

黒酢および各種発酵食品・飲料におけるキラルアミノ酸メタボローム解析

浜瀬健司¹, 三次百合香¹, 中根舞子², 三田真史², 長野正信³

¹九州大学大学院薬学研究院, ²株式会社資生堂, ³坂元醸造株式会社

グリシンを除く全てのタンパク質構成アミノ酸は α 炭素にキラル中心を有しており、D 体、L 体と呼ばれる鏡像異性体が存在する。長い間、ヒトを含めた高等動物体内のアミノ酸は L 体のみであり、D 体は少なくとも機能分子としては存在しないと考えられてきた。しかし 1980 年代の後半から様々な D-アミノ酸がヒトを含む哺乳動物にも存在し、明確な生理機能を有することが示されてきた。例えば D-セリンは脳における学習・運動記憶の効率的獲得に必須であり、D-アスパラギン酸は内分泌組織においてホルモンの分泌を制御している。また、D-アラニン皮膚等での美容作用が注目されている。これらの知見は、D-アミノ酸高含有食材が次世代の機能性食品・飲料になり得ることを示しており、本講演では黒酢並びに各種発酵食品・飲料のスクリーニング結果を紹介する。

生体試料や発酵食品、飲料など天然由来の実試料中には多種多様なアミノ化合物、ペプチド等が含まれており、正確な分析が極めて困難である。特に全てのキラルアミノ酸を対象に定量解析を行うメタボロミクスにおいては高い分離能を有する分析システムが不可欠であり、我々はこれを可能とするキラル二次元 HPLC を開発してきた。この二次元 HPLC システムではアミノ酸を 4-Fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBD-F) で蛍光誘導体化した後、一次元目には全長 1 m のキャピラリーモノリス ODS カラム (資生堂と共同開発) を用いてアミノ酸相互の分離を行う。二次元目にも独自開発を行った内径 1.5 mm のセミマイクロ光学分割カラムを用いて D 体と L 体を分離する。検出は励起波長 470 nm における 530 nm の蛍光発光で行うと共に、タンデム四重極型の質量分析を用いて行った。

本法を用いて各種発酵食品・飲料中のキラルアミノ酸分析を行った。その結果、例えば黒酢中には D-セリン、D-アスパラギン酸、D-グルタミン酸、D-アラニン、D-アロイソロイシン、D-ロイシンの存在が認められ、その含量は発酵過程で変化することが明らかになった。また、ヨーグルトには D-セリン、D-アスパラギン酸、D-グルタミン酸、D-アラニンが、チーズには D-アスパラギン酸、D-グルタミン酸、D-アラニンが認められ、これらの含量は製品により異なっていた。D-アミノ酸は生理機能以外に呈味作用も認められており、今後はこれらの D 体含量を考慮したプロダクト開発が期待される。