

## 蜂蜜中に含まれるオリゴ糖酸『マルトビオン酸』 糖質と酸との融合により生まれた新素材

蜂蜜は、人類が初めて使用した甘味料と言われており、その歴史は古く、旧石器時代末期（紀元前15,000～13,500年頃）にスペイン、バルセロナにあるアルタミラ洞窟に描かれている岩壁彫刻に、木の上にある蜂の巣から蜂蜜を採取する様子が描かれており、人類とハチミツの関係を示す最古の資料とされている<sup>(1)</sup>。日本においては、『大日本農史』に皇極天皇二年（643年）に「養蜂を試みたが失敗した」という記述が残っており、これが養蜂の起源だというのが通説になっている<sup>(2)</sup>。その後、巣箱を使った養蜂が始まったのは、江戸時代に入ってからである。

蜂蜜は、一般にミツバチが集めた花蜜を巣の中に貯め、熟成過程のなかでミツバチや花粉由来の酵素（ $\alpha$ -グルコシダーゼ、 $\beta$ -フルクトフラノシダーゼ、グルコースオキシダーゼ、アミラーゼなど）により成分変化しつつ、風乾により濃縮されたものである。

蜂蜜の成分は、糖質、水分、アミノ酸、有機酸、ミネラル、ビタミンなどから構成されており、そのうち糖質成分が全体の80%近くを占める。その糖組成は、ブドウ糖と果糖で約70%を占め、残りの約10%には、数%のショ糖を含め、ツラノース、イソマルトース、ニゲロース、パノース、ラフィノース、マルトオリゴ糖などオリゴ糖が25種類以上存在することが知られている<sup>(3,4)</sup>。

筆者らの近年の研究で、蜂蜜より新たに見いだした糖質成分は、マルトビオン酸（4-O- $\alpha$ -D-グルコピラノシル-D-グルコン酸）や、その異性体であるイソマルトビオン酸、ニゲロビオン酸、コージビオン酸であった。これらオリゴ糖酸は、蜂の巣で熟成過程に生成したブドウ糖や、マルトースなどの二糖類が、 $\alpha$ -グルコシダーゼの働きでグルコン酸へ転移または縮合反応して生成したものと推察され、蜂蜜中にオリゴ糖酸として0.14%程度含有していた。日本では、年間45,000 t程度の蜂蜜が消費されており（農林水産省畜産振興課「養ほう関係参考資料」）、単純計算すると年間63 t程度のオリゴ糖酸が消費されていることになる。少々強引ではあるが、オリゴ糖酸は古来より蜂により生産されている食品素材と言える。

今回オリゴ糖酸のなかでも、物性や機能性などの研究が進んでいる『マルトビオン酸』について話題提供させていただく。マルトビオン酸は、グルコン酸にグルコースが $\alpha$ -1,4結合したものであり（図1）、微生物変換や電気分解、パラジウムなどの金属触媒にて、デンプン分解物であるマルトースの還元末端を酸化する製造方法が知られている。酸味を呈するグルコン酸に甘いグルコースが結合していることから、甘酸っぱい味をイメージすると思うが、実際には甘さは感じず、まろやかな酸味（クエン酸の1/5程度）を呈している。

グルコン酸は、有機酸のなかで唯一ビフィズス菌に対し増殖活性を示す素材として知られている<sup>(5)</sup>。このグルコン酸にグルコースが結合したマルトビオン酸も、腸内細菌の選択増殖活性をもつが、グルコン酸とは選択性が異なり、成人腸内で優勢なビフィズス菌である *Bifidobacterium adolescentis* に対して強い増殖活性を示す一方で、成人腸内優勢菌である *Bacteroides* 属や *Eubacterium* 属細菌などにはほとんど資化されない特徴を示した<sup>(6)</sup>。また、マルトビオン酸は、唾液や小腸・膵臓などの消化管酵素にはほとんど分解されない難消化性を示し、マウスへの投与試験では、盲腸内容物および盲腸壁

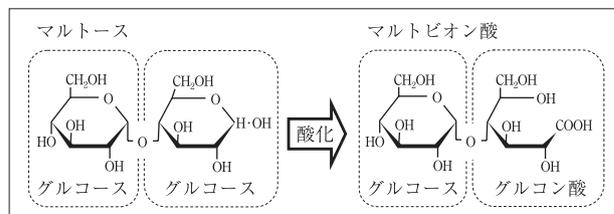


図1 ■ マルトビオン酸の構造式

表1 ■ カルシウム素材のCa含有量と水への溶解度

カルシウム素材	Ca 含量 (%)	溶解度 (g/100 mL)	Ca 溶解度 (g/100 mL)
炭酸Ca	40.0	0.0014	0.00056
クエン酸Ca (4水和物)	21.1	0.096	0.002
乳酸Ca (5水和物)	13.0	8.1	1.05
グルコン酸Ca (1水和物)	8.9	2.9	0.26
マルトビオン酸Ca	5.3	130以上	6.9以上

25℃に保持した蒸留水100 mLへ、カルシウム素材を少しずつ添加・攪拌し、限界溶解度測定。

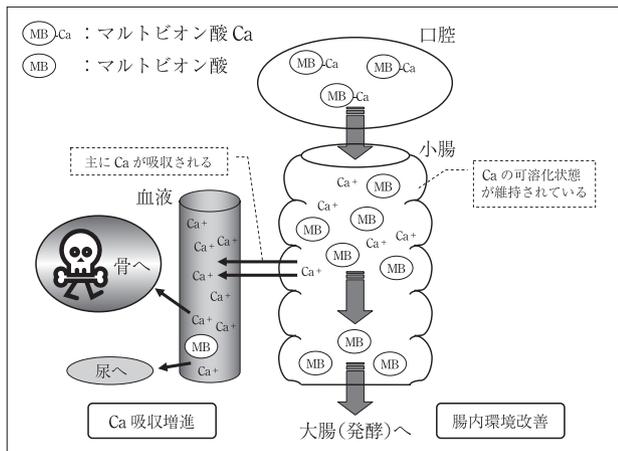


図2 ■ マルトビオン酸Caの吸収モデルと期待される機能

重量の増加や、盲腸内容物中の酢酸、酪酸およびプロピオン酸の増加が観察されていることから、腸内環境を良好に維持する作用が十分に期待される。

マルトビオン酸のもう一つの大きな性質としては、カルシウムと結合しても高い水溶性を維持し、冷水にも速やかに溶解することである。既存のカルシウム素材と比較すると溶解度が極めて高いことが理解いただけるだろう(表1)。マルトビオン酸にカルシウムが結合すると味質は酸味から苦味へ変化する。苦味と言うと『美味しい』のイメージからは遠ざかるが、塩化Ca、乳酸Caやグルコン酸Caなどに比べ苦味ははるかに弱い。この弱い苦味と、70%以上の高濃度溶液条件でも結晶化しない性質は、カルシウム塩として大きな特徴であり、飲料分野などへの利用が期待される。

この溶解安定性が高いという特徴は、体内へのカルシウム吸収性にも大きく影響しており、ラットを用いたカルシウムの出納試験で、既存のカルシウム塩である炭酸Caやグルコン酸Caよりも吸収効率が良いことが明らかになっている<sup>(7,8)</sup>。

また、ラットを用いた腸管ループ試験により、マルト

ビオン酸Caの動態についても検証されている。摂取されたマルトビオン酸Caは、胃を経て小腸へ到達すると主に空腸部分よりカルシウムのみが腸管内に吸収され、残ったマルトビオン酸は小腸を通過し大半が大腸へ到達し、ここでビフィズス菌の餌になり大腸発酵が増進される。このような吸収メカニズム(図2)から、マルトビオン酸Caはカルシウム吸収増進と整腸効果を一挙に得られる非常に『エコ』な機能性素材であると言える。

筆者らは、この溶解安定性が高いという性質が、食品の物性改良用途へも利用できないかと考え検討を進めている。これまでにホットケーキやパンなどのベーカリー製品へ添加した場合、キメが細かく柔らかい仕上がりになることを確認している<sup>(8)</sup>。これはマルトビオン酸Caがグルテン内のタンパク質間相互作用を変化させているためと考えている。また、根菜類を調理・レトルト処理する過程にマルトビオン酸Caを添加すると、食味・食感が大きく影響されることなく煮崩れを防止できる効果も確認している<sup>(8)</sup>。

マルトビオン酸をはじめするオリゴ糖酸は、糖質と酸(酸性塩)との性質が複合化することにより、従来の糖質や酸(酸性塩)とは異なる挙動を示す非常に興味深い素材であると言える。今後、食品分野だけでなく、化粧品や飼料、肥料、工業用途など幅広い分野での利用が期待される。

- 1) 中村 純：ミツバチ科学, **22**, 145 (2001).
- 2) 渡辺 孝：“ハチミツの百科”, 真珠書院, 2003, p. 26.
- 3) 佐々木正己：“養蜂の科学”, サンエイハウス, 1994, p. 108.
- 4) J. M. Da Costa Leitea *et al.*: *Food Chemistry*, **70**, 93 (2000).
- 5) 浅野敏彦他：腸内細菌学会誌, **11**, 1 (1997).
- 6) K. Fukami *et al.*: *J. Appl. Glycosci.*, **55**(Suppl.), 40 (2008).
- 7) 末廣大樹他：日本食物繊維学会誌, **13**(Suppl.), 44 (2010).
- 8) 深見 健：応用糖質科学, **1**, 25 (2011).

(深見 健, サンエイ糖化(株)素材開発部)