

(様式第 13号)

学 位 論 文 要 旨

氏名： 藤 飛

題目： Characterization of Vitamin B₁₂ Compounds in Food Ingredients
Used in Chinese Cuisine
(中華食材に含まれるビタミンB₁₂化合物の特徴の解明)

ビタミン B₁₂ (B₁₂) は一部の細菌で生合成され、食物連鎖により動物組織に蓄積されるため、動物性食品(畜肉、牛乳、鶏卵、魚介類)が B₁₂ の良い供給源である。従って、植物性食品には B₁₂ が含有されておらず、厳格な菜食主義者は B₁₂ 欠乏症を呈しやすい。現在、中華食材の B₁₂ 含量や B₁₂ 化合物の特性についての情報は極めて少ない。そこで、本研究では、多種類の中華食材に含まれる B₁₂ 化合物の特性を検討した。分析試料は日本と中国で市販されている中華食材を使用し、植物性と動物性食品に分けて研究を行った。野菜などの植物性食品には B₁₂ は含まれていないが、藍藻の髪菜やキノコのヤマブシタケ及び微生物が関与する中国黒茶葉を植物性食品の試料とした。動物性食品としては煮干しがキ、バイ貝、サザエ、ピータンに着目した。B₁₂ の分析は、日本食品標準成分表に準じて *Lactobacillus delbrueckii* subspecies *lactis* ATCC 7830 を用いた微生物学的定量法で行った。また、*Escherichia coli* 215 によるバイオオートグラムと Liquid chromatography-electrospray ionization/tandem mass spectrometry (LC/ESI-MS/MS) を用いて各中華食品に含まれる B₁₂ 化合物を同定した。

髪菜の B₁₂ 含量は天然品と人工培養品においてほぼ同量で乾燥重量 100 g あたり約 120 μ g であったが、市販品は 45 μ g 程度と低かった。さらに、LC/ESI-MS/MS を用いて詳細に分析した結果、髪菜には B₁₂ とシュード B₁₂ の両方が約 3 対 7 の割合で存在することが明らかとなった。また、髪菜の市販品には本物と偽物の混合物か、完全な偽装品である場合が多かった。髪菜の主要なコリノイド化合物はヒトで生理的不活性なシュード B₁₂ であり、B₁₂ の供給源にはならないことが明らかになった。

また、食用キノコであるヤマブシタケに含まれる B₁₂ 化合物について検討した。B₁₂ 含量は乾燥キノコ 100 g あたり約 0.04-1.04 μ g と低値であった。さらに LC/ESI-MS/MS で分析を行った結果、一部の乾燥ヤマブシタケには B₁₂ と B₁₂ [ϵ -lactone] が検出された。B₁₂ [ϵ -lactone] は生体内で不活性であり、B₁₂ と抗菌剤クロラミン-T との反応で容易に生成されることを明らかにした。従って、乾燥ヤマブシタケで検出された B₁₂ [ϵ -lactone] は、加工段階に用いられた塩素系消毒剤とヤマブシタケ中の B₁₂ の反応で生成されたと推察した。

次に発酵食品である中国黒茶の B₁₂ 含量と B₁₂ 化合物を検討した。中国産の十種類の黒茶

葉(プーアル、六堡茶、磚茶と茯茶)の中で、とくに六堡茶のB₁₂含量(1.37 μg/100 g)が高かった。その六堡茶に含まれていたB₁₂化合物をLC/ESI-MS/MSを用いて分析した結果、B₁₂のみが検出された。しかし、黒茶抽出物100 mLあたり0.8 ngのB₁₂含量と極めて低値であるため、B₁₂の供給源にならないことが明らかとなった。

また、中国で一般的に食されている煮干しガキとオイスターソースに含まれるB₁₂化合物について分析した。煮干しガキ(中国産と日本産)には多量のB₁₂(15.5-21.5 μg/100 g)が含まれていたが、生ガキのB₁₂含量と比較すると約75%減少していた。このB₁₂含量の減少の理由を調べるため、生ガキを用いて煮干しガキを作成した結果、カキの加熱調理により約67%のB₁₂が損失した。また、煮汁を濃縮したオイスターソースのB₁₂含量は低値(2.3±1.4 μg/100 g)を示した。LC/ESI-MS/MS分析結果から、中国産の干しガキにシュードB₁₂が極微量検出されたが、煮干しガキを3-4個摂取することでB₁₂の推奨量(2.4 μg/日)を満たすことができ、B₁₂の良い供給源になることが示唆された。

次に中華料理でも利用される食用巻貝のバイ貝とサザエのB₁₂化合物について検討した。バイ貝の筋肉部および内臓部のB₁₂含量は、サザエの各部位に比べ6-9倍高い含量を示した。また、サザエの筋肉部および内臓部にはシュードB₁₂が多量に検出されたが、バイ貝のいずれの部位でもシュードB₁₂は検出されず、すべてB₁₂であった。サザエに比べ、バイ貝に多量のB₁₂が含有されている理由として、バイ貝は肉食性であり、サザエは藻食性であり、食性の違いが関係していると考えられた。

最後にピータンのB₁₂化合物を検討した。卵黄のB₁₂含量は100 gあたり約1.90 μgであったが、卵白にも0.83 μg程度のB₁₂が検出された。B₁₂化合物をLC/ESI-MS/MSで詳細に分析した結果、卵黄と卵白にはB₁₂のみが検出された。また、ピータンのタンパク質が変性していることから遊離型B₁₂の存在が示唆されたが、卵黄と卵白の両方で遊離型B₁₂は検出されず、B₁₂はタンパク質と結合した状態で存在することが明らかとなった。人工消化試験においてピータンの卵黄から遊離型B₁₂が52.67±9.07%生成したが、卵白から遊離型B₁₂は生成しなかった。一方、ゆで卵の人工消化試験では、卵黄から遊離型B₁₂が約10%生成したにとどまった。これらの結果より、ピータンの卵黄は消化性が良く、B₁₂の良い供給源になることが明らかとなった。