米糠含有成分の機能性とその向上

誌名	日本食品科学工学会誌 : Nippon shokuhin kagaku kogaku kaishi = Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology
ISSN	1341027X
著者名	谷口,久次 橋本,博之 細田,朝夫 米谷,俊 築野,卓夫 安達,修二
発行元	日本食品科学工学会
巻/号	59巻7号
巻号補足	
掲載ページ	p. 301-318
発行年月	2012年7月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat

総　説

米糠含有成分の機能性とその向上

谷口久次[1]，橋本博之[2]，細田朝夫[3]，米谷　俊[4]，築野卓夫[2]，安達修二[5*]

[1] 元和歌山県工業技術センター化学技術部
[2] 築野食品工業株式会社
[3] 和歌山県工業技術センター食品産業部
[4] 近畿大学農学部食品栄養学科
[5] 京都大学大学院農学研究科食品生物科学専攻

Functionality of Compounds Contained in Rice Bran and Their Improvement

Hisaji Taniguchi[1], Hiroyuki Hashimoto[2], Asao Hosoda[3], Takashi Kometani[4], Takuo Tsuno[2] and Shuji Adachi[5*]

[1] (Former) Department of Chemical Technology, Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture, 60 Ogura, Wakayama, Wakayama 649-6261
[2] Tsuno Food Industrial Co., Ltd., 94 Shinden, Katsuragi-cho, Ito-gun, Wakayama 649-7194
[3] Department of Food Industry, Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture, 60 Ogura, Wakayama, Wakayama 649-6261
[4] Department of Food Science and Nutrition, Faculty of Agriculture, Kinki University, 3327-204 Nakamachi, Nara, Nara 631-8505
[5] Division of Food Science and Biotechnology, Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, Kyoto 606-8502

Consuming rice as the staple, 0.95 million tons of rice bran is produced annually in Japan as a by-product from the rice milling process. Bran is used in several applications such as animal feed and fertilizer for mushroom cultivation, but most of it has been discarded as an agricultural waste although it contains various functional substances, such as γ-oryzanol, ferulic acid, sterol, wax, ceramide, phytin, inositol and protein. It could be considered a scarcely used but promising resource. As such, continuous efforts have been dedicated to exploring its effective utilization. In this context, functionalities of the substances contained in the bran are summarized, and our attempts for improving functionality, improving ease of use, and exploring new applications are presented.

(Accepted Apr. 13, 2012)

Keywords : rice bran, functionality, health promotion, γ-oryzanol, ferulic acid, sterol, wax, ceramide, phytin, inositol, protein
キーワード : 米糠，機能性，健康増進，γ-オリザノール，フェルラ酸，ステロール，ワックス，セラミド，フィチン，イノシトール，タンパク質

1. はじめに

著者のうちの谷口と築野は米糠から米油を製造する際に排出される黒色の粘性に富んだ廃油（未利用資源で「米糠ピッチ」という.）からフェルラ酸を大量に，かつ安価に製造する技術開発に成功した[1)~4)]. 1991 年のことである. フェルラ酸はケイ皮酸の誘導体であり，その分子内に芳香環を有している. 著者は米の中に芳香環を有する化合物が存在することに大いに驚いた. 天然資源の米から単一の有機化合物であるフェルラ酸を大量に製造できるということは世界で初めてのことであった. この技術は，石油・石炭等の化石資源を用いなくても，未来の化学物質は天然物から取り出せるということを示唆している. また，フェルラ酸の製造技術を開発した当時，フェルラ酸はどのような機能を有するかまったく未知であった. そこで，著者らは約 20 年の間，フェルラ酸の機能について研究してきた. その結果，フェルラ酸は大腸発がん予防作用[5)]，腎臓機能の低下

[1] 〒649-6261 和歌山県和歌山市小倉 60
[2] 〒649-7194 和歌山県伊都郡かつらぎ町新田 94
[3] 〒649-6261 和歌山県和歌山市小倉 60
[4] 〒631-8505 奈良県奈良市中町 3327-204
[5] 〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町
* 連絡先 (Corresponding author)，adachi@kais.kyoto-u.ac.jp

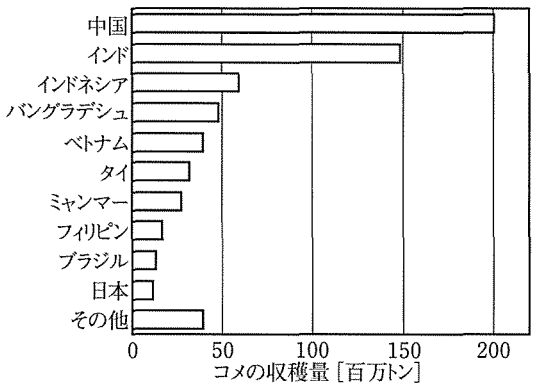


図 1　各国のコメの収穫量

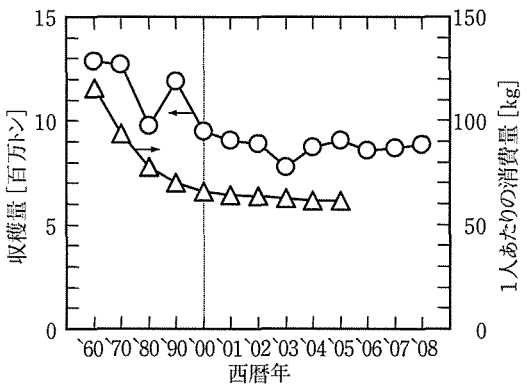


図 2　わが国のコメの収穫量と消費量の推移

予防作用[6]，抗酸化作用[7]，紫外線吸収作用[8]などを有することが判明した．また，フェルラ酸の有機化学上への応用についても研究してきた[9]．

上述のフェルラ酸の開発が発端となり，それに続くフェルラ酸に関する研究と並行して米糠に存在する各種成分とその機能についての調査研究を行ってきた．本総説は各種の米糠成分の機能について，新規に得られた成果について解説したものである．

2.　資源としての米糠

コメは小麦，トウモロコシとともに世界の三大作物の一つであり，東および東南アジアを中心に世界の多くの地域で栽培され，主食となっている．2006年の世界のコメの収穫量は6.3億トンを越える．国別の収穫量を図1に示す[10]．中国の収穫量がもっとも多く，約2億トンである．次いでインドが約1.5億トンであり，この二つの国で世界のコメの収穫量の50%以上を占める．わが国のコメの収穫量は世界の2%にも満たず，今世紀に入ってからは900万トン前後で推移している（図2）[11]．一方，1人あたりの消費量も，生活様式や食嗜好の変化に伴って，20世紀後半に著しく低下し，今世紀に入ってからも微減傾向が続いている．現在の一人あたりのコメの消費量は170 g程度（1合弱）/日と，40，50年前の約半分にまで低下している．

稲を脱穀して得られる籾のうち，重量で10%強（品種にも依存し，15～30 wt%[12]）が籾殻である．籾摺りにより籾殻を除いて得られる玄米は，さらに精米されて白米になる．精米の過程で，玄米の外側部分は米糠として除去される．その割合は玄米重量の約10%にあたる[12]．したがって，籾を基準に考えると，白米の収率は約75%であり，米糠の割合は8.3%程度である．これらの数値に基づいて概算すると，精米の過程でわが国では年間約95万トンの米糠が副生している．また，世界では毎年5000万トン強の米糠が発生している．

米糠は白米を生産する際の副産物であるが，多くの有用物質を含んでいる．その詳細は後述するので，ここでは米糠の利用の現状についてのみ簡単に述べる．わが国では，米糠の37.5%がこめ油の製造に利用されている．そのほかに，きのこ栽培用に9.5%，配合飼料に7%が利用されている．残りの46%は一部が漬物の糠床などとして農家で自家消費されているものと思われるが，その詳細は不明である．このように，産業用に利用されている米糠の割合は約半分であり，国産資源としてさらに利用率の向上が望まれる．

3.　こめ油の抽出と特徴

3.1.　抽出法と副産物

玄米のうち約8%が胚芽を含めた米糠であり，米糠には約20%の油分が含まれる．したがって，概算では，約一俵（60 kg）の玄米から1 kgのこめ油が得られる．わが国でこめ油が最初に搾油されたのは元禄年間の1699年といわれる．圧搾法による搾油であり，この方法は20世紀中頃まで続いた．1950年代には，溶媒抽出法が主流となり，収率が向上した[13]．抽出法によるこめ油の製造工程とその過程で生成する副生物を図3に示す．米糠と胚芽の混合物は溶媒で抽出され，脂溶性画分がこめ原油となる．こめ原油は，脱ガム，脱ロウ，脱酸，脱色，脱臭の各工程を経て，こめ油に精製される．こめ油の精製過程では，γ-オリザノール，フェルラ酸，トコトリエノールなどの機能性成分が得られるが，これらについては後述する．また，米糠を溶媒で抽出した残渣である脱脂米糠にも多くの有用成分が含まれる．これらについても後述する．

日本農林規格（JAS）では「こめ油」であるが，米油と表記されることもある．また，米糠油と呼ばれることもある．なお，英語ではrice bran oilといわれる．JASには，「精製こめ油」と「こめサラダ油」の規格が定められている．

3.2.　米油の特徴と用途

米糠に含まれるリパーゼが精米過程でこめ油の加水分解を起こすため，こめ油は他の植物油脂に比べて酸価が高い傾向にある．また米糠には，植物ステロール，トコフェロール，トコトリエノール，γ-オリザノールなどが多く含まれ

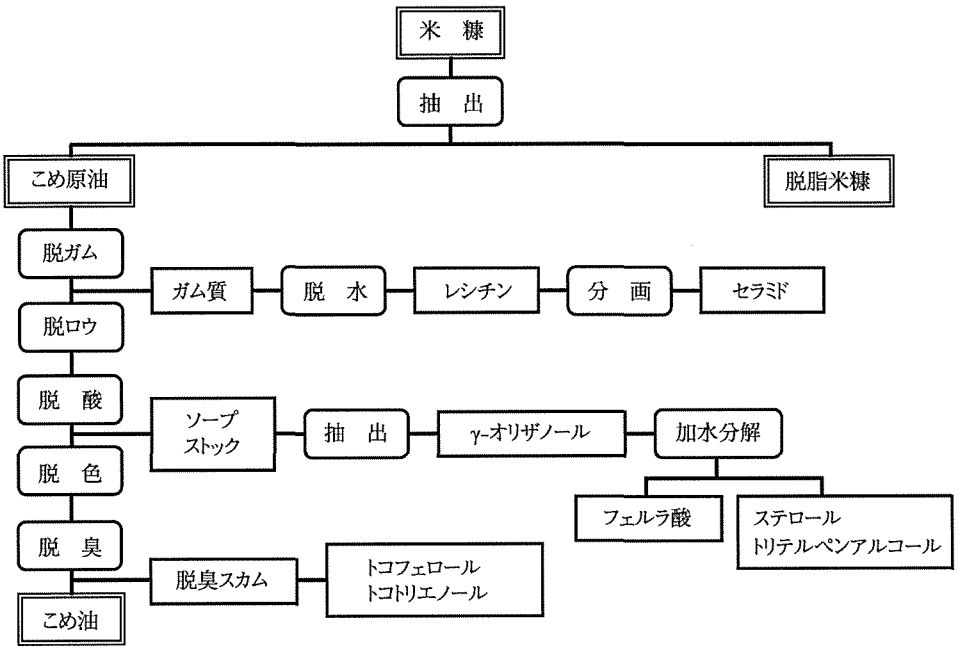


図 3　こめ油の製造過程と副生物

表 1　植物油脂の脂肪酸組成（総脂肪酸 100 g あたりの各脂肪酸の g 数）[14]

	パルミチン酸 (C16：0)	ステアリン酸 (C18：0)	オレイン酸 (C18：1)	リノール酸 (C18：2)	α-リノレン酸 (C18：3)
こめ油	16.9	1.9	42.6	35.0	1.3
パーム油	44.0	4.4	39.2	9.7	0.2
ごま油	9.4	5.8	39.8	43.6	0.3
大豆油	10.6	4.3	23.5	53.5	6.6
オリーブ油	10.4	3.1	77.3	7.0	0.6
コーン油	11.3	2.0	29.8	54.9	0.8
なたね油	4.3	2.0	62.7	19.9	8.1

るため，不ケン化物も多い．

主な植物油脂の脂肪酸組成を表 1 に示す[14]．パーム油は飽和脂肪酸であるパルミチン酸とステアリン酸が約半分を占めるため，酸化に対する安定性が高い．表中では，こめ油はパーム油に次いで飽和脂肪酸の含有率が高く，安定性が高い．トコフェロール含量の変化に着目し，AOM (active oxygen method) により種々の植物油脂の安定性を評価したところ，こめ油＞綿実油＞なたね油＞コーン油の順に安定性が高かった[15]．こめ油の高い安定性は，α-トコフェロールだけでなく，トコトリエノールやγ-オリザノールなども含有することに因る．てんぷらの香ばしい香りはリノール酸に起因するといわれ[16]，リノール酸含有率の高いコーン油，大豆油，ごま油，こめ油はてんぷら油として好まれる．なお，関東地方では，アラチルピラジンも硫化水素などの低沸点含硫化合物を含み独特の風味を示すごま油がてんぷら油としてよく使用される[17]．一方，不飽和度の高いα-リノレン酸は酸化され易く，変敗臭を発生するため，α-リノレン酸を多く含むなたね油や大豆油で揚げたてんぷらの安定性はあまり高くない．

以上のことから，スナック菓子，ポテトチップス，揚おかき，揚煎餅などの比較的長期の保存が必要な加工食品では，揚油としてこめ油やコーン油が適している．実際には，価格，風味，安定性などを総合的に勘案して，こめ油をベースとした調合油が使われることが多い．

不ケン化物を含むこめ油の生理機能に関する報告も多い．ヒトに種々の植物油を 1 日 60 g，1 週間にわたって摂取させたときの血清コレステロールの変動を調べた実験では，こめ油がコレステロール値をもっとも大きく低下させた[18]．また，こめ油は HDL コレステロール値に影響を及ぼすことなく，血清の総コレステロールおよび LDL コレステロール値を低下させると報告されている[19]．さらに，マウスを用いたこめ油の免疫賦活効果[20]，こめ油投与群ではストレプトゾトシン誘発糖尿病ラットの臓器中の酸化 DNA 損傷が緩和されること[21]が報告されている．

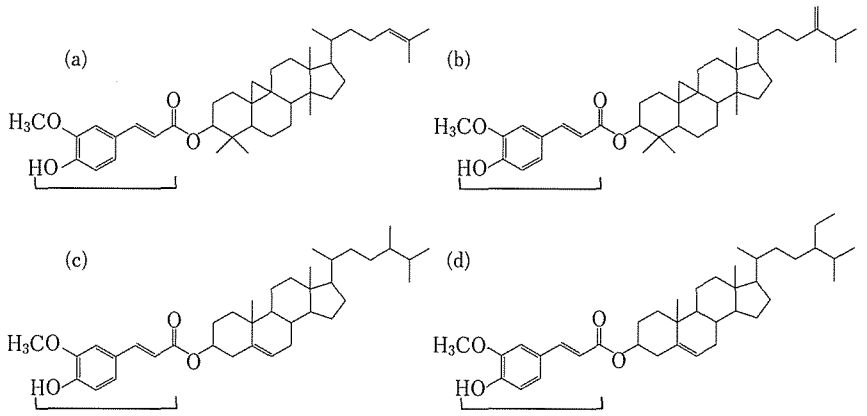


図 4　γ-オリザノールの主な分子種

(a) シクロアルテニルフェルラ酸（分子量602）；(b) 24-メチレンシクロアルタニルフェルラ酸（616）；(c) カンペステリルフェルラ酸（576）；(d) β-シトステリルフェルラ酸（590）．⌣はフェルラ酸．

4.　油溶性成分とその機能

4.1.　主な油溶性成分とその含有量

米糠に由来する機能成分のうち，こめ油の製造過程で得られる油溶性成分には，γ-オリザノール，フェルラ酸，ステロール，ワックス，グルコシルセラミド，トコトリエノールなどがある．各成分の特徴と機能について以下に述べる．

なお，米糠からこめ原油を抽出した残渣である脱脂米糠には，フィチン，フィチン酸，イノシトール，米糠タンパク質などの水溶性成分が含まれるが，これらについては次節で述べる．

4.2.　γ-オリザノール[22)23)]

γ-オリザノール（γ-oryzanol）は1954年に米糠油から初めて単離された化合物で，当初は米固有の成分とされたが，トウモロコシや大麦などにも存在する．γ-オリザノールは，10種類程度の分子種から構成されていることが知られている．それらの主要な4種の構造を図4に示す．γ-オリザノールはいずれも，次に述べるフェルラ酸と不飽和トリテルペンアルコールまたは植物ステロールとのエステルである．

γ-オリザノールは，医薬品として認められており，視床下部のカテコールアミン代謝に関与して心身症（更年期障害，過敏性腸症候群）における心身症候（不安，緊張，うつ）の抑制（通常成人1日10～50mg）や，代謝により生じる植物ステロールによる食餌性コレステロールの吸収阻害，コレステロール合成阻害，異化排泄促進作用によるコレステロール低下作用に基づく高脂血症の抑制（通常成人1日300mg）などの効能を有する．γ-オリザノールは消化の過程で加水分解されるため，これらの効能は構成分子であるフェルラ酸，トリテルペンアルコールあるいはステロールに起因すると考えられる[24)]．γ-オリザノールは，米糠としての長い食経験と1963年頃からの医薬品としての利用実績から安全性が高い．ラットを用いた反復投与毒性は LD_{50}＝2000mg/kg/日（経口）で，行動，発育，血液，臓器所見に異常は認められず[25)]．変異原性や催奇形性も認められない．

γ-オリザノールは，皮脂腺賦活，紫外線吸収，酸化防止作用をもつので，化粧品原料としても利用されている．また食品には，食品添加物の酸化防止剤としての使用のみが認められている[26)]．モデル系ではあるが，フライ油中でのγ-オリザノールの熱分解過程が速度的に解析されている[27)]．

γ-オリザノールは，食餌性コレステロールの吸収やコレステロールの合成を阻害し，また異化排泄の促進により血中コレステロールを低下させる作用が報告されている[22)]．疲労知覚を抑制する作用をもつ脳内神経伝達物質エンドルフィン（脳内麻薬）と脳下垂体から分泌される成長ホルモン（ソマトトロピン）を増加させて，筋肉疲労を防止し，運動能力を増強する効果をもつといわれる[28)]．また，γ-オリザノールは転写因子 nuclear factor κB（NF-κB）の活性化を抑制することにより，炎症を抑制するとともに，アディポネクチンの脂肪細胞からの分泌を増大させてメタボリックシンドロームを改善する効果をもつといわれる[29)]．さらに，γ-オリザノールがIgEを捕捉し，花粉症，アトピー，喘息などのI型アレルギーの発生を抑制することも報告されている[30)]．また，γ-オリザノールは，海馬のインスリン様増殖因子I（IGF-I）を増大させて，血管新生やニューロンを再生し，海馬の機能を回復させることにより，アルツハイマー病の予防や改善効果を示すことが報告されている[31)]．

4.3.　フェルラ酸[32)33)]

γ-オリザノールを加水分解して得られるフェルラ酸（ferulic acid；図5）は，植物の細胞壁の主要な構成成分であるリグニンの生合成経路の中間体であり，すべての植物に存在する．化学名は4-ヒドロキシ-3-メトキシケイ皮酸

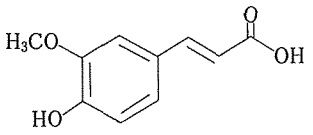


図 5　フェルラ酸（トランス体）

であり，シス体とトランス体があるが，天然のフェルラ酸はほとんどがトランス体である．遊離のカルボキシル基をもつが，水には難溶で 0.1%（w/w）程度しか溶けない．

フェルラ酸の機能などについては後述するので，ここでは概要のみを述べる．フェルラ酸は中性域（pH 7.4）では水相に存在して電子供与性（還元性）により抗酸化作用を示し，酸性域（pH 3.4）では脂質中に存在してラジカル消去作用を示すと考えられる[34]．食品では，ラジカル消去能と活性酸素消去能を有する酸化防止剤として用いられる．100 mg のフェルラ酸を含む食品を 1 日 2 回 9 か月間服用させると，比較的軽度で高齢発症のアルツハイマー病患者で有意な症状改善効果が報告された[35]．フェルラ酸がアミロイドタンパク質の神経毒性を抑制するためと考えられている．

4.4.　ステロール[36)~38)]

植物に由来するステロール類およびその誘導体を植物ステロールまたはフィトステロールという．ステロールはステロイド骨格を有し，その基本骨格の C-3 位にヒドロキシル基，C-17 位に炭化水素側鎖をもつ炭素数 27～30 のステロイドアルコールの総称であり，主要なものを図 6 に示す．植物中でこれらのステロールエステルは，C-3 位がヒドロキシル基の遊離ステロール，C-3 位に脂肪酸などがエステル結合したステロールエステル，C-3 位に糖が結合した配糖体または C-3 位に脂肪酸などがエステル結合した糖をもつアシルステロール配糖体として存在する．しかし，市販の植物ステロールは遊離型または脂肪酸エステルである．

植物ステロールは水や油に難溶であるが，アルコールには可溶である．抗酸化性や乳化性をもち，油脂をゲル化する性質も有する．体内での吸収率は 5% 以下と低く，その代謝機構は解明されていないが，血漿コレステロールや LDL ステロール濃度の低下，コレステロール合成阻害剤との併用による血清コレステロールの低下作用の強化，動脈硬化症や心疾患のリスクの低減などの効果をもつことが知られている．また，毒性や副作用は報告されていない．

植物ステロールは，天然物に由来する乳化剤や加工助剤として，食品添加物，医薬品または化粧品に広く用いられている．また，血清コレステロールを低下する作用をもち，機能性成分として植物ステロールや植物ステロールエステルを含有する特定保健用食品が多く認可されている．

4.5.　ワックス[39)]

米油を精製する際に，年間約 4500 t の粗ライスワックスが副産物として排出される．この粗ライスワックスを精製することで良質の天然ワックスが得られる．Warth は米油から抽出・分別の工程のみで得られた精製ライスワックスを rice bran wax，粗ライスワックスを水添した後に精製したものを hydrogenated rice wax または単に rice wax として区別した[40]．

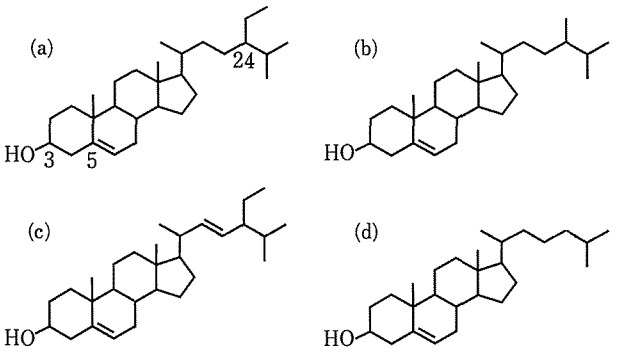


図 6　植物ステロール

(a) β-シトステロール（分子量 414.71）；(b) カンペステロール（400.68）；(c) スチグマステロール（412.70）；(d)（参考）コレステロール（386.65）．

ライスワックスの主成分は高級脂肪酸と高級アルコールのエステルであり，エステルを構成する脂肪酸は，rice bran wax の場合はベヘン酸（C22）とリグノセリン酸（C24）が，rice wax の場合はパルミチン酸（C16）とステアリン酸（C18）が大部分を占める．アルコール成分は，両者とも C24～C34（偶数）がその主な成分であり，他の天然ワックスに比べ結晶性が高く，硬いワックスであることが特徴である．

ライスワックス中には C22～C34 までの直鎖の脂肪族アルコールが混在し，その混合物はポリコサノール（policosanol）と呼ばれている．近年，その主成分の一つであるオクタコサノール（octacosanol:$CH_3(CH_2)_{26}CH_2OH$）の機能が注目されている．オクタコサノールは 1933 年に小麦ワックスから単離された[41]．その後，米国イリノイ大学フィジカルフィットネス研究所の Cureton らによって小麦胚芽油中の生理活性物質として研究が行われた．Cureton らは 1949 年までの約 20 年間に 894 名を使い，42 に及ぶ身体トレーニングプログラムを消化し，その生理効果を試験した．その結果，オクタコサノールの耐久力・精力・体力の増進，反射・鋭敏性の向上，ストレスの影響に対する抵抗性の向上，性ホルモンの刺激・筋肉痙攣の低減，心筋を含む筋肉機能の良化，収縮期血圧の低下，基礎代謝の向上などの効果を確認し，“The physiological effects of wheat germ oil in human in exercise”として報告した[42]．その後は，目立った研究報告はなかったが，1990 年代に入りオクタコサノール，ポリコサノールの新たな生理効果が見出され[43]，機能性食品素材として注目されている．その主な機能は，脂質低下作用[44]，血小板凝集抑制作用[45]，冠動脈心疾患に対する作用[46]，LDL コレステロール生成抑制効果[47] などであり，

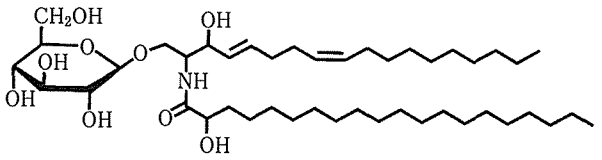


図 7　代表的なセレブロシド

生活習慣病予防に有効な素材として有望である．Thippeswamy らは，オクタコサノールが腫瘍細胞による腹水への血管内皮増殖因子の分泌を抑制することを見出し[48]，腫瘍成長と転移抑制にも効果があることが示唆された．さらに，ポリコサノールを摂取（40 mg/日，6 週間）すると，摂取前に比べて有意に飲酒時の血中アルデヒド濃度を低下させた[49]．

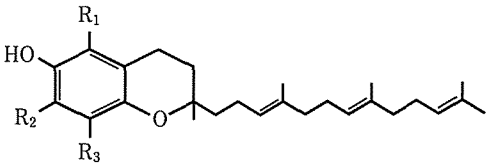
4.6.　グルコシルセラミド[50]

スフィンゴ脂質の一種であるセラミドは，長鎖塩基であるスフィンゴシンのアミノ基に長鎖脂肪酸が酸アミド結合した化合物である．植物由来のセラミドの多くは，グルコースと結合したグルコシルセラミド（セレブロシド）であり，米糠のセラミドも同様である．また，グルコシルセラミドにはスフィンゴシン塩基と長鎖脂肪酸の構造が異なる複数の分子種があり，それらの分析法が開発されている．米糠に由来するセレブロシドには，11 種の分子種が存在し，その代表的な例を図 7 に示す．

グルコシルセラミドを経口投与すると酵素で分解されて，体内ではセラミドとして利用される．セラミドは，ヒトの角質層（皮膚の最外層）に多く存在し，水分の蒸散を防止するとともに，外部刺激や異物を防御する役割を担う．したがって，セラミドの減少は乾燥肌，皺の増加，外部刺激や異物（ウイルスなどを含む）に対する防御能の低下の原因となるが，セラミドの皮膚への塗布や経口摂取は，これらの症状を改善する[51]．なお，セラミドは年齢とともに減少する．また，セラミドの分子種による機能性の差異に関心がもたれている．

4.7.　トコトリエノール[33)34]

トコトリエノールは，ビタミン E 群に属し，天然には α，β，γ，δ の 4 種類が存在する（図 8）．植物油脂のうち大豆油，コーン油，キャノーラ油にはトコフェロールしか存在しないが，こめ油にはトコフェロールよりトコトリエノールが多い．トコトリエノールは，酸化防止剤として食品添加物に認可されている．また，栄養補助食品素材としても認可されている．α-トコトリエノールの抗酸化性は *in vitro* では α-トコフェロールとほぼ同等であるが，細胞膜中では α-トコフェロールより 40～60 倍高い[52]．なお，生体内では，α-トコフェロールは輸送タンパク質と強く結合して各組織へ運搬されるが，トコトリエノールはこの経路を介さずに皮膚に蓄積されるので，これらはそれぞれ異なった部位で機能を発現すると推測される．また，トコトリエノールは，コレステロール低下作用，神経防護作用，I 型アレルギーの抑制効果，紫外線による皮膚炎症に対する抑制効果，抗血管新生活性，がん関連シグナルの抑制，細胞増殖に関与するテロメラーゼやアポトーシスの抑制作用，肝がん細胞での細胞浸潤抑制作用[53] などの機能をもつといわれる．



	R_1	R_2	R_3
α-	CH_3	CH_3	CH_3
β-	CH_3	H	CH_3
γ-	H	CH_3	CH_3
δ-	H	H	CH_3

図 8　トコトリエノール

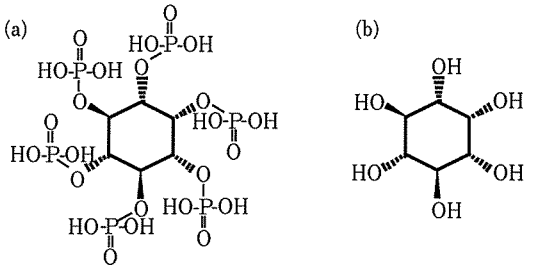


図 9　(a) フィチン酸（IP6）と (b) *myo*-イノシトール

5.　脱脂米糠中の成分

5.1.　フィチンとフィチン酸[23)54]

米糠からこめ原油を抽出した脱脂米糠からはフィチン，フィチン酸，イノシトールなどの水溶性の機能成分が得られる．

フィチン酸（phytic acid）は *myo*-イノシトールの 6 個の水酸基がすべてリン酸エステル化した物質で，イノシトール 6 リン酸（IP6）と呼ばれる（図 9）．フィチン酸にマグネシウム，カリウム，カルシウムなどが結合した塩の混合物をフィチンといい，リンの主要な貯蔵形態としてほとんどの植物体に含まれる．種子や穀物などに多く（1～3%），種子に含まれるリンの 60～90% はフィチンの形態である．ラットを用いた反復投与毒性試験によるフィチン酸の無毒性量（NOAEL）は 300 mg/kg/日（経口）であり，変異原性や催奇形性も認められない[25]．二価以上の金属イオンと強く結合するキレート作用をもつが，バランスのとれた食事中に含まれる 1～2 g のフィチン酸は健常人のミネラル代謝に影響しない[55]．

フィチン酸はキレのよいすっきりとした酸味を呈し，少量の添加でpHを低下させるため，酸味を伴うことなくpHを調整するのに利用される．また，そのキレート作用は広いpHで有効である．水溶液中の鉄イオンとキレートを形成してFenton反応を阻害し，強い抗酸化作用を示す．フィチン酸はキレート作用や抗酸化作用をもつので，果汁や色素の変色防止やビタミンCの安定化に有効であり，加熱時の食品の変色防止や消臭作用も有する．食品添加物の酸味料，製造用補助剤として[26]，飲料，菓子，デザート，農畜水産加工品などに用いられる．また，工業用途や化粧品原料としても利用される．

イノシトールリン酸（IP_n：n=1～6）のリン酸基は，生体内でエネルギー供給や情報伝達に重要な役割を果たし，イノシトールリン酸が相互に変換するイノシトールリン酸プールにより体内で維持される．Bhonらは，イノシトールリン酸の多くの生理機能を報告した[56]．それらは，細胞内での遺伝子の制御（mRNAの輸送，翻訳，DNA修復など），シグナル伝達，タンパク質の折りたたみ，細胞内外への物質の取込みと放出，細胞内での物質輸送，卵成熟，細胞分裂，細胞分化への関与，アルツハイマー病，パーキンソン病，肝硬変，関節炎への効果，免疫賦活作用やHIV-1由来のウイルスゲノムの転写抑制，NK細胞や好中球を活性化して免疫を賦活することによる制がん効果，異常な細胞増殖の正常化，血管新生の抑制，がん遺伝子の制御，転移の抑制によるがんの予防と治療などである．また，フィチン酸がホスファチジルイノシトール3-キナーゼを阻害して，プロテインキナーゼBや低分子量GTP結合タンパク質Rac（Ras-related C3 botulinum toxin substrate）などを介したがん関連シグナル伝達経路を抑制する．さらに，フィチン酸はコレステロールや中性脂肪の低下や脂肪肝の抑制，血糖値上昇の抑制，血液再灌流による心筋障害の抑制，高カルシウム尿症の改善効果と腎結石の形成抑制などの機能をもつ．イノシトールリン酸の生理機能は総説[56][57]に詳しい．

5.2.　イノシトール[23][58]

イノシトール（inositol）は環状多価アルコールで，ヒドロキシル基の位置により9種類の異性体が存在する，単にイノシトールというときは，通常は*myo*-イノシトールを指し（図9），フィチン酸の加水分解により調製される[59]．生体内では，主にイノシトールリン脂質の形で脳，腎臓，性腺，肝臓，心臓，血液，眼球，甲状腺などの細胞膜に存在し[59]，ビタミン様物質（ビタミンB群）として種々の生理的機能を発揮する．膜表面に存在する受容体がホルモンや神経伝達物質など（ファーストメッセンジャー）によって活性化され，イノシトールリン脂質はイノシトール三リン酸とジアシルグリセロールに分解されて，細胞内シグナル伝達経路のセカンドメッセンジャーとして機能する．

イノシトールは体内で合成されるが，それでは不十分であり，食事から摂取する必要がある．脂肪肝，肝硬変，過コレステロール血症，動脈硬化症などに対する目安は500～2000 mg/日とされる[60]．また，ヒト乳に多く含まれ（初乳は32.7±15.2 mg/100 mL，常乳は14.9±3.1 mg/100 mL）[61]，乳児には欠かせない成長物質である．そのため，乳児の必須ビタミンとして粉ミルクに添加されている．果物やナッツ類に多く含まれ，冷凍や缶詰などの加工品よりも生野菜や生果の方が含量は高い[62]．しかし，上述の目安量を食事のみで摂取するのは難しく，イノシトールを添加した食品やサプリメントがある．食品では食品添加物の強化剤[26]として，また医薬品では抗脂肪肝因子[60]として利用されている．食餌性イノシトールの大部分は小腸で輸送担体を介して吸収され，脳や全身の組織で利用される．過剰なイノシトールはキシリトールに変換されたのち，ペントースリン酸回路と解糖系を経て代謝される．大量に摂取（18 g/日，3ヶ月）しても健康に影響しない[63]．

食餌性イノシトールは高脂血症者の脂質代謝異常の改善に効果がある[64]．高脂血症患者に2週間の経口投与（1週目は5 g/日，2週目は10 g/日）すると，LDLコレステロールに関連する総コレステロール，LDLコレステロール，スモールデンスLDLおよびアポリポタンパク質B（食後高脂血症マーカー）が有意に低下し，血中プラスマローゲンの有意な上昇した．イノシトールは，神経細胞の膜に多く含まれ，神経細胞の発達と生存，膜代謝，シグナル伝達，プロテインキナーゼC（PKC）活性に寄与して，神経を正常に保つ．また，脳内の遊離の*myo*-イノシトールは浸透圧を調整する機能をもつ．イノシトールの経口投与は，パニック症候群患者の発作頻度と重症度および広場恐怖症の重症度の軽減[65][66]，強迫性障害患者のイエールブラウン（Yale-Brown）強迫性障害評価尺度によるスコアの改善[67]およびうつ病患者のハミルトンうつ病評価尺度によるスコアの改善[68]に有効である．しかし，うつ病患者のなかには，摂取を中止するとすぐに再発したとの報告[69]もあり，今後の課題である．

5.3.　タンパク質[70]

脱脂米糠をアルカリおよび酸で処理して米糠タンパク質が工業的に生産されている．表2に示すように[71]，米糠タンパク質はアミノ酸のバランスがよく，アミノ酸スコアは96である．米糠タンパク質の電気泳動では，50 kDa付近に3本の主要なタンパク質が検出されるが，それぞれの詳細は不明である．

通常飼料，コレステロール負荷飼料およびそれに米糠タンパク質を加えた飼料をラットに摂取させると，体重の増加を有意に減少する．また，米糠タンパク質の添加量に依存して，HDLコレステロール／総コレステロールの比を変えることなく，血清総コレステロール値が低下する．また，脂肪組織から分泌されるアディポネクチンの濃度は増加し，動脈硬化を予防する効果が期待される．カゼインを

表 2　米糠タンパク質のアミノ酸組成 [%]

Lys	His	Arg	Asp	Thr	Ser	Glu	Pro	Gly
7.80	2.62	7.38	9.67	5.03	4.66	13.01	5.58	6.29
Ala	Cys	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	Total
7.71	1.87	7.08	2.09	4.79	7.16	3.30	3.82	99.86

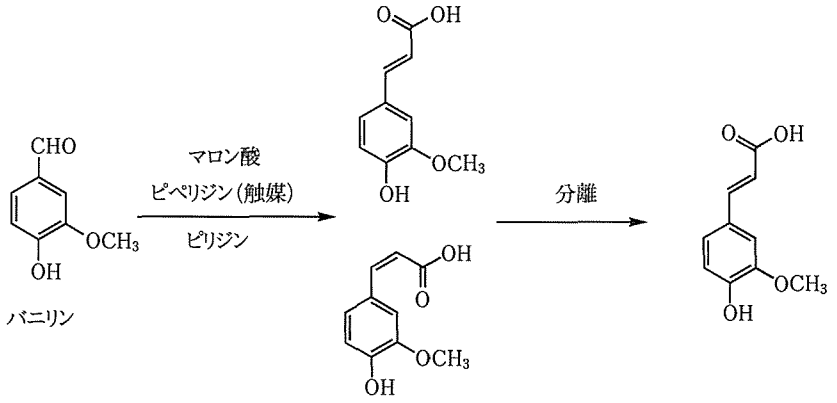


図 10　バニリンとマロン酸の縮合反応によるフェルラ酸の化学合成

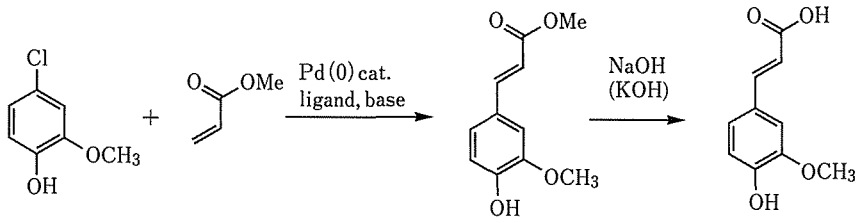


図 11　Heck 反応によるフェルラ酸の合成

タンパク質源とするコントロール食の10%を米糠タンパク質または大豆タンパク質で置き換えた検討では，米糠タンパク質と大豆タンパク質のいずれも血清総コレステロール値を低下させたが，その効果は米糠タンパク質の方が有意に高かった．また，米糠タンパク質で置き換えた群では，肝臓の中性脂肪も有意に低かった．さらに，20%のカゼイン，米糠タンパク質または大豆タンパク質を含む飼料を7週間給餌した検討では，米糠タンパク質群で精巣周囲脂肪組織や副腎周囲脂肪組織の量が他の群に比較して有意に低下した．

6.　フェルラ酸とその機能性

6.1.　フェルラ酸の製造方法

フェルラ酸は，バニリンとマロン酸を縮合する化学合成により製造することができる[72]．しかし，この方法は収率は高いものの，3週間という長時間を要し，図10に示すように，cis/trans異性体の分離が必要であることから工業的な製造には適していない[73]．一方，ケイ皮酸誘導体の化学合成法としては，Pd (0) 触媒存在下に，ハロゲン化アリール／アルケニルを末端オレフィンとクロスカップリングさせて，置換オレフィンを合成するHeck反応が知られている（図11）[74][75]．しかし，この方法でフェルラ酸を製造する場合，原料として必要な4-クロロ-2-メトキシフェノールの合成が困難であることや，反応後の分離・精製に要するコスト面などの課題が多い．

一方，フェルラ酸は植物中に広く分布し，とくに米[76]，小麦[77)~81]，トウモロコシ[82]などの植物の葉の細胞壁や種子の細胞に存在することが明らかにされている．このようなフェルラ酸を抽出することができれば，工業的に利用が可能となる．

著者らは，米糠から米サラダ油を製造する過程で排出される米糠ピッチにγ-オリザノールとフェルラ酸エステル誘導体が合わせて約30%含有されていることを見出した[1]．なお，フェルラ酸のエステル体であるγ-オリザノールは土屋らによって発見され[83]，同氏らによる膨大な量の論文が存在する．困難を極めたが，図12に示すように，米糠ピッチに含まれるγ-オリザノールを特殊な方法で加水分解すると約10 wt%でフェルラ酸が得られた[1)~3]．この技術開発により，現在，大量（トン単位）のフェルラ酸の供給が可能となり，とくに化学合成品ではなく天然物として

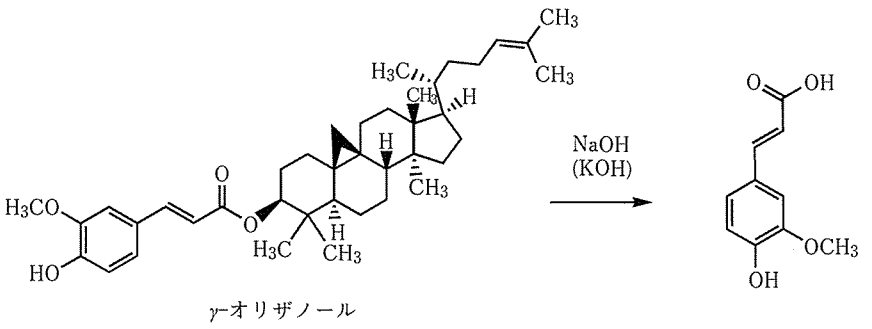


図 12　γ-オリザノールの加水分解によるフェルラ酸の製造

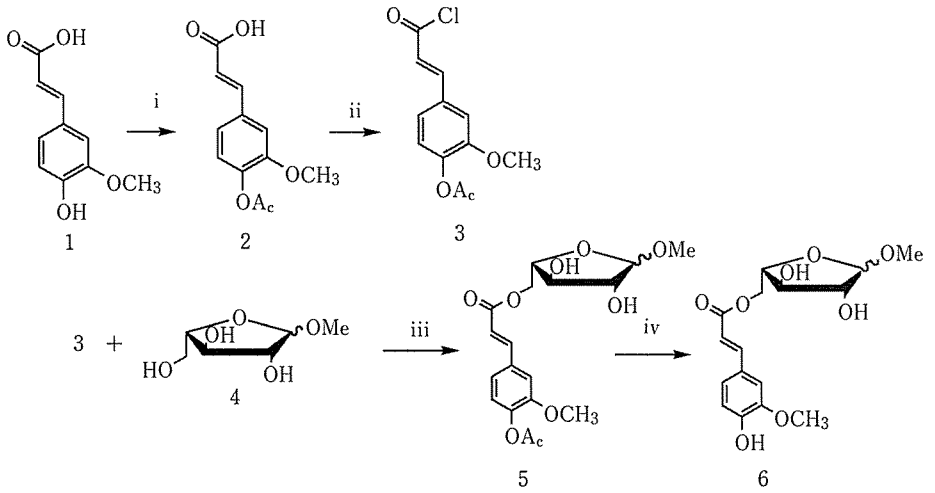


図 13　Methyl 5-*O*-*trans*-feruloylarabinofuranoside の合成

取り扱われることから，機能性食品素材としての利用展開が図られている．

6.2.　フェルラ酸の特性と用途

1866 年にセリ科の植物から得られたフェルラ酸は，細胞壁の主要な構成成分であるリグニンを合成する中間体として，米をはじめとしてすべての植物に存在する．植物の細胞壁では，多糖類とエステル結合しており，アラビナンの C-2 位とガラクタンの C-6 位に結合している[84)85)]．また，各種の二量体を形成して多糖類を架橋している[86)]．前述したように，フェルラ酸の化学名は 4-ヒドロキシ-3-メトキシケイ皮酸であり，シス体とトランス体があるが，天然にはトランス体がほとんどである．

フェルラ酸はポリフェノール類の一種であり，カテキン類などと同様に，活性酸素を消去する[87)88)]．また，脂質の自動酸化を抑制する[89)]．このように，フェルラ酸は優れた抗酸化作用を示し，ラジカル消去能と活性酸素消去能を有する食品添加物の酸化防止剤[26)]として多くの食品に用いられている．なお，ラットを用いた反復投与毒性は LD_{50}＝200 mg/kg/日以上であり，変異原性は認められない[25)]．

フェルラ酸は優れた紫外線吸収能も有しており，UV-A と UV-B 領域（280 nm～400 nm）の紫外線を吸収して，トランス体はシス体に異性化する[90)]．この機能は，天然由来の紫外線吸収剤として化粧品などに利用される．

抗癌作用をはじめ，フェルラ酸のもつ多くの生理的な機能が着目されている．例えば，フェルラ酸を含有する食品の服用（2 回 /日，9ヶ月）によるアルツハイマー患者の認知機能の改善や進行抑制が報告されている[35)]．とくに，比較的軽度で高齢発症の患者で効果が高く，病院での使用もはじまっている．また，流水に対するマウスの泳動時間を測定する方法により，フェルラ酸を投与すると泳動時間が延長した[91)]．このことから，フェルラ酸は持久力向上と抗疲労効果を有する食品素材として期待される．

フェルラ酸自体も上述のような機能を有するが，フェルラ酸に種々の化学修飾を施すと，機能が増強される場合も多い．それらについては総説[4)]を参照されたい．

6.3.　各種フェルラ酸誘導体の化学合成

6.3.1.　フェルラ酸アラビノサイドの合成

フェルラ酸アラビノサイドの合成については既にいくつ

かの報告がある．Hatfield らは図13に示す方法により，目的物の前駆体となる methyl 5-*O*-*trans*-feruloylarabinofuranoside (6) の合成を報告した[92]．文献に従いフェルラ酸アラビノサイドの合成を試みたが，本法は多段階にわたる反応行程に時間を要するだけでなく，反応収率も低かった．とくに，フェルラ酸から誘導した 4-acetoxyferuloyl chloride (3) と L-arabinose から誘導した methyl L-arabinofuranoside (4) とのエステル化反応の収率が約10%と低いことが問題であった．そこで，反応行程を簡略化し，効率よくフェルラ酸アラビノサイドを合成するために，別ルートでの反応を検討したところ，図14に示す光延反応によるエステル化反応が，比較的良好な収率で目的物の前駆体5を与えた．

得られた前駆体5をジクロロメタン中，ピロリジンで処理することでフェノール性ヒドロキシル基の脱保護を行った．最後に，水溶液中でトリフルオロ酢酸処理すると，目的物であるフェルラ酸アラビノサイドが得られる（図15）．

6.4.　酵素法によるフェルラ酸誘導体の合成

酵素法によりフェルラ酸のカルボキシル基に1-アルコールまたはグリセロールを縮合させて，脂溶性または水溶性を改善した誘導体の合成を試みた．炭素数4～8の1-アルコール中で *Candida antarctica* 起源の固定化リパーゼは1次反応的な失活過程を示さず，かなりの高温（70℃～115℃）でもある程度の活性を保持する[93]．このように，固定化したリパーゼの熱失活過程が1次反応に従わない理由は，固定化された酵素は種々の状態にあり，その状態によって熱失活のし易さが異なるため，熱失活に対する活性化自由エネルギーが正規分布していると考えるモデル[94]により現象をよく説明できる[93]．このような高い熱安定性を利用して，60℃から90℃の高温でアルキルフェルラ酸を連続的に合成するシステムを構築した[95]．フェルラ酸粉末を充填したカラムと固定化リパーゼを充填したカラムを直列に連結し，60℃～90℃の所定の温度に保持した．炭素数5～7のいずれかの1-アルコールをまずフェルラ酸粉末を充填したカラムに通液し，フェルラ酸を溶解させる．その液を固定化リパーゼ充填カラムに供給し，そこでフェルラ酸と溶媒である1-アルコールを縮合させて，対応するアルキルフェルラ酸を合成した．90℃で操作した1-ヘプチルフェルラ酸の合成では，少なくとも2週間にわたって反応率の低下は認められなかった．

類似のシステムでグリセリルフェルラ酸を連続的に合成した[96]．なお，本システムではフェルラ酸は完全混合槽内でグリセロールに溶解したのち，固定化リパーゼ充填カラムに通液した．また，固定化リパーゼの反応速度や熱安定性は温度のみならずグリセロールの含水率にも大きく依存した[97]．グリセリルフェルラ酸の合成は縮合反応であるが，含水率が7.5% (w/w) のグリセロールを用いた場合にもっとも効率的な合成が達成された．含水グリセロール中での固定化リパーゼの失活過程も1次反応には従わず，上記と同様のモデルで説明できた．なお，この場合には系に水が含まれるため，固定化酵素の耐熱性は比較的低く，連続合成は50℃で実施した．

フェルラ酸エステラーゼが市販のペクチナーゼ（*Aspergilus niger* 起源）標品に含有されている[98]．そこで，本酵素を固定化し，0.1 mol/L 酢酸緩衝液（pH 4.0）を2% (v/v) 含むグリセロール中で，回分反応によりグリセリルフェルラ酸を合成（50℃）した[99]．少なくとも5回の繰り返し反応では，酵素の活性はまったく低下しなかった．

6.5.　フェルラ酸誘導体の機能性

上記で合成したフェルラ酸誘導体のうち，炭素数5～7の1-アルキルフェルラ酸のリノール酸の酸化に対する抗酸化性をバルク系で検討したところ，いずれのアルキルフェルラ酸も添加量に依存してリノール酸の酸化誘導期を延長し，酸化速度定数も低下させ，未修飾のフェルラ酸と比較して，その効果は十分に大きかった[100]．アルキルフェルラ酸の高い抗酸化性は，未修飾のフェルラ酸に比べてリ

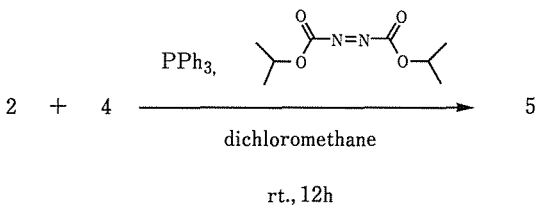


図 14　化合物5の効率的な合成法

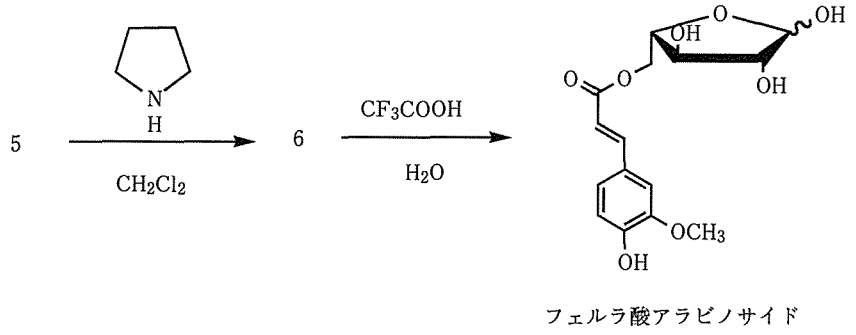


図 15　フェルラ酸アラビノサイドの合成

ノール酸への溶解度が10倍以上大きいことに起因すると考えられる．

液状の脂質を食品高分子（包括剤）の濃厚水溶液と混合して乳化して得られる水中油滴（O/W）型エマルションを噴霧乾燥などの方法で急速に脱水すると脂質を粉末化できる．アラビアゴムまたはマルトデキスリンで粉末化したリノール酸の酸化に対しても，1-アルキルフェルラ酸が共存すると，バルク系と同様に脂質の酸化を抑制した[101]．これは，水／リノール酸間の未修飾のフェルラ酸の分配係数は5.1であるのに対して，アルキルフェルラ酸のそれは1150と200倍以上大きく，フェルラ酸の脂溶性が向上したためと考えられる．

6.6. フェルラ酸アラビノサイドの溶解性

前述したように，フェルラ酸は優れた機能を有する化合物であり，様々な用途への展開が期待されている．しかし，フェルラ酸は水に難溶な物質であるため，水溶性を必要とする分野で応用を図るには，親水性置換基などの導入により，その溶解性を改善することが重要な課題となる．

ある化合物にその類縁化合物を共存させると，その特性に著しい影響を与えることは，これまでにも報告されている．例えば著者らは，柑橘類に豊富に含まれるヘスペリジンにグルコースを酵素的に付加したα-グルコシルヘスペリジンとヘスペリジンを共存させると，水に難溶性のヘスペリジンを可溶化できることを報告した[102)~104)]．また，α-グルコシルヘスペリジンは，水に難溶性である紅花赤色色素カルタミンも可溶化できた[105]．さらに，ヘスペリジンにα-グルコシルヘスペリジンを共存させると，単独では吸収されないヘスペリジンの生体吸収性を向上させる可能性をCaco-2細胞を用いた研究により明らかにした[106]．もうひとつの例は，ジガラクトシルジアシルグリセライドをトリアシルグリセライドに共存させることによる油脂の結晶粗大化の抑制である．チョコレート業界において，ブルーミング（チョコレートが溶解し再度固化する際に起こる結晶の粗大化）は古くから解決できない課題であったが，チョコレート（トリアシルグリセライドであるカカオバターを主成分とする）にジガラクトシルジアシルグリセライドを共存させることにより，ブルーミングを抑制できる可能性を見出した[107)~109)]．

そこで，上記で合成したフェルラ酸アラビノサイドをフェルラ酸に共存させることにより，水に難溶性のフェルラ酸を可溶化し，その用途を拡大できるか否かの検討を試みた．まず，フェルラ酸アラビノサイドの水に対する溶解性について検討した．なお，フェルラ酸およびフェルラ酸アラビノサイドの溶解性は，次のように測定した．それぞれを水に分散させ，超音波処理，加熱により過飽和状態にした後，25℃で静置し，遠心分離した上清中のフェルラ酸およびフェルラ酸アラビノサイドをHPLC（カラム：ODS，カラム温度：40℃，溶離液：アセトニトリル／水＝2/8に0.3%のリン酸を含有，流速：0.5 mL/min，検出器：280 nm）で定量した．その結果，フェルラ酸の溶解度は3 mmol/L，フェルラ酸アラビノサイドのそれは1500 mmol/Lとなり，フェルラ酸アラビノサイドはフェルラ酸の500倍溶解した．

上記に述べたように，α-グルコシルヘスペリジン（見かけの溶解度はヘスペリジンの約300倍[110]）をヘスペリジンに共存させると，水に難溶性のヘスペリジンが溶解することから，フェルラ酸でも同様のことが起こる可能性があると考え，検討した．2%フェルラ酸エタノール溶液にフェルラ酸アラビノサイド水溶液を1：0～5のモル比で混合し，遠心濃縮によりエタノールおよび水を除去した後，蒸留水を加え水溶液とした．これを遠心分離した後の上清中のフェルラ酸量を上記のHPLCで測定した．その結果，フェルラ酸単独（2 mmol/L溶解）に対し，フェルラ酸／フェルラ酸アラビノサイド比が1：0.5～1で約2.7倍，1：2で3.2倍，1：5で5.5倍溶解することが明らかとなった．

前述したα-グルコシルヘスペリジンは，類似構造を持つナリンジンと相互作用し，ナリンジンを可溶化する可能性が，それぞれ単独，または共存するときの差スペクトルを測定することにより示唆されている[111]ので，この結果は，フェルラ酸アラビノサイドによるフェルラ酸の可溶化効果は，それぞれの何らかの相互作用に起因すると考えられる．そこで，フェルラ酸アラビノサイドの濃度を0.5～400 mmol/Lの範囲で^{1}H-NMRを測定したところ，図16に示したようにフェルラ酸の直鎖部分の二重結合の水素原子および4位の水酸基と3位のメトキシ基の水素原子に高磁場シフトが観察されたが，アラビノース部分の水素原子には顕著なシグナルのケミカルシフトは観察されなかった．したがって，フェルラ酸アラビノサイドは，疎水性の高い部分で分子間相互作用を起こし，複合体を形成している可能性が考えられた．したがって，フェルラ酸とフェルラ酸アラビノサイドも同様に相互作用し，複合体として存在している可能性が示唆される．

フェルラ酸およびフェルラ酸アラビノサイドの生体吸収性については，それぞれをラットに経口投与し，フェルラ酸の血中濃度は，投与後15分でピークに達し，フェルラ酸アラビノサイドのそれは，投与後30分でピークに達し，前者は後者に対し約4.7倍の濃度となった．また，投与後4時間までのAUC（Area Under the Curve）は，前者は後者に対し約1.8倍であった．フェルラ酸の血中濃度は，投与後急速に上昇し，ピークに達した後，急速に減少するのに対し，フェルラ酸アラビノサイドのそれは，ピークに達するのが遅く，徐々に減少していく持続性を示す傾向にあった[112]．

フェルラ酸は，抗酸化性[113]をはじめ，発がん抑制作用[114)115)]，血糖値低下作用[116]，血圧低下作用[117]，β-アミロイドペプチドに対する脳機能改善効果[118)119)]，睡眠促進作用[120]な

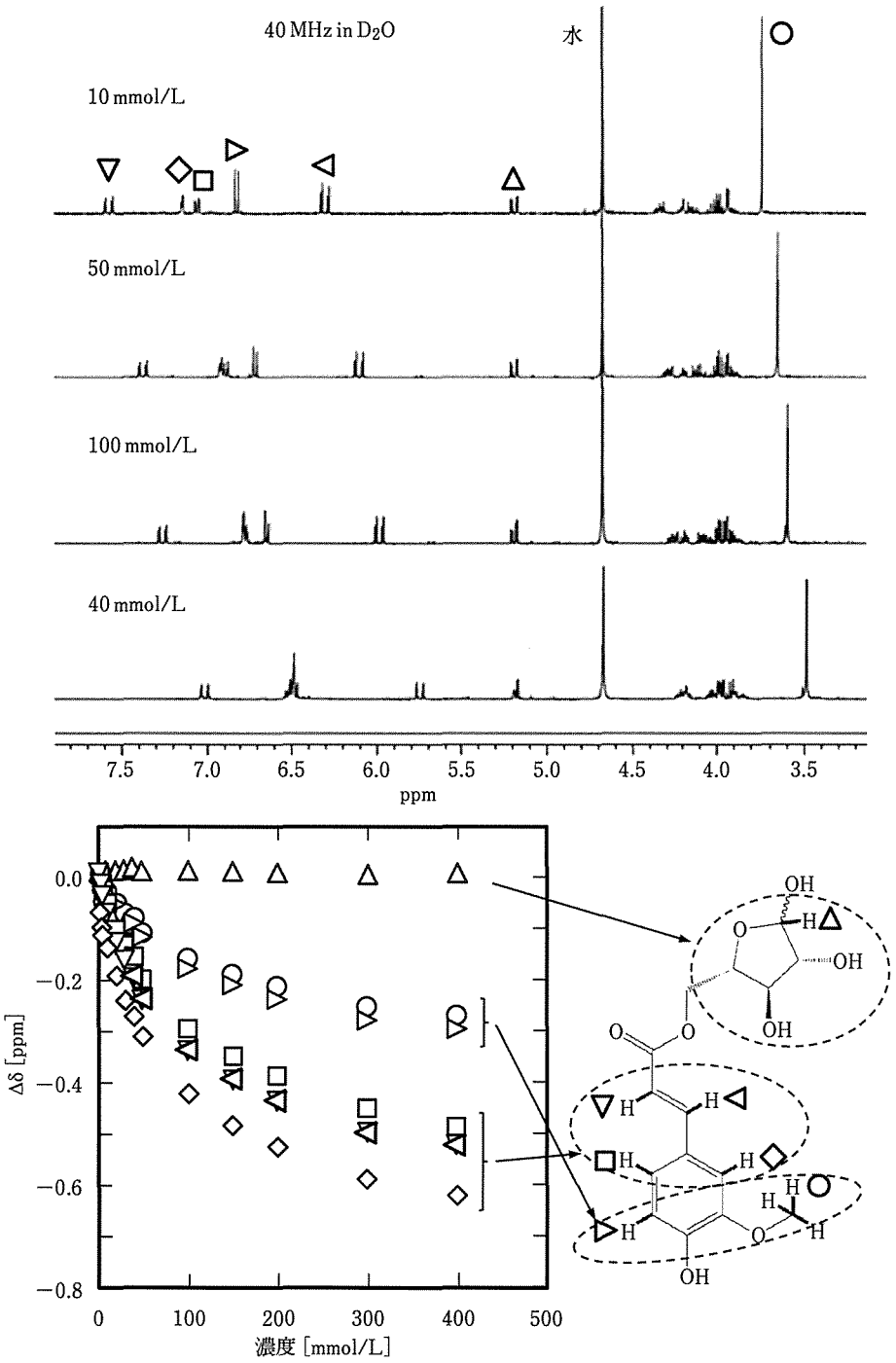


図 16　重水中でのフェルラ酸配糖体の^{1}H-NMR スペクトルの濃度依存性

どが報告されており，生体吸収性の持続性を改善し得るフェルラ酸とフェルラ酸アラビノサイドの混合物は，高い生理活性を発揮すると考えられ，ますます注目すべき生理活性物質になると思われる．

7.　脱脂米糠の亜臨界流体処理

7.1.　亜臨界水抽出

回分式の耐圧容器を用いて，脱脂米糠を種々の温度の亜臨界水で処理して得られた抽出液中の糖，タンパク質，全フェノール性物質，5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)，DPPH ラジカル消去能などを測定した[121)~124)]．糖含量は処理温度が 200℃までは温度の上昇とともに上昇し，それ以上の温度では著しく低下した．これは，高温では亜臨界水処理で生成した糖が分解するためと考えられる．一方，タンパク質含量は温度の上昇とともに増加し，250℃付近でも減少はわずかであった．抽出液中の全フェノール性物質の含量と DPPH ラジカル消去能は高温で処理するほど高い値が得られ，両者は比較的よく相関した．

また，抽出液中の主要成分である糖とタンパク質の和で概算した収率に200℃前後で最大となり，重量基準で40～55%と比較的高い値を示した．さらに，応答局面法を適用して抽出液中の全フェノール性物質の含量とDPPHラジカル消去能を最大とする条件を検討したところ，脱脂米糠／水の量比が大きく，処理時間が短いほど，これらの指標の値が高くなった[125]．

脱脂米糠の亜臨界水抽出液は，処理温度が200℃までの低温では無色または僅かに褐色を呈する程度である．しかし，それ以上の温度での抽出液はMaillard反応などに起因すると思われる強い褐色を呈し，亜臨界水抽出物の変異原性が危惧されるが，Umulac AT試験によると，少なくとも急性の変異原性は認められなかった[126]．

7.2. 亜臨界水抽出物の特性と利用

200℃以下で脱脂米糠を亜臨界水処理した抽出液に大豆油を加えてホモジナイズするとO/W型エマルションが調製でき，数時間後も油滴径の分布は変化せず，抽出物は乳化性と乳化安定性を有していた[122]．一方，200℃以上の抽出物には乳化性は認められなかった．抽出物のゲルろ過分析によると，200℃以下での抽出物には分子量が10^4以上の成分が含まれていたが，250℃での抽出物には含有されていなかったことより，脱脂米糠の亜臨界水抽出物の乳化性は分子量が比較的大きい成分に起因すると考えられる．また，応答局面法を適用して，起泡性と乳化性を最大とする処理条件を求めた[127]．

一方，脱脂米糠の亜臨界水抽出物はDPPHラジカル消去能をもつことから，抗酸化性を有すると期待される．そこで，所定量の抽出物を添加したリノール酸の酸化過程を測定したところ，添加量に応じてリノール酸の酸化を抑制した[121][123][124]．ことに，250℃前後で処理した抽出物が強い抗酸化性を示した．なお，回分式抽出では目的の温度に達するまでに時間を要するが，そのときの昇温速度が速いほど抽出物の収率は高く，抽出物の抗酸化性は昇温速度にほとんど依存しなかった[128]．

このように脱脂米糠の亜臨界水抽出物は，200℃以下の処理温度では乳化性を示し，それ以上の温度では抗酸化性を有する．そこで，まず200℃以下で乳化性を有する抽出物を得たのち，その残渣を200℃以上で処理して抗酸化性をもつ抽出物を得る二段階の処理を行ったところ，それぞれの性質をもつ抽出物が得られ，全体的な収率は約70%に達した[129]．

上述したように，脱脂米糠の亜臨界水抽出物は処理温度により，乳化性と抗酸化性を有するので，脂質（リノール酸）の粉末化に応用した[130]．150℃での抽出物とマルトデキストリンの等重量混合物を水で溶解して調製した粉末化物中のリノール酸の酸化誘導期はバルク系のリノール酸のそれの約2倍に延長された．また，上記の等重量混合物を高いラジカル消去能を有する250℃での抽出液で溶解して調製した粉末化リノール酸の酸化誘導期は大幅に延長された．

トウモロコシに含まれる疎水性のタンパク質であるツェインとバレイショなどのデンプンを混合して圧縮すると生分解性の食品用トレーが得られるが，ツェインとデンプンの接着性が悪く，トレーの強度が弱い．そこで，ツェインとデンプンの混合物に，少量の脱脂米糠の亜臨界水抽出物（150℃）を添加したところ，両者の接着性を大きく改善され，トレーの強度が向上した[131]．

7.3. 亜臨界エタノール抽出

前述したように，脱脂米糠に対する亜臨界水処理は，その処理温度を変えることにより機能性の異なる物質が得られ，低温処理（～180℃）では乳化性に優れる抽出物が，200℃以上での処理では乳化性は失われるものの，ラジカル消去能を有する抗酸化性組成物が得られた．また，200℃以上の高温処理で得られる抗酸化機能は，原料の“分解”によりもたらされることも示唆された．そこで，亜臨界水に比べ有機物の分解能力の低い亜臨界エタノールを用い，脱脂米糠に対する処理と得られる組成物について検討を行った．

脱脂米糠にエタノールを加えて195℃，12 MPaの亜臨界状態に保ち，抽出を行った．その際の抽出量は常温常圧での抽出より約50倍多く，収量は仕込量のおよそ半分に達した（図17）．

亜臨界エタノール抽出後の脱脂米糠の固体NMRスペクトルを測定した．まず，比較対象の亜臨界水処理後の残渣を測定を行ったところ，図18（a）に示すように，70～80 ppm付近のセルロースに起因するシグナルが低下し，スペクトル全体が複雑化していた．一方，同条件のエタノール処理では，主成分であるセルロースの分解はそれほど進んでおらず，それ以外の成分に起因するシグナルが減少していた（図18（b））．これらの結果は，亜臨界エタノールを抽出溶媒として用いた場合，主構成成分であるセルロース以外の“通常の抽出では得られない”成分が効率的に抽出されることを示す．

亜臨界エタノール処理によって得られた抽出物について，TLC展開-DPPH法により抗酸化作用を調べたところ，ラジカル消去能を有する成分を複数含有することが示された．そこで，エタノール溶液中での1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl（DPPH）フリーラジカルの消去活性を測定したところ，その初期の消去速度は，亜臨界水抽出物よりも亜臨界エタノール抽出部の方が速かった（図19）．

また，亜臨界水抽出物が完全に水溶性であるのに対し，亜臨界エタノール抽出物は，水にはほとんど溶解せず，脂溶性を示した．したがって，亜臨界水抽出物とは異なる用途の展開が見込めることから，現在その組成と性質について検討を進めている．

8. おわりに

米糠の中には種々の成分があり，中には重要な機能性食

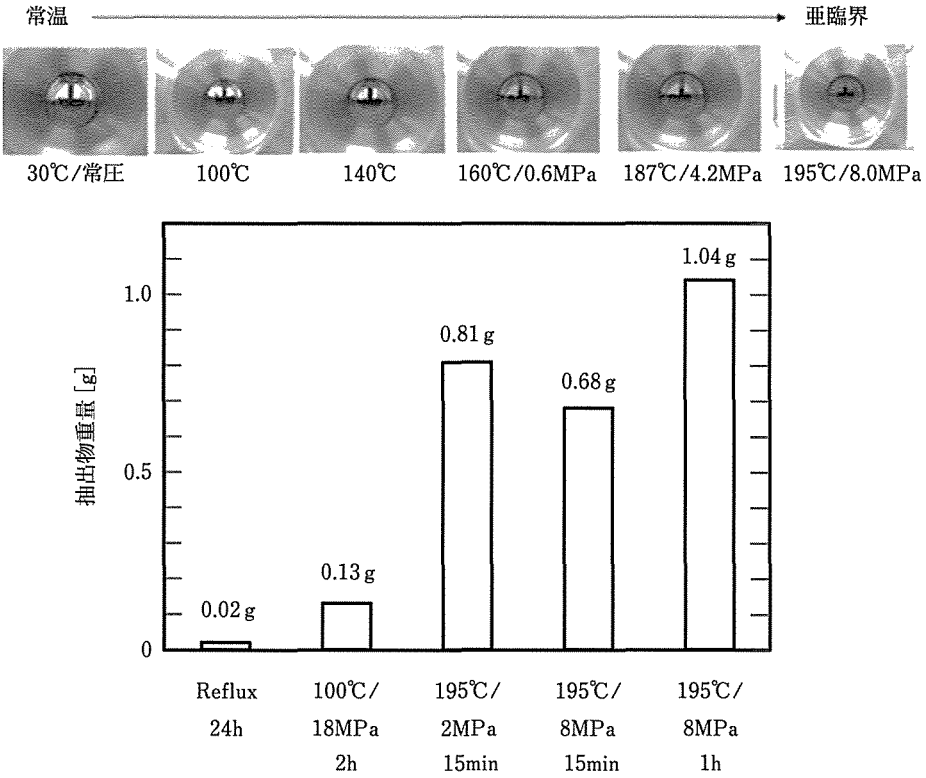


図 17　抽出温度 / 抽出時間と抽出物の収量（エタノール抽出，脱脂糠 3 g 使用）
エタノールの臨界温度および臨界圧はそれぞれ 241℃と 6.1 MPa

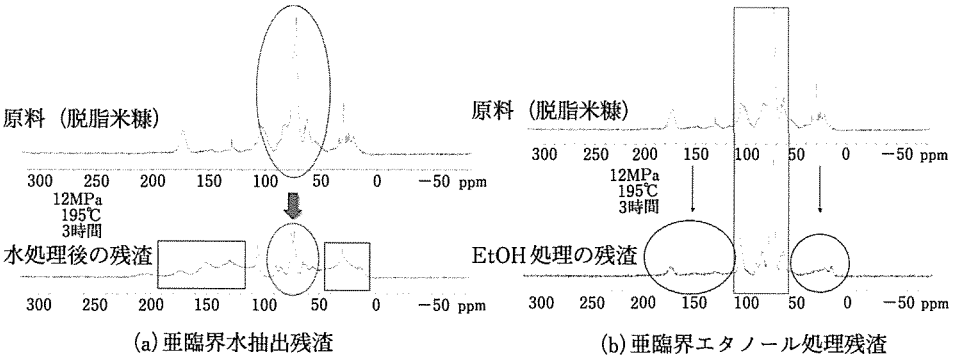
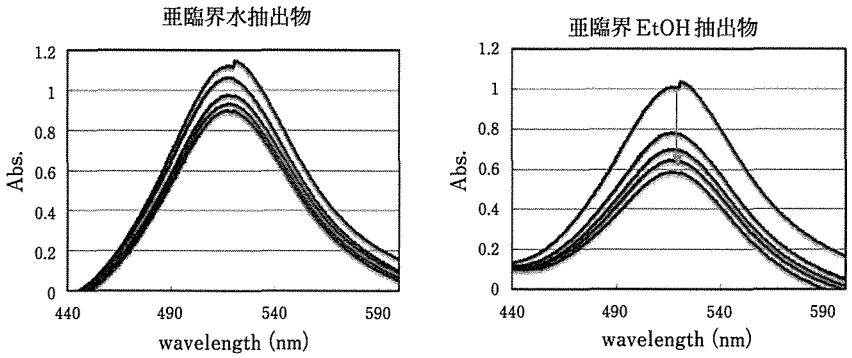


図 18　亜臨界流体処理による固体 NMR スペクトルの変化（13C, CPTOSS, 5 kHz）



0.5mM DPPH / EtOH 溶液 2.5ml テスト試料 50mg/EtOH 50ml 0.5ml

図 19　脱脂糠亜臨界抽出物による DPPH ラジカル消去 517 nm 付近の UV 吸収スペクトルの経時変化

品となり得る成分のあることが分かってきた．とくに，フェルラ酸には比較的軽度で高齢発症のアルツハイマー病患者で有意な症状改善効果が発見されたため，現在では，アルツハイマー病患者用の機能性食品が販売されるまでになっている．

本総説には，有機合成的手法や生化学的手法（酵素）を用いたフェルラ酸誘導体の合成法とその誘導体の各種機能を詳しく解説した．また，脱脂糠の亜臨界処理技術と得られた抽出物の特性と機能についても詳しく解説した．

読者諸氏にとって，本総説によって，米糠には人体および工業的に有用な成分が数多く存在し，それぞれの成分について幅広い応用が可能であることがお分かり頂けたことと思う．そうであるならば著者らにとってこの上ない喜びである．

本総説を書くまでには数多くの助成金を賜った．以下にその事業名を述べて感謝の意を示す．

和歌山県・産官共同研究事業（1990～1991 年度），通商産業省・技術開発研費補助事業（1996～1997 年度），科学技術庁・科学技術振興調整費・地域先導研究事業（1998～2000 年度），農林水産省・地域新生・食品活性化技術開発支援事業（2001 年度），文部科学省・都市エリア産学官連携事業発展型（2006～2009 年度）．

和歌山県と日本国政府によるこれらの助成金がなければ上記の研究はなし得なかったであろう．ここに改めて和歌山県と日本国政府に感謝する次第である．

文　　献

1) 谷口久次，野村英作，築野卓夫，南　晴康，加藤浩司，林千恵子，フェルラ酸の製造方法．特許第 2095088 号．
2) Taniguchi, H., Nomura, E., Tsuno, T., Minami, S., Kato, K. and Hayashi, C., Method of manufacturing ferulic acid. U. S. Patent 5,288,902, Feb 22, 1994.
3) Taniguchi, H., Hosoda, A., Tsuno, T., Maruta, Y. and E. Nomura, Preparation of ferulic acid and its application for the synthesis of cancer chemopreventive agents. *Anticancer Res.*, **19**, 3757-3761 (1999).
4) 谷口久次，野村英作，細田朝夫，米糠から生産されるフェルラ酸の有用物質への展開．有機合成化学協会誌，310-320 (2003).
5) Han, B. S., Park, C. B., Takasuka, N., Naito, A., Sekine, K., Nomura, E., Taniguchi, H., Tsuno, T. and Tsuda, H., A ferulic acid derivative, ethyl 3-(4′-geranyloxy-3-methoxyphenyl)-2-propenoate, as a new candidate chemopreventive agent for colon carcinogenesis in the rat. *Jpn. J. Cancer Res.*, **92**, 404-409 (2001).
6) Fujita, A., Sasaki, H., Doi, A., Okamoto, K., Matsuno, S., Furuta, H., Nishi, M., Nakao, T., Tsuno, T., Taniguchi, H. and Nanjo, K., Ferulic acid prevents pathological and functional abnormalities of the kidney in Otsuka Long-Evans Tokushima Fatty diabetic rats. *Diabetes Research and Clinical Practice*, **79**, 11-17 (2008).
7) Kikuzaki, H., Hisamoto, M., Hirose, K., Akiyama, K. and Taniguchi, H., Antioxidant properties of ferulic acid and its related compounds. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 2161-2168 (2002).
8) Tsuno, T., Maruta, Y., Hosoda, A., Nomura, E. and Taniguchi, H., Preparation of a novel thermally stable UV absorbent from natural resources. *ITE Lett.*, **2**, 808-811 (2001).
9) Hosoda, A., Nomura, E., Mizuno, K. and Taniguchi, H., Preparation of a 1,6-di-*O*-feruloyl-*myo*-inositol derivative: an efficient method for introduction of ferulic acid to 1,6-vicinal hydroxy groups of *myo*-inositol. *J. Org. Chem.*, **66**, 7199-7201 (2001).
10) http://beta.irri.org/solutions/index.php?option=com_content&task = view&id = 250 (Nov. 9th, 2011).
11) http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?lid=000001061500 (Nov. 9th, 2011).
12) 大坪研一，2.1 米の形態，「米の科学」（竹生新治郎監，石谷孝佑，大坪研一編），朝倉書店，pp. 13-18 (1995).
13) 山崎　恵，6.9 米油，「米の科学」（竹生新治郎監，石谷孝佑，大坪研一編），朝倉書店，pp. 172-175 (1995).
14) 五訂増補日本食品標準成分表．文部科学省 (2005).
15) Yuki, E. and Ishikawa, Y., Tocopherol contents of nine vegetable frying oils, and their changes under simulated deep-fat frying conditions. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 673-676 (1976).
16) 市川朝子，てんぷら油の香気成分，調理科学，**6**, 229-232 (1973).
17) 太田静行，湯木悦二，改訂フライ食品の理論と実際，第 2 章揚油の諸問題，幸書房，p. 26 (1989).
18) 鈴木慎次郎，梶原寿美子，久我達郎，手塚朋通，寺田喜巳男，食用油脂と人血清コレステロール低下作用，栄養と食糧，**15**, 14 (1962).
19) Nicolosi, R. J., Ausma, L. M. and Hegsted, D. M., Rice bran oil lowers serum total and low density lipoprotein cholesterol and Apo B levels in non-human primates. *Atherosclerosis*, **88**, 133-142 (1991).
20) Sierra, S., Lara-Villoslada, F., Olivares, M., Jimenez, J., Boza, J. and Xaus, J., Increased immune response in mice consuming rice bran oil. *Eur. J. Nutr.*, **44**, 509-516 (2005).
21) Hsieh, R., Lien, L., Lin, S., Chen, C., Cheng, H. and Chen, H., Alleviation of oxidative damage in multiple tissues in rats with Streptozotocin-induced diabetes by rice bran oil supplementation. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1042**, 365-371 (2005).
22) 国産農水産物利用食品新素材利用マニュアル No. 2，γ-オリザノール，菓子総合技術センター (2004).
23) 橋本博之，渡辺聡子，「米糠由来の機能性食品素材の近況」．ジャパンフードサイエンス，**49**, 30-36 (2010).
24) Fujiwara, S., Sakurai, S., Sugimoto, I. and Awata, N., Absorption and metabolism of gamma-oryzanol in rats. *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 645-652 (1983).
25) 既存添加物の安全性評価に関する調査研究（平成 8 年度調査）別添 1，厚生労働省 (1996).
26) 食品衛生法に基づく添加物の表示等について，厚生労働省 (2008).
27) Khuwijitjaru, P., Yuenyong, T., Pongsawatmanit, R. and Adachi, S., Degradation kinetics of gamma-oryzanol in purified rice bran oil during thermal oxidation. *J. Oleo Sci.*, **58**, 491-497 (2009).
28) 窪田金嘉，フェルラ酸塩による運動能力増強剤．特開 2001-161314 (2001).
29) 潮　秀樹，長阪玲子，前原裕之，金本繁晴，毛利建太郎，堀正敏，米抽出物γ-オリザノール及び GABA の新たな生理活性，美味技術研究会誌，No.12, 21-25 (2008).
30) Islam, M. S., Murata, T., Fujisawa, M., Nagasaka, R., Ushio,

H., Bari, A. M., Hori, M. and Ozaki, H., Anti-inflammatory effects of phytosteryl ferulates in colitis induced by dextran sulphate sodium in mice. *Br. J. Pharmacol.*, **154**, 812-824 (2008).

31) Okajima, K., Major components of rice bran, thiamine, gamma-oryzanol and gamma-aminobutyric acid increase insulin-like growth factor-I production through sensory neuron activation; the molecular mechanism(s) and biological effects. Abstracts of the Second International Symposium on Rice and Disease Prevention, p.44 (2008).

32) 国産農水産物利用食品新素材利用マニュアル No. 1, フェルラ酸, 菓子総合技術センター (2003).

33) 橋本博之, 渡辺聡子, 森山 茂, こめ油とその保健機能成分, フードケミカル, **25** (9), 40-44 (2009).

34) 荒井綜一, 阿部啓子, 吉川敏一, 金沢和樹, 渡邊 昌編, 機能性食品の事典, 朝倉書店, pp. 191-199 (2007).

35) 中村重信, 佐々木健, 阿瀬川孝治, 伊丹 昭, 伊藤達彦, 清原龍夫, 河野和彦, 松田桜子, 水野 裕, 宮原 覚, 折笠秀樹, 遠藤英俊, Ferulic acid と garden angelica 根抽出物製剤 ANM176TM がアルツハイマー病患者の認知機能に及ぼす影響, *Geriat. Med.*, **46**, 1511-1519 (2008).

36) 中上拓也, 橋本博之, 森山 茂, 良くわかる食品新素材—食品新素材辞典—, 食品化学新聞社, pp. 435-440 (2009).

37) 原 健次, 植物ステロールの生化学と応用, 油脂, **59**(8), 91-100 (2006).

38) 池田郁夫, 植物ステロールとその類縁化合物の生理機能. オレオサイエンス, **7**(10), 49-55 (2007).

39) 府瀬川健蔵監修, "ワックスの性質と応用", 幸書房, p. 19 (1983).

40) Warth, A. H., "The Chemistry and Technology of Waxes", Reinhold Publishing Corp., New York, p. 241 (1956).

41) Pollard, A., Chibnall, A. C. and Piper, S. H., The isolation of *n*-octacosanol from wheat wax. *Biochem. J.*, **27**, 1889-1893 (1933).

42) Cureton, T. K., "The Physiological Effect of Wheat Germ Oil in Human in Exercise", ed. by C. C. Thomas, Springfield, IL (1972).

43) Taylor, J. C., Rapport, L. and Lockwood, G. B., Octacosanol in human health. *Nutrition*, **19**, 192-195 (2003).

44) Kato, S., Karino, K.-I., Hasegawa, S., Nagasawa, J., Nagasaki, A., Eguchi, M., Ichinose, T., Tago, K., Okumori, H., Hamatani, K., Takahashi, M., Ogasawara, J., Masushige, S. and Hasegawa, T., Octacosanol affects lipid metabolism in rats fed on a high-fat diet. *Br. J. Nutr.*, **73**(3), 433-441 (1995).

45) Arruzazabala, M. L., Carbajal, D., Mas, R., Garcia, M. and Fraga, V., Effects of policosanol on platelet aggregation in rats. *Thromb. Res.*, **69**, 321-327 (1993).

46) Stusser, R., Batista, J., Padron, R., Sosa, F. and Pereztol, O., Long-term therapy with policosanol improves treadmill exercise-ECG testing performance of coronary heart disease patients. *Int. J. Clin. Pharmacol. Ther.*, **36**, 469-473 (1998).

47) Singh, D. K., Li, L. and Porter, T. D., Policosanol inhibits cholesterol synthesis in hepatoma cells by activation of AMP-kinase. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **318**, 1020-1026 (2006).

48) Thippeswamy, G., Sheela, M. L. and Salimath, B. P., Octacosanol isolated from *Tinospora cordifolia* downregulates VEGF gene expression by inhibiting nuclear translocation of NF-kB and its DNA binding activity. *Eur. J. Pharmacol.*, **588**, 141-150 (2008).

49) 大久保剛, 伊東利博, 日比野英彦, ポリコサノール摂取による血中アルデヒド濃度への影響に関する探索研究. 日本栄養・食糧学会誌, **62**, 305-309 (2009).

50) 橋本博之, セレブロシド (グルコシルセラミド), 米の事典, 光琳, pp. 296-297 (2009).

51) 虎田英之, セラミド, 食品機能素材Ⅲ, シーエムシー出版, pp. 172-175 (2005).

52) Serbinova, E., Kagan, V., Han, D. and Packer, L., Free radical recycling and intramembrane mobility in the antioxidant properties of alpha-tocopherol and alpha-tocotrienol. *Free Radic. Biol. Med.*, **10**, 263-275 (1991).

53) 吉田俊介, 小泉理子, 三浦 豊, 矢ヶ崎一三, トコトリエノールの肝癌細胞浸潤抑制作用の解析. 第63回日本栄養・食糧学会大会講演要旨集, p. 97 (2009).

54) 食品新素材有効利用技術シリーズ No.10, フィチン及びフィチン酸, 菓子総合技術センター (2002).

55) Grases, F., Simonet, B. M., Vucenik, I., Prieto, R. M., Costa-Bauzá, A., March, J. G. and Shamsuddin, A. M., Absorption and excretion of orally administered inositol hexaphosphate (IP-6 or phytate) in humans. *BioFactors*, **15**, 53-61 (2001).

56) Bohn, L., Meyer, A. S. and Rasmussen, S. K., Phytate: impact on environment and human nutrition. A challenge for molecular breeding. *J. Zheijang Univ. Sci. B*, **9**, 165-191 (2008).

57) Vucenik, I. and Shamsuddin, A. M., Protection against cancer by dietary IP6 and inositol. *Nutri. Cancer*, **55**, 109-125 (2006).

58) 食品新素材有効利用技術シリーズ No.9, イノシトール, 菓子総合技術センター (2002).

59) 清水俊雄編, 機能性食品素材便覧, pp. 50-51, 薬事日報社 (2004).

60) 日本薬局方, 第8改正, C-170-C-174, 厚生労働省 (1971).

61) Ogasa, K., Kuboyama, M., Kiyosawa, I., Suzuki, T. and Itoh, M., The content of free and bound inositol in human and cow's milk. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **21**(2), 129-135 (1975).

62) Clements, R. S., Jr. and Darnell, B., *myo*-Inositol content of common foods, development of a high-*myo*-inositol diet. *Am. J. Clin. Nutr.*, **33**, 1954-1967 (1980).

63) Lam, S., McWilliams, A., IeRiche, J., MacAulay, C., Wattenberg, L. and Szabo, E., A phase I study of *myo*-inositol for lung cancer chemoprevention. *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.*, **15**, 1526-1531 (2006).

64) Maeba, R., Hara, H., Ishikawa, H., Hayashi, S., Yoshimura, N., Kusano, J., Takeoka, Y., Yasuda, D., Okazaki, T., Kinoshita, M. and Teramoto, T., *myo*-Inositol treatment increases serum plasmalogens and decreases small dense LDL, particularly in hyperlipidemic subjects with metabolic syndrome. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **54**, 196-202 (2008).

65) Benjamin, J., Levine, J., Fux, M., Aviv, A., Levy, D. and Belmaker, R. H., Double-blind, placebo-controlled, crossover trial of inositol treatment for panic disorder. *Am. J. Psychiatry*, **152**, 1084-1086 (1995).

66) Palatnik, A., Frolov, K., Fux, M. and Benjamin, J., Double-blind, controlled, crossover trial of inositol versus fluvoxamine for the treatment of panic disorder. *J. Clin. Phychopharmacol.*, **21**(3), 335-339 (2001).

67) Fux, M., Levine, J., Aviv, A. and Belmaker, R. H., Inositol treatment of obsessive-compulsive disorder. *Am. J. Psychiatry*, **153**, 1219-1221 (1996).

68) Levine, J., Barak, Y., Gonzalves, M., Szor, H., Elizur, A., Kofman, O. and Belmaker, R. H., Double-blind, controlled trial of inositol treatment of depression. *Am. J. Psychiatry*, **152**, 792-794 (1995).

69) Levine, J., Barak, Y., Kofman, O. and Belmaker, R. H., Follow-up and relapse analysis of an inositol study of depression.

Isr. J. Psychiatry Relat. Sci., **32**, 14-21 (1995).
70) 森山達哉，築野卓夫，新しいタンパク質素材である米糠タンパク質のコレステロール低下効果，油脂，**59**, 83-90 (2006).
71) 田代 操，牧 善輔，米糠蛋白質のアミノ酸組成とトリプシンインヒビター活性，京都府立大学学術報告（理学・生活科学），**30**（B系列），1-5 (1979).
72) Adams, R. and Bockstahler, T. E., Preparation and reactions of *o*-hydroxycinnamic acids and esters. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5346-5348 (1952).
73) Johnson, J. R., In "Organic reactions", John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1942; Vol. 1, Chapter 8, pp. 250-251.
74) Heck, R. F. and Nolley, J. P. Jr., Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.*, **37**, 2320-2322 (1972).
75) Heck, R. F., Palladium-catalyzed vinylation of organic halides. *Org. React.*, **27**, 345-390 (1982).
76) Fujimaki, M., Tsugita, T. and Kurata, T., Fractionation and identification of volatile acids and phenols in the steam distillate of rice bran. *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 1721-1725 (1977).
77) Smart, M. G. and O'Brien, T. P., Observations on the scutellum. III. Ferulic acid as a component of the cell wall in wheat and barley. *Aust. J. Plant Physiol.*, **6**, 485-491 (1971).
78) Fulche, R. G., O'Brien, T. P. and Lee, J. W., Studies on the aleurone layer I. Oonventional and fluorescence microscopy of the cell wall with emphasis on phenol-carbohydrate complexes in wheat. *Aust. J. Biol. Sci.*, **25**, 23-34 (1972).
79) Pussayanawin, V., Wetzel, D. L. and Fulcheeer, R. G., Fluorescence detection and measurement of ferulic acid in wheat milling fractions by microscopy and HPLC. *J. Agric. Food Chem.*, **36**(3), 515-520 (1988).
80) Wetzel, D. L., Pussayawin, V. and Fulcher, R. G., Determination of ferulic acid in grain by HPLC and microspectrofluorimetry. *Dev. Food Sci.*, **17**, 409-426 (1988).
81) Pussayanawin, V. and Wetzel, D. L., High-performance liquid chromatographic determination of ferulic acid in wheat milling fractions as a measure of bran contamination. *J. Chromatogr.*, **391**, 243-255 (1987).
82) Cherney, D. J. R., Patterson, J. A., Cherney, J. H. and Axtell, J. D., Fibre and soluble phenolic monomer composition of morphological components of sorghum stover. *J. Sci. Food Agric.*, **54**, 645-649 (1991).
83) 金子良平，土屋知太郎，米糠油および米胚芽油中の新化合物，工業化学雑誌，**57**，526 (1954).
84) Ishii, T. and Tobita, T., Structural characterization of feruloyl oligosaccharides from spinach-leaf cell walls. *Carbohydr. Res.*, **248**, 179-190 (1993).
85) Fry, S. C., Phenolic components of the primary cell wall. Feruloylated disaccharides of D-galactose and L-arabinose from spinach polysaccharide. *Biochem. J.*, **203**, 493-504 (1982).
86) 石井 忠，植物細胞壁に結合したフェノール酸の構造と役割，バイオサイエンスとインダストリー，**55**, 202-204 (1997).
87) 谷口久次，生体内抗酸化物質とその評価方法，米糠抽出物の抗酸化作用，フェルラ酸の抗酸化作用，月刊フードケミカル，'95/3, 54-58 (1995).
88) Terao, J., Karasawa, H., Arai, H., Nagao, A., Suzuki, T. and Takama, K., Peroxyl radical scavenging activity of caffeic acid and its related phenolic compounds in solution. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **57**, 1204-1205 (1993).
89) Marinova, E. M. and Yanishlieva, N. V., Effect of temperature on the antioxidative action of inhibitors in lipid autoxidation. *J. Sci. Food Agric.*, **60**, 313-318 (1992).
90) Kahnt, G., *Trans-cis*-equilibrium of hydroxycinnamic acids during irradiation of aqueous solutions at different pH. *Phytochem.*, **6**, 755-758 (1967).
91) You, Y., Park, J., Yoon, H. G., Lee, Y. H., Hwang, K., Lee, J., Kim, K., Lee, K. W., Shim S. and Jun, W., Stimulatory effects of ferulic acid on endurance exercise capacity in mice. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **73**, 1392-1397 (2009).
92) Hatfield, R. D., Helm, R. F. and Ralph, J., Synthesis of methyl 5-*O*-trans-feruloyl-α-L-arabinofuranoside and its use as a substrate to assess feruloyl esterase activity. *Anal. Biochem.*, **194**, 25-33 (1991).
93) Yoshida, Y., Kimura, Y. and Adachi, S., Thermal inactivation of immobilized lipase in 1-alcohols. *J. Biosci. Bioeng.*, **102**, 66-68 (2006).
94) Kawamura, Y., Nakanishi, K. and Matsuno, R., Stability of immobilized α-chymotrypsin. *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 488-490 (1981).
95) Yoshida, Y., Kimura, Y., Kadota, M., Tsuno, T. and Adachi, S., Continuous synthesis of alkyl ferulate by immobilized *Candida antarctica* lipase at high temperature. *Biotechnol. Lett.*, **28**, 1471-1474 (2006).
96) Matsuo, T., Kobayashi, T., Kimura, T., Hosoda, A., Taniguchi, H. and Adachi, S., Continuous synthesis of glyceryl ferulate using immobilized *Candida antarctica* lipase. *J. Oleo Sci.*, **57**, 375-380 (2008).
97) Kobayashi, T., Matsuo, T., Kimura, Y. and Adachi, S., Thermal stability of immobilized lipase from *Candida antarctica* in glycerols with various water contents at elevated temperatures. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **85**, 1041-1044 (2008).
98) Tsuchiyama, M., Sakamoto, T., Fujita, T., Murata, S. and Kawasaki, H., Esterification of ferulic acid with polyols using a ferulic acid esterase from *Aspergillus niger*. *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.*, **1760**, 1071-1079 (2006).
99) Matsuo, T., Kobayashi, T., Kimura, Y., Tsuchiyama, M., Oh, T., Sakamoto, T. and Adachi, S., Synthesis of glyceryl ferulate by immobilized ferulic acid esterase. *Biotechnol. Lett.*, **30**, 2151-2156 (2008).
100) Fang, X., Shima, M., Kadata, M., Tsuno, T. and Adachi, S., Suppressive effect of alkyl ferulate on the oxidation of linoleic acid. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 457-461 (2006).
101) Fang, X., Kikuchi, S., Shima, M., Kadata, M., Tsuno, T. and Adachi, S., Suppressive effect of alkyl ferulate on the oxidation of microencapsulated linoleic acid. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **108**, 97-102 (2006).
102) Terada, Y., Kometani, T., Nishimura, T., Takii, H. and Okada, S., Prevention of hesperidin crystal formation in canned mandarin orange syrup and clarified orange juice by hesperidin glycosides. *Food Sci. Technol. Int.*, **1**, 29-33 (1995).
103) 西村隆久，米谷 俊，岡田茂孝，小林善則，福本俊一，ヘスペリジン配糖体によるヘスペリジンの沈殿抑制，日食誌，**45**, 186-191 (1998).
104) 西村隆久，米谷 俊，中江貴司，滝井 寛，岡田茂孝，ヘスペリジン配糖体によるオレンジ果汁飲料中のヘスペリジンの沈殿抑制効果，日食誌，**46**, 389-394 (1999).
105) Kometani, T., Nishimura, T., Nakae, T., Takii, H. and Okada, S., A method for preparation of soluble carthamin, red pigment from aafflower, using glycosyl hesperidin. *Food Sci. Technol. Res.*, **5**, 265-270 (1999).
106) Kim, M., Kometani, T., Okada, S., Shimizu, M., Permiation of

hesperidin glycosides across Caco-2 cell monolayers via the paracellular pathway. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **63**, 2183-2188 (1999).

107) Nakae, T., Kometani, T., Nishimura, T., Takii, H. and Okada, S., Preparation of glyceroglycolipids from pumpkin and their effects on polymorphic transformation of cocoa butter. *Food Sci. Technol. Res.*, **5**, 263-268 (2000).

108) Nakae, T., Kometani, T., Nishimura, T., Takii, H. and Okada, S., Effect of glycolipid fraction on fat bloom in dark and milk chocolates. *Food Sci. Technol. Res.*, **5**, 269-274 (2000).

109) Nakae, T., Kometani, T., Nishimura, T., Takii, H. and Okada, S., Effects of glyceroglycolipids prepared from various natural materials on polymorphic transformation of cocoa butter. *Food Sci. Technol. Res.*, **5**, 320-323 (2000).

110) Kometani, T., Terada, Y., Nishimura, T., Takii, H. and Okada, S., Transglycosylation to hesperidin by cyclodextrin glucanotransferase from an alkalophilic *Bacillus* species in alkaline pH and properties of hesperidin glycosides. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **58**, 1990-1994 (1994).

111) 米谷 俊, 西村隆久, 濱 芳明, 福本俊一, 岡田茂孝, ヘスペリジン配糖体の新しい用途～食品の味質改善について～, 月刊フードケミカル (3月号), 58-65 (2000).

112) Zhao, Z., Egashira, Y. and Sanada, H., Ferulic acid sugar esters are recovered in rat plasma and urine mainly as the sulfoglucuronide of ferulic acid. *J. Nutr.*, **133**, 1355-1361 (2003).

113) Gupta, S., Sukhija, P. S. and Bhatia, I. S., Role of phenolics and phospholipids as antioxidants for ghee. *Milchwissenschaf*, **34**, 205-206 (1979).

114) Mori, H., Kawabata, K., Yoshimi, N., Tanaka, T., Murakami, T., Okada, T. and Murai, H., Chemopreventive effects of ferulic acid on oral and rice germ on large bowel carcinogenesis. *Anticancer Res.*, **19**, 3775-3778 (1999).

115) Hudson, E. A., Dinh, P. A., Kokubun, T., Simmonds, M. S. and Gescher, A. C., Characterization of potentially chemopreventive phenols in extracts of brown rice that inhibit the growth of human breast and colon cancer cells. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.*, **9**, 1163-1170 (2000).

116) Jung, E. H., Kim, S. R., Hwang, I. K. and Ha, T. Y., Hypoglycemic effects of a phenolic acid fraction of rice bran and ferulic acid in C57BL/KsJ-db/db mice. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 9800-9804 (2007).

117) Ardiansyah, Ohsaki, Y., Shirakawa, H., Koseki, T. and Komai, M., Novel effects of a single administration of ferulic acid on the regulation of blood pressure and the hepatic lipid metabolic profile in stroke-prone spontaneously hypertensive. *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 2825-2830 (2008).

118) Jin, Y., Yan, E. Z., Fan, Y., Zong, Z. H., Qi, Z. M. and Li, Z., Sodium ferulate prevents amyloid-beta-induced neurotoxicity through suppression of p38 MAPK and upregulation of ERK-1/2 and Akt/protein kinase B in rat hippocampus. *Acta Pharmacol. Sin.*, **26**, 943-951 (2005).

119) Yan, J. J., Cho, J. Y., Kim, H. S., Kim, K. L., Jung, S., Huh, S. O., Suh, H. W., Kim, Y. H. and Song, D. K., Protection against beta-amyloid peptide toxicity *in vivo* with long-term administration of ferulic acid. *Br. J. Pharmacol.*, **133**, 89-96 (2001).

120) (独)農業・食品産業技術総合研究機構 生物系特定産業技術研究支援センター 新技術・新分野創出のための基礎研究推進事業「自然な睡眠覚醒調節作用を持つ天然素材の探索に関する研究」研究成果報告書 p. 49, (財)大阪バイオサイエンス研究所編 (2009).

121) Wiboonsirikul, J., Kimura, Y., Kadota, M., Morita, H., Tsuno, T. and Adachi, S., Properties of extracts from defatted rice bran by its subcritical water treatment. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 8759-8765 (2007).

122) Hata, S., Wiboonsirikul, J., Maeda, A., Kimura, Y. and Adachi, S., Extraction of defatted rice bran by subcritical water treatment. *Biochem. Eng. J.*, **40**, 44-53 (2008).

123) Wiboonsirikul, J., Kimura, Y., Kanaya, Y., Tsuno, T. and Adachi, S., Production and characterization of functional substances from a by-product of rice bran oil and protein production by a compressed hot water treatment. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **72**, 384-392 (2008).

124) Wiboonsirikul, J., Hata, S., Kimura, Y., Tsuno, T. and Adachi, S., Production of functional substances from black rice bran by its treatment in subcritical water. *LWT-Food Sci. Technol.*, **40**, 1732-1740 (2007).

125) Wiboonsirikul, J., Khuwijitjaru, P., Kimura, Y., Morita, H., Tsuno, T. and Adachi, S., Production optimization of the extract with high phenolic content and radical scavenging activity from defatted rice bran by subcritical water treatment. *Jpn. J. Food. Eng.*, **8**, 311-315 (2007).

126) Wiboonsirikul, J., Sakai, Y., Hosoda, A., Morita, H., Kimura, Y., Taniguchi, H., Tsuno, T. and Adachi, S., Mutagenicity of the extract from defatted rice bran by subcritical water treatment. *Jpn. J. Food Eng.*, **9**, 75-78 (2008).

127) Khuwijitjaru, P., Nualchan, P. and Adachi, S., Foaming and emulsifying properties of rice bran extracts obtained by subcritical water treatment. *Silpakorn U. Sci. Technol. J.*, **1**, 7-12 (2007).

128) Jeyashoke, N., Chiou, T.-Y., Neoh, T. L., Murayama, Y., Kobayashi, T. and Adachi, S., Effect of temperature-rising rate on the antioxidative ability of the defatted rice bran extract obtained by subcritical water treatment. *Food Sci. Technol. Res.*, **16**, 197-200 (2010).

129) Murayama, Y., Neoh, T. L., Kobayashi, T. and Adachi, S., Production of emulsifying and antioxidative substances from defatted rice bran by two-step subcritical water treatment. *Jpn. J. Food Eng.*, **10**, 107-114 (2009).

130) Wiboonsirikul, J., Nakazawa, R., Kobayashi, T., Morita, H., Tsuno, T. and Adachi, S., Suppression of the oxidation of methyl linoleate encapsulated with the extract from defatted rice bran by a compressed hot water treatment. *Eur. Food Res. Technol.*, **228**, 109-114 (2008).

131) Habeych, E., van der Goot, A. J., Boom, R. and Adachi, S., Compatibilization of starch-zein blends under shear flow. Abstract of 5th International Symposium on Food Rheology and Structure, Zurich (2009).

(平成24年4月13日受理)