

鳥取県産食材の有用成分の知見の蓄積・活用のための基盤強化

環境学部環境学科 山本 敦史

1. はじめに

1.1. 食料・農業・農村基本法の改正と日本の農業

国内では農業の憲法とも呼ばれる「食料・農業・農村基本法」の改正に向けた審議が進められている。それまでの「農業基本法」が 1999 年に「食料・農業・農村基本法」へ姿を変えて 25 年経ち、食料とその生産・確保をとりまく情勢は制定当時から変化している。供給熱量ベース食料自給率は 25 年間 4 割程度で推移している一方で、国内の食料生産を支える肥料原料においてリン酸アンモニウム、塩化カリウムは 100% 輸入、尿素も 96% を輸入に依存している。輸入は食料の安定供給に欠くことのできない手段となっており、食料輸入額も 2020 年から 10 兆円を超え、増加の傾向が顕著になりつつある。この間世界における日本の相対的な地位は低下しており、輸入価格をコントロールできず食料確保が国際情勢に大きく左右されるリスクが高まっているといえる。

また、2023 年の農林水産物・食品の輸出額は 1 兆 4547 億円となり 11 年連続で過去最高を更新している（図 1）。農林水産省が公表する「食料・農業・農村白書」において 2008 年より農業の成長産業化という言葉が汎用され、農業が地域経済を牽引することへの期待は社会的な共通認識となってきたといえる。アメリカ穀物協会等海外の機関は日本の食品産業について高額製品を開発できる潜在力がある一方で、生産が小規模生産者に限定されていることが足かせとなっていると分析している。ただ、高齢化を背景に事業継承や新規参入による農業の法人事業体が増加しており、農林水産省の農業構造動態調査によるとその数は 2005 年の 1.9 万件から 2023 年では 3.3 万件となっている。海外の食料生産の中心は広大な耕地面積を活かしたものであり、成長産業化において国内の農業事業体の変容は受け入れる必要のあることともいえる。

また、2022 年には「みどりの食料システム法」が施行され、環境と調和のとれた食料システムの確立が進められている。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

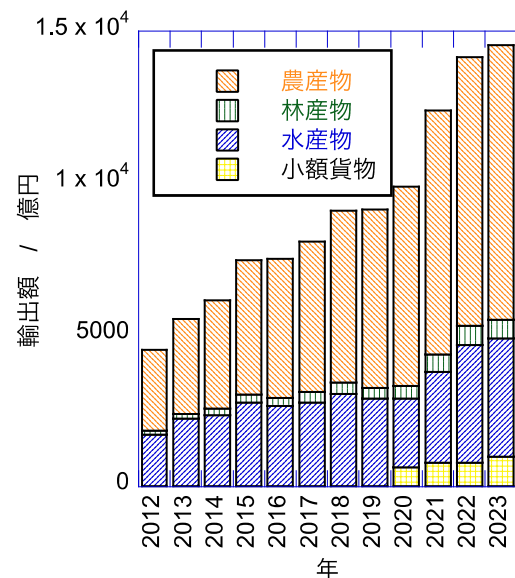


図 1. 農林水産物・食品の輸出額

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. 食品の機能性への期待と健康被害事例

2024 年 3 月に一部の機能性表示食品を摂取したことによる健康被害問題が明らかとなった。原因についてはまだ解明されている段階ではないが、サプリメント製造段階での発酵過程で本来混入することのない菌が混入し目的外の代謝物を産生したことが可能性として考えられている。食品には栄養素、味・香り・色・食感に加えて体調調整の機能があるとする考え方は古くからあるものである。これに科学的根拠に基づく情報を表示することで、消費者の健康にとって有益な食品を提供するといった食品開発の方向性が国内でも 40 年前から議論され始めた。一般的に「健康食品」と呼ばれるもの自体には古くからの伝承、代替療法に用いられるもの等多様なものが存在しており、それ自体に行政としての厳密な定義は置かれていない。1991 年に「特定保健用食品」が誕生し、食品の容器包装に特別の用途に適するという表示を行っている。この表示を行うには消費者庁からの許可を受ける必要がある。

2009 年 7 月、特定保健用食品の表示許可を受けていたジアシルグリセロールを高濃度で含む食用油関連製品に、グリシドール脂肪酸エステルが不純物として含有されることが問題となった。油脂の脱臭工程で産生したものと考えられ、グリシドール脂肪酸エステルから脂肪酸が解離したグリシドールについては発がん性物質である可能性があるため当時の食用油製品メーカーは 9 月には当該製品の製造・販売を停止している。その後の 2015 年に公表された食品安全委員会の検証結果で、製品による発がん性は否定された一方で、問題直後には食品の表示許可制度に対し多くの意見・要望が集まった。それを受けて消費者庁に「健康食品の表示に関する検討会」が設けられ 2012 年に「健康食品の表示の在り方」に関する考え方をとりまとめている。その中で、健康食品と呼ばれるものを利用している消費者は全体の 4 分の 3 となじみの深いものとなっている一方で、誇大広告等への不信感を感じている。有効性に期待して、高価格の機能性表示された食品を求めるニーズはありながらも、行政機関からの情報発信を利用している消費者の比率は 1% と低くなっており、確実な情報源の認知・利用の向上が鍵とされている。また、保健所が住民の健康食品に対する健康被害の苦情相談を受け付けていることの周知、製造・販売会社が消費者からの健康被害の情報の報告を求めているながらも、相談・通報先が医療機関 15%、メーカー 6.3%、購入先 5.2% となっており保健所は 1% にとどまっていた。情報が集約されづらい状況が問題となっている。特定保健用食品に限らず、機能性表示された食品へのニーズに応えるものとして始まったのが 2015 年の「機能性表示食品」制度である。ただし、この制度では健康被害が発生した場合の情報収集については機能性表示を申請した申請者は都道府県知事等に情報提供するよう努めるとのみされており、その義務や期限について明確にされているものではなかった。

1.3. 食に関わる知見の発信・活用の重要性 消費者を含めた価値観の転換

2004 年の中国製ダイエット用健康食品による健康被害等、健康食品による健康被害は発生の都度制度の改正が進められながらも散発しているといえる。これには行政や事業者の不備に限らず、これまでの消費者の店頭での極端な低価格指向や規格・鮮度志向といった購買行動も要因の 1 つとなっていると考えられる。食べられるのに捨てられてしまう食品、いわゆる食品ロスについても発生量全体の約半数は家庭から発生している（齊藤、2018）。生産者や流通で発生する食品ロスに比較して、各家庭からの発生する食品ロスは重要視されておらず、食品ロスは消費者自身の問題として認識されてにくい傾向がある。店頭での購買行動、日々の食事のあり方が食料供給システム全体に及ぼす影響を理解することは消費者一人ひとりがよりよい食生活を達成する上で重要な要因といえる。そのための食に関わる知見の発信・活用は欠くことのできないものである。

1.4. 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り組みに 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情報発信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・パパイア・コメ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。これらの生産者との繋がりはその後、7 件共同研究等の形に強化されている。「食のみやこ鳥取県」は 2023 年度に「食パラダイス鳥取県」に名称変更されたが、継続して食パラダイス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。

1.5. 化学分析による栄養・機能性成分の総合的評価

これまでのいわゆる健康食品による健康被害においても多くの事例は、グリシドール脂肪酸エステルといった目的とする機能性成分以外の成分が製品中に含まれてしまったことが原因となっている。一般的な分析機関は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対象に含めるようになっている。しかしながら、食品に含まれる成分を対象外の成分を含めて総合的に調べることは困難である。環境大学の支援では食品中の成分をすべてではないにせよ総合的に検出することで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。今年度も継続して、鳥取県産食品の対象成分の選択と、選択した成分の生産年度による比較、加工等による含有量の変化についての調査を進めるとともに、情報発信の方法について検討する。

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 SUPELCO の Ascentis Express F5 および GL サイエンスの InertSustain AQ-C18 HP、化学物質評価機構 L-column3 C18 を用いた。L-column C18 は親水性の高い成分の分析に、InertSustain AQ-C18 HP と Ascentis Express F5 は疎水性の高い成分の分析に、Ascentis は特に異性体分離が必要となる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 により解析した。

2.2. 試薬と器材

[6]-ギンゲロール、[6]-ショウガオール、レスベラトロールは東京化成から購入した。シアニジン、クロマニン、 ϵ -ビニフェリンは長良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。食材の粉碎にはロボクーブ製 R-3D を用いた。振とう抽出には東京理化機械のキュートミキサー CM-1000 を用いた。遠心分離機は himac 製 CR22N を用いた。

2.3. 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。ショウガには、香気性の揮発成分であるエッセンシャルオイルが重量で 1-3% と低揮発性のオレオレジンがその 4, 5 倍程度含まれている (Habtemariam, 2019)。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。ギンゲロールはジンゲロールとも書かれるが日本薬局方では生薬ショウキョウ（生姜）の含量規格の対象としている成分を [6]-ギンゲロールと表記しているため、本報告でもギンゲロールと表記する。ギンゲロールは単一の成分ではなく、一連の類似の構造が含まれ [6]-ギンゲロールが主成分である。辛味成分にはギンゲロールの他にショウガオールもあり、[6]-ショウガオールも化学分析の対象物質とした。鳥取市の 2 生産者の生姜パウダー、生姜シロップを対象品目とした。また、国内 4 産地（鳥取、高知、九州、中国地方）からの新しょうが、ひねしょうが（収穫後のしょうがを一定期間貯蔵したもの）およびスーパーマーケットなどで市販されているチューブタイプの生しょうが（ペースト状）、ジンジャー（パウダー状）、また別メーカーが製造している生姜シロップについても比較対象とした。

生姜パウダー、ペーストは 0.5 g にメタノールを 10 mL 加え、東京理化器械のキュートミキサーを用い 1500 rpm で 10 分間振とうし、Himac の遠心機 CR22N を用い 15000 g で遠心分離し上清を集める作業を合計 3 回繰り返すことで抽出した。0.2 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、液量を 50 mL とした。これをメタノールで 1000 倍、あるいは 100 倍に希釈したものを液体クロマトグラフ質量分析計 (LCMS) により分析した。新しょうが、ひねしょうがは皮を取り除き、賽の目切りにした上でスノー状ドライアイスとともに、業務用フードプロセッサー、ロボクープを用いて粉碎した。粉碎した試料 1 g を 10 mL 試験管にとり、メタノール 10 mL を加え、生姜パウダーと同様に振とう抽出した。ろ過したものを 100 倍に希釈したものを LC/MS により分析した。ジンジャーシロップは粘稠な試料であるため希釈の溶媒を水、メタノール、50%メタノール水として 100 倍希釈した。さらにメタノールで 10 倍、100 倍にメタノールで希釈し LC/MS を用いて測定した。

2.4. ワインの取組

ワインの健康への影響をめぐるのは古くからの議論の対象となっている。そもそも、ワインが健康によい、と注目されるようになったのは WHO が心血管疾患の世界的な調査を行った際に、各国で発生率の差が見られることが明らかになったことがきっかけとされる。フランスの Renaud ら (1992) が心血管疾患の発生率と乳脂肪摂取量との関連を調査した際に、高脂肪食の傾向のあるフランスで発生率が低く、これはワインの消費量で説明できるとした。これがいわゆるフレンチパラドックスと呼ばれるものである。ワインに含まれる健康維持の機能性があるとされるポリフェノールで注目されているのは赤色の色素であるアントシアニン類と、レスベラトロールを代表とするスチルベン系化合物である。どちらも単独の物質ではなく、類似の構造の総称である。悪玉コレステロールといわれる LDL コレステロールが酸化されると動脈硬化を惹起し心血管疾患の発生に関連する。実際にワインの摂取による LDL コレステロールの酸化抑制効果などの報告が続いた (Kondo, 1994)。一方で、効果があるとはいえないという報告も複数されている (Bellizzi, 1994)。また、飲酒とがんの関連は明らかにされており、機能性成分の摂取を目的にワインを飲酒することについては否定的な見方をされることが多い。

ワイン中のシアニジン、クロマニン、レスベラトロール、 ϵ -ビニフェリンを同時に測定できる手法について検討した。Cabrita ら (2014) が示すようにシアニジンやクロマニン等のアントシアニン類は不安定な物質であり、pH の変化などにより速やかに分解する。希釈に用いる溶媒の pH を 1, 4, 7 としたもののについてその分解を評価した。

3. 結果と考察

3.1. ショウガの検討結果

生姜パウダー 1 g、生姜シロップ 1 mL に含まれるギンゲロール類量を表 1 に示す。比較対象としての新しょうが、ひねしょうが、他メーカーの生姜製品のギンゲロール

表 1. 生姜製品 1 g あるいは 1 mL に含まれるギンゲロール類の量 (μg)

物質名	[6]-ギンゲロール	[6]-ショウガオール
生姜パウダー	6300	360
生姜シロップ	140	57

表 2. 生しょうがと生姜製品 1 g あるいは 1 mL に含まれるギンゲロール類の量 (μg)

物質名	[6]-ギンゲロール	[6]-ショウガオール
新しょうが (鳥取)	310	1.1
8.7 ひねしょうが (鳥取)	370	8.7
新しょうが (高知)	370	1.3
ひねしょうが (高知)	530	4.4
新しょうが (九州)	660	2.9
新しょうが (中国地方)	570	7.0
生しょうが平均値	470	4.2
生しょうが (ペースト状)	650	100
ジャンジャー (パウダー状)	9000	2300
生姜シロップ	360	27

類量を表 2 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を用いて測定し、 $340\text{--}2200\ \mu\text{g/g}$ 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、1 g 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。ショウガオールはギンゲロールから水分子が一つ外れた構造をしている。ギンゲロールは加熱することにより脱水し、一部がショウガオールに変化する (吉田 2015)。一般的に生ショウガに含まれるショウガオールはギンゲロールの数パーセント以下でありほとんど含まれていない。エスビーの生ショウガは品名「おろししょうが」となっているが、原材料名は「しょうが加工品」であり醸造酢など添加物が加えられていた。ショウガオールの比率が高いものとなっていたが製造方法が不明であるため単純な比較は難しい。

ショウガの健康への利点は古くから認識されており、原産はインドなど南アジアと考えられ栽培は全世界に広まり、中国の 1-2 世紀の薬物書「神農本草経」には病気を予防し、虚弱な体を強くする中品として「乾姜」の名で収載されている。ギリシア人やローマ人によっても 1 世紀には使われていたとする記述がある。抗炎症作用・鎮痛作用など数多くの効能に関する研究例はある一方で、ショウガを摂取したグループとそうでないグループについてその影響を長期間追う介入研究については実施自体が難しいこともあり肯定的な結果ばかりではない。

現在、消費者庁にはショウガ関連商品が 44 件、機能性食品の届出がされている。このうち 30 件は低温時の末梢部の体温を維持する [6]-ギンゲロール、[6]-ショウガオール働きを主張している。他には、エネルギー代謝の向上による肥満の改善が謳われている。これらの届け出の中で根拠資料とされているのは 5 件の論文である。これらの中で、川端ら（2013）は [6]-ギンゲロールを 2.835 mg、[6]-ショウガオールを 0.23 mg 含むカプセルを摂取した被験者について寒冷負荷後に体表面温度低下の抑制が見られたと報告している。藤澤ら（2005）は [6]-ギンゲロールを 5.23 mg 含む水、4.71 mg 含むパンで末梢体温の維持が見られたと報告している。また、Sugimoto ら（2018）も [6]-ギンゲロール、[6]-ショウガオールを 677 μg 摂取することで体末梢温度の維持、伊藤らは [6]-ショウガオール 0.9 mg で末梢体温の上昇を報告している。いずれも数 mg 程度の摂取によって冷えに対する効果を示すものであり、今回調査した生姜シロップや生姜パウダーの常識的な使用量で十分摂取可能なギンゲロール類量になると考えられた。

3.2. ワインの検討結果

LC/MS は微量分析を得意とする分析機器であり、ワインに含まれる分析対象の量を考えると過剰であり、装置の応答が飽和してしまう。そのため、ワイン試料を希釈する必要があるが、希薄になることでワインに含まれるシアニジンやクロマニンなどのアントシアニン類はより分解しやすくなる。普通に希釈しただけでは赤色がみるみる退色し、1 時間程度で着色がほとんどない溶液になってしまった。Cabrita ら（2014）が示すようにシアニジンは pH 4.6 で加水分解しやすく無色の分解物に変化する。Carbrita は pH を 2 以下にすることでこの加水分解は反応速度が 1 桁以上遅くなるとしている。希釈を pH 1 の塩酸酸性の水にすることで急激な退色は見られなくなった。今回の LC/MS の測定時間は約 30 分であり、試料調製の後速やかに測定することで分解の影響は回避できると考えられた。

測定したワインに含まれるアントシアニン類とレスベラトロール、 ϵ -ビニフェリンの濃度を表 3 に示す。今回調査対象としたシアニジンとクロマニンはアントシアニン類の代表的な成分であるがアントシアニン自体 600 種類以上存在することが知られている（補遺）。どのような組成となるかは遺伝的に決められるものであり、品種に典型的とされる。ワインに含まれるシアニジンの報告例はないが、クロマニンは赤ワイン品種であるピノノワールで 190 $\mu\text{g/L}$ 、ジンファンデルで 220 $\mu\text{g/L}$ (Casassa, 2014)、テンプラニーリョで 1800 $\mu\text{g/L}$ (Portu, 2016) と様々な値が報告されている。今回の値はこれらに比べると低い一方で、分析対象としていない他の種類のアントシアニン類に極めて強いシグナルが見られていた。分子式 $\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{O}_{23}^{+}$ や $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{O}_{18}^{+}$ で示されるアントシアニン類が存在することが示唆されたが、同様なシグナルの報告を他では見つけられなかった。小公子など、今回対象とした他でほとんど調査されていない品種に固有のアントシアニンである可能性もある。レスベラトロールも赤ワインで 0.03 未満から 3800 $\mu\text{g/L}$

表 3. ワインに含まれる各ポリフェノール類 / $\mu\text{g L}^{-1}$

ワイン種類	シアニジン	クロマニン	レスベラトロール	ϵ -ビニフェリン
ヤマソーヴィニオン	< 30	26	380	85
メルロー	< 30	170	2600	170
サペラヴィ 2022	< 30	30	390	160
小公子 2022	< 30	110	68	100
小公子	< 30	53	< 30	20
スイートレディ	< 30	28	45	130

まで幅がある (Guerrero, 2020)。 ϵ -ビニフェリンは報告例が少なく、調査した例でも多くが $0.05 \mu\text{g/L}$ 未満と検出できず、一部で $800 \mu\text{g/L}$ とする報告例がある。

4. まとめ

本研究は、地域の食材を有用成分を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。今年度はショウガ、ワインについて新たに対象としたアントシアニン類、スチルベン類の量的評価法を確立し、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] アメリカ穀物協会, 「FOOD 2040 東アジアの食と農の未来」2011,
<https://grainsjp.org/cms/wp-content/uploads/rpt-Food2040-J.pdf>
- [2] 食品安全委員会, 「高濃度にジアシルグリセロールを含む食品の安全性について」評価書
kya20050920001 2015.
- [3] 齊藤真生子: 食品ロス対策の現状と課題, 国立国会図書館 調査と情報, 1025.
- [4] Habtemariam, S.: Medical Foods as Potential Therapies for Type-2 Diabetes and Associated Disease. The Chemical and Pharmacological Basis of Their Actions. Academic Press, London, 2019.
- [5] Renaud, S., de Lrgeril, M.: Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease. Lancet, 339, 1523-1526, 1992.
- [6] Kondo, K., Matsumoto, A., Kurata, H., Tanahashi, H., Koda, H., Amachi, T., Itakura, H.: Inhibition of oxidation of low-density lipoprotein with red wine. Lancet, 344, 1152-1153, 1994.

- [7] Bellizzi, M.C., Franklin, M.F., Duthie, G.G., James, W.P.T.: Vitamin E and coronary heart disease: The European paradox. *Eur J Clin Nutr*, 48, 822-831, 1994.
- [8] Cabrita, L., Petrov, V., Pina, F.: On the thermal degradation of anthocyanins: cyanidin. *RSC Advances*, 4, 18939-18944, 2014.
- [9] 森山洋憲：食品中の健康機能性成分の分析マニュアル．高知県工業技術センター報告書，1-9，2010.
- [10] 吉田真美，平林佐央理：ショウガ中の 6-ジンゲロールの加熱調理による変化，*日本調理学会誌*，398-404，2015.
- [11] 藤澤史子，灘本知憲，伏木亨：ショウガ摂取がヒト体温に及ぼす影響，*日本栄養・食糧学会誌*，58，3-9，2005.
- [12] 夏野豊樹，平柳要：生姜抽出物の経口摂取が冷え性の人のエネルギー消費等に及ぼす効果，*人間工学*，45，236-241，2009.
- [13] 川端幸奈，金岡美里，坊垣知佳，鈴木杏子，井口隆文，高岡素子，渡辺敏郎：冷え性女性の皮膚表面温度におけるショウガ麴の効果，*日本醸造協会誌*，108，778-786，2013.
- [14] Sugimoto, K., Takeuchi, H., Nakagawa, K., Matsuoka, Y.: Hyperthermic Effect of Ginger (*Zingiber officinale*) Extract-Containing Beverage on Peripheral Skin Surface Temperature in Women. *Evid Based Complement Alternat Med*, 3207623, 2018.
- [15] 伊藤建吾，安永新，三浦徳，中村陽，恩田浩幸：蒸し生姜の継続摂取が健康成人の冷えに与える影響および血流の改善による肩・腰の不快感に与える影響．*機能性食品と薬理栄養*，16，1381-1395，2022.
- [16] Casassa, L.F., Huff, R., Steele, N.B.: Chemical consequence of extended maceration and post-fermentation additions of grape pomace in Pinot noir and Zinfandel wines from Central Coast of California (USA). *Food Chem*, 300, 125147, 2014.
- [17] Portu, J., López, R., Baroja, E., Santamaría, Garde-Cerdán: Improvement of grape and wine phenolic content by foliar application to grapevine of three different elicitors: Methyl jasmonate, chitosan, and yeast extract. *Food Chem*, 201, 213-221.
- [18] Guerrero, R., Valls-Fonayet, Richard, T., Cantos-Villar, E., *Food Control*, 107, 106821, 2020.

補遺

アントシアニンについて

アントシアニンの語源はギリシア語の anthos（花） と kyanos（青） から由来する。アントシアニンは植物に広く存在する紫系の色素で、ブルーベリーやぶどう、なす、紫いも、黒豆などに多く含まれる。図 A1a の構造を基本の骨格にもつアントシアニン 6 種類（図 A1 b-g）である。通常アントシアニジンのままの構造では植物中に存在せず、図 A2 に示すようなグルコース

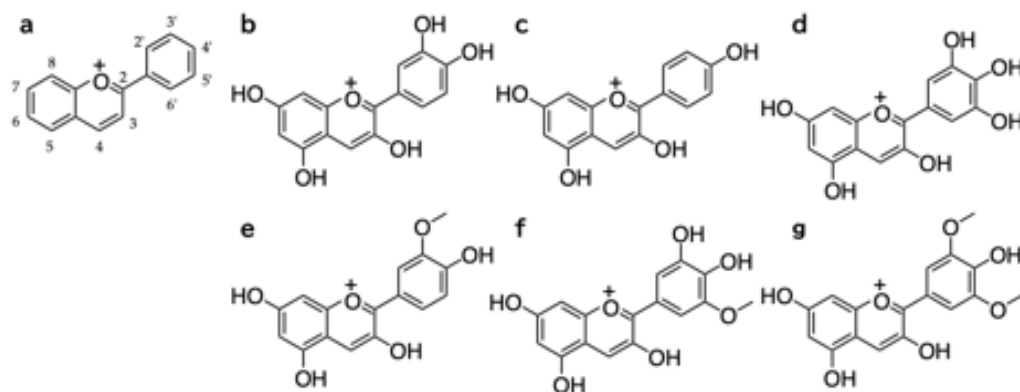


図 A1. アントシアニジンの構造 b: シアニジン, c: ペラルゴニジン, d: デルフィニジン, e: ペオニジン, f: ペチュニジン, g: マルビジン

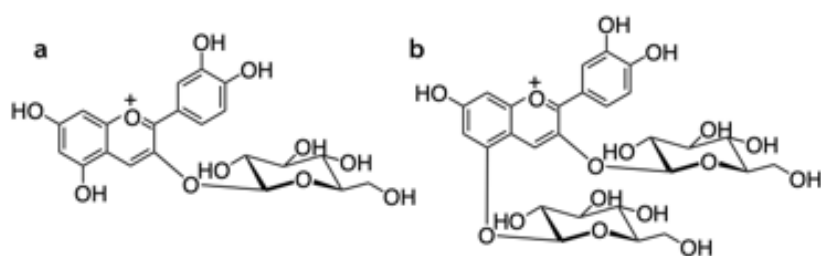


図 A2. アントシアニンの構造例 a: クロマニン, b: シアニン

等、糖の修飾がされた形で植物中に含まれている。糖が結合したものがアントシアニンである。pH によって図 A3 に示す平衡状態にあり、色合いが pH に依存して変化する。ワインの pH は含まれる有機酸によって酸性条件下にあり、白ワインでは 3.0 -3.5、赤ワインでは 3.3 - 3.8 が通常とされる。アントシアニン自体は分解しやすい物質であり、特に中性 pH 領域では速やかに水の付加反応がおこり、無色のヘミケタール構造を経てカルコン構造となり、最終的にはプロト

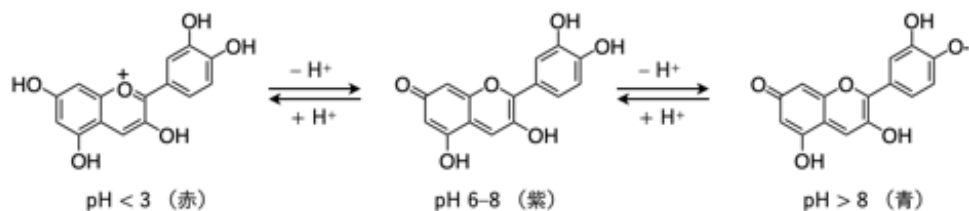


図 A3. pH による構造変化

カテキ酸やフロログシノールカルボン酸まで分解される（図 A4）。これが赤色の退色の原因である。グルコース等の修飾を受けているアントシアニン（図 A4）の反応が進み難く、比較的安定に存在できる。アントシアニンは同じくワインに含まれるカテキン類と重合し、より安定な色素分子となることがある（図 A5）。この反応は生物学的な過程だけでなく、純粋な化学反応としても進行する。ワインの熟成に伴い単純なアントシアニンの量は減少し、複雑な重合体であるプロアントシアニジンとなると考えられている。カテキンが複数同様に重合したものもプロアントシアニジンと呼ばれる。これはプロアントシアニジンを酸で分解するとアントシアニジンを生じることによって由来する。3, 4 つと重合した大きな分子は体内で吸収されないだけでなく、収斂味・渋味の原因物質である。

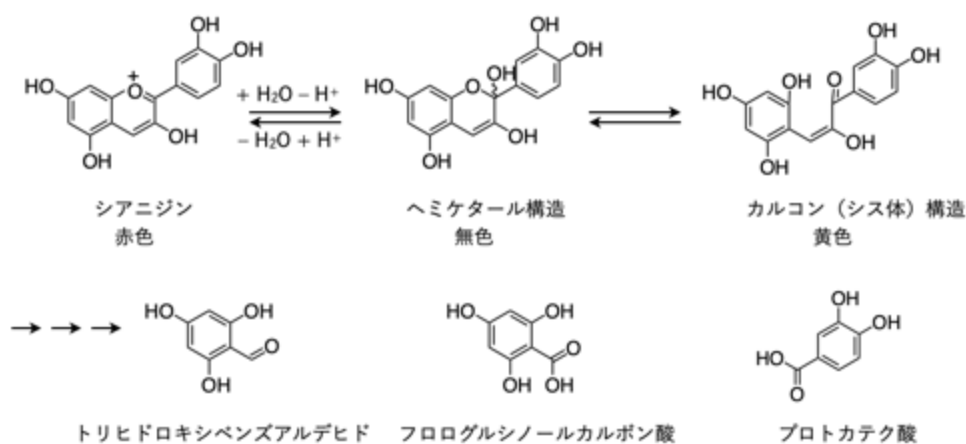


図 A4. アントシアニン類の分解経路

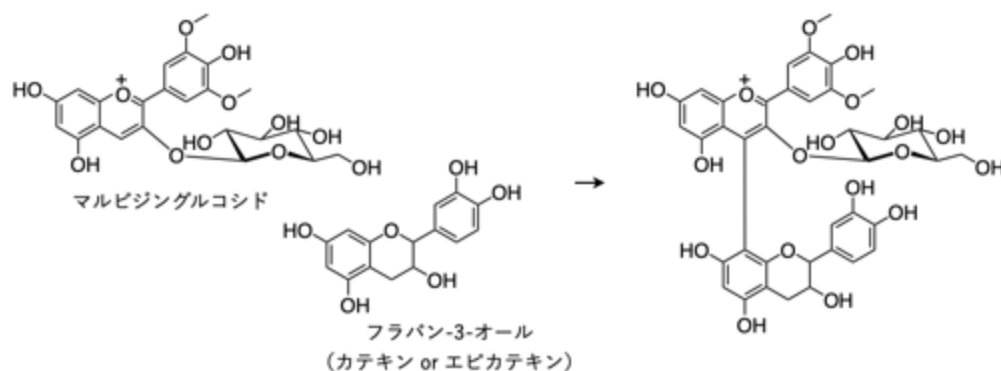


図 A5. アントシアニンの重合反応

600 種類以上のアントシアニンが報告されており、この先も報告される数は増え続けると考えられる。赤・青・紫の果物、野菜、豆に多く分布し、乾燥重量で 0.1% から 1% 含まれる。一方で、含まれる種類は植物の品種によって全く変わり、ワインではマルビジンを基本の構造とするものが多いが、ペラルゴニジンを基本の骨格とするものは含まれない。ベリー系の果物がもっとも豊富にアントシアニンを含んでいるとされている。米国成人の 1 日あたりの摂取量は 12.5 mg とされる。ヨーロッパでは北から南に向けて摂取量が増加する傾向がみられている。ベリー系の果物は含有量が多いが、食事からの摂取としては野菜・果物・ワイン・ノンアルコール飲料が主

要な供給源とされる。アントシアニンは胃や小腸で速やかに直接吸収され、血液中濃度は食品の種類に依存するが 5 時間程度最大となる。その後は、メチル化体等の代謝物やプロトカテキ酸等の分解物が見られ体内でも複雑な反応をおこしているとされる。他の物質に比べて高い 10% 程度が体内に吸収・利用されているとする報告がある。ナッツや穀類などフィチン酸を含む食品はアントシアニンを体内に長時間保つとされる。

ヒト健康へのアントシアニンの影響を調べる介入研究は数多くなされているが、相反する結果もあり、公式に健康への有益性が認められてはいない。一方で、化学的な構造として抗酸化作用を持つ構造であることには間違いはない。活性酸素は生体内で生み出され、免疫やシグナル伝達といった多くの体内機能に関連している。ただ、過剰に活性酸素が生成すると体内の酸化バランスが崩れ DNA のや細胞膜の損傷が引き起こされる。これは、炎症・加齢・循環器疾患・がん・代謝異常に関連するとされている。アントシアニンには多くの水酸基やメトキシ基が含まれ、フラビリウム骨格を持つことが活性酸素を除去できる由来である。糖がついていないアントシアニン基本構造が最も抗酸化作用が強い。基本の構造の中では、デルフィニジン、シアニジンが最も強いとされる。また、プロアントシアニンにも強い抗酸化作用が期待できる。比較的低分子のアントシアニン、プロアントシアニンを摂取し体内をそれらが循環する状態は悪いものとは考え難い。