

学位論文審査の結果の要旨

Summary of Doctoral Dissertation Examination

氏 名/Name	岡本奈穂															
審 査 委 員 Examining Committee	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">Chief Examiner 主 査</td> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">渡邊 文雄</td> <td style="text-align: right; border-bottom: 1px solid black;">(印)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">Assistant Examiner 副 査</td> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">藪田 行哲</td> <td style="text-align: right; border-bottom: 1px solid black;">(印)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">Assistant Examiner 副 査</td> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">石川 孝博</td> <td style="text-align: right; border-bottom: 1px solid black;">(印)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">Assistant Examiner 副 査</td> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">小崎 紳一</td> <td style="text-align: right; border-bottom: 1px solid black;">(印)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">Assistant Examiner 副 査</td> <td style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">美藤 友博</td> <td style="text-align: right; border-bottom: 1px solid black;">(印)</td> </tr> </table>	Chief Examiner 主 査	渡邊 文雄	(印)	Assistant Examiner 副 査	藪田 行哲	(印)	Assistant Examiner 副 査	石川 孝博	(印)	Assistant Examiner 副 査	小崎 紳一	(印)	Assistant Examiner 副 査	美藤 友博	(印)
Chief Examiner 主 査	渡邊 文雄	(印)														
Assistant Examiner 副 査	藪田 行哲	(印)														
Assistant Examiner 副 査	石川 孝博	(印)														
Assistant Examiner 副 査	小崎 紳一	(印)														
Assistant Examiner 副 査	美藤 友博	(印)														
題 目 Title	Occurrence and characterization of naturally occurring and unnatural inactive corrinoid compounds in food															
<p style="text-align: center;">審査結果の要旨 (2,000字以内) / Summary of Doctoral Dissertation Examination (Within 1200 words)</p> <p>コリノイド化合物であるビタミン B₁₂ (B₁₂) は一部の細菌や古細菌でのみ生合成され、これら細菌との相互作用や食物連鎖を通して高等動物の体内に蓄積される。高等植物には B₁₂ の生合成系や B₁₂ を補酵素とする酵素も存在しないため、B₁₂ は植物性食品に含まれていない極めて珍しいビタミンである。動物性食品(畜肉、牛乳、魚介類)が B₁₂ の良い供給源であるが、一部の貝類には B₁₂ の下方配位子の塩基 5, 6-ジメチルベンズイミダゾルがアデニンに置換したシュード B₁₂ が含有されている。また、B₁₂ のコリン環側鎖が修飾された B₁₂[c-lactone] もある種の食品に検出され、過去に我が国で食品添加物として使用されていた塩素系抗菌剤との反応で生成することが報告されている。シュード B₁₂ や B₁₂[c-lactone] はヒトの腸管で吸収され難いため生理的に不活性であるが、これらコリノイド化合物の存在が食品に含まれる B₁₂ の栄養価に著しく影響を及ぼすことが推定される。</p> <p>そこで、本研究では、1) 主要な B₁₂ 供給源である魚介類の中で特に情報が乏しい甲殻類のエビに含有されるコリノイド化合物の特徴を明らかにした。また、2) 近年注目されている食用昆虫に着目し、市場で最も流通している食用コオロギ製品に含まれるコリノイド化合物の特徴を明らかにした。3) B₁₂[c-lactone] は B₁₂ と塩素系抗菌剤との反応で生成するため、食品添加物が B₁₂ の化学構造や生物活性に及ぼす影響を明らかにした。</p> <p>1 食用エビ可食部に含有されるコリノイド化合物の特徴の解明</p> <p>アマエビなど4種の食用エビ筋肉部の B₁₂ 含量は湿重量 100 g あたり約 2.4~4.3 μg であったが、ミノと呼ばれる頭部内臓部には約 12.5~33.2 μg の B₁₂ が検出され、頭部内臓部に高濃度の B₁₂ が蓄積していることを明らかにした。また、液体クロマトグラフィー/タンデム質量分析 (LC/ESI-MS/MS) による結果から、筋肉部に含まれるコリノイド化合物は B₁₂ のみであったが、頭部内臓部に含まれる B₁₂ 化合物の約 18~65% がヒトで生理活性を有しない非天然型不活性コリノイド化合物である B₁₂-d-モノカルボン酸と B₁₂ ジカルボン酸であることを明らかにした。</p>																

2 食用コオロギ製品に含まれるコリノイド化合物の特徴の解明

食用昆虫はタンパク質や脂質などを豊富に含むことが知られているが、コリノイド化合物についての情報は無い。そこで、食用昆虫の中で世界的に流通しているコオロギ製品に含まれるコリノイド化合物を LC/ESI-MS/MS を用いて分析した結果、コリノイド化合物の約 95% が天然型不活性コリノイド[シュード B₁₂ 約 74%、factor S (塩基が 2-メチルメルカプトアデニンに置換されたコリノイド) 約 21%]であることを明らかにした。また、飼育実験から、これら不活性コリノイド化合物はコオロギの腸内細菌により合成されることを明らかにした。

3 食品添加物が B₁₂ の化学構造や生物活性に及ぼす影響

B₁₂ の紫外可視吸収スペクトルに影響を及ぼす食品添加物として、次亜塩素酸水、ピロ亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウムを選別した。特に、次亜塩素酸水(有効塩素濃度 30 ppm)は、B₁₂ に特有な 361 nm と 551 nm の最大吸収を反応時間 1 時間で完全に消失させた。実際の食品の B₁₂ 含量に及ぼす影響を検討した結果、次亜塩素酸水処理は食品の B₁₂ 含量を著しく減少させなかった。食品に存在する B₁₂ のほとんどがタンパク質に結合して存在しているため、B₁₂ と次亜塩素酸水の反応が緩和されたためと推察した。

以上のように、本研究は、食用エビの頭部内蔵部に非天然型不活性コリノイドである B₁₂-*d*-モノカルボン酸や B₁₂ ジカルボン酸が存在することを見出した。また、世界的に流通している食用コオロギ製品に含まれるコリノイド化合物のほとんどがシュード B₁₂ や factor S の天然型不活性コリノイドであることや、それらコリノイド化合物が腸内細菌で合成されることを明らかにしたことは、食用昆虫の栄養価を評価する上で極めて重要な知見となる。また、エビ黒変防止剤として使用される食品添加物の次亜塩素酸水は、水溶液中では著しく B₁₂ を不活性化させたが、実際の食品に存在する B₁₂ に悪影響を及ぼさなかったことは、食品添加物の安全性を支持する重要な知見である。このように本研究内容は、食品に含まれる B₁₂ の栄養価を正確に評価する上で極めて重要な知見であり、高齢者で多発する B₁₂ 欠乏症を予防する観点でも、大きく貢献するものであり、学位論文として高く評価できると判断した。