が増し、粘度も増大する。置換基の性質によっても異なるが、置換度が0.5~1.5のものでは直鎖に短かい枝のついた、例えばグアゴムによく似た性質となる。ただし、アセチルの如く疎水基が多くなると水溶性が減り有機溶媒に対する溶解性が増すのはアセチル・セルロースの例の様によく知られた現象である。

中性多糖類の溶液中でのイオン化は強アルカリ側は別として、pHの広い範囲に互ってほぼ一定であり、水和して膨潤した分子の形を保つので、中性附近でのpHの変化は粘度に大きい変動を与えない。また、共存する塩

類が低濃度の時は多糖分子と塩に相互作用がないので一段に安定であるが、高濃度の塩が存在すると、水分子の間に働らく結合力により多糖分子の周りの水が引き離される結果、溶解度が下り時には沈澱が見られる。図6には1%のグアゴム水溶液に塩酸塩、硫酸塩などの電解質を加えた時の粘性変化を示した。

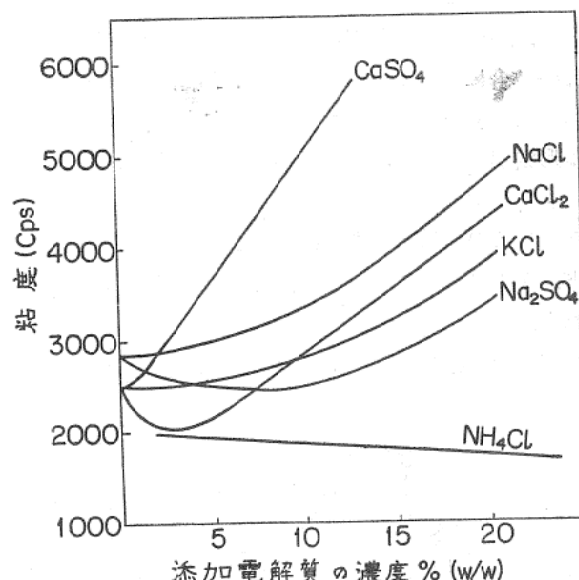


図6 グア・ゴム（1%水溶液）の粘度に対する各種電解質添加の影響（25°C）

又、多量に得られるセルロースや、澱粉を化学的に修飾して物性を変えて、食品添加物としての秀れた性質を与えることもよく行われる。CMC（カーボキシ・メチル・セルロース）や、燐酸化澱粉などがその例であり、又、乾燥澱粉を焙焼して低分子化と、高度の枝分れ化を起させた種々の焙焼デキストリンは冷水に完全にとけて、粘稠なノリとなるので食品其他粘結剤として用いられている。乾燥澱粉に無酸素下で $\gamma$ -線を長時間照射しても焙焼デキストリンと同様なものが得られる。

### 酸性多糖類

食品に添加される酸性多糖類の中、陸上植物の粘質多糖類はペクチンやアラビア・ゴムなど、多くの場合C<sub>6</sub>がカーボキシル基となったウロン酸を含む。一方、海藻からの酸性多糖はアルギン酸は別として、カラゲナンやフコイダンの様に硫酸基を含むものが多い。

#### (1) カーボキシル基を含む多糖類

グルクロン酸、マンヌロン酸、ガラクツロン酸などのウロン酸は多数の植物粘質物や海藻の粘質物（アルギン酸）の構成成分として広く分布しており、粘質多糖類にポリアニオンとして特異な性質を与えている。第3表には食品に利用される主な酸性多糖類の糖組成を示した。

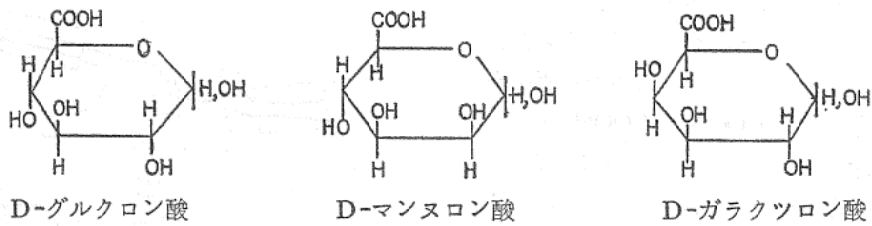


図7 酸性多糖類に含まれるウロン酸

第3表(1) グルクロン酸を含む植物粘質多糖類の糖組成(%)

多 糖	植 物 名	D-グルク クロン酸	D-ガラ クトース	D-マン ノース	L-アラ ビノース	D-キシ ロース	L-ラム ノース	その他の糖
アラビア・ゴム	<i>Acacia verec</i>	16	52		19		14	
ガツティ・ゴム	<i>Anogessus latifolia</i>	12	27	8	41			3-0-メチル・ ペントース
ジュンサイ	<i>Brasenia schreberi</i>	17	34	13	6	7	11	L-フコース(11)
モン・ゴム	<i>Citrus limonia</i>	(4-0-Me-)* 22	55		22			
グレープ・ フルーツ	<i>C. matima</i>	31	53		16			
ダムソン・ゴム	<i>Prurus intitia</i>	16	30	15	38	(微量)		

\* 4-0-メチル-D-グルクロン酸

第3表(2) ガラクトロン酸を含む植物粘質多糖類の糖組成(%)

多 糖	植 物 名	D-ガラク ッロン酸	D-ガラク トース	L-アラ ビノース	D-キシ ロース	L-ラム ノース	その他の糖
トラガント・ゴム	<i>Astraglus</i>	43			40		L-フコース(4)
トロアオイ	<i>Abelmoschus manihot</i>	(2モル)				(1モル)	
オクラ	<i>Hibiscus esculentus</i>	6	80	3		10	
カーヤ・ゴム	<i>Khaya grandifolia</i>	(4モル)	(3モル)			(2モル)	4-0-Me-グルク ロン酸(1モル)
コーラ・ゴム	<i>Opuntia fulgida</i>	8	25	50	16	(微量)	
カラヤ・ゴム	<i>Sterulia urens</i>	36	23			32	D-タガトース

ペクチンやアルギン酸の様に本質的に枝分れのない酸性多糖類は、鎖状分子の中に無数のカーボキシル・アニオン(-COO<sup>-</sup>)があるために鎖分子同士の間には斥力が働いてその凝集を防ぐので、溶液中では安定で高い粘性を示す。一般に一価のアルカリ塩ではpHの広い範囲に互って安定であるが、pHが3以下になると(-COO<sup>-</sup>→COOH)となりイオン化が抑えられ、また溶液中のH<sup>+</sup>の濃度が増すために分子の周りの水がとられて鎖間に水素結合が働きゲルを形成したり沈殿したりする。

カルシウムの如き二価の塩を加えると、よくゲル化が起るが、通常、これらのイオンが隣接した鎖の間に架橋を形成するためだと説明されている。

酸性多糖類の中、デザート食品などに最も広く利用されるペクチン(pectin)は代表的なポリアニオンで、陸上植物の若い組織の細胞間の結合物質として存在する。ペクチンの主要部分はα-1,4-結合のガラクトロン酸からなる鎖状分子(ペクチン酸)で、X-線廻折によると、3回ラセン対称をもつ、繊維周期13Åのセルロースよりやや折りたたまれた形をとっている。天然のペクチンでは、ガラクトロン酸の相当部分がメチルエステルとなっている。そのほかにガラクトース、アラビノースなどが側枝として結合していると思われ、また少量のラムノースは主鎖の所々に入っているらしい。

ペクチンを砂糖溶液と共に酸の存在(pH 2-2.3)で



生産と技術

加熱後冷却していくと透明なゲルを形成する。このゲル形成については色々な説があるが、負の電荷をもった鎖状分子が溶媒中で水を伴って膨潤してネットワークを作り、この場合、酸の存在は  $-COO^- \rightarrow -COOH$  の形に変えて鎖間に働らく斥力を中和し、一方、砂糖（又はグリセリン）は脱水剤の作用を持って、水分子をとるために図8に示す様に長い鎖状分子の中のセグメントが水素結合によって結ばれて強固な網目構造をつくるためと考えられる。この様なセグメント間の結合は配向性をもった一種の局部的な結晶化と同様な現象で、Rees<sup>13)</sup>はこれを仮に *crystallite* と呼んでいる。一方、メチルエステルを殆んど含まないペクチン酸では糖を添加してもゲルの形成が困難であり、その代り  $Ca^{++}$  などの二価の塩を加えると容易にゲル化が起るが、前述の Rees はペクチン酸のカーボキシル基の間に働らく ( $-COO^-Ca^{++}-OOC-$ ) の架橋だけでゲル形成を説明する事は困難で此の場合にも *crystallite* 形成が関与するのではないかと考えている。

ペクチンと同様のウロン酸ポリマーとしてはコンブ、アラメなどの褐藻類のアルギン酸 (*alginate*) があり、炭酸ソーダ溶液などで抽出される。アルギン酸は〔VII〕に示す様にマンヌロン酸の  $\beta-1,4$ -結合を主体とした直鎖分子で、カルシウム塩は水に不溶であるが、ソーダ塩（アルギン酸ソーダ）は水に溶け高い粘性（1%溶液で約 2000Cps）を示すので、アイスクリーム、サラダ・ドレッシングなどの安定剤、或は、パイやケーキ類のテクスチャーをよくするのに用いられる。プロピレン・グリコール誘導体はビールの泡の安定剤としても用いられる。アルギン酸の分子量は 32,000~200,000 と云われるが、海藻の種類によっては 35~65%の L-グルロン酸も入っていることが最近の研究で分った。この L-グルロン酸がアルギン酸分子内にマンヌロン酸とどの様な配列をしているのかは明らかでないが、比較的長いブロックとして入っている可能性が強い（西沢、藤林：私信）。

ペクチンやアルギン酸は特別なケースで、多くの植物粘質物は非常に枝分れの多い複雑な構造をとっており、アラビア・ゴム、モモ・ゴムやオクラなどではガラクト

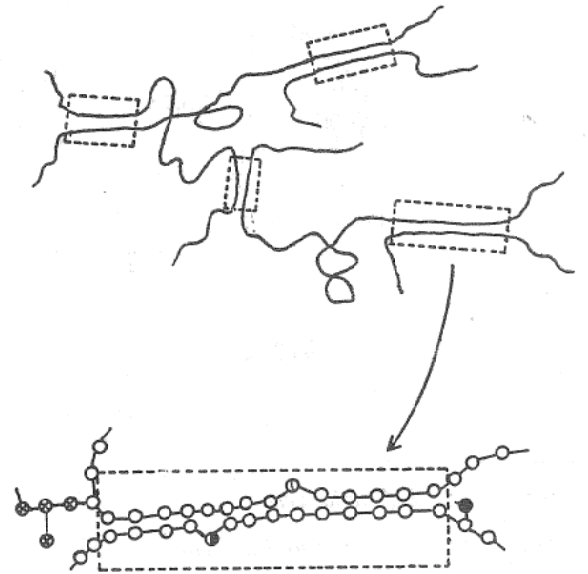


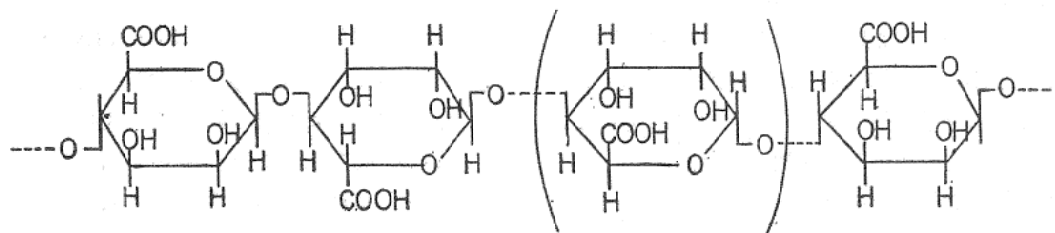
図8 ペクチンゲルの網目構造を示す概念図<sup>13)</sup>

- =D-ガラクトツロン酸（メチルエステル）残基
- =D-キシロース残基
- ⊖=L-ラムノース残基
- ①=アセチル化D-ガラクトツロン酸残基
- ⊗=L-アラビノース残基

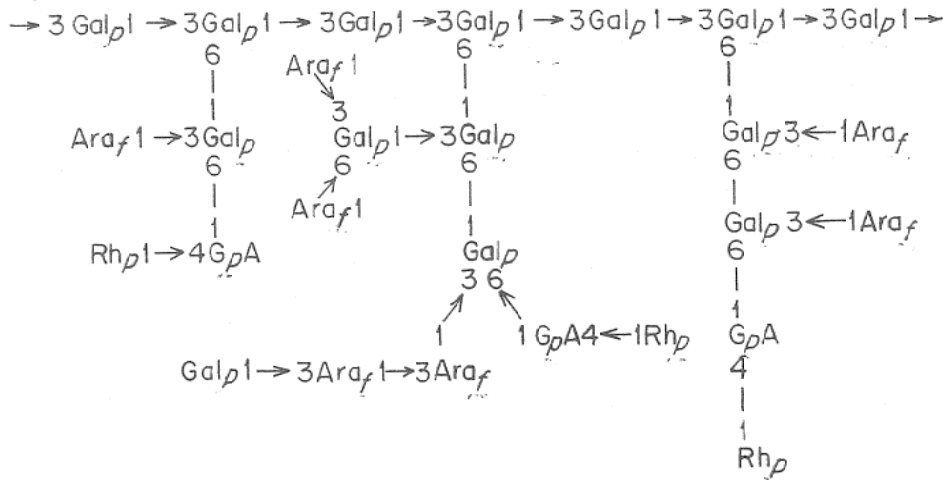
ースの主鎖から多数の枝が出ており、グルクロン酸はアラビノースなどと共に枝の末端に位置する。しかし、食用として親しまれているジュンサイ (*Brasenia schreberi*) のゼリー状の粘質物ではグルクロン酸は鎖の中にあって、マンノースとは  $\beta-1,2$  で結合し、他の糖とは  $1,4$ -結合をしている。主鎖はガラクトースの  $1,3$ -及び  $1,2$ -で結合したものからなり、側枝の末端にはアラビノース、キシロース、フコース、ガラクトースなどがついているらしい。この様な複雑な枝分れ構造がジュンサイに独特の形状と風味を与えていると思われる<sup>14)</sup>。

トラガント・ゴム (*gum traganth*) やカーヤ・ゴム (*Khaya gum*) などガラクトツロン酸を含む粘質物でウロン酸は  $\alpha-1,4$ -結合で主鎖をつくっているが、後者の場合は ( $\rightarrow 4GalAl \rightarrow 2Rh1 \rightarrow$ ) の繰返してあり、それぞれ多くの枝を持ち、構造に応じて特有の粘性を示す。

〔VIII〕には複雑な植物粘質物の1例としてアラビア・ゴムの構造を掲げたが、この様に枝分れの多い酸性多糖類



〔VII〕 アルギン酸の構造



〔Ⅷ〕 アラビア・ゴムの構造

( Galp=D-ガラクトピラノシル残基, Ara\_f=L-アラビノフラノシル残基 )  
 ( Rhp=L-ラムノピラノシル残基, GpA=D-グルクロピラノシル残基 )

は非常に水に溶けやすく高濃度でも安定であるが、粘度は比較的低い（アラビア・ゴムの2%水溶液の粘度は0.3%のローカスト・ビーン・ゴムのそれと同程度である）。

細菌の細胞外に生産する多糖類にもウロン酸を含む粘質物があるが、それらの中、食品に応用できるものとしては *Xanthomonas* 属菌の多糖（グルクロン酸：グルコース：マンノース=2：5：5）<sup>15)</sup>、*Arthrobacter viscosus* の多糖（グルコース：ガラクトース：マンロン酸=1：1：1）<sup>16,17)</sup>、及び *Alcaligenes faecalis* var. *myxogenes* のサクシノグルカン（グルコース：ガラクトース：コハク酸=7：1：1.5）<sup>1)</sup> があり構造と粘性の関係も調べられている。*Arthrobacter* の多糖の1%水溶液を加熱すると粘度は温度の上昇と共に増加し、加熱後冷却したものは粘度はさらに大きくなる（図9参照）。また、

1.25%以上の濃度で120°Cに加熱すると常温に冷したものはゲル状に固まるといわれる。

(2) 硫酸基を含む多糖類

硫酸基を有する多糖類は動物組織にはコンドロイチン硫酸、ヘパリンなど多く存在するが、陸上植物及び微生物では現在迄見出されておらず、カラゲナン (carrageenan)、フコイジン (fucoidin) など海藻の粘質物に限られている。

食品添加剤として最も広い用途を有するカラゲナンはヤバズノツノマタ (Irish moss : *Chondrus crispus*) などから抽出される。カラゲナンは C<sub>4</sub> の位置が硫酸基で置換された D-ガラクトースと、3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースから構成されているが、カラゲナンの水溶液に 0.15M 程度の KCl を加えると沈殿する部分 ( $\kappa$ -carrageenan) と溶液中に残る部分 ( $\lambda$ -carrageenan) に分けられる。 $\kappa$ -カラゲナンはガラクトース硫酸エステルと、3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースが1,3-及び1,4-結合で交互に連なった主鎖に少量の枝がついた構造〔IX〕であるが、 $\lambda$ -カラゲニンはガラクトース・4-硫酸が1,3-結合で連結した直鎖構造〔X〕である。カラゲナンは寒天と同様な用途を有する。カラゲナンは K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> などによってゲル状に沈殿する ( $\kappa$ -カラゲナン) がこれはこれらのイオンの大きさに関係するといわれる。図10はゲル形成温度と KCl の濃度の関係を示したものである。一方、カルシウム塩を添加すると、0.05モルまでの濃度ではゲル強度を増し、それ以上添加してもゲル強度は変わらない。なお、動物実験では1日に diet の25%をカラゲナンで置き換えても無害であったという報告がある。カラゲナンにはヘパリンの様な強い抗血液凝固作

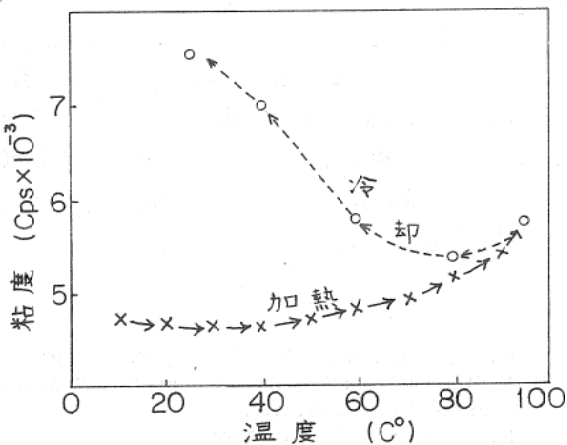
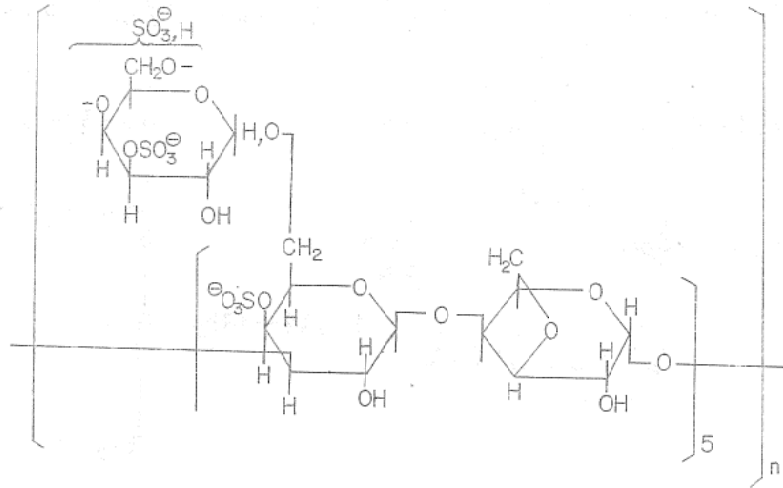
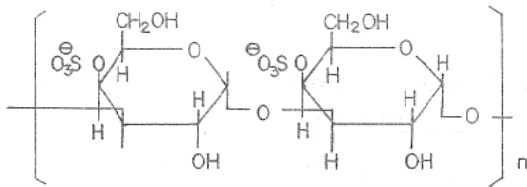


図9 *Arthrobacter viscosus* の酸性多糖の1%水溶液の粘度に対する温度の影響<sup>16)</sup>



〔IX〕 κ-カラゲナンの構造



〔X〕 λ-カラゲナンの構造

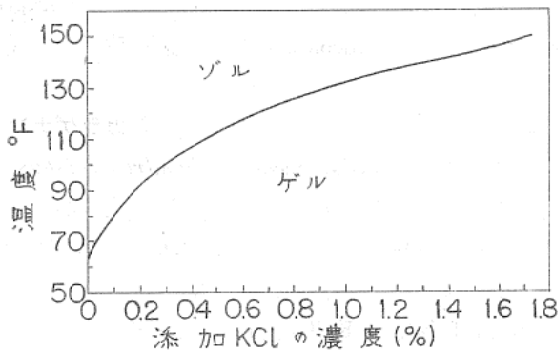


図10 カラゲナンのゲル化温度と KCl 濃度の関係 (R.L. Whistler 編, "Industrial gums," 1959, より)

用がなく、一方、ペプシンの阻害作用があるので、ペプシン性潰瘍の治療剤として興味が持たれている<sup>15)</sup>。

カラゲナンの様な強酸性基をもった多糖類は一般に、水和度が高く、又溶液の pH が低くてもイオン化の抑制は小さいので、低い pH でも比較的安定なコロイドとなる。しかし、強いポリアニオンであるために、蛋白や、他の多糖類との間に複合体が形成され、これによって粘性及びゲル強度が影響をうける。澱粉、ローカスト・ビーン・ゴム、グア・ゴムなど中性の多糖類の添加は粘性を増加させるが、ペクチン、トラガント・ゴム、C・M・C、アルギン酸など酸性多糖類はむしろ粘度の低

下をもすたらし、卵白アルブミン、大豆アルブミンなどとは不溶性の複合体を形成する。従って、食品に添加する際、こういった粘性の変化に充分考慮が払われなければならない。

### あ が と き

以上、食品に添加されて、そのテクスチャーに重要な役割を演じている植物起源の多糖類を中心に、構造と物性の相関性を考察してみた。しかし、いずれの食品をとって見ても、それらは異質の構成成分から組立てられた複雑な系であり、食品のテクスチャーは異なった成分間の相互作用の上に発現される。従って、食品のテクスチャーの研究は、種々の分野から総合的に行われなければならない。

個々の食品に添加される多糖類の量はわづかであって、全体の年間消費量は膨大なものであり、将来、天然資源に依存する植物粘質物の供給の不足が予想される。又、食生活の多様化はユニークな物性を持った新しいタイプの多糖類の開発を要求するであろう。その点で、今後、微生物の生産する多糖類の食品への応用が注目されるが、新しい食品多糖類の利用に当っては (1)食品に適した化学的、物理的な性質を有すること、(2)多糖類のコストの問題、(3)製品の均質性、(4)毒性のないこと、などを綿密に考慮しなければならない。

### 参 考 文 献

- 1) 原田：高分子 16, 1197 (1967), 三崎；同誌 17, 569 (1968)。
- 2) R.L. Whistler 編：“Industrial gums” p.337, Academic press, New York, 1959.
- 3) F.K. ハレック：日特許 昭41-19600.
- 4) J. Johnson, S. Kirkwood, A. Misaki, T.E. Nelson, J.V. Scaletti F. Smith: Chem. Ind. 820 (1962).
- 5) 田村, 和田, 小路：農化 38, 300, 347 (1964),

6) 荒木：四條農学園研究論集第一号 p.1. (昭42年)  
 7) 布施，徳間，勝浦：農化 42, 558 (1968).  
 8) T.Harada, M.Masada, K.Fujimori, I.Maeda: Agr. Biol. Chem. 30, 196 (1966).  
 9) H.Saito, A.Misaki, T.Harada: Agr. Biol. Chem. 32, 1262 (1968).  
 10) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 4 p.805 (1966)  
 11) 佐藤，鈴木，水口，戸倉：日化 88, 216, 982, 985, 989 (1967)  
 12) 三崎，伊藤：農化大会講演，(昭44年4月)  
 13) D.A. Rees: The Shapes of Molecules, Carbohydrate Polymers, p.121, Oliver & Boyd Ltd., London, 1967.  
 14) A.Misaki, F.Smith: Agr. FoodChem, 10, 104 (1962); 三崎，F.Smith:農化 39, cxliv (1965)

15) A. Jeanes, J.E.Pittsley, F.R.Senti: J.Appl. Polymer Science, 5, 519 (1961)  
 16) M.C.Cadmus, H.Gasdorf, A.A.Lagoda, R.F.Anderson, R.W. Jackson: Appl. Microbiol. 11, 488 (1963).  
 17) A. Jeanes, C.A.Knutson, J.E.Pittsley P.R. Watson: J.Appl. Polymer Science 9, 627 (1965)  
 18) 例えば三崎，沖田，横谷，西田：武田研究所年報 24, 82 (1965).

その他の参考書

R.L.Whistler 編：Industrial Gams, Polysaccharides and Their Derivatives, Academic Dress, New York and London, 1959; F. Smith and R. Montgomery: The Chemistry of Plant Gums and Mucilages, Reinhold Publishing Co., New York, 1959.