

福島大学 農学群食農学類 平 修

「健康成分の可視化による加工食品（あんぼ柿）の高付加価値化」

【目的】 福島県は、農業県として数多くの農産物を栽培しており、中でも、果樹の生産量は全国でも上位に入る。しかし、震災以降の風評被害は未だに残る。本来、高品質な果樹・果樹加工品が、「福島県産」と表記できず、「国産」として低価格で流通しているのが現状である。高品質であることを示すのに、通常の商品検査結果は数値やスペクトルで表され、専門知識が必要になり、生産者の努力（規制値以下の農薬使用や品質へのこだわり）が一般消費者へ伝わりにくい。特に、福島産の干し柿（あんぼ柿）は、美味しさだけでなく、日々の体調が良好に保たれるとされるが、科学的根拠に欠ける。本研究は、イメージング質量分析（IMS）*技術を駆使して、福島県特産品のあんぼ柿に対して、（1）ビタミン群（ビタミンA₁、B₁、B₆）の局在を可視化し、美味しさと健康への影響を科学的に示した。

【方法】 あんぼ柿切片の調製

生柿サンプルとあんぼ柿サンプルは、4分の1にカットした。切断した試料は、表皮（生試料）と果皮、中果皮、内果皮を含み、包埋剤（SCEM, Leica Biosystems, Wetzlar, Germany）に埋め込み、液体窒素中で凍結した。試料ブロックは、チャンバーが-25°C、オブジェクトホルダーが-23°Cに設定されたクライオスタット（NX70, Thermo Fisher Scientific, USA）を用いて10 μ mの切片を調製した。切片は、酸化インジウムスズ（ITO）（Bruker Daltonics, Billerica, MA, USA）でコーティングされたスライドにマウントした。IMSによる分析前に、スキャナ（GT-X830、エプソン、東京、日本）を用いて切片の光学画像を取得した。

IMS

マトリックスである α -シアノ-4-ヒドロキシ桂皮酸（CHCA、ナカライテスク、日本）の10mg/ml溶液をアセトニトリル/水/トリフルオロ酢酸：50/49/1 v/vの6mlに懸濁し、自動空気圧スプレー装置（TM-Smayer、HTX Tech., Chapel Hill, NC）でITOコートガラススライド（ブルカー・ダルトニクス）上の柿組織片に吹き付けた。流量120 μ l/min、エアフロー10psi、ノズル速度1100mm/minという条件を用いて、10回噴霧した。

ビタミンのイオン化と画像化は、MALDI-TOF-MS（rapifleX、Bruker Daltonics, Billerica, MA, USA）を用いて確認した。MSIについては、切片をスキャンすることでレーザースポットエリアを検出した。レーザースポット領域（200ショット）は、柿の実の各方向のスポット間中心距離120 μ mで検出された。m/z 100-800間のシグナルを補正した。セクション表面には、正または負イオン検出モードでYAGレーザーショットを照射した。

【結果】 生柿では表皮、果皮、中果皮、内果皮が、あんぼ柿では乾燥前に表皮をカットしているため、果皮、中果皮、内果皮は光学的画像より確認した。VA₁は生柿では表皮部にわずかにイメージされ、あんぼ柿では果皮部に集中的に局在していた。画像の各領域のMS強度を相関比較することで、VA₁の分布傾向を半定量的に解析した。あんぼ柿の単位面積あたりの総強度は、生柿の約3.4倍であった。

VB₁は生柿では全域に広く局在し、特に外側領域（果皮と中果皮上部）に局在していたが、あんぼ柿では内側領域（中果皮と内果皮）に広く局在し、生柿の2.5倍であった。VB₆の生柿における特異的な局在は観察されずサンプル全体にイメージングされた。乾燥後、VB₆はVB₁と同様に内側に局在し、あんぼ柿では生柿に比べて2.3倍高い値を示した。

VA₁の濃度上昇に関して、β-カロテンはVA₁の二量体であり、生の柿に含まれる内因性化合物である。一般にβ-カロテンを含むカロテノイドは、生柿が酸性であるため、光の存在下で酸分解され、全トランス構造からシス異性体になる。また、あんぼ柿の加工過程で色の劣化を防ぐために二酸化硫黄（酸）に晒されるため、加工過程で柿表皮側のβ-カロテンが分解し、VA₁に変化したと推察できる。

VB₁とVB₆の局在は生柿では異なるが、あんぼ柿では類似していた。あんぼ柿は内側がしっとり（水分が多い）としていて、外側が乾燥しているのが特徴である。このような食感は商品であるあんぼ柿にとって好ましく、ビタミンの局在にも影響を与えることが示唆される。VA₁は脂溶性ビタミンであり、VB₁とVB₆は水溶性ビタミンである。そのため、VA₁は乾燥した外側の領域に局在し、VB₁とVB₆は湿った内側の領域に濃縮されたと推察できる。

VA₁はレチノールと呼ばれ、視力、生殖、成長、上皮および骨構造の維持に不可欠な栄養素（第一次機能性）である。さらに、VA₁は、化粧品のしわ取りや医療用皮膚科治療で注目されている（第三次機能性）。VB₁（チアミン）は、エネルギー代謝に重要な役割を果たし、脚気を予防し、食欲を増進する。VB₆（ピリドキサール）は、アミノ酸代謝や神経伝達に関与し、二日酔いの回復を助けるピリドキサールリン酸の前駆体分子であり、医療用医薬品として販売されている。今回の結果から、あんぼ柿を食べることで複数の機能性ビタミンを摂取できることが分かった。つまり、食べると肌つやがいい（VA₁）、食欲増進（VB₁）、酔いにくい（VB₆）と推論できる。あんぼ柿はおいしさと健康維持を持ち合わせた食品であることが科学的、視覚的に証明された。

【謝辞】 杉山産業化学研究所研究助成により、福島県の特産物に付加価値を付与することができた。多大なるご支援をいただき、心より御礼申し上げます。