

食品中のD-アミノ酸：定量的解析と微量栄養素としての可能性

老川 典夫^{1),2)}, 山田 高史¹⁾, 杉原 裕貴¹⁾,
宮田 智子¹⁾, 吉田 宗弘^{1),2)}, 左右田 健次³⁾

(¹⁾関西大学工学部生物工学科*, (²⁾関西大学ハイテク・リサーチセンター**, (³⁾現：バイオリーダースジャパン***)

D-Amino Acid in Food: Determination and Its possibility to micronutrient

Tadao OIKAWA^{1),2)}, Takashi YAMADA¹⁾, Yuki SUGIHARA¹⁾,
Tomoko MIYATA¹⁾, Munehiro YOSHIDA^{1),2)}, and Kenji SODA³⁾

¹⁾Department of Biotechnology Faculty of Engineering, Kansai University,

²⁾Kansai University High Technology Research Center,

³⁾Bioleaders, Japan

Summary

D-Amino acids were once believed to be unnatural compounds. However, recently, a variety of D-amino acids were found to be both free and bound forms not only in bacteria, but in yeast, plants, insects, and animals. The recent development in analytical technique enables us to determine D-amino acids content exactly in organisms and tissues. We here describe the occurrence of D-amino acids in wine, sake, beer, tea, and coffee.

D-アミノ酸は、非天然型と見なされ生体内に存在するアミノ酸はすべてL-アミノ酸であると考えられてきた。しかし近年、ヒトを含む哺乳動物の特定の部位に高濃度の遊離型D-アミノ酸が存在することが報告され、それらの由来や生理機能に関心が寄せられている¹⁾。本研究では、従来不分明の状態にある食品、とりわけ飲料中の各種D-アミノ酸に焦点を当て、食品中に含まれるD-アミノ酸の量的分布を明らかにするとともに、D-アミノ酸の生成機構や生理機能を解明する。

実験方法

分析試料の調製：ビール、日本酒、発泡酒、及びワインは、各1 mlを遠心エバポレーターで処理しアルコールを除去後、脱イオン水で1 mlとしたものを分析試料とした。コーヒー豆及び茶葉は、各3 gを氷冷下乳鉢で70%エタノール(27 ml)とともに磨砕後、4℃で24時間放置した。得られたホモジネートを遠心分離(13,000 rpm, 4℃, 20 min)後、上澄み(0.4 ml)にトリクロロ酢酸(0.4 ml)を添加した。20分間放置後1 M NaOH(0.25 ml)を加え中和し、遠心分離(13,000 rpm, 4℃, 20 min)を行い夾雑タンパク質を除いたものを分析試料とした。

アミノ酸分析：各分析試料1 µlを50 mM 酢酸ナトリウム溶液で1000倍希釈後、*o*-フタルアルデヒド誘導体にして島津 D, L-アミノ酸分析システムで分析した(移動相, 50 mM 酢酸ナトリウム溶液及びメタノール: 流速, 1.2 ml/min, 検出, 蛍光(励起波長: 350 nm, 蛍光波長: 450 nm))。

*所在地：吹田市山手町3-3-35 (〒564-8680)

**所在地：吹田市山手町3-3-35 (〒564-8680)

***所在地：吹田市山手町3-3-35 (〒564-8680)

結果及び考察

代表的なビール及び発泡酒中に含まれるアミノ酸含有量を Table 1 に示した。分析したすべてのビール及び発泡酒に D-アラニンが含まれていた。特に A 社の発泡酒の D-アラニン含有量は、他の 3 社の発泡酒に比べ約 15 倍高かった。また、S 社のビールと S 社の発泡酒を比較すると、ビールは D-アラニンを発泡酒の約 12 倍含んでいた。この違いは原料の麦芽の量の違いに由来すると考えられる。一方、D-ロイシンは、S 社の発泡酒以外のビールや発泡酒には 204 - 248 mg/l 含まれ同様の傾向を示した。S 社の発泡酒には D-ロイシンは全く含まれておらず、原料あるいは製造方法が他社とは大きく異なることが示唆された。

代表的な日本酒及びワイン中に含まれるアミノ酸含有量を Table 2 に示した。日本酒及びワインに含まれるアミノ酸の種類は、ビールや発泡酒に比べて少ないことがわかる。また日本酒には、いずれも D-アラニンが含まれているが、製造方法の違いによりそれぞれの D-アミノ酸の含有量は大きく異なっていた。

代表的なコーヒー豆中に含まれるアミノ酸含有量を Table 3 に示した。コーヒー豆中には、食品中に通常含まれている D-アラニン以外に特徴的に D-セリンが含まれていた。D-セリンは、インドネシア、グアテマラ産のコーヒー豆には含まれておらず、エチオピア、コロンビア、ブラジル産のコーヒー豆には含まれており、品種によって D-アミノ酸の含有量が大きく異なることが明らかとなった。

代表的な茶葉中に含まれるアミノ酸含有量を Table 4 に示した。茶葉中に含まれるアミノ酸含有量は極めて少ないが、ウーロン茶には D-グルタミン酸、D-スレオニン、D-アラニン、D-チロシン、D-メチオニンなど多くの D-アミノ酸が含まれていた。

1908 年、東京帝国大学の池田菊苗博士は、湯豆腐のおいしさに関心を持ち、昆布のうま味成分として L-グルタミン酸が湯豆腐のおいしさのもとであることを発見した。翌年、鈴木三郎助氏の手によって L-グルタミン酸ナトリウムは、

Table 1 D-Amino Acids in Beer and Happoushu (mg / l)

	Beer (S)	Happoushu (S)	Happoushu (A)	Happoushu (K)	Happoushu (S)
D-Asp	0	0	0	0	0
L-Asp	0	179.54	0	0	0
D-Glu	0	0	0	0	0
L-Glu	103.63	52.04	53.91	35.8	46.06
D-Ser	0	0	0	0	0
L-Ser	437.78	324.86	0	0	112.44
D-Thr	0	0	0	0	0
L-Thr	126.32	91.26	11.97	54.97	25.74
D-Arg	0	0	0	0	0
L-Arg	56.08	54.71	30.84	15.47	16.81
D-Ala	195.91	19.38	349.04	19.41	16.45
L-Ala	271.74	216.37	124.57	50.63	664.16
D-Tyr	0	0	0	0	0
L-Tyr	110.98	115.39	70.99	38.18	30
D-Val	0	0	0	0	0
L-Val	0	0	0	0	0
D-Met	0	0	0	0	0
L-Met	34.89	33.59	0	13.93	114.74
D-Phe	0	0	0	0	0
L-Phe	0	0	48.09	0	80.4
D-Ile	0	0	0	0	0
L-Ile	98.47	66.13	51.81	47.63	46.35
D-Leu	150.98	175.79	148.23	135.61	0
L-Leu	203.56	217.61	223.28	247.57	508.2
DL-Lys	58.41	65.67	60.59	52.8	34.3

Table 2 D-Amino Acids in Wein and Sake

(mg / l)

	Jouzoushu No. 1	Ginjoushu Yamadanishiki	Daiginnjou Shinnsousujkomi	Red Wein France	White Wein France
D-Asp	0	0	0	0	0
L-Asp	0	0	0	0	0
D-Glu	14.71	0	14.71	14.71	5.88
L-Glu	0	0	0	0	0
D-Ser	0	0	0	0	9.46
L-Ser	0	0	0	0	0
D-Thr	0	103.62	33.36	0	0
L-Thr	0	0	0	0	0
D-Arg	0	0	0	0	0
L-Arg	0	0	0	0	0
D-Ala	78.41	53.46	34.75	8.02	0
L-Ala	0	0	0	0	4.46
D-Tyr	0	10.87	50.74	0	0
L-Tyr	0	0	0	0	0
D-Val	0	0	0	0	0
L-Val	0	0	0	0	8.20
D-Met	0	89.52	0	0	0
L-Met	0	0	0	0	0
D-Phe	0	0	0	0	0
L-Phe	0	0	0	0	0
D-Ile	0	0	0	0	0
L-Ile	0	0	0	0	0
D-Leu	0	0	362.11	0	0
L-Leu	0	253.22	0	0	0
DL-Lys	0	0	0	0	0

Table 3 D-Amino Acids in Coffee

(mg / l)

	Indonesia	Guatemala	Ethiopia	Colombia	Brazil
D-Asp	0	0	0	0	0
L-Asp	0	0	0	0	0
D-Glu	0	0	0	0	0
L-Glu	30.54	56.57	25.77	47.83	129.10
D-Ser	0	0	22.60	28.27	33.63
L-Ser	112.30	129.53	63.49	84.43	125.49
D-Thr	0	0	0	0	0
L-Thr	41.81	24.23	17.52	18.94	24.90
D-Arg	0	0	0	0	0
L-Arg	0	0	0	0	0
D-Ala	4.16	0	0	0	0
L-Ala	63.73	53.88	47.57	51.96	101.16
D-Tyr	0	0	0	0	0
L-Tyr	24.93	0	13.16	15.41	25.26
D-Val	0	0	0	0	0
L-Val	0	0	0	0	0
D-Met	0	0	0	0	0
L-Met	0	33.59	0	0	0
D-Phe	0	0	0	0	0
L-Phe	0	0	0	0	0
D-Ile	0	0	0	0	0
L-Ile	0	0	0	0	0
D-Leu	0	0	0	0	0
L-Leu	0	228.04	0	0	0
DL-Lys	0	0	0	0	0

Table 4 D-Amino Acids in Tea

	(mg / l)				
	Puuaaru Tea (China)	Puuaaru Tea (China)	Green Tea (China)	Green Tea (Japan)	Woolon Tea (China)
D-Asp	0	0	0	0	0
L-Asp	0	0	0	0	0
D-Glu	0	7.36	2.94	0	26.48
L-Glu	0	0	0	0	0
D-Ser	0	0	0	0	0
L-Ser	0	0	0	0	0
D-Thr	2.38	0	0	0	14.29
L-Thr	0	0	0	0	0
D-Arg	0	0	0	0	1.74
L-Arg	0	0	0	0	0
D-Ala	21.38	3.56	4.46	0.89	11.58
L-Ala	0	0	0	0	0
D-Tyr	12.68	5.43	0	0	7.24
L-Tyr	0	0	0	0	0
D-Val	3.51	0	0	0	0
L-Val	0	0	0	0	0
D-Met	0	0	0	0	26.86
L-Met	0	0	0	0	0
D-Phe	0	0	0	0	0
L-Phe	0	0	0	0	0
D-Ile	0	0	0	0	0
L-Ile	0	0	0	0	0
D-Leu	0	0	0	0	0
L-Leu	0	0	0	0	0
DL-Lys	0	0	0	0	0

工業的に化学調味料として生産が開始された。また、1965年、アメリカのザール社で医薬品の開発中に偶然発見されたアスパルテームは、L-アスパラギン酸とL-フェニルアラニンを構成成分とする α -L-アスパルチル-L-フェニルアラニンメチルエステルであり、甘さは砂糖に似ているが、甘味の強さは砂糖の約200倍で低カロリーであり、ダイエット食品の甘味料として世界中で広く利用されている。このように、L-アミノ酸は、うまみ成分や甘味料として古くから研究されてきたが、その光学異性体であるD-アミノ酸の呈味性についてはほとんど知られていない。グルタミン酸は、L体は上記のように強いうまみを示すが、D体はほとんど味が無いといわれている。一方その他のD-アミノ酸は、ほとんど甘味を示し、特にD-アラニン、D-ロイシン、D-セリン、D-トリプトファン、D-バリンの甘味は強いといわれている。本研究でわれわれは、種々の飲料中にD-アミノ酸が含まれていることを明らかにした。今後D-アミノ酸含有量とそれぞれの飲料の風味やうまみとの関連性について明らかにするとともに、D-アミノ酸の甘味料や化学調味料への応用について検討していきたいと考えている。

謝 辞

本研究の一部は、平成15年度関西大学学術研究助成金（共同研究）により行った。

参考文献

- 1) M. Friedman (1999) J. Agric. Food Chem. 47: 3457.