Trace Nutrients Research 29 : 62－66（2012）

原　著

黒酢及び米酢中の D- 及び L-アミノ酸の定量的解析

岡　田　かおり[1)]，郷　上　佳　孝[1)]，竹　下　義　隆[2)]，老　川　典　夫[1)]
（[1)]関西大学 化学生命工学部 生命・生物工学科*，[2)]福山黒酢株式会社**）

Quantitative analysis of D- and L-amino acids in black vinegar (Kurozu) and rice vinegar (Komezu)

Kaori OKADA[1)], Yoshitaka GOGAMI[1)], Yoshitaka TAKESHITA[2)], Tadao OIKAWA[1)]
[1)] *Department of Life Science and Biotechnology, Faculty of Chemistry, Materials, and Bioengineering, Kansai University, Suita-Shi, Osaka-Fu 564-8680, Japan,*
[2)] *Fukuyama Kurozu Co.Ltd., 2888 Fukuyama, Fukuyama-Cho, Kirishima-Shi, Kagoshima-Ken 899-4501, Japan*

Summary

We used high-performance liquid chromatography to measure the concentration of D- and L-amino acids in 7 bottles of black vinegar produced by traditional field fermentation with an Aman pot in Fukuyama-Cho, Kagoshima, Japan. The data for the traditional black vinegar were compared with the data for bottles of black vinegar and rice vinegar produced by a modern fermentation method in a plant as well as black vinegar #001 that had been used to pickle 9 different fruits, such as blueberries, mandarin oranges, and apples, Japanese plums, green umes, persimmons, strawberries, acerolas, and pineapples. We found that D-Asn, D-Thr, D-Arg, D-Met, D-Trp, D-Ile, D-Lys, and L-Gln were specifically contained in black vinegar. The D- and L-amino acid concentrations in black vinegar were generally higher than the concentrations in rice vinegar. The D-amino acids with the highest concentrations in the analyzed traditional black vinegar samples produced by Fukuyama Kurozu Co. Ltd. were Glu, Ser, His, Ala, Val, and Pro. The use of black vinegar to pickle fruits generally increased the concentrations of D-amino acids of the vinegar, with Japanese plums providing the largest effect.

近年，哺乳動物の脳[1, 2)]，膵臓[3)]，精巣[4)]に遊離型 D-セリン，D-アラニン，D-アスパラギン酸が存在することが報告され，D-アミノ酸の代謝や生理機能の研究が盛んに行われている。一方食品中には，さまざまな D- アミノ酸が含まれており[5-11)]，D- アミノ酸は呈味性など新しい食品の機能性成分として注目を浴びている[12)]。そこで本研究では，酢に着目し，黒酢および米酢，さらに黒酢を用いて作られるフルーツ黒酢中の D-アミノ酸を定量し，解析することを目的としている。

実験方法

1．黒酢及び米酢中の D- 及び L-アミノ酸の高速液体クロマトグラフィーによる測定

黒酢及び米酢中の D- 及び L-アミノ酸は，各分析試料を 50 mM 酢酸ナトリウム溶液で希釈後，含有アミノ酸を *o*-フタルアルデヒド（OPA）と *N*- アセチル -L- システイン（NAC）[13)] または（+)-1-(9-フルオレニル）エチルクロロフォルメート（FLEC）/1- アミノアダマンタン（ADAM）[14)] と反応させ蛍光キラル誘導体化し，高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で定量した。それぞれの D- 及び L-アミノ酸濃度は，各アミノ酸について作成した検量線から算出した。

2．分析に用いた黒酢，フルーツ黒酢，米酢

分析には，鹿児島県霧島市福山町で伝統的な方法でアマン壺を用い屋外で醸造された黒酢（福山町産）6 製品（黒酢 #001，黒酢 #002，黒酢 #003，黒酢 #004，黒酢 #011，黒酢 #016，黒酢 #017；酢 #001 ～黒酢 #004 は福山黒酢株式会社製造，黒酢 #011 は M 社製造，黒酢 #016 は S 社製造，黒酢 #017 は A 社製造）と，これらと比較するため MI 社の工場で製造された黒酢 1 製品（黒酢 #015）及び米酢 1 製品，黒酢 #001 に各種果物を漬け込んだフルーツ黒酢のブルーベリー，みかん，りんご，すもも，青梅，柿，いちご，アセロラ，パイン味（いずれも福山黒酢株式会社製造）をそれぞれ 1 製品，合計 18 製品を用いた。

*所在地：大阪府吹田市山手町 3 丁目 3 番35号（〒564-8680）
**所在地：鹿児島県霧島市福山町福山2888番地（〒899-4501）

結果と考察

黒酢及び米酢中のD-及びL-アミノ酸の定量分析の結果をTable 1に示した。黒酢及び米酢には，いずれもD-アスパラギン酸，D-グルタミン酸，D-セリン，D-アラニン，D-バリン，D-フェニルアラニン，D-ロイシン，D-プロリンが含まれていることが明らかとなった。D-アスパラギン，D-スレオニン，D-アルギニン，D-メチオニン，D-トリプトファン，D-イソロイシン，D-リシンは，米酢には含まれていなかったが，黒酢 #015，黒酢 #016 にはD-アスパラギン，黒酢 #001，黒酢 #002，黒酢 #004，黒酢 #017 にはD-アルギニン，黒酢 #001，黒酢 #002，黒酢 #004，黒酢 #011，黒酢 #016，黒酢 #017 にはD-イソロイシン，黒酢 #001，黒酢 #002，黒酢 #003，黒酢 #004，黒酢 #011，黒酢 #016，黒酢 #017（分析した全ての黒酢）にはD-リシンがそれぞれ含まれていることが明らかとなった。したがって米酢にのみに含まれるD-アミノ酸は無かった。一方黒酢および米酢には，いずれもL-アスパラギン酸，L-グルタミン酸，L-セリン，L-スレオニン，グリシン，L-ヒスチジン，L-アラニン，L-アルギニン，L-チロシン，L-バリン，L-メチオニン，L-フェニルアラニン，L-イソロイシン，L-ロイシン，L-リシン，L-プロリンが含まれていることが明らかとなった。L-トリプトファンは，黒酢にも米酢にも含まれていなかったが，L-グルタミンは，米酢には含まれていなかったが，黒酢 #015，黒酢 #017 には含まれていた。

また黒酢と米酢では，含有D-及びL-アミノ酸濃度に大きな違いが見られた。黒酢中のD-アミノ酸濃度は米酢中の濃度と比較して全般的に高く，D-アスパラギン酸では 46.0 倍（黒酢 #016）～ 8.2 倍（黒酢 #015），D-グルタミン酸では 59.7 倍（黒酢 #004）～ 8.1 倍（黒酢 #015），D-セリンでは 307.2 倍（黒酢 #002）～ 1.1 倍（黒酢 #015），D-ヒスチジンでは 12.4 倍（黒酢 #004）～ 4.3 倍（黒酢 #017），D-アラニンでは 1164.4 倍（黒酢 #001）～ 9.3 倍（黒酢 #015），D-チロシンでは 35.3 倍（黒酢 #015）～ 17.9 倍（黒酢 #011），D-バリンでは 5.0 倍（黒酢 #004）～ 2.2 倍（黒酢 #016），D-フェニルアラニンでは 4.4 倍（黒酢 #015）～ 0.3 倍（黒酢 #011），D-ロイシンでは 121.1 倍（黒酢 #011）～ 2.9 倍（黒酢 #015），D-プロリンでは 8.6 倍（黒酢 #004）～ 0.6 倍（黒酢 #011）のD-アミノ酸が黒酢中に含まれていることが明らかとなった。一方，黒酢中のL-アミノ酸濃度も米酢中の濃度と比較して全般的に高く，L-アスパラギン酸では 8.2 倍（黒酢 #015）～ 1.0 倍（黒酢 #001），L-グルタミン酸では 9.5 倍（黒酢 #017）～ 1.1 倍（黒酢 #001），L-アスパラギンでは 4.7 倍（黒酢 #015）～ 0.5 倍（黒酢 #017），L-セリンでは 23.4 倍（黒酢 #003）～ 7.8 倍（黒酢 #015），L-スレオニンでは 94.2 倍（黒酢 #001）～ 12.2 倍（黒酢 #015），グリシンでは 542.8 倍（黒酢 #016）～ 61.2 倍（黒酢 #015），L-ヒスチジンでは 8.3 倍（黒酢 #015）～ 2.2 倍（黒酢 #016），L-アラニンでは 15.8 倍（黒酢 #004）～ 6.5 倍（黒酢 #015），L-アルギニンでは 2.8 倍（黒酢 #017）～ 0.04 倍（黒酢 #011），L-チロシンでは 9.3 倍（黒酢 #017）～ 0.4 倍（黒酢 #003），L-バリンでは 23.4 倍（黒酢 #004）～ 8.6 倍（黒酢 #015），L-メチオニンでは 33.1 倍（黒酢 #004）～ 11.9 倍（黒酢 #002），L-フェニルアラニンでは 8.5 倍（黒酢 #017）～ 3.7 倍（黒酢 #016），L-イソロイシンでは 27.0 倍（黒酢 #004）～ 8.3 倍（黒酢 #015），L-ロイシンでは 11.9 倍（黒酢 #004）～ 4.9 倍（黒酢 #015），L-リシンでは 7.0 倍（黒酢 #001）～ 3.3 倍（黒酢 #003），L-プロリンでは 12.6 倍（黒酢 #004）～ 3.2 倍（黒酢 #017）のL-アミノ酸が黒酢中に含まれていることが明らかとなった。以上の結果から，黒酢中には種々のD-及びL-アミノ酸が含まれており，その含有量は，D-及びL-アミノ酸共に黒酢（福山町産製品）の方が黒酢（MI 社製品）より高い傾向があることが明らかとなった。特に黒酢（福山黒酢株式会社製造）中のD-グルタ

Table 1 D-and L-amino acid content of black vinegar (Kurozu) and rice vinegar (Komezu)

No.	Kurozu#001		Kurozu#002		Kurozu#003		Kurozu#004		Kurozu#011		Kurozu#016		Kurozu#017		Kurozu#015		Komezu	
ripening period	2years		5years		2years		3years		1~1.5years		1~2years		not clear		not clear		1month	
raw materials	brown rice		brown rice		brown rice, soybeans		brown rice, soybeans		brown rice		brown rice		brown rice		brown rice		polished rice	
AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA
	(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)	
Asp	186.3	65.3	973.1	193.2	522.4	109.5	837.2	187.7	498.2	172.1	815.6	197.8	1790.5	157.0	1463.4	35.2	178.5	4.3
Glu	269.1	116.7	821.2	102.0	386.1	116.2	947.2	203.1	1091.8	273.4	868.6	146.0	2283.6	77.7	1706.1	27.6	239.9	3.4
Asn	323.9	N.D.	166.7	N.D.	313.8	N.D.	521.1	N.D.	163.4	N.D.	227.9	20.7	83.2	N.D.	774.5	13.9	164.8	N.D.
Ser	2934.6	122.5	2339.2	307.2	4200.8	217.6	3971.1	149.2	2655.6	65.6	2605.2	94.0	2217.6	75.2	1410.9	1.1	179.9	1.0
Gln	N.D.	N.D.	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	13.4	N.D.	3.8	N.D.	N.D.	N.D.
Thr	7226.1	N.D.	3294.4	N.D.	3829.1	N.D.	3515.7	N.D.	2061.9	N.D.	3809.5	N.D.	1767.7	N.D.	935.4	N.D.	76.7	N.D.
Gly	6502.0		5950.3		6725.0		5715.7		2823.6		6730.2		4050.0		758.3		12.4	
His	284.5	78.9	281.5	40.3	139.1	41.3	281.9	105.1	148.0	61.3	99.0	N.D.	326.6	36.9	365.0	N.D.	44.2	8.5
Ala	7818.0	3376.8	6841.0	2695.4	8188.2	3348.0	8305.5	3237.1	6883.4	2605.5	7788.5	2811.9	5940.9	887.0	3397.6	27.0	525.5	2.9
Arg	52.4	1.0	229.1	7.4	36.8	N.D.	72.7	5.5	26.1	N.D.	122.6	N.D.	1705.5	6.5	1556.8	N.D.	616.3	N.D.
Tyr	70.6	N.D.	531.8	23.3	65.4	18.4	144.0	30.3	119.1	16.1	209.4	N.D.	1664.7	28.1	1065.9	31.8	178.2	0.9
Val	4402.5	79.3	3453.2	72.9	4900.6	94.6	5318.7	141.7	3737.0	110.8	3465.1	61.8	2823.0	121.1	1956.2	107.4	227.5	28.4
Met	252.3	N.D.	131.1	N.D.	305.4	N.D.	363.7	N.D.	290.4	N.D.	204.6	N.D.	235.4	N.D.	169.7	N.D.	11.0	N.D.
Trp	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Phe	1219.5	10.9	921.0	21.5	1168.9	9.7	1706.7	8.7	883.5	2.0	833.9	4.6	1928.8	4.6	1276.7	26	225.9	5.9
Ile	2690.5	10.8	2062.4	14.4	3131.3	N.D.	3629.5	13.0	2240.9	44.5	2128.2	8.5	1325.9	2.5	1117.4	N.D.	134.3	N.D.
Leu	4220.9	67.1	3519.3	83.6	4899.6	71.0	5950.1	47.9	3795.2	109.0	3556.5	39.8	3898.0	10.2	2466.9	2.6	501.2	0.9
Lys	1816.2	71.2	1686.1	97.3	859.9	63.0	1517.1	68.8	881.8	66.4	1699.4	18.4	914.9	7.4	943.5	8.0	258.3	N.D.
Cys	66.1		27.1		11.3		62.9		24.0		47.0		78.9		15.6			
Pro	2605.9	60.4	2251.3	107.2	3492.1	36.9	3776.9	153.7	2238.4	10.8	2634.1	25.5	954.3	39.9	1748.6	59.6	299.0	17.8

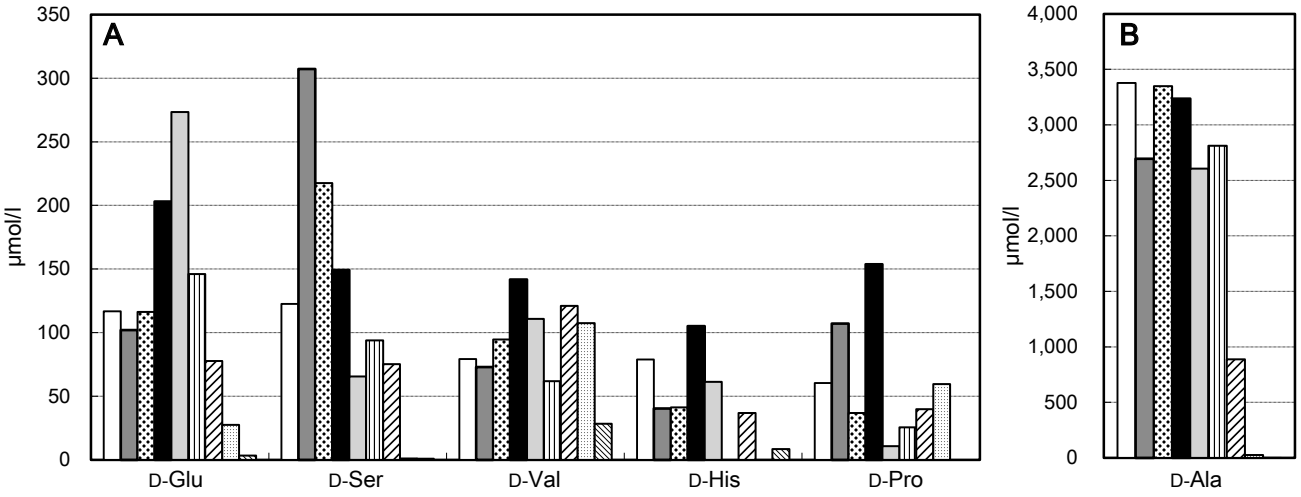

Fig. 1

A: Comparison of D-Glu, D-Ser, D-Val, D-His and D-Pro in black vinegar (Kurozu) and rice vinegar (Komezu)
Symbols: □, Kurozu#001; ■, Kurozu#002; ⁙, Kurozu#003; ■, Kurozu#004; ▒, Kurozu#011; ▥, Kurozu#016; ▨, Kurozu#017; ⁙, Kurozu#015; ▨, Komezu

B: Comparison of D-Ala in black vinegar (Kurozu) and rice vinegar (Komezu)
Symbols: □, Kurozu#001; ■, Kurozu#002; ⁙, Kurozu#003; ■, Kurozu#004; ▒, Kurozu#011; ▥, Kurozu#016; ▨, Kurozu#017; ⁙, Kurozu#015; ▨, Komezu

ミン酸，D-セリン，D-ヒスチジン，D-アラニン，D-バリン，D-プロリン濃度は，分析した黒酢及び米酢中で最も高かった（Fig. 1）。

黒酢 #001 と黒酢 #002 は玄米を原料とした同一商品 K の熟成期間が異なるものであり，黒酢 #001 は 2 年，黒酢 #002 は 5 年間，熟成させたものである。これらの製品中の D-アミノ酸濃度を比較してみると，D-チロシンは黒酢 #002 にのみ含まれており，商品 K の 2 年から 5 年の熟成期間中に生成したものと考えられる。また D-アスパラギン酸，D-フェニルアラニン，D-イソロイシン，D-ヒスチジン，D-アルギニン，D-リシン，D-プロリン濃度は，いずれも黒酢 #002 の方が黒酢 #001 より高く，これらの D-アミノ酸濃度は商品 K の 2 年から 5 年の熟成期間中に増加することが明らかとなった。黒酢 #002 の D-アスパラギン酸，D-フェニルアラニン，D-イソロイシン，D-ヒスチジン，D-アルギニン，D-リシン，D-プロリン濃度は黒酢 #001 のそれぞれ 3.0，2.0，1.3，1.5，7.4，1.4，1.8 倍に増加した。一方，D- グルタミン酸，D-セリン，D-アラニン，D-バリン，D-ロイシン濃度は黒酢 #001 より黒酢 #002 の方が低く，これらの D- アミノ酸は商品 K の 2 年から 5 年の熟成期間中に減少することが明らかとなった。また，黒酢 #003 と黒酢 #004 は玄米と大豆を原料とした同一商品 I の熟成期間が異なるものであり，黒酢 #003 は 2 年，黒酢 #004 は 3 年間，熟成させたものである。これらの製品中の D-アミノ酸濃度を比較してみると，D-イソロイシンと D-アルギニンは黒酢 #004 にのみ含まれており，商品 I の 2 年から 3 年の熟成期間中に生成したものと考えられる。また，D-アスパラギン酸，D-アスパラギン酸，D-グルタミン酸，D-チロシン，D-バリン，D-イソロイシン，D-プロリン濃度は，いずれも黒酢 #004 の方が黒酢 #003 より高く，これらの D-アミノ酸濃度は商品 I の 2 年から 3 年の熟成期間中に増加することが明らかとなった。黒酢 #003 の D-アスパラギン酸，D-グルタミン酸，D-チロシン，D-バリン，D-フェニルアラニン，D-イソロイシン，D-プロリンの濃度は黒酢 #004 のそれぞれ 1.7，1.7，1.6，1.5，−，1.5，4.1 倍に増加した。また D-セリン，D-アラニン，D-フェニルアラニン，D-ロイシン，D-ヒスチジンの濃度は黒酢 004（熟成期間が 3 年）の方がいずれも低く，これらの D-アミノ酸は熟成期間中に減少することが明らかとなった。一方，D-アスパラギン酸，D-グルタミン酸，D-チロシン，D-バリン，D-イソロイシン，D-プロリン濃度は黒酢 #003 より黒酢 #004 の方が低く，これらの D- アミノ酸は商品 I の 2 年から 3 年の熟成期間中に減少することが明らかとなった。

フルーツ黒酢中の D- 及び L-アミノ酸の定量分析の結果を Table 2 に示した。フルーツ黒酢は黒酢 #001 に果実を漬け込み，各フルーツ特有の風味を黒酢に付加することで飲みやすくした製品で，そのまま飲料として用いられている。含有アミノ酸の種類は黒酢製品と類似しており，全ての製品に D-アスパラギン酸，D-グルタミン酸，D-セリン，D-アラニン，D-バリン，D-イソロイシン，D-ロイシン，D-リシン，D-プロリンと L-トリプトファンを除く L-アミノ酸が含まれていた。D-フェニルアラニンはアセロラ，パインを除く 7 製品に，D-アルギニンは青梅，柿の 2 製品にのみ，D-チロシンはみかん，青梅，柿の 3 製品にそれぞれ含まれていた。福山町産黒酢製品中に特徴的に見られた D- アスパラギン酸，D- グルタミン酸，D- セリン，D- アラニンは，フルーツ黒酢でも同様に高濃度で含まれていた。これらのフルーツ黒酢中の D- アミノ酸濃度を比較すると，D-アスパラギン酸

Table 2 D- and L-Amino acid content of black vinegar pickled with various fruits

AA	blueberry		mandarin orange		apple		japanese plum		green ume		persimmon		strawberry		acerola		pineapple	
	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA	L-AA	D-AA
	(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)		(μmol/l)	
Asp	237.6	102.9	638.4	88.5	1021.5	97.8	279.9	93.6	454.3	69.2	330.3	76.6	419.0	71.1	445.1	80.7	262.6	94.4
Glu	317.1	56.0	436.2	52.7	322.2	54.1	298.1	62.7	238.5	41.0	215.8	51.1	284.9	50.2	269.0	45.4	434.2	54.6
Asn	1233.6	N.D.	3192.0	N.D.	1449.8	N.D.	1765.8	N.D.	9756.9	N.D.	158.4	N.D.	4832.0	N.D.	2304.2	N.D.	2842.6	N.D.
Ser	1178.5	46.8	1625.1	44.8	1157.1	36.5	1237.8	51.7	1128.5	40.2	980.4	43.0	1371.1	41.9	1193.4	44.0	1500.4	40.0
Gln	5.1	N.D.	52.2	N.D.	178.8	N.D.	20.0	N.D.	37.3	N.D.	296.4	N.D.	2788.9	N.D.	13.2	N.D.	20.1	N.D.
Thr	2836.7	N.D.	1718.0	N.D.	1386.6	N.D.	1161.3	N.D.	875.2	N.D.	813.8	N.D.	967.3	N.D.	990.8	N.D.	832.8	N.D.
Gly	1633.9		2618.3		2480.7		2215.7		712.3		540.6		1472.7		1040.8		917.9	
His	180.6	N.D.	182.9	N.D.	157.5	N.D.	211.0	N.D.	281.9	N.D.	182.7	N.D.	180.3	N.D.	142.7	N.D.	310.8	N.D.
Ala	3075.8	1033.3	3433.5	838.8	3034.1	972.7	3293.5	1151.0	3348.3	1074.1	3125.3	1001.4	4229.8	923.6	4224.8	1227.3	4196.2	1016.4
Arg	1563.2	N.D.	2866.9	N.D.	2780.5	N.D.	2442.8	N.D.	217.8	25.76	533.1	45.0	309.4	N.D.	1092.0	N.D.	1030.4	N.D.
Tyr	79.8	N.D.	129.4	4.5	67.5	N.D.	92.8	N.D.	181.9	8.2	88.3	11.0	182.5	N.D.	47.4	N.D.	238.7	N.D.
Val	1411.2	10.8	1513.6	26.7	1407.8	26.6	1649.7	47.6	1631.6	55.4	1585.2	67.6	1412.7	52	1677.0	59.2	1706.8	92.3
Met	107.4	N.D.	86.7	N.D.	76.7	N.D.	83.1	N.D.	70.1	N.D.	82.6	N.D.	44.6	N.D.	63.6	N.D.	94.5	N.D.
Trp	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	78.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Phe	434.0	3.0	458.0	2.8	428.1	3.1	437.3	3.5	454.9	7.4	433.3	1.8	435.5	0.9	401.4	N.D.	554.9	N.D.
Ile	905.2	3.9	948.7	5.1	914.5	3.9	1052.2	5.1	1065.7	4.5	999.3	4.8	878.5	3.9	1058.3	3.9	1093.2	4.7
Leu	1423.2	10.7	1528.8	21.3	1414.2	11.4	1632.6	15.8	1687.4	19.6	1566.9	11.3	1307.3	0.1	1765.2	10.0	1771.7	15.8
Lys	168.4	3.4	117.2	1.9	626.4	5.4	462.4	3.9	368.8	3.2	99.2	12.0	1149	39.9	655.6	13.6	748.3	14.3
Cys	7.4		38.4		30.2		45.2		62.0		48.5		41.5		15.7		17.9	
Pro	1130.5	1.1	1890.6	18.1	1159.2	1.1	1571.8	1.5	1269.3	1.6	1170.1	1.6	1665.3	36.5	2923.8	19.6	2719.3	19.3

はブルーベリー，D-グルタミン酸はすもも，D-アラニンはアセロラ，D-セリンはすもも，D-バリンはパイン，D-ロイシンはみかん，D-イソロイシンはみかんとすもも，D-フェニルアラニンは青梅，D-チロシンは柿，D-アルギニンは柿，D-リシンはいちご，D-プロリンはいちごをそれぞれ原料とするフルーツ黒酢で最大となった。これらの結果から，フルーツ黒酢中のD-アミノ酸の分布や濃度には原料に用いられるフルーツによって特色があり，すももを原料とする場合D-アミノ酸濃度が高いことが明らかとなった。

本研究の結果から黒酢及び米酢中には，各種D-アミノ酸が含まれており，米酢に比べ黒酢に，さらに，伝統的な方法で醸造された福山町産の黒酢には，より高濃度のD-アミノ酸が含まれていることが明らかとなった。また，フルーツ黒酢でも同様に高濃度のD-アミノ酸が検出され，原料に用いられた黒酢やフルーツ特有のD-アミノ酸が含まれていることが明らかとなった。今後さらにD-アミノ酸の生理機能の解明が進めば，調味料や飲料などの食品中のD-アミノ酸含有量を強化した機能性食品の開発が期待されるが，福山町産の黒酢はその優れた候補の一つとなる食品であると考えられる。

謝　辞

本研究は生物系特定産業技術研究支援センターのイノベーション創出基礎的研究推進事業により実施したものである。

参考文献

1）Long Z, Lee JA, Okamoto T, Nimura N, Imai K, Homma H (2000) D-Aspartate in a prolactin-secreting clonal strain of rat pituitary tumor cells (GH_3). Biochem Biophys Res Commun 276：1143–1147.

2）Mothet JP, Pollegioni L, Ouanounou G, Martineau M, Fossier P, Baux G (2005) Glutamate receptor activation triggers a calcium-dependent and SNARE protein-dependent release of the gliotransmitter D-serine. Proc Natl Acad Sci 102：5606–5611.

3）Morikawa A, Hamase K, Ohgusu T, Etoh S, Tanaka H, Koshiishi I, Shoyama Y, Zaitsu K (2007) Immunohistochemical localization of D-alanine to beta-cells in rat pancreas. Biochem Biophys Res Commun 355：872–826.

4）D'Aniello A, Di Cosmo A, Di Cristo C, Annunziato L, Petrucelli L, Fisher GH (1996) Involvement of d-aspartic acid in the synthesis of testosterone in rat testes. Life Sci. 59：97–104.

5）老川典夫，山田高史，杉原裕貴，宮田智子，吉田宗弘，左右田健次（2003）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．微量栄養素研究 20：121–124.

6）郷上佳孝，伊藤克佳，老川典夫（2006） 野菜および果物中のD-アミノ酸の定量と植物におけるD-アミノ酸の生合成機構．微量栄養素研究 23：1–4.

7）老川典夫（2008）高等植物及び食品中のD-アミノ酸とその代謝関連酵素．生化学 80：300–307.

8）老川典夫（2009）食品中のD-アミノ酸 —おいしさとの関連と食品産業への応用—．バイオインダストリー 27：44–48.

9）Gogami Y, Ito K, Kamitani Y, Matsushima Y, Oikawa T (2009) Occurrence of D-serine in rice and characterization of rice serine racemase. Phytochemistry 70：380–387.

10）Gogami Y, Okada K, Oikawa T (2011) High-performance liquid chromatography analysis of naturally occurring D-amino acid in sake. J. Chromatogr. B 879：3259–3267.

11）岡田かおり，郷上佳孝，老川典夫（2011） 日本酒中の

D-アミノ酸の定量と生成機構の解析．微量栄養素研究 28：65–69

12) Okada K, Gogami Y, Oikawa T (2012) Principal component analysis of the relationship between the D-amino acid concentrations and the taste of the sake. Amino Acids, DOI: 10.1007/s00726-012-1359-y.

13) Aswad DW (1984) Determination of D- and L-aspartate in amino acid mixtures by high-performance liquid chromatography after derivatization with a chiral adduct of *o*-phthaldialdehyde. Anal Biochem. 137: 405–409.

14) Einarsson S, Josefsson B, Möller P, Sanchez D (1987) Separation of amino acid enantiomers and chiral amines using precolumn derivatization with (+)-1-(9-fluorenyl)ethyl chloroformate and reversed-phase liquid chromatography. Anal Chem. 59: 1191–1195.