

## 学位論文全文に代わる要約 Extended Summary in Lieu of Dissertation

氏名： 藤川 護  
Name

学位論文題目： ニンニク及びニンニク加工品の高付加価値化に資する研究  
Title of Dissertation

### 学位論文要約： Dissertation Summary

日本社会の高齢化に伴い健康機能性への関心が高まる中、古くから民間薬として世界中で広く利用され、その健康機能性が報告されているニンニクは重要性を増している。ニンニクには数多くの機能性成分が含まれているにもかかわらず、これまで市場におけるニンニクの評価については外観などに関連する指標が中心であり、機能性成分等を指標とした評価は行われてこなかった。

本研究では、ニンニク及びニンニク加工品の付加価値を高めるため、これまで市場において十分に評価されてこなかったニンニクに含まれる機能性成分に着目し、ニンニクの品種や系統間の評価を行うとともに、ニンニク中の機能性成分を増やす新たな加工方法について検討を行った。

#### メタボローム解析を用いた新系統ニンニクの優位性評価

網羅的解析手法であるメタボローム解析による標的成分の選択とHPLCによる選択した成分の定量を組み合わせることにより、新系統ニンニクの優位性を評価した。生ニンニクではメタボローム解析により新系統の金郷と既存の栽培品種である大倉や嘉定及び福地ホワイトとの間において成分濃度に差異があることが判明した。このうち、金郷では主成分分析の因子負荷量から、特にglutamic acid, 2-aminobutyric acid, threonine及びcycloalliinが他のニンニクと比較して高い濃度で含まれていることが示唆された。生ニンニクを72°Cで2週間処理した黒ニンニクにおいてもメタボローム解析により新系統の金郷と既存の栽培品種である大倉や嘉定及び福地ホワイトとの間において成分濃度に差異があることが判明し、主成分分析の因子負荷量から金郷では特にglutamic acid, cycloalliin及びsuccinic acidが他のニンニクと比較して高い濃度で含まれていることが示唆された。従って、新系統の金郷は生ニンニクや加工後の黒ニンニクでは他のニンニクとは成分的特徴が異なっており、それは主にglutamic acidやcycloalliinに起因することがメタボローム解析により示された。Cycloalliinについては血小板凝集阻害活性が報告されており、ニンニクの高付加価値化において重要な成分であると考えられることから、当該成分についてHPLCを用いて定量し、より詳細な検討を行った。

CycloalliinをHPLCにより定量した結果、生ニンニクにおけるcycloalliin含量は金郷が327.0 mg/100g dry wt.であったのに対して、大倉、嘉定及び福地ホワイトはそれぞれ107.1 mg/100g dry wt., 124.0 mg/100g dry wt.及び140.7 mg/100g dry wt.であり、新系統の金郷は既存の栽培品種や系統と比較して2倍以上多くcycloalliinを含有していることが明らかとなった。次に、黒ニンニクについてもcycloalliinの定量を行った結果、黒ニンニクにおけるcycloalliin含量は金郷が420.3 mg/100g dry wt.であったのに対して、大倉、嘉定及び福地ホワイトはそれぞれ163.1 mg/100g dry wt., 146.7 mg/100g dry wt.及び188.4 mg/100g dry wt.であり、生ニンニクと同様に新系統の金郷は既存の栽培品種や系統と比較して2倍以上多くcycloalliinを含有していることが明らかとなった。また、2週間の加温処理によりcycloalliinが金郷は93.3 mg/100g dry wt.増加したのに対して、既存の栽培品種や系統は22.7-56.2 mg/100g dry wt.の増加であり、金郷は他の品種や系統と比較して加温処理時のcycloalliinの増加量が大きいことが明らかとなった。

Cycloalliinの増加量の違いを明らかにするため、cycloalliinの前駆物質であるisoalliin含量について検討を行った結果、生ニンニクのisoalliin含量は金郷では190.6 mg/100g dry wt.であったのに対して、大倉、嘉定及び福地ホワイトはそれぞれ67.7 mg/100g dry wt., 59.9 mg/100g dry wt.及び120.7 mg/100g dry wt.であり、金郷は既存の栽培品種や系統と比較してisoalliinを多く含有していることが判明した。従って、加温処理時における金郷の高いcycloalliin増加量は、生ニンニクにおいて金郷がisoalliinを多く含有しており、加温処理によりisoalliinがcycloalliinへと変換したためであることが示された。標準物質を用いた黒ニンニク製造条件下におけるモデル試験の結果より、isoalliinからのcycloalliinへの変

換効率はおよそ70%であり、生ニンニク中のisoalliinのうち70%がcycloalliinに変換すると仮定した場合、黒ニンニクのcycloalliin含量は生ニンニク中のcycloalliinとisoalliinから変換したcycloalliinの合計値のおよそ80%程度であり、黒ニンニクのcycloalliin含量を高めるためには、生ニンニクに含まれるisoalliinも重要であることが判明した。

以上の結果より、高付加価値化に向け生ニンニク及び黒ニンニクの評価を行う場合において、機能性成分であるcycloalliinは指標のひとつとなり得ることがメタボローム解析を用いることにより明らかとなった。そして、cycloalliinを豊富に含有する黒ニンニクを製造するためには、新系統の金郷のように生ニンニクにおいてcycloalliinとその前駆体であるisoalliinの両方を豊富に含有していることが重要であると明らかにし、新系統の優位性を示した。

#### 発芽処理による黒ニンニクの高品質化

ニンニク加工品の高品質化に向け、ニンニクの鱗片を水に浸漬し発芽させた後に加温処理を行うだけの簡便な加工方法により黒ニンニクを調製し、その際のcycloalliin等の含硫化合物含量や総ポリフェノール含量及び糖含量の変動を明らかにした。Cycloalliin含量が最も高かったのは発芽処理を施した70°C、14日間処理区の1,100 mg/100g dry wt.であり、これは加温処理前の生ニンニクの430 mg/100g dry wt.と比較すると約2.6倍、同じ加温処理を施した生ニンニクの70°C、14日間処理区の680 mg/100g dry wt.と比較すると約1.6倍高かった。発芽処理後の加温によるcycloalliinの増加の原因を明らかにするため、cycloalliinの前駆物質であるisoalliinの定量を行った結果、isoalliin含量は生ニンニクでは310 mg/100 g dry wt.であったのに対して発芽ニンニクでは580 mg/100 g dry wt.であり、発芽処理によりisoalliin含量が約1.9倍増加した。また、加温処理後は全ての試験区でisoalliinが検出できなかった。以上の結果より、まず発芽処理によりcycloalliinの前駆物質であるisoalliinが増加し、その後の加温処理によりisoalliinがcycloalliinへと変換することにより、発芽ニンニクを原料として用いた黒ニンニクにおいてcycloalliinが増加することが判明し、cycloalliinを増加させるためには発芽処理と続く加温処理の両方が重要であることが明らかとなった。

機能性成分として知られているS-allyl-L-cysteine含量は発芽処理により増加するものの、加温処理後は発芽処理の有無による有意な差は認められず、発芽処理による悪影響は確認されなかった。また、風味に影響を与える可能性があるalliin含量は発芽処理により増加したが、続く加温処理により大きく減少した。Cycloalliin含量が最も高かった70°C、14日間処理区では発芽ニンニクのalliin含量が有意に低くなっていたことから、発芽ニンニクを70°C、14日間処理した場合には、通常黒ニンニクと同様にニンニク特有の刺激臭を減少し、風味の改善効果が期待できることが示された。

抗酸化能と指標となる総ポリフェノール含量は80°C、14日間の処理により生ニンニクでは加温前の460 mg/100 g dry wt.から2500 mg/100 g dry wt.と5.4倍に増加し、発芽ニンニクでは560 mg/100 g dry wt.から2400 mg/100 g dry wt.と4.3倍に増加した。Cycloalliin含量が最も高かった70°C、14日間処理区では発芽ニンニクの総ポリフェノール含量は生ニンニクと比較して有意に低く、発芽ニンニクでは1340 mg/100 g dry wt.であったのに対し、生ニンニクでは1470 mg/100 g dry wt.であった。しかし、両者の差は約9.0%であることから、本条件下において発芽処理が総ポリフェノール含量に与える悪影響は軽微であることが示された。

食味に影響を与える糖は発芽により組成が変化し、主要な糖が生ニンニクではsucroseであったのに対して発芽ニンニクではfructoseであった。しかし、加温処理後はニンニクにおける糖の貯蔵物質であるfructanの分解に起因すると考えられるfructoseの増加により全ての試験区においてfructoseが主要な糖となった。Cycloalliin含量が最も高かった70°C、14日間処理区では発芽ニンニクにおいて有意にsucrose含量は減少したものの、fructoseとglucoseの含量は生ニンニクと発芽ニンニクとの間で有意な差は認められず、fructoseとglucose及びsucroseをそれぞれ合計した全糖量についても有意な差は認められなかった。

以上の結果より、発芽処理後に加温処理を行うのみの簡便な方法により黒ニンニク中のcycloalliinが増加し、特に70°C、14日間処理を行うことで最もcycloalliin含量が高くなることが明らかとなった。

また、cycloalliin含量が最大となる処理条件では、黒ニンニクの代表的な機能性成分であるS-allyl-L-cysteineのほか、風味や味に影響を与えると考えられるalliinや糖への負の影響は認められず、抗酸化能の指標となる総ポリフェノール含量への負の影響も僅かであることが確認された。

ニンニク中のcycloalliinを増加させる方法として、山崎らが低温条件下で12週間貯蔵後に加温処理を施す方法を報告しているが、本研究においてニンニクの鱗片を水に7日間浸漬し発芽させた後、70°C、14日間の加温処理を施すことにより同等の効果が得られることが明らかとなった。当該手法は山崎らの方法と比較して、水に浸漬するのみの簡便な手法で、かつ発芽処理の期間も7日間と短期間であることから非常に効率的であり、また、特別な装置を導入することなく実施可能であるため、普及し易く波及効果は大きいと考えられた。

(様式5) (Style5)

#### 市販黒ニンニクにおけるcycloalliin含量の比較

市販の黒ニンニクにおいて金郷を原料として用いたものはcycloalliin含量が高い傾向であることを明らかにし、さらに、発芽ニンニクを原料として黒ニンニクを製造することで、現在販売されている市販黒ニンニクよりもおよそ2倍程度cycloalliin含量が高い黒ニンニクを製造できる可能性を示した。

これらの取り組みにより、香川県で選抜された金郷系統は機能性成分であるcycloalliinを既存の栽培品種や系統よりも豊富に含有し、黒ニンニクに加工した場合はさらにその含量が増加することを明らかにし、その優位性を示した。また、新たな黒ニンニクの加工方法として、発芽処理を施した発芽ニンニクを原料として用いることで、低温で長期間の貯蔵を必要とする既存の方法より簡便かつ安価にcycloalliinを増加させることが可能であることを示した。従って、本研究はニンニクやニンニク加工品に含まれる健康機能性成分を増加させるための有益な情報を提供し、ニンニク及びニンニク加工品の高付加価値化に資する内容であった。

(注) 要約の文量は、学位論文の文量の約10分の1として下さい。図表や写真を含めても構いません。

(Note) The Summary should be about 10% of the entire dissertation and may include illustrations