

食品・生物系廃棄物からのポリ- γ -グルタミン酸の取得と解析

近藤正夫*¹、杉山信之*¹、戸谷精一*²

Acquirement and Analysis of Poly- γ -glutamic Acid from Waste Materials of Food

Masao KONDO, Nobuyuki SUGIYAMA and Seiichi TOTANI

Food Research Center, AITEC*^{1,2}

納豆の粘質物質成分であるポリ- γ -グルタミン酸 (PGA) を取り出す条件について検討した。粘質物質の溶出には、水温 60 以上、30 分以上必要であり、回収の際は、エタノールまたはアセトンを溶出液の 2 倍量以上使用すればよいことが判明した。得られた粘質物質を再溶解、透析と操作を加えることで、純度が上がることを確認した。納豆を 3 日間恒温器で保存すると、収量が増加した。得られた PGA の性質を調べたところ、溶液の粘度と濃度は濃度が 1% までは比例関係があることが判明した。

1. はじめに

近年、その機能性が数多く研究され有用食品として注目されているものに納豆がある。納豆は、主に糸引納豆と干し納豆に分けられ、特に糸引納豆には特有の強力な粘質性がある。この粘質物質はポリ- γ -グルタミン酸 (以下 PGA) とレバン (フルクトースの重合体) からなり、そのなかで PGA はグルタミン酸が重合したもので、その構造のため保水性に優れ¹⁾、また生体適合性も非常に高い。そのため、納豆菌培養液から得られた PGA は、植物性コラーゲンとして化粧品に利用されており、今後も他の用途に使用される可能性が示唆されている。

一方で、納豆は食用として生産されているものの、消費しきれず一部は廃棄されている。廃棄された納豆は家畜の飼料として再利用されるのが現状であるが、食品リサイクルの観点からほかの使い道も模索されている。

そこで本研究では、食品として利用されなかった納豆からの PGA 回収法、及びその性質について調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 HPLC による純度測定法

PGA の純度を測定するため、加水分解を行った試料中のグルタミン酸量を HPLC で測定した。カラムは Nucleosil 100-5SB (4.6×250 mm) を用い、ポストカラム法で *o*-フタルアルデヒド処理を行い蛍光検出した。

2.2 B 型粘度計による粘度測定法

得られた粘質物質の粘度は、B 型粘度計を用いて測定した。ピーカーに測定溶液を入れて恒温槽にて 20 とし、安定したところの値を採用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 粘質物質の溶出方法の検討

粘質物質が水溶性であることを利用して、納豆に水を加え溶出した粘質物質を回収する方法を検討した。溶出に必要な時間と温度を決定するために、溶出時間、溶出温度と粘質物質溶出液の粘度との関係を調べた結果を図 1 に示す。この実験から、時間については 30 分間、温度については 60 で十分に溶出することが判明した。

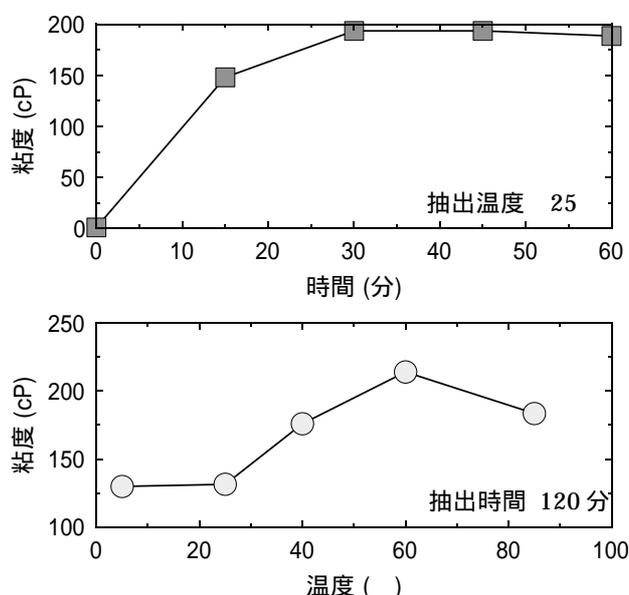


図 1 溶出時の粘度と時間、温度との関係

3.2 粘質物質の回収方法の検討

この粘質物質溶出液からの PGA 回収方法について検討した。PGA がポリアミノ酸であることを利用して、pH を低下させて沈殿を生成する方法と、エタノールを加え

て溶解度を下げる方法を試みた。結果を図2に示す。pHを低下させる方法では、溶液の粘度の低下に伴い沈殿物が生成したが、生成した沈殿物は茶色となっており、再溶解後には粘性の低い溶液となったため、PGAの構造が壊れていると判断された。一方、エタノールを使って沈殿を生成させた結果、エタノールの溶出液に対する割合が2以上になった時点で回収率が最大となった。

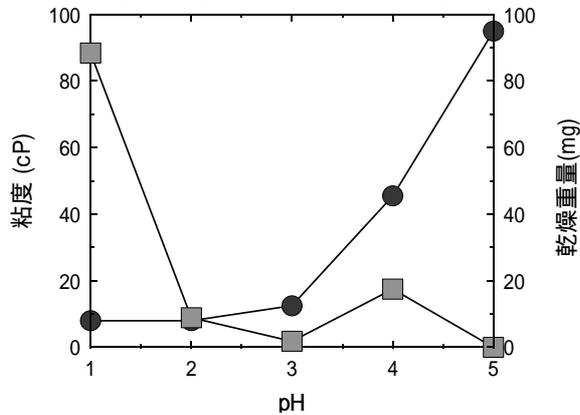


図2 pH変化と回収量との関係

● 粘度 [cP] ■ 乾燥重量 [mg]

他の回収方法として、アセトンによる沈殿を検討した。エタノール沈殿法と比べ回収量は大きく差なかったものの、粘質物質中のグルタミン酸の含有量はエタノールによるものが51.9%であったのに対し、アセトンによるものは58.5%であった。

3.3 回収量への保存日数の影響

これまでの実験の結果から、実際に納豆から粘質物質を取り出したところ、粘質物質の回収量は納豆全体の重量に対して1.6%となった。回収量をさらに増やすため、納豆の発酵をさらに進行させ、粘質物質を増やす方法を検討した。納豆を40に設定した恒温器に入れて3日、5日、7日間保存して同じように粘質物質を回収したところ、回収物の重量はそれぞれ表1のようになった。粘質物質の色は保存に伴い褐変したため、不純物が多く混ざったものが生成していると推測されたが、回収量のみ注目すれば保存3日目に最大となり、数日の保存は回収量を増加させる効果があることが確認された。

表1 納豆保存日数と粘質物質重量

保存日数(日)	0	3	5	7
重量(g)	0.68	0.96	0.75	0.45
粘質物質(乾燥時)の色	淡い黄色	濃い茶色		

3.4 純度の測定

ここまでの過程では生産物に含まれる不純物の除去ができなかったため、透析を行って不純物を除去した。最終的な生産物におけるPGA純度を赤外分光光度計に

よって推察した。スペクトルを図3に示す。PGAのシグナルである1600 cm⁻¹付近と1400 cm⁻¹付近のピークが観察されたが、それと同時にレバン由来と推測されるシグナルが1000~1150 cm⁻¹付近にも観測された。また、HPLCシステムで測定したPGAの純度は59%であり、レバン等の不純物が含有されていると考えられた。

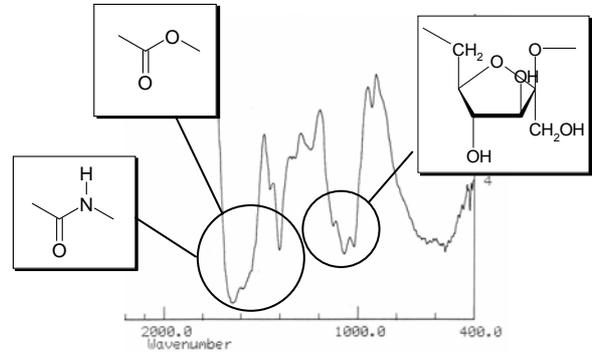


図3 粘質物質のIRスペクトル

3.5 回収したPGAの性質

色はほとんど白色あるいは薄いクリーム色をしており、真空乾燥後の状態では強い吸水性を示した。水以外の溶媒にはほとんど溶解せず、また塩が含まれていると溶解度が小さくなることが観察された。PGAを水に溶解させて濃度と粘度の関係を測定したところ、図4のようになった。PGAが1%の段階まではPGAの濃度と粘度は比例するものの、粘度のばらつきが大きいため粘度から濃度を推定することは難しいことが確認された。

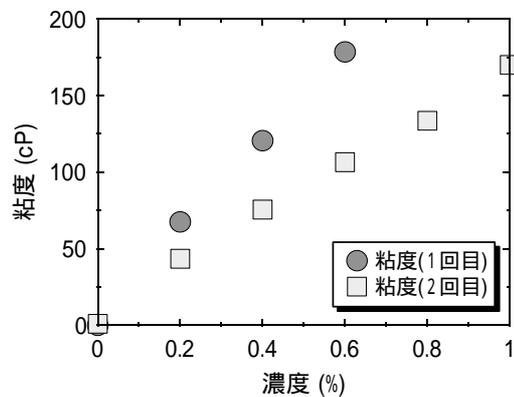


図4 粘度と濃度との関係

4. 結び

廃棄納豆からのポリ-グルタミン酸の取得方法について研究を行った。納豆から効率よくPGAを取得するには、納豆状態での3日間保存と、60-30分以上の溶出、2倍量のエタノールが必要であることがわかった。来年度以降は、この回収方法を利用して得られたPGAを応用し、地域産業の活性化につながるような新規材料を開発する予定である。

文献

1)原敏夫：化学と生物，39(1)，8(2001)