

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-167273

(P2012-167273A)

(43) 公開日 平成24年9月6日(2012.9.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8B 37/00 (2006.01)	CO8B 37/00	B 4B041
CO8B 15/00 (2006.01)	CO8B 37/00	G 4C090
A23L 1/05 (2006.01)	CO8B 15/00	
	CO8B 37/00	A
	A23L 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2012-15987 (P2012-15987)
 (22) 出願日 平成24年1月27日 (2012.1.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-17299 (P2011-17299)
 (32) 優先日 平成23年1月28日 (2011.1.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000175283
 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社
 大阪府豊中市三和町1丁目1番11号
 (72) 発明者 横地 俊輔
 大阪府豊中市三和町1-1-11 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社
 社社内
 (72) 発明者 前田 和寛
 大阪府豊中市三和町1-1-11 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社
 社社内

Fターム(参考) 4B041 LD03 LH04 LH07 LH10 LH11
 LH16 LH17 LK06 LP06 LP25
 4C090 AA03 BA24 BA92 BA93 CA18

(54) 【発明の名称】 多糖類の精製方法

(57) 【要約】

【課題】多糖類を溶解又は分散した状態で含有する液（多糖類含有液）から、該多糖類を効率よく分離回収する方法を提供する。

【解決手段】多糖類含有液中に、プルラン及び/又はでん粉分解物を添加し、アルコール処理を行い多糖類を沈殿物として分離回収することで、効率よく目的とする多糖類を得ることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコール沈殿を経て製造される多糖類を分離回収する方法であって、多糖類含有液中にプルラン及び／又はでん粉分解物を添加し、アルコール沈殿を行うことを特徴とする、多糖類の精製方法。

【請求項 2】

次の工程を有することを特徴とする、アルコール沈殿を経て精製される多糖類の精製方法。

- 1) 多糖類含有液中にプルラン及び／又はでん粉分解物を添加する工程
- 2) プルラン及び／又はでん粉分解物を含む多糖類含有液と、アルコールを混合する工程

10

【請求項 3】

でん粉分解物のDE値が1～20である請求項1又は2に記載の多糖類の精製方法。

【請求項 4】

さらに、次の工程を有する請求項2に記載の多糖類の精製方法。

- 3) 多糖類含有液をアルカリ性とし多糖類を溶解する工程

【請求項 5】

でん粉分解物が高度分岐環状デキストリン及び／又は下記の性質(a)を有することを特徴とするものである請求項1乃至4に記載の多糖類の精製方法；

20

(a) 下記条件で測定された青価が0.4～1.2の範囲である；

- (a-1) 80 の蒸留水で1w/v%水溶液を調製して、これを25 に冷却する、
- (a-2) 上記1w/v%水溶液(25) 10mlを、ヨウ素20mgおよびヨウ化カリウム200mgを含む水溶液10mlと混合して、蒸留水で100mlとなるように調整する、

(a-3) 上記調製液を遮光した状態で、25 で30分間振盪した後、25 条件下で、反応液の680nmにおける吸光度を、分光光度計を用いて測定し、これを青価とする。

【請求項 6】

多糖類がキサンタンガム、ジェランガム、発酵セルロース、カラギナン又はグァーガムのいずれかである請求項1乃至5記載の多糖類の精製方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコール処理を経て製造される多糖類の精製方法に関し、より詳細には、多糖類の製造途中に、アルコールを添加する工程を有する多糖類の精製方法において、当該多糖類が溶解している状態で含まれる水溶液及び溶解せずに分散している状態で含まれる水分散液(以下、これらを総称して多糖類含有液という)中に、プルラン及び／又はでん粉分解物を添加し、アルコール沈殿を経て多糖類を精製することを特徴とする多糖類の精製方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

自然界には多種多様な多糖類が存在し、様々な用途に利用されている。

【0003】

天然に存在する多糖類のうち、特に食用に供されるもの(食品多糖類)は、繊維素(セルロース)、海藻、植物の樹液、植物の種子、微生物により産生されるもの等があり、各多糖類の原材料となる素材に応じた製造工程を経て、様々な多糖類が製造され利用されている。

【0004】

目的とする多糖類を効率よく製造・精製する方法が検討されている。原材料に由来する

50

不純物を除去する目的や、抽出液や培養液から多糖類を分離回収するためにアルコールを添加する処理が行われる場合があり、例えば、キサンタンガム、ジェランガム、発酵セルロース、カラギナン、グアーガム等の製造に用いられている。食品多糖類はゲル化や粘度付与、分散安定、乳化安定等各々の機能を有し、目的・用途に応じて選択され産業界で広く利用されている一方、天然物由来であるために一定の品質を保持することや、製造収率の向上が求められている。

【0005】

かかる多糖類の分離・回収や精製を効率よく行うために、様々な製造工程の検討が行われ、酸処理、熱処理、酵素処理やアルコール処理などが提案・実施されている。

【0006】

具体的には、微生物の培養液に酸を加えてpH3以下とした後に、アルカリを加えてpH12以上とし、さらに酸を加えてpH5~9とし、その後に菌体と多糖類含有液とを分離する多糖類の精製方法(特許文献1)、アルカリ性抽出の間におよび/又は微粉碎されたトウモロコシ繊維のアルカリ性抽出物を得た後、トウモロコシ繊維を過酸化水素で処理することによって、高い品質のトウモロコシ繊維のガムを高い収率で製造する方法(特許文献2)、キサンタンガムおよびカルシウム塩を含有する中性ないし酸性の水溶液をアルカリ性にしてキサンタンガムを析出させることを特徴とするキサンタンガムの精製法(特許文献3)、グアーガムをアルコール媒体中でアルカリ性塩基及びカチオン性試薬と、次いで同じアルコール媒体中で過剰のアルカリ性塩基及びアニオン性試薬と反応させることを含む、両性グアー誘導体を製造する方法(特許文献4)、キサンタンガムを、水分が1~60重量%になるように水蒸気存在下で湿熱処理した、高粘性、耐塩性および水均一分散性を両立させたキサンタンガムの製造方法(特許文献5)、水溶性種子系多糖類原料を実質的に溶解させることなくアルカリ性アルコール水溶液中にて加熱処理し、酸によって中和処理した後固液分離し、次いでアルコール水溶液により洗浄して水溶性種子系多糖類を回収する際、アルカリとして水酸化物の金属塩を用いることを特徴とする水溶性種子系多糖類の精製方法(特許文献6)、原料(モロヘイヤ)から多糖類を抽出するに際して、40%W/V~80%W/Vの硫酸水溶液を用いることを特徴とする多糖類の抽出方法(特許文献7)、紅藻類の原藻をアルカリ水溶液で抽出後、該抽出水溶液に濾過助剤を添加し、加圧しながらフィルター濾過を行い、得られた濾液をウルトラフィルターで濃縮し、当該濃縮物をアルコール水溶液中に噴出して析出させて分離、乾燥することにより得られる精製カラギーナン(特許文献8)等が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平11-56384号公報

【特許文献2】特表2000-509760号公報

【特許文献3】特開平7-309901号公報

【特許文献4】特開平11-315102号公報

【特許文献5】特開2000-7705号公報

【特許文献6】特開2003-82003号公報

【特許文献7】特開2007-231266号公報

【特許文献8】特開2009-1700号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、上記の方法では、多糖類の回収が困難であるものや効率が悪い場合があり、またアルコールの使用量が多くなり、その取り扱いや除去に手数料がかかるという問題点があった。

【0009】

本発明は、かかる事情に鑑みて開発されたものであり、多糖類を簡便に効率よく精製で

き、さらにはアルコールの使用量を低減できる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねていたところ、各原材料からの抽出液や培養液などの多糖類含有液に、プルラン及び/又はでん粉分解物を添加してアルコール処理を行うことで、効率よく目的とする多糖類を分離回収できるとの知見を得て、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち本発明は、下記<項1>~<項6>に示す多糖類の精製方法である。

項1

アルコール沈殿を経て製造される多糖類を分離回収する方法であって、多糖類含有液中にプルラン及び/又はでん粉分解物を添加し、アルコール沈殿を行うことを特徴とする、多糖類の精製方法。

項2

次の工程を有することを特徴とする、アルコール沈殿を経て精製される多糖類の精製方法。

1) 多糖類含有液中にプルラン及び/又はでん粉分解物を添加する工程

2) プルラン及び/又はでん粉分解物を含む多糖類含有液と、アルコールを混合する工程

項3

でん粉分解物のDE値が1~20である項1又は2に記載の多糖類の精製方法。

項4

さらに、次の工程を有する項2に記載の多糖類の精製方法。

3) 多糖類含有液をアルカリ性とし多糖類を溶解する工程

項5

でん粉分解物が高度分岐環状デキストリン及び/又は下記の性質(a)を有することを特徴とするものである項1乃至4に記載の多糖類の精製方法；

(a) 下記条件で測定された青価が0.4~1.2の範囲である；

(a-1) 80 の蒸留水で1w/v%水溶液を調製して、これを25 に冷却する、

(a-2) 上記1w/v%水溶液(25) 10mlを、ヨウ素20mgおよびヨウ化カリウム200mgを含む水溶液10mlと混合して、蒸留水で100mlとなるように調整する

(a-3) 上記調製液を遮光した状態で、25 で30分間振盪した後、25 条件下で、反応液の680nmにおける吸光度を、分光光度計を用いて測定し、これを青価とする。

項6

多糖類がキサンタンガム、ジェランガム、発酵セルロース、カラギナン又はグァーガムのいずれかである項1乃至5に記載の多糖類の精製方法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明において対象となる多糖類は、その製造工程や精製工程においてアルコール処理、具体的にはアルコールを添加して製造液から不純物を除去、もしくは多糖類を沈殿物として分離回収する工程を有するものが対象となる。具体的にはキサンタンガム、ジェランガム、発酵セルロース、カラギナン、グァーガムが例示できる。

【0013】

キサンタンガムは、*Xanthomonas campestris*が産生する発酵多糖であり、D-グルコース、D-マンノース、D-グルクロン酸を構成糖にもつ分岐多糖である。水溶性で粘度が著しく高く、天然の多糖類の中で最も安定性に優れていることが知られており、食品用の増粘安定剤として広く使用されている。

【0014】

キサンタンガムの一般的な製造方法は、次に示す製造方法によって製造される。炭素源

10

20

30

40

50

と窒素源を含有する培地で菌株を培養し、培養方法としては、小さな培養タンクで最初培養を行った後、30 で3日間程度、工業規模で培養する方法等を例示できる。発酵生成物は貯蔵タンクに移され、加熱殺菌処理が施される。次いで菌体を除去し、イソプロピルアルコール等のアルコールでキサントガムを沈殿させ、遠心分離、ケーキろ過等でアルコールを除去し、乾燥、粉碎することにより製造される。

【0015】

次いでジェランガムは、*Pseudomonas elodea*を炭素源、窒素源などを含む培地で培養したとき、培地中に産生、蓄積される多糖類である。構成糖はD-グルコース、D-グルクロン酸、L-ラムノースであり、2：1：1の割合で含まれていることが知られている。

【0016】

ジェランガムにはグルコースのC - 6位にアセチル基を1 / 2残基、及びC - 2位にグリセリル基を1残基有するネイティブジェランガムと、当該アセチル基を脱アセチル化した脱アシル型ジェランガムが存在する。ネイティブジェランガムは、水溶液を冷却することで弾力のあるゲルを形成する一方、脱アシル型ジェランガムの水溶液は陽イオンの存在下で、耐熱性の強い透明なゲルを形成する。本発明においてジェランガムとは脱アシル化ジェランガムとネイティブジェランガムの双方を含む。

【0017】

ジェランガムは一般的に、次に示す製造方法によって製造される。炭素源と窒素源を含有する培地に菌株を接種し、好気的条件下で30、50時間程度培養する。菌体外に産生された粘性物を回収し、乾燥、粉碎等の工程後、粉末化して製造される。粘性物の回収は通常、沈殿剤としてアルコールを用いて行われる。脱アシル型ジェランガムとネイティブジェランガムは回収工程が異なる。脱アシル型ジェランガムは粘性物を分離する過程で、1 - 3結合したグルコース残基に結合したグリセリル基とアセチル基を脱アシル化した後に回収されるのに対し、ネイティブジェランガムはグリセリル基とアセチル基を脱アシル化しないで回収される。

【0018】

発酵セルロースは、セルロース生産菌が生産するセルロースであれば特に限定されない。通常、セルロース生産菌（例えばアセトバクター属）を既知の方法、例えば特開昭61 - 212295号公報、特開平3 - 157402号公報、特開平9 - 121787号公報に記載される方法に従って培養し、得られる発酵セルロースを所望に応じて適宜精製することによって製造することができる。

【0019】

カラギナンは紅藻類海藻から抽出、精製される天然高分子で、分子量は100,000 ~ 500,000であり、ガラクトースと3,6アンヒドロガラクトースから構成される多糖類である。分子内の半エステル型の硫酸基は、他の天然ガム質等には見られないカラギナン特有のものであり、一般的に、イオタイプ、カップタイプ、ラムダタイプ等の製品が市販されている。

【0020】

カラギナンは一般的に、次に示す製造方法によって製造される。原料である紅藻類海藻を粉碎し、100 付近の熱アルカリで1 ~ 2時間程度抽出する。必要に応じて、珪藻土、パーライト等のろ過助剤を用いて加圧ろ過を行い、精製する。得られた溶液よりカラギナンを回収する。回収方法は一般的に、アルコール沈殿法又はゲルプレス法が用いられる。

【0021】

アルコール沈殿法は、得られた溶液にイソプロピルアルコール等のアルコールを添加することによりカラギナンを沈殿させた後、アルコールを除去してカラギナンを回収する方法である。ゲルプレス法は、得られた溶液をプレス脱水してカラギナンをゲル化、乾燥する方法である。

【0022】

グァーガムは - 1, 4 - D - マンナンの主鎖骨格に側鎖としてD - ガラクトースが

10

20

30

40

50

- 1, 6 結合した、マメ科植物由来の中性多糖類であり、食品産業界では増粘剤として、ソース類、麺類、アイスクリーム類などに使用されている。グァーガム中のマンノースとガラクトースの比率は約 2 : 1 で、水への溶解性が高い。

【0023】

グァー種子の粉碎物を高温の水で抽出した溶液をろ過後、当該溶液にイソプロピルアルコール等のアルコールを添加してグァーガムを沈殿させ、アルコール分を除去し、乾燥、粉碎してグァーガムを取得する製造方法も用いられている。

【0024】

上記多糖類は、いずれもその製造工程や精製工程中にアルコール処理という工程を含むものであり、該処理によって該工程における多糖類含有液中の多糖類以外の不純物を溶離したり、多糖類を沈殿したりすることで多糖類の分離回収を行うものである。本発明は、該アルコール処理の工程を行う際にプルラン及び / 又はでん粉分解物を添加し処理を行うことにより、多糖類の分離回収や精製を簡便に効率よく行うことが可能となる。さらには、プルラン及び / 又はでん粉分解物を添加しアルコール処理する際に、当該製造液の液性をアルカリ性とすることで、より効率よく多糖類の分離回収や精製が可能となる。

【0025】

上述の通り、本発明の対象となる多糖類は、その一般的な製造工程中にアルコール処理を含む点で共通しており、係る処理に対し本発明の方法を施すことが可能である。

【0026】

上述のように、各原材料からの抽出液や培養液（多糖類分散液）に含まれる多糖類は、本発明の方法により分離回収され、適宜さらに精製される。

【0027】

精製された多糖類は、必要に応じて乾燥処理を施すことができる。乾燥処理としては特に制限されることなく、自然乾燥、熱風乾燥、凍結乾燥、スプレードライ等の公知の方法を用いることができる。好ましくはドラムドライ法である。

【0028】

本発明では、上記多糖類含有液中に、プルラン及び / 又はでん粉分解物を添加しアルコール処理を行うことにより、該液中に含まれている多糖類を効率よく簡便に分離回収、精製することができる。

【0029】

ここで用いるプルランは、グルコース 3 分子が - 1, 4 結合したマルトトリオースが、- 1, 6 結合で連なった水溶性の中性多糖類であり、黒酵母とも呼ばれる Aureobasidium pullulans によって細胞外に産生され、菌体除去液からエタノールなどの有機溶媒で沈殿して得られるものであり、一般に流通しているものを制限なく利用することができる。簡便には、「ピストップ（商標）D-2081」（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社製）を利用すればよい。

【0030】

でん粉分解物は一般に入手可能なものであればよく、由来するでん粉の種類および分子量などは特に限定されない。でん粉分解物の原料となるでん粉としては、例えば、馬鈴薯、とうもろこし、甘藷、小麦、米、サゴおよびタピオカなどの各種でん粉を挙げることができる。好ましくは馬鈴薯、甘藷及びワキシコーンに由来するでん粉である。

【0031】

さらに好ましくは、本発明で使用するでん粉分解物の DE 値は 20 以下のものがよい。DE 値とは、一般にでん粉の分解程度を示す指標であり、でん粉を加水分解したときに生成する還元糖の割合を示すものである。全ての還元糖をぶどう糖 (dextrose) の量に換算し、その割合を全体の乾燥固形分に対する質量 % で表わしたものである。この DE 値が大きい程、還元糖の含有量が多く分解度が高く、逆に DE 値が小さい程、還元糖の含有量が少なく分解度が低いことを意味する。制限はないが、本発明では DE 値が通常 20 以下、好ましくは 10 以下、さらに好ましくは 5 以下のでん粉分解物を使用される。

【0032】

10

20

30

40

50

本発明で使用できるでん粉分解物は、原料となるでん粉を加水分解することによって調製することができる。でん粉の分解方法は、特に制限なく、例えば酵素処理による分解、および酸処理による分解などを挙げることができるが、好ましくは酵素処理による分解（酵素分解）である。

【0033】

でん粉分解物の中でも、本発明に対し好ましいものとして、高度分枝環状デキストリン、マルトデキストリンなどが例示できる。特に好ましいのは高度分枝環状デキストリン、若しくは下記で説明する性質（a）を有するマルトデキストリンであり、詳細には特開2009-219416号公報、特開2010-11781号公報に記載された方法により得られるデキストリンである。

10

【0034】

本発明で使用する高度分岐環状デキストリンは、分子内に環状構造を有したでん粉分解物であり、少なくとも14個の-1,4-グルコシド結合により構成される環状構造を分子内に1つ有するグルカン及び/又は内分岐環状構造部分と外分岐環状構造部分とを有し、重合度が50以上であることを特徴とする。前者（少なくとも14個の-1,4-グルコシド結合により構成される環状構造を分子内に1つ有するグルカン）は、特許第3150266号に示されているグルカンであり、でん粉にD酵素（EC2.4.1.25）を作用させ-1,4-グルカン環状化反応によって製造したものである。後者（内分岐環状構造部分と外分岐環状構造部分とを有し、重合度が50以上である）は特許第3107358号に示されているグルカンであり、でん粉にD酵素、サイクロデキストリングルカノトランスフェラーゼ、枝作り酵素の1種以上を作用させて製造したものである。

20

【0035】

このような分子内に環状構造を有する高度分岐環状デキストリンは、従来のでん粉加水分解物とは異なり、加水分解ではなく、転移酵素によってでん粉を分子内糖転移反応により低分子化して製造されたものであるため、還元末端が極めて少なくDE値は5以下である。本発明で使用する高度分岐環状デキストリンは、商業上入手可能であり、例えば、三栄源エフ・エフ・アイ株式会社の「ピストップ（商標）D-2508」を挙げることができる。

【0036】

さらに本発明に使用できるでん粉分解物として、次の性質を有するマルトデキストリンが好ましい。

30

（a）青価（Blue Value）（680nmの吸光度）が0.4～1.2の範囲である。

【0037】

青価とは、一般に、でん粉のヨウ素反応、具体的にはでん粉に含まれるアミロースとヨウ素とが反応して青色を呈することを利用して、でん粉ヨウ素反応液の680nmにおける吸光度として求められる値である。通常、青価はでん粉中のアミロース含量を評価するために用いられるが、本発明では、でん粉分解物中のアミロース含量を示す指標として用いられる。本発明においてでん粉分解物の青価は次の方法に従って算出することができる。

40

（1）80の蒸留水で1w/v%水溶液を調製して、これを25に冷却する。

（2）上記1w/v%水溶液（25）10mlを、ヨウ素20mgおよびヨウ化カリウム200mgを含む水溶液10mlと混合して、蒸留水で100mlとなるように調整する。

（3）上記調製液を遮光した状態で25において30分間振盪した後、25条件下で反応液の680nmにおける吸光度を、分光光度計にて測定し、これを青価とする。

【0038】

本発明で使用する上記でん粉分解物は、前述するように、青価が0.4～1.2の範囲であること、好ましくは0.5～0.9の範囲、より好ましくは0.6～0.8の範囲であるものが良い。青価デキストリンには還元末端が極めて少なく、DE値は5以下である。簡便には、三栄源エフ・エフ・アイ株式会社製のスマートテイスト（商標）、ピストップ（

50

商標) D-2600を利用することができる。本明細書では、青価0.4~1.2のでん粉分解物を「青価デキストリン」と称する。

【0039】

かかる特定の性状を有するでん粉分解物やプルランを多糖類含有液に添加し、アルコール処理を行うことで、該多糖類の分離回収、精製を効率よく簡便に実施することが可能となる。でん粉分解物の添加量は特に上限を定めないが、精製する多糖類に対して終濃度0.1~3倍量、好ましくは0.5~2倍量とすることで、多糖類を繊維状の状態で容易に回収することができる。係る添加量以下では、多糖類が塊状ではないばらけやすいペースト状となり回収が困難となる。またでん粉分解物の添加量を多糖類に対して3倍量以上とすることも可能であるが、かかる添加量以上のでん粉分解物を使用しても、多糖類の分離回収に顕著な効果の向上は見られない。

10

【0040】

多糖類含有液を分離回収する具体的な方法としては、特に制限するものではないが次のような手順が例示できる。

【0041】

まず、キサンタンガムやジェランガムのような微生物が産生する多糖類であれば、菌株と培養のための炭素源と窒素源を適宜混合した培養液を調製する。次いで各菌株に適した条件で培養を行い、生成物をアルコール、具体的にはメタノール、イソプロピルアルコール、エタノールを添加し、生成した多糖類を沈殿させ回収する。これは多糖類が水に溶解し、アルコールには不溶であるという性質を利用したものである。本願発明では、上記イソプロピルアルコールを添加する前段階においてプルラン及び/又はでん粉分解物を添加し、イソプロピルアルコール添加による沈殿生成へと工程を進めればよい。具体的にキサンタンガムを製造する工程の場合であれば、キサンタンガムを産生するキサントモナス属の菌株を培養液中で30~3日間培養し、生成物を貯蔵タンクへ移す。次いで殺菌のため熱処理を行い、菌体の除去を行うが、でん粉分解物及び/又はプルランはこの段階までに添加すればよい。次いででん粉分解物及び/又はプルラン存在下、イソプロピルアルコールでキサンタンガムを沈殿させ、加熱殺菌後、遠心分離や圧搾処理によりイソプロピルアルコールおよび水を除去し、得られた沈殿物を乾燥、粉碎することでキサンタンガムの粗製品とすることができる。

20

【0042】

上記のような微生物により産生される多糖類の製造であれば、でん粉分解物及び/又はプルランが存在することにより、アルコール処理によって沈殿するキサンタンガムは均一な塊状となり、容易に分取が可能な状態となる。これによって遠心分離や圧搾処理による固形分損失が少なくなり、回収率を増加させることができる。また、でん粉分解物及び/又はプルランを添加することで、アルコールの濃度を低減した場合であっても、同様に繊維状の塊として多糖類を得ることが可能となる。すなわち本願発明によれば、アルコールの使用量を低減し、さらに沈殿状態の改善(塊状となり、繊維がばらばらにならない)によって多糖類の分取を容易にし、回収率を増加させることが可能となる。

30

【0043】

次いでカラギナンのような海藻由来の多糖類、グァーガムのような植物種子由来の多糖類は、これらの原材料を粉碎する、又はさらにその粉碎物を温水等で抽出濾過することで得られるものであるが、前述の発酵性の多糖類と同様に本願発明の効果を享受することができる。

40

【0044】

カラギナンは紅藻類を熱アルカリ抽出することで抽出液として得られ、さらに加圧濾過で色素物質を除去し、アルコール沈殿法や加圧脱水法にてカラギナンを回収し、脱水乾燥処理を行うのが一般的である。本願発明は、このカラギナンの製造工程中のアルコール沈殿法を行う際に活用することができる。

【0045】

具体的には、紅藻類から得られた抽出液にでん粉分解物及び/又はプルランを添加混合

50

し、次いでイソプロピルアルコール等のアルコールを添加してカラギナンを沈殿させる。アルコール沈殿前にでん粉分解物及び/又はプルランを添加することで、カラギナンの沈殿状態が改善されて分取が容易となり、回収率を増加させることができる。

【0046】

グァーガムの場合、アルコール沈殿は、精製品を得ようとする場合に利用される。通常のグァーガム（未精製）は、グァー種子の胚乳を粉碎して得られるが、これらを精製する際には、水にガムを溶解後、アルコールでガムを沈殿、回収する工程を経て多糖類が得られる。上記他の多糖類と同様、アルコール沈殿前にでん粉分解物及び/又はプルランを添加することで、グァーガムの沈殿状態が改善されて分取が容易となり、回収率を増加させることができる。


10

【0047】

上記工程で得られた多糖類を、再度水と混合し、本発明にかかる精製方法を繰り返し実施することも可能である。

【実施例】

【0048】

本発明の内容を以下の実験例、実施例等を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。なお、以下特に断らない限り、%は質量%を意味する。また、「」は三栄源エフ・エフ・アイ株式会社の登録商標であることを示し、「*」は三栄源エフ・エフ・アイ株式会社の製品であることを示す。

20

【0049】

実験例 1


次の手順に従い、キサントガム及びジェランガムを分離回収・精製した。得られた沈殿物の性状を表1に記載する。尚、でん粉分解物及びプルランを添加せずにアルコール処理したものを比較例とし、この評価も併せて表1に記載する。また、それぞれで得られた沈殿物の写真を図1～8として示す。

【0050】

<キサントガムの場合>

1 脱イオン水を200mL容ビーカーに測りとり、機械的に攪拌（250 rpm）しながら、キサントガム（ビストップ D-3000*）を添加した。80℃、10分間加熱後、室温まで冷却し、キサントガム水溶液を調製した。

30

2 キサントガム溶液にプルラン（ビストップ D-2081*）およびでん粉分解物（青価デキストリンとしてスマートテイスト *、高度分岐環状デキストリンとしてビストップ D-2508*）を添加した。

3 200mL容ビーカーにイソプロピルアルコール（99.7%特級）を測りとり、機械的に攪拌（250 rpm）しながら、1で調製したキサントガム溶液を加えた。このとき、キサントガムおよびイソプロピルアルコールの終濃度はそれぞれ0.5%および50%であった。また、プルランおよびでん粉分解物の終濃度は1%であった。

4 3分間攪拌後、全量（50 g）を60メッシュ（目開き250 μm）の篩に通した。1分間静置後、メッシュ上の試料を回収した。


5 回収物の外観を観察するとともに、手で圧搾したときの回収物の崩れ方を感覚的に評価した。

40

【0051】

<ジェランガムの場合>

1 脱イオン水を200mL容ビーカーに測りとり、機械的に攪拌（250 rpm）しながら、ジェランガム（ケルコゲル*）とクエン酸三ナトリウムの混合物を添加した。80℃、10分間加熱して冷却後、ジェランガム水溶液を調製した。

2 ジェランガム溶液にプルラン（ビストップ D-2081*）およびでん粉分解物（青価デキストリンとしてスマートテイスト *、高度分岐環状デキストリンとしてビストップ D-2508*）を添加した。

3 200mL容ビーカーにイソプロピルアルコールを測りとり、機械的に攪拌（250 rpm

50

)しながら、1で調製したジェランガム溶液を加えた。このとき、ジェランガムおよびイソプロピルアルコールの終濃度はそれぞれ0.5%および50%であった。また、プルランおよびでん粉分解物の終濃度は1%であった。

4 3分間攪拌後、全量(50g)を60メッシュ(目開き250 μ m)の篩に通した。1分間静置後、メッシュ上の試料を回収した。

5 回収物の外観を観察するとともに、手で圧搾したときの回収物の崩れ方を感覚的に評価した。

【0052】

【表1】

	プルラン(1%) 添加	青価デキストリン(1%)添加	高度分岐環状デキストリン(1%)添加	無添加
キサンタンガム	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
	塊状の沈殿。 手で圧搾しても崩れず、均一な状態を保つ。	塊状の沈殿。 手で圧搾しても崩れず、均一な状態を保つ。	塊状の沈殿。 手で圧搾すると僅かに崩れるが、ほぼ均一な状態を保つ。	ペースト状の沈殿(一部水和した状態で分離回収が困難)。
	図1	図2	図3	図4
	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2
ジェランガム	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2
	塊状の沈殿。 手で圧搾しても崩れず、均一な状態を保つ。	塊状の沈殿。 手で圧搾すると僅かに崩れるが、ほぼ均一な状態を保つ。	塊状の沈殿。 手で圧搾しても崩れず、均一な状態を保つ。	ペースト状の沈殿(一部水和した状態で分離回収が困難)。
	図5	図6	図7	図8

10

20

【0053】

<結果>

キサンタンガム、ジェランガムともにプルラン又はでん粉分解物を添加してアルコール処理して得た沈殿物は、比較例1に比べて塊状であり、手で圧搾しても崩れず、均一な状態であった。プルランあるいはでん粉分解物を添加した場合の沈殿物は、60メッシュ(目開き250 μ m)のスクリーン上で圧搾処理をしてもメッシュから脱落することなく、回収率はほぼ100%であった。一方、プルランおよびでん粉分解物を添加しない場合、イソプロピルアルコール濃度が60%以上であればキサンタンガムおよびジェランガムの沈殿物は塊状であり、手で圧搾しても崩れず、均一な状態であった。これらの結果から、プルランおよびでん粉分解物を添加することで、沈殿剤として用いるアルコールの使用量を低減できることがわかった。

30

【0054】

実験例2

表2の処方に基づいて、発酵セルロース水分散液を調製した。まず発酵セルロース(サンアティスト H-PX*)を脱イオン水に添加後、15MPaでホモジナイズし、水分散液とした。この発酵セルロース水分散液に表3に示すでん粉分解物を溶解した。

200mlビーカーに上記溶解液50gを添加し、四枚羽根のプロペラにて600rpmで攪拌しながら、イソプロピルアルコール溶液50gを加え、5分間攪拌した。

40

攪拌後の溶液を60メッシュの篩に通し、篩上の残渣を回収した。

【0055】

<評価方法>

沈殿の回収のしやすさを5段階評価した。すなわち、残渣が繊維状のまま塊状にならず、ばらけやすいペースト状で篩上から回収および固液分離が困難な場合を1とし、残渣中の繊維が塊状になりまとまりやすいため、篩上からの回収および固液分離が極めて容易な場合を5とする。評価結果を表3に示す。

【表 2】

	ランク	実施品
発酵セルロース製剤	0.5	0.5
でん粉分解物 (表 3 参照)	0	1
イソプロピルアルコール	50	50
水にて	100	100

【表 3】

でん粉分解物	DE 値	評価項目	ランク	実施品
実施例 7 ワシントン由来 (松谷化学工業株式会社製 ハイデックス#100)	2~5	沈殿回収のしやすさ	1	5
		沈殿物の性状	塊状ではない、ばらけやすいペースト状の沈殿物	まとまりのある塊状の沈殿物
実施例 8 馬鈴薯澱粉由来 (Abeve 社製 PaseLi SA2)	2~5	沈殿回収のしやすさ	1	5
		沈殿物の性状	塊状ではない、ばらけやすいペースト状の沈殿物	まとまりのある塊状の沈殿物
実施例 9 甘藷澱粉由来 (三和澱粉工業株式会社製 サテックス#70)	6~8	沈殿回収のしやすさ	1	5
		沈殿物の性状	塊状ではない、ばらけやすいペースト状の沈殿物	まとまりのある塊状の沈殿物
実施例 10 ワシントン由来 (CARGILL FRANCE SAS 社製 C☆Dry MD 01958)	7.5~ 9.9	沈殿回収のしやすさ	1	5
		沈殿物の性状	塊状ではない、ばらけやすいペースト状の沈殿物	まとまりのある塊状の沈殿物
実施例 11 ワシントン由来 (CARGILL FRANCE SAS 社製 C☆Dry MD 01910)	12~ 16	沈殿回収のしやすさ	1	5
		沈殿物の性状	塊状ではない、ばらけやすいペースト状の沈殿物	まとまりのある塊状の沈殿物
比較例 3 コン由来 (松谷化学工業株式会社製 ハイデックス#3)	24~ 26	沈殿回収のしやすさ	1	1
		沈殿物の性状	塊状ではない、ばらけやすいペースト状の沈殿物	塊状ではない、ばらけやすいペースト状の沈殿物

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

< 結果 >

表 3 の結果より、でん粉分解物を添加することで、発酵セルロースのアルコール沈殿物の性状を改善することができた。使用するでん粉分解物に関しては、由来原料よりも DE 値の影響が大きく、DE 値が 1 ~ 20 の範囲にあるでん粉分解物を使用した実施例 7 ~ 11 で好ましい評価が得られた。一方 DE 値が 20 を越える比較例 3 では塊状ではないばらけやすいペースト状の沈殿物となり、篩上からの回収が困難であった。また、回収した沈殿物の

乾燥減量から回収率を算出したところ、実施例7の回収率は91.1%、実施例8では88.4%であった。また、まとまりのある塊状の沈殿物では固液分離が容易なだけでなく沈殿物自体の含水率が低いため乾燥時間が早く実施例7~11は比較例3に比べて乾燥時間が1/2~2/3に短縮された。本方法により多糖類を効率よく回収できることが判明した。以上より、発酵セルロースのアルコール沈殿物の性状改善には、DE値の低いでん粉分解物が適していることが明らかとなった。

【0057】

実験例3

発酵セルロース（サンアーティスト H-PX、三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）を脱イオン水に添加後、15 MPaでホモジナイズし、発酵セルロース水分散液を調製した。発酵セルロース水分散液にプルラン（ピストップ D-2081、三栄源エフ・エフ・アイ株式会社製）を混合し、次いでイソプロピルアルコールを添加して沈殿物を得た。発酵セルロース、プルラン、およびイソプロピルアルコールの終濃度はそれぞれ0.5%、0.25%、50%であった。得られた沈殿物はプルランを添加しない場合に比べて塊状であり、手で圧搾しても崩れず、均一な状態であった。また、沈殿物を60メッシュのスクリーン上で圧搾処理をしてもメッシュから脱落することなく、回収率はほぼ100%であった。

10

【0058】

実験例4

カラギナン（カラギニンCS-552*）を脱イオン水に溶解（加熱温度：80℃；加熱時間：10分）・冷却し、カラギナン水溶液を調製した。カラギナン水溶液に青価デキストリン（スマートテイスト*）を混合し、次いでイソプロピルアルコールを添加して沈殿物を得た。カラギナン、青価デキストリン、およびイソプロピルアルコールの終濃度はそれぞれ0.5%、1%、40%であった。得られた沈殿物は、青価デキストリンを添加しない場合に比べて塊状であり、手で圧搾しても崩れず、均一な状態であった。また、沈殿物を60メッシュ（目開き250μm）のスクリーン上で圧搾処理をしてもメッシュから脱落することなく、回収率はほぼ100%であった。

20

【0059】

実験例5

グァーガム（ピストップ D-20*）を脱イオン水に溶解（加熱温度：80℃；加熱時間：10分）・冷却し、グァーガム水溶液を調製した。グァーガム水溶液に高度分岐環状デキストリン（ピストップ D-2508*）を混合し、イソプロピルアルコールを添加して沈殿物を得た。グァーガム、高度分岐環状デキストリン、およびイソプロピルアルコールの終濃度はそれぞれ0.5%、0.5%、20%であった。得られた沈殿物は、高度分岐環状デキストリンを添加しない場合に比べて塊状であり、手で圧搾しても崩れず、均一な状態であった。また、沈殿物を60メッシュ（目開き250μm）のスクリーン上で圧搾処理をしてもメッシュから脱落することなく、回収率はほぼ100%であった。

30

【0060】

以上のように、多糖類含有液にプルラン又はでん粉分解物を添加しアルコール処理を行うことにより、効率よく多糖類の分離回収及び精製を行うことが可能となる。この方法をとることにより、従来方法よりも簡便に多糖類を沈殿物として回収することが可能となり、さらに固液分離および脱水時の固形分損失が少ないため製造収率を向上させることも可能である。さらに既存の工程に比べ多糖類の沈殿に用いるアルコール量を低減することが可能となり、産業的にも利用価値が高いことが明らかとなった。

40

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】実施例1で得られた、キサンタンガムを含有する多糖類含有液にプルランを添加して得た沈殿物。

【図2】実施例2で得られた、キサンタンガムを含有する多糖類含有液に青価デキストリンを添加して得た沈殿物。

【図3】実施例3で得られた、キサンタンガムを含有する多糖類含有液に高度分岐環状デ

50

キストリンを添加して得た沈殿物。

【図4】比較例1で得られた、キサンタンガムを含有する多糖類含有液にプルラン又はでん粉分解物を添加せずに得た沈殿物。

【図5】実施例4で得られた、ジェランガムを含有する多糖類含有液にプルランを添加して得た沈殿物。

【図6】実施例5で得られた、ジェランガムを含有する多糖類含有液に青価デキストリンを添加して得た沈殿物。

【図7】実施例6で得られた、ジェランガムを含有する多糖類含有液に高度分岐環状デキストリンを添加して得た沈殿物。

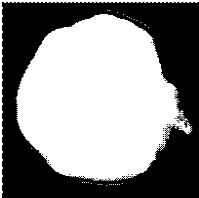
【図8】比較例2で得られた、ジェランガムを含有する多糖類含有液にプルラン又はでん粉分解物を添加せずに得た沈殿物。

10

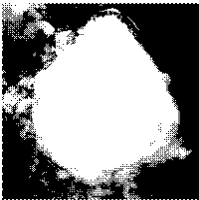
【図1】



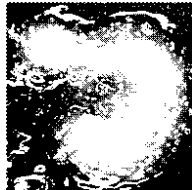
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】



【図6】



【 図 7 】



【 図 8 】

