

富山県農林水産総合技術センター
食品研究所研究報告

第4号

Bulletin of the Food Research Institute,
Toyama Prefectural Agricultural, Forestry and Fisheries Research Center

富山県農林水産総合技術センター
食品研究所

Food Research Institute,
Toyama Prefectural Agricultural, Forestry and Fisheries Research Center

富山食研研報
Bull.TOYAMA
Food Res.Inst.
No.4 2020

目 次

報 文

県内水産物の機能性成分（第 1 報）遊離アミノ酸、ベタイン、核酸関連化合物および有機酸	本江 薫・・・・・・・・・・ 1
県内水産物の機能性成分（第 2 報）脂質および脂肪酸	本江 薫・・・・・・・・・・ 10
県内水産物の機能性成分（第 3 報）ブリ内臓の遊離アミノ酸および脂肪酸等	本江 薫・・・・・・・・・・ 17
ホタルイカおよびホタルイカ加工品中の 11-シスレチノール量	本江 薫・・・・・・・・・・ 22
赤かぶ甘酢漬における海洋深層水利用による品質等の改善について	鹿島真樹、加藤肇一・・・・・・・・・・ 29
県内栽培薬用作物の食品利用部位の成分評価	本江 薫・・・・・・・・・・ 36

県内水産物の機能性成分（第1報）

遊離アミノ酸、ベタイン、核酸関連化合物および有機酸

本江 薫

(2020年12月11日受理)

食品中の遊離アミノ酸は、食品の味に影響を与える成分として重要であり、水産物には遊離のアミノ酸が多く含まれ、それぞれの味を特徴づけている。また、近年、アミノ酸が生体調節機能等に関係することも注目され、γ-アミノ酪酸は関与成分が特定保健用食品として許可され、グリシン、セリン、ヒスチジン、分岐鎖アミノ酸であるバリン、ロイシン、イソロイシンは機能性表示食品成分になっている。これらの他にも魚介類に多く含まれるタウリンやチロシンなどもその生理作用が知られている。更に、アミノ酸のアミノ基に3個のメチル基が付加した化合物であるグリシンベタインおよび核酸関連化合物、有機酸も、その生理作用や味への影響が知られている。そこで、県内の水産物について、採取時期や部位による遊離アミノ酸等の変化を調べたので報告する。

実験方法

1. 試料

試料は、採取日の朝に富山湾で水揚げされたものを富山県漁業協同組合連合会から購入し、入手後直ちに-50℃で急速凍結し、分析まで-30℃で保管した。試料の採取日等を表1および表2に示す。

表1 ブリの採取日等

品目	部位	時期	試料採取日 (年.月.日)	平均個体重 (kg) 平均尾叉長 (cm)	落とし身中の割合 (%)					
ブリ	頭部	背側	夏	H21.5.17	7.5±0.2 78±1	39.1				
						腹側	37.7			
		尾部				背側	13.0			
						腹側	12.4			
	頭部	背側				冬	H22.1.12	7.5±0.5 78±2	38.5	
									腹側	29.6
		尾部							背側	12.4
									腹側	12.0

表2 その他の試料の採取日等

品目	部位	時期	試料採取日 (年.月.日)	平均個体重 (g)	全体に占める割合 (%)		
ホタルイカ	全体	H21.4月	H20.4.4	7.44	-		
		H21.5月	H20.5.2	8.28	-		
		H21.6月	H20.5.30	8.42	-		
		H22.4月	H21.4.21	9.49	-		
		H22.5月	H21.5.11	9.03	-		
		H22.6月	H21.6.1	10.40	-		
シロエビ	全体	H21.6月	H20.6.4	1.45	-		
		H21.7月	H20.7.9	1.68	-		
		H21.9月	H20.9.24	1.83	-		
		H22.5月	H21.5.26	1.69	-		
		H22.6月	H21.6.15	1.63	-		
		H22.7月	H21.7.15	1.29	-		
		H22.8月	H21.8.18	2.12	-		
		H22.9月	H21.9.14	1.50	-		
		H22.10月	H21.10.14	1.46	-		
	H22.11月	H21.11.9	1.55	-			
ベニズワイ	むき身	夏	H21.5.18	-	-		
				殻	-	-	
	身			内臓	274.6 ±13.7	38.4 15.6	
				内臓	287.4 ±24.3	38.1 19.3	
アマエビ	身	夏	H21.6.9	12.7	39.0		
				内臓・殻	-	61.0	
				全体	-	-	
	身	冬		H21.12.8	13.2	38.4	
					内臓・殻	-	61.6
					全体	-	-
バイ貝	ツバイ	夏	H21.6.15		20.4	50.5	
					内臓	-	28.1
					身	-	42.0
		冬		H21.11.24	11.5	33.4	
					内臓	-	46.3
					身	-	26.6
	チヂミエソ ボラ	夏	H21.6.15		78.8	39.3	
					内臓	-	31.2
					身	-	31.2
		冬		H21.11.24	56.5	49.5	
					内臓	-	30.6
					身	-	43.8
カガバイ	夏	H21.6.15	49.1		43.8		
			内臓		-	43.4	
			身		-	43.4	
	冬		H21.11.24	152.0	43.8		
				内臓	-	43.4	
				身	-	43.4	
アカモク	付着器を除く茎状部及び葉状部全体	H22.1下旬		H22.1.25	-	-	
		H23.2上旬		H23.2.8	-	-	
		H23.3上旬		H23.3.3	-	-	
		H23.3下旬	H23.3.28	-	-		

ブリは、平成21年5月(夏)と平成22年1月(冬)にそれぞれ3尾ずつ採取して平均個体重および平均尾叉長をもとめ、魚体左側の落とし身を肛門部で頭部側と尾部側に切り分け、更に各々を上下に切り分けて、頭部背側、頭部腹側、尾部背側、尾部腹側の4つの部位とし、それぞれ全量を試料とした。魚体左側の落とし身重は5月が $2,009 \pm 49\text{g}$ 、1月が $1,899 \pm 214\text{g}$ であった。

ホタルイカは、平成20年の4月から5月にかけて約70尾ずつ3回、平成21年の4月から6月にかけて約100尾ずつ3回採取して平均個体重をもとめ、その全量を試料とした。

シロエビは、平成20年の6月から9月にかけて約60尾ずつ3回、平成21年の5月から11月にかけて約200尾ずつ7回採取して平均個体重をもとめ、その全量を試料とした。むき身と殻については、2010年の5月20日から月末にかけて富山湾で漁獲され、機械でむき身処理後、むき身は洗浄して冷凍保存されたものを、殻は、むき身後の殻部から頭部および内臓等を除去後、洗浄および脱水処理をして冷凍保存されたものを、いずれも同年6月に購入して分析に供した。

ベニズワイは、平成21年の5月(夏)と11月(冬)にオスを各5個体ずつ採取して平均個体重をもとめ、身と内臓等に分けてそれぞれ全量を試料とした。甲幅の平均値は夏および冬のいずれも $9.7\text{cm} \pm 0.2\text{cm}$ であった。

アマエビは、平成21年の6月(夏)と12月(冬)に約150尾ずつ採取して平均個体重をもとめ、そのうち約50尾を全体試料、約100尾を身、身以外の殻・内臓等に分けてそれぞれ全量を試料とした。

バイ貝は、エゾバイ科のツバイ、チヂミエゾボラ、カガバイの3種類について、平成21年の6月(夏)と11月(冬)に約1kgずつ採取して平均個体重をもとめ、身と内臓等に分けてそれぞれ全量を試料とした。採取個体数は、夏はそれぞれ順に52、20、25個体、冬は80、19、6個体であった。

アカモクは、平成22年1月下旬および平成

23年の2月上旬、3月上旬、3月下旬に採取し、付着器を除く茎状部及び葉状部全体を試料とした。

2. 分析方法

(1) 水分

乾燥助剤添加法¹⁾により105°Cで一晩乾燥した。

(2) 遊離アミノ酸

試料50gに10%(V/V)過塩素酸100mlを加えてヒスコトロン(日音医理工器製所)で粉碎し粗粉碎試料とした。粗粉碎試料は試料ごとに3組調製し、その粗粉碎試料15gに10%(V/V)過塩素酸5mlを加えて更に粉碎し、遠心分離(11,000g、15分、4°C)した。残渣は5%(V/V)過塩素酸5mlでさらに2回抽出し、同様に遠心分離した。得られた上澄みを全て集めて水酸化カリウム溶液で中和(pH7.0 \pm 0.1)し、同様に遠心分離後、上澄みを水で50mlに定容し、0.45 μm のフィルターでろ過した。ろ液の遊離アミノ酸を全自動アミノ酸分析機JLC-500/V2(日本電子)で測定し、結果は3回の平均値で表した。

(3) グリシンベタイン

遊離アミノ酸の測定に供試した抽出液をHPLCで測定した(カラム:Shodex NH2カラム(ϕ 4.6mm \times 150mm)、移動相:75%(V/V)アセトニトリル、流速:0.6ml/min、カラム温度:35°C、検出器:RI、注入量:10 μl)²⁾。

(4) 核酸関連化合物

遊離アミノ酸の測定に供試した抽出液をHPLCで測定した(カラム:STR ODS-II 4.6mm I.D. \times 150mm、移動相:100mMリン酸トリエチルアンモニウム:アセトニトリル(100:1)、流速:1.0ml/min、カラム温度:30°C、検出波長:260nm、注入量:10 μl)。

(5) 有機酸

遊離アミノ酸の測定に供試した抽出液をHPLCで測定した(カラム:Shim-pack SCR-102H 8mm I.D. \times 300mm 2本直列接続、ガードカラム:SCR-102H 6mm I.D. \times 50mm、移動相:5mM p-トルエンスルホン酸溶液、移動相流速:0.8ml/min、

緩衝液：p-トルエンスルホン酸溶液（100 μ M EDTA および 20mM Bis-tris 含）、緩衝液流速：0.8ml/min、カラム温度：45°C、検出器：電気伝導度検出器、注入量：10 μ l）。

実験結果および考察

水分、遊離アミノ酸およびグリシンベタインの結果を表3に、核酸関連化合物および有機酸の結果を表4に示した。

1. ブリ

主要なアミノ酸は、ヒスチジン (His) が 545~734mg/100g、タウリン (Tau) が 160~368mg/100g、次いでアンセリン (Ans) が 8.7~35.1mg/100g、リジン (Lys) が 16.7~31.3mg/100g、アラニン (Ala) が 17.6~25.9mg/100g、グルタミン酸 (Glu) が 3.7~8.0mg/100g であり、それぞれ採取時期や部位によって値が異なった。His は、最も多く含まれて総アミノ酸量の50%以上を占め、遠藤ら³⁾の報告と同じであった。また、時期に関わらず尾部よりも頭部で高く、頭部では背側の方が高く、いずれの部位も夏より冬の値が高かった。Tau、Ala は時期による大きな差はなく、いずれも尾部の値が高くかつ背側の値が高かった。Ans、Glu は部位による大きな差はなかったが、冬より夏の値が高かった。Lys は時期による大きな差はなかったが、頭部の方が高かった。核酸関連化合物ではイノシン酸 (IMP) が多く、冬は夏の3~4倍で 258~292mg/100g であった。佐藤ら⁴⁾はブリのエキス成分の分析とオミSSIONテストを行い、Glu と IMP はうま味に、His はこくに寄与するとしている。今回の結果では、Glu は夏の方が高かったが、His および IMP は冬の方が高く、冬ぶりのおいしさには、脂質含量が高い⁵⁾ ことに加えてこれらのアミノ酸が影響していることも考えられた。有機酸では乳酸が高く、グリシンベタイン (GB) は検出されなかった。

2. ホタルイカ

Tau が 404~532mg/100g と最も多く含まれ、次いでプロリン (Pro) が 99~128mg/100g、バリ

ン (Val) が 74~107mg/100g、アルギニン (Arg) が 38.8~74.0mg/100g、イソロイシン (Ile) 61.4~81.1mg/100g、Ala が 49.2~66.8mg/100g、ロイシン (Leu) が 47.5~64.4mg/100g、Glu および Lys は約 20~30mg/100g 含まれた。Tau は時期が遅くなると減少する傾向が見られたが、その他のアミノ酸についてははっきりした傾向は認められなかった。Kagawa ら⁶⁾は、アオリイカ、スルメイカおよびヤリイカの3種のイカ肉の主要なアミノ酸は Tau、Pro、グリシン (Gly)、Ala、Arg だったと報告しており、須山ら⁷⁾は、スルメイカを含む8種のイカの外套筋からは Gly、Ala、Pro、Arg、His、Tau などが比較的多く見出され、その含量はイカの種類によって著しく相違すると報告しているが、ホタルイカについては、Gly および His の値は高くはなかった。また重田ら⁸⁾によると、スルメイカの肝臓には Glu、アスパラギン酸 (Asp)、Leu、Lys、Tau、チロシン (Tyr)、Val、Ile などの遊離アミノ酸が多く含まれた。ホタルイカは肝臓も共に食することが多いことから、全体を試料として分析しており、イカ筋肉中には多く含まれない分岐鎖アミノ酸の Val、Leu、Ile や Glu、Lys が含まれたと考えられた。GB は 628~868mg/100g で、Konosu ら⁹⁾のスルメイカの 733mg/100g と同程度、Kagawa ら⁶⁾の3種のイカの 1,300~2,300mg/100g より低い値であった。核酸関連化合物ではうま味に関連するアデニル酸 (AMP) の値が高く、有機酸では乳酸の値が高かった。

3. シロエビ

Gly が 349~553mg/100g と最も多く含まれ、次いで Pro が 183~368mg/100g、Arg が 200~280mg/100g、Tau が 156~253mg/100g、サルコシン (Sar) が 76~104mg/100g、Ala が 64.4~94.2mg/100g、グルタミン (Gln) が 32.5~57.8mg/100g で、甘みと弱いうま味を呈する Gly、Ala、Gln¹⁰⁾ や甘みと苦味を呈する Pro¹⁰⁾ など甘みに関与するアミノ酸が多く含まれた。Pro は採取時期が遅くなると高くなる傾向を示したが、その他のアミノ酸については時期による大きな差は認められなかった。むき身は、全体に比べて Tau、

Sar、Glnの値が低く、その他4種のアミノ酸の値は全体と大きな差はなかった。GBは191~392mg/100gと値に差があったが時期による変動ははっきりしなかった。核酸関連化合物ではうま味に関連するIMPが多く、時期に関わらず159~178mg/100gであった。有機酸では乳酸の値が高かった。

4. ベニズワイ

身ではGlyが533~573mg/100g、Argが493~653mg/100gと高く、次いでAlaが172~184mg/100g、Tauが178~259mg/100g、Proが143~262mg/100g、Lysが131~139mg/100g、またGluは30.1~34.0mg/100gであり、Arg、Tau、Proは時期による差が大きく、いずれも冬の値が高かった。Konosuら¹²⁾は、茹でた雄ズワイガニ(平均甲幅12cm、平均重量739g)の脚肉の遊離アミノ酸は、Glyが623mg/100g、Argが579mg/100g、Proが327mg/100g、Tauが243mg/100g、Alaが187mg/100g、Gluが19mg/100g、総アミノ酸量は2,291mg/100gであったと報告している。また松本ら¹³⁾は、雄ズワイガニ(甲幅約13cm、重量約700g)の生の脚肉の遊離アミノ酸を調べ、主要なアミノ酸はGlyが720mg/100g、Tauが551mg/100g、Argが442mg/100g、Proが170mg/100g、Gluが113mg/100g、Alaが98mg/100g、総アミノ酸量は2,261mg/100gと報告している。また、林ら¹¹⁾は、ズワイガニの味に関する重要なアミノ酸は、甘みと弱いうま味を呈するGlyおよびAlaやうま味を呈するGlu¹⁰⁾であり、弱い苦味を呈するArg¹⁰⁾も、こくと表現されるような複雑な感覚に関わっていると報告している。今回のベニズワイは甲幅9.7cm、重量約280gと小さかったが、これら4種のアミノ酸はベニズワイにも多く含まれており、ズワイガニの値とも遜色がなかった。また、総アミノ酸量は、夏が2,475mg/100g、冬が2,999mg/100gで、報告されたズワイガニより多く、これら4種以外の多くの種類のアミノ酸が含まれていた。核酸関連化合物ではIMPが94~99mg/100gと高かったが、時期による大きな差はなかった。有機酸は乳酸が多かった。GBは246~309mg/100gで、夏の値が高かった。

内臓では、Sarが341~392mg/100g、Argが292~352mg/100gと最も高く、次いでTauが162~210mg/100g、Lysが160~196mg/100g、Glyが125~166mg/100g、AlaとLueが約130~160mg/100g、であり、Sar、Arg、Tau、Glyは冬の値が高く、Lys、Ala、Leuは夏の値が高かった。Konosuら¹²⁾は、茹でたズワイガニの内臓の遊離アミノ酸はArgが224mg/100g、Sarが201mg/100g、Glyが172mg/100g、Tauが148mg/100g、Alaが114mg/100gであり、5種のカニの中で、ズワイガニについてのみにSarが多く含まれたと報告している。ベニズワイの内臓にもSarは多く含まれ、いずれのアミノ酸も高い値であった。内臓等のIMPおよびAMPはいずれも低く、有機酸は乳酸が多かった。GBは身と同様に夏の値が322mg/100gと高く、身の値と大きな差はなかった。

Tyrは部位に関わらず85~102mg/100gであり、ベニズワイの主要なアミノ酸ではなかったが、他の水産物と比べて値が高かった。また、他の水産物ではほとんど検出されなかったトリプトファン(Try)が身および内臓のいずれからも検出された。

5. アマエビ

身ではGlyが最も高く919~971mg/100g、Argが528~566mg/100g、Proが361~559mg/100g、Glnが63.6~97.3mg/100g、Alaが59.5~62.3mg/100g、Tauが51.2~64.1mg/100g、5セリン(Ser)が47.0~50.5mg/100gであった。甘味と弱いうま味を呈するGly、Gln、Ala、Ser¹⁰⁾や甘みと苦味を呈するPro¹⁰⁾など、甘みに関するアミノ酸が多く含まれていた。Tau以外は冬の値が高かったが、特にProとGlnの値は約1.5倍高くなっていた。核酸関連化合物では、うま味に関連するIMPとAMPが高く、AMPは冬の値が高かった。有機酸は乳酸が高かった。GBは338~375mg/100gであった。浅川ら¹⁴⁾はホッコクアカエビの呈味成分を調べ、遊離アミノ酸ではGly、Arg、Ala、Proなどが多く、核酸関連化合物ではIMP、AMPが多く、GBは検出されなかったと報告している。今回の結果も遊離アミノ酸

および核酸関連化合物については同様であったが、GBについては異なった。

内臓・殻では、Glyが286~337mg/100g、Tauが248~306mg/100gと高く、次いでSarが190~239mg/100g、Argが169~199mg/100g、Proが145~208mg/100g、Alaが106~116mg/100gであり、これらのアミノ酸はいずれも冬の値が高かった。内臓においても、身に多く含まれた甘みを呈するアミノ酸が含まれ、AlaおよびTau、Sarについては内臓・殻の方が高かった。また、身では少なかったLeu、Ile、Lys、Val、フェニルアラニン（Phe）、Tyr、Gluが多く含まれた。Tryは内臓・殻でのみ検出された。核酸関連化合物はAMPが冬の値が80mg/100gと高く、有機酸は乳酸が高かった。GBは身と同程度含まれた。

6. バイ貝

チヂミエゾボラの身では、Tauが約250mg/100gと最も多く、次いでAlaが142~169mg/100g、Argが約120mg/100g、Gluが約100mg/100g、アスパラギン（Asn）が75~104mg/100g、Proが60.4~78.1mg/100g、であり、Ala、Asn、Proは夏の値が高かったが、その他のアミノ酸では時期による大きな差はなかった。核酸関連化合物ではAMPが最も高く、有機酸ではコハク酸とリンゴ酸の値が高く、またGBも1077~1186mg/100gと高い値だったが、いずれも時期による大きな差はなかった。道川ら¹⁵⁾はエゾボラ筋肉部のエキス成分を調べ、アミノ酸ではTauが最も多く544mg/100gであり、次いでAla、Pro、Arg、Glu、ヒドロキシプロリン（Hyp）が多く、核酸関連化合物ではAMPが最も多く、GBは1555mg/100gときわめて高い値を示したと報告している。今回のチヂミエゾボラの結果でも同様のアミノ酸が多く含まれ、GBも高い値であった。

ツバイの身では、Tauが458~548mg/100g、Sarが約360mg/100g、Argが約170mg/100gと高く、次いでGluが66.8~71.3mg/100g、Alaが71.1~79.5mg/100g、Proが47.8~79.0mg/100gであった。TauとProは夏の値が高かったが、その他のアミノ酸は時期による大きな差はなかった。カガバイの身では、Tauが391~461mg/100g、

Sarが326~372mg/100g、Argが98.5~165mg/100gと高く、次いでProが87.8~110mg/100g、Gluが75.6~80.6mg/100g、Alaが75.1~78.5mg/100gであった。Tauは夏の値が高く、Argは冬の値が高かった。ツバイとカガバイにも、チヂミエゾボラと同様に核酸関連化合物のAMPが多く含まれ、ツバイの冬ではIMPも含まれた。有機酸ではコハク酸とリンゴ酸の値が高かったが、時期によるはっきりした傾向は認められなかった。またGBは、ツバイでは1,078~1,231mg/100g、カガバイでは712~882mg/100gであり、冬の方がやや高い値であった。Sarはチヂミエゾボラでは検出されず、Asnは逆にツバイとカガバイで検出されないか検出されてもわずかであった。

内臓では、いずれのばい貝もTauが247~402mg/100gと最も高かった。ツバイとカガバイのSarは162~262mg/100g、チヂミエゾボラのAsnは23.7~29.6mg/100gであったが、身と同様にSarはチヂミエゾボラでは値が低く、Asnはツバイとカガバイでは検出されないか検出されてもわずかであった。甘味を呈するGlyは、種類に関わらず身よりも内臓に多く、いずれも夏の値が高かった。苦味を呈するLeu、Ile、Phe、Lys、Val¹⁰⁾も内臓に多く含まれ、冬の値が高い傾向があった。内臓の核酸関連化合物はイノシンが多く、次いでAMPであった。有機酸ではコハク酸が多く、ツバイとチヂミエゾボラでは身よりも内臓の値が高く、カガバイでは僅かに身の値が高かった。内臓のGBは、429~971mg/100gで、いずれの種類および時期も身の値が高かった。

7. アカモク

主要な遊離アミノ酸は、Asn、Asp、Ala、Gln、Gluであり、時期により値の変動があったが時期が遅くなると減少する傾向があった。核酸はほとんど検出されず、有機酸ではクエン酸が検出された。

要約

県内の水産物について採取時期や部位による

表4 県内水産物の核酸関連化合物および有機酸

品目	部位		時期	核酸					有機酸						
				ヒポキサンテン	イノシン酸	イノシン	AMP	ADP	ATP	クエン酸	酒石酸	リンゴ酸	コハク酸	乳酸	酢酸
				mg/100g					mg/100g						
ブリ	頭部	背側	夏	3	84	47	9	6	6	0	0	2	5	887	3
		腹側		11	78	48	7	5	5	0	0	1	5	843	3
	尾部	背側		5	65	70	9	6	5	0	0	2	4	853	5
		腹側		13	65	69	9	6	5	0	0	1	5	836	5
	頭部	背側	冬	2	292	20	7	8	7	1	0	2	8	1001	2
		腹側		9	267	18	7	8	6	1	0	1	7	913	2
	尾部	背側		3	259	36	7	8	7	1	0	2	8	963	2
		腹側		12	258	35	7	8	7	1	0	2	8	966	2
ホタルイカ	全体	H21.4月	11	7	9	54	13	2	0	0	7	8	21	7	
		H21.5月	13	11	19	29	8	2	0	0	5	9	23	7	
		H21.6月	20	9	14	21	6	1	0	0	5	11	24	7	
		H22.4月	14	9	9	22	32	18	0	0	8	9	21	9	
		H22.5月	14	8	11	27	29	19	0	0	8	9	18	10	
		H22.6月	14	10	10	23	30	17	0	0	7	9	17	7	
シロエビ	全体	H21.6月	4	165	9	9	7	1	0	0	5	9	86	1	
		H21.7月	4	180	10	10	6	1	0	0	5	8	101	1	
		H21.9月	4	172	12	10	6	1	0	0	7	11	122	2	
		H22.5月	5	163	16	4	4	0	0	0	6	13	126	4	
		H22.6月	6	178	23	6	3	0	0	0	6	15	143	5	
		H22.7月	4	178	13	7	3	0	0	0	6	16	120	5	
		H22.8月	7	159	16	7	3	0	0	0	4	12	90	3	
		H22.9月	4	172	10	10	4	0	0	0	6	15	108	2	
		H22.10月	5	158	25	4	2	0	0	0	5	14	124	2	
		H22.11月	5	170	17	6	2	0	0	0	5	13	108	2	
		むき身	-	4	56	25	3	0	0	0	0	1	3	64	4
	殻	-	3	1	11	1	0	0	0	0	2	1	4	1	
ベニズワイ	身	夏	1	99	6	3	29	1	0	0	8	4	94	1	
		冬	6	94	7	10	25	2	0	0	7	3	117	3	
	内臓	夏	12	13	12	7	30	2	0	0	9	6	86	2	
		冬	5	8	6	8	23	5	0	0	7	4	48	3	
アマエビ	身	夏	1	135	31	87	25	4	0	0	4	6	215	2	
		冬	1	132	22	105	26	7	0	0	9	5	197	1	
	殻・内臓	夏	7	15	19	12	14	0	0	0	10	10	150	3	
		冬	12	18	16	80	9	0	0	0	8	7	111	2	
	全体	夏	4	52	23	32	9	0	0	0	6	8	157	1	
		冬	7	44	13	76	5	0	0	0	6	6	147	2	
バイ貝	ツバイ	身	夏	2	3	5	41	15	1	4	7	20	37	45	8
			冬	6	12	11	27	12	0	4	1	22	28	19	4
		内臓	夏	10	3	24	3	3	0	4	6	13	51	16	10
			冬	20	6	24	10	5	0	6	1	14	33	6	4
	チヂミエソ ボラ	身	夏	2	1	2	45	14	1	3	5	18	31	0	12
			冬	2	2	2	40	15	0	2	1	18	34	2	9
		内臓	夏	6	4	26	3	5	0	6	9	12	44	0	11
			冬	16	6	21	6	5	0	7	1	10	44	5	14
	カガバイ	身	夏	5	2	17	31	10	1	4	6	29	32	26	6
			冬	2	4	4	38	16	2	2	1	19	30	14	4
内臓		夏	8	5	29	6	7	0	5	7	9	28	9	7	
		冬	10	3	21	12	6	0	7	1	6	26	7	4	
アカモク	附着器 を除く莖 状部及 び葉状 部全体	H22.1下旬	0	0	0	3	0	0	14	0	2	2	0	4	
		H23.2月上旬	3	3	0	2	3	2	12	0	0	8	0	7	
		H23.3月上旬	2	6	0	1	2	0	13	0	6	13	0	8	
		H23.3下旬	2	4	0	1	1	1	16	0	0	1	0	2	

遊離アミノ酸、ベタイン、核酸関連化合物および有機酸の変化について調べた。

ブリには、His が 545~734mg/100g と最も多く含まれ、次いで Tau、Ans、Lys、Ala、Glu が含まれ、それぞれ採取時期や部位によって値が異なった。His は総アミノ酸量の 50%以上を占め、時期に関わらず尾部よりも頭部で高く、頭部では背側の方が高かった。またいずれの部位も、夏より冬の方が高かった。

ホタルイカには、Tau が 404~532mg/100g と最も多く含まれ、次いで Pro、Val、Arg、Ile、Ala、Leu が多く含まれた。Tau は時期が遅くなると減少する傾向が見られたが、その他のアミノ酸についてははっきりした傾向は認められなかった。

シロエビには、Gly が 349~553mg/100g と最も多く含まれ、次いで Pro、Arg、Tau、Sar、Ala、Gln など甘みを呈するアミノ酸が多く含まれた。Pro は採取時期が遅くなると高くなる傾向を示したが、その他のアミノ酸については時期による差は認められなかった。

ベニズワイの身には Gly が 533~573mg/100g、Arg が 493~653mg/100g と多く含まれ、次いで Ala、Tau、Pro、Lys であり、Arg、Tau、Pro は時期による差が大きく、いずれも冬の値が高かった。内臓には、Sar が 341~392mg/100g、Arg が 292~352mg/100g と多く含まれ、次いで Tau、Lys、Gly、Ala、Lue であり、Sar、Arg、Tau、Gly は冬の値が高く、Lys、Ala、Leu は夏の値が高かった。

アマエビの身には、Gly が 919~971mg/100g と最も多く含まれ、次いで Arg、Pro、Gln、Ala、Tau、Ser であり、Gly、Gln、Ala、Ser および Pro などの甘みに関するアミノ酸が多く含まれていた。Tau 以外は冬の値が高かったが、特に Pro と Gln の値が約 1.5 倍高くなっていた。内臓・殻でも、Gly が 286~337mg/100g、Tau が 248~306mg/100g と高く、次いで Sar、Arg、Pro、Ala であり、これらのアミノ酸は冬の値が高かった。Tau、Sar、Ala は身よりも内臓・殻の方が高く、また、身では少なかった Leu、Ile、Lys、Val、

Phe、Tyr、Glu が多く含まれた。

バイ貝では、チヂミエゾボラの身には、Tau が約 250mg/100g と最も多く含まれ、次いで Ala、Arg、Glu、Asn、Pro であり、Ala、Asn、Pro で夏の値が高かったが、その他のアミノ酸では大きな差はなかった。ツバイの身でも Tau が 458~548mg/100g と多く含まれ、次いで Sar、Arg、Glu、Ala、Pro であり、Tau と Pro の夏の値が高かったが、その他のアミノ酸は時期による大きな差はなかった。カガバイの身でも Tau が 391~461mg/100g と最も多く含まれ、次いで Sar、Arg、Pro、Glu、Ala であり、Tau は夏の値が高く、Arg は冬の値が高かった。内臓においても、いずれのバイ貝にも Tau が多く含まれた。甘みを呈する Gly は身よりも内臓に多く、いずれも夏の値が高かった。苦味を呈する Leu、Ile、Phe、Lys、Val は時期に関わらず内臓に多く含まれたが、冬の値が高い傾向があった。身および内臓のいずれにおいても、Sar はツバイとカガバイに含まれ、また Asn はチヂミエゾボラに含まれ、それ以外のバイ貝においては検出されないか検出されても低い値であった。

アカモクの主要な遊離アミノ酸は、Asn、Asp、Ala、Gln、Glu であり、時期により値の変動があったが、時期が遅くなると減少する傾向があった。

文献

- 1) (財) 日本食品分析センター編, 分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説 (中央法規出版、東京), (2001).
- 2) 中村幹雄, 宍道湖におけるヤマトシジミ *Corbicula japonica* PRIME と環境との相互関係に関する生理生態学研究, 島根県水産試験場研究報告第9号, 124-125(1998).
- 3) 遠藤金次, 岸本律子, 山本善男, 志水 寛, ブリ筋肉化学組成の季節変化Ⅱエキス成分, 日本水産学会誌, 40, 67-72(1974).
- 4) 佐藤健司, 坂口守彦, 魚介類のおいしさの秘密, 化学と生物, 38, 504-509(1998).

- 5) 本江 薫, 富山県農林水産総合技術センター
食品研究所研究報告, 県内水産物の機能性成分(第2報)脂質および脂肪酸, 4, 10-16(2020).
- 6) Kagawa. M., Matsumoto. M., Hatae. K., Taste Differences among Three Kinds of Squid and the Effect of Cold Storage on the Taste, *J. Home Econ. Jpn.*, 50, 1245-1254(1999).
- 7) 須山三千三, 小林博文, イカ類外套筋の遊離アミノ酸と4級アンモニウム塩基の組成, *日本水産学会誌*, 46, 1261-1264(1980).
- 8) 重田有仁, 青山康司, 岡崎 尚, 松井利郎, 難波憲二, 静水圧による微生物制御を利用したイカ肝臓の食塩無添加自己消化分解エキスの製造, *日本食品科学工学会誌*, 55, 117-120(2008).
- 9) Konosu. S., Hayashi. T., Determination of β -Alanine Betaine and Glycine Betaine in Some Marine Invertebrates, *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 41, 743-746(1975).
- 10) 早川有紀, 河合美佐子, L-アミノ酸の閾上濃度における呈味特性, *日本味と匂学会誌*, 10, 463-466(2003).
- 11) 林 哲仁, 山口勝巳, 鴻巣章二, 第17回味と匂のシンポジウム論文集, 97(1983).
- 12) Konosu. S., Yamaguchi. K., Hayashi. T., Studies on Flavor Components in Boiled Crabs I Amino Acids and Related Compounds in the Extracts, *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 44, 505-510(1978).
- 13) 松本美鈴, 山中英明, ズワイガニ筋肉貯蔵中における生化学的死後変化, *日本水産学会誌*, 58, 915-920(1992).
- 14) 浅川明彦, 山口勝巳, 鴻巣章二, ホッコクアカエビの呈味成分, *日本食品工業学会誌*, 28, 594-599(1981).
- 15) 道川恭子, 大野知美, 渡辺勝子, 山口勝巳, 鴻巣章二, グリシンベタインの味質とエゾボラにおける呈味効果, *日本食品科学工学会誌*, 42, 1019-1026(1995).

県内水産物の機能性成分（第2報）

脂質および脂肪酸

本江 薫

(2020年12月11日受理)

脂肪酸は、食品中の脂質を構成する主要な成分で、二重結合を有する数により飽和脂肪酸、一価不飽和脂肪酸、多価不飽和脂肪酸に分類され、種類により種々の生理機能を有している。中でも多価不飽和脂肪酸の中には、必須脂肪酸であり、機能性表示食品成分である α -リノレン酸や、関与成分が特定保健用食品として許可されているイコサペンタエン酸 (IPA) およびドコサヘキサエン酸 (DHA) があり、これらの多価不飽和脂肪酸は魚介類に多く含まれている。そこで、今回、県内の水産物について、採取時期や部位による脂質および脂肪酸の変化について調べたので報告する。

実験方法

1. 試料

試料は前報¹⁾と同じで、採取日等を表1および表2に示す。

2. 分析方法

(1) 脂質

アカモクの脂質は酸分解法²⁾により抽出し、その他の試料の脂質はBligh and Dyer法³⁾により抽出し、3回の平均値で表した。

表1 ブリの採取日等

品目	部位	時期	試料採取日 (年.月.日)	平均個体重 (kg) 平均尾叉長 (cm)	落とし身中の割合 (%)		
ブリ	頭部	背側	夏	H21.5.17	39.1		
					腹側	37.7	
		尾部			背側	13.0	
					腹側	12.4	
	頭部	背側		冬	H22.1.12	7.5±0.2	
						腹側	78±1
		尾部				背側	38.5
						腹側	29.6
頭部	背側	冬	H22.1.12		7.5±0.5	78±2	
						腹側	12.4
尾部	背側	冬	H22.1.12		7.5±0.5	78±2	
						腹側	12.0

表2 その他の試料の採取日等

品目	部位	時期	試料採取日 (年.月.日)	平均個体重 (g)	全体に占める割合 (%)		
ホタルイカ	全体	H21.4月	H20.4.4	7.44	-		
		H21.5月	H20.5.2	8.28	-		
		H21.6月	H20.5.30	8.42	-		
		H22.4月	H21.4.21	9.49	-		
		H22.5月	H21.5.11	9.03	-		
		H22.6月	H21.6.1	10.40	-		
シロエビ	全体	H21.6月	H20.6.4	1.45	-		
		H21.7月	H20.7.9	1.68	-		
		H21.9月	H20.9.24	1.83	-		
		H22.5月	H21.5.26	1.69	-		
		H22.6月	H21.6.15	1.63	-		
		H22.7月	H21.7.15	1.29	-		
		H22.8月	H21.8.18	2.12	-		
		H22.9月	H21.9.14	1.50	-		
		H22.10月	H21.10.14	1.46	-		
		H22.11月	H21.11.9	1.55	-		
	むき身	-	2010	-	-		
	殻	-	-	-	-		
ベニズワイ	身	夏	H21.5.18	274.6	38.4		
	内臓			±13.7	15.6		
	身	冬	H21.11.16	287.4	38.1		
	内臓			±24.3	19.3		
アマエビ	身	夏	H21.6.9	12.7	39.0		
	内臓・殻			61.0			
	全体	-					
	身	冬	H21.12.8	13.2	38.4		
	内臓・殻			61.6			
	全体	-					
バイ貝	ツバイ	身	夏	H21.6.15	20.4	50.5	
		内臓			28.1		
		身	冬	H21.11.24	11.5	42.0	
		内臓			33.4		
	チヂミエソ ボラ	身	夏	H21.6.15	78.8	46.3	
		内臓			26.6		
		身	冬	H21.11.24	56.5	39.3	
		内臓			31.2		
		カガバイ	身	夏	H21.6.15	49.1	49.5
			内臓			30.6	
身	冬		H21.11.24	152.0	43.8		
内臓				43.4			
アカモク	付着器を除く茎状部及び葉状部全体	H22.1下旬	H22.1.25	-	-		
		H23.2月上旬	H23.2.8	-	-		
		H23.3月上旬	H23.3.3	-	-		
		H23.3下旬	H23.3.28	-	-		

(2) 脂肪酸

抽出した脂質 20~50mg にトリコサン酸(C23:0) 5~10mg 及び 0.5mol/L 水酸化ナトリウム-メタノール溶液 1.5ml を添加して熱けん化後、三フッ化ホウ素-メタノール試薬 2ml で脂肪酸をメチルエステル化し、そのヘキササン抽出液を 1ml に濃縮してガスクロマトグラフで測定し⁴⁾、3回の平均値で表した。測定条件を以下に示す。
カラム: SPB-PUFA (SUPELCO)、0.32mm×30m、膜厚 0.20 μm

温度: 注入口 260°C、検出器 260°C、カラム 200°C (3min 保持) →1°C/min→210°C

注入モード: スプリット (スプリット比 1/100)

注入量: 1 μl

脂肪酸の同定は、標準品 (Supelco 37 Component FAME MIX および PUFA-3, Menhaden Oil (SUPELCO)) の保持時間により行い、日本食品標準成分表 2015 版脂肪酸成分表編に記載されている脂肪酸について脂肪酸量を求めた。しかし、デセン酸 (C10:1)、ヘキサデカテトラエン酸 (C16:4)、ヘンイコサペンタエン酸 (C21:6n-3)、ドコサテトラエン酸 (C22:4n-6)、ドコサペンタエン酸 (C22:5n-6) は上記の標準品に含まれなかったため表示しなかった。また、ヘプタデカン酸 (C17:0) とヘキサデカトリエン酸 (C16:3) のピークが分離できなかつたため、参考としてヘプタデカン酸として表示した。

実験結果および考察

脂質および脂肪酸量の結果を表 3 に、脂肪酸組成の結果を表 4 に示した。

1. ブリ

脂質は、夏では 5.2~11.4g/100g、冬では 6.2~16.5g/100g で、時期に関わらず尾部よりも頭部、背側よりも腹側が高く、高い順に頭部腹側、頭部背側、尾部腹側、尾部背側であり、いずれも夏より冬の方が高かった。

主要な脂肪酸は、パルミチン酸およびオレイン酸、次いで DHA および IPA であり、田代ら⁵⁾ や岡本ら⁶⁾ の結果と同じであった。部位による

順序は、いずれの脂肪酸も脂質と同様であり、同じくいずれの部位も冬の値の方が高かった。

脂肪酸組成は、夏では飽和脂肪酸比率は尾部が約 40% と頭部より高く、多価不飽和脂肪酸比率は頭部が約 30% と尾部より高く、一価不飽和脂肪酸比率は部位による差はなかった。冬では、脂肪酸組成の部位による大きな差は認められず、飽和脂肪酸が 32~35%、一価不飽和脂肪酸が 30~33%、多価不飽和脂肪酸が 35~36% であった。個別の脂肪酸組成では、パルミチン酸、オレイン酸が尾部の方が高く、DHA および IPA は頭部の方が高かった。

2. ホタルイカ

脂質は、平成 21 年は 4.9~5.2g/100g、平成 22 年は 5.5~5.8g/100g と採取年によって差があったが、5 月頃に値が高くなった⁷⁾。

主要な脂肪酸は、パルミチン酸、IPA および DHA、次いでオレイン酸であり、脂質と同様に採取年によって差があり、5 月頃の値がやや高くなった。

脂肪酸組成は、採取年が同じであれば時期による大きな差は認められず、飽和脂肪酸比率が 26~29%、一価不飽和脂肪酸比率が 25~26%、多価不飽和脂肪酸比率が 46~48% であり、多価不飽和脂肪酸比率が最も高かった。

3. シロエビ

殻を含めた全体の脂質は、約 2~3g/100g で、夏に減少しその後増加する傾向を示し、むき身と殻は水で洗浄されているため 1.2~1.3g/100g であった。

主要な脂肪酸は、パルミチン酸、オレイン酸、IPA、DHA であり、いずれも脂質量と同様の変化を示した。

脂肪酸組成は、飽和脂肪酸は時期により大きな差はなかったが、一価不飽和脂肪酸は時期が遅くなるとやや増加、多価不飽和脂肪酸はやや減少する傾向を示したが、多価不飽和脂肪酸はいずれの時期も 40% 以上を占めた。個別の脂肪酸では、オレイン酸がやや増加傾向、IPA がやや減少傾向を示し、その他の脂肪酸の比率は時期により大きな差はなかった。

4. ベニズワイ

脂質は、身が0.9~1.0g/100g、内臓が11.1~11.8g/100gと身の10倍以上あり、いずれも時期による大きな差はなかった。

身の主要な脂肪酸はIPAとDHAであり、次いでパルミチン酸とオレイン酸であった。時期による大きな差は認められなかった。内臓の脂肪酸量も身の10倍以上あり、主要な脂肪酸はオレイン酸であり、次いでパルミチン酸とDHA、そしてIPAとパルミトレイン酸であった。オレイン酸が多い結果は、宮川ら⁸⁾のズワイガニの肝油および河田ら⁹⁾のズワイガニ、イバラガニ、タラバガニの肝油の脂肪酸の結果と同じであった。内臓の脂肪酸についても夏と冬で大きな差は認められなかった。

脂肪酸組成は、身は多価不飽和脂肪酸が50%以上あり、飽和脂肪酸と一価不飽和脂肪酸が同程度であったが、内臓は一価と多価の不飽和脂肪酸が高く、ほぼ同程度で35%前後であった。

5. アマエビ

脂質は、身が1.2~1.3g/100g、殻・内臓が5.2~7.4g/100gで、内臓・殻の脂質は冬の方が高く、夏の約1.4倍であった。

身の主要な脂肪酸は、パルミチン酸、IPA、DHA、次いでパルミトレイン酸およびオレイン酸で、いずれも時期による大きな差はなかった。内臓・殻の主要な脂肪酸は、パルミチン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、次いでIPAおよびDHAであり、いずれも冬の方が高い値を示した。

脂肪酸組成は、身ではIPAおよびパルミチン酸が20%以上を占め、次いでDHAが19%、オレイン酸が約15%であった。鷹田ら¹⁰⁾が18種の輸入冷凍エビの脂肪酸組成を調べた結果では、ホッコクアカエビの主要な脂肪酸は上記の4種であったが、比率はオレイン酸およびIPAが20%以上を占め、次いでパルミチン酸が約18%、DHAが約14%とやや異なっていた。内臓・殻ではパルミチン酸、パルミトレイン酸およびオレイン酸がいずれも約18%であり、DHAおよびIPAは約13%であった。身および内臓・殻のいずれも、時期による大きな差はなかった。

6. バイ貝

脂質は、身が約0.7~0.9g/100g、内臓が約5~10g/100gで、内臓の方が6~10倍高かった。時期による差は身についてはなかったが、内臓はいずれのバイ貝も冬より夏の値が高かった。

身の主要な脂肪酸は、いずれのバイ貝でもIPAが最も高く、その他にはパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、DHA、ドコサペンタエン酸、アラキドン酸であり、いずれも時期による大きな差はなかった。多価不飽和脂肪酸のアラキドン酸とDHAについては、ツバイとカガバイではDHAの方が約2倍高く、チヂミエゾボラではアラキドン酸の方が4~6倍高かった。内臓では、いずれのバイ貝についても飽和脂肪酸のパルミチン酸、一価不飽和脂肪酸のオレイン酸が高く、両者は冬よりも夏の値が高かった。また、ステアリン酸、パルミトレイン酸、イコセン酸、ミリスチン酸も高かったが、これらの脂肪酸は、ツバイとチヂミエゾボラでは夏の値が高く、カガバイは冬の値の方が高かった。一方、主要な多価不飽和脂肪酸は、DHA、IPA、アラキドン酸、ドコサペンタエン酸であり、これらの脂肪酸は種類に関わらずいずれも夏より冬の値が高く、夏の値の約2~7倍であった。

林ら¹¹⁾は、富山湾産巻貝の脂肪酸組成について調べ、多価不飽和脂肪酸の含有率は内臓部より肉質部が高く、一価不飽和脂肪酸は内臓部が高いと報告しているが、今回の結果からも、身は時期に関わらず多価不飽和脂肪酸比率が60%と内臓よりも高く、一価不飽和脂肪酸は身が約13~15%であったのに対し内臓等の方が約30~50%と高かった。内臓の脂肪酸組成は、夏は一価不飽和脂肪酸の比率が高くて45%以上を占め、冬は多価不飽和脂肪酸の比率が45%以上であった。

7. アカモク

脂質は、0.3~0.4g/100gであった。

脂肪酸は、パルミチン酸が最も高く、次いでアラキドン酸、オレイン酸、IPAで、その他にミリスチン酸、パルミトレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸、オクタデカテトラエン酸が検出

され、荒木ら¹²⁾や宮下ら¹³⁾の結果と同じであった。DHAは検出されなかった¹³⁾。多価不飽和脂肪酸については、採取時期が遅くなり成熟が進むにつれて値が高くなる傾向を示した。

脂肪酸組成は、採取時期が遅くなるに伴い、飽和脂肪酸は58%から31%、一価不飽和脂肪酸は26%から15%と減少し、多価不飽和脂肪酸が16%から55%と大きく増加した。

要約

県内の水産物について、採取時期や部位による脂質および脂肪酸の変化について調べた。

ブリの脂質および脂肪酸は、時期に関わらず尾部よりも頭部、背側よりも腹側が高く、高い順に頭部腹側、頭部背側、尾部腹側、尾部背側であり、部位に関わらずいずれも夏より冬の方が高かった。脂肪酸組成は、夏では、尾部で飽和脂肪酸比率が高く、頭部で多価不飽和脂肪酸比率が高く、冬では部位に関わらず飽和脂肪酸、一価不飽和脂肪酸、多価不飽和脂肪酸はほぼ同じ比率であった。

ホタルイカの脂質および脂肪酸量は採取年により差があったが、いずれも5月頃の値がやや高くなった。脂肪酸組成については採取年が同じであれば時期による大きな差は認められず、多価不飽和脂肪酸比率が最も高かった。

シロエビの脂質は夏に減少し、その後増加する傾向を示し、脂肪酸量も脂質と同様の变化を示した。脂肪酸組成は、多価不飽和脂肪酸が40%以上を占め、時期が遅くなると一価不飽和脂肪酸はやや増加、多価不飽和脂肪酸はやや減少する傾向を示し、飽和脂肪酸は時期による差はなかった。

ベニズワイの脂質および脂肪酸は、身も内臓も時期により大きな差はなかったが、内臓の脂質量および脂肪酸量は身の10倍以上あった。脂肪酸組成は、身は多価不飽和脂肪酸が50%以上を占め、内臓は一価と多価の不飽和脂肪酸の比率が高くて、ほぼ同程度であった。

アマエビの身の脂質および脂肪酸は、時期に

よる差はなかったが、殻・内臓はいずれも冬の値が高かった。脂肪酸組成は、いずれの部位も時期による大きな差はなかった。

バイ貝の身の脂質および脂肪酸量はいずれも時期による大きな差はなく、内臓の脂質はいずれのバイ貝も冬より夏の値が高かった。また、内臓の飽和脂肪酸および一価不飽和脂肪酸の主要な脂肪酸については、ツバイとチヂミエゾボラは夏の値が高かったが、カガバイは冬の値が高かった。一方、主要な多価不飽和脂肪酸については、いずれのバイ貝も冬の値が高く、夏の値の2~7倍であった。脂肪酸組成は、身は多価不飽和脂肪酸の比率が60%以上と高く、内臓は夏が一価不飽和脂肪酸の比率が高く、冬は多価不飽和脂肪酸の比率が高かった。

アカモクは脂質量および脂肪酸量は低かったが、採取時期が遅くなり成熟が進むにつれて多価不飽和脂肪酸が増加した。脂肪酸組成は、早い時期では飽和脂肪酸が50%以上を占めたが、採取時期に伴い多価不飽和脂肪酸が増加し50%以上となった。

文献

- 1) 本江 薫, 富山県農林水産総合技術センター 食品研究所研究報告, 県内水産物の機能性成分(第1報) 遊離アミノ酸、ベタイン、核酸関連化合物および有機酸, 4, 1-9(2020).
- 2) (財) 日本食品分析センター編, 分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説(中央法規出版、東京), (2001).
- 3) E. G. Bligh and W. J. Dyer, A rapid method of total lipid extraction and purification, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911-917(1959).
- 4) (財) 日本食品分析センター編: 分析実務者が解説栄養表示のための成分分析のポイント(中央法規出版、東京), (2007).
- 5) 田代勇生, 露木英男, 寒ブリの総脂質に関する研究, *日本食品工業学会誌*, 29, 160-167(1982).
- 6) 岡本隆久, 丸山武紀, 新谷 勳, 松本太郎, 天然及び養殖はまちの脂肪酸組成について, 油化

- 学, 35, 44-48(1986).
- 7) 本江 薫, 大泉 徹, 林 清志, 川崎賢一, ホタルイカの一般成分、無機質およびビタミン含有量の季節変化, 日本食品科学工学会誌, 44, 133-139(1997).
 - 8) 宮川正美, 山崎憲一, 前田光男, 高木 茂, 梅津雅裕, ズワイガニの有機成分に関する研究(第1報) 脂肪酸組成について, 油化学, 22, 275-277(1973).
 - 9) 川田和雄, 清野 肇, 渡辺昭一郎, 阿部芳郎, 海産甲殻類の肝油に関する研究(第2報) ズワイガニ、イバラガニおよびタラバガニ, 油化学, 22, 654-659(1973).
 - 10) 鷹田 馨, 青木隆子, 國崎直道, 輸入冷凍エビの一般成分、遊離アミノ酸、脂肪酸、無機質およびコレステロール含量について, 日本水産学会誌, 54, 2173-2179(1988).
 - 11) 林 賢治, 山田 実, 貝類の脂質, IV. 富山湾産巻貝5種の脂肪酸組成について, 北海道大学水産学部研究彙報, 26(2), 176-181(1975).
 - 12) 荒木葉子, 小野寺宗仲, 吉江由美子, 鈴木 健, アカモクの加熱によるミネラル、遊離アミノ酸および脂肪酸の変化, 日本調理科学会誌, 38, 72-76(2005).
 - 13) 宮下和夫, 細川雅史, これからの脂質栄養と機能性食品の開発ー海藻の恵みとその利用ー, 脂質栄養学, 19, 39-45(2010).

県内水産物の機能性成分（第3報）

ブリ内臓の遊離アミノ酸および脂肪酸等

本江 薫

(2020年12月11日受理)

ブリは富山県を代表する水産物の一つであり、11月～1月頃までの産卵前の脂の乗り切ったブリは、「ひみ寒ブリ」として全国的にも知られるブランドとなっている。ブリは刺身、照り焼き、ブリしゃぶなど主に身が利用されてきたが、最近県内では、ブリの内臓を利用した魚醤油や胃を利用した塩辛なども開発されている。水産物には、遊離アミノ酸や脂肪酸が多く含まれ、これらの中には食品の味に影響を与えるだけでなく、生体調節機能を有する成分も多く含まれる。そこで、ブリの内臓について、採取時期や部位による遊離アミノ酸および脂肪酸等の変化を調べたので報告する。

実験方法

1. 試料

ブリは、2010年5月（夏）に2尾、2011年1月（冬）に3尾採取して平均個体重および平均尾叉長を測定した後、解体して内臓の部位ごとに重量を測定した。部位の重量を表1に示す。これらの部位の内、肝臓、卵巣、胃、腸、心臓、幽門垂について、時期ごとに部位をまとめて混合粉碎し、分析に供試した。

表1 試料 (g)

No.	1	2	3	核酸関連化合物	5
時期	夏		冬		
採取日	H21.5.17		H22.1.12		
体重(kg)	7.3	7.5	7.8	7.9	7.0
尾叉長(cm)	77	79	78	80	77
肝臓	74	86	77	81	63
卵巣	53	102	49	41	39
	(白子)	(真子)	(真子)	(真子)	(真子)
胃	99	109	102	118	109
腸	21	23	40	29	20
心臓	46	41	26	30	40
幽門腔	228	159	187	152	210
脾臓	17	12	23	12	24
胆嚢	14	15	22	11	18
腎臓	-	-	39	-	-

2. 分析方法

水分は乾燥助剤添加法¹⁾により105℃で一晩乾燥した。灰分は550℃灰化法¹⁾、たんぱく質はケルダール法による自動分析装置ケルテック2300 (FOSS ジャパン) を用いて測定した。脂質はBligh and Dyer法²⁾により、また、炭水化物は全糖量¹⁾を測定した。

遊離アミノ酸、核酸関連化合物、有機酸および脂肪酸の分析は前報^{3, 4)}に依った。

実験結果および考察

1. 一般成分

一般成分の結果を表2に示す。水分は、卵巣の真子が最も高く約81g/100g、幽門垂が最も低く約59g/100gであったが、全ての部位で夏の値の方が高かった。たんぱく質は、心臓が最も高く約18g/100g、幽門垂が最も低く約12g/100gであった。脂質は部位による差が大きく、幽門垂が最も高く約28g/100g、心臓が最も低く約3g/100gであった。肝臓、胃、腸および幽門垂の脂質は夏より冬の値が高く、肝臓では約2倍、腸では約3倍の値となった。真子

表2 ブリ内臓の一般成分 (g/100g)

部位	時期	水分	たんぱく質	脂質	炭水化物	灰分
肝臓	夏	70.0	16.1	10.3	2.4	1.2
	冬	63.8	14.5	19.1	1.6	1.0
卵巣	真子 夏	81.4	13.2	3.8	0.1	1.5
	真子 冬	80.9	14.1	3.2	0.1	1.7
白子	冬	76.6	12.1	9.9	0.1	1.3
	胃	夏	77.7	16.3	5.3	0.1
腸	冬	75.3	16.4	7.3	0.1	0.9
	夏	78.7	16.7	4.0	0.0	0.6
心臓	冬	70.6	14.9	13.5	0.1	0.9
	夏	78.7	17.0	3.3	0.1	0.9
幽門垂	冬	77.2	18.5	3.2	0.1	1.0
	夏	60.5	11.4	27.2	0.1	0.8
幽門垂	冬	57.8	11.8	29.4	0.1	0.9

は夏の値が高く、心臓は時期による差は大きくなかった。卵巣の白子の脂質は約 10g/100g で、真子の約 3 倍の値であった。炭水化物は肝臓で約 2g/100g で夏の値が高く、その他の部位はいずれも 0.1g/100g 以下であった。灰分は、卵巣で高く、真子では約 1.6g/100g、白子では 1.3g/100g であった。肝臓では夏の値が高く、それ以外の部位では冬の値が高い傾向を示した。

2. 遊離アミノ酸

遊離アミノ酸の結果を表 3 に示す。いずれの部位においてもタウリン (Tau) の値が最も高く 373~918mg/100g であり、部位では心臓が最も高かった。宋ら⁵⁾は、ハマチ、ヒラメ、サワラおよびコイの内臓組織の遊離アミノ酸を測定し、内臓の大部分には Tau がきわめて多かったと報告しているが、ブリの内臓においても同じ結果であり、Tau は総アミノ酸量の 53~89% を占めていた。また、いずれの部位においても、共通してグルタミン酸 (Glu) およびアラニン (Ala) の値も高く、特に Glu は幽門垂の夏の値が、Ala は肝臓の夏の値が高かった。ブリ筋肉の総アミノ酸量の 50% 以上を占めたヒスチジン (His)³⁾は 3.0~13.4mg/100g と低かった。

肝臓では、Tau が 673mg/100g、553mg/100g であり、次いで Ala が 87.7mg/100g、63.5mg/100g、グリシン (Gly) が 34.6mg/100g、23.9mg/100g、また、Glu、グルタミン (Gln)、ロイシン (Leu)、リジン (Lys)、スレオニン (Thr) 等が含まれた。Ala、Gly、Thr、セリン (Ser)、Gln は甘味と弱

いうま味を呈するアミノ酸⁶⁾であり、Glu はうま味を呈するアミノ酸⁶⁾であるが、肝臓にはこれらの甘みやうま味を呈するアミノ酸が多く含まれていた。上記のアミノ酸では、Thr を除いていずれも冬よりも夏の値が高かった。

卵巣の真子では、Tau が 399mg/100g、373mg/100g、次いで Glu が約 22mg/100g、また Ala や Gly も含まれ、時期による変動ははっきりしなかった。白子では、Tau が 623mg/100g、Glu が 49.8mg/100g、Gly が 41.9mg/100g、Ala が 31.9mg/100g、Ser が 21.7mg/100g であった。各アミノ酸量は真子よりも白子の値が高く、総アミノ酸量は真子の約 1.8 倍であった。サルコシンは全ての部位の中で白子にのみ検出された。

胃では、Tau が 411mg/100g、497mg/100g、次いで Glu が 31.6mg/100g、35.3mg/100g、また Ala、Gln、Lue も含まれ、いずれも冬の値が高い傾向があった。

腸では、Tau が 429mg/100g、658mg/100g、次いで Glu が 46.4mg/100g、64.3mg/100g、また Ala、Ser、アスパラギン酸 (Asp)、Gln、Leu、Gly が含まれ、Tau、Glu、Gln は冬の値が高かった。甘みやうま味を呈するアミノ酸を含めて多くのアミノ酸が含まれた。

心臓では、Tau が 827mg/100g、918mg/100g、次いで Ala が 36.4mg/100g、37.8mg/100g、また Glu や Lys が含まれ、Tau は冬の値が高かったが、その他の遊離アミノ酸については時期による大きな差は見られなかった。

表3 ブリ内臓の遊離アミノ酸

品目	時期	Tau	His	Thr	Ser	Asn	Glu	Gln	Sar	Gly	Ala	α-ABA	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	γ-ABA	Om	His	Lys	Try	Ans	Car	Arg	Hypro	Pro	Total FAA	
		mg/100g														mg/100g														
肝臓	夏	673	8.5	14.3	8.9	0.0	31.2	20.4	0.0	34.6	87.7	0.6	11.6	8.5	10.8	21.9	6.7	10.5	1.0	6.6	8.1	18.6	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	7.1	996
	冬	553	5.9	16.2	6.6	0.0	26.2	13.5	0.0	23.9	63.5	0.5	7.4	4.4	6.3	11.1	5.6	3.6	0.0	3.9	5.5	10.9	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0	3.5	774
卵巣	真子	399	1.7	2.7	4.2	0.0	21.9	0.0	0.0	9.8	14.4	0.5	3.9	1.5	3.1	4.9	4.7	1.4	0.0	0.0	3.0	4.4	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0	7.1	491	
	白子	623	4.5	2.9	3.1	0.0	21.8	2.2	0.0	11.2	9.8	0.3	2.7	1.3	2.4	3.4	2.5	0.6	0.0	0.0	6.3	2.9	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	12.1	464	
胃	夏	411	6.6	6.1	9.4	0.0	31.6	11.4	0.0	7.7	13.3	0.3	6.5	6.0	5.6	11.2	7.4	6.6	0.0	0.2	3.6	6.2	0.0	0.0	0.0	6.1	0.0	4.7	561	
	冬	497	8.4	6.3	8.6	0.0	35.3	11.8	0.0	7.7	14.4	0.3	5.7	4.7	6.2	10.0	7.1	5.1	0.0	0.4	6.2	6.1	0.0	0.0	0.0	6.8	0.7	3.3	652	
腸	夏	429	15.6	11.4	16.9	0.0	46.4	14.0	0.0	11.9	20.0	0.0	11.7	9.3	10.2	16.9	10.9	9.1	0.0	0.0	6.3	14.1	0.0	0.0	0.0	12.9	0.0	8.5	675	
	冬	658	18.7	11.0	15.3	0.0	64.3	19.0	0.0	10.9	19.3	0.2	8.5	8.0	6.9	12.6	8.2	6.8	0.7	0.5	7.7	9.1	0.0	0.0	0.0	10.7	0.4	7.8	904	
心臓	夏	827	1.4	3.0	4.7	0.0	19.5	8.3	0.0	7.5	36.4	0.4	3.7	1.7	2.8	4.5	2.8	1.5	0.0	1.3	5.6	10.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	1.2	944	
	冬	918	3.8	2.7	2.3	0.0	18.6	6.5	0.0	7.8	37.8	0.1	2.8	1.3	2.4	3.8	2.0	1.1	0.0	1.5	6.3	8.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	1028	
幽門垂	夏	559	33.7	24.3	33.5	0.0	77.6	21.8	0.0	27.2	44.5	0.1	25.4	15.4	17.6	33.2	20.1	18.5	0.4	0.7	13.4	34.7	0.0	0.0	0.0	34.1	0.0	22.0	1057	
	冬	569	13.7	9.6	12.3	0.0	44.7	10.8	0.0	12.4	22.5	0.2	8.1	6.3	6.4	11.2	7.4	5.9	0.4	0.8	7.1	9.8	0.0	0.0	0.0	10.5	0.0	7.2	777	

幽門垂では、Tau が 559mg/100g、569mg/100g、次いで Glu が 77.6mg/100g、44.7mg/100g、Ala が 44.5mg/100g、22.5mg/100g、また Asp、Thr、Ser、Gln、Gly、Lys、Arg、Leu が含まれ、Tau 以外はいずれも夏の値が高かった。腸と同様に甘みやうま味を呈するアミノ酸を含めて多くのアミノ酸が含まれた。

総アミノ酸量は 464~1057mg/100g で、心臓、幽門垂、肝臓、腸で高く、また肝臓、真子、幽門垂では夏の値が高かったが、胃、腸、心臓では冬の値が高かった。

3. 核酸関連化合物および有機酸

核酸関連化合物および有機酸の結果を表4に示す。うま味に関連するイノシン酸 (IMP) は真子の夏の値が最も高く 64mg/100g で、次いで肝臓の夏が 51mg/100g、幽門垂の夏が 45mg/100g であった。ブリの身の IMP は冬の値が 260~290mg/100g で、夏の値の3~4倍高かったが³⁾、内臓ではいずれも値が低く、心臓は冬の値が高かったが、その他の部位では夏の値が高かった。同じくうま味に関連するアデニル酸 (AMP) は IMP が高い部位および時期で高く、時期による変化も IMP と同様の傾向を示した。イノシンは心臓で最も高く、いずれの部位も冬の値が高かった。

有機酸は、いずれの部位でも乳酸の値が高く、肝臓ではリンゴ酸およびコハク酸の値も高かった。

4. 脂肪酸および脂肪酸組成

脂肪酸量および脂肪酸組成の結果を表5と表

6に示す。脂肪酸量は、いずれの部位においても、オレイン酸、パルミチン酸、ドコサヘキサエン酸 (DHA)、イコサペンタエン酸 (IPA) が多く含まれ、この結果はブリの身の結果と同じであった⁴⁾。総脂肪酸量は、脂質量と同じく幽門垂で最も多くて心臓で最も少なく、また部位ごとの時期による傾向も脂質と同じであった。飽和脂肪酸量、一価不飽和脂肪酸量についても脂質と同じ傾向であったが、多価不飽和脂肪酸量については、肝臓以外は同じ傾向を示したが、肝臓の値は時期による差はなかった。肝臓の多価不飽和脂肪酸は、DHA が時期による差がなく、IPA は夏の値が高く、その他の不飽和脂肪酸は冬の値が高い傾向を示した。

脂肪酸組成は、オレイン酸、パルミチン酸が高く、次いで DHA、IPA、パルミトレイン酸、ステアリン酸が高かった。オレイン酸は、肝臓の冬の値が 42.1% と高く、心臓の値が約 13% と低かったが、それ以外は 16.4~23.8% であった。パルミチン酸は部位に関わらず 18.2~21.7% であった。DHA は、心臓で高く約 30% を占め、肝臓と幽門垂は時期により差があり、肝臓の冬の値と幽門垂の夏の値は 10% 以下と低く、それ以外の時期と部位は 12.2~19.7% であった。田代ら⁷⁾ は寒ブリの内臓の脂肪酸組成を調べ、心臓ではパルミチン酸が 27.9% と高く、肝臓ではオレイン酸が 28.9% と高く、幽門垂および消化管はオレイン酸、パルミチン酸、DHA が高く、ヒ臓および卵巣ではパルミチン酸およびオレイン酸が 20% 以上占めたと報告している。今回の結果では、肝臓のオレイン酸は 40% 以上を占め、また心臓では DHA が最も高く約 30% を占め、パルミチン酸は約 19% であった。IPA は、肝臓の夏の値が 12.1%、冬の値が 4.5% と差があったが、それ以外の部位は時期による大きな差はなく 7.3~10.2% であった。パルミトレイン酸は、心臓の値が約 4% とやや低かったが、その他の部位は 6.3~9.5% であった。ステアリン酸は、心臓の値が約 9% とやや高かったが、その他の部位は 4.4~7.0% であった。肝臓では、夏は多価不飽和脂肪酸が 41.2% と最も高かったが、冬

表4 ブリ内臓の核酸関連化合物および有機酸

部位	時期	核酸関連化合物						有機酸					
		コホキシン酸	イノシン酸	イノシン	AMP	ADP	ATP	クエン酸	酒石酸	リンゴ酸	コハク酸	乳酸	酢酸
		mg/100g						mg/100g					
肝臓	夏	24	51	25	21	0	0	1	0	26	58	129	4
	冬	8	4	44	4	7	3	1	1	34	35	63	4
卵巣	真子	17	64	18	48	8	0	1	0	5	6	54	2
	冬	22	15	22	10	7	13	1	0	2	3	50	1
白子	冬	38	27	28	14	2	0	1	0	7	11	137	4
	夏	13	9	20	6	4	1	1	0	6	1	114	1
胃	冬	11	2	35	6	5	3	2	0	4	0	134	2
	夏	22	20	17	14	13	5	1	1	4	1	83	3
腸	冬	17	3	37	7	9	8	1	0	3	2	154	2
	夏	9	8	71	9	9	1	1	0	5	4	307	4
心臓	冬	5	14	75	23	12	2	4	1	6	1	375	3
	夏	28	45	13	20	6	1	1	0	7	6	112	4
幽門垂	冬	17	5	28	4	5	4	1	0	6	2	113	2

表5 ブリ内臓の脂肪酸量

部位	時期	総脂肪酸	核酸関連化合物	一価不飽和脂肪酸	多価不飽和脂肪酸	飽和脂肪酸								一価不飽和脂肪酸							多価不飽和脂肪酸												
						n-3系	n-6系	10:0	12:0	14:0	15:0	16:0	17:0	18:0	20:0	14:1	16:1	18:1	20:1	22:1	16:2	18:2	18:3	18:3	18:3	18:4	20:2	20:3	20:4	20:4	20:5	22:5	22:6
						g/100g	g/100g	mg/100g																									
肝臓	夏	6.64	2.02	1.88	2.74	2.37	0.03	0.0	2.0	212	26.8	1221	105	445	6.9	3.2	436	1337	89.0	15.9	36.9	99.3	64.6	9.4	79.9	24.5	3.7	82.8	192	812	242	1090	
	冬	14.34	4.33	7.29	2.71	2.25	0.04	0.0	1.1	202	28.9	3064	140	880	14.9	5.1	980	6039	247	26.4	17.7	129.3	78.4	8.0	84.5	34.0	3.5	103	263	647	273	1068	
卵巣	真子	2.36	0.78	0.66	0.92	0.79	0.01	0.0	1.6	126	12.3	490	21.4	120	5.9	1.2	166	445	35.8	9.0	11.8	31.3	16.3	3.9	24.8	5.4	1.8	15.7	73.7	215	66.9	453	
	白子	2.12	0.68	0.59	0.85	0.73	0.01	0.0	1.0	110	10.8	441	16.5	93	5.1	1.2	135	403	48.1	8.4	7.0	31.5	18.9	2.5	33.5	6.0	1.3	16.2	66.5	193	51.5	420	
胃	夏	7.08	2.53	1.99	2.56	2.24	0.03	0.0	4.6	553	44.3	1458	83.3	362	22.1	4.2	606	1186	158	40.7	48.6	103	60.4	13.1	102	18.5	6.1	54.6	129	734	225	1067	
	冬	3.08	1.13	0.97	0.98	0.82	0.01	0.0	2.0	215	18.0	649	34.9	201	10.7	2.2	264	614	74.3	18.1	20.0	44.2	23.5	5.2	34.1	7.3	2.6	20.2	80.6	258	99.9	383	
腸	夏	4.23	1.47	1.41	1.35	1.14	0.02	0.0	2.2	245	22.6	919	37.5	233	12.6	2.7	310	967	105	24.2	16.0	64.8	38.8	4.0	59.9	12.8	2.3	29.6	110	312	101	598	
	冬	2.48	0.94	0.71	0.84	0.70	0.01	0.0	2.0	183	14.6	519	30.9	176	9.8	1.4	194	446	51.7	14.3	16.3	33.7	17.7	4.0	28.6	6.1	2.3	16.3	79.5	201	80.6	356	
心臓	夏	9.36	3.14	2.93	3.28	2.86	0.04	0.0	5.5	571	51.6	1918	80.0	491	26.1	6.0	674	1970	233	49.9	35.8	149	93.3	12.9	162	29.3	3.6	70.8	198	826	211	1493	
	冬	1.93	0.63	0.36	0.94	0.83	0.01	0.0	0.8	71.2	7.7	365	16.5	165	4.5	0.6	90	244	24.4	3.7	6.8	20.7	11.9	1.9	16.8	5.0	1.6	11.5	68.9	175	61.5	555	
幽門垂	夏	1.68	0.54	0.31	0.83	0.73	0.01	0.0	0.0	45.0	5.4	311	11.5	160	3.4	0.6	59	230	24.0	2.3	3.6	16.3	8.7	0.8	13.7	4.5	0.8	8.3	78.8	122	46.1	528	
	冬	17.17	6.61	5.79	4.75	4.05	0.06	0.0	13.8	1423	110.0	3832	199	979	54.8	14.2	1654	3617	394	123	122	258	148	28.6	217	43.7	14.2	109	236	1423	416	1737	
	夏	21.32	7.01	7.22	7.08	6.19	0.08	0.0	10.6	1106	108.3	4406	179	1145	55.5	13.8	1515	5089	503	109	71.4	308	197	23.7	329	63.8	9.7	158	405	1840	447	3224	

*1 ヘプタデカン酸(C17:0)とヘキサデカトリエン酸(C16:3)のピークは分離できなかったため、参考としてヘプタデカン酸として表示

表6 ブリ内臓の脂肪酸組成

部位	時期	総脂肪酸	核酸関連化合物	一価不飽和脂肪酸	多価不飽和脂肪酸	飽和脂肪酸								一価不飽和脂肪酸							多価不飽和脂肪酸												
						n-3系	n-6系	10:0	12:0	14:0	15:0	16:0	17:0	18:0	20:0	14:1	16:1	18:1	20:1	22:1	16:2	18:2	18:3	18:3	18:3	18:4	20:2	20:3	20:4	20:4	20:5	22:5	22:6
						%	%	%																									
肝臓	夏	100.0	30.4	28.3	41.3	35.7	0.5	0.0	0.0	3.2	0.4	18.4	1.6	6.7	0.1	0.0	6.6	20.1	1.3	0.2	0.6	1.5	1.0	0.1	1.2	0.4	0.0	1.2	2.9	12.2	3.7	16.4	
	冬	100.0	30.2	50.9	18.9	15.7	0.3	0.0	0.0	1.4	0.2	21.4	1.0	6.1	0.1	0.0	6.8	42.1	1.7	0.2	0.1	0.9	0.5	0.1	0.6	0.2	1.0	0.7	1.8	4.5	1.9	7.5	
卵巣	真子	100.0	33.0	27.9	39.1	33.6	0.5	0.0	0.1	5.4	0.5	20.8	0.9	5.1	0.3	0.1	7.1	18.9	1.5	0.4	0.5	1.3	0.7	0.2	1.1	0.2	2.0	0.7	3.1	9.1	2.8	19.2	
	白子	100.0	31.9	28.0	40.0	34.6	0.5	0.0	0.0	5.2	0.5	20.8	0.8	4.4	0.2	0.1	6.4	19.0	2.3	0.4	0.3	1.5	0.9	0.1	1.6	0.3	3.0	0.8	3.1	9.1	2.4	19.8	
胃	夏	100.0	35.7	28.1	36.2	31.7	0.4	0.0	0.1	7.8	0.6	20.6	1.2	5.1	0.3	0.1	8.6	16.7	2.2	0.6	0.7	1.5	0.9	0.2	1.4	0.3	4.0	0.8	1.8	10.4	3.2	15.1	
	冬	100.0	36.7	31.5	31.7	26.6	0.4	0.0	0.1	7.0	0.6	21.1	1.1	6.5	0.3	0.1	8.6	19.9	2.4	0.6	0.6	1.4	0.8	0.2	1.1	0.2	5.0	0.7	2.6	8.4	3.2	12.4	
腸	夏	100.0	34.8	33.2	31.9	26.9	0.5	0.0	0.1	5.8	0.5	21.7	0.9	5.5	0.3	0.1	7.3	22.9	2.5	0.6	0.4	1.5	0.9	0.1	1.4	0.3	6.0	0.7	2.6	7.4	2.4	14.1	
	冬	100.0	37.7	28.4	33.9	28.2	0.5	0.0	0.1	7.4	0.6	20.9	1.2	7.1	0.4	0.1	7.8	18.0	2.1	0.6	0.7	1.4	0.7	0.2	1.2	0.2	7.0	0.7	3.2	8.1	3.2	14.3	
心臓	夏	100.0	33.6	31.3	35.1	30.5	0.4	0.0	0.1	6.1	0.6	20.5	0.9	5.2	0.3	0.1	7.2	21.0	2.5	0.5	0.4	1.6	1.0	0.1	1.7	0.3	8.0	0.8	2.1	8.8	2.3	15.9	
	冬	100.0	32.7	18.7	48.5	43.1	0.5	0.0	0.0	3.7	0.4	18.9	0.9	8.6	0.2	0.0	4.7	12.6	1.3	0.2	0.4	1.1	0.6	0.1	0.9	0.3	9.0	0.6	3.6	9.1	3.2	28.7	
幽門垂	夏	100.0	31.8	18.7	49.4	43.2	0.6	0.0	0.0	2.7	0.3	18.5	0.7	9.5	0.2	0.0	3.5	13.6	1.4	0.1	0.2	1.0	0.5	0.0	0.8	0.3	10.0	0.5	4.7	7.3	2.7	31.4	
	冬	100.0	38.5	33.7	27.7	23.6	0.3	0.0	0.1	8.3	0.6	22.3	1.2	5.7	0.3	0.1	9.6	21.1	2.3	0.7	0.7	1.5	0.9	0.2	1.3	0.3	11.0	0.6	1.4	8.3	2.4	10.1	
	夏	100.0	32.9	33.9	33.2	29.1	0.4	0.0	0.0	5.2	0.5	20.7	0.8	5.4	0.3	0.1	7.1	23.9	2.4	0.5	0.3	1.4	0.9	0.1	1.5	0.3	12.0	0.7	1.9	8.6	2.1	15.1	

要約

ブリの内臓の部位や時期による一般成分、遊離アミノ酸、核酸関連化合物、有機酸および脂肪酸を測定した。脂質は部位による差が大きく、幽門垂が最も高く、心臓が最も低かった。肝臓と腸の脂質は夏より冬の値が高く、2~3倍の値となった。遊離アミノ酸では、いずれの部位

においても Tau の値が最も高く、総アミノ酸量の 53~89% を占め、部位では心臓が最も高かった。ブリ筋肉の総アミノ酸量の 50% 以上を占めた His は低かった。IMP および AMP は同じ傾向を示し、肝臓、真子、幽門垂の夏の値が高かった。脂肪酸量はいずれの部位においても、オレイン酸、パルミチン酸、DHA、IPA が多く含まれ、この結果はブリの身の結果と同じであった。脂肪酸組成は、オレイン酸、パルミチン酸が高く、次いで DHA、IPA が高かった。オレイン酸は心臓の値が低く、肝臓の冬の値が高かった。DHA は心臓で高く約 30% を占め、肝臓の冬の値と幽門垂の夏の値は 10% 以下と差があった。肝臓では、夏は多価不飽和脂肪酸が約 40% と最も高く、冬は一価不飽和脂肪酸が約 50% を占めた。

その他の部位では時期による大きな差はなく、心臓では多価不飽和脂肪酸が約49%であったが、その他の部位では飽和脂肪酸、一価不飽和脂肪酸、多価不飽和脂肪酸の比率に大きな差がなくいずれも30%台であった。

謝辞

ブリの解体および内臓の分取にあたって協力下さった元当所副主幹研究員の原田恭行さんに感謝します。

文献

- 1) (財)日本食品分析センター編, 分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説 (中央法規出版、東京), (2001).
- 2) E. G. Bligh and W. J. Dyer, A rapid method of total lipid extraction and purification, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911-917 (1959).
- 3) 本江 薫, 県内水産物の機能性成分(第1報) 遊離アミノ酸、ベタイン、核酸関連化合物および有機酸, 富山県農林水産総合技術センター食品研究所研究報告, 4, 1-9 (2020).
- 4) 本江 薫, 県内水産物の機能性成分(第2報) 脂質および脂肪酸, 富山県農林水産総合技術センター食品研究所研究報告, 4, 10-16 (2020).
- 5) 宋 興安, 平田 孝, 坂口守彦, 魚類筋肉および内臓組織の一般成分と含窒素エキス成分, *日本水産学会誌*, 66, 282-290 (2000).
- 6) 早川有紀, 河合美佐子, L-アミノ酸の閾上濃度における呈味特性, *日本味と匂学会誌*, 10, 463-466 (2003).
- 7) 田代勇生, 露木英男, 寒ブリの総脂質に関する研究, *日本食品工業学会誌*, 29, 160-167 (1982).

ホタルイカおよびホタルイカ加工品中の 11-シスレチノール量

本江 薫

(2020 年 12 月 11 日受理)

ホタルイカ *Watasenia scintillans* は、ホタルイカモドキ科に属する外套長が 5~6cm の小型のイカであり、その外套膜、頭部、眼球の腹側および腕部に発光器を有する。日本海周辺海域に広く分布しており、富山湾では古くから食用として 3~5 月に漁獲され、富山県の春を代表する特産物である。このホタルイカは、小型であることから、塩茹での桜煮を始め内臓も含めて食することが多く、そのため他のイカに比べてレチノール含量が多いことが特長となっている。しかし、このホタルイカの全体中のレチノール量を、逆相 HPLC を用いて全トランスレチノールを指標として定量したところ、三塩化アンチモン比色法による定量値の 20%にも満たなかった¹⁾。そこで、順相 HPLC を用いてホタルイカ中のレチノール異性体を分離したところ、11-シスレチノールの位置に大きなピークが検出され、このピークの紫外線吸収、蛍光および¹H-NMR の各スペクトルより 11-シスレチノールと確認した²⁾。11-シスレチノールは一般の食品中において検出されることは少なく、また魚類の肝臓においても 11-シスレチノールが量的に問題となるほど多量に含有されることはほとんどない^{3)、4)、5)}。そこで、ホタルイカ中の 11-シスレチノールの分布、その他のイカおよび甲殻類における 11-シスレチノールの存在およびホタルイカ加工品中の 11-シスレチノールの変動を調べたので報告する。

実験方法

1. 試料

ホタルイカは 1996 年 5 月に、スルメイカおよびトヤマエビは同年の 6 月に、ソデイカは同年の 7 月にそれぞれ富山湾内で早朝薄明時まで

に採取した。ベニズワイガニは同年 8 月に新潟沖で採取した。測定は、採取当日或いは試料を採取後直ちに-30℃にて保存後 2~3 週間以内に実施した。各試料とも肝臓の各レチノール異性体量を定量したが、ホタルイカについては肝臓以外に、筋肉(外套膜)、表皮、眼(視神経、レンズおよび内部液は除く)、卵巣、その他の内臓(墨汁嚢は除く)の部位についても測定した。また、スルメイカについても肝臓以外の部位も測定した。

2. 分析方法

(1) 水分

乾燥助剤添加法⁶⁾により 105℃で一晩乾燥した。

(2) レチノールの抽出

各試料を均質化後、肝臓は約 0.5g、その他の部位は約 1.5g を採取して褐色遠沈管に入れ、アスコルビン酸 0.1g、エタノール 8ml、60%水酸化カリウム (W/V) 2ml を加え、50℃で 30 分熱けん化した。冷却後、水 20ml、n-ヘキサン 16ml を加え 5 分間振とう後遠心分離し、上清を分取した。残渣に n-ヘキサン 10ml を加えて振とうおよび遠心分離の操作を更に 2 回繰り返し、各々の上清を合わせて抽出液とした。この抽出液を水で洗浄し、ろ過 (Whatman 1PS) により水相を除去した後、35℃にて減圧濃縮し HPLC 用試料液とした。また、ホタルイカの肝臓については、均質化せずにそのまま全量を試料とし、試薬量を試料の重量に応じて増加させて 2 倍量として同様に抽出した。遊離レチノールの抽出は、水酸化カリウムによる熱けん化を行わずに上記と同様に抽出した。試料の調製および抽出は、赤色光下 (>600nm) で行った。

(3) 標準溶液の調製

13-シスレチノールおよび全トランスレチノール

ール (Sigma社製) のエタノール溶液に水酸化ホウ素ナトリウムを加え、それぞれ13-シスレチノール (13-シス体) および全トランスレチノール (全トランス体) に還元した後、HPLCにより各々を分取し、各エタノール溶液中の最大吸収波長における吸光係数により濃度を標定した⁴⁾。これら以外のレチノール異性体は、全トランスレチノールをエタノール中で光異性化し、この溶液により9-シスレチノール (9-シス体)、11-シスレチノール、11, 13-ジシスレチノール (11, 13-ジシス体)、9, 13-ジシスレチノール (9, 13-ジシス体) のピーク位置を確認した⁵⁾。

(4) HPLCによる分取および定量条件

分取条件は次の通りとした。ポンプ: LC-10AD (島津製作所)、カラム: YMC A-012 (SIL) 6.0mmID×150mm、移動相: n-ヘキサン: 酢酸エチル (90:10)、流量1.0ml/min、カラム温度: 室温、検出波長: 325nm (SPD-6AV (島津製作所))。

定量条件は次の通りとした。ポンプ: LC-10AD (島津製作所)、カラム: Zorbax SIL φ4.6mm×250mm (5μm) + Shodex SIL-5A φ4.6mm×150mm、移動相: n-ヘキサン: オクタノール: イソプロピルアルコール (97.6:2.28:0.12)、流量1.5ml/min、カラム温度: 25°C、検出波長: 325nm (SPD-10MAVP (島津製作所))。なお、13-シス体および全トランス体の濃度はその標準溶液により求めたが、その他の各異性体の濃度は、325nmで測定したピーク面積に対してそれぞれの報告されている補正係数を用いて換算して求めた²⁾、⁴⁾。

(5) 11-シスレチノール溶液の調整

ホタルイカの肝臓からけん化抽出した溶液を濃縮後、HPLCによる定量条件にて分取し、その濃縮液をSep-pak C₁₈にメタノール1mlと水0.4mlを用いて付した後、75%エタノール溶液で洗浄した。カートリッジ内を窒素ガスにて乾固した後、メタノールにて溶出した⁷⁾。この溶出液を乾固後、エタノール溶液とし最大吸収波長における吸光係数より濃度を標定した。

実験結果および考察

1. ホタルイカ肝臓中の 11-シスレチノール

朝薄明時に採集したホタルイカ8尾についてその肝臓中のレチノールを測定した (Table 1)。肝臓は重量を測定した後、破碎せずに全量を試料として分析に供した。肝臓中のレチノール量は個体により変動したが、全レチノール量に占める 11-シスレチノール量の比率は 96.0±0.7%と一定値を示した。その他のレチノール異性体の比率は、全トランス体が 2.9±0.5%、13-シス体が 0.8±0.2%、9-シス体が 0.5±0.1%、11, 13-ジシス体が 0.1±0.1%、9, 13-ジシス体は検出されなかった。

分取調整した全トランス体、13-シス体、11-シスレチノールの標準溶液を、この実験に用いた方法で熱けん化処理し、けん化処理による異性体比率の変化を確認した (Table 2)。いずれのレチノール溶液もけん化処理後もほぼ 100%

Table 1 Percentage of each retinol isomer in the hepatopancreas of firefly squids (*Watasenia scintillans*)

No.	Liver weight g	11,13-di-cis %	11-cis %	13-cis %	9,13-di-cis %	9-cis %	all-trans %	Total retinol ug/g
1	0.98	0.2	96.6	0.7	0.0	0.4	2.3	186.9
2	1.21	0.1	96.1	0.7	0.0	0.4	2.7	143.2
3	0.85	0.2	96.6	0.7	0.0	0.6	2.2	165.3
4	0.96	0.2	95.6	0.8	0.0	0.5	3.1	141.5
5	0.95	0.1	95.3	1.0	0.0	0.5	3.1	218.7
6	0.92	0.1	96.2	0.6	0.0	0.0	3.2	116.8
7	0.73	0.2	96.6	0.6	0.0	0.4	2.5	175.4
8	1.08	0.1	94.7	0.9	0.0	0.7	3.7	153.7
Mean	0.96	0.1	96.0	0.8	0.0	0.5	2.9	162.7
SD	0.14	0.1	0.7	0.2	0.0	0.1	0.5	31.4

* Firefly squids were caught in May 1996 in Toyama Bay, early in the morning before dawn. The whole liver was saponified by heat and subjected to extraction under red light.

Table 2 Changes in percentage of each retinol isomer in standard solutions after saponification

Retinol	Saponification	11,13-di-cis	11-cis	13-cis	9,13-di-cis	9-cis	all-trans	Total	Recovery
		%	%	%	%	%	%	μg	%
11-cis	before	0.0	99.9	0.1	0.0	0.0	0.0	36.0	102.6
	after	0.0	96.5	1.1	0.1	0.2	2.1	37.0	
13-cis	before	0.0	0.3	99.3	0.0	0.0	0.4	54.6	95.6
	after	0.0	0.1	98.3	0.7	0.0	0.9	52.2	
all-trans	before	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	99.9	63.2	95.9
	after	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	99.6	60.6	

*n=2

回収されていた。異性体比率の変化については、全トランス体標準液はほとんど変化しなかったが、13-シス体標準液はわずかに減少し、代わりに全トランス体および9,13-di-シス体が増加していた。また、11-シスレチノール標準液は99.9%から96.5%に減少し、全トランス体および13-シス体が増加していた。測定したホタルイカの肝臓中の11-シスレチノールは96.0±0.7%であったが、標準溶液のけん化処理による結果から、ホタルイカ肝臓中の11-シスレチノールの比率はほぼ100%と考えられた。

32種の魚類およびその加工品のレチノイド類を定量したOllilainenら⁵⁾は、11-シスレチノールが検出されたのはニシンの加工品のみであり、その含量は100g当たり6 μg および8.6 μg であったと報告している。また、Stanckerら³⁾は魚類肝臓中の11-シスレチノールの存在はほとんど認められなかったとしている。これらのことから考えても、ホタルイカに11-シスレチノールが検出され、しかも肝臓中の大部分

を占めることは特殊であり、ホタルイカの生体内で11-シスレチノールが重要な役割を担っているのではないかと考えられた。

また、今回のHPLCによる異性体分離条件では11-シス3-デヒドロレチノールは、11-シスレチノールと13-シス体の両者のピーク間に溶出するはずであるが、肝臓中にはピークが検出されなかったことから、11-シス3-デヒドロレチノールは存在しないと考えられた。

2. ホタルイカの部位による11-シスレチノール

ホタルイカ中の11-シスレチノールの分布を調べるため、ホタルイカを筋肉、表皮、眼、卵巣、肝臓、その他の内臓の6部位に分け、各レチノール量を測定した (Table 3)。11-シスレチノールは全ての部位に検出されたが、全レチノール量に占める比率は部位によって異なった。最も高い値を示したのが肝臓の95.1%、次いでその他の内臓、卵巣、眼、筋肉の順であり、最も低い値を示したのが表皮の43.1%であった。

Table 3 Percentage of each isomer in total and free retinol in tissues of firefly squids (*Watasenia scintillans*)

Retinol	Tissues	11,13-di-cis	11-cis	13-cis	9,13-di-cis	9-cis	all-trans	Retinol	Free/Total
		%	%	%	%	%	%	$\mu\text{g/g}$	%
Total	muscle	2.1	62.7	10.0	0.0	2.2	23.0	0.28	
	skin	0.0	43.1	17.4	0.0	5.1	34.4	0.55	
	eye	6.1	65.9	5.3	0.0	1.5	21.3	0.63	
	ovary	0.0	72.0	7.3	0.8	2.1	17.7	1.32	
	liver	0.3	95.1	1.3	0.0	0.5	2.7	178.93	
	other internal organs	2.3	75.7	6.6	0.9	1.7	12.8	11.45	
Free	muscle	0.0	79.4	2.4	0.0	0.0	18.2	0.20	71.4
	skin	0.0	83.5	0.9	0.0	0.0	15.6	0.30	54.5
	eye	3.7	67.7	3.2	0.0	1.7	23.7	0.49	77.8
	ovary	0.0	92.7	1.4	0.0	0.3	5.6	0.89	67.4
	liver	0.0	94.9	0.0	0.0	0.0	5.1	17.67	9.9
	other internal organs	0.0	90.5	1.7	0.0	0.6	7.2	1.89	16.5

*n=2

また同時に、同一部位中の遊離のレチノール量を測定したところ、全レチノール量に占める遊離のレチノール量は肝臓では9.9%、その他の内臓では16.5%と低かったが、眼では77.8%であり、筋肉、卵巣、表皮でも50%以上が遊離のレチノールとして存在した。また、遊離レチノール中の11-シスレチノール比率は、その他の内臓および卵巣で90%以上、筋肉および表皮で約80%、眼では68%であり、肝臓以外組織においても11-シスレチノールが存在し、しかも遊離レチノール中の大部分が11-シスレチノールとして存在することは、ホタルイカの生体内では11-シスレチノールが貯蔵形態としてのみでなく、代謝形態としても利用されていると考えられた。

3. その他のイカおよび甲殻類の11-シスレチノール

スルメイカの肝臓中のレチノール量は、最も多いものでも外套長が15.1cmの10.78 μ /g、ソデイカの肝臓中のレチノール量は16.26 μ /gであった (Table 4, 5)。いずれのレチノール量もホタルイカの肝臓中のレチノール量の

10%以下であった。11-シスレチノールはいずれの試料からも検出され、肝臓の全レチノール量に占める割合は、外套長が7.5cmのスルメイカでは63.3%と最も低く、外套長28.5cmのスルメイカでは77.9%、ソデイカでは79.1%といずれも60%以上を占めたが、ホタルイカの値よりも低かった。また、筋肉、表皮、眼およびその他の内臓にも11-シスレチノールが検出された。外套長が15.1cmのスルメイカの肝臓、眼およびその他の内臓については、遊離レチノール量も測定したが、眼では、検出されたレチノール量の93.5%が遊離型であった。

トヤマエビの内臓からはレチノールは検出されず、ベニズワイガニの内臓からはレチノールは僅かに検出され、11-シスレチノールも検出した (Table 5)。トヤマエビとベニズワイガニの内臓のいずれから遊離型のレチノールは検出されなかった。

スルメイカの肝臓中のレチノール量はホタルイカに比べて低かったが、11-シスレチノールは高比率で存在していた。しかも生育初期のイカにおいても63%を占めており、11-シスレ

Table 4 Percentage of each isomer in total and free retinol in tissues of common squids (*Todarodes pacificus*)

Retinol	Mantle length	Tissues	11,13-di-cis	11-cis	13-cis	9,13-di-cis	9-cis	all-trans	Retinol	Free/Total	
	cm		%	%	%	%	%	%	μ g/g	%	
Total	15.1	liver	0.3	70.4	7.2	1.0	3.9	17.2	10.78		
		muscle	0.0	66.6	8.0	0.0	0.0	25.4	0.08		
		skin	0.0	78.5	5.7	0.0	0.0	15.8	0.22		
		eye	1.1	30.4	11.4	1.0	2.1	54.1	0.93		
		other internal organs	1.8	63.2	8.3	1.3	5.5	20.0	1.26		
Total	7.5	liver	0.4	63.3	5.6	1.6	5.6	23.6	6.39		
		11.0	liver	0.4	72.3	5.4	0.7	3.8	17.3	9.16	
			liver	0.6	77.9	2.2	0.4	2.4	16.4	8.94	
		Free	15.1	liver	0.0	66.0	5.3	0.0	13.3	15.4	3.04
eye	0.8			28.9	11.6	0.0	1.3	57.4	0.87	93.5	
other internal organs	0.0			70.3	3.7	0.0	9.1	17.0	0.53	42.1	

*n=2

Table 5 Percentage of each isomer in total and free retinol in diamond squids (*Thysanoteuthis rhombus*), coonstripe shrimps (*Pandalus hypsinotus*), and red tanner crabs (*Chionoecetes japonicus*)

Retinol	Sample	Tissues	11,13-di-cis	11-cis	13-cis	9,13-di-cis	9-cis	all-trans	Retinol	Free/Total
			%	%	%	%	%	%	μ g/g	%
Total	Diamond squid	liver	0.0	79.1	5.1	0.0	1.9	14.0	16.26	
	Coonstripe shrimp	hepatopancreas	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	
	Red tanner crab	hepatopancreas	39.8	18.0	12.9	0.0	0.0	29.2	0.15	
Free	Diamond squid	liver	0.0	86.3	0.0	0.0	0.0	13.7	2.96	18.2
	Coonstripe shrimp	hepatopancreas	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0
	Red tanner crab	hepatopancreas	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0

*n=2

Table 6 Percentage of each retinol isomer in firefly squid (*Watasenia scintillans*) products

Sample	Water g/100g	11,13-di-cis %	11-cis %	13-cis %	9,13-di-cis %	9-cis %	all-trans %	Total retinol μg/g
Fresh	79.7	0.0	86.4	4.3	0.4	1.2	7.7	13.1
Sakurani (boiled with salt)	77.5	0.3	83.4	4.9	0.6	1.4	9.3	18.0
Shoyuzuke 1 (marinated with soy soace alive)	76.0	1.0	85.1	2.8	0.1	1.5	9.5	12.0
Shoyuzuke 2 (marinated with soy soace)	69.6	0.4	68.1	5.3	0.5	3.1	22.6	10.9
Suzuke (pickled after boiled)	54.0	0.5	53.2	6.1	0.9	6.2	33.2	12.2
Kunsei (smoked after boiled and pickled)	26.5	1.2	52.0	8.6	1.4	4.9	31.9	8.5
Kanroni (stewed in soy sauce and sugar after boiled and dried)	22.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

*n=2

チノールが生育過程で外部から取り込まれるのではなく、生育初期から生体内で生成されていると考えられた。一方、11-シスレチノールはソデイカの肝臓中にも存在し、全レチノール中の79%を占めたが、トヤマエビおよびベニズワイガニの内臓については確認されず、11-シスレチノールの存在は少なくともイカ類の特徴と考えられた。しかし、同じイカ類であっても肝臓中の11-シスレチノールの存在比率は、ホタルイカでは96%であったのに対し、スルメイカは71%、ソデイカは79%と異なることから、イカの種類によって11-シスレチノールの必要度が異なるのではないかと考えられた。

4. ホタルイカ加工品等の11-シスレチノール

ホタルイカ加工品等のレチノール量を測定した (Table 6)。「生」は流通販売されていた生のホタルイカ、「桜煮」は生の原料の塩茹、「醤油漬」は生の原料の醤油漬、「酢漬」はボイルした原料の酢漬、「燻製」はボイルした原料の調味漬乾燥品、「甘露煮」はボイル後乾燥した原料を調味煮熟したものである⁸⁾。それらのレチノール量は、生で13.1 μg/g、桜煮で18.0 μg/g、醤油漬で12.0 μg/g、10.9 μg/g、酢漬で12.2 μg/g、燻製で8.5 μg/g、甘露煮では検出されず、加熱や調味、乾燥などの工程が加わる加工品ほど減少した。また、全レチノール量に占める11-シスレチノールは、生や生きたホタルイカを漬け込んだ醤油

漬け1では85%以上と高かったが、加工工程が加わると減少し、酢漬および燻製では約53%となった。一方、11-シスレチノールの減少に伴って全トランス体が増加し、生では7.7%であったが、酢漬や燻製では約33%となった。また、全トランス体が増加した製品では、他のレチノール異性体も増加していた。ホタルイカの部位別のレチノール含量は肝臓で最も高く、また、ホタルイカ全魚体に占める肝臓の割合は約10%であることから⁹⁾、ホタルイカ全体のレチノール量は肝臓のレチノール量を反映している。肝臓のレチノールはそのほとんどが11-シスレチノールであったことから、ホタルイカ加工品中の全トランス体や他の異性体は、11-シスレチノールから派生したと考えられた。

要約

ホタルイカ肝臓中の全レチノールに占める11-シスレチノールの比率を測定したところ96.0±0.7%であり、11-シスレチノール標準溶液のけん化処理による比率の減少から、ホタルイカ肝臓中の11-シスレチノールの比率はほぼ100%と考えられた。11-シスレチノールは、ホタルイカの肝臓以外の部位にも存在し、また、遊離のレチノール中の大部分が11-シスレチノールとして存在しており、ホタルイカの生体内では11-シスレチノールが貯蔵形態

としてのみでなく、代謝形態としても利用されていると考えられた。11-シスレチノールはスルメイカやソデイカの肝臓にも存在したが、トヤマエビおよびベニズワイガニの内臓には検出されなかった。市販のホタルイカやホタルイカ加工品中の11-シスレチノールは、加熱や調味、乾燥などの工程が加わるほど減少し、その減少に伴い全トランス体や他のレチノール異性体が増加していた。

Percentage of each retinol isomer in tissues of firefly squids (*Watasenia scintillans*) and processed firefly squid products

In the hepatopancreas of firefly squids (*Watasenia scintillans*), the measured percentage of 11-cis retinol in total retinol was $96.0 \pm 0.7\%$. Because the percentage of 11-cis retinol in the 11-cis retinol standard solution decreased after saponification, 11-cis retinol in the hepatopancreas of firefly squids is expected to account for almost 100%. In firefly squids, 11-cis retinol was also present in tissues other than the hepatopancreas and most of free retinol existed as 11-cis retinol, suggesting possible use of 11-cis retinol not only as a storage form but also as a metabolic form in the body of firefly squids. The hepatopancreas of common squids (*Todarodes pacificus*) and diamond squids (*Thysanoteuthis rhombus*) also contained 11-cis retinol, whereas 11-cis retinol was not detected in the tissues of coonstripe shrimps (*Pandalus hypsinotus*) or red tanner crabs (*Chionoecetes japonicas*). In marketed firefly squids and processed firefly squid products, 11-cis retinol decreased with increased processes such as heating, seasoning, and drying,

which was accompanied by increased all-trans retinol and other retinol isomers.

謝辞

試料の採取および研究へのご助言を頂いた、元大阪大学理学部生物教室鬼頭勇次先生に深く感謝します。

文献

- 1) 本江 薫, 高速液体クロマトグラフィーによるビタミン評価法の改良・開発-食品中の11-シスレチノールの確認および定量法-, 富山県食品研究所研究報告, 4, 55-61 (2001).
- 2) 八木周治, 本江 薫, 川崎賢一, 船橋 満, 早川清子, ホタルイカの肝臓中の11-シスレチノールの単利精製および同定, ビタミン, 71 (11), 531-536 (1997).
- 3) B. Stancher and F. Zonta, High-performance liquid chromatography of the unsaponifiable from samples of marine and freshwater fish: fractionation and identification of retinol (vitamin A₁) and dehydroretinol (vitamin A₂) isomers, *J. Chromatogr.*, 287, 353-364 (1984).
- 4) B. Stancher and F. Zonta, Quantitative high-performance liquid chromatographic method for determining the isomer distribution of retinol (vitamin A₁) and 3-dehydroretinol (vitamin A₂) in fish oils, *J. Chromatogr.*, 312, 423-434 (1984).
- 5) V. Ollilainen, M. Heinonen, E. Linkola, P. Varo and P. Koivistoinen, Retinoids and Carotenoids in Finnish Foods: Fish and Fish Products, *J. Food Composition and Analysis*, 2, 93-103 (1989).
- 6) (財) 日本食品分析センター編, 分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説 (中央法規出版、東京), (2001).
- 7) 八木周治, 宇野圭一, 斉藤四郎, 野田宏行, 高速液体クロマトグラフィー用シス・トランスレ

チノール標準溶液の作製, ビタミン, 66 (10), 58
1-589 (1992).

8) とやまの水産加工品, 第2章水産加工品製造マ
ニュアル, 富山県食品研究所編, 13-112(2002).

9) 本江 薫, 大泉 徹, 川崎賢一, ホタルイカの
成長に伴う無機質成分含量の変化, 日本食品
科学工学会誌, 47, 168-172(2000).

赤かぶ甘酢漬における海洋深層水による品質等の改善

鹿島真樹、加藤肇一

(2020年12月11日受理)

富山県では「1億円産地づくり支援事業」など大規模園芸産地育成の推進によって、野菜等の生産量は年々増加している。なかでも赤かぶは県内各地で栽培されているが、五箇山で生産されている固有の在来種「五箇山赤かぶ」は特産物となり、漬物、酢の物や煮物等に広く利用されている。また近年消費者の健康志向から赤かぶに含まれるアントシアニンが注目され、その抗酸化等の機能性¹⁾や最近では機能性表示食品の機能性関与成分名にもなり脚光を浴びる成分となっている。しかし、県内では赤かぶの生産量は拡大しているとはいえ園芸産地の育成のためには生産拡大が必要であり、赤かぶの更なる付加価値向上が望まれているところである。

また漬物加工企業や営農組織等においては、6次産業化の推進等によって地場産農産物を利用した漬物加工が盛んに行われているが、現状として漬物製品の需要は停滞している。その原因としては、低塩化や健康機能性を活用した商品など、現代の嗜好に製品開発が対応できていないことが原因として考えられる。

一方富山湾には海洋深層水が豊富に存在し、「低温安定性」、「富栄養性」、「清浄性」という3つの特徴があり、水産分野や食品分野等への利用が検討されている。富山県深層水協議会では、平成12年12月から消費者に優良な商品やサービスを提供し、商品等の差別化を図るなど消費者の利便性を高めるために、“富山の深層水”のブランドマークを定め、深層水を用いた商品（飲料水、酒類、食品、調味料、化粧品等）にブランドマークを付与している。さらなる“富山の深層水”ブランドの拡大のためにも、新たな製品の開発が望まれているところである。

このため、本県で伝統的に製造されている赤かぶ甘酢漬について、マグネシウムやカルシウ

ム等のミネラル成分を多く含み天然の食品素材でかつ富山の地域資源でもある海洋深層水と加熱処理を用いて品質等の改善を行ったので以下に報告する。

実験方法

1. 試料

市販の富山県産赤かぶを試料とした。

海洋深層水は、アクアポケット（富山県滑川市）が分水する原水を用いた。

2. 赤かぶ甘酢漬の試作方法

赤かぶ甘酢漬の試作は図1のとおり行った。赤かぶをスライサー（渡辺鉄工所製ミニデラックスハムスライサーWMD）で1cmの厚さにし、4等分に切った。

下漬はいずれも4等分した赤かぶ1kgを用いた。①食塩水区と②深層水区は、赤かぶに対し食塩水又は海洋深層水2000mlを加え、5kgの重石をし10℃で3日間下漬をした。③食塩水加熱区と④深層水加熱区は、赤かぶに対し食塩水又は海洋深層水2000mlを加え約65℃で30分間加熱して流水で冷却後、食塩水又は海洋深層水

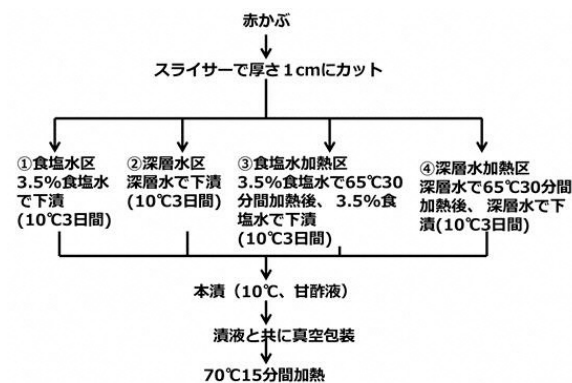


図1 赤かぶ甘酢漬の試作方法

表1 甘酢液組成

	A液	B液
砂糖	175g	175g
食酢	110ml	110ml
3.5%食塩水	100ml	
海洋深層水		100ml

2000ml を加え、5kg の重石をし 10℃で 3 日間下漬をした。

本漬は、下漬後の食塩水区と食塩水加熱区の赤かぶは表 1 の A 液を加え、深層水区と深層水加熱区の赤かぶは表 1 の B 液を加え 10℃で 10 日間、20 日間、30 日間行った。各区の本漬 30 日後の赤かぶは、加熱殺菌を行った。

3. 測定項目

1) 水分

五訂の食品成分表分析マニュアル²⁾に従い減圧 70℃乾燥法で分析した。

2) 塩分

モール法³⁾で測定した。

3) 表面色

分光式色彩計 SE-2000 (日本電色工業株) で測定した。

4) カルシウム、マグネシウム

五訂の食品成分表分析マニュアル²⁾に従い灰化後原子吸光光度計で測定した。

5) 破断強度、厚み

クリープメーター(RE-33005 山電製)を使用し、直径 3mm の円柱状プランジャーを用いて圧縮率 95%で破断強度を測定した。なお、破断強度測定時には試料の厚みも測定した。

6) アントシアニン

三浦らの方法⁴⁾に準じて測定し、シアニジン-3-グルコシドとして換算した。

7) ペクチン

新・食品分析法⁵⁾に準じて測定した。

実験結果および考察

1. 原料赤かぶと海洋深層水の成分組成

表2 赤かぶの分析結果

	赤かぶ生
水分 (g/100g)	93.7
カルシウム (mg/100g)	23
マグネシウム (mg/100g)	7
アントシアニン (mg/100g)	14.5
ペクチン(水溶性) (g/100g)	0.18
ペクチン(ヘキサメリン酸可溶性) (g/100g)	0.11
ペクチン(塩酸可溶性) (g/100g)	0.20
ペクチン(水酸化ナトリウム可溶性) (g/100g)	0.03
ペクチン合計(g/100g)	0.52

表3 海洋深層水の無機成分組成

	ナトリウム	カルシウム	マグネシウム	塩素イオン
海洋深層水(mg/l)	10,800 ¹⁾	400 ¹⁾	1,300 ¹⁾	19,200

1)加藤肇一ら,海洋深層水研究,8,1-6(2007),より抜粋

原料の赤かぶの分析結果を表 2 に示した。水分、カルシウムとマグネシウムは、六訂日本食品標準成分表のかぶ(根、皮つき、生)の値と大差なかった。アントシアニン含量は試料に用いた赤かぶが 14.5mg/100g であり、五十嵐らの報告¹⁾ではアツミカブで 20mg~30mg/100g 新鮮重とされており、品種や大きさの点から考慮すれば大差はないと考えられた。試料のペクチンは 0.52g/100g であり、澤山らの報告⁶⁾ではカブで 555mg/100g となっており、品種等の違い及びペクチンの組成の違いはあるものの全ペクチン含量的には大差ないものと思われた。

用いた海洋深層水の無機成分組成は表 3 に示した。ナトリウム、カルシウム、マグネシウムは同じアクアポケットから分水した海洋深層水であるので加藤らの報告⁷⁾から抜粋した。また塩分については、高柳らの報告⁸⁾とほぼ一致していた。

2. 甘酢漬製造中の成分等の変動

下漬から本漬(10 日後、20 日後、30 日後)、

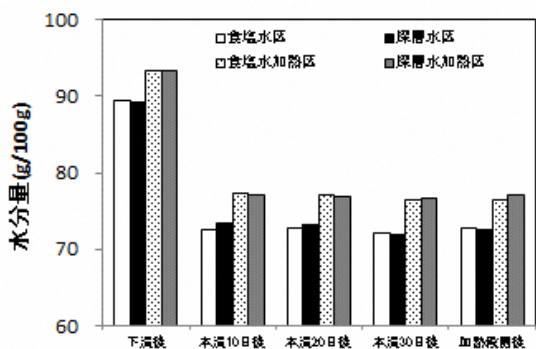


図2 赤かぶ甘酢漬製造中の水分量

加熱殺菌後までの水分の変化を図2に示した。生赤かぶの水分は93.7%であったが、下漬時に加熱しない区はいずれも89g/100g程度であったのに対し、加熱した区はいずれも93g/100g程度であり生とほとんど変わらなかった。また下漬時から本漬(10日後、20日後、30日後)、加熱殺菌までは一貫して同様の傾向があり、食塩水、海洋深層水に関わらず加熱した区は77g/100g程度であり、加熱しない区は72g/100g程度と加熱殺菌時まで高めに推移していた。このため下漬時に加熱することにより、細胞組織内のペクチンや酵素等の変化により細胞内で水分を保持しやすい形状ができたものと考えられた。

塩分の変化を図3に示した。水分の傾向と同様に食塩水、海洋深層水に関わらず加熱しない区が1.2g~1.5g/100gであったのに対し、加熱した区は加熱殺菌後まで高めの2g/100g前後で推移することが分かった。このことは、下漬前に加熱処理を行うことにより塩分が浸透したことと、加熱による細胞組織内のペクチン等の変化により塩分が浸透しやすくなったことが要因として考えられた。また、加熱処理の有無にかかわらず深層水区に比べ食塩水区が塩分が高めに推移していた。

表面色の変化をL*値は図4に、a*値は図5に、b*値は図6に示した。L*値は、本漬期間中は大きな変動がなく加熱しない区はL*値は45程度で

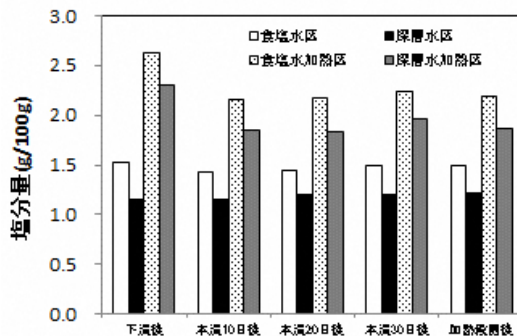


図3 赤かぶ甘酢漬製造中の塩分量

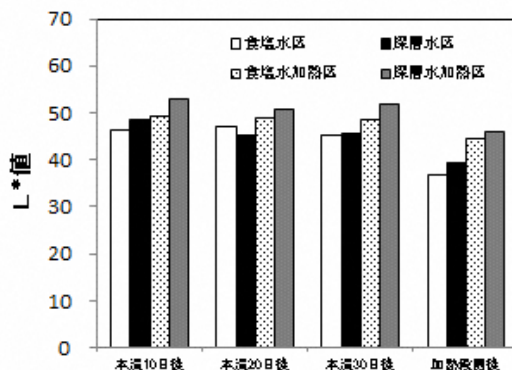


図4 赤かぶ甘酢漬製造中のL*値

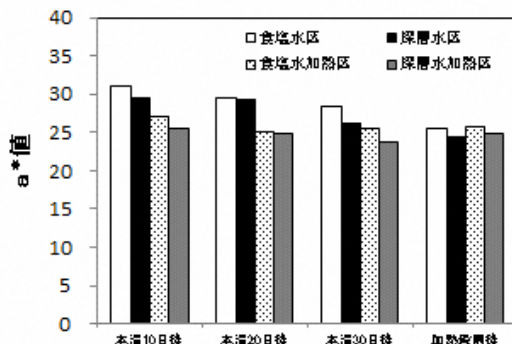


図5 赤かぶ甘酢漬製造中のa*値

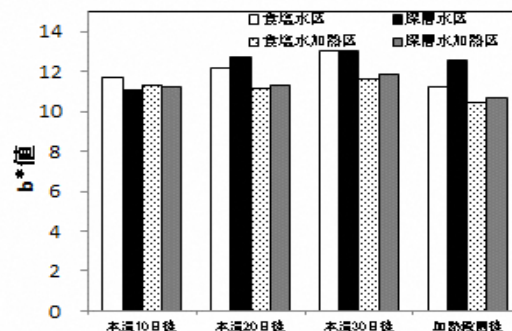


図6 赤かぶ甘酢漬製造中のb*値

あり加熱した区は 48~51 であり、加熱殺菌後は加熱しない区が 36~39 程度で加熱した区は 44~46 程度といずれの区も加熱により L*値が低下し、加熱しない区が加熱した区より低くなった。a*値も L*値と同様に本漬期間中は大きな変動がなく、加熱殺菌後もいずれの区も値に大差なかった。b*値は、本漬期間及び加熱殺菌後もそれほど変動がなかった。このため、加熱殺菌後に a*値は区分において差がなかったのに対し、L*値は加熱しない区が加熱した区より低くなり、外観の赤色の薄さと連動していた。

カルシウム含量の変化を図7に、マグネシウム含量の変化を図8に示した。カルシウム含量は、いずれの区においても下漬、本漬、加熱殺菌後に至る過程ではあまり変動はなく、食塩水区では 10mg/100g 程度、食塩水加熱区で 15mg/100g 程度であった。また深層水区及び深層水加熱区では 30mg/100g 程度であり、深層水

を下漬に用いた区はいずれもカルシウムの含量が食塩水を用いた区に比べ2倍程度増加していた。マグネシウム含量もカルシウム含量と同様で、いずれの区においても下漬、本漬、加熱殺菌後に至る過程ではあまり変動はなく、食塩水区では 5mg/100g 程度、食塩水加熱区では 3mg/100g 程度であった。また深層水区では 40mg/100g 程度、深層水加熱区では 55mg/100g 程度であり、深層水加熱区は深層水区に比べマグネシウム含量がやや増加した。このことは、海洋深層水を用い加熱処理により細胞組織内の構造の変化によりカルシウム及びマグネシウムが赤かぶの組織に早く浸透したためカルシウム及びマグネシウム含量が増加したことが予想された。

赤かぶ甘酢漬製造中における歩留の変化を図9に示した。下漬時と本漬30日後ではほとんど変化はなかったが下漬時に加熱した区と加熱した区で差異が見られ、加熱しない区は歩留が70%程度であったのに対し、加熱した区は89%程度と20%近く差があった。これは水分量に由来しており、下漬時に加熱処理を行うことにより水分が保持され歩留が高くなり、原因として加熱によるペクチン質の構造や酵素等に変化があり水分が保持されやすい構造に変化することが考えられた。

アントシアニン含量の変化を図10に示した。無加熱の区は加熱区に比べいずれも高めに推移し、下漬時の加熱により加熱した液中に赤色が

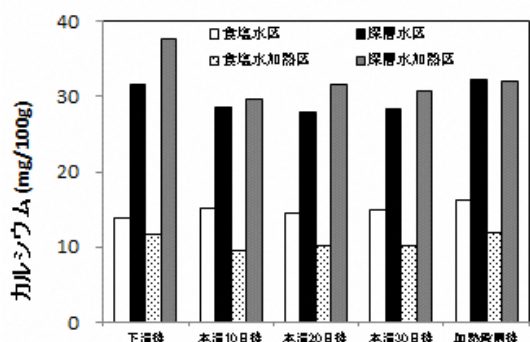


図7 赤かぶ甘酢漬製造中のカルシウム含量

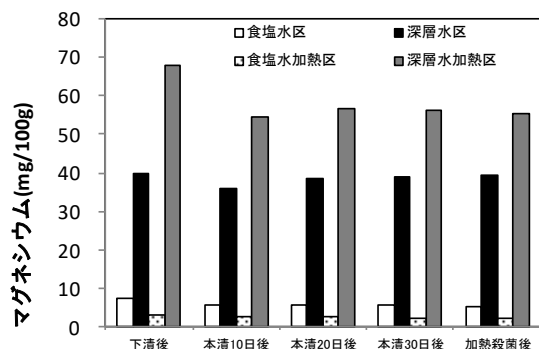


図8 赤かぶ甘酢漬製造中のマグネシウム含量

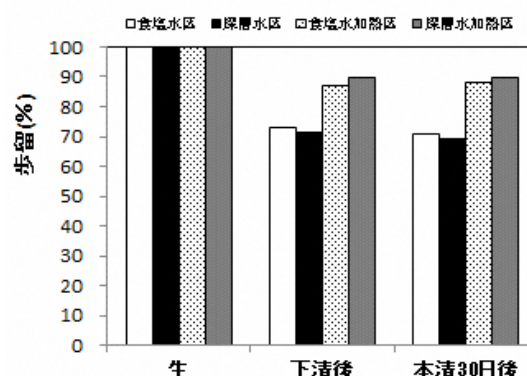


図9 赤かぶ甘酢漬製造中の歩留

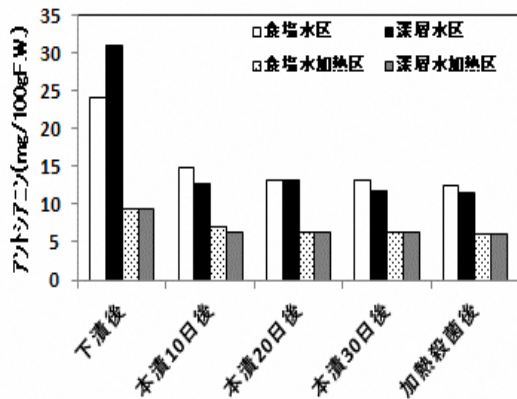


図10 赤かぶ甘酢漬製造中のアントシアニン含量

着色するためによるアントシアニン含量の低下が原因と考えられた。加熱殺菌後は、無加熱の区は11mg/100g程度であったのに対し、加熱した区は6mg/100g程度であり無加熱の区の半分程度であった。下漬時から本漬期間、加熱殺菌に至るまでに、無加熱の区はアントシアニン含量の低下が著しかったが、加熱区は下漬後からの低下度合いがそれほど大きくなかった。これは無加熱の区は本漬時にアントシアニンが本漬液にかなり溶出されるのに対し、加熱した区は下漬時に減少したアントシアニンがあまり本漬液中に溶出しなかったため減少程度が少なかったためと考えられた。なお、アントシアニン含量の結果は表面色のL*値の結果と一致していた。

次に下漬後の破断強度を図11に、同様にその際の厚さを図12に示した。また、加熱殺菌後の破断強度を図13に、厚さを図14に示した。図11より、下漬後には加熱の有無にかかわらず食塩水を用いた区に比べ海洋深層水を用いた区は破断強度が高めに推移することが分かった。なお、食塩水加熱区と比べ深層水区のものは有意に破断強度が高かった。図12より厚さは、加熱した区は加熱しない区に比べ厚めに推移することが分かった。また、深層水区に比べ食塩水加熱区と深層水加熱区はいずれも有意に厚みがあることが分かり、通常は下漬時に食塩の脱水により組織が縮まり生に比べて厚みが低下するが、

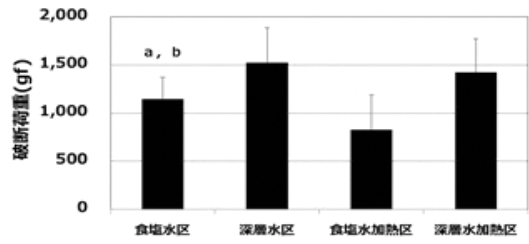


図11 下漬方法の違いによる下漬後の破断荷重 (異符号間に有意差あり $\alpha < 0.05$) (n=8)

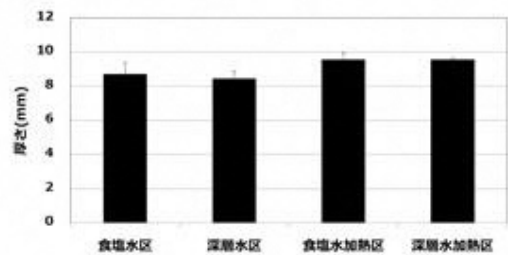


図12 下漬方法の違いによる下漬後の厚さ (異符号間に有意差あり $\alpha < 0.05$) (n=8)

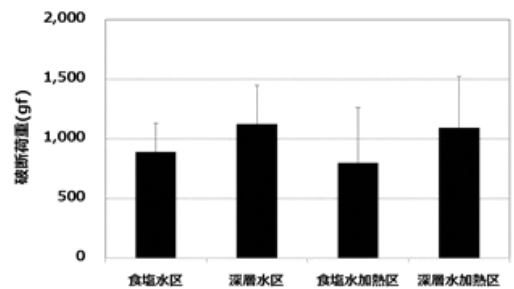


図13 下漬方法の違いによる加熱殺菌後の破断荷重 (異符号間に有意差あり $\alpha < 0.05$) (n=10)

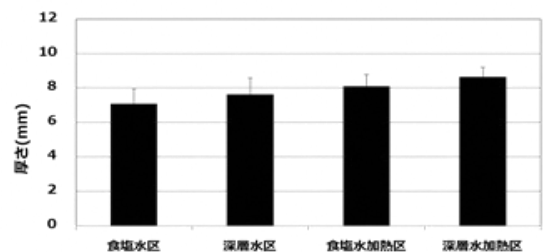


図14 下漬方法の違いによる加熱殺菌後の厚さ (異符号間に有意差あり $\alpha < 0.05$) (n=10)

加熱した区は厚みが維持されているので水分含量が保持されていることから生に近い細胞組織が維持されている可能性も示唆された。また図13では、下漬後の図11と比べると同様の傾向であり、下漬後には加熱の有無にかかわらず食塩水を用いた区に比べ海洋深層水を用いた区は破断強度が高めに推移しており本漬、加熱殺菌の工程において破断強度はあまり影響を受けないことが分かった。なお、加熱殺菌後の破断強度は各区分間において有意差はなかった。図14では、下漬後の図12と比べると同様の傾向であり、加熱した区は加熱しない区に比べ厚めに推移し、中でも食塩水区に比べ深層水加熱区が有意に厚いことが分かった。かぶは事前に60℃100分間の加熱で100℃20分間加熱した時に破断力が増加することが報告⁹⁾されているが、今回の加熱温度と時間は報告と異なる条件であること、更に塩分濃度が3%程度あることのため等のことより加熱したものが硬くならなかったことが考えられた。このため、加熱の影響よりも海洋深層水に含まれるカルシウム、マグネシウムによる破断強度への影響が金子らの報告¹⁰⁾からも大きいものと考えられた。

下漬後のペクチン含量を図15にその際のペクチンの構成割合を図16に示し、加熱殺菌後のペクチン含量を図17にその際のペクチンの構成割合を図18に示した。図15より、下漬後には加熱の有無にかかわらず食塩水を用いた区に比べ深層水を用いた区は、水溶性ペクチンの含量が少ない傾向にあった。また無加熱の区に比べ加熱した区はペクチンの含量が少なめであった。図16では、加熱の有無にかかわらず食塩水を用いた区に比べ深層水を用いた区は、水溶性ペクチンの割合が少なく、ヘキサメタリン酸可溶ペクチンの割合が多い傾向にあった。下漬後に深層水を用いた区で水溶性ペクチンの割合が少なくヘキサメタリン酸可溶ペクチンの割合が多いのは、カブの予備加熱による硬化⁹⁾と苦汁成分(2価イオンのカルシウム及びマグネシウム)による影響¹⁰⁾が考えられた。図17より、加熱殺菌後には加熱の有無にかかわらず食

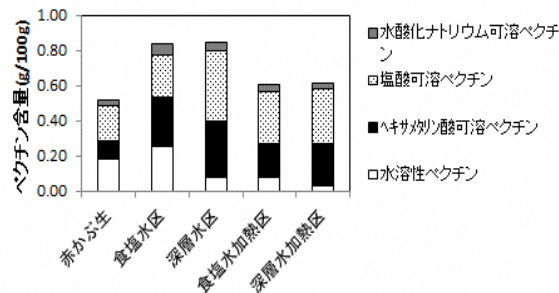


図15 下漬後のペクチン含量

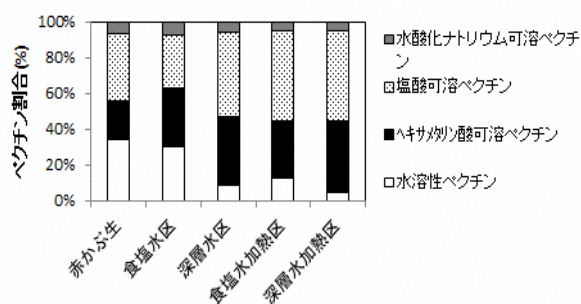


図16 下漬後のペクチンの割合

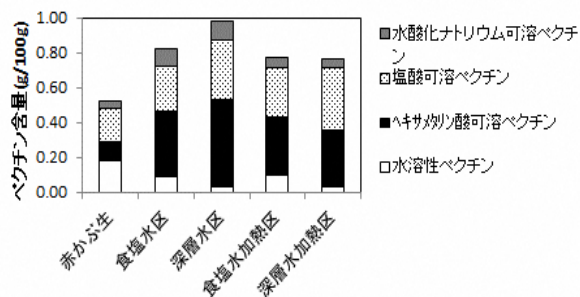


図17 加熱殺菌後のペクチン含量

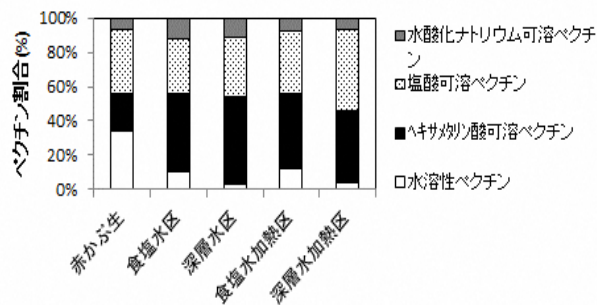


図18 加熱殺菌後のペクチンの割合

塩水を用いた区に比べ深層水を用いた区は、水溶性ペクチンの含量が少なく、塩酸可溶ペクチンの含量は多い傾向にあった。図 18 では、下漬後には加熱の有無にかかわらず食塩水を用いた区に比べ深層水を用いた区は水溶性ペクチンの割合が少ない傾向にあった。下漬後と加熱殺菌後にペクチンの組成にやや違いがみられたのは、本漬中における酵素等による変化も考えられた。結果としては、水溶性ペクチンの減少が破断強度に影響を与えているものと考えられた。

以上の結果より、海洋深層水を用い加熱後下漬し赤かぶ甘酢漬を試作すると、アントシアニン含量が低下するため赤色が淡くなるが、水分含量が高くそれに伴い歩留も多くなり、厚みも厚く維持されることが分かった。また海洋深層水を用いたことによりカルシウム及びマグネシウム含量が高くなり、ペクチンの水溶性ペクチンの割合が低下することが破断強度に影響するものと考えられた。

要約

赤かぶを用い①食塩水区、②深層水区、③食塩水加熱区、④深層水加熱区の4種類で下漬をし、甘酢漬を試作したところ以下のことが分かった。

1. 海洋深層水を用いることによりカルシウム及びマグネシウム含量が高くなり、ペクチンの水溶性ペクチンの割合が低下し、このことが破断強度に影響するものと考えられた。
2. 海洋深層水を用い加熱後下漬して赤かぶ甘酢漬を試作すると、アントシアニン含量が低下するため赤色が淡くなるが、水分含量が高くそれに伴い歩留も多くなり、破断強度が高い傾向にあり、厚みも厚く維持されることが分かった。

文献

- 1) 五十嵐善治, 食品素材によるアントシアニンの成分特性と機能・利用, 日本調理科学会

誌, 41, 167-175(2008).

- 2) (財)日本食品分析センター編, 「分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説」, (中央法規出版) (2001).
- 3) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編, 「食品分析法」, (光琳) (1982).
- 4) 三浦周行ら, ベニタデのアントシアニン含量に及ぼす培地中の窒素、リン酸並びにカリの影響, 園芸学会雑誌, 48, 91-98(1979).
- 5) (社)日本食品化学工学会新・食品分析法編集委員会編, 「新・食品分析法」, (光琳) (1996).
- 6) 澤山茂ら, ニンジンおよびカブのペクチン質について, 家政学雑誌, 35, 242-246(1984).
- 7) 加藤肇一ら, 海洋深層水及びその電気透析処理水の利用によるフキ水煮製品の軟化抑制, 海洋深層水研究, 8, 1-6(2007).
- 8) 高柳信孝ら, 富山湾の深層水の成分調査(II), 富山県衛生研究所年報, 26, 171-178(2003).
- 9) 新田ゆき, ジャガイモおよび他の野菜果実類のペクチン質に及ぼす予加熱の効果, 家政学雑誌, 26, 173-176(1975).
- 10) 金子憲太郎ら, 漬物の“歯切れ”とペクチン, 日本食品工業学会誌, 31, 677-682(1984).

県内栽培薬用作物の食品利用部位の成分評価

本江 薫

(2020年12月11日受理)

富山県では、古くから薬用作物を生薬として利用した医薬品の配置薬業が盛んであり、全国的にもよく知られている。また近年、県内において薬用作物の栽培が増加しており、中でもシャクヤクとトウキの栽培が多い。シャクヤクは、「富山シャクヤクのブランド化推進事業」の実施により、今後更に栽培面積の増加が見込まれ、食品への利用が認められている花の利用が求められている。また、トウキは、食品への利用が認められている葉は、濃い緑色でセリ科植物の独特の強い香りを有しており、食品への利用が期待されている。そこで、シャクヤクの花およびトウキの葉について、食品としての成分の評価を行った。

実験方法

1. 試料

(1) シャクヤクの花

富山県薬用植物指導センターにおいて、平成28年5月に摘蕾・摘花されたシャクヤク(梵天)を採取した。試料は、蕾の大きさや花の開花の程度から、蕾1(≦約1.5cm)、蕾2(≧約1.5cm)、開花直後の花、開花途中の花、全開の花の5つに分け、それぞれ茎、葉、ガク(根本は残す)を除去し、水で洗浄後水滴をふき取り、冷蔵庫で一晩風乾した試料を供試した。

(2) トウキの葉

同上センターにおいて栽培されたトウキを平成28年6月29日、7月22日、8月25日、10月11日に採取した。いずれも無農薬栽培で、6月の試料は、平成27年に播種し、平成28年春に堀上選別した2年目の株から、7月の試料は、6月に採取した株に加えて平成26年に播種し、平成28年春に堀上選別しなかった3年目の株か

ら、8月と10月の試料は、平成27年に播種し、平成28年春に堀上選別しなかった2年目の株から採取した。採取後の試料は、太い葉柄をハサミで切り落とし、傷んだ葉や病気の葉を除去し、水で洗浄後水滴をふき取り、送風しながら2~3時間風乾後の葉を供試した。

2. 分析法

試料はフードプロセッサーで細切後、分析に供試した。直ちに分析できない場合は、-20℃または-80℃で保管した。値は3回の平均値で表したが、食物繊維、無機質成分、重金属、クロロフィルおよびポリフェノールの値については2回の平均値で表した。

(1) 一般成分

水分は、乾燥助剤添加法¹⁾により70℃で5時間減圧乾燥した。灰分は、550℃灰化法¹⁾、たんぱく質は、ケルダール法による自動分析装置ケルテック2300(FOSS ジャパン)で測定した。脂質は酸分解法¹⁾により測定した。また、炭水化物は差し引き法によった。エネルギーは、FAOに記載された「その他の野菜」の換算件数(たんぱく質2.44kcal/g、脂質8.37kcal/g、炭水化物3.57kcal/g)を用いて計算した。

(2) 食物繊維

凍結乾燥後、均一に粉碎して500μmの篩を通した試料についてプロスキー法(酵素-重量法)²⁾により測定した。

(3) 無機質成分

試料5gをテフロン製の200ml三角フラスコに入れ、105℃で一晩乾燥させた後、硝酸を20ml加えて150℃のホットプレートで加熱分解し、ガスの発生が収まってから、必要に応じて硝酸を追加しながら200℃で分解した。溶液が薄黄色になったら加熱を終了し、冷却後水を加えて約50gとして秤量した。試料溶液1gおよび5g

に濃度の異なる4種類の混合標準液をそれぞれ9gまたは5g添加して測定溶液とし、標準添加法にてICP発光分光分析装置IRIS Advantage(日本ジャーレルアッシュ)で測定した。試料溶液1gに1mol/kg硝酸溶液9gを添加した溶液についても測定した。ナトリウムについては、試料溶液に1%塩酸を加えて希釈し、絶対検量線法にて原子吸光分光光度計AA-7000(島津製作所)で測定した。

(4) 重金属

無機質成分の分析に用いた分解溶液について、ファーンズ原子化法にて原子吸光分光光度計AA-7000(島津製作所)で測定した。

(5) 遊離アミノ酸

試料5gを75%エタノール中で破碎後、80°Cで加熱抽出した。この操作を更に2回繰り返し、遠心分離後の上清を合わせて50mlに定容した³⁾。この溶液2mlを遠心エバポレーターを用いて60°Cで乾固し、クエン酸リチウム緩衝液(日本電子全自動アミノ酸分析機専用試薬P-21)を2ml加えて溶解後、0.45 μ mのフィルターでろ過した。得られたろ液を全自動アミノ酸分析機JLC-500/V2(日本電子)で測定した。

(6) ビタミン

ビタミンB₁は、試料5gに0.1mol/l塩酸を30ml加えて加熱抽出した後に酵素分解処理し¹⁾、50mlに定容した。試料液をSep-PakC₁₈で精製してHPLCで測定した⁴⁾。

ビタミンB₂は、ビタミンB₁と同様に加熱抽出した後に酵素分解処理した試料液を0.45 μ mのフィルターでろ過後、HPLCで測定した(カラム:ShodexC18M4D4.6mmI.D.×150mm、移動相:0.01MNaH₂PO₄:メタノール(70:30)、流速:1.0ml/min、カラム温度:35°C、検出波長:Ex445nm Em530nm、注入量10 μ l)。

ビタミンCは、試料5gを5%メタリン酸で抽出し、100mlに定容した。試料液はデヒドロアスコルビン酸に酸化した後HPLCで測定した¹⁾。

ビタミンEは、試料5gをけん化後溶媒抽出し¹⁾、濃縮後n-ヘキサンで10mlに定容した。試料液を0.45 μ mのフィルターでろ過後、HPLCで測

定した(カラム:LiChroCART LiChrospher100NH₂(5 μ m)、移動相:ヘキサン:テトラヒドロフラン:メタノール(97.38:2.5:0.12)、流速:1.5ml/min、カラム温度:室温、検出波長:Ex298nm Em325nm、注入量:10 μ l)。

(7) カロテノイド

試料1.5gにHEAT溶液(ヘキサン:エタノール:アセトン:トルエン(10:7:6:7))の溶液にBHTを1mg/ml、 α -トコフェロールを0.05mg/ml添加)10ml、エタノール10ml、ピロガロール3gを加えてホモジナイズし、遠心分離後の残渣にHEAT溶液10mlを加えて同様の操作を2回繰り返し、上清を合わせて100mlに定容した⁵⁾。洗浄および定容にはエタノールを用いた。この試料液10mlをけん化し、ヘキサン-酢酸エチル混液(9:1)で抽出した後溶媒留去し、(HEAT:エタノール(6:4))溶液10mlを加えて溶解し、0.45 μ mのフィルターでろ過後、HPLCで測定した(カラム:YMC C30 カロチノイドカラム ϕ 4.6mm×250mm S-5 μ m、移動相:A液メタノール:ブチルメチルエーテル:水(83:15:2)、B液メタノール:ブチルメチルエーテル:水(8:90:2)、いずれも0.05%トリメチルアミンと0.1%BHTを含有、A液とB液の濃度勾配溶出(B液0%→100%/0~25分、100%→0%/25~27分)、流速:1.0ml/min、カラム温度:40°C、検出波長:450nm、注入量:10 μ l)。

ゼアキサンチン(フナコシ株式会社)はエタノールに、 α -カロテン(和光純薬工業)は石油エーテルに、 β -カロテン(和光純薬工業)はシクロヘキサンにそれぞれ溶解して約5 μ g/ml溶液を調整し、順に451nm(E=2480^{1%}_{1cm})⁶⁾、444nm(E=2800^{1%}_{1cm})¹⁾、455nm(E=2450^{1%}_{1cm})¹⁾の吸光度を測定して、それぞれの吸光度係数から濃度を計算した。

ルテイン(フナコシ株式会社)は、真空包装後-80°Cで保管した試料10gをピロガロール・エタノール中で破碎し、その1gについて、ハウレンソウのルテイン分析法⁵⁾により分析した。

(8) クロロフィル

試料1gを80%アセトン溶液中で抽出し、ジエ

チルエーテル層に移行し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、660nm および 642.5nm の吸光度を測定し Comar, Zechele らの方法によって算出した^{6,7)}。

(9) 総ポリフェノール

凍結乾燥後均一に粉碎して 500 μ m の篩を通し、真空包装後に -80°C で保管した試料についてフォーリン・チオカルト法⁸⁾により、没食子酸を標準として測定した。

(10) 抗酸化能 (H-ORAC)

ポリフェノールの分析に用いた同じ試料 1g に海砂 5g を添加し、ジクロロメタン：ヘキサン (1 : 1) 10ml を加え、超音波洗浄槽で 5 分抽出し、遠心分離 (1600g \times 10 分) 後、上清を集めた。その後、この操作を 4 回繰り返し、上清を集め定容したものを親油性抗酸化物質抽出液とした。その後、沈殿にメタノール：水：酢酸 (90 : 9.5 : 0.5) 10ml を加え、超音波洗浄槽で 5 分抽出し、遠心分離 (1600g \times 10 分) 後、上清を集めた。この操作を 4 回繰り返し、親油性抗酸化物質と同様に、抽出後定容したものを親水性抗酸化物質抽出液とした。

親水性抗酸化物質抽出液をマイクロプレートリーダー (Thermo Scientific (株) 製 VarioScan) にかき、2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) 2 塩酸塩をペルオキシラジカル発生源、Trolox を標準物質とし、フルオレセインによる蛍光強度の減衰から抗酸化能を H-ORAC として算出した (マイクロプレートリーダーの測定条件 励起波長 : 485nm、蛍光波長 : 530nm、測定間隔 : 120 秒、測定回数 : 45 回、測定温度 : 37°C)。

親油性抗酸化物質抽出液は、7%メチル- β -シクロデキストリンの 50%アセトン溶液で適宜希釈した後、マイクロプレートリーダーにかけた。ペルオキシラジカル発生源、標準物質は上記と同じく、フルオレセインによる蛍光強度の減衰から抗酸化能を L-ORAC として算出した (マイクロプレートリーダーの測定条件 励起波長 : 485nm、蛍光波長 : 530nm、測定間隔 : 120 秒、測定回数 : 60 回、測定温度 : 37°C)。

(11) カフェイン

試料 0.2g にベンゾトリアゾール溶液を加えて、n-ヘキサン-酢酸エチル混液で抽出し、溶媒留去後、内標準物質含有メタノールに溶解して HPLC で測定した¹⁾。

(12) 糖

試料 5g を遊離アミノ酸と同様に抽出し、その 5ml を遠心エバポレーターで乾固後、75%エタノール 1ml で溶解し、試料液を 0.45 μ m のフィルターでろ過して、HPLC で測定した (カラム : SHISEIDO CAPCELL PAX NH₂ SG80 4.6mm I.D. \times 250mm 5 μ l、移動相 : アセトニトリル : 水 (75 : 25)、流速 : 1.0ml/min、カラム温度 : 35°C 、検出器 : 示差屈折計、注入量 : 10 μ l)。

実験結果および考察

1. シャクヤクの花

(1) 一般成分、食物繊維

水分は、蕾では約 72g/100g であったが開花に伴い増加し、全開では 82.4g/100g であった。一方、たんぱく質、炭水化物、灰分は開花に伴い減少した (表 1)。食品表示基準別表第 12 および第 13 の栄養強調表示の基準値 (以下基準値) と比較すると、シャクヤクの蕾および花の脂質は「低い」、食物繊維は「高い」に該当した。乾物当たりの含量を比較すると、たんぱく質と灰分はやや減少傾向、脂質は増加傾向、炭水化物と食物繊維は横ばい傾向であった。

(2) 無機質成分

いずれの成分も蕾で値が高く、開花した花で低く、開花に伴って減少傾向を示した (表 1)。シャクヤクの蕾および花のカリウム、カルシウム、マグネシウムは、基準値と比較すると「高い」に該当し、蕾の銅も「高い」に該当した。また、シャクヤクの蕾および花のナトリウムは含量が低く、「含まない」に該当した。乾物当たりに換算した値では、カルシウム、マグネシウム、リン、銅、マンガンは、生鮮物と同様に開花に伴い減少傾向を示したが、ナトリウムは増加傾向、カリウム、鉄、亜鉛は値に変動はあつ

表1 シャクヤクの開花による一般成分、無機質成分等

項目	単位	蕾1	蕾2	開花直後	開花途中	全開
エネルギー	kcal/100g	95	96	100	75	62
水分	g/100g	72.3	72.1	71.0	78.4	82.4
たんぱく質		2.4	2.4	1.9	1.5	1.2
脂質		0.7	0.7	0.7	0.6	0.7
炭水化物		23.3	23.5	25.2	18.6	15.0
灰分		1.3	1.3	1.2	0.9	0.7
食物繊維		7.5	7.6	7.3	5.8	4.8
ナトリウム		1.7	2.1	1.8	1.7	1.5
カリウム		522	496	441	361	321
カルシウム		164	145	119	81	65
マグネシウム		76	65	59	41	31
リン	mg/100g	82	82	76	55	43
鉄	μg/g	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
亜鉛		0.5	0.6	0.5	0.4	0.3
銅		0.16	0.12	0.04	0.05	0.06
マンガン		0.38	0.34	0.24	0.19	0.16
カドミウム		検出されず*1				
ヒ素		検出されず*1				
鉛		検出されず*1				

*1 0.1 μg/g未満

たが、ほぼ横ばい傾向であった。

(3) 重金属

ヒ素、鉛、カドミウムのいずれの成分も検出されなかった(表1)。

(4) 遊離アミノ酸

遊離アミノ酸では、グルタミンが最も高く 50 ~ 150mg/100g、次いでγ-アミノ酪酸が 7 ~ 34mg/100g であり、その他のアミノ酸も含めて、蕾で高く、開花と共に減少傾向を示すものが多かった(表2)。乾物当たりに換算した値では、グルタミン酸は、値に変動があったがほぼ横ばい傾向を示し、他の成分は生鮮物と同様の傾向を示した。

(5) ビタミン

ビタミンB₁は開花後減少傾向を、ビタミンB₂は増加傾向を示した。ビタミンCとα-トコフェロールは、いずれも開花に伴い減少した(表3)。日本食品標準成分表(以下成分表)⁹⁾には野菜類として約300食品の値が掲載され、その成分表を情報源とする食品成分データベース(文部科学省、以下データベース)が作成されているが、データベースの野菜類の中の生鮮物で、ビタミンCの値が最も高いのはトマピー(果実)の200mg/100gであり、花蕾や花を食する食品では、ブロッコリーが120mg/100g、カリフラワーが81mg/100g、ふきのとうが14mg/100g、きく花

表2 シャクヤクの開花による遊離アミノ酸

項目	単位	蕾1	蕾2	開花直後	開花途中	全開
Asp	mg/100g	15.7	13.4	7.1	5.5	4.8
Thr		3.6	2.9	1.8	1.6	1.3
Ser		8.3	6.2	3.2	4.1	6.8
Asn		25.1	20.2	13.0	18.4	8.0
Glu		21.5	22.5	16.2	18.1	14.9
Gln		151.9	136.3	79.7	77.3	59.2
Gly		0.5	0.5	0.4	0.4	0.3
Ala		13.1	10.5	7.2	7.6	6.2
Cit		0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
Val		4.8	3.8	2.3	1.6	0.9
Cys		0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
Met		0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
Ile		1.2	0.9	0.7	0.4	0.2
Leu		0.6	0.5	0.5	0.3	0.2
Tyr		1.2	1.1	0.7	0.7	0.5
Phe		1.8	1.6	1.0	1.1	0.5
γ-ABA		33.6	30.8	23.7	13.5	7.0
His		1.8	1.5	1.2	0.6	0.3
Lys		0.7	0.7	0.5	0.2	0.1
Trp		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Arg	2.7	1.9	0.8	0.7	0.4	
Pro	4.0	2.4	1.5	1.3	1.2	

びら(生)が11mg/100gであった。シャクヤクの花のビタミンCの値は147~244mg/100gであり、基準値と比較すると、シャクヤクの蕾および花のビタミンCは「高い」に該当した。また、α-トコフェロールについては、データベースの野菜類の中の生鮮物で、値が最も高いのはとうがらし(果実)の8.9mg/100gであり、花蕾や花を食する食品では、ブロッコリーが2.4mg/100g、カリフラワーが0.2mg/100g、ふきのとうが3.2mg/100g、きく花びら(生)が4.6mg/100gであった。シャクヤクの花のα-トコフェロールの値は0.5~2.14mg/100gであり、基準値と比較すると、いずれも「高い」に該当した。乾物当たりに換算した値では、ビタミンB₁、ビタミンB₂およびα-トコフェロールは生鮮物の値と同様の傾向を示したが、ビタミンCについて横ばい傾向であった。

(6) 総ポリフェノール

総ポリフェノールは蕾で約6,000mg/100gであり、開花直後に6,384mg/100gと最大となり、その後は開花に伴い減少した(表3)が、乾物当たりに換算した値では20g~22gであり、開花の状態にかかわらず横ばい傾向を示した。立山¹⁰⁾は、食用されているツバキ科、バラ科、キク

科などの 95 種の花の花弁のポリフェノールを分析したところ、乾物 100g 当たり 0.11g～14.83g であり、花弁は一般野菜に比べてポリフェノールを多く含むと報告している。今回の試料は花弁のみではなくガクの一部も含んでいるが、シャクヤクの花についてもポリフェノールを多く含むと考えられた。

(7) 抗酸化能

抗酸化能 (H-ORAC) は、蕾で約 250 μmolTE/g であり、開花直後に 310 μmolTE/g と最大となり、その後は開花に伴い減少した (表 3)。この変動は総ポリフェノールと同じであった (r = 0.965)。乾物当りに換算した値も総ポリフェノールと同様に横ばい傾向であった。立山ら¹⁰⁾は、リノール酸を基質としたエマルジョン系を用いて、β-カロテンの退色の防止活性を指標として花弁の抗酸化能を測定しているが、95 種の全ての花弁が抗酸化活性を示したとしている。Konishide ら¹¹⁾は、日本で栽培している 71 種の作物の H-ORAC を測定しているが、最も高い値を示したのは、青シソ、エゴマ、赤シソなどのシソ類で 100g 当たり 24,797～29,830 μmolTE であった。シャクヤクの花の抗酸化能 (H-ORAC) はシソ類と同様に高い値であると考えられた。

(8) カフェイン

カフェインは検出されなかった (表 3)。

(9) 糖

シャクヤクの花には、果糖とブドウ糖が検出され、ショ糖は検出されなかった (表 3)。果糖とおよびブドウ糖のいずれも蕾が膨らむに従い

表3 シャクヤクの開花によるビタミン、ポリフェノール、抗酸化能等

項目	単位	蕾1	蕾2	開花直後	開花途中	全開
α-トコフェロール	mg/100g	2.1	1.9	1.5	0.7	0.5
β-トコフェロール		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
γ-トコフェロール		0.2	0.1	0.1	0.1	0.2
δ-トコフェロール		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ビタミンB ₁		0.04	0.04	0.04	0.03	0.01
ビタミンB ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
ビタミンC	244	238	223	185	147	
ポリフェノール	mg/100g	6021	6159	6384	4298	3686
抗酸化能(H-ORAC)	μmolTE/g	255	292	310	192	179
カフェイン	g/100g	検出されず*1				
果糖	g/100g	0.95	0.73	0.60	1.38	1.99
ブドウ糖		0.61	0.46	0.43	0.96	1.34
ショ糖		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

*1 0.01g/100g未満

減少し、開花後は開花に伴って増加した。

2. トウキの葉

(1) 一般成分、食物繊維

水分は 69.6～77.2g/100g であった。たんぱく質は夏以降に増加、脂質は春以降に減少、炭水化物、灰分、食物繊維は7月の値が高くそれ以降は減少した (表 4)。基準値と比較すると、トウキの葉の脂質は「低い」、食物繊維は「高い」に該当した。乾物当りに換算した値では、たんぱく質と炭水化物は、生鮮物と同様の傾向を示したが、脂質、灰分、食物繊維はやや変動はあったがほぼ横ばい傾向であった。

(2) 無機質成分

成分によって採取時期により変動があったが、共通の傾向は認められず、カルシウムは6月、7月が高く、8月、10月が低く、銅、鉄、亜鉛は8月と10月が高く、6月と7月が低かった (表 4)。データベースの野菜類の生鮮物の中でカルシウムの値が最も高いのは、とうがらし (葉・果実) の 490mg/100g、次いでパセリ (葉) およびなずな (葉) の 290mg/100g であった。トウキのカルシウムは 310～550mg/100g であり、基準値と比較すると、トウキの葉のカルシウムは「高

表4 トウキの採取時期による一般成分、無機質成分等

項目	単位	6月29日	7月22日	8月25日	10月11日	
エネルギー	kcal/100g	93	103	85	75	
水分	g/100g	73.3	69.6	74.4	77.1	
たんぱく質		4.3	4.2	5.0	5.7	
脂質		2.2	1.9	1.8	1.5	
炭水化物		17.9	21.6	16.3	13.5	
灰分		2.3	2.7	2.5	2.2	
食物繊維		8.9	9.3	8.9	7.3	
ナトリウム		mg/100g	2.7	2.2	3.3	5.1
カリウム	782		624	878	661	
カルシウム	546		541	310	338	
マグネシウム	56		67	55	58	
リン	144		102	139	162	
鉄	0.8		1.0	1.3	1.1	
亜鉛	1.0		0.9	1.2	1.0	
銅	0.16		0.16	0.29	0.27	
マンガン	1.31		1.16	1.04	1.30	
カドミウム	検出されず*1					
ヒ素	μg/g		0.1	0.1	検出されず*1	0.1
鉛			0.2	0.2	検出されず*1	検出されず*1

*1 0.1 μg/g未満

い」に該当した。また、カリウム、マグネシウム、鉄、亜鉛、銅についても「高い」に該当した。一方、ナトリウムは「含まない」に該当した。乾物当たりの各成分の採取時期による変動は、生鮮物と同じであった。

(3) 重金属

ヒ素は0.1μg/g以下、鉛は0.1~0.2μg/g、カドミウムは検出されなかった(表4)。いずれの値も、ほうれんそう、セロリ、きくなど野菜の値と同程度であった⁹⁾。

(4) 遊離アミノ酸

遊離アミノ酸の中で最も値が高かったのはγ-アミノ酪酸で17~27mg/100gであり、7月の試料が最も低かった(表5)。続いて、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミンであったが、いずれも採取時期により値が変動した。この傾向は、乾物当たりに換算した値でも同じであった。

(5) ビタミン

ビタミンC含量は136~308mg/100gであり、8月の試料が最も低かった(表6)。α-トコフェロール含量は5.8~27.0mg/100gであり、採取時期により変動が大きく、最も値の高かった7月の試料は10月の値の約5倍であった。データベースの野菜類の中の生鮮物で、ビタミンCの値が最も高いのはトマピー(果実)の200mg/100gであり、パセリは120mg/100g、モロヘイヤは65mg/100g、ホウレンソウは60mg/100gであった。基準値と比較するとトウキの葉のビタミンCは「高い」に該当した。また、α-トコフェロールについては、データベースの野菜類の中の生鮮物で、値が最も高いのはとうがらし(果実)の8.9mg/100gであり、モロヘイヤは6.5mg/100g、パセリは3.3mg/100g、ホウレンソウは2.1mg/100gであった。基準値と比較すると、トウキの葉のα-トコフェロールは「高い」に該当した。乾物当たりに換算した値でも、採取時期による変動は生鮮物と同じ傾向であった。

(6) カロテノイドおよびクロロフィル

カロテノイドの分析において、α-カロテンは検出されず、ゼアキサンチンは痕跡程度であっ

た。トウキのβ-カロテンは、8.3~9.9mg/100gであり(表6)、データベースの野菜類の生鮮物で最も値が高いのは、シソ葉の11mg/100g、次いでモロヘイヤの10mg/100g、またパセリは7.4mg/100g、ホウレンソウは4.2mg/100gであった。基準値と比較すると、トウキの葉のβ-カロテンは「高い」に該当した。

クロロフィルは、aが121~135mg/100g、bが40~56mg/100gであった。井崎ら¹²⁾がHPLCを

表5 トウキの採取時期による遊離アミノ酸

項目	単位	6月29日	7月22日	8月25日	10月11日
Asp	mg/100g	11.9	9.5	15.0	13.7
Thr		3.1	2.3	4.7	3.7
Ser		4.1	3.2	5.3	5.2
Asn		1.8	0.7	9.7	6.3
Glu		0.8	6.8	10.3	7.0
Gln		3.4	2.0	13.6	9.2
Gly		0.9	0.4	0.5	0.7
Ala		8.7	6.5	17.4	20.6
Cit		0.2	0.2	0.2	0.8
Val		3.2	2.0	4.3	3.6
Cys		0.2	0.0	0.2	0.0
Met		0.0	0.0	0.0	0.0
Ile		1.9	1.1	2.8	2.2
Leu		3.9	1.9	3.0	2.5
Tyr		1.9	1.1	3.4	2.4
Phe		4.2	2.2	7.3	4.4
γ-ABA		23.7	17.1	25.6	27.1
His		0.4	0.2	0.6	1.4
Lys		2.5	1.0	2.1	2.0
Trp		0.0	0.0	0.0	0.0
Arg	1.1	0.3	2.1	1.1	
Pro	1.6	0.5	2.4	3.8	

表6 トウキの採取時期によるビタミン、ポリフェノール、抗酸化能等

項目	単位	6月29日	7月22日	8月25日	10月11日
α-トコフェロール	mg/100g	17.9	27.0	13.2	5.8
β-トコフェロール		5.9	7.3	6.8	3.7
γ-トコフェロール		0.4	0.6	0.1	0.1
δ-トコフェロール		0.6	0.5	0.3	0.5
ビタミンC		308	285	136	233
β-カロテン	mg/100g	9.1	8.3	8.4	9.9
ルテイン		14.1	12.3	12.2	16.2
クロロフィルα	mg/100g	127	114	121	135
クロロフィルβ		44	40	48	56
ポリフェノール	mg/100g	660	695	706	515
抗酸化能	H-ORAC	160	169	185	125
	L-ORAC	27	32	-	-
カフェイン	g/100g	検出されず*1			

*1 0.01g/100g未満

用いて緑黄色野菜類を中心として 80 種の野菜類のクロロフィルを分析した結果、クロロフィル a、b の順に、青シソが最も高く 244.2 mg/100g、75.3 mg/100g、次いでケールが 189.8 mg/100g、40.6 mg/100g、セロリの葉が 114.3 mg/100g、25.5 mg/100g の順であり、トウキの葉は青シソおよびケールに次ぐ高い値であった。

ルテインは緑黄色野菜に多く含まれ、近年、白内障や加齢黄斑変性などの眼病に有効であるとされている⁵⁾。トウキには 12.2~16.2mg/100g 含まれ、7 月と 8 月は低い値であった。ホウレンソウのルテインについては品種や栽培条件によって差があることが報告されており¹³⁾、今回の結果の変動も採取時期による影響が考えられた。Aizawa ら¹⁴⁾ は、日本の市販の 70 の野菜のルテイン含量を分析しているが、その中でも葉物野菜の含量が高く、最も高かったのがシソ(赤種)で 100g 当たり 14.25mg、次いで、モロヘイヤ 13.63mg、ヨモギ 11.26mg、パセリ 10.01mg、バジル 8.11mg であり、ホウレンソウは 4.51mg/100g と報告している。これらの値と比較すると、トウキの葉のルテイン含量はシソやモロヘイヤと同様に高いと考えられた。

(7) 総ポリフェノール

総ポリフェノールは、6 月から 8 月が約 700mg/100g と高く、10 月は 515mg/100g と低くなった(表 6)。乾物当たりに換算した値では、8 月の値が高かったが、採取時期による大きな差はなかった。Konishide¹¹⁾ らは日本で栽培されている 71 の作物について、ポリフェノールを測定しており、葉茎菜類 18 種の中で含量が高かったのは、順に青シソ 950.6 mg/100g、エゴマ 725.5 mg/100g、赤しそ 650.8 mg/100g、モロヘイヤ 266.1mg/100g であり、トウキの葉は、シソ類と同程度の高い値であった。

(8) 抗酸化能

トウキの葉の抗酸化能(H-ORAC)は 125~185 $\mu\text{molTE/g}$ であり、8 月が最も高かった(表 6)。この変動はポリフェノールと同じであった ($r=0.972$)。Konishide ら¹¹⁾ が H-ORAC を測定した 71 種の作物の中で、最も高い値を示したのは、

葉茎菜類の青シソ、エゴマ、赤シソなどのシソ類で 100g 当たり 24,797~29,830 μmolTE であり、次いでモロヘイヤの 9,351 μmolTE であった。トウキの値はシソ類の値よりも低かったが、葉茎菜類の中では高い値であった。若木¹⁵⁾ らは、収穫時期や産地の異なるホウレンソウ等の 4 種の野菜について抗酸化力を測定し、野菜の抗酸化能は産地および収穫時期により影響されることを報告しており、トウキについても収穫時期による影響が考えられた。

トウキは α -トコフェロールの値が高かったことから、6 月と 7 月について抗酸化能として L-ORAC の値も測定したところ、27 および 32 molTE/g と高い値であった。

(9) カフェイン

カフェインは、検出されなかった(表 6)。

要約

富山県で栽培されている薬用作物のシャクヤクとトウキについて、その食品への利用可能部位であるシャクヤクの花およびトウキの葉について、食品としての利用成分等を分析した。

シャクヤクの花は、食物繊維、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ビタミン C、 α -トコフェロール、総ポリフェノールおよび抗酸化能の値が高く、蕾から開花に伴って減少傾向を示した。脂質およびナトリウムは低かった。

トウキの葉は、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄、亜鉛、銅、ビタミン C および α -トコフェロールの値が高かった。値は時期により変動したが、特に α -トコフェロールは 7 月の値は 10 月の約 5 倍であった。 β -カロテンおよびルテインの値も高かったが、いずれも 7 月および 8 月の値がやや低かった。総ポリフェノールおよび抗酸化能の値も高く、いずれも 8 月の値が高く、10 月の値が低かった。脂質およびナトリウムは低かった。

謝辞

ポリフェノールおよび抗酸化能の分析にあたって協力下さった元当所副主幹研究員の鍋島裕佳子さんに感謝します。

文献

- 1) (財)日本食品分析センター編, 分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説 (中央法規出版、東京), (2001).
- 2) (財)日本食品分析センター編, 分析実務者が解説栄養表示のための成分分析のポイント (中央法規出版、東京), (2007).
- 3) (社)日本食品科学工学会編, 新・食品分析法 (光琳、東京), 501-504(1996).
- 4) 本江 薫, 食品中のチアミン、ヒドロキシエチルチアミンのポストカラム-高速液体クロマトグラフィーによる簡易定量法, ビタミン 68(7), 379-384(1994).
- 5) 石川 (高野) 祐子, ホウレンソウルテインの分析方法, 「食品機能性評価マニュアル集 第IV集」, 食品機能性評価支援センター 技術普及資料等検討委員会編, ((社)日本食品科学工学会), (2017).
- 6) (社)日本食品科学工学会編, 新・食品分析法 (光琳、東京), 647-650(1996).
- 7) 井上弘明 他 8 名, 野菜類のクロロフィル含量とカロテノイド、ビタミンC・Eならびに無機質含量に関する比較研究, 日本食生活学会誌, 13(4), 271-278(2003).
- 8) (社)日本食品科学工学会編, 新・食品分析法 (光琳、東京), 68-73(1996).
- 9) 文部科学省 科学技術・学術審議会 資源調査分科会, 日本食品標準成分表 2015 版 (七訂) (全国官報販売協同組合、東京), (2015).
- 10) 立山千草, 本間伸夫, 並木和子, 内山武夫, 食用花卉に含まれるポリフェノール類含量と抗酸化活性, 日本食品科学工学会誌, 44(4), 290-299(1997).
- 11) Ichiho Mikami-Konishide, Antioxidant Capacity and Polyphenol Content of Extracts from Crops Cultivated in Japan, and the Effect of Cultivation Environment, Food Sci. Technol. Res., 19(1), 69-79(2013)
- 12) 井崎やゑ子, 吉田宏三, 日高公雄, 戸田和子, 緑黄色野菜類におけるクロロフィル、カロテン、トコフェロールの含有量並びに相関について, 日本栄養・食糧学会誌, 39(6), 485-493(1986).
- 13) 大鷲高志, 加藤春男, 高野岩雄, 渡辺 満, ホウレンソウの品種・栽培条件の違いがルテイン含有量に及ぼす影響, 東北農業研究, 67, 121-122(2014).
- 14) Koichi Aizawa and Takahiro Inakuma, Quantitation of Carotenoids in Commonly Consumed Vegetables in Japan, Food Sci. Technol. Res., 13(3), 247-252(2007).
- 15) 若木 学, 渡辺 純, 石川 (高野) 祐子, 産地および収穫時期の違いがホウレンソウ・小松菜・トマト・キュウリの抗酸化能に及ぼす影響, 食総研法, 78, 65-71(2014).

富山県農林水産総合技術センター
食品研究所研究報告
第4号

令和2年12月25日 発行

発行所

〒939-8153 富山市吉岡1124-1
富山県農林水産総合技術センター
Tel: (076) 429-2111
Fax: (076) 429-2701

発行者

飯田 恒

編集所

〒939-8153 富山市吉岡360
富山県農林水産総合技術センター
食品研究所
Tel: (076) 429-5400
Fax: (076) 429-4908

編集責任者

田尻 俊郎