

酵素を利用した高ポリフェノール含有柿酢の試作

田中 健^{*1)}、清水浩美^{*2)}、松澤一幸^{*2)}

Trial production of the high polyphenol-containing *Kaki* vinegar by using enzyme

TANAKA Takeshi^{*1)}, SHIMIZU Hiromi^{*2)} and MATSUZAWA Kazuyuki^{*2)}

In this paper, a new method for manufacturing Japanese persimmon (*Kaki*) vinegar which contains of high content polyphenol is proposed by using the raw materials of *Fuyu Kaki* which is a nonastringent (sweet) *Kaki* and *Tone Kaki* which is an astringent *Kaki*, and the high content polyphenol of *Kaki* vinegar is obtained by the acetic acid fermentation of *Kaki* wine mash with adding several enzymes. It has been cleared that the polyphenol content of the acetic acid fermentation in the proposed manufacturing method becomes 5~10 times higher than that in the usual *Kaki* vinegar manufacturing method, and the increase of the content is more reinforced with adding enzymes such as the tannase, the cellulase, and the newlase.

1. 緒言

タンニンには植物に含まれ、ベンゼン環上に複数のフェノール性水酸基をもつポリフェノールの一種で、蛋白質や塩基性化合物などと難溶性の結合体を生じるものの総称である¹⁻³⁾。タンニンの分布は極めて広く、植物中では未熟な果実や種子、生長の盛んな部位や虫嚢等に多量に蓄積されている。タンニンはその性質から、染色、インクの製造、医薬品等に広く利用されている。タンニンの生物活性については収斂、止瀉作用、抗菌、抗ウイルス、窒素代謝改善作用、抗精神作用、抗酸化作用、抗腫瘍作用、抗発癌作用、抗 AIDS 作用などのほか、アンジオテンシン変換酵素、プロテインキナーゼ C、トポイソメラーゼ I、II、スクアレノキスシクシダーゼ等の種々の酵素類の阻害作用など多くの研究がある¹⁻¹⁴⁾。生薬としてはゲンノショウコ、モッコクシ、ゴバイシ、キンミズヒキ、アカメガシワ、カキシブなどは古くから用いられている。タンニンは一般に苦みを有するが、ゲンノショウコから単利された主成分のゲラニンは、刺激が弱く渋味をほとんど感じさせないタンニンである。また、タンニンは、その化学構造から加水分解型タンニン、縮合型タンニン、および C-グルコシルフラボノイド型に分類され、緑茶タンニンや柿タンニンは不溶性の縮合型タンニンに分類される。その中でも秋の味覚として親しまれている柿には多くのタンニンが含まれており、柿渋は日本の民族薬の一つで、高血圧、夜尿症、凍傷、かぶれ、外傷などに用いる。最も多い用途は日本酒の濁り取りで、また友禅染の型作り、器具の塗装などにも用いられる。柿蒂はしゃくり止めの薬として、民間でも漢方処方にも用いられている。このような有効なタンニンも柿を原料として柿酢を製造する場合、柿には多くのタンニンが含まれているにもかかわらず、柿酢になるとタンニン含量は少

量となり、製造工程中に大部分が沈殿除去されてしまう。柿タンニンは大部分が縮合型であるが部分的にガロイル化されたもので、エステル結合した部位は、アルカリ、酸、酵素などで加水分解され水溶性となる。そこで、酵素を用いて、エステル結合を切断し水溶性タンニンを増やして、ポリフェノール濃度の高い柿酢を試作した。

2. 調査方法

2.1 試薬・酵素・酵母等

試薬は和光純薬工業株式会社製、リン酸、タングステン酸ナトリウム・二水塩、リンモリブデン酸、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、エタノール、硫酸銅、硫酸カリウム、以上特級、硝酸は有害金属測定用、0.05mol/L 硫酸、0.1mol/L 塩酸は容量分析用、メタ重亜硫酸カリウムは食品添加物を用いた。ポリフェノール標準品には東京化成工業株式会社製 D-(+)-カテキン、和光純薬製没食子酸、タンニン酸は米山薬品工業製を用いた。

柿ポリフェノールの測定にはタンニン酸を 100℃で一夜乾燥したものを標準品とした。

ポリフェノール測定用 Folin-Denis 試薬はタングステン酸ナトリウム・二水塩 25g にリンモリブデン酸 5.0g、リン酸 12.5ml、水 188ml 加えて 2 時間還流煮沸後、1L にしたものを使用した。

酵素は柿の液化に用いるペクチナーゼはヤクルト薬品工業株式会社製のマルセチム A、柿タンニンの水溶化に用いるタンナーゼはキッコーマン株式会社のタンナーゼ KTFH (500U/g)、天野エンザイム株式会社の蛋白質分解酵素プロテアーゼのニューラーゼ F3G、セルロース分解酵素セルラーゼのセルラーゼ T「アマノ」4、デンプン糖化酵素グルコアミラーゼのグルクザイム AF6 を使用した。

*1) 食品・毛皮革技術チーム (現 奈良県保健環境研究センター) *2) 食品・毛皮革技術チーム

酵母は日本醸造協会ワイン4号を用いた。静置発酵酢酸菌はうばをミヅホ俵から提供を受けたものを使用した。

2.2 試料

酵素等の効果を調べるための試料として奈良県果樹振興センターから提供を受けた冷凍富有柿及び炭酸脱渋した冷凍刀根柿を使用した。富有柿は重さ260g前後と大粒で、糖度も高く、炭酸脱渋刀根柿も同様に大粒で、糖度も高く、可溶性タンニンが少ない柿であった。また、高ポリフェノール製造用の柿は、(株)パンドラファームから提供を受けたものを使用した。今年秋に収穫されたばかりの重さ150g前後のやや小粒の富有柿、刀根柿及び炭酸脱渋刀根柿であった。

2.3 分析

アルコール発酵では柿ワインのでき具合とポリフェノール濃度の変化を調べるために、pH、Brix、アルコール濃度、ポリフェノール濃度を適宜測定した。酢酸発酵では酢のでき具合とポリフェノール濃度の変化を調べるために、pH、Brix、酸度、ポリフェノール濃度を適宜測定した。ポリフェノール濃度の測定では、必要に応じて、3000rpm、15分間遠心分離後、上澄水を検液とした。

2.4 柿ワインと柿酢の製造

柿ワイン：冷凍柿の種と蒂を除いたものに、液化酵素ペクチナーゼ0.1%、殺菌のためにメタ重亜硫酸カリウム(メタカリ)0.1%を加えたものをミキサーでホモジナイズしたものに、あらかじめ協会酵母ワイン4号(W4)を培養した培養液200mlを10mlずつに分取し、3500rpmで10分間遠心分離後、沈殿した10ml分の酵母を水で懸濁して加えた。

室温で放置し、アルコール発酵した。また、酵素等の効果を調べるために仕込み時に加熱処理や酵素、水、ブドウ糖を適宜加えた。

柿酢：出来た柿ワインをろ過したもの、又はろみそのままのものに種酢を加え、うばを浮かせ、32℃から35℃の恒温室で酢酸発酵させた。酸度が上がらなくなった時点でうばを取り除き、7000rpmで10分間遠心分離し、ろ過後、80℃、15分間加熱殺菌して柿酢とした。

2.5 酵素等の効果

柿タンニンは大部分が縮合型であるが、縮合型タンニンの中にも一部エステル結合している部位があり、酵素等により加水分解され、水溶性タンニンが遊離される。そこで、酵素を用いて、水溶性タンニンの増加を調べた。

2.5.1 タンナーゼの効果

柿ワイン：重量比で種と蒂を除いた富有柿1にペクチナーゼ0.1%、メタ重亜硫酸カリウム(メタカリ)0.1%、ブド

ウ糖15%、水1.5加えたものに、タンナーゼを0、0.05%、0.20%、1.0%となるようにそれぞれ加えてミキサーでホモジナイズした。そこに、培養した酵母を水で懸濁して加えた。室温で21日間アルコール発酵した。

柿酢：酸度5.0、ポリフェノール60.7mg/100mlの種酢を容量比で10%の25mlを加え、うばを浮かせ29日間静置発酵した。

2.5.2 クロロゲン酸エステラーゼ、クエン酸、加熱処理の効果

柿に富有柿と渋柿の刀根柿を用いた。仕込み割合は2.5.1とほぼ同様であるが、ペクチナーゼ及びメタカリは0.05%とした。またクロロゲン酸エステラーゼやクエン酸、加熱処理の効果も見るために、Table 1に示した酵素及び試薬を加えた。さらに、酢酸発酵時にタンナーゼ、クロロゲン酸エステラーゼ、クエン酸をアルコール発酵仕込み時の半分量を追加した。

Table 1 Added percentage volumes of enzymes and others in each sample of alcohol fermentation

	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)
No.1,6	0.05	0.05	0	0	0
No.2,7	0.05	0.05	0.05	0	0
No.3,8	0.05	0.05	0.05	0.05	0
No.4,9*	0.05	0.05	0.05	0	0
No.5,10	0.05	0.05	0.05	0	0.5

Enzyme and others

A: Macerozyme A (pectinase 20%)

B: Potassium metabisulfite

C: Tannase KTFH (500U/g) (tannase 1%)

D: Chlorogenate esterase (5%)

E: Citric acid

* heat treated at 85℃ for 10min

C,D,E: after alcohol fermentation, the half volume of the enzymes at the beginning of alcohol fermentation is added for each sample.

2.5.3 セルラーゼ、ニューラーゼの効果

柿に富有柿と渋柿の刀根柿を用いた。仕込み割合は2.5.1とほぼ同様であるが、ペクチナーゼ及びメタカリは柿重量の0.05%とした。Table 2に酵素等の添加量を示した。

2.6 高ポリフェノール柿酢の製造

2.6.1 製造法の検討

ポリフェノール濃度を高くするために原料は柿100%とし、2.5の結果から酵素を使用して脱渋刀根柿のワインもろみを酢酸発酵させたもの、脱渋しない刀根柿からワインを造り、種酢にワインを逐次追加した方法を検討した。

2.6.2 飲用柿酢の製造

高ポリフェノール柿酢を飲用に供するために、富有柿の柿汁を加えて酸度を調整し、飲用に適するかを検討した。

Table 2 Added percentage volumes of enzymes and others in each sample of alcohol fermentation

	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)
No.11,15	0.05	0.05	0	0	0
No.12,16	0.05	0.05	0.05	0	0
No.13,17	0.05	0.05	0.05	0.10	0
No.14,18	0.05	0.05	0.05	0.10	0.10

Enzyme and others

A: Macerozyme A (pectinase 20%)

B: Potassium metabisulfite

C: Tannase KTFH (500U/g) (tannase 1%)

D: Cellulase T "Amano" (cellulase 16%)

E: Newlase F (Lipase 40%, protease 40%)

3. 結果及び考察

3.1 酵素等の効果

新鮮な実試料を用いた高濃度ポリフェノール柿酢を製造するために、冷凍柿を用いて、酢の製造条件とタンナーゼ等の効果を調べた。

3.1.1 タンナーゼの効果

タンナーゼは柿タンニンに一部含まれる加水分解型タンニンのエステル結合を切断し、水溶性タンニンを増加させる。そこで、柿酢製造時のアルコール発酵及び酢酸発酵でのタンナーゼの効果調べた。アルコール発酵時のアルコール濃度の変化を Fig.1 に示した。アルコール発酵は順調に進行し、タンナーゼの添加の有無にかかわらず約1週間で6.45~6.75%と最高濃度を示した。続く酢酸発酵ではタンナーゼ0.2%添加の酸度が4.4%と幾分低かった。35°Cの恒温室に静置するので、うばが完全に形成するまでのアルコールの揮散が多かったのかもしれない。これ以外は酢酸発酵も順調で酸度5.3~5.5%となった。アルコール発酵、酢酸発酵も少量の種酢であったが比較的順調に終了した。ポリフェノール濃度はアルコール発酵時には7日目でタンナーゼ添加群が僅かに高濃度を示したが、21日後には差はなかった。酢酸発酵時にはアルコール発酵終了時よりも増加するものの、飛躍的な増加は認められなかった。しかし、酵素を添加した場合、無添加と比較して、すべての添加量で増加し、酵素の効果が見られたが、添加量とポリフェノールの増加量とに相関はなかった。また、酢酸発酵時には仕込み時の濃度に対して21日目で、タンナーゼ無添加で

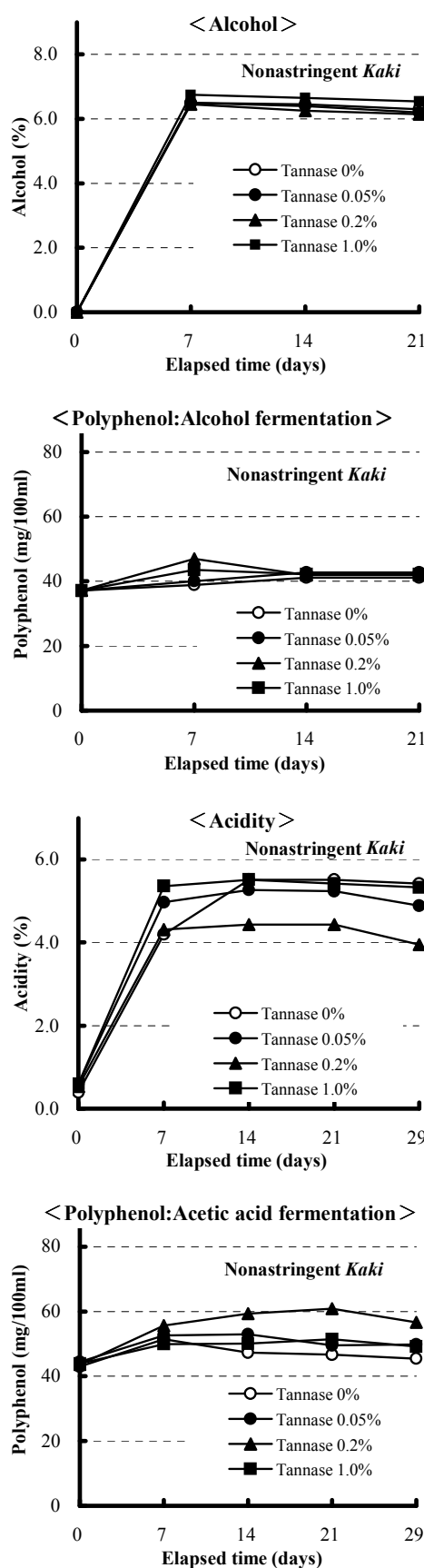


Fig. 1 Changes of alcohol, acidity and polyphenol contents in production process of wine and vinegar from nonstringent Kaki.

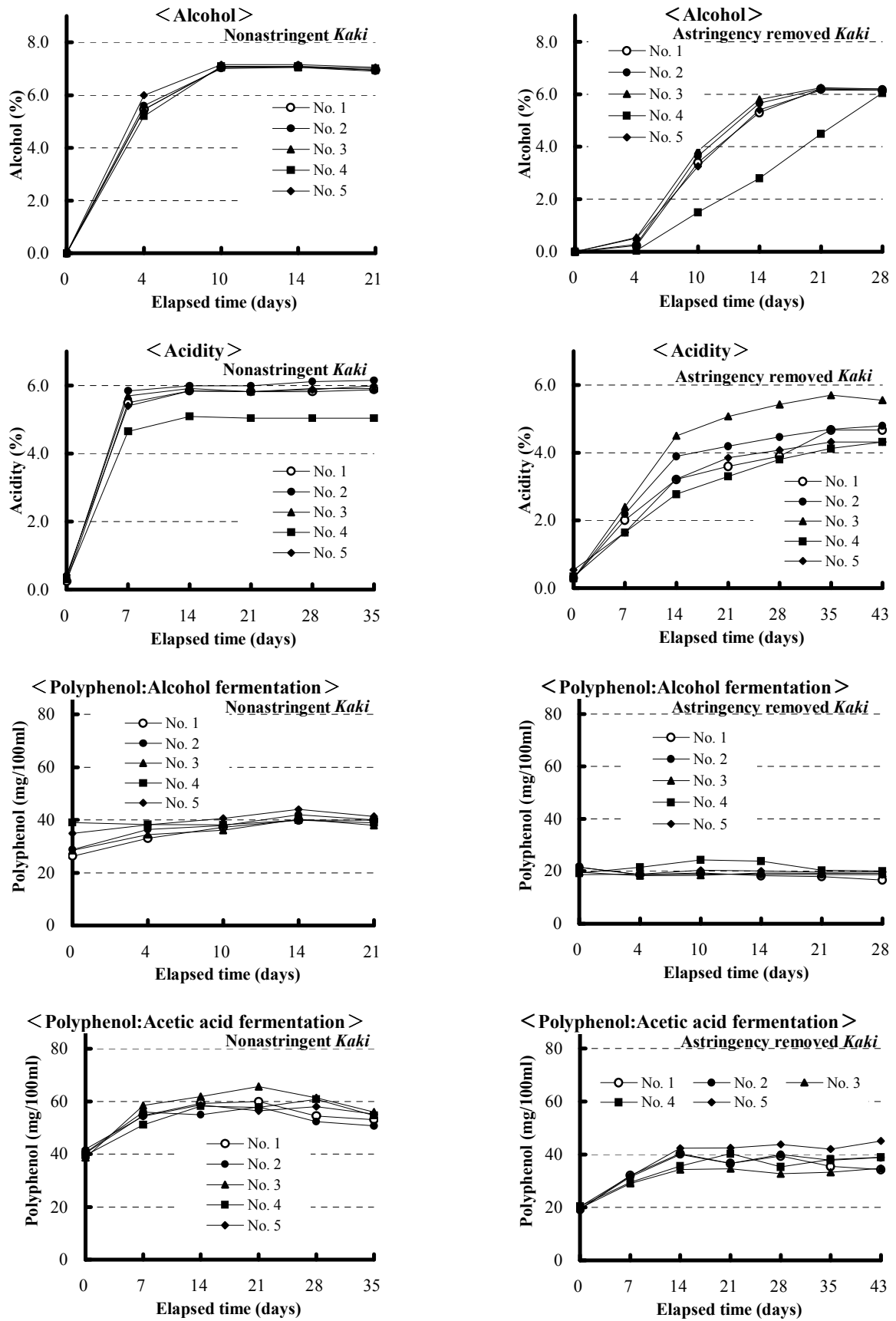


Fig. 2 Changes of alcohol, acidity and polyphenol contents in production of wine and vinegar from nonastringent and astringency removed Kaki

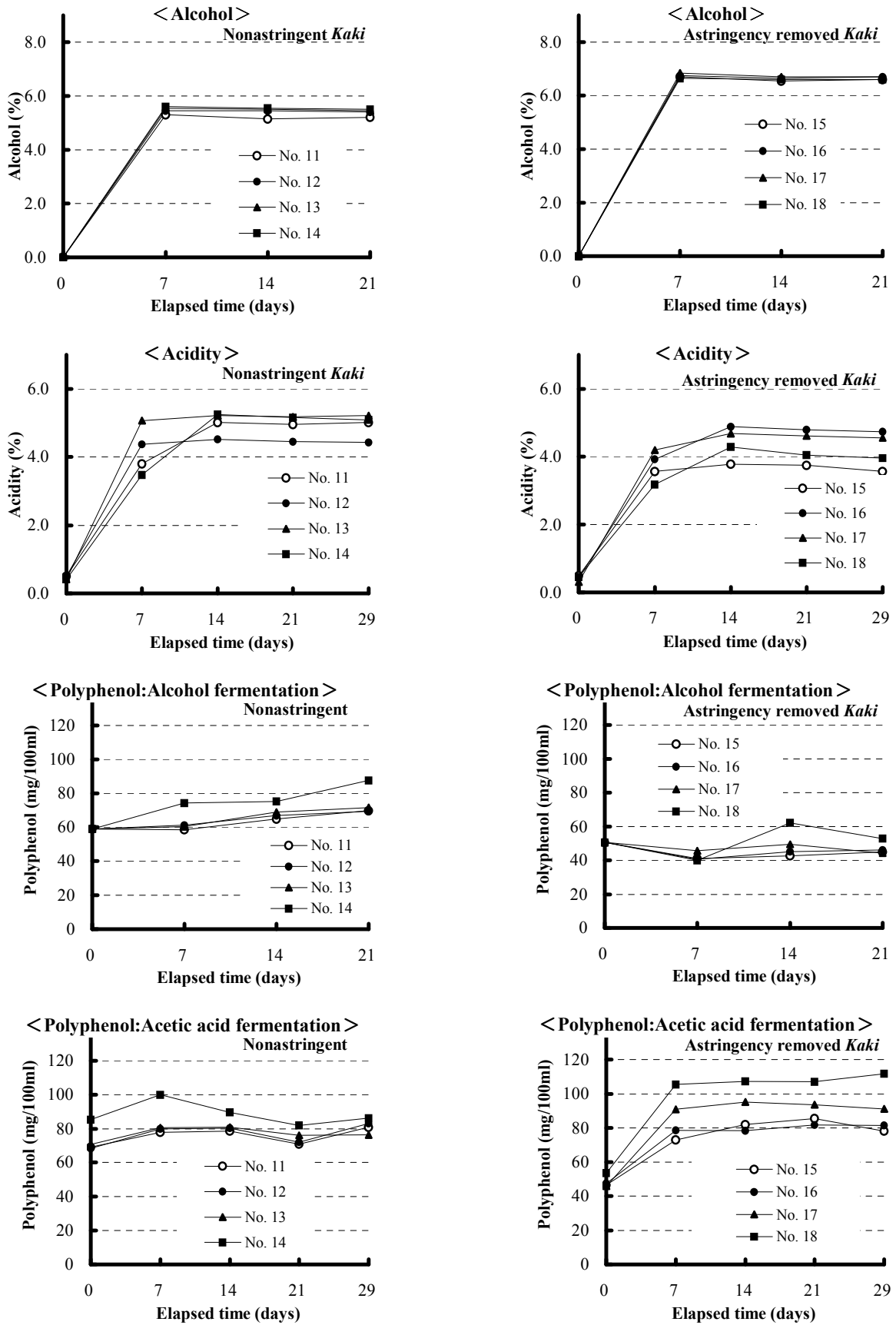


Fig. 3 Changes of alcohol, acidity and polyphenol contents in production of wine and vinegar from nonastringent and astringency removed Kaki

42.9mg/100ml から 46.7mg/100ml で 1.09 倍、0.05%添加で同様に 44.4 から 49.5 で 1.11 倍、0.2%添加で 43.6 から 60.9 で 1.40 倍、1.0%添加で 43.9 から 51.4 で 1.17 倍と増加した。しかし、濃度にはピークがあり、酢酸発酵がほぼ終了した時点で最も高濃度で、それ以後は増加しなかった。これらのことから、ポリフェノール濃度を高濃度に維持するためには、タンナーゼの添加は勿論であるが、ワインもろみそのまま酢酸発酵し、酸度が最も高い時点で酢酸発酵を終えるのが望まし事がわかった。

3.1.2 クロロゲン酸エステルゼ、クエン酸、加熱処理の効果

柿に含まれる酵素であるポリフェノールオキシダーゼは水溶性ポリフェノールを酸化し重合させ不溶化を促進すると考えられている¹⁵⁾。この酵素は加熱や酵素内の銅を遊離させると不活化することが知られている。従って、この酵素の働きを止めるために、80℃で加熱した場合と銅の剥離にクエン酸を加えてその効果を調べた。また、タンニン加水分解するタンナーゼと同じ加水分解酵素であるクロロゲン酸エステルゼはポリフェノールの一種で褐変や苦みの原因であるクロロゲン酸のエステル結合を加水分解するので、タンニンの加水分解にタンナーゼの補強効果があるかを調べた。結果を Fig.2 に示した。アルコール濃度は富有柿では No.1 の酵素無添加、No.2 のタンナーゼ 0.15%、No.3 のタンナーゼ 0.15%+クロロゲン酸エステルゼ 0.15%、No.4 の 80℃、10 加熱+タンナーゼ 0.15%、No.5 のタンナーゼ 0.15%+クエン酸 0.5%で差はほとんどなく、約 7 でその範囲は 6.95%~7.05%であった。渋柿で炭酸脱渋した刀根柿では約 6.1%となった。酢酸発酵で酢酸は富有柿で No.4 の 80℃、10 分間加熱した場合に 5.0%であったが、それ以外では約 6%となった。刀根柿ではばらつきが見られ、No.1 で 4.7%、No.2 で 4.8%、No.3 で 5.5%、No.4 で 4.3%、No.5 で 4.3%であった。ポリフェノール濃度は、富有柿ではアルコール発酵時で No.1~No.5 で差はほとんどなく、No.3 のタンナーゼ+クロロゲン酸エステルゼ添加がやや高かったが刀根柿では No.4 の 85℃、10 分間加熱が 10 日、14 日目でやや高い傾向を示したが 28 日後には差はほとんどなくなっていた。酢酸発酵時には富有柿、刀根柿共に急激にポリフェノール濃度が上昇した。その中で富有柿では No.3 が高く、クロロゲン酸エステルゼのタンナーゼ補強効果があったと考えられるが、刀根柿ではクロロゲン酸エステルゼの補強効果はなく、No.5 のタンナーゼ+クエン酸が高い傾向にあった。富有柿と刀根柿では異なる結果が得られた。

3.1.3 セルラーゼ、ニューラーゼの効果

結果を Fig.3 に示した。アルコール発酵は、酵素の添加の有無に関わらず、富有柿で 5.2~5.5%、平均 5.4%となっ

た。刀根柿で 6.6~6.7%、平均 6.7%であった。アルコール濃度の違いは、仕込み時の Brix が富有柿で 11.1、刀根柿で 12.2 と刀根柿の糖度が高かったためと考えられる。

酢酸発酵は富有柿では No.12 で酸度 4.4 と低かったが、他はアルコール濃度と同様に酵素の有無に関わらずほぼ同じで酸度 5~5.2%、平均 5.1%であった。刀根柿はアルコール濃度では差はなかったが、酢酸発酵では酸度は 3.6~4.7%と差が認められた。酢酸発酵時に加えた種酢の量が 10%と少ないことも影響していると思われる。種酢が少ないと、うばの形成が遅く、アルコールの揮発量も多くなると考えられる。しかし、原因はそれだけとは考えにくく刀根柿は富有柿と比較して酸度がばらつく傾向が認められた。

ポリフェノールはアルコール発酵で富有柿、刀根柿共にタンナーゼのみを添加した No.12、No.16 は酵素無添加の No.11、No.15 と差はないが、No.14、No.18 のタンナーゼ+セルラーゼ+ニューラーゼの添加群では酵素無添加 80.9mg/100ml、の 1.1~1.4 倍高濃度となった。酢酸発酵では富有柿では No.14、刀根柿では No.18 と No.17 のタンナーゼ+セルラーゼも酵素無添加より高値となった。セルラーゼ、ニューラーゼにタンナーゼの強化作用が認められた。従って、タンナーゼ+セルラーゼ+ニューラーゼの添加はアルコール発酵、酢酸発酵時の両方に効果のあることがわかった。また、酢酸発酵では急激なポリフェノール濃度の上昇が見られるが、この傾向は酵素無添加でも認められ、柿タンニンに一部含まれる加水分解型タンニンのエステル結合が、多量の酢酸で加水分解されたためと考えられる。この効果はアルコール発酵のもろみをそのまま酢酸発酵すると大きい。もろみ固形分に含まれる加水分解型タンニンの加水分解により、水性となるためと考えられる。この効果は酵素によって増強されることが明らかとなった。従って、低濃度の原料から高濃度ポリフェノールの柿酢とするためには、仕込み原料に酵素を加え、柿アルコールのもろみをそのまま酢酸発酵する方法が有効であることがわかった。

3.2 高ポリフェノール含有柿 100%柿酢の製造

3.2.1 製造方法の検討

高ポリフェノール柿酢を製造するために脱渋刀根柿を使用した方法と脱渋しない刀根柿を使用した二通りの方法を検討した。脱渋刀根柿を使用する方法は、2.4 に従って、ペクチナーゼ及びメタカリを 0.05%加え、ホモジナイズしたものに、W4 酵母を加え、15~20℃でアルコール発酵を行い、アルコール濃度が約 5%となったものに種酢を容量比で 10~20%加え、酢酸発酵させた。結果を Fig.4 に示した。

酵素を加えない場合でも、ワインもろみそのまま酢酸発酵させると、ポリフェノール濃度は 750mg/100ml 程度まで上昇した。しかし、酢酸発酵開始から 10 日以降には、緩やか

なポリフェノール濃度の減少が認められた。酵素を加えた場合には、この減少を緩やかにすることが可能であった。

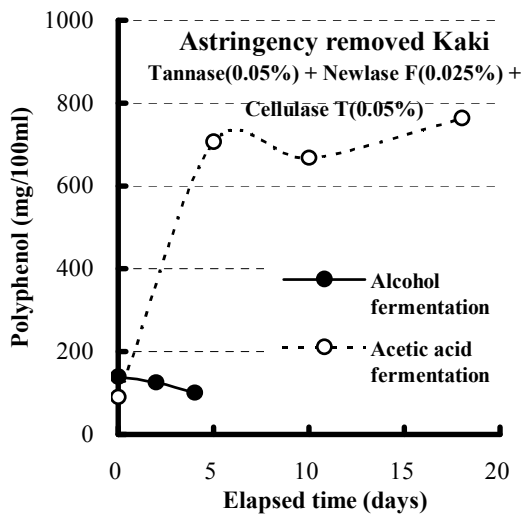
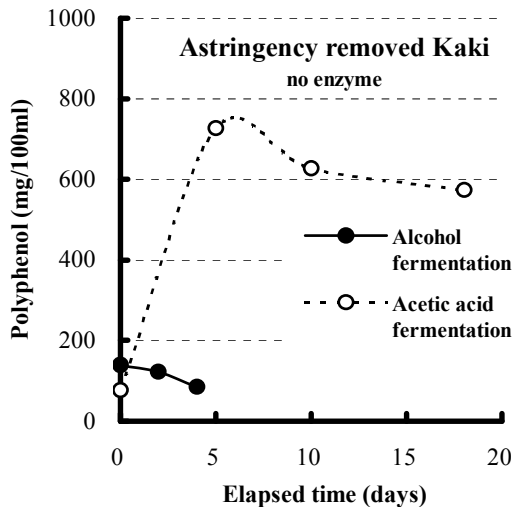


Fig. 4 Changes of polyphenol contents in production process of wine and vinegar from astringency removed Kaki.

脱渋しない刀根柿を用いる方法は、刀根柿を 2.4 に準じてアルコール発酵させ、アルコール濃度が約 5%となったところで、80℃で 15 分間火入れを行い、濾過し、ワインを保存する。次いで、種酢(酸度 6.8、ポリフェノール濃度 129~149mg/100ml)にこのワインを容量比で 1:0.5 の割合で加え、酸度の測定から、酢酸発酵が進んでいる事を確認し、逐次 1.5 容量ワイン(Brix 9.3, アルコール 4.7%、ポリフェノール 900mg/100ml) を加えて酢酸発酵をさせた。結果を Fig.5 に示した。ポリフェノール濃度が 600mg/100ml 以上の柿酢を製造することが出来た。ポリフェノール濃度がもっと高い柿ワインを用いるとさらに高濃度の柿酢の製造が可能である。なお、種酢に対して最初に 1:1 の割合でワインを加えても十分酢酸発酵した。また、今回は種酢に富有柿から造った柿酢を使用した、種酢の原料は富有柿、刀根

柿どちらでも良いが、刀根柿を使用すると、種酢のポリフェノール濃度は富有柿よりも高いことから、高ポリフェノールの柿酢を得やすいかも知れない。

3.2.2 飲用柿酢の試作

収穫後間もない小粒で可溶性タンニンが多く含まれている新鮮な刀根柿を使用して脱渋したもの、しないものについての検討を行い、ポリフェノール濃度が 600mg/100ml 以上の柿酢を製造できたが、酸度が 5~6 と高く、そのまま飲用するには酸度が高いため、甘みを持たせ、まろやかな味とするために、甘柿である富有柿の柿汁を混合した。柿酢 1 に柿汁 1 を加えたところ、酸度 3、brix が 14、ポリフェノール 300mg/100ml 程度でポリフェノール濃度が高いにも関わらず比較的飲用しやすい柿酢を製造することが出来た。

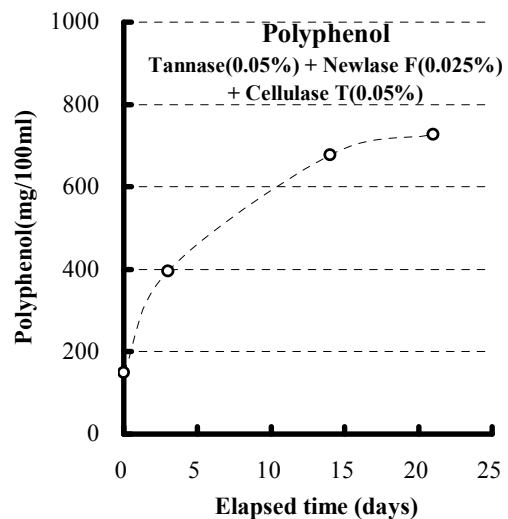
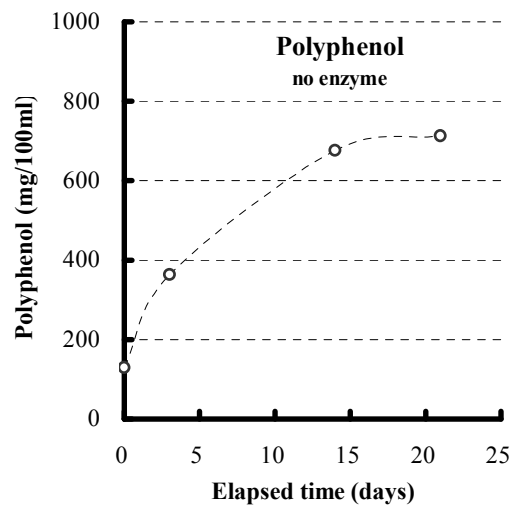


Fig. 5 Changes of polyphenol contents in production process of wine, vinegar from nonastringency Kaki and astringency removed kaki wine was one by one added to manufactured vinegar.

3.3 今後の課題と問題点

高ポリフェノール含有柿酢を製造するために、酵素等の効果を検討した。その結果、水溶性ポリフェノールの少ない富有柿を用いて高ポリフェノール柿酢とするためには、酵素を使用して、ワインもろみそのまま酢酸発酵させる方法が有効であった。また、炭酸脱渋した刀根では、酵素の使用の効果が富有柿よりも大きく、ポリフェノール濃度を上昇させるのに有効なことが明らかとなった。しかし、今回、使用した柿は粒も大きく、糖度も高く、可溶性タンニンが最も少ない柿と考えられる。高ポリフェノール柿酢を製造する場合には原料柿のポリフェノール濃度が比較的高い時期のものを用いる必要がある。また、柿 100%の高ポリフェノール柿酢を製造するために、柿ワインのアルコール濃度を約 5%として酢酸発酵させた。アルコール濃度が 5%程度ならば希釈することなしに酢酸発酵もスムーズであるが、アルコール発酵をそのまま放置するとアルコール濃度が 10%程度となり、そのままではアルコール濃度が高く酢酸発酵しない。また、アルコール濃度が 5%程度で酢酸発酵させても、もろみそのまま酢酸発酵する場合、種酢の量が 10%以下では、種酢を加えてもアルコール発酵が止まらず、酢酸発酵と同時に進行し、酸度が高く、甘みのない柿酢が出来ることがしばしばあり、種酢は 20%が必要であった。種酢は少なく酢酸発酵が可能ならば操作がしやすいことから、アルコール濃度が、加熱などしないで 5%程度で止める方法があれば便利である。アルコール耐性の弱い酵母の使用も良いかも知れないが、今後の検討事項かも知れない。

4. 結言

1. 冷凍した甘柿である富有柿、脱渋刀根柿を用いて高ポリフェノール化を検討したところ、アルコール発酵後のもろみをそのまま酢酸発酵すると、富有柿では約 1.5 倍、脱渋刀根柿では約 2 倍の濃度となり、この効果はタンナーゼ、セルラーゼ、ニューラーゼ等の酵素を使用することによって増強することが明らかとなった。
2. 新鮮な実試料である刀根柿を使用して、ポリフェノール濃度が 600mg/100ml 以上で、市販柿酢の 5~10 倍濃度の柿酢を製造する方法を開発することができた。また、柿汁を加えて酸度及び糖度を調整することによって飲用しやすい柿酢の製造が可能であった。

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構の地域イノベーション創出総合支援事業重点地域研究開発推進プログラム平成 19 年度「シーズ発掘試験」の一環として行った。

参考文献

- 1) 横江一郎、北中進編：「医療を指向する天然医薬品科学」、廣川書店、222-227,2005
- 2) 奥田拓男編：「天然薬物・生薬学」、廣川書店、92-107,2002
- 3) 原田正敏編：「薬理活性物質 [I]」、廣川書店、209-229,1989
- 4) Al-Ayyoubi S., Gali-Muhtasib H., Mol. Carcinog., 46(3), 176-186(2007)
- 5) Naus PJ., Henson R., Bleekwr G, et al., J. Hepatol., 46(2), 222-229(2007)
- 6) Andrade RG Jr., Ginana JS., Lopes GK., et al., Biochimie., 88(9), 1287-1296(2006)
- 7) Taffetani S., Ueno Y., Meng F., et al., Am. J. Pathol., 166(6), 1671-1679(2005)
- 8) Tanimura S., Kadomoto R., Tanaka T., et al., Biochem. Biophys. Res. Commun., 330(4), 1306-1313(2005)
- 9) Ono K., Hasegawa K., Naiki H., Yamada M., Biochem. Biophys. Acta., 1690(3), 193-202(2004)
- 10) Isenburg JC., Simionescu DT., Vyavahare NR., Biometerials., 26(11), 1237-1245(2005)
- 11) Riedl KM., Hagerman AE., J. Agric. Food Chem., 49(10), 4917-4923(2001)
- 12) Nam S., Smith DM., Dou QP., Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev., 10(10), 1083-1088(2001)
- 13) Lopes GK., Schulman HM., Hermes-Lima M., Biochim. Biophys. Acta., 1472(1-2), 142-152(1999)
- 14) Das M., Bickers DR., Mukhtar H., Int. J. Cancer., 43(3), 468-470(1989)
- 15) 村田容常、本間清一：日本食品化学工学会誌：45(3)、177-185、(1998)