(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3650168号
(P3650168)
(45)発行日　平成17年5月18日(2005.5.18)　(24)登録日　平成17年2月25日(2005.2.25)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C07F 9/10　C07F 9/10 A

請求項の数 4　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平7-175582
(22)出願日　平成7年6月20日(1995.6.20)
(65)公開番号　特開平9-3078
(43)公開日　平成9年1月7日(1997.1.7)
審査請求日　平成13年8月27日(2001.8.27)

(73)特許権者　000006884
株式会社ヤクルト本社
東京都港区東新橋１丁目１番１９号
(74)代理人　100092082
弁理士　佐藤　正年
(74)代理人　100099586
弁理士　佐藤　年哉
(72)発明者　工藤　聰
東京都港区東新橋１丁目１番１９号　株式会社ヤクルト本社内
(72)発明者　酒井　正士
東京都港区東新橋１丁目１番１９号　株式会社ヤクルト本社内

最終頁に続く

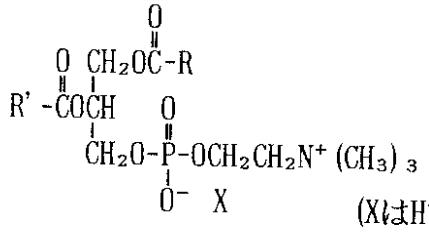
(54)【発明の名称】リゾ化リン脂質組成物及びその製造法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ホスファチジルイノシトールを含む酸性リン脂質の含有割合が４５重量％以上であるリン脂質組成物を酵素でリゾ化処理して得られたリゾ化リン脂質組成物。
【請求項２】
ホスファチジルイノシトールを含む酸性リン脂質の含有割合が４５重量％以上であるリン脂質組成物を酵素でリゾ化処理して得られたリゾ化リン脂質組成物であって、
ホスファチジルイノシトールのリゾ化率が３５重量％より高いことを特徴とするリゾ化リン脂質組成物。
【請求項３】
ホスファチジルイノシトールを含む酸性リン脂質の含有割合が４５重量％以上であるリン脂質組成物をホスファチジルイノシトールのリゾ化率を指標にし、該リゾ化率が予め定められた値を超えるように酵素でリゾ化処理することを特徴とするリゾ化リン脂質組成物の製造法。
【請求項４】
ホスファチジルイノシトールを含む酸性リン脂質の含有割合が４５重量％以上であるリン脂質組成物をホスファチジルイノシトールのリゾ化率が３５重量％を超えるように酵素でリゾ化処理することを特徴とするリゾ化リン脂質組成物の製造法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】

【産業上の利用分野】
本発明は例えば乳化剤として用いることのできるリゾレシチン系のリゾ化リン脂質組成物に関するものであり、更に詳しくは酸性リン脂質が濃縮されたリゾレシチン系のリゾ化リン脂質組成物及び製造法に関するものである。従って、広く食品や化粧品、医薬品分野で利用できるものである。

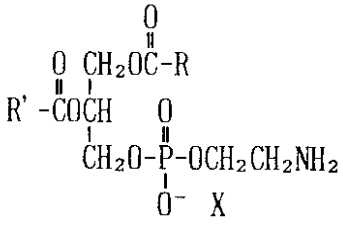
【０００２】
【従来の技術】
大豆や卵黄等の天然物から得られたリン脂質は、「レシチン（粗レシチン）」として市販され、主にホスファチジルコリン（以下、「ＰＣ」と記す），ホスファチジルエタノールアミン（以下、「ＰＥ」と記す），ホスファチジルイノシトール（以下、「ＰＩ」と記す），及び，ホスファチジン酸（以下、「ＰＡ」と記す）等の混合物である。各々のリン脂質は次の化１～化４に示す化学構造式を有する。尚、「レシチン」はホスファチジルコリン（ＰＣ）の別称とする場合があるが、ここで付言する「レシチン（粗レシチン）」とは、主にＰＣ，ＰＥ，ＰＩ，ＰＡ等のリン脂質の混合物である。

【０００３】
【化１】
ホスファチジルコリン(PC)



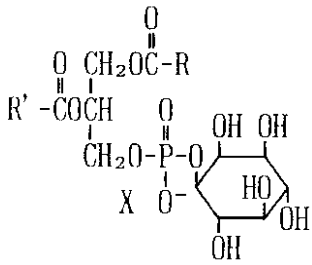
(XはH⁺または適当なカチオン)

【化２】
ホスファチジルエタノールアミン(PE)



(XはH⁺または適当なカチオン)

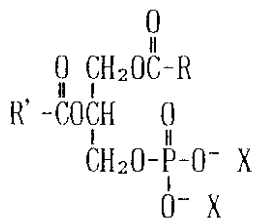
【化３】
ホスファチジルイノシトール(PI)



(XはH⁺または適当なカチオン)

【化４】

ホスファチジジン酸(PA)



(XはH⁺または適当なカチオン)

【０００４】
主に大豆や卵黄から得られるレシチン及びレシチン分画物やそれらの誘導体は、乳化特性，生理機能，界面活性作用，抗菌活性等に優れた天然物として、広く食品，化粧品，医薬品，工業製品に利用されている。また、レシチンをホスホリパーゼA_2（以下、「ＰＬＡ$_2$」と記す）やリパーゼ等で一部加水分解して得られるリゾレシチンは、カルシウムイオンの存在下によっても乳化特性が劣化しない等の更に優れた特性を有しており、種々のものが市販されている。
【０００５】
レシチン及びレシチン分画物やそれらの誘導体は、乳化特性、生理機能、界面活性作用、抗菌活性等に優れた天然物として、広く食品、化粧品、医薬品、工業製品に利用されている。レシチンを酵素分解して親水性の高い酵素分解レシチンを製造することは、それら諸機能を更に高め、より高度に利用するためには有用な技術であると言える。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、従来のリゾレシチンはリン脂質中の両極性リン脂質（ＰＥ，ＰＣ）を主として含むものを原料に使用しているので、リゾホスファチジルエタノールアミン（以下、「ＬＰＥ」と記す），リゾホスファチジルコリン（以下、「ＬＰＣ」と記す）が主成分となり、また比較的リゾ化されにくいＰＩ，ＰＡの大部分がそのまま残っていた。一方、食品等の製造分野では種々の乳化剤が提供されているが、特に蛋白含有飲料での乳化特性に優れているものが求められていた。
【０００７】
本発明は、従来のリゾレシチンより優れた特性を有するリン脂質組成物及び製造法を得ることを目的とし、界面活性剤や抗菌剤、医薬用原料等として広く食品や化粧品、医薬分野での利用が期待されるリン脂質組成物及び製造法を得ることを目的とする。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本請求項１に記載された発明に係るリゾ化リン脂質組成物では、ＰＩを含む酸性リン脂質の含有割合が４５重量％以上であるリン脂質組成物を酵素でリゾ化処理して得られたものである。
【０００９】
本請求項２に記載された発明に係るリゾ化リン脂質組成物では、ＰＩを含む酸性リン脂質の含有割合が４５重量％以上であるリン脂質組成物を酵素でリゾ化処理して得られたリゾ化リン脂質組成物であって、
ＰＩのリゾ化率が３５重量％より高いものである。
【００１０】
本請求項３に記載された発明に係るリゾ化リン脂質組成物の製造法では、ＰＩを含む酸性リン脂質の含有割合が４５重量％以上であるリン脂質組成物をＰＩのリゾ化率を指標にし、該リゾ化率が予め定められた値を超えるように酵素でリゾ化処理するものである。
【００１１】
本請求項４に記載された発明に係るリゾ化リン脂質組成物の製造法では、ＰＩを含む酸性リン脂質の含有割合が４５重量％以上であるリン脂質組成物をＰＩのリゾ化率が３５重

量％を超えるように酵素でリゾ化処理するものである。

【００１２】

【作用】

本発明においては、ＰＩを含む酸性リン脂質の割合が４５重量％以上のリン脂質組成物を、ＰＩのリゾ化率が３５重量％を超えるように酵素でリゾ化処理したリゾ化リン脂質組成物であるため、従来のリゾレシチンを初めとした種々の乳化剤より優れた特性を有する。

【００１３】

本発明で用いられるＰＩを含む酸性リン脂質の割合が４５重量％以上のリン脂質組成物は、酸性リン脂質が４５重量％以上含まれるものであれば良いが、通常の大豆や菜種、綿実、サフラワー等の植物由来のレシチンでは、酸性リン脂質は４５重量％以上は含まれない。そこで、好ましくは、大豆や菜種、綿実、サフラワー等の植物由来のレシチンをエタノールで処理して両極性リン脂質であるＰＣやＰＥをエタノール可溶性成分として除去して得られるＰＡ及びＰＩ等を主成分とするエタノール不溶性画分を用いる。従って、本発明における酸性リン脂質としては、ＰＩ及びＰＡが上げられる。

【００１４】

また、好ましくは、本発明における酸性リン脂質組成物としては、リン脂質中の両極性リン脂質であるＰＣとＰＥの合計モル比が５０％未満で、且つ前記酸性リン脂質の割合が４５％以上であるものが、酸性リン脂質の特性に応じたリゾ化リン脂質の特性の向上が顕著に現われる。更に好ましくは、発明における酸性リン脂質組成物が、リン脂質中の両極性リン脂質であるＰＣとＰＥの合計モル比が５０％未満で、且つ前記酸性リン脂質の割合が５０％以上の組成物であるものが、更に酸性リン脂質の特性に応じたリゾ化リン脂質の特性の向上が更に顕著に現われる。

【００１５】

このようなＰＩを含む酸性リン脂質の割合が濃縮されたリン脂質組成物を用いてリゾ化処理が行われるが、リゾ化反応に使用できる酵素は、通常レシチンのリゾ化に用いられるものであれば特に制限はなく、例えばホスホリパーゼA_2（以下、「ＰＬA_2」と記す）が上げられる。

【００１６】

このＰＬA_2等の酵素によってリゾ化処理が行われるが、好ましくは、リン脂質混合物をＰＬA_2でリゾ化処理し、ＰＩの加水分解率が３５％を超える程度のリゾ化したものでは、商業的な乳化力を発揮する乳化能を有することが判った。また、好ましくは４０％を超えるものでは市販の乳化剤と同等或いはそれ以上の乳化能を有し、更に好ましくは６０％を超えるものでは、非常に優れた乳化能を有することが判った。

【００１７】

従って、本発明のリゾ化リン脂質組成物では、乳化剤として用いる場合には、好ましくは少なくとも酸性リン脂質のうちＰＩの３５％以上がリゾ化されている。これには前述のように、酸性リン脂質、特にＰＩはリゾ化反応を受けにくいので、これを一つの指標として、従来法より酵素の量を増やしたり、反応時間を長くしたりすることで目的を達成することができる。

【００１８】

こうして得られたリゾ化リン脂質組成物は、そのまま乳化剤として使用しても良いが、常法、例えば有機溶媒による処理により渋味や収斂味等の官能的に好ましくない味を与える遊離の脂肪酸を除去する。従って、好ましくは得られたリゾ化リン脂質組成物中の残存遊離脂肪酸が１５％以下、更に好ましくは８％以下まで除去されたものは、より優れた官能的品質特性を示す。

【００１９】

以上に示した本発明に係るリゾ化リン脂質組成物は、カルシウムイオン等の塩の存在下の乳化特性に優れており、また特にタンパク質成分含有物における乳化特性に優れたものであり、優れた乳化力を有する乳化剤として、界面活性剤や抗菌剤、医薬用原料等として広く食品や化粧品、医薬分野での利用が期待されるものである。

【００２０】
【実施例】
実施例１．リン脂質の分画（不溶性画分を得る）
大豆粗レシチンをエタノール（60℃）に分散させ、25℃に冷却して生じた可溶性画分を除き、不溶性の沈殿画分を蒸溜濃縮釜で残存するエタノールを除いて酸性リン脂質に富んだ画分（ＰＩ画分）を得た。得られたＰＩ画分をホスホリパーゼA_2（Novo Nordisk社のレシターゼ１０Ｌ™）の基質として種々の程度に加水分解し、加水分解度の異なる酵素分解レシチン６種類（ＭＳ－０～５）を調製した。
【００２１】
得られた６種類の酵素分解レシチンの個々のＰＩ分解率は次の表１に示す通りである。尚、リン脂質の定性・定量分析は、薄層クロマトグラフィーで行い、検出はディットマー・レスター試薬でリン脂質を発色させ、画像解析装置（ゲル博士；三谷商事（株））で定量した。
【００２２】
【表１】

酵素分解レシチン	ＰＩ分解率
ＭＳ－２	７５％
ＭＳ－０	６４％
ＭＳ－１	４２％
ＭＳ－３	３６％
ＭＳ－５	３５％
ＭＳ－４	３４％

【００２３】
実施例２．乳化試験
得られた６種類の酵素分解レシチンについて、個々の乳化力を調べた。比較対象として加水分解率が９０％以上あり、主成分がＬＰＣであり、市販の酵素分解レシチンとしては最も乳化能が強いとされているもの（太陽化学（株）；サンレシチン）を選んだ。具体的な乳化試験は、０．５ｇの酵素分解レシチン試料を２００ｍｌのビーカに測りとり、これに各種水溶液（水，１．０％　食塩水，５０ｍＭ　塩化カルシウム溶液）を３０ｍｌ加えて攪拌溶解し（６３℃）、ＴＫホモジナイザーにて３，０００ｒｐｍで２分間攪拌した。
【００２４】
これに７０ｍｌの無添加菜種油（ズダンII 0.0001 %添加で、オレンジ色に着色）を６０℃以上に保温しながらＴＫホモジナイザー５，０００ｒｐｍで滴下混合した。油を添加後８，０００ｒｐｍで５分間乳化を続け、得られた乳化物を１００ｍｌの目盛り付き試験管に注加して、室温で３日間静置保存して乳化状態を観察した。結果を次の表２に示す。
【００２５】
【表２】

乳化剤	精製水	50mM Ca	1%　食塩水
ＭＳ－２	◎	◎	◎～○（油滴）
ＭＳ－０	◎	◎	○　（油滴）
ＭＳ－１	◎	◎	○～△（油滴）
ＭＳ－３	◎	◎	△　（油滴）
ＭＳ－５	～	～	～
ＭＳ－４	～	～	～
市販酵素分解レシチン	◎～○（油滴）	◎	△～○（油滴）

注；◎→非常に良好，○→良好，△→半分くらい乳化，▲→乳化しているが凝集している，×→乳化不良，（油滴）→乳化部分中にある

【００２６】
表２に示す通り、乳化力は、
ＭＳ－２＞ＭＳ－０＞ＭＳ－１＞ＭＳ－３＝市販酵素分解レシチン
となった。

【００２７】
商業的な乳化力を発揮するためには最も分解されにくいＰＩの分解率が約３５％を超えること（ＭＳ－３）、ＬＰＣを中心とする市販の酵素分解レシチン以上の乳化力を意図する場合には、ＰＩの分解率は４０％以上が必要であること（ＭＳ－１）が判った。

【００２８】
ＰＩの乳化力は他のリン脂質より良いとの報告（小野善正，フードケミカル，１２月号，ｐ２３－３１，１９８５）もあるものの、酵素分解レシチンに要求される強力な乳化能を達成するためには、PLA_2 作用を受け難いＰＩの分解率を上げることが必要であることが判った。この試験結果から、酸性リン脂質に富んだ画分を出発材料とした酵素分解レシチンは、ＰＩの分解率を上げれば従来の両極性リン脂質を主成分とする粗レシチンや分画レシチンを基質として調製したものとは、その性質，乳化能も異なることが明らかである。

【００２９】
実施例３．リゾ化反応及び後処理
渋味や収斂味等の官能的に好ましくない味を与える遊離の脂肪酸を除去する後処理を実施した。大豆粗レシチンをエタノール（60℃）に分散させ25℃に冷却して生じた可溶性画分を除き、一方、不溶性の沈殿画分を蒸溜濃縮釜で残存するエタノールを除いて酸性リン脂質に富んだ画分（ＰＩ画分）４０ｋｇを得て、リゾ化反応の基質として用いた。

【００３０】
これに３０ｋｇの酢酸エチルを加え、更に６００万ＩＵ（Novo Nordisk社のレシターゼ１０Ｌ^{TM}に水を加え３ｋｇとしたもの）のホスホリパーゼA_2 を５０℃で一晩静置反応させ、生じた上清を捨て、重液画分は酢酸エチル１５０ｋｇを加えて５℃に冷却しリゾ化反応で精製した遊離脂肪酸を可溶化させて捨て、沈殿を酵素分解レシチン画分として採取した。さらに残存する酢酸エチルと水を濃縮釜で留去し、酵素分解レシチンの粉末１８ｋｇを得た。

【００３１】
薄層クロマトグラフィー（展開溶媒の組成はクロロホルム：メタノール：酢酸＝１３：５：２で、リン脂質はDittmer-Lester試薬で発色させた）の分析の結果、この粉末はリゾ化率（もとのＰＩに対しリゾ化したＰＩ百分率）が９５％以上で、遊離脂肪酸含量は０．７％であり、優れた官能的品質特性を示すものであった。また、リゾ化反応も遊離脂肪酸除

去も充分行われていた。

【００３２】

【発明の効果】

本発明は以上説明したとおり、ＰＩを含む酸性リン脂質の割合が４５重量％以上のリン脂質組成物を、ＰＩのリゾ化率が３５重量％を超えるように酵素でリゾ化処理したリゾ化リン脂質組成物であるため、従来のリゾレシチンを初めとした種々の乳化剤より優れた特性が有し、界面活性剤や抗菌剤、医薬用原料等として広く食品や化粧品、医薬分野での利用ができるという効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者　松村　由美
東京都港区東新橋１丁目１番１９号　株式会社ヤクルト本社内

審査官　星野　紹英

(56)参考文献　特開昭６３－２７９７５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１９７４９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07F 9/09-9/10