

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4557648号
(P4557648)

(45) 発行日 平成22年10月6日(2010.10.6)

(24) 登録日 平成22年7月30日(2010.7.30)

(51) Int.Cl. F I
C 1 3 K 13/00 (2006.01) C 1 3 K 13/00
C 0 7 H 3/06 (2006.01) C 0 7 H 3/06
B 0 1 J 3/00 (2006.01) B 0 1 J 3/00 A

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-262069 (P2004-262069)	(73) 特許権者	000111085 ニッタ株式会社
(22) 出願日	平成16年9月9日(2004.9.9)		大阪府大阪市浪速区桜川4丁目4番26号
(65) 公開番号	特開2006-75067 (P2006-75067A)	(74) 代理人	100101362 弁理士 後藤 幸久
(43) 公開日	平成18年3月23日(2006.3.23)	(72) 発明者	坂口 雄吾 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ株 式会社奈良工場内
審査請求日	平成19年7月2日(2007.7.2)	(72) 発明者	国武 典彦 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ株 式会社奈良工場内
		審査官	松原 寛子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キシロオリゴ糖の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粉碎された広葉樹を原料とし、高温高压水循環ラインを備えた反応容器中で、高温高压水を該原料中に循環させることにより、原料中のヘミセルロースを加水分解抽出するキシロオリゴ糖の製造方法であって、上記高温高压水の重量が該原料の乾燥重量に対して10～90倍であり、温度が180～200 であり、高温高压水の循環速度が0.5～2.0循環/minであり、単量体であるキシロースと2～10量体のキシロオリゴ糖との混合物における4～10量体のキシロオリゴ糖の含有率が60重量%以上であることを特徴とするキシロオリゴ糖の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、広葉樹を原料とし、高温高压水処理によりキシロオリゴ糖を製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年の健康ブームにより、消費者の健康に対する意識が軒並み高くなっている。それに伴い、健康食品の需要及び売り上げは年々飛躍的に増加しており、また「特定保健用食品」の認可を取得する企業も同様に増加している。特定保健用食品のなかで最も多くを占める素材はオリゴ糖であり、現在上市されているオリゴ糖の種類としてはフラクトオリゴ糖

、大豆オリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、マルトオリゴ糖、キシロオリゴ糖などがある。これらのオリゴ糖は腸内に生息する悪玉菌であるクロストリジウム属の菌数を減らし、相対的に善玉菌であるビフィズス菌を増加させる効果を有している。この中でもキシロオリゴ糖は最小有効量が0.2～0.7g/日(菓子総合技術センター：オリゴ糖ハンドブック)と、他のオリゴ糖と比較して一桁少ない量で整腸効果を有する非常に優れたオリゴ糖である。キシロオリゴ糖の製造方法としては、原料を前処理してから、キシラナーゼ等の酵素を用いて生産するのが一般的であるが、前処理として今まで検討されてきたのが、酸・アルカリを用いた化学的処理、爆破等の物理的処理がある。しかし、酸・アルカリを用いると後工程での精製処理に多大なコストがかかり、一方で爆破処理などの物理的処理は、大スケールでの製造を視野に入れた場合、装置の設計及び設備費が甚大なものになるという欠点を有する。

10

【0003】

そこで近年注目されているのが、水を反応場に用いた処理(高温高圧水処理)である。水を耐圧容器に入れて高温高圧状態にすることにより、イオン積の増大等、常温常圧下の水とはまったく異なる性質を発現することが知られており、主にケミカルリサイクルの分野で研究開発が行われている。このような性質を利用したオリゴ糖の製造方法として、加圧熱水を連続的に試料中に流通させ、可溶成分を抽出するシステムが提案されている(特許文献1参照)が、抽出されてくる溶液が非常に希薄なため、後工程である濃縮工程で多大なコストが必要となる。また、単にオートクレーブに水と試料を入れて処理する方法もあるが、加温により反応水が対流する以外は特に攪拌を行わないため、オートクレーブ内

20

【特許文献1】特開2002-59118号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、後処理が簡便な高温高圧水処理を用いて、原料中のヘミセルロースの加水分解反応が均一に進み、キシロオリゴ糖を高い含量で含む抽出液を得ることができるキシロオリゴ糖の製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、高温高圧水循環ラインを備えた反応容器中で、高温高圧水を循環させる事により反応容器内の温度ムラを解消でき、これにより加水分解が均一に進行し、キシロオリゴ糖を高い含量で含む抽出液を得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

すなわち本発明は、粉碎された広葉樹を原料とし、高温高圧水循環ラインを備えた反応容器中で、高温高圧水を該原料中に循環させることにより、原料中のヘミセルロースを加水分解抽出するキシロオリゴ糖の製造方法であって、上記高温高圧水の重量が該原料の乾燥重量に対して10～90倍であり、温度が180～200度であり、高温高圧水の循環速度が0.5～2.0循環/min(1分間で0.5～2.0回循環)であり、単量体であるキシロースと2～10量体のキシロオリゴ糖との混合物における4～10量体のキシロオリゴ糖の含有率が60重量%以上であることを特徴とするキシロオリゴ糖の製造方法を提供する。

40

【0007】

なお、本明細書では、上記発明のほか、

粉碎された広葉樹を原料とし、高温高圧水循環ラインを備えた反応容器中で、高温高圧水を該原料中に循環させることにより、原料中のヘミセルロースを加水分解抽出するキシ

50

ロオリゴ糖の製造方法であって、上記高温高压水の重量が該原料の乾燥重量に対して10～90倍であり、温度が180～200であることを特徴とするキシロオリゴ糖の製造方法、についても説明する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の製造方法によれば、原料に対して少量の水で加水分解抽出を行うことができ、得られる抽出液は高濃度でキシロオリゴ糖を含んでいるため、後の濃縮工程でのコストを大幅に削減することができる。また、高温高压水の循環による攪拌効果により、原料中のキシロオリゴ糖を短時間のうちに高い収率で回収することができる。また、抽出に酸、塩基、その他の触媒を要しないため、得られる抽出液はクリーンであり触媒等除去の工程が必要なく、抽出容器が触媒等により腐食する心配もない。

10

【0009】

さらに、高温高压水で処理する際の温度と時間を調整することによって、得られるキシロオリゴ糖の重合度を制御することができるため、特に整腸効果が高いとされる重合度が4～10程度の重合体を主成分とするキシロオリゴ糖を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明に用いられる原料としては、例えば白樺、ブナ、ミズナラ等の広葉樹を使用できる。なかでも白樺はキシランの含有量が多いため、特に好ましい。これらの原料の形状は、抽出操作を容易にするために、例えばチップ状、繊維状等に粉碎されたものが用いられる。

20

【0011】

本発明の方法は、高温高压水循環ラインを備えた循環式オートクレーブにより実施することができる。図1は本発明の方法によりキシロオリゴ糖を製造するために用いられる装置の一例を示す概略図である。図1中11はオートクレーブである。オートクレーブ11から外部に延びる循環用配管13を取り付け、そこに送液用ポンプ12を設置する。ポンプを稼働することにより、内容水がオートクレーブ内を矢印で示すように循環するものである。11、12及び13により高温高压水循環ラインを備えた循環式オートクレーブを構成している。原料をオートクレーブに入れる際は、メッシュ容器14に原料を入れ、これをオートクレーブ11内に設置するとよい。これにより原料が送液用ポンプ12内に進入して不具合を生じるのを防ぐと共に、原料の投入や取り出し等の作業を効率よく行うことができる。メッシュ容器の孔径は特に制限されず、原料が循環ポンプ内に進入するのを防ぐことができれば足りる。メッシュ容器14を用いる代わりに、適宜なフィルター等を設置して原料が循環ポンプ内に進入するのを防いでよい。

30

【0012】

高温高压水処理に用いる水の量は、原料の乾燥重量に対して10～90倍、好ましくは30～80倍であり、原料が完全に浸漬し、かつ循環用配管が満たされていることを要する。水の量が原料の乾燥重量に対して10倍未満では原料を完全に浸漬させることが難しく、又、浸漬できたとしても効率よく加水分解抽出が進行しない。90倍を超えると抽出液が希薄となり後の濃縮工程にかかるコストが増大する。又、抽出液の量を増やしてもキシロオリゴ糖の収量を増やす効果は得られないため好ましくない。

40

【0013】

原料と水とを、上記循環式オートクレーブに入れ、加熱加圧すると共に循環ポンプを稼働させ、反応容器内に水を循環させる。高温高压水処理する際の温度は180～200、とするのがよい。温度が200より高い場合には原料に含有される難分解性リグニン及びセルロースが加水分解されてキシロオリゴ糖と共に溶出されるだけでなくキシロオリゴ糖及びキシロースの二次分解が進行する。180未満ではキシロオリゴ糖が加水分解抽出されない。高温高压水処理に要する時間は、通常3～30分程度であり、30分より長いと、キシロオリゴ糖及びキシロースの二次分解が進行する。

50

【0014】

高温高压水処理時には、循環用ポンプによりオートクレーブ中の高温高压水を循環させながら加水分解抽出を行う。この際の高温高压水の循環速度は、通常0.5～2.0循環/min、好ましくは1.0～1.2循環/minとするのがよい。循環速度が0.5循環/min未満だと、昇温工程、温度一定保持工程時の槽内温度分布にムラを生じさせ、加水分解反応が均一に進行しなくなる。循環速度を2.0循環/minより速くしても反応効率は上がらず生産コストが高くなるばかりか、水が反応容器全体にまんべんなく循環しないなどの不具合を生じやすい。いずれの場合もキシロオリゴ糖を選択的にかつ収率よく得ることが難しくなる。

【0015】

高温高压水処理する際の温度と時間を上記範囲内で調節することによって、得られるキシロオリゴ糖成分の重合度を制御することができる。本発明の方法により得られるキシロオリゴ糖は、単量体であるキシロースと2～10量体のキシロオリゴ糖との混合物であるが、例えば、200の高温高压水で5分程度処理すると、3量体以下の含有率が60%以上であるキシロオリゴ糖組成物が得られ、180の高温高压水で20分程度処理すると、4～10量体の含有率が60%以上であるキシロオリゴ糖組成物が得られる。3量体以下のキシロオリゴ糖組成物は甘味料として有用であり、4～10量体のキシロオリゴ糖組成物は整腸効果が高いものとして知られている。用途目的に応じて高温高压水処理の条件を調節することにより、重合度の分布を調整してキシロオリゴ糖組成物を製造することができる。

【0016】

高温高压水処理終了後抽出液は、冷却コイル等により速やかに冷却し、ろ過や遠心分離などの処理により、微小な浮遊物等を除去してもよい。

【0017】

本発明の方法によれば、原料中のキシロオリゴ糖を高濃度の抽出液として回収できるため、従来の高温高压水処理方法による場合と比べて、濃縮工程にかかるコストを削減することができる。また、原料中のキシラン成分を短時間で、高い回収率で抽出することができる。さらに、高温高压水処理時の温度や時間により、得られるキシロオリゴ糖の重合度の分布が異なるため、処理条件を調節することにより、健康効果が特に高いことで注目されている4量体以上のキシロオリゴ糖を主成分とする組成物を選択的に製造することができる。

【実施例】

【0018】

以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0019】

(実施例1)

白樺材を粉碎機でチップ化し、メッシュ容器に入れ、このメッシュ容器を循環式オートクレーブ内に設置した。循環式オートクレーブ内に水を白樺材の乾燥重量に対して60倍量加え、白樺材がすべて水に浸るようにした。循環式オートクレーブのふたを閉めて、加温すると同時に循環ポンプを作動させ、内容水を1循環/minの速さで循環させた。液温が200に達した瞬間から5分間この温度を維持し、反応終了後速やかに冷却コイルで内容水を室温まで冷却した。得られた抽出液を0.45μmのフィルターでろ過した。

【0020】

(実施例2)

高温高压水処理の条件を温度180、処理時間10分間とした以外は実施例1と同様の操作を行い抽出液を得た。

【0021】

(実施例3)

高温高压水処理の条件を温度180、処理時間20分間とした以外は実施例1と同様

10

20

30

40

50

の操作を行い抽出液を得た。

【0022】

(実施例4)

水の量を白樺材の乾燥重量の10倍とした以外は実施例1と同様の操作を行い抽出液を得た。

【0023】

(実施例5)

水の量を白樺材の乾燥重量の20倍とした以外は実施例1と同様の操作を行い抽出液を得た。

【0024】

(実施例6)

水の量を白樺材の乾燥重量の40倍とした以外は実施例1と同様の操作を行い抽出液を得た。

【0025】

(実施例7)

水の量を白樺材の乾燥重量の80倍とした以外は実施例1と同様の操作を行い抽出液を得た。

【0026】

(比較例1)

循環式オートクレーブの代わりに通常の反応用オートクレーブを用い、内容水を循環ポンプにより循環させなかった以外は実施例1と同様の操作を行い、抽出液を得た。

【0027】

(比較例2)

水の量を白樺材の乾燥重量の5倍とした以外は実施例1と同様の操作を行い抽出液を得た。

【0028】

実施例及び比較例で得た抽出液を以下の方法により分析し、各抽出液中の成分の組成と、溶解しているキシラン成分の収率を求めた。

[成分の組成]

陰イオン交換カラムを装着したHPLCで分析した。結果を図2に示す。図2(a)、(b)、(c)はそれぞれ実施例1、実施例2、実施例3で得られた抽出液の測定結果であり、(d)は比較例1で得られた抽出液の測定結果を示す。各図の横軸は保持時間(Retention time (min))、縦軸は応答(Response)である。

[収率]

ろ過液をTrichoderma viride起源キシラーゼを用いて完全にキシロースにまで分解して、HPLC測定でキシロースを定量することにより、キシロース換算での原料乾燥重量当たりの収率を算出した。結果を表1に示す。なお、原料として用いた白樺材中のヘミセルロース(主にキシラン)含量は25%である。

【0029】

10

20

30

【表 1】

表 1

	可溶キシラン成分の収率 (%)
実施例 1	17.24
実施例 2	14.44
実施例 3	16.03
実施例 4	13.53
実施例 5	13.57
実施例 6	16.28
実施例 7	15.22
比較例 1	8.60
比較例 2	10.54

10

20

【0030】

図 2 より、実施例により得られた抽出液には、X 1 (キシロース)に加えて X 2 (キシロピオース)、X 3 (キシリトリオース)が確認され、さらに X 4 (キシロテトラオース)以降のキシロオリゴ糖の存在も示唆された。また、200 で高温高圧水処理した実施例 1 では、X 1 (キシロース)を中心として、重合度の低いオリゴ糖が主生成物であるのに対し、180 で高温高圧水処理した実施例 2 及び 3 では、X 4 (キシロテトラオース)以降のキシロオリゴ糖の含有率が高いことも確認できる。一方で比較例 1 では、X 1 のみがメインピークとして確認され、X 2 以降のオリゴ糖はほとんど確認されなかった。また、表 1 から明らかなように、比較例ではキシロース換算での収率が木材乾燥重量あたり 8.6%であったのに対して、本発明処理法では 17.24%と著しく高い値を示した。これは、内容水を循環することによる抽出効率の向上、及び試料に対して反応が均一に進行した結果といえる。また、抽出に用いる水の重量を原料の 5 倍とした比較例 2 では収率が 10.54%であったのに対し、高温高圧水処理の温度と時間が同じである実施例 1 及び 4 ~ 7 では収率が 13%以上と向上しており、特に、水の重量が原料の 60 倍である実施例 1 では、比較例 2 の 1.6 倍の収率でキシラン成分が得られた。本発明の方法においては、抽出に用いる水の量を原料の乾燥重量の 10 ~ 90 倍程度とすることが重要であり、これによりキシロオリゴ糖を効率よく、高収率で製造することが可能となる。

30

40

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図 1】本発明の製造方法を実施するために用いる装置の一例を示す概略図。

【図 2】実施例 1、2、3 及び比較例 1 で得られた抽出液の HPLC 測定結果。

【符号の説明】

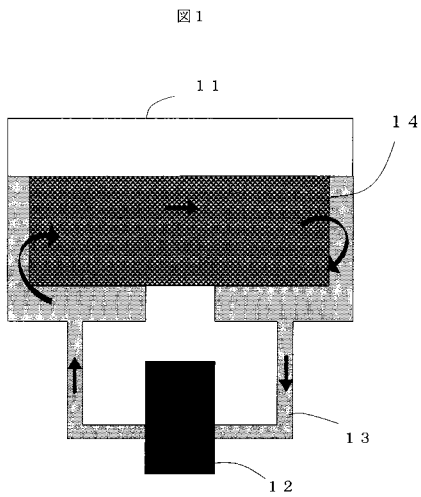
【0032】

- 11 オートクレーブ
- 12 送液用ポンプ

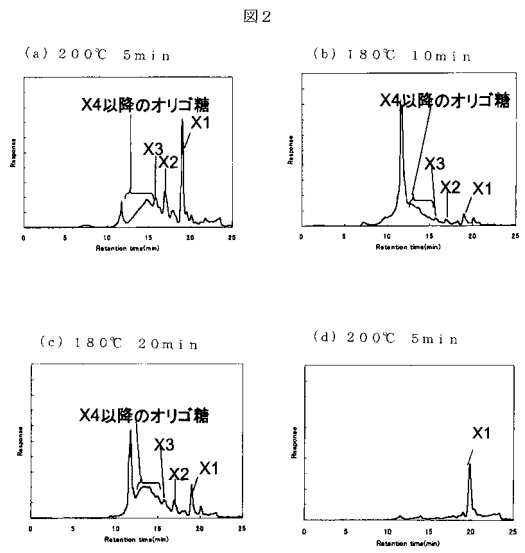
50

- 1 3 循環用配管
- 1 4 メッシュ容器

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-059118(JP,A)
特開2000-236900(JP,A)
特開2000-236899(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C13K 13/00

CA/BIOSIS/MEDLINE(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)