

# 食のみやこ鳥取づくり連携支援計画に 基づく地域事業者支援の基盤構築 ～化学分析による栄養・機能性成分の総合的評価～

環境学部環境学科 山本 敦史

## 1. はじめに

### 1.1. 食品の表示と食品表示法

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。食の安全の問題については残留農薬等の有害物質に限らず、近年は特定の食物が原因でアレルギー症状を示すケースが増加する等、多様化している。また、食品の産地偽装や廃棄食材の転売、消費期限の改ざんが問題となることもあった。国内では食品表示法に基づく食品表示基準が平成27年に施行され、経過措置期間が終わり令和2年4月から完全施行となった。事業者・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。優良誤認等禁止される表示の対象は容器及び包装による広告に限らず、チラシ・ポスター・出版物・放送・インターネット、更には口頭による広告も含み大変幅広い。そのため、事業者・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。しかしながら、中小規模の事業者にとってそれは容易なこととはいえない。

### 1.2. 鳥取県令和新時代創生戦略

鳥取県は平成27年に策定された「鳥取県元気づくり総合戦略」に基づき、地域資源を活かし持続的に発展するための取組を行っている。230の取組のうち、4年間で224項目で順調な進捗がみられており、農林水産業においても、「農林水産物のトップブランディング」等の取組により、輸出に取り組む事業者数、年間出荷額が増加している。農業所得の向上は今後も重要な課題であり、「鳥取県元気づくり総合戦略」の経緯を踏まえて策定された第2期総合戦略「鳥取県令和新時代創生戦略」においても県育成品種のブランド化、付加価値を創出する6次産業化が方向性として盛り込まれている。環太平洋連携協定、日欧経済連携協定に続き、日英経済連携協定が令和3年1月に発効し、特定産地のブランドを保護する地理的表示（GI）も注目されているが、その前提ともなる国際的に通用する科学的根拠の重要性は増しているといえる。

### 1.3. 連携支援計画

地域の特性を活用した事業を支援するための国の取り組みに平成29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。二十世紀梨やラッキョウが鳥取の農産物として有名であるが、他にも白ネギ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存在している。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、環境大学を中心とした8機関が事業支援を行う「食のみやこ鳥づくり連携支援計画」を策定し、令和元年12月に承認を得ることができた。今年度令和2年度は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、計画に基づく支援件数は令和2年度2件、3年度3件として実績を作る。

#### 1.4. 化学分析による栄養・機能性成分の総合的評価

食品のブランド化、差別化において生活習慣病等の疾患の発症リスクを低減するといったはたらきを持つものが注目されるようになり、多くの特定保健用食品や機能性表示食品が開発され、市場に並んでいる。食品に含まれる成分の数は膨大であるために、その全てを知ることは極めて困難である。すべての成分を分析することができる技術は存在しないが、非常に多くの成分を同時に分析できる手法には質量分析法等有力とされるものがあり、生命科学系の分野ではすでにタンパク質や低分子代謝物を包括的に評価するプロテオミクスやメタボロミクスといった手法が確立されつつある。疾患の診断や医薬品の開発にも活用されることが期待されており、データ解析等関連する分野の進歩も著しい。近年膨大なデータをデジタル技術の活用により解析しイノベーションに繋げることが期待されることが多いが、実際には十分な良質のデータを集めること自体大変難しいものである。質量分析は文字の通り、含まれる成分の質量を測定する技術であり、他の技術に対して、同時に多くの成分が含まれていてもそれぞれの成分の質量を測定できる特長がある。また、測定できる質量の精密さも大きく進化しており、測定できた成分が何であるか事前に分かっても質量の情報からそれが何であるかを明らかにできることも多い。質量分析データは素性の明確な良質のデータであり、新しい解析技術との相性が良い面がある。昨年度からの継続的な研究により解析手法を高度化できている、今年度はこの手法も用いて食品に含まれる栄養・機能性成分の総合的評価の実績を作る。

## 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化学物質評価機構のL-Column2 ODSおよび、昭和電工のHILICpak VG-50 2D、インタクトのScherzo SM-C18を用いた。L-Column2は疎水性の高い成分の分析に、VG-50とSM-C18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。X500Rは二ヶ所の質量分離部をもつタンデム質量分析計であり、前段の質量分離部で成分の質量を測定した後、質量分析計内で窒素ガスと衝突させることにより、分子を断片化することができる。断片の質量も後段の質量分離部で測定することができる。分子は原子が結合することでできているが、その結合の強さは同じではなく、弱いもの強いものが必ず存在する。衝突により、弱い結合から切断されることから、分子内のどこに弱い結合があるかがわかる。分子を構成する原子の質量は炭素を除いて整数ではないために、端数を持つ。これを精密な質量で解析すると、それぞれの断片にどの原子がいくつ含まれているかを導くことができ、分子式を決定できた断片を組み合わせることで元の分子の構造を推定する

ことができる。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ら（2015）が開発したMS-DIALにより解析した。

## 2.2. 試薬と器材

厚生労働省が「大豆イソフラボンを含む特定保健用食品等の取扱いに関する指針について」（食安発0823001号）の別紙に示す試験方法で入手可能な分析対象としている12種類のうち、ダイゼインは東京化成、ゲニステインはナカライテスクより購入した。その他のイソフラボンとソヤサポニンIは長良サイエンスより購入した。昨年度の研究でエリンギに含まれていると推定されたL-カルニチン、L-アルギニン、L-オルニチン、ベタインはナカライテスクから、アセチル-L-カルニチンは東京化成から、L-エルゴチオネインはケイマンケミカルから、UDP-グルコースはシグマアルドリッチから、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。実験に用いた水はエルガの超純水製造装置PURELAB flex3により製造したものをを用いた。

豆の粉碎にはニッピのバイオマッシャー SP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。柔らかい食材には福島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. 大豆製品の取組

昨年度の研究結果により評価の対象物質と定めたイソフラボン類、ソヤサポニンについて分析法を検討した。大豆イソフラボンを含む食品について、厚生労働省の試験方法を参考にした。対象化合物およびその略称は付録表A2に示す通りである。鳥取県、長野県、広島県で製造された3検体のみそ5gを25mLの70%エタノール水溶液で1500rpmで30分間振盪した後、2000×g 4℃で15分間遠心分離により上清と残渣に分けた。上清は別容器に移し、残渣に再度25mL 70%エタノール水溶液を加え、振盪した後、遠心分離により上清をとり出し別容器の上清とまとめた。まとめた抽出液を70%エタノール水で希釈し100mLとした。0.2μmのメンブレンフィルターでろ過し、メタノールで100倍に希釈したのについてLC/MSを用いてイソフラボン類とソヤサポニンIの含有量を測定した。

昨年度黒豆茶について、ティーバックタイプの製品7種類（米国产、北海道産、丹波篠山市産、北海道産（有機）、岡山県産、兵庫県産、鳥取県産）を購入し、ティーバックのまま熱水により抽出を行った。製品によって、挽かれているものや全く挽かれていないものがあり、熱水による抽出効率も違っていると考えられたため、今年度はバイオマッシャー SPにより同程度の粒径まで挽いた黒豆を用いた。挽いた豆1gを10mL 試験管にとり、80-85℃の熱水で5分間抽出した。これを0.2μmのメンブレンフィルターでろ過し、LC/MSでイソフラボン類とソヤサポニンIの含有量を測定するとともに、鳥取県産の黒豆に特徴的に含まれる成分の探索を行った。

## 2.4. エリンギの取組

昨年度の研究結果により評価の対象物質と定めたベタイン、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、UDP-グルコースについて分析法を検討した。長野県産、新潟県産、鳥取県産のエリンギについて、2～3個を賽の目切りにし、予冷の後ス

ノー状ドライアイスとともにロボクープで粉碎した。粉碎試料 1 g を 10 mL の試験管にとり、メタノール 10 mL を加えて 20 分間超音波抽出を行った。抽出液を 0.2  $\mu$  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、同じく鳥取県内で生産されている栽培条件と同じ条件で別品種のエリンギを栽培し、同様に分析を行った。

## 2.5. エゴマの取組

エゴマ（荳胡麻）は東南アジアを原産とするシソ科植物であり、日本では古くから種子を食用としてきた。近年鳥取県内でも盛んに栽培されるようになり、エゴマの種子を加工した食用油が製品化されている。エゴマ油には  $\alpha$ -リノレン酸に代表される不飽和脂肪酸が多く含まれていることが知られている（Raoら 2008）。東北地方では「じゅうねん」とも呼ばれ、十年品質が持つ、十年長生きすることから来ているとも伝えられている。 $\alpha$ -リノレン酸以外にも有効成分が含まれていることから、5 件のエゴマ生産者から得たエゴマ種子および、製品のエゴマ油について LC/MS により分析した。エゴマ油はアセトンで 10 倍に希釈した後、さらにメタノールで 100 倍に希釈したものを測定用溶液とした。エゴマ種子は 5 g 量り取り、スノー状ドライアイスとともにロボクープで粉碎し、粉碎試料 1 g を 10 mL 試験管にとり、メタノール 10 mL を加え、10 分間超音波抽出した。これを 0.2  $\mu$  m のメンブレンフィルターでろ過し、メタノールで 100 倍に希釈したものを測定用溶液とした。

## 2.6. ラッキョウの取組

ラッキョウは中国を原産とするユリ科植物であり、日本では平安初期には栽培されていたとされる。927 年の「延喜式」から薬用として、1697 年の「農業全書」から食用とされていることが窺い知れる。乾燥地での栽培が可能であり、鳥取でのラッキョウ栽培は江戸時代に始まったとされている。今では鹿児島県、宮崎県と並んで主要な産地の一つとなっている。日本薬局方には収載されていないが、ラッキョウの鱗茎を乾燥させたものは生薬、薤白（がいはいく）として知られる。鳥取県産のラッキョウに含まれる有効成分を探索するために、県内産のラッキョウの皮をむき、5 mm 角に細断して、スノー状ドライアイスとともにロボクープで粉碎した。その中から、1 g を 10 mL 試験管に量り取り、10 mL の超純水、あるいは 10 mL のメタノールを加え、20 分間超音波抽出した。また、ラッキョウの乾燥粉末についても同様に抽出した。0.2  $\mu$  m のメンブレンフィルターでろ過の後、さらにメタノールで 100 倍に希釈したものを LC/MS 測定用溶液とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 大豆製品の検討結果

#### 3.1.1. イソフラボン類、ソヤサポニン I の量的評価

みそ 3 検体について、イソフラボン類、ソヤサポニン I 量を表 1 に示す。1998 年の厚生科学研究「食品中の植物エストロゲンに関する調査研究」で、みそ 8 検体について含まれるイソフラボンが報告されている。その中ではみそ 1 g あたりアグリコン換算で 143-814  $\mu$  g、平均含有量 497  $\mu$  g となっている。また、Kamoら（2014）は大豆製品のソヤサポニンの含有量を調査している。Kamoらの手法は配糖体のソヤサポニンを加水分解してソヤサポゲノールとして測定する手法である。合田ら（2002）はソヤサポニン 4 種について、Taniら（1985）は 5 種について個別に大豆含有量を調べている。こ

の中でソヤサポニン I はソヤサポニンの中でも最も多く含まれているものとされている。Kamoらのデータをソヤサポニン I に換算すると9種類のみそについて1gあたり187-655  $\mu\text{g}$ 、平均含有量332  $\mu\text{g}$ となる。今回量的に評価したイソフラボン類、ソヤサポニン I はこれまでの報告例に比較して遜色ないものと言える。年間での品質の変動や仕込みの条件によって違いがどの程度表れていくかを今後評価していくことが必要となる。

また、アグリコン、グルコシド型、アセチルグルコシド型、マロニルグルコシド型の比率は図1のようであった。アグリコンの種類での比率はほぼ一定であるが、生産者によって結合している状態は大きく変化するように見える。詳細な組成の報告例は少ないが、図1にはYanakaら(2012)のみその分析結果の組成も示している。鳥取県産のみそでは明らかにアグリコンの比率が高くなっているといえる。生産者によって仕込みの条件は違うはずであり、どのように影響しているかを明らかにすることができれば、今後の商品開発においても有効と考えられる。一般的にはアグリコン

としての形の方が生体への活性が高い一方で、配糖の状態によって体内への吸収・利用能が変化すると言われている。Manachら(2005)の報告ではアグリコンのダイゼイン、ゲニステイン、グリシテイン、配糖体のダイジン、ゲニスチンについては利用能には大きな差がないとしている。

黒豆茶についてのイソフラボン量、ソヤサポニン I 含有量を表2に、イソフラボン組成を図2に示した。北海道産の2商品は同一の製造者のものであり、量、組成ともに似通った値であった。みそに比較して、含有量は低くなっていることは黒豆茶の抽

表 1. 試料 1 g 中の含有量 ( $\mu\text{g}$ ) (イソフラボンはアグリコン換算)

	鳥取県産	広島県産	長野県産
総イソフラボン	590	1000	330
De	230	150	20
Ge	310	220	42
Gle	34	7.4	5.1
D	0.06	0.97	13
G	1.1	19	29
GI			0.11
AD	0.07	0.29	0.55
AG	2.9	3.7	1.6
AGI	0.12	0.02	0.06
MD	1.5	220	90
MG	3.3	350	110
MGI	0.27	33	24
ソヤサポニン I	510	340	380

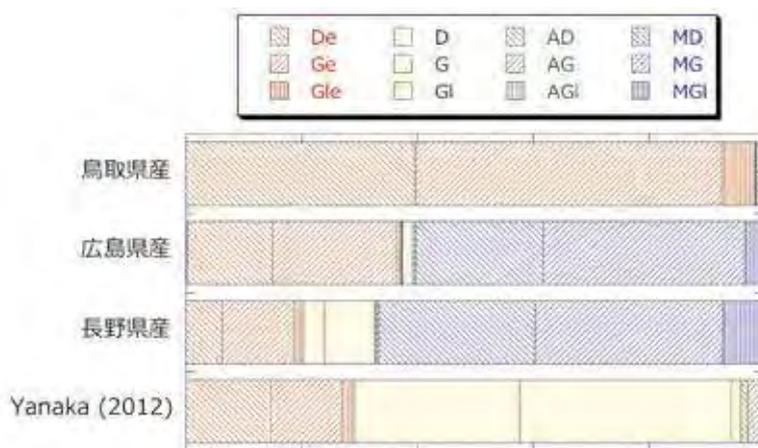


図 1. みそに含まれるイソフラボンの組成

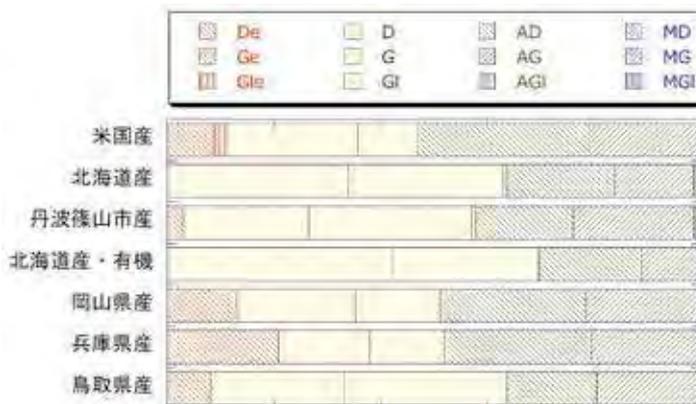


図 2. 黒豆茶に含まれるイソフラボンの組成

出方法がエタノール水溶液ではなく熱水によるものであることが影響していると考えられる。組成はみそと同様に製造者によって大きく異なっていた。焙煎の条件も違うと考えられ、今後焙煎条件の影響も明らかにしていくことができれば、それを踏まえた商品開発に繋がれると考えられる。

表 2. 試料 1 g 中の含有量(μg) (イソフラボンはアグリコン換算)

	米国産	北海道産	丹波篠山市産	北海道産・有機	岡山県産	兵庫県産	鳥取県産
総イソフラボン	59	79	45	89	20	14	33
De	5.3		1.3		2.5	2.9	2.6
Ge							
Gle	1.4						
D	14	27	11	38	4.3	2.4	8.4
G	6.6	23	14	24	3.1	2.0	10
Gl		0.51	0.41	0.26			
AD	19	16	8.2	17	5.3	3.9	5.6
AG	12	12	10	9.3	4.1	2.9	6.5
AGI	0.34	1.0	0.51	0.45	0.1		
MD							
MG							
MGI							
ソヤサポニン I	110	150	61	160	40	38	48

### 3.1.2. 鳥取県産黒豆茶中に特徴的に含まれる成分の探索

イソフラボン以外の成分も2000成分以上検出されており、一部のシグナル強度を比較すると検体によって差が見られるものが多くあった。米国産黒豆は他と違う成分が多くあるように見られた。米国産と兵庫県産は検出される成分が似ていた。同じ北海道の生産者による黒豆茶は良く似ており、イソフラボン12種、ソヤサポニン I の量が多いだけでなく、ソヤサポニン II、ソヤサポニン III、ソヤサポニン V と見られるシグナルの強度も強かった。米国産で特徴的に見られたのはサイクリックAMPなどの一連の核酸成分、鳥取県産で特徴的に見られたものに9,10-DiHOME (12) 等の脂質酸化成分と見られるもの、イノシトールリン酸に関連する成分と見られるものがあった。図3に質量が329.2330である成分の分析データを示す。この質量は脂質酸化成分トリヒドロキシオクタデセン酸TriHOME (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>) に対応するものと考えられた。脂質酸化成分はビールの製造工程において、収斂味および泡持ちを悪化させる成分として知られている。ビール製造では忌避される傾向がある一方で、脂質酸化成分の一つであるピネリン酸 (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>) には免疫賦活作用等機能性があることが知られている (Nagaiら 2002)。また、イノシトールリン酸に関連する成分と見られるものがあった。好熱菌の代謝で報告例のある物質であるが、推定された構造との関連は今の段階では分からなかった。含まれていることが推定された化合物の構造を図4に示した。

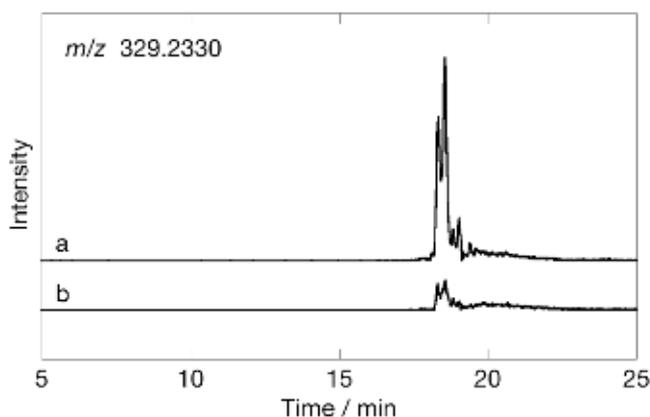


図 3. 鳥取県産に特徴的にみられたシグナル例  
a: 鳥取県産 b: 北海道産

### 3.2. エリンギの検討結果

エリンギに含まれると推定された8種類の分析法を検討したところ、UDP-グルコースを除く7成分が同時分析可能であった。UDP-グルコースは別途個別分析が必要であった。標準試薬を用いて、これらの成分がエリンギに含まれていることを確認できた。新潟県産、長野県産、鳥取県産について試料100g中の含有量を表3に示した。鳥取県産のものは品種の違う2種類について測定した。エリンギに含まれるアミノ酸について報告例があり、Tagkouliら(2020)らは3つの栽培方法について乾燥重量で1gあたりオルニチンが0.31-1.63mg含まれたとしている。エルゴチオネインもエリンギに豊富に含まれるものとして報告例がありRodriguez Estradaら(2009)は乾燥重量で1gあたり1.8-3.0mg含まれるとしている。今回の報告例はこれらの報告例と遜色ないものといえる。昨年度の検討でも含有量が大きく異なると示唆されたベタインについて、二桁以上の差がでることが明らかになった。ベタインはアミノ酸のグリシンから誘導される天然物であり、医薬品の成分としても用いられる。エリンギ種の違いより、栽培方法によって含有量が大きく変わることを示す結果であり、今後より詳細に栽培方法との関連を解明する必要がある。

### 3.3. エゴマの検討結果

エゴマ油の分析では、遊離脂肪酸はリノレン酸の含有量が最も多いと考えられた。トリグリセリド(脂肪)もリノレン酸が結合したトリリノレンが主要な成分であった。種子抽出液からはエゴマ油に見られなかった成分も検出されていた。最も特徴的にみられたものは質量が359.0776である成分であった。これをLC/MSで分子を壊し、生じた断片の質量も測定することにより、分子構造を解析したところ、ポリフェノールの一種であるロスマリン酸( $C_{18}H_{16}O_8$ )

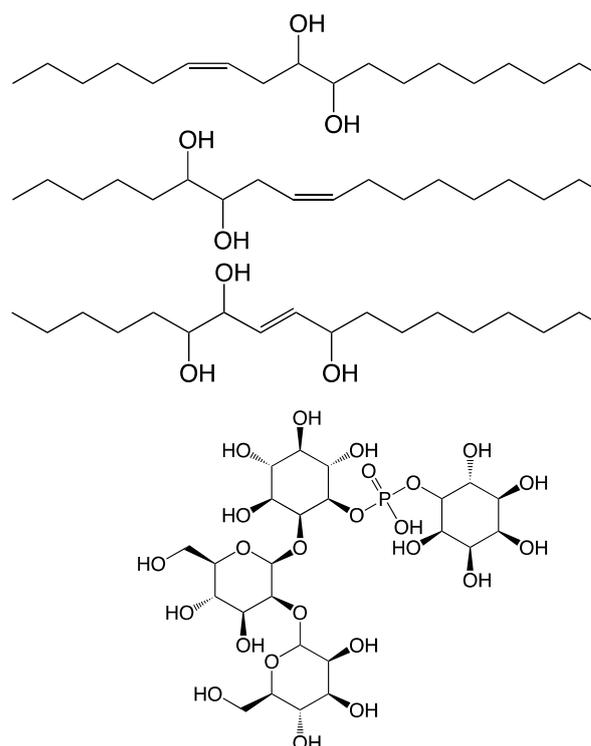


図 4. 鳥取県産黒豆茶に特徴的に含まれると推定された分子

表 3. エリンギ 100 g (湿重量) 中の含有量 (mg)

	新潟県産	長野県産	鳥取県産 A	鳥取県産 B
アセチルカルニチン	0.28	0.21	0.11	0.22
アルギニン	7.9	23	28	11
ベタイン	0.26	0.06	57	68
カルニチン	1.9	1	0.94	1.5
エルゴチオネイン	21	20	12	16
オルニチン	77	23	30	30
トリゴネリン	3	2.6	1.3	1未満

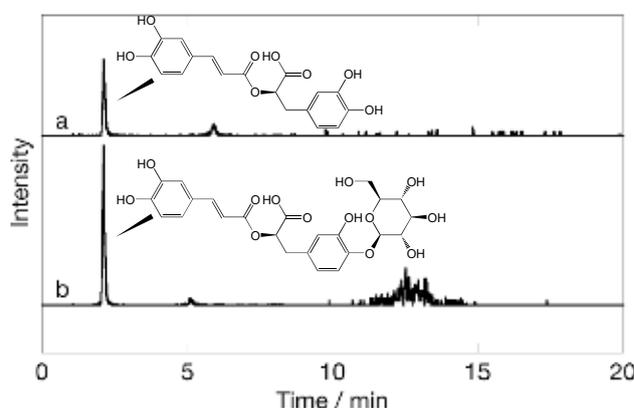


図 5. エゴマ種子抽出液に特徴的に見られたシグナル  
a: ロスマリン酸 b: ロスマリルグルコシド

と考えられた。また、ロスマリン酸の配糖体であるロスマリルグルコシド ( $C_{24}H_{26}O_{13}$ ) に相当する質量にも強いシグナルがみられ、推定と矛盾しない結果であった (図5)。このシグナルはエゴマ油の試料にはみられなかった。種子抽出液にはロスマリン酸の他にも、フラボノイドであるアピゲニン、ルテオリンの存在が示唆された。5件の生産者によるエゴマ種子抽出液のロスマリン酸、アピゲニン、ルテオリンのシグナル強度を比較したが、明確な差は見られなかった。ポリフェノール類には一般に抗酸化作用が知られているが、Haseら (2019) はロスマリン酸にアルツハイマー病の原因とされるアミロイド $\beta$ タンパク質の凝集を抑制する作用があることを報告している。今後、エゴマの葉や種子などの部分に豊富に含まれるかを明らかにするために標準試薬を用いた検討に移る必要がある。

### 3.4. ラッキョウの検討結果

ラッキョウ抽出液に含まれる成分として、アミノ酸や小さい糖類等が多く見られたが、強いシグナル強度が得られたもののひとつに質量291.0996のシグナルがあった。構造を解析したところ分子式  $C_{11}H_{19}N_2O_5S$  に相当すると考えられ、これは N- $\gamma$ -グルタミル-S-アリルシステイン (GSAC) であると考えられた。GSACはネギ属の有機硫黄化合物の主要な成分である。ニンニクには重量比で0.2-0.6%含まれ、アリインやアリシンといった硫黄化合物に変換される。これらの有機硫黄成分には抗酸化作用があるとされている。ガンのリスクや血圧上昇を抑えることなどが提案されているが、効能を示すデータは現時点では十分ではない (Banerjeeら 2003)。漢方として使われる薤白 (Xiebai) はノビルやラッキョウから作られる。日本薬局方には収載はされていないが、狭心症等に使用されるとされる。有効成分としてキシエバイサポニン等が知られているが、今回測定した試料からは強いシグナルで検出されてはいなかった。一方で、同様なサポニンである、キネノシドII (Chinenoside II) やキネノシドIIIが見られた。これも乾燥粉末からも検出できた。アブラナ科植物にはグルコシノレート (カラシ油配糖体) という化合物群が含まれている。今回、分析したデータの中には他にも、グルコシノレート様の構造が推定される質量を持つ成分が含まれていた。物質の推定には至らないものの、何らかのグルコシノレート成分が含まれている可能性がある。これは、粉末試料からあまり検出されず、乾燥の過程で失われるように考えられた。他、特徴的なものとしてパプラジンとみられるシグナルが粉末試料からのみ見られた。パプラジンは植物ホルモンの働きがある成分であり、加工処理に関して生成するものと推定された。

## 4. まとめ

本研究は、大豆製品、エリンギについて他県産のものとイソフラボン類やベタインといった有効成分の量的な評価を行った。ベタインでは明確に他県産のものに比べて含有量が多くなっており、これは品種の違いより栽培方法の違いによることが主な要因であると考えられた。今後、より詳細な栽培方法とベタイン含有量の関連について明らかにすることが求められる。この他にも、黒豆茶、エゴマ、ラッキョウについて差の見られる成分の探索を行い、ロスマリン酸等が含まれることを推定した。ロスマリン酸は特に注目の高まっているポリフェノールであり、今後、量的な評価を進めていくことが必要である。中小の生産者にとって、他の製品との差別化によるブランド力向上は取り組みたいとこ

るであるが、栄養成分についてどこから手を付けるべきか判断に難しさを伴うことも多い。今回、県内の事業者と有効成分の探索から量的な評価に進めた実績を作ることができ、経過をさらに他の事業者に示し関心を得ることで地域事業者支援の基盤づくりが進められていると言える。

## 付録 フラボノイド・ポリフェノールについて

食品に含まれる有用成分として日常的にフラボノイド、ポリフェノールと  
 いった言葉を耳にすることは多い。しかしながら、十分に理解されて使われて  
 いるとは思われない広告物も多く目にすることから、それらの分類について解  
 説する。ベンゼンから水素原子を一つ取り去ってできる構造をフェニル基とい  
 い、これが -OH（水酸基）と結合したものをフェノール（図 A1）という。ベン  
 ゼンに限らず、芳香族性を示す類似の構造について同様に水酸基と結合した  
 化合物の総称も広義にフェノールという。広義のフェノールについて、複数の  
 水素が水酸基に置換されたものが多価フェノール（ポリフェノール）である。

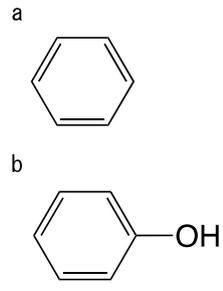


図 A1. ベンゼン (a) とフェノール (b) の構造式

ポリフェノールは植物に幅広くみられるもので、8000種類以上が確認され（Tijjaniら 2020）植物自身を酸化ストレスから守っている。分類は多くあるが、現在広く受け入れられている分類を表 A1 に示した。

表 A1. ポリフェノールの分類と代表例

分類	細分類	主な化合物名
単純フェノール類	水酸化安息香酸類	没食子酸
	フェルラ酸類	フェルラ酸
	クマル酸類	クマル酸
	カフェ酸類	カフェ酸
フラボノイド	アントシアニン類	シアニン
	フラバノール類	カテキン
	フラバノン類	ナリンギン
	フラボン類	ルテオリン
	フラボノール類	ケルセチン
	イソフラボン類	ダイゼイン
タンニン類	加水分解型タンニン	エラグ酸
	縮合型タンニン	プロシアニン
スチルベン類		レスベラトロール
リグナン類		セサミン

表 A1 に示したように、フラボノイドはポリフェノールの一分類である。フラボンという名前の分子があり、図 A2 に示すような構造をしている。分子内にフラボン様の構造を持つ一連の分子をフラボノイドという。植物を構成する主要な化合物群であり、これまでに6000種類以上報告されており（Pancheら 2016）、果物・野菜に紫～赤色の彩りを与え、味にも影響している。多くの場合、水酸基が様々な位置に結合して多様な化合物群となる。結合位置は図 A2 に示した数字を使って表す。フラボノイドには、フラボン・フラボノール・フラバノン・フラバノール・アントシアニン・イソフラボンという6つの大きな分類がある。初めて食品に含まれるフラボノイドの有効性に着目したRusznyakらはこれらをビタミンP、生物の正常な発育と栄養を保つ上で外部からの摂取が必要なビタミンの一つとして1936年に提案したが、現在ではフラボノイドはビタミンとは考えられていない。フラボノイドは植物内に蓄えられる時、糖の構造が結合した状態で存在していることが多くある。図 A3 は抗酸化機能や筋肉、運動に対して有用な機能が報告されているルチンの構造である。フラボンの3, 5, 7, 3', 4' の位置に水酸基が5つ結合したものをケルセチンといい、ルチンではさらにケルセチンにルチノースという糖が結合している。糖が結合したものを配糖体、結合し

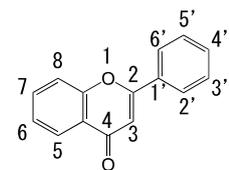


図 A2. フラボンと結合位置を表す番号

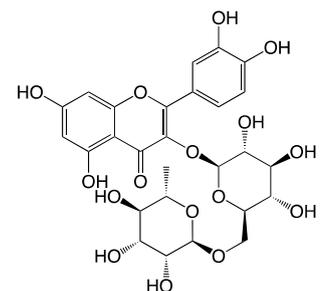


図 A3. ルチンの構造式

ていない構造（この場合はケルセチン）をアグリコンという。

大豆に含まれるフラボノイドはイソフラボンという分類に属する。基本のアグリコンはダイゼイン、ゲニステイン、グリシチンの3種類であり、それに糖構造であるグルコース、O-アセチルグルコース、O-マロニルグルコース、O-サクシニルグルコースと結合したものが大豆イソフラボンとされている。厚生労働省からの通知「大豆イソフラボンを含む特定保健用食品等の取扱いに関する指針について」において標準試薬が入手可能とされている12種類について分子構造と略号を表A2に示した。

表 A2. 大豆イソフラボンの構造

アグリコン	 ダイゼイン De	 ゲニステイン Ge	 グリシテイン Gle
グルコシド型	 ダイジン D	 ゲニスチン G	 グリシチン Gl
アセチル グルコシド型	 6''-O-アセチルダイジン AD	 6''-O-アセチルゲニスチン AG	 6''-O-アセチルグリシチン AGl
マロニル グルコシド型	 6''-O-マロニルダイジン MD	 6''-O-マロニルゲニスチン MG	 6''-O-マロニルグリシチン MGl

## 参考文献

- [1] Banerjee, S. K., Mukherjee, P. K., Maulik, S. K. : Garlic as an antioxidant: the good, the bad and the ugly, *Phytother Res*, 17: 97-106, 2003.
- [2] 合田幸広、穂山浩、酢山恵美子、高橋敏、金城順英、野原稔弘、豊田正武：遺伝子組換え、非組換え大豆中のソヤサポニン及びイソフラボン量の比較、*日本食品衛生学雑誌*、43: 339-347, 2002.
- [3] Hase, T., Shishido, S., Yamashita, R., Nukima, H., Taira, S., Toyoda, T., Abe, K., Hamaguchi, T., Ono, K., Noguchi-Shinohara, M., Yamada, M., Kobayashi, S.: Rosmarinic acid suppresses Alzheimer's disease development by reducing amyloid  $\beta$  aggregation by increasing monoamine secretion, *Nat Sci Rep*, 9: 8711, 2019.
- [4] Kamo, S., Suzuki, S., Sato, T. : The content of soyasaponin and soyasapogenol in soy foods and their estimated intake in the Japanese, *Food Sci Nutr*, 2: 289-297, 2014.
- [5] 厚生労働省：大豆イソフラボンを含む特定保健用食品等の取扱いに関する指針について、食安発

---

第 0823001 号、2006

- [6] Panche, A. N., Diwan, A. D., Chandra, S. R. : Flavonoids: an overview, *J Nutr Sci*, 5: e47, 2016.
- [7] Manach C., Williamson, G., Morand, C., Scalbert, A., Rénésy, C. : Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies, *Am J Clin Nutr*, 81: 230S-242S, 2005.
- [8] Nagai, T., Kiyohara, H., Munakata, K., Shirahata, T., Sunazuka, T., Harigaya, Y., Yamada, H. : Pinellin acid from the tuber of *Pinellia ternate* Breitenbach as an effective oral adjuvant for nasal influenza vaccine, *Int Immunopharmacol*, 2: 1183-1193, 2002.
- [9] Rao, S. Abdel-Reheem, M., Bhella, R., McCracken, C., Hildebrand D. : Characteristics of High  $\alpha$ -Linolenic Acid Accumulation in Seed Oils, *Lipid*, 43: 749-755, 2008.
- [10] Rodriguez Estrada, A. E., Lee, H., Beelman, R. B., Jimenez-Gasco, M. dM., Royse, D. J.: Enhancement of the antioxidants ergothioneine and selenium in *Pleurotus eryngii* var. *eryngii* basidiomata through cultural practices, *World J Microbiol Biotechnol*, 25: 1597-1607, 2009.
- [11] Rusznyak, S. P., Szent-Gyorgyi, A. : Vitamin P: flavonols as vitamins, *Nature*, 138: 27, 1936.
- [12] Tani, T., Katsuki, T., Kubo, M., Arichi, S., Kitagawa, I. : Histochemistry. V. Soyasaponins in Soybeans, *Chem Pharm Bull*, 33: 3829-3833, 1985.
- [13] Tijjani, H., Zangoma, M. H., Mohammed, Z. S., Obidola, S. M., Egbuna C., Abdulai, I. : Chapter 19 Polyphenols: Classifications, Biosynthesis and Bioactivities, *Functional Foods and Nutraceuticals*, Springer, Berlin, 2020.
- [14] 外海康秀、中村優美子：食品中の植物エストロゲンに関する調査研究、平成10年度厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）分担研究報告書、1998.
- [15] 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.
- [16] Yanaka, K., Takebayashi, J., Matsumoto, T., Ishimi, Y. : Determination of 15 Isoflavones Isomers in Soy Foods and Supplements by High-Performance Liquid Chromatography, *J Agric Food Chem*, 60: 4012-4016, 2012.