

# 甘藷澱粉粕の高度利用に関する研究

## - 澱粉粕からペクチンの抽出とその性状に関する研究 -

食品工業部 高峯 和則, 岩屋 あまね, 下野 かおり, 間世田 春作, 安部 淳一\*, 檜作 進\*\*

### Study on Advanced Utilization of Sweetpotato Starch Residue

#### - Study on the pectin extracted from a sweetpotato residue and its characterization -

Kazunori TAKAMINE, Amane IWAYA, Kaori SHIMONO, Shunsaku MASEDA, Jun-ichi ABE and Susumu HIZUKURI

甘藷澱粉粕からペクチンのみを選択的に効率よく抽出できる条件を確立した。その条件は、抽出液としてpHが7以上のリン酸塩水溶液が適していた。抽出温度は63℃以下に設定することで、甘藷澱粉粕中の澱粉の可溶化を最小限にすることができた。得られた抽出液は澱粉画分、アラビノガラクトサン画分と2つのタイプのペクチン画分の4画分に画分された。1つのペクチン画分は分子量が、795,000と167,000に中心があり、もう1つの画分は278,000に中心があり、それぞれのペクチン画分のウロン酸含量は82.4%および92.1%であった。

## 1. 緒言

鹿児島県の基幹農作物である甘藷は、澱粉用として年間21万トン生産されている。甘藷から澱粉を分離した残留物(以後、澱粉粕)は、年間約1.5万トン(乾物)排出され、これまでクエン酸発酵の原料として全て使用されてきた。しかし、最近では外国から安価なクエン酸が輸入され、製造は休止に追い込まれ、澱粉粕の処理が大きな問題となっている。澱粉粕の有効利用方法として、著者ら<sup>1)</sup>は澱粉粕から食物繊維の製造方法とその物理的特性について報告し、甘藷の食物繊維画分にはペクチンが約40%含まれていることを明らかにした。この値は、ペクチンの供給源として有用視されている甜菜に含まれる食物繊維画分中のペクチン含量が30%<sup>2)</sup>であるのと比べ遙かに多い。ペクチンは食品工業において安定化剤などとして広く利用されているが、近年、便通改善、血中コレステロールレベルの上昇抑制効果、高血圧抑制効果などの機能が評価されている<sup>3)</sup>。一般的にペクチンの抽出には、柑橘の果皮やリンゴの搾り粕などの繊維質材料から熱水<sup>4)</sup>、熱希塩酸<sup>5), 6)</sup>やシュウ酸アンモニウム水溶液<sup>7), 8)</sup>が用いられている。しかしながら、甘藷澱粉粕中のペクチンは熱水や熱希塩酸ではほとんど抽出されない。その理由として、甘藷から澱粉を分離する際に、磨砕した甘藷に石灰溶液を添加し分離を容易にしているため、ペクチンのカルボキシル基のほとんどがカルシウム塩になっているためと考えられる。また、澱粉粕には約44%の澱粉が含まれている<sup>1)</sup>ため、高温下では澱粉が糊化し、澱粉とペクチンの分画が必要となる。更に、シュウ酸アンモニウムは食品添加物として認められていない。

そこで、本研究では澱粉が糊化しない条件で、かつ、食品添加物から試薬を選定し、澱粉粕からペクチンを効率よく抽出する条件を検討した。また、抽出液から透析・凍結乾燥して得られたペクチンの一般的な性状についても検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料および試薬

澱粉粕は、九州化工(株)から供与された温風乾燥澱粉粕を、開口部が840 $\mu$ mの篩で皮と筋の部分(乾物比で1.2%含有)を除去し、以下の実験に使用した。ペクチンの抽出には表1に示す14種類の試薬を使用した。分子量測定のための標準試料は、昭和電工社製のShodex STANDARDP-82(分子量が0.59, 1.18, 2.28, 4.73, 11.2, 21.2, 40.4および78.8 $\times 10^4$ のプルラン)を用いた。

### 2.2 澱粉粕からペクチンの抽出

#### 2.2.1 澱粉粕懸濁液の調製

澱粉粕懸濁液は以下の方法で調製した。すなわち、澱粉粕1.0g(乾物)に蒸留水を加え12,000rpmで30秒間ホモジナイズ後、1,650 $\times$ gで10分間遠心分離した。この工程を再度行い、得られた沈殿画分を蒸留水で100gとし澱粉粕懸濁液とした。

#### 2.2.2 抽出方法および定量方法

澱粉粕からペクチンの抽出は、澱粉粕懸濁液をスターラーで十分に攪拌しながら1.5mL容のプラスチックチューブに0.95mL分注し、予め1.0Mに調製した試薬を50 $\mu$ L添加し十分に攪拌し、一定温度で24時間時々攪拌しながら行った。その後、抽出液全量を50mL容のプラスチック遠心分離管に移し、蒸留水で40.0gとし攪拌後、1,650 $\times$ gで10分間遠心

\*鹿児島大学農学部, \*\*神戸女子大学家政学部

分離した。ペクチンの構成糖の大部分はガラクトuron酸である<sup>9)</sup>。従って、ペクチンの定量は得られた上澄み液について、ウロン酸はm-ヒドロキシジフェニル法<sup>10)</sup>で無水ガラクトuron酸として定量した。また、全糖はフェノール・硫酸法<sup>11)</sup>でグルコースとして定量した。

### 2.3 イオン交換クロマトグラフィー

抽出液のイオン交換クロマトグラフィーはNodaら<sup>8)</sup>の方法を一部改変して行った。0.025Mリン酸緩衝液(pH5.8)で平衡化したDEAE-Toyopearl 650Mのカラム(3.0 cm×30 cm)に抽出液を10mℓ流し、0.025, 0.05, 0.1, 0.25および0.5Mリン酸緩衝液(pH5.8)の順でそれぞれ52, 24, 24, 76および24分間、次に0.2および0.5N水酸化ナトリウムの順でそれぞれ60分間、最後に0.025Mリン酸緩衝液(pH5.8)を52分間、流速2.8mℓ/minで溶出させた。溶出液は4分間ずつ試験管に分取し、各試験管の溶出液について全糖およびウロン酸量を定量した。各フラクションは、セロファンチューブ(和光純薬社製)で蒸留水を用いて透析し、凍結乾燥した。

### 2.4 各画分の糖組成および分子量測定

イオン交換クロマトグラフィーで分画して得られた凍結乾燥物2mgに蒸留水1mℓを添加し、5℃で24時間放置後十分に攪拌し溶解した。なお、この操作で溶解しない試料は沸騰浴中で溶解した。この溶液の一部は分子量測定に供し、100μℓは0.5M硫酸溶液1mℓに添加し、121℃で2時間加水分解した。この溶液を10mℓに定容後、m-ヒドロキシジフェニル法でウロン酸を定量し、残りの全量を日本ダイオネクス社のOnGuard-Aで脱硫酸後、日本ダイオネクス社の高速液体クロマトグラフDX500で中性糖を定量した。分析条件はShibanumaら<sup>12)</sup>の方法に従った。

分子量の測定は、日本ウォーターズ社製のウルトラハイドロジェル250および1000(7.8mm×300mm)カラムによるゲル濾過により、検出器は示差屈折計(日本分光社製RID-300)、溶媒は0.1M硝酸ナトリウム、流速は0.6mℓ/min、カラム温度は40℃で行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 澱粉粕からペクチンの抽出条件

#### 3.1.1 澱粉粕中のウロン酸含量

著者ら<sup>1)</sup>は澱粉粕中の食物繊維は49.7%で、その41.3%がペクチンであると報告した。ペクチン中のウロン酸量を定量した結果68.5%であったことから、澱粉粕中のウロン酸は乾物あたり14.1%と計算された。この値を用いて以下の実験におけるウロン酸の抽出率を求めた。

#### 3.1.2 抽出試薬の影響

澱粉粕からペクチンを効率よく抽出できる試薬の検討を行った結果について表1に示した。なお、抽出温度は60

で行った。その結果、柑橘類からペクチンを抽出する際に使用されているクエン酸、塩酸およびリン酸では、ウロン酸の抽出率は5~11%程度であった。缶詰や瓶詰食品のみで使用可能なEDTAや、ペクチンの分析に通常用いられているシュウ酸アンモニウムでは、ウロン酸の抽出率はそれぞれ94.2および82.8%と高い値であった。一方、リン酸二カリウム、リン酸三カリウムおよびリン酸二ナトリウムでは、ウロン酸の抽出率がそれぞれ80.9, 76.9および81.8%であった。しかし、リン酸一カリウムとリン酸一ナトリウムでは、ウロン酸はほとんど抽出されなかった。このことから、抽出液の最終pH6以下では抽出率が低く、pHが中性から弱アルカリ性で抽出効率が高くなることがわかった。

表1 抽出試薬の検討

試薬名	最終pH	抽出率(%)
リン酸一カリウム	5.7	2.3
リン酸二カリウム	7.5	80.9
リン酸三カリウム	10.0	76.9
リン酸一ナトリウム	5.9	2.2
リン酸二ナトリウム	7.6	81.8
リン酸三ナトリウム	10.5	73.9
クエン酸三ナトリウム	7.6	81.4
炭酸ナトリウム	10.0	66.4
塩化ナトリウム	6.3	0.5
クエン酸	2.5	5.4
塩酸	1.6	8.1
リン酸	1.9	10.8
EDTA	8.4	94.2
シュウ酸アンモニウム	6.2	82.8

### 3.1.3 抽出温度の影響

竹田ら<sup>13)</sup>は、さつまいも澱粉は65℃付近から糊化が始まり、78℃では完全に糊化されると報告している。澱粉粕からペクチンを抽出した溶液から、ペクチンをエタノール沈殿法などで回収するためには、澱粉が糊化しない条件で行

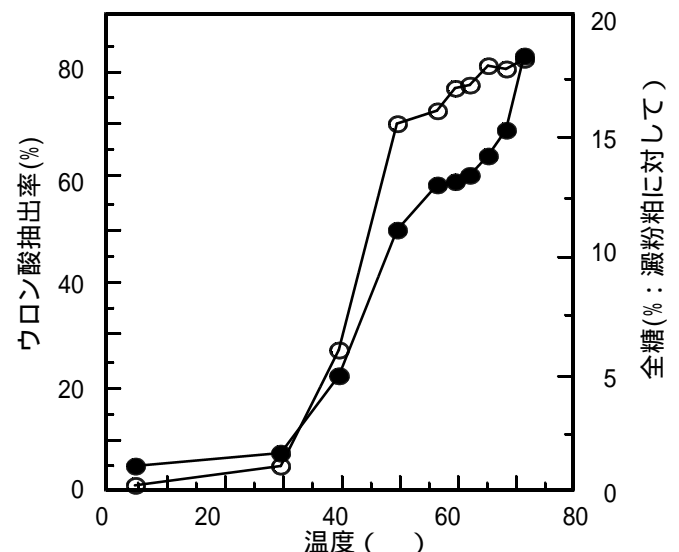


図1 ペクチンの抽出に及ぼす温度の影響

○:ウロン酸, ●:全糖

う必要がある。そこで、リン酸二ナトリウムが50mMになるように添加し、ペクチンの抽出を行った。

その結果、図1に示すように、40 以上でウロン酸の抽出率が急上昇し、70 で約82%と最も高い値であった。一方、全糖は、60 付近で僅かに上昇したが、66 以上で急激に増加した。これは澱粉粕中の澱粉が糊化したためと考えられる。このことから、ペクチンの抽出温度は澱粉の糊化を伴わない63 を温度の最適温度とした。

### 3.2 抽出液のイオン交換クロマトグラフィーによる分画

3%澱粉粕懸濁液200mlにリン酸二ナトリウムを50mMになるように添加し、63 で24時間時々攪拌しながらペクチン抽出液の大量調整を行った。18,400×gで20分間遠心分離した結果、180mlの上澄み液が得られた。ウロン酸の含量が3.91mg/mlであり、このことからウロン酸の抽出率は83.2%であった。

大量調整して得られた抽出液の一部を0.45μmのフィルターで濾過した後、DEAE-Toyopearl 650Mカラムで分画した。その結果、図3に示すように、0.025Mリン酸緩衝液で溶出されるF1画分(Fraction No.9~16)、0.25Mリン酸緩衝液で溶出されるF2画分(Fraction No.41~45)、0.2N水酸化ナトリウム溶液で溶出されるF3画分(Fraction No.61~69)および0.5N水酸化ナトリウム溶液で溶出されるF4画分(Fraction No.78~88)の4つの画分が得られた。

F1およびF2画分はウロン酸が検出されなかった。それぞれの画分を透析、凍結乾燥した。

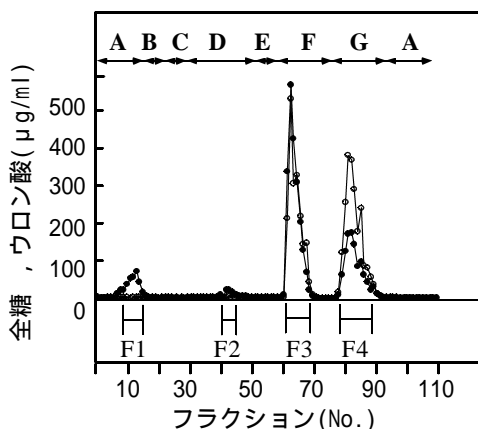


図3 抽出液のイオン交換クロマトグラフィー

○:ウロン酸, ●:全糖

A, B, C, D および E はそれぞれ0.025, 0.05, 0.1, 0.25 および0.5Mのリン酸緩衝液(pH5.8)。

FとG はそれぞれ0.2および0.5Mの水酸化ナトリウム溶液。

### 3.3 各画分の糖組成と分子量

各画分の凍結乾燥物の重量比は、F1画分が5.4%、F2画分が5.6%、F3画分が64.7%およびF4画分が24.3%であり、F3およびF4画分で90%以上を占めることが認められた。

構成糖は表2に示すようにF1画分はグルコースが76.8%を占めることから、主に澱粉粕に含まれる澱粉が可溶化した画分と考えられる。F2画分は主にL-アラビノースおよびガラクトースから成っていることからアラビノガラクトタンと考えられる。F3およびF4画分はウロン酸含有がそれぞれ82.4%、92.1%であるペクチン画分であった。

表2 各画分の構成糖組成

各画分	糖組成 (%)						
	Rham	Ara	Gal	Glc	Xyl	Man	Uronic <sup>a)</sup> acid
F1	1.9	5.9	10.7	76.8	1.3	3.4	0.0
F2	9.1	29.0	45.8	7.9	1.4	6.8	0.0
F3	2.9	5.9	7.9	0.8	0.1	0.0	82.4
F4	1.3	2.4	3.0	0.3	0.2	0.6	92.1

a):無水ガラクトツロン酸

また、F1、F2およびF4画分の分子量はそれぞれ、6,800、137,000および278,000にピークがある画分であった。一方、F3画分の分子量は795,000と167,000にピークがあり、その面積比から1対5の割合であった。

## 4. 結 言

甘藷澱粉粕からペクチンのみを選択的に効率よく抽出できる条件を確立した。その条件は、抽出液としてpH7以上のリン酸塩が適していた。抽出温度は63 以下に設定することで、甘藷澱粉粕中の澱粉の可溶化を最小限にすることができた。得られた抽出液はDEAE-Toyopearl 650Mカラムにより、澱粉画分、アラビノガラクトタン画分および分子量が異なる2つのペクチン画分の4画分に分画された。1つのペクチン画分は分子量が、795,000と167,000にピークがあり、もう1つの画分は278,000にピークがあり、それぞれウロン酸含量は82.4%および92.1%であった。

## 参 考 文 献

- 1)高峯和則, 安部淳一, 岩屋あまね, 間世田春作, 檜作進: 応用糖質, 47, 67(2000)
- 2)青江誠一郎, 印南敏, 桐山修八: "食物繊維", 第一出版株式会社(1995)p.341
- 3)山口文秀, 内田節子, 清水典子, 前田進, 畑中千歳: 特開平05-192108(1993)
- 4)李夕平, 山内亮, 加藤宏治: 応用糖質, 45, 27(1998)
- 5)大塚洋子, 澤山茂, 川端晶子: 日本調理科学会, 28, 146 (1995)
- 6)K.Kuribayashi: Properties of pressure-extracted pectin from Satsuma mandarin 「High pressure and bio-technology」, by C.Balny, R.Hayashi, K.Heremans and P.Masson, Colloque INSERM/John Libbey Eurotext

- Ltd, 224,337(1992)
- 7)栗林 剛, 大沢克己, 高波修一, 黒河内邦夫:長野県食品工業試験場研究報告,21,26(1993)
- 8)T.Noda,Y.Takahata, T.Nagata, and N.Shibuya: Starch /Stärke,46,232(1994)
- 9)桜井直樹, 山本良一, 加藤陽治: "植物細胞壁と多糖類", 培風館(1991)p.34
- 10)N. Blumenkrantz and G. Asbsoe-hensen: Anal. Biochem., 54,484(1973)
- 11)M.Dubos, K.A.Gilles, J.K.Hamilton, P.A.Rebers and F.Smith: Anal. Chem.,28,350(1956)
- 12)K.Shibanuma, K.Takamine, S.Maseda, T.Osaki, J.Abe and S.Hizukuri: J. Appl. Glycosci.,46,249(1999)
- 13)竹田千重乃, 檜作進: 農化,48,23(1974)