

New Food Industry

食品加工および資材の新知識

<http://www.newfoodindustry.com>

2013 Vol.55 No.6

6

論 説

- 高病原性鳥インフルエンザウイルスに対する
粉末化バイオオナースの効果について
ー 養鶏場に於ける感染予防としての噴霧消毒剤の基礎的検討 ー
- β -クリプトキサンチンは骨粗しょう症の予防に有効か
ー 最近の栄養疫学研究から明らかになったこと ー
- 桜花抽出物の抗糖化作用および美肌作用
- クチナシ黄色素と健康 ー クロセチンの生理機能について ー
- 血管内皮細胞の健全性に対するポリフェノールの作用特性
- 使用済携帯電話からレアメタル回収技術開発と実践への展望
ー 先人の知恵の結晶を未来へ活かす挑戦 ー
- ベジタリアン栄養学 歴史の潮流と科学的評価 (第1節 背景) 2回
- 多糖類水溶液のゲル形成能に影響を与える分子量, 側鎖基,
糖, アルカリ金属塩および有機溶媒などの影響<後編>

連 載

- ニジマスの親魚用飼料-2
- “地域密着でキラリと光る企業”
煮貝を製造販売する『株式会社信玄食品』



論 説

- 高病原性鳥インフルエンザウイルスに対する
粉末化バイオイオナースの効果について
－ 養鶏場に於ける感染予防としての噴霧消毒剤の基礎的検討 －
.....窪田 倭, 松沢 皓三郎, 和田 雅年, 森 勲, 山地 信幸 1

- β -クリプトキサンチンは骨粗しょう症の予防に有効か
－最近の栄養疫学研究から明らかになったこと－
.....杉浦 実 5

- 桜花抽出物の抗糖化作用および美肌作用
.....下田 博司 15

- クチナシ黄色素と健康
－クロセチンの生理機能について－
.....海貝 尚史 27

- 血管内皮細胞の健全性に対するポリフェノールの作用特性
.....山形 一雄, 田上 幹樹 34

- 使用済携帯電話からレアメタル回収技術開発と実践への展望
－先人の知恵の結晶を未来へ活かす挑戦－
.....三好 恵真子, 姉崎 正治 46

論 説

- ☐ ベジタリアン栄養学
歴史の潮流と科学的評価（第1節 背景）2回
..... ジョアン・サバテ（Joan Sabate）、訳：山路 明俊 59
- ☐ 多糖類水溶液のゲル形成能に影響を与える分子量，側鎖基，
糖，アルカリ金属塩および有機溶媒などの影響＜後編＞
..... 渡瀬 峰男 67

連 載

- ☐ 二枚貝用飼料－ 2
..... 酒本 秀一，大橋 勝彦 79
- ☐ “地域密着でキラリと光る企業”
煮貝を製造販売する『株式会社信玄食品』
..... 田形 暁作 91

お知らせ：薬膳の知恵，築地市場魚貝辞典は編集の都合により休載させていただきます。来月号よりまた連載いたします。

おいしさと健康に真剣です。

new発酵調味料
D&M
ディアンドエム

酵母エキス系調味料
JKB

ゼラチン&小麦グルテン
酵素分解調味料
エンザップ

酵素分解調味料なら
大日本明治製糖へ

新発売! 乳製品にベストマッチな調味料
コクベス
ラクティックイーストエキス
乳加工品・製パン・製菓・チーズ・バターへの
コクづけ、味や風味の底上げなど、ユニークな
特長がある乳糖酵母エキスです。

DM **大日本明治製糖株式会社**
食品事業部

〒103-0027 東京都中央区日本橋1-5-3 日本橋西川ビル7F TEL (03) 3271-0755

高病原性鳥インフルエンザウイルスに対する 粉末化バイオイオナースの効果について

— 養鶏場に於ける感染予防としての噴霧消毒剤の基礎的検討 —

窪田 倭^{*1} 松沢 皓三郎^{*1} 和田 雅年^{*1} 森 勲^{*2} 山地 信幸^{*1}

^{*1} KUBOTA Sunao, MATSUZAWA Kozaburo, WADA Masatoshi, YAMAJI Nobuyuki (セパレーターシステム工業株式会社 技術開発部)

^{*2} MORI Isao (美吉野製薬株式会社)

Key Words：鳥インフルエンザウイルス・クエン酸・バイオイオナース®・塩化セチルピリジニウム

はじめに

鳥インフルエンザの病原体であるウイルスのHA抗原が5と7は鶏を含む家禽類に高い致死率と強い感染力を有し、家畜伝染病予防法では法定伝染病に指定されている¹⁾。この高病原性鳥インフルエンザウイルスは鴨など水禽類の渡り鳥によりウイルスが持ち込まれ鶏に感染する。養鶏場に於いて一端感染すると数千羽から数万羽大量死し、生残鶏も殺処分され、有効な対策はない。また、H5型の鳥インフルエンザウイルスが人から人への偶発的な感染を引き起こし、人から人へと感染するウイルスに変異し世界的流行（パンデミック）となる可能性は時間の問題とされている²⁾。

ウイルスは自己増殖能がないため人を始めた動物の細胞や細菌に寄生し、寄生した細胞の増殖機能を利用することにより増殖する。従って、細菌などに対する抗生物質のような抗ウイルス不活化剤として有効な薬剤が少なく、消毒剤などによる感染予防策が必要である。しかし、現状ではアルコール系や塩素系製剤が抗ウイルス不活化剤として使用されているが、いずれも人や動物への害が強いため感染予防剤としての噴霧消毒は出来ない。

著者らは幅広い抗菌スペクトルを持ちかつ

人体に無害で環境に易しいクエン酸を基体とした消毒剤バイオイオナース®を開発し³⁻⁴⁾、さらにその錠剤化や粉末化に成功した⁵⁾。バイオイオナース®は室内噴霧消毒剤としても良好な殺菌効果を示したこと⁴⁾により、養鶏場に於ける噴霧消毒による鳥インフルエンザの感染予防として期待できる。そこで今回、京都産業大学大槻教授らが強毒化に成功したH5N3型鳥インフルエンザウイルスを用いて粉末化バイオイオナースの抗ウイルス不活化作用について検討したところ良好な結果を得たので報告する。

1. 実験材料及び方法

材料

・粉末化バイオイオナース

無水クエン酸、クエン酸三ナトリウム、塩化セチルピリジニウム、乳糖をすでに報告した配合比で配合し、大きさ400μmの粉末を用いた⁵⁾

・鳥インフルエンザ

鳥インフルエンザウイルス A/whistling swan/Shimane/499/83 (H5N3) 株を用いた。

本ウイルス株は1983年大槻らが島根県に飛来したコハクチョウの糞から分離した弱毒のH5亜型ウイルスを継体することにより強毒化に成

功した。

本試験に用いたウイルスの力価は、 $10^{9.5}\text{EID}_{50}/0.2\text{ ml}$ である。

・使用鶏卵

SPF10 日齢発育鶏卵を用いた。栃木県青木種鶏場から SPF 有精卵を購入し、京都産業大学鳥インフルエンザセンターで孵卵して実験に用いた。

方法

粉末化バイオイオナースを滅菌イオン交換水にて 4, 2 および 1 mg/ml の濃度に溶解し、被検溶液とした。PBS にて $10^{7.5}\text{EID}_{50}/0.2\text{ ml}$ に調整したウイルス液 400 μl と各濃度の被検溶液 400 μl を混合し、室温 (25℃) で静置した。また、陰性対象として被検溶液の代わりに滅菌イオン交換水を用い、ウイルス液と同様に混合し

た。10 分または 30 分後、混合液を抗生物質入り PBS で 10 倍階段希釈し、10 日齢発育鶏卵漿尿膜腔内に 0.2 ml 宛接種した。これらの発育鶏卵をさらに 37℃ で 2 日間孵化を続行した後 4℃ に一夜置いた。漿尿液を採取し、HA 試験により漿尿液中のウイルスの増殖を判定した。ウイルス力価は Reed and Muench の方法により算出した。

結果

試験結果を図 1 および表 1 に示した。陰性対照としてウイルス液と滅菌イオン交換水を混合し、10 分間および 30 分間反応させたときの残存ウイルス力価は、それぞれ $10^{7.25}\text{EID}_{50}/0.2\text{ ml}$ および $10^{6.75}\text{EID}_{50}/0.2\text{ ml}$ であった。

被検溶液とウイルス液 10 分間反応させた場合、反応液中の被検濃度が 2 mg/ml 以上の時、

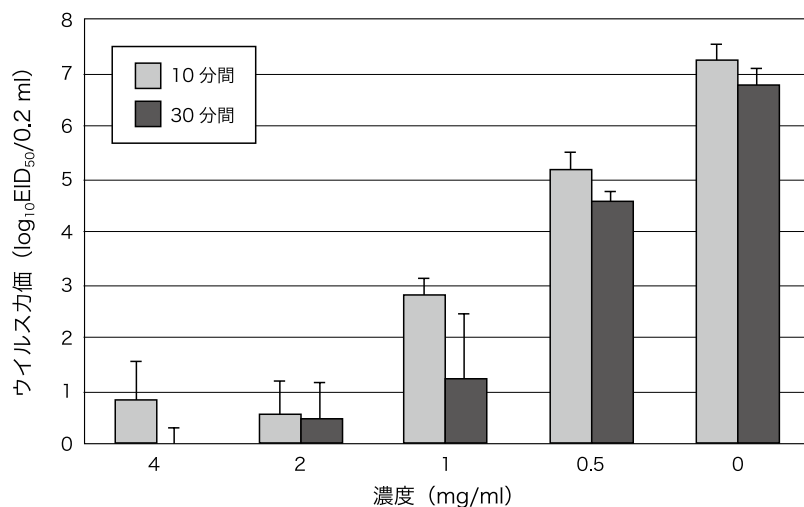


図 1 粉末化バイオイオナースの抗鳥インフルエンザ活性

表 1 粉末化バイオイオナースの抗鳥インフルエンザ活性

時 間	残存ウイルス力価 ($\log_{10}\text{EID}_{50}/0.2\text{ ml}$)				
	粉末化バイオイオナース最終濃度 (mg/ml)				
	4	2	1	0.5	0 (対照)
10 分	0.83	0.58	2.83	5.17	7.25
30 分	-0.08	0.5	1.25	4.58	6.75

残存ウイルス力価は $10^{0.83}\text{EID}_{50}/0.2\text{ ml}$ にまで大幅に減少していた。陰性対照のウイルス力価 ($10^{7.25}\text{EID}_{50}/0.2\text{ ml}$) に比べると、1,000,000 分の 1 以下であった。また、被検体濃度が 1 mg/ml の場合も、 $10^{2.83}\text{EID}_{50}/0.2\text{ ml}$ にまで減少していたが、0.5 mg/ml 濃度では、 $10^{5.17}\text{EID}_{50}/0.2\text{ ml}$ のウイルスが生残していた。

被検溶液を 30 分間ウイルスに接触させた場合、さらに残存ウイルス力価は減少した。

2. 考察

元来鳥インフルエンザウイルスは鴨、白鳥などの水禽類の腸管に常在している¹⁾。鳥から鳥への感染は鴨など水中にいる場合には糞と共に体外に排泄されたウイルスが水の中に落ち、その水を飲む鳥達が感染し、遠隔地へと運んで感染を拡大する。一般に水禽類は鳥インフルエンザウイルスに感染しても発病しないが、鶏に感染すると致死率が高くかつ伝播力強いウイルスに変異し鶏を大量死させる¹⁾。この高い致死率と強い伝播力を持つウイルスの血清型は H5N1 であり、1996 年中国南部で大量死したガチョウから分離された⁶⁾。1997 年には香港で流行し 150 万羽の鶏が殺処分されて感染拡大を防いだ⁶⁾。我が国においても 2004 年 1 月には山口県、ついで 2 月には大分県と京都府下でこの H5N1 ウイルスの感染により山口県の養鶏場では 6 千羽、京都府では 7 万羽の鶏が死亡し、生残していた鶏も殺処分された。それ以後も散発的に発症が見られている¹⁾。

H5N1 ウイルスの鳥から人への感染は 1997 年の香港での流行時に 18 名の患者が発生し、6 名の死亡者が出たことが始めてである。その後 2003 年中国での発症、死亡例が出て以後アジア各国に広がっていった⁶⁾。2002 年から 2011 年 3 月まで WHO の集計によれば H5N1 ウイルス感染者は全世界で 549 名にのぼり、そのうち

320 名が死亡し、死亡率は 58% と高率である⁷⁾。現在のところ人から人への感染は見られないがウイルス変異により世界的流行(パンデミック)を起こすのは時間の問題とされている²⁾。

H5N1 ウイルスは鶏を始めとして家禽類に大きな被害をもたらすのみならず、近い将来人から人へ感染しパンデミックを引き起こし人類にも大きな被害をもたらすことが予想されている²⁾。養鶏場でのウイルス感染を防止することが緊急の課題であり、家禽および人体に影響のないウイルス不活化消毒剤として粉末化バイオイオナースは理想的な消毒剤である。鳥インフルエンザウイルスは空中浮遊することが知られており養鶏場での噴霧消毒剤として期待される。

粉末化バイオイオナースが鳥インフルエンザウイルス不活化作用を有するのは次のごとく推定している。主成分のクエン酸は pH3.0 の酸性領域では 3 つのカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) は約 30% 解離し、約 70% は分子状のままである。この分子状クエン酸は人体の細胞と類似の構造を有しているエンベロープを透過しウイルス粒子内に達する。ウイルス粒子内は pH7.4 であるためクエン酸分子は約 70% 解離して H^+ イオンを放出する。この H^+ イオンはウイルス粒子の核タンパク質を分解して核酸とタンパク質に分ける⁸⁾。一方、4 級アンモニウム塩である塩化セチルピリジニウムはウイルスのエンベロープや蛋白質を破壊する⁹⁾。クエン酸のみでは不活化作用が弱いことより塩化セチルピリジニウムの相乗効果によるものと推定している。

粉末化バイオイオナースは 2.0% (V/W) の濃度で 30 秒間の接触時間で殺菌効果を示した⁴⁾。今回、結果の項で述べたごとく H5N3 鳥インフルエンザウイルスに対してはその 1/10 濃度で 10 分間接触させることにより不活化できた。市販の噴霧器を用いて厨房内噴霧消毒において液が届きにくいと思われた場所にも除菌効

果が見られたこと⁴⁾より、鶏を始めとした家禽舎や養豚舎において噴霧消毒することによりウイルス感染予防の消毒剤として効果的かつ安全に使用できることが期待される。

〔謝辞〕

粉末化バイオイオナースの鳥インフルエンザウイルスに対する不活化効果を検討するに際して京都産業大学鳥インフルエンザ研究センター長大槻公一教授及び教室員の皆様にご指導戴いたことに深謝いたします。

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

- 1) 大槻公一：鳥インフルエンザとは，成人病と生活習慣病，**38**(11):1244-1250, 2008.
- 2) 新型インフルエンザ及び鳥インフルエンザに関する関係省庁対策会議，新型インフルエンザ対策行動計画（平成21年2月改定）.
- 3) 窪田俊，松澤皓三郎，和田雅年，山地信幸：強酸性電解水にクエン酸と低濃度アルコールを添加した消毒剤（バイオイオナース[®]）の殺菌効果，*New Food Industry*. **50**(9):43-48, 2008.
- 4) 窪田俊，松澤皓三郎，和田雅年，森勲，山地信幸：室内噴霧消毒におけるバイオイオナース[®]の有用性－厨房内消毒への基礎的検討－，*New Food Industry*. **52** (1) :55-58, 2010.
- 5) 窪田俊，松澤皓三郎，和田雅年，森勲，山地信幸：クエン酸を基体としたバイオイオナース[®]の錠剤化および粉末化製剤の殺菌効果，*New Food Industry*. **53**(4) :1-4, 2011.
- 6) 河岡義裕著：新型インフルエンザ本当の姿，集英社新書，117-137, 2009.
- 7) WHO . <http://www.who.int/en>
- 8) 中井益代：ウイルス総論，畑中正一，島田甚五郎編，微生物学，文光堂，439-453, 2004.
- 9) 横山浩：消毒概論，日本薬局方に準拠した滅菌法及び微生物滅菌法，佐々木次雄，中村晃忠，三瀬勝利 編著，東京都，日本規格協会，241-261, 1998.

β-クリプトキサンチンは骨粗しょう症の予防に有効か —最近の栄養疫学研究から明らかになったこと—

杉浦 実 (SUGIURA Minoru) *

* 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 果樹研究所カンキツ研究領域

Key Words: β-クリプトキサンチン・骨粗鬆症・閉経・予防・温州みかん・三ヶ日町研究・疫学調査

はじめに

果物・野菜類はビタミンやミネラル、食物繊維等の重要な供給源となるが、これらの栄養素以外にも近年その生体調節機能が注目されているカロテノイド類が豊富に含まれている。これらカロテノイド類は何れも強力な抗酸化作用を有するものが多く、近年の疫学研究から、がんや循環器系疾患、糖尿病などの生活習慣病リスクとの関連が数多く報告されている。がんや循環器系疾患、糖尿病等の発症には酸化ストレスが大きく関与していることが近年明らかになっているが、カロテノイドは何れも強力な抗酸化作用を有することから、これら生活習慣病の予防に有効ではないかと考えられている。また最近では、果物を豊富に摂取することが健康な骨の維持・形成に重要であることも明らかになりつつあるが、カロテノイドが骨代謝に影響するのではないかとする幾つかの研究が報告されるようになってきた。

我々果樹研究所では、ウンシュウミカン（以下、ミカン）の摂取がどのような生活習慣病の予防に役立つかを明らかにするため、国内有数のミカン産地である静岡県浜松市北区三ヶ日町の住民を対象にした栄養疫学調査（三ヶ日町研究）を平成15年度から行っている。この調査ではミカンに特徴的に多く含まれているカンキ

ツ成分であるβ-クリプトキサンチンに着目し、血中β-クリプトキサンチン濃度をミカン摂取のバイオマーカーとして様々な健康指標との関連について解析を行っているが、骨密度調査についても平成17年度から開始しており、ミカンが骨粗しょう症の予防に有効かについての検討を行っている。

本稿では果物と骨の健康について最近報告されている国内外の研究を紹介するとともに、三ヶ日町研究から明らかになったβ-クリプトキサンチンと骨粗しょう症との関連について紹介する。

1. 最近の疫学研究からの知見

1-1. 果物摂取と骨の健康との関係

最近の栄養疫学研究から、果物を豊富に摂取することが健康な骨の形成や維持に有効であることが数多く報告されるようになってきた¹⁻⁹⁾。果物が骨に対して有用であるその理由としては、まず、果物には骨の形成に重要なコラーゲンを合成する上で必須な栄養素であるビタミンCが豊富に含まれていることが挙げられる。また、動物性タンパクの過剰摂取による含硫アミノ酸が代謝性アシドーシスを誘発し、その結果、骨吸収が盛んになり骨に悪影響を及ぼすこ

とが明らかになっているが、これを防ぐためには、カリウム、カルシウム、マグネシウム等のカチオンの摂取が重要と考えられている。果物にはカリウム等のミネラル類が豊富に含まれており、代謝性アシドーシスを平衡化することで骨吸収を防ぐ働きがあると考えられている。そのためWHO（世界保健機関）とFAO（国際連合食糧農業機関）が2003年に発表した報告書「Diet, Nutrition and the prevention diseases」では、健康な骨の維持形成や骨粗鬆症に関連した骨折の予防には、果物・野菜の摂取量を増やすことも重要だろうとしている¹⁾。このように果物・野菜の摂取が骨の健康に役立つことが多くの疫学研究から示されているが、骨代謝に影響するのはビタミン・ミネラル類だけだろうか？果物・野菜にはフラボノイドやカロテノイド類が豊富に含まれており、近年、これら植物性二次代謝産物の骨に及ぼす影響が検討されている。

1-2. カロテノイドと骨の健康との関係

一方、最近の実験的研究から、骨芽細胞のアポトーシスや破骨細胞による骨吸収に酸化ストレスが関与していることが明らかになった¹⁰⁻¹²⁾。実際に骨密度や骨粗しょう症と酸化ストレスとの関係が疫学研究の結果でも示されている¹³⁻¹⁵⁾。そのためこれらの酸化ストレスを抗酸化物質が抑えることで骨代謝に良い影響を及ぼしているのではないかと考えられるようになってきた。特に最近では果物・野菜に豊富に含まれるカロテノイドに着目した研究結果が相次いで報告されている。

Maggioらはイタリア人の閉経女性を対象にした調査から、骨粗しょう症を発症している人では β -カロテン等の血中カロテノイド値が健康な閉経女性に比べて有意に低下していることを初めて報告した¹⁶⁾。またYangらは閉経した米国人女性を対象にした調査から、骨粗しょう症を発症している女性では、血中の β -クリプ

トキサンチンとリコペンレベルが低下していることを報告している¹⁷⁾。これらの調査結果は、症例対照研究あるいは横断解析の結果であるが、最近、コホート研究の結果が相次いで報告された。Sahniらはアメリカの高齢者男女におけるカロテノイドの摂取量と脊椎骨、腰骨及び橈骨の骨密度の変化との関係を4年間追跡した結果について報告している。調査の結果、カロテノイドの総摂取が多い人達では骨密度の低下が緩やかであったこと¹⁸⁾、また17年間にも及ぶ追跡調査から、カロテノイドの中でも特にリコペンの摂取量が多いほど腰骨と非脊椎の骨折のリスクが低減したと報告している¹⁹⁾。この調査では β -クリプトキサンチンには有意なリスクの低減効果は認められなかった。調査する対象集団によって結果が異なるのは、それぞれの対象集団の食生活習慣が異なるためと考えられるが、どのようなカロテノイドが特に骨代謝に有益なのかについては今後の更なる疫学研究の結果が望まれる。

2. ミカン産地住民を対象にした栄養疫学調査（三ヶ日町研究）からの知見

我々果樹研究所では、ミカンの摂取がどのような生活習慣病の予防に役立つかを明らかにするため、国内有数のミカン産地である静岡県浜松市北区三ヶ日町の住民を対象にした栄養疫学調査（三ヶ日町研究）を平成15年度から行っている。この調査ではミカンに特徴的に多く含まれているカロテノイドである β -クリプトキサンチンに着目し、様々な健康指標との関連について解析を行っている。これまでの横断的な検討から、血中 β -クリプトキサンチン濃度が高い（ミカンをよく食べる）人達では、肝疾患や動脈硬化、インスリン抵抗性、メタボリックシンドローム等のリスクが有意に低いことを明らかにしてきた²⁰⁻²⁵⁾。また三ヶ日町研究では、

骨密度調査についても平成 17 年度から開始しており、ミカンが骨粗しょう症の予防に有効かについても検討を行っている。ここでは我々が注目している β -クリプトキサンチンと骨密度との関連について、三ヶ日町研究から得られた調査結果について解説する。

2-1. 血中 β -クリプトキサンチンレベルと骨密度との関係

調査は三ヶ日町の住民健診受診者のうちインフォームド・コンセントが得られた者を調査対象とした。①空腹時採血による血中カロテノイド値の測定、②DXA 法（二重エネルギー X 線吸収法）による橈骨 1/3 遠位（非利き腕 図 1 参照）における骨密度測定、及び自記式問診票調査等を実施した。本研究は果樹研究所及び浜松医科大学倫理委員会の承認を得て実施した。問診票によるアンケート調査、骨密度測定、及び血中カロテノイド値の分析が完了した 676 名（男性 222 名、女性 454 名）について、自記式問診票調査から一日当たりの総摂取カロリー、ビタミン・ミネラル摂取量を求め、血中カロテノイド値と骨密度との関連を横断的に解析した²⁶⁾。

その結果、女性では年齢が高いほど骨密度は低下し、特に閉経した女性では骨密度が低かった。骨密度と血中カロテノイド値との関連について、骨密度に影響すると思われる要因を統計学的に調整した上で分析を行ったところ、特に閉経女性では血中 β -カロテンと β -クリプトキサンチン濃度が骨密度と弱いながらも有意に相関していた。

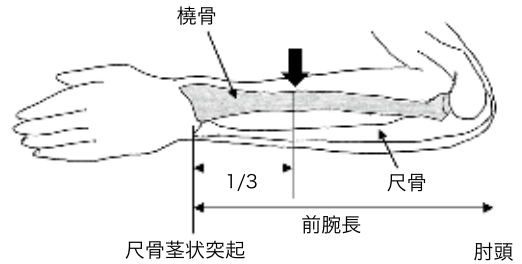


図1 前腕部の骨構造（橈骨と尺骨）
骨密度は橈骨の矢印の部位を DXA 法で測定した

更にビタミン・ミネラル類の摂取量を調整しても β -クリプトキサンチンは有意に相関していた。次に、骨粗しょう症歴を有さない月経の無い女性 293 名をカロテノイド 6 種それぞれの血中濃度で 4 分位（最も血中濃度の低いグループ Q1 から最も高いグループ Q4 まで 4 グループ）に分け、それぞれのグループにおける多変量調整した骨密度を解析した。その結果、調整骨密度は血中 β -クリプトキサンチンレベルが高いほど有意に高い傾向が認められた（図 2 左）。

次にそれぞれのグループで骨密度が低下していると考えられる多変量調整オッズ比を計算した。骨密度が低下していると考えられる基準値は、今回では月経の無い女性全体のうち、最も

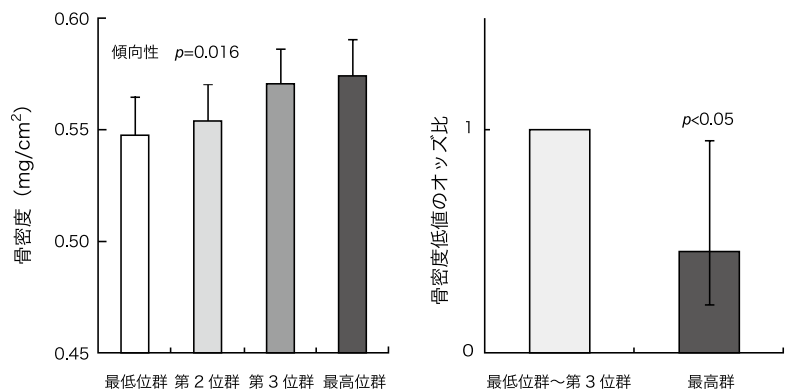


図2 血中 β クリプトキサンチンレベル別にみた骨密度と骨密度低値リスク

年齢、身長、体重、閉経後の年数、喫煙・飲酒・運動習慣、サプリメント使用状況及び総摂取カロリーで補正して多変量調整骨密度値（95% 信頼区間）を及びロジスティック回帰分析により多変量調整オッズ比（95% 信頼区間）を求めた。引用文献 26) より改変

骨密度が低いグループ（下位 25%）を境界値（骨密度 0.501g/cm²）とした。データ解析では対象者の数が 293 名と小規模であったため、血中カロテノイドレベルの最も低濃度のグループ（Q1）とそれ以上のグループ（Q2～Q4 をまとめて一つのグループ）とで、骨密度低値の出現割合を計算した。その結果、β-クリプトキサンチンの血中レベルが高いグループでリスクが半分以下となっていた（図 2 右）。一方、ビタミン・ミネラル類摂取量で更に調整を行うと有意では無くなった。また他のカロテノイドでは有意な関連は認められなかった。

2-2. 他の抗酸化物質と β-クリプトキサンチンとの相互作用

β-クリプトキサンチンが弱いながらも閉経女性における橈骨 1/3 遠位（非利き腕）での骨密度と有意に関連していたことから、抗酸化作用を有する他のビタミン・カロテノイド類が相乗的に関与していることが推察された。三ヶ日町研究では主要なカロテノイド 6 種の血中濃度に関する分析データを有するが、ビタミン類の血中データについては測定していない。そこで自記式問診票調査から各被験者における一日当たりのビタミン 3 種（レチノール、ビタミ

ン C 及び E）とカロテノイド 6 種（リコペン、α、β-カロテン、β-クリプトキサンチン、ルテイン及びゼアキサンチン）の摂取量を求め、これらビタミン・カロテノイド類の骨密度への影響を摂取量の面から評価した。解析は、各被験者におけるビタミン・カロテノイド 9 種の各摂取量を計算し、まずどのような摂取パターンとして抽出できるかについて因子分析を行った。因子分析により抽出された抗酸化物質の摂取パターンと骨密度との関連を横断的に解析した²⁷⁾。

その結果、因子分析により 3 つのパターンとして抽出された。第 1 主成分として、特に α、β-カロテン等のカロテノイド摂取量が多い「カロテン」パターン、第 2 主成分として、レチノールの摂取量が多い「レチノール」パターン、第 3 主成分として、β-クリプトキサンチンとビタミン C の摂取量が特徴的に多い「β-クリプトキサンチン」パターンとして集約できた（表 1）。次に各パターンの因子スコアをもとに被験者を 3 分割し、各分割位での骨密度低値リスクの多変量調整オッズ比を計算したところ、レチノールパターンの傾向が強いほど、オッズ比は有意に高く、また β-クリプトキサンチン型の傾向が強い人ほどオッズ比は有意に低かった（図 3）。

表 1 閉経女性における各抗酸化ビタミン・カロテノイド類の摂取パターンと各因子における因子負荷行列

	Factor 1: カロテン型	Factor 2: レチノール型	Factor 3: β-クリプト キサンチン型
レチノール		0.825	
ビタミン C	0.435	0.285	0.773
ビタミン E	0.464	0.711	0.258
リコペン	0.633		
α-カロテン	0.788		
β-カロテン	0.852	0.257	0.369
ルテイン	0.740	0.447	0.270
β-クリプトキサンチン			0.920
ゼアキサンチン		0.712	
寄与率 (%)	30.3	22.8	20.1

更に個々の抗酸化ビタミン・カロテノイドの摂取量に着目し、それぞれの摂取量と骨密度低値リスクの多変量調整オッズ比を計算したところ、レチノールの摂取量が最も多い群でのオッズ比は有意に高かった。これに対し、ビタミン C と β-クリプトキサンチンの摂取量が最も多い群でオッズ比は有意に低

¹ 因子負荷量が 0.200 未満のものは省略した。文献 26) より改変

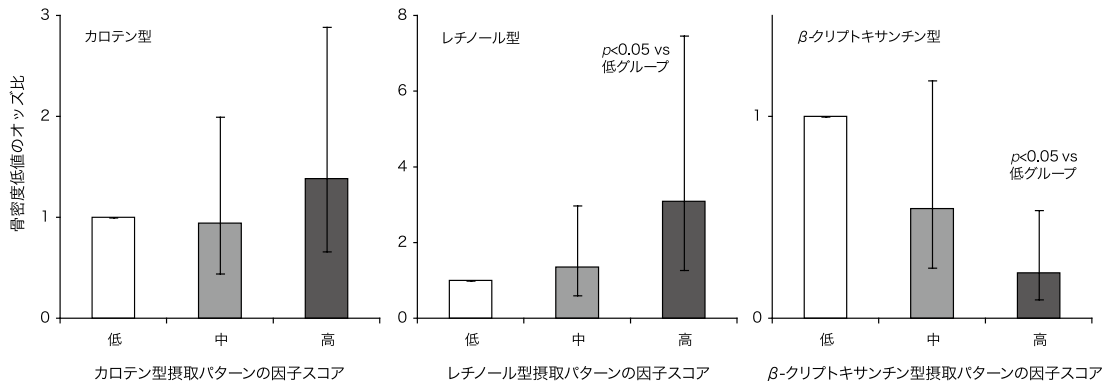


図3 抗酸化ビタミン・カロテノイドの摂取パターン別にみた骨密度低値出現の多変量調整オッズ比

年齢、身長、体重、閉経後の年数、喫煙・飲酒・運動習慣、サプリメント使用状況及び総摂取カロリーで補正して多変量調整骨密度値（95% 信頼区間）を及びロジスティック回帰分析により多変量調整オッズ比（95% 信頼区間）を求めた。引用文献 27）より改変

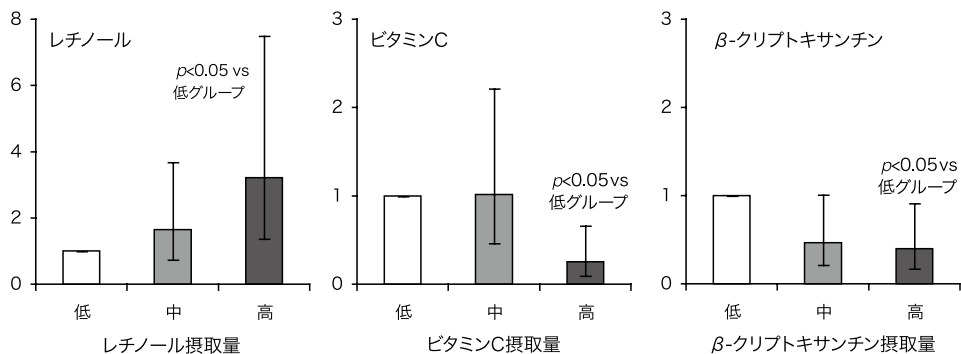


図4 抗酸化ビタミン・カロテノイドの摂取量別にみた骨密度低値出現の多変量調整オッズ比

年齢、身長、体重、閉経後の年数、喫煙・飲酒・運動習慣、サプリメント使用状況及び総摂取カロリーで補正して多変量調整骨密度値（95% 信頼区間）を及びロジスティック回帰分析により多変量調整オッズ比（95% 信頼区間）を求めた。引用文献 27）より改変

かった（図4）。しかしながら、ビタミンC及びβ-クリプトキサンチンの摂取量と骨密度低値リスクとの負の関連は、β-クリプトキサンチンあるいはビタミンCの摂取量でそれぞれ更に調整すると有意でなくなった。次にビタミンCとβ-クリプトキサンチンの摂取量をもとに被験者を4群に層別化した（グループ1：ビタミンCとβ-クリプトキサンチンの両方の摂取量が少ない群，グループ2：ビタミンCは多くてβ-クリプトキサンチンが少くない群，グルー

プ3：ビタミンCは少なくβ-クリプトキサンチンが多い群，グループ4：両方とも多い群）。両方の摂取量が少くないグループ1での骨密度低値リスクのオッズ比を1として，グループ2～4でのオッズ比を計算したところ，ビタミンCとβ-クリプトキサンチンの両方の摂取量が多い群においてのみオッズ比は有意に低かった（表2）。

表2 ビタミンCとβ-クリプトキサンチンの摂取量別にみた骨密度低値出現の多変量調整オッズ比¹

		β-クリプトキサンチン摂取量					
		低摂取群 (0-0.96 mg/d)			高摂取群 (0.97-7.91 mg/d)		
		n	OR	95% CI	n	OR	95% CI
ビタミンC摂取量	低摂取群	113	1.00	(Reference)	34	0.73	(0.27-1.99)
	(47-169 mg/d)						
	高摂取群						
	(170-625 mg/d)	36	0.52	(0.18-1.52)	110	0.42	(0.19-0.93)

¹ 年齢、身長、体重、閉経後の年数、喫煙・飲酒・運動習慣、サプリメント使用状況及び総摂取カロリーで補正してロジスティック回帰分析により多変量調整オッズ比 (95% 信頼区間) を求めた。引用文献 27) より改変

2-3. 血中β-クリプトキサンチンレベルと骨粗しょう症発症リスクとの関係

三ヶ日町研究では追跡調査を継続して行っているが、平成 17 年度からの骨密度調査にご協力頂いた方を対象に 4 年後調査を実施した。本稿では 4 年間の追跡調査が完了している被験者について縦断的な解析を行った結果を紹介する²⁸⁾。

男性、閉経前女性（ベースライン時）及び閉経後女性ともに、4 年後の調査では何れも骨密度は有意に低下していた。現在、日本国内では日本骨粗鬆症学会の「骨粗鬆症の治療（薬物療法）に関するガイドライン」において、若年成人における平均骨密度値に対する値である T-スコアが 70-80% では「骨密度が低下している」、70% 未満では「骨粗しょう症の疑いがある」と診断される。追跡調査の結果、調査開始時に既に閉経していた女性においては、ベースライン時に既に骨粗しょう症と考えられる被験者は 11.8% であったが、4 年後の調査では 18.5% に有意に増加していた。一方、男性被験者と閉経前女性被験者（ベースライン時）では、4 年後の調査においても骨粗しょう症を発症したと考えられる被験者はいなかった。

閉経女性のうち、調査開始時に既に骨粗しょう症を発症していた被験者を除いて、血中のβ-クリプトキサンチン濃度について、低いグループから、高いグループまでの 3 グループに分け、

各グループでの骨粗しょう症の発症率を解析すると、血中のβ-クリプトキサンチンが高濃度のグループにおける骨粗しょう症の発症リスクは、低濃度のグループを 1.0 とした場合 0.08 となり、統計的に有意に低い結果となった（図 5）。またこの関連は、ビタミンやミネラル類の摂取量などの影響を取り除いても統計的に有意であった。同様にβ-カロテンにおいても血中濃度が高いグループほど発症リスクが低くなる傾向が認められたが、有意な結果ではなかった。

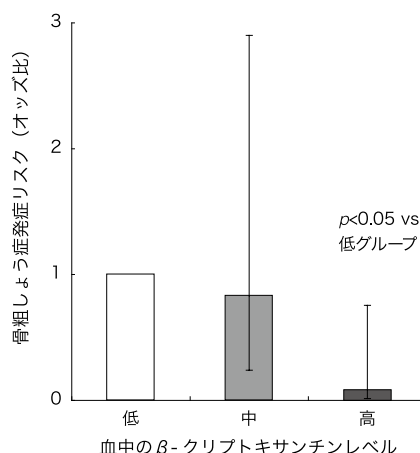


図5 血中βクリプトキサンチンレベル別にみた4年間での骨粗しょう症発症リスク

年齢、身長、体重、閉経後の年数、喫煙・飲酒・運動習慣、サプリメント使用状況及び総摂取カロリーで調整してロジスティック回帰分析により多変量調整オッズ比 (95% 信頼区間) を求めた。引用文献 28) より改変

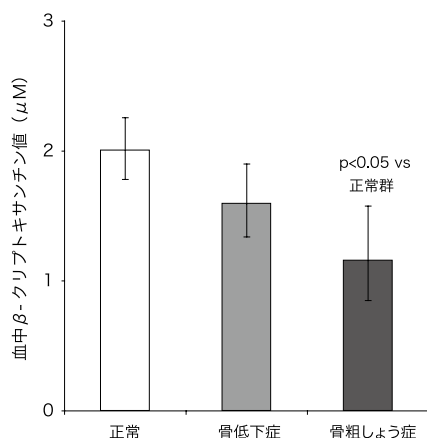


図6 追跡調査時における骨の状態別にみた調査開始時の血中βクリプトキサンチン値

年齢、身長、体重、閉経後の年数、喫煙・飲酒・運動習慣、サプリメント使用状況及び総摂取カロリーで調整した幾何平均値。引用文献 28) より改変

更に調査開始から4年後の追跡調査で、新たに骨低下症 (T-Score: 70-80%) 及び骨粗しょう症 (T-Score: 70% 未満) を発症していた閉経女性では、調査開始時における血中β-クリプトキサンチン濃度が、発症しなかった健康な被験者 (平均値 1.94 μM) に対して、骨低下症では 1.59 μM、骨粗しょう症では 1.16 μM となり、4年間で骨密度が低下した被験者ほど調査開始時の血中β-クリプトキサンチン濃度が統計的に有意に低かったことが解った (図6)。一方、他のカロテノイドではこのような有意な関連は認められなかった。

2-4. β-クリプトキサンチンによる骨粗しょう症発症予防の可能性

我々の三ヶ日町研究から、閉経女性での血中β-クリプトキサンチン値は橈骨遠位 1/3 部位での骨密度と有意に関連していたこと、またビタミンCとβ-クリプトキサンチンの両方の摂取量が多いパターンで骨密度低値のリスクと強い負の関連が認められたことから、ビタミンCやミネラル等の栄養素とともにβ-クリプ

トキサンチンを積極的に摂取することが、閉経女性における骨密度低下を予防する上で更にプラスに作用することが期待出来るものと考えられる。普通サイズのミカン1個にはβ-クリプトキサンチンがおよそ 1.2mg、ビタミンCが 25mg 含まれると考えると、閉経に伴う骨密度の低下を予防するためには、ミカンだけでなく他の食品からもビタミンCを多く摂取する必要があるのではないかと考えられる。ビタミンCとβ-クリプトキサンチンの骨代謝に対する併用効果については現在のところ実験研究での報告は無いため、今後の研究の進展に期待したい。更に縦断的解析から、ベースライン時の血中β-クリプトキサンチン濃度が高い閉経女性では4年後の骨粗しょう症の発症リスクが約 92% も低くなることが明らかになった。カロテノイドの中でも、特にβ-クリプトキサンチンが骨密度の低下に対して予防的に働いていることが示唆された。

一方、近年の研究から、骨密度低下や骨折リスクの増加に酸化ストレスが関与しているのではないかと考えられるようになってきた¹⁰⁻¹⁵⁾。これは、喫煙者において骨折のリスクが増加すること、また骨粗鬆症患者の血中ビタミンCやビタミンE濃度が低下していること、血中酸化ストレスマーカーの上昇が認められること、また骨吸収において重要な役割を担う蛋白NF-κBが酸化ストレスに曝されることで活性化することが実験的に明らかにされている。カロテノイドは何れも強力な抗酸化作用を有するが、我々の研究においてβ-クリプトキサンチンとβ-カロテン以外のカロテノイドには全く骨密度との関連が認められなかった。このことから、これらカロテノイドの骨代謝に及ぼす作用は単に抗酸化機能だけによるものではなく、他のメカニズムが関与していることも考えられ、今後の更なる研究の進展に期待したい。

一方、山口らのグループは成長期ラットの骨

幹部と骨幹部組織を用い、培養系における β -クリプトキサンチンの作用を検討した結果、骨組織へのカルシウムの取り込み（骨石灰化）が β -クリプトキサンチンによって促進されたことを報告している。この促進作用は β -クリプトキサンチン特有のもので他のカロテノイドには認められなかった²⁹⁾。そのメカニズムとして、骨石灰化酵素であるアルカリフォスファターゼ活性の増大、骨組織中の細胞数（DNA量）の増大があり、蛋白質合成を介していることを明らかにしている。また大腿骨における骨吸収が β -クリプトキサンチンによって有意に抑制されること、骨量減少の重要な機構である骨髄細胞から破骨細胞への分化形成も β -クリプトキサンチンによって著しく抑制されることを報告している^{30,31)}。

現在、海外の幾つかの疫学研究チームにおいて、カロテノイドと骨粗しょう症あるいは骨密度値の変化や骨折リスクとの関連を縦断的に評価しようとする縦断研究が行われている。これまでに報告されている、カロテノイドと骨の健康に関する疫学研究の結果は、カロテノイドの摂取量と骨密度あるいは骨の健康状態との関連を横断的あるいは症例対照研究で示した論文が殆どで、一部、血中カロテノイドで評価した論文も報告されているが、何れも横断解析の結果であった。これまでの研究から、骨代謝との関連が示唆されているカロテノイドはリコペンと β -カロテン、及び β -クリプトキサンチンである。これらの研究結果は調査対象としている集団の食生活が異なることもあり、リコペンの摂取量が比較的多い欧米人ではリコペンの関連性を指摘しており、また一部の研究ではスペイン人やアメリカ人を対象にした調査からも β -クリプトキサンチンの有用性が指摘されている。

一方、最近になってカロテノイド摂取量と骨密度との関連を縦断的に解析した研究結果が、疫学研究で著名なフラミンガム研究のグループ

から報告された^{18,19)}。カロテノイド摂取量と4年間の骨密度変化値の関連を縦断的に解析した結果である。この研究論文では、 β -クリプトキサンチンと骨との関連は認められず、特にリコペン摂取量の多いことが骨密度低下に抑制的に働くことが報告されている。

このようにカロテノイドと骨との関連についての疫学研究は、現在世界的に見てもまだ十分な研究は行われておらず、特に血中カロテノイド値と骨との関連を縦断的に解析した研究報告は皆無である。一方、我々は世界で初めて血中カロテノイド値と骨密度との関連について縦断的に解析を行い、 β -クリプトキサンチンが骨密度の低下抑制に有用である可能性を初めて明らかにした。各被験者におけるカロテノイドの摂取量は各個人に対して実施した食事調査の結果から推定値として評価するため、実際の摂取量やまた実際に体内に取り込まれたカロテノイド量を考えると、必ずしもパラレルとは言い切れない。これに対して、血中カロテノイド値のデータは実際に体内に存在するカロテノイド量のある程度反映しているため、摂取量で評価するよりもより骨密度値との関連を詳細に評価できていると考えられる。

また我々の研究では、欧米の研究グループで骨との関連が報告されているリコペンには有意な関連が認められなかった。これは三ヶ日町研究の対象者集団においてはリコペンの摂取量が海外に比べて極めて少なく、血中濃度の分布の幅も小さいためと考えられる。同様に α -カロテンについても、ベースライン時の血中濃度が高いほど骨密度の低下が少ない傾向がみられたが、有意な関連は認められなかった。一方、ルテイン・ゼアキサンチンについては、何れの解析においても全く関連が認められなかった。三ヶ日町の調査ではカロテノイドの中ではルテインの摂取量が最も多く、また血中レベルも α -カロテンやリコペンに比べて高いにも拘わ

らず、骨との関連が認められなかったことから、これらのカロテノイドは骨の健康維持には貢献していないのではないかと考えられる。

おわりに

以上、今回の解析から、 β -クリプトキサンチンが閉経女性の骨低下症及び骨粗しょう症の発症に対して予防的に働いている可能性が明らかになった。しかしながら、 β -クリプトキサンチンが骨密度の低下予防に真に有効かは今回

の解析結果だけではまだ十分とは云えない。今後更にサンプルサイズの大きい集団で同様の検討が必要であり、また脊椎骨や大腿骨など海綿骨の割合が高い部位での調査も必要と考えられる。しかしながら、追跡研究により β -クリプトキサンチンが骨密度の低下予防に有効である可能性を示せたことの意義は極めて高いといえる。今後、この分野における更なる研究の進展に期待したい。

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

- 1) World Health Organization, "Diet, nutrition and the prevention of chronic diseases." World Health Organ Tech Rep Ser. 916: i-viii, 1-149, 2003.
- 2) Tyllavsky FA, Holliday K, Danish R *et al.*, Fruit and vegetable intakes are an independent predictor of bone size in early pubertal children. *Am J Clin Nutr.*, **79**(2): 311-317, 2004.
- 3) McGartland CP, Robson PJ, Murray LJ *et al.*, Fruit and vegetable consumption and bone mineral density: the Northern Ireland Young Hearts Project. *Am J Clin Nutr.*, **80**(4): 1019-1023, 2004.
- 4) Vatanparast H, Baxter-Jones A, Faulkner RA *et al.*, Positive effects of vegetable and fruit consumption and calcium intake on bone mineral accrual in boys during growth from childhood to adolescence: the University of Saskatchewan Pediatric Bone Mineral Accrual Study. *Am J Clin Nutr.*, **82**(3): 700-706, 2005.
- 5) New SA, Bolton-Smith C, Grubb DA *et al.*, Nutritional influences on bone mineral density: a cross-sectional study in premenopausal women. *Am J Clin Nutr.*, **65**(6): 1831-1839, 1997.
- 6) Chen YM, Ho SC, Woo JL. Greater fruit and vegetable intake is associated with increased bone mass among postmenopausal Chinese women. *Br J Nutr.*, **96**(4): 745-751, 2006.
- 7) Macdonald HM, New SA, Golden MH *et al.*, Nutritional associations with bone loss during the menopausal transition: evidence of a beneficial effect of calcium, alcohol, and fruit and vegetable nutrients and of a detrimental effect of fatty acids. *Am J Clin Nutr.*, **79**(1): 155-165, 2004.
- 8) Tucker KL, Hannan MT, Chen H *et al.*, Potassium, magnesium, and fruit and vegetable intakes are associated with greater bone mineral density in elderly men and women. *Am J Clin Nutr.*, **69**(4): 727-736, 1999.
- 9) Tucker KL, Chen H, Hannan MT *et al.*, Bone mineral density and dietary patterns in older adults: the Framingham Osteoporosis Study. *Am J Clin Nutr.*, **76**(1): 245-252, 2002.
- 10) Almeida M, Han L, Martin-Millan M *et al.*, Oxidative stress antagonizes Wnt signaling in osteoblast precursors by diverting beta-catenin from T cell factor- to forkhead box O-mediated transcription. *J Biol Chem.*, **282**(37): 27298-27305, 2007.
- 11) Jilka RL, Weinstein RS, Parfitt AM *et al.*, Quantifying osteoblast and osteocyte apoptosis: challenges and rewards. *J Bone Miner Res.*, **22**(10): 1492-1501, 2007.
- 12) Garrett IR, Boyce BF, Oreffo RO *et al.*, Oxygen-derived free radicals stimulate osteoclastic bone resorption in rodent bone *in vitro* and *in vivo*. *J Clin Invest.*, **85**(3): 632-639, 1990.
- 13) Basu S, Michaëlsson K, Olofsson H *et al.*, Association between oxidative stress and bone mineral density. *Biochem Biophys Res Commun.*, **288**(1): 275-279, 2001.
- 14) Yalin S, Bagis S, Polat G *et al.*, Is there a role of free oxygen radicals in primary male osteoporosis? *Clin Exp Rheumatol.*, **23**(5): 689-692, 2005.
- 15) Law MR, Hackshaw AK. A meta-analysis of cigarette smoking, bone mineral density and risk of hip fracture: recognition of a major effect. *BMJ.*, **315**(7112): 841-846, 1997.
- 16) Maggio D, Polidori MC, Barabani M *et al.*, Low levels of carotenoids and retinol in involutional osteoporosis. *Bone*, **38**(2): 244-248, 2006.

- 17) Yang Z, Zhang Z, Penniston KL *et al.*, Serum carotenoid concentrations in postmenopausal women from the United States with and without osteoporosis. *Int J Vitam Nutr Res.*, **78**(3): 105-111, 2008.
- 18) Sahni S, Hannan MT, Blumberg J *et al.*, Inverse association of carotenoid intakes with 4-y change in bone mineral density in elderly men and women: the Framingham Osteoporosis Study. *Am J Clin Nutr.*, **89**(1): 416-424, 2009.
- 19) Sahni S, Hannan MT, Blumberg J *et al.*, Protective effect of total carotenoid and lycopene intake on the risk of hip fracture: a 17-year follow-up from the Framingham Osteoporosis Study. *J Bone Miner Res.*, **24**(6): 1086-1094, 2009.
- 20) Sugiura M, Nakamura M, Ikoma Y *et al.*, High serum carotenoids are inversely associated with serum gamma-glutamyltransferase in alcohol drinkers within normal liver function. *J Epidemiol.*, **15**(5): 180-186, 2005.
- 21) Sugiura M, Nakamura M, Ikoma Y *et al.*, Serum carotenoid concentrations are inversely associated with serum aminotransferases in hyperglycemic subjects. *Diabetes Res Clin Pract.*, **71**(1): 82-91, 2006.
- 22) Nakamura M, Sugiura M, Aoki N. High beta-carotene and beta-cryptoxanthin are associated with low pulse wave velocity. *Atherosclerosis*, **184**(2): 363-369, 2006.
- 23) Sugiura M, Nakamura M, Ikoma Y *et al.*, The homeostasis model assessment-insulin resistance index is inversely associated with serum carotenoids in non-diabetic subjects. *J Epidemiol.*, **16**(2): 71-78, 2006.
- 24) Sugiura M, Nakamura M, Ogawa K *et al.*, Associations of serum carotenoid concentrations with the metabolic syndrome: interaction with smoking. *Br J Nutr.*, **100**(6): 1297-1306, 2008.
- 25) Sugiura M, Nakamura M, Ogawa K *et al.*, Synergistic interaction of cigarette smoking and alcohol drinking with serum carotenoid concentrations: findings from a middle-aged Japanese population. *Br J Nutr.*, **102**(8): 1211-1219, 2009.
- 26) Sugiura M, Nakamura M, Ogawa K *et al.*, Bone mineral density in post-menopausal female subjects is associated with serum antioxidant carotenoids. *Osteoporos Int.*, **19**(2): 211-219, 2008.
- 27) Sugiura M, Nakamura M, Ogawa K *et al.*, Dietary patterns of antioxidant vitamin and carotenoid intake associated with bone mineral density: findings from post-menopausal Japanese female subjects. *Osteoporos Int.*, **22**(1): 143-152, 2011.
- 28) Sugiura M, Nakamura M, Ogawa K, Ikoma Y, Yano M. High serum carotenoids associated with lower risk for bone loss and osteoporosis in post-menopausal Japanese female subjects: prospective cohort study. *PLOS ONE*, **7**(12): e52643, 2012.
- 29) Yamaguchi M, Uchiyama S. Effect of carotenoid on calcium content and alkaline phosphatase activity in rat femoral tissues *in vitro*: the unique anabolic effect of beta-cryptoxanthin. *Biol Pharm Bull.*, **26**(8): 1188-1191, 2003.
- 30) Yamaguchi M, Uchiyama S. beta-Cryptoxanthin stimulates bone formation and inhibits bone resorption in tissue culture *in vitro*. *Mol Cell Biochem.*, **258**(1-2): 137-144, 2004.
- 31) Uchiyama S, Sumida T, Yamaguchi M. Oral administration of beta-cryptoxanthin induces anabolic effects on bone components in the femoral tissues of rats *in vivo*. *Biol Pharm Bull.*, **27**(2): 232-235, 2004.

桜花抽出物の抗糖化作用および美肌作用

下田 博司 (SHIMODA Hiroshi) *

* オリザ油化株式会社 研究開発部

Key Words：サクラ・カフェオイルグルコース・糖化・線維芽細胞・角質・シワ

はじめに

バラ科 (Rosaceae) のサクラはサクラ属 (*Prunus*) に分類され、世界に約 200 種、日本においても約 25 種が自生している。また、果樹、花木で多様な種が栽培されている。サクラの樹皮 (桜皮) は解毒、鎮咳薬として用いられるが、一部の栽培品種の花や葉は加工食品として利用されている。近年、タンパク質のアミノ基と還元糖のアルデヒド基との非酵素的反応で生成する最終糖化生成物 (AGEs: Advanced Glycation End Products) が皮膚の老化に深く関与していることが明らかになり、アンチエイジングを志向したスキンケア材料の開発が盛んである。

著者らは、京都薬科大学生薬学分野 (吉川雅之教授) とサクラ [神奈川県産八重桜 (関山), *P. lannesiana* Wils. cv. *sekiyama*] の成分研究を行い、ケイヒ酸グルコシド誘導体やフラボノールグルコシドを見出している。また、*in vitro* での抗糖化作用成分の評価、線維芽細胞やマウスでの作用特性、さらにはヒトにおける作用評価も行った。本稿では、これら桜花エキスの抗糖化作用やアンチエイジング作用について、ヒトにおける評価結果も含めて紹介する。

1. サクラ花部の含有成分

桜花エキスは、ヤエザクラの花部を含水エタノールで抽出して得られたエキスである。これまでに図 1 に示すように、ケイヒ酸グルコシド誘導体 3 種とフラボノールグルコシド 4 種を単離同定している¹⁾。これらの中で 1-O- カフェオイルグルコースは主成分であり、エキス中に 10% 以上含有されていた。

2. AGEs 産生抑制作用

桜花エキスと含有成分について、D- グルコースとアルブミンの非酵素的反応で生じる蛍光性の AGEs (crosslines や vesperlysines と考えられる) の生成に及ぼす作用を検討した。その結果、表 1 に示すように、エキス、ケイヒ酸グルコシド誘導体 (1-3)、フラボノールグルコシド (4-7) とともに AGEs の生成を抑制した。ケイヒ酸グルコシドの中では主成分である 1-O- カフェオイルグルコース (1) が最も強い抑制活性を示した。一方、フラボノールグルコシド (4-7) の活性は 1-3 より強く、なかでもケルセチングルコシド類 (5, 7) は、ケンフェロールグルコシド類 (4, 6) より強い活性を示した。それぞれの成分の桜花エキス中

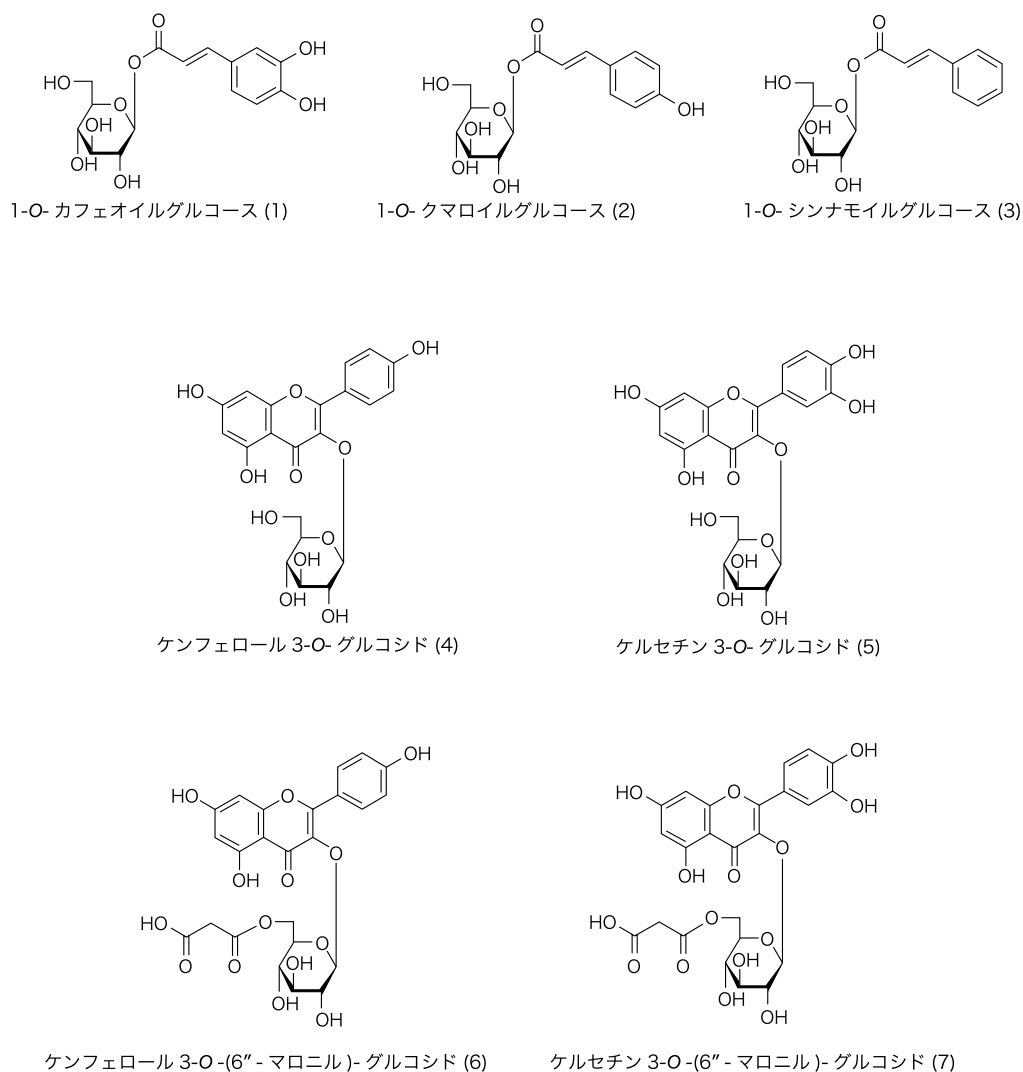


図1 桜花エキスの含有成分

表1 桜花エキスおよび含有成分の AGEs 生成抑制作用

	AGEs 生成抑制率 (%)		
	30 (μg/mL)	100	300
桜花エキス	-9.9 ± 0.6	15.1 ± 0.7**	42.6 ± 3.2**
1	19.5 ± 0.3**	25.0 ± 0.3**	30.0 ± 0.4**
2	-8.9 ± 0.1**	-3.7 ± 0.1**	11.6 ± 0.1**
3	-7.8 ± 0.1	5.7 ± 0.1	23.3 ± 0.4**
4	19.4 ± 0.1**	45.0 ± 0.5**	80.3 ± 0.7**
5	49.8 ± 0.7**	74.2 ± 1.1**	100.8 ± 0.6**
6	20.5 ± 0.3**	50.8 ± 0.4**	91.7 ± 1.7**
7	43.7 ± 0.7**	74.6 ± 0.7**	103.9 ± 3.6**
アミノグアニジン	18.1 ± 1.1	42.6 ± 1.7**	67.7 ± 1.6**

抑制率は平均値と標準誤差で示した (n=3)。アスタリスクは、サンプル非処理群との有意差 **: $p < 0.01$ を表す。

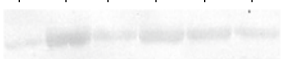
Sample	-	-	CBE		CaG		(μg/mL)
			10	100	1	10	
Glyoxal	+	+	+	+	+	+	
AGEs							
GAPDH							

図2 桜花エキス (CBE) および 1-O- カフェオイルグルコース (CaG) のグリオキサルによる線維芽細胞内 AGEs 生成に及ぼす作用

の含有量と活性を鑑みると、1 のエキスの抗糖化作用への寄与が高いと考えられた。そこで、桜花エキスと 1 について、線維芽細胞内の AGEs 生成に及ぼす作用を調べた。

40 歳日本人女性正常皮膚由来二倍体線維芽細胞 (TIG-108) をグリオキサール (400 μM) とサンプル存在下で 5 日間培養した。その後、細胞を回収して抗 AGE 抗体 (6D12) を用いたウェスタンブロッティング法により、AGEs [主に carboxymethyl lysine (CML)] の検出を行った。その結果、濃度依存性はみられなかったが、桜花エキス (CBE, 10 および 100 μg/mL) に AGEs の生成抑制が認められた (図 2)。また、1 (CaG) にも 1 および 10 μg/mL で抑制作用が認められた。以上の結果より、桜花エキスとその主成分は細胞レベルでも AGEs の生成を抑制することが判明した。

3. AGEs による線維芽細胞のアポトーシスに及ぼす作用

前述の線維芽細胞に AGEs の一つである CML-collagen とサンプルを添加し、24 時間培養後にアポトーシスをカスパーゼ 3/7 活性を指標に検出した。試験の結果、桜花エキス (10 μg/mL) に、カスパーゼ 3/7 活性の低下が認められ、CML-collagen によるアポトーシスの抑制作用を有することが明らかになった。含有成分では、ケンフェロール 3-O- (6"-マロニル)-グルコシド (6) を除く成分にアポトーシスの抑制が認められた。ケイヒ酸グルコシド誘導体 (1-3) の AGEs 生成抑制作用はフラボノールグルコシド (4-7) より弱かったが、AGEs による線維芽細胞の傷害に対しては、桜花エキスの活性に対する寄与がより高くなると考えられた。

次に、桜花エキスの *in vivo* における真皮細胞のアポトーシスに及ぼす作用を検討した。マウスに桜花エキス (10 および 100 mg/kg) を 1 日 1 回 10 日間経口投与し、後頭部皮内に CML-collagen (100 μg/100 μL) を注射した。Normal 群には、collagen を投与した。21 時間後に、桜花エキスの最終投与を行い、その 3 時間後に皮内投与部位を摘出した。固定、切片作製後、TUNEL 染色を行って陽性細胞数を計測

表 2 桜花エキスおよび含有成分の CML-collagen による線維芽細胞アポトーシスに及ぼす作用

	カスパーゼ 3/7 活性の抑制率 (%)		
	1 (μg/mL)	3	10
桜花エキス	-	-	61.8 ± 2.6*
1	26.2 ± 0.5*	37.6 ± 1.2*	72.2 ± 2.7*
2	17.2 ± 0.5	7.1 ± 0.2	51.1 ± 1.9*
3	-11.8 ± 0.3	19.7 ± 0.9	48.6 ± 2.9*
4	-0.7 ± 0.1	27.9 ± 1.1	100.7 ± 4.2**
5	44.2 ± 1.5*	39.0 ± 1.1*	121.5 ± 5.4**
6	-18.9 ± 0.6	-17.3 ± 0.6	10.5 ± 0.5
7	21.8 ± 0.7	36.6 ± 1.4*	98.4 ± 4.4**

抑制率は平均値と標準誤差で示した (n=5)。アスタリスクは、サンプル非処理群との有意差 **: $p < 0.01$, *: $p < 0.05$ を表す。

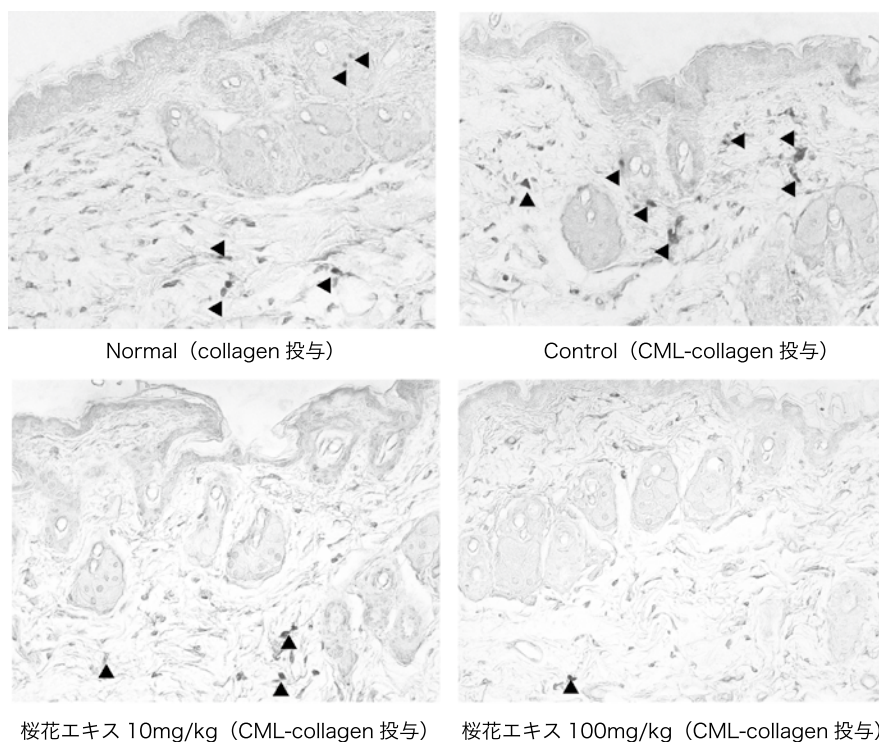


図3 桜花エキスの CML-collagen による真皮内細胞のアポトーシスに及ぼす作用
(× 400 倍, ▲: TUNEL 染色陽性細胞)

した。CML-collagen の投与により、真皮の TUNEL 染色陽性細胞数は増加した(図3)。これに対し、桜花エキスは用量依存的に陽性細胞数を減少させことから(表3), 桜花エキスは *in vivo* においても CML-collagen による真皮の線維芽細胞のアポトーシスを抑制することが判明した²⁾。

表3 桜花エキスの CML-collagen 誘発真皮細胞アポトーシスに及ぼす作用

	投与量 (mg/kg)	TUNEL 染色陽性 細胞数 (cells/mm ²)	抑制率 (%)
Normal	-	27.2 ± 1.7	-
Control	-	36.4 ± 10.6	-
桜花エキス	10	22.7 ± 5.4	149
	50	14.5 ± 2.9	238
	100	8.8 ± 1.7*	300

平均値±標準誤差 (n=3), *: $p<0.05$

4. 糖化線維芽細胞のコラーゲン格子形成に及ぼす作用

線維芽細胞をコラーゲン溶液中で培養すると、ゲル状の格子を形成する。また、糖化された線維芽細胞が形成する格子は、脆弱で崩れやすいことが報告されている。著者らは、線維芽細胞 (TIG-108) をグリオキサール (400 μM) と

CBE または、1-*O*- カフェオイルグルコース (1) の共存下で5日間培養した後、コラーゲン格子の形成について評価を行った。グリオキサールの処理により、格子の形成量は未処理と比較して減少した(図4)。これに対し、CBE (10 および 100 μg/mL) 共存下では、凝縮した強固な格子が形成された。さらに、1 の存在下では格子の形状も拡大した。以上の結果より、CBE や 1 は糖化された線維芽細胞のコラーゲン格子

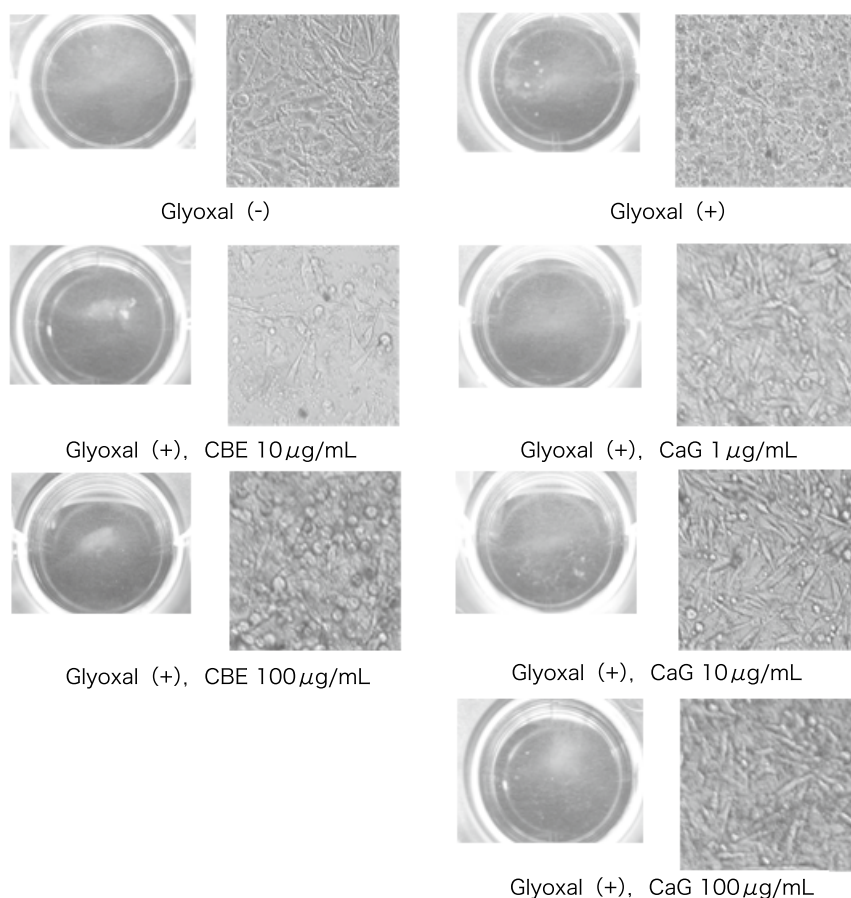


図4 桜の花エキス (CBE) および 1-O- カフェオイルグルコース (CaG) の、糖化線維芽細胞のコラーゲン格子形成に及ぼす作用

左：肉眼像，右：鏡検像 (×400 倍)

形成能を回復させることが判明した。

5. コラーゲン産生促進作用

維芽細胞 (TIG-108) に対して、CBE (30, 100 $\mu\text{g/mL}$) を3日間作用させた後、細胞外に分泌され培養プレートに付着したI型コラーゲンをウェスタンブロッティング法で検出した。一方、細胞内のI型コラーゲン発現については、ウェスタンブロッティング法でタンパクを、RT-PCR法でmRNAをそれぞれ調べた。その結果、図5 (左) に示すように、分泌I型コラーゲン量はCBE (30, 100 $\mu\text{g/mL}$) 処理に

より増加した。また、細胞内のI型コラーゲンもCBE (10, 30 $\mu\text{g/mL}$) 処理により増加した。この時、mRNAレベルでも発現量の増加が確認された (図5 右)。含有成分についても、RT-PCRでI型コラーゲンのmRNA発現に及ぼす作用を調べたが、1や5には発現促進がみられなかったことから、ポリフェノール以外の水溶性成分がコラーゲン増加に関与しているものと考えられる。

次に、糖化していない線維芽細胞とコラーゲンによるコラーゲン格子形成に及ぼす作用を調べた。その結果、CBE無添加群ではリング状でゲル質のマトリックスが形成された (図6)。

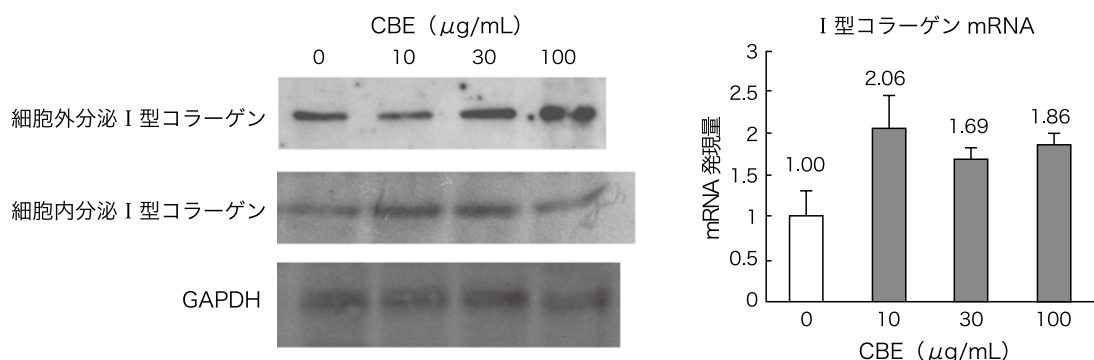


図5 桜の花エキス (CBE) の線維芽細胞における I 型コラーゲン産生促進作用
左: ウェスタンブロッティング, 右: RT-PCR, 平均値±標準誤差 (n=4)

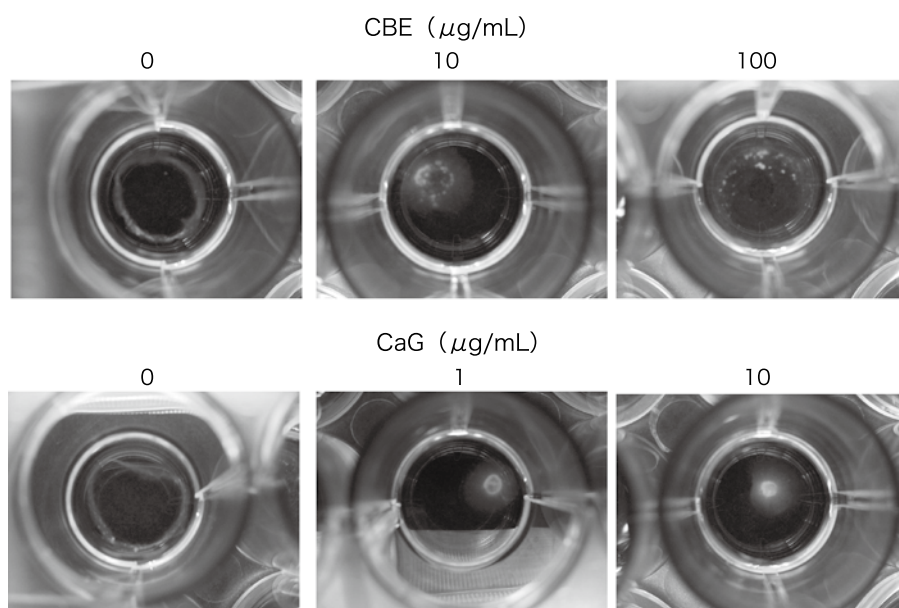


図6 桜の花エキス (CBE) と 1-O- カフェオイルグルコース (CaG) の正常線維芽細胞におけるコラーゲン格子形成促進作用

一方, CBE の共存化で培養した線維芽細胞にコラーゲンを添加したところ, 格子の凝集が認められた。この現象は, CBE の主成分 1 を線維芽細胞に作用させたときに, より顕著に認められた。以上の結果より, CBE はコラーゲン産生を促進するだけではなく, 産生されたコラーゲンと線維芽細胞による真皮マトリックスの形成を促進するものと考えられる。

6. ヒトにおける摂取時の抗糖化作用および肌質指標に及ぼす影響

日本人女性 (42 から 57 歳, 10 名 2 群) を対象にプラセボ対照二重盲検試験を行った。被験者に桜花エキス (150 mg) を 1 日 1 回朝食後に 8 週間摂取させ, AGEs 量, 皮膚粘弾性, 皮膚水分量, 皮膚水分蒸散量, キメのレプリカ解析および顔面画像解析を行った。摂取 8 週間後に前腕部の皮膚 AGEs 量を, 蛍光分光方式 AGE

リーダーを用いて測定した結果、桜花エキス摂取群において AGEs 量が約 7% 有意に低下した (図 7 左)。プラセボ群では約 3% の低下が見られたが、有意差は認められなかった。生体内

AGEs 量は 20 歳から 80 歳にかけて 1.5 から 2.5 に増加し、45 歳で中間値の 2.0 となることが報告されている³⁾。そこで、桜花エキス摂取群を初期 AGEs 量が 2 以上あるいは 2 未満に分類し

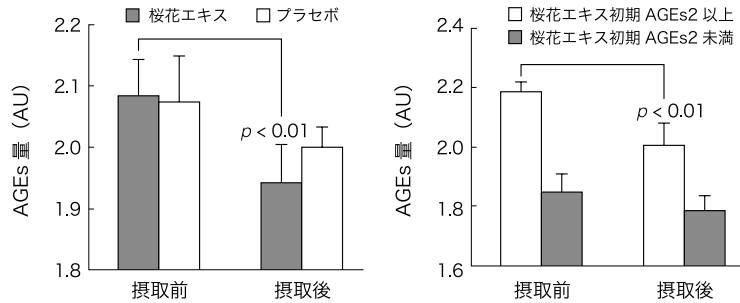


図 7 桜花エキス摂取による皮膚の AGEs に及ぼす作用

平均値±標準偏差 (n=10), 左: 摂取前後およびプラセボ群との比較, 右: 桜花エキス群を摂取前の AGEs 量で層別分類した際の摂取前後の比較

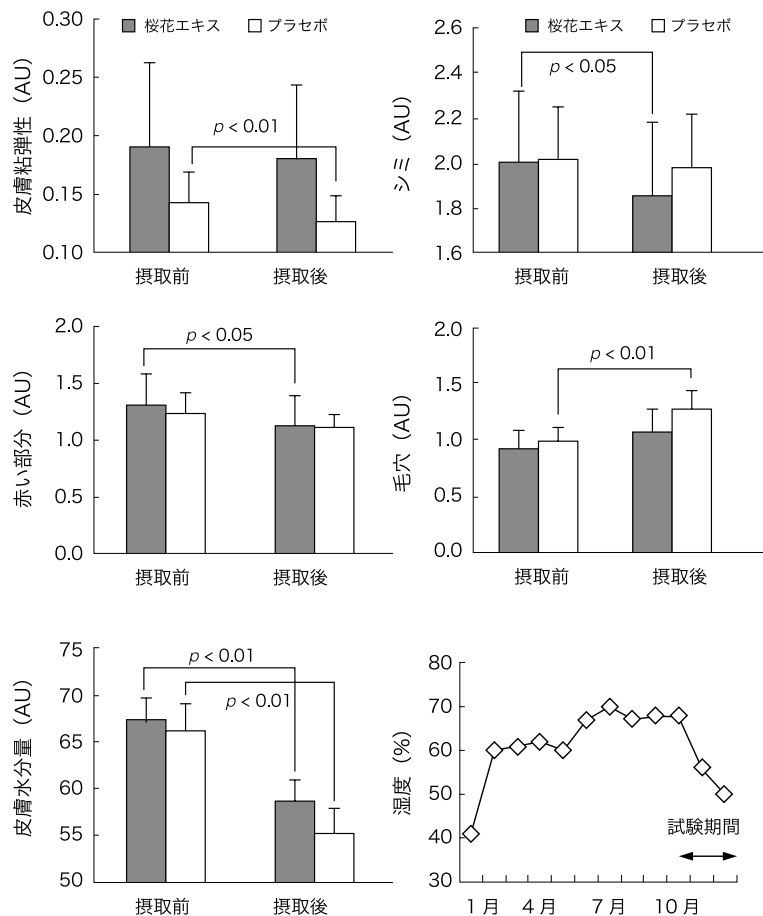


図 8 桜花エキス摂取による皮膚指標の変化および試験期間中の湿度推移
平均値±標準偏差 (n=10), ■: 桜花エキス摂取群, □: プラセボ群

て層別解析を行った。その結果、初期 AGEs 量が 2 以上のグループで AGEs 量が約 8% 有意に低下した。一方、初期 AGEs 量が 2 未満のグループでは有意な変化は見られなかった（図 7 右）。

皮膚粘弾性の評価では、プラセボ群で摂取 8 週間後に約 13% 有意に低下した（図 8）。これに対し、桜花エキス摂取群では約 6% 粘弾性が低下したものの有意な変化ではなかった。次に VISIA Evolution を用いて顔面画像解析を行い、肌のシミと赤い部分の変化を測定した。その結果、桜花エキス摂取群において、シミで約 7%、赤い部分で約 15% それぞれ有意な低下が認められた。これに対し、プラセボ群では有意な変化は見られなかった。

桜花エキスは *in vitro* 実験において、チロシナーゼ阻害活性やメラニン生成抑制活性を示すことが確認されていることから、これらの作用がシミと赤みの軽減に寄与した可能性が考えられる。また、毛穴の変化では、桜花エキス摂取群では有意な変化は認められなかったが、プラセボ群では毛穴が約 20% 有意に増加した。したがって、桜の花エキスは毛穴の増加を抑える可能性が示唆された。さらに、桜花エキス摂取群およびプラセボ群の両群で、皮膚水分量の有意な低下が認められた。低下率は桜花エキス摂取群で約 13%、プラセボ群で約 16% であり、プラセボ群の方が大きかった。試験は 2010 年 10 月中旬から 12 月中旬にかけて実施された。この時期は湿度が急激に低下し、1 年の中でも湿度が低い時期にあたる。したがって桜花エキス摂取群およびプラセボ群の両群で皮膚水分量が有意に低下したのは、湿度変化の影響を受けたからと考えられる。しかしながら桜花エキス摂取群の低下率はプラセボ群の低下率より小さかったため、桜の花エキスには保湿作用を有するものと考えられた。

その他、アンケートの集計の結果、桜花エキス摂取群およびプラセボ群の両群で、肌のすべ

すべ感のスコアが有意に上昇していた（データ不掲載）。上昇率は桜花エキス摂取群で 200%、プラセボ群で 186% であり、桜の花エキス群の方が高かった。したがって、桜の花エキスには肌のすべすべ感を改善する作用があると考えられた。

7. ヒトにおける塗布時の抗糖化作用

真皮の AGEs は加齢とともに増加し、皮膚弾力の低下やくすみの原因の一つと考えられている。また、表皮中にも AGEs は存在し、肌のキメの乱れや角層の肥厚に影響している。表皮の AGE 化に関してはまだ不明な点も多いが、真皮と表皮の AGE 化の挙動が異なるとの報告もあり、真皮だけでなく表皮 AGEs へのアプローチも必要であると言える。そこで血糖値が比較的高めの 60 代男性の前腕部の角層をテープストリッピングにて採取し、桜花エキスを含む水溶液に 1 日浸漬した。AGEs 量を蛍光ラベル化抗体で検出し、顕微鏡観察を行った結果、桜花エキス処理により AGEs 量（赤色部）が減少していることが判明した（図 9）。

次に 30 代女性の前腕部から得た角層を、桜花エキスを含む水溶液と糖化作用を有するグリオキサールの混液に 3 日間（37℃）浸漬した後、AGEs の蛍光画像を取得した。その結果、グリオキサール処理により AGEs 量が増

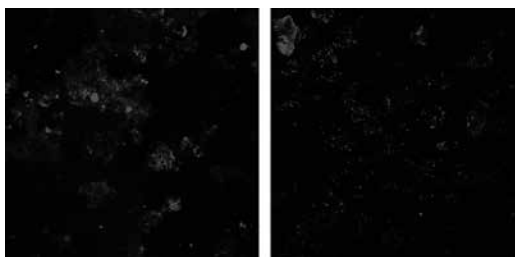


図 9 桜花エキスによる角層 AGEs の減少

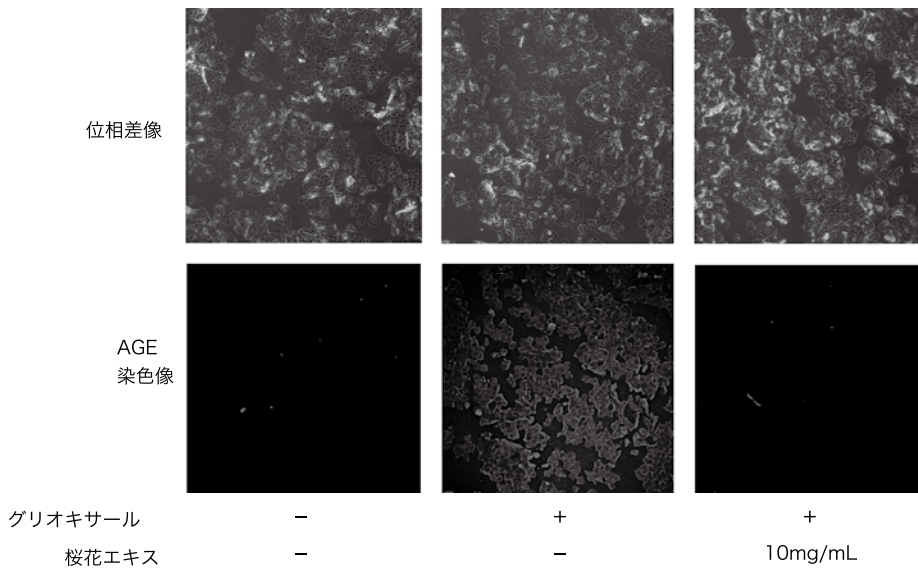


図 10 桜花エキスによる角層 AGEs 産生阻害作用

加したのに対し、グリオキサールと桜花エキスの混液処理ではグリオキサール未処理と同程度にまで AGEs 量が減少した（図 10）。すなわち、表皮角層内での AGEs 産生を桜花エキスが阻害したものと考えられる。以上の結果より、桜花エキスは真皮のみならず角層中の AGEs に対しても除去作用と産生阻害作用を有することが示された。

8. ヒトにおける塗布時の抗しわおよび保湿作用

ヨーロッパ人女性健常者 40 名（35 歳以上）を対象に、桜花エキス（0.125%）配合ジェルおよびプラセボジェルをハーフフェイスで 1 日 2 回 1 ヶ月間塗布した。その後、シワ画像の解析、角層水分量および水分蒸散量の測定を行うと

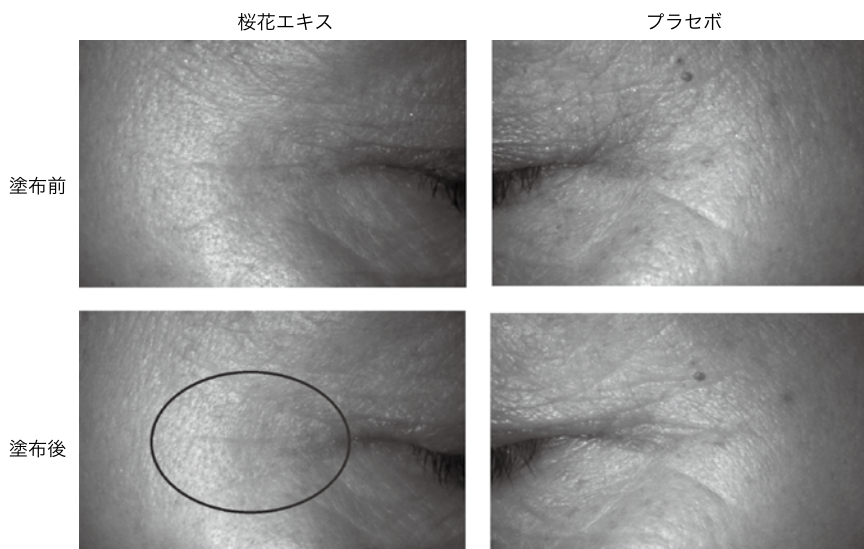


図 11 桜花エキスによる目じりのしわの改善

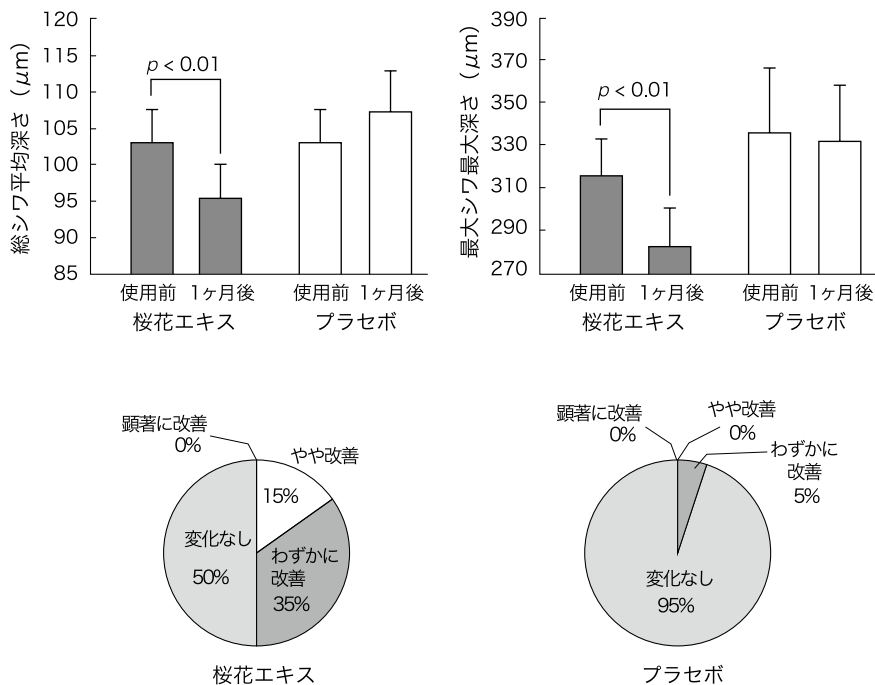


図 12 桜花エキスによるしわ改善作用
 平均値±標準誤差 (n=20)

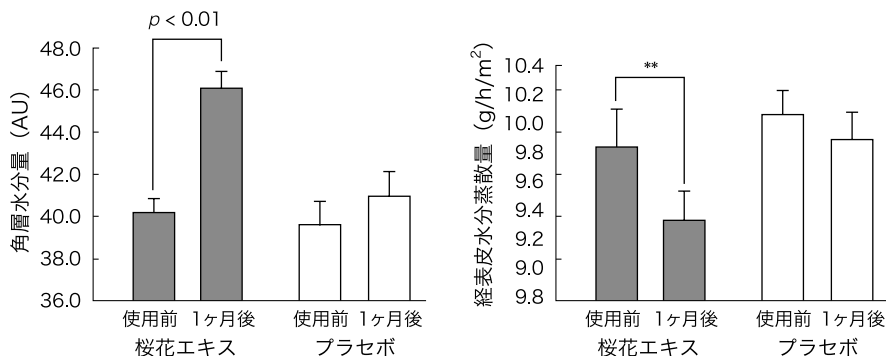


図 13 桜花エキスによる肌水分および肌質の改善作用
 平均値±標準誤差 (n=20)

もに、皮膚科医による肌診断およびアンケート調査を実施した。試験の結果、図 11 の写真に示すようにプラセボと比較して桜花エキスによる目じりのしわの改善が認められた。シワ三次元解析装置 (Primos 3D/GFMesstechnik 社) を用いて、総シワ平均深さ (測定範囲内のシワの平均の深さ) および最大シワ最大深さ (測定範囲

内で最大のシワの最大の深さ) の変化を解析した結果、図 12 に示すようにそれぞれのしわ指標において有意な改善が認められ、有効事例は被験者の半数に達した。一方肌水分指標では、角層の水分量や肌表面からの水分蒸散量が改善されるとともに、肌質の改善が認められた (図 13)。さらに、アンケートの結果、すべての項

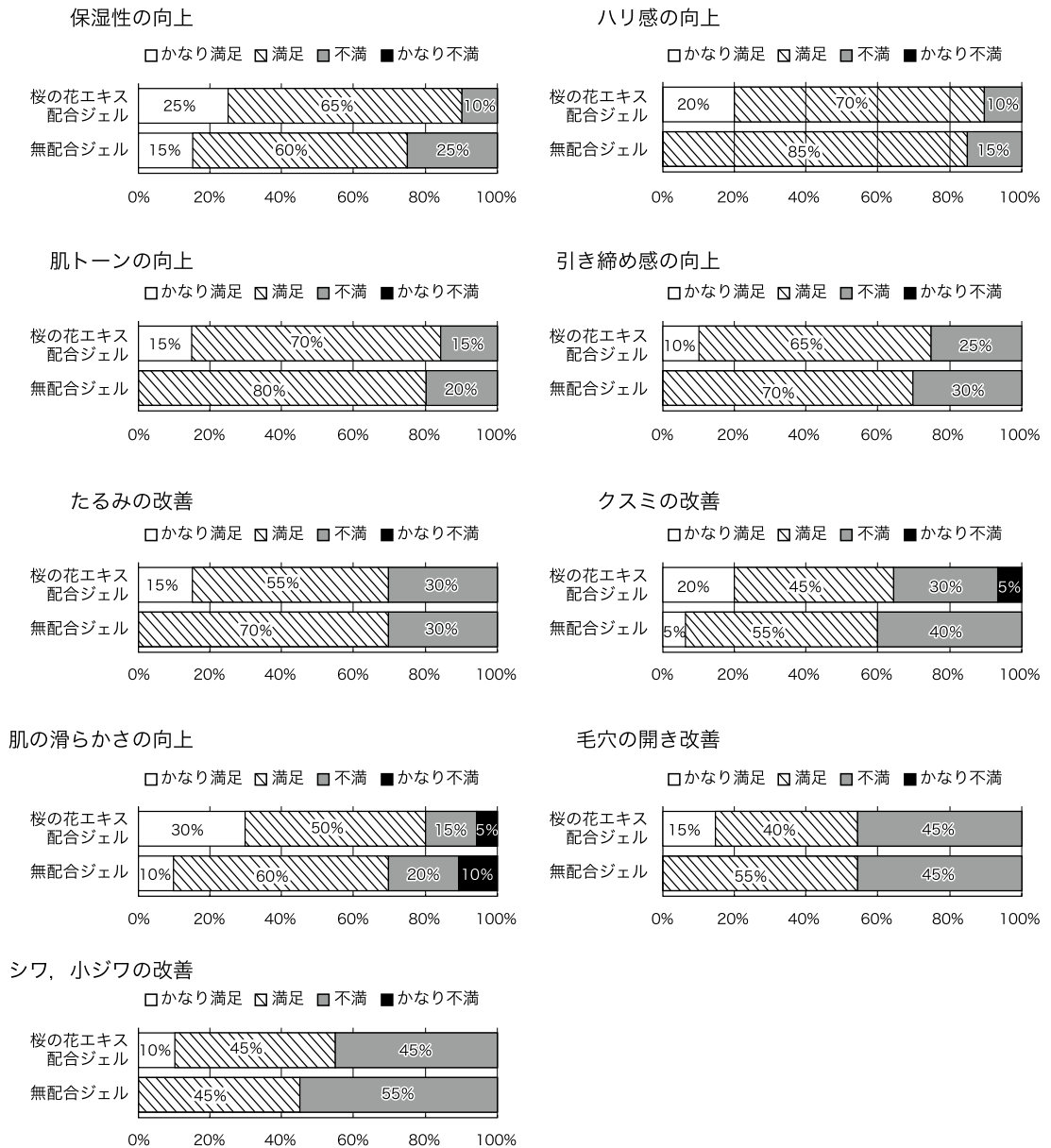


図 14 桜花エキス塗布による肌質の改善作用（アンケート）

目でプラセボと比較して使用実感の改善が認められた（図 14）。以上の結果より、桜花エキスは糖化抑制作用のほかにも、塗布によりしわや肌水分量を改善する作用を有することが明らかになった。

おわりに

以上紹介したように、桜花エキスは抗糖化作用に加えコラーゲン産生に対してもポジティブな作用を有する。また、摂取時、塗布時の両方において、ヒトにおける有効性を確認している。さらに安全性では、単回投与試験、28日間反復投与試験、変異原性試験、眼刺激性試験、皮

膚一時刺激試験，パッチテスト，皮膚累積刺激試験および感作性試験により，その安全性を確認している。これらのエヴィデンスをもとに，上市から3年が経過した桜花エキ스는，美容食

品や化粧品への配合例が急速に増加してきている。今後，海外市場も視野に入れたさらなる普及を目指していきたい。

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

- 1) Shimoda H., Nakamura S., Morioka M. *et al.* Effect of cinnamoyl and flavonol glucosides derived from cherry blossom glowers on the production of advanced glycation end products (AGEs) and AGE-induced fibroblast apoptosis. *Phytotherapy Res.* **25**, 1328-1335 (2011).
- 2) 下田博司 5 サクラ 糖化による疾患と抗糖化食品・素材 米井嘉一監修 シーエムシー出版社 pp. 195-200 (2010).
- 3) Lutgers H.L., Graaff R., Links T.P., *et al.*, Skin autofluorescence as a noninvasive marker of vascular damage in patients with type 2 diabetes. *Diabetes Care.* **29**, 2654-9 (2006).

クチナシ黄色素と健康

ークロセチンの生理機能についてー

海貝 尚史 (UMIGAI Naofumi) *

* 理研ビタミン株式会社 ヘルスケア部

Key Words：クチナシ黄色素・クロセチン・眼精疲労・睡眠障害・身体的疲労

はじめに

食品製造において着色は重要な意味を持つ。美しい色彩は、目を楽しませ食欲を刺激し、消費者の購買意欲を引き出す。また、多くの加工食品製造において、原料における色のぼらつきの補正、製造加工段階での退色・変色による色調変化の補正など、品質を一定に保つことを目的に着色料が使用されている。食品に使用される着色料には、化学的に合成された色素を用いた合成着色料や植物等から抽出された色素を用いた天然の着色料がある。天然着色料は、植物等を原料としていることから消費者の印象が良く、合成着色料よりも好まれる傾向がある。

一方、天然由来の色素成分であるカロテノイドやアントシアニンには、様々な薬理作用があることが明らかとなっており、健康に寄与する機能性色素としても注目を集めている。そのため、天然色素は単なる着色目的として使用されるだけでなく、健康の維持・増進を目的にサプリメントなどの健康食品分野に、その用途を拡大してきている。クチナシ黄色素も健康分野へと用途を広げてきた天然色素の一つである。本稿では、これまでに報告されたクチナシ黄色素の主成分であるクロセチンの健康機能を中心に紹介する。

1. クチナシ黄色素の歴史

クチナシは、日本では本州から沖縄県にかけて分布し、中国、台湾、ベトナムなどにわたって自生している常緑の灌木である（図1）。クチナシ果実で食品を色づけることは古くからおこなわれており、日本人にとっては馴染み深い色素といえる。江戸時代初期に原本が成立した「信長公記」にもクチナシ果実で染めた「染飯（そめいい）」という食品に関する記述が残されている。染飯は「くちなしの実をきざんで水に浸して得た黄色い液に、もち米を一晩浸したのち蒸したもの」である¹⁾。駿河の国の瀬戸（現



図1 クチナシの果実

在の静岡県藤枝市)の名物料理として旅人に人気があったようで「信長公記」以外にも「東海道名所記」や「東海道中膝栗毛」など東海道を題材とした書物において染飯に関する記述がみつけられる。

クチナシの果実は、着色料としてだけでなく生薬としても歴史が古く、鎮静、消炎、止血、解熱薬として利用されてきた。現在の日本薬局方にもサンシシ(山梔子)として記載されており、黄連解毒湯などの漢方薬に配剤されている。このサンシシの薬効成分の一つとして考えられているのが、色素成分のクロセチンである。

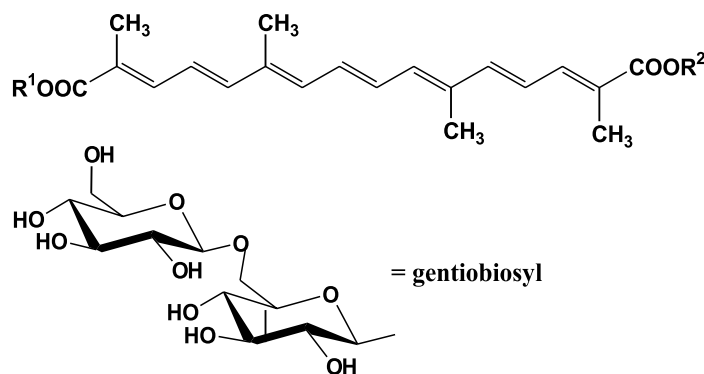
2. クロシンとクロセチン

クチナシ黄色素は、食品添加物公定書において「クチナシの果実から得られた、クロシン及びクロセチンを主成分とするもの」と定義されている。クロセチンは、カロテノイドの一種であり、カロテノイド骨格の末端が欠落した構造を示すアボカロテノイドに分類される(図2)。

カロテノイドは、8個のイソプレレン(C5)単位が結合して合成されており、炭素数40(C40)の化合物を基本構造としている。そのため両末

端の欠落により炭素数が20となっているクロセチンは、代表的なカロテノイドであるβ-カロテン(C40)に比べて小さな構造であり、分子量が3分の2程度となっている。また、両末端に親水性のカルボキシル基を有することから、一般的なカロテノイドが水などの極性溶媒に溶けにくく非極性溶媒に溶ける性質を示すのに対し、クロセチンは、塩基性という条件がつくものの極性溶媒にも溶解する両親媒性を示す珍しいカロテノイドである。一方、クロシンは両カルボキシル末端にゲンチオピオースやグルコース等が結合したクロセチン配糖体のことである。糖が結合した構造のため、一般的なカロテノイドとは反対に、クロシンは極性溶媒に溶解し非極性溶媒に溶けにくい性質を示すカロテノイドであり、こちらもユニークなカロテノイドといえる。水溶性のため着色料としての使い勝手がよく、市場に流通するクチナシ黄色素ではクロシンを主成分とするものが多い。

クチナシ黄色素は、栗加工品、菓子、飲料、惣菜など幅広い食品の色付けに用いられているが、その中でも多くが中華麺(即席麺)の色調調整のために使用されている。中華麺はその製造過程において、アルカリ性のかん水を添加す



Crocin : $R^1 = R^2 = \text{gentiobiosyl}$

Crocetin : $R^1 = R^2 = \text{H}$

図2 クロシンとクロセチンの構造

る。従って、色調調整にクロシンを主成分とするクチナシ黄色素を用いても、麵中でクロシンがかん水により加水分解され、製品の段階ではクロセチンとして存在していることが報告されている²⁾。このことから、日本人の多くは、クロシンよりもクロセチンを日常的に摂取していると考えられる。

3. クロシンとクロセチンの吸収

着色という視点でみれば、色素の役割は食品の見た目を良くすることであり、食べられると同時にその役割を終えることになる。一方、健康への寄与を考えた場合、体内に吸収されてから作用することになるため、食後に色素がどのように吸収されるかを把握することは重要である。クロシンとクロセチンについても、経口摂取後の体内への吸収に関する研究がおこなわれている。

マウスを用いた経口投与試験では、クロセチンは速やかに吸収され、その一部がグルクロン酸抱合されることが明らかとなった³⁾。クロセチンの吸収は早く、同様の実験を行ったβ-カロテンやルテインと比較して短時間で最高血中濃度に到達する。一方、クロシンを経口摂取しても、血液中からはクロセチンのみが検出された。このことは、クロシンは消化管内で加水分解されクロセチンに変換された後、体内へと吸収されることを示している。また、ラットにおいても、腸管でクロシンの大部分が吸収されずそのまま排出され、一部がクロセチンとして体内に吸収されることが明らかにされている⁴⁾。さらに、ヒトにおいても、クロシンを経口摂取すると、血液中からクロセチンが検出されることが確認された⁵⁾。クロシンの薬理作用について多くの報告がなされているが、体内への吸収過程を考慮すると、その活性本体はクロセチンであるといえる(図3)。また、クロセチンは

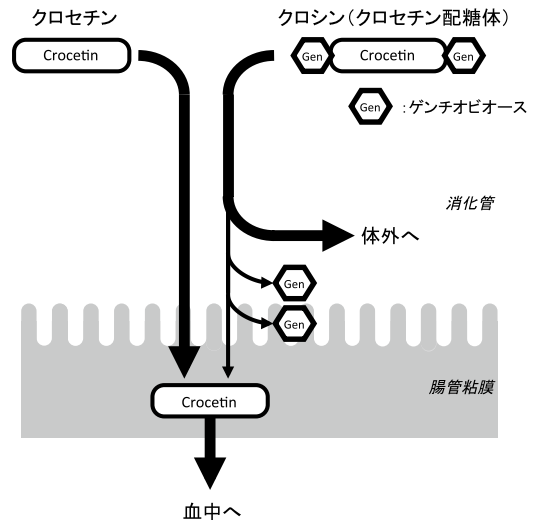


図3 クロシンとクロセチンの吸収

ヒトにおいても、速やかに吸収されることが明らかとなっており^{6,7)}、健康機能を考えた場合は、配糖体であるクロシンよりもクロセチンを摂取するほうが好ましいと考えられる。

クロセチンには抗酸化作用をはじめに種々の健康に役立つ機能が知られているが⁸⁾、近年では「疲労」に関係するクロセチンの機能性が注目されている。

4. 眼精疲労改善効果

眼精疲労とは、眼を持続的に使用したとき、健常者では疲れない程度でも疲れて、眼の重圧感、頭重感、視力低下、ときには複視などを訴え、はなはだしいときには、悪心・嘔吐まで来す状態を指す⁹⁾。近年、IT機器の普及に伴い、職場・学校・家庭を問わず、コンピューターや携帯電話の画面を見つづけるなど、眼を酷使する環境となっている。そのため、眼精疲労を訴える人が増加しており、その対応が求められている。クロセチンには、眼の血流改善作用や抗炎症作用が報告されており^{10,11)}、眼精疲労の改善にも寄与することが期待されることから、その効果を検証した。

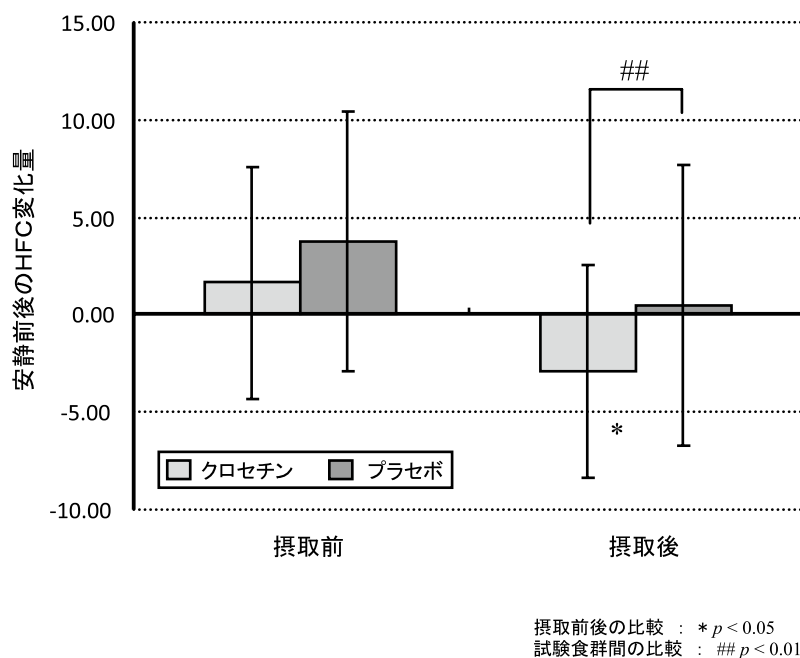


図4 クロセチンの眼精疲労改善効果

眼科医による診察により眼精疲労であると判断された男女13名(26眼)を対象に、摂取期間を4週間、クロセチンの摂取量を1日あたり7.5mgとしたプラセボ対照二重盲検クロスオーバー比較試験を実施した¹²⁾。評価は試験食摂取前後の検査日に、調節微動高周波成分の出現頻度(high frequency component; HFC)を測定することで行った。HFCは毛様体筋の活動状態を反映しており、この指標を用いることで他覚的に眼精疲労を評価することが可能となる。

被験者は検査日に1時間のVDT (visual display terminal) 作業を行うことで眼に負荷をかけた。VDT作業前後、及び安静休息後のHFC値を測定し、その変化を比較することで眼精疲労を評価した。眼の疲れを訴える人では、VDT作業を行うと、その作業後に休息時間を与えてもHFC値が低下しないどころか、かえって数値が上昇し、眼の疲れが増大することが報告されている¹³⁾。本試験でも、試験食摂取前においては、クロセチン、プラセボの両群ともに安静後のHFC値が上昇しており、被験者が

眼精疲労状態にあることを示した。しかしながらクロセチンを4週間摂取することにより、安静前後のHFC値変化量が摂取前と比較して有意に低下した(図4)。また、群間比較においても有意に低い値を示した。このことから、クロセチンの摂取は、毛様体の緊張状態の緩和を促し、眼の疲労回復を促進することが示唆された。作用機序として、クロセチンの抗酸化作用や眼血流改善作用により、毛様体筋を栄養する微小循環動態が改善され、毛様体筋の緊張が緩和したことが考えられる。また、アンケート調査では、クロセチンを摂取することにより、睡眠の質に関する自覚症状が改善された。長時間のVDT作業に従事している人は、身体的・精神的な症状と同時に、入眠障害や中途覚醒、早朝覚醒といった睡眠障害を自覚しているという調査結果もあり、眼精疲労と睡眠の関係が指摘されている¹⁴⁾。睡眠の質が向上すると、身体的および精神的な疲労感は改善すると考えられるため、睡眠の質の改善が眼精疲労症状の緩和に寄与している可能性も示唆された。

5. 睡眠改善効果

近年、睡眠に不満を感じている人が増加している。疫学調査では、日本人の5人に1人が、快適な眠りが得られないなど、睡眠になんらかの問題を抱えていることが報告されている¹⁵⁾。不眠とは、入眠障害、睡眠の維持困難、早朝覚醒、熟眠障害といった症状により特徴づけられる、不十分あるいは質の悪い睡眠のことであり、睡眠障害に苦しむ人の多くはこれらのうちの1つ、あるいは複数の症状に悩まされている¹⁶⁾。これらの症状により十分な睡眠が得られなくなると、日中でも強い眠気を感じて集中力の低下を招き、作業能率の低下や重大な事故を引き起こす可能性がある。さらに、自律神経に失調を来とし、高血圧や動脈硬化などの原因となることも指摘されている¹⁷⁾。

睡眠を改善するために、様々な種類の睡眠薬が利用されている。しかしながら、近年おもに使用されている睡眠薬は、適正な用量・用法をまもって使えば重篤な副作用は少なく安全性は高いものの、副作用や習慣性、依存性のリスクを避けるため、ハーブやアミノ酸といったサプリメントによる代替的なアプローチも試みられている。そこで、クロセチンが眼精疲労試験において、睡眠に関する自覚症状を改善することが示唆されたため、睡眠に軽度の問題を抱える成人男性を対象に更なる検討を行った。

クロセチン連続摂取が睡眠に与える影響を調べるため、摂取期間を2週間としたプラセボ対照二重盲検クロスオーバー比較試験を実施した¹⁸⁾。評価はアクティグラフを用いた他覚的な評価と、セントマリー病院質問票による自覚症状の評価を行った。アクティグラフは加速度センサーを内臓しており、被験者の微細な体動を感じて単位時間ごとの活動量を計測・記録する腕時計型の小型医療機器であ

る。覚醒時には活動量が多く、睡眠時は活動量が少ないことを利用し、特定のアルゴリズムによって、活動量から睡眠・覚醒状態を判定することが可能である。小型で被験者に対しての負担が少なく、非侵襲的であることから睡眠障害や行動障害などの診断補助、治療評価、臨床研究に広く用いられている。

セントマリー病院睡眠質問票は、入院患者の睡眠に関する問題を評価するために開発された自記式の質問票であり、熟眠感や満足感、寝覚め感といった睡眠の質についての主観的評価がその中心となっている。クロセチンの摂取量は、眼精疲労試験と同じ1日あたり7.5mgとし、摂取期間中、被験者は試験食を毎日18時から20時の間に摂取した。被験者の利き腕とは反対の腕にアクティグラフを装着させ、活動量を記録した。記録された活動量をもとに、被験者の睡眠の質を評価した。また、被験者は摂取期間中、起床時にセントマリー病院睡眠質問票への記入を行った。

アクティグラフの解析結果において、クロセチン摂取後にプラセボ摂取後と比較して中途覚醒回数が低値となっていた。この結果より、クロセチンは、睡眠維持を改善する可能性が示唆された。一方、入眠潜時（着床から入眠までにかかる時間）に関しては、今回の試験では有意な差は認められず、クロセチンの睡眠導入効果は確認されなかった（表1）。また、自覚症状に関する評価では、セントマリー病院質問票のスコア推移において、「質問9. 昨夜はどれくらいよく眠れましたか? (熟眠感)」および「質

表1 クロセチンの睡眠改善効果

	試験食	摂取前	摂取後
中途覚醒回数 (回)	プラセボ	4.4 ± 3.0	5.5 ± 2.9
	クロセチン	4.2 ± 2.5	3.9 ± 2.9 [#]
入眠潜時 (min)	プラセボ	9.1 ± 4.3	12.2 ± 12.0
	クロセチン	8.4 ± 3.9	8.4 ± 4.5

数値は平均値±標準偏差

試験食群間の比較: [#] $p < 0.05$

表2 クロセチンの身体的疲労改善作用

	試験食	負荷 0.5 時間後	負荷 3.5 時間後	変化量
最大回転数 (rpm)	プラセボ クロセチン	81.9 ± 31.1 83.6 ± 25.5	80.4 ± 31.4 87.1 ± 27.0	- 1.4 ± 9.0 3.6 ± 7.9 [#]

数値は平均値±標準偏差

試験食群間の比較：[#] $p < 0.05$

問 10. 今朝起床した後、どのくらい頭がすっきりしていましたか？（寝覚めの爽快感）」の設問に対する回答において、クロセチン摂取後に改善の傾向がみられた。これらの結果は、アクティグラフで得られた中途覚醒回数を減少させるという結果を相補するものであり、クロセチンが主観的にも睡眠の質を改善していることが示唆された。

クチナシは伝統的な生薬として利用されており、その効果のひとつに鎮静作用がある。また、クロセチン配糖体であるクロシンには抗不安作用があることが報告されており¹⁹⁾、クロセチンにも同様の作用があると考えられる。クロセチンの睡眠改善効果に関する作用機序は、明らかとなっていないものの、これらの作用が睡眠の質の改善に何らかの影響を与えている可能性が考えられた。

6. 身体疲労の改善効果

疲労とは、自発的な活動の開始、あるいは維持が困難となる状態のことであり、健常者・病者を問わず経験する一般的な症状である²⁰⁾。疲労感痛みや発熱とともに、生体の恒常性維持のための重要なアラーム信号のひとつであると考えられているが、過度の疲労は、日常生活における作業効率の低下や生活の悪化を招くことになる。

疲労の原因として、筋肉や脳が活動したときに発生する活性酸素の関与が考えられており、抗酸化物質であるクロセチンが身体疲労を回復することが報告されている²¹⁾。クロセチンを

1 週間摂取（1 日当たり 15mg のクロセチンを朝夜の 2 回にわけて摂取）した後、身体作業負荷をかけることで効果を検証した。エルゴメーター運動を 4 時間行うことで身体に負荷をかけている。負荷 0.5 時間後及び負荷 3.5 時間後に 10 秒間全力でエルゴメーターを漕ぐ 10 秒間ハイパワーテストにより、身体的パフォーマンスを評価したところ、クロセチンを摂取していた場合、プラセボと比較して有意に最大回転数の低下が抑制された（表 2）。このことから、クロセチンの摂取は、身体疲労を緩和し、パフォーマンスの低下を抑制することが示唆された。

運動時には、ラジカルなど活性酸素の生成が促進される。活性酸素は筋組織を酸化傷害し、疲労の原因となることが指摘されている²²⁾。よってクロセチンの抗酸化作用を介して、疲労が緩和された可能性が考えられる。また、クロセチンには酸素の拡散を促進し、組織における酸素供給を改善することが報告されている²³⁾。酸素供給が改善されることによりエネルギー産生が促進され、身体的パフォーマンスが向上した可能性がある。さらに、上述したクロセチンの睡眠改善作用により、日々の生活により蓄積されていた被験者の疲労が少しずつ解消されている可能性も考えられる。

おわりに

日本におけるクチナシの歴史は長い。古くから日本人はクチナシの果実を食品の着色に用いることでクロセチン（クロシン）を利用してきた。また、クチナシの果実を生薬として用いることでクロセチンを摂取し、その恩恵を受けて

きた。クロセチンには、今回紹介した疲労改善に役立つ効果以外にも様々な薬理作用があることが報告されており、これからも人々の健康維持に貢献することが期待される。しかしながら、

作業機序が十分に明らかとなっていないなど課題も残されており、今後さらなる研究の進展が望まれる。

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

- 1) 山口美代子, 木咲弘: クチナシ果実で黄色に染めたおこわの緑変について. 調理科学 **22**: 208-212, 1989
- 2) 久田和夫, 田村征男: 食品中のクチナシ黄色素およびリボフラビン色素 固相抽出による分析法と中華麺への使用実態調査. 名古屋市衛研報 **48**: 11-16, 2002
- 3) Asai A., Nakano T., Takahashi M., *et al.*: Orally administered crocetin and crocins are absorbed into blood plasma as crocetin and its glucuronide conjugates in mice. *J Agric Food Chem.* **53**: 7302-7306, 2005
- 4) Xi L., Qian Z., Du P., *et al.*: Pharmacokinetic properties of crocin (crocetin digentiobiose ester) following oral administration in rats. *Phytomedicine* **14**: 633-636, 2007
- 5) Chrysanthi DG., Lamari FN., Georgakopoulos CD., *et al.*: A new validated SPE-HPLC method for monitoring crocetin in human plasma--application after saffron tea consumption. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **55**: 563-568, 2011
- 6) Umigai N., Murakami K., Ulit MV., *et al.*: The pharmacokinetic profile of crocetin in healthy adult human volunteers after a single oral administration. *Phytomedicine* **18**: 575-578, 2011
- 7) Mohammadpour AH., Ramezani M., Anaraki NT., *et al.*: Development and Validation of HPLC Method for Determination of Crocetin, a constituent of Saffron, in Human Serum Samples. *Iran J. Basic Mes. Sci.* **16**: 47-55, 2013
- 8) Yoshino F., Yoshida A., Umigai N., *et al.*: Crocetin reduces the oxidative stress induced reactive oxygen species in the stroke-prone spontaneously hypertensive rats (SHRSPs) brain. *J. Clin. Biochem. Nutr.* **49**: 182-187, 2011
- 9) 所敬, 吉田晃敏: 現代の眼科学. 改訂版第9版. 東京都, 金原出版, 53-54, 2006
- 10) Xuan B., Zhou YH., Li N., *et al.*: Effects of crocin analogs on ocular blood flow and retinal function. *J. Ocul. Pharmacol. Ther.* **15**: 143-152, 1999
- 11) Nagaki Y., Hayasaka S., Abe T., *et al.*: Effects of oral administration of Gardeniae fructus extract and intravenous injection of crocetin on lipopolysaccharide and prostaglandin E2 induced elevation of aqueous flare in pigmented rabbits. *Am. J. Chin. Med.* **31**: 729-738, 2003
- 12) 梶田雅義, 海貝尚史, 仲野隆久, 他: クロセチン高含有クチナシ抽出物による眼精疲労改善効果. 視覚の科学 **28**: 77-84, 2007
- 13) 高橋奈々子, 加藤未央, 梶田雅義: IT 機器使用後の休息と調節機能変化. 視覚の科学 **25**: 78-81, 2004
- 14) Nakazawa T., Okubo Y., Suwazono Y., *et al.*: Association between duration of daily VDT use and subjective symptoms. *Am. J. Ind. Med.* **43**: 421-426, 2002
- 15) Kim K., Uchiyama M., Okawa M., *et al.*: An epidemiological study of insomnia among the Japanese general population. *Sleep.* **23**: 41-47, 2000
- 16) Walsh JK., Benca RM., Bonnet M., *et al.*: Insomnia: Assessment and management in primary care. *Am Fam Physician.* **59**: 3029-3038, 1999
- 17) Meerlo P., Sgoifo A., Suchwacki D.: Restricted and disrupted sleep: effects on autonomic function, neuroendocrine stress systems and stress responsivity. *Sleep Med Rev.* **12**: 197-210, 2008
- 18) Kuratsune H., Umigai N., Takeno R., *et al.*: Effect of crocetin from Gardenia jasminoides Ellis on sleep: a pilot study. *Phytomedicine*, **17**: 840-843, 2010
- 19) Pitsikas N., Boultaadakis A., Georgiadou G., *et al.*: Effects of the active constituents of Crocus sativus L., crocins, in an animal model of anxiety. *Phytomedicine.* **15**: 1135-1139, 2008
- 20) Chaudhuri A., Behan PO.: Fatigue in neurological disorders. *Lancet.* **363**: 978-988, 2004
- 21) Mizuma H., Tanaka M., Nozaki S., *et al.*: Daily oral administration of crocetin attenuates physical fatigue in human subjects. *Nutr. Res.* **29**: 145-150, 2009
- 22) Powers SK., DeRuisseau KC., Quindry J., *et al.*: Dietary antioxidants and exercise. *J. Sports Sci.* **22**: 81-94, 2004
- 23) Holloway GM., Gainer JL.: The carotenoid crocetin enhances pulmonary oxygenation. *J. Appl. Physiol.* **65**: 683-686, 1988

血管内皮細胞の健全性に対する ポリフェノールの作用特性

山形 一雄 (YAMAGATA Kazuo) *1 田上 幹樹 (TAGAMI Motoki) *2

*1 日本大学 生物資源科学部 食品生命学科 食品健康解析学 (兼任, 日本大学 生物資源科学部 先端食機能研究センター)

*2 三楽病院、生活習慣病クリニック

Key Words: アピゲニン・β-カロテン・EGCG・血管内皮細胞・ポリフェノール

要 旨

血管内皮細胞の機能不全は、心疾患や脳血管疾患を強く誘発させる要因の一つである。一方、ポリフェノールが血管内皮障害に関連した心血管疾患を予防する可能性が示されている。これまでの疫学研究、臨床研究および動物モデルを用いた研究において、ポリフェノールの体内動態や心血管疾患に対する予防作用の一部が示されてきた。また、培養細胞を使用した実験などから、ポリフェノールが血管内皮細胞の一酸化窒素 (NO) やエンドセリンなどの発現を調節して、心血管疾患の発症を予防したり、内皮細胞の健全性維持に貢献する可能性が分子レベルで示されている。ポリフェノールの作用の発現は、ポリフェノール自身の持つ抗酸化作用に加えて細胞に直接働きかけて機能を発揮するように思われる。しかし、野菜や果物などを摂取した時の生体内のポリフェノールの挙動や有効性の程度は必ずしも一致せず、生体内での作用の実際や作用機構については不明な点が多く残されている。本稿では、ポリフェノールを含む野菜や果物の心血管疾患に対する疫学調査研究、血管内皮細胞の機能不全と食品成分、血管内皮細胞に対するポリフェノールの作用などについて一部我々の結果を含め概説する。

はじめに

野菜、果物、大豆および、お茶、赤ワインやココアなどの植物を原料とする飲料には、多くのポリフェノールが含まれ、血管障害を阻止し血管の健全性を維持することで心疾患の発症を予防する可能性が示されている。フレンチパラドックスは、食品中のポリフェノールの疾病予防作用を示す例として、よく引き合いに出される¹⁾。フレンチパラドックスの場合、赤ワインを多く摂取するフランスでは乳脂肪の高摂取にもかかわらず心臓疾患の発症率が他のヨーロッパ諸国に比べて低いことを疫学的に示した事例で、この研究を契機に、ポリフェノールと疾患発症に関する疫学調査研究が世界で盛んに行わ

れるようになった¹⁻³⁾。その結果、食事由来のポリフェノールの摂取量と心血管系疾患による死亡率のリスクが有意に逆相関することなどが明らかにされた⁴⁾。同様の前向きコホート研究は、食事由来のポリフェノールの摂取が心筋梗塞や脳梗塞などの虚血性心疾患による死亡リスクを低下させることを示している⁵⁾。これらを含め多くの疫学研究は、ポリフェノールが血管内皮細胞を含む血管系障害を阻止して心血管系疾患に対して予防的に作用する可能性を示している。

ポリフェノールは、フェノール性ヒドロキシル基を分子内に複数持つ物質の総称で、植物界には4000～7000種類以上の成分が存在すると

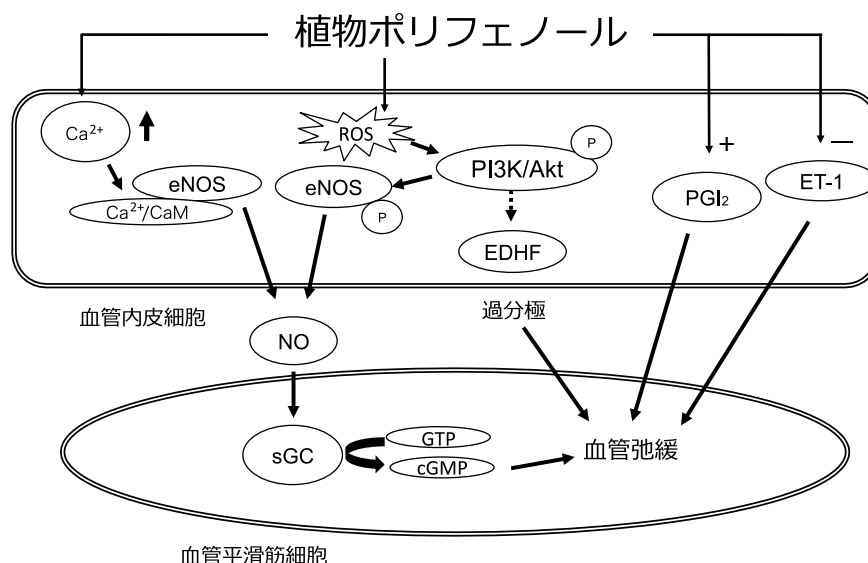


図1 植物ポリフェノールの内皮依存性の急性血管弛緩作用⁷⁾ (文献7の図を改変)

言われている。ポリフェノールは、大きくフラボノイドと非フラボノイドに区分され、フラボノイドはフェニルクロマン骨格 (C6-C3-C6) を共通に持ち、さらに側鎖構造の違いによりフラボン類 (アピゲニン, ルテオニン), イソフラボン類 (ゲニステイン, ダイゼイン), フラバノン類 (タキフォリン, ナリングニン), フラボノール類 (ケルセチン, ミリセチン), フラバノール類 (カテキン) 類 (カテキン, エピガロカテキンガレート), アントシアニン類 (デルフィニジン, マルビジン) などに分類される。一方、非フラボノイドは、C6-C3-C6 構造を持たない物質として区分されている。非フラボノイドの代表例として、赤ワインに含まれるレスベラトロールやウコンに含まれるクルクミンなどが、よく知られている。

in vitro の研究から、血管を構成する血管内皮細胞や平滑筋細胞に対するポリフェノールの予防作用が次第に解明されてきた。これら研究から、ポリフェノールが血管内皮細胞の健全性を維持し機能不全を改善することで心血管疾患の発症を未然にくい止める機構が示されてき

た。例えば、ポリフェノールの持つ抗酸化作用に加えて、血管内皮細胞由来の一酸化窒素合成酵素 (eNOS) の発現や活性化を介した一酸化窒素 (NO) やプロスタサイクリンなどの血管弛緩因子の産生や血管収縮因子であるエンドセリン-1 の合成阻止作用とその機構が示されている⁶⁾ (図1)⁷⁾。一方、血管平滑筋細胞においても、ポリフェノールが血管内皮細胞増殖因子 (VEGF) やマトリックスメタロプロテアーゼ (MMP) の発現を抑制し、平滑筋細胞の増殖をくい止め動脈硬化を阻止する可能性が示されている⁸⁾。しかし、野菜や果物および、これらの飲料中などに含まれるポリフェノールの生体への作用は、大変複雑で作用機作については十分明らかにされていない。この理由の詳細は不明であるが、ポリフェノールの数の多さ、生理作用が成分ごとに微妙に異なる事、さらには生体内への吸収や代謝の過程で産生されるポリフェノールおよび代謝産物の量や化学構造上の違いなどが微妙に影響するように思われる。

本稿では、ポリフェノールを含む野菜や果

物の疫学調査の結果、血管内皮細胞の機能不全と食品成分について、さらに血管内皮細胞に対するポリフェノールの作用特性について概説する。

1. 疫学研究

フレンチパラドックスの考え方に導かれるように、野菜や果物、および、これら飲料の摂取と心筋梗塞や脳梗塞などの発症に関する疫学調査研究が世界で広く進められてきた。その結果、果物と野菜の高い摂取が虚血性心疾患のリスクと逆相関することが示された⁹⁻¹¹⁾。ここではまず、野菜や果物および、これらに含まれるポリフェノールの心血管系疾患の発症リスクについての疫学研究の一部を紹介する。

日本人におけるコホート研究(JPHC)で、大豆イソフラボンの心筋梗塞の発症リスクに対する軽減効果が報告されている¹²⁾。この研究では、日本人(40～59歳)40,462人について、1990～1992年の間(追跡調査は2002年までを行った)、食物の摂取頻度をアンケートで調査し、この間の脳梗塞と心筋梗塞の発生頻度との関係を調べた。その結果、閉経後の女性において、大豆類からのイソフラボン摂取量の増加が脳梗塞や心筋梗塞の発症リスクの減少に強く関連することが示された。また、Ohsaki National Health Insurance コホート研究において、日本人を対象にして緑茶摂取と心疾患による死亡率の関係を調査している。すなわち、40～79歳の脳卒中や虚血性心疾患およびの癌の既往歴の無い日本人40,530人について、1995～2005年の間の緑茶摂取と死亡リスクの関係を検討し、緑茶摂取と死亡リスクが逆相関することを示し、特に脳卒中予防との関連が強いことを明らかにしている¹³⁾。

また、Imai ら¹⁴⁾(1995)は、緑茶の健康効果を調べるため、同じ地域に居住する日本人

1,371人の男性を対象に緑茶消費量と血清の生化学的特徴を調査し、緑茶を多く摂取すると、血中トリアシルグリセロールと総コレステロールが低下し、逆にHDLが増加することを明らかにした。一方、Sesso ら¹⁵⁾は、お茶の心筋梗塞リスクの軽減効果を調べるため、カフェインを含むコーヒーおよびカフェインを除いたコーヒーとお茶とを比較、検討した。すなわち、同じ地域に住む340人について、摂取した食品のアンケート調査を行い疾患発症との関係を調べた。その結果、一日当たり一杯以上のお茶を飲む人の心血管系リスクが何も飲まない人に比べ44%低下することを見いだした。しかし、コーヒー摂取と心血管疾患の有意な関係は見いだせなかった。

コホート研究は、循環器疾患の患者や健常人において、過剰で不摂性なアルコールの消費パターンが血管障害を強く引き起こし死亡リスクを増加させることを示したが、一方、適量のワインやビールのようなポリフェノールを多く含むアルコール飲料の摂取は、死亡リスクを低下させ、その理由としてポリフェノールの血管保護効果を指摘した¹⁶⁾。すなわち、1978-1985年に128,934人のカルフォルニアに住む成人を対象にしたワインとビール、蒸溜酒を比較したコホート研究から、ワインの飲用者がビールまたは他の酒を飲む人より低い死亡率を有することが判明した。赤ワインは白ワインに比べ10倍程度多くのポリフェノールが含まれることから、赤ワインに含まれるポリフェノールが血管障害を阻止して心血管疾患による死亡リスクを軽減させる可能性が示唆された^{17,18)}。

お茶、リンゴ、タマネギの消費と心血管疾患の発症との関係について、高齢者男性805人について調査された¹⁹⁾。この研究において、摂取した食品中のケルセチン、ケンフェロール、ミリセチン、アピゲニンおよびルテオリン含量を測定するとともに、65～84歳までの男

性, 805 人の食事歴のアンケートの調査から各個人のフラボノイド摂取量を推定した。その結果, フラボノイドの毎日の平均摂取量は, およそ 25.9 mg で, その主な供給源は, お茶 (61%), タマネギ (13%) とリンゴ (10%) から, それぞれ摂取されていたことが判明した。研究期間の 1985 ~ 1990 年の間, 試験開始時に心筋梗塞の既往歴の無い男性 693 人の内, 43 人の男性が虚血性心疾患で死亡し, 38 人が心筋梗塞を発症した。フラボノイドの摂取量と疾患発症との関係から, フラボノイドの摂取量と虚血性心疾患による死亡率が逆相関することが明らかになり, 特に心筋梗塞の発生率を抑制することが示された。しかし, お茶, タマネギとリンゴから摂取されたフラボノイドの虚血性心疾患による死亡率に対する抑制作用は, あまり強く無いため定期的に, これら成分の摂取が重要であることも, これら結果から示された。以上の複数の研究は, 食品からのフラボノイドの摂取が, 高齢男性で起こる虚血性心疾患による死亡リスクを軽減させる可能性を示す。

フィンランド東部に住む男性 46 ~ 65 歳 1,031 人で血清カロテノイド量と心血管疾患による死亡リスクについて検討した²⁰⁾。その結果, 血清 β -カロテンレベルが低いグループは, 心血管疾患による高い死亡率と強く関連することが明らかになった。この調査において, 最も強い死亡リスクを示したグループは, β -カロテンレベルが低く喫煙している人達であることが判明した。また, トマト料理あるいはリコピンの摂取が心血管系リスクの軽減に関係するかについて, 中高年の女性よりなる 39,876 人の前向きコホート研究が行われた²¹⁾。検討方法は, 食物摂取の頻度をアンケート調査し, 心血管疾患の発症リスクとの関係を調べた。その結果, 食事由来のリコピン量と心血管系リスク軽減との関係は強くはないが, 心血管系の保護に有益であることが示された。

果物や野菜には, ポリフェノール以外に食物繊維やビタミンおよび他の複数のフィトケミカルを含み, それら成分が複合的に作用して微妙に心血管疾患のリスクに影響するようには思われる²²⁾。飲料, 例えば野菜ジュースや果物ジュースの場合, 元の果物に比べて食物繊維の摂取量が少なくなる場合が多いが, 逆にポリフェノールを含めたフィトケミカルの含量は多くなり, 疾病予防に作用する成分の良好な供給源と成り得る²³⁾。一方, 野菜などに含まれる熱に分解されやすい, いわゆる熱感受性成分が加熱処理されることで摂取される前に消失して損なわれることも考えられる²⁴⁾。逆に熱処理することで, 例えばトマトでのリコピン量やニンジンでの β -カロテン量の増加により作用量が高まる可能性も考えられる。上述した疫学研究の結果は, 食品に含まれるポリフェノール自身の多様な作用特性以外に, これら複数の影響が関与する可能性が高く, 疫学調査の研究結果については, これら影響を十分考慮に入れる必要があるように思われる。

2. 血管内皮細胞の機能不全と食品成分

血管内皮細胞は血液と血管平滑筋の間に存在し, 多くの血管作動性因子を放出して血管全体の構造と機能を調節している²⁵⁾。血管内皮細胞から放出される因子の役割は, 血管弛緩, 抗凝固, 血圧調節, 組織への血液供給など多岐にわたる²⁶⁾。特に内皮依存性の血管拡張因子は NO や PGI_2 および内皮由来弛緩因子 (EDRF) などが知られ, 収縮因子としてはエンドセリン-1 などが知られている (図 1)。一方, 血管内皮細胞の機能不全は, これら因子の放出調節などの異常により種々の血管に関連する病変を引き起こす²⁷⁾。実際, 血管内皮細胞の機能不全が, 高血圧, アテローム性動脈硬化, 虚血性心疾患,

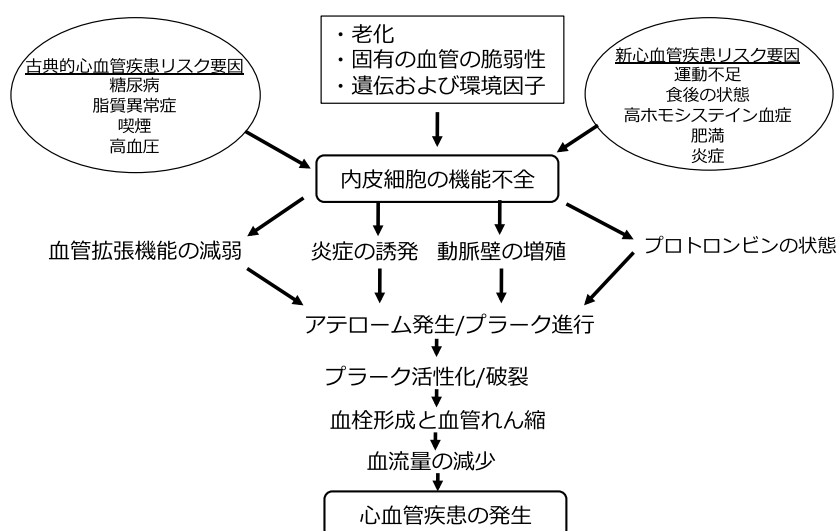


図2 心血管疾患の発生における血管内皮細胞の機能不全の役割³¹⁾ (文献31の図を改変)

糖尿病などの疾患で観察され、これら病態発生との関連が示されている²⁸⁻²⁹⁾。また、血管内皮細胞の機能不全がアテローム性動脈硬化の発生に先行して起こることが血管造影法などによって判明している³⁰⁾。これら結果は、血管内皮細胞の機能不全が、心血管系疾患の初期的な特徴として位置づけられ、心疾患や脳血管障害の予防の標的となる可能性が高いことを示す(図2)³¹⁾。

実際、降圧剤として使用されているアンジオテンシン変換酵素阻害薬(ACEI)やアンジオテンシン受容体拮抗薬(ARB)が血管内皮細胞の機能不全を阻止することも示されている³²⁾。一方、血中を循環する血管内皮細胞の前駆細胞が少ない場合、心血管疾患のリスクが増加することも報告されている³³⁾。これら知見は、全身の血管の健全性の維持や血管内皮細胞の再生能の程度が心血管疾患の発生に強く影響する可能性を示す。加えて、血管内皮細胞の機能の健全性や内皮障害を回復させる例えば、ポリフェノールなどが心血管疾患のリスクを低下させる可能性があるように推察される。

3. 血管内皮細胞に対するポリフェノールの作用

フラボノイドの血管内皮細胞に対する効果は、これまで *in vitro* で多くの研究が行われている。しかし、*in vitro* での結果が直ちにヒトでの効果につながるとは、至っていないように思われる。フラボノイド類の一種であるイソフラボンやケルセチンは、小腸で比較的速やかに吸収される³⁴⁾。すなわち、野菜中などに含まれるケルセチンは、配糖体として存在するが、腸管で腸内細菌の働きにより、結合している糖類が除かれた後、吸収され、血中に移行し肝臓でグルクロン酸抱合や硫酸抱合される過程に経る³⁵⁾。つまり、血中に存在するケルセチンなど多くのフラボノイドは、配糖体から糖部分が外れたアグリコンの形で存在することは少なく、むしろ、ほとんどが元の物質の代謝産物の形として存在し、さらに作用するのではないかと考えられている。生体内の作用は、それぞれの代謝産物が作用すると思われるが、ここでは特に、培養血管内皮細胞に対するポリフェノールのアグリコンの作用特性について、我々の知見も一部含め紹介する。

培養ヒト臍帯静脈内皮細胞を使用し 100 mg/ml の酸化 LDL (oxLDL) 24 時間処理により誘導される活性酸素種 (ROS) 産生および ICAM-1, VCAM-1, E-セレクトリン, MMP-1, MMP-2, MMP-9 の遺伝子発現に対する, アントシアニン (デルフィニジンとシアニジン), フラボノール類 (ミリセチンとケルセチン), フラボン類 (ルテオリンとアピゲニン) およびイソフラボン類 (ゲニステインとダイゼイン) の 2 時間前処理による阻止作用が示されている³⁶⁾。その結果, これらフラボノイドは, 多少の差はあるものの, いずれも上記発現を阻害することが判明した。そして構造中の全水酸基の数や B 環の 3', 4'- オルト - ジヒドロキシル基および C 環の 3 位の水酸基が発現阻害に必要な分子内構造であることが示された。特にデルフィニジンとミリセチンは, 他の化合物と比較して ROS 捕捉作用が強く, 同時に上記遺伝子の発現をほぼ完全に阻止することから, 血管内皮細胞の健全性を維持し, 障害に対して保護する可能性が示された。一方, ICAM-1 および VCAM-1 の発現阻止作用は, デルフィニジンやミリセチン以外

にもシアニジン, ケルセチン, ルテオリン, アピゲニンで明らかにされている。我々は, アピゲニンがヒト血管肉腫由来の血管内皮細胞において, 高グルコース (30 mM) に加えた TNF α (10 ng/ml) で誘導される VCAM-1 の発現と U937 の接着に対して核内因子 κ B (NF- κ B) の働きを阻害することで抑制することを明らかにした³⁷⁾。図 3 で示すように, TNF α で刺激したヒト血管内皮細胞への U-937 の接着は, アピゲニン添加で完全に阻止された。同様, 高グルコースに加えた TNF α 刺激で誘導されるレクチン様酸化受容体 -1 (LOX-1) の発現に対してもアピゲニンが抑制することを明らかにした。また, 複数の類似構造を有するフラボノイド構造と LOX-1 の発現に対する阻害活性の差から, VCAM-1 と LOX-1 の発現阻止に必要なアピゲニンの分子内構造がフラボノイド骨格の C 環の二重結合と A- 環の水酸基であることを特定した (図 4)³⁸⁾。

緑茶は, フラバノール (カテキン) 類とフラボノール類を多く含む。そして, その含量は, 新茶葉で, 乾燥重量のおよそ 30% にもおよぶと

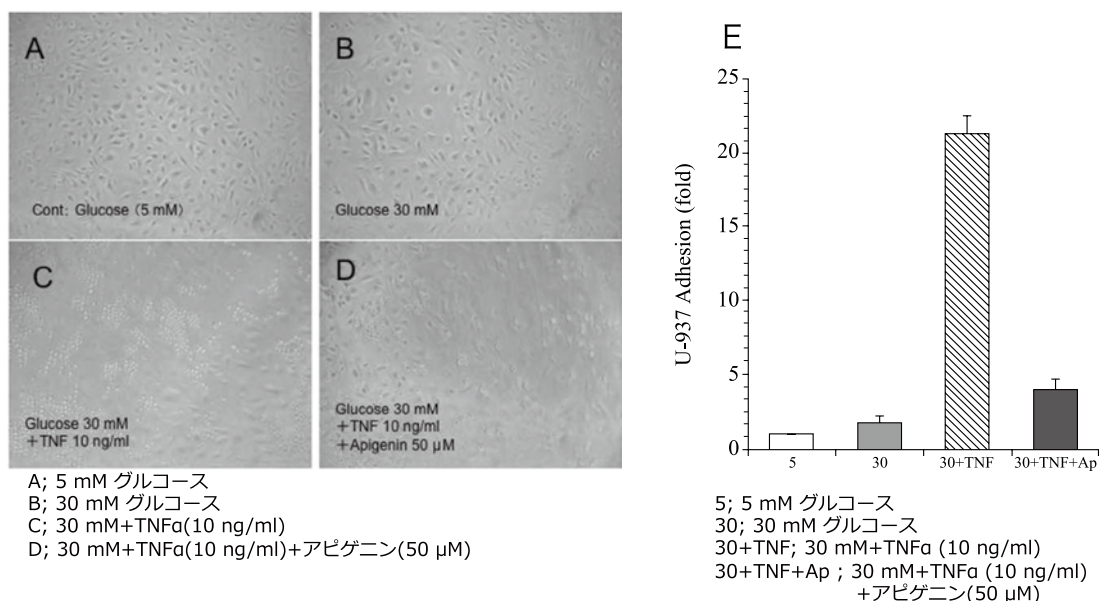


図 3 アピゲニンの TNF α で誘導されたヒト血管内皮細胞への U-937 の接着に対する阻止作用⁵²⁾

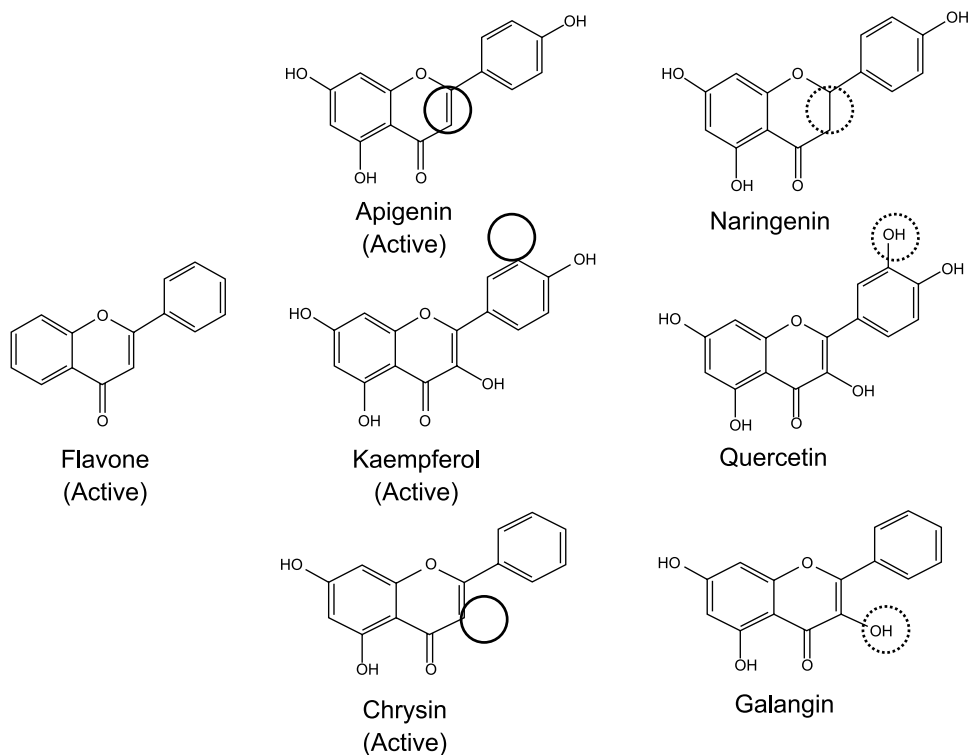


図4 フラボノイドの血管内皮細胞で誘導される接着分子の発現阻止に必要な分子内構造³⁸⁾

言われている³⁹⁾。緑茶カテキン類の主な成分としては、エピガロカテキンガレート (EGCG)、エピガロカテキン (EGC)、エピカテキンガレート (ECG)、エピカテキン (EC) が知られている⁴⁰⁾。緑茶の作用の研究は、多くが癌予防の効果についての報告である⁴¹⁻⁴²⁾。癌予防以外の緑茶成分の作用として、抗炎症作用⁴³⁾、抗菌作用⁴⁴⁾、抗酸化作用⁴⁵⁾、抗血管新生作用⁴⁶⁾などが報告されている。近年では、これら作用の多くが緑茶成分の主要成分である EGCG に起因することが示されている⁴⁷⁾。ヒト大動脈由来の血管内皮細胞において、低濃度 (2.5 μM) の EGCG の添加が $\text{TNF}\alpha$ で誘導される VCAM-1 の発現を阻止し、逆に HO-1 の発現を増加させることが示された⁴⁸⁾。加えて、複数の阻害剤による検討結果から、EGCG の $\text{TNF}\alpha$ で誘導される VCAM-1 など複数のイベントを Nrf-2 系と p38 MAPK の発現を調節することで

HO-1 を増強して機能することが示された。一方、EGCG が内皮依存性の血管拡張作用を誘導することが示され、細胞内のホスファチジルイノシトール 3-キナーゼ (PI3K)/Akt 系の活性化による Fyn の誘導が重要であることが明らかになった。面白いことに、この EGCG の Fyn の誘導作用が ROS 産生のシグナルを通して惹起されることも同時に明らかになった⁴⁹⁾。近年我々は、コレステロールの代謝産物 7-ケトコレステロール (7KC) で誘導される血管内皮細胞障害に対する EGCG の予防効果を検討した。EGCG は 7KC で誘導された単球接着および複数の接着分子の発現や eNOS の発現を CaMKKII や LKD1 および PI3K などの遺伝子の発現を誘導して調節することを明らかにした (表 1)⁵⁰⁾。CaMKKII や LKD1 および PI3K などのシグナル経路は、HDL が内皮細胞に作用する時に働くシグナル経路で、EGCG が HDL と

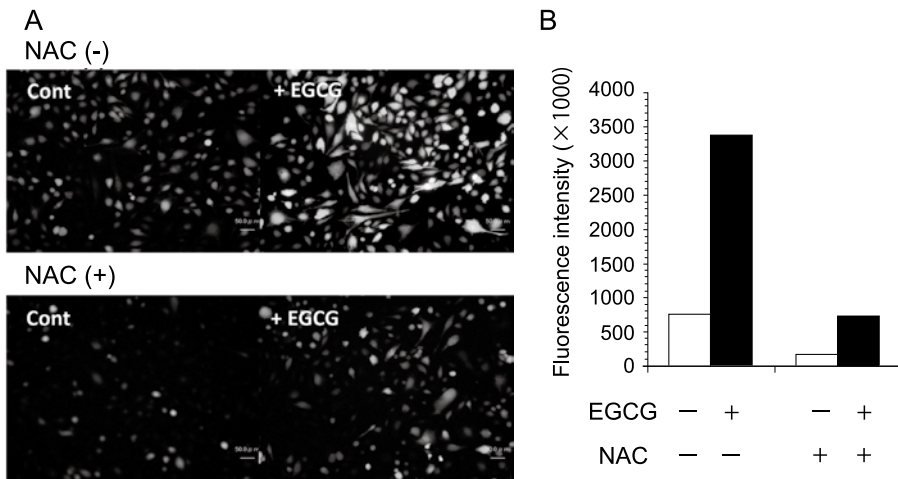
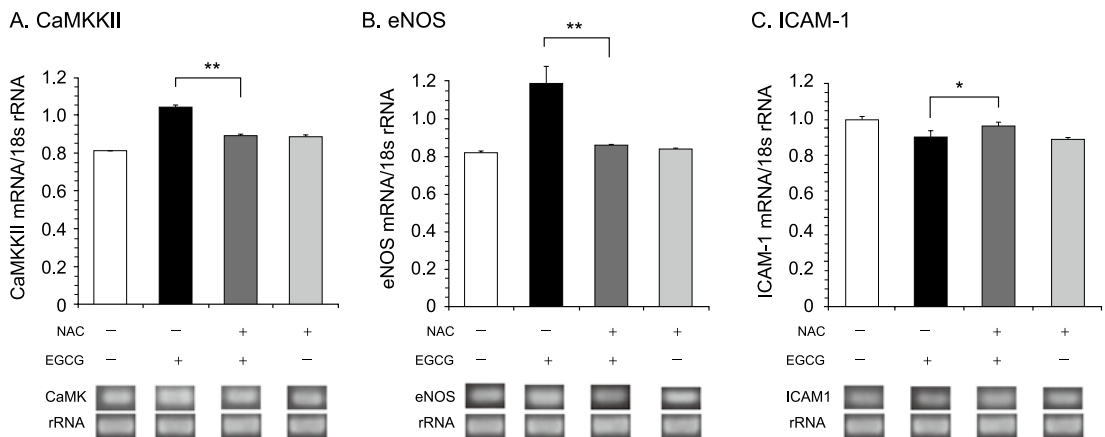
表1 7KCで誘導される複数の遺伝子発現に対するEGCGの効果⁵⁰⁾

	ICAM1	MCP1	CaMK	PI3K	PDZ1	LKB1	eNOS
7KC	↑	↑*	↓	↓	↓	↑	↓
7KC+EGCG [#]	↓	↓	↑	↑	↑	↓*	↑

無添加に比較して有意に変化。

[#] ; 7KC 単独添加に比較して有意に変化。* ; 一過的増加または減少。

↑ ; 増加, ↓ ; 減少。

図5 EGCGによるROS産生と抗酸化物質によるROS産生阻害⁵⁰⁾

EGCG ; EGCG 30 μ M. NAC ; EGCG 添加前, 10 mM 60 分処理。遺伝子発現は RT-PCR 法で測定

図6 EGCGによるCaMKKII, eNOSおよびICAM-1の遺伝子発現に対するNACの効果⁵⁰⁾

同様な仕組みで血管内皮細胞の健全性に貢献する可能性がある⁵¹⁾。そして、これら誘導に、EGCG添加で産生されるROS産生が深く関連する(図5)。図1で示すように、EGCG以外にROS産生を細胞内シグナルに使いNO産生などの内皮の機能性に作用するポリフェノール

が存在することから、ポリフェノールの作用特性としてROS産生を介した機構が存在する可能性が高い。図6は、EGCGで誘導されるCaMKKIIやLKB1およびPI3Kなどの遺伝子発現に対するROS産生の関与を抗酸化物質のN-アセチル-L-システイン(NAC)で阻止し

た結果である。同様、我々は、IL-1 β による血管内皮細胞におけるCaMKKIIやLKD1およびPI3Kなどの遺伝子発現に対する β -カロテンの作用を検討した。 β -カロテンはIL-1 β 刺激に対して、CaMKKIIやLKD1およびPI3Kなどの遺伝子発現を調節した³⁷⁾。同時にeNOSやパラオキシナーゼ-1(PON-1)の発現を誘導させることも明らかにした。これら結果は、EGCGがHDLと同様な作用機構を調節してeNOSなど機能発現および内皮レドックス調節を増強させる可能性を示す。

4. アピゲニンの *in vivo* での作用—臨床研究と動物

我々は、これまでパセリに多く含まれるアピゲニンのヒト血管内皮細胞に対する予防効果について種々検討してきた^{38, 52)}。ここでは、アピゲニンの体内動態の解析結果について数少ない報告の中から紹介する。まず、パセリ摂取後のアピゲニンの吸収と排出を23-41才の11人の健常者(女性5人、男性6人、平均BMI 23.9)で調べた結果を紹介する⁵³⁾。摂取条件は絶食後体重1kg当たり2g(平均15.5 μ g/体重65.8kg)のパセリを経口摂取させた。その後、28時間後までの血液と尿を採取してHPLCにてアピゲニン量をそれぞれ測定した。その結果、摂取後、血漿アピゲニンレベルは7時間後に最高レベルである127 nMに達し、全ての被験者において28時間後、測定限界の2.3 nM以下となった。24時間の蓄積尿の平均アピゲニンレベルは摂取アピゲニンの0.22%である144 nMであった。この報告では、パセリ摂取後の体内を循環する少量のアピゲニンが生物学的効果を示す可能性があると結論している。一方、中国で心血管疾患に対して効果があるとしてお茶として飲まれている、きく科植物 *Chrysanthemum morifolium* (CM) の抽出物(CME)のルテオニンとアピゲニンの体内レベルについてラット

を用いて検討した結果を紹介する⁵⁴⁾。この報告では、ラットにCME(200 mg/kg)を経口投与し血漿、尿、糞便および胆汁のルテオニンとアピゲニンの濃度を β -グルクロニダーゼ/スルファターゼ処理した後にHPLCでそれぞれ測定している。その結果、ルテオニンとアピゲニンは、経口投与後、それぞれ1.1時間と3.9時間に最も高い値として検出され、回収率は、ルテオニンが37.9%(尿6.6%;糞31.3%)とアピゲニンが45.2%(尿16.6%;糞28.6%)であった。また、CME由来のアピゲニンは、ルテオニンより効率的に吸収される可能性が示された。そして、この報告において、両フラボノイドとも、吸収速度に比べ排出速度が遅いことから体内に、これら成分が留まる可能性を指摘している。

おわりに

本稿において、まずポリフェノールと心血管疾患の予防の関係について大豆、緑茶、ワインなどの疫学研究の結果を紹介した。また、血管内皮細胞の機能とポリフェノールの血管内皮細胞の健全性維持の重要性について記載し、*in vitro*での血管内皮細胞に対するアピゲニン、EGCGの作用を中心に、我々の結果を含め紹介した。さらに、ヒトとラットにおけるアピゲニン摂取による血中動態に関する研究についても記載した。

食品に含まれるポリフェノールの吸収・代謝および体内での作用発現の詳細は不明な点が多い。一方、ポリフェノールが血管内皮細胞に作用して心血管疾患を予防する可能性が示されている。*in vitro*で明らかになったポリフェノールの作用特性が生体内でどのように心血管疾患の予防に関係するか大変興味深い。今後、これら研究分野の大いなる発展によりポリフェノールの生体内での効果発現の仕組みが少しでも解明されることを期待したい。

. 文 献

- 1) Renaud S, de Lorgeril M.: Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease. *Lancet* **339**(8808): 1523-1526. 1992
- 2) Artaud-Wild SM, Connor SL, Sexton G, *et al.*: Differences in coronary mortality can be explained by differences in cholesterol and saturated fat intakes in 40 countries but not in France and Finland. *A paradox. Circulation* **88**(6): 2771-2779. 1993
- 3) Richard JL, Cambien F, Ducimetiere P.: Epidemiologic characteristics of coronary disease in France. *Nouv Presse Med.* **10**(14): 1111 -1114. 1981
- 4) Miyagi Y, Miwa K, Inoue H.: Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation by flavonoids in red wine and grape juice. *Am J Cardiol.* **80**(12): 1627- 1631. 1997
- 5) Huxley RR, Neil HA.: The relation between dietary flavonol intake and coronary heart disease mortality: A meta-analysis of prospective cohort studies. *Eur J Clin Nutr.* **57**(8): 904-908. 2003
- 6) Paixao J, Dinis TC, Almeida LM.: Malvidin-3-glucoside protects endothelial cells up-regulating endothelial NO synthase and inhibiting peroxynitrite-induced NF-kB activation. *Chem Biol Interact.* **199**(3): 192-200. 2012
- 7) Stoclet JC, Chataigneau T, Ndiaye M. *et al.*: Vascular protection by dietary polyphenols. *Eur J Pharmacol.* **500**(1-3): 299-313. 2004
- 8) Lee EJ, Kim DI, Kim WJ, *et al.*: Naringin inhibits matrix metalloproteinase-9 expression and AKT phosphorylation in tumor necrosis factor-alpha-induced vascular smooth muscle cells. *Mol Nutr Food Res.* **53**(12): 1582-1591. 2009
- 9) Dauchet L, Amouyel P, Hercberg S, *et al.*: Fruit and vegetable consumption and risk of coronary heart disease: a meta-analysis of cohort studies. *J Nutr.* **136**(10): 2588-2593. (2006)
- 10) He FJ, Nowson CA, Lucas M, *et al.*: Increased consumption of fruit and vegetables is related to a reduced risk of coronary heart disease: metaanalysis of cohort studies. *J Hum Hypertens.* **21**(9): 717-728. 2007
- 11) Ness AR, Powles JW.: Fruit and vegetables, and cardiovascular disease: a review. *Int J Epidemiol.* **26**(1): 1-13. 1997
- 12) Kokubo Y, Iso H, Ishihara J, *et al.*: JPHC Study Group. Association of dietary intake of soy, beans, and isoflavones with risk of cerebral and myocardial infarctions in Japanese populations: the Japan Public Health Center-based (JPHC) study cohort I. *Circulation* **116**(22): 2553-2562. 2007
- 13) Kuriyama S, Shimazu T, Ohmori K, *et al.*: Green tea consumption and mortality due to cardiovascular disease, cancer, and all causes in Japan:the Ohsaki study. *JAMA.* **296**(10): 1255-1265. 2006
- 14) Imai K, Nakachi K.: Cross sectional study of effects of drinking green tea on cardiovascular and liver diseases. *BMJ.* **310**(6981): 693-696. 1995
- 15) Sesso HD, Gaziano JM, Buring JE, *et al.*: Coffee and tea intake and the risk of myocardial infarction. *Am J Epidemiol.* **149**(2): 162-167. 1999
- 16) Klatsky AL, Friedman GD, Armstrong MA, *et al.*: Wine, liquor, beer, and mortality. *Am J Epidemiol.* **158**(6): 585-595. 2003
- 17) Rosenkranz S, Knirel D, Dietrich H, *et al.*: Inhibition of the PDGF receptor by red wine flavonoids provides a molecular explanation for the "French paradox". *FASEB J.* **16**(14): 1958-1960. 2002
- 18) Chiva-Blanch G, Arranz S, Lamuela-Raventos RM, *et al.*: Effects of Wine, Alcohol and Polyphenols on Cardiovascular Disease Risk Factors: Evidences from Human Studies. *Alcohol Alcohol* 2013 in press
- 19) Hertog, M.G.L., Feskens, E.J.M., Hollman, P.C.H., *et al.*: Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: The Zutphen Elderly Study. *Lancet.* **342**(8873): 1007-1011. 1993
- 20) Karppi J, Laukkanen JA, Makikallio TH, *et al.*: Low β -carotene concentrations increase the risk of cardiovascular disease mortality among Finnish men with risk factors. *Nutr Metab Cardiovasc Dis.* **22**(10): 921-928. 2012
- 21) Sesso HD, Liu S, Gaziano JM, *et al.*: Dietary lycopene, tomato-based food products and cardiovascular disease in women. *J Nutr.* **133**(7): 2336-2341. 2003
- 22) Eichholzer M, Luthy J, Gutzwiller F, *et al.*: The role of folate, antioxidant vitamins and other constituents in

- fruit and vegetables in the prevention of cardiovascular disease: the epidemiological evidence. *Int J Vitam Nutr Res.* **71**(1): 5–17. 2001
- 23) Ruxton CH, Gardner EJ, Walker D.: Can pure fruit and vegetable juices protect against cancer and cardiovascular disease too? A review of the evidence. *Int J Food Sci Nutr.* **57**(3-4): 249-272. 2006
- 24) Severi S, Bedogni G, Manzieri AM, *et al.*: Effects of cooking and storage methods on the micronutrient content of foods. *Eur J Cancer Prev.* **6** (Suppl 1): S21-S24. 1997
- 25) Vane JR, Anggard EE, Botting RM.: Regulatory functions of the vascular endothelium. *N Engl J Med.* **323**(1): 27-36. 1990
- 26) Vane JR, Botting RM.: Secretory functions of the vascular endothelium. *J Physiol Pharmacol.* **43**(3): 195-207. 1992
- 27) Kasprzak JD, Klosinska M, Drozd J.: Clinical aspects of assessment of endothelial function. *Pharmacol Rep.* **58** (Suppl): 33-40. 2006;
- 28) Arnal JF, Dinh-Xuan AT, Pueyo M, *et al.*: Endothelium-derived nitric oxide and vascular physiology and pathology. *Cell Mol Life Sci.* **55** (8-9): 1078-1087. 1999
- 29) Landmesser U, Drexler H.: The clinical significance of endothelial dysfunction. *Curr Opin Cardiol.* **20**(6): 547-551. 2005
- 30) Vita JA, Treasure CB, Nabel EG, *et al.*: Coronary vasomotor response to acetylcholine relates to risk factors for coronary artery disease. *Circulation* **81**(2): 491-497. 1990
- 31) Heiss C, Schroeter H, Balzer J. *et al.*: Endothelial function, nitric oxide, and cocoa flavanols. *J Cardiovasc Pharmacol.* **47** (Suppl 2): S128-S135. 2006
- 32) Widlansky ME, Gokce N, Keaney JF Jr, *et al.*: The clinical implications of endothelial dysfunction. *J Am Coll Cardiol.* **42**(7): 1149-1160. 2003
- 33) Werner N, Kosiol S, Schiegl T, *et al.*: Circulating endothelial progenitor cells and cardiovascular outcomes. *N Engl J Med.* **353**(10): 999-1007. 2005
- 34) Manach C, Williamson G, Morand C, *et al.*: Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies. *Am J Clin Nutr.* **81**(1 Suppl): 230S-242S. 2005
- 35) Manach C, Scalbert A, Morand C, *et al.*: Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am J Clin Nutr.* **79**(5): 727-747. 2004
- 36) Yi L, Chen CY, Jin X, Zhang T, *et al.*: Differential suppression of intracellular reactive oxygen species-mediated signaling pathway in vascular endothelial cells by several subclasses of flavonoids. *Biochimie.* **94**(9): 2035-2044. 2012
- 37) Yamagata K, Tanaka N, Matsufuji H, *et al.*: β -carotene reverses the IL-1 β -mediated reduction in paraoxonase-1 expression via induction of the CaMKKII pathway in human endothelial cells. *Microvasc Res.* **84**(3): 297-305. 2012
- 38) Yamagata K., Miyashita A., Chino M., *et al.*: Apigenin inhibits tumor necrosis factor alpha plus high glucose-induced LOX-1 expression in human endothelial cells. *Microvasc Res.* **81**(1): 60-67. 2011
- 39) Balentine DA, Wiseman SA, Bouwens LC.: The chemistry of tea flavonoids. *Crit Rev Food Sci Nutr.* **37**(8) 693-704. 1997
- 40) Sano M, Tabata M, Suzuki M, *et al.*: Simultaneous determination of twelve tea catechins by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Analyst* **126**(6): 816– 820. 2001
- 41) Thangapazham RL, Singh AK, Sharma A, *et al.*: Green tea polyphenols and its constituent epigallocatechin gallate inhibits proliferation of human breast cancer cells in vitro and in vivo. *Cancer Lett.* **245**(1-2): 232-241. 2007
- 42) Shankar S, Ganapathy S, Srivastava RK.: Green tea polyphenols: biology and therapeutic implications in cancer. *Front Biosci.* **12**: 4881-4899. 2007
- 43) Dona M, Dell'Aica I, Calabrese F, *et al.*: Neutrophil restraint by green tea: inhibition of inflammation, associated angiogenesis, and pulmonary fibrosis. *J Immunol.* **170**(8): 4335-4341. 2003
- 44) Stapleton PD, Shah S, Anderson JC, *et al.*: Modulation of beta-lactam resistance in *Staphylococcus aureus* by

- catechins and gallates. *Int J Antimicrob Agents*. **23**(5): 462-467. 2004
- 45) Liu Z, Ma LP, Zhou B, *et al.*: Antioxidative effects of green tea polyphenols on free radical initiated and photosensitized peroxidation of human low density lipoprotein. *Chem Phys Lipids* **106**(1): 53-63. 2000
- 46) Zhu BH, Zhan WH, Li ZR, *et al.*: (-)-Epigallocatechin-3-gallate inhibits growth of gastric cancer by reducing VEGF production and angiogenesis. *World J Gastroenterol*. **13**(8): 1162-1169. 2007
- 47) Chow HH, Hakim IA.: Pharmacokinetic and chemoprevention studies on tea in humans. *Pharmacol Res*. **64**(2): 105-112. 2011
- 48) Pullikotil P, Chen H, Muniyappa R, *et al.*: Epigallocatechin gallate induces expression of heme oxygenase-1 in endothelial cells via p38 MAPK and Nrf-2 that suppresses proinflammatory actions of TNF- α . *J Nutr Biochem*. **23**(9):1134-1145. 2012
- 49) Kim JA, Formoso G, Li Y, Potenza MA, *et al.*: Epigallocatechin gallate, a green tea polyphenol, mediates NO-dependent vasodilation using signaling pathways in vascular endothelium requiring reactive oxygen species and Fyn. *J Biol Chem*. **282**(18): 13736-13745. 2007
- 50) Yamagata K, Tanaka N, Suzuki K.: Epigallocatechin 3-gallate inhibits 7-ketocholesterol-induced monocyte-endothelial cell adhesion. *Microvasc Res*. 2013 in press
- 51) Kimura T, Tomura H, Sato K, *et al.*: Mechanism and role of high density lipoprotein-induced activation of AMP-activated protein kinase in endothelial cells. *J Biol Chem*. **285**(7): 4387-4397. 2010
- 52) Yamagata, K. Miyashita, A. Matsufuji H. *et al.*: Dietary flavonoid apigenin inhibits high glucose and tumor necrosis factor alpha-induced adhesion molecule expression in human endothelial cells. *J Nutr Biochem*. **21**(2): 116-124. 2010
- 53) Meyer H, Bolarinwa A, Wolfram G, *et al.*: Bioavailability of apigenin from apiin-rich parsley in humans. *Ann Nutr Metab*. **50**(3): 167-172. 2006;
- 54) Chen T, Li LP, Lu XY, *et al.*: Absorption and excretion of luteolin and apigenin in rats after oral administration of Chrysanthemum morifolium extract. *J Agric Food Chem*. **55**(2): 273-277. 2007

白石カルシウムの炭酸カルシウム	
	古くから食品に使用されている安全性・吸収性に優れたカルシウム源です。用途も栄養強化はもちろんのこと、練製品の弾力増強などの品質改良、粉体の流動性向上・固結防止といった加工助剤などその目的は多彩です。
分散性・混合性に優れたものや、飲料用として沈澱を抑制したタイプ等、品揃えしております。 一般の栄養強化には、「ホワイトン」 機能を求めるならば、「コロカルソ」 飲料用には、スラリー状の「カルエッセン」 詳細につきましては、弊社営業担当にお気軽にお尋ね下さい。	
 白石カルシウム株式会社	食品部：東京都千代田区岩本町 1-1-8 TEL 03-3863-8913 本社：大阪市北区同心 2-10-5 TEL 06-6358-1181

使用済携帯電話からレアメタル回収技術開発と実践への展望

—先人の知恵の結晶を未来へ活かす挑戦—

三好 恵真子 (MIYOSHI Emako) *¹ 姉崎 正治 (ANEZAKI Shoji) *²

*¹ 大阪大学大学院人間科学研究科グローバル人間学専攻, *² 大阪大学大学院人間科学研究科博士課程後期

Key Words：都市鉱山・携帯電話・レアメタル・製錬・リサイクル

はじめに

我が国では、2000年に循環型社会関連六法が成立し、循環型社会形成を目指して、廃棄物管理政策の法体系が順調に整えられてきた。しかし、これらが想定していたのは「国内」における循環であり、経済のグローバル化の進展にともなって、循環資源（再生資源・中古品）の貿易による越境移動が拡大しており¹⁾、また既報²⁾によって紹介してきたように、移動先の現地社会では不適切な処理による環境・人体汚染も浮上している。すなわち、日本では、使用済み家電製品4品目（ブラウン管型テレビ、エアコン、冷蔵庫・冷凍庫、洗濯機）を対象とした「家電リサイクル法」が2001年に施行されたが、この法ルートに乗らず、現行では把握できないとされる過半数ほどにものぼる廃家電は、不適切な処理を施されている「見えないフロー」の中に存在すると言われている^{3,4)}。

他方、リーマンショックによる打撃、さらには2010年の尖閣諸島沖での中国漁船衝突も強

い追い風となったレアメタルを取り巻く供給障害と不安定な国際情勢等に鑑み、特に我が国の強みである技術力を最大限に活かして「資源大国を目指した資源エネルギー供給革命」を実現することが国家的戦略として目論まれている⁵⁾。中でも「都市鉱山」^{注1)}から安価で効率的にリユース・リサイクルを実施する重要性が急速に高まり、特に潜在的回収可能台数が年間5,000万台に達する使用済・廃棄携帯電話⁶⁾からのレアメタルの回収の実践は、日本の金属元素戦略上の重要な課題として位置づけられるであろう。しかしながら、携帯電話を含む小型廃家電の法制度におけるリサイクルシステムはこれまで未整備であった上に、種々の理由（セキュリティ、高機能化等）により、退職品の形も含めて未回収のまま停留している場合が多く⁶⁾、全リサイクル過程（回収工程、破碎工程、金属抽出工程）を通じて、その回収率が低いことが問題となっている。この潜在的回収可能台数から見積もった場合、日本におけるレアメ

注1) 天然鉱山が自然の作用で有用物質が濃集している地形上の場所（鉱床、鉱脈）を差すのに対して、その有用物を人為的に採掘して以降、製品となり廃棄物となった有用物質を人為的に集積させた場所を人工鉱山という。しかし鉱山としての価値はその集積度合いによってきまわり、集積状況は概して人口密度に比例するので、再生可能資源の濃集した都市こそが資源循環の場と位置付け、有用物質の蓄積された場所を都市鉱山と定義した（南條,1987）。

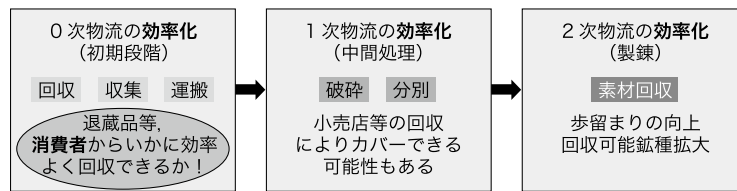


図1 小型家電リサイクルにおける運用上の課題

タル全輸入量に占める割合は約0.2%と小さいものの、携帯電話には複数のレアメタルが純度の高い状態で混合している高価値の資源である点は見逃せず、定常的な回収システムを構築する必要性に迫られている。

こうした社会的要請に連動し、中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会小型電気電子機器リサイクル制度及び使用済製品中の有用貴金属の再生利用に関する小委員会において、2012年1月に小型電気電子機器リサイクル制度案が取りまとめられ、3月に「使用済小型電子機器等の再資源化の促進に関する法律」の閣議決定を経て、8月に国会にて可決・成立された。本制度は、2013年より部分的に施行され、以後2年間のうちに法整備されることになるが、「誰かに義務をかけるのではなく、関係者が協力して自主的に回収方法やリサイクル実施方法を工夫しながら、それぞれの事情に合わせた形でリサイクルを実施する促進型の制度を目指すべきであり、できることからリサイクルの取り組みを開始し、回収率を増やしながら徐々に品目、鉱種、地域を拡大させることが望ましい」との答申の基本的な考えを踏まえて制度設計されており⁷⁾、従来の義務型とは異なり、消費者も積極的に参画しつつ、その主体性・多様性を重視するところが特出すべき注目点になる。

この制度化に先立ち、小型家電の回収・収集・運搬に関して、詳細な調査・分析を重ねている村上の総説⁸⁾によれば、上述の海外への「見えないフロー」を除いても、退蔵に向かう量が圧倒的に多く、また自治体等で回収

されてもリサイクルされずに埋め立て処分されるケースが大半であるという問題点が指摘されている。そして運用上の課題も具体的に挙げられているが、本研究における技術開発の重要な着眼点と連動してくるため、本稿では、物流の側面から段階的に以下のように整理し直してみた。いずれの次元においてもキーワードとなるのが「効率化」であることが読み取れる（図1）。

1) 回収・収集・運搬（0次物流）の効率化

リサイクルの初期段階において、退蔵されている製品をできるだけ排出し、極力リサイクルルートに載せることである。都市鉱山開発における「回収・収集・運搬」は、天然鉱山における地球科学的な作用と採掘（採鉱）という2段階を統括して担うため、その重要性はきわめて高い。特に、小型家電の場合、発生拠点は各消費者の手元と想定され、その量から見積もられる絶対的費用がそれほど大きくないことから、収集・運搬が何らかの形でシステム的に行われれば、その後の段階では採算が目論めるため、この0次物流において、「消費者からいかに効率よく回収できるか」が、包括的なシステムの課題解決において、最も重要な鍵を握ると考えられる。

2) 破碎・分離選別（1次物流）の効率化

中間処理における分離・選別技術の高効率化が求められる。例えば、小売店等での回収によって、リバースロジスティックスが用いられる場合には、この1次物流までカバーされることになる。

3) 素材回収（2次物流）の効率化

最終段階の素材回収（製錬）プロセスにおいては、歩留まりを向上させ、回収可能鉱種の拡大を図る等のために、当然ながら高性能化が重要になる。

他方、2)、3)にあたるリサイクルの中・後半部分に焦点を収斂させると、目的とする有用レアメタルを効率的に抽出する技術開発に関しては、多様で高度な研究成果が先行的に多数公表されており、現在、実用化段階に至っているものも少なくない。しかしながら、法制度に連動した実践的展開を目指すならば、物流より前段階における¹⁾の回収・収集・運搬の効率化が最優先されるべき課題として立証されているため⁸⁾、物流上に載せた以降の技術開発においても、それ以前の課題も含めて解消することを意識した包括的な視座からのシステムを生み出す技術開発の工夫が目指されるべきであろう。

そこで本研究では、回収・リサイクル・プロセスから希少金属備蓄へのルートを算出できる点、すなわち「破碎・分離選別」並びに「素材回収」における技術開発においても、その前段階を意識して、回収率の向上に直結できるような設計を目指し、さらに連続的に備蓄量増大へと繋げることを実現する、一貫性のあるシステム構築に挑戦してきた。言い換えれば、この実践的展開を具現化できる包括的システム開発の特徴こそが、従来研究と差別化できる側面であると強調できる。一方、競合するレアメタルの抽出技術に関しては、その理論構築・技術の独創性並びに低コスト処理の実質面で勝負し、特に本開発では、金の回収に関して、破碎の段階で90%以上の濃集が可能になり、最終的には抽出後の製品化にまで結びつけるインバース・

マニュファクチャリング^{注2)}を構想している。

本稿では、これまでの一連の研究成果^{9~13)}並びに国策に呼应した評価^{14,15)}を踏まえて、本技術開発の着想の契機から実践的展開への試行、さらには最新の進捗状況を含めて、リサイクルに伴う上述の課題の克服を目論む開発の特徴を明確にしつつ総説してみる。

1. 独創的な文理融合研究から見いだされた貴金属抽出基礎理論と技術開発

リサイクルにおける主として最終段階の素材回収（製錬）プロセスに関する理論構築・技術開発は、本研究の一連の開発の着想点となるために、既に既報²⁾で詳細を報告しているが、ここでも最初に概略を確認しておく。多数が競合するレアメタルの抽出技術に対し、本研究が独創性を有する点としては、歴史学・製錬工学・人間環境論を基軸とした文理融合研究により生み出されたところであり（当時の製錬技術に関して描写された古文書を含むスペイン語で記述された歴史的資料を読み解きながら現代科学の視点から再構築した）、また低コスト処理や対象の汎用性等の実質面も兼ね備えている。

さらに特筆すべき事柄として、過去を生きる人々の生業の中から培われた技術より抽出された開発である点が、結果的に現実社会の中で確実に運用してゆく実践面での優位な展開（多様性を持つ社会に受け入れられ、かつ浸透しやすい）に結びついていることである。すなわち、技術を実際に活用するのは人間であるため、逆にその営みから開発の鍵を得るという姿勢は、基礎研究の高度化への注視だけでは見落としがちな、社会に柔軟に対応できる技術開発のあり

注2) インバース・マニュファクチャリングとは、従来のものづくりの「設計→生産→使用→廃棄」という工程の「廃棄」に替えて、「回収→分解→選別→再利用→生産」という使用後の流れをあらかじめ考慮して、製品を設計・製造する仕組みのことである。

方として評価されるであろう。

そもそも、技術開発の発端は、イスパノアメリカ植民地時代にまでにさかのぼる。ペルー第5代副王として任命されたフランシスコ・デ・トレドは、当時低迷していたペルー銀鉱山を振興させるために、1572年に水銀を用いた金属製錬^{注3)}(水銀アマルガム法^{注4)})を導入した¹⁶⁾。この手法は、低品位の銀鉱石から高純度の銀の製錬が可能となり、16世紀後半からの銀生産の急成長(トレド効果)を導き、19世紀末に銀鉱脈が衰えるまでの数百年にもわたり、広く汎用されたのである。本研究では、当時の古典的な製錬技術に秘められた先人の知恵の結晶を体系的に理論化し、さらにこの理論を都市鉱山から貴金属を回収するシステムとして再構築することに成功した。詳細は既報^{9, 10, 13)}に譲り、ここでは新技術開発に活用可能な要点のみを以下に簡潔に整理しつつ確認しておく。

1-1. 開発の契機：ペルー副王領のポトシ鉱山における銀の製錬技術

1568年5月、第5代ペルー副王に任命されたフランシスコ・デ・トレド(在任期間:1569-1581)は、合同会議(同年7月)の特命を受けて、1569年にリマに到着した。その特命こそ、当時低迷していたペルーの鉱山業(特に銀鉱山業)を振興して、王室歳入の改善を図ることであった¹⁶⁾。彼は、ワンカベリカ水銀鉱山^{注5)}とポトシ銀山^{注6)}を一体化し、鉱山業のシステム化の

実現を図ったのであるが、技術的観点から見て、それは非常に単純な仕組みであることが功を奏していたといえる。すなわち、水銀と銀の生産拠点をそれぞれ一カ所に収斂し、製錬手法も統一することにより、基本となる物資の流れに外乱が入りにくいシステムとして調整しており、また物量を基本とする定量的な観測が可能になると考えられる。さらに、この単純化されたシステムから、トレドが王室の財政難に対する最善の諸策を投じている目論見をも伺い知ることができる。トレドは、製錬技術、労働供給体制、資材運搬体制、水源確保等の必要措置を強力に進め、法制面を含めて、鉱山業を体系化していった。そして、1574年からアマルガム製錬が本格化して、1578年にはトレド鉱山政策の構想の骨格がほぼ完成し、離任時の1581年には銀生産量がそれ以前の低迷期の7～8倍にあたる急増を可能にしたのである¹⁷⁾。

銀の水銀アマルガム法については、既に1556年にメキシコにおいて、パティオ(patio)法として発明されており、実用化しつつあった¹⁸⁾。しかしながら、この手法は、当時のペルーの条件(鉱石の条件、気象条件、物資調達等)には適合せず、採用されなかった。その後、1572年に、トレドの命を受けたフェルナンデス・デ・ベラスコが、低品位の屑鉱石からの銀の抽出に成功し、カホネス(cajones)法と名付けられ、ポトシにおける基本技術を確保してゆくこと

注3) 製錬(smelting)は主に鉱石から金属を抽出する操作であるが、精錬(refining)は金属から不純物を除去する操作である。

注4) 水銀は常温で液体であり、多くの金属と化合物(特に金属間化合物)を容易に形成するが、その化合物もしくはその微粒子を懸濁した状態をアマルガムと総称する。金が最もアマルガム状態になり易く、古くからこの性質を利用して製錬やメッキが行われてきた。銀に関してはその原理が生かされ実用化されたのは中世以降である。アマルガム製錬は多くの場合媒溶剤と同時に塩と水を添加するので湿式製錬に属し、本稿でも詳細を述べている。

注5) 1563年に発見されたペルー領内にあるワンカベリカ鉱山の水銀を、王室の専売として確保した。

注6) ポトシ銀鉱山は、1545年に発見されていたが、初頭は伝統的な先住民のグアイラ法で精錬されていた。この手法では、高品位の鉱石のみしか精錬できず、1572年頃には品位が落ちて低迷し、しかも屑鉱が堆積してしまった。

になる¹⁹⁾。カホネス法とパティオ法との最大の相違は、アマルガム工程（反応槽：カオン）を「加熱」していた点にある。これにより、製錬効率を4倍に上昇させることを可能にした。

カホネス法に関して記述のある史料は、幾つか存在するが^{20～23)}が存在するが、本研究では、そのプロセスを具体的に分析してみた結果^{10, 13)}、総括的な作業工程は、「採鉱した鉱石の搬入」、「鉱石の粉碎」、「反応槽での作業と分析」、「水洗選鉱」、「各工程から逸散する水銀の回収」の5つに段階付けられることが明らかとなった。

1-2. アマルガム製錬技術進歩の変遷から得られる開発の鍵

アマルガム法に着目した水銀や銀に関する製錬技術の歴史的変遷は、19世紀中頃にその反応過程を記述する化学反応式が生まれる前後で二分される。そして、化学式が生まれる前の段階では、ボトシでの製錬技術を含めて、多くの試行錯誤の中から、まさに卓越した経験知の集積により創造されたものと言える。

秘密厳守の世界に隠されていた中世の錬金術の禁を破ったのが、1540年に出版された『Pirotechnia（ピロテクニア）』²⁴⁾であり、著者のピリングッチョ自身が習得した技術の詳細を記しており、また冶金を包括的に網羅する最初の出版書籍として位置づけられている。中でも、臼式の粉碎機を利用してアマルガム化する方法を明示しており、この操作により、金は水銀とのアマルガム反応が極めて活性化されるため、中世以降の実用化への原動力となったと推察される。しかしながら、銀の水銀アマルガム法が応用された事実は、ヨーロッパには存在せず、上述したように、スペインの植民地アメリ

カの銀鉱山において、初めて実用化された点は特に押さえる必要がある。銀鉱石のアマルガム製錬法の方は、スペイン植民地ヌエバエスパニーヤ（現在のメキシコ）において、パティオ法として実用化され、その後ペルーにおいて、その気候等の条件に合うカホネス法が開発されて、トレド効果の機動力になってゆく。

既に報告したように、本研究ではペルーで採用されたアマルガム法の製錬過程を現代科学の視点から再構築することに成功しているが^{10, 13)}、これより鉱石採取から水銀アマルガム精錬までのプロセスは、以下の4段階に分けることができる。

- i) 選鉱段階の精鉱化技術：①事前焙焼，②微粉化技術（粉碎と反応の同期化），③貧鉱処理
- ii) 高粘度鉱泥の湿式製錬技術：①高粘度流体の固液接触反応機構（湿式製錬の基礎），②攪拌混合方法と効果（反応場の集中化と反応効率），③貧鉱処理
- iii) アマルガム化後の分離精製技術：①浮遊選鉱法，②遠心分離法等
- iv) 仕上げ高純度化技術：①製錬法の選択，②スポンジ塊の活用

この中で、本研究の新技術開発における核心部は、ii)の高粘度鉱泥の湿式製錬^{注7)}技術にあたり、ここには重要な事柄が2点存在していることが分かる。すなわち、一つ目は、媒溶剤（マヒストラル magistral; 鉄と銅の硫酸塩）と食塩の添加の意義であり、異種の触媒作用と解釈される。また2つ目は、上述したようにカホネス法の特徴である加熱の効果であり、メキシコのパティオ法では、反応完了までに20～27日かかっていたものが、ペルーのカホネ

注7) 金属の製錬法には三方式ある。湿式/乾式/電解の各製錬法である。前二者に関しては製錬を水溶液などの溶媒中で行う場合湿式精錬であり、それ自体の熔融状態や気体を反応物質とする場合は乾式製錬である。駆動力に電気を使った湿式精錬が電解製錬といわれる。

ス法を用いると、速度効率が4倍に上がり、5～7日に短縮されたという。さらに、i) からiv)の全ての工程に関することとして、鉱石粉碎と水銀との反応を同期化する手法は、‘Pan Amalgamation(鍋混濁法)’と同様な意義をなし、新開発技術の根幹に関わる側面でもある。

そして19世紀後半以降に、化学記号を用いてアマルガム法が描写されてゆくことになるが²⁵⁾が、この当時は熱力学の理論が誕生したばかりであるものの、化学反応が元素の置換反応として表記されており、また鉱石の分類、元素の種類、製錬操作など広範囲に渡って網羅されていた。ここでも、多種多様な銀鉱石から塩化銀を析出されるためには、媒溶剤の工夫が必要であったと推察でき、プロセス改善の面で、注目すべき手法が‘Pan Amalgamation’であり、これは上述のビリンググッチョの手法の延長線上にある技術であると考えられる。

1-3. 希少・有用貴金属抽出に関する技術開発の基礎理論の構築

本研究では、上述のこのポトシ銀山で開発・発展してきた古典的な製錬技術に再度着目して分析することにより、都市鉱山から貴金属抽出等の「現代社会」に応用還元可能な再資源化のシステム構築に関する基礎理論を見出すことに成功した。ここで導き出された重要な事柄は、以下の4点にまとめられる^{10,13)}。

- 1) 高温煮沸反応（製錬部のアマルガム反応槽を加熱することにより、処理効率を4倍向上させていた事実を検討）
- 2) 高压反応（海拔4,000mのアンデス高地での製錬環境では、水銀蒸気が反応場を増加する。逆に加圧することで、浸透による同様な反応場を作ることが可能と想定）
- 3) 粉碎とアマルガム反応の同期化（粉碎機の中で、粉碎と水銀アマルガム反応を同時に処理するのだが、衝撃や摩擦等の機械的エネルギーを与えることで、対象物

質が活性化されて化学反応が促進する原理[メカノケミストリー]を適用)

- 4) アマルガム後の分離精製技術（当時の技術では、水銀の大気中および水中への流出が推算されたが、現代科学の技術を用いて改良することにより、100%回収が可能）

これらの知見をもとに、現代科学の知見による幾つかの改良を加えることにより、貴金属回収のための新たなシステムとして再設計し、その効果を定性・定量分析装置による実験の検証を試みた^{10,11)}。その結果、携帯電話等の試料中の銀をはじめとする貴金属が、水銀アマルガムとしてほぼ100%回収出来ることが確認でき、その有効性の高さが十分に証明できている。

2. 実践的展開に向けたシステム構築の技術的特徴と今後の展望

本研究では、上述の希少・有用貴金属抽出に関する技術開発の基礎理論を用いたシステムを構築し、さらにこれに導入すべく開発した一次・二次破碎機は、小型家電リサイクルの最大の課題として挙げられている回収率向上や素材回収の効率化に寄与することを目的に設計された。ここでは、各破碎機の特徴を具体的に説明するが、これらを用いて考案した新リサイクルシステムの優位性を他の先行事例と比較しながら具体化し、さらに実践的展開を試みた成果（大学構内での携帯電話回収キャンペーンの実施）を紹介しつつ、今後の展望に関しても若干述べることとする。

2-1. 顧客接近度を高め、回収率向上に寄与する一次破碎装置の開発

「はじめに」で述べたように、都市鉱山、特に小型家電の場合、回収・収集・運搬の効率化が最優先されるべき課題として立証されている。さらに回収率に関しては、経済産業省・環

境省の連携事業として、2008年度より『使用済小型家電からのレアメタルの回収及び適正処理推進事業』が実施され、2010年8月に公表された中間報告の中で、その課題が述べられている⁶⁾。また、(社)電気通信事業者協会は、2001年よりモバイル・リサイクル・ネットワーク(MRN)を立ち上げ、携帯電話関連事業者の共同による回収率の向上を図るとともに、その過程でのアンケート調査を元に、回収率向上に向けた課題が具体的に明らかにされている²⁶⁾。これらを整理すると、退蔵に向かっている使用済携帯電話を回収するためには、電子機器の高機能化の要因を除けば、セキュリティも含めて顧客への接近度(足元・目前、安心・安全、提供対価等)の如何に関わっている。特に、小型家電は個人への分散性が高いため、接近度を上げるための工夫が益々重要になると考えられる。

そこで本研究では、市販の破碎装置((株)晃立工業製、MS-Z5)に着目し、基礎実験を重ねつつ、選択的な改良を加えた。MS-Z5は、従来の市販の機種にはない“crush and cut”という破碎方式であり、機密情報媒体粉碎機(マルチメディアクラッシャー)として、既に電子機器、小家電メーカー等の電子技術ノウハウの集積体製造現場や、研究開発部門の工程屑処理として活用されている。このMS-Z5に金属濃縮機能を付与した一次破碎装置を、上述した希少・有用貴金属抽出のシステムの最初のステップに導入させた。この一次破碎装置の特徴を具体化すると以下の通りである。

- 1) 顧客接近度(足元、目前、安全・安心)を考慮した基本装置: 使用電圧は100V単相で、一般家電として使用可能なものであり、目の前において可視容器内で瞬時に破碎を完了し、セキュリティの強化を図った仕様である点は、その回収率の向上に大きく寄与すると目論むことがで

きる。

- 2) 金属濃縮機能の付与に向けた技術開発: 破碎部分の角度の変化による効果に着目し、連続処理プロセス化に向けた最適角度の選択を見出し、さらに破碎機の構造は、軽量物(主に非金属物質)と重量物(主に金属物質)との分離性を視野に入れたもので、回転速度、破碎品の物理分級等の実験によって、破碎粒径(ロストル径を10mmに決定)と分離手段を組み合わせたシステムを確立した[開発の基礎実験結果の詳細は前報11]を参照]。

この一次破碎装置は、収集・運搬の代替となる自治体回収や店頭回収において、そのまま回収ボックス等として利用することが可能になるため、これまで先送りされてきた最大の課題である定常回収の効率化に大きく寄与するだけでなく、個人やコミュニティレベルでの環境意識を後押しし、包括的見地からも社会的意義は極めて高いものと期待される(一連のシステムの評価は後述)。

3-2. 特定金属の濃集分離を可能にする二次破碎装置の開発

上述の「一次破碎装置」に連動する二次破碎装置は、市販の高速回転ミル((株)三圧インダストリー製、SC-01)に改良を加えて軸回転数可変型(0~25000rpm)として開発した(改良機:SC-01S)。この装置は、特定金属の濃集分離を可能にすることを、その特徴として掲げている。

まず金属の濃集現象の確認実験を行った。一次破碎装置により10mm以下に破碎された破碎片50~200grを、連続的に二次破碎装置に投入し、回転速度25000rpm下で、さらに5~60秒破碎した後、破碎片をJIS規格による篩を用いて粒度分布を行い、各粒度の金属成分(Cu, Au, Ag)をICP分析により、同定した。

次に、回転速度を25000rpmに固定し、金と

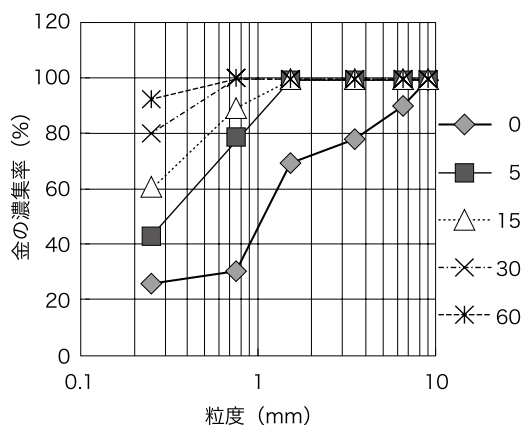


図2 金の濃集と破碎時間との関係

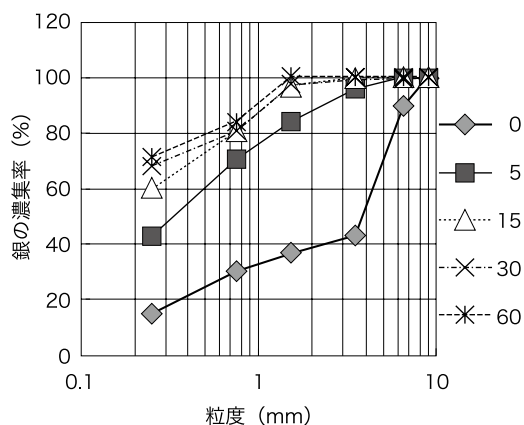


図3 銀の濃集と破碎時間との関係

銀の濃集現象と破碎時間（0～240s）との関係性を検討した（図2，図3）。その結果，両金属ともに，5秒以上の破碎で，2mm以下^{注8)}に，95%以上濃集することが確認され，回転速度を10250rpm，19500rpmに変化させた場合も，同様な傾向が得られた。これに対し，白金の場合は，金や銀の場合と異なり，2mm以上の粗片側に大部分が集積することが明らかとなった（図4）。したがって，貴金属3元素を高収率で回収するためには，2mm前後を分岐点として細片側と粗片側を分けて検討する必要がある，さらなる適切な条件を確定することが求められる[基礎実験結果の詳細は既報27]を参照]。

この二次破碎装置の特徴をまとめると以下の通りである。

- 1) 貴金属3元素の90%以上の濃集率：破碎片2mmを分級点として，細片側に金と銀，粗片側に白金を，90%以上濃集できることが明らかとなった。金・銀並びに白金

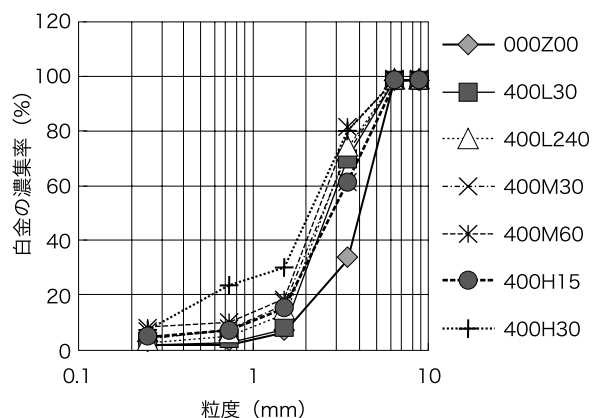


図4 白金の濃度分布と破碎時間との関係

について，上記の条件を同時に達成できる粉碎条件は，2mm分級点で，0.5mm以下の重量比が17%と見積もられた^{注9)}。

- 2) 貴金属以外の諸元素：それぞれの元素の破碎挙動は，携帯電話の構成要素とその金属の存在形態に依存しており，貴金属濃集・分級後，抽出・製錬する工程に差が生じる可能性が示唆された。

注8) 粉碎後，2mm以下と0.5mm以下の重量比の間に，正の相関が認められ，また累積重量分布との関係性から，過粉碎を防ぐために0.5mm以下の重量収率を17%前後に設定することが，最適条件となることが見いだされた。

注9) 0.5mm以下に重量比17%を植える破碎条件は，破碎重量ごとに回転速度の元決定される所用破碎時間で示され，この関係性は，破碎室内の粉体挙動を翼型破碎機の流体力学的相似形と捉えることで，所用破碎時間を回転速度の三乗則で算出できる可能性が示された。

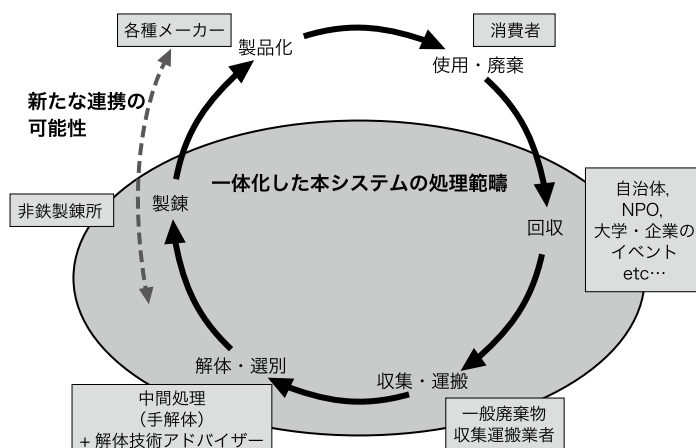


図5 レアメタルリサイクル事業の全体像に対する本システムの処理範囲

以上の基礎実験結果を包括し、本研究の連続二段式破碎により、金・銀・白金の回収に関して90%以上の濃集が可能になるため、最終的には抽出後の製品化にまで結びつけるインバース・マニファクチャリングを構想し、目下、企業協力の交渉を進めている。

2-3. 回収率向上と貴金属濃集を図る二段式破碎並びに独創的な抽出技術の優位性

環境省と経済産業省は、平成20年度から、適正かつ効果的なレアメタルのリサイクル構築を目指すべく、全国3地域において「レアメタルリサイクルモデル事業」を実施し、さらに21年度には4地域を新たに追加して、使用済小型家電からのレアメタルの回収及び適正処理に関する検討を行ってきた⁶⁾。その中で、回収に関しては、ボックス回収、さらに一手間加えたイベント回収や対面式ボックス回収等が実施されており、それぞれ適宜順調な成果が報告されている。ただし、ボックス回収の場合、あくまでも受動的な集荷になるため、周知・宣伝の方法に十分な成果が見込まれなければ、定常的取り組みの定着としては、かなり消極的であり、また異物混入の問題等も指摘されている。そこで、回収ボックスを、本システムにおける破碎機に置換することにより、セキュリティ保護、

イベント性向上、環境意識の刺激等のあらゆる側面からの相乗効果が発生し、より高い収益を見積もることが期待される。

また、レアメタルリサイクルモデル事業の全体像(図5)から分かるように、消費者から「回収」、「収集・運搬」、「解体・選別」、「製錬」までのプロセスが、それぞれ別々の組織により作業されており、特に中間処理が「手作業」であるリスクと、製錬作業は専門業者(大企業)に委託するというシステムとなっている。当然ながら、消費者からは、使用済小型家電排出後の貴金属回収までの過程が見えないために、回収意識を高める効果は期待できず、モデル事業から、定常回収システムへと定着してゆくまでには、幾つかの課題が残されているといえよう。また、製錬作業は企業委託のため、個別の取り組みとは別に、提携上の問題が発生する。さらに全体として作業を分散することで、歩留まりの低下や貴金属の品質低下は否めない。

これに対し、本システムを導入した場合、図中に示したように、「回収」、「収集」、「解体・選別」、「製錬」を一体化して担うことができ、また作業規模がコンパクトに収まり、手作業の危険性を回避しつつ短時間で効率的に実施することができる。また組織間の輸送で発生してい

た運搬費用等もコストダウンでき、製錬企業に頼らずとも小規模経営で一貫したシステムを担うことが可能となる。

また特に設備を新たに整えなくても「収集」、「解体・選別」の部分的対応に関しては、破碎機を小売店等に設置することで可能となり、「携帯電話集荷の場合、集荷箇所を分散させる必要がある」という先行研究²⁸⁾で指摘された課題も解消できると考えられる。さらなる展開として、貴金属製品製造の企業と連携することにより、抽出した貴金属の製品化まで試みることも期待でき、今後、本研究の最終目的として達成してゆきたい。

なお、本技術開発に対する国策に呼応した評価^{14, 15)}に関して、主なものを挙げておく。まず、2011年1月に東京国際会議場で開かれた経済産業省主催の特別展示「3R (Reduce Reuse Recycle) special event」に招聘され、「レアメタル抽出に関する基礎理論」ならびに破碎機の試作の検討に関する技術展示を行い、注目を集めた。その際、社会の動向を取り込みながら、いかに回収率をアップしてゆくかを具体化することが、今後の課題と指摘されたため、破碎機の改良を重ね、二段式の破碎機の開発に至ったのである。その間の試行調査に関しては、2011年6月に開催された第1回希少金属資源開発推進基盤整備委託事業技術調査委員会にて、公表する機会も得られた。

2-4. 大学生協における携帯電話回収キャンペーンの試行による開発の効果の確認

本研究では、現状の問題点を打破すべく使用済携帯電話の積極的な回収に向けて、まず先行研究²⁶⁾やモデル理論^{28, 29)}を分析し、さらに大学生を対象とした独自のアンケート調査^{注10)}を

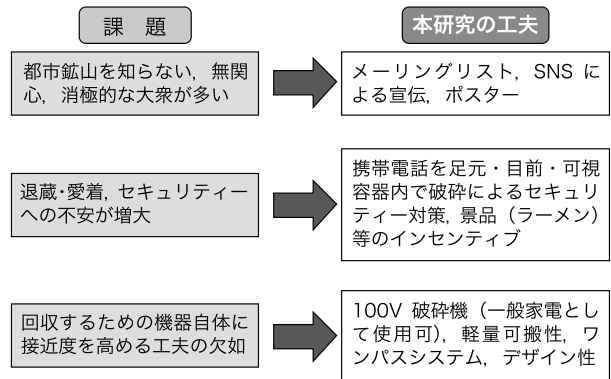


図6 大学キャンペーン実施のための工夫点

実施した結果により種々の課題を整理した。さらにそれらを再検討することにより、具体的な回収実践に向けての工夫点に繋げて評価してみた（図6）。

これらを踏まえ、リバースロジスティックスとして用いる身近で適切な回収場所（鉱脈）として、大学構内にある大学生協前（生協施設利用者は、約3500/日）を選定し、2011年11月28日から12月2日まで（7時間/日×5日間）、定常的な回収システムの構築に向けた試行実験を実施した。

その結果、特に3日目から回収率が急増し、最終的に回収された使用済携帯電話の総数は331個に達し、当初の予測を大きく上回る成果となった。提供された携帯電話は、機種、発売時期、メーカー等多種多様であった。これは、退蔵に向かうケースが圧倒的に多いことを証明しているが、提供者からは「処分に困っている」、「機会を逸した」等の声が多く聞かれ、さらに周知・宣伝を広げてゆくことで、安定した定常回収の拠点として十分に機能することが確認できた。他方、本実施場所が、工学研究科の隣接した地区であるため、研究上排出頻度が高い「電

注10) 2010年11月、人間科学部・法学部等の学生（約150名）を対象に、2度に渡り、簡易な記述式のアンケート調査を実施した。

子基板」などの回収も、並行して可能になるものと期待される。

一方、NPO 中部リサイクル運動市民の会の取り組みにおいて、生活スタイルに即して、小型家電の排出の波があると指摘されていることから³⁰⁾、今回のように大学構内に設置する場合、携帯電話を新機種に変更しやすい卒業式前や年度初めに回収拡大キャンペーンの実施等を試みれば、さらに効率的な成果が期待できるであろう。今後は、大学公認環境サークル（筆者が顧問を担当）と連携しつつ、キャンパスエコロジーの実践の一環として組み込んでゆく予定である。さらには、大学を超えて、地域コミュニティにおけるシステムの運用を確認できるよう、自治体や企業との連携協力も仰ぎながら、使用済携帯電話の広域な鉱脈の確保と回収規模のさらなる拡大を目論む、社会実践に積極的に臨んでいきたい。

おわりに

2013 年より、我が国において、使用済小型家電機器等リサイクル制度が部分的に施行されることから、これまで基礎研究の分野で議論が活性化した貴金属回収技術開発を、法制度に即した実践的展開に確実に結びつける必要性が加速している。今後、上述した「レアメタルリサイクルモデル事業」により得られた各地域における成果等は、モデル地域への還元・継続性に留まらず、他地域へ相対化してゆく努力が求められるであろう。ただし、こうした実践的運用の評価と先端的技術開発の実現性の評価が、個別分断して実施されるのではなく、展望に向けた緊密な連携のパイプを確立してゆくことも求められるであろう。

本研究では、貴金属抽出の技術開発において、その基礎研究の高度化だけに目を向けるのではなく、「行動科学」に即した包括的システムとして展開してきたことが、実践的展開に結びつ

く大きな可能性を生み出していると考えられる。さらに都市鉱山開発を含む環境問題は、一面的に分析・評価することが不可能であるため、共通の課題に対する学際的協力体制の構築とそれを基盤とした将来ビジョンを掲げる総合的システム研究が肝要になるであろう。つまり自然科学的な理解や技術・方法論だけでなく、社会や経済・政治の仕組みをどのように変えてゆくかを含めて、長期的な視野で時間的・空間的な変化の相に沿って体系的に分析する必要がある、さらにその課題解決のためには、国内での自助努力と他国からの国際協力とが連動して、包括的に持続可能なシステムを構築してゆくことが今後益々求められるといえる。

さらなる残された課題としては、小型家電の海外への「見えないフロー」にどのように貢献できるかという点である。すなわち、経済のグローバル化の進展にともなって、循環資源（再生資源・中古品）の貿易による越境移動が拡大してきており、また既報^{2, 12)}においても、中国広東省スワトウ市近郊の貴嶼（Guiyu）村の事例等を挙げながら言及してきたように、越境移動に伴う環境汚染やリスクの移転問題にも目を向けてゆく必要がある。よって、もはや循環は国内だけを注視するものではなく、近未来的に国際的な循環型社会の構築³¹⁾を目指して、グローバルな視野から検討されるべき時代を迎えているといえよう。そこで、現在刻々進展している重篤な環境問題を改善すること急務であるといえるが、上述した本研究における技術開発は、その対象の汎用性から、直面する重金属汚染土壌の修復への寄与も可能になると考えられる。さらに、比較的安価で利便性が高い側面を活かし、将来的には現地社会のリサイクルシステム現場への導入等の国際貢献も期待できるため、本研究は多様な側面から、グローバルな環境問題の現状改善に役立つ可能性が示唆される。

一方、本研究で開発した貴金属抽出に関わる独創的な基礎理論は、これまで述べてきたように、旧スペイン領アメリカで用いられていた古典的な製錬技術から見出されている。そして、こうした製錬反応過程を示す化学反応式が生まれるのは、19世紀中葉であることに鑑みると、その当時、計り知れぬ程の試行錯誤の繰り返しの中から、卓越した観察力と洞察力が活かされつつ、巧妙な技術として体系化されていったものである点も見逃せない。しかし、この鉱山業のシステム化を実現するためには、極めて多くの先住民が強制労働を強いられ、水銀中毒や過酷な労働による健康被害や命を落とす危機にさえ晒されていた事実³²⁾があったことを忘れてはならない。

他方で、本研究における技術開発の姿勢として、人々の生業から開発の鍵を見いだすという視点は、自由な発展を目指してきた先端科学技

術の社会へのアプローチとして、再評価されるべきものであろう。なぜなら、2011年3月に日本で発生した福島第一原子力発電所の事故において、リスクは人間の行為を伴う危険であるために、回避が極めて困難であることを再確認するとともに、利便性の向上や経済性を目論んで開発されてきた「技術」自体が、システムとして未完成のものであり、その社会への適用のあり方を懸念する教訓が深く刻まれることとなったからである。

以上のように、本研究の一連の成果は、数百年前に生きる先人たちが残してくれた「人間の知恵の結晶」と称すべき技術の所産を、長期的な時間軸を超えて、現在、刻々と進行している環境問題の改善へ還元するために活用することが期待され、今後は包括的・学際的討議を強化しつつ、さらなる進展に期待してゆきたい。

・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・

- 1) 小島道一(編),『アジアにおける循環資源貿易』,日本貿易振興機構(ジェトロ)アジア経済研究所,(2005)
- 2) 三好恵真子,「集積する都市電子廃棄物による中国の環境問題とその対策-人間の安全保障とサステナビリティ学の実践的展開を目指して-」*New Food Industry*, Vol.52, pp.53-61. (2010)
- 3) 寺園淳,「日本からアジア各国へ向かう使用済み電気電子機器:ごみか資源か」, *科学*, Vol.78, pp.768-772. (2008)
- 4) 寺園淳, 吉田綾,「使用済家電製品の国内フローに関する考察と中古品輸出量の推定」,『廃棄物資源循環学会誌』, Vol.23, 280-294. (2012)
- 5) 経済産業省,『レアメタル確保戦略』, pp.1-37. (2009)
- 6) 環境省・経済産業省,「使用済み小型家電からのレアメタルの回収及び適正処理に関する研究会リサイクルシステムワーキンググループ中間とりまとめ」(2010)
- 7) 森下哲,「使用済小型電子機器等リサイクル制度の概要と今後の取り組みに関する考察」,『廃棄物資源循環学会誌』, Vol.23, 280-294. (2012)
- 8) 村上進亮,「小型家電のフローと回収・収集・運搬」,『廃棄物資源循環学会誌』, Vol.23, 303-310. (2012)
- 9) 姉崎正治,「イスパノアメリカの植民地時代における銀鉱山での水銀汚染に関する地域動態的研究」,『グローバル人間学』, Vol.1, pp.55-68. (2009)
- 10) 姉崎正治, 三好恵真子 (2011),「スペイン植民時代のボトシ鉱山における銀製錬技術の再評価と今日的応用開発への可能性」,『大阪大学人間科学紀要』, Vol.37, pp.299-319.
- 11) 姉崎正治, 三好恵真子,「都市鉱山に関する実践的研究-使用済携帯電話の破碎特性に関する基礎的検討」,『大阪大学人間科学紀要』, Vol.38, pp.131-153. (2012)
- 12) 三好恵真子,「集積する都市電子廃棄物による中国の環境問題並びに希少金属回収に関する技術開発」,

- 『大阪大学中国文化フォーラムディスカッションペーパー』, No.2011-11, pp.1-16. (2011)
- 13) 三好恵真子, 姉崎正治, 「先人の知恵の結晶を未来へ活かす - 独創的な文理融合研究による環境汚染改善への挑戦 -」 *New Food Industry*, Vol.53, pp.69-79. (2011)
 - 14) 三好恵真子, 姉崎正治, 福廣匡倫, 「都市鉱山 (廃棄携帯電話) 開発に関する共同研究」, 3R (Reduce Reuse Recycle) special event 中小ベンチャー企業パビリオン経産省主催特別企画 (40 回インターネット・ジャパン・第 28 回エレクトロテスト・ジャパン), 東京 国際展示場, 1 月 19 ~ 21 日. (2011)
 - 15) 三好恵真子, 姉崎正治, 福廣匡倫, 「中古携帯電話の金属濃縮型破碎装置の開発並びにそれを活用したレアメタル備蓄システム構築への実践的試行」, 平成 23 年度第 1 回希少金属資源開発推進基盤整備委託事業技術調査委員会, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC), 東京, 6 月 27 日. (2011)
 - 16) 青木康征 (2000), 『南米ボトシ銀山』, 中央公論新社
 - 17) Cole, A.J. The Potosi Mita, In 'California', Stanford University Press, 1573-1700. (1985)
 - 18) Probert, A. Bartollome de Medina: The Patio Process and the Sixteenth Century Silver Crisis, *An Expanding World. The European Impact on World History 1450-1800* (ed. Bakewell, P.), Vol.19, VARIORUM., 96-129. (1997)
 - 19) Bargalló, M. La Minería y la Metalurgia en la América Española durante la época colonial, Mexico: Fondo de Cultura Economía. (1955)
 - 20) Capoché, L. Relación general de Villa Imperial de Potosí, ed. Hanke, L., Madrid. (1959)
 - 21) Acosta, P.J. (1894) Historia Natural y Moral de las Indias, (1590), Sevilla: Casa de Fuan de Leon.
 - 22) Barba, A. A., Arte de los metales, Valladolid: MAXTOR. (2003)
 - 23) Arzáns de Orsua y Vela, B. Historia de la Villa Imperial de Potosí, ed. Hanke, L. Y., Mendoza, G., Brown University Press. (1965)
 - 24) Biringuccio, V. De la pirotechnia, English, DOVER Publications Inc. (2005)
 - 25) Percy, J. Metallurgy: Silver and Gold-1, London: John Murray. (1880)
 - 26) 電気通信事業者協会, 「携帯電話・PHS リサイクルに関するアンケート調査結果」 (2010)
 - 27) 姉崎正治, 三好恵真子, 山本高郁, 「使用済み携帯電話の二段破碎過程における各種金属の分離・凝集現象」, 第 164 回鉄鋼協会秋期講演大会シンポジウム講演資料. (2012)
 - 28) Matsuo, S., Jung-Ah, K., Murata, K., Dodbiba, G. and Fujita, T. *Resources Processing*, Vol.58, 52-58. (2011)
 - 29) 梅澤光希, 増田悦夫, 「携帯電話端末の回収とその効率化に関する検討」, 『日本物流学会誌』, Vol.18, 81-88. (2010)
 - 30) 山口訓世, 「経済産業省・環境省モデル事業: 名古屋・津島モデル」, 国際協力シンポジウム『眠る都市鉱山: レアメタルーリサイクルが拓く資源大国への道』, 講演発表資料 (2012)
 - 31) 環境省中央環境審議会 廃棄物・リサイクル部会 国際循環型社会形成と環境保全に関する専門委員会 第二回中間報告概要版 (2006 年 1 月 30 日).
 - 32) 染田秀藤, 「スペイン領アメリカ - ペルー副王領」, 『ラテンアメリカ史・植民地時代の実像』 (染田秀藤編) 世界思想社, pp.97-206. (1989)

歴史の潮流と科学的評価

(第1節 背景) 2回

ジョアン・サバテ (Joan Sabate) *1 訳: 山路 明俊 (Akitoshi Yamaji) *2

*1 ロマリンダ大学栄養学部, *2 食のフロンティア塾

Key Words: 退行性疾患, リスクとベネフィット, 未精製の穀類, フィトケミカル

2章 ベジタリアン食の公衆衛生的リスク 対ベネフィット比: 変化するパラダイム

はじめに

ここ10年間の科学の進歩は、人の健康と病気に対するベジタリアン食の役割についての考え方を顕著に変えました。飢饉や、感染症、不慮の事故や戦争により、人の平均寿命は、20世紀初頭までは非常に低いものでした。しかし、20世紀に入り、先進国の人々は、公衆衛生の実践的成功により、寿命の飛躍的増加を体験しました。病気の様相は栄養不足や感染症から、慢性的で退行性疾患へと移行したので、栄養政策や研究もまた重点が変化しました。

人の成長や誕生にとっての最適な食事の基準は、十分な栄養とエネルギーを供給することで栄養不足を防ぐことにあります。さらに、最適な食事は健康と寿命を促進し、食事由来の慢性疾患のリスクを減らすことが特徴です。最適な食事の正確な組み合わせは完全には知られていませんが、幅広い植物性食品を基礎にした食品は、食事由来の慢性疾患に加え、栄養不足を最も良く予防することが出来るということは科学

的な共通認識です。

この章は、ベジタリアン食の健康リスクについての見解を紹介した後、ベジタリアン食と肉食系の人達の、予期されるリスクとベネフィットに言及した、3つのモデルを示します。これらのモデルは、ある意味で、人の健康についてのこれらの食事様式の総合的な効果が、科学的理解の革命を起こすことを包含しています。

1. ベジタリアン食の健康危害への過大評価

動物性食品と比べて、植物性食品は、いくつかの必須栄養素とエネルギーの含有量と生体利用性が一般的に低いのです。このことは、座りがちの高齢者や慢性疾患の予防に有利であること示しています。しかし、妊娠や授乳、成長期のような高い新陳代謝を要求される年代では、ベジタリアン食は肉食系の食事に比べ、下限に近い摂取量であり、生化学的にも、また、臨床的营养不足の高いリスクがあります。

ベジタリアン食についての初期の栄養学文献の論説は、栄養不足の「宝庫」であることと、単一かまたはいくつかのシリーズとなった報告

書の中で、子供の成長不足を述べています^{1,2)}。1966年から1995年の間で、生物医学系文献として発表されたベジタリアン栄養学論文の系統的評価は、はじめの年代では、半分は、欠乏症や栄養状態、成長のような適正な栄養についての発表であり、後半の20年間は、これらの発表の回数は24%に減少しました。対照的に、ベジタリアン食の予防や治療の視点からの論文が、新しい傾向となりました³⁾。

ベジタリアン食の摂取に関連した健康リスクについて、生物医学系文献中の初期の強調点は、いくつかの歴史的、方法論的そして社会的な理由により説明が可能です。まず最初に、近年まで、栄養素の妥当性というのは、適切な栄養素の摂取よりも、栄養の科学と政策に重きが置かれていました。数十年前の先進国では、現代より栄養不足による病気が流行していました。栄養科学は、最適な栄養素の摂取値を明らかにし、そして推奨することに努力を集中していました。栄養要求に答えることが主流でした。当時は、慢性的で退行性疾患に対する食事による予防は問題ではありませんでした。このように、歴史的には、ベジタリアン食研究での主要な焦点が、それらが模範的な栄養摂取値を満たすかどうかを決めることであると言っても驚くことはないのです⁴⁾。

次に、最近までの栄養科学の研究と努力は、臨床モデル法をもたらしました。公衆衛生モデル法からも必要とされていますが、実際に社会に出てベジタリアンを見つけ、四六時中彼らを追いかけ、彼らの健康や疾病状態を調査するよりも、医院をおとずれる、医学的問題をかかえたベジタリアンの症例報告を調査することの方が簡単でした。その上、過去に実施された栄養研究の殆どは、短い期間での食事の効果についてでした。その性格上、慢性疾患に関する食事の健康効果の研究は、長期間に及ぶ方法論を必要としています。研究室での実験や動物試験、

または人の代謝研究のような、栄養学者の古典的手法は、ベジタリアン食の適正をいろいろな視点から研究するには適していましたが、慢性疾患の効果についてはそうではありませんでした。これらの疾患は、長い潜伏期間を持ち、多くの要因を持っています。比較的若い学問である栄養疫学が、ベジタリアン食と慢性疾患と長寿の関係を直接調べるために必要でした。

最後に、肉のない食事に対する文化的先入観が発表にも影響し、さらにはベジタリアン食の潜在的健康リスクへの関心を高めました。1970年代までは、これらのベジタリアン食は、反体制の地下文化の一つであったり、宗教的一派であると考えられ、肉を避けると言うことは、健康よりこれらの理由からでした^{5,6)}。研究に資金を出している先進国での中核は、多くは非ベジタリアンの科学者や現場の研究者で、おそらく文化的先入観を感じ取ることはなく、それを問題にはしていませんでした。

2. ベジタリアン食の初期モデル

図2-1は、ベジタリアン食の適切さと、主に動物性食品を基にした食事とを比較した初期のモデルを示しています。このモデルは20世紀初頭に普及していました。この図では、曲線の内側はそれぞれの食事パターンが適切か、あるいは不足している集団の割合を示しています。基本的には、集団が動物性を基にした食事よりも、ベジタリアン食にシフトした場合、栄養欠乏症を蔓延してしまう傾向を示します。これは今もなお、貧しい国々のケースであり、食事と健康、特に肉の消費量と健康との関係がいくつかの社会経済指標を混乱させています。

付け加えると、肉のない食事による栄養不足の可能性を減らす為の一つの実践方法としては、卵や乳製品⁴⁾のような他の動物性食品を多めに増やすか、混合食を作るか、曲線を右に

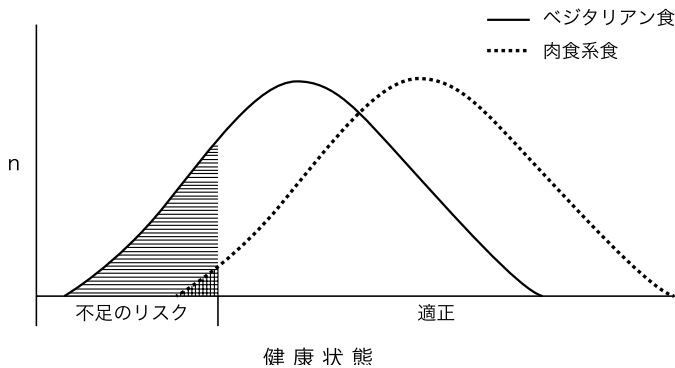


図 2-1 ベジタリアン食の初期の適正モデル。

曲線下の領域は、適正か不足の食事を摂っている集団中の個人の比率を示している。

移動させるかなのです。この初期モデルは、健康リスクのみに関心を払い、潜在的な利点を考慮にいれていなかった為、ベジタリアン食の健康に対する関連性研究の点で片手落ちになりました。

3. ベジタリアン食の健康効果

すべての食事様式は、個人や集団に対し、ベネフィットに加え、潜在的な健康リスクを持っています。植物を基にしたベジタリアン食もこの法則に例外ではありません。栄養学者や他の健康の専門家は、ベジタリアン食に関係する潜在的栄養リスクに気づき、それらを最小化する手段を提案すべきです。しかし、この食事様式が持つ潜在的ベネフィットにも注意を向けることは重要なことです。

過去 30 年間、数々の栄養疫学研究は、ベジタリアン食と他の植物性食品の重要性と定量可能なベネフィット、つまり、慢性的で退行性の多くの疾患や、死亡率全体へのリスクの減少を明らかにしました⁷⁾。これらのエビデンスは他の集団に加え、ベジタリアンの研究からもたらされます。経済が豊かな国に住むベジタリアンは、驚くほど健康であり、低い肥満率^{8~10)}、心臓疾患^{11~13)}、糖尿病¹⁴⁾やがん^{14~16)}を示し、

長寿¹⁷⁾が増加しています。これはおそらく、肉の無い食事と、沢山の量と種類の植物性食品によるものです¹⁸⁾。肉の摂取は、虚血性心疾患¹¹⁾やある種のがん^{17,19)}のような慢性疾患のリスクを増大させることに関与してきましたが、果物や野菜、豆類、未精製の穀類やナッツ等のベジタリアン食の主要な組み合わせを豊富に摂ることは、多くの慢性的で退行性の疾患のリスク減少、またいくつかの

ケースでは長寿の増加に一貫して関与してきました。従って、植物由来の食品は、慢性疾患の予防にとって、それ自体で有益と思われます。このことは、恐らく、肉の有害性よりも、もっと明確なことです¹⁸⁾。

ベジタリアンと非ベジタリアン集団の食事と健康の疫学研究が、肉や乳製品等の動物性食品の危害関係よりも植物性食品の予防的効果の方が関連深いことを示していることは注目に値することです¹⁷⁾。

4 ベジタリアンと肉食系食事の公衆衛生学的リスク対ベネフィット比

現在、食事因子と健康間の関連性は直線的でないことは良く知られたことです。最適な摂取範囲がありますが、下限と有害の摂取限界域があり、さらに、不足と毒性の範囲があります²⁰⁾。一般的に、同じ考え方が食事パターンにあてはめられるかも知れないので、食事パターンは食事因子の組み合わせとして考えることができます。ある種の栄養素の過剰摂取の潜在的健康リスクについて、大きな関心が注がれています。その答えとして、慢性疾患の予防に対する最近の食事指針の殆どは、多くの食事因子、特に、主栄養素やアルコール、総エネルギー摂取に及

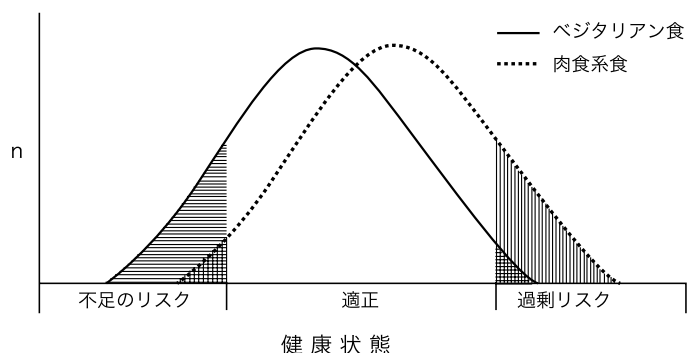


図 2-2 ベジタリアンと肉食系食の公衆衛生学的リスクとベネフィットの最近のモデル。

それぞれの曲線下の領域は、実施している食事パターンのリスクとベネフィット(適正)を持つ集団中の個人の比率を示している。曲線の両端は、栄養素の不足と過剰による疾病が存在する。センター領域は、食事が適正かベネフィットがある個人の比率を示している。

んでいます。

基本的な公衆衛生原理は、いかなる介入でも、ベネフィットに対するリスクを考察しなければならないということです。予防接種計画や水道のフッ素化、生活スタイルの変化に関わらず、原則は同じでなければなりません。もし私達がベジタリアン食のパターンを公衆衛生的介入として考える場合には、殆どの裕福な国で、現在ではまれな栄養素不足に対して増加しているリスクが、慢性疾患への予防リスクの減少に反するものとして考慮する必要があります。動物性食品を元にした食事をしている富裕層に良く見られる慢性疾患への過剰なまでの高いリスクは、同じ集団での古典的栄養素不足へのリスクが明らかに減少していることと対比して考慮されなければなりません。

図 2-2 は、ベジタリアン食と肉をベースにした食事の、リスクとベネフィットを考慮したモデルを示しています。それぞれの線の内側は、リスクとベネフィットの集団の比率を示しています。線の両端は、栄養素の不足や過剰による疾病のリスクがあります。中心部は、食事が最適か、最も有益である集団の比率を示していま

す。食事のリスク対ベネフィット比は、有益な集団によって割られるリスクのある集団の比率として容易に決められます。リスクのある集団の比率を計算するには、明らかに、不足と過剰の両方のリスクを加える必要があります。図 2.2 の中で、網目状の部分は、植物を基にしたベジタリアン食の、不足と過剰のリスクを示す集団の比率です。同様に、縦の線の部分は、多くを動物食に頼る食事パターンに伴うリスクの集団の比率を示しています。

このモデルの解釈としては、それぞれの食事パターンでのリスク対ベネフィット比に大差はないということです。この型のモデル(図 2-2)は、食事を植物と動物の混合食に変えることで分布曲線が右か左に移動したとしても、大きな改善には至らないと解釈できます。例えば、曲線が移動した場合、一方の端で得られる同量が、片方で失われます。この明らかな公衆衛生のジレンマ、つまり、見たところ過剰栄養による疾病と栄養失調の避けられないトレードオフは、すでに 1979 年 Olson³⁰⁾ が論じていました。彼は、多くは植物食を基本にしているアジア食と、当時、典型的な肉食系の米国食を比較し、似たようなモデルを提案しました。もし、米国食から動物性たんぱく質を大幅に減らし、調理された穀類による炭水化物を増やしたとしたら、栄養状態を示す曲線は左に移動するだろうと彼は言いました。また、冠状動脈疾患の殆どが避けられるが、子供の栄養失調があるだろうとも論じました。

しかし、Olson は、彼が提案した公衆衛生モデルでは、食事の変化による疾病罹患率の二律背反の関係は、容易には予測できるものでないことを認めませんでした。実際、このモデルは、

集団分布曲線が少し移動すると、比較した食事パターンのリスク対ベネフィット比に於いて、一つか、あるいはそれ以上の大きな違いをもたらすことを示しています。これは事実、ベジタリアン食と動物食を比較する場合にあたります。

図 2-3 は、同じ公衆衛生モデルの別の型を示しています。一方、この図は、ベジタリアン食が肉食に比べ、より低いリスク対ベネフィット比を示しています。つまり、ベジタリアン食は動物食より

も、公衆衛生の視点から好ましいことを示しています。実用的な面からしても、厳格なベジタリアン又はビーガン食の人で、もし、野菜を少し乳製品か卵に置き換えたとしても、集団のビタミン B₁₂ 不足の大幅なリスク減少は、冠状動脈疾患リスクのわずかな上昇に相殺されることはないでしょう。従って、ベジタリアン曲線を少し右に移動させると、全体として、好ましいリスク対ベネフィット比をもたらします。しかし、大半を動物食に依存する食事では、肉の量を少し野菜に置き換えたとしても、曲線が顕著に左に移動することはありません。肉食では、少し曲線を左に移動させるには大幅な置き換えが必要となり、そのことで、この食事パターンのリスク対ベネフィット比の改善となります。

現代社会のような食の豊富な時代にいる人達の殆んどにとって、ベジタリアン食がある種の栄養素の要求量を下回ることになることよりも、肉食は多くの栄養素や熱量の適切な範囲を簡単に上回ることです。さらには、このモデルによると、ベジタリアン食に少し動物食を加えると、冠状動脈の大きなリスク上昇を伴うことなしに、栄養素不足の深刻なリスクを大きく低下させるかも知れません。

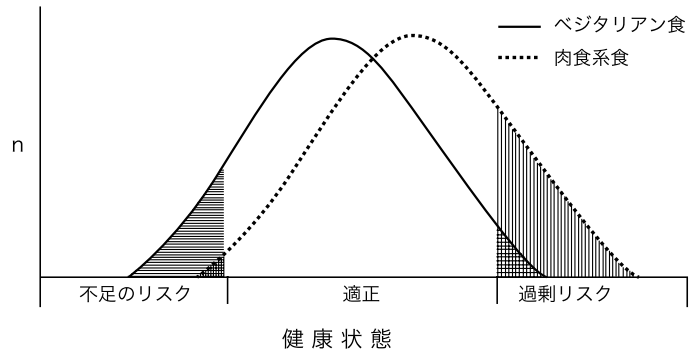


図 2-3 ベジタリアン食が、肉食系食事よりも全体として、低いリスク/ベネフィット比を示すモデル。

食事パターンのリスク/ベネフィット比は、リスク（不足か過剰）のある人の比率をベネフィット（適正）な人の比率で割ることで規定されます。

5. 新しい推奨モデル

新しい潮流が出現しています。ここ 10～20 年の間で、いくつかの植物性食品の健康効果についての疫学的、臨床的、基礎科学研究が、人の健康や栄養に対する理解を大きく広げています。植物性食品に豊富に含まれる抗酸化物質は、冠状動脈疾患や多くのがんを予防し、老化を遅延すると考えられてきました。主に野菜や果物や他の植物性食品に含まれる無数の物質が抗腫瘍性を持つとされてきました^{31, 32)}。

果物や野菜、豆類、ナッツや未精製穀類のような植物性食品は、人の代謝のかなめとなる活性物質を含んでいます。しかし、この中のほんの少しだけが、「必須栄養素」と呼ばれてきました。果物や野菜は、カロテノイド、アスコルビン酸、トコフェロール、葉酸や食物繊維の豊富な原料だけでなく、インドール、チオシアネート、クマリン、フェノール類、フラボノイド、テルペン、プロテアーゼ阻害物質、植物性ステロール、そして多くの未知のフィトケミカルや、がんや他の疾患から人を守ってくれる「非栄養素」群の供給源でもあります^{22, 23)}。

ベジタリアンとは反対の、多くを動物食に依存する集団が罹患するがんや冠動脈疾患へのリスク増加は、過剰なカロリー、総脂肪と飽和脂肪や他の栄養素だけでなく、フィトケミカルや植物性食品が豊富ですが、まだ「栄養素」と呼ばれない物質の摂取不足によるのかも知れません。従って、慢性の退行性疾患は過剰による疾患と同様に、不足による疾患とも考えられるかも知れません。それにより、大半を動物性食品に依存する食事の、過剰やアンバランスや不足に由来する人の疾患に対する影響は、以前考えられていたものとは異なり、悪質のようです。図2-4は、豊かな社会の中に於ける、ベジタリアンや肉を基にした食事が人の健康や疾病に果たす役割を新しく理解しようとする、われわれの推奨モデルを示しています。

前記の公衆衛生モデルのように、それぞれの食事パターンの曲線の下部分は同じです。しかし、ある健康状態の集団の中にいる個人が異なる分布をすると、2つの曲線の形はかなり変化します。過剰や不足による疾病の原因と予防に対する、この新規のモデルの相対的影響は明らかに異なっていて、ベジタリアン食にとっては大変に好ましいリスク対ベネフィット比を示しています。

肉食系食事曲線の下部にある不足リスクの

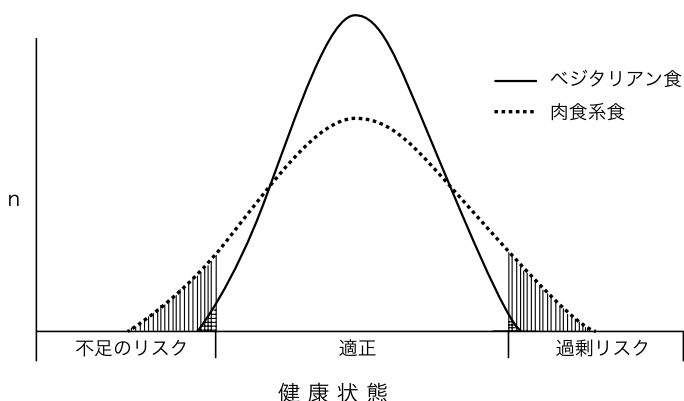


図2-4 ベジタリアン食と肉食系食事の公衆衛生上のリスクとベネフィットに関する推奨モデル

広い部分は、この食事での植物性食品の微量摂取で起こるフィトケミカル不足に起因する疾病リスクを表しています。豊かな社会では、このモデルはフィトケミカル不足のリスク（つまり、肉食によるがんや冠動脈や他の退行性疾患のまだ知られていない部分）は、ベジタリアンの古典的な急性の栄養素不足による疾患リスクよりも大きいと考えています。

6. 結 論

ベジタリアン食と人の健康との関連性についての私達の知識は、完全とは程遠いものがあります。しかし、ここ10年間の科学の進歩は、ベジタリアン食の、人の栄養における役割をかなり変化させてきました。ベジタリアン食の必須要素は、様々な野菜、果物、未精製の穀類、豆類やナッツです。ベジタリアン食の様々な成分や、重要で計測できる利益、つまり、多くの慢性疾患のリスク低下と寿命の延長を数多くの研究が示しています。これらのエビデンスは、他の集団を加えたベジタリアンの研究に由来しています。肉の摂取が、様々な慢性疾患のリスク増加に関係しているとされてきて、一方では、野菜、果物、穀類、ナッツや豆類の豊富な摂取が、虚血性心疾患、糖尿病、肥満や多くのがんのよ

うな慢性の退行性疾患のリスク低下に独自に関与してきました。また、植物性食品を頻繁に摂取することは、先進国では寿命延長の要因として証明されてきました。それゆえに、植物性食品は慢性疾患の予防に対し、単独でも有益のようです。このことは、肉の有害性より確かなことです。

ベジタリアン食は他の食事パターンのように、潜在性のリスクを持っています。それは、いくつ

かの栄養素の摂取が微量であることですが、それでも、公衆衛生の観点から見ても、ベジタリアン食の健康上の利点は、潜在性のリスクよりはるかに値打ちがあります。次章はこの方向で私達の考えをさらに進めるつもりです。

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

- 1) Maclean W.C. and Graham G.G. Vegetarianism in children. *Am J Dis Child*, **134**: 513, 1980.
- 2) Hardinge M.G. and Grooks H. Non-flesh Dietaries II . *JADA*, **43**:550-8, 1963.
- 3) Sabate J., Duk A., and Lee C.L. Publication trends of vegetarian nutrition articles in biochemical literature, 1966-1995 *Am J Clin Nutr*, **70**(S):601S-7S, 1999.
- 4) Register U.D. and Sonnenbeg L.M. The vegetarian diet. *JADA*, **62**:253-261, 1973.
- 5) Weinsier R. Use of the term vegetarian, *Am J Clin Nutr*, **71**(5):1211-12, 2000
- 6) Dwyer J.T., Mayer L.D., Kandel R.F., and Mayer J. The new vegetarians. *JADA*, **62**(5):503-9, 1973.
- 7) Messina V.K. and Burke K.I. Position of the American Dietetic Association: vegetarian diets, *J Am Diet Assoc*, **11**:1317-21 1997.
- 8) Key T. and Davey G. Prevalence of obesity is low in people who do not eat meat, *BMJ*, **313**:816-817, 1996. Letter.
- 9) Singh P.N. and Lindsted K.D. Body mass and 26-year risk of mortality from specific diseases among women who never smoked. *Epidemiology*, **9**(3):246-54, May 1998.
- 10) Appleby P.N., Ythorogood M., Mann J.I., and Key T.J. Low body mass index in non meat eaters: the possible roles of animal fat, dietary fibre and alcohol. *Int J Obes Relat Metab Disord*, **22**(5):454-60, 1998.
- 11) Snowdon D.A., Phillips R.L., and Fraser G.E. meat consumption and fatal ischemic heart disease. *Prev Med*, **13**:490-500, 1984.
- 12) Fraser G.E., Linsted K.D., and Beeson W.L. Effect of risk factor values on lifetime risk of and age at first coronary event. The Adventist Health Study. *Am J Epidemiol*, **142**:746-58, 1995.
- 13) Thorogood M., Mann J., Appleby P., and Mcpherson K. Risk of death from cancer and ischemic heart disease in meat and non-meat eaters. *BMJ*, **308**:1667-70, 1994.
- 14) Snowdon D.A., and Phillips R.L. Does a vegetarian diet reduce the occurrence of diabetes? *Am J Public Health*, **75**:507-12, 1985.
- 15) Mills P.K., Beeson W.L., Phillips R.L., and Fraser G.E. Cancer incidence among California Seventh-day Adventists, 1976-1982. *Am J Clin Nutr*, **59**(S):1136S-42S, 1994.
- 16) Phillips R.L., Garfinkel L., Kuzma J.W., Beeson W.L., Lotz T., and Brin B. Mortality among California Seventh-day Adventists for selected cancer sites. *J Nat Cancer int*, **65**:1097-107, 1980.
- 17) Fraser G.E. Association between diet and cancer, ischemic heart disease, and all-cause mortality in Hispanic white California Seventh-day Adventists. *Am J Clin Nutr*, **70**(S):532S-538S, 1999.
- 18) Whillet W.C. Convergence of philosophy and science: the Third International Congress on Vegetarian Nutrition. *Am J Clin Nutr*, **70**(S):434S-438S, 1999.

- 19) Giovannucci E. and Willet W.C. Dietary factors and risk of colon cancer. *Ann Med*, **26**:443-52, 1994.
- 20) Steinmetz K.A. and Potter J.D. Vegetables, fruit and cancer. I. Epidemiology. *Cancer Causes Control*, **2**:325-57, 1991.
- 21) Block G., ptterson B., and Subar A. Fruit, vegetables, and cancer prevention : a review of the epidemiological evidence. *Nutr Cancer*, **18**:1-29, 1992.
- 22) Rimm E.B., Ascherio A., Giovannucci E., Spiegelman D., Stamppfer M.J., and Willet W.C. Vegetable, fruit, and cereal fiber intake and risk of coronary heart disease among men. *JAMA*, **275** :447-51, 1996.
- 23) Fraser G.E., Sabate J., Beeson W.L., and Strahan T.M. A possible protective effect of nut consumption risk of coronary heart disease. The Adventist Heart Study. *Arch Intern Med*, **152**:1416-24, 1992.
- 24) Jacobs D.R., Jr., Meyer K.A., Kushi K.H., and Folsom A.R., Whole-grain intake may reduce the risk of ischemic heart disease death in post-menopausal women: the Iowa Women's Health Study. *Am J Clin Nutr*, **68**:248-57, 1998.
- 25) Jacobs D.R., Jr., Slabin J., and Marquqrt L. Whole grain intake and cancer: a review of the literature. *Nutr Cancer*, **24**:221-9, 1995.
- 26) Kushi L.H., Meyer K.A., Jacobs D.R., Jr., Cereals, Legumes and chronic disease risk reduction: evidence from epidemiological studies. *Am J Clin Nutr*, **70**(s):451S-458S, 1999.
- 27) Hu F.B., Stampfer M.J., Manson J.E., Rimm E.B., Colditz G.A., Rosner B.A., etal. Frequent nut consumption and risk of coronary heart desease in women: prospective cohort study. *BMJ*, **317**(7169):134-5, 1998.
- 28) Sabate J. Nut consumption, vegetarian diets, ischemic heart disease risk, and all-cause mortality: evidence from epidemiologic studies. *Am J Clin Nutr*, **70**(S):500-3S, 1999.
- 29) Metz W. The essential trace elements. *Science*, **213**:1332-8, 1981.
- 30) Olson R.E. is there an optimum diet for the prevention of coronary heart disese, in *Nutrition, Lipids, and Coronary heart Disesea*, Levy R., Rifkind B., Dennis B., and Ernst N., Eds., Raven Press, New York, 1979.
- 31) Bidlack W.R., Omaye S.T., Meskin M.S., and Jahner D. *Phytochemicals: A New Paradigm*, Thechnomic Lancaster, PA, 1998.
- 32) World Cancer Research Fund/American Institute for Cancer Research. *Food, Nutrition and the Prevention of Cancer: A Global Perspective*, Washington, D.C., 1997.
- 33) American Institute for Cancer Research. Dietary Phytochemicaks in Cancer Prevention and Treatment: *Advances in Experimental Medicine and Biology* Volume 401, Plenum Press, London, 1996.

多糖類水溶液のゲル形成能に影響を与える分子量, 側鎖基, 糖, アルカリ金属塩および有機溶媒などの影響 < 後編 >

渡瀬 峰男 (WATASE Mineo) *

* 食品ゲル研究所

Key Words: ゲル化・粘性・テクスチャー・実験・フクロフノリ・カラギーナン・ジェランガム

はじめに

ゲルを形成する食品ハイドロコロイドは, その微量の添加によって食品のテクスチャーを変えることができる。これらに適するゲル形成能をもつ多糖類は, 寒天, カラギーナンやジェランガムなどが挙げられる。これらの多糖類の共通したゲル化機構は高温ではランダムコイル状であるが, 冷却していくと2重らせん分子をつくり, さらに水素結合によって二重らせん分子の凝集あるいは会合が生じ, この部分を架橋領域として三次元網目構造のゲルが形成される。これらの多糖類は微量の添加で食品のテクスチャーを変えられるので, 例えば, 海藻の採取時期や場所, 抽出方法などにより分子量や側鎖基含量や配位の仕方などを調製でき, これらの多糖類に糖, カチオンなどを添加してもゲル形成能が変えられる。また添加量が微量のため口どけやフレーバーリリースがよいゲルを調製できる。さらに, 弾性率が 10^3Pa 以上のゲルを容易に調製できる。従って, これらのゲルは口腔内で最初に咀嚼する過程で, 分泌される唾液量が調整される。食品のテクスチャーは人間の皮膚または筋肉感覚で知覚される性質であるため, その評価は人を通じて行われる。人の感覚は種々の条件で変わる。従って, 官能評価の煩わしさや再現性に対する疑問点が問題である。

そこで測定値に再現性が得られる物理的な機器測定が必要であると考えられる。

前編(本誌 2012 年 7 月号)では, 寒天(アガロースなど)やカラギーナン(κ 型, ι 型および λ 型など)などのゲル化機構を中心に記述した。後編では, 寒天(アガロースなど), カラギーナン(κ 型, ι 型および λ 型), ジェランガムのゲル形成能に影響を与えるとみられる糖, アルカリ金属塩および有機溶媒等について, さらにハイドロゲル中の水の状態等について, 主として熱的およびレオロジー的性質について考察する。

1. 緒言

一般に食品ハイドロコロイドが最も大きく寄与する感覚特性はテクスチャーである。ほとんどの食品がゲル状態で供されていることから, ゲル形成能をもつ多糖類や蛋白質ゲルの熱的およびレオロジー的性質を調べることは食品の科学と技術の中で重要な位置を占めている。

同様にゲル形成能をもつ多糖類や蛋白質は抽出条件, 分子量, 側鎖基, さらに糖, 試料中の無機塩の量および種類等の存在下によってゲル形成能が著しく変わる。

また, ゲルの貯蔵弾性率 G' が 10^3Pa 以上になると, 食品を口腔内に取り入れ, 最初に咀嚼

する過程で食品の物理的性質が変化する。食品は最初の一噛みで破壊され、十分に呑み込まれるまで小さくなる。その間、咀嚼される過程で分泌される唾液は食塊の物理的性質（押しつぶし咀嚼で食塊形成される）を大きく変化させる。その間、食塊表面の物理的性質は唾液量に依存すると考えられる。食塊表面が粗いか滑らかかは、食塊が舌から奥舌へさらに咽頭におくられる過程（動的挙動：小さな応力で大変形する）でテクスチャー表現語を使って表現できる。

客観的に評価されるテクスチャーは人間を通じて評価されるが、その日の体調、先入観、集中力など、無意識のうちに評価に影響される。これらの要因により、それぞれ異なるため再現性に乏しい欠点があることから、近年、迅速、簡便で再現性のある機器測定の開発が求められている。

上記の複雑な要因を解決していくためには、再現性の高い機器測定で品質管理していくことが工業的に重要であると考えられる。

2.

紅藻類粘質物であるフクロフノリとλ-カラギーナン水溶液の熱的およびレオロジー的性質

フクロフノリとλ-カラギーナンはともに紅藻類に属する海藻多糖類である。紅藻類植物は紅色または暗紅色の藻類で日本に生育する海産の紅藻類は約 600 種類である。それらのどれもが多細胞性であるけれども、大きさは数 mm のものから数 10 cm のものにおよび形も糸状。葉状、木の枝状、網状などいろいろである。どれもが以下のような共通した特徴を持っている。1) 紅色の色素体をもっている。2) 色素体には緑色の葉緑素のほかに、紅色のフィコエリトリン、紫色のフィコシアニン、橙色のカロチン、黄色のキサントフィルなどの色素を含んでいる。3) 光合成を行って、紅藻でんぷんをつくる。4) 維管束をもたない。5) 生殖細胞は球形で鞭

毛をもたない。従って泳ぐことができない。波にゆられて移動する。フクロフノリ *Gloiopeltis furcata* 粘質物はフノリ科 *Endocladaceae* に属し体には黒点が沢山ついていることがある。これは胞子のうである。空中で乾いた体は満潮になって新しい海水を浴びると、いっせいに胞子を海中に放出する。布をはるときに使うのりをとる。また汁の実などにして食べる地方もある。*Chondrus ocellatus* 粘質物は体はやや幅が広い。比較的正しく又状に枝分かれして全体は扇状になる。高さ 4 ~ 15 cm になる。フクロフノリおよびλ-カラギーナン粘質物とともに伊豆産である。両者の粘質物から抽出したフクロフノリとλ-カラギーナン水溶液ゲルはともにゲルを成型できない。両者のゲル形成に影響を与えると思われる 3,6- アンヒドロ・ガラクトース含量、硫酸基含量および分子量を定量（表 1 参照）して熱的およびレオロジー的性質を調べた。

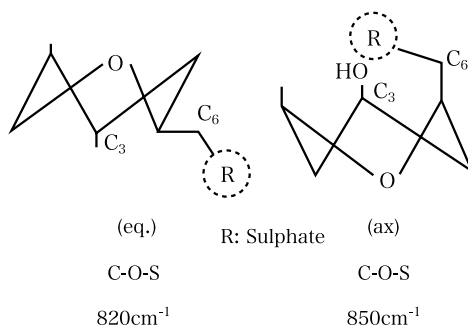
表 1 フクロフノリおよびλ-カラギーナンのゲル形成能に影響を与えるとみられる 3,6- アンヒドロガラクトース (3,6AnG), 硫黄含量 (S 含量) および分子量 (MW) の定量

	フクロフノリ (<i>Gloiopeltis furcata</i>)	λ型カラギーナン (<i>Chondrus ocellatus</i>)
3,6-AnG (%) ^{*1}	15.3	15.5
S 含量 (%) ^{*2}	9.9	6.5
MW×10 ⁴ ^{*3}	168	87

^{*1} FT-IR 測定で求めた

^{*2} 元素分析で求めた

^{*3} GPC ゲルろ過専用装置で求めた



2-1. フクロフノリおよび λ -カラギーナン水溶液の動的粘弾性^{1,2)}

動的粘弾性測定は物質に与える応力が正弦波振動である。それによって変形のひずみも正弦波の応答をする。応力とひずみ、それに加えて二つの波形の離れ具合を計測すると弾性と粘性の両方が同時に求める測定法である。

物質の内部にエネルギーを貯える性質と外部に放出する性質である弾性と粘性を、それぞれ貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 。弾性と粘性の割合を損失正接 $\tan\delta$ という。貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、損失正接 $\tan\delta$ ($\tan\delta = G''/G'$) と周波数(または角速度) 関係から、その物質のテクスチャーを推察することが可能になってきた。

フクロフノリおよび λ -カラギーナン水溶液の動的粘弾性と周波数の関係を図1(a)及び(b)に示す。両者の濃度は2wt%であり、測定温度は25℃である。

1) λ -カラギーナンはゲルを成型できないが、アルカリ前処理をすると約28%近くまで3,6-アンヒドロ-D-ガラクトース(以下、3,6-An-D-Gと略記)を形成することができる。従って、分子中の1/2はD-ガラクトースであるから、3,6-An-D-G含量が約1/2以上含有することが可能である(表1参照)。2) 一方、多くの硫酸基含量を有しており、硫酸基間の反撥効果が作用し、さらにガラクトース基がC1構造のため、らせん構造がとりにくいともいわれている。

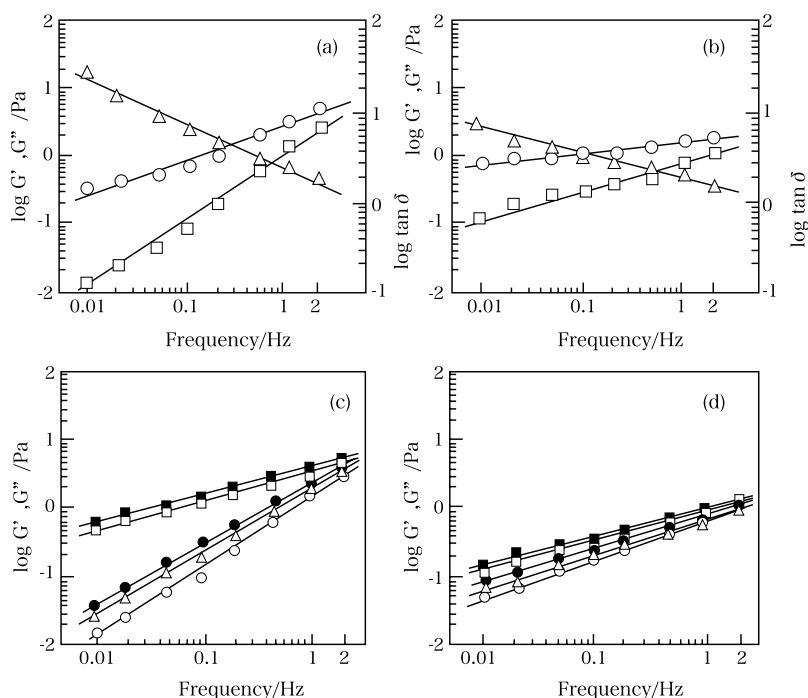


図1 (a), (b) 同じ紅藻類(Phodophycophyta)に属する2wt% λ -カラギーナンおよび2wt% フクロフノリ水溶液ゲルの25℃における貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' および損失正接 $\tan\delta$ と周波数の関係

(a) λ -カラギーナン, (b) フクロフノリ

○; G' □; G'' △; $\tan\delta$

(c), (d) アルカリ金属塩を添加した2wt% λ -カラギーナンおよび2wt% フクロフノリ水溶液ゲルの貯蔵弾性率 G' と周波数の関係

(c) λ -カラギーナン, (d) フクロフノリ

○; 無添加 △; 0.02M LiCl ●; 0.02M NaCl □; 0.02M KCl ■; 0.02M CsCl

1) については、既報^{1,2)}で 3,6-An-D-G 含量の増加に伴うゲル形成能の影響を動的粘弾性測定で行った。その結果、ゲル形成能は 3,6-An-D-G 含量の増加とともに増大した。

図 1 (a) および (b) は貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' および損失正接 $\tan\delta$ の応力の速さ (周波数または角速度) に対する関係を示す (応力とは物体が荷重を受けたとき、荷重に応じて物体の内部に生じる抵抗力)。貯蔵弾性率 G' (図記号; $\square$) および損失弾性率 G'' (図記号; $\bigcirc$) はともに応力の速さとともにほぼ直線的に増大する。その値は、 $G'' > G'$ であり、その勾配は $G'' > G'$ である。

従って、損失正接 $\tan\delta$ (図記号; $\triangle$) $\rightarrow G''/G'$ であるから、 $\tan\delta$ の値は 1 よりも大きく、その勾配は応力の速さに対して右下がりである。この傾向は両試料とも共通している。損失正接 $\tan\delta$ は粘性成分に対する弾性成分の比であるから両試料ともゾル状態 (または、弱いゲル状態) であることが容易に理解できる。図 1 (a) および (b) から貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' および損失正接 $\tan\delta$ の周波数に対する勾配を比較すると、すべての値ともフクロフノリの方が λ -カラギーナンよりも小さい。これらの勾配の値からでも、ゾル状態を判断することが可能である。また、損失正接 $\tan\delta$ の勾配が、より 1 の値に近く、その直線の多くが 1 以下である。従って λ -カラギーナンはフクロフノリよりもニュートン流動に近いが、アルカリ処理により、 κ - および ι -カラギーナンの性質を示すようになる。

表 1 より明らかなように両者とも 3,6-AnG 含量は約 15% であるが、S 含量と分子量がかなり相違している。両者の水溶液中のコンホメーションを阻害しているは硫酸基と考えられるが、 λ -カラギーナン水溶液がランダムコイルからなるとすればアルカリ金属塩を添加した場合、フクロフノリ水溶液との間に差異が見ら

れないと考えられる。図 1 (c) および (d) は 2 wt% λ -カラギーナンおよびフクロフノリ水溶液に 0.02 M のアルカリ金属塩を添加した場合の貯蔵弾性率 G' と周波数の関係である。図 1 (c) および (d) 中の記号は、 $\bigcirc$; 無添加, $\blacksquare$; CsCl, $\square$; KCl. $\bullet$; NaCl, $\triangle$; LiCl である。図 1 (c) および (d) から明らかなように両者でかなりの差異がある。 λ -カラギーナンの場合は κ - および ι -カラギーナンの場合と全く同様な傾向を示したことは、アルカリ金属塩の存在下でのゲル化機構が類似している。即ち、 κ -, ι - および λ -カラギーナンの三次元網目構造における架橋点の数密度は $\kappa > \iota > \lambda$ - の順になるが、架橋点の質的变化はないことを意味している。即ち、 λ -カラギーナン分子も水溶液中で一部分は二重らせん構造をとり、アキシャルに配位した硫酸基間の反撥効果を一価陽イオンが遮蔽することで分子鎖間の凝集力を高めている。これらの凝集力は一価陽イオンの種類に依存する (詳細は後述する) ことが明らかである。この架橋点の数密度は D-Gal と 3,6-An-D-G の繰り返しの度合いでことなるために、 $\kappa > \iota > \lambda$ -カラギーナンの順になる。しかし、架橋点の質的变化は起っていないことが証明された。従って、架橋点の数密度の差が G' , G'' および $\tan\delta$ に反映される。これらは、試料ゲルに与える応力の速さに対して物質の応答をみている。応答性には物質の粘性が影響し、その応答性の俊敏さがテクスチャーに反映されるから、非常に複雑の食品系を品質管理するのに適していると考えられる。

遮蔽する貯蔵弾性率 G' の値の増加する傾向は Cs^+ , K^+ グループと Na^+ , Li^+ グループに分かれたのは、上記の見解を支持している。

この論文におけるハイドロゲルの動的粘弾性測定は、二重らせん構造をとり、さらに三次元網目構造をとるハイドロゲル³⁻¹³⁾について記述している。試料中の S 含量や配位の仕方、

3,6-An-D-G 含量の差異で上記の G' および G'' の差異が口腔内の咀嚼、舌触りなどに影響を与えるとみられる。食品は混合系でほとんどが有色であり、さらに高い粘度を有しており、その上に調理法などによっても食品の性質における再現性が得られない。ここでは、ハイドロゲルのゲル化機構については上述のことを考慮して考察したい。

2-2. フクロフノリおよび λ -カラギーナン水溶液の熱的性質

超高感度示差走査熱量計 (DSC) を使用した。容器は 70 μ l 銀密封容器を使用した。採取した試料容量は 45 ± 0.1 mg, 2°C から $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の割合で昇温した。両者を昇温すると、融解に伴う吸熱ピーク温度 T_m を観測した。両者ともに T_m を測定できたことから、両者はゲルを成型できないがゲル化していると考えられるので、ここでの T_m はゲル・ゾル転移温度とする。また、図中の数字は濃度 wt% を示す。図 2 (a) および (b) から明らかなように λ -カラギーナンの方がフクロフノリよりも吸熱ピークは鋭く濃度が 12 wt% を過ぎると吸熱ピークは緩慢になる。濃度が 12 wt% 以上でゲル構造が変化していることが推測できる。フクロフノリは λ -カラギーナンに比べて、濃度の増加による吸熱ピーク温度の上昇は少ない。Eldridge-Ferry プロットから 1 モルあたりの反応熱 $\Delta H_m/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ が求められる。

$$\text{Log}_{10}C = \Delta H_m / 2.303RT_m + \text{const.}$$

C は濃度, T_m はゲルの融解温度 (ゲル・ゾル転移温度) である。 ΔH_m は λ -カラギーナンは 33.5 kJ/mol, フクロフノリは 135.2 kJ/mol

であった。 λ -カラギーナンにおける貯蔵弾性率 G' , ゲルの融解温度 T_m , 吸熱エンタルピー ΔH , 1 モルあたりの反応熱 ΔH_m およびアルカリ金属塩存在下における G' および T_m の値が κ - および ι -カラギーナンの値に類似していること、さらに、フクロフノリの値と異なることから λ -カラギーナン分子は水溶液中で一部らせん構造による三次元網目構造が形成されていると推察される。この結果は、項 2-1 における動的粘弾性測定の見解を支持している。

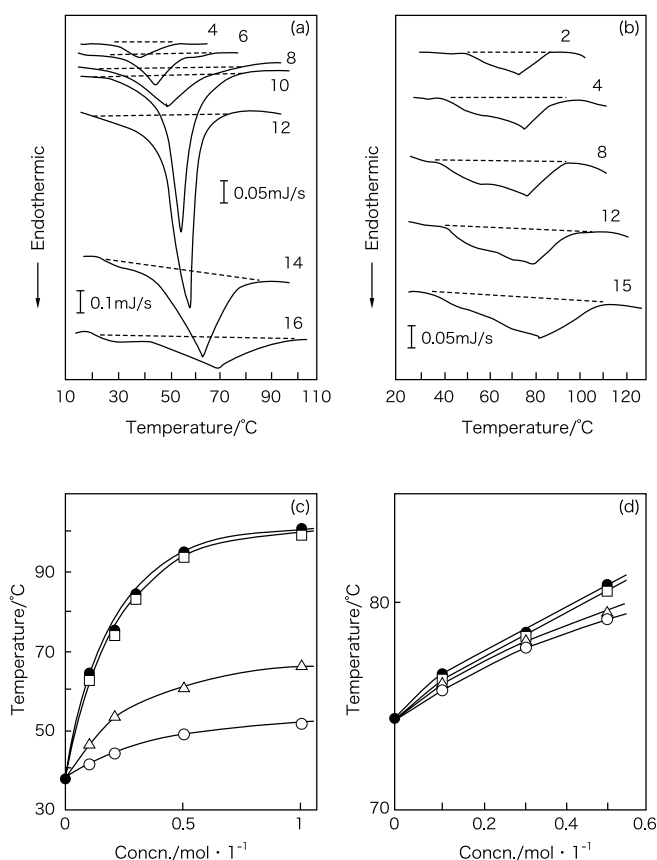


図2 種々の濃度 λ -カラギーナン

(a) およびフクロフノリ (b) の DSC 加熱曲線; 加熱速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$
図中の数字はゲル濃度 wt% を示す。

0.02M のアルカリ金属塩を添加した 2wt% λ -カラギーナンおよび 2wt% フクロフノリ水溶液ゲルの吸熱ピーク温度 T_m と濃度の関係

(c) λ -カラギーナン, (b) フクロフノリ

●; LiCl △; NaCl □; KCl ■; CsCl

3. ジェランガム

ジェランガム (gellan gum) はエロデア属の水草から分離した *Sphingomonas elodea* 60 によって産生した微生物多糖類を脱アセチル化したものである。この多糖類はグルコース、グルクロン酸、グルコースと L- ラミノースの 4 つの糖の反復ユニットで直鎖状に結合したものである (図 3 参照)。元の多糖はグルコースの C6 位にアセチル基を 1/2 残基存在している。そして C2 位にグリセリル基が結合している。これをネイティブ型と呼んでいる (図 3 参照)。

ゲル形成能はカチオンによって異なるが特に 2 価カチオンによる影響が非常に大きい。それはジェランガムのカルボキシル基の間で分子間架橋を形成するためといわれている。しかし、ネイティブ型は柔らかで弾力のあるゲルを形成する。

ゲル化機構¹⁴⁻²⁴⁾ は寒天やカラギーナンのゲルと同様に分子どうしが会合し 2 重らせん構造をとり三次元網目構造となるものと考えられている。紅藻類である寒天やカラギーナン、さらに微生物産生多糖類であるジェランガムの側鎖基の種類、量、さらに配位の仕方などが異なる

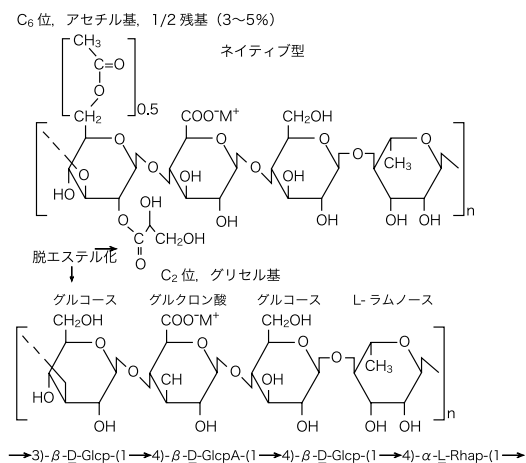


図 3 上; ネイティブ型のジェランガムの構造
下; 脱アセチル化ジェランガムの構造

ため、1 価カチオンや 2 価カチオンでゲル形成能が著しく異なる。ジェランガムは寒天、カラギーナン、ゼラチンと比べて少量の添加でゲル化する。少量でゲル化することは非常に口どけがよく、フレーバーリリースがよいことを意味している。ジェランガムは硬く脆いのが特徴である。この特徴は口腔内のテクスチャーに適さない。これらの性質を改良するためにキサンタンガムやローカストビーンガムの併用が必要である。特に、後者の併用は脆性を改良し弾力性が増すと考えられる。これらについて今回は考察しない。

ここでは、1 価カチオンや 2 価カチオンの存在下でゲル形成能が著しく増加するカラギーナンとの混合系ゲルと、カリウム塩型ジェランガムゲルおよびカルシウム塩型ジェランガムゲルについて、レオロジー的性質および熱的性質について考察する。

3-1. カリウム塩型およびカルシウム塩型ジェランガムゲルのレオロジー的性質および熱的性質²⁵⁾

カリウム塩型ジェランガムおよびカルシウム塩型ジェランガムの 2 試料中における無機イオン分析値を表 2 に示す。図 4 の (A) は表 2 における試料 1, (B) は試料 2, さらに (C) は試料 1 に 0.1 mol/dm³KCl を添加した試料を使用した。図中の実線は動的弾性率 E' であり、点線は損失正接 tanδ である。なお、図中の記号はゲル濃度 wt% である。ジェランガムのゲル化性がイオンに依存しているのは κ- カラギーナンに似ている。従って、表 2 から明らかにように試料 2 は試料 1 と比較して、カルシウム含量は多いが、カリウム含量は少ない。図 4 (A) および (B) の E' を、同一濃度ゲルで比較

表 2 ジェランガム試料中の無機イオンの定量 (μg/g)

	Na	Ca	Mg	K
試料 1	400	300	300	30800
試料 2	1900	5120	1400	20800

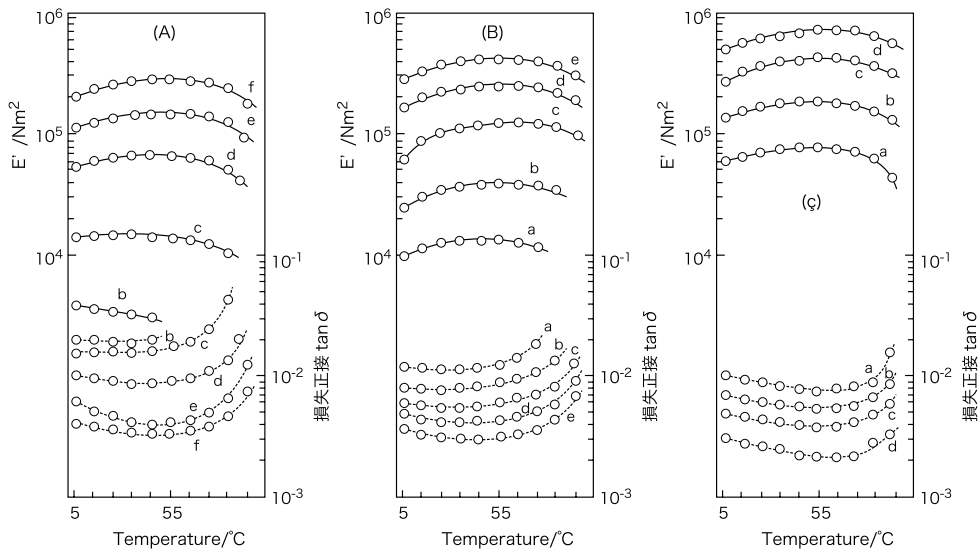


図4 種々のジェランガムゲルにおける動的弾性率 E' および損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性

表2における試料 (A) 試料1, (B) 試料2, (C) 試料1+0.1mol/dm³KCl

図中の記号はジェランガムのゲル濃度 wt% を示す。a; 0.7 b; 1.0 c; 1.5 d; 2.0 e; 2.5 f; 3.0

すると、すべての濃度ゲルとも図4 (B) のほうが (A) よりも高い値を示す。しかし、試料1に0.1 mol/dm³KClを添加した図4 (C) の E' の値は (B) よりも大きい。以上のことからジェランガムのゲル形成能がジェランガム分子のカルボキシル基の間の分子間架橋を形成するのに必要なカルシウムなどの2価カチオンのほかカリウムのような1価カチオンの影響も大きいと考えられる。さらに、図4 (A) ~ (C) における E' の温度依存性はゲル濃度に無関係に類似した傾向を示す。温度55℃付近まで、温度の上昇と

ともに E' は増大する。この範囲内の濃度ではエントロピー弾性を示す。その後、温度の上昇とともに徐々に減少していく。これらの傾向はテクスチャーが類似している寒天やκ-カラギナンにも出現する。エントロピー弾性を示す温度範囲はジェランガム>寒天>カラギナンの順になる。これらは3者のゲルの融解温度 T_m とも関係している。即ち、ジェランガム、寒天およびκ-カラギナンはともに分子どうしが会合し、2重らせん構造をとり三次元網目構造を形成しているが、上記の結果は架橋点の質的

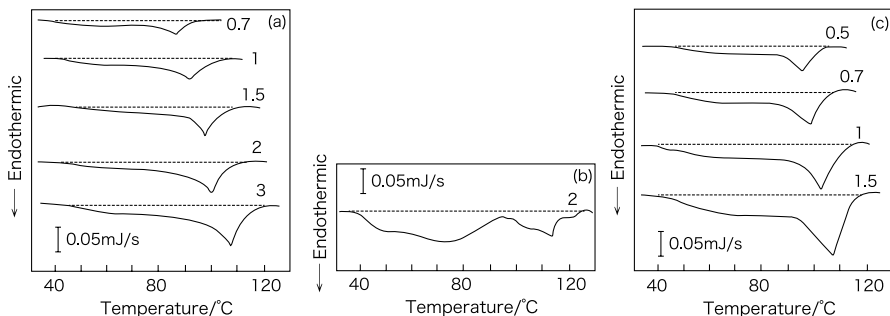


図5 種々のジェランガムゲルの加熱DSC曲線

(a) 試料1, (b) 試料2, (c) 試料1+0.1mol/dm³KCl 図中の数字はジェランガムゲル濃度 wt% を示す。

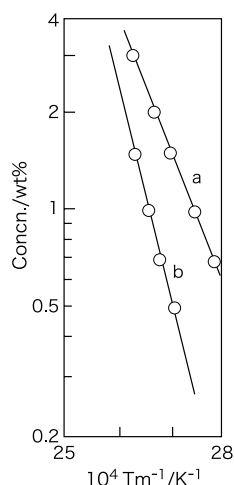


図6 試料1および試料3における Eldridge-Ferry プロット
a; 試料1, b; 試料3

な差異が主たる要因と考えられる。

図5は表2(a)～(c)における昇温DSC測定の結果である。図5における(a)は試料1, (b)は試料2, さらに(c)は試料1に0.1 mol/dm³KClを添加した場合の昇温DSC曲線である。測定条件は70 μl 銀密封容器にゲル試料40 ± 0.1mgを入れ, 2℃から2℃/分の割合で昇温した。温度の上昇とともに吸熱曲線が出現し, やがてゲルの融解温度T_mが得られた。これらの傾向は図5(a)および(c)は明確に出現するが, 両者のT_mはゲル濃度に無関係にほぼ同じ値を示す。しかし, 図5(b)は明らかに前者の場合と異なる吸熱曲線である。これらの差異は明らかに2価カチオン含量の差異であると考えられる。

図5(a)および(c)からそれぞれの濃度におけるT_mを測定することができる。Eldridge-Ferryプロットから1モルあたりの反応熱ΔH_m/kJ·mol⁻¹が求められる。

$$\text{Log}_{10}C = \Delta H_m / 2.303RT_m + \text{const} \quad (1)$$

両者の1モルあたりの反応熱ΔH_mは試料1では76.6 kJ/mol, 試料3では132.2 kJ/molであった。

3-2. ジェランガム—κ-カラギーナン混合ゲルのレオロジー的性質および熱的性質²⁶⁾

ジェランガムは寒天やκ-カラギーナンと比較して少量の添加量でゲル化する。ジェランガムゲルの融解温度T_mおよびゲル化温度T_gはアルカリ金属塩, アルカリ土類金属塩および糖濃度に影響される。これらは添加量が増加すればするほど, T_mおよびT_gは高くなる。これらの特性はκ-カラギーナンに類似する。そこで, ジェランガムとκ-カラギーナン混合ゲルについてレオロジー的性質および熱的性質を測定し, ゲル形成能に与える両者の関係を調べた。ジェランガムカリウム塩型の試料中に含まれる無機イオン(μg/g)はNa; 400, K; 30800, Mg; 300, Ca; 300である(表2参照)。κ-カラギーナンは伊豆産 *Eucheuma Cottonii* 海藻から抽出した。抽出法や試料ゲルの調製法については省略する。

ジェランガムおよびκ-カラギーナン混合ゲルは混合比が3:1, 1:1, 1:3の3種で混合ゲル濃度範囲は1～5 wt%である。

(a) ジェランガム—κ-カラギーナン混合ゲルの熱的性質ジェランガム, κ-カラギーナンゲルおよび両者の混合ゲルの昇温過程における融解温度T_mおよびゲルの融解に伴う吸熱エンタルピーΔHは超高感度示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。容器は70 μlの銀密封容器を使用した。試料ゲル濃度は1 wt%から5 wt%である。採取した試料ゲルは微量天秤を使用して40 mg ± 0.1 mgから42 mg ± 0.1 mgの範囲で採取した。測定は約10℃から2℃/minの速度で昇温した。昇温にともなう吸熱ピーク面積から吸熱エンタルピーΔHを求めた。

図7における5種のゲルにおけるDSC曲線は, (A)がジェランガムゲル, (B)がジェランガム:κ-カラギーナン3:1の混合ゲル, (C)がジェランガム:κ-カラギーナン1:1の混合ゲル, (D)がジェランガム:κ-カラギーナン1:

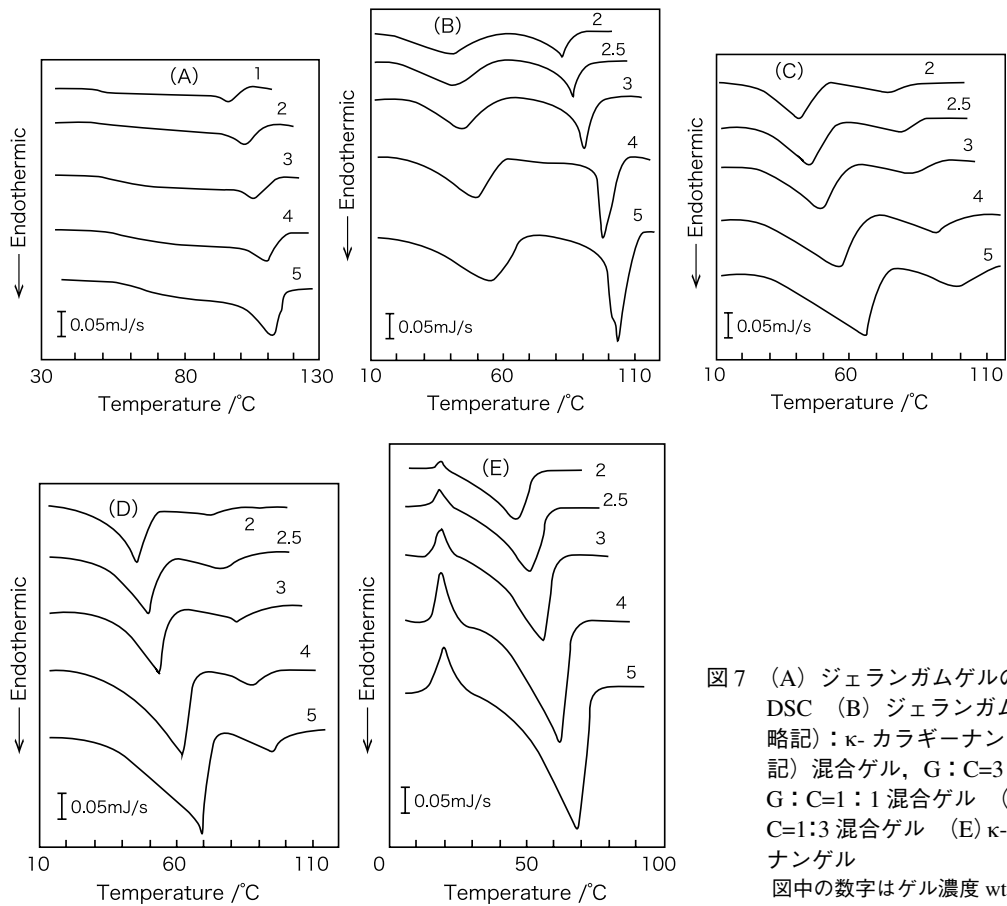


図7 (A) ジェランガムゲルの昇温 DSC (B) ジェランガム (G と略記) : κ -カラギーナン (C と略記) 混合ゲル, G : C=3 : 1 (C) G : C=1 : 1 混合ゲル (D) G : C=1 : 3 混合ゲル (E) κ -カラギーナンゲル
図中の数字はゲル濃度 wt% を示す。

3 の混合ゲル, (E) が κ -カラギーナンゲルである。図中の数字はそれぞれのゲル濃度 wt% である。

そのゲルを 10℃ から 20℃ /min の割合で昇温していくと、やがてゲルの融解にともなう吸熱曲線が出現する。さらに昇温していくとゲルの融解に伴う吸熱ピーク (T_m) が出現し、その後 DSC 曲線はベースラインに達する。図 1 (A) ではゲル濃度の増加とともに T_m は徐々に増大する。 T_m および ΔH の値はゲル濃度の増加につれて増大する。しかし、ジェランガムにおける κ -カラギーナン濃度が増加していくと、混合ゲルの T_m は徐々に減少するが、 ΔH の減少は非常に緩慢である (表 3 参照)。一方、 κ -カラギーナンゲルはゲル濃度の増加とともに T_m の減少する傾向はジェランガムゲルと同様に

非常に緩慢である (表 3 参照)。これらは、ゲル中の濃度変化に伴う単位体積あたりの架橋点 (架橋点の数密度) から説明できる。両者のゲルとも、この濃度範囲では単独のゲルにおける T_m の影響は少ない。しかし、ジェランガムと κ -カラギーナン混合ゲルでは、ジェランガムの混合比が高くなる (κ -カラギーナンの混合比が低くなる) につれて ΔH は非常に大きくなる (表 3 参照)。この現象は興味深い問題である。即ち、ジェランガム分子中の 1 価陽イオンと 2 価陽イオンの存在下において κ -カラギーナンのゲル形成能が著しく増大するのが主たる要因である。この場合、 κ -カラギーナンの濃度よりも 1 価陽イオンおよび 2 価陽イオンの濃度のほうに κ -カラギーナンのゲル形成能が影響する³⁻¹³⁾。従って、ジェランガム : κ -カラギー

表3 ジェランガム- κ -カラギーナン混合ゲルの融解温度 T_m および吸熱エンタルピー ΔH

Conc./wt%	Gellan T_m/K	$\Delta H/mJ \cdot mg^{-1}$	κ -Carrageenan T_m/K	$\Delta H/mJ \cdot mg^{-1}$
Gellan				
1	370.8	30.0		
2	376.6	32.0		
3	379.1	34.0		
4	383.5	35.0		
5	385.5	36.0		
Gellan- κ -Carrageenan (3 : 1)				
2	335.8	20.0	314.8	80.0
2.5	359.6	21.3	316.0	86.0
3	363.8	26.7	318.4	93.3
4	371.0	29.8	322.8	99.6
5	375.8	34.6	328.6	111.4
Gellan- κ -Carrageenan (1 : 1)				
2	348.6	20.0	315.8	68.9
2.5	353.1	24.0	319.4	71.7
3	357.2	26.1	323.8	81.3
4	365.4	31.0	331.8	86.8
5	374.6	34.0	340.4	92.0
Gellan- κ -Carrageenan (1 : 3)				
2	346.2	20.0	319.1	55.8
2.5	349.8	23.0	322.5	55.6
3	354.4	25.5	326.6	57.1
4	358.6	31.8	333.8	57.5
5	374.6	34.9	340.4	58.8
κ -Carrageenan				
2			319.8	55.0
2.5			324.5	55.0
3			329.2	56.7
4			335.2	57.5
5			341.6	58.0

ナンの混合比が前者のほうが高いほど、即ち、ジェランガム含量が多いほどゲル形成能は高められる。これは、明らかに1価陽イオンおよび2価陽イオンの数が増加するからである。ジェランガムと κ -カラギーナンの ΔH の和； ΔH_{G+C} を図8に示す。

図8から明らかなようにゲル濃度が高くなるほど大きくなる。これらの詳細は後述する。従って、ゲル形成能が陽イオンの影響を受ける増粘多糖類の場合、試料中の無機イオンの定量をすることは必須条件であることが明らかになる。図中の吸熱ピークがジェランガムと κ -カラギーナンでかなりの差異がある。前者はジェランガム内のカルボキシル基の間の分子間架橋を形成

するのに対して、 κ -カラギーナンは2重らせん分子鎖の硫酸基間の反撥効果をカチオンが遮蔽する結果、ゲル形成能が高められる³⁻¹³⁾。後者の場合は典型的な熱可逆性ゲルであるので、ゾル-ゲル転移 T_g およびゲル-ゾル転移 T_m が明瞭に出現する。しかし、両者ともに、ゲル形成能に与えるカチオンの影響は少量でも影響する。従って、カチオンの種類および数に対する影響は無視できない。試料中の陽イオンの種類などを定量しておくことは品質管理するうえ重要であることが明らかである。カチオンがゲル形成能に影響する場合、ゲル-ゾルあるいはゾル-ゲルに影響する場合、即ち熱可逆性の場合と熱不可逆の場合ではレオロジー的性質にも、また熱的性質にもかなりの差異が生ずる。

ジェランガム、寒天および κ -カラギーナンのゲル化機構は分子どうしが

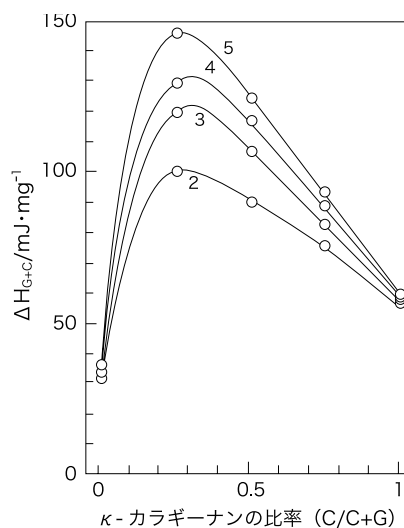


図8 種々の濃度のジェランガムおよび κ -カラギーナン混合ゲルの吸熱エンタルピー ΔH_{total} と κ -カラギーナン濃度の比率 ($C/(C+G)$) の関係 図中の数字は混合ゲルの濃度 wt% を示す。

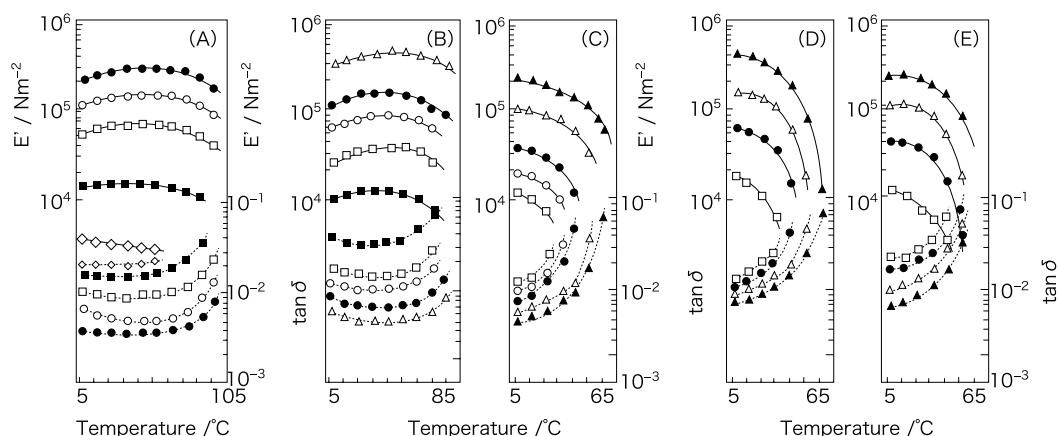


図9 動的弾性率 E' および損失正接 $\tan\delta$ の温度依存性

(A) ジェランガムゲル (B) G:C=3:1 混合ゲル (C) G:C=1:1 混合ゲル

(D) G:C=1:3 混合ゲル (E) κ -カラギーナンゲル

図中の記号はゲル濃度 wt % を示す。◇; 1wt% ■; 2 □; 2.5 ○; 3 ●; 4 △; 5

会合し2重らせん構造をとり三次元網目構造をとるといわれている³⁻¹³⁾。これらのゲルは低濃度でも高弾性である特性を生かして多くの食品に使用されており、少量の添加で食品ハイドロゲルのテクスチャーを改良するテクスチャー・モディファイヤーとして多くの食品に広範に使用されている。従って、これらのゲル形成能をもつ増粘多糖類について、ゲル形成能に影響を与えるとみられる無機イオンなどはあらかじめ定量しておくことが重要である。これらの無機イオンの種類や量は少量の添加でゲル形成能に著しく影響を与えるため、咀嚼する過程で分泌する唾液量等に影響を与える結果、口腔内での歯ごたえ、舌触りなど、さらに咽頭内の喉越しなどに影響するからである。

図9はジェランガム(G), κ -カラギーナン(C)およびその混合ゲルの動的弾性率 E' および損失正接 $\tan\delta$ の温度依存性である。図9における(A) ジェランガムゲル, (B) G:B=3:1, (C) G:C=1:1, (D) G:C=1:3, (E) κ -カラギーナン。図中の記号はゲル濃度 (wt%) である。実線は E' , 点線は $\tan\delta$ である。

図9 (A) および (E) の同濃度における E'

を比較すると、ジェランガムゲルのほうが大きい。(A) および (B) は約45℃付近まで温度の増加とともに E' は増大する。即ちエントロピー弾性を示す。図9 (B) および (D) はジェランガムおよび κ -カラギーナンが互いに補強しあっているが、図9 (C) だけは両者が阻害しているため E' は低下する。これは、ジェランガム中の陽イオンが κ -カラギーナンのゲル形成能を高める作用が、陽イオンの数とカラギーナン濃度に関連すると考えられる。この場合、ジェランガムと κ -カラギーナンの両分子の混合ゲルを形成するよりも、両者の分子が別々にゲルを形成するほうがエネルギー的に有利であると考えられる。これらは、高温における両者のゾル状態が温度の降下とともにゲル化する温度が異なることで明らかである。即ち、ジェランガムが κ -カラギーナン水溶液中 (κ -カラギーナンの海の中) でゲル化し始めると考えると、互いに分かれてゲル化するほうが自然である。しかし、両者の混合比が異なれば容量の少ない試料は多い方向に取り込まれていくと考えられる。

以上、3種の熱可逆性ゲルに応力を与えて応

答する変形の速さ、または応力を取り除いて、どの程度回復するかによって、熱可逆性ゲルに共存する「弾性」と「粘性」の割合を推測できる。この割合が温度に関係するので、熱可逆性ゲルの温度依存性から状態変化を知り、その原

因となる分子構造や運動変化を推測できると考えられる。さらに、これらは食品の感覚特性と関連するので、機器測定値と感覚測定値の関連づけにも重要と考えられる。

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

- 1) 渡瀬峰男, 赤羽徹, 荒川弘, 日化誌, **9**, p.1564, 1975.
- 2) M. Watase, T. Aihara, K. Nishinari, Hydrocolloids, ed. K. Nishinari, Elsevier Science B.V., 216, 2000.
- 3) D. A. Rees, British Food Manufacturing Industries Research Association Symp. Proc. No. **13**, London, p. 7, 1972.
- 4) S. Arnott, W. E. Scott, D. A. Rees, C. G. A. McNab, *J. Mol. Biol.*, **90**, 253, 1974.
- 5) T. A. Bryce, A. H. Clark, D. A. Rees, D. S. Reid, *Eur. J. Biochem.*, **122**, 63, 1982.
- 6) T. A. Bryce, A. McKinnon, E. R. Morris, D. A. Rees, D. Tom, *J. Chem. Soc., Faraday Disc.*, **57**, 221, 1974.
- 7) E. R. Morris, D. A. Rees, G. Robinson, *J. Mol. Biol.*, **138**, 349, 1980.
- 8) S. Paoletti, O. Smidsrod, H. Grasdalén, *Biopolymers*, **23**, 1771, 1984.
- 9) M. Watase, K. Nishinari, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 971, 1982. ; **263**, 744, 1986.
- 10) M. Watase, K. Nishinari, *J. Texture Studies*, **12**, 427; **12**, 447, 1981.
- 11) M. Watase, K. Nishinari, *Biorheology*, **20**, 495, 1983.
- 12) M. Watase, K. Nishinari, *Gums and Stabilisers for the Food Industry* **2**, 541, 1984., ed. G. O. Phillips Elsevier Applied Sci.
- 13) M. Watase, K. Nishinari, *Gums and Stabilisers for Food Industry* **3**, ed. G. O. Phillips D. J. Wedlock, P. A. Williams, **185**, 1986. ; **535**, 1986. , Elsevier Applied Sci..
- 14) P. E. Jansson, B. Lindberg, P. A. Sandford, *Carbohydrate Res.*, **124**, 135, 1983.
- 15) C. Upstill, E. D. T. Atkins, P. T. Atwood, *Int. J. Biological Macromolecules*, **8**, 275, 1986.
- 16) R. Chandrasekaran, R. P. Millane, S. Arnott, E. D. T. Atkins, *Carbohydrate Res.*, **175**, 1, 1988.
- 17) M. Rinaudo, *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, **4**, ed. G. O. Phillips, D. J. Wedlock & P. A. Williams, IRL Press, Oxford, 119, 1988.
- 18) R. Chandrasekaran, L. C. Puigjaner, K. L. Joyce, S. Arnott, *Carbohydrate Res.*, **181**, 23, 1988.
- 19) J. R. Mitchell, *J. Texture Studies*, **7**, 313, 1976. ; **11**, 313, 1980.
- 20) M. Watase, K. Nishinari, *Food Hydrocolloids*, **7**(5), 449, 1993. , Oxford University Press
- 21) K. Nishinari, M. Watase, M. Rinaudo, M. Milas, *Food Hydrocolloids*, **10**, 277, 1996. , Oxford University Press
- 22) A. S. Szczesniak, *J. Food Sci.*, **28**, 385, 1963.
- 23) G. R. Sanderson, R. C. Clark, *Gums and Stabiliser for the Food Industry* **2**, ed. G. O. Phillips, D. J. Wedlock & P. A. Williams, Pergamon Press, Oxford, 201, 1984.
- 24) D. A. Rees, F. B. Williamson, S. A. Frangou, E. R. Morris *Eur. J. Biochem.*, **122**, 71, 1982.
- 25) M. Watase, K. Nishinari, *Food Hydrocolloids*, **7**, 449, 1993.
- 26) K. Nishinari, M. Watase, M. Rinaudo, M. Milas, *Food Hydrocolloids*, **10**, 277, 1996.

二枚貝用飼料－ 2

酒本 秀一^{*1} 大橋 勝彦^{*2} 仙石 義昭^{*3}

^{*1}SAKAMOTO Shuichi,

^{*2}OHASHI Katsuhiko (日本ドナルドソントラウト研究所), ^{*3}SENGOKU Yoshiaki (別海漁業協同組合)

Key Words: 二枚貝用飼料・スサビノリ・スフェロプラスト・白糠・北洋工船魚粉・オキアミミール・エグレートパウダー・アサリ・飼育成績

荒木の方法¹⁾によって調製したスサビノリのスフェロプラストは二枚貝用飼料の原料として優れていること、スフェロプラストに粉末魚油を5%添加するとホタテ稚貝とアサリ成貝の飼育成績が著しく改善されること等を前報²⁾で説明した。しかしながら、スサビノリのスフェロプラストを主原料として利用していたのでは飼料の原料コストが高くなり過ぎ³⁾、二枚貝用飼料の実用化を考えた場合に現実的でない。スフェロプラストの使用量は必要最小限とするか、全く用いない飼料を開発しなければならない。それにはスフェロプラストに代わる原料を探さなければならない。

本報告では試験-1で炭水化物源を、試験-2でタンパク質源を探索した結果を報告する。

試験-1

二枚貝は栄養状態が良く、美味しい時期にはグリコーゲンが多いことが知られている。よって与える飼料には相当量の炭水化物源が必要なのではないかと推測した。本試験では二枚貝用飼料への炭水化物源添加の

必要性和適切な添加量を調べた。

1. 材料と方法

1-1. 試験飼料

A-Eの5試験区を設定した。各区の試験飼料の組成と分析値を表1に示す。SPはスフェロプラストである。

前報の結果を受け、本試験を実施する前に二枚貝用飼料に添加すべき脂質の種類をアサリ成貝を用いて試験した。その詳細は後日報告するとして、概要は以下の通りであった。

供試油脂には2種類の粉末脂(牛脂,大豆油)と2種類の液状油(魚油,大豆油)を用いた。

表1 試験飼料の組成と分析値

試験区	A	B	C	D	E
スサビノリ SP (%)	86.5	66.5	46.5	26.5	
白糠		20	40	60	86.5
ビタミン混合	5	5	5	5	5
ミネラル混合	4	4	4	4	4
魚油	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
水分 (%)	10.3	10.7	10.9	11.2	11.7
タンパク質	36.1	31.1	21.4	19.4	12.1
脂質	8.81	9.03	8.86	8.82	8.29
炭水化物	33.0	39.0	46.2	53.8	63.0
灰分	11.8	10.1	8.64	6.88	4.89
Cal/100g	347	353	341	363	367
C/P 比	9.61	11.3	15.9	18.7	30.3

飼育試験終了時の貝の増重量、肉体重比の増加率等から、魚油>大豆油>牛脂の順に二枚貝用飼料の油脂源として優れていること、液状油より粉末脂の方が肉に蓄積され易い傾向が有ること等が分かった。貝肉の脂肪酸組成は飼料の脂肪酸組成を良く反映しており、飽和酸と炭素数 18-20 の不飽和酸は飼料の脂肪酸組成と略比例していた。また、貝肉の脂肪酸組成のうち炭素数 20 以上の n3 系高度不飽和脂肪酸の占める割合は、何れの区も略一定であった。これは二枚貝においても飼料の脂質が消化吸収されていること、炭素数 20 以上の n3 系高度不飽和脂肪酸が海産二枚貝の必須脂肪酸である可能性を示すものであろう。これらの結果から、前報では粉末魚油を用いたが、本試験では液状の魚油を用いることにした。

飼料に用いられる炭水化物源には小麦粉をはじめとして多くの物が有るが、澱粉の粒径が最も小さく、魚による利用率が高い米由来の白糠⁴⁾を用いることにした。

海産二枚貝の飼料にミネラル混合の添加が必要であるか否かは不明であるが、海水中に少ないリン等の元素は飼料から供給する必要が有る筈なので、ミネラル混合も添加することにした。

ビタミン混合は Halver 処方⁵⁾のビタミン混合、ミネラル混合は USP XII+ 微量元素を基に作成した海産魚用を用いた。

A は白糠無添加区、B-E は添加区である。B-D 区では夫々 20% ずつ白糠の添加量を増やし、E 区はスフェロプラストの全量を白糠で代替した。白糠の添加量が多くなるに従ってタンパク質、脂質、灰分が少なくなり、炭水化物が多くなった。また、カロリー/タンパク質比 (C/P 比) も白糠の添加量が多くなるに従って高くなった。カロリー含量はタンパク質と炭水化物が 4Cal、脂質は 8Cal/g の値を用いて飼料の分析値から計算で求めた。C/P 比は飼料のカロリー含量をタンパク質含量で除して求めた。

試験飼料の調製は以下の手順に従った。魚油以外の原料を混合し、ステンレス製の篩を通して荒砕きする。目開き 1mm のスクリーンを付したハンマーミル粉碎機に 2 回通して微粉碎する。微粉碎した飼料をフードプロセッサに入れ、必要量の魚油を加えて攪拌し、均一に油を吸着させる。魚油を添加した飼料は酸素不透過性のアルミ袋に脱酸素剤と共に密封し、使用時まで冷蔵庫で保存した。この様にして調製した飼料の粒径を C 区の飼料を代表としてマスターサイザー (乾式) で測定したところ、10 μ m 以下が体積比で 4.2%, 25 μ m 以下が 17.0%, 50 μ m 以下が 42.9%, 100 μ m 以下が 77.4% であり、比較的簡単な粉碎法で可也粒径が小さくなることが分かった。

二枚貝が食べることの出来ない大きな粒径の飼料が混じっていたとしても、与える飼料の量を多くすれば良いのではないかと推測する。微粉碎に必要な経費から判断して、全ての粒子が二枚貝に食べられる大きさになるまで微粉碎する必要は無いのではないかと考える。

1-2. 飼育試験

試験場所地先の浜で採取した平均体重約 23g のアサリ成貝を各区 20 個体ずつ 20L 容角型水槽に入れたプラスチック製網籠に入れて飼育した。水槽の一端から砂濾過した海水を流し、エアストーン 1 個を用いて通気した。水温は自己水温計で記録した。飼育期間は 7 月 30 日から 9 月 9 日までで、飼育期間中に水温は 11.8℃ から 19.6℃ まで上昇し、平均水温は 15.9℃ であった。給餌量は日に 3g で、午前中に 1.5g、午後 1.5g と 2 回に分けて与えた。給餌法は以下の通りであった。精秤した飼料を市販のミキサーに入れ、適当量の海水を加えて 30 秒間攪拌し、均一に懸濁してから与えた。給餌後 2 時間は止水にして飼料の流出を防ぎ、摂餌させた。

1-3. 調査項目

飼育期間終了時の貝の生残率、活力、増重量、

増肉量、肉体重比等を調べ、夫々の飼料の能力を比較した。

生残率：飼育試験開始時と終了時に貝数を調べて生残率を求めた。死貝は貝殻を開いているので容易に判別出来る。

活力：水管の状態、水中で貝殻を開いた状態の貝をつついて刺激した時に貝殻を閉じるスピード、取上げ時に水管から吹き出す水の勢い等で活力を判断した。

増重量：飼育試験開始時と終了時に全ての貝を取上げてペーパータオルで表面の水を拭き取り、個体別に重量を測定した。

その値を合計して総重量を出し、終了時の値から開始時の値を差し引いて増重量を求めた。

肉質と肉体重比：飼育試験開始時に 20 個体、終了時に全ての生残貝を用いて調べた。個体別に重さを測定した後のアサリの蝶番部分をマイナスのドライバーで掘って貝殻をズラす。貝殻の隙間から貝剥きの刃を入れ、貝柱を切る。肉を完全に取り出してペーパータオル上に置いた金属網に入れて水を切り、指で触って肉の状態を調べた。更に肉の重さを測定し、肉体重比（肉重量×100/貝重量）を求めた。なお、供試貝は試験開始前日の夕方に採取して一晩流水中に置いただけなので、未だ十分に砂を吐いていないのではないと思われる、開始時の肉体重比はやや高く出ている可能性が有る。

2. 結果

飼育試験の結果を表 2 に示す。飼育期間中に C 区の貝が 1 個体死亡したのみで、他区は全て生残率 100% であった。死貝を調べてみると斧足部に大きな傷が有り、これが死因であると推測した。この傷は浜で供試貝を採取した際に斧足を引っ込めるより早く貝殻を閉じてしまった為、斧足を挟んで傷を受けたものであり、飼料の不具合によるものではない。

C 区は 1 個体死亡したので増重量がマイナス

表 2 飼育試験の結果

試験区	A	B	C	D	E
個体数 (個)					
開始時	20	20	20	20	20
終了時	20	20	19	20	20
生残率 (%)	100	100	95	100	100
貝総重量 (g)					
開始時	459.9	455.9	452.7	453.0	461.2
終了時	466.4	465.1	436.5	460.0	467.7
増重量 (g)	6.5	9.2	-16.2	7.0	6.5
平均貝重量 (g)					
開始時	23.0	22.8	22.6	22.7	23.1
終了時	23.3	23.3	23.0	23.0	23.4
増重量 (g/個)	0.3	0.5	0.4	0.3	0.3
増加率 (%)	1.30	2.19	1.74	1.32	1.28

になり、各区との直接比較が出来ない。よって平均貝重から 1 個体当りの増重量 (g/個) と増重率 (1 個体の増重量×100/開始時平均貝重) を求めて比較した。

白糠の添加率と増重率の関係を図 1 に、スフェロプラス添加率との関係を図 2 に示す。白糠 20%, スフェロプラス 66.5% の B 区が最も増重率が大きく、次いで白糠 40%, スフェロプラス 46.5% の C 区であった。スフェロプラスのみの A 区、白糠のみの E 区、白糠 60%, スフェロプラス 26.5% の D 区は何れも略同じ低い値を示した。

飼料の成分含量と増重率の関係をみると、

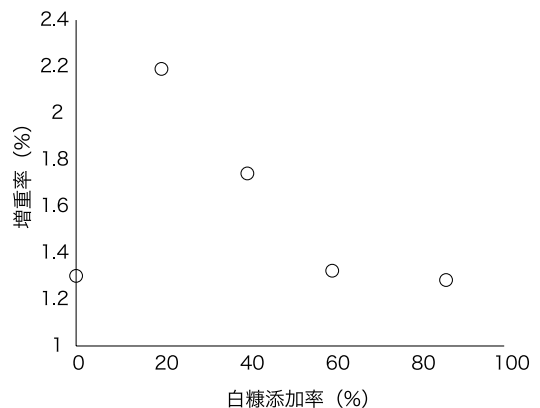


図 1 飼料の白糠添加率とアサリの増重率

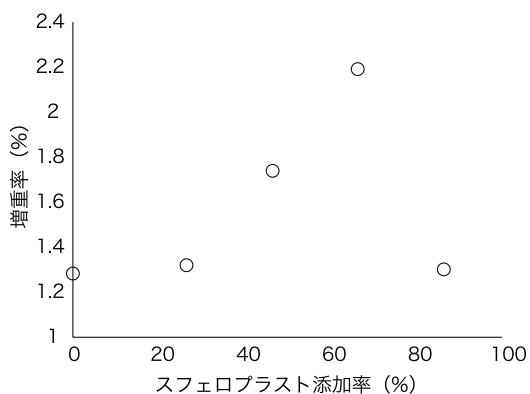


図2 飼料のスフェロプラスト添加率とアサリの増重率

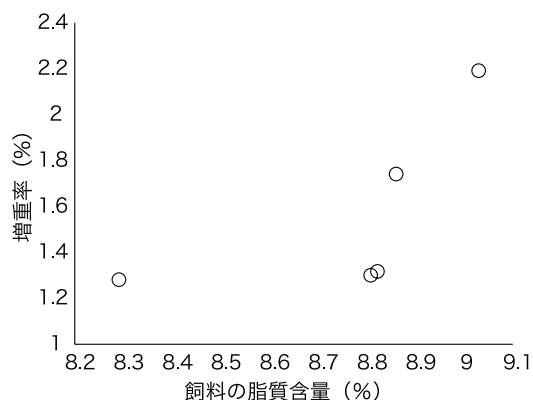


図3 飼料の脂質含量とアサリの増重率

図3に示す様に脂質との間に正の相関が有るのではないと思われる結果であった。また、当然のことながら飼料の炭水化物含量と増重率の関係は白糠の添加率の場合と全く同じパターンを示した。飼料のタンパク質含量、カロリー含量、C/P比と増重率の間に特別な関係は認められなかった。

貝の活力と肉質にも区間差は無く、前報²⁾で説明した無給餌区のような症状は認められなかった。

供試貝は飼育試験開始時に大部分が完熟直前で生殖腺が大きくなり、中には完熟して放精・

放卵している個体も有った。また、飼育期間中に各区共飼育水の白濁が認められたので、放精・放卵したものと思われる。この様な状態であったにも拘らず毎日給餌することによって飼育期間終了時には肉質・生殖腺の状態共に可也回復していた。二枚貝は性成熟後十分量の餌を食べることが出来れば急速に衰弱から回復するのではないと思われる。

表3に飼育試験開始時と終了時の貝の状態を示す。終了時には何れの区でも開始時より肉体重比がやや小さかったが、これは飼育期間中に性成熟して放精・放卵したことによるのでは

表3 飼育試験開始時と終了時の貝の状態

時期 試験区	開始時	終了時				
		A	B	C	D	E
個体数 (個)	20	20	20	19	20	20
貝総重量 (g)	455.2	466.4	465.1	436.5	460.0	467.7
総肉重量 (g)	138.4	128.6	127.1	128.0	135.5	131.0
肉体重比 (%)	30.4	27.6	27.3	29.3	29.5	28.0
肉成分						
水分 (%)	81.6	82.0	82.8	80.5	82.3	82.3
タンパク質	12.5	12.2	12.1	11.8	12.0	12.0
脂質	1.25	1.49	1.37	1.39	1.60	1.48
炭水化物	2.17	1.76	1.38	4.00	1.72	1.81
灰分	2.42	2.47	2.39	2.29	2.42	2.47
タンパク質 (% 乾物)	68.2	68.2	70.1	67.5	67.6	68.4
脂質	6.80	8.30	7.97	7.94	9.03	8.44
炭水化物	11.8	9.80	8.03	22.9	9.71	10.3
灰分	13.2	13.8	13.9	13.1	13.7	14.1

表4 飼育試験終了時の天然貝の状態

時期	終了時
個体数 (個)	20
貝総重量 (g)	611.6
平均貝重量 (g)	30.6
総肉重量 (g)	155.4
平均肉重量 (g)	7.77
肉体重比 (%)	25.4
肉成分	
水分 (%)	82.5
タンパク質	11.4
脂質	0.98
炭水化物	2.72
灰分	2.48
タンパク質 (% 乾物)	64.8
脂質	5.59
炭水化物	15.5
灰分	14.1

ないかと思われる。開始時の貝は砂出しが不足していたことが関係していたことも考えられるが、開始時の肉成分で灰分含量が特に高くはなかったので、性成熟の影響が大きいのであろう。

飼育試験終了前日に供試貝を採取したのと同じ場所で天然貝を採取し、一晚流水下に置いた後終了時の供試貝と同じ処理を行った。結果を表4に示す。天然貝の肉体重比は25.4%で、何れの試験区より小さかった。よって、どの試験区の貝も天然貝より肥っていたことが分かる。

図4に白糠の添加率と肉体重比の関係を示す。図5にスフェロプラストの添加率と肉体重比の関係を示す。白糠40%、スフェロプラスト46.5%のC区、白糠60%、スフェロプラスト26.5%のD区が略同じ高い値を示し、その他の区は何れも低い値であった。飼料の炭水化物含量、C/P比と肉体重比の関係は白糠添加率の場合と全く同じパターンであった。

スフェロプラストの添加率が高い区では増重率が高くて肉体重比が低いこと、逆に白糠の添加率が高い区では増重率が低くて肉体重比が高いことから、スフェロプラストは貝殻を大きく

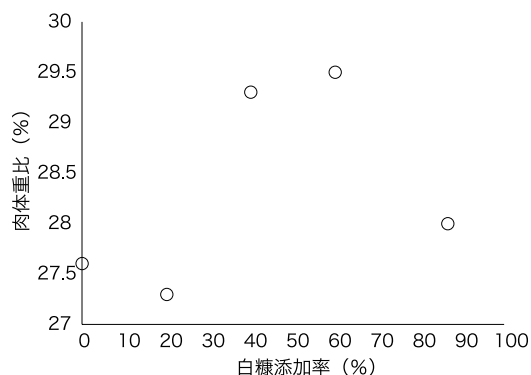


図4 飼料の白糠添加率とアサリの肉体重比

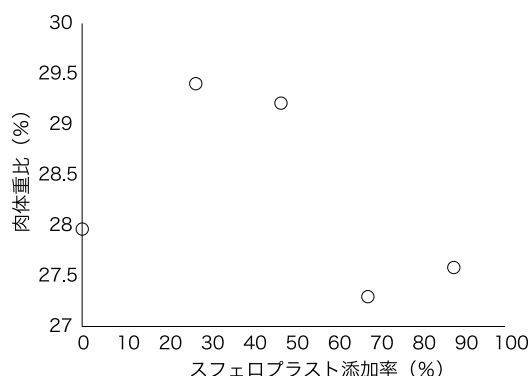


図5 飼料のスフェロプラスト添加率とアサリの肉体重比

する効果が有り、逆に白糠は肉を大きくする効果が有るのではないかと推測する。二枚貝を長期間飼育することを考えると、貝殻、肉共にバランス良く成長することが重要なので、飼料中のスフェロプラストと白糠の添加率も一定のバランスを保つことが大事なのかも知れない。

飼料成分と肉成分の関係では、飼料のカロリー含量と肉の脂質含量の間に弱いながらも正の相関が認められたのみであった(図6)。飼料の脂質含量は何れの区も殆ど同じであったので、カロリー含量はタンパク質含量と炭水化物含量によって決められている。C区以外白糠の添加量が多い区ほど飼料のカロリー含量が高くなっていましたので、飼料の炭水化物含量が高くなるほど肉の脂質含量が高くなる傾向が有る様である。スフェロプラストの脂質より白

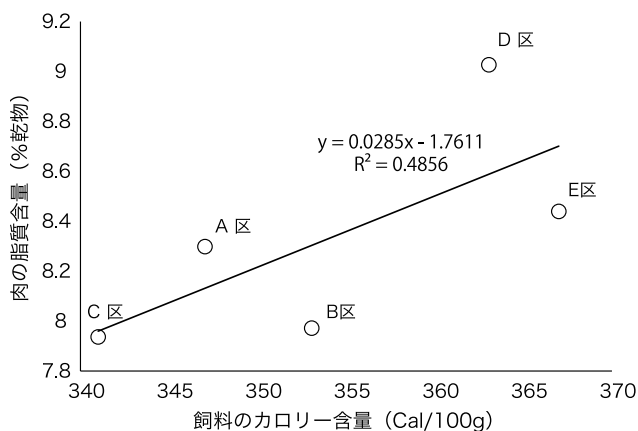


図6 飼料のカロリー含量とアサリ肉の脂質含量

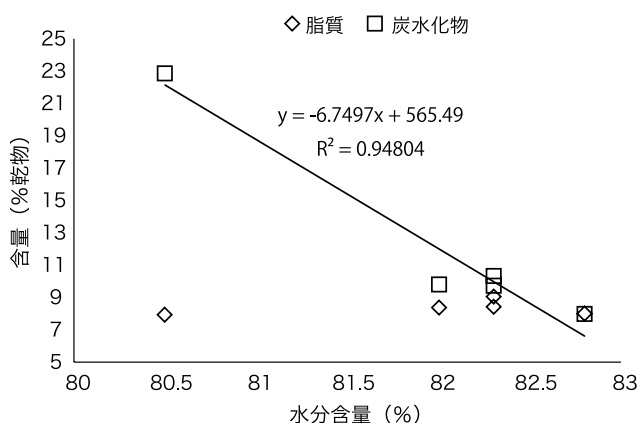


図7 肉の水分含量と脂質含量、炭水化物含量の関係

糠の脂質の方が消化吸収率が高いか、炭水化物の一部が体内で脂質に転換されているのかも知れない。

飼育試験終了時の肉の炭水化物含量は白糠を40%添加したC区のみが著しく高かった。二枚貝の栄養状態はグリコーゲン含量に表れることが知られているので、飼料への白糠の添加率は40%が良いのかも知れない。

この時期の天然貝の肉の炭水化物含量はC区より低いものの、それ以外の区より高かった。タンパク質と脂質、特に脂質は飼育貝より低かった。

貝肉成分間の相関を調べたのが図7である。水分と脂質の間に相関は無かったが、水分と

炭水化物の間に強い負の相関が認められた。魚肉の場合には水分と脂質、脂質とタンパク質、脂質と灰分の間には夫々負の相関が有るのが一般的である。貝肉の場合には炭水化物が魚肉の脂質の役割を担っている様である。

表5に飼料成分の給与量と貝肉成分量の関係を示す。なお、C区は飼育期間中に1個体が死亡したので、開始時の肉重量は19個体分に補正してある。飼育期間中に全ての区の脂質量とC区の炭水化物量が増加した以外、タンパク質、灰分、炭水化物量は減少していた。脂質の増加量はD区が最も多く、タンパク質、灰分、炭水化物の減少量はD区が最も少なかった。また、飼料成分の給与量と肉成分の増減に相関は認められなかった。

以上の結果から、飼料への白糠の添加率は貝殻を大きくするのが主目的であれば20%、肉を肥らせるのが主目的であれば40-60%が適しているのではないかと考える。その時の飼料成分は夫々タンパク質30%、脂質9%、炭水

化物40%とタンパク質20%、脂質9%、炭水化物50%程度であった。タンパク質は貝殻の成長を促進し、炭水化物は肉の成長を促進しているのであろうか。

陸上で配合飼料を使用して二枚貝を飼育する方法の欠点も認められた。配合飼料を使用すると残餌や糞が水槽底に蓄積する。それが著しくなると硫化水素の発生によるのであろうが、貝殻全体が黒ずんだり、黒色の斑点が出来たりして見かけが非常に悪くなり、製品として出荷するには問題が有る。綺麗な環境で暫く飼育すると、この黒色は消えるが、一定の時間が必要である。本試験の様な小型水槽で少量の貝を飼育する場合には毎日掃除をすれば問題は

表 5 給与飼料成分量と貝肉の成分量

試験区	A	B	C	D	E
給餌量 (g)	79.5	79.5	79.5	79.5	79.5
給与成分量 (g)					
タンパク質	28.7	24.7	20.2	15.4	9.59
脂質	7.00	7.18	7.04	7.01	6.59
炭水化物	26.2	31.0	36.7	42.7	50.1
灰分	9.40	8.05	6.87	5.47	3.89
開始時肉重量 (g)	139.8	138.6	130.7	137.7	140.2
成分量 (g)					
タンパク質	17.5	17.4	16.4	17.3	17.6
脂質	1.75	1.73	1.63	1.72	1.75
炭水化物	3.03	3.01	2.84	2.99	3.04
灰分	3.38	3.35	3.16	3.33	3.39
終了時肉重量 (g)	128.6	127.1	128.0	135.5	131.0
成分量 (g)					
タンパク質	15.7	15.3	15.1	16.2	15.7
脂質	1.92	1.74	1.78	2.17	1.94
炭水化物	2.26	1.75	5.12	2.33	2.37
灰分	3.18	3.04	2.93	3.28	1.94
増減量 (g)					
タンパク質	-1.78	-2.05	-1.25	-1.03	-1.86
脂質	0.17	0.01	0.15	0.45	0.19
炭水化物	-0.20	-0.31	-0.23	-0.05	-1.45
灰分	-0.77	-1.26	2.28	-0.66	-0.67

解決出来るが、事業規模で行う場合には、それは出来ない。陸上で配合飼料を用いて二枚貝を事業規模で飼育する場合には水槽内の汚れの問題を解決する為の何らかの方法の開発が必須である。

3. 要約

・飼料の原料コストを削減する為、スサビノリスフェロプラストの代替原料を探索する一連の試験を行った。

・本試験では代替原料として白糠を用い、飼料に添加すべき白糠の量をアサリ成貝で調べた。

・飼育試験終了後の貝の生残率、活力、増重量、増肉量、肉体重比の増加率、肉成分等から飼料への白糠の適切な添加率は貝殻の成長を主目的とする場合には 20%、肉の成長を主目的とす

る場合には 40-60% であると判断した。その時のスフェロプラストの添加率は夫々 66.5% と 46.5 - 26.5% であった。

・飼料中のタンパク質は貝殻の成長を促進し、炭水化物は肉の成長を促進している可能性が有る。

・飼育期間中に放精・放卵が認められたが、毎日給餌することによって急速に回復した。二枚貝は十分量の餌を与えれば性成熟後の衰弱から可也早く回復する能力を有しているものと思われる。

・スフェロプラストの全量を白糠で代替してもスフェロプラスト単独区と略同じ飼育結果を示すことから、白糠によるスフェロプラストの代替が可能であろう。

・二枚貝を陸上で配合飼料を与えて飼育する為には、残餌や糞による水槽底の汚れを解消する方法の開発が必須である。

試験 -2

タンパク質は動物にとって最も重要な栄養素であり、二枚貝にとっても同様である。本試験ではスサビノリスフェロプラスト代替の動物性タンパク質源を探索した。

1. 材料と方法

1-1. 試験飼料

代替タンパク質源として 3 種類の動物性タンパク質源を検討した。篩を通して大型の骨片を取り除いた北洋工船魚粉、オキアミミール、全卵の酵素分解乾燥物であるエグレートパウダーを用い、A-D の 4 試験区を設定した。各区の試験飼料の組成と分析値を表 6 に示す。A-B 区の比較で魚粉の添加効果、B-C 区でオキアミミ

表6 試験飼料の組成と分析値

試験区	A	B	C	D
スサビノリ SP (%)	46.5	36.5	31.5	31.5
北洋工船魚粉		10	10	10
オキアミミール			5	
エグレートパウダー				5
白糖	40	40	40	40
ビタミン混合	5	5	5	5
ミネラル混合	4	4	4	4
魚油	4.5	4.5	4.5	4.5
水分 (%)	10.4	10.2	9.63	9.41
タンパク質	26.3	27.9	29.2	28.2
脂質	9.37	9.68	10.4	11.5
炭水化物	45.6	43.0	41.4	41.8
灰分	8.29	9.30	9.34	9.11
Cal/100g	363	361	366	372
C/P 比	13.8	12.9	12.5	13.2

ルの添加効果, B-D 区でエグレートパウダーの添加効果, C-D 区でオキアミミールとエグレートパウダーの違いが分かる様にした。白糖の添加率は試験 -1 で肉を肥らせるには 40-60% が良いことが分かったので, 40% とした。ビタミン混合, ミネラル混合, 魚油は試験 -1 と同じ物を同じ率添加した。

飼料への魚粉の添加によってタンパク質, 脂質及び灰分が増え, 炭水化物が減少した。更にオキアミミールの添加によってその違いが著しくなった。一方, エグレートパウダーを添加すると脂質が増え, 炭水化物が減少した。

スフェロプラスト, 魚粉, オキアミミール, エグレートパウダー夫々単独での分析は行わなかったが, 飼料の分析値からタンパク質はスフェロプラスト<魚粉<エグレートパウダー<オキアミミール, 脂質はスフェロプラスト<魚粉<オキアミミール<エグレートパウダー, 炭水化物はエグレートパウダー≤オキアミミール<魚粉<スフェロプラスト, 灰分はスフェロプラスト<エグレートパウダー<魚粉≤オキアミミールの順に多かったことが分かる。スフェロプラストは他のタンパク質源よりタンパク質, 脂質および灰分が少なく炭水化物が多

いこと, エグレートパウダーは脂質が多いことに特徴が有る。従って, カロリー含量はエグレートパウダーの添加によって高くなり, C/P 比は代替タンパク質の添加によって低くなっていた。

飼料のカロリー含量と C/P 比の求め方, 飼料の調製法は試験 -1 と同じであった。

1-2. 飼育試験

飼育試験開始前日の夕方に前浜で採取し, 一晚流水下に置いた平均体重約 31g の天然アサリ成貝を各区 20 個体ずつ用いて試験を行った。飼育期間は 9 月 10 日から 10 月 28 日で, 水温は飼育期間中に 19.1℃から 12.0℃まで低下し, 平均水温は 16.1℃であった。その他の飼育条件は試験 -1 と同じであった。

1-3. 調査項目

試験 -1 と同じ。

2. 結果

飼育試験の結果を表 7 に示す。生残率は各区共 100% で, 貝の活力と肉質にも区間差は認められなかった。タンパク質源の組成と増重率の関係を図 8 に示す。図中の SP はスフェロプラスト, FM は魚粉, KM はオキアミミール, EP はエグレートパウダーを示す。増重率は C>D>B>A 区の順に大きく, スフェロプラストに魚粉とオキアミミールを添加した区が最も優れ, 次いで魚粉とエグレートパウダーを添加した区, 魚粉

表7 飼育試験の結果

試験区	A	B	C	D
個体数 (個)				
開始時	20	20	20	20
終了時	20	20	20	20
生残率 (%)	100	100	100	100
貝総重量 (g)				
開始時	620.5	619.7	622.9	623.8
終了時	625.0	624.3	628.5	628.6
増重量 (g)	4.5	4.6	5.6	4.8
増重率 (%)	0.72	0.74	0.90	0.77

を添加した区の順で、スフェロプラスト単独区が最も劣っていた。図には示さないが、増重量も同じ順番であった。二枚貝用飼料も養魚用飼料と同様に色々なタンパク質源を併用して栄養成分のバランスを取る必要が有る様である。

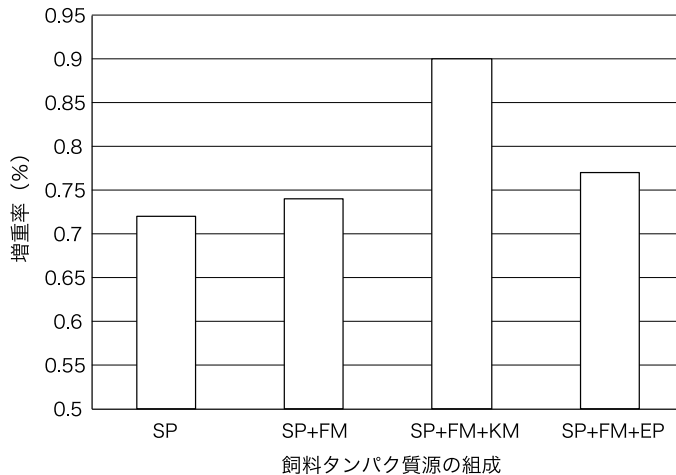


図8 飼料タンパク質源の組成と増重率

表8 飼料効率とタンパク質効率

試験区	A	B	C	D
増重量 (g)	4.5	4.6	5.6	4.8
給餌量 (g)	67.5	67.5	67.5	67.5
飼料効率 (%)	6.67	6.81	8.30	7.11
給与タンパク質量 (g)	17.8	18.8	19.7	19.0
タンパク質効率 (%)	25.3	24.5	28.4	25.3

表9 飼育試験開始時と終了時の貝の状態

時期	開始時				
試験区	終了時				
	A	B	C	D	
個体数 (個)	20	20	20	20	20
貝総重量 (g)	611.6	625.0	624.3	628.5	628.6
総肉重量 (g)	155.4	145.2	141.7	149.4	145.7
肉体重比 (%)	25.4	23.2	22.7	23.8	23.2
肉成分					
水分 (%)	82.5	83.3	83.2	84.2	84.1
タンパク質	11.4	11.0	11.5	11.0	10.9
脂質	0.98	0.79	0.83	0.66	0.68
炭水化物	2.72	2.48	2.04	1.57	1.89
灰分	2.48	2.41	2.46	2.60	2.44
タンパク質 (% 乾物)	64.8	66.0	68.3	69.5	68.4
脂質	5.59	4.73	4.93	4.17	4.28
炭水化物	15.5	14.8	12.1	9.93	11.9
灰分	14.1	14.4	14.6	16.5	15.4

各区の飼料効率 (増重量×100/給餌量) とタンパク質効率 (増重量×100/給与タンパク質量) を表8に示す。各区共生残率が100%で給餌量も同じだったので、飼料効率は増重量、増重率と同じ順で高く、タンパク質効率はC>D=A>B

区の順であった。単位重量当たりの増重効果はオキアミミールが最も優れ、エグレートパウダーはスフェロプラストと略同じ効果を持ち、魚粉はやや劣る様である。

飼育試験開始時と終了時の貝の状態を表9に示す。終了時の肉体重比は何れの区も開始時の値より小さかった。これは飼育期間中に貝重量に占める肉の割合が減少したことを示し、肉が痩せたか、あるいは肉の成長割合より貝殻の成長割合の方が大きかったことが考えられる。飼育試験終了前日の夕方に供試貝と同じ場所で採取して一晩流水下に置いた天然貝の状態を表10に示す。肉体重比は22.1%で、試験区で最も肉体重比が小さかったB区の22.7%より小さかった。試験飼料で飼育した貝の方が天然貝よりも貝重

表10 飼育試験終了時の天然貝の状態

時期	終了時
個体数 (個)	20
貝総重量 (g)	449.3
総肉重量 (g)	99.5
肉体重比 (%)	22.1
肉成分	
水分 (%)	84.6
タンパク質	9.95
脂質	0.40
炭水化物	2.19
灰分	2.88
タンパク質 (% 乾物)	64.5
脂質	2.59
炭水化物	14.2
灰分	18.7

量中に占める肉の割合が高く、肥っていたことが分かる。この時期には海域で二枚貝の餌になる植物プランクトンが少なかったことが考えられ、陸上で配合飼料を与えて二枚貝を飼育する利点がここにも有ると思われる。つまり天然貝が痩せていて出荷出来ない時期に陸上で配合飼料を十分に与えて肥らせてやれば、時期に拘らず何時でも出荷出来ることになる。更に二枚貝は十分量の餌を与えてやれば可也急速に肉が肥るので、それ程長期間陸上で飼育する必要も無いのではないと思われる。

飼育試験終了時の肉体重比は $C>D=A>B$ 区の順で、タンパク質効率と同じであった。

貝殻と肉の成長を共に促進する為にはタンパク質が 30%、脂質が 10%、炭水化物が 40%、灰分が 9% 程度の飼料が良いのかも知れない。

スサビノリのスフェロプラストと動物性タンパク質源を併用する必要が有るのか、あるいはスフェロプラストは無くても栄養成分量さえ調整してやれば良いのかを今後明らかにしなければならない。

飼育試験終了時の肉成分は各区共開始時より水分が多くなり、タンパク質、脂質及び炭水化物は少なくなっていた。乾物換算値では、タンパク質と灰分が占める割合が増加し、脂質と炭水化物は減少していた。

飼料成分と肉成分の関係を調べてみると、飼料のタンパク質含量と肉のタンパク質含量（図 9）および飼料の炭水化物含量と肉の炭水化物含量（図 10）の間には正の相関、飼料の脂質含量と肉の脂質含量（図 11）および飼料のカロリー含量と肉の脂質含量（図 12）の間には

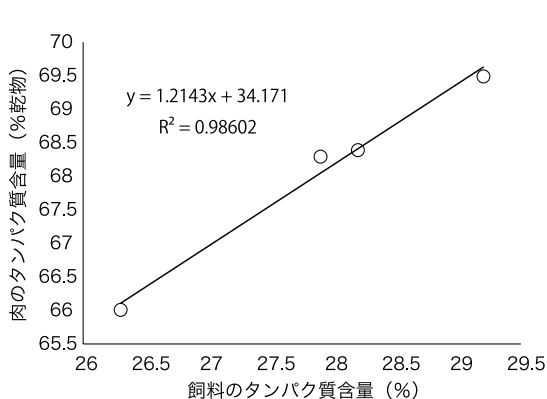


図 9 飼料のタンパク質含量と肉のタンパク質含量

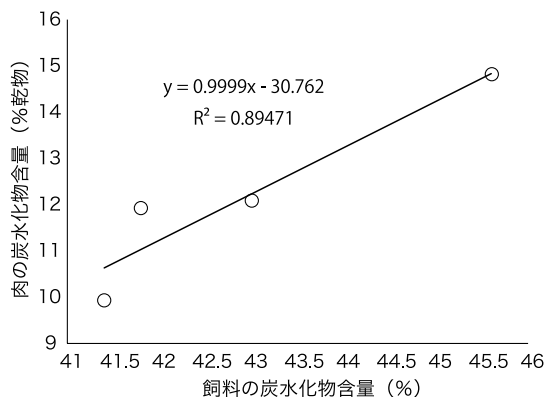


図 10 飼料の炭水化物含量と肉の炭水化物含量

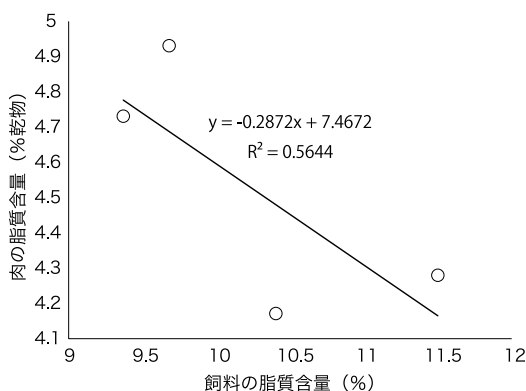


図 11 飼料の脂質含量と肉の脂質含量

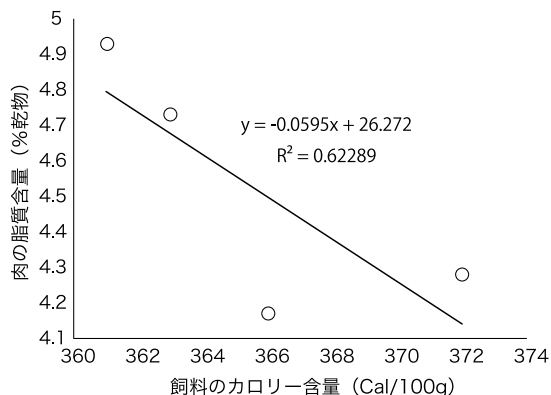


図 12 飼料のカロリー含量と肉の脂質含量

弱いながらも負の相関が認められた。飼料のカロリー含量と肉の脂質含量の関係は試験-1の結果(図6)とは逆であった。原因は未だ分からないが、試験-1の方が飼料のカロリー含量が低かったので、一定のカロリー含量で凸型のピークを持つのかも知れない。今後確認する必要がある。

魚においては飼料のカロリー含量、主として脂質含量が魚体の脂質含量と強い正の相関を示すのが普通である。ところが二枚貝においては飼料の炭水化物が魚における飼料の脂質と同じ役割を果たしているのではないかとと思われる。試験-1で多量に炭水化物を添加した区の飼育成績が優れていたと考え併わせると、二枚貝では脂質より炭水化物(グリコーゲン)の方が蓄積エネルギーとしての役割が大きいのではないかと推測出来る。

3. 要約

- ・スサビノリのスフェロプラストに代わるタンパク質源をアサリ成貝を用いて探索した。

- ・本試験では動物性タンパク質源を試験した。骨片を除去した北洋工船魚粉、オキアミミール、全卵を酵素分解した乾燥物であるエグレートパウダーを供した。

- ・飼育試験終了時の貝の生残率、活力、増重量、肉体重比、肉成分量等から二枚貝用飼料のタンパク質源としてはオキアミミールが最も優れ、次いでエグレートパウダーがスフェロプラストと略同じ効果を持ち、魚粉はオキアミミールとエグレートパウダーよりやや劣ること等が分かった。

- ・貝殻と肉の成長を共に促進する為には、タンパク質が30%、脂質が10%、炭水化物が40%、灰分が9%程度の成分組成を有する飼料が適しているのではないかと推測した。

- ・二枚貝の肉成分では炭水化物(グリコーゲン)が蓄積エネルギーとしての役割を果たして

いる可能性が有る。

- ・二枚貝を砂無しで陸上飼育しても海域で育つ天然貝より優れた成績を示した。

まとめ

スサビノリのスフェロプラストを多量に使用した二枚貝用飼料は価格が高くなり、実用化を目的とした場合に無理が有る。価格が高くなる原因は原料費、酵素代、乾燥費、微粉碎費が主なもの³⁾である。今後夫々の要因を解決しなければならないが、まず原料費を削減する為、スサビノリスフェロプラストの代替原料を探索することにした。前報と今回の報告を併せると以下のことが分かった。

スフェロプラストに代わるタンパク質源として骨片を除去した北洋工船魚粉、オキアミミール、エグレートパウダーを試験したところ、二枚貝用飼料のタンパク質源としてはオキアミミールが最も優れており、次いでエグレートパウダーがスフェロプラストと略同じ効果を示し、魚粉は両者よりやや劣っていた。この様に二枚貝用飼料のタンパク質源はスサビノリのスフェロプラストに限られる訳ではなく、色々な原料が利用出来る可能性が有る。

脂質では、スサビノリのスフェロプラストに粉末魚油を添加すると飼育成績が著しく改善され、至適添加量は5%で、その時の飼料の脂質含量は約8%である。また、n3高度不飽和脂肪酸が海産二枚貝の必須脂肪酸である可能性が高く、液状油より粉末脂の方が肉に脂質が蓄積され易い傾向が有る。よって、二枚貝用飼料の原料としては粉末油脂の方が使い易いが、脂質源にはn3系高度不飽和脂肪酸を多量に含む魚油等の液状油を用いることにした。

二枚貝は栄養状態が良く、美味しい時期には肉部にグリコーゲンが多いことが良く知られている。このことは飼料中に相当量の炭水化物

を要求することを示すのではないかと推測した。飼料原料として普通に用いられる炭水化物源のうち澱粉粒が最も小さく、魚による利用率が高い米由来の白糠を用いて至適添加量を調べた。その結果、白糠の適切な添加量は貝殻の成長を促進する為には20%、肉の成長を促進する為には40-60%で、その時のスフェロプラスト添加量は夫々66.5%と46.5 - 26.5%であった。貝殻と肉の成長を共に促進する為にはスフェロプラスト30%、魚粉10%、オキアミミール5%、白糠40%の組成が試験飼料の中では最も良く、その時の飼料成分はタンパク質30%、脂質10%、炭水化物40%、灰分9%であった。更に、スフェロプラストの全量を白糠で代替してもスフェロプラスト単独区と略同じ飼育成績を示すので、白糠によるスフェロプラストの全量代替が可能であることも分かった。

以上の結果から、今後更なるタンパク質源、脂質源、炭水化物源の探索と至適添加量を明らかにすることによって、スフェロプラストを大きく減らした飼料、あるいは全く含まない飼料でもスフェロプラストを多量に含む飼料より優れた飼育成績を示す飼料が開発出来る可能性が示唆された。

また、一連の飼育試験を通じて陸上での二枚貝飼育の有利な点と不利な点が幾つか明らかになった。

有利な点は陸上で砂の無い環境で二枚貝を配

合飼料を用いて飼育しても海域の天然貝よりも優れた飼育成績が得られる場合が多いことや、放精・放卵後の衰弱貝も陸上で十分量の飼料を与えることによって極短期間で回復することが明らかになったことである。これは海域に餌料となるプランクトンが少なく、貝が痩せて出荷出来ない時にも陸上で飼育した貝は時期に関係なく出荷出来ることを示している。陸上で十分量の餌を与えれば短期間で肉が肥るので、それ程長期間陸上で飼育する必要は無いように思われる。必要な時期に短期間陸上で飼育して肉を肥らせ、出荷すれば良い。この方法であれば業者の作業負担や必要な飼料の量も少なくて済み、利点が多いであろう。

陸上飼育で二枚貝の毒化の問題も有る程度解決出来る可能性が有る。毒化の時期は略決まっている。その前に貝を陸上に移して飼育していれば毒化の時期に関係無く出荷出来る。また、毒化していても消化管内に毒が留まっていて肉内に移行していなければ飼料を与えることによって極短期間で毒が体外に排泄され、無毒化出来るのではないだろうか。

不利な点は、残餌や糞が水槽底に沈積して硫化水素を発生するに至り、貝殻の黒化を引き起こすことである。この黒化は綺麗な環境で暫く飼育してやれば元に戻るものの、急場の間に合わない。今後残餌や糞の沈積を防ぐ方法の開発が必須である。

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

- 1) 荒木利芳：プロトプラスト単離技術．有用海藻のバイオテクノロジー（水産学シリーズ No.113 能登谷正浩編），恒星社厚生閣，東京，62-72（1997）
- 2) 酒本秀一，大橋勝彦：二枚貝用飼料－1．*New Food Industry*，**55**（5），53-62（2013）
- 3) 酒本秀一：ミニシンポジウム記録「海藻類の単離細胞とその産業利用」産業化に向けての問題点と課題および展望．日本水産学会誌，**73**（5），952-953（2007）
- 4) 酒本秀一：ニジマス用飼料の炭水化物源－2．*New Food Industry*，投稿中

“地域密着でキラリと光る企業”

煮貝を製造販売する『株式会社信玄食品』

田形 暁作*

*TAGATA Yoshinari (TAGATA 食品企画・開発 代表)

Key Words: 煮貝・伝統食品・武田信玄

甲斐の虎と呼ばれた武田信玄公が好んだ料理が、あわびを醤油で煮た「煮貝」である。信玄公はあわびの栄養価に目を付け、この煮貝を戦場での保存食として用いたと伝えられている。風林火山の軍旗を掲げ、戦国時代最強とも評された武田騎馬隊の栄養源になったようである。海に面しない内陸地の甲斐国（現在の山梨県）とあわびは、いっけん結びつかないかもしれないが、実は当時、武田は甲斐の国とは別に、伊豆半島にも領地を保有していた。この飛び領地を利用し、あわびを水揚げし、醤油で煮て居城のある甲斐国へ運び込んだと言われている。そしていざ出陣となると、武将たちはにぎりめしとあわびの煮貝を腰兵糧に戦地に赴いたのである。

以上が、甲州名物「煮貝」の起源とされる一説である。この説は記録に残っている訳ではなく、あくまで伝承されている話の一つである。武田家と関係が深かった勝沼氏館跡からあわびの貝殻が発掘されたことがある。つまり、戦国時代、駿河湾で採れたあわびが甲斐国へ運ばれ、食べられたのは事実のようである。「煮貝」についてのもう一つの説は、四方を山に囲まれた甲斐の人々は、何とか海の幸にあやかりたいと考えていた。駿河湾沼津にでた甲州商人が帰路、

陸揚げされたあわびを浜で煮込んで、醤油樽に付け込んで、馬の背に乗せて御殿場～須走～籠坂峠をゆらりゆらりと越える間に、醤油の塩分が適度になじみ、とても柔らかく熟成された美味しいあわび煮貝が出来上がったと言われている。甲斐の武将、武田信玄公も賞用したと「甲陽軍艦」にも記されている。以来、甲州の名物として永く愛され続けている。

1. 信玄食品を取材した経緯

山梨県の甲府市、甲州市塩山には古くから煮貝を製造販売している企業は多い。その中から、今回信玄食品を取材した経緯は、筆者が以前の会社に在籍していた際、信玄食品と煮貝の新商品開発に共同で取り組んだ経緯がある。その縁で、今回の取材をお願いし、快諾をいただいた次第である。

2. 信玄食品の経営姿勢

1968年（昭和43年）の創業以来、信玄食品が目指してきた商品づくりは、獲れたての新鮮な素材のみが持つ良さをできるだけ生かし、あわび本来の“おいしさ”と“やわらかさ”を追

求することであった。そのため「入口は狭く、中身は厚く、広く」をモットーに、業務を推進してきた。その結果、あわび食材だけで300を超えるアイテムまで広がった。せっかくの高級食材なので、お客様のニーズに合わせた使い勝手の良い食材に育て上げ、多くの皆様に食していただき、喜んでいただくことが信玄食品の使命と考えておられる。

3. 素材のもつ本来の味を生かした食品づくり

世界遺産の島、オーストラリアのタスマニア島。ここは、世界で最も空気が綺麗だと言われ、良質の水と土で美味しい食材の産地としても知られている。信玄食品の創業者は、およそ30年前にこの島に渡り、雄大な自然の中で育まれた大粒のあわびを持ち帰ってきた。それ以来、この島からあわびを輸入している。現在、オーストラリアは世界最大のあわび輸出国となり、信玄食品は日本最大のオーストラリア産あわびの加工メーカーとなった。その雄大な自然の中で育まれた天然あわびは、美味しさをたっぷりと含んでいる。

あわびは長さ10メートルもの昆布が豊富に育っている岩場に生息し、その昆布を餌とする。そして、7～10年かけて成長したものをダイバーが素手でひとつひとつ丁寧に収穫していく。その天然あわび本来の風味と鮮度を保つため、獲れたての生きたままのあわびを現地で1次加工（信玄食品製法）する。そして、殻つきのまま輸入することで、肉質、やわらかさ、旨みを保持したまま本社工場に持ち帰る。また、信玄食品では、日本国内だけではなく、オーストラリア、南米のチリ、アフリカのセネガルや南アフリカ、アジアの韓国や中国など世界中からあわびを買い付け、それぞれのあわびの種類や大きさや旨みにあわせた提案をできるようにしている。高温圧力型釜で加圧加熱殺菌処理を

する。

この工程であわびは更にやわらかさを増し、常温で保存できる商品に仕上がる。加圧加熱殺菌処理で全ての微生物は死滅するので、合成保存料は一切使用することはない。素材がもつ本来の味、風味を生かした味付けをしている。信玄食品は食材の持っている本来の力を尊重し、本物を追求している。

4. 株式会社信玄食品の会社概要

会社の所在地は本社工場が山梨県甲州市塩山である。会社設立は1968年1月、資本金は3,000万円。売上高は14億5,000万円(2006年5月期)。代表取締役社長は中村和子氏である。主要販売先は築地魚市場など全国各地の中央卸市場、岡島百貨店、東急百貨店、山交百貨店など全国の百貨店、全国生活協同組合などである。また、業務用商品も販売している。

5. 会社沿革

1968年 1月	■会社設立
1970年	■塩山工場を新築、あわび煮貝をはじめとする水産物冷凍食品の加工販売開始
1971年 5月	■組織変更し、株式会社信玄食品となる
1972年 8月	■塩山工場を増築し、塩干・干物など加工部門新設
1976年	■大手商社との連携による海外原料入手ルートの確保を行う
1980年	■各都道府県中央卸売市場の大卸に煮貝・数の子などの販路拡張 ■地元百貨店と提携し、あわび煮貝を発売
1984年 1月	■輸出部門の新設、東南アジアなどにあわびの煮貝を輸出開始
1985年 4月	■保税工場認可
1995年 10月	■創始者中村寿朗死去に伴い、中村和子社長就任
1998年 11月	■クリーンルーム新設、非加熱または低温殺菌商品を手がける

- 2000年 3月 ■あわび加工工場を改築，レトルト釜の増設，自主検査室，解凍室の新設を行い商品のより一層の品質向上を目指す
- 2000年 5月 ■優良申告法人として表彰される
- 2001年 6月 ■均等推進企業 山梨労働局長受賞
- 2001年 10月 ■優良施設 厚生労働大臣賞受賞
- 2003年 11月 ■ストックルーム（132㎡）新設
- 2004年 1月 ■日刊工業新聞社第21回中堅・中小企業優秀経営者顕彰制度『女性経営者賞』中村和子社長受賞
- 2004年 10月 ■商品出荷センターをパッキングセンター（589㎡）として改築
- 2005年 5月 ■香港食品展示会「HOFEX」に出展
- 2005年 10月 ■加圧加熱殺菌釜を増設

6. 信玄食品が買付ける世界のあわび

原産地で一次加工

信玄食品は「素材のもつ本来の味を生かした食品づくり」の考え方であわびがあるなら世界のどこにでも行き、素材の味を活かすために、その場で信玄食品の技術指導の下、一次加工をし、日本の信玄食品の本社工場に持ち帰り、最終商品に加工する。現在、海外あわびを生産している国はオーストラリア産天然あわび、西アフリカ産天然あわび、南アフリカ産養殖あわび、オーストラリア産養殖あわび、チリ産養殖あわび、南アフリカ産養殖あわび、韓国産養殖あわび、中国産養殖あわびなど様々な地域のあわびを取り扱っている。また、信玄食品はあわびについては、他社に負けない、真似できないほどのこだわりを持っている。品質を保持する責任ある立場として、現地視察、現地指導を必ず実施する。原料の段階から独自のスペックで「良き物づくり」をすることをモットーにしている。

7. 製造技術・設備

信玄食品では、素材そのものの旨みを最大限に引き出すとともに、「安心」、「安全」な食品

づくりを心がけている。特に、あわび煮貝で培った“貝の旨み、磯の香りを引き出す技術”、“やわらかさの追求”という技術を基に、新しい商品開発に邁進している。

①活きたままのあわびを捕獲地ですぐに加工



信玄食品では、あわび本来の風味と鮮度を保つため、獲れたての生きたままのあわびを現地で一次加工（信玄食品独自製法）している。また、殻つきのまま輸入することで、肉質（水分）、やわらかさ、旨みを保持している。



②加圧加熱殺菌釜（レトルト釜）



レトルト殺菌した商品は商業的な無菌状態にできるので、常温流通が可能となる。パック包装後の加熱殺菌が有効な保存方法として広く利用されている。熱水貯蔵式釜 2 台、熱水スプレー式釜 1 台を設備。生産能力：3,000 パック×6 バッチ（煮貝の例）



③クリーンルーム（無菌室）



クリーンルームは、オゾン水、オゾンエアー発生装置で常に無菌状態に保たれている。加えて、徹底した衛生マニュアルで管理され、非加熱製品（数の子、子持ち昆布、グラタンなど）を安全にお届けする。



④開発調理室



ジェットオープン・ニーダーなどを備え、幅広い要望に対応できる。煮付け、焦げ目、焼き目、一夜干しなどを始め、ひと手間加えたこだわりの商品をてがけている。



⑤ベルトコンベア製造ライン



大量ロット、一括生産にも対応可能なベルトコンベアライン。サイズ選択をしながら、パック詰め、トレー詰め、また手切りによるカット作業、串打ち作業などのキメ細やかなニーズに対応している。



⑥スライスルーム



厚みが 0.8mm～ご希望の幅でスライス加工が可能である。上下式カッター 2 台、回転式カッター 1 台を装備している。寿司ネタ、しゃぶしゃぶ、前菜用など、調理場のお手伝いをする。



⑦パッキングセンター



衛生的で広々としたパッキングセンターは、商品の安全性を保つため、一定に低温管理された室内で作業を行っている。お客様のギフト向けパッキングをはじめ、産地直送方式など、様々なご要望に対応している。

8. 商品紹介

信玄食品はあわび煮貝の商品として業務用と家庭用をそれぞれ揃えている。これらの売り上げ構成は6:4で現在では業務用の方が多い。

8-1. 業務用 あわびの磯煮 / 煮貝

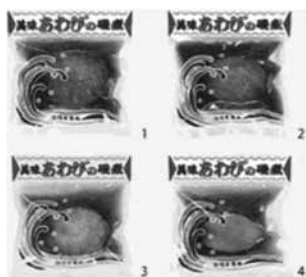
こだわりの天然鮑，その本来の磯の香りと風味を生かした醤油仕立て。じっくり煮上げた煮貝ならではの身のやわらかさ，上品な味をぜひご堪能いただきたい。また，新鮮さを保つために獲れたての鮑を生きたまま加工している。本品は，高温殺菌をしているので，常温で保存が可能である。従って，合成保存料は一切使用していない。

■あわびの磯煮（天然）



【オーストラリア産 常温保存】

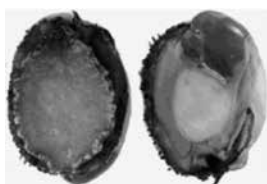
定番商品，1kg（4粒）（5粒）が使いやすくておすすめ。小分け用インナーカートン入り。



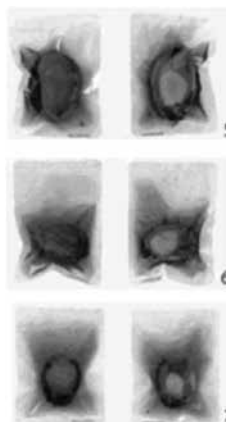
1. 特大 4.5kg
2. 大 4.0kg
3. 1.0kg（4粒）
4. 1.0kg（5粒）

【商品形状】

■あかねあわびの磯煮（養殖）



【チリ産 常温保存】

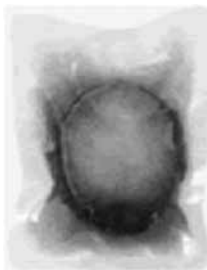


5. 大
6. 中
7. 小

【商品形状】

■薄口あわび煮貝（天然）

薄口しょうゆで煮上げた伝統の鮑煮貝。



【商品形状】1粒入り

8-2. 家庭用 あわび煮貝

信玄食品の代表的商品。伝統の味を受け継ぐ信玄煮貝は，新鮮さを保つために獲れたてのあわびを生きたまま加工している。こだわりの天然鮑，その本来の香りと風味を生かした醤油仕立てである。じっくり煮上げた煮貝ならではの身のやわらかさ，上品な味をぜひとも堪能していただきたい。本品は高温殺菌をしているので，常温保存ができる。合成保存料は一切使用していない。

■天然あわび煮貝（薄口）



- ・税込み価格 5,250 円
- ・薄口あわび煮貝 1個 100g
- ・常温保存

信玄食品の代表的商品、天然あわび煮貝世界遺産の島、オーストラリアはタスマニア島で育った天然あわび・・・

その雄大な自然の中で育まれた天然あわびは、長さ10メートルもの昆布が生えている岩場に生息し、その昆布を餌として育っているのです、美味しさをたっぷりと含んでいる。薄口醤油仕立てなので、天然あわび本来の磯の香りと風味がとてもよく生きている。

■濃口天然あわび煮貝

生のあわびのコリコリ感とは違う、煮貝ならではの“柔らかく、歯ごたえある食感”をお楽しみいただける。



- ・保存方法：常温
- ・賞味期限：製造日より240日間
- ・あわび：オーストラリア
- ・製造地：日本
- ・原材料名：あわび（オーストラリア産）、しょうゆ、食塩、こんぶエキス、甘味料（ソルビット）、調味料（アミノ酸等）、カラメル色素
- ・アレルギー情報：あわび、小麦、大豆を含む



- ・税込み価格 5,250 円
- ・濃口あわび煮貝 1 個 100g
- ・常温保存

■肝付あわび煮貝



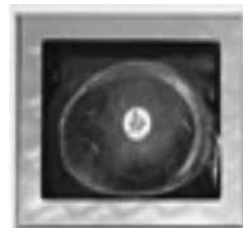
あわびを肝付のまま、柔らかく煮上げた。あわびの貝の旨みと磯の香りとともに、肝の深み

とコクを楽しめる。また、肝にはたくさんのミネラルが含まれている。本品は高温殺菌をしているので常温で保存ができる。合成保存料は一切使用していない。



- ・殻付あわび煮貝（肝付）
- ・税込み価格 3,150 円
- ・2 個計 120g
- ・常温保存

■天然あわび煮貝（殻付・肝付）



- ・天然あわび煮貝（殻付・肝付）
- ・税込み価格 5,250 円
- ・殻付あわび 1 個詰め（肝付約 170g）
- ・常温保存

オーストラリア産の大粒の天然あわびの姿煮。甲州名産の伝統製法で磯の香りが豊かに広がる。

おわりに

煮貝を始めて食べたのは、甲府に出張した際、昼食で、甲州名物の”ほうとう”専門店に入った時である。甲州に詳しい人が、甲府に来たのだから、甲州名物の”ほうとう”に甲州名物の”煮貝”をのせた料理にしましょうと言って注文していただいた。”ほうとう”は食べたことはあったが、煮貝というものは初めて聞いたので楽しみであった。待っている間に、あわびをしょうゆで煮たものであり、武田信玄公が静岡県から馬に乗せて持ってきたものであるなど、冒頭に書いたようなことの説明をしていた。でてきた料理には”ほうとう”の上にスライスした煮貝が数枚のっていた。あわびは刺身で食べることが多かったが煮貝も驚くほど美味しかった。刺身とは違う柔らかい舌触りではじめて味わった。これも美味であった。信玄

食品は業務用も販売されているのでこういった会社からの製品であったのであろう。このたび、縁があって、信玄食品の煮貝について取材をさせていただき、煮貝についての原料調達のご苦労、生きたままのおいしさを活かして加工する企業姿勢から、あわびが獲れる現地での1次加工にこだわられている技術には驚きを感じた。また、日本の本社工場で最新設備を使用した製造技術により、一層のあわび本来のおいしさと柔らかい歯ごたえを消費者に提供し、喜んでい

ただいていることが長い伝統を持続してこれられている姿勢であると強く感じた。

本報の読者の方も是非一度、食べてみて戴きたい。山梨県甲府市や甲州市塩山方面ではスーパーやデパートで販売されているほか、全国の大手百貨店でも販売されている。また、信玄食品のウェブサイトやアマゾン、楽天などの通販でも購入できる。1520年武田家の嫡子として生まれた武田信玄公の活躍を支えた煮貝を思い出しながら食していただきたい。

[参考資料]

- 1) 日経 BP 2012年3月14日 日本食紀行 狭いようで日本は広い。「豊饒な地場」を味わおう 武田騎馬軍の栄養源として用いられた保存食「アワビの煮貝」
- 2) フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』鮑の煮貝 (あわびののがい) は、山梨県の名産品。

<http://www.newfoodindustry.com/>

ニューフードインダストリー 第55巻 第6号

印刷 平成 25 年 5 月 25 日
発行 平成 25 年 6 月 1 日
発行人 宇田 守孝
編集人 村松 右一
発行所 株式会社食品資材研究会
〒101-0038 東京都千代田区神田美倉町10(共同ビル新神田)
TEL:03-3254-9191(代表)
FAX:03-3256-9559
振込先:三菱東京UFJ銀行 京橋支店(普通)0070318
三井住友銀行 日本橋支店(当座)6551432
郵便振替口座 00110-6-62663
印刷所 株式会社アイエムアート
定価 2,100円(本体2,000円+税)(送料100円)

email:info@newfoodindustry.com