

食品の生理機能は化学構造によると考えられている。日本大学生物資源科学部の松藤寛准教授は、学生時代に、後にトクホ商品で認可されたサーディンペプチドの分析研究に携わり、その後、食用色素中のカロテノイド、アントシアニンの化学構造と抗酸化性に関する研究、さらにプロアントシアニジンの単離・精製と生理活性の解明に取り組んできた。その中で、モノ取り構造決定の大切さ、難しさ、面白さを知ると同時に、高感度な分析技術や簡便な測定方法の開発の必要性も感じてきた。また一方で、抗酸化物の機能性成分や食品添加物の安全性、過剰摂取の問題にも注目し続けている。

食品や農産物の機能性表示が始まった今、食品分析の重要性はますます高まるものと思われる。今回、松藤氏に食品分析研究の魅力と課題、今後の可能性についてお話を伺った。

●●●●●始まりは「サーディンペプチド」●●●●●

私の分析研究は、大学時代に機能性ペプチドの研究テーマをいただいたことから始まりました。九州大学農学部食糧化学工学科食品分析学研究室で、イワシ由来ペプチドが血圧の上昇を抑制するかどうかについて、成分同定から実際の効果効能まで、6年間研究しました。イワシすり身の酵素分解条件の探索に始まり、アンジオテンシンⅠ変換酵素（ACE）阻害ペプチドを同定するというものでした。今では簡単な手法ですが、当時はあまり報告例もなく、手探りの状態で、見出す活性ペプチドの多くは新規な時代でした。タンパク質を酵素分解するわけですから、生じるペプチドは無数にあり、その中から活性ペプチドを単離する。今では、LC-MSやLC-MS/MSがあるので、少量でも成分同定は可能ですが、当時は大量に調製しなければならず、モノ取りの基本や定性・定量分析の考え方を教えてもらいました。見出したACE阻害ペプチドが、生体内にもあるかもしれないとなり、ラットやヒトの血中内の高感度分析も行いました。実際に存在することが判明し、もしかするとヒトの血圧の中で意図的にそういうペプチドを作って、フィードバック的に血圧を調節しているのではないかという仮説を立てながら研究し、その一方で、食品としてのそのペプチドの有効性の研究を行っていました。恩師の篠島豊教授から「酵素分解物や精製物はどんな味がするの？味という点もきちんと考えてやりなさい」と言われました。三角フラスコやビーカーに入っているこれをなめるのか？と最初は思いましたが、最終形態として食品を目指す以上、まずければ誰も食べないということですね。無味無臭で食品素材に影響を与えない「サーディンペプチド」は、その後特定保健用食品に認可されました。やはり、自分が基礎研究に携わったものが商品として出来上がることは大変嬉しいことですので、今の学生にも最終形態というのも目指して研究してほしいと思っています。

●●●青色1号の不純物を分取、構造と量を調べる●●●

その後、日本大学生物資源科学部に助手としてお世話になったのですが、当時、食品分析学の研究室では残留農薬と食品添加物の分析を柱に研究していました。合成色素と天然色素の分析を並行してやることになり、合成色素は青色1号やタール色素中の不純物を、天然色素の方はパプリカ色素を調べることになりました。教授の武田明治先生は国立医薬品・食品衛生研究所のご出身だったということもあり、国立衛研にはNMRなどの機器もあるから「勉強してこい」と言ってくださり、用賀にある国立衛研と日大とを行ったり来たりしながら研究しました。600 MHzのNMRを使って、当時の合田幸広室長に構造決定の大切さ、面白さを教わりました。実際には、青色1号の不純物を分取して構造と量を調べる研究を大学院生と一緒にやって行っていました。主成分に比べ、非常に微量なので大変な仕事だったのですが、現在



まつふじ・ひろし / Hiroshi Matsufuji

1996年3月 九州大学大学院農学研究所食糧化学工学専攻博士後期課程修了、1996年4月 日本大学生物資源科学部助手、1999年4月 同専任講師、2002年8月～2003年8月 米国カリフォルニア大学デービス校環境毒性部客員研究員、2008年4月 日本大学生物資源科学部准教授、現在に至る。

「食品添加物公定書」に副成色素として記載されています。モノ取り構造決定の仕事は大変ですが、得られる純品はここにしかない、そしてそれを使って色々な実験・研究ができるのが魅力ですね。

一方、天然物の方ではパプリカ色素中のカロテノイドであるカプサンチンの化学構造と抗酸化性について研究をしていました。

カロテノイド、アントシアニンの 化学構造と抗酸化性

今日では食用天然色素の機能性に注目が集まっていますが、生理機能は化学構造に依存していると考えられています。パプリカの主な色素成分はカプサンチンですが、天然中では脂肪酸がカプサンチンにエステル結合しています。いろいろな脂肪酸がカプサンチンの片側に1個ついたり、2個ついたり様々ですが、我々は構造を決めるためにそれらのエステル化体を単離していたので、それぞれの構造体で抗酸化活性はどうかを調べました。その結果、非エステル化体とエステル化体の抗酸化活性はまったく変わらないことを初めて見出し報告しました。この論文は今でもかなり引用されています。

その後、アントシアニンの研究を始めることとなり、アカダイコンのアントシアニンについて構造を決定し、その状態での抗酸化を研究するようになりました。実際には安定性と機能性の問題を構造化学的に調べていたのです。アントシアニンは色素自体の構造やpH、熱、光などやアスコルビン酸、酸素など共存物質の影響を受けやすく、容易に変色・退色することから、安定性の低さが有効利用の妨げになっています。一方、少しややこしい話になりますが、アシル化アントシアニンの構造は、周りの分子がスタッキングというサンドイッチのように挟み込んで保護する形になっているので、他のアントシアニンなどよりも水溶液中での安定性が高く、抗酸化活性も高いことが明らかにされています。ただ、どのように保護されるか、結合するアシル基の種類、数、結合位置が大きく関与するんですね。我々はアカダイコンから単離したアシル化アントシアニンのうち9種類を使って、それぞれの抗酸化活性を測定し、抗酸化の機構を解明するための研究を行いました。

酸化と抗酸化は諸刃の剣 大量摂取の課題

天然色素としては、カロテノイドとアントシアニンという野菜にとって不可欠な色素であり、食品添加物としても利用されている注目すべき色素について研究してきました。一方で、食品添加物をターゲットとする研究も行っていましたので、やはり安全性、過剰摂取は切り離せない、懸念される問題です。酸化と抗酸化は諸刃の剣のようなところがあって、少量の時は抗酸化として働くのだけれど、過剰になると逆にラジカルを発生して酸化的に進んでしまう。その辺りの研究にも取り組んでいました。「少量でよいものは大量ではもっと良い」という発想に基づく、いわゆる健康食品も多く出回っていますが、抗酸化物質の安全性のみならず、酸化反応物の安全性も必要であり、これらを明確にすることで酸化防止に基づく新たな色素含有食品の創成が可能になると思っています。

大量に摂取するとどうなのだろうか？という思いを常に持ちながら研究しています。動物実験をするにしても、活性が見えないからといって過剰に食べさせているような研究も見受けられるので、やはりしっかりと定量的に調べていく必要があるだろうし、高感度に分析できる分析技術も必要だと考え

新規物質の構造を決定して

食品分析の未来に生かす

日本大学 生物資源科学部 食品生命学科 食品分析学研究室

准教授 松藤 寛氏

