

## 論文題名：『メートル長高分離能光学分割カラムを用いる食酢中アラニン及びセリン鏡像異性体の分析』

「分析化学」第73巻第7・8号 337-344 ページ

著者名：石井 千晴<sup>1</sup>，古賀 夢美<sup>1</sup>，藤井 暁<sup>2</sup>，秋田 健行<sup>1</sup>，三田 真史<sup>3</sup>，長野 正信<sup>2</sup>，浜瀬 健司<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>九州大学大学院薬学研究院，<sup>2</sup>坂元醸造株式会社，<sup>3</sup>KAGAMI 株式会社)

2024 年「分析化学」論文賞として、上記の論文が選定されましたので、お知らせいたします。

## 【選定理由】ならびに「論文概要」

グリシンを除くタンパク質構成アミノ酸には、鏡像異性体である L 体と D 体が存在する。長い間、生体の構成成分として利用されるのは L 体のみであると考えられてきたが、近年の分析技術の進歩によって哺乳類体内で微量な D-アミノ酸の存在が明らかにされている。特に D-アラニン (Ala) や D-セリン (Ser) など数種の D-アミノ酸は哺乳類における局在や生理機能の研究が進んでおり、新規機能性分子として注目を集めている。また、経口摂取した D-アミノ酸は組織に移行することが示されており、食事からの摂取は内在性 D-アミノ酸の由来のひとつと考えられている。したがって、D-アミノ酸を天然に含有する食品や飲料は機能性食材候補として注目され、アミノ酸の正確なキラル識別含量解析が期待されている。しかし、実試料中には多くの夾雑成分が存在することから、微量な D-アミノ酸を正確に定量するためには、十分な鏡像異性体分離に加えて分析法の選択性向上が課題であった。

これらの課題解決には分離場の増加が有効な手段であり、光学分割カラムの伸長により対象 D/L-アミノ酸の分離向上および他の夾雑成分との分離改善が期待できる。本論文では、様々な食品や飲料中で存在が報告されている D-Ala および D-Ser を分析対象とし、光学分割カラムの伸長 (250, 500, 750, 1000 mm) にともなう分離能変化を評価している。評価指標としては、鏡像異性体の分離度 ( $R_s$ ) に加え、ホールドアップタイムと保持時間の差を考慮した実効理論段数 ( $N_{\text{eff}}$ ) を用いた。その結果、Ala と Ser の双方において  $R_s$  および  $N_{\text{eff}}$  がカラム伸長にともなって向上し、全長 1000 mm の光学分割カラムは 250~750 mm のカラム長と比較して高分離

能を有することが示された。そこで、全長 1000 mm の光学分割カラムを用い、代表的な D-アミノ酸含有食品である黒酢中の Ala および Ser 鏡像異性体を分析した。その結果、全長 250 mm のカラムを用いた場合と比較して、 $N_{\text{eff}}$  の向上により対象アミノ酸と近傍のピークとの分離が改善し、夾雑成分による妨害を低減したキラルアミノ酸分析が可能であった。

メートル長カラムを装備したキラル HPLC システムについてバリデーションを行った結果、良好な定量性、再現性および真度が得られたことから、様々な発酵食品におけるキラルアミノ酸分析の一環として、製造元や発酵熟成期間の異なる日本各地の黒酢試料 21 種および穀物酢、純米酢の分析に適用した。その結果、伝統的製法で醸造された黒酢には多量の D-Ala および D-Ser が含まれ、特に鹿児島県内で製造された黒酢では高濃度で存在が認められた。加えて、発酵熟成期間の延長に伴い D-Ser 含量が有意に増加することも本論文で初めて明らかにし、長期発酵熟成黒酢の機能性食材としての有用性が示された。

以上の通り、本論文ではメートル長カラムを装備することで、汎用性の高い次元キラル HPLC においても食酢中 Ala および Ser 鏡像異性体の正確な定量分析が可能であることを示した。また、哺乳類において生理機能を有する D-Ala および D-Ser の黒酢中含量が産地や製法によって変動することを示すとともに、D-Ser が発酵熟成年数にともない有意に増加することを明らかにした。これらの結果は、新規機能性食品の探索・開発における有益な知見であり、今後は食産業領域への更なる展開が期待される。

委員会で慎重に審議・検討し、上記の理由により、本論文を 2024 年「分析化学」論文賞受賞論文に値すると認め、選定した。

〔「分析化学」論文賞選考委員会〕