食品産業におけるキチン・キトサンの高度利用

徳 安 健*

Utilization of Chitin and Chitosan in Food Industry

Ken TOKUYASU*

* National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Kannondai 2-1-2, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8642

1. はじめに

健康食品市場を中心に“キチン・キトサン”という言葉が定着しつつあるが、キチンはN-アセチル-D-グルコサミンが β -1, 4結合で重合した直鎖状の多糖である。一方、キトサンはキチンの側鎖であるN-アセチル基の大部分が脱離し、遊離アミノ基を有する、希酸可溶性の多糖である。工業的には、キチンはカニ・エビの殻より除蛋白、脱塩工程を経て調製され、キトサンはキチンをさらに濃アルカリ溶液中で脱アセチル化処理することにより製造されている(図1)。キトサンはその遊離アミノ基が水溶液中でプラスに荷電し、ポリカチオンとしての性質を示すことから、汚泥凝集剤、清澄剤としての用途を中心に使用されてきた¹⁾。一方、1990年代になると、キトサンの食品素材としての市場が急激に拡大し、健康食品として広く一般に知られる様になった²⁾(表1)。本稿では、キチン・キトサンに関して、食品産業及びそれを取り巻く分野における活用状況について概説し、さらに現在精力的に研究されつつある分野について紹介する。

2. キチン・キトサンの製造

カニ、エビの大量消費国である我が国では、その加工工程における廃棄物として甲羅や脚等の殻が大量に発生する。しかし、キチンを製造する目的で利用されているものはその一部にすぎず、大部分は廃棄されている。殻の廃棄場所が分散していることや腐敗しやすいこと、或いはカニやエビの脚の部分のみがキチン製造に用いられることなどがその原因と考えられる。そのため、中国、

韓国等から原料となるカニ殻或いはキチンを一部輸入しているというのが現状である。乾燥した殻には25%程度のキチンが含まれており、調製されたキチンには人工皮膚等の用途があるが、実際にはその殆どがさらに処理され、キトサン、キチンオリゴ糖、キトサンオリゴ糖、グルコサミンなどに変換される。最も広範な分野で用いられるキトサンについては、その分子量や脱アセチル化度等により品質が大きく異なり、食品素材として活用する際には、キトサンの分子量(粘度)、脱アセチル化度の他、砒素その他の重金属濃度が一定値以下であること等の厳密な製品規格³⁾が定められている。

3. 食品素材としてのキチン・キトサンの利用

自然界においてキチンは甲殻類や昆虫の外殻及び菌類の細胞壁成分等として広く存在しており、カニ、エビ、昆虫やキノコ、発酵食品の成分として我々が口にしてきた歴史を持つ。一方、キトサンは天然には接合菌の細胞壁成分としてのみ見出されており、テンペなど、こうした微生物を活用した発酵食品に含まれている。キチンは天然物であり、毒性を示さないと考えられている。キトサンの毒性についても、動物実験⁴⁾⁵⁾の結果等から、その安全性に特に問題はないと考えられている。食品添加物として我が国で使用されるキチン及びキトサンとしては、カニ殻、エビ殻より製造されたものだけが認可されており、双方とも難消化性食物繊維であることから、増粘安定剤として定義されている。しかしながら、キチン及びキトサンを増粘安定剤として添加している食品は少なく、機能性素材としてのキトサンを中心に展開していると言える。キチンについては、ヒトによる経口摂取試

* 農林水産省食品総合研究所(〒305-8642 茨城県つくば市観音台2-1-2)

験によって特別な機能性を示したという報告は見られていない。

機能性食品素材としてのキチン・キトサンについては、多岐にわたる特性が注目されており（表2）、活発な研究が行われている。その様な中、コレステロール低減作用を有する規格のキトサンに関しては、1993年に厚生省により特定保健用食品申請のための“関与する成分”としての認可を受けた。このことにより、キトサンを食品に添加した食品を特定保健用食品として販売し、コレステロール低減に関する効能を標示することが可能となり、健康食品としてのキトサンが世に認められる大きなきっかけとなった。この機能性は、ポリカチオン性のキ

トサンが消化管内で胆汁酸とイオン結合して、そのまま排泄されることにより、体内の総コレステロール量が減少し、その結果、血中コレステロール値が減少するという機構で発現されることが示唆されている⁶⁾。

キチン・キトサンの機能性については、健康食品ブームとあいまって、信憑性の高いものから疑わしいものまで情報として入ってくるが、キチン・キトサンに関して標記できる機能性は「コレステロール低減作用」のみであるという点は十分に注意すべきである。しかしながら、現時点ではまだ認可を受けていないが、キトサンの有する血圧上昇抑制効果⁸⁾の様に、ヒトによる摂食試験によって既に評価が行われている機能性もあり、近い将来、これらが国から認可される可能性を考えると、キチン・キトサンは高い潜在性を持つ素材として、その需要が今後一層増大するものと期待できる。

他方、キトサンは抗菌性を示すことから抗菌繊維素材等としても活用されている他、食品産業においては、天然性の日持向上剤として浅漬け等に添加されている¹⁷⁾。食品の安全性確保の重要性を背景に、日持向上剤の市場は拡大傾向にあり、キトサンは安全性の高い抗菌素材として注目を浴びている。

キチン誘導体の機能性についても種々の研究が行われている。キチンオリゴ糖及びキトサンオリゴ糖は水溶性を示し、飲料等の食品に添加することが容易になる他、表2に示した様に、「ビフィズス菌・乳酸菌増殖」、「摂食抑制」、「肝機能改善」等の種々の機能性を有することが期待されている。また、キチンとキトサンの中間的なものである、部分脱アセチル化キチンも水溶性を示すことが知られており¹⁸⁾、高分子キトサンの有する幾つかの機能性も兼ね備えていることが期待できる素材である。実用化に向けた今後の研究の進展が待たれる一方、これらを食品素材として安価に大量生産するための効率的な製

図1 キチンおよびキトサンの一般的製造法

表1 国内におけるキチン・キトサンの需要

1986年 ¹⁾		1995年 ²⁾	
総需要量 600 トン (原料キチンとして)		総需要量 1020 トン (キチン・キトサン合計)	
(内訳)		(内訳)	
キトサン製造	83%	水処理用凝集剤	49.5%
キトサンの用途:		食品素材	19.8%
水処理用凝集剤	90%	抗菌剤	14.9%
グルコサミン製造	10%	医療材料	5.9%
その他(堆肥等)	7%	酵素担体	5.0%

造工程の開発が重要になると思われる。

また、海外では、単糖であるグルコサミンが変形性関節症の治療・予防用の健康食品として市販され¹⁶⁾、大量に使用されている。我が国ではグルコサミンは食品添加物として位置づけられているが、現在は専ら輸出用に生産されている。

4. 食品製造工程におけるキトサンの利用

キトサンは天然系高分子カチオン性凝集剤としての性質を示し、安価な合成系高分子凝集剤が開発される中、特に食品製造業界においては、キトサンの利点である安全性及び生分解性が重視され広く活用されてきた歴史をもつ。キトサンは主に食品加工廃水からの活性汚泥の回収に用いられており、1980年には、アニオン性凝集剤であるポリアクリル酸ナトリウムとの併用による一層効率的な汚泥脱水法が確立され¹⁹⁾、その用途が拡大したが、現在は凝集活性の高く安価な合成系高分子凝集剤に押され気味である。廃水处理以外では、果汁、砂糖等の食品製造工程における清澄剤、沈降剤等としても使用されている。

一方、凝集剤以外でキトサンの凝集性及び安全性に注目した用途としては、酵素固定化担体が挙げられる。グルコースイソメラーゼ等の酵素をキトサン溶液に添加して凝集させた後に、架橋処理等を行うことにより固定化する方法²⁰⁾が開発され、異性化糖製造工程及び機能性オリゴ糖製造工程において活用されている。

5. 食品産業域におけるキチン・キトサンの利用

農業、畜産業、水産業においても、キチン及びキトサンは機能性素材として用いられている。農業分野におい

ては、甲殻類の殻を含んだ肥料が古くから販売されていたが、近年では、土壌改質剤としてキトサンを添加することにより植物の生体防御機構が発現し、結果として収量増加²¹⁾、耐病性増強²²⁾等の効果が見られ、農業の集約化、効率化に貢献する素材として注目されている。

畜産業では、キトサン配合飼料が乳用牛の乳房炎予防効果及び活力増強効果を示すことから、抗生物質による治療に代わる安全な治療法²³⁾として、有機酪農を行う酪農家の間で関心が高まっている。また、密集した状態で飼育された養殖魚のストレスや細菌感染症に対してもキチン・キトサンの免疫賦活効果及び抗菌効果の発現が期待されており²⁴⁾、キチン・キトサン配合飼料が市販されている。

一方、生分解性プラスチック素材の分野は、食品容器、包装材等として食品産業に関係するが、キトサンとセルロースを混合し、熱処理を行うことにより、架橋剤を使用することなく透明な生分解性フィルムが得られており²⁵⁾、既に上市されている。

6. キチン・キトサンの利用に関する新たな試み

キトサン、キトサンオリゴ糖を製造する際の濃アルカリによる脱アセチル化処理工程は、主鎖の加水分解による収量低下や分子量分布の拡大、そしてキトサンの洗浄工程において大量の洗浄水及び中和剤を必要とするという問題を生じ、キトサン製品の価格にも影響を及ぼす。これに対して、キチンをキトサンに変換する活性を有するキチン脱アセチル化酵素の活用に関する新規な研究が行われている。特に、不完全菌由来の脱アセチル化酵素については詳細にその特性が調べられ²⁷⁾、酵素によりキチンオリゴ糖からキトサンオリゴ糖を効率的に調製する方法も確立されており²⁸⁾、酵素的脱アセチル化技術の実

表2 キチン・キトサンの主要な機能性

素 材	機 能 性	研究段階	参考文献
キトサン	コレステロール低減	特定保健用食品に関与する成分として認可	6)7)
キトサン	血圧上昇抑制	ヒト摂食試験	8)
キチン・キトサン	高尿酸血症状態抑制	動物実験	9)10)
キトサン	抗う触性	微生物実験	11)
加熱キトサン	抗変異原性	微生物実験	12)
キチンオリゴ糖	ビフィズス菌・乳酸菌増殖	微生物実験	13)
キトサンオリゴ糖	摂食抑制	動物実験	14)
キトサンオリゴ糖	肝機能改善	動物実験	15)
グルコサミン (塩酸塩)	変形性関節症治療	海外で臨床試験中	16)

用化へ向けた研究が着実に進展している。また、本酵素を活用することによりキチンオリゴ糖の一部が脱アセチル化された素材である部分脱アセチル化キチンオリゴ糖を調製することが可能となり²⁹⁾、部分脱アセチル化キチンオリゴ糖の機能性に着目した用途開発研究に拍車をかけるものと期待される。

一方、カニ殻及びエビ殻以外の生物資源をキチンの供給源とする動きも見られており、これまでに、灰分が少なくユニークな結晶構造をもつイカの軟甲由来のキチンの調製²⁹⁾、或いはキトサンを細胞壁成分として有する接合菌の培養によるキトサンの製造³⁰⁾等に関する研究が行われている。これらは現時点では食品素材として使用することはできないが、安全性の問題等をクリアすればキチン・キトサンの新たな大量供給源となるのみならず、カニ・エビ殻由来のキチン質とは異なる特性を持つ素材として特別な市場を開拓する可能性を有する。

7. おわりに

キチン・キトサンと食品産業との多岐にわたる関係を数枚で記述するには不十分と限界があり、今回紹介した各論に関しては成書等³¹⁾³²⁾を参照して頂きたい。高分子キトサンを中心に展開している機能性食品素材としてのキチン・キトサン市場に関しては、今後新規な生理活性が認められていくにつれてその規模が一層増すものと期待できるが、粗悪品の流入に対抗するための適正な標示・宣伝の徹底と品質管理の徹底には常に留意するべきである。他方、キトサンオリゴ糖等のキチン誘導体素材については、コスト面での制約があることから一般の食品への使用が困難であるが、より付加価値の高い機能性に関する研究開発とともに、効率的な素材製造法の開発によるコスト低減がブレイクスルーとなり、その需要を飛躍的に拡大させることができると考えられる。この様に、キチン・キトサンの食品産業における用途はその殆どが研究段階であり、今後の基礎・応用研究の進展により一層身近な機能性食品素材となることが期待される。

文 献

- 1) 別冊フードケミカル-I〜キチン/キトサンの科学, p. 122 (1987).
- 2) *Bio Industry*, 13(3), 52 (1996).
- 3) 日本食品添加物協会編：化学合成品以外の食品添加物〜自主規格, 第2版, p. 188 (1993).
- 4) 荒井君枝・衣巻豊輔・藤田孝夫：東海水研報, 56, 89 (1968).
- 5) LANDES, D.R. and BOUCH, W.A. : *Bull. Env. Cont. Toxic.*, 15, 555 (1976).
- 6) MAEZAKI, Y., TSUJI, K., NAKAGAWA, Y., KAWAI, Y., AKIMOTO, M., TSUGITA, T., TAKEKAWA, W., TERADA, HARA, A. and MATSUOKA, T. : *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57, 1439 (1993).
- 7) 前崎祐二・三田典子・水落一雄・月岡関夫・小野芳恵・辻 啓介：第47回日本栄養食糧学会総会講演要旨集, p. 94 (1993).
- 8) KATO, H., TAGUCHI, T., OKUDA, H., KONDO, M. and TAKARA, M. : *J. Traditional Medicines*, 11, 198 (1994).
- 9) 和田政裕・古口 崇・中島久男・田所忠広・前川昭男：第5回キチン・キトサンシンポジウム講演要旨集, p. 8 (1991).
- 10) 和田政裕・中島久男・古口 崇・田所忠広・前川昭男：農化誌, 64, 512 (1991).
- 11) 佐野浩史・松久保隆・高江洲義矩：口腔衛生学会誌, 36, 546 (1986).
- 12) 次田隆志・押手洋子・斎木美加・グエン・ヴァン・チュエン：第9回キチン・キトサンシンポジウム講演要旨集, p. 152 (1995).
- 13) 坂井和男・南条文雄・碓氷泰市：澱粉化学, 37, p. 79 (1990).
- 14) 坂田利家：日特公, 特開平 8-291076 (1996).
- 15) 又平芳春：FOOD Style 21, 1, p. 53 (1997).
- 16) 坂本廣司：FOOD Style 21, 1, p. 58 (1997).
- 17) 内田 泰：日添協会報, 7, 8 (1989).
- 18) SANNAN, S., KURITA, K. and IWAKURA, Y. : *Macromol. Chem.*, 177, 3589 (1976).
- 19) 橋本正憲・石井保彦・大井康裕：特公昭 59-3240 (1980).
- 20) 津村信蔵・春見隆文：特公昭 55-35111 (1975).
- 21) 福井春雄・正田敏幸・藤原 公・村岡高志・次田隆志：日本作物学会四国支部紀要, 26, 9 (1989).
- 22) 次田隆志・高橋功一・村岡高志・福井春雄：第7回キチン・キトサンシンポジウム講演要旨集, 21 (1993).
- 23) 南 三郎・江川 武・岡本芳晴・松橋あきら・大平純二：日本獣医師会雑誌, 50, p. 143 (1997).
- 24) 渡辺直久：養殖, 34, p. 118 (1997).
- 25) HOSOKAWA, J., NISHIYAMA, M., YOSHIHARA, K. and KUBO, K. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 800 (1990).
- 26) TOKUYASU, K., OHNISHI-KAMEYAMA, M. and HAYASHI, K. : *Biosci. Biotech. Biochem.*, 60, 1598 (1996).
- 27) TOKUYASU, K., ONO, H., OHNISHI-KAMEYAMA, M., HAYASHI, K. and MORI, Y. : *Carbohydr. Res.*, 303, 353 (1997).
- 28) 北川由樹・徳安 健・森 隆・林 清・西田

- 芳弘・小林一清：1998 年度日本農芸化学会大会
講演要旨集, p. 275 (1998).
- 29) 郡山 剛：化学工業, 1991 年 10 月号, p. 25
(1991).
- 30) 島原健三：旭硝子財団研究報告, 57, 423 (1990).
- 31) キチン, キトサンハンドブック：キチン, キトサ
ン研究会編 (技報堂出版, 東京) (1995).
- 32) 農林水産省食品流通局委託事業飲食料品用機能性
素材有効利用技術シリーズ No. 23～キトサン：
社団法人菓子総合技術センター (1994).
(平成 11 年 2 月 1 日受理)
-