

Nara Women's University

食素材中の遊離アミノ酸データ構築とその動態に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2019-05-23 キーワード (Ja): 加熱調理, 食品, 野菜・果物, 遊離アミノ酸組成 キーワード (En): 作成者: 伊藤,日向子 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10935/5272

博士論文

食素材中の遊離アミノ酸データベース構築と
その動態に関する研究

2019 年

奈良女子大学大学院 人間文化研究科
博士後期課程 共生自然科学専攻
伊藤 日向子

目次

序論	1
参考文献	6
第 1 章 食素材中の遊離アミノ酸定量及びデータベース化に向けての検討	
1.1. 緒論	11
1.2. 実験材料及び実験方法	12
1.2.1. 実験材料	12
1.2.2. 実験方法	12
1.2.2.1 試料中の遊離アミノ酸の抽出方法	12
1.2.2.2 遊離アミノ酸の分析・定量	13
1.2.2.3 タンパク定量法（Bradford 法）	14
1.3. 結果および考察	15
1.4. 結論	18
1.5. 参考文献	18
1.6. 第 1 章図表	22
第 2 章 野菜およびきのこ類中の遊離アミノ酸組成表の構築に関する研究	
2.1. 緒論	41
2.2. 実験材料及び実験方法	42
2.2.1. 実験材料	42
2.2.2. 実験方法	42
2.3. 結果および考察	42

2.4. 結論	46
2.5. 参考文献	46
2.6. 第2章図表	50
第3章 果物中の遊離アミノ酸組成表の構築に関する研究	
3.1. 緒論	62
3.2. 実験材料及び実験方法	63
3.2.1. 実験材料	63
3.2.2. 実験方法	63
3.2.2.1 試料中の遊離アミノ酸の抽出方法	63
3.2.2.2 遊離アミノ酸の分析・定量	63
3.3. 結果および考察	64
3.4. 結論	66
3.5. 参考文献	67
3.6. 第3章図表	70
第4章 野菜の加熱調理による遊離アミノ酸の変化に関する検討	
4.1. 緒論	76
4.2. 実験材料及び遊離アミノ酸抽出、分析方法	77
4.2.1. 実験に使用した食材（産地）と調理法	77
4.2.2. 遊離アミノ酸抽出、分析方法	79
4.3. 結果および考察	80
4.3.1. 各食素材の調理前後の遊離アミノ酸組成の比較、考察	80
4.3.2. 全体の考察	82
4.4. 結論	84

4.5. 参考文献	84
4.6. 第 4 章 図表	86
総括	94
参考文献	99
研究業績	109
謝辞	111

序論

自然界には 300 種類を超えるアミノ酸が存在している。そのうち、タンパク質を構成するアミノ酸は 20 種類で、自然界に存在するアミノ酸の 1 割にも満たない¹。動植物生体内でのアミノ酸の生理作用については、トリプトファンやグルタミン酸等はホルモンや、神経伝達物質、あるいは前駆体であるなど、一部明らかになっているものの、いまだ未解明な部分が多い。今後、それぞれのアミノ酸の生体内での作用と、活用に期待ができる機能性について、新たに判明することが数多く存在すると考えられる。例えば、これまで天然の D-アミノ酸は動植物中にはごく微量しか存在せず、生体内において重要な生理機能を担っていないと考えられてきた。しかし、近年微量成分の分析技術の向上から、動物の脳内における D-セリン、D-アスパラギン酸の存在が明らかになり、神経系や内分泌系の調節などの生理機能への関与が指摘されている^{2~4}。一方、現在のヒト生体内におけるアミノ酸の機能に関する研究とその活用については、分岐鎖アミノ酸や、グルタミン酸等を中心に進められている。バリン、ロイシン、イソロイシンは、分岐鎖アミノ酸 (BCAA) と総称されており、動物体内の必須アミノ酸としてタンパク質合成に用いられている。また、ヒト体内のアミノ酸プールには遊離型の BCAA が相当量存在しており、体内の BCAA は、タンパク質代謝や、グルコース代謝調節機能を有することが明らかとなっている⁵。肝機能低下の病態患者に対して、遊離状態の BCAA の投与により、アンモニアの代謝促進から肝性脳症を防ぐことも判明しており、すでに有用な治療として、臨床の間でも用いられている⁶。さらに、運動前の BCAA

の摂取によって、運動時の遅発性の筋肉疲労を低減し、筋タンパク質の分解を抑え、筋タンパク質の向上性を維持する可能性がいくつかの研究から示唆されている⁷⁻⁹。

近年、胃粘膜上皮にグルタミン酸受容体が存在しており、食物中の遊離グルタミン酸を受容体が認識することで迷走神経胃枝の応答が誘発され、他の食物の消化吸収を亢進することが明らかになった¹⁰⁻¹²。この発見により、食事に含まれる遊離グルタミン酸の消化吸収促進作用から高齢者の低栄養改善、QOLの向上を図ることも検討されており、遊離状態のアミノ酸が生体に与える良好な影響について期待されている¹³⁻¹⁶。

タンパク質を構成しないとされるγ-アミノ酪酸（GABA）は哺乳類の抑制性神経伝達物質として、グルタミン酸などとともに中枢神経系の制御に関わっている^{17,18}。神経系での作用以外に、血圧上昇抑制作用が認められ¹⁹、特定保健用食品の成分として認可されている。また、GABAは塩味の増強効果を有する可能性が指摘され²⁰、減塩対策への応用も期待されている。

GABAと同様にタンパク質を構成しないアミノ酸であるオルニチン、シトルリンはヒト肝臓において、いずれも尿素回路の中間代謝物である。尿素回路は生体において有毒な物質であるアンモニアを尿素に代謝する一連の反応経路であり、ヒトの窒素代謝において重要な代謝機構である。オルニチンは尿素回路の構成アミノ酸であるだけでなく、オルニチンの摂取により尿素回路が活性化され、アンモニアの解毒作用が亢進することが報告されている²¹。

各々のアミノ酸は呈味成分としても知られている。例えば、L-アラニン

や、L-グリシンなどは甘味を呈し、また、L-リシンや、L-バリンは苦味を呈する²²。アミノ酸は香気成分の前駆体であり²³、食物中のアミノ酸は加熱によってグルコースなどの還元糖とメイラード反応を起こし、独特の風味を生成する²⁴等、食物のおいしさにも直接関与している。特にうま味成分としてのグルタミン酸は、和食に用いられるだしやみそ・醤油等の調味料に多く含まれており、日本の食文化の根幹をなすものと認識されている。グルタミン酸は和食以外にも、トマト、チーズといった食品中にも相当量含まれている²⁵。さらに、東南アジア各地で用いられている魚醤にはグルタミン酸が多く含まれており、世界各地の食文化に、グルタミン酸を主としたアミノ酸が大きく関わっていると考えられる²⁶。

食品に含まれる栄養素を網羅的に示したデータベースとして、文部科学省が公開している日本食品標準成分表があげられる²⁷。日本食品標準成分表には、日本人が日常的に摂取する食品中の栄養素が分析、定量されてデータ集として収録されている。また、分析方法の改良に伴い、より高感度の分析が可能になったことや、食生活の変化に対応し、新規の栄養素・成分への需要の拡大から収録対象食品の追加、分析方法の変更をもって数年に1度の改訂が行われてきた。食物中のアミノ酸データベースとしては、日本食品標準成分表中のアミノ酸成分表があり、酸加水分解後のアミノ酸の定量値が数年に1度公開されている²⁷。本アミノ酸成分値は、加水分解後のアミノ酸の分析結果であるため、検出されたアミノ酸は、タンパク質由来のアミノ酸と元来遊離状態で存在していたアミノ酸の総和であり、両者の判別はできない。さらに、タンパク質を構成しないアミノ酸、および酸加水分解によってグルタミン酸、アスパラギン酸へと変化するグルタミ

ン、アスパラギンのような酸アミドは公開されている成分表には含まれない。一方、食物中の遊離アミノ酸に関しては、日本栄養・食糧学会のホームページに16種類の食品群ごとの文献の遊離アミノ酸量をまとめたデータベース²⁸があるが、遊離アミノ酸を網羅的に解析したデータベースとは言い難い。とくに植物は動物と比較して、総じてタンパク質量が少なく、栄養学的にも植物では必須アミノ酸が不足しやすいと考えられてきたため、野菜・果物では、およそ20~40年前に報告された文献の値が主に掲載されており、トリプトファンやアスパラギン、グルタミン等のアミノ酸が分析対象に含まれていない野菜、果実も収載されているのが現状である²⁹⁻³²。一方で、近年、日本国内外の栄養政策において、食品の野菜、果物の適切な摂取が推奨されており、健康面から、野菜、果物に含まれる機能性成分への関心が高まっている³³。また、トマトのグルタミン酸を中心に²⁵、少なからず遊離アミノ酸が存在することも判明している。グルタミン酸をはじめいくつものアミノ酸には前述の通り、生体内での生理作用の報告があり、この数十年で遊離アミノ酸について新たに判明した知見も数多くある。また、タンパク質の状態での摂取され、消化吸収を経たアミノ酸ではなく、遊離アミノ酸状態での食品からの摂取がヒトに良好な効果をもたらす可能性も指摘されている¹⁴。したがって、従来タンパク質含有量が少ないためアミノ酸の供給源として注目されてこなかった野菜・果実においても、含有される遊離アミノ酸に機能性が期待できる。すなわち、タンパク質の構成要素としてのアミノ酸ではなく、個々の機能性を期待した成分として、野菜・果実中の遊離状態のアミノ酸組成を解析することは、今後の栄養科学研究や、食素材の機能性研究の発展にも貢献できると考えられる。さら

に、植物は、生育中に土壌中のグルタミン等、特定のアミノ酸を根から直接吸収し、代謝していることも徐々に明らかになっており³⁴、植物中の遊離アミノ酸組成の解析によって、生育中の植物のアミノ酸動態について新たに判明することが多々ある可能性がある。以上より、野菜・果実中の遊離アミノ酸量を明らかにすることは、生理的側面、嗜好面において非常に意義が高いと考えられる。本研究では特定のアミノ酸あるいは、限られた食品のみの報告だった食素材中の遊離アミノ酸組成を解析し、新しいデータベースを構築することで、食素材に期待できる新たな機能性の検討と、分析対象の食素材のアミノ酸動態について検証できる資料とすることを目的に、日本国内で広く流通している野菜・果物中の遊離アミノ酸を対象に分析を進めてきた。

第1章では、アミノ酸データベースを作成するにあたって、食材中の遊離アミノ酸量の把握のため、スーパー等で入手できる野菜と果物に含まれる遊離アミノ酸を定量した。第1章で得られた分析データから、第2章以降では、データベースがさらに充実するよう、分析対象の食素材やアミノ酸を追加し、また、生育環境による遊離アミノ酸組成の変化を検討した。具体的には、第2章では、第1章で分析対象に含められなかった野菜や、きのこ類中の遊離アミノ酸についてオルニチン、シトルリンを追加して分析し、データベースを構築し、野菜の品種間の遊離アミノ酸組成の変化を確認した。第3章では、第2章と同様に第1章で得られた結果をもって、新たな果物をデータベースに追加し、また、品種間の遊離アミノ酸組成の変化や、果実の成熟状態による遊離アミノ酸組成の変動を確認した。第4章では加熱調理による野菜中の遊離アミノ酸組成の変化を分析し、加熱調

理が遊離アミノ酸組成に与える影響を検討し、論じた。なお、アミノ酸は第1章以降、3文字略号にて表し、あわせて本章で分析対象としたアミノ酸の哺乳動物体内における生理作用¹を抜粋して表した（表1）。

表1 アミノ酸の略号および哺乳動物体内の生理作用

アミノ酸	三文字表記	哺乳動物体内における機能（抜粋）
ヒスチジン	His	ヒスタミンの前駆体
アルギニン	Arg	血圧の調節、傷病修復
ヒドロキシプロリン	HYP	コラーゲンの構成
アスパラギン	Asn	アンモニアの分解、細胞内の動態制御
グルタミン	Gln	腸管粘膜の保護、免疫機能の亢進
シトルリン	Cit	アンモニアの分解、アルギニン合成
セリン	Ser	(D-Ser) 脳の高次機能の維持
アスパラギン酸	Asp	興奮性神経伝達物質
グルタミン酸	Glu	興奮性神経伝達物質、消化吸収の亢進（胃の受容体による認識）
スレオニン	Thr	免疫機能に関与
プロリン	Pro	浸透圧調節、コラーゲン構成
β-アラニン	β-Ala	パントテン酸構成
グリシン	Gly	抑制性神経伝達物質
γ-アミノ酪酸	GABA	抑制性神経伝達物質、血圧の調節
アラニン	Ala	グルコース-アラニン回路
メチオニン	Met	ホモシステイン等の代謝産物
バリン	Val	分岐鎖アミノ酸（BCAA）
ロイシン	Leu	BCAA、糖代謝調節、肝臓内アルブミン合成促進
イソロイシン	Ile	BCAA、Leuと同様の作用
トリプトファン	Trp	概日リズムの制御、ナイアシン・メラトニンの前駆体
オルニチン	Orn	アンモニアの分解
フェニルアラニン	Phe	代謝によりチロシンが生成
リシン	Lys	一酸化窒素合成
システイン	Cys	メチオニンの代謝により生成
チロシン	Tyr	チロキシン・DOPA・アドレナリンの前駆体

参考文献

- [1] Wu, G. (2009) Amino acids: metabolism, functions, and nutrition. *Amino acids* 37, 1-17.

- [2] Zhao, Y. L., & Mori, H. (2007) 哺乳類中枢神経系における D-セリンの役割. *BRAIN and NERVE-神経研究の進歩* 59, 725-730.
- [3] Wolosker, H. (2006) D-serine regulation of NMDA receptor activity. *Sci STKE: signal transduction knowledge environment* 2006, 1-3.
- [4] Wolosker, H., Dumin, E., Balan, L., & Foltyn, V. N. (2008) D-amino acids in the brain: D-serine in neurotransmission and neurodegeneration. *The FEBS J* 275, 3514-3526.
- [5] 下村吉治, 北浦靖之, 門田吉弘 (2015) 分岐鎖アミノ酸代謝とインスリン抵抗性. *外科と代謝・栄養* 49, 177-182.
- [6] 森脇久隆 (2007) 肝性脳症の治療体系. *日本消化器病学会雑誌* 104, 352-356.
- [7] Nosaka, K., Sacco, P. & Mawatari, K. (2006) Effects of amino acid supplementation on muscle soreness and damage. *Int J Sport Nutr Exerc Metab* 16, 620-635.
- [8] Shimomura, Y., Yamamoto, Y., Bajotto, G., Sato, J., Murakami, T., Shimomura, N., Kobayashi, H., & Mawatari, K. (2006) Nutraceutical effects of branched-chain amino acids on skeletal muscle. *J Nutr* 136, 529-532.
- [9] Crowe, M. J., Weatherson, J. N., & Bowden, B. F. (2006) Effects of dietary leucine supplementation on exercise performance. *Eur J Appl Physiol* 97, 664-672.
- [10] San Gabriel, A. M., Maekawa, T., Uneyama, H., Yoshie, S., & Torii, K. (2007) mGluR1 in the fundic glands of rat stomach. *FEBS lett* 581, 1119-1123.

- [11] Nakamura, E., Hasumura, M., San Gabriel, A., Uneyama, H., & Torii, K. (2010) New frontiers in gut nutrient sensor research: luminal glutamate-sensing cells in rat gastric mucosa. *J Pharmacol Sci* 112, 13-18.
- [12] Nakamura, E., Hasumura, M., Uneyama, H., & Torii, K. (2011) Luminal amino acid-sensing cells in gastric mucosa. *Digestion* 83, 13-18.
- [13] 三瓶彰子, 外山健二, 井上由紀, 巴美樹 (2009) 高齢者施設における食事時の遊離グルタミン酸含量についての検討. *栄養学雑誌* 67, 122-127.
- [14] Toyama, K., Tomoe, M., Inoue, Y., Sanbe, A., & Yamamoto, S. (2008) A possible application of monosodium glutamate to nutritional care for elderly people. *Biol Pharm Bull* 31, 1852-1854.
- [15] Yamamoto, S., Tomoe, M., Toyama, K., Kawai, M., & Uneyama, H. (2009) Can dietary supplementation of monosodium glutamate improve the health of the elderly?. *Am J Clin Nutr* 90, 844-849.
- [16] Zolotarev, V. A. (2014) Dietary free amino acids and the gastric phase of digestion. *Curr Pharm Des* 20, 2731-2737.
- [17] Roberts, E., & Frankel, S. (1950) Gamma-Aminobutyric acid in brain: its formation from glutamic acid. *J Biol Chem* 187, 55-63.
- [18] McCormick, D. A. (1989) GABA as an inhibitory neurotransmitter in human cerebral cortex. *J Neurophysiol* 62, 1018-1027.
- [19] Diana, M., Quílez, J., & Rafecas, M. (2014) Gamma-aminobutyric acid as a bioactive compound in foods: a review. *J Funct Foods* 10, 407-420.
- [20] 久木久美子, 和田和子, 篠原香菜子, 中村友美, 植野洋志 (2007)

- GABA の味覚テストによる味感覚への関与と香辛料成分による GABA 合成酵素の活性制御について. 日本味と匂学会誌 14, 435-438.
- [21] Krebs, H. A., Hems, R., & Lund, P. (1973) Accumulation of amino acids by the perfused rat liver in the presence of ethanol. *Biochem J* 134, 697-705.
- [22] Solms, J. (1969) Taste of amino acids, peptides, and proteins. *J Agr Food Chem* 17, 686-688.
- [23] Teranishi, R., Buttery, R. G., & Shahidi, F. (1989) Flavor Chemistry, Vol. 388, *American Chemical Society*.
- [24] 奥村 丞司 (1991) メイラード反応によるフレーバーの生成. 澱粉科学 38, 81-92.
- [25] 二宮くみ子. (2016) だしとうま味の食品化学. *YAKUGAKU ZASSHI*, 136, 1327-1334.
- [26] 水谷忠士, 君塚明光, 石毛直道. (1988) 魚醬の化学分析と 「うま味」の文化圏 魚の発酵製品の研究. 国立民族学博物館研究報告 12, 801-864.
- [27] 文部科学省 (2015) 日本食品標準成分表 2015 年版 (七訂)
<http://www.mext.go.jp/a_menu/syokuhinseibun/1365297.htm>
(最終検索日: 2019 年 1 月 5 日)
- [28] 社団法人日本栄養・食糧学会 (2013) 食品の遊離アミノ酸含量表
<http://www.jsnfs.or.jp/database/database_aminoacid.html> (最終検索日: 2019 年 1 月 5 日)
- [29] 鈴木忠直 (1976) 果実野菜とその加工品の遊離アミノ酸とアミノ酸パターンの類似性について. 食品総合研究所研究報告 31, 42-70.

- [30] 鈴木忠直 (1981) レタス, ハクサイおよびキュウリの CA 貯蔵中における遊離アミノ酸含量の変化. 食品総合研究所研究報告 38, 46-55.
- [31] 松岡徹夫 (1980) リンゴのアミノ態窒素含量と遊離アミノ酸組成. 食品総合研究所研究報告 37, 83-89.
- [32] 南出隆久, 岩田隆, 沖野宏士 (1985) 根切り処理がナメコの鮮度ならびに化学成分に及ぼす影響. 日本食品工業学会誌 32, 413-418.
- [33] 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 (2011) 野菜の機能性研究の現状と今後の研究課題
<http://www.naro.affrc.go.jp/publicity_report/publication/archive/files/shiryou_9.pdf> (最終検索日: 2019 年 1 月 5 日)
- [34] 二瓶直登, 増田さやか, 田野井慶太郎, 頼泰樹, 中西友子 (2012) ^{15}N , ^{13}C で二重標識したグルタミンを利用したイネ幼植物によるグルタミンの吸収・移行の検出. *Radioisotopes* 61, 539-544.

第1章 食素材中の遊離アミノ酸定量及びデータベース化に向けての検討

1.1. 緒論

アミノ酸は動植物の生体内において、代謝産物や中間体として存在している¹。アミノ酸によってそれぞれ異なる作用を持っており、生体内を調節していることが分かっている²。例えば、うま味成分のGlu³は興奮性神経伝達物質であり^{4,5}、Gluからグルタミン酸脱炭酸酵素（GAD）によって産生するGABA⁶は抑制性神経伝達物質として中枢神経系を制御することで知られている⁷。またGlnは免疫増強、腸粘膜保護作用をもたらし、栄養剤にも用いられている⁸。

Asnは植物、動物体内に幅広く分布しており、特に高等植物において、ストレス条件下では著しく蓄積することが知られている⁹。また、Asnは、メイラード反応で、糖と反応しアクリルアミドを生成することも判明している¹⁰。いくつかのアミノ酸は人体に有益な成分として、その効果を期待して食品への富化が検討されている。例えばGABAは血圧上昇抑制作用知られており、特定保健用食品の成分として、玄米など様々な食品に富化されて流通している^{11,12}。今後、遊離アミノ酸の作用に関する研究が進展することで、その効果を期待した製品が多数開発され、遊離アミノ酸の情報が重要視されると考えられる¹³。

食品のタンパク質に由来するアミノ酸組成について、これまで研究が進められてきたことで、食品に含まれるアミノ酸組成の情報が容易に利用できるような形で公開され、食事の摂取量からより正確な栄養素摂取量の把握が可能となり、また、食品中のアミノ酸量の評価にも使用される等、栄養素摂取評価の研究にも活用されている^{14,15}。しかしながら、現在の日本、FAOの食品データベースは、酸加水分解反応によるタンパク質性アミノ酸のみが公開されている^{16,17}。Asn、Glnは酸加水分解

反応の過程で Asp、Glu に変換され、定量されないことから、データベースの項目に含まれていない。また、Trp は加水分解反応中に完全に分解されて、Ser、Thr は一部、分解されることから、本来、食素材、生体内に存在している遊離アミノ酸から大きく変化した組成で定量されている可能性が高い。さらに、GABA のような非タンパク質性の遊離アミノ酸も既存のデータベース中には含まれていない。遊離アミノ酸は、食素材の摂取によって体内に供給されるため、食素材中の遊離アミノ酸組成の情報は、栄養素の摂取における有益な情報となり得る。本研究では、食素材中の遊離アミノ酸データベースの構築を最終的な目的として、食材中の遊離アミノ酸組成の傾向を把握するため、国内で広く流通し、また、消費量が多い野菜・果物等の食素材を主として、野菜については一般的な食される部位ごとの分類に従って網羅できるように食素材を選択し、分析を行った。

1.2. 実験方法

1.2.1. 実験材料

88 種類の野菜（表 1-1）と、50 種類の果物（表 1-2）を遊離アミノ酸量の分析試料とした。これらの試料は、奈良市内のスーパーマーケットや通信販売で入手した。試料は新鮮な状態で入手した後、水で洗い、皮などを除き、可食部のみにして、重量を測定後、5～10 g ずつフィルムに包み、フリーザパックに入れて、-25 °C で保存した。

1.2.2. 実験方法

1.2.2.1 試料中の遊離アミノ酸の抽出方法

試料を解剖用ハサミで細かく刻み、抽出溶媒 100 mM HEPES-Na 緩衝液（pH 7.0）を試料に存在する水分量に応じて、試料の重量の 0.5～3.0 倍量を加えてホモジナイザー、Tissue-Tearor（Biospec 社）ですり潰し、遠心分離（10000 rpm・40 min・4 °C）

後に、上清に 60% 過塩素酸を添加して一定量のタンパク質を除いた。タンパク定量後、タンパク質の残存量に応じて Centricon 10 (Millipore 社製) での限外ろ過を行った。

1.2.2.2 遊離アミノ酸の分析・定量

遊離アミノ酸抽出試料、アミノ酸標準試料をそれぞれ別記の手順で、NBD-F (4-fluoro-7-nitrobenzo-furazan)にて誘導体化反応(図 1-1)¹⁸を行い、その後超高速液体クロマトグラフ La Chrom Ultra プレカラム法(HITACHI)にて表 1-6 のグラジエントシステムで分析を行った。アミノ酸分析に用いた以下の試薬は全て日立ハイテクマニファクチャ&サービス株式会社製のものであった。試料はそれぞれ 3 回抽出・分析を繰り返し行い、平均値と標準誤差を求めた。試料に含まれる遊離アミノ酸量は、アミノ酸標準試料とのピーク面積の比から算出された。

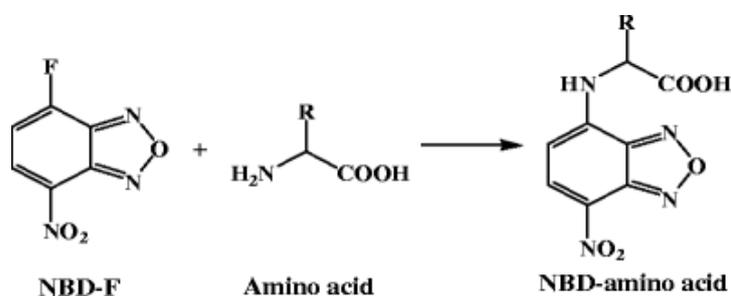


図 1-1 NBD-F とアミノ酸の反応

【アミノ酸標準混合試料の調製】

アミノ酸混合標準液 H 型 (2.50 mM)、L-Asn、L-Gln、L-Trp、L-HYP、GABA、 β -Ala (和光純薬工業株式会社製) を 0.02 N HCl で希釈し、最終濃度 100~150 μ M に調製した。

【分析試薬】

超高速アミノ酸分析用溶離液 A

超高速アミノ酸分析用溶離液 B

超高速アミノ酸分析用反応試薬セット

<内訳> 超高速アミノ酸分析用反応緩衝液

超高速アミノ酸分析用反応試薬：4-Fluoro-7-nitrobenzofurazan (NBD-F)

超高速アミノ酸分析用反応試薬溶解液

超高速アミノ酸分析用反応中和液

【NBD-F アミノ酸誘導体化法】

試料 20 μ L をマイクロチューブに測り入れ、アミノ酸分析用反応緩衝液 160 μ L を添加する。NBD-F を 20 μ L 添加し、密封して攪拌し 60 $^{\circ}$ C で、1 分間加熱後、氷上で冷却する。反応中和液 800 μ L 加えて、0.2 μ m シリンジフィルターを用いて褐色バイアルに移し分析まで 10 $^{\circ}$ C で保管した。

【アミノ酸分析のプログラム】

L-2420 U 形 UV-VIS 検出器 (470 nm) を用いて、次の条件でアミノ酸分析を行なった。

超高速アミノ酸分析用分析カラム;

ZORBAX SB-C18, 3.0 \times 50 mm, 2.7 μ m, L.N. B11175 (Agilent Technologies)

カラムオープン温度：37 $^{\circ}$ C

試料注入量：10 μ L

1.2.2.3. タンパク定量法 (Bradford 法)

【器具・試薬】

- ・分光光度計: U-2000 (HITACHI)
- ・Protein Assay kit (Bio-Rad)

【手順】

Dye reagent 原液はミリ Q 水で 5 倍希釈してから使用した。抽出試料 20 μ L に Dye

reagent を 1 ml 加えてよく混ぜ、5 分室温で反応させた後、ブランクと共に 595 nm での吸光度を測定した。BSA 標準液で検量線を作成し、試料中のタンパク残存量を求めた。

1.3. 結果および考察

本章のアミノ酸分析システム

今回の分析システムでは 23 種類のアミノ酸を約 8 分で同定・定量した (図 1-2)。標準試料のクロマトグラムより、分析したアミノ酸の中で Pro と β -Ala のみ分離されなかった。アミノ酸標準試料は 10 回連続して分析し、再現性を示した (表 1-4)。ピーク面積の相対標準偏差は、0.1 (Glu) ~1.9% (Trp) の範囲内で得られた。検出限界は 0.8 pmol であった。図 1-2 は 23 種類アミノ酸標準試料の、図 1-3 は柑橘類オロブランコの遊離アミノ酸のクロマトグラムである。

野菜・果物中の遊離アミノ酸総量と組成

ほとんどの野菜・果物中には遊離アミノ酸が含まれており、野菜中の総遊離アミノ酸量の範囲は 100 g 中 60~8,044 μ mol (図 1-4~1-6)、果物中の遊離アミノ酸量の範囲は 100 g 中 13~5,479 μ mol (図 1-7) とそれぞれの種類によって多岐にわたった。分析した食素材の中で総遊離アミノ酸量が最も多かったのは芽キャベツ (8,044 μ mol/100 g) であった。一方、最も総遊離アミノ酸量が多かった固体の果物はミラクルフルーツで、100 g 中 2,228 μ mol 含まれていた。分析した遊離アミノ酸の中でも Asn、Gln、Arg、GABA が相当量含まれており、総遊離アミノ酸のうち、50%以上をこれらのアミノ酸が占めている食素材が多かった。しかしながら、HYP、Met は分析したほとんどの食素材中には検出限界以下、あるいは微量の検出であった。

柑橘果物中の遊離アミノ酸

分析した柑橘果物（真正カンキツ類）14種類のうち、キンカン属に属する金柑以外はいずれもミカン属であった。金柑を含め、いずれの柑橘果実においても、GABA、Pro+β-Ala、Asnが多く含まれており、特にPro+β-Alaではスダチ以外の果実において、遊離アミノ酸総量に占める割合が最も高く、次いでAsnが遊離アミノ酸総量に占める割合が高い傾向が見られた(表 1-5)。また、遊離アミノ酸総量は658.4~2083.9 μmolであった。同じ属の食素材であっても、可食部100gあたりの遊離アミノ酸総量は種類によって異なる一方で、遊離アミノ酸総量に占める個々のアミノ酸量は類似した傾向がみられる可能性が示唆された。

野菜・果物中の Arg 量及び植物体内での作用との関連

Argは一酸化窒素の前駆体であり、血圧上昇抑制¹⁹、組織修復に関係すると考えられている²⁰。データベース化した食素材の中では、にんにく(1,462 μmol/100g)、青森にんにく(1,668 μmol/100g)、菊芋(1,145 μmol/100g)、その他根菜類に多く含まれていた。Argはタンパク質を構成するアミノ酸の中で最もC/N比が低く、植物の生育において有用な有機窒素源となることから、植物の根や、地下部に多くのArgが輸送体、貯蔵形態で貯蔵されていることが報告されており²¹、本結果でも、食素材の生育において同様の可能性が示唆された。

野菜・果物中の Asn 量及び植物体内での作用との関連

Asnが最も多く含まれていた食素材はクワイ(2,015 μmol/100g)、アスパラガス(1,295 μmol/100g)、レンコン(1,598 μmol/100g)であった。一方、Glnを最も多く含有していた食素材はテーブルビート(3,040 μmol/100g)、かぶら(2,297 μmol/100g)、ブロッコリー(2,853 μmol/100g)であった。Asn、Glnは共にヒトにおいては非必須アミノ酸である。Glnは侵襲時の栄養源として、免疫系や小腸粘膜に分布していると報告されており⁸、術後の輸液にも活用される等、非必須アミノ酸に分類

されているが、重要な役割を果たしている。また、Asn、Gln は Arg と同様に、低い C/N 比を有しており、果実や根、葉など植物体内に広く分布し、代謝や貯蔵されていることが報告されている^{9,22}。

野菜・果物中 GABA 量及び機能性成分としての期待

分析した食素材のうち、GABA が多く含まれていた野菜は、カリフラワー（677 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ ）、ナス（434 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ ）、およびレンコン（402 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ ）であり、GABA の有効な供給源であると考えられた。GABA は中枢神経系における抑制性神経伝達物質としての作用だけでなく、血圧上昇抑制作用が認められ、特定保健用食品の成分にも指定されている。血圧上昇抑制作用は一日におよそ 20 mg の摂取で効果があったと報告されている¹¹。分析した食素材の中では、ナスを一日に 45 g ほど摂取することで、GABA 20 mg を賄えることができる（表 1-6）。

遊離アミノ酸データベースの構築

本章では、食素材に存在する遊離アミノ酸の動態の解明に向けて、有益な資料となして活用されることを目的に、食素材中の遊離アミノ酸量の定量を行い、130 種類を超える食素材の網羅的なデータベースを構築した。第 2 章、第 3 章では、本章で得られた遊離アミノ酸データベースを活用・発展させて、野菜、果物それぞれに含まれる遊離アミノ酸の解析を進めた。本章の最後に、日本食品標準成分表 2012 年版（五訂）アミノ酸成分表に準じて、食素材 100 g 中の遊離アミノ酸組成表（mg）を示した（表 1-6～1-7）。GABA のように、効果を期待できる摂取量の目安が示されているアミノ酸の野菜・果物に含まれている量を把握されることを目的に、食素材の網羅的な遊離アミノ酸量を記載した。また、成分表に記載されている野菜、果物とは試料の品種、調製方法が異なることから、単純比較はできないものの、参考として、アミノ酸成分表に記載されている 10 種類の食素材を選択して、加水分解後の

アミノ酸総量との比較を行った。アミノ酸成分表の値では、含まれるアミノ酸総量は 246.7~4375 mg /100g であった¹⁶。本研究で得られた結果では（表 1-8）、選択した食素材中の遊離アミノ酸総量は 31.2~636 mg/100g であり、野菜、果実に存在するタンパク質加水分解アミノ酸、遊離アミノ酸すべてのアミノ酸総量のうち、5~30%程度は遊離アミノ酸であり、食素材に存在するアミノ酸のうち、相当量が遊離アミノ酸由来である可能性が示唆された。野菜、果物の生体内では多くの遊離アミノ酸が生体の保持増進に寄与しており、食素材中の網羅的な遊離アミノ酸組成を明らかにすることで、遊離アミノ酸の生体内の動態について新たな知見が得られると考えられる。

1.4. 結論

○分析した 138 種類の野菜・果実中には遊離アミノ酸が相当量含有
総遊離アミノ酸量が最も多い野菜・果物

芽キャベツ (8,044 μmol /100 g)
ミラクルフルーツ (2,228 μmol /100 g)

特に多く含まれた遊離アミノ酸・・・Arn, Gln, Arg, GABA

Arn	1. Arrowhead	2. Asparagus	3. Lotus root
Gln	1. Table beet	2. Turnip fruits	3. Broccoli
Arg	1. Garlic from Aomori	2. Garlic	3. Jerusalem artichoke
GABA	1. Cauliflower	2. Eggplant	3. Lotus root

* 血圧上昇抑制作用が期待できる GABA 量 (20 mg/day) がナス 1 日 45 g という日常的に摂取可能なレベルで賄うことができる

○食素材に含まれるアミノ酸の由来

例：グレープフルーツ

遊離アミノ酸総量（本研究分析値）

136.2 mg/100 g

タンパク質加水分解後のアミノ酸総量（食品標準成分表）

605.7 mg/100 g

⇒およそ 23%が遊離アミノ酸由来である可能性

1.5. 参考文献

[1] Meister, A. (1965) Biochemistry of the amino acids. *Second edition. Academic Press*

- [2] Wu, G. (2009) Amino acids: metabolism, functions, and nutrition. *Amino Acids* 37, 1-17.
- [3] Nishimura, T., & Kato, H.(1988) Taste of Free Amino Acids and Peptides. *Food Rev Int* 4, 175-194.
- [4] Meldrum, BS.(2000) Glutamate as a Neurotransmitter in the Brain: Review of Physiology and Pathology. *J Nutr* 130, 1007-1015.
- [5] Fonnum, F. (1984) Glutamate: A Neurotransmitter in Mammalian Brain. *J Neurochem* 42, 1-11.
- [6] Ueno, H. (2000) Enzymatic and structural aspects on glutamate decarboxylase. *J Mol Catal B Enzym* 10, 67-79.
- [7] McCormick, D.A. (1989) GABA as an Inhibitory Neurotransmitter in Human Cerebral Cortex. *J Neurophysiol* 62, 1018-1027.
- [8] Swaid, F., Sukhotnik, I., Matter, I., Berkowitz, D., Hadjittofi, C., Pollak, Y., & Lavy, A. (2013) Dietary glutamine supplementation prevents mucosal injury and modulates intestinal epithelial restitution following acetic acid induced intestinal injury in rats. *Nutr Metab* 10, 1-9.
- [9] Lea, P. J., Sodek, L., Parry, M. A., Shewry, P. R., & Halford, N. G. (2007) Asparagine in plants. *Ann Appl Biol* 150, 1-26.
- [10] Mottram, DS. (2002) Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature* 419, 448-449.
- [11] Shimada, M., Hasegawa, T., Nishimura, C., Kan, H., Kanno, T., Nakamura, T., & Matsubayashi, T. (2009). Anti-hypertensive effect of γ -aminobutyric acid (GABA)-rich *Chlorella* on high-normal blood pressure and borderline hypertension in

- placebo-controlled double blind study. *Hypertension* 31, 342-345.
- [12] 榎原正樹, 吉川典孝, 太郎田博之, 稲福桂一郎, 宮城健 (2006) スピルリナの乳酸発酵による γ -アミノ酪酸 (GABA) の高含有化及び血圧降下作用. *DIC Tech. Rev* 12, 13-19.
- [13] Carratu, B., Boniglia, C., Giammarioli, S., Mosca, M., & Sanzini, E. (2008) Free amino acids in botanicals and botanical preparations. *J Food Sci* 73, 323-328.
- [14] 谷口英喜, 牛込恵子, 今井菜津子, 田中明美, 有水友美 (2015) 食事習慣と血中リジン濃度との関連性の検討. *外科と代謝・栄養* 49, 249-257.
- [15] 鈴木亜夕帆, 渡邊 智子, 渡邊 令子, 中路 和子, 満田浩子, 井上小百合, 山岡近子, 西牟田守, 宮崎秀夫 (2014) 食事秤量調査法による自立高齢者の食品群および栄養素摂取の実態. *日本食生活学会誌* 25, 259-269.
- [16] 文部科学省 (2015) 日本食品標準成分表 2015 年版 (七訂)
<http://www.mext.go.jp/a_menu/syokuhinseibun/1365297.htm>
(最終検索日: 2019 年 1 月 5 日)
- [17] FAO nutritional studies. No. 24 (1970) Amino acid content of foods and biological data on proteins. HMSO.
- [18] Imai, K., & Watanabe, Y. (1981) Fluorimetric determination of secondary amino acids by 7-fluoro-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole. *Anal Chim Acta* 130, 377-383.
- [19] Gokce, N. (2004) L-Arginine and Hypertension. *J Nutr* 134, 2807-2811.
- [20] Witte, M. B., & Barbul, A. (2003) Arginine physiology and its implication for wound healing. *Wound Repair Regen* 11, 419-423.
- [21] Winter, G., Todd, C. D., Trovato, M., Forlani, G., & Funck, D. (2015). Physiological implications of arginine metabolism in plants. *Front Plant Sci* 6,1-14.

[22] Bausenwein, U., Millard, P., Thornton, B., & Raven, J. A. (2001) Seasonal nitrogen storage and remobilization in the forb *Rumex acetosa*. *Functional Ecology* 15, 370-377.

1.6. 第1章図表

表 1-1 分析に使用した野菜のリスト

分類	和名	英名	学名
果菜類	赤パプリカ	Paprika	<i>Capsicum annuum</i> cv.
	甘長唐辛子	Manganji Amato	<i>Capsicum annuum</i>
	オレンジパプリカ	Paprika orange	<i>Capsicum annuum</i> cv.
	黄色パプリカ	Paprika yellow	<i>Capsicum annuum</i> cv.
	オクラ	Okra	<i>Abelmoschus esculentus</i>
	きゅうり	Cucumber	<i>Cucumis sativus</i>
	ズッキーニ	Zucchini	<i>Cucurbita pepo Melopepo Group</i>
	セラノデルソル	Hot peper (Serano dersol)	<i>Capsicum annuum</i>
	冬瓜	Wintermelon	<i>Benincasa hispida</i>
	トマト 桃太郎	Tomato (Momotaro)	<i>Lycopersicon esculentum</i>
	なす	Eggplant	<i>Solanum melongena</i>
	ニガウリ	Bitter melon	<i>Momordica charantia</i> L.
	はやとうり	Hayatouri Chayote	<i>Sechium edule</i>
	ピーマン	Bell pepper	<i>Capsicum annuum</i>
	坊ちゃんかぼちゃ	Little pumpkin	<i>Cucurbita maxima</i>
	ミニトマト	Cherry tomato	<i>Lycopersicon esculentum</i>
葉菜類	大葉	Green perilla	<i>Perilla frutescens</i> var. <i>crispa</i>
	菊菜	Edible chrysanthemum	<i>Chrysanthemum morifolium</i>
	キャベツ	Cabbage	<i>Brassica oleracea Capitata Group</i>
	金時草	Okinawan spinach	<i>Gynura bicolor</i>
	小松菜	Komatuna	<i>Brassica rapa Perviridis Group</i>
	コリアンダー	Coriander	<i>Coriandrum sativum</i> L.
	サラダほうれん草	Salad spinach	<i>Spinacia oleracea</i>
	チコリ	Chicoli	<i>Cichorium intybus</i>
	青梗菜	Green pak choi	<i>Brassica rapa Chinensis Group</i>
	長ネギ	Japanese leek	<i>Allium fistulosum</i>
	ニラ	Chinese chive	<i>Allium tuberosum</i>
	白菜	Chinese cabbage	<i>Brassica rapa Pekinensis Group</i>
	ハウレンソウ	Spinach	<i>Spinacia oleracea</i>
	マスタードグリーン	Mustard green	<i>Brassica juncea Cernua Group</i>
	水菜	Potherb mustard	<i>Brassica rapa Japonica Group</i>
	みつ葉	Japanese honey wort	<i>Cryptotaenia canadensis</i> subsp. <i>Japonica</i>
	芽キャベツ	Brussel sprouts	<i>Brassica oleracea Gemmifera Group</i>
	モロヘイヤ	Nalta jute	<i>Corchorus olitorius</i>
	よもぎ	Mugwort	<i>Artemisia indica</i> var. <i>maximowiczii</i>
	ルッコラ	Rocket salad	<i>Eruca vesicaria</i> ssp. <i>sativa</i>

表 1-1 続き 分析に使用した野菜のリスト

分類	和名	英名	学名
根菜類	青首大根	Blue Japanese radish	<i>Raphanus sativus Daikon Group</i>
	かぶら 果実	Turnip fruit	<i>Brassica rapa Rapifera Group</i>
	かぶら 葉	Turnip greens	<i>Brassica rapa Rapifera Group</i>
	辛味大根	Hot white radish	<i>Raphanus sativus Daikon Group</i>
	黄色人参	Yellow carrot	<i>Daucus carota</i>
	金時人参	Kintoki carrot	<i>Daucus carota subsp. sativus</i>
	西洋にんじん	Carrot	<i>Daucus carota</i>
	大根	Japanese radish	<i>Raphanus sativus Daikon Group</i>
	テーブルビーツ	Table beet	<i>Beta vulgaris var. esculenta</i>
	クワイ	Arrow head	<i>Sagittaria trifolia</i>
	ごぼう	Burdock	<i>Arctium lappa</i>
	ショウガ	Ginger	<i>Zingiber officinale</i>
	津田かぶ	Tsudakabu	<i>Brassica rapa var. glabra</i>
	ひのな	Hinona	<i>Brassica rapa Rapifera group</i>
	ゆりね	Lily bulb	<i>Lilium spp.</i>
	ラディッシュ	Radish	<i>Raphanus sativus var. sativus</i>
れんこん	Lotusroot	<i>Nelumbo nucifera</i>	
茎菜類	アーリーレッド	Early red	<i>Allium cepa</i>
	青森にんにく	Garic from Aomori	<i>Allium sativum</i>
	アスパラガス	Asparagus	<i>Asparagus officinalis</i>
	エシャロット	Shallot	<i>Allium oschaninii</i>
	セロリ	Celery	<i>Apium graveolens var. dulce</i>
	玉ねぎ	Onion	<i>Allium cepa</i>
	にんにく	Garic	<i>Allium sativum</i>
	ベルギーエシャロット	Belgian shallot	<i>Allium oschaninii</i>
	ルバーブ	Rhubarb	<i>Rheum rhubarbarum</i>
花菜類	アーティチョーク	Artichoke	<i>Cynara scolymus</i>
	カリフラワー	Cauliflower	<i>Brassica oleracea Botrytis Group</i>
	ブロッコリー	Broccoli	<i>Brassica oleracea Italica Group</i>
	みょうが	Myoga	<i>Zingiber mioga</i>
	菜の花	Turnip rape	<i>Brassica rapa Oleifera Group</i>

表 1-1 続き 分析に使用した野菜のリスト

分類	和名	英名	学名
その他	むかご	Propagule	<i>Dioscorea polystachya, Dioscorea Japonica</i>
	菊芋	Jerusalem artichoke	<i>Helianthus tuberosus</i>
	長いも	Nagaimo	<i>Dioscorea polystachya</i>
	サツマイモ	Sweet potato	<i>Ipomoea batatas</i>
	里芋	Satoimo	<i>Colocasia esculenta</i>
	じゃがいも	Potato	<i>Solanum tuberosum</i>
	さやいんげん	Kinusaya	<i>Pisum sativum</i>
	三度豆	Green beans	<i>Phaseolus vulgaris L.</i>
	銀杏	Ginkgo nuts	<i>Ginkgo biloba</i>
	チャービル	Chervil	<i>Anthriscus cerefolium.</i>
	つくし	Horsetail	<i>Equisetum arvense</i>
	ディル	Dill	<i>Anethum graveolens</i>
	トリュフ	Truffe	<i>Tuber spp.</i>
	生うこん	Turmeric	<i>Curcuma longa</i>
	バジル	Basil	<i>Ocimum basilicum</i>
	パセリ	Parsley	<i>Petroselinum crispum</i>
	花びらたけ	Cauliflower fungus	<i>Sprassis crispa</i>
	春うこん(粉末)	Wild Turmeric powder	<i>Curcuma aromatica</i>
	ミント	Mint	<i>Mentha L.</i>
	紫うこん(粉末)	Zedoary powder	<i>Curcuma zedoaria</i>
レモンバーム	Lemon balm	<i>Melissa officinalis</i>	

表 1-2 分析に使用した果物リスト

分類	和名	英名	学名
柑橘類	伊予かん	Iyokan	<i>Citrus iyo</i>
	温州ミカン	Mandarin orange	<i>Citrus unshiu</i>
	オロブランコ	Oroblanco	<i>hibrid of Citrus grandis × C. paradisi</i>
	金柑	Kimquat	<i>Fortunella spp.</i>
	グレープフルーツホワイ	Grape fruits (Red)	<i>Citrus paradisi</i>
	グレープフルーツルビー	Grape fruits(White)	<i>Citrus paradisi</i>
	シークワーサー	Shiikuwasha	<i>Citrus depressa</i>
	スダチ	Sudachi	<i>Citrus sudachi</i>
	ネーブルオレンジ	Navel orange	<i>Citrus sinensis</i>
	八朔	Hassaku	<i>Citrus hassaku</i>
	文旦	Pomelo	<i>Citrus maxima</i>
	ボンカン	Ponkan	<i>Citrus reticulata</i>
	ゆず	Yuzu	<i>Citrus junos</i>
レモン	Lemon	<i>Citrus limon</i>	
漿果類	イチジク	Fig	<i>Ficus carica</i>
	巨峰	Kyoho grape	<i>Vitis spp.</i>
	マスカット	Muscat	<i>Vitis vinifera 'Muscat'</i>
仁果類	花梨	Chinese quince	<i>Chaenomeles sinensis</i>
	紅玉りんご	Apple (Kogyoku)	<i>Malus pumila</i>
	サンフジりんご	Apple (Sanfuji)	<i>Malus pumila</i>
	シナノスイートりんご	Apple juice	<i>Malus pumila</i>
	二十世紀梨	Nashi pears	<i>Pyrus pyrifolia</i>
	洋梨 (ラフランス)	European pear	<i>Pyrus communis</i>
100%リンゴジュース	Apple (Shinano sweet)	<i>Malus pumila</i>	
熱帯果実類	パイナップル	Pineapple	<i>Ananas comosus</i>
	バナナ	Banana	<i>Musa spp.</i>
	ペリカンマンゴー	Mango	<i>Mangifera indica</i>

表 1-2 続き 分析に使用した果物リスト

分類	和名	英名	学名
その他	赤スグリ	Redgooseberry	<i>Ribes rubrum L.</i>
	アケビ	Akebia	<i>Akebia trifoliata</i>
	莓	Strawberry	<i>Fragaria × ananassa</i>
	キウイ	Kiwifruit	<i>Actinidia deliciosa, Actinidia chinensis</i>
	クランベリー	Crane berry	<i>Vaccinium macrocarpon</i>
	ザクロ	Pomegranate	<i>Punica granatum</i>
	100%ザクロジュース	Pomegranate juice	<i>Punica granatum</i>
	スイカ	Watermelon	<i>Citrullus lanatus</i>
	スターフルーツ	Star fruits Carambola	<i>Averrhoa carambola</i>
	ドライインカベリー	Dried cape gooseberry	<i>Physalis peruviana</i>
	ドライデーツ	Dried date	<i>Phoenix dactylifera</i>
	ドラゴンフルーツ	Dragon fruits	<i>Hylocereus undatus</i>
	パッションフルーツ	Passion fruit	<i>Passiflora edulis</i>
	ビワ	Loquat	<i>Eriobotrya japonica</i>
	フェイジョア	Feijoa	<i>Acca sellowiana</i>
	ブルーベリー	Blueberry	<i>Vaccinium spp.</i>
	ブルーン	Prune	<i>Prunus domestica</i>
	ポポー	Pawpaw	<i>Asimina triloba</i>
	ミラクルフルーツ	Miracle fruits	<i>Synsepalum dulcificum.</i>
	メロン	Melon	<i>Cucumis melo</i>
	ラズベリー	Raspberry	<i>Rubus idaeus</i>
	冷凍マンゴスチン	Mangosteen (frozen)	<i>Garcinia mangostana</i>
	冷凍ランブータン	Rambutan (frozen)	<i>Nephelium lappaceum L.</i>
ドライデーツ	Dried date	<i>Phoenix dactylifera</i>	

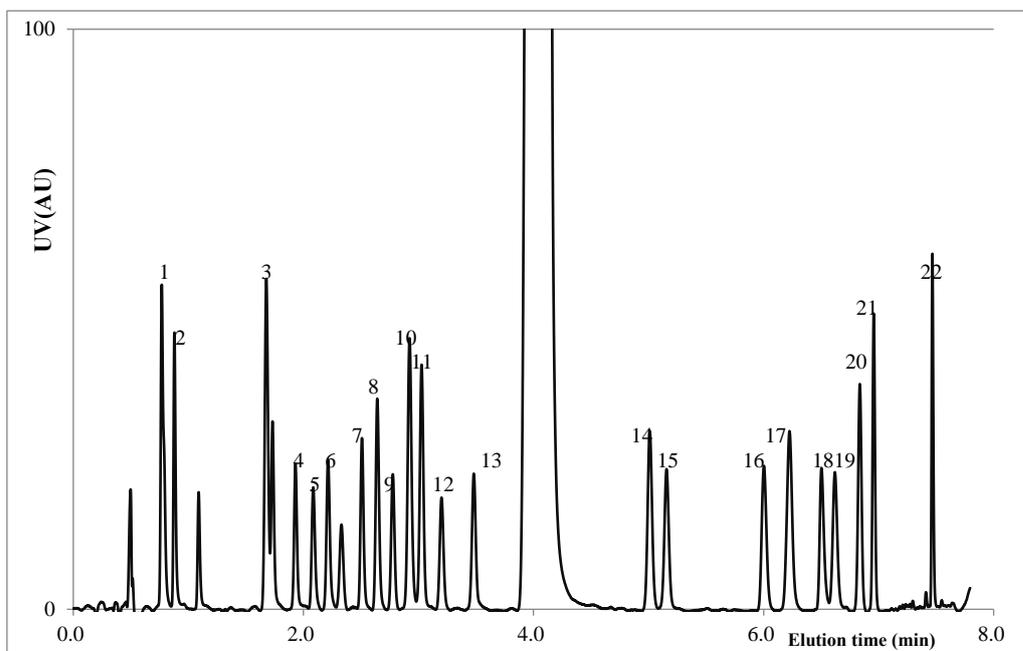


図 1-2 100 μmol/L 標準試料のクロマトグラム (Injection volume: 10μl)

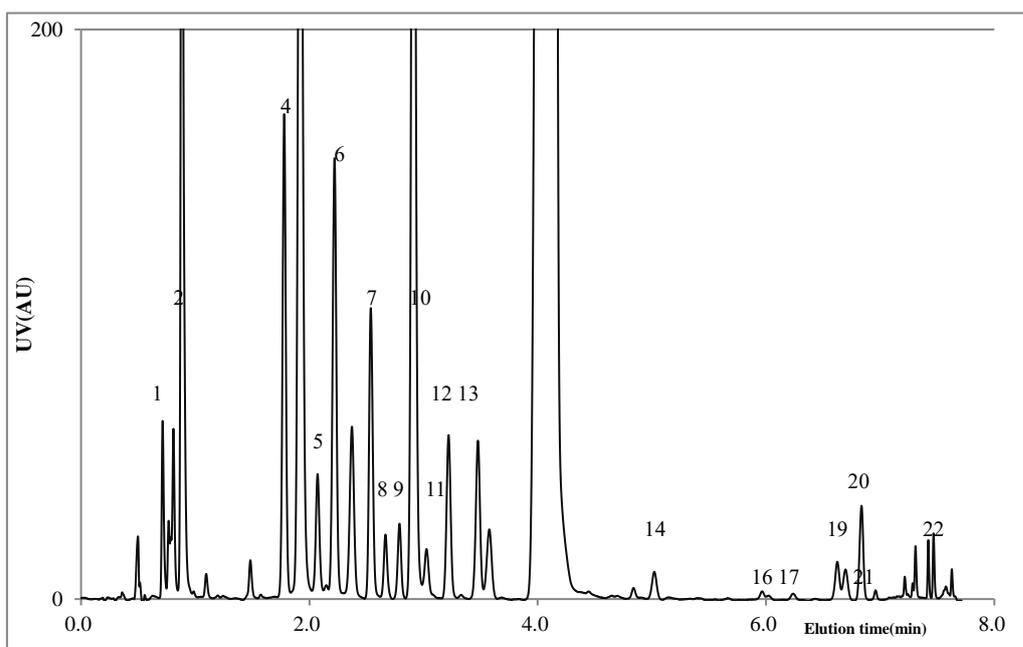


図 1-3 オロブランコのアミノ酸クロマトグラム

Peak identification:

1-histidine, 2-arginine, 3-hydroxyproline, 4-asparagine, 5-glutamine, 6-serine,
 7-aspartic acid, 8-glutamic acid, 9-threonine, 10-proline+β-alanine, 11-glycine, 12-γ-amino butyric acid,
 13-alanine, 14-valine, 15-methionine, 16-leucine, 17-isoleucine, 18-tryptophan, 19-phenylalanine,
 20- lysine, 21-tyrosine

表 1-3 グラジエントプログラム

時間(min)	溶離液A (%)	溶離液B (%)	流量 (mL/min)
0.0	85.0	15.0	0.550
2.7	75.0	25.0	〃
6.2	65.0	35.0	〃
7.2	30.0	70.0	〃
7.3	85.0	15.0	〃
8.8	85.0	15.0	〃

表 1-4 10 回連続分析におけるピーク面積、保持時間

Three letter code	ピーク面積		保持時間(min)	
	Means ± SE	%RSD	Means ± SE	%RSD
His	169088 ± 739	0.400	0.750±0.002	0.314
Arg	117472 ± 536	0.500	0.859±0.003	0.350
HYP	285344 ± 485	0.200	1.645±0.004	0.246
Asn	133838 ± 756	0.600	1.895±0.003	0.145
Gln	86960 ± 500	0.600	2.034±0.003	0.131
Ser	99521 ± 380	0.400	2.181±0.002	0.104
Asp	131221 ± 557	0.400	2.481±0.001	0.047
Glu	224569 ± 297	0.100	2.599±0.001	0.041
Thr	95357 ± 519	0.500	2.727±0.002	0.058
Pro+β-Ala	166299 ± 431	0.300	2.840±0.002	0.073
Gly	157288 ± 715	0.500	2.978±0.002	0.063
GABA	70300 ± 409	0.600	3.151±0.001	0.042
Ala	102381 ± 420	0.400	3.409±0.002	0.044
Val	144862 ± 784	0.500	4.902±0.002	0.031
Met	123788 ± 341	0.300	5.045±0.002	0.030
Leu	126228 ± 346	0.300	5.886±0.002	0.037
Ile	176858 ± 420	0.200	6.092±0.002	0.026
Trp	149168±2902	1.900	6.492±0.002	0.036
Phe	142011 ± 820	0.600	6.714±0.002	0.030
Lys	164124 ± 380	0.200	6.876±0.002	0.025
Tyr	115030 ± 501	0.400	7.421±0.001	0.016

1) アミノ酸標準試料は 10 回連続分析し、平均値と標準誤差を求めた

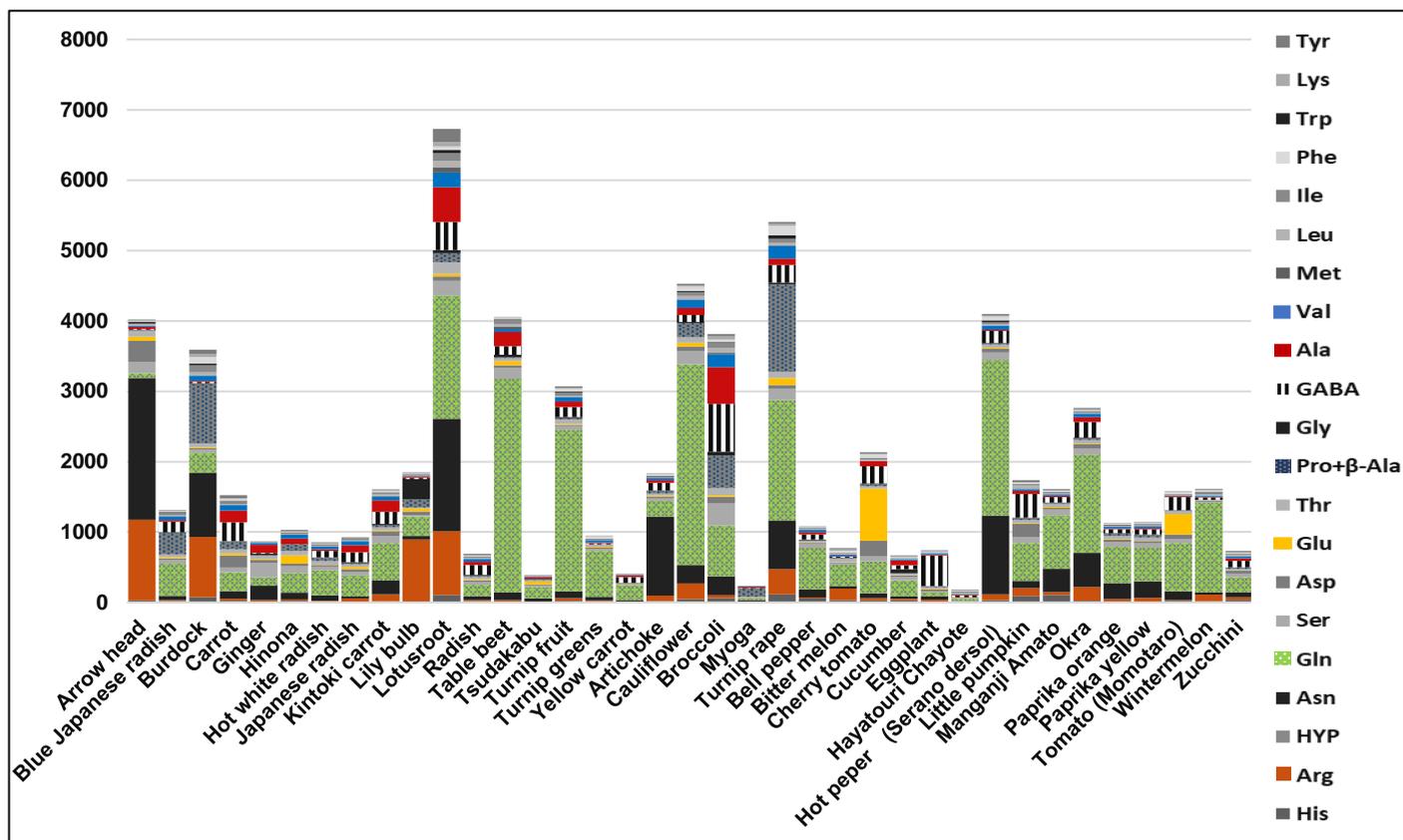


図 1-4 野菜（根菜類、果菜類）の遊離アミノ酸組成（ $\mu\text{mol}/100\text{g}$ ）

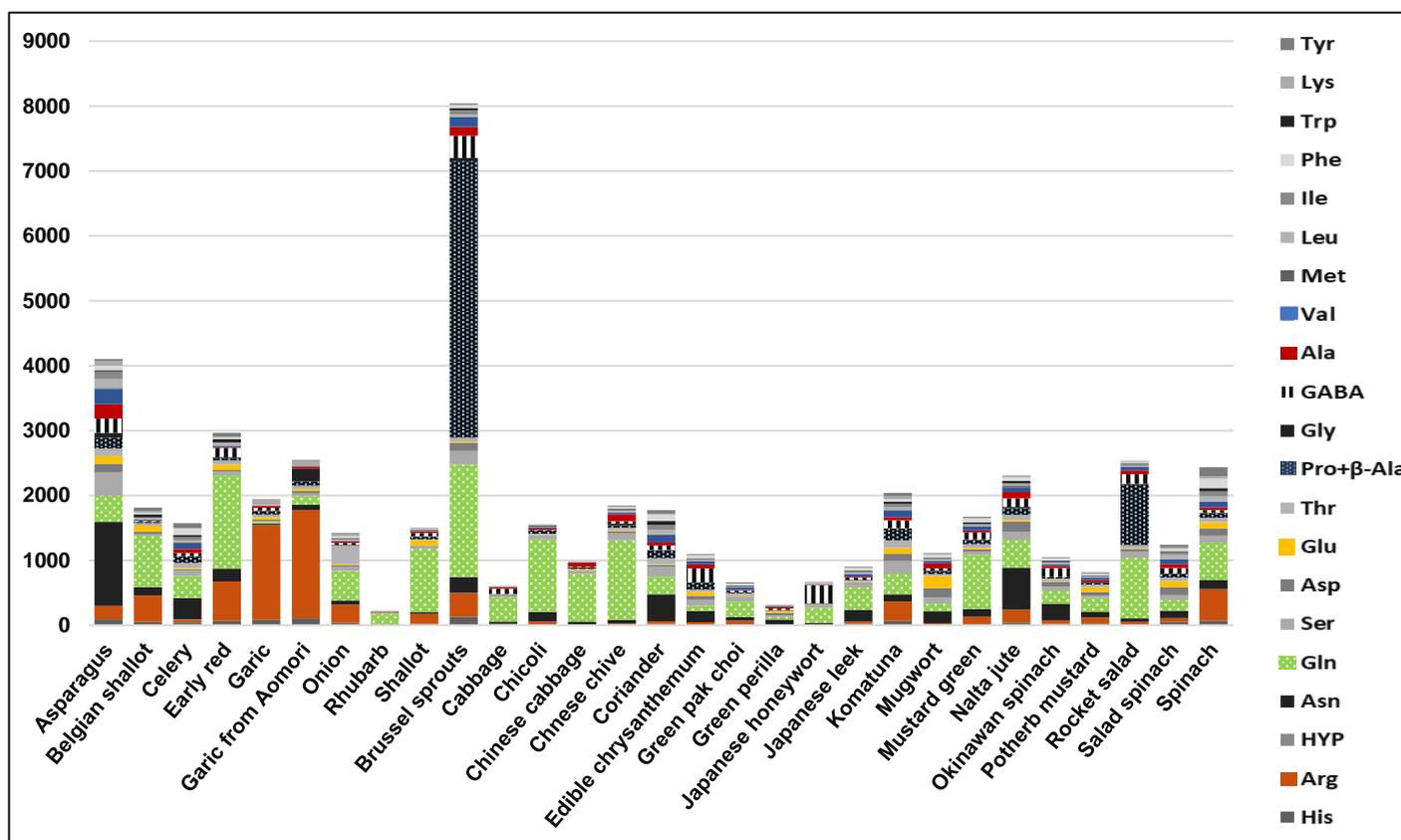


図 1-5 野菜（茎菜類、葉菜類）の遊離アミノ酸組成（ $\mu\text{mol}/100\text{g}$ ）

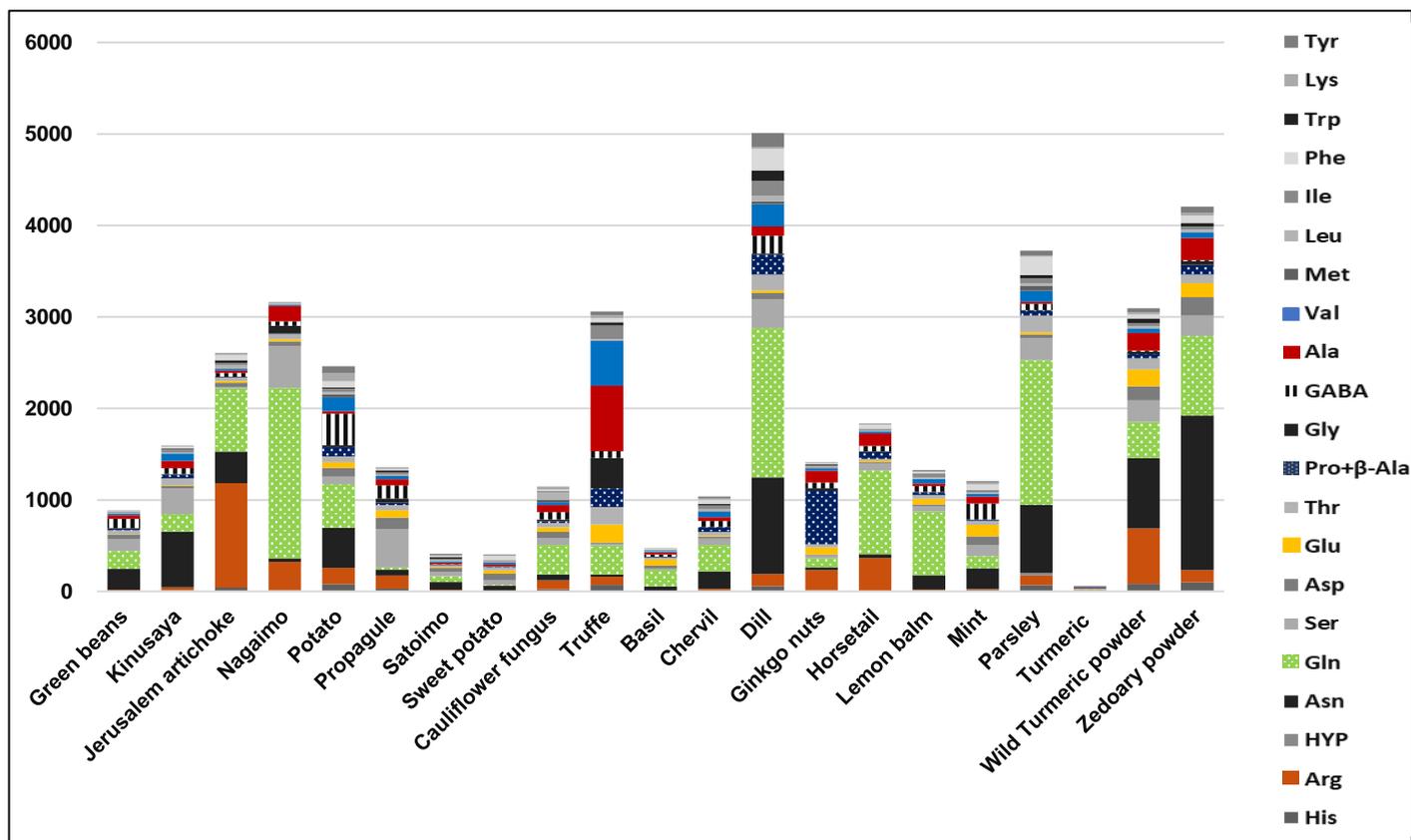


図 1-6 その他野菜の遊離アミノ酸組成 (μmol/100 g)

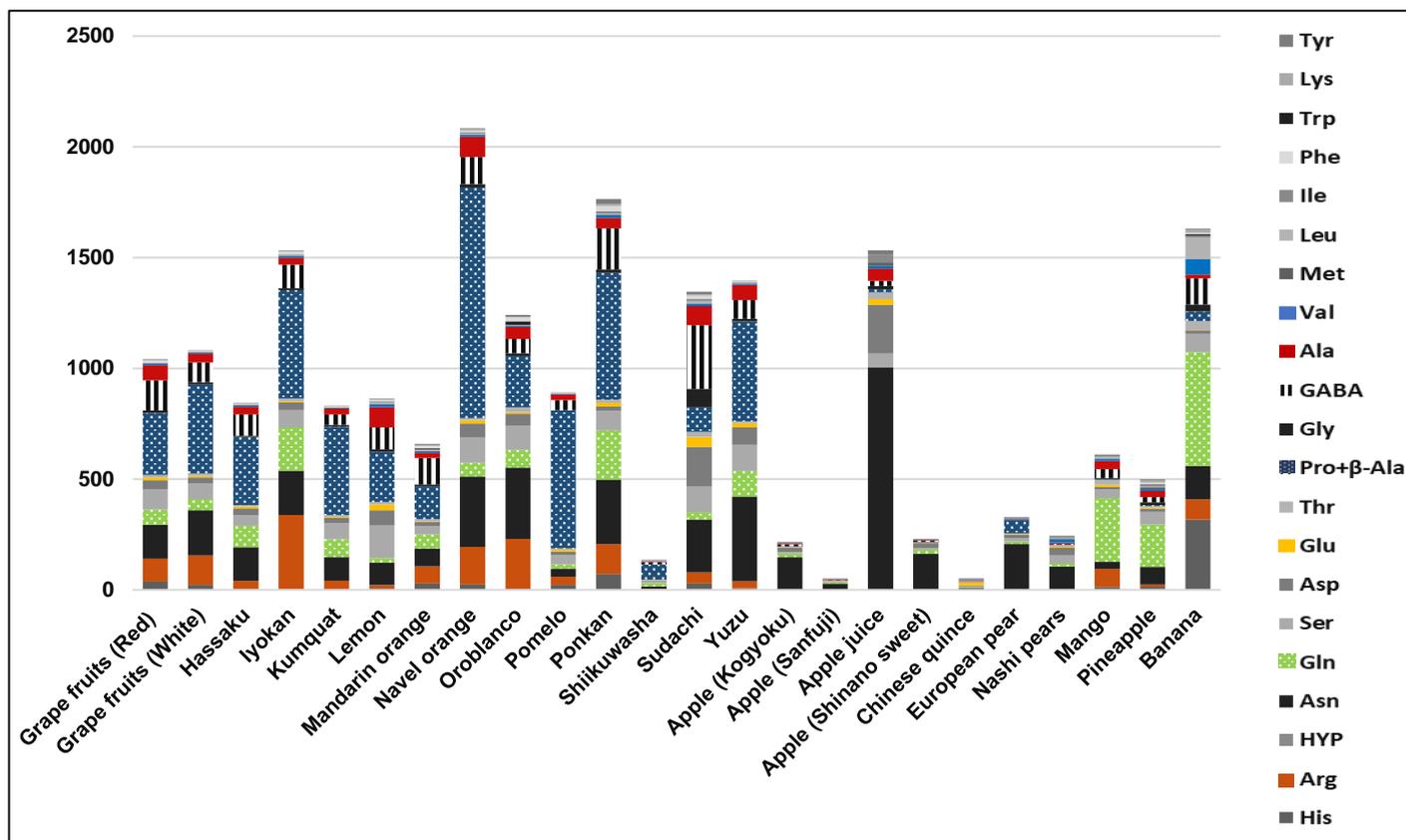


図 1-7 果物中の遊離アミノ酸組成 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

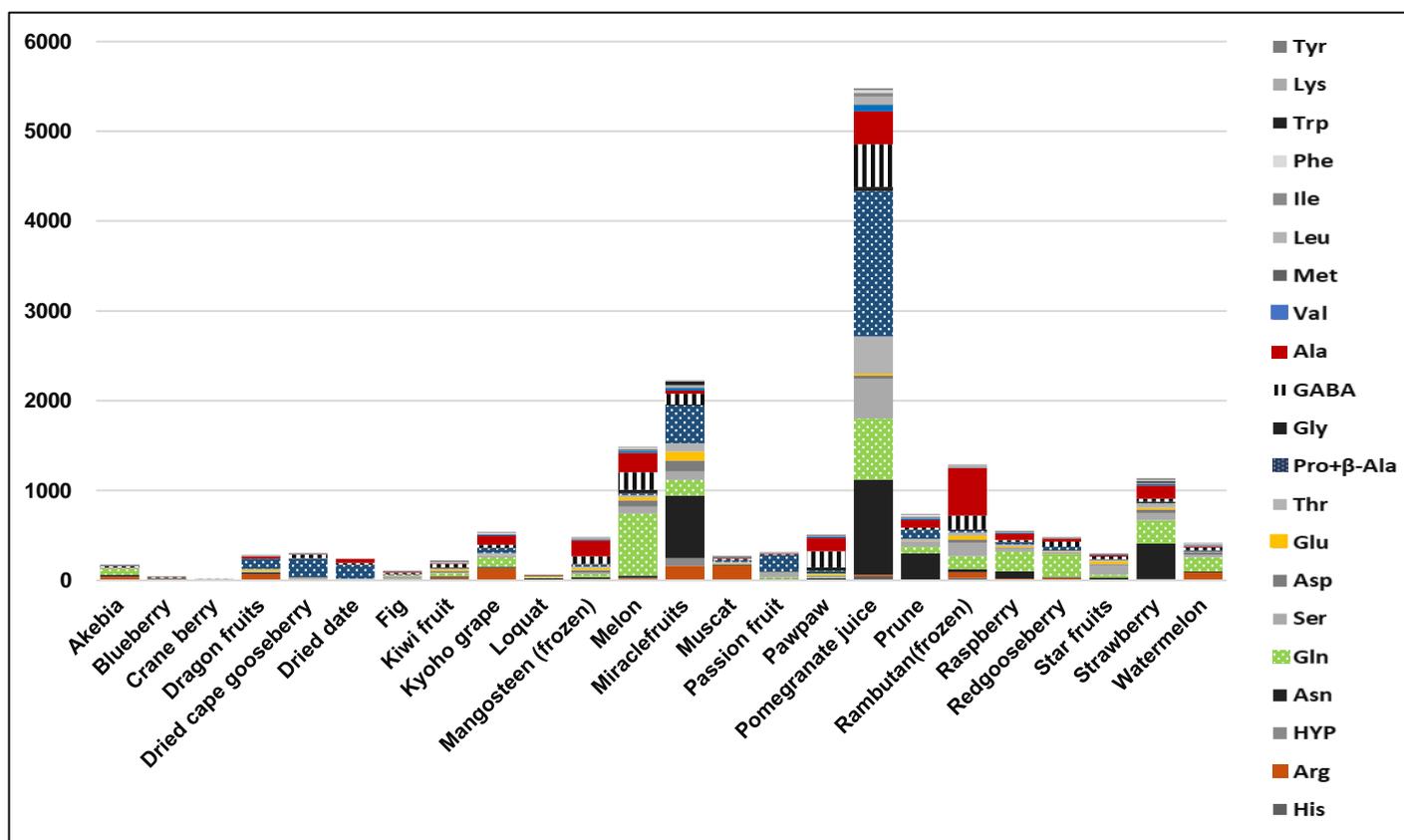


図 1-7 続き 果物中の遊離アミノ酸組成 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

表 1-5 柑橘果物中の遊離アミノ酸量 (μmol/100 g)

	Grape fruits (Red)			Grape fruits (White)			Hassaku			Iyokan			Kumquat			Lemon			Mandarin orange		
	Means	±	SE	Means	±	SE	Means	±	SE	Means	±	SE	Means	±	SE	Means	±	SE	Means	±	SE
His	37.35	±	0.076	23.72	±	0.392	4.818	±	1.593	3.391	±	0.119	1.052	±	0.084	5.517	±	1.492	29.15	±	2.618
Arg	103.3	±	1.506	131.6	±	3.449	36.04	±	2.204	334.0	±	14.650	40.62	±	0.092	14.73	±	0.938	77.81	±	5.376
HYP	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	0.875	±	0.060	0.000	±	0.000
Asn	152.2	±	2.234	204.6	±	2.007	151.9	±	17.14	200.9	±	8.674	106.3	±	2.017	101.6	±	6.323	79.49	±	6.724
Gln	69.85	±	1.150	50.41	±	0.720	96.93	±	10.23	195.5	±	10.160	81.02	±	1.257	21.50	±	0.760	63.44	±	6.097
Ser	91.47	±	1.600	72.09	±	1.493	46.51	±	2.562	77.54	±	4.437	71.82	±	0.488	146.9	±	8.075	37.49	±	2.814
Asp	40.18	±	1.876	25.34	±	0.416	32.43	±	2.018	34.34	±	2.453	23.93	±	0.836	67.94	±	0.362	18.83	±	1.426
Glu	13.44	±	0.442	7.706	±	0.164	7.657	±	0.436	5.949	±	0.316	5.196	±	0.087	26.89	±	0.355	2.527	±	0.013
Thr	11.88	±	0.157	9.664	±	0.361	6.949	±	0.330	13.05	±	0.491	8.575	±	0.032	10.87	±	0.365	11.23	±	0.423
Pro+β-Ala	278.9	±	5.464	402.2	±	6.702	307.3	±	4.231	489.0	±	9.631	397.9	±	12.70	226.2	±	17.83	146.9	±	8.892
Gly	11.33	±	0.353	9.850	±	0.149	5.601	±	0.345	7.889	±	0.460	7.888	±	0.267	11.64	±	0.392	8.871	±	0.592
GABA	136.8	±	8.356	90.11	±	1.362	95.72	±	6.060	106.6	±	7.241	48.45	±	1.093	99.19	±	0.350	119.1	±	10.23
Ala	69.05	±	7.232	37.74	±	0.720	35.25	±	1.711	31.75	±	1.939	27.62	±	1.518	91.32	±	1.016	24.57	±	1.533
Val	6.749	±	0.153	5.121	±	0.025	5.074	±	0.230	7.376	±	0.290	2.312	±	0.206	12.86	±	0.743	6.177	±	0.582
Met	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	0.844	±	0.345	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	1.910	±	0.275	0.000	±	0.000
Leu	1.747	±	0.166	1.474	±	0.047	2.361	±	0.182	1.251	±	0.227	0.000	±	0.000	7.452	±	0.478	5.360	±	0.397
Ile	2.420	±	0.144	1.757	±	0.031	1.684	±	0.165	1.905	±	0.061	2.044	±	0.080	3.472	±	0.092	3.869	±	0.106
Trp	0.000	±	0.000	1.338	±	0.000	0.925	±	0.079	1.639	±	0.172	0.000	±	0.000	0.366	±	0.024	3.586	±	0.085
Phe	7.990	±	0.160	3.785	±	0.072	3.303	±	0.013	14.24	±	0.459	3.830	±	0.072	6.982	±	0.127	12.68	±	0.869
Lys	3.059	±	0.259	1.327	±	0.050	1.135	±	0.013	3.006	±	0.257	1.517	±	0.076	3.082	±	0.170	2.257	±	0.174
Tyr	4.022	±	0.052	1.847	±	0.074	1.697	±	0.084	3.427	±	0.122	0.842	±	0.002	3.045	±	0.007	5.042	±	0.268
TFAA	1042			1082			844.1			1533			830.9			864.3			658.4		

平均値 ± 標準誤差 (n = 2~5)

表 1-5 続き 柑橘果物中の遊離アミノ酸量 (μmol/100 g)

	Navel orange			Oroblanco			Pomelo			Ponkan			Shiikuwasha			Sudachi			Yuzu		
	Means	±	SE	Means	±	SE	Means	±	SE	Means	±	SE	Means	±	SE	Means	±	SE	Means	±	SE
His	24.54	±	0.284	5.020	±	0.058	22.96	±	0.212	72.23	±	2.657	0.421	±	0.053	28.58	±	0.721	7.260	±	0.033
Arg	170.5	±	2.798	224.6	±	5.408	36.18	±	0.094	134.8	±	2.513	3.529	±	0.343	50.69	±	2.035	31.99	±	0.271
HYP	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	1.004	±	0.138	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000
Asn	316.8	±	4.637	322.3	±	5.999	36.11	±	0.451	289.4	±	4.034	11.69	±	2.207	239.0	±	6.218	382.1	±	1.680
Gln	61.51	±	1.084	79.74	±	3.095	19.99	±	0.246	222.5	±	1.727	14.51	±	3.970	32.43	±	3.071	115.0	±	0.575
Ser	115.5	±	1.665	109.4	±	4.514	42.31	±	0.466	90.48	±	0.844	9.173	±	2.230	115.6	±	5.191	117.6	±	0.099
Asp	62.16	±	0.890	53.95	±	1.110	15.10	±	0.724	17.75	±	1.110	4.259	±	1.019	179.8	±	5.490	79.73	±	0.009
Glu	15.03	±	0.037	6.690	±	0.124	8.911	±	0.376	16.85	±	0.249	1.420	±	0.406	44.02	±	1.558	18.62	±	0.057
Thr	8.717	±	0.161	22.29	±	0.723	6.196	±	0.092	13.45	±	0.112	1.429	±	0.112	23.77	±	0.656	9.015	±	0.059
Pro+β-Ala	1041	±	9.942	232.8	±	4.433	623.5	±	3.247	572.3	±	26.40	67.80	±	12.230	109.4	±	3.386	450.8	±	1.581
Gly	15.45	±	0.226	10.82	±	0.058	0.000	±	0.000	15.93	±	0.053	1.473	±	0.158	84.80	±	61.28	11.14	±	0.004
GABA	122.3	±	0.584	65.74	±	0.706	46.58	±	0.833	185.5	±	3.803	10.13	±	2.756	286.7	±	6.853	84.87	±	0.110
Ala	92.31	±	0.346	54.41	±	1.420	24.20	±	0.340	46.87	±	1.191	2.447	±	0.289	86.50	±	2.507	69.80	±	0.323
Val	9.021	±	0.067	6.189	±	0.313	2.295	±	0.076	13.24	±	0.025	0.751	±	0.063	11.55	±	0.437	5.512	±	0.099
Met	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	2.742	±	0.063	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000	0.000	±	0.000
Leu	3.927	±	0.013	1.281	±	0.073	1.315	±	0.004	4.257	±	0.081	1.001	±	0.100	10.88	±	0.334	1.160	±	0.139
Ile	2.975	±	0.053	1.416	±	0.131	1.250	±	0.065	3.494	±	0.082	2.566	±	0.214	4.781	±	0.203	1.822	±	0.083
Trp	2.135	±	0.020	14.91	±	0.100	0.000	±	0.000	4.012	±	0.110	0.000	±	0.000	3.552	±	0.386	1.339	±	0.054
Phe	8.698	±	0.140	19.35	±	0.453	2.516	±	0.082	26.29	±	0.375	0.797	±	0.205	16.62	±	1.045	5.091	±	0.074
Lys	6.636	±	0.078	1.522	±	0.036	1.196	±	0.023	8.981	±	0.370	0.000	±	0.000	5.844	±	0.426	0.887	±	0.017
Tyr	4.237	±	0.120	8.393	±	0.122	0.784	±	0.018	22.65	±	0.631	2.881	±	0.004	11.66	±	0.291	1.284	±	0.005
TFAA	2083			1241			891.4			1765			136.3			1346			1395		

表 1-6 続き 野菜の遊離アミノ酸組成表 (mg/100 g)

Food	His	Arg	HYP	Asn	Gln	Ser	Asp	Glu	Thr	Pro+β Ala	Gly	GABA	Ala	BCAA			Met	Trp	AAA		Lys	TFAA
														Val	Leu	Ile			Phe	Tyr		
Arrow head	4.7	199.0	0.0	266.0	10.0	17.0	40.0	8.9	9.9	0.8	0.7	0.9	2.7	1.6	1.7	1.9	0.5	5.1	1.5	1.1	3.0	577
Artichoke	3.4	13.0	0.0	148.0	32.0	4.3	3.3	2.2	3.2	4.8	0.2	11.0	3.1	3.7	0.7	1.8	0.0	2.7	5.0	0.5	0.3	243.2
Asparagus	14.0	35.0	0.0	171.0	59.0	38.0	17.0	17.0	14.0	19.0	5.6	23.0	20.0	27.0	19.0	14.0	2.3	4.8	11.0	4.9	11.0	526.6
Basil	0.3	1.0	0.0	6.4	26.0	1.5	3.8	10.0	2.5	0.6	0.4	2.6	1.6	1.8	0.6	1.2	0.0	0.4	2.5	1.1	0.0	64.3
Belgian shallot	8.1	71.0	0.0	17.0	116.0	2.3	5.0	14.0	4.8	1.7	0.6	1.1	0.5	1.8	3.2	0.9	0.7	9.7	3.7	10.0	3.9	276
Bell pepper	8.7	2.7	0.0	15.0	87.0	5.2	2.4	0.6	3.4	0.6	0.8	7.4	3.1	3.4	1.6	1.9	0.0	0.4	1.8	1.3	0.9	148.2
Bittermelon	5.4	28.0	0.0	5.0	44.0	2.1	1.6	0.7	6.2	1.1	0.4	1.2	0.7	3.0	1.8	1.8	0.0	0.0	4.5	3.4	2.6	113.5
Blue daikon	3.0	2.5	0.0	7.9	66.0	6.0	2.4	2.6	4.7	36.0	0.6	15.0	2.3	6.1	2.7	3.8	0.0	2.4	2.2	1.5	0.5	168.2
Broccoli	7.4	39.0	0.0	35.0	417.0	19.0	9.1	8.2	9.0	24.0	0.9	10.0	9.0	13.0	6.8	7.1	0.8	2.7	11.0	4.5	2.5	636
Brussel sprouts	20.0	63.0	0.7	32.0	253.0	22.0	17.0	2.6	7.1	491.0	3.7	35.0	12.0	18.0	4.4	8.9	0.5	6.4	7.9	2.9	1.8	1009.9
Burdock	11.0	149.0	0.0	121.0	42.0	4.2	3.2	2.1	6.5	97.0	0.8	2.0	1.4	8.2	7.0	13.0	0.0	4.8	15.0	11.0	6.5	505.7
Cabbage	1.3	2.5	0.0	4.8	55.0	1.4	1.5	0.6	1.3	0.8	0.3	8.0	1.7	1.1	0.0	0.6	0.0	0.0	0.3	0.2	0.2	81.6
Carrot	3.5	4.7	0.0	14.0	40.0	7.0	23.0	3.9	6.9	13.0	0.5	27.0	15.0	9.2	1.8	4.9	0.0	2.5	5.4	8.0	0.0	190.3
Cauliflower	9.1	7.5	0.0	35.0	106.0	33.0	13.0	3.2	13.0	53.0	4.3	70.0	46.0	22.0	9.7	9.6	2.5	1.7	5.9	5.1	6.8	456.4
Cauliflower fungus	3.7	16.0	0.7	8.3	48.0	7.7	9.2	6.9	6.1	1.9	1.6	8.3	6.8	3.7	11.0	2.0	4.0	0.0	2.4	0.3	4.0	152.6
Celery	6.7	8.0	0.2	44.0	50.0	9.2	1.8	3.2	9.1	12.0	0.5	4.5	5.6	9.8	4.8	6.5	1.9	7.0	16.0	13.0	1.3	215.1
Cherry tomato	4.8	5.5	0.0	8.7	66.0	7.5	30.0	109.0	4.0	3.4	0.8	25.0	6.3	0.7	2.4	1.5	0.0	1.4	8.7	3.1	2.2	291

表 1-6 続き 野菜の遊離アミノ酸組成表 (mg/100 g)

Food	His	Arg	HYP	Asn	Gln	Ser	Asp	Glu	Thr	Pro+β Ala	Gly	GABA	Ala	BCAA			Met	Trp	AAA		Lys	TFAA
														Val	Leu	Ile			Phe	Tyr		
Chervil	1.5	3.1	0.0	25.0	42.0	7.1	2.7	1.8	4.9	5.8	0.3	6.5	3.6	7.3	3.2	5.2	0.8	3.0	7.7	3.3	2.3	577
Chicoli	1.5	8.4	0.0	20.0	163.0	6.0	1.0	0.9	2.3	5.5	0.4	0.3	1.9	1.6	0.5	2.0	0.0	2.0	2.0	2.0	0.1	243.2
Chinese cabbage	0.4	1.3	0.0	6.1	107.0	5.1	0.8	2.3	1.4	0.6	1.2	0.8	5.8	0.8	0.3	0.7	0.0	0.0	0.3	0.0	0.2	526.6
Chinese chive	1.1	3.5	0.0	7.4	179.0	11.0	4.5	2.3	4.7	4.1	2.1	3.7	9.4	2.9	3.8	2.3	0.4	2.6	4.2	2.2	1.3	64.3
Coriander	3.8	6.6	0.0	54.0	40.0	16.0	3.1	1.6	11.0	14.0	0.5	7.1	3.9	13.0	10.0	10.0	1.7	13.0	16.0	9.5	2.1	276
Cucumber	4.8	4.0	0.0	4.6	33.0	5.7	2.2	0.9	2.3	0.9	4.2	5.9	5.9	1.9	1.9	1.3	0.5	0.0	1.5	2.0	1.0	148.2
Dill	9.0	23	0.0	139	239	33	8.9	4.3	21	25	0.9	20	8.9	28	7.8	21	5.2	23	39	27	3.0	686
Early red	10	107	0.0	25	211	5.4	3.1	12	7.9	4.1	0.8	16	0.7	2.2	5.1	1.4	1.1	9.6	3.6	10	2.9	438.9
Edible chrysanthemum	2.0	6.1	0.0	23	12	9.1	8.6	8.3	4.5	12	0.8	22	5.6	5.6	1.9	3.1	0.0	1.3	6.4	1.7	2.3	136.3
Eggplant	1.9	4.1	0.0	6.7	8.3	1.5	4.1	1.5	1.7	1.7	0.4	45	1.2	2.1	0.8	1.0	0.0	0.0	1.5	1.3	1.6	86.4
Garic	13	255	0.0	2.7	3.1	1.7	3.3	6.0	4.8	6.3	0.7	3.9	2.5	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.0	14	318.8
Garic from Aomori	17	291	0.0	11	19	4.6	5.2	4.2	6.5	6.9	15	0.0	2.2	0.7	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	2.3	12	398.7
Ginger	1.3	4.0	0.0	27	18	21	6.0	1.7	5.7	0.8	1.7	0.9	10	2.9	0.8	1.2	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	104.3
Ginkgo nuts	2.1	38	0.0	4.2	15	3.0	1.4	11	4.2	68	1.5	6.3	11	3.2	1.0	2.2	1.5	1.9	2.3	0.6	0.9	179.3
Green beans	1.1	1.6	0.0	30	28	14	6.3	0.4	5.2	1.8	0.7	10.4	3.4	1.8	1.0	1.5	0.8	0.0	0.9	0.8	0.1	109.8
Green pak choi	2.4	9.8	0.0	7.2	35	6.4	2.0	1.8	4.4	1.8	0.3	2.4	1.1	4.2	1.0	2.0	0.0	2.1	4.5	2.6	0.8	91.8
Green perilla	0.7	1.5	0.0	9.9	6.0	2.3	5.6	4.3	0.7	0.4	0.4	2.5	2.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.6	1.0	1.4	0.4	40.9
Hayatouri	0.5	0.8	0.0	1.1	5.1	0.6	1.1	0.2	0.5	0.2	0.1	3.2	0.4	1.1	2.6	2.1	0.2	0.2	2.8	1.5	0.2	24.5
Hinona	3.7	3.3	0.0	13	41	9.9	4.4	18	7.3	11	0.6	0.0	6.8	6.2	1.1	1.9	0.1	1.7	2.1	3.6	0.7	136.4

表 1-6 続き 野菜の遊離アミノ酸組成表 (mg/100 g)

Food	His	Arg	HYP	Asn	Gln	Ser	Asp	Glu	Thr	Pro+β Ala	Gly	GABA	Ala	BCAA			Met	Trp	AAA		Lys	TFAA
														Val	Leu	Ile			Phe	Tyr		
Horsetail	1.6	61	0.0	5.9	134	8.3	1.8	2.6	1.8	8.8	0.4	6.2	12	2.5	2.0	1.6	0.0	0.2	8.2	1.2	0.3	260.4
Hot peper (Serano dersol)	5.3	14	0.0	148	324	11.2	7.0	2.1	5.2	1.5	0.6	18	1.3	7.5	2.5	3.1	0.0	5.6	9.6	4.3	1.7	572.5
Hot white radish	2.1	2.2	0.0	10	51	5.8	3.1	1.0	5.7	5.1	0.6	9.3	2.2	4.6	0.8	2.5	0.3	1.4	1.3	2.7	0.7	112.4
Japanese honeywort	3.5	6.0	0.3	24	50.5	5.7	2.8	1.0	3.1	0.9	0.2	3.4	1.3	4.5	1.8	3.4	0.8	2.3	6.3	1.8	1.1	124.7
Japanese leek	0.8	1.2	0.0	3.6	34	3.8	1.1	0.3	1.0	0.5	0.4	29	0.4	0.9	1.4	0.8	0.0	1.0	1.6	0.8	0.4	83
Japanese radish	1.3	8.4	0.0	3.6	44	5.6	4.8	4.7	4.2	1.7	1.3	15	8.5	7.2	1.1	4.9	0.0	0.0	0.5	1.3	0.6	118.7
Jerusalem artichoke	6.1	199	0.0	45	101	1.4	6.3	3.1	4.1	0.8	0.4	4.3	2.5	1.8	5.1	3.3	0.0	6.1	9.6	2.1	1.3	403.3
Kintoki carrot	2.1	17	0.1	26	78	10	9.3	2.3	4.7	4.2	0.9	18	15	6.4	3.1	3.1	0.9	0.7	3.9	2.2	0.7	208.6
Kinusaya	2.1	5.2	0.0	80	28	29	4.4	1.0	8.5	4.6	0.8	6.2	7.1	9.7	1.6	4.5	0.0	1.2	3.6	0.2	1.2	198.9
Komatuna	11	52	0.0	14	47	20	15	13	14	21	0.4	13	4.4	12	5.9	7.0	0.0	7.1	6.8	8.8	6.1	278.5
Lemonbalm	0.3	2.8	0.1	21	102	5.7	3.0	9.1	4.9	3.3	0.4	6.6	2.5	5.7	2.7	4.2	0.0	1.2	3.3	2.7	0.8	182.3
Lily bulb	2.0	154	0.0	6.1	41	1.8	7.5	6.5	1.2	13	22	1.6	1.8	1.1	1.0	0.6	0.8	0.8	2.0	0.9	1.7	267.4
Little pumpkin	14	20	0.1	13	78	8.6	26	1.3	5.1	2.8	0.5	35	3.6	2.8	6.0	2.8	2.1	0.0	2.9	5.1	0.7	230.4
Lotusroot	16	157	0.0	211	257	21	8.9	5.4	19	15	3.2	41	44	25	11	15	11	9.6	8.2	34	8.8	921.1
Manganji Amato	16	7.3	0.0	43	111	8.9	3.0	1.6	5.3	1.5	0.6	7.8	1.5	3.0	1.4	2.0	0.0	0.9	2.9	2.8	1.2	221.7
Mint	2.4	1.7	0.0	30	20	12	13	19	5.2	1.7	0.0	18	7.0	3.6	2.5	3.3	0.0	0.0	9.6	1.7	3.6	154.3
Mugwort	2.1	3.2	0.0	24	18	9.4	19	27	3.8	4.8	0.9	3.5	7.0	3.7	2.6	3.7	1.1	0.0	7.0	2.2	2.4	145.4
Mustard green	2.6	20	0.0	15	123	5.3	3.7	3.9	7.0	7.6	0.6	11	3.0	7.5	1.0	3.3	0.5	5.2	9.9	2.0	1.4	233.5
Myoga	0.5	1.5	0.1	2.6	4.2	1.0	0.4	0.2	0.6	14	0.2	0.4	1.0	0.3	0.2	0.3	0.0	0.0	0.3	0.3	0.0	28.1

表 1-6 続き 野菜の遊離アミノ酸組成表 (mg/100 g)

Food	His	Arg	HYP	Asn	Gln	Ser	Asp	Glu	Thr	Pro+β Ala	Gly	GABA	Ala	BCAA			Met	Trp	AAA		Lys	TFAA
														Val	Leu	Ile			Phe	Tyr		
Myoga	0.5	1.5	0.1	2.6	4.2	1.0	0.4	0.2	0.6	14	0.2	0.4	1.0	0.3	0.2	0.3	0.0	0.0	0.3	0.3	0.0	28.1
Nagaimo	2.2	54	0.0	5.1	272	48	7.0	3.3	6.8	0.9	6.3	5.0	15	1.6	0.4	0.9	0.0	0.0	0.7	0.0	1.6	430.8
Nalta jute	6.4	35	0.0	85	63	12	22	3.9	9.4	12	1.4	14	8.7	8.1	2.8	3.4	3.4	6.7	8.9	1.0	3.9	311
Okinawan spinach	3.4	9.4	0.0	34	30	5.9	9.7	2.0	4.6	2.7	0.0	14	2.4	3.7	1.9	2.7	0.0	3.8	5.4	1.7	1.6	138.9
Okra	4.0	34	0.0	64	205	8.5	8.9	1.3	5.3	2.5	1.3	22	6.2	5.9	1.1	2.7	0.0	1.3	2.5	2.6	2.1	381.2
Onion	5.9	49	0.0	8.5	66	7.0	2.4	2.5	34	0.7	0.4	3.3	2.1	0.5	3.0	0.7	0.4	3.0	4.8	3.8	4.4	202.4
Paprika red	3.7	6.4	0.0	31	74	10.7	9.7	1.9	7.3	2.9	0.8	8.1	3.3	4.0	1.9	1.4	0.0	0.0	3.3	1.4	1.4	173.2
Paprika orange	1.9	5.7	0.0	30	75	7.1	5.0	1.3	5.0	3.6	0.7	5.7	1.1	2.5	1.5	1.2	0.0	1.3	3.1	1.3	0.7	153.7
Paprika yellow	1.5	9.6	0.0	31	69	6.8	4.1	0.9	5.0	4.1	0.8	7.5	1.7	3.0	1.5	1.4	0.0	1.2	3.5	1.3	0.7	154.6
Parsley	11	18	3.6	98	231	26	4.8	3.8	22	6.6	0.1	7.1	1.8	14	3.2	7.3	8.1	7.1	33	10	1.4	517.9
Potato	12	31	0.0	58	70	8.6	13	9.3	7.5	11	1.6	36	2.4	18	3.4	4.6	5.0	3.5	11	14	13	332.9
Potherb mustard	4.7	16	0.0	12	31	3.3	8.3	11	4.5	2.9	0.7	0.0	3.0	4.6	1.3	2.7	0.0	1.1	2.9	1.7	3.2	114.9
Propagule	5.0	24	0.0	8.6	3.5	44	16	12	6.9	3.0	3.4	15	5.8	4.2	1.8	2.8	0.8	4.1	3.0	0.8	2.1	166.8
Radish	2.0	3.2	0.0	7.2	24	3.9	3.7	1.9	4.1	1.7	1.1	14	4.1	5.0	1.5	2.2	0.0	0.0	1.6	3.0	2.2	86.4
Rocket salad	1.6	7.1	0.0	7.1	137	9.6	4.9	1.5	5.9	108	0.8	15	5.2	6.6	1.9	3.4	0.2	2.8	3.5	1.3	1.4	324.8
Salad spinach	8.2	11	0.0	14	24	8.0	17	13	6.4	6.4	0.9	8.4	5.8	8.2	8.6	5.8	0.0	2.5	6.9	7.5	2.7	165.3
Satoimo	0.9	1.9	0.0	12	8.9	5.0	5.9	1.8	1.8	0.6	0.4	0.3	1.6	1.8	1.6	1.6	0.0	3.9	2.8	2.4	0.7	55.9

表 1-6 続き 野菜の遊離アミノ酸組成表 (mg/100 g)

Food	His	Arg	HYP	Asn	Gln	Ser	Asp	Glu	Thr	Pro+β Ala	Gly	GABA	Ala	BCAA			Met	Trp	AAA		Lys	TFAA
														Val	Leu	Ile			Phe	Tyr		
Shallot	3.7	26	0.0	3.1	143	4.9	0.7	12	1.4	4.6	0.4	5.1	2.3	0.9	0.5	0.3	0.4	1.7	2.6	2.0	0.7	216.3
Spinach	11	84	0.0	19	84	11	15	13	7.9	7.9	0.8	4.1	3.9	9.8	11	10	0.8	9.6	25	25	5.4	358.2
Sweet potato	1.1	0.6	0.0	6.9	1.4	5.0	10	4.7	4.5	0.8	0.5	0.0	1.6	2.1	0.9	1.4	0.8	0.4	8.3	2.0	0.3	53.3
Table beet	1.4	4.3	0.0	14	444	16	4.9	8.8	4.5	1.8	2.5	13	18	4.8	5.0	8.5	5.4	0.8	3.0	0.3	1.2	562.2
Tomato (Momotaro)	3.7	1.6	0.0	16	100	5.8	8.9	43	4.6	0.9	0.6	19	1.1	0.9	0.8	1.2	0.3	0.6	5.4	0.7	0.9	216
Truffe	11	15	0.0	3.4	46	2.3	1.8	29	23	23	25	7.6	64	57	1.9	20	0.8	6.7	7.3	7.1	5.1	357
Tsudakabu	1.0	1.1	0.0	5.8	23	2.6	1.6	6.1	2.6	1.6	0.4	0.1	2.1	1.1	0.3	0.9	0.1	0.0	0.3	0.5	0.2	51.4
Turmeric	0.3	0.8	0.0	1.0	0.5	0.5	0.2	0.7	0.2	1.0	0.1	0.0	0.5	0.4	0.4	0.3	0.0	0.0	0.3	0.2	0.3	7.7
Turnip rape	18	62	0.0	91	250	17	7.0	14.4	11	142	2.0	26	7.9	21	4.6	7.7	1.0	10	22	5.0	4.0	723.6
Turnip fruit	3.9	6.5	0.0	12	336	5.3	2.8	1.7	7.8	1.8	1.4	15	6.7	7.6	1.9	6.3	0.6	3.2	6.5	4.4	1.1	432.5
Turnip greens	2.1	2.5	0.0	6.7	95	3.2	2.2	2.1	3.1	0.6	0.4	1.4	1.3	3.5	0.6	1.7	0.0	0.6	5.8	0.3	0.5	133.6
Wild turmeric powder	13	105	0.0	102	57	25	20	27	14	5.6	1.9	1.2	17	6.0	3.2	4.1	0.0	11	7.5	7.6	3.4	431.5
Wintermelon	2.1	17	0.3	3.8	187	1.0	1.7	0.6	1.1	0.3	0.3	3.2	0.8	1.9	1.8	4.6	0.0	1.4	4.2	2.4	0.2	235.7
Yellow carrot	0.1	0.5	0.0	3.7	31	1.1	1.0	0.2	0.8	0.7	0.2	8.0	2.2	0.9	0.3	0.9	0.0	0.0	0.5	0.4	0.1	52.6
Zedoary powder	15	23	0.0	223	127	23	27	23	11	12	2.9	1.3	22	6.9	4.2	4.1	0.0	8.1	14	13	3.7	564.2
Zucchini	6.2	6.1	0.2	9.0	31	5.4	5.1	0.9	2.3	2.4	0.5	9.2	3.3	3.0	1.8	2.0	1.0	0.0	2.4	2.7	1.7	96.2

表 1-7 果物の遊離アミノ酸組成表 (mg/100 g)

Food	His	Arg	HYP	Asn	Gln	Ser	Asp	Glu	Thr	Pro+ βAla	Gly	GABA	Ala	BCAA			Met	Trp	AAA		Lys	TFAA
														Val	Leu	Ile			Phe	Tyr		
Akebia	0.8	6.6	0.0	2.5	9.3	0.2	0.5	1.1	0.3	0.3	0.2	1.3	0.5	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0	0.3	1.0	0.1	25.5
Apple (Kogyoku)	0.0	0.0	0.0	20	2.4	0.7	2.6	0.3	0.3	0.1	0.1	0.9	0.3	0.1	0.0	0.6	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0	28.7
Apple (Sanfuji)	0.0	0.0	0.0	3.6	0.8	0.3	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.2	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	6.8
Apple juice	0.0	0.0	0.0	133	0.0	6.6	29	3.8	3.7	1.6	1.0	2.4	5.1	1.4	0.0	4.7	2.2	0.0	0.0	3.5	0.0	198
Apple (Shinano sweet)	0.0	0.0	0.0	21	2.7	0.8	3.0	0.2	0.2	0.1	0.1	0.7	0.2	0.1	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0	29.6
Banana	49	16	0.0	20	75	8.7	2.1	0.2	4.7	5.0	2.4	12	1.5	8.0	13	1.0	0.0	1.4	1.1	1.1	1.9	224.1
Blueberry	0.0	2.1	0.0	1.2	0.0	0.4	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	1.1	0.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	5.7
Chinese quince	0.0	0.0	0.0	1.1	0.4	0.5	0.6	1.9	0.4	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.9	0.0	0.7	0.5	0.3	0.0	7.6
Crane berry	0.0	0.3	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7
Dragon fruits	0.9	11	0.0	2.3	1.0	0.8	0.8	2.6	0.2	13	0.3	0.1	2.2	0.2	0.0	0.3	0.0	0.0	0.9	0.7	0.1	37.4
Dried cape gooseberry	0.6	0.4	0.0	0.9	0.0	1.0	0.8	0.2	0.7	24	0.4	4.1	0.7	0.3	0.3	0.3	0.0	0.0	0.5	0.3	0.0	35.5
Dried date	0.0	0.4	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	17	0.3	1.9	4.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.9
European pear	0.0	0.0	0.0	27	1.7	1.7	1.8	0.5	0.3	7.0	0.0	0.0	0.3	0.3	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	41.6
Feijoa	0.1	0.3	0.0	4.6	2.0	0.4	0.2	0.9	0.3	2.2	1.0	16	5.8	0.3	0.2	0.5	0.0	0.0	0.9	0.3	0.1	36.1
Fig	0.4	0.7	0.0	1.0	0.0	2.6	1.3	0.8	0.5	1.1	0.2	1.3	1.0	0.4	0.0	0.2	0.4	0.0	0.0	0.2	0.0	12.1
Grape fruits (Red)	5.8	18	0.0	20	10	9.6	5.3	2.0	1.4	32	0.9	14	6.2	0.8	0.2	0.3	0.0	0.0	1.3	0.7	0.4	128.9
Grape fruits (White)	3.7	23	0.0	27	7.4	7.6	3.4	1.1	1.2	46	0.7	9.3	3.4	0.6	0.2	0.2	0.0	0.3	0.6	0.3	0.2	136.2
Hassaku	0.7	6.3	0.0	20	14	4.9	4.3	1.1	0.8	35	0.4	9.9	3.1	0.6	0.3	0.2	0.1	0.2	0.5	0.3	0.2	102.9
Iyokan	0.5	58	0.0	27	29	8.1	4.6	0.9	1.6	56	0.6	11	2.8	0.9	0.2	0.2	0.0	0.3	2.4	0.6	0.4	205.1

表 1-7 続き 果物の遊離アミノ酸組成表 (mg/100 g)

Food	His	Arg	HYP	Asn	Gln	Ser	Asp	Glu	Thr	Pro+β Ala	Gly	GABA	Ala	BCAA			Met	Trp	AAA		Lys	TFAA
														Val	Leu	Ile			Phe	Tyr		
Kumquat	0.2	7.1	0.0	14	12	7.5	3.2	0.8	1.0	46	0.6	5.0	2.5	0.3	0.0	0.3	0.0	0.0	0.6	0.2	0.2	101.5
Kiwifruit	3.4	3.0	0.0	1.2	4.7	0.6	2.6	2.4	1.1	0.6	0.6	3.9	0.9	0.4	1.2	0.7	0.0	0.0	0.0	2.1	0.0	29.4
Kyoho grape	1.1	22	0.1	1.9	15	2.1	0.3	0.5	3.1	6.1	0.5	3.4	9.3	1.1	0.8	0.6	0.5	0.0	1.2	1.0	0.1	70.7
Lemon	0.9	2.6	0.1	13	3.1	15	9.0	4.0	1.3	26	0.9	10	8.1	1.5	1.0	0.5	0.3	0.1	1.2	0.6	0.5	99.7
Loquat	0.0	0.0	0.0	3.3	0.8	0.4	0.6	1.2	0.0	0.4	0.1	0.0	0.5	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	7.8
Mandarin orange	4.5	14	0.0	11	9.3	3.9	2.5	0.4	1.3	17	0.7	12	2.2	0.7	0.7	0.5	0.0	0.7	2.1	0.9	0.3	84.7
Mango	1.9	14	0.0	4.3	42	4.0	1.6	1.5	2.8	0.3	0.3	4.1	3.3	1.2	1.3	0.3	0.0	0.5	0.3	0.2	0.4	84.3
Mangosteen (frozen)	1.5	0.5	0.7	2.0	4.9	2.4	3.3	3.7	1.4	2.5	0.7	8.9	16	0.8	0.6	0.6	0.1	0.4	1.1	1.7	0.4	54.2
Melon	1.8	2.2	0.5	3.1	101	8.5	9.2	5.0	2.8	2.1	3.2	20	19	2.2	0.5	0.7	1.2	1.3	2.7	1.1	0.3	188.4
Miracle fruits	1.4	27	11	92	26	9.6	17	14	11	48	0.9	12	3.2	3.3	1.8	1.0	1.7	7.4	0.4	1.0	1.3	291
Muscat	0.7	28	0.0	1.2	1.1	0.7	0.2	0.2	1.3	2.4	0.1	1.4	1.0	0.4	0.5	0.4	0.0	1.2	1.0	0.6	0.0	42.4
Nashi pears	0.2	0.0	0.0	14	1.8	4.0	4.4	0.8	1.0	0.7	0.0	0.0	0.5	1.6	0.4	1.0	0.6	0.0	0.2	0.0	0.0	31.2
Navel orange	3.8	30	0.0	42	9.0	12	8.3	2.2	1.0	120	1.2	13	8.2	1.1	0.5	0.4	0.0	0.4	1.4	0.8	1.0	256.3
Oroblanco	0.8	39	0.0	43	12	11	7.2	1.0	2.7	27	0.8	6.8	4.8	0.7	0.2	0.2	0.0	3.0	3.2	1.5	0.2	165.1

表 1-7 続き 果物の遊離アミノ酸組成表 (mg/100 g)

Food	His	Arg	HYP	Asn	Gln	Ser	Asp	Glu	Thr	Pro+β Ala	Gly	GABA	Ala	BCAA			Met	Trp	AAA		Lys	TFAA
														Val	Leu	Ile			Phe	Tyr		
Passion fruit	0.6	0.9	0.0	1.1	2.6	5.5	0.6	0.3	0.0	21	0.2	0.9	0.8	0.3	0.0	0.6	0.0	0.0	1.1	0.3	0.0	36.8
Pawpaw	0.0	0.0	0.5	2.5	1.1	3.2	0.0	2.6	0.0	3.4	2.9	19	13	1.4	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	52.8
Pineapple	2.3	1.7	0.0	11	28	6.1	1.5	1.0	0.8	0.5	1.0	2.5	2.4	1.0	0.4	0.9	1.2	0.8	1.3	0.9	1.4	66.7
Pomegranate	0.3	0.8	0.0	1.0	82	1.3	0.4	0.4	0.2	0.3	0.2	1.1	0.3	0.4	0.0	0.4	0.3	0.3	0.0	0.3	0.0	90
Pomegranate juice	6.8	3.1	0.0	140	99	47	4.6	3.6	49	186	3.4	49	33	8.2	10	6.2	1.6	0.0	4.1	3.1	0.9	658.6
Pomelo	3.6	6.3	0.0	4.8	2.9	4.4	2.0	1.3	0.7	72	0.0	4.8	2.2	0.3	0.2	0.2	0.0	0.0	0.4	0.1	0.2	106.4
Ponkan	11	23	0.1	38	33	9.5	2.4	2.5	1.6	66	1.2	19	4.2	1.6	0.6	0.5	0.4	0.8	4.3	4.1	1.3	225.1
Prune	0.3	0.1	0.0	40	11	5.4	1.0	0.6	3.0	11	0.4	1.9	7.9	2.1	0.8	1.4	0.0	0.0	4.0	1.2	0.0	92.1
Rambutan(frozen)	4.3	11	0.1	4.8	21	16	3.9	7.0	4.2	2.0	1.0	16	47	0.7	1.5	0.3	0.4	0.7	0.6	1.3	0.5	144.3
Raspberry	0.7	2.6	0.0	11	32	4.0	0.9	2.1	2.6	2.3	0.7	2.2	6.4	1.5	0.3	0.4	0.0	0.6	0.1	0.9	0.1	71.4
Redgooseberry	0.2	4.6	0.0	1.2	37	2.6	0.4	0.7	1.2	4.9	0.2	5.5	3.0	0.5	0.2	0.6	0.0	0.3	0.2	0.3	0.0	63.6
Rhubarb	0.3	2.5	0.0	1.0	21	0.5	0.9	1.8	0.3	0.1	0.0	0.2	0.2	0.6	0.3	0.3	0.0	0.0	0.4	0.4	0.1	30.9
Shiikuwasha	0.1	0.6	0.0	1.5	2.1	1.0	0.6	0.2	0.2	7.8	0.1	1.0	0.2	0.1	0.1	0.3	0.0	0.0	0.1	0.5	0.0	16.5
Star fruits	0.2	0.4	0.2	3.4	4.5	11	2.2	4.5	1.2	1.1	0.2	3.0	1.5	0.6	0.2	0.3	0.0	0.6	0.2	0.2	0.0	35.5
Strawberry	1.3	1.0	0.0	52	38	8.1	5.9	2.9	5.5	0.7	1.2	3.1	13	1.8	0.8	0.7	0.0	3.3	2.6	3.4	0.0	145.3
Sudachi	4.4	8.8	0.0	32	4.7	12	24	6.5	2.8	13	6.4	30	7.7	1.4	1.4	0.6	0.0	0.7	2.7	2.1	0.9	162.1
Watermelon	0.9	14	0.0	1.6	23	2.5	3.6	0.4	0.9	1.3	0.4	2.8	1.1	0.9	0.4	1.5	0.0	0.7	2.1	0.3	0.4	58.8
Yuzu	1.1	5.6	0.0	50	17	12	11	2.7	1.1	52	0.8	8.8	6.2	0.6	0.2	0.2	0.0	0.3	0.8	0.2	0.1	170.7

表 1-8 10 種類の食素材における遊離アミノ酸分析値と加水分解後のアミノ酸総量との比較 (mg/100 g)

Food	His	Arg	HYP	Asn	Gln	Ser	Asp	Glu	Thr	Pro+β Ala	Gly	GABA	Ala	BCAA			Met	Trp	AAA		Lys	TFAA	Ratio [§]
														Val	Leu	Ile			Phe	Tyr			
Asparagus	14	35	0	171	59	38	17	17	14	19	5.6	23	20	27	19	14	2.3	4.8	11	4.9	11	526.6	25.6
Asparagus †	44	120	-	-	-	120	430	340	82	88 ‡	96	-	110	110	74	130	31	26	74	59	120	2054	
Broccoli	7.4	39	0	35	417	19	9.1	8.2	9	24	0.9	10	9	13	6.8	7.1	0.8	2.7	11	4.5	2.5	636	18.9
Broccoli †	100	260	-	-	-	180	390	710	140	140 ‡	140	-	210	190	130	210	60	46	140	94	220	3360	
Carrot	3.5	4.7	0	14	40	7	23	3.9	6.9	13	0.5	27	15	9.2	1.8	4.9	0	2.5	5.4	8	0	190.3	29.4
Carrot †	14	37	-	-	-	31	98	140	28	24 ‡	25	-	57	35	25	37	9.5	8.8	25	17	36	647.3	
Eggplant	1.9	4.1	0	6.7	8.3	1.5	4.1	1.5	1.7	1.7	0.4	45	1.2	2.1	0.8	1	0	0	1.5	1.3	1.6	86.4	10.5
Eggplant †	24	58	-	-	-	36	140	150	34	35 ‡	34	-	38	44	33	52	11	11	38	25	56	819	
Garic	13	255	0	2.7	3.1	1.7	3.3	6.0	4.8	6.3	0.7	3.9	2.5	0.9	0	0	0	0	0.9	0	14	318.8	7.3
Garlic †	86	1000	-	-	-	170	420	1000	140	99 ‡	160	-	140	180	110	220	62	68	160	120	240	4375	
Komatuna	11	52	0	14	47	20	15	13	14	21	0.4	13	4.4	12	5.9	7	0	7.1	6.8	8.8	6.1	278.5	18.8
Komatsuna †	37	100	-	-	-	70	180	240	71	71 ‡	77	-	87	93	65	110	19	33	84	52	93	1482	
Grape fruits (White)	3.7	23	0	27	7.4	7.6	3.4	1.1	1.2	46	0.7	9.3	3.4	0.6	0.2	0.2	0	0.3	0.6	0.3	0.2	136.2	22.5
Grape fruits †	10	93	-	-	-	32	190	56	15	54 ‡	16	-	32	16	19	11	4.5	4.1	12	24	7.5	605.7	
Nashi pears	0.2	0	0	14	1.8	4	4.4	0.8	1	0.7	0	0	0.5	1.6	0.4	1	0.6	0	0.2	0	0	31.2	12.6
Nashi pears †	3.1	3.5	-	-	-	9.5	140	15	7.7	7.4 ‡	5.1	-	11	11	6.6	8.8	3.4	1.4	4.7	2.2	6.3	246.7	
Strawberry	1.3	1	0	52	38	8.1	5.9	2.9	5.5	0.7	1.2	3.1	13	1.8	0.8	0.7	0	3.3	2.6	3.4	0	145.3	19.9
Strawberry †	15	33	-	-	-	31	190	150	27	24 ‡	30	-	43	31	24	42	11	8.2	24	13	33	729.2	

† 文献の値¹⁶⁾

‡ 文献の値は Pro 量のみを示している

§ 文献によるアミノ酸値(加水分解後、遊離アミノ酸含む)と本研究での遊離アミノ酸分析値の比 (%)

第2章 野菜およびきのこ類中の遊離アミノ酸組成表の構築に関する研究

2.1. 緒論

野菜、きのこ類のアミノ酸組成に関する情報には、日本食品標準成分表中のアミノ酸成分表¹の他に、日本栄養・食糧学会のホームページ上に公開されている食品中の23種類程度の遊離アミノ酸データベース²とその根拠となった文献が掲載されている^{3~6}。しかしながら、データベースに掲載されている野菜には、TrpやGABA等のアミノ酸の値が欠落しているものが半数近くある。また、野菜、きのこ共に、主に1970~1990年代の古いデータが掲載されており、現在の精度の高い分析機器によって、アミノ酸組成についての新たな知見が明らかになる可能性がある。

野菜、きのこ類はそれぞれがんや、心疾患等の生活習慣病に関わる疾患との負の相関がみられている⁷。また、野菜、きのこ類にはフラボノイド、カロテノイドなどの生理活性物質（フィトケミカル）が豊富に含まれており、ヒトへの有益な生理作用も確認されている⁸。第1章では、日本国内で広く流通している野菜、果物中の遊離アミノ酸を分析、定量した。本章では、第1章で分析食材の対象外であった野菜を新たにデータベースに含め、また、酸加水分解においてCys同士のジスルフィド結合によってシスチンに変換されるCysや、Orn、Citといったタンパク質を構成しないアミノ酸を分析項目に追加し、さらに食素材の異なる品種間の遊離アミノ酸組成の比較を行い、アミノ酸組成の影響を検討し、食素材における遊離アミノ酸の研究が今後発展するために、参考になりうる資料を作成することを目的に進めた。

2.2. 実験材料及び実験方法

2.2.1. 実験材料

34 種類の野菜と、11 種類のきのこを遊離アミノ酸量の分析試料とした（表 2-1、2-2）。これらの試料は、滋賀県内のスーパーマーケットや、龍谷大学瀬田キャンパス（滋賀県）内の農園、三重県の農園、愛媛県の農園の通信販売で入手した。試料は新鮮な状態で入手した後、水で洗い、皮などを除き、可食部のみにして、重量を測定後、フィルムに包み、フリーザパックに入れて-25 °C で保存した。

2.2.2. 実験方法

食品中の遊離アミノ酸を抽出した試料、アミノ酸標準試料は第 1 章と同様の分析機器、分析試薬を用いて同様の分析手順で行った。抽出試料溶液は NBD-F とあらかじめ誘導体化反応させて、超高速液体クロマトグラフ（UHPLC）にて分析した。

UHPLC による分析条件では、カラムは ZORBAX SB-C18(3.0 × 50 mm, 2.7 μm, L.N. B11175 (Agilent Technologies)) を用いて、移動相は水溶性溶媒、アセトニトリルを含む溶媒の 2 種類（日立ハイテック）、流速は 0.5ml/min、UV-VIS 検出器（470 nm）にて解析を行った。

アミノ酸標準試料は、アミノ酸混合標準液 H 型（2.50 mM）、L-Asn、L-Gln、L-Trp、L-HYP、β-Ala、GABA、L-Cys、L-Orn、L-Cit（和光純薬工業株式会社製）を 0.02 N HCl で希釈し、最終濃度 100~150 μM に調製した。

2.3. 結果および考察

アミノ酸標準試料（100 μM）と賀茂ナスのアミノ酸分析クロマトグラムを図 2-1、

2-2 に示した。アミノ酸標準試料は 10 回連続して分析し、再現性を示した (表 2-3)。

ピーク面積の相対標準偏差は、0.32 (Tyr) ~5.05% (His) の範囲内で得られた。検出限界は 0.8 pmol であった。

野菜、きのこ類に含まれた遊離アミノ酸と植物、菌体におけるアミノ酸の作用

分析された野菜ときのこ類の遊離アミノ酸含量は試料ごとで異なっており、その総量は、野菜では 59.90~4,093 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ で (表 2-4~2-6)、きのこ類では 424.6~12,773 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ までの範囲 (表 2-7) であった。分析した野菜・きのこ類のうち、100g あたり 4,093 μmol のサヤエンドウ、100g あたり 12,773 μmol の乾燥ポルチーニの遊離アミノ酸総量が最も高かった。分析された野菜に多く含まれていた遊離アミノ酸は、Asn、Gln、GABA であり、いずれも日本食品標準成分表中のアミノ酸成分表には含まれていないアミノ酸であった。また、きのこには、Arg、Gln、Glu、Ala が豊富に含まれていた。さらに、野菜と異なって、きのこ類には Orn が相当量含まれていた。きのこ Orn の関連について、直接言及する文献は少ないものの、きのこでは尿素代謝が活発に行われており、特に子実体成長において菌体内で尿素が活発に代謝されて、菌傘に大量の尿素が蓄積されており、また、Arg や Orn の分解・合成もオルニチン回路の酵素 (アルギナーゼ) によって制御されていることが報告されている^{9,10}。本章で分析に供されたきのこ類は Orn 以外のアミノ酸も相当量存在しており、いずれも代謝産物である可能性が示唆された。野菜、きのこ類と生物学上では異なった分類である生物のうち、多く含まれた遊離アミノ酸についてはそれぞれで異なった反面、いずれも HYP、Cys、Met が低レベルでの定量、あるいは

検出限界以下であった。また、野菜において分岐鎖アミノ酸 (BCAA; Val, Leu, Ile) のうち、Val が最も多く含まれており、ほとんどの野菜では 50 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ 以下の量と Asn、GABA 等と比較すると少なかった。しかし、たけのこや、サヤエンドウ、ササゲ豆といった豆類には、Val を中心に BCAA が比較的多く含まれており、特にササゲ豆では、ササゲ全体の中でも豆に BCAA が豊富に含まれていることが明らかとなった。

野菜の品種間の遊離アミノ酸組成の比較

5 種類のナスに含まれる遊離アミノ酸組成では、Asn、GABA 量の差異は認められたものの、共通して Asn、Gln、GABA が豊富に含まれており、遊離アミノ酸総量占める割合も高かった(表 2-5)。また、本章で用いたヨウサイは 5 品種いずれも龍谷大学瀬田キャンパス農園で入手したものであり、栽培環境、収穫時期すべて同じ条件下で行われていた。品種間の比較から、いずれのヨウサイに含まれる遊離アミノ酸総量は同等で、各アミノ酸の組成も似た傾向を示した。その一方で、Asn は、ホワイトナッツサラダ 100g 中 24.98 μmol から、タキイエンサイ 100g 中 59.20 μmol と 2 倍程差があり、ヨウサイの品種間の比較では Asn 量が大きく異なる可能性が示唆された (表 2-6)。

本章では、野菜ときのご中の遊離アミノ酸を分析し、データベース化を目指した。遊離アミノ酸は、食べ物の味に寄与する。遊離状態の Glu はうま味を呈し、高齢者や傷病者の食欲を増強し、栄養摂取量が増えることで QOL を向上する可能性が示されている^{11~13}。グルタミン酸塩のグルタミン酸ナトリウム (MSG) は神経毒性の

潜在的リスクを有するとこれまで議論されてきた。しかし、FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議（JECFA）では、MSG の経口摂取では人に対する毒性が見られず、神経毒性を有することに根拠は見られないと結論付けられた¹⁴ことから、食事から適切な量の摂取であれば、むしろ良好な効果に期待できる可能性があると考えられる。

遊離状態のアミノ酸はヒトを含めた哺乳動物において様々な生理作用をもたらしている。野菜やきのこの等の植物や菌類も同様に、遊離アミノ酸が生体内の活動を調節している。特に植物において、遊離アミノ酸は土壌から根を通して直接吸収されることが明らかとなっている¹⁵。植物中の遊離アミノ酸は、代謝・各組織に貯蔵され、酵素活性、遺伝子発現、浸透圧、ホメオスタシスなどの機能を制御するシグナル伝達分子として活用されている¹⁶。また、Pro、Arg、Glu、GABA は、水分不足状態など、様々な生育環境のストレスに対しての調節に関与している^{17,18}。本研究で分析された食素材中の最も豊富な遊離アミノ酸である Asn は、ミネラル欠乏等の生育環境のストレス下で蓄積され¹⁹、窒素貯蔵と輸送に中心的な役割を果たしている^{20,21}。一方で、きのこの等の菌類中の遊離型アミノ酸の詳細な動態は依然として解明されていない。今後の菌類におけるアミノ酸の生理作用の解明によって、Orn 等、きのこにおいて相当量の含有が判明したアミノ酸についての新たな知見が明らかになると考えられる。

第1章と本章は定量している食材のうち、いくつかは同じ種類の食材を分析している。玉ねぎを例に分析値の比較から、第1章の遊離アミノ酸総量 1422.3 $\mu\text{mol}/100$

g、本章の遊離アミノ酸量 713.4 $\mu\text{mol}/100\text{g}$ と 2 倍程度異なり、Arg、Gln 等の個別のアミノ酸量も 2 倍以上異なっていたものの (図 2-3)、遊離アミノ酸総量に占める個別のアミノ酸の割合には大きな差が見られなかったことから (図 2-4)、分析試料が収穫された時期、生育中の環境、収穫後の食材の環境により、Arg、Gln、Thr など多く含有する遊離アミノ酸量は影響を受ける一方で、組成は大きな影響を受けないと推測される。

2.4. 結論

○野菜

遊離アミノ酸総量：約 60~4,100 $\mu\text{mol}/100\text{g}$

多量のアミノ酸：Asn、Glu、GABA

微量のアミノ酸：HYP、Cys、Met

ヨウサイの品種間の比較 遊離アミノ酸総量は同等。
Asn 以外の各アミノ酸の組成は類似傾向

○きのこ

遊離アミノ酸総量：約 450~12,800 $\mu\text{mol}/100\text{g}$

多量のアミノ酸：Gln、Glu、Arg、Orn

菌類の尿素代謝の代謝産物

微量のアミノ酸： HYP、Cys、Met

2.5. 参考文献

[1] 文部科学省 (2015) 日本食品標準成分表 2015 年版 (七訂)

<http://www.mext.go.jp/a_menu/syokuhinseibun/1365297.htm>

(最終検索日: 2019 年 1 月 5 日)

[2] 社団法人日本栄養・食糧学会 (2013) 食品の遊離アミノ酸含量表

<http://www.jsnfs.or.jp/database/database_aminoacid.html>

(最終検索日: 2019 年 1 月 5 日)

- [3] 南出隆久, 岩田隆, 沖野宏士 (1985) 根切り処理がナメコの鮮度ならびに化学成分に及ぼす影響, 日本食品工業学会誌 32, 413-418.
- [4] 佐藤恵理, 青柳康夫, 菅原龍幸 (1985) キノコ類の遊離アミノ酸組成について, 日本食品工業学会誌 32, 509-521.
- [5] 鈴木忠直. (1981) レタス, ハクサイおよびキュウリの CA 貯蔵中における遊離アミノ酸含量の変化. 食品総合研究所研究報告 38, 46-55.
- [6] 鈴木忠直. (1976) 果実野菜とその加工品の遊離アミノ酸とアミノ酸パターンの類似性について. 食品総合研究所研究報告 31, 42-70.
- [7] 池上幸江, 梅垣敬三, 篠塚和正, 江頭祐嘉合 (2003) 野菜と野菜成分の疾病予防及び生理機能への関与. 栄養学雑誌 61, 275-288.
- [8] 渡邊昌 (2008) Phytochemical の健康影響. 機能栄養学の提唱, 微量栄養素研究 25, 23-31.
- [9] Wagemaker, M. J., Welboren, W., van der Drift, C., Jetten, M. S., Van Griensven, L. J., & den Camp, H. J. O. (2005) The ornithine cycle enzyme arginase from *Agaricus bisporus* and its role in urea accumulation in fruit bodies. *Biochim Biophys Acta* 1681, 107-115.
- [10] Wagemaker, M. J., Eastwood, D. C., Van der Drift, C., Jetten, M. S., Burton, K., Van Griensven, L. J., & den Camp, H. J. O. (2006) Expression of the urease gene of *Agaricus bisporus*: a tool for studying fruit body formation and post-harvest

- development. *Appl Microbiol Biotechnol* 71, 486-492.
- [11] Bellisle, F., Monneuse, M. O., Chabert, M., Larue-Achagiotis, C., Lanteaume, M. T., & Louis-Sylvestre, J. (1991) Monosodium glutamate as a palatability enhancer in the European diet. *Physiol Behav* 49, 869-873.
- [12] Toyama, K., Tomoe, M., Inoue, Y., Sanbe, A., & Yamamoto, S. (2008) A possible application of monosodium glutamate to nutritional care for elderly people. *Biol Pharm Bull* 31, 1852-1854.
- [13] Yamamoto, S., Tomoe, M., Toyama, K., Kawai, M., & Uneyama, H. (2009) Can dietary supplementation of monosodium glutamate improve the health of the elderly?. *Am J Clin Nutr* 90, 844-849.
- [14] Walker, R., & Lupien, J. R. (2000) The safety evaluation of monosodium glutamate. *J Nutr* 130, 1049-1052.
- [15] Nasholm, T., Kielland, K., & Ganeteg, U. (2009) Uptake of organic nitrogen by plants. *New Phytol* 182, 31-48.
- [16] Rai, V. K. (2002) Role of Amino Acids in Plant Responses to Stresses. *Biol Plant* 45, 481-487.
- [17] Ashrafa, M., & Harrisb, P. J. C. (2004) Potential biochemical indicators of salinity tolerance in plants. *Plant Sci* 166, 3-16.
- [18] Galili, G., & Hofgen, R. (2002) Metabolic engineering of amino acids and storage proteins in plants. *Metab Eng* 4, 3-11.

- [19] Keutgen, A. J., & Pawelzik, E. (2008) Quality and nutritional value of strawberry fruit under long term salt stress. *Food Chem* 107, 1413-1420.
- [20] Lea, P. J., Sodek, L., Parry, M. A. J., Shewry, P. R., & Halford, N. G. (2007) Asparagine in plants. *Ann Appl Biol* 150, 1-26.
- [21] Postles, J., Curtis, T. Y., Powers, S. J., Elmore, J. S., Mottram, D. S., & Halford, N. G. (2006) Changes in Free Amino Acid Concentration in Rye Grain in Response to Nitrogen and Sulfur Availability, and Expression Analysis of Genes Involved in Asparagine Metabolism. *Front Plant Sci* 7, 1-11.

2.6. 第2章図表

表 2-1 遊離アミノ酸分析に使用した野菜の一覧

食品名	学名
エンドウマメ	<i>Pisum sativum</i>
ツタンカーメンエンドウマメ	<i>Pisum sativum</i>
オクラ(八代オクラ)	<i>Abelmoschus esculentus</i>
西洋かぼちゃ	<i>Cucurbita maxima</i>
日本かぼちゃ	<i>Cucurbita moschata</i>
きゅうり	<i>Cucumis sativus</i>
コリンキー	unknown
ササゲ	<i>Vigna unguiculata</i>
ササゲ(豆のみ)	<i>Vigna unguiculata</i>
サニーレタス	<i>Lactuca sativa var. crispata</i>
サヤエンドウ	<i>Pisum sativum</i>
食用菊/ 延命楽	<i>Chrysanthemum morifolium</i>
食用菊/ キンカラマツ	<i>Chrysanthemum morifolium</i>
ソラマメ	<i>Vicia faba</i>
タケノコ	<i>Phyllostachys heterocycla</i>
玉ねぎ	<i>Allium cepa</i>
赤玉ねぎ	<i>Allium cepa</i>
ナス/ ベイナス	<i>Solanum melongena</i>
ナス/ 賀茂ナス	<i>Solanum melongena</i>
ナス/ 京小ナス	<i>Solanum melongena</i>
ナス/ 丸ナス	<i>Solanum melongena</i>
ナス/ ゼブラナス	<i>Solanum melongena</i>
ハツカダイコン	<i>Raphanus sativus</i>
葉にんじん/ 根	<i>Daucus carota</i>
葉にんじん/ 葉	<i>Daucus carota</i>
パプリカ	<i>Capsicum annum</i>
ほうれんそう(オカメ)	<i>Spinacia olerace</i>
ミニトマト	<i>Solanum lycopersicum</i>
ヨウサイ/ ウェンツェー	<i>Ipomoea aquatica</i>
ヨウサイ/ エンツァイ	<i>Ipomoea aquatica</i>
ヨウサイ/ タキエンツァイ	<i>Ipomoea aquatica</i>
ヨウサイ/ ナッツサラダ	<i>Ipomoea aquatica</i>
ヨウサイ/ ホワイトナッツサラダ	<i>Ipomoea aquatica</i>
ルバーブ	<i>Rheum rhabarbarum</i>

表 2-2 遊離アミノ酸分析に使用したきのこの一覧

食品名	学名
エノキダケ	<i>Flammulina velutipes</i>
エリンギ	<i>Pleurotus eryngii</i>
キクラゲ	<i>Auricularia auricula-judae</i>
しいたけ	<i>Lentinula edodes</i>
ボルチーニ茸(乾燥)	<i>Boletus edulis</i>
タンバシメジ	<i>Hypsizygus marmoreus</i>
ブナシメジ	<i>Hypsizygus marmoreus</i>
ホンジメジ	<i>Lyophyllum shimeji</i>
マイタケ	<i>Grifola frondosa</i>
マッシュルーム/ ブラウン	<i>Agaricus bisporus</i>
マッシュルーム/ ホワイト	<i>Agaricus bisporus</i>

表 2-3 アミノ酸標準試料の再現性

Amino acid	Peak Area				Elution time (min)			
	Means	±	SE	%RSD	Means	±	SE	%RSD
His	107839	±	1724	5.05	0.784	±	0.001	0.290
Arg	100894	±	1427	4.47	0.909	±	0.004	1.250
HYP	113930	±	589	1.64	1.715	±	0.004	0.740
Asn	34137	±	497	4.61	2.003	±	0.001	0.216
Gln	50739	±	470	2.93	2.158	±	0.002	0.224
Cit	79837	±	342	1.36	2.250	±	0.001	0.166
Ser	53349	±	478	2.83	2.331	±	0.002	0.301
Asp	48268	±	530	3.47	2.760	±	0.001	0.156
Glu	51824	±	418	2.55	2.927	±	0.001	0.101
Thr	107560	±	300	0.88	3.073	±	0.001	0.094
Pro+β-Ala	106552	±	302	0.90	3.156	±	0.001	0.132
Gly	90638	±	637	2.22	3.254	±	0.002	0.166
GABA	62614	±	510	2.57	3.551	±	0.002	0.141
Ala	53683	±	593	3.49	3.817	±	0.001	0.124
Val	78636	±	237	0.95	5.465	±	0.002	0.139
Met	61485	±	95	0.49	5.612	±	0.001	0.080
Leu	68875	±	316	1.45	6.363	±	0.002	0.099
Ile	84374	±	233	0.87	6.519	±	0.003	0.140
Trp	69741	±	295	1.34	6.820	±	0.002	0.078
Orn	74663	±	277	1.17	6.864	±	0.002	0.089
Phe	80193	±	134	0.53	6.947	±	0.002	0.069
Lys	79550	±	210	0.83	7.026	±	0.001	0.063
Cys	82425	±	178	0.68	7.226	±	0.001	0.029
Tyr	61109	±	62	0.32	7.450	±	0.001	0.031

1) アミノ酸標準試料は 10 回連続分析し、平均値と標準誤差を求めた

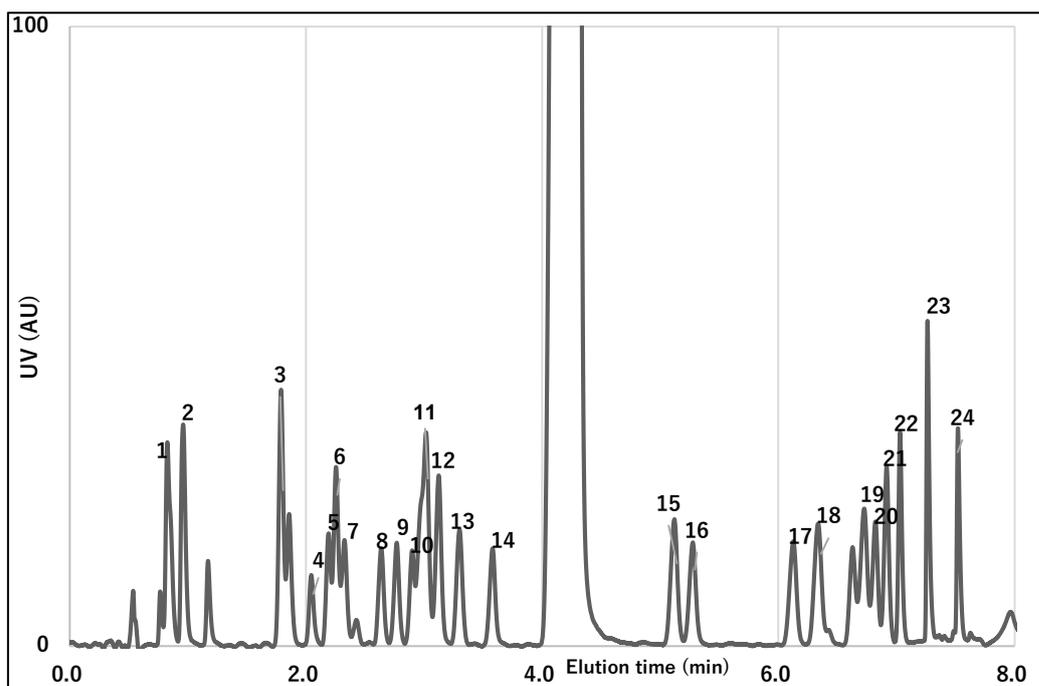


図 2-1 HPLC クロマトグラム (100 $\mu\text{mol/l}$ NBD-アミノ酸標準試料)

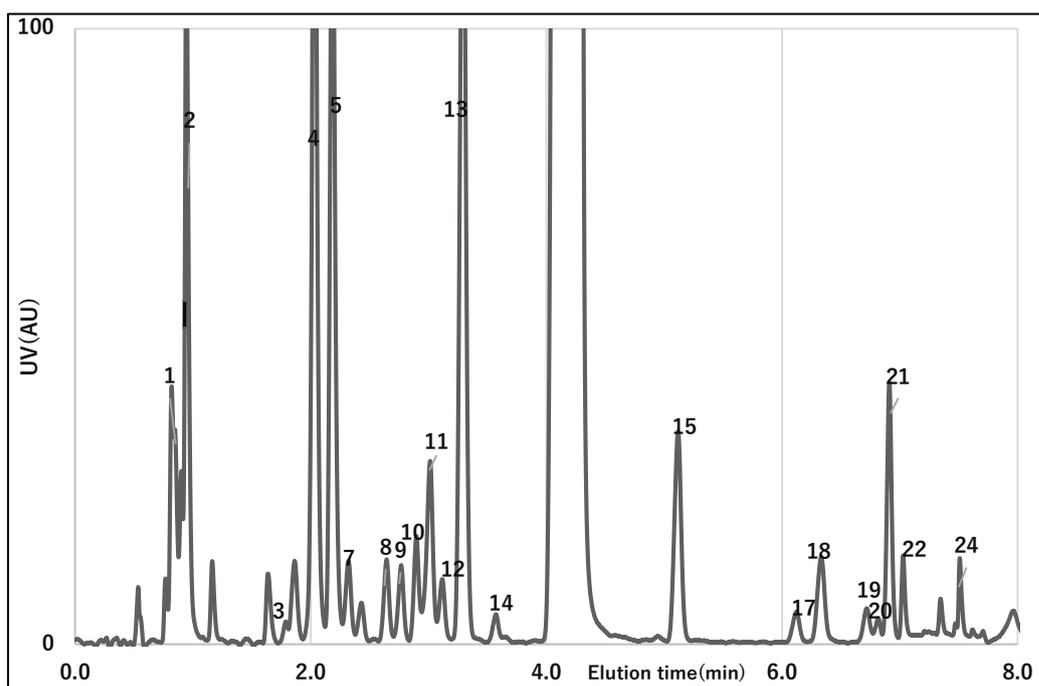


図 2-2 HPLC クロマトグラム (賀茂ナス試料)

1: His, 2: Arg, 3: HYP, 4: Asn, 5: Gln, 6: Cit, 7: Ser, 8: Asp, 9: Glu, 10: Thr, 11: Pro + β -Ala, 12: Gly, 13: GABA, 14: Ala, 15: Val, 16: Met, 17: Leu, 18: Ile, 19: Trp, 20: Orn, 21: Phe, 22: Lys, 23: Cys, 24: Tyr

表 2-4 野菜の遊離アミノ酸組成表 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	エンドウマメ		ツタンカーメンエンドウマメ		オクラ(八代オクラ)		西洋かぼちゃ		日本かぼちゃ		きゅうり		コリンキー	
His	49.61	± 9.239	28.71	± 1.118	39.50	± 0.977	74.06	± 1.997	57.78	± 1.118	15.48	± 0.430	77.19	± 4.327
Arg	1304	± 77.94	703.6	± 38.32	86.12	± 2.473	37.90	± 10.38	15.37	± 1.592	22.74	± 2.227	26.60	± 3.459
HYP	nd		nd		nd		1.134	± 0.000	nd		nd		nd	
Asn	291.0	± 60.56	171.5	± 12.55	1480	± 40.59	82.25	± 2.595	1025	± 37.80	56.92	± 1.159	162.1	± 16.04
Gln	688.1	± 50.39	546.0	± 60.41	908.0	± 2.846	90.75	± 6.974	367.3	± 14.21	775.9	± 103.4	281.9	± 35.30
Cit	nd		nd		nd		nd		nd		92.50	± 9.709	nd	
Ser	153.8	± 11.01	118.1	± 9.087	129.1	± 3.901	63.67	± 3.586	231.2	± 15.89	95.50	± 6.940	90.86	± 9.239
Asp	161.4	± 10.26	53.84	± 7.253	46.51	± 0.000	192.5	± 15.57	118.9	± 5.924	34.65	± 2.677	179.7	± 17.70
Glu	257.0	± 18.73	233.9	± 4.070	105.3	± 5.084	97.70	± 4.456	95.33	± 14.87	23.04	± 1.660	21.50	± 2.688
Thr	407.0	± 30.14	239.9	± 11.59	42.67	± 1.133	23.66	± 2.029	46.92	± 2.309	25.12	± 1.270	44.80	± 5.556
Pro+β-Ala	14.21	± 0.639	28.73	± 5.658	18.15	± 0.806	14.37	± 1.468	59.87	± 1.693	10.23	± 0.833	15.03	± 1.776
Gly	35.94	± 2.387	26.26	± 0.778	22.59	± 0.228	8.521	± 0.167	34.47	± 1.265	51.39	± 4.553	9.774	± 1.110
GABA	105.8	± 7.170	40.19	± 1.837	79.61	± 11.49	112.2	± 10.17	82.02	± 3.727	26.25	± 2.289	70.72	± 6.325
Ala	253.4	± 27.27	351.5	± 5.481	53.62	± 3.453	43.40	± 1.337	181.8	± 9.326	38.91	± 1.752	50.15	± 4.890
Val	159.4	± 9.839	155.4	± 3.191	35.36	± 2.323	14.99	± 1.734	55.74	± 2.064	16.64	± 0.810	56.93	± 5.973
Met	12.49	± 0.862	4.772	± 0.170	nd		7.215	± 1.251	26.21	± 1.322	9.768	± 1.217	20.58	± 2.241
Leu	37.07	± 2.496	32.55	± 2.118	21.44	± 0.000	40.01	± 1.073	42.37	± 5.847	16.78	± 1.237	54.94	± 6.000
Ile	45.71	± 2.607	50.40	± 0.830	13.34	± 0.802	15.85	± 2.566	28.14	± 0.981	11.65	± 0.828	35.20	± 3.677
Trp	3.819	± 0.777	4.433	± 0.697	16.61	± 0.042	4.827	± 0.255	20.78	± 1.077	3.288	± 0.245	5.034	± 0.615
Orn	2.935	± 0.371	2.347	± 0.009	nd		nd		nd		nd		nd	
Phe	26.63	± 2.330	9.983	± 0.101	44.37	± 0.510	29.65	± 1.843	30.89	± 1.656	11.19	± 1.100	41.53	± 4.733
Lys	28.73	± 3.061	17.24	± 0.540	4.880	± 0.641	2.929	± 0.313	1.216	± 0.000	4.902	± 0.613	14.80	± 2.154
Cys	1.588	± 0.085	1.596	± 0.055	0.442	± 0.312	0.476	± 0.000	nd		nd		nd	
Tyr	49.61	± 9.239	12.50	± 0.283	23.56	± 0.980	34.79	± 4.246	54.89	± 3.071	11.82	± 0.514	44.66	± 5.257
TFAA	4061		2833		3171		992.8		2576		1355		1304	

平均値 ± 標準誤差 (n = 3)

TFAA: Total free amino acids, nd: not detected

表 2-4 続き 野菜の遊離アミノ酸組成表 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	ササゲ		ササゲ(豆のみ)		サニーレタス		サヤエンドウ		延命楽		キンカラマツ	
His	38.08	± 6.123	163.6	± 4.632	5.156	± 0.869	54.13	± 4.181	9.415	± 1.225	13.44	± 3.137
Arg	38.20	± 7.142	162.4	± 3.910	3.886	± 0.713	70.30	± 12.99	17.23	± 3.145	32.75	± 7.504
HYP	nd		nd		nd		nd		nd		nd	
Asn	613.0	± 30.48	392.6	± 25.88	66.51	± 3.632	1257	± 61.92	128.1	± 7.235	408.1	± 116.0
Gln	551.4	± 28.61	248.4	± 8.960	75.38	± 19.93	890.1	± 7.863	596.7	± 51.47	469.3	± 111.9
Cit	nd		nd		nd		nd		nd		nd	
Ser	73.27	± 2.145	72.32	± 1.861	15.26	± 1.598	444.1	± 24.78	61.87	± 4.289	53.32	± 14.24
Asp	46.51	± 0.000	46.51	± 0.000	25.65	± 5.210	114.5	± 0.625	115.3	± 11.64	76.64	± 14.90
Glu	46.48	± 1.804	265.7	± 7.392	55.36	± 7.402	84.87	± 6.466	143.7	± 9.575	98.70	± 19.51
Thr	45.86	± 0.463	90.39	± 1.414	17.16	± 2.357	355.7	± 2.423	55.44	± 3.696	58.42	± 15.05
Pro+ β -Ala	18.17	± 0.047	67.29	± 3.878	17.60	± 3.627	42.94	± 8.260	24.09	± 1.438	103.1	± 17.66
Gly	6.967	± 0.301	16.37	± 0.785	1.667	± 0.438	34.17	± 2.539	7.871	± 0.686	6.604	± 3.816
GABA	34.20	± 1.668	15.39	± 1.526	18.62	± 1.857	84.76	± 3.756	nd		0.831	± 0.831
Ala	31.80	± 4.071	125.9	± 3.136	15.58	± 0.859	387.7	± 10.44	33.81	± 3.291	17.69	± 5.758
Val	41.82	± 1.037	120.0	± 4.047	7.744	± 1.064	140.8	± 4.633	23.73	± 2.163	26.74	± 6.647
Met	8.761	± 0.393	25.52	± 0.461	nd		8.843	± 0.528	nd		nd	
Leu	21.44	± 0.000	21.44	± 0.000	5.720	± 0.779	25.58	± 1.322	nd		5.079	± 2.957
Ile	23.29	± 0.467	74.98	± 2.901	7.629	± 0.479	57.76	± 6.047	6.451	± 0.718	14.58	± 5.230
Trp	3.813	± 0.470	18.24	± 1.499	0.400	± 0.027	nd		nd		3.274	± 1.375
Orn	nd		3.388	± 0.124	0.187	± 0.016	nd		nd		nd	
Phe	20.45	± 0.577	58.47	± 0.536	8.305	± 1.395	15.80	± 0.034	4.035	± 0.349	21.30	± 5.560
Lys	7.725	± 0.576	17.80	± 0.988	2.424	± 0.248	13.65	± 2.164	4.164	± 0.705	0.456	± 0.456
Cys	nd		2.286	± 0.136	nd		1.260	± 0.069	nd		0.647	± 0.373
Tyr	18.83	± 1.493	72.12	± 2.174	3.389	± 0.560	9.671	± 0.020	nd		4.630	± 1.658
TFAA	1690		2081		353.6		4093		1231		1416	

平均値 ± 標準誤差 (n = 3)

TFAA: Total free amino acids, nd: not detected

表 2-4 続き 野菜の遊離アミノ酸組成表 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	ソラマメ		タケノコ		玉ねぎ		赤玉ねぎ	
His	126.6	± 23.90	36.11	± 2.543	16.06	± 4.234	8.394	± 0.674
Arg	654.7	± 54.74	52.10	± 5.874	83.60	± 5.363	53.49	± 4.528
HYP	nd		nd		nd		nd	
Asn	945.0	± 66.41	995.7	± 151.2	79.14	± 8.421	87.73	± 4.638
Gln	154.1	± 4.755	368.6	± 68.51	157.3	± 10.06	286.2	± 19.35
Cit	2.675	± 1.693	nd		nd		nd	
Ser	142.1	± 9.879	232.7	± 42.35	15.97	± 1.216	24.37	± 1.356
Asp	146.2	± 13.99	101.7	± 10.36	15.3	± 1.811	16.42	± 0.921
Glu	181.6	± 11.21	63.96	± 6.861	29.89	± 1.902	29.09	± 1.110
Thr	143.3	± 14.71	103.1	± 13.78	135.9	± 9.568	95.39	± 5.964
Pro+β-Ala	36.50	± 2.915	132.6	± 26.76	4.231	± 0.167	6.233	± 0.567
Gly	31.17	± 1.757	32.78	± 4.574	4.777	± 0.204	3.875	± 0.332
GABA	226.6	± 16.13	75.83	± 12.81	4.982	± 0.523	2.740	± 0.237
Ala	654.5	± 64.95	128.9	± 31.91	14.66	± 1.369	22.93	± 1.376
Val	79.84	± 2.213	140.8	± 26.69	19.74	± 1.286	19.77	± 0.994
Met	1.700	± 0.558	44.02	± 5.688	nd		nd	
Leu	27.39	± 0.715	110.6	± 11.53	28.89	± 1.684	31.60	± 1.652
Ile	25.34	± 0.754	88.01	± 12.15	15.14	± 0.701	13.66	± 1.315
Trp	32.18	± 2.075	39.60	± 2.042	9.720	± 1.496	6.809	± 0.757
Orn	nd		nd		nd		nd	
Phe	11.60	± 0.318	55.34	± 5.782	21.26	± 1.237	20.46	± 1.604
Lys	60.26	± 0.730	23.13	± 2.955	25.19	± 3.425	27.54	± 2.864
Cys	1.153	± 0.126	1.128	± 0.142	nd		nd	
Tyr	60.24	± 3.935	361.9	± 32.95	31.61	± 1.768	20.01	± 0.273
TFAA	3745		3189		713.4		776.7	

平均値 ± 標準誤差 (n = 3)

TFAA: Total free amino acids, nd: not detected

表 2-4 続き 野菜の遊離アミノ酸組成表 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	ハツカダイコン			葉にんじん/ 葉			葉にんじん/ 根			パプリカ			ほうれんそう(オカメ)			ミニトマト			ルパープ		
His	70.19	±	12.28	0.665	±	0.470	7.221	±	0.163	10.68	±	1.84	nd			13.39	±	5.620	0.598	±	0.226
Arg	33.05	±	7.199	1.141	±	0.807	0.485	±	0.343	44.01	±	2.39	0.372	±	0.372	19.27	±	5.129	1.391	±	0.452
HYP	1.762	±	1.205	nd			nd			0.320	±	0.261	2.259	±	1.311	nd			nd		
Asn	60.09	±	13.23	2.948	±	0.458	17.41	±	1.325	473.1	±	45.43	26.24	±	1.131	166.6	±	71.70	7.210	±	1.421
Gln	438.7	±	77.95	16.13	±	5.610	55.48	±	6.236	255.8	±	23.08	35.31	±	9.173	472.9	±	214.5	16.42	±	1.526
Cit	nd			nd			nd			nd			nd			nd			nd		
Ser	60.98	±	12.41	11.83	±	0.405	24.09	±	1.003	99.13	±	12.57	24.18	±	1.985	48.00	±	16.45	3.174	±	0.397
Asp	5.169	±	1.378	18.45	±	4.924	51.98	±	3.635	83.82	±	15.04	48.59	±	3.460	81.52	±	41.2	4.756	±	0.497
Glu	27.80	±	3.028	14.09	±	0.914	59.27	±	5.786	36.91	±	4.401	85.43	±	7.502	687.4	±	290.4	10.90	±	1.067
Thr	58.36	±	11.07	7.677	±	0.336	24.43	±	2.651	36.70	±	7.325	9.409	±	1.653	24.85	±	7.489	1.149	±	0.366
Pro+β-Ala	17.98	±	3.882	1.222	±	0.096	8.544	±	1.058	19.20	±	3.532	4.336	±	0.561	22.29	±	1.618	0.704	±	0.231
Gly	40.21	±	7.198	0.286	±	0.202	2.966	±	0.239	17.28	±	5.297	1.165	±	0.681	7.274	±	2.767	nd		
GABA	9.175	±	1.978	40.13	±	6.319	40.40	±	1.376	36.21	±	4.637	22.75	±	1.147	93.59	±	55.17	7.235	±	0.310
Ala	39.58	±	6.501	9.717	±	2.299	49.69	±	4.370	21.45	±	2.529	21.94	±	2.911	37.04	±	16.65	2.866	±	0.252
Val	50.55	±	10.05	5.450	±	0.333	21.05	±	2.243	40.05	±	7.500	4.754	±	1.102	8.005	±	3.296	nd		
Met	0.461	±	0.461	nd			nd			4.971	±	0.580	nd			3.382	±	1.150	nd		
Leu	15.18	±	2.881	1.852	±	0.413	5.699	±	0.683	15.50	±	1.354	3.405	±	0.362	19.01	±	6.342	0.160	±	0.160
Ile	29.32	±	5.613	2.252	±	0.407	10.44	±	1.489	9.440	±	0.669	nd			7.223	±	2.122	nd		
Trp	11.58	±	1.086	nd			nd			nd			nd			1.438	±	4.390	nd		
Orn	3.120	±	0.643	nd			nd			nd			nd			nd			nd		
Phe	15.76	±	2.987	2.879	±	0.040	5.631	±	0.047	9.360	±	0.673	3.291	±	0.610	27.81	±	6.499	nd		
Lys	9.518	±	1.765	1.134	±	0.802	4.007	±	0.486	4.736	±	2.777	nd			8.565	±	4.092	nd		
Cys	2.105	±	0.142	nd			nd			25.03	±	5.240	109.3	±	0.000	7.715	±	0.878	nd		
Tyr	16.45	±	3.433	2.195	±	0.367	4.417	±	0.317	11.63	±	0.219	12.14	±	1.411	11.72	±	2.100	3.353	±	0.684
TFAA	1017			140.1			393.2			1259			420.8			1769			59.90		

平均値 ± 標準誤差 (n = 3)

TFAA: Total free amino acids, nd: not detected

表 2-5 ナスの種類別遊離アミノ酸組成表 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	ペイナス		賀茂ナス		京小ナス		丸ナス		ゼブラナス	
His	31.46	± 8.565	39.41	± 3.139	88.56	± 4.134	15.98	± 2.025	30.67	± 1.806
Arg	26.41	± 1.750	80.53	± 8.906	76.24	± 2.669	16.53	± 4.350	90.20	± 8.215
HYP	nd		2.386	± 0.125	nd		nd		nd	
Asn	355.4	± 28.42	472.1	± 63.92	992.8	± 29.96	98.11	± 19.69	152.0	± 10.40
Gln	206.0	± 22.98	269.1	± 36.24	130.6	± 7.851	89.43	± 13.80	204.1	± 10.87
Cit	nd									
Ser	10.26	± 0.677	25.77	± 2.991	45.42	± 2.354	10.78	± 1.583	18.25	± 0.891
Asp	29.51	± 2.832	21.19	± 0.597	60.67	± 3.534	21.88	± 2.575	25.66	± 4.704
Glu	20.54	± 1.197	20.41	± 0.961	32.95	± 2.064	17.63	± 2.032	16.21	± 1.467
Thr	23.64	± 1.108	33.09	± 3.141	62.48	± 0.968	18.51	± 2.113	20.87	± 1.140
Pro+β-Ala	12.98	± 0.407	17.22	± 1.132	30.29	± 1.987	9.240	± 1.061	18.50	± 2.429
Gly	4.403	± 0.265	9.574	± 0.550	7.413	± 0.306	4.307	± 0.463	7.901	± 0.476
GABA	86.84	± 7.584	221.5	± 18.10	74.70	± 3.888	184.2	± 15.42	83.94	± 6.821
Ala	3.619	± 0.614	6.567	± 0.482	9.470	± 0.887	5.975	± 0.901	8.224	± 1.059
Val	21.67	± 0.835	45.94	± 2.538	61.48	± 0.896	20.98	± 2.597	35.03	± 1.740
Met	nd									
Leu	4.738	± 0.545	6.691	± 0.134	10.81	± 0.493	3.824	± 0.900	16.46	± 1.966
Ile	12.46	± 0.639	20.22	± 1.233	27.80	± 0.593	11.12	± 1.615	23.61	± 1.435
Trp	4.056	± 0.645	7.870	± 1.805	14.45	± 1.306	2.713	± 0.182	4.411	± 0.285
Orn	1.772	± 0.130	7.206	± 2.170	5.766	± 0.577	1.460	± 0.072	9.496	± 1.016
Phe	17.34	± 0.356	37.74	± 1.647	97.05	± 2.003	12.98	± 1.540	18.10	± 1.283
Lys	12.77	± 1.369	10.92	± 0.899	30.36	± 1.895	8.691	± 1.686	9.977	± 1.494
Cys	nd		nd		1.626	± 0.000	nd		nd	
Tyr	8.541	± 0.919	11.25	± 1.104	31.58	± 0.765	7.867	± 1.100	9.702	± 0.373
TFAA	894.4		1367		1893		563.1		803.3	

平均値 ± 標準誤差 (n = 3)

TFAA: Total free amino acids, nd: not detected

表 2-6 ヨウサイの品種別遊離アミノ酸組成表 (μmol/100 g)

	ウエンツエー		エンツアイ		タキエンサイ		ナッツサラダ		ホワイトナッツサラダ	
His	2.006	± 0.177	1.836	± 0.183	2.816	± 0.242	2.873	± 0.480	2.017	± 0.295
Arg	1.448	± 0.147	1.681	± 0.000	1.312	± 0.219	2.062	± 0.247	1.818	± 0.267
HYP	nd		nd		nd		nd		nd	
Asn	34.20	± 1.905	46.11	± 9.086	59.20	± 4.740	58.44	± 9.931	24.98	± 1.384
Gln	12.58	± 0.618	8.925	± 1.421	12.88	± 1.221	9.393	± 1.649	16.72	± 0.851
Cit	nd		nd		nd		nd		nd	
Ser	13.78	± 0.800	10.77	± 0.444	12.64	± 1.198	15.93	± 2.728	13.43	± 0.718
Asp	54.73	± 5.704	69.58	± 15.48	62.69	± 8.993	55.90	± 11.68	40.60	± 1.627
Glu	75.47	± 7.259	69.09	± 15.17	67.19	± 8.783	71.79	± 15.21	66.33	± 2.208
Thr	10.11	± 0.642	7.541	± 0.779	9.192	± 0.914	14.43	± 2.071	9.007	± 0.743
Pro+β-Ala	5.126	± 0.264	4.643	± 0.319	4.805	± 0.123	5.048	± 0.633	4.207	± 0.621
Gly	4.064	± 0.683	1.583	± 0.421	2.240	± 0.000	1.763	± 0.043	1.919	± 0.000
GABA	19.63	± 1.342	18.88	± 2.799	26.05	± 2.506	22.12	± 4.714	15.14	± 0.916
Ala	16.83	± 1.519	18.03	± 3.847	17.80	± 2.663	19.20	± 4.908	10.24	± 0.529
Val	2.515	± 0.286	2.201	± 0.197	2.796	± 0.271	3.262	± 0.365	2.617	± 0.194
Met	nd		nd		nd		nd		nd	
Leu	2.073	± 0.016	1.683	± 0.108	1.154	± 0.347	1.938	± 0.000	1.903	± 0.197
Ile	3.741	± 0.363	5.653	± 0.159	6.000	± 0.389	6.591	± 0.829	6.480	± 0.294
Trp	1.656	± 0.286	nd		nd		nd		nd	
Orn	nd		nd		nd		nd		nd	
Phe	5.028	± 0.263	3.110	± 0.314	3.052	± 0.373	3.588	± 0.625	3.953	± 0.262
Lys	2.072	± 0.200	2.697	± 0.023	2.202	± 0.297	2.294	± 0.270	2.087	± 0.116
Cys	nd		nd		nd		nd		nd	
Tyr	3.769	± 0.251	2.654	± 0.189	3.200	± 0.822	2.534	± 0.213	3.850	± 0.903
TFAA	270.8		276.7		297.2		299.1		227.3	

平均値 ± 標準誤差 (n = 3)

TFAA: Total free amino acids, nd: not detected

表 2-7 きのこの遊離アミノ酸組成表 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	タンパシメジ		ブナシメジ		ホンシメジ		マイタケ		マッシュルーム/ ブラウン		マッシュルーム/ ホワイト	
His	99.70	± 5.005	29.38	± 7.477	178.5	± 10.14	41.05	± 2.678	43.63	± 2.660	133.7	± 3.481
Arg	311.2	± 10.49	149.8	± 8.816	410.6	± 18.82	47.35	± 2.468	90.49	± 2.751	99.80	± 4.613
HYP	nd		2.095	± 1.236	nd		0.312	± 0.312	1.150	± 0.734	1.847	± 1.173
Asn	113.0	± 2.854	290.9	± 31.47	44.37	± 3.853	16.44	± 1.439	80.17	± 3.270	178.1	± 9.544
Gln	283.2	± 17.75	149.8	± 10.74	755.9	± 55.49	119.2	± 9.674	322.7	± 12.09	802.7	± 41.74
Cit	nd		nd		nd		nd		nd		nd	
Ser	184.2	± 7.715	60.76	± 4.634	93.53	± 8.260	35.49	± 3.123	101.5	± 3.719	182.6	± 8.610
Asp	7.738	± 0.887	6.673	± 0.615	25.04	± 0.899	11.71	± 0.468	204.5	± 8.970	210.3	± 13.68
Glu	62.48	± 7.219	222.9	± 21.88	125.7	± 4.428	75.59	± 4.980	299.3	± 13.01	372.5	± 29.14
Thr	121.2	± 5.029	66.86	± 4.540	113.4	± 8.527	42.18	± 3.339	131.5	± 5.477	206.8	± 8.645
Pro+β-Ala	84.83	± 2.042	24.26	± 1.547	87.90	± 6.650	17.79	± 2.266	97.13	± 3.355	127.2	± 4.381
Gly	141.4	± 8.039	53.36	± 3.844	155.5	± 6.678	21.90	± 1.938	88.39	± 3.428	163.2	± 10.44
GABA	98.47	± 7.632	nd		46.12	± 1.717	0.467	± 0.467	59.07	± 2.680	140.9	± 20.12
Ala	123.5	± 9.437	86.72	± 8.508	185.9	± 6.480	92.20	± 6.107	240.8	± 9.665	598.3	± 50.35
Val	85.08	± 5.763	33.90	± 3.485	66.50	± 3.585	21.51	± 1.703	94.70	± 3.492	151.4	± 8.963
Met	15.67	± 0.605	nd		10.53	± 1.111	nd		5.684	± 0.260	8.567	± 0.423
Leu	96.53	± 6.645	39.65	± 4.621	63.38	± 3.125	8.217	± 0.811	93.28	± 3.860	144.5	± 10.15
Ile	46.80	± 2.982	18.91	± 1.756	31.56	± 1.551	11.55	± 0.373	46.45	± 1.692	83.98	± 5.490
Trp	nd		nd		nd		nd		nd		32.86	± 1.011
Orn	242.2	± 25.80	156.3	± 20.96	274.4	± 13.80	62.71	± 1.961	110.1	± 8.370	98.03	± 15.28
Phe	103.1	± 3.677	38.54	± 2.916	70.26	± 4.225	22.54	± 0.784	100.2	± 3.305	118.4	± 4.251
Lys	18.78	± 3.628	12.80	± 1.983	22.34	± 1.081	7.209	± 0.438	25.74	± 2.020	44.98	± 7.770
Cys	4.687	± 0.720	nd		nd		nd		nd		nd	
Tyr	75.12	± 4.388	24.48	± 1.605	39.86	± 1.959	24.42	± 1.461	65.53	± 2.636	50.22	± 2.619
TFAA	2319		1468		2801		679.8		2302		3951	

平均値 ± 標準誤差 (n = 3)

TFAA: Total free amino acids, nd: not detected

表 2-7 きのこの遊離アミノ酸組成表 (μmol/100 g) (表 2-7 続き)

	エノキダケ		エリンギ		キクラゲ		シイタケ		ポルチーニ茸(乾燥)	
His	118.2	± 3.371	80.38	± 3.689	9.663	± 1.963	123.7	± 5.593	527.7	± 54.46
Arg	114.0	± 3.030	302.6	± 13.05	57.94	± 13.16	226.4	± 12.59	724.1	± 35.73
HYP	19.80	± 1.552	13.52	± 0.789	nd		nd		244.2	± 43.95
Asn	101.7	± 2.697	106.5	± 3.763	72.10	± 12.47	87.64	± 3.504	1277	± 142.8
Gln	414.9	± 11.71	382.9	± 15.61	68.81	± 14.11	1237	± 83.49	629.6	± 72.69
Cit	nd		nd		nd		nd		nd	
Ser	78.06	± 2.904	151.8	± 3.506	14.09	± 2.211	97.06	± 4.664	1499	± 83.72
Asp	19.19	± 3.483	37.37	± 9.767	27.32	± 6.626	187.3	± 15.24	325.5	± 230.1
Glu	95.03	± 3.556	190.1	± 16.83	26.04	± 3.239	180.1	± 13.53	462.6	± 84.50
Thr	113.1	± 4.342	145.7	± 4.064	11.01	± 1.400	169.8	± 10.55	694.9	± 26.45
Pro+β-Ala	68.92	± 3.138	64.84	± 1.564	2.392	± 0.317	71.66	± 1.074	396.4	± 42.30
Gly	123.0	± 2.055	129.2	± 10.84	8.306	± 1.602	255.7	± 15.22	1222	± 144.0
GABA	183.9	± 5.589	35.12	± 0.667	32.61	± 8.053	80.73	± 4.854	1378	± 91.32
Ala	252.6	± 5.196	507.6	± 61.07	43.95	± 11.21	113.7	± 6.708	2088	± 148.1
Val	95.39	± 1.620	103.8	± 6.616	4.240	± 2.007	128.8	± 7.157	262.2	± 40.33
Met	5.320	± 0.205	4.674	± 0.199	nd		3.345	± 1.156	346.9	± 99.25
Leu	115.6	± 5.381	144.0	± 21.41	8.475	± 3.134	80.65	± 4.762	65.07	± 0.218
Ile	60.88	± 1.216	75.18	± 6.733	3.667	± 2.126	51.86	± 2.891	92.72	± 23.11
Trp	20.72	± 0.598	14.15	± 0.772	nd		nd		103.6	± 18.91
Orn	85.33	± 2.289	199.2	± 29.78	23.93	± 8.903	156.0	± 14.37	66.86	± 11.24
Phe	217.3	± 5.183	73.40	± 1.900	nd		58.04	± 2.473	123.4	± 23.30
Lys	27.24	± 1.790	52.82	± 9.439	6.433	± 3.884	49.39	± 5.580	96.48	± 7.537
Cys	nd		1.773	± 0.293	nd		0.566	± 0.190	8.504	± 6.013
Tyr	142.8	± 6.058	76.28	± 2.503	3.627	± 0.616	12.55	± 2.442	136.9	± 17.97
TFAA	2473		2893		424.6		3372		12773	

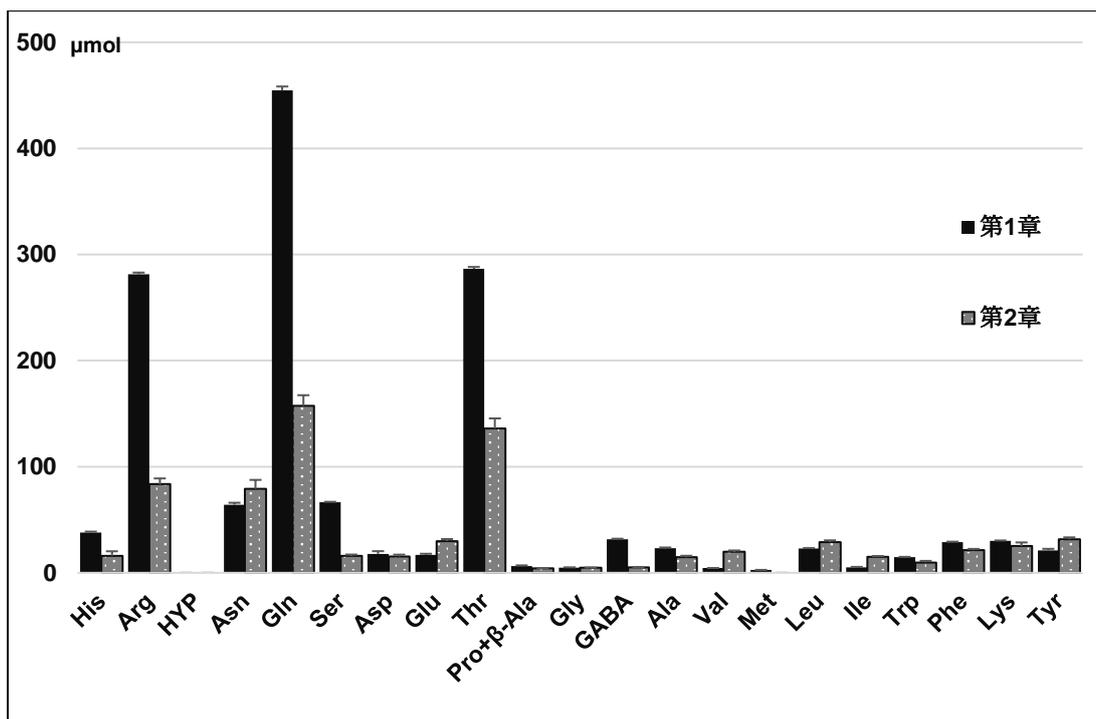


図 2-3 玉ねぎ 100 g 中の遊離アミノ酸量 (第 1 章、第 2 章の値の比較)

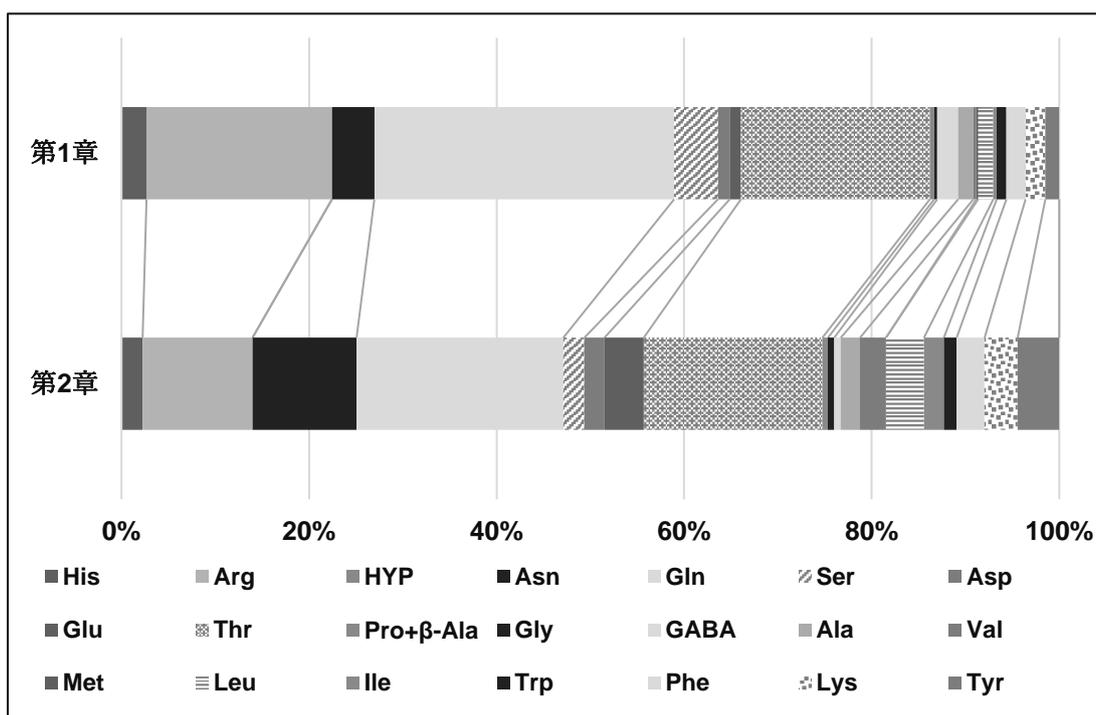


図 2-4 玉ねぎ中遊離アミノ酸総量に占める個別遊離アミノ酸量 (第 1 章、第 2 章の値の比較)

第3章 果物中の遊離アミノ酸組成表の構築に関する研究

3.1. 緒論

遊離アミノ酸は香気成分の前駆体であり、イチゴなどの果実の成熟過程における果物特有の香りの合成に関わっている^{1~3}。

イチゴやバナナなどの果物は、ビタミンやミネラルといった栄養素を豊富に含んでいる^{4~6}。また、果物には栄養素以外の成分としていわゆるフィトケミカルも多く含まれており、果物の適度な摂取が心疾患やガンといった慢性疾患のリスクを低減することがいくつかの研究で報告されている^{7,8}。多くの国の栄養改善プログラムでは、野菜とともに食生活において果物の適切な摂取を推奨している⁹。他のフィトケミカルと同様に、果実に相当量の遊離アミノ酸が含有するのであれば、果物摂取によって遊離アミノ酸のもつ有益な効果が得られる可能性があり、実際に果物におけるGABAの存在も示されている¹⁰。他の食品と同様に、果物中のアミノ酸量に関する情報は、酸加水分解によって得られたアミノ酸¹¹か、日本栄養・食糧学会が公開している遊離アミノ酸データベースがある¹²。果物中の遊離アミノ酸データベースは1970~2000年代に報告された10件程度の文献をまとめたものであり、文献によってそれぞれAsn、Gln、Trp、Pro、GABAなど、分析対象に含まれていないアミノ酸がある¹²。本研究では、新たな食素材中遊離アミノ酸データベースの構築を目指しており、果物に限れば、これまで50種類以上の食材をデータベースにしてきた。本章では、第1章から構築してきた果実の遊離アミノ酸データベースをより充実にするため、分析対象とする果物、アミノ酸を追加し、新たにデータベースに含めると共に、果物の品種間、成熟による遊離アミノ酸動態の変化の解明を目的とした。

3.2. 実験材料及び実験方法

3.2.1. 実験材料

本研究では、14種類の果物を遊離アミノ酸量の分析試料とした（表 3-1）。これらの試料は、滋賀県内のスーパーマーケットや、三重県の農園で入手した。イチジクは未熟状態（未熟果）、過熟状態（過熟果）ともに三重県の農園で生育している同一の果樹から採取された。新鮮な果物を水で洗い、皮、種を除き、可食部のみにして、重量を測定後、5～10 g の範囲内で試料を切り分けてフィルムに包み、フリーザパックに入れて-25 °C で保存した。

3.2.2. 実験方法

3.2.2.1 試料中の遊離アミノ酸の抽出方法

食品を解剖用ハサミで細かく刻み、抽出溶媒 100mM HEPES-Na 緩衝液（pH7.0）を、試料の水分に応じて、試料重量の 1.0～3.0 倍量加えてホモジナイザー、Tissue-Tearor（Biospec 社）ですり潰し、遠心分離（10000 rpm・40 min・4 °C）して、上清に 60%過塩素酸を添加して一定量のタンパク質を除いた。Bradford 法によるタンパク定量後、タンパク質の残存量に応じて Centricon 10（Millipore 社製）で限外ろ過を行った。

3.2.2.2 遊離アミノ酸の分析・定量

食品中の遊離アミノ酸を抽出した試料、アミノ酸標準試料は第 1 章と同様の分析機器、分析試薬を用いて同様の分析手順で行った。抽出試料溶液は NBD-F とあらかじめ誘導体化反応させて、超高速液体クロマトグラフ（UHPLC）にて分析した。

UHPLC による分析条件では、カラムは ZORBAX SB-C18(3.0 × 50 mm, 2.7 μm, L.N. B11175 (Agilent Technologies)) を用いて、移動相は水溶性溶媒、アセトニトリルを含む溶媒の 2 種類（日立ハイテック）、流速は 0.5 ml/min、分析試料の液量は 10 μL、

検出は UV-VIS 検出器 (470 nm) にて解析を行った。

アミノ酸標準試料は、アミノ酸混合標準液 H 型 (2.50 mM)、L-Asn、L-Gln、L-Trp、L-HYP、 β -Ala、GABA、L-Orn、L-Cit (和光純薬工業株式会社製) を 0.02 N HCl で希釈し、最終濃度 50~150 μ M に調製し作成した。

イチジクの未熟果、過熟果に含まれる遊離アミノ酸量は、F 検定後、等分散が仮定されたアミノ酸には Student の t 検定を、不等分散と仮定されたアミノ酸には Welch の t 検定にて有意差を求めた。

3.3. 結果および考察

アミノ酸標準試料を 10 回連続して分析し、再現性を示した (表 3-2)。ピーク面積の相対標準偏差は、0.46 (Cys) ~6.82% (Ala) の範囲内で得られた。検出限界は 0.8 μ mol であった。果物はそれぞれ 3 回抽出・分析を繰り返し行い、その平均と標準誤差を求めた。アミノ酸標準試料およびアンズ (ゴールドコット) のクロマトグラムを図 3-1 および 3-2 に示した。全ての NBD-アミノ酸は、Pro と β -Ala を除いて 8 分程度の分析サイクルで分離・溶出された。

果物から特に多く検出された遊離アミノ酸

14 種類の果実の遊離アミノ酸含量は表 3-3 に示した。遊離アミノ酸総量は、100g あたりビワの 48.9 μ mol からアンズ (ゴールドコット) の 2,160 μ mol までの範囲であった。今回分析した多くの果実に Asn が豊富に含まれていた。一方、HYP、Cys、Met は、分析したすべての果実において微量での存在だった。バナナは、他の果実では 15 μ mol/100g 以下と微量であった His が 228.2 μ mol/100g と豊富に含まれていた。

品種間の遊離アミノ酸組成の差異

2 種類の品種のアンズ (ゴールドコット、ハーコット) は、遊離アミノ酸組成では相違がみられた。ゴールドコットには、ハーコットよりも多くの遊離アミノ酸が

含まれており、特に Ala がハーコットより 5 倍多く含まれていた。

熟成過程の遊離アミノ酸組成の変化

同一の果樹から採取されたイチジクの未熟果、過熟果の比較では、未熟果は過熟果よりも遊離アミノ酸総量が 4 倍近く多く含まれており、過熟果よりも未熟果中に 13 種類のアミノ酸が有意に多く含有していた ($p < 0.05$)。しかしながら、Gln、Glu は過熟果の方が未熟果よりも有意に多く含まれていることが判明した ($p < 0.05$) (図 3-3)。果実の熟度と遊離アミノ酸量の関連について、トマトを例にすると、成熟に伴っての遊離アミノ酸量の変化は文献によって異なった傾向を示しており、一方の文献では、初期段階では果実に Gln が最も多く含まれており、成熟に伴って Gln や GABA が遊離アミノ酸総量に占める割合が減少し、反対に Glu が増加する傾向を示していた¹³。もう一方の研究では、成熟に伴い Gln が増大し、Glu が減少すると異なった報告があり¹⁴、同じトマトであっても生育環境、特に土壌の有機成分の組成によって成熟に伴って増減する遊離アミノ酸は異なると考えられている¹⁵。また、初期段階において遊離アミノ酸総量のうち Asn が最も多く占めるパイナップルでは、成熟に伴い Asn も 3 倍程度増大し、その他分析された 6 種類のアミノ酸量はほとんど変化していなかった¹⁶。イチジクとパイナップルはトマトと異なり、果実の成熟、追熟に伴って呼吸量が増大しない非クライマクテリック果実に分類されており、エチレンによる影響をほとんど受けない¹⁷。また、パイナップルは、成熟後も一部追熟されることが知られていることから¹⁶、熟成機構の異なる果実との単純比較はできないものの、いずれの型、生育環境下であっても果実に含まれる特定の遊離アミノ酸が、成熟に伴って大きく増大し、成長における重要な役割を果たしている可能性が示唆された。しかしながら、本研究では適熟状態の果実中の遊離アミノ酸を分析していないため、今後成熟段階ごとに遊離アミノ酸量をモニタリングし、組成の

変化をみていく必要がある。

果物等の植物において、遊離アミノ酸は栄養源として代謝や貯蔵され、酵素活性、遺伝子発現、酸化還元、ホメオスタシスなどの植物体を調節するシグナル伝達分子として利用されている¹⁸。イチゴに豊富に存在した Gln は、代謝、輸送、シグナル伝達及びストレス応答に関与する遺伝子発現を誘導するシグナル分子としての機能を有している¹⁹。

GABA および Pro は、生育過程でのミネラル欠乏等の様々なストレス状況に応答し、植物の生体内の調節に関与している^{20,21}。本研究において、果実中の遊離アミノ酸総量および個々のアミノ酸組成は、収穫時期、品種、土壌等の環境に影響を受けたものと考えられる。今後は生育環境が遊離アミノ酸に与える影響を詳細に検討していく必要がある。

3.4. 結論

遊離アミノ酸総量： 約 50~2,200 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$

多量のアミノ酸：Asn、Pro+ β Ala、微量のアミノ酸：HYP、Cys、Met

果物の種類によって多様な遊離アミノ酸組成を示した

○バナナ：His の相当量含有 ○アンズ：Asn の相当量含有

アンズの品種間では、Ala 等の一部のアミノ酸量の差が見られた

イチジクの熟成段階における遊離アミノ酸組成

未熟果、過熟果間の遊離アミノ酸組成は大きく異なっていた

全体的に未熟果において、アミノ酸量が多い傾向にあった

Glu、Gln；過熟果の方が多く含まれていた

3.5. 参考文献

- [1] Perez, A. G., Rios, J. J., Sanz, C., & Olias, J. M. (1992) Aroma components and free amino acids in strawberry variety Chandler during ripening. *J Agr Food Chem* 40, 2232-2235.
- [2] Wyllie, S. G., & Fellman, J. K. (2000) Formation of Volatile Branched Chain Esters in Bananas (*Musa sapientum L.*). *J Agr Food Chem* 48, 3493-3496.
- [3] Pérez, A. G., Olias, R., Luaces, P., Sanz, C. (2002) Biosynthesis of Strawberry Aroma Compounds through Amino Acid Metabolism. *J Agr Food Chem* 50, 4037-4042.
- [4] Giampieri, F., Alvarez-Suarez, J. M., & Battino, M. (2014) Strawberry and human health: Effects beyond antioxidant activity. *J Agr Food Chem* 62, 3867-3876.
- [5] Giampieri, F., Tulipani, S., Alvarez-Suarez, J. M., Quiles, J. L., Mezzetti, B., Battino, M. (2012) The strawberry: composition, nutritional quality, and impact on human health. *Nutrition* 28, 9-19.
- [6] Kumar, K. P. S., Bhowmik, D. (2012) Traditional and medicinal uses of banana. *J Pharm Phytochem* 1,51-63.
- [7] Liu, R. H. (2003) Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals. *Am J Clin Nutr* 78, 517-520.
- [8] Liu, R. H. (2013) Dietary bioactive compounds and their health implications. *J Food Sci* 78 Suppl 1, 18-25.
- [9] Slavin, J. L., Lloyd, B. (2012) Health benefits of fruits and vegetables. *Adv Nutr* 3, 506-516.
- [10] 清水 孝敏, 澤井 祐子 (2008) 各種果実飲料に含まれる γ -アミノ酪酸 (GABA) の濃度と保存安定性. 日本食品保蔵科学会誌 34, 145-149.

- [11] 文部科学省 (2015) 日本食品標準成分表 2015 年版 (七訂)
<http://www.mext.go.jp/a_menu/syokuhinseibun/1365297.htm>
(最終検索日: 2019 年 1 月 5 日)
- [12] 社団法人日本栄養・食糧学会 (2013) 食品の遊離アミノ酸含量表
<http://www.jsnfs.or.jp/database/database_aminoacid.html>
(最終検索日: 2019 年 1 月 5 日)
- [13] 永田雅靖, 西條了康 (1992) トマト果実の成熟に伴う遊離アミノ酸含有量の変化, とくにグルタミン含有量の変動について. 日本食品工業学会誌 39, 64-67.
- [14] Valle, E. M., Boggio, S. B., & Heldt, H. W. (1998) Free amino acid composition of phloem sap and growing fruit of *Lycopersicon esculentum*. *Plant Cell Physiol* 39, 458-461.
- [15] Pieper, J.R., Barrett, D.M., (2009) Effects of organic and conventional production systems on quality and nutritional parameters of processing tomatoes. *J. Sci. Food Agric* 89, 177-194.
- [16] 塩見慎次郎, 丁野久美, 中村怜之輔 (2004) 成分変化からみたパイナップル果実の追熟性について. 日本食品保蔵科学会誌 30, 231-234.
- [17] Tatsuki, M (2007) Ethylene regulation of fruits ripening and senescence. *Bull Natl Inst Fruit Tree Sci* 6, 11-22.
- [18] Rai, V. K. (2002) Role of Amino Acids in Plant Responses to Stresses. *Biol Plant* 45, 481-487.
- [19] Kan, C. C., Chung, T. Y., Juo, Y. A., & Hsieh, M. H. (2015) Glutamine rapidly induces the expression of key transcription factor genes involved in nitrogen and stress responses in rice roots. *BMC Genomics* 16, 731.

- [20] Keutgen, A. J., & Pawelzik, E. (2008) Quality and nutritional value of strawberry fruit under long term salt stress. *Food Chem* 107, 1413-1420.
- [21] Ashrafa, M., & Harrisb, P. J. C. (2004) Potential biochemical indicators of salinity tolerance in plants. *Plant Sci* 166, 3-16.

3.6. 第3章図表

表 3-1 遊離アミノ酸分析に使用した果物の一覧

食品名	学名
アンズ ゴールドコット	<i>Prunus armeniaca</i>
アンズ ハーコット	<i>Prunus armeniaca</i>
イチゴ アキヒメ	<i>Fragaria × ananassa</i>
イチジク(乾燥)	<i>Ficus carica</i>
イチジク 未熟果	<i>Ficus carica</i>
イチジク 過熟果	<i>Ficus carica</i>
クコ(乾燥)	<i>Lycium chinense</i>
白桃シロップ漬け(缶詰)	<i>Prunus persica</i>
バナナ	<i>Musa spp</i>
バナナ モンキーバナナ	<i>Musa spp</i>
ほおずき	<i>Physalis alkekengi</i>
ビワ	<i>Eriobotrya japonica</i>
マクワウリ	<i>Cucumis melo</i>
みかんシロップ漬け(缶詰)	<i>Citrus unshiu</i>

表 3-2 アミノ酸標準試料の再現性

Three letter code	Peak area		Elution time (min)	
	Means±SE	%RSD	Means ± SE	%RSD
His	60670±1237	6.45	0.804 ± 0.001	0.26
Arg	57213±1100	6.08	0.928 ± 0.003	0.91
HYP	61715± 603	3.09	1.692 ± 0.004	0.73
Asn	20439± 379	5.86	1.940 ± 0.003	0.47
Gln	28527± 349	3.87	2.093 ± 0.001	0.23
Cit	47212± 336	2.25	2.161 ± 0.002	0.33
Ser	31665± 271	2.71	2.226 ± 0.002	0.22
Asp	30304± 447	4.67	2.505 ± 0.001	0.10
Glu	30545± 325	3.36	2.640 ± 0.001	0.16
Thr	27305± 419	4.85	2.773 ± 0.002	0.18
Pro+β-Ala	98012± 326	1.05	2.886 ± 0.002	0.17
Gly	53070± 614	3.66	2.999 ± 0.001	0.13
GABA	37508± 652	5.50	3.220 ± 0.001	0.11
Ala	30429± 656	6.82	3.430 ± 0.001	0.08
Val	43564± 201	1.46	4.942 ± 0.001	0.07
Met	26324± 180	2.16	5.085 ± 0.001	0.04
Leu	37194± 398	3.39	5.941 ± 0.002	0.10
Ile	65445± 184	0.89	6.127 ± 0.001	0.06
Trp	41894± 201	1.51	6.547 ± 0.002	0.09
Orn	45056± 283	1.98	6.620 ± 0.002	0.08
Phe	55173± 152	0.87	6.748 ± 0.002	0.09
Lys	43219± 141	1.03	6.928 ± 0.001	0.05
Cys	43939± 63	0.46	7.223 ± 0.001	0.05
Tyr	30535± 69	0.71	7.482 ± 0.001	0.05

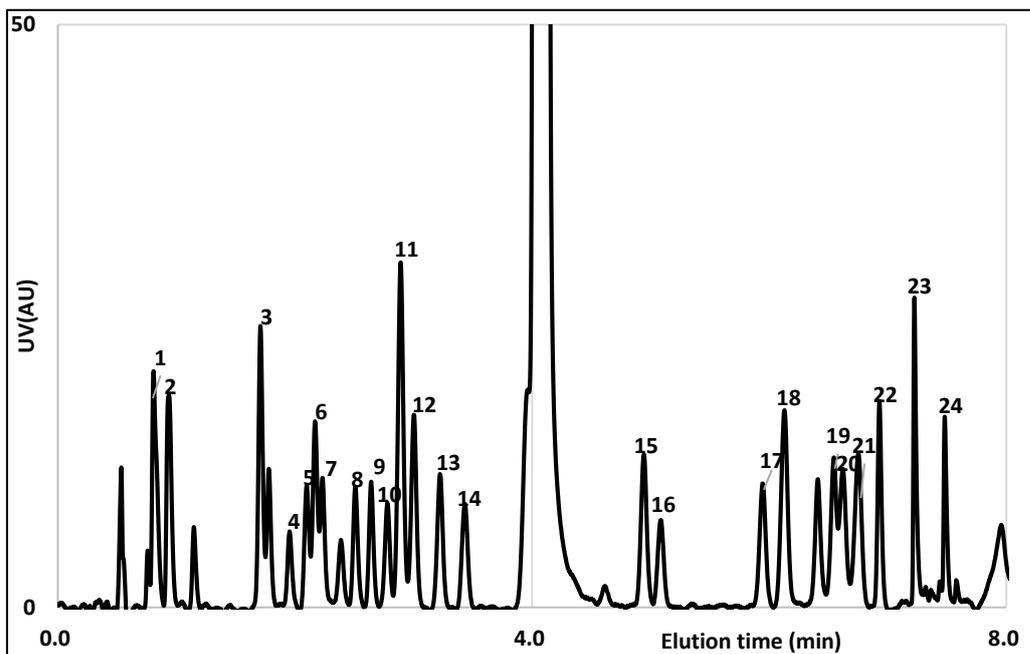


図 3-1 HPLC クロマトグラム (50 $\mu\text{mol/l}$ NBD-アミノ酸標準試料)

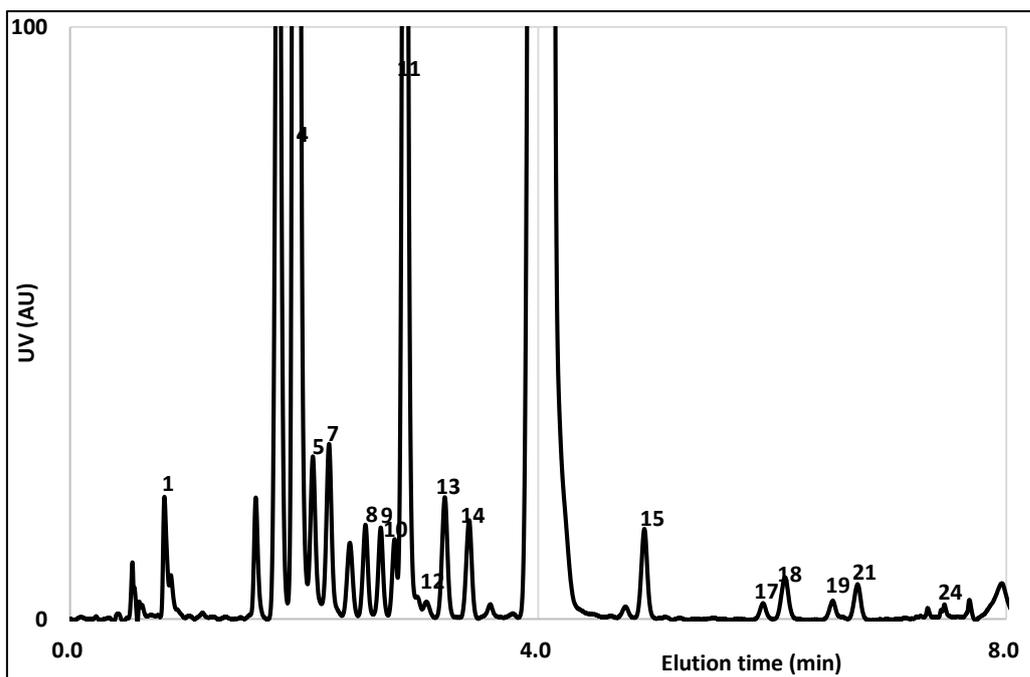


図 3-2 HPLC クロマトグラム (アンズ、ゴールドコット試料)

1: His, 2: Arg, 3: HYP, 4: Asn, 5: Gln, 6: Cit, 7: Ser, 8: Asp, 9: Glu, 10: Thr, 11: Pro + β -Ala, 12: Gly,
 13: GABA, 14: Ala, 15: Val, 16: Met, 17: Leu, 18: Ile, 19: Trp, 20: Orn, 21: Phe, 22: Lys, 23: Cys, 24: Tyr

表 3-3 果物の遊離アミノ酸組成表 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	アンズ ゴールドコット		アンズ ハーコット		イチゴ アキヒメ		イチジク(乾燥)		イチジク 未熟果		イチジク 過熟果		クコ(乾燥)	
His	8.614	± 0.630	4.977	± 0.851	5.225	± 0.653	nd	12.81	± 0.761	14.91	± 2.327	11.65	± 4.978	
Arg	nd		0.414	± 0.273	1.629	± 1.629	5.041	± 1.566	10.34	± 1.301	20.32	± 2.185	59.90	± 15.15
HYP	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
Asn	1861	± 138.8	1450	± 234.6	384.0	± 25.82	42.27	± 13.18	871.7	± 114.4	51.98	± 6.672	555.7	± 119.4
Gln	35.29	± 1.251	47.38	± 11.27	339.4	± 59.27	1.589	± 1.122	36.45	± 2.582	73.15	± 4.964	249.5	± 62.17
Cit	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
Ser	36.89	± 2.720	6.110	± 13.73	46.36	± 12.11	4.275	± 1.441	31.19	± 2.354	13.77	± 1.082	173.0	± 45.86
Asp	26.00	± 1.442	35.34	± 8.244	14.81	± 2.988	nd		45.21	± 3.822	4.548	± 0.502	21.20	± 7.668
Glu	19.89	± 1.693	13.13	± 2.484	20.67	± 5.427	nd		7.565	± 0.961	34.80	± 2.173	15.40	± 5.239
Thr	18.13	± 1.254	27.46	± 5.767	21.97	± 6.714	49.86	± 7.867	nd		9.770	± 0.481	42.70	± 1.419
Pro+β-Ala	74.17	± 4.766	21.92	± 6.363	2.586	± 1.692	246.7	± 62.83	133.6	± 13.24	19.35	± 1.481	1694	± 324.0
Gly	1.765	± 0.439	3.086	± 1.018	11.19	± 3.437	nd		5.761	± 0.349	6.272	± 0.684	nd	
GABA	20.20	± 1.696	24.40	± 5.566	12.82	± 3.133	2.208	± 0.895	41.76	± 3.155	14.48	± 1.462	13.00	± 5.215
Ala	22.96	± 2.367	100.2	± 34.12	59.52	± 15.98	11.81	± 3.873	16.50	± 1.829	29.17	± 2.311	190.5	± 51.44
Val	16.82	± 1.140	18.62	± 3.758	11.85	± 3.569	nd		9.329	± 0.527	5.323	± 0.344	10.72	± 3.328
Met	nd		nd		nd		nd		2.382	± 0.187	nd		nd	
Leu	2.555	± 0.436	3.641	± 1.926	15.34	± 1.230	nd		7.286	± 0.510	3.398	± 0.219	7.310	± 2.968
Ile	7.349	± 0.555	11.53	± 2.226	2.356	± 1.764	nd		5.857	± 0.330	2.947	± 0.154	2.210	± 1.421
Trp	0.487	± 0.319	nd		6.961	± 1.426	nd		3.234	± 0.182	0.407	± 0.106	2.156	± 1.371
Orn	nd		nd		nd		nd		nd		2.367	± 0.296	6.756	± 1.794
Phe	5.807	± 0.428	5.397	± 0.856	4.544	± 2.273	nd		9.041	± 0.390	1.840	± 0.142	1.053	± 0.673
Lys	nd		0.792	± 0.398	nd		nd		2.133	± 0.446	8.982	± 1.332	2.950	± 0.398
Cys	nd		nd		2.967	± 1.348	nd		nd		2.094	± 0.042	0.888	± 0.561
Tyr	2.036	± 0.071	5.447	± 1.334	12.32	± 0.824	2.964	± 0.476	7.667	± 0.316	6.636	± 0.283	4.699	± 0.346
TFAA	2160		1779		976.5		368.2		1260		330.0		3065	

平均値 ± 標準誤差 (n = 3)

TFAA: Total free amino acids, nd: not detected

表 3-3 続き 果物の遊離アミノ酸組成表 (μmol/100 g)

	白桃シロップ漬け(缶詰)		バナナ		モンキーバナナ		ピワ		ホオズキ		マクワウリ		みかんシロップ漬け(缶詰)	
His	2.249	± 0.140	228.2	± 4.850	135.5	± 27.75	0.129	± 0.129	20.72	± 1.806	5.496	± 0.177	12.97	± 4.124
Arg		nd	58.14	± 11.61	48.13	± 9.717		nd	7.562	± 2.162	1.572	± 0.117	33.71	± 3.765
HYP		nd		nd	1.386	± 0.000		nd		nd		nd		nd
Asn	267.0	± 22.20	29.52	± 6.887	93.75	± 16.52	11.88	± 0.246	38.03	± 7.918	19.22	± 0.596	84.55	± 8.756
Gln		nd	7.174	± 1.247	22.30	± 3.550	0.586	± 0.586	117.1	± 40.97	68.46	± 4.234		nd
Cit		nd		nd		nd		nd		nd	6.531	± 0.263		nd
Ser	7.846	± 0.759	65.38	± 15.93	51.64	± 11.94		nd	54.23	± 16.27	38.56	± 0.617	24.89	± 3.654
Asp	4.168	± 1.312	3.763	± 1.884	14.53	± 4.949	7.167	± 1.144	62.97	± 17.81	34.88	± 2.332	5.971	± 1.173
Glu	2.281	± 0.276	2.292	± 1.254	7.391	± 1.923	22.18	± 1.973	121.4	± 35.30	18.86	± 1.247	5.992	± 0.888
Thr	2.226	± 0.190	29.84	± 5.397	29.44	± 6.369		nd	22.34	± 2.228	8.849	± 0.353	5.154	± 0.545
Pro+β-Ala	3.974	± 0.629	31.62	± 5.115	19.78	± 3.769	1.323	± 0.276	78.74	± 2.499	6.463	± 0.260	89.76	± 6.583
Gly		nd	27.86	± 7.836	16.76	± 3.864		nd	13.73	± 1.254	26.98	± 0.593	4.857	± 0.472
GABA		nd	18.40	± 4.959	22.45	± 5.392	0.941	± 0.572	28.68	± 1.295	30.58	± 1.728	23.30	± 3.876
Ala	2.273	± 0.266	9.843	± 2.342	9.367	± 2.475	4.440	± 0.580	57.24	± 14.31	127.0	± 5.245	16.33	± 2.413
Val	1.298	± 0.712	20.63	± 5.116	21.37	± 5.687		nd	11.68	± 0.688	4.724	± 0.165	2.900	± 0.374
Met	1.917	± 0.000	1.255	± 1.255		nd		nd	3.335	± 0.587	2.524	± 0.141		nd
Leu		nd	59.80	± 17.73	47.77	± 12.23		nd	6.824	± 1.024	13.18	± 0.176	1.553	± 0.000
Ile	1.654	± 0.117	9.788	± 2.862	7.166	± 1.756		nd	5.639	± 0.403		nd	1.876	± 0.215
Trp		nd	12.14	± 2.584	10.96	± 2.578		nd	4.803	± 0.285	6.520	± 0.116		nd
Orn		nd		nd	3.935	± 0.522		nd		nd		nd	2.719	± 0.231
Phe		nd	18.21	± 2.824	17.66	± 3.621		nd	7.062	± 2.475	3.755	± 0.167	4.249	± 0.560
Lys		nd	11.36	± 5.286	5.546	± 0.776		nd		nd		nd	1.419	± 0.258
Cys		nd	0.354	± 0.354		nd		nd	1.966	± 0.900		nd		nd
Tyr	6.685	± 0.233	14.57	± 2.723	13.97	± 4.269	0.252	± 0.252	7.933	± 3.350	2.773	± 0.424	4.566	± 0.544
TFAA	303.6		660.2		600.8		48.90		671.9		426.9		326.8	

平均値 ± 標準誤差 (n = 3)

TFAA: Total free amino acids, nd: not detected

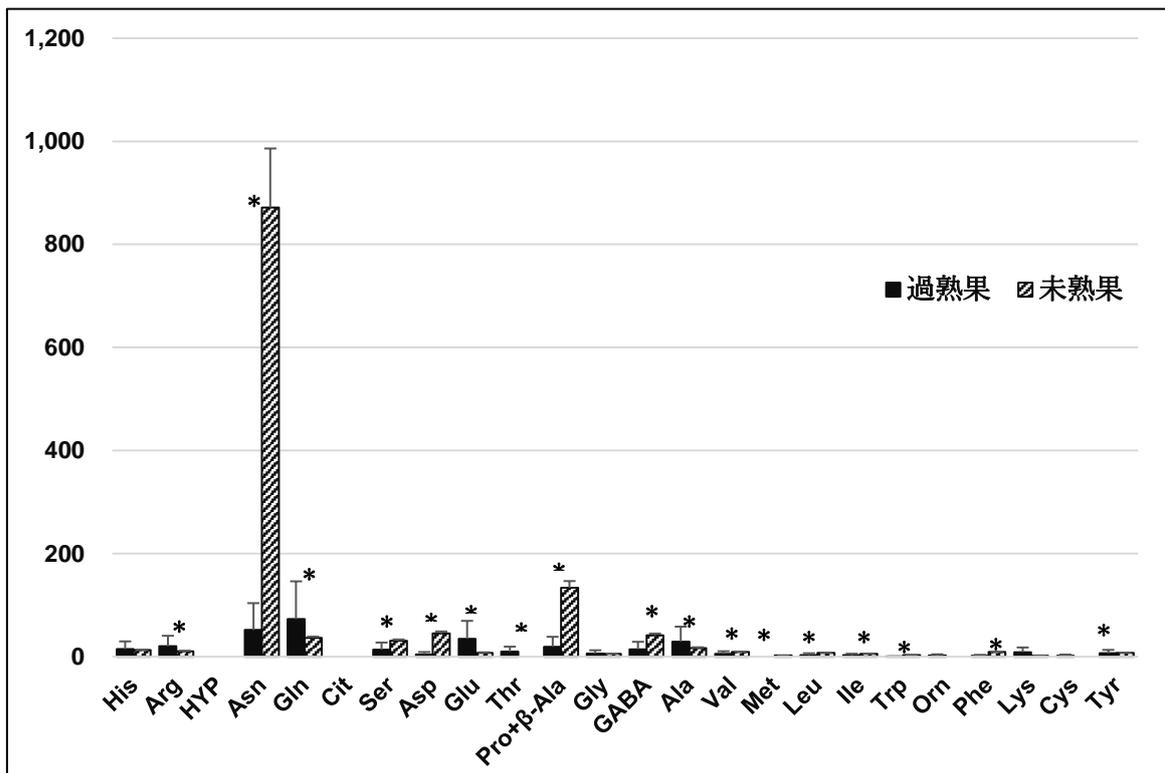


図 3-3 いちじく果実中遊離アミノ酸量の比較 (μmol/100 g)

* p < 0.05 (未熟果・過熟果間)

第4章 野菜の加熱調理による遊離アミノ酸の変化に関する検討

4.1. 緒論

第1章、第2章より、野菜には様々な種類の遊離アミノ酸が含有されていることが明らかとなった。

野菜は生食だけでなく、ゆで、焼きなどの加熱調理を行ってから食される。加熱調理には、微生物の増殖の阻止などの衛生面の向上、含まれる栄養素が消化されやすくなるなどの利点がある。また、加熱により、アミノカルボニル反応などによって香気成分、呈味成分の生成により嗜好性が増すと考えられる¹。一方で、加熱調理前後でのズッキーニ、にんじん、ブロッコリー中栄養成分の動態では、ゆでや、揚げ調理によってポリフェノール、グルコシノレート、ビタミンC、クロロフィルが減少することが明らかとなった²。また、加熱の過程でおこる食品中の遊離アミノ酸の変化については、炊飯過程で生米に元々存在していたGlu、Asp量が大きく変化することが報告されており³、加熱調理によって生の食材中に含まれる遊離アミノ酸組成が変化する可能性がある。しかしながら、野菜中の栄養成分の加熱によって受ける影響は、野菜の種類で異なるとも報告されている^{4,5}。野菜の加熱調理と遊離アミノ酸に関しては、オープン加熱調理を行うことで、トマト中のGABA、Gluが共に増加し、加熱による成分の濃縮だけでなく、これらのアミノ酸は加熱調理下での酵素反応により、新たに生成された可能性が指摘されている⁶。さらに、オープン加熱した野菜は、加熱前よりもGlu量が増加したことから、野菜のうま味成分が増し、食味の向上が期待できることもあわせて報告されている⁶。また、たけのこをゆで、蒸し、炒めの3種類の調理法で加熱したものと生のたけのこの遊離アミノ酸量を比較したところ、調理の手法によって損失するアミノ酸の量・種類が異な

ることが明らかにされた⁷⁾。特に蒸し調理では、他の2種類の調理法と比較して生よりも Gly や Glu 等のアミノ酸量が増加していた。

以上から、加熱調理による遊離アミノ酸の動態を検討することは、遊離アミノ酸の嗜好性・機能性の十分な活用を検討するうえで重要と考えられる。しかしながら、調理と遊離アミノ酸の関連について検証された食材は限られており、また、Glu といった特定のアミノ酸のみが分析対象であるなど、20種類以上の網羅的なアミノ酸の解析がなされていない文献がほとんどであることから、これまで得られた知見はすべての野菜には当てはまらない可能性がある。本研究は、加熱調理によって生じる25種類の遊離アミノ酸組成の変化を評価し、野菜の嗜好性及び栄養性の向上を明らかにして、第1章から第3章において構築した遊離アミノ酸データベースがより有効に活用されることを目的としている。

4.2. 実験材料及び実験方法

4.2.1. 実験に使用した食材（産地）と調理法

野菜の調理条件は、日本食品標準成分表 2015 年版を参考にして食素材ごとに定めた⁸⁾。本来、野菜の加熱調理では、ゆで汁に調味料を加えたり、油を引いたうえで焼いたりする。しかしながら、本研究では加熱そのものによる影響を検討するため、参考にした食品標準成分表と同様に調味料、油類は加えずに加熱操作を行い、試料とした。本研究で使用した食材は滋賀県内のスーパーマーケット、あるいは通信販売で購入した。表 4-1 に実験に使用した野菜7種類の調理方法の概要を示した。

1) 西洋にんじん（高知県産）

生、ゆで、オーブン調理の3種類を比較した。試料は水道水で洗い、半分に割って皮をむき、長さ4 cm 程度の拍子木切りにした。生用の試料はスライス後、ラップフィルムに包み、-20 °C 下で保存した。ゆで調理は鍋に試料が浸る程度の水を入れ、

試料を水から 9 分ゆで、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。オーブン加熱調理は皮をむき、ゆで、生の試料と同様に長さ 4 cm 程度に切って、 200°C に予熱したオーブンで 15 分加熱し、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。

2) 金時にんじん（京都府産）

生、ゆで調理の 2 種類を比較した。試料の切り方、ゆで方は西洋にんじんと同様の手順で行った。生用の試料はスライス後、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。ゆで時間は水から 12 分であった。

3) さつまいも（滋賀県産）

生、オーブン調理の 2 種類を比較した。水道水で 5 分洗い、皮をむき、厚さ 1.0 cm 程度にスライスした。スライス後の試料のうち、一部を生用として採取し、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。オーブン調理では、 160°C に予熱したオーブンで 90 分、スライス後の試料を加熱し、オーブンの温度を 150°C に下げて 15 分加熱した後、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。

4) スナップエンドウ（愛媛県産）

生とゆでの 2 種類を比較した。スナップエンドウは水道水で洗浄後、へたと筋をとり、取り分けた生の試料を -20°C 下で保存し、残りをゆで調理用試料とした。ゆで調理は計量後の沸騰水中で 2 分ゆで、計量し、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。試料をゆでた後の湯は計量後、遠沈管に分注し、 -20°C 下で保存した。

5) キャベツ（愛媛県産）

生、ゆで、電子レンジ調理の 3 種類を比較した。キャベツは水道水で洗浄後、葉ごとに分け、一部生用の試料として、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。ゆで調理では、葉を、計量後の沸騰水中で 2 分ゆで、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。試料をゆでた後の湯は計量後、遠沈管に分注し、 -20°C 下で保存し

た。

電子レンジ調理は、700 W で耐熱性容器に試料を入れてラップをかけて 2 分加熱し、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。

6) ホウレンソウ（福岡県産）

生とゆでの 2 種類を比較した。ホウレンソウを流水で 5 分程洗い、水気をキムタオルでふき取って一部、根を切り取って生の試料として採取し、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。残りの試料は根を切り取って計量し、計量後の沸騰水中にて 2 分ゆで、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。また、試料をゆでた後の湯は計量後、遠沈管に分注し、 -20°C 下で保存した。

7) 小松菜（福岡県産）

生とゆでの 2 種類を比較した。ホウレンソウと同様に流水で 5 分程洗い、水気をキムタオルでふき取って根元を除いた後、一部を生の試料として採取し、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。残りの小松菜はゆで調理試料として計量し、計量後の沸騰水中に 3 分ゆで、ラップフィルムに包み、 -20°C 下で保存した。試料をゆでた後の湯は計量後、遠沈管に分注し、 -20°C 下で保存した。

4.2.2. 遊離アミノ酸抽出、分析方法

アミノ酸標準試料は、アミノ酸混合標準液 H 型 (2.50 mM)、L-Asn、L-Gln、L-Trp、L-HYP、 β -Ala、GABA、L-Orn、L-Cit（和光純薬工業株式会社製）を 0.02 N HCl で希釈し、最終濃度 100~150 μM に調製し作成した。

抽出方法、分析方法は第 1 章、第 2 章と同様で、試料と、その重量の 1.5~3.0 倍量の抽出溶媒とともに Tissue-Tearor でホモジナイズした後、遠心分離 (10000 rpm \cdot 40 min \cdot 4°C) して、上清に 60% 過塩素酸を添加して一定量のタンパク質を除いた。試料の Bradford 法によるタンパク定量後、タンパク質の残存量に応じて Centricon 10

(Millipore 社製) での限外ろ過を行った。食品中の遊離アミノ酸を抽出した試料、アミノ酸標準試料は第 1 章と同様の分析機器、分析試薬を用いて同様の分析手順で行った。抽出試料溶液は NBD-F とあらかじめ誘導体化反応させて、超高速液体クロマトグラフ (UHPLC) La Chrom Ultra (日立ハイテクノロジーズ) にて分析した。UHPLC による分析条件は、カラムは ZORBAX SB-C18 (3.0 × 50 mm, 2.7 μm, L.N. B11175 (Agilent Technologies)) を使用し、移動相は水溶性溶媒、アセトニトリルを含む溶媒の 2 種類 (日立ハイテック)、流速は 0.5ml/min、分析試料の液量は 10 μl、検出は UV-VIS 検出器 (470 nm) にて解析を行った。

野菜の加熱調理は 1 回、抽出から分析までの操作は 3 回繰り返し行った。また、調理前後の重量の変化が見られた食材間の遊離アミノ酸動態の比較では、調理後の食材はいずれも生 100 g 当たりの遊離アミノ酸量 (μmol/100 g) に換算して表した。ゆで汁は、ゆで水の量、ゆでた試料の量から、生の重量 100 g 当たりの遊離アミノ酸量に換算した。

ゆで汁中の遊離アミノ酸量 (μmol/100 g)

$$= \text{遊離アミノ酸濃度 (}\mu\text{mol/L)} \times \text{水量 (L)} / \text{試料の重量 (g)} \times 100 \text{ g}$$

生と加熱調理後の遊離アミノ酸量の比較では、2 種類の調理法は、対応のある t 検定、3 種類以上では一元配置分散分析、Bonferroni の多重比較法にて有意差を求めた (MS-Excel2017)。

4.3. 結果および考察

試料に含まれるアミノ酸濃度は、標準試料のピーク面積と各試料の面積の比から求めた。

4.3.1. 各食素材の調理前後の遊離アミノ酸組成の比較、考察

1) 西洋にんじん

オープン調理と、生の状態の遊離アミノ酸総量には Met の有意な減少 ($p < 0.05$) 以外に大きな差はみられなかったが、Glu、GABA、Ala 等のアミノ酸量は生の状態と比較してオープン調理後では増加の傾向が見られた (表 4-2)。ゆで調理では、生の状態と比較してすべてのアミノ酸が損失しており、遊離アミノ酸総量も生の 3 割程度に減少しており、ゆで調理後は、生の状態よりも、呈味成分や栄養成分が減少している可能性が指摘された。

2) 金時にんじん

金時にんじんは、皮を取り除いたものを生・ゆで調理して比較した (表 4-3)。遊離アミノ酸総量は生の 65.2% に減少し、Asn、Gln、GABA、Ser が 6 割未満に減少していた ($p < 0.05$)。一方で、Leu 量はゆで調理後では増加の傾向が見られた。また、Tyr 量はゆで調理後では有意に増加していた ($p < 0.05$)。ゆで調理後において、多くの遊離アミノ酸の損失の程度が西洋にんじんよりも低かった。金時にんじんよりも、西洋にんじんの方がゆで調理後に細胞が軟化しやすく、それにより遊離アミノ酸が容易に溶出した可能性もあったことから、細胞の軟化の程度についても検討する必要がある。

西洋にんじん、金時にんじんのゆで調理後に残存していた遊離アミノ酸量から、加熱によるゆで汁中への溶出も考えられたため、以後、ゆで調理を行った食材 (スナップエンドウ、キャベツ、ホウレンソウ、小松菜) の遊離アミノ酸量の比較では、食材をゆでたゆで汁を回収し、分析に加えた。

3) さつまいも

オープン加熱後のさつまいもの遊離アミノ酸総量は生の 8 割程度であった (表 4-4)。Asn、Asp、Glu は 3~7 割程度まで減少した反面、Ala、GABA はそれぞれ 3、4 倍に増加した ($p < 0.05$)。オープン加熱後の方が生より多くの Ala と GABA の摂取が期

待できる可能性が示唆された。

4) スナップエンドウ

スナップエンドウは、ゆで調理後の遊離アミノ酸総量が生の 85%であった (表 4-5)。ゆで調理後の GABA 量は、生と比較して有意に減少し ($p < 0.05$)、ゆで汁からは検出されなかった。一方で、Asn、Pro (+ β -Ala)、Trp、その他の量はほとんど変化が見られなかった。ゆで調理後のスナップエンドウは、GABA 以外のアミノ酸については生と同等の摂取が期待できることが明らかになった。

5) キャベツ

キャベツは、ゆで調理では 3 割程度まで遊離アミノ酸総量が減少し、いずれのアミノ酸も損失していた (表 4-6)。一方、電子レンジによる調理では、遊離アミノ酸総量は 8 割程度で、GABA は 4 割、Asn も 6 割台まで減少したが、Ser、Gly、Trp 等は生よりも増加の傾向が見られた。また、ゆで汁中には生の 3 割程の遊離アミノ酸が溶出していることが明らかになった。スープといったゆで汁と一緒に、ゆで調理後のキャベツを摂取することで、効率的なアミノ酸摂取が期待できると考えられた。

6) ホウレンソウ

ホウレンソウは、ゆで調理において生の遊離アミノ酸総量の 6 割程度で、いずれの遊離アミノ酸も減少していた (表 4-7)。特に、GABA、Met は検出限界以下であり、ゆで汁からも検出されなかった。ゆで調理による野菜中の遊離アミノ酸の変化に関する検討はいくつかの研究でもなされており^{7,9}、本研究と同様にゆで調理による遊離アミノ酸の損失が認められている。しかし、ゆで汁への溶出は考慮されておらず、損失に影響を与えた要因にも触れられていない。本研究においても、ゆで調理後の試料、ゆで汁の両方から検出されなかったアミノ酸がある。米の炊飯による

遊離アミノ酸の変化と同様に、ゆで調理過程での温度上昇により酵素反応が起こり、分解もしくは異なるアミノ酸、化合物に変換された可能性³も考慮する必要がある。また、ゆで調理後のホウレンソウと、ゆで汁の摂取では、GABA 以外のアミノ酸において、生と同程度得られることが確認された。しかしながら、ホウレンソウのゆで汁には相当量のシュウ酸が含まれており、ゆで汁を喫食することは推奨されない。よって、様々な食素材を組み合わせることで遊離アミノ酸の摂取を目指す必要がある。

7) 小松菜

小松菜のゆで調理後の遊離アミノ酸総量は生の 5 割まで減少しており、GABA、Cys は検出限界以下、His、Arg、Asn、Trp などは 5 割未満の残存であった ($p < 0.05$) (表 4-8)。ゆで調理後の試料では、12 種類のアミノ酸が生を試料よりも有意に減少していた。ゆで汁中にもゆで調理後の小松菜と同程度の遊離アミノ酸量が溶出しており、ゆで汁とゆで調理後の遊離アミノ酸量を合わせた値は、Asn、Gln が生の 8 割程度であった。一方で Asp、Glu 等の 7 種類のアミノ酸では、ゆで汁とゆで調理後の遊離アミノ酸を合わせた値が、生よりも 1.3 倍程度多かった。

4.3.2. 全体の考察

本研究では 7 種の野菜の加熱調理による遊離アミノ酸組成の変化を比較した。ゆで調理後の遊離アミノ酸総量は生の 3~8 割程度であり、特に西洋にんじん、キャベツでの損失が大きかった。一方、スナップエンドウは 8 割程度まで保持されていた。それぞれのアミノ酸によって増減も異なっており、Asn、Gln、GABA は損失しやすく、特に GABA は、分析したいずれのゆで調理後の野菜でも検出限界以下まで減少していた。文献では、タケノコをゆで、炒め、蒸しの 3 種類の調理手法と生を比較したところ、ゆでは 12 種類のアミノ酸が 4~8 割程度まで減少し、炒め調理も Gly のみ若干増加した以外、いずれのアミノ酸も生の 5 割程度になっていた。しかし、

蒸し調理では 9 割程度まで保持され、Gly や Glu は増加し、加熱そのものによる影響よりも、異なる調理方法による環境変化によって遊離アミノ酸が溶出した可能性が指摘された⁷。本研究では、ゆで調理によって遊離アミノ酸は減少する傾向にあり、野菜をゆでた水からは、ゆで調理によって損失した野菜中のアミノ酸と同程度の溶出が確認された。

加熱調理は香気成分や、色素成分の生成に影響を与えることが知られており^{1,10}、加熱調理を活用した成分の富化や、加熱調理による損失の抑制が検討されている。また、加熱によって野菜に含まれる遊離アミノ酸組成の変化は、ナスやトマトなど、いくつかの野菜では GABA や Glu 等の特定のアミノ酸にて検証されている^{6,11}。特に GABA の増加を目的に低温蒸気による加熱法の検討もなされており、グルタミン酸デカルボキシラーゼ (GAD) の活性化に適した調理法も検証されている¹²。本研究でも、西洋にんじん、さつまいものオープン調理では、GABA、Ala が生の状態よりも増加傾向にあり、オープン調理による温度環境の変化から酵素反応が促進した可能性があり、調理時の酵素反応の影響による遊離アミノ酸の変化を詳細に検証していく必要がある。反面、ゆで調理後の野菜、ゆで汁共に GABA はほとんど検出されなかった。GABA の熱分解は 140 °C 以上の高温下の長時間焙煎などにより引き起こされること、また、本研究でオープン調理した食材中の GABA 量は、増加傾向にあったことから、熱に対しては安定的に保持される。本章のゆで調理条件はいずれの食材も 10 分以内の加熱時間で、湯温もおおよそ 100 °C であることから、GABA が熱分解された可能性は低く、加熱そのものではなく、加熱に伴う温度上昇といった環境変化により、植物体内に存在する GABA トランスアミナーゼのような酵素反応が促進され、ゆで調理によって食材中の GABA は異なる本研究で定量されたアミノ酸以外の化合物に変換されたと推測される。

本研究では、これまで特定のアミノ酸を対象としている文献のみであった加熱調理後の遊離アミノ酸組成の消長について網羅的に解析し、評価した結果、調理条件によって遊離アミノ酸の増減、またその程度は異なっていた。食事から、GABAの摂取を期待するのであれば、ゆで調理では、調理後、ゆで汁共に大きく減少することから、異なる調理法を選択するといった工夫が必要になると考えられる。

4.4. 結論

ゆで調理：ゆで調理後の遊離アミノ酸総量：生の3～8割程度
(西洋にんじん) (キャベツ) 高い損耗率
(スナップエンドウ) 比較的保持

増減の程度は、野菜、アミノ酸によって異なっていた

⇒⇒ Asn、Gln、GABAは損失傾向

野菜のゆで水

ゆで調理前後で損耗したアミノ酸と同程度の量の検出された
GABAはすべてのゆで汁から検出されなかった

電子レンジ：(キャベツ) Asnの減少傾向

その他のアミノ酸組成は生とほぼ同程度

オーブン：(西洋にんじん) Asn、Gluの増加、GABAの増加傾向

(さつまいも) Asn、Asp、Glu等の有意な減少

4.5. 参考文献

- [1] 的場輝佳 (2007) 食材の健康増進機能に対する調理の意義. 日本調理科学会誌 40, 52-58.
- [2] Yuan, G. F., Sun, B., Yuan, J., & Wang, Q. M. (2009) Effects of different cooking methods on health-promoting compounds of broccoli, *J Zhejiang Univ Sci B* 10, 580-588.
- [3] 香西みどり, 石黒恭子, 京田比奈子, 浜藺貴子, 畑江敬子, 島田淳子 (2000) 米の炊飯過程における還元糖および遊離アミノ酸量の変化. 日本家政学会誌 51,

579-585.

- [4] Miglio, C., Chiavaro, E., Visconti, A., Fogliano, V., & Pellegrini, N. (2008) Effects of different cooking methods on nutritional and physicochemical characteristics of selected vegetables,. *J Agr Food Chem* 56, 139-147.
- [5] Turkmen, N., Sari, F., & Velioglu, Y. S. (2005) The effect of cooking methods on total phenolics and antioxidant activity of selected green vegetables. *Food Chem* 93, 713-718.
- [6] 堀江秀樹 (2012) 野菜の加熱にともなうグアニル酸の生成. 日本調理科学会誌 45, 346-351.
- [7] Zhang, J. J., Ji, R., Hu, Y. Q., Chen, J. C., & Ye, X. Q. (2011) Effect of three cooking methods on nutrient components and antioxidant capacities of bamboo shoot (*Phyllostachys praecox* C.D. Chu et C.S. Chao), *J Zhejiang Univ Sci B* 12, 752-759.
- [8] 文部科学省 (2015) 日本食品標準成分表 2015 年版 (七訂)
<http://www.mext.go.jp/a_menu/syokuhinseibun/1365297.htm>
(最終検索日: 2019 年 1 月 5 日)
- [9] Gonçalves, B., Borges, O., Rosa, E., Coutinho, J., & Silva, A. P. (2012) Effect of cooking on free amino acid and mineral profiles of sweet chestnut (*Castanea sativa* Mill.), *Fruits* 67, 201-214.
- [10] 山口智子 (2012) 調理過程における野菜類の抗酸化性の評価に関する研究, 日本調理科学会誌 45, 88-95.
- [11] 堀江秀樹, 安藤聡 (2014) 調理を考慮したナスの品種特性評価, 野菜茶業研究所研究報告 13, 9-18.
- [12] 八木昌平, 乙黒親男, 角野猛, 原宏, 金子憲太郎 (2008) 低温蒸気での加熱処理

による野菜類の遊離アミノ酸の変化, 日本調理科学会誌 41, 42-48.

4.6. 第4章図表

表 4-1 各食材の調理方法の概要

Vegetables	Process	Cooking time (min)	Sample treatment	Weight of vegetable (g)	
				before cooking	After cooking (weight change)
西洋にんじん	Raw	-	cut size 4.0 cm × about 1.0 cm	-	
	Boiling	9	cut size 4.0 cm × about 1.0 cm	62.6	62.2 (99.4%)
	Oven cooking	15	cut size 4.0 cm × about 1.0 cm	56.2	52.3 (93.1%)
金時にんじん	Raw	-	cut size 4.0 cm × about 1.0 cm		
	Boiling	12	cut size 4.0 cm × about 1.0 cm	63.5	63.1 (99.4%)
さつまいも	Raw	-	cut size 1.0 cm slice		
	Oven cooking	105	cut size 1.0 cm slice	90.5	85.2(94.1%)
スナップエンドウ	Raw	-	remove stem end and strings		
	Boiling	2	remove stem end and strings	83.6	83.5 (99.9%)
キャベツ	Raw	-	divide by leaf		
	Boiling	2	divide by leaf	88.5	84.0 (94.9%)
	Microwave	2	divide by leaf	86.7	86.0 (99.2%)
ハウレンソウ	Raw	-	remove roots		
	Boiling	2	remove roots	165.0	123.2 (74.7%)
小松菜	Raw	-	remove roots		
	Boiling	3	remove roots	78.3	59.5 (76.0%)

表 4-2 加熱前後の西洋にんじん中遊離アミノ酸量[†] (μmol/100 g)

	Raw	Boiled	Roasted
	Means ± SE	Means ± SE	Means ± SE
His	9.572 ± 0.844 a	nd	8.784 ± 0.281 a
Arg	10.95 ± 1.002 a	nd	12.57 ± 1.625 a
HYP	nd	nd	nd
Asn	196.3 ± 9.586 a	55.94 ± 6.867 b	214.6 ± 13.53 a
Gln	394.1 ± 16.26 a	97.08 ± 12.93 b	344.7 ± 34.29 a
Cit	nd	nd	nd
Ser	80.57 ± 4.213 a	23.15 ± 0.960 b	70.76 ± 4.507 a
Asp	101.9 ± 5.385 a	53.10 ± 4.080 b	89.14 ± 3.984 a
Glu	103.8 ± 4.573 a	48.81 ± 1.834 b	122.1 ± 5.100 a
Thr	13.51 ± 0.758 a	4.384 ± 0.243 b	13.32 ± 0.608 a
Pro+β-Ala	37.44 ± 2.824 a	5.930 ± 0.454 b	29.95 ± 5.543 a
Gly	6.529 ± 0.574 a	nd	7.333 ± 0.360 a
GABA	60.63 ± 3.834 a	9.963 ± 0.534 b	75.88 ± 9.702 a
Ala	192.2 ± 14.12 a	74.29 ± 5.054 b	224.6 ± 9.691 a
Val	57.50 ± 2.692 a	17.67 ± 0.849 b	46.13 ± 4.165 a
Met	10.24 ± 0.813 a	nd	6.027 ± 0.212 b
Leu	22.50 ± 3.290 a	14.07 ± 4.117 b	24.76 ± 6.177 a
Ile	26.45 ± 1.093 a	8.534 ± 0.403 b	21.72 ± 1.884 a
Trp	nd	2.835 ± 0.182 a	nd
Orn	nd	nd	nd
Phe	31.64 ± 2.329 a	9.402 ± 0.795 b	21.38 ± 0.903 a
Lys	nd	nd	nd
Cys	nd	nd	nd
Tyr	12.24 ± 0.486 a	5.927 ± 0.364 b	9.290 ± 0.910 a
TFAA	1368.1 ± 54.29 a	431.1 ± 28.88 b	1343.0 ± 72.53 a

[†] In all of the cooking method, it showed the value in terms of the amount of per 100 g raw states.

Data presented as Mean ± Standard Error (SE) (n= 3)

TFAA: total free amino acids, nd: not detected

In Table 4-2 and the following tables, the values are converted in the same way.

Mean values with different letters in the same row were significantly different. (p < 0.05)

表 4-3 加熱前後の金時にんじん中遊離アミノ酸量 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	Raw	Boiled
	Means \pm SE	Means \pm SE
His	5.380 \pm 0.300	4.172 \pm 0.242
Arg	4.012 \pm 0.258	3.843 \pm 0.286
HYP	nd	nd
Asn	219.3 \pm 36.48	142.3 \pm 8.564 *
Gln	967.5 \pm 121.3	596.7 \pm 34.86 *
Cit	nd	nd
Ser	53.28 \pm 4.883	34.98 \pm 1.672 *
Asp	40.03 \pm 2.353	34.97 \pm 2.583
Glu	48.74 \pm 4.599	40.91 \pm 2.932
Thr	34.03 \pm 3.760	8.455 \pm 0.524
Pro+ β -Ala	11.70 \pm 0.611	6.379 \pm 0.340 *
Gly	10.64 \pm 1.380	9.493 \pm 0.582
GABA	27.63 \pm 2.717	14.96 \pm 1.466 *
Ala	104.9 \pm 14.94	87.79 \pm 3.807
Val	24.90 \pm 2.866	18.42 \pm 1.310
Met	2.522 \pm 0.000	nd
Leu	6.684 \pm 1.419	9.692 \pm 1.646
Ile	5.520 \pm 0.605	4.597 \pm 0.347
Trp	nd	nd
Orn	nd	nd
Phe	5.592 \pm 0.258	3.983 \pm 0.301
Lys	nd	nd
Cys	nd	nd
Tyr	3.186 \pm 0.195	5.884 \pm 0.329 *
TFAA	1575.5 \pm 232.2	1027.5 \pm 57.71

* $p < 0.05$

表 4-4 加熱前後のさつまいも中遊離アミノ酸量 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	Raw	Roasted
	Means \pm SE	Means \pm SE
His	15.94 \pm 0.595	14.57 \pm 0.991
Arg	9.778 \pm 0.236	9.089 \pm 0.578
HYP	nd	nd
Asn	220.6 \pm 13.85	145.1 \pm 13.41 *
Gln	14.52 \pm 0.481	nd
Cit	nd	nd
Ser	174.6 \pm 7.703	128.7 \pm 9.905 *
Asp	204.3 \pm 10.07	66.67 \pm 5.581 *
Glu	144.4 \pm 5.707	96.24 \pm 8.276 *
Thr	36.54 \pm 0.707	28.16 \pm 1.811 *
Pro+ β -Ala	22.30 \pm 0.905	23.63 \pm 1.284
Gly	18.97 \pm 0.776	21.88 \pm 1.112
GABA	5.299 \pm 0.561	22.81 \pm 2.300 *
Ala	34.71 \pm 1.900	107.7 \pm 9.385 *
Val	51.48 \pm 3.239	46.98 \pm 3.326
Met	12.04 \pm 0.353	10.74 \pm 0.724
Leu	29.97 \pm 2.072	33.23 \pm 2.904
Ile	30.68 \pm 2.302	25.40 \pm 2.366
Trp	9.646 \pm 0.742	10.14 \pm 0.891
Orn	nd	nd
Phe	114.4 \pm 6.220	95.11 \pm 7.058
Lys	4.496 \pm 0.313	2.471 \pm 0.651
Cys	nd	nd
Tyr	23.46 \pm 1.533	29.55 \pm 1.821
TFAA	1178.1 \pm 55.26	918.2 \pm 69.62

* $p < 0.05$

表 4-5 加熱前後のスナップエンドウ中遊離アミノ酸量 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	Raw	Boiled	Cooking liquid
	Means \pm SE	Means \pm SE	Means \pm SE
His	51.68 \pm 3.501	44.72 \pm 3.685	5.134 \pm 0.384
Arg	44.57 \pm 4.457	40.80 \pm 2.961	2.122 \pm 0.113
HYP	nd	nd	nd
Asn	1065 \pm 86.80	1074 \pm 116.3	95.83 \pm 0.143
Gln	916.0 \pm 115.1	688.8 \pm 97.27	106.9 \pm 2.020
Cit	nd	nd	nd
Ser	528.8 \pm 40.41	414.2 \pm 28.82	87.37 \pm 1.498
Asp	74.51 \pm 7.549	60.14 \pm 3.941	nd
Glu	53.71 \pm 4.742	52.83 \pm 4.545	12.70 \pm 0.303
Thr	161.5 \pm 16.86	136.8 \pm 7.112	28.10 \pm 0.267
Pro+ β -Ala	82.02 \pm 11.14	81.44 \pm 12.21	10.05 \pm 0.131
Gly	17.45 \pm 1.500	12.90 \pm 1.145	5.185 \pm 0.407
GABA	24.51 \pm 2.351	8.274 \pm 0.957 *	nd
Ala	338.1 \pm 33.41	245.1 \pm 17.66	59.94 \pm 1.107
Val	96.06 \pm 9.172	80.12 \pm 4.396	13.18 \pm 0.506
Met	6.890 \pm 1.090	4.018 \pm 0.675	nd
Leu	20.65 \pm 1.957	15.78 \pm 2.043	nd
Ile	35.67 \pm 2.630	31.03 \pm 3.695	8.545 \pm 0.115
Trp	2.224 \pm 0.096	2.144 \pm 0.319	nd
Orn	nd	nd	nd
Phe	20.60 \pm 1.945	15.99 \pm 1.252	nd
Lys	13.64 \pm 4.056	6.620 \pm 0.745	3.318 \pm 0.173
Cys	nd	nd	nd
Tyr	6.180 \pm 0.449	10.98 \pm 0.648	7.069 \pm 0.443
TFAA	3559.8 \pm 186.7	3026.7 \pm 212.8	445.4 \pm 6.287

* $p < 0.05$ (Between raw state and boiled state)

表 4-6 加熱前後のキャベツ中遊離アミノ酸量 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	Raw	Boiled	Cooking liquid	Microwaved
	Means \pm SE	Means \pm SE	Means \pm SE	Means \pm SE
His	52.51 \pm 5.714 a	15.02 \pm 1.054 b	12.52 \pm 0.223	36.60 \pm 4.236 a
Arg	55.00 \pm 5.988 a	18.09 \pm 1.818 b	15.32 \pm 1.193	38.41 \pm 6.524 a
HYP	nd	nd	nd	nd
Asn	151.3 \pm 9.408 a	41.58 \pm 1.868 b	35.73 \pm 3.905	97.75 \pm 11.49 a
Gln	1112 \pm 92.10 a	309.9 \pm 22.30 b	346.1 \pm 26.50	751.0 \pm 100.8 a
Cit	nd	nd	nd	nd
Ser	159.4 \pm 6.489 a	77.46 \pm 5.113 b	81.90 \pm 6.279	203.2 \pm 29.43 a
Asp	39.08 \pm 2.857 a	12.28 \pm 0.875 b	18.43 \pm 1.779	28.03 \pm 3.514 a
Glu	74.82 \pm 4.368 a	27.75 \pm 0.845 b	37.85 \pm 2.074	63.34 \pm 6.522 a
Thr	45.17 \pm 1.039 a	18.52 \pm 0.846 b	19.61 \pm 5.138	45.53 \pm 4.823 a
Pro+ β -Ala	315.5 \pm 29.45 a	95.02 \pm 0.934 b	79.83 \pm 4.479	241.8 \pm 24.34 a
Gly	29.40 \pm 0.810 a	17.36 \pm 2.434 b	18.77 \pm 0.961	57.64 \pm 13.66 a
GABA	25.01 \pm 3.136 a	4.383 \pm 0.530 b	5.136 \pm 0.847	10.02 \pm 1.018 b
Ala	227.0 \pm 13.00 a	77.38 \pm 6.674 b	102.36 \pm 5.482	218.9 \pm 37.82 a
Val	54.38 \pm 2.158 a	20.23 \pm 0.832 b	27.53 \pm 1.527	52.91 \pm 5.128 a
Met	2.219 \pm 0.165 a	nd	nd	nd
Leu	15.19 \pm 0.685 a	6.280 \pm 0.202 b	6.993 \pm 0.270	14.97 \pm 1.644 a
Ile	30.09 \pm 1.471 a	11.37 \pm 0.376 b	23.89 \pm 0.725	23.63 \pm 2.307 a
Trp	4.358 \pm 0.196 a	2.328 \pm 0.069 b	2.780 \pm 0.897	6.437 \pm 0.972 a
Orn	nd	nd	nd	nd
Phe	13.15 \pm 0.347 a	4.945 \pm 0.155 b	6.446 \pm 0.815	14.20 \pm 1.335 a
Lys	7.674 \pm 1.030 a	3.655 \pm 0.120 b	4.852 \pm 0.394	6.269 \pm 0.778 a
Cys	2.891 \pm 0.100 a	2.300 \pm 0.082 b	nd	4.865 \pm 0.577 a
Tyr	9.414 \pm 0.342 a	9.018 \pm 0.157 a	15.28 \pm 0.659	16.66 \pm 1.038 b
TFAA	2425.6 \pm 160.2 a	774.9 \pm 40.10 b	861.3 \pm 54.65	1932.2 \pm 189.7 a

Mean values with different letters in the same row were significantly different. ($p < 0.05$)

表 4-7 加熱前後のハウレンソウ中遊離アミノ酸量 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	Raw	Boiled	Cooking liquid
	Means \pm SE	Means \pm SE	Means \pm SE
His	19.56 \pm 1.695	15.80 \pm 1.364	10.20 \pm 0.779
Arg	9.061 \pm 1.227	6.264 \pm 1.147 *	5.629 \pm 0.416
HYP	nd	nd	nd
Asn	62.63 \pm 5.269	33.68 \pm 3.838 *	18.42 \pm 0.527
Gln	347.3 \pm 30.09	215.5 \pm 23.67 *	138.0 \pm 7.493
Cit	nd	nd	nd
Ser	64.61 \pm 8.841	39.73 \pm 2.908	20.70 \pm 2.456
Asp	40.72 \pm 7.485	21.33 \pm 2.208 *	12.76 \pm 0.480
Glu	67.29 \pm 10.79	60.03 \pm 4.666	36.67 \pm 0.234
Thr	26.28 \pm 2.660	13.60 \pm 2.314 *	7.042 \pm 0.074
Pro+ β -Ala	58.85 \pm 13.48	32.26 \pm 3.709	18.44 \pm 1.062
Gly	nd	nd	nd
GABA	16.60 \pm 3.368	nd	nd
Ala	21.29 \pm 3.417	15.30 \pm 2.378	12.57 \pm 0.122
Val	30.45 \pm 2.224	22.16 \pm 2.719	18.56 \pm 0.236
Met	2.831 \pm 0.272	nd	nd
Leu	29.68 \pm 3.786	17.53 \pm 1.961	19.11 \pm 0.179
Ile	17.16 \pm 1.625	10.59 \pm 1.199	16.17 \pm 0.672
Trp	15.48 \pm 1.221	8.867 \pm 0.743 *	6.125 \pm 0.385
Orn	nd	nd	nd
Phe	20.49 \pm 1.590	10.73 \pm 1.092 *	10.74 \pm 0.785
Lys	7.451 \pm 1.500	4.479 \pm 0.734	4.237 \pm 0.149
Cys	nd	4.393 \pm 0.536	nd
Tyr	35.58 \pm 3.521	28.12 \pm 1.910	19.15 \pm 0.038
TFAA	893.3 \pm 86.11	560.4 \pm 39.33 *	374.5 \pm 16.09

* $p < 0.05$ (Between raw state and boiled state)

表 4-8 加熱前後の小松菜中遊離アミノ酸量 ($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)

	Raw	Boiled	Cooking liquid
	Means \pm SE	Means \pm SE	Means \pm SE
His	19.68 \pm 1.210	9.199 \pm 1.098 *	13.81 \pm 0.594
Arg	55.62 \pm 8.615	19.51 \pm 2.958 *	34.09 \pm 0.077
HYP	nd	nd	nd
Asn	103.0 \pm 9.873	35.81 \pm 7.286*	39.19 \pm 1.986
Gln	629.7 \pm 197.1	308.8 \pm 87.16	220.9 \pm 0.926
Cit	nd	nd	nd
Ser	82.74 \pm 12.80	47.42 \pm 7.482 *	43.85 \pm 0.835
Asp	23.47 \pm 1.864	12.20 \pm 0.852 *	20.32 \pm 0.831
Glu	56.26 \pm 3.580	45.33 \pm 2.548	53.32 \pm 2.398
Thr	56.99 \pm 4.217	28.74 \pm 1.893 *	38.07 \pm 0.367
Pro+ β -Ala	191.5 \pm 48.20	95.33 \pm 12.73	108.9 \pm 4.532
Gly	nd	nd	2.121 \pm 2.121
GABA	9.563 \pm 0.906	nd	nd
Ala	44.05 \pm 14.03	30.01 \pm 13.08 *	27.24 \pm 1.487
Val	31.73 \pm 1.724	16.41 \pm 1.419 *	27.78 \pm 0.292
Met	nd	nd	nd
Leu	5.003 \pm 0.835	3.632 \pm 0.772	4.583 \pm 0.140
Ile	nd	7.053 \pm 1.629 *	14.00 \pm 0.478
Trp	10.92 \pm 1.724	4.082 \pm 0.623 *	9.982 \pm 0.032
Orn	nd	nd	nd
Phe	15.74 \pm 2.173	7.379 \pm 0.592 *	16.10 \pm 0.067
Lys	5.084 \pm 0.492	3.466 \pm 0.520	6.030 \pm 0.328
Cys	4.573 \pm 0.324	nd	nd
Tyr	12.31 \pm 0.898	9.252 \pm 0.433 *	11.14 \pm 0.032
TFAA	1357.9 \pm 278.6	683.6 \pm 129.4 *	691.4 \pm 7.443

* $p < 0.05$ (Between raw state and boiled state)

総括

本研究では、食素材中の遊離アミノ酸データベースの構築を目的に植物食材を中心に、200種類以上の食素材の遊離アミノ酸含有量を明らかにしてきた。遊離アミノ酸は分析した野菜、きのこ類、果物において相当量含まれており、また、食素材によって異なった組成を示した。野菜に含まれる遊離アミノ酸は、100 gあたりおよそ60~8,100 μmol 、きのこに含まれる遊離アミノ酸は100 gあたり、430~12,780 μmol の範囲で存在していた。

10種の野菜・果実で、各遊離アミノ酸の測定値と日本食品成分表に記載されている加水分解後のアミノ酸分析値を比較したところ、タンパク質加水分解アミノ酸、遊離アミノ酸すべてのアミノ酸総量のうち、5~30%程度は遊離アミノ酸として存在するものと推測される。各遊離アミノ酸に注目すると、日本食品成分表には掲載されていない Asn、Gln が遊離アミノ酸総量のうち、過半数を占めている野菜が多いことが明らかとなった。また、ナスを1日45g摂取すれば血圧上昇抑制作用が期待できる GABA 量を賄えることが判明し、日常の食事からでも遊離アミノ酸の持つ効果を期待できる量を摂取している可能性が示唆された。本研究で分析に供した野菜における品種による遊離アミノ酸組成では、Asn 等の一部のアミノ酸量が異なっていたものの、組成、量の大きな相違はみられなかった。

きのこ類は野菜、果物とは異なる菌類として分類され、生体内の代謝も植物とは異なった活動を示していることが報告されている。遊離アミノ酸量のうち、きのこには野菜、果物とは異なった傾向として Orn が多く含まれていたことがあげられる。きのここといった菌類において、オルニチン回

路は体内のアンモニウムイオンの排出や、クレアチン、ポリアミン等の生理活性物質の合成のため、窒素代謝の中で重要な役割を果たしており、また、回路中のアルギナーゼが常に活発に作用することで、菌体内の Arg、Orn の量を調節していることがいくつかの文献で報告されている^{1,2}。きのこの生体内での活動はいまだ不明な点が多々あるものの、Orn はきのこの代謝に大きく関わっており、常に相当量貯蔵されていることが本研究からも示すことができると考えられる。

果物に含まれる遊離アミノ酸総量は野菜と比較すると少なく、果物 100 g あたりおよそ 50~2200 μmol の範囲で存在していた。Asn、Gln、Pro、GABA が果物に比較的多く含まれていた一方で、含硫アミノ酸である Cys、Met を定量できるほど含有する果物は少ないのが特徴であることがわかった。また、ネーブルオレンジ等の柑橘果物の遊離アミノ酸量の比較から、同じ属の食材は、可食部 100 g あたりの遊離アミノ酸総量は種類によって異なる一方で、遊離アミノ酸総量に占める個々のアミノ酸量は類似した傾向がみられる可能性が示唆された。

加熱調理による網羅的な遊離アミノ酸組成の変化を追った先行研究は少ないが、本研究からは、食材の遊離アミノ酸組成は調理方法によって影響を受けやすく、オープン調理では GABA、Ala が生の状態よりも増加し、電子レンジによる調理では遊離アミノ酸の増減が見られなかった一方で、ゆで調理では、相当量のアミノ酸が損失し、野菜をゆでた汁からもアミノ酸が検出されたことから、調理方法によって遊離アミノ酸の消長は大きく異なることが明らかとなった。特にゆで調理では相当量のアミノ酸がゆで汁中に溶出した一方で、GABA はゆで調理後の試料、ゆで汁共に大きく減

少していた。野菜は生の状態と同程度の頻度で加熱調理後の状態で喫食されることから、加熱調理による遊離アミノ酸組成の変化を検討することで、第1章、第2章で構築したデータベースがより活用できるものになると考えられる。

食物の遊離アミノ酸がヒトにもたらす良好な影響として、呈味成分や香气成分の前駆体など、食物の嗜好性の向上があげられる。また、経口での摂取により各々の生理機能の有効な作用も報告されている。例として肝疾患のうち、低アルブミン血症³や、糖の取り込みの促進によるインスリン抵抗性の改善⁴に Leu、Ile が利用されており、また、運動前に、Val、Leu といった分岐鎖アミノ酸（BCAA）の摂取によって、運動時の遅発性の筋肉疲労を低減し、筋タンパク質の向上性を維持することが報告されている⁵⁻⁷。他にも GABA の血圧上昇抑制作用を期待して、なす等の野菜の保存過程での GABA 量富化への検討などもなされている^{8,9}。GABA が様々な食素材に相当量含まれており、とくに含有量の多い食素材では日常の食事からの摂取で生理効果が期待できる量を摂取できることが明らかとなった反面、Val、Leu、Ile は比較的少ない量で食素材に存在しており、本研究に使用した食素材に限れば、遊離状態での BCAA の摂取は GABA、Gln ほどの量は期待できないと考えられる。このように、本研究で得られた食材中の遊離アミノ酸量データベースは、アミノ酸やアミノ酸を基とする生理活性物質の有効性を検討するうえでの情報として活用できると考えられる。

植物に存在するアミノ酸は、その植物が生育する環境に影響を受けることが指摘されている^{10,11}。本研究でも分析に供した野菜・果物において産地などの生育条件によって遊離アミノ酸量が大きく変化する可能性があり、

特に Gln、Asn は生育環境の影響を受ける傾向にあることが示唆された。また、植物の部位において、地下部、根には窒素貯蔵のため、Arg が多く貯蔵されることが報告されており¹²、本研究でも根菜類や、にんにくなど地下で生育する食素材に同様の傾向が見られた。本研究から食素材中に様々な食素材中に相当量含有していた Asn、Gln は、植物体内に広く分布しており、窒素代謝に利用されていることが明らかとなっている¹³。さらに、Orn はきのこ類の窒素代謝において重要な役割を果たしている可能性が示唆されており^{1,2}、きのこ類には Orn が分析した植物性食素材と比較して多く含まれていた。以上から野菜、果物等の植物、きのこ類を含む菌類生体内における遊離アミノ酸組成は生体内の生育過程の窒素代謝と密接に関わっており、根や葉、または菌傘、軸などの植物体、菌類の部位、また、生育ステージによって求められる窒素化合物が異なっており、遊離アミノ酸組成にも反映されていると推測された。

本研究では、UHPLC による遊離アミノ酸の定量に最も適したアミノ酸抽出方法を検討し、再現性を確認したうえで、既存の研究とは異なる抽出方法を確立し用いてきた。本研究で確立した遊離アミノ酸抽出方法は、異なる分析試料にも応用できると考えられる。例えば、がん細胞は正常細胞とアミノ酸代謝経路が異なっており、特に急性白血病においては細胞内の分岐鎖アミノ酸濃度が上昇することが報告されている¹⁴。様々な病態にも同様の変化がみられる可能性があり、がん細胞といった生体試料に含まれる微量アミノ酸の動態の解析から、病態について新たな知見が得られ、検査等の技術にも活用できる可能性がある。

本研究の限界点として、1 試験室内のみの実験であったため、試験室間

共同試験による分析の妥当性を確認しておらず、分析から得られた値のばらつきの程度が正確に把握されたものではないことがあげられる。今後の目標として、より多くの種類の食材のデータベース化を行うこと、異なる環境下で生育された食材間の比較と、さらに共同試験場下での本研究の妥当性を検証し、本データベースの精度をより確かなものにする必要がある。また、本研究の抽出試料はホモジナイザーですり潰し、均一化したものを分析試料としており、定量された遊離アミノ酸が生体の細胞内外のいずれに存在していたのかは判別されていない。今後の関心として、植物体内の遊離アミノ酸の詳細な分布を測ることで、植物の代謝について新たな知見が得られ、遊離アミノ酸が生育に与える影響を評価できると考えられる。

最後に、本研究の第1章から第3章までの野菜、果物、きのこ中の遊離アミノ酸データベース構築の過程で、相当量が検出された Arg、Asn、Gln、GABA、Pro+ β -Ala、Orn 等植物学上、注目すべきアミノ酸、また、ヒトの生体内での動態において、今後の研究に特に有用と考えられる Glu、BCAA といったアミノ酸計7種類と1グループを選択して、アミノ酸の含有量の順に食材を記載し、各遊離アミノ酸がどの野菜・きのこ・果実に多く含まれるかが一目でわかるように工夫した図 5-1~5-8 を作成した。本研究で構築したデータベースが、網羅的な野菜・きのこ・果実の遊離アミノ酸情報として、今後、食物の嗜好性、生理機能に関する研究の資料として活用されることを期待している。

参考文献

[1] Wagemaker, M. J., Welboren, W., van der Drift, C., Jetten, M. S., Van

- Griensven, L. J., & den Camp, H. J. O. (2005) The ornithine cycle enzyme arginase from *Agaricus bisporus* and its role in urea accumulation in fruit bodies. *Biochim Biophys Acta* 1681, 107-115.
- [2] Wagemaker, M. J., Eastwood, D. C., Van der Drift, C., Jetten, M. S., Burton, K., Van Griensven, L. J., & den Camp, H. J. O. (2006) Expression of the urease gene of *Agaricus bisporus*: a tool for studying fruit body formation and post-harvest development. *Appl Microbiol Biotechnol* 71, 486-492.
- [3] Doi, M., Nishimura, M., & Tamura, N. (2011) 低アルブミン血症改善用組成物, 特許第 5483775 号 (2014-05-07)
- [4] 中屋豊, 堤理恵, 原田永勝, 阪上浩 (2010) 夜食, 静脈経腸栄養 25, 1057-1062.
- [5] Nosaka, K., Sacco, P. & Mawatari, K.(2006) Effects of amino acid supplementation on muscle soreness and damage. *Int J Sport Nutr Exerc Metab* 16, 620-635.
- [6] Shimomura, Y., Yamamoto, Y., Bajotto, G., Sato, J., Murakami, T., Shimomura, N., Kobayashi, H., & Mawatari, K.(2006) Nutraceutical effects of branched-chain amino acids on skeletal muscle. *J Nutr* 136, 529-532.
- [7] Crowe, M. J., Weatherson, J. N., & Bowden, B. F. (2006) Effects of dietary leucine supplementation on exercise performance. *Eur J Appl Physiol* 97, 664-672.
- [8] 大野一仁, 松長崇, 佐野和男 (2008) 野菜による γ -アミノ酪酸の蓄積 (第 2 報). 愛媛県工業系試験研究機関研究報告 46, 26-30
- [9] 大野一仁, 松長崇, 佐野和男 (2007) 野菜による γ -アミノ酪酸の蓄積.

愛媛県工業系試験研究機関研究報告 46, 29-34.

- [10] Nasholm, T., Kielland, K., & Ganeteg, U. (2009) Uptake of organic nitrogen by plants, *New Phytol* 182, 31-48.
- [11] Postles, J., Curtis, T. Y., Powers, S. J., Elmore, J. S., Mottram, D. S., & Halford, N.G. (2006) Changes in Free Amino Acid Concentration in Rye Grain in Response to Nitrogen and Sulfur Availability, and Expression Analysis of Genes Involved in Asparagine Metabolism. *Front Plant Sci* 7, 1-11.
- [12] Winter, G., Todd, C. D., Trovato, M., Forlani, G., & Funck, D. (2015). Physiological implications of arginine metabolism in plants. *Front Plant Sci* 6,1-14.
- [13] Bausenwein, U., Millard, P., Thornton, B., & Raven, J. A. (2001) Seasonal nitrogen storage and remobilization in the forb *Rumex acetosa*. *Functional Ecology* 15, 370-377.
- [14] Hattori, A., Tsunoda, M., Konuma, T., Kobayashi, M., Nagy, T., Glushka, J., .. Tayyari, F., McSkimming, D., Kannan, N., Tojo, A., Edison, Arthur. S., & Ito, T., (2017) Cancer progression by reprogrammed BCAA metabolism in myeloid leukaemia. *Nature* 545, 500-504.

図 5-3 食素材中 Gln の含有量一覧 (μmol/100 g)

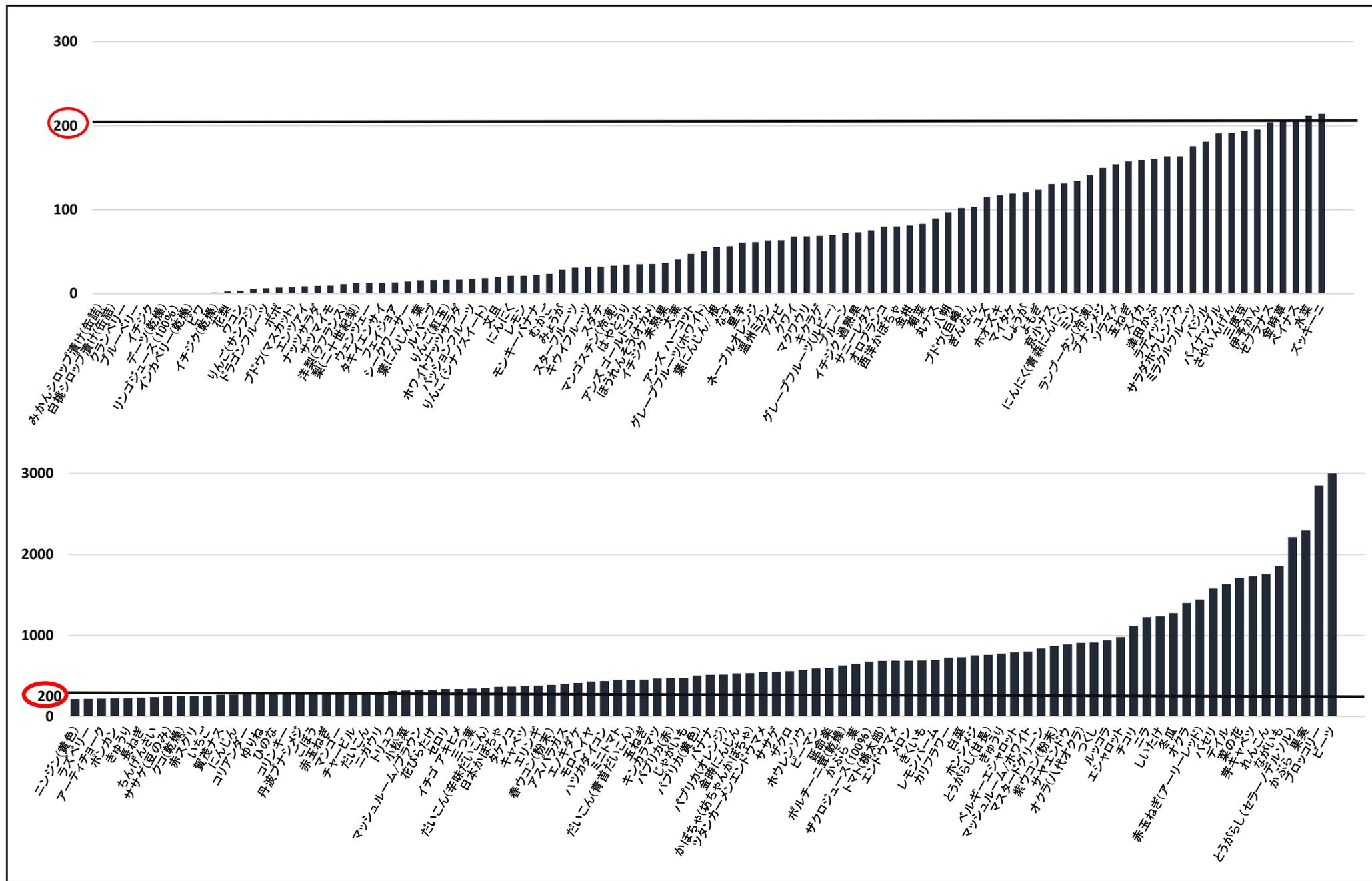


図 5-4 食素材中 Glu の含有量一覧 (μmol/100 g)

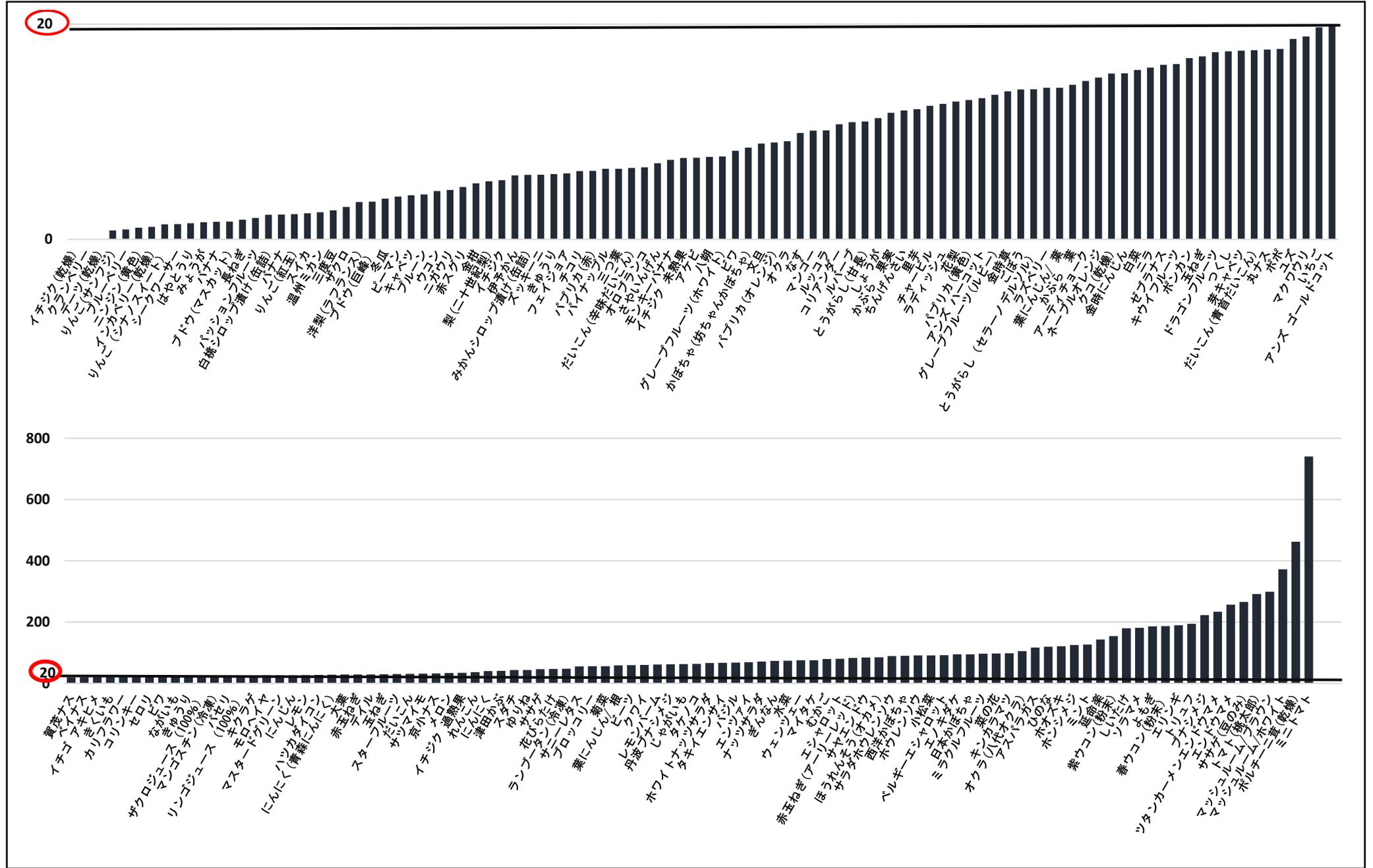


図 5-6 食素材中 GABA の含有量一覧 (μmol/100 g)

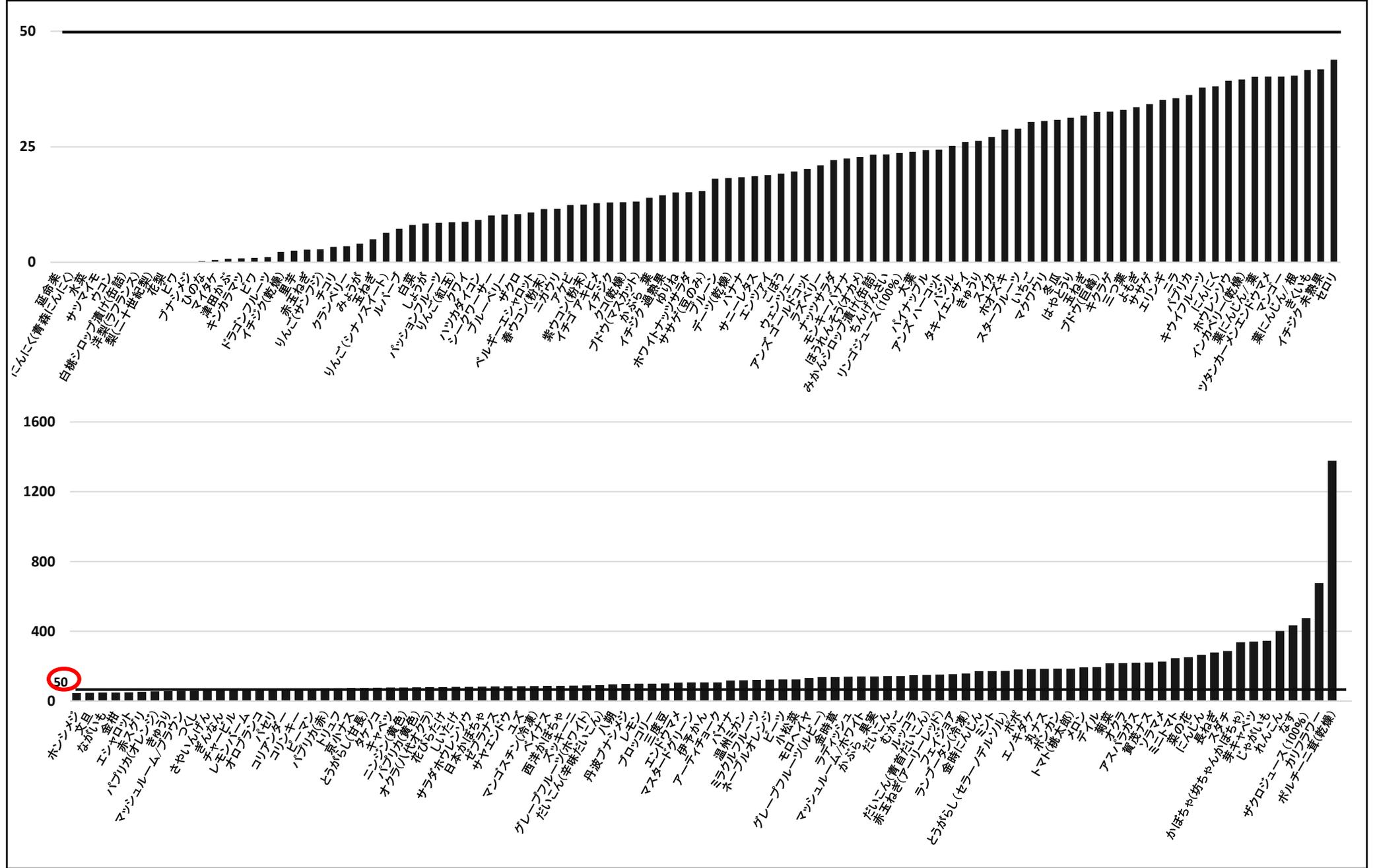
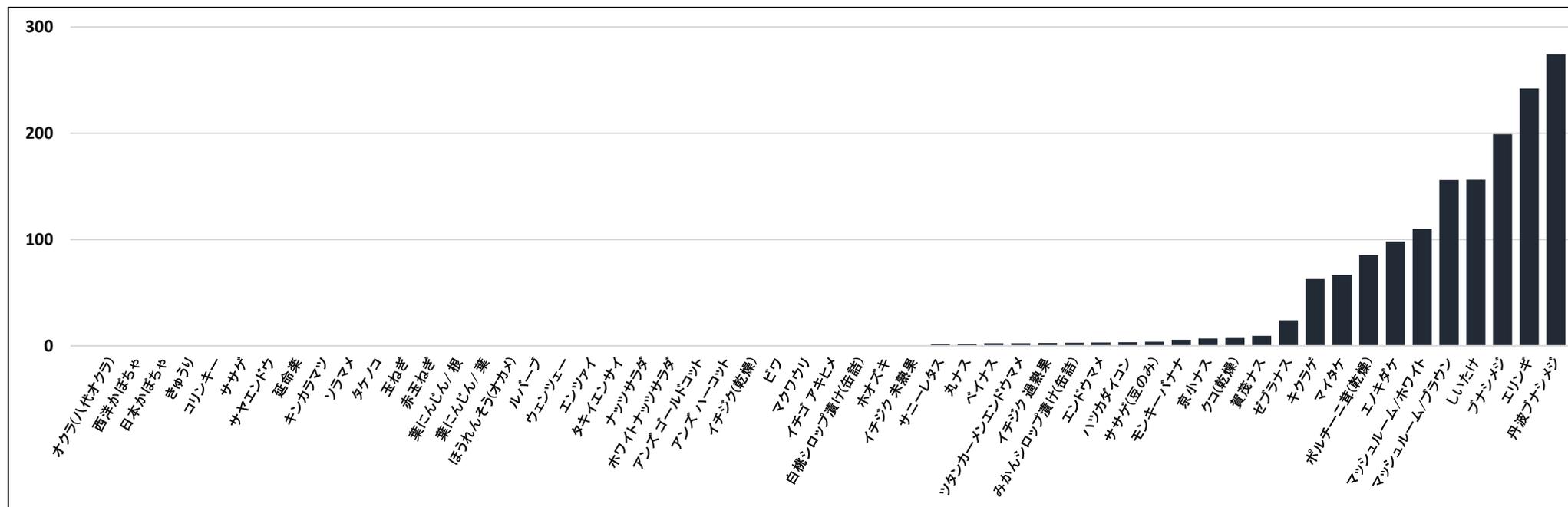


図 5-7 食素材中 Orn の含有量一覧 (μmol/100 g)



Orn については、第 2 章、第 3 章のデータのみを収載

研究業績

【本学位論文に直接関係する論文】

第1章：Ito, H., and Ueno, H.: Construction of free amino acids composition data base for food, (2014) *J Chem Chem Eng* 8, 501-515 (査読あり)

第2章：Ito, H., Ueno, H., Kikuzaki, H.: Construction of a free-form amino acid database for vegetables and mushrooms, (2017) *J Integr Food Nutr Metab* 4, 2-9 (査読あり)

第3章：Ito, H., Ueno, H., Kikuzaki, H.: Free Amino Acid Compositions for Fruits, (2017) *J Nutr Diet Practice* 1, 1-5 (査読あり)

第4章：Ito, H., Ueno, H., Kikuzaki, H.: Effects of different cooking methods on free amino acids characteristics of selected vegetables, (2019) *J Nutr Sci Vitaminol*, (accepted) (査読あり)

【参考論文】

伊藤日向子, 木村安美：地域居住高齢女性における一人暮らしと栄養素および食品摂取状況との関連, (2017) *家政学研究* 64, 13-20 (査読あり)

【本学位論文に直接関係する国際学会発表】

1. Hinako Ito, Satomi Akagiri, Hiroshi Ueno: Quantitative amino acid analysis of free amino acids in food (口頭発表), ASIANALYSIS XII (The Twelfth Asian Conference on Analytical Sciences), 1H2-PM2, Fukuoka, Japan (August 2013)
2. Hinako Ito, Satomi Akagiri, Hiroshi Ueno: Construction of free amino acid database for foods (ポスター発表), 40th International Symposium on Liquid-Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2013), Hobart, Australia (November 2013)

謝 辞

博士後期課程において、研究の全般にわたるご指導をはじめ、広範かつ多大なるご指導・ご鞭撻を賜りました奈良女子大学生生活環境学部菊崎泰枝教授に心より御礼申し上げます。

研究計画の立案、論文執筆にあたり、ご助言ご協力いただきました龍谷大学農学部植野洋志教授に深謝いたします。

本論文を作成するにあたり、ご指導いただきました奈良女子大学生生活環境学部高村仁知教授、小倉裕範教授、松田覚教授に深く感謝いたします。