
博士学位論文 (平成3年度)

氏名・(本籍)	たけ うち むつ み (東京)
学位の種類	学術博士
学位の番号	甲第1号
学位授与の日付	平成4年3月5日
学位授与の要件	本学学位規則第5条第1項該当者
論文審査委員	主査 昭和女子大学教授 谷村顕雄 副査 昭和女子大学教授 福場博保 副査 昭和女子大学教授 岡村 浩 副査 昭和女子大学教授 鈴江緑衣郎 副査 東京農業大学教授 舛重正一

加工・調理によるカロチノイドの生理活性の変化について

論文要旨

カロチノイドは自然界に広く存在する色素である。黄色から赤色を呈し、その種類はおよそ600余を数え、その10%がプロビタミンA活性を持つといわれている。動物体内に見られるビタミンAの起源は、自然界の食物連鎖による、植物および微生物体内のカロチノイドに求められる。 β -カロチンは、最も一般的な色素であり、レチニリデン残基を2つ持つことから、最も高いプロビタミンA活性を示す。カロチンの生理学的機能としては、プロビタミンA活性の他、一重項酸素の消去剤としての働きや、紫外線の有害作用に対する予防などがあるが、最近では、癌の予防に関する疫学的、臨床学的研究も多く、ある種の癌発生率と、カロチノイドを多く含む野菜や果物の摂取量との間の負の相関が報告されている。人間はカロチノイドをそのままの形で吸収し、利用できる種ではあるが、カロチノイドがレチナールに転換されるには小腸内で酸化酵素の作用を受ける。この基質特異性のために、all-trans型カロチノイドにcis化が起ると、生理活性が低くなると考えられている。カロチノイド異性化は、通常、酸化によるものであるが、工業的な加熱・加圧処理によっても生じることが報告されている。そこで本研究では、まず、食品中のカロチノイドの分別、定量法を確率すること、次に日常の調理操作によって生じるカロチンの立体異性体を分離、定量すること、そして、 β -カロチンとその異性体の吸収と利用を検討することを目的とし、 α -及び β -カロチンを特異的に多く含む、調理への利用性も高い洋にんじんを用い、実験を行った。生理活性については、古くから動物による成長実験あるいはヒト血漿中のレチノール及びカロチノイド濃度について検討がなされているが、代謝産物を含む糞についての検討はほとんどなされていない。そのため、本研究では、体内ではどのような異性化が起こるのか、にんじんを摂取した後の排泄物を分析することによって検討を行った。

1) にんじん中のカロチノイドをアセトン-ヘキサン(8:2, v/v)混液を用いて抽出し、HPLC逆相系システムを用いて、カロチノイドの定量を行った。 α -及び β -カロチンの他、極微量のリコピン、 β -アポ-8'-カロチナール及び γ -カロチンが分離、同定された。にんじん組織からのカロチノイド抽出はそれほど容易ではなかった。生のにんじん100g中には α -カロチン約9300 μ g、 β -カロチンは約12000 μ g含まれていた。

2) 水酸化カルシウムカラムを用いる、HPLC順相系システムにより、 β -カロチン標品の熟異性化物について分離、同定を行った。13-cis型が同定され、15-cis及び9-cisについても確認された。その後、にんじんについて、生のままのもの

(R),茹でたもの(B:水温100°C,10min加熱),揚げたもの(F:油温170°C,3min加熱)からカロチノイドを抽出し, β -カロチン及びその熱異性化物の分離,定量を行った。Rに比べ,Bでカロチノイドの抽出がよく行われた。これは,充分に加熱を行うことにより,組織からのカロチノイドの抽出が容易になったためと考えられた。Fでは表面温度がやや高くなるため,熱異性体が出現し,13-cis- β -カロチンの異性化度は8.3%,Bでは3.9%であった。しかし,このような日常的な加熱処理による損失割合は高いものではないと判断された。

3) 摂取したにんじんは口腔内で磨砕を受けた後,胃液酸性下に数時間されされる。そこでの異性化を検討するため,塩酸酸性ペプシン溶液を用い,モデル実験を行った。酸処理によって,組織からのカロチノイド抽出は容易になった。また,懸念された異性体の生成については,その出現率が高まることはなかった。

4) 身長160cm,体重50kg,28歳の健康な女子について代謝実験を行った。約2000kcalの,ビタミンA及びカロチノイドのいずれも含まない食事(A欠食)を3日間摂取し,4日目に生にんじん(R)100gを摂取した。茹でたもの(B),揚げたもの(F)についても同様に,3日おきに連続して摂取した。基本となるA欠食について,水分含量及びカロチノイド分析を行った。一日に摂取した食事の重量は1730g, β -カロチン含量は約240 μ gであった。食事中からは, β -カロチンの立体異性体は検出されなかった。期間中,糞は全て採取し,アセトン-ヘキサン(8:2, v/v)混液を用いてカロチノイドの抽出を行った後,順相系のHPLCシステムにより β -カロチン及びその立体異性体の分離,定量を行った。同時に,水分含量も測定した。糞固形物中の β -カロチン濃度は,R,B,Fいずれの場合にもにんじん摂取後48~60時間に最高値を示し, β -カロチン排泄の様子ははっきりと観察された。実験期間中に採取した糞中 β -カロチン量は,R摂取後におよそ1600 μ g,Bでは900 μ g,Fでは1100 μ gであり, β -カロチンのみの出納をみるならば,これは,にんじんからの抽出の難易と対応していた。 β -カロチンの異性体はほとんど検出されなかった。糞中カロチノイドの抽出液は,その定量結果にもかかわらず,にんじんからのそれよりも赤みが強く,分光光度計による波長スキャンから,リコピンであることが確認された。また,HPLC逆相システムからは,鎖状構造の開裂によって生じるとされる β -アポ-8'-カロテナールは,ほとんど存在しなかった。

リコピンは β -カロチンの両端のイオノン環が,1-6の位置で開環した構造を持つ。これまでの研究では, β -カロチンの異性化は,鎖状構造の二重結合のcis-trans異性に視点が置かれてきたし,また,体内でも鎖状構造の開裂が問題とされてきた。しかし,今回の実験から, β -カロチンのcis-transの異性体は,日常的な調理操作によって容易に生じるものではないことが明らかとなった。また,体内では,環状構造の開環が起こることが示唆された。しかもこの開環は,抽出操作における組織の物理的破壊や,塩酸酸性下といった化学的処理によっても出現することはなかったため,小腸における酵素的破壊,あるいは,大腸における微生物の作用によるものと推察された。

今後は, β -カロチン開環の構造を明らかにするため, β -カロチン標品を摂取した後の糞中カロチノイドの検討と,併せて血中カロチノイドの分析を行っていくことが必要と考える。

氏名・(本籍) つの だ ゆ み こ (神奈川) 角 田 由 美 子 (神奈川)
学位の種類 学術博士
学位の番号 甲第2号
学位授与の日付 平成4年3月5日
学位授与の要件 本学学位規則第5条第1項該当者
論文審査委員 主査 昭和女子大学教授 豊田春和
副査 昭和女子大学教授 福場博保
副査 昭和女子大学教授 岡村 浩
副査 昭和女子大学教授 谷村顕雄
副査 東京農工大学教授 上原孝吉