

鳥取県産の食材の化学分析を起点とする地域連携の活性化

環境学部環境学科 山本 敦史

1. はじめに

1.1. 食料生産基盤強化と持続可能性の両立

2022年の農林水産物・食品の輸出額は1.4兆円を超え、初めて1兆円を超えた2021年に続き10年連続で過去最高を更新している（図1）。多くの国・地域で外食向け需要がCOVID-19による落ち込みから回復したことや、海外市場での競争力が円安の追い風を受けていることを反映しているといえる。鳥取県の農業産出額は図2に示すように推移しており、農家数の減少や高齢化が進行し産出額は減少傾向にあったが、収益性の高い作物の導入が拡大し、近年は約700億円で推移している。日本全体として競争力・生産基盤の強化を図るため策定された「農業生産基盤強化プログラム」の中で2030年には輸出額5兆円の目標が設定されている。鳥取県は2018年3月に改訂した「鳥取県農業生産1千億円達成プラン」の中で、目標年次2025年に900億円、2030年に1000億円を設定している。

また、SDGsや環境を重視する国内外の取組が加速し、食料・農林水産業においてもこのような観点が求められている。環境と調和のとれた食料システムの確立に関する基本理念を定め、食料生産の持続的な発展、環境への負荷の少ない健全な経済の発展を図るために2022年7月「環境と調和のとれた食料システムの確立のための環境負荷低減事業活動の促進等に関する法律（みどりの食料システム法）」が施行された。農林水産省では生産力向上と持続性の両立のための「みどりの食料システム戦略」を策定している。その中に、輸入に依存しない、国内で調達可能な肥料の活用も一つの方向性として示されている。鳥取県内には有機質の肥料としての導入に長く取り組んでいる生産者も多く、品質とあわせた消費者への情報発信は産物のブランド化、付加価値の創出に繋がるものと期待できる。

1.2. 食品の表示をとりまく状況

食は人間が生きていく根幹をなすものである。一般消費者がその安全性を理解し、自主的かつ合理的な食の選択を行う上で、食品に表示される情報は十分かつ信頼できるものでなくてはならない。食品の表示に関し消費者庁では2016年から「食品表示に関する消費者意向調査」を行っている。消費者

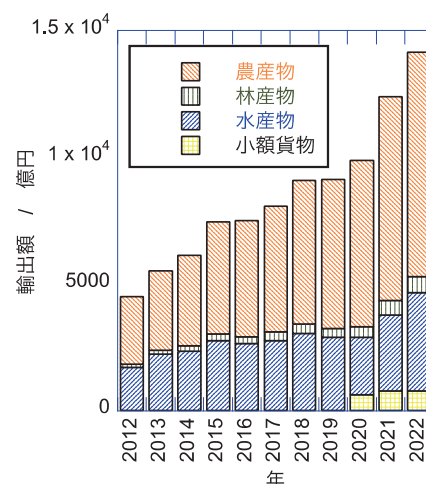


図1. 農林水産物・食品の輸出額

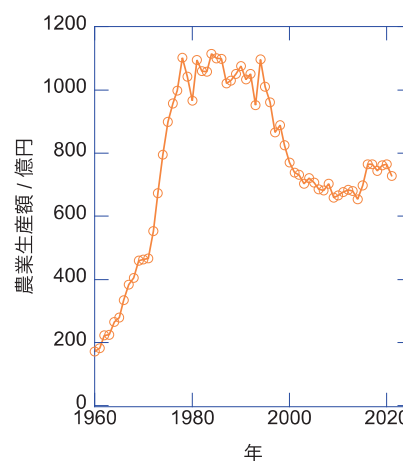


図2. 鳥取県の農業生産額

が食品を選択する上で、意識する項目について「常に意識する」と「よく意識する」と答えた比率は高いものから順に「価格」「安全性」に次いで「機能」となっている。同一の調査受託会社が行っているこの4年間でそれぞれほぼ8割、7割、6割の比率である。エネルギーとしての機能を想定している回答もあると考えられるが、何らかの保健機能食品を摂取している人は全体の1割から2割おり、その摂取の理由に約6割が表示されている機能に期待しているためと回答している。食品の生産者・販売者が食品の持つ体調を整えるといった機能性を食品に表示し、それを消費者が参考にするという様式が受け入れられつつあるといえる。

一方、食品表示法に基づく新しい食品表示基準が2020年4月から完全施行となった他、無添加等の表示から曖昧さを無くすための「食品添加物の不使用表示に関するガイドライン」の策定（2022年3月）、アレルギー体質をもつ方の健康危害の発生を防止するための特定原材料にくるみが加えられる（2023年3月）等食品表示を巡る情勢は変化の多いものとなっている。生産者・販売者は定められた必要事項を食品に表示しなくてはならないとともに、景品表示法による不当な表示規制にも従う必要がある。生産者・販売者は自らの食品表示の信頼を高めるために、優位性の根拠についても正しく理解していることが期待される。表示制度ともに機能性成分等の食品含有成分についても学ぶ姿勢が価値を創造して行く上で求められているといえる。

1.3. 連携支援計画とここまでの取組み

地域の特性を活用した事業を支援するための国の取組に2017年に制定された地域未来投資促進法がある。地域未来投資促進法は、地域の特性を活用した事業を支援するために地域が策定した連携支援計画を国が承認する形となっている。事業者からは、製品のブランド化・高付加価値化のために、食味や機能性成分の見える化に対する要望がある一方で、それらを実現するための化学分析の環境やデータに基づくマーケティング戦略などの支援体制は十分ではない。そのため、公立鳥取環境大学を中心とした8機関が事業支援を行う「食のみやこ鳥取づくり連携支援計画」を策定し、2019年12月に承認を得、支援を開始した。2020、2021年度は公立鳥取環境大学内の複数の教員が計画に参加する体制を構築し、大豆・エリンギ・えごま・ラッキョウ・柿・トマト・食用花等について取り組み当初の計画の5件の支援を大きく上回る取組みとなった。2022年度はこの間連携した生産者との繋がりを共同研究等の形に強化し、食のみやこ鳥取づくりのために一層生産者間の連携の促進や、調査対象とした機能性成分と栽培条件等の関連についてデータを蓄積する。

1.4. 化学分析による栄養・機能性成分の総合的評価

機能性成分が食品に含まれていることを示すためには、化学分析検査によりその含有量を決定しなくてはならない。一般的な分析機関もこれまでのエネルギーやたんぱく質、食塩相当量といった栄養成分に加え、ポリフェノール等の機能性成分を分析検査対象に含めるようになってきている。しかしながら、どのような検査を行うべきであるかまでを支援することはできない。そのため、公立鳥取環境大学の支援では生産者とどのような成分が含まれるかを探索することから始め、生産者とともに対象成分を選択する手順を進めてきた。さらに、生鮮食品は加工食品と異なり、品質の差が現れやすい。必要な検査数も作物によって異なるともあり得るため、特定の作物について対象成分の含有量のばらつきも含めて品質を把握することは、一般的な分析機関への依頼検査では取り組み辛い。今年度は、

調査対象とした栄養成分の化学分析データ蓄積に加え、学術論文を包括的に調査し、栄養成分の情報収集を行い高付加価値のための基礎的な資料とする。

2. 実験

2.1. 分析機器と測定条件

分析機器にはサイエックス社の液体クロマトグラフExionLC ADと質量分析計X500R（以下LC/MS）を用いた。液体クロマトグラフィーのカラムはGLサイエンスのInertSustain AQ-C18HP、化学物質評価機構L-column3 C18および、昭和電工のHILICpak VG-50 2Dを用いた。AQ-C18 HPとL-column C18は疎水性の高い成分の分析に、VG-50は親水性の高い成分の分析に用いた。質量分析計のイオン化はエレクトロスプレーイオン化（ESI）を用い、正イオンモード、負イオンモードそれぞれで測定した。取得した質量分析データをサイエックスのソフトウェアSCIEX OS及び理化学研究所のTsugawara（2015）が開発したMS-DIALにより解析した。

2.2. 試薬と器材

6-アミノキノリル-N-ヒドロキシスクシンイミジルカルバミン酸（AQC）はBLD-Pharma Ltd.から購入した。 γ -アミノ酪酸-2, 2, 3, 3, 4, 4- d_6 はCDN isotopesから購入した。[6]-ギンゲロール、[6]-ショウガオール、グルコトロパエオリン、アセチル-L-カルニチンは東京化成から購入した。L-カルニチン、L-アルギニン、L-オルニチン、ベタイン、ルチン、ホウ酸はナカライテスクから、マンガスリンはChemFacesから購入した。L-エルゴチオネインはCarbosynth Ltd.から、トリゴネリンはAdooQバイオサイエンスから購入した。メタノール、エタノールは関東化学のLC/MSグレード、または残留農薬分析グレードのものを購入した。アセトニトリルはLC/MSグレードのものを林純薬工業より購入した。実験に用いた水はバーンステッドの超純水製造装置NANOpureDiamondにより製造したものをを用いた。凍結乾燥には桐山製作所のDE78-2-1とアルバックの油回転真空ポンプGLD-051を用いた。硬い食材の粉碎にはフリッチュ・ジャパンより購入したミニミルP-23を用いた。その他の食材の粉碎にはロボクーブ製R-3Dを用いた。その際、福島DI工業製のドライアイス製造機雪うさぎにより製造したスノー状ドライアイスを用い粉碎した。遠心分離機はhimac製CR22Nを用いた。

2.3. エリンギの取組

これまでの研究結果により対象成分と定めたベタイン、トリゴネリン、カルニチン、アセチルカルニチン、エルゴチオネイン、アルギニン、オルニチンについて生産者間の連携による新規材料の採用等の栽培条件の変更による影響を調べた。エリンギを賽の目切りにし、予冷の後スノー状ドライアイスとともにロボクーブで粉碎した。粉碎試料1 gを10mLの試験管にとり、メタノール10mLを加えて20分間超音波抽出を行った。抽出液を0.2 μ mのメンブレンフィルターでろ過し、超純水で希釈しLC/MSにより分析した。また、ベタインについて広範な文献調査を行った。

2.4. 食用花の取組

ヒマワリは種子が植物油脂として世界的に栽培されている。含有成分の調査例も種子についてのものが多い。今回鳥取県内で栽培されたヒマワリ花卉と種子を調査対象とした。花卉はドライアイスとともにロボクーブで粉碎した。これを1 g量り取り10mLメタノールで20分間超音波抽出したものを

ろ過した後、メタノールでさらに100倍に希釈しLC/MSで分析した。ヒマワリ種子はミニミルP-23で粉砕した。湿潤した試料はエタノールで試験管へ洗い込み、脱脂のためヘキサンを10mL加え、30分振とうしヘキサンを除去した。ヘキサンを除去した残渣に50%エタノールを加え、30分振とうし上澄みをフィルターでろ過した。ろ過後のものをメタノールで100倍に希釈したものをLC/MSにより分析した。

2.5. パパイヤの取組

パパイヤは中央アメリカ原産の熱帯果実であり、熱帯・亜熱帯地域の重要な作物である。主に果実は食用として栽培されているが、根・茎・葉・種子・ラテックス（乳液）等も地域によって異なる方法で利用されている。中でもパパイヤの葉は世界各国で抗マラリア薬としての利用に伝統がある。アルカロイド、カロテノイド、フラボノイド、グルコシノレート等がパパイヤに含まれるとされ、将来的な機能性食品や治療薬の生産に期待が集まっている。品種や栽培によっても各成分の組成は変わるとされ、特に果実の成分は熟成状態によっても変化することが知られている。今回は、鳥取で栽培されたものの他、鹿児島県産、沖縄県産の青パパイヤについてその含有成分、グルコシノレートとしてグルコトロパエオリン、フラボノイドとしてルチン・マンガスリンの3物質を選択し比較した。青パパイヤは皮をむき、種を除いた果実を3-4cm角に裁断した後、スノー状ドライアイスとともにロボカップにより粉砕した。粉砕した果実を10mL試験管に1gとり、メタノール10mLを加え、20分間超音波抽出した。抽出液を0.2 μ mのメンブレンフィルターでろ過し、水で希釈したものをLC/MSにより分析した。また、パパイヤ葉を焙煎して製造したパパイヤ茶のティーバッグについてもホットプレートで92 $^{\circ}$ Cに加熱した2Lの超純水に浸け、磁気攪拌子でかくはんしながら8分間煮出した。8分間経過した後、0.2 μ mのメンブレンフィルターでろ過し、水で希釈したものをLC/MSにより分析した。焙煎時期の異なる3種のティーバッグについて含有量を比較した。

2.6. トマトの取組

トマトは2021年に策定された第2次八頭町農業ビジョンにおける重点取組対象とされている。2020年には生鮮食品としてのトマトで機能性表示を行ったものも現れ、カゴメ株式会社等大手の食品メーカーも高リコペン、高GABA（ γ -アミノ酪酸）含有量のトマトの商品化を行っている。一般的にGABA等のアミノ酸は化学分析する際、ニンヒドリン等を用い化学修飾することが一般的である。化学修飾の手法は現在も新しい手法が開発され、微量のアミノ酸分析に適用されている。今回は、トマトに含まれるGABAを正確に測定する方法として、AQCと重水素ラベルしたGABA- d_6 を用いる手法の適用を検討した。トマト1gを15mL遠心チューブに取り、水10mLとGABA- d_6 1mg/mLを250 μ Lを加え、20分間超音波抽出した。3000gで5分間遠心した後、上清を0.2 μ mのメンブレンフィルターでろ過した。また、上清を除いた残渣について、さらに水10mLを加え、超音波抽出と遠心分離を繰り返して、上清をろ過した。ホウ酸1.2gを100mLの水に溶かし、5N NaOHでpH8.8としたホウ酸バッファーを調製した。AQC15mgを5mLのアセトニトリルに溶かし、1mLずつバイアルに小分けしデシケータに保存した。ろ過した抽出液30 μ Lにホウ酸バッファー 350 μ L、AQCアセトニトリル溶液100 μ L、アセトニトリル水（1:1）20 μ Lを加え、50 $^{\circ}$ Cで10分間反応させた。反応液をアセトニトリル水で10倍に希釈し、LC/MSで測定した。また、併行してトマトの抽出液の代わりに、4段階の

濃度のGABA標準液10 μ LとGABA- d_6 1 mg/mL標準液10 μ Lを加えたものも調製しAQCで誘導体化した。

2.7. ショウガの取組

ショウガ属 (*Zingiber*) は熱帯・亜熱帯アジア、極東アジア、アフリカに分布し、インド・中国を中心に栽培されている。ショウガは*Zingiber officinale*の根茎で、食欲不振、消化不良、抗炎症作用等に役立つとされインド、中国、日本で治療薬として用いられてきた歴史がある。まず、分析対象を探索する分析として、ショウガは皮を取り除き、賽の目切りにした上で、スノー状ドライアイスとともにロボクープを用いて粉碎した。粉碎した試料1 gを10mL試験管にとり、メタノール10mLを加え、20分間超音波抽出を行った。これを0.2 μ mのフィルターでろ過したものをメタノールで100倍に希釈したものをLC/MS分析に供した。さらに、[6]-ギンゲロール、[6]-ショウガオールの含有量を正確に決定するために必要となる抽出方法を検討した（ギンゲロールはジンゲロールとも書かれる。日本薬局方ではギンゲロール）。メタノールを抽出溶媒とし、超音波抽出による方法と、振とう機を用いる抽出方法を比較し、抽出回数による違いを検討した。また、確立した手法を用いて、鳥取県産、高知県産、九州、中国地方の各産地のショウガに含まれる[6]-ギンゲロール、[6]-ショウガオールの含有量を比較した。

3. 結果と考察

3.1. エリンギの調査結果

鳥取県内で調達された材料を採用した栽培法について含有成分への影響を調べた。それとともに、鳥取県で生産されたエリンギについて特徴的であったベタインについて、関連する文献を調査した。ベタインは1869年に甜菜（サトウダイコン、*Beta vulgaris*）から最初に発見された物質である。両イオン性であり、水溶性が極めて高い（160g/100g）。動植物等多くの生物中に見られ、浸透圧に強い影響を持つとともに、凝固点を下げるため、乾燥・塩の影響を受ける地域あるいは低温に生息する生物にとって特に重要な物質である。これらの作用の他にもベタインにはメチル基が多く含まれるため、生体内のメチル化反応の基質としても重要な役割を果たしている。アメリカ農務省やde Zwartの報告によるとベタインは甜菜の他、ハウレンソウ、大麦、小麦、きのこ、貝等多くの食品に含まれる。小麦胚芽は100gあたり1.3gと最も多くベタインを含む食品として知られる。人間は1日に平均して0.1～0.3gのベタインを摂取しているとされ、Craigはベタインを豊富に含む食事をとることにより最大1日あたり2.5gのベタインを摂取できると報告している。

ベタインは日本国内でも医薬品として承認されており、その機能はホモシステイン血症の治療である。食品に含まれるベタインの機能についても公的に認められているものはこの機能のみである。欧州ではこの機能の機能性表示「ベタインは正常なホモシステイン代謝に効果があります」が食品に認められている。この表示は1食あたり少なくとも500mgのベタインを含む食品に適用でき、1日あたり1.5g以上のベタインの摂取が有効であり、4gを超える過剰摂取は血中コレステロール濃度を有意に上昇させる可能性があることも合わせて表示させる必要があるとされる。タンパク質を構成するアミノ酸のうち、硫黄原子を含むものにメチオニンとシステインがある。ホモシステインはメチオニ

ンの中間代謝物である。ホモシステインをメチル化し、メチオニンにする際にベタインが使われる。代謝異常が起こると血漿中のホモシステイン量が増加し、システインによる正常なジスルフィド結合の形成を阻害する。機序は不明な点があるが、ホモシステイン代謝の異常は脳卒中や心血管疾患との関連が指摘されている。ただし、単一の食品の摂取で効果が得られるほど豊富にベタインが食品に含まれるケースは稀である。

また、このホモシステイン代謝に関し、異常な代謝は非アルコール性脂肪肝とも関連があるとされている。肝臓からの脂肪の排出をになう超低密度リポタンパクの形成に必要なホスファチジルコリンはメチオニンが活性化したアデノシルメチオニンのメチル基を用いて生成する。そのため、ホモシステインがメチオニンに代謝されず血中に蓄積する状況では脂肪肝も発生しやすくなる。ベタインはホモシステインをメチオニンに変化させる手助けをするため、ベタインの肝臓機能の修復にも期待が集まっている。動物実験では効果が見られるデータが公表されている。帯広畜産大ではベタイン摂取による肝機能の効果を調べる中でヒト臨床試験を2020年には終えているようであるが、論文を見つけられなかった。

疾患に関する健康機能表示の他には、筋力の増強といったアスリートに有益な効果を示す調査が為されている。Ismaeel (2017) はこの機能に関する2005年以降に発表された論文を対象にシステムティックレビューを行った。調査した147報の中から、健常な被験者がStrength (一度に発揮できる力) とPower (一定時間に発揮できる力) の両方で評価された7報の論文を取り上げている。摂取量はベタイン2.5gである。このうち、Lee (2010) による報告は男性被験者12人を、二重盲検、無作為比較、プラセボ管理、クロスオーバー試験によって評価している。科学的根拠とする試験では、対象者を二群に分け、特定の成分の摂取といった介入により影響を評価する。対象成分ベタインの他、効果のないプラセボ (偽薬) を用いる。クロスオーバー試験は、二群にそれぞれ対象成分とプラセボを与え、その順番も変えるため影響は評価しやすい。一方で、摂取物を変更する際に洗浄期間を必要とするため、長期間の試験が必要となる。無作為化比較試験は被験者がどちらの群に入るかを無作為に決め、二重盲検では予断のない評価のため被験者・試験者ともに期間中誰がどちらの群にいるかを知らない。Leeらはベタイン摂取により最大2割の筋力の増強が見られたとしている。一方で、5報は有意な変化が見られなかったとしている。

Cholewa (2018) は女性被験者23人について、ベタイン摂取が体組成に及ぼす影響を二重盲検、無作為比較、プラセボ管理、並行群間試験によって評価している。摂取量はベタイン2.5gである。筋力には差は出なかったものの、体重、体脂肪等に有意な減少が見られた。

Schwab (2002) はベタイン摂取の体重と脂肪の変化について調べており、1日6gのベタイン摂取はエネルギー消費や体重に影響しないが、有意にLDLコレステロール (いわゆる悪玉) を増加させた。この結果はOlthof (2005) の調査によっても支持されている。毒性に関して、急性毒性LD₅₀ (半数致死量) が11g/kg体重とされるが、ほぼ毒性は無いと考えられるレベルといえる。

3.2. 食用花 (ヒマワリ) の検討結果

花卉は脱脂していないため、脂質成分も見られたが顕著に見られていたのは質量303.2317のものであり、C₂₀H₃₁O₂に相当する。ジテルペノイドの構造に特有の断片化をしめしており、中野らの文献に

よると該当するジテルペノイドにカウレン酸、トラキロバン酸の報告例があり、今回の試料についても同様のものが含まれていると考えられた。種子が油料作物として注目されている一方で、花は食用・油脂原料とされることは少ないため含まれる成分の研究例は限られている。いくつかの報告で、これらのジテルペノイドに抗菌活性があるとされている。また、 $C_{20}H_{29}O_2$ に相当する301. 2160も強いシグナルで検出されていた。類似の構造を持つグランジフロレン酸が推定される。他に顕著であったものに、花卉からヘリアントシドと呼ばれる一連のトリテルペンサポニンと見られる構造が見られた。秋久らは花卉に抗炎症作用を示す成分を見いだしており、この構造を決定し一連のヘリアントシドを報告している。今回、分析した花卉にはヘリアントシド2 $C_{64}H_{104}O_{30}$ と見られるシグナル（質量1350. 6456）が強く見られた。また、ヘリアントシド2に比べて強度は小さいものの、ヘリアントシド5、ヘリアントシド1と見られる一連の類似構造のシグナルも見られていた。ノースポール等他の花でも見られた、クエン酸、リンゴ酸、キナ酸、クマル酸およびその関連物質と見られるシグナルもノースポールに比較して弱かったものの検出された。また、不飽和脂肪酸の水酸化物も多く見られた。一方で種子は脱脂過程を経ているものの、オレイン酸、リノール酸、パルミチン酸や関連する脂質が多く見られた。ひまわり油にはリノール酸、オレイン酸が豊富に含まれていることが知られており、矛盾しない結果と言えた。また、花卉でみられたキナ酸が強いシグナルで見られ、カフェオイルキナ酸と見られるシグナルも強く見られた。さらにプロトカテク酸グルコシドと見られるシグナルも見られた。ポリフェノールとして良く知られた成分であり、カフェオイルキナ酸、プロトカテク酸グルコシドと見られるシグナルは花卉にも見られたが、その検出強度は種子で圧倒的に強かった。

3.3. パパイアの検討結果

最も多くのシグナルが見られたのはパパイヤ葉抽出液の分析結果であった。パパイヤ葉で最も強いシグナル強度を持っていたものはカルパインと呼ばれる環状分子であった。類似の構造であるデヒドロカルパインIやデヒドロカルパインIIもパパイヤ葉から顕著に見られていた。カルパインには心臓に対し抑制作用があり、血圧や心拍数を下げる働きがある。また、強力な抗ウイルス作用と抗マラリア原虫作用が知られている。パパイヤの実からはほとんど検出されなかった。一方で、類似の構造であるカルパミン酸は完熟パパイヤ、青パパイヤからも検出されていた。カルパインに似た構造の化合物は他にも多く検出されたが、構造推定ができていないものが多かった。その他、パパイヤ葉からは多くのルチンやマンガスリン等のフラボノイドが検出されていたが、フラボノイドは実からはほとんど検出されなかった。パパイヤ葉と青パパイヤにのみ見られたものとして、グルコシノレートであるグルコトロパエオリンがあった。グルコシノレートはブロッコリー、カリフラワー等に含まれる成分であり、細胞が破壊される時に生じる酵素ミロシナーゼによってイソシアネートに変換される。このイソチオシアネートには発がん性物質の解毒酵素を誘導する作用があるとされ、イソチオシアネートを含む食品の摂取は肺がん・乳がん・大腸がんの発症リスクと逆相関がある。グルコシノレート類は極めて極性の高い化合物群であり、今回検討した分析ではすべてを補足できていない可能性も高いが、ベンジルグルコシノレートのシグナルは青パパイヤで強く、完熟パパイヤではほとんど見られなかった。

沖縄県産、鹿児島県産、鳥取県産の青パパイヤ果実について、1 gに含まれるグルコトロパエオリン、ルチン、マンガスリンの量を表1に示す。サンパウロ大のRossettoらの研究ではパパイヤの成長過程

表1 パパイヤ果実 1 gに含まれる各成分の量 (μg)

| | 沖縄県産 | 鹿児島県産 | 鳥取県産 | 鳥取県産(冷凍) |
|------------|------|-------|------|----------|
| グルコトロパエオリン | 8.3 | 22 | 0.9 | 22 |
| マンガスリン | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| ルチン | 0.7 | 0.2 | 0.2 | 0.4 |

でグルコトロパエオリン量は減少することが報告されている。開花後1ヶ月から5ヶ月で約1/8になるとされている他、かずさDNA研究所の平賀らの報告でも、成長過程で成分が大きく変わるとされている。今回のグルコトロパエオリン量はRossettoやLi等の他の報告例に比較して低いものとなっているが、完熟パパイヤでは検出されないとする報告例も多く、県外産はどの段階で収穫されたものか不明であるため、単純な比較は難しい。マンガスリン、ルチンについては初期検討でも果実にはあまり含まれなかったが、他の産地のものでも傾向は同じであった。

ホットプレートで煮出した試料でティーバッグの製造ロット間の差を比較した(表2)。一杯の量が100mLであれば、一回の摂取でフラボノイド類をmg単位で摂取することになる。

表2 焙煎時期の異なるパパイヤ茶 1 mLに含まれる各成分の量 (μg)

| | 2022.11.29 | 2022.12.28 | 2023.1.30 |
|------------|------------|------------|-----------|
| グルコトロパエオリン | 1.2 | 0.49 | 0.48 |
| マンガスリン | 8.6 | 9.1 | 6.6 |
| ルチン | 3.0 | 4.8 | 3.7 |

3.4. トマトの検討結果

トマト抽出液の測定で得られたAQCにより誘導体化したGABAとGABA- d_6 の分析例を図3に示す。バイアル中濃度に換算したGABA濃度の検量線の決定係数 R^2 は0.999であり、誘導体化反応は安定的に進行していると考えられた。

3.5. ショウガの検討結果

3.5.1. 含有成分の検証

新ショウガとひねショウガで概ね同じ位置にシグナルが出ていたが、新ショウガの方が若干強めにでていたように見られた。最も強いシグナルで観測されたのはギンゲロールから生じるシグナルであった。ショウガの主成分は、香気性の揮発成分であるエッセンシャルオイルと低揮発性のオレオレジンであり、オレオレジンの25%程度が辛味成分でもあるギンゲロールとされている。ギンゲロールが

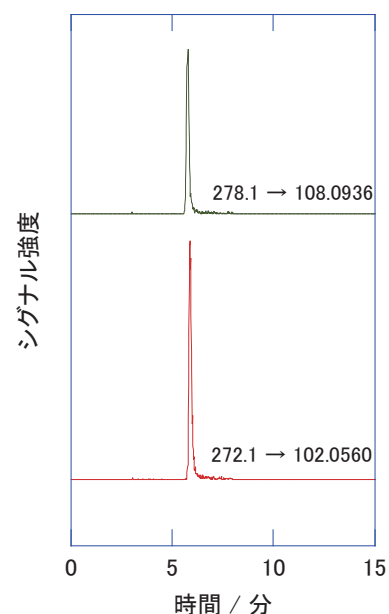


図3. 誘導体化 GABA の測定例

ら水分子が一つ外れたものがショウガオールであり、辛味とスパイシーで甘い香りの元とされる。その他、類似の構造を持つものが多く見られており、その中にはひねショウガ、新ショウガに共通して検出されているものと、検出強度に偏りが見られたものがあった。ギンゲロールから水分子が外れることでショウガオールになることから、一般にはショウガが乾燥することでショウガオールが増加すると言われている。また、いくつかのアセチル基が結合した類似の構造のものは新ショウガのみに見られていた。アセチル化したものも揮発性が高まることから、香気成分が新ショウガの方が多く残っていることを表していると考えられる。

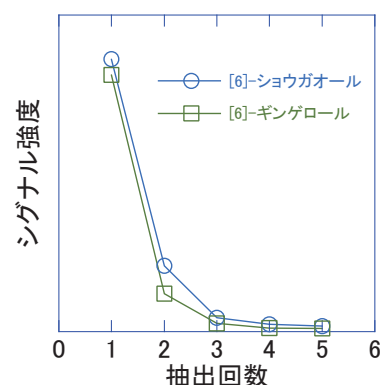


図4. ショウガからの抽出

3.5.2. 抽出条件の検討

分析対象を[6]-ギンゲロール、[6]-ショウガオールとし、5回行った振とう抽出の抽出回ごとの試料をそれぞれ分析し、シグナル強度と比較した結果を図4に示す。3回目以降の抽出によっても僅かにシグナルは見られたが各回のシグナル強度を合計した値に比較して3回目以降から得られたシグナル強度は1%程度であり、2回の抽出でほぼギンゲロール、ショウガオールは抽出できていると考えられた。また、エタノールでの超音波抽出による分析結果もメタノールの分析結果と同等であった。

3.5.3. ショウガ試料間の比較

各試料中のギンゲロール類の濃度を表3に示す。森山(2010)は高知県産生ショウガ19検体中の[6]-ギンゲロールの濃度を液体クロマトグラフにより測定し、340-2200 $\mu\text{g/g}$ であったとしている。乾燥ショウガ粉末の分析例は生ショウガより多く、1gあたり数十mg含まれるとされる。生ショウガは水分量も違うことから、濃度には差がつきやすいと考えられるが、若干他の報告例に比較して低めの値となっているようであった。一般的に生ショウガではショウガオールはギンゲロールの1%程度であるとされる。新ショウガ、ひねショウガの間の比較では必ずしも増加・減少の傾向が見られているようではなかった。

表3 試料1gに含まれるギンゲロール類量 (μg)

| | [6]-ショウガオール | [6]-ギンゲロール |
|------------|-------------|------------|
| 鳥取県産新ショウガ | 1.1 | 310 |
| 鳥取県産ひねショウガ | 8.7 | 370 |
| 高知産新ショウガ | 1.3 | 370 |
| 高知産ひねショウガ | 4.4 | 530 |
| 九州新ショウガ | 2.9 | 660 |
| 中国新ショウガ | 7.0 | 570 |

4. まとめ

本研究は、地域の食材の有用成分の価値向上に繋げるため、有用成分の予備的探索、探索した成分についての量的評価法の確立、確立した手法を用いての産地・品種・加工方法による評価という段階で進めている。今年度はパパイヤ、トマト、ショウガについて新たに対象としたルチン等フラボノイドの量的評価法を確立し、これまでエリンギ等で取り組んできたベタイン等と合わせて品種間、加工による違いを調査した。現時点では公開できない部分が含まれるが、データが蓄積され、栽培方法と含有成分の関連が解明され地域の共有の知見とできることが望まれる。

参考文献

- [1] Tsugawa, H., Cajka, T., Kind, T., Ma, Y., Higgins, B., Ikeda, K., Kanazawa M., VanderGheynst, J., Fiehn, O., Arita, M.: MS-DIAL: data-independent MS/MS deconvolution for comprehensive metabolomics analysis. *Nat Methods*, 12: 523–526, 2015.
- [2] Craig, S. A. S.: Betaine in human nutrition. *Am J Clin Nutr*, 80: 539–549, 2004.
- [3] Patterson, K. Y., Bhagwat, S. A., Williams, J. R., Howe, J. C., Holden, J. M.: USDA Database for the Choline Contents of Common Foods Release Two. U.S. Department of Agriculture. 2008.
- [4] de Zawrt, F. J., Payne, R. J., Lever, M., George, P. M., Gerrard J. A., Chambers, S. T.: Glycine Betaine and glycine betaine analogues in common foods. *Food Chem*, 83: 197–204, 2003.
- [5] Ismaeel, A.: Effects of Betaine Supplementation on Muscle Strength and Power: A Systematic Review. *J Strength Cond Res*, 31: 2338–2346, 2017.
- [6] Lee, E. C., Maresh, C. M., Kraemer, W. J., Yamamoto, L. M., Hatfield, D. L., Balley, B. L., Armstrong, L. E., Volek, J. S., McDermott, B. P., Craig S. A. S.: Ergogenic effects of betaine supplementation on strength and power performance. *J Int Soc Sports Nutr*, 7: 27, 2018.
- [7] Cholewa, J. M., Hudson, A., Cicholski, T., Cervenka, A., Barreno, K., Broom, K., Barch, M., Craig, S. A. S.: The effects of chronic betaine supplementation on body composition and performance in collegiate females: a double-blind, randomized, placebo controlled trial. *J Int Soc Sports Nutr*, 15: 37, 2018.
- [8] Schwab, U., Törrönen, A., Toppinen, L., Alfthan, G., Saarinen, M., Aro, A., Uusitupa, M.: Betaine supplementation decreases plasma homocysteine concentrations but does not affect body weight, body composition, or resting energy expenditure in human subjects. *Am J Clin Nutr*, 76: 961–967, 2002.
- [9] Olthof, M. R., van Vliet, T., Verhoef, P., Zock, P. L., Katan, M. B.: Effect of Homocysteine-Lowering Nutrients on Blood Lipids: Results from Four Randomised, Placebo-Controlled Studies in Healthy Humans. *PLOS Med*, 2: e135, 2005.
- [10] 中野益男、福島道広、東浩司：ヒマワリの脂溶性画分に分布する抗菌活性物質について、食品衛生学会誌、36: 22–28, 1995.
- [11] Akihisa, T., Yasukawa, K., Oinuma, H., Kasahara, Y., Yamanouchi, S., Takido, M., Kumaki, K.,

-
- Tamura, T.: Triterpene alcohols from the flowers of compositae and their anti-inflammatory effects. *Phytochem*, 43: 1255–1260, 1996.
- [12] Rossetto, M. R. M., do Nascimento, J. B. O., Purgatto, E., Fabi, J. P., Lajolo, F. M., Cordenunsi, B. R.: Benzylglucosinolate, Benzylisothiocyanate, and Myrosinase Activity in Papaya Fruit during Development and Ripening. *J Agric Food Chem*, 56: 9592–9599, 2008.
- [13] Li, Z., Wang, Y., Shen, W., Zhou, P.: Content determination of benzyl glucosinolate and anti-cancer activity of its hydrolysis product in *Carica papaya* L., *Asian Pac J Tropical Med*, 5: 231–233, 2012.
- [14] 森山洋憲、竹田匠輝：食品中の健康機能成分の分析法マニュアル：ショウガの辛味成分、高知県工業技術センター報告書、1-9, 2010.