

鳥取県産農産物における有用成分の探索と それを用いた評価法の確立

山 本 敦 史

1. はじめに

1.1. 食品の表示を巡る状況

昨今の健康食品ブームによって、非常に多くの健康食品が市場に溢れている。一部の製品は科学的根拠を示さず、著名人が製品を用いたことによる感想のみを広告として用いるものもある。製品の有効性はその広告において強調表示されることが多く、一般消費者に無条件、無制約に当てはまるものと受け取られることがある。そのため、仮に例外があるときはその旨を適切に表示しなければ景品表示法の不当表示となるおそれがある。消費者庁はこれらの広告を実態調査し、問題点をまとめた報告書（2018年）を公表しており、数値の伴う根拠の表示を求めることも視野に入れているようである。食品の表示については、2015年に食品表示法が施行され、それまでJAS法、食品衛生法、健康増進法にまたがっていた食品表示に関する規定が一元化された。また同年、機能性表示食品の制度が始まっている。機能性表示食品は国が審査する特定保健用食品とは異なり、事業者の責任において科学的根拠に基づき機能性を表示したものである。機能性の評価は最終製品を用いた臨床試験を行うか、機能性に関与する成分に関する文献調査によって行われる。文献調査による方法は比較的事業者の負担の少ない方法であるが、それでも機能性に関与する成分の分析を行う必要がある。図1に示すように制度開始から登録件数は増加し2019年6月時点で、2000件以上の食品が登録されている。機能性表示食品制度は食品業界にとって食品のPR手段として受け入れられたといえる。しかしながら、機能性表示食品については広告表示のあり方から登録が取り下げられるケースもあり、県内事業者においてもその登録を取り下げるケースがあった（流通産業新聞2016）。健康食品等の有効性に対して、十分な根拠を示すことが今まで以上に求められていると言える。

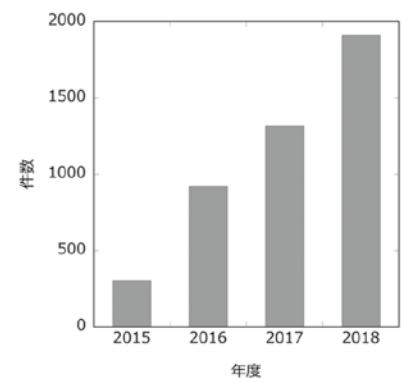


図1 機能性表示食品の登録件数から取り下げ件数を除いた正味の累積登録数

る規定が一元化された。また同年、機能性表示食品の制度が始まっている。機能性表示食品は国が審査する特定保健用食品とは異なり、事業者の責任において科学的根拠に基づき機能性を表示したものである。機能性の評価は最終製品を用いた臨床試験を行うか、機能性に関与する成分に関する文献調査によって行われる。文献調査による方法は比較的事業者の負担の少ない方法であるが、それでも機能性に関与する成分の分析を行う必要がある。図1に示すように制度開始から登録件数は増加し2019年6月時点で、2000件以上の食品が登録されている。機能性表示食品制度は食品業界にとって食品のPR手段として受け入れられたといえる。しかしながら、機能性表示食品については広告表示のあり方から登録が取り下げられるケースもあり、県内事業者においてもその登録を取り下げるケースがあった（流通産業新聞2016）。健康食品等の有効性に対して、十分な根拠を示すことが今まで以上に求められていると言える。

1.2. 鳥取県の農産物

2015年10月にまとめられた「鳥取県元気づくり総合戦略」では、高品質な農産物を高付加価値化し農林水産業を活性化していくことが謳われている。産業技術センター食品開発研究所でもこの戦略に基づき、「健康維持・増進」につながる機能性食品の開発を進めようとしている。

東京オリンピックを見据え、アスリートからの注目も高まるブロッコリーや日本きのこセンターが開発した「鳥取茸王」等多くの食材が県内には存在している。本研究ではこれらの食材に含まれる栄

養成分の分析及び探索を行い、信頼性の高い根拠とすることのできる評価法を確立することを目的とする。例えば、西部ではエビスグサを用いた薬草茶の製造や、東部では薬用きのこやハタケシメジの新品種が栽培されている。江戸時代、西部ではエビスグサを用いた薬草茶を生産していた伝統があったが、その伝統はしばらく失われていた。近年、その薬草茶を復活させることで地方創生に貢献するプロジェクトが始動している。エビスグサの種子であるケツメイシから作る茶には整腸作用などの効能があるとされている。その有効成分にアントラキノンとその誘導体があると考えられているが、詳細は解明されていない。また、日本きのこセンター菌茸研究所では生薬ブクリョウの栽培実用化を検討している。国内での需要のほとんどは中国からの輸入に頼っており、中国国内の需要増もあり、将来的なブクリョウの安定供給が課題となっている。これもまた含有成分等に未解明の点がありその有効性の根拠を示す必要がある。本研究では県産ブクリョウに含まれる成分を分析し、中国産ブクリョウとの比較を行い、栽培実用化を支援する。新規の食用きのこの開発に関しても、有効成分の探索を行う。

1.3. ブクリョウ

ブクリョウとはマツホドの菌核であり、通例外層をほとんど取り除いたものをいう。中国では古くから中医（漢方）として薬用に供されてきた。ブクリョウの含有成分には図2に示すような成分が多く含まれ、中でもパキマ酸のようなラノスタン型トリテルペン酸が薬理作用を示す成分の一つと考えられている（田中ら1984、Rios2012）。ブクリョウは国内で年間1,500トン以上使用されているが、国内での生産量は1%未満であり中国からの輸入品が市場を独占している。菌茸研究所では国産品の生産を目指し、すでにブクリョウの菌核を作ることに成功しているが、その有効成分の評価がまだ十分ではない。

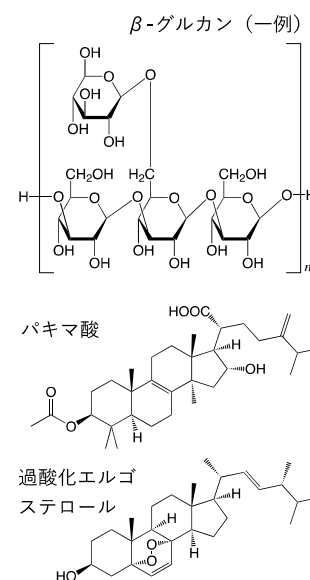


図2 ブクリョウ含有成分

1.4. 農産物の評価に用いる分析法

本研究では分析機器の一つである質量分析計を用いて、食品の機能性成分の分析を行う。質量分析法は、食の安全や環境分析において現在最も用いられている手法であり、残留農薬等の微量成分を検出できる。食の安全に関して、残留農薬等では2006年にポジティブリスト制度が始まり、現在では約800種類の農薬等が設定されている。質量分析法はこれらの膨大な分析対象に対応が可能なほぼ唯一の方法である。近年の質量分析計は非常に精密な分析が可能となっており、一度の測定により含まれる成分の質量を詳細に決定することができる。このような質量分析計は高分解能質量分析計(HRMS)と呼ばれ、その精密な質量を解析することで含有成分の分子式を決定できる。HRMSを用いると800種類と言わず、無数の成分の分析が可能となる。このような手法をノンターゲット分析という。本報告では、ブクリョウのトリテルペン酸を評価するための分析法開発について述べる。

2. 実験

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を用いた。液体クロマトグラフィーのカラムは化学物質評価機構のL-Column2を用いた。菌蕈研究所にて中国産、および条件を変更して栽培したブクリヨウの粉末各1gをクロロホルム／メタノール（1：1）10mLに分散させ、60℃で6時間170rpmで振とうし抽出した。一晚静置の後、吸引ろ過し残渣を再び同じ抽出溶媒で抽出した。ろ液を合わせ乾固させたものをメタノールに溶解し、希釈して機器分析用の試料とした。ブクリヨウ含まれるトリテルペン酸の比較を行うための機器分析条件の検討を行った。トリテルペン酸標準試薬（パキマ酸、エブリコ酸、デヒドロエブリコ酸、トラメテノール酸、ポリポレン酸、ポリコ酸A,B、アセチルヒドロキシトラメテノール酸、アセチルヒドロキシデヒドロトラメテノール酸）は長良サイエンスから購入した。

3. 結果と考察

機器分析の例を図3に示す。左は中国産のブクリヨウ、右は鳥取県産のブクリヨウの一例である。緑に明るく色付けされているところは物質が検出されているところであり、パキマ酸などの物質が検出されているのがわかる。 $C_{30}H_{44}O_5$ （分子量484.668）と $C_{31}H_{48}O_4$ （分子量484.712）では分子量の差が僅か0.044であるがX500Rは質量分解能が高く、これらを十分に分離できた。図4に示すように $C_{31}H_{48}O_4$ のデータにはいくつかのピークが観測されており、デヒドロトラメテノール酸のほか、いく

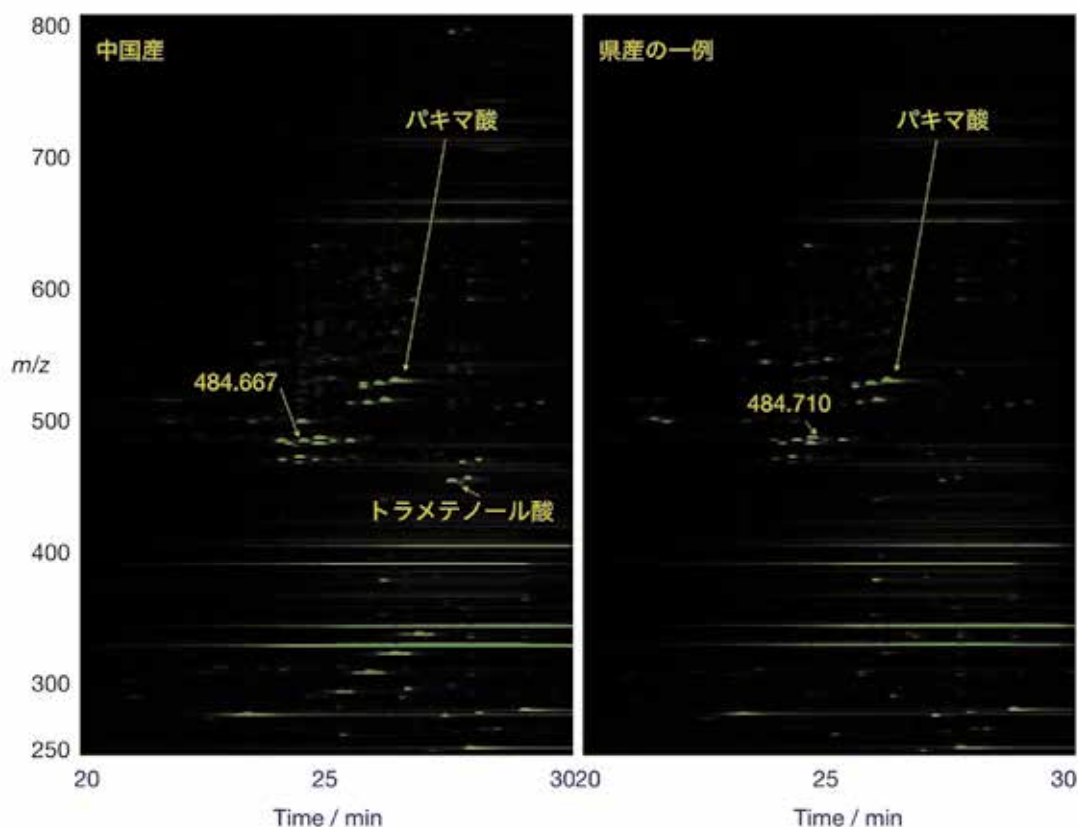


図3 ブクリヨウ抽出液のノンターゲット分析例（左：中国産、右：県内産、図中の数値は実測の分子量）

つかの未報告の同一分子式のトリテルペン酸が検出されていると考えられた。L-Column2は分子の立体構造の識別能が高いカラムであり、本検討においても僅かな構造の違いしかないトリテルペン酸を良好に分離できていると考えられた。標準試薬が入手可能であった9種類のトリテルペン酸について定量分析法を検討し良好な検量線を得た(図5)。検討した定量分析法を用いてトリテルペン酸の含有量を鳥取県産と中国産で比較するとパキマ酸の含有量はほぼ同等であったが、一部ポリコ酸A,Bやトラメテノール酸の含有量に差が見られた。また、栽培条件によってもトリテルペン酸の含有量に差が見られた。クロロホルム/メタノールによる抽出物の質量の10-20%が今回定量分析の対象とした9種類のトリテルペン酸となり、それ以外の成分も多く含まれることが示唆される結果となった。現時点で、ブクリヨウの菌核形成は菌株自体に依存している。また、菌核は表面の皮や内部に入り込んだ不純物を除かなくてはならず、廃棄する部分が多い。今回検討した機器分析法を用いて、収量・不純物量・有効成分量を評価することができるようになるため、新たなブクリヨウ品種の開発に繋げられるようになると期待される。

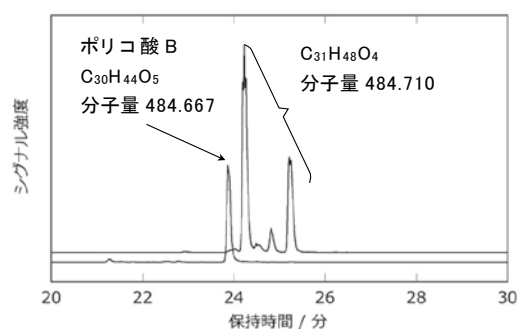


図4 ノンターゲット分析データから取り出した $C_{30}H_{44}O_5$, $C_{31}H_{48}O_4$ のデータ

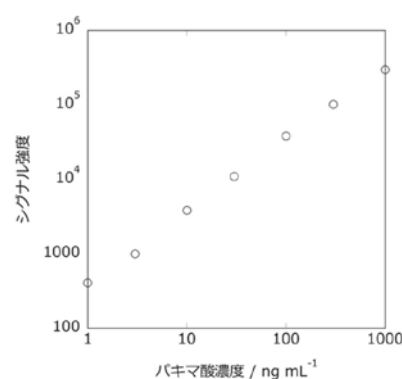


図5 パキマ酸の検量線

参考文献

- [1] 消費者庁：広告表示に接する消費者の視線に関する実態調査報告書、2018
- [2] 流通産業新聞2016年12月1日・8日合併号
- [3] 田中昭子、入江貴美子：サルノコシカケ類の化学成分および薬理作用について、相愛大学相愛女子短期大学研究論集、31：25-36、1984
- [4] Ríos J. L., Andújar I., Recio M. C., Giner R. M. : Lanostanoids from Fungi: A Group of Potential Anticancer Compounds, J Nat Prod, 75 : 2016-2044, 2012.

本研究は、公立鳥取環境大学特別研究費の助成を受けたものです。