

健康食品等に含有するポリフェノール類等の一斉分析による 一日摂取量の検討

大倉敏裕 望月美菜子 大西美知代 岡 裕三 土井光徳

A Study on Daily Intake of Polyphenols and Furanocoumarins in Health-promoting Food Based on Simultaneous Determination of Amount of These Compounds

Toshihiro OHKURA, Minako MOCHIZUKI, Michiyo OHNISHI, Yuzou OKA, Mitsunori DOI

An analytical method using liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) and liquid chromatography Time-of-Flight mass spectrometry (LC/TOF-MS) equipped with electrospray ionization (ESI) was demonstrated for the determination of amount of polyphenols, such as anthocyanins (5 compounds), flavanones (5 compounds), flavones (10 compounds), flavonols (6 compounds), isoflavones (6 compounds) and anthraquinones (3 compounds), catechins(4 compounds), and furanocoumarins (4 compounds) in so-called health-promoting food.

The HPLC eluted analytes within 32 min, and analytical cycle was 50 min by a sample.

The sample was crushed, powdered with mortar, extracted with methanol and subjected to LC/MS/MS and LC/TOF-MS without hydrolysis. The limit of quantification of developed method was 0.01-0.56 μ g/g(S/N=10) in samples. Amount of individual compound of polyphenols and furanocoumarins (43 compounds) was determined by analyzing each of 39 health-promoting food items which sell in the high-ranking of all obtained in Japan and the daily intake of individual compounds was estimated by the amount of compound and the daily intake of individual item .

A Study on the daily intake of polyphenols and furanocoumarins through foods obtained in Ehime Prefecture was carried out by the total diet-market basket method on the basis of food classification and the data of food consumption in the Shikoku region obtained from the Japan Nutrition Survey.

In several health-promoting food items, isoflavones were detected and the highest daily intake of isoflavone aglycone was estimated to be 21 mg/day. This highest daily intake of isoflavone was lower than the upper limit for safe daily extra dietary intake of soy isoflavone as a food for specified health use (30 mg/day).

The dietary intake of isoflavone aglycone was estimated to be 15 mg/day.

Keywords : polyphenols, furanocoumarins, health-promoting food, liquid chromatography mass spectrometry, LC/MS/MS, LC/TOF-MS, daily intake, food, total diet-market basket

はじめに

近年の健康志向の高まりにより、「いわゆる健康食品」は多種多様な製品が市販され、その中には医薬品成分ではないものの、健康に有用であるとして「機能性成分」と称するものを含有する製品も多数市販されており、通常の食品から摂取する量に比較して大量の成分を含有していると考えられる。これらの成分の一部には摂取量の上限が定められた化学物質(大豆イソフラボン)^{1), 2)}もあり、今後、過剰摂取等による健康被害が発生することも懸念される。

一方、いわゆるサプリメントとして補完・代替医療としての期待が大きくなっている現状では、医薬品の服用と併行し摂取する人の割合が増加していると考えられ、医薬品との併用による相互作用が問題となっている³⁾。

これら健康食品等に含まれる化学物質は多種類にわたり、その多成分同時分析法を開発することにより、健康危機発生時等の迅速な原因究明を行う検査体制を確保することが可能となり、また、市販されている健康食品等に含まれる化学物質の量及び摂取量等の実態を調査し、消費者への健康影響を評価するための基礎資料とすることが可能と考える。

健康食品等の素材には様々なものが利用されており⁴⁾、その多くは植物由来のものである。これらにはポリフェノール類(フラボノイド、アントラキノン等)やカロテノイド等の多種類の成分が含まれており、これらの成分が健康に有用であると標榜され多くの製品が市販されている。

これらの成分分析法について、前報⁵⁾において、健康食品のうち、錠剤、カプセル、粉末等の形態をなすものを試料とし、これらに含有する化学物質としてポリフェノール類であるフラボノイド(30化合物)、アントラキノン(3化合物)及び薬物との相互作用が報告されているフラノクマリン(4化合物)について、LC/MS/MS法による迅速な多成分同時分析法を報告したが、今回、対象化合物にカテキン等6化合物を加え、43化合物の多成分同時分析法をLC/TOF-MSによる方法についても併せて検討した。

また、その分析法を用いて、市販の健康食品等の成分を分析し、含有量及び摂取量を調査した。さらに、食事からの摂取量をマーケットバスケット方式により調査したので、

その結果を報告する。

材料と方法

1 装置

質量分析計付高速液体クロマトグラフ(LC/MS(MS))

高速液体クロマトグラフはAlliance 2695(日本ウォーターズ株)、Agilent 1200 SL(Agilent Technologies)を、質量分析計はQuattro micro API(日本ウォーターズ株)、micrOTOF II(Bruker Daltonics)を使用した。

2 測定条件

測定条件を表1、表2に示した。

3 試薬・器具

対象化合物の標準品は和光純薬工業株、ナカライテスク株、ChromaDex, Inc., LKT Laboratories, Inc., Alfa Aesar, Cayman Chemical, MP Biomedicals のものを使用した。アセトニトリル及びメタノールはLC/MS用(関東化学株)を、ギ酸は生化学研究用特製試薬(ナカライテスク株)を使用した。ろ過にはPTFE製0.2 μ mシリンジレスフィルターMini-UniPrep(株ワットマン)を使用した。HPLC カラムは、Ascentis Express RP-Amide (2.1mm i.d. \times 150mm, 2.7 μ m) (SUPELCO)を使用した。

標準液は、精秤した各標準品をメタノールで適宜定容し、標準原液(50~100 μ g/mL)を調製後、メタノールで適宜希釈し調製した。

精製水は逆浸透水(RO水)をMilli-Q Gradient-A10超純水製造装置(日本ミリポア株)により精製後使用した。

図1に各化合物の構造式を示した。

4 試料

市販の健康食品等は、表3に示したように、複数の健康食品販売サイトにおける2007年~2009年の年間販売数上位の商品から39品目を選定した。

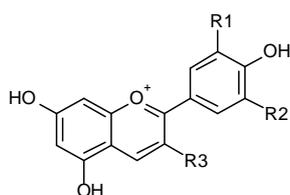
食事からの摂取量調査については、マーケットバスケット方式により、食品173品目を選定し、表4に示したように、平成18年国民健康栄養調査集計(四国)⁶⁾に基づき13群に分類し調製した。

表1 LC/MS測定条件 (1)

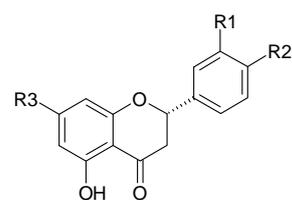
HPLC	Alliance 2695 (Waters)	Agilent 1200SL (Agilent Technologies)
mass spectrometer	QuattroMicro API (Waters)	micrOTOF II (Bruker Daltonics)
acquisition mode	MRM(MS/MS)	HR-EIC(MS)
ionization mode	ESI(+)	
column	Ascentis Express RP-Amide (2.1mm i.d. \times 150mm, 2.7 μ m) (SUPELCO)	
mobile phase	A : CH ₃ CN B : 0.1%(v/v)-HCOOH in H ₂ O A:B 15:85 (0-5min.) \rightarrow 55:45 (20min.) \rightarrow 90:10 (27-34min.) \rightarrow 15:85 (34-50min.)	
flow rate	0.2mL/min	
column temp.	30°C	
injection volume	1 μ L	

表2 LC/MS測定条件 (2)

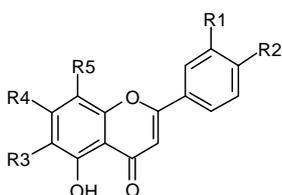
Compound	LC/MS/MS						LC/TOF-MS	
	cone (V)	collisin (eV)	precursor (m/z)	product (m/z)	R.T (min.)	MRM function	HR-EIC (m/z) (± 0.005)	R.T (min.)
petunidin-3-glucoside	30	20	479.12	317.07	2.72	1	479.118	1.94
cyanidin-3-glucoside	25	20	449.11	287.06	2.73		449.108	1.95
(-)-epigallocatechin	20	15	307.08	139.00	2.94		307.081	2.40
malvidin-3-glucoside	30	25	493.13	331.08	3.16		493.134	2.19
pelargonidin-3-glucoside	30	20	433.11	271.06	3.27		433.113	2.27
peonidin-3-glucoside	30	20	463.12	301.07	3.29		463.124	2.25
(-)-epicatechin	20	15	291.09	139.00	4.94		291.086	3.56
daidzin	20	25	417.12	255.07	7.29	2	417.118	4.37
glycitin	20	20	447.13	285.08	8.47		447.129	4.71
luteolin-3',7-diglucoside	45	40	611.16	287.06	8.76		611.161	3.80
(-)-epigallocatechin-3-gallate	20	15	459.09	139.00	9.90		459.092	5.89
vitexin	35	30	433.11	313.07	11.32		433.113	5.88
hesperidin	20	20	611.20	303.08	13.20		611.197	8.40
naringin	20	15	581.19	273.08	13.62		581.187	9.96
neohesperidin	20	20	611.20	303.08	13.85	3	611.197	10.41
genistin	20	15	433.11	271.06	14.07		433.113	11.62
rutin	20	15	611.16	303.05	14.15		611.161	11.55
(-)-epicatechin-3-gallate	20	20	443.10	123.00	14.35		443.097	12.35
diosmin	35	50	609.18	301.07	14.43		609.181	12.00
hyperoside	20	20	465.10	303.05	14.78		465.103	13.10
rhoifolin	20	15	579.17	271.06	14.88		579.171	13.27
cosmetin	20	15	433.11	271.06	15.30	4	433.113	13.98
baicalin	20	15	447.09	271.06	15.87		447.092	14.69
astragalin	20	15	449.11	287.06	15.98		449.108	15.30
quercitrin	20	15	449.11	303.05	16.32		449.108	15.80
glycitein	45	30	285.08	270.05	19.09		285.076	18.95
isopimpinellin	40	25	247.06	217.01	20.38		247.060	20.47
daidzein	50	25	255.07	199.08	20.67		255.065	20.56
bergapten	35	25	217.05	202.03	20.80	217.050	20.83	
hesperetin	20	15	303.08	177.02	21.45	6	303.086	21.68
6,7-dihydroxy bergamottin	20	20	373.17	203.03	21.78		373.165	21.90
baicalein	40	35	271.06	123.00	22.17		271.060	22.10
naringenin	20	25	273.08	153.02	22.36		273.076	22.49
luteolin	55	35	287.06	153.02	22.56		287.055	22.53
quercetin	50	40	303.05	153.02	22.60		303.050	22.59
genistein	40	25	271.06	243.07	24.15		271.060	24.15
apigenin	55	30	271.06	153.02	25.43	7	271.060	25.35
flavonol (I.S.)	35	30	239.07	165.06	25.74		239.070	25.89
kaempferol	50	35	287.06	153.02	25.75		287.055	25.68
rhein	45	20	285.04	241.05	26.74		285.039	26.46
chrysin	35	30	255.07	153.02	26.90		255.065	26.78
purpurin	35	25	257.04	187.04	27.77		257.044	27.47
bergamottin	20	15	339.16	203.03	31.11		8	339.159
emodin	40	20	271.06	229.05	31.24	271.060		30.69



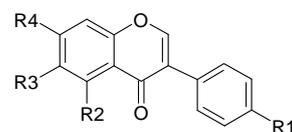
Anthocyanin	R1	R2	R3
<i>Cyanidin-3-glucoside</i>	OH	H	O-glucose
<i>Petunidin-3-glucoside</i>	OH	OCH ₃	O-glucose
<i>Pelargonidin-3-glucoside</i>	H	H	O-glucose
<i>Peonidin-3-glucoside</i>	OCH ₃	H	O-glucose
<i>Malvidin-3-glucoside</i>	OCH ₃	OCH ₃	O-glucose



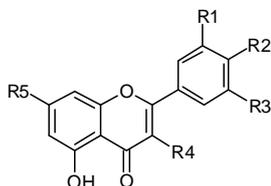
Flavanone	R1	R2	R3
<i>Hesperetin</i>	OH	OCH ₃	OH
<i>Hesperidin</i>	OH	OCH ₃	O-rutinoside
<i>Naringenin</i>	H	OH	OH
<i>Naringin</i>	H	OH	O-neohesperidose
<i>Neohesperidin</i>	OH	OCH ₃	O-neohesperidose



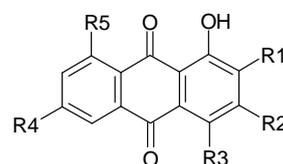
Flavone	R1	R2	R3	R4	R5
<i>Apigenin</i>	H	OH	H	OH	H
<i>Vitexin</i>	H	OH	H	OH	glucose
<i>Cosmetin</i>	H	OH	H	O-glucose	H
<i>Baicalein</i>	H	H	OH	OH	H
<i>Baicalin</i>	H	H	OH	O-glucuronic acid	H
<i>Chrysin</i>	H	H	H	OH	H
<i>Diosmin</i>	OH	OCH ₃	H	O-rutinoside	H
<i>Luteolin</i>	OH	OH	H	OH	H
<i>Luteolin-3',7-diglucoside</i>	O-glucose	OH	H	O-glucose	H
<i>Rhoifolin</i>	H	OH	H	O-neohesperidose	H



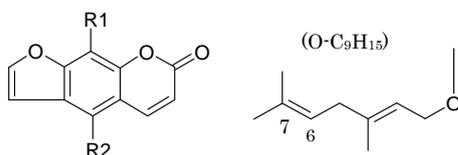
Isoflavone	R1	R2	R3	R4
<i>Daidzein</i>	OH	H	H	OH
<i>Genistein</i>	OH	OH	H	OH
<i>Glycitein</i>	OH	H	OCH ₃	OH
<i>Daidzin</i>	OH	H	H	O-glucose
<i>Genistin</i>	OH	OH	H	O-glucose
<i>Glycitin</i>	OH	H	OCH ₃	O-glucose



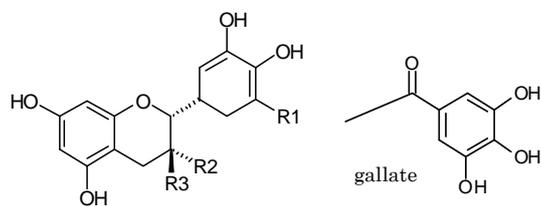
Flavonol	R1	R2	R3	R4	R5
<i>Astragalin</i>	H	OH	H	O-glucose	OH
<i>Hyperoside</i>	OH	OH	H	O-galactose	OH
<i>Kaempferol</i>	H	OH	H	OH	OH
<i>Quercetin</i>	OH	OH	H	OH	OH
<i>Quercitrin</i>	OH	OH	H	O-rhamnose	OH
<i>Rutin</i>	OH	OH	H	O-rutinoside	OH



Anthraquinone	R1	R2	R3	R4	R5
<i>Purupurin</i>	OH	H	OH	H	H
<i>Emodin</i>	H	CH ₃	H	OH	OH
<i>Rhein</i>	H	COOH	H	H	OH



Furanocoumarin	R1	R2
<i>Bergapten</i>	H	OCH ₃
<i>Isopimpinellin</i>	OCH ₃	OCH ₃
<i>Bergamottin</i>	H	O-C ₉ H ₁₅
<i>6,7-Dihydroxybergamottin</i>	H	O-C ₉ H ₁₅ (OH) ₂



Catechin	R1	R2	R3
(-)- <i>Epicatechin</i>	H	OH	H
(-)- <i>Epigallocatechin</i>	OH	OH	H
(-)- <i>Epicatechin-3-gallate</i>	H	O-gallate	H
(-)- <i>Epigallocatechin-3-gallate</i>	OH	O-gallate	H

图 1 分析对象化合物

表3 対象試料(健康食品等)

No.	表示している 主な原材料等	形態	表示している 1日の摂取量
1	白インゲン豆	カプセル	3粒
2	プエラリアミリフィカ	錠剤型	1粒
3	ミルクカルシウム	錠剤型	5粒
4	ウコン	錠剤型	2粒
5	セージ	錠剤型	6粒
6	コンニャクイモ	粉末	1包
7	インスリーナ	錠剤型	6粒
8	プエラリアミリフィカ	錠剤型	6粒
9	カルコン	錠剤型	3粒
10	真珠層	錠剤型	3粒
11	脱脂ココアパウダー	錠剤型	2粒
12	コラーゲンペプチド	錠剤型	6粒
13	キビ種子	錠剤型	3粒
14	シャンピニオンエキス	錠剤型	6粒
15	緑茶末	粉末	2包
16	大豆胚芽抽出物	錠剤型	3粒
17	混合茶	ティーバッグ	1包→200mL(湯)
18	桑葉	錠剤型	8粒
19	プエラリアミリフィカ	カプセル	2粒
20	混合茶	ティーバッグ	1包→200mL(湯)
21	杜仲葉	粉末	1包→500mL(水)
22	混合茶	ティーバッグ	1包→300mL(湯)
23	金時しょうが	粉末	1包→120mL(湯)
24	クミスクチン	ティーバッグ	1包→200mL(湯)
25	混合茶	ティーバッグ	1包→1500mL(湯)
26	混合茶	ティーバッグ	1包→1000mL(湯)
27	混合茶	ティーバッグ	1包→200mL(湯)
28	葉酸	カプセル	1粒
29	フェルラ酸	顆粒	2包
30	ビルベリーエキス	カプセル	3粒
31	ビルベリーエキス	カプセル	1粒
32	マリーゴールド	カプセル	1粒
33	緑茶エキス	錠剤型	8粒
34	ブルーベリーエキス	ハードカプセル	1粒
35	野菜末	錠剤型	4粒
36	果実エキス	錠剤型	4粒
37	香酢粉末	ハードカプセル	3粒
38	DHA含有精製魚油	ハードカプセル	4粒
39	ビルベリーエキス	ハードカプセル	4粒

表4 対象試料(マーケットバスケット方式)

食品群	分類名	食品 分類数	食品数	一日摂取量 (g/人・日) (平成18年 国民健康・ 栄養調査集 計、四国)
I	米・米加工品	2	3	389
II	穀類・芋類・種実類	15	23	176.2
III	砂糖・菓子類	6	9	29.7
IV	油脂類	5	4	8.2
V	豆類	6	8	71.3
VI	果実類	7	16	110.3
VII	緑黄色野菜	6	12	96.7
VIII	その他の野菜・きのこ・海藻類	10	18	215.8
IX	嗜好飲料	6	17	645.5
X	魚介類	13	26	80.5
X I	肉類・卵類	10	16	111.6
X II	乳類・乳製品	5	8	116.5
X III	調味料	7	13	84.1
	合計	98	173	2135.4

5 実験操作

試料を磁製乳鉢で粉碎・混和した後、200mgを精秤し、10mLのガラス製ねじ口遠沈管に入れ、内標準物質のメタノール溶液(flavonol 200ng/mL) 5.0mLを加え混和し、10分間超音波処理をした後、3000回転/分で5分間遠心分離を行い、その上澄をPTFE製0.2μmシリンジレスフィルターでろ過し試験溶液とし、その1μLをLC/MS/MS分析に供した。

図2に実験操作を示した。

結果及び考察

1 MS/MS測定条件の検討

イオン化法はLC/MS測定において汎用されているエレクトロスプレーイオン化(ESI)を採用し、より選択性の高い定量分析が可能なMS/MS測定を行うこととした。

前報と同様にMS/MS測定条件をについて検討し、表2に示したようにESI(+)⁴で43化合物についてMS/MS測定条件を決定した。

2 高分解能抽出イオンクロマトグラム測定条件の検討

イオン化法はESI(+)⁴を採用し、TOF-MSにより測定したスペクトルデータを、選択性の高い定量分析が可能な高分解能抽出イオンクロマトグラム(HR-EIC)により解析を行うこととした。

MS/MS測定条件の検討に準じて、各化合物のTOF-MSスペクトルを測定したところ、全ての化合物において分子量関連イオンが検出され、アントシアニンはM⁺が、その他は(M+H)⁺が観測された。

HR-EICにおける抽出イオンのm/zは分子量関連イオンの計算精密質量とし、その抽出幅は±0.005とした。

試料(粉碎・混和)200mg

メタノール 5.0mL
(flavonol(I.S.)(200ng/mL)

超音波処理(10min.)

遠心分離(3000rpm 5min.)

上澄分取(適宜希釈)

ろ過(PTFE, 0.2 μm)

LC/MS/MS, LC/TOF-MS (1 μL)

図2 実験操作

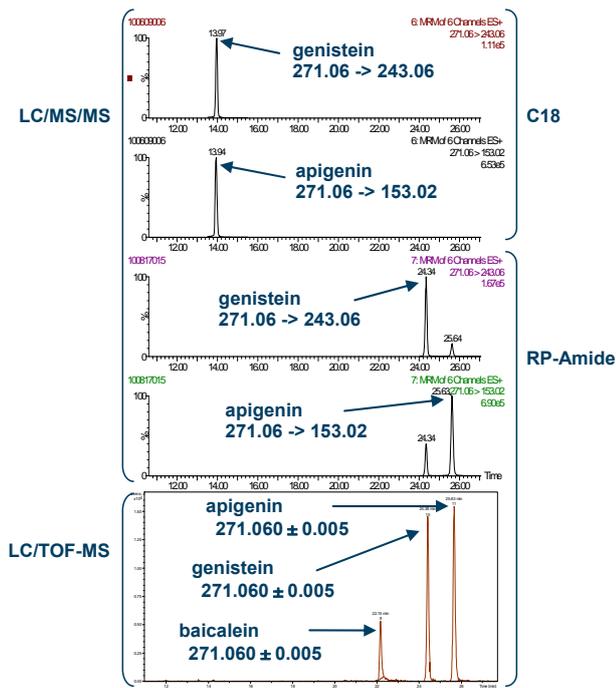


図3 構造異性体の分離状況

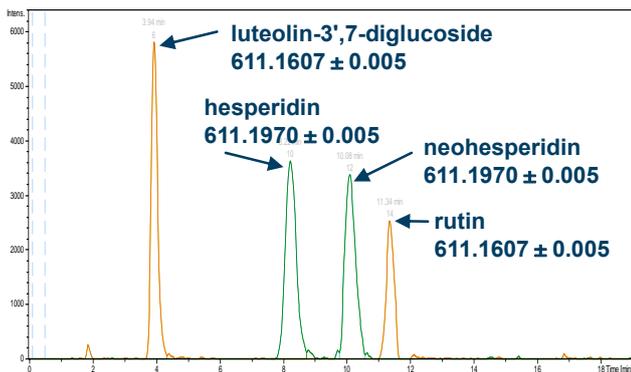


図4 LC/TOF-MSによる分離状況

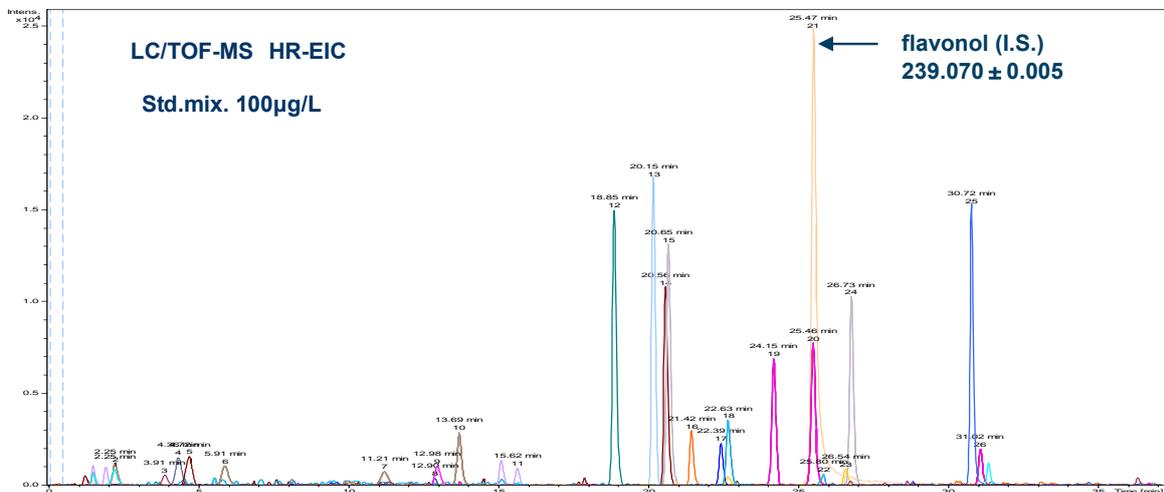


図5 LC/TOF-MSにおける混合標準液(100 µg/L)のHR-EIC

3 LC/MS測定条件の検討

多成分同時分析を行うためのLC/MS測定条件を表2に示したとおり設定した。

HPLCのカラムには逆相系のRP-Amideを使用し、アセトニトリル/水系のグラジュエント溶出による条件について検討し、また、前報と同様に移動相にギ酸を添加することとした。

MS/MS測定モードは、必要な測定感度や測定精度を確保するため同時に取り込むチャンネル数は8チャンネルまでとし、各化合物の溶出時間によりグループ分けをした。

TOF-MS測定モードでは、精密質量のスペクトルデータを校正するためのキャリブラントを、試料の測定毎に0.1分から0.5分の間、6方バルブの切り替えによりLCカラムからの溶離液と共にイオン源に導入した。

質量校正用キャリブラントは8mM-ギ酸ナトリウム溶液(CH₃CN/H₂O=3/2)を使用した。

前報におけるLCカラムであるC18では、apigeninとgenisteinは溶出時間が重なり、また、MRM(MS/MS)においても互いに影響していることが判明したが、図3に示したように、今回、RP-Amideにおいては、分離することができた。

対象化合物の中には構造異性体や、計算精密質量が近接したものがあるが、MRM(MS/MS)による選択性や、図4に示したようにTOF-MSのHR-EICによる選択性により、分離することができた。

その他、各化合物の溶出時間は近接したものもあるが、互いに影響することなく分離測定することができ、32分以内に全ての化合物を溶出し、分析サイクルは50分であった。

4 検量線

内標準物質としてflavonol(200 μ g/L)を含む各化合物の混合標準液(10~1000 μ g/L)を調製し, flavonolに対するピーク面積比による検量線を作成し, 回帰分析により直線性を検討し, その結果を表5に示した.

LC/MS/MSにおける検量線については, 決定係数(r^2)は, daidzein, glycitein を除き, 10~1000 μ g/Lの範囲で0.997以上であり, 良好な直線性を示した.

daidzein, glyciteinは濃度の上昇とともにイオン強度の低下がみられたため, 二次回帰式によることとし, その

決定係数(r^2)は10~500 μ g/Lの範囲で0.998であった.

100 μ g/Lの混合標準液を繰返し測定した時の相対標準偏差は0.9~9.4%(n=6)であり, 良好な結果を示した.

また, 各化合物の定量下限値(S/N=10)は, 0.2~20 μ g/Lであった.

LC/TOF-MSにおける検量線については, daidzin, glycitin, daidzein, glycitein, isopimpinellin, apigenin, bergamottin, emodin は, 濃度の上昇とともにイオン強度の低下がみられ, 良好な直線性を示さなかったため二次回帰式によることとし, その決定係数(r^2)は

表5 検量線

Compound		LC/MS/MS				LC/TOF-MS			
		conc. (μ g/L)	r^2	RSD(% (100 μ g/L) (n=6))	limit of quant (μ g/L) (S/N:10)	conc. (μ g/L)	r^2	RSD(% (100 μ g/L) (n=6))	limit of quant (μ g/L) (S/N:10)
Anthocyanin	cyanidin-3-glucoside	10-1000	0.9997	1.6	5	10-1000	0.9989	5.2	5
	petunidin-3-glucoside	10-1000	0.9993	3.8	8	10-500	0.9992	9.1	8
	pelargonidin-3-glucoside	10-1000	0.9998	2.6	4	10-1000	0.9986	5.4	4
	peonidin-3-glucoside	10-1000	0.9995	2.7	8	10-1000	0.9987	5.2	4
	malvidin-3-glucoside	10-1000	0.9992	2.7	8	10-1000	0.9990	6.8	8
Flavanone	hesperetin	10-1000	0.9990	3.2	2	10-1000	0.9998	4.6	2
	hesperidin	10-1000	0.9972	3.0	10	10-1000	0.9998	4.7	15
	naringenin	10-1000	0.9996	2.7	0.5	10-1000	0.9992	6.6	2
	naringin	10-1000	0.9993	3.4	20	10-1000	0.9997	2.4	15
	neohesperidin	10-1000	0.9998	9.4	20	10-1000	0.9999	5.3	20
Flavone	apigenin	10-1000	0.9994	2.8	2	10-1000	0.9996 *	5.1	1
	vitexin	10-1000	0.9995	3.4	7	10-1000	0.9994	5.8	2
	cosmetin	10-1000	0.9972	0.9	0.5	10-1000	0.9981	5.6	1
	baicalein	10-1000	0.9988	4.2	8	10-1000	0.9992	9.0	5
	baicalin	10-1000	0.9984	2.3	3	10-1000	0.9992	11.2	5
	chrysin	10-1000	0.9997	0.9	2	10-1000	0.9996	5.1	1
	diosmin	10-1000	0.9996	4.3	3	10-1000	0.9999	4.6	3
	luteolin	10-1000	0.9999	2.0	3	10-1000	0.9996	4.7	3
	luteolin-3',7-diglucoside	10-1000	0.9990	4.2	10	10-1000	0.9998	3.8	6
rhoifolin	10-1000	0.9995	4.1	2	10-1000	0.9996	8.5	3	
Flavonol	astragaln	10-1000	0.9989	3.0	2	10-1000	0.9997	4.7	2
	hyperoside	10-1000	0.9990	4.6	3	10-1000	0.9981	4.7	3
	kaempferol	10-1000	0.9996	3.0	5	10-1000	0.9999	6.8	7
	quercetin	10-1000	0.9991	7.4	10	10-500	0.9995	4.9	10
	quercitrin	10-1000	0.9996	5.2	2	10-1000	0.9997	5.7	6
	rutin	10-1000	0.9994	4.7	12	10-1000	0.9986	6.9	15
Isoflavone	daidzein	10-500	0.9989 *	1.4	2	10-1000	0.9983 *	5.4	1
	genistein	10-1000	0.9992	2.6	4	10-1000	0.9995	5.8	1
	glycitein	10-500	0.9983 *	1.4	0.2	10-1000	0.9952 *	5.3	1
	daidzin	10-1000	0.9993	2.8	2	10-1000	0.9993 *	4.4	1
	genistin	10-1000	0.9978	1.9	2	10-1000	0.9997	5.3	3
	glycitin	10-1000	0.9996	2.4	3	10-1000	0.9996 *	5.5	6
Anthraquinone	purpurin	10-1000	0.9995	4.2	15	10-1000	0.9996	6.2	20
	emodin	10-1000	0.9994	3.7	8	10-1000	0.9998 *	5.0	2
	rhein	10-1000	0.9993	9.0	20	10-1000	0.9990	4.4	8
Furanocoumarin	bergapten	10-1000	0.9970	2.2	0.8	10-1000	0.9986	4.0	2
	isopimpinellin	10-1000	0.9984	1.3	0.5	10-1000	0.9999 *	3.4	0.5
	bergamottin	10-1000	0.9984	1.8	0.5	10-500	0.9998 *	4.6	0.5
	6,7-dihydroxy bergamottin	10-1000	0.9994	5.8	3	10-1000	0.9994	7.6	4
Catechin	(-)-epicatechin	10-1000	0.9994	3.6	3	10-1000	0.9978	5.9	4
	(-)-epigallocatechin	10-1000	0.9995	3.1	8	10-500	0.9983	6.8	8
	(-)-epicatechin-3-gallate	10-1000	0.9985	4.1	10	10-1000	0.9993	4.0	10
	(-)-epigallocatechin-3-gallate	10-1000	0.9992	1.9	20	20-500	0.9995	7.8	20

*: 二次回帰式による決定係数

0.995～0.999であった。これは、LC/TOF-MSがLC/MS/MSに比較し、ダイナミックレンジが狭いことによるものと考えられる。これら8化合物以外は決定係数(r^2)は0.997以上と、良好な直線性を示した。

100 $\mu\text{g/L}$ の混合標準液を繰返し測定した時の相対標準偏差は、2.4～11.2%($n=6$)であり、良好な結果を示した。

また、各化合物の定量下限値($S/N=10$)は、0.5～20 $\mu\text{g/L}$ であった。

各化合物の混合標準液(100 $\mu\text{g/L}$)のLC/TOF-MSのHR-EICを図5に示した。

5 実試料の前処理方法の検討

対象試料は、錠剤、カプセル、粉末等の形態をなす健康食品とし、加水分解を行わない簡便、迅速な前処理方法について検討し、その結果を図2に示した。

測定精度を確保するために、内標準物質を試料の前処理の際に添加することとした。

また、抽出溶媒は前報では N,N -ジメチルホルムアミド(DMF)及びメタノールを使用した。LC/MSにおいてカテキン等のピーク強度がDMFの存在により著しく減少することから、メタノールのみとした。

6 添加回収試験

実試料への適用と再現性を検討するため、市販の健康食品に添加量として0.2 μg 及び1 μg となるよう混合標準液を添加した後測定し、その結果を表6に示した。

LC/MS/MSにおける回収率は、0.2 μg 添加では69.8～123.7%、1 μg 添加では60.2～121.1%であり、また、相対標準偏差は、0.2 μg 添加では1.3～9.1%、1 μg 添加では0.9～6.7%であった。

baicalein, quercetinでは回収率が低値を示し、マトリックス効果によるものと考えられた。

LC/TOF-MSにおける回収率は、0.2 μg 添加では39.0～126.8%、1 μg 添加では52.2～143.5%であり、また、相対標準偏差は、0.2 μg 添加では2.6～34.6%、1 μg 添加では1.5～7.2%であった。

0.2 μg 添加では回収率の低値や相対標準偏差が高値を示す化合物が多く見られたが、1 μg 添加ではbaicalein, quercetinを除き、良好な結果であった。

7 実試料の測定結果

表3に示す試料について図2により処理し、表1、表2による測定条件により分析した結果を表7に示した。

試料の抽出液は、各物質の検量線の範囲内になるように必要に応じて、内標準物質のメタノール溶液(flavonol: 200 $\mu\text{g/L}$)で希釈し、測定した。

なお、定量下限値($S/N=10$)は各々0.02～0.56 $\mu\text{g/g}$ であった。

健康食品等からの各化合物の一日の摂取量を、製品に表示している摂取量に基づき計算し、各化合物の分類毎に総量を算出し、配糖体を含むものはアグリコンとしての総量を算出した結果を表8に示した。

表4に示したように、マーケットバスケット方式により13群に分類した食品を調整した試料について分析し、食事からの各化合物の一日摂取量を計算し、同様に、各化合物の分類毎に総量を算出した結果を表9に示した。

なお、1 $\mu\text{g/日}\cdot\text{人}$ 未満は記載していない。

測定した化合物の内、イソフラボン類については、女性ホルモンであるエストロゲン様作用があるとのことで、平成18年に内閣府食品安全委員会から「大豆イソフラボンを含む特定保健用食品の安全性評価の基本的な考え方」が示された¹⁾。これを受けて、厚生労働省から「大豆イソフラボンを含む特定保健用食品等の取扱いに関する指針」が通知され²⁾、通常の食事に上乗せして健康食品等から摂取する場合の上限を、アグリコンの総量として一日30mgとすることが示された。

今回調査した健康食品等については、製品に表示された摂取方法によれば、いずれもその上限を超えるものはなかった。また、食事からの摂取量についても、日常摂取量の推計値と同程度であった。

その他の化合物については、現在摂取制限等の情報は無いが、今後の新たな知見により健康への影響が示された際には、消費者への健康影響を評価するための基礎資料とすることができると考える。

まとめ

健康食品等に含有するポリフェノール類及びフラノクマリン類(43化合物)について、LC/MS/MS及びLC/TOF-MSによる多成分同時分析法を検討し、市販の健康食品や食事からの摂取量について調査した結果、次のことが明らかとなった。

- 1 HPLCにおいて、RP-Amideカラムを用い、ギ酸を添加したアセトニトリル/水の移動相によるグラジュエント溶出で分析が可能であり、その分析サイクルは50分であった。
- 2 イオン化モードはESI(+)とし、flavonolを内標準物質とした内標準法により、43化合物の同時定量分析が可能であり、各化合物の定量下限値($S/N=10$)は0.2～20 $\mu\text{g/L}$ であった。
- 3 LC/MS/MSに比較しLC/TOF-MSによる方法はダ

イナミックレンジが狭いが、定量下限値や定量精度はほぼ同等であり、良好な結果であった。

- 4 錠剤、カプセル、粉末等の形態をなす健康食品を対象に、加水分解を行わない簡便、迅速な前処理方法を開発した。
- 5 実試料への添加回収試験において、LC/MS/MSに比較しLC/TOF-MSによる方法は、0.2 μ g添加での回収率や精度の低下が見られたが、1 μ g添加ではbaicalein, quercetinを除き、良好な結果であった。
- 6 試料における各化合物の定量下限値(S/N=10)は、0.01~0.56 μ g/gであった。

- 7 市販の健康食品等39品目について、成分分析を行い、製品に表示されている摂取方法に基づき、43化合物の1日の摂取量を算出した結果、(大豆)イソフラボンについては、食事以外の上乗せの上限値であるアグリコンとして30mg/日を超えるものはなかった。
- 8 マーケットバスケット方式により、食事からの43化合物の一日摂取量を調査した結果、(大豆)イソフラボンについてはアグリコンとして約15mg/日であり、これまでの推計値と同程度であった。

表6 実試料の添加回収率

Sample:200mg

Compound	LC/MS/MS				LC/TOF-MS				
	0.2 μ g (n=6)		1 μ g (n=6)		0.2 μ g (n=6)		1 μ g (n=6)		
	Rec(%)	RSD(%)	Rec(%)	RSD(%)	Rec(%)	RSD(%)	Rec(%)	RSD(%)	
Anthocyanin	cyanidin-3-glucoside	113.88	2.37	99.20	2.34	85.09	8.16	117.96	3.42
	petunidin-3-glucoside	100.88	3.07	94.29	1.18	102.99	9.13	96.76	6.01
	pelargonidin-3-glucoside	112.13	2.21	107.38	3.75	63.45	5.53	94.68	2.77
	peonidin-3-glucoside	111.58	3.24	104.33	3.21	98.89	7.74	103.08	1.51
	malvidin-3-glucoside	101.00	2.47	100.28	2.29	75.10	9.32	92.12	3.72
Flavanone	hesperetin	117.29	4.24	118.06	2.93	106.43	6.01	119.82	1.88
	hesperidin	112.33	6.33	109.78	2.06	92.50	7.75	108.24	4.79
	naringenin	115.17	3.73	114.83	2.12	92.24	7.81	119.93	3.30
	naringin	108.67	8.86	107.99	2.44	74.37	10.89	106.48	6.57
	neohesperidin	98.50	2.88	112.95	3.06	101.22	10.35	116.91	5.84
Flavone	apigenin	115.58	3.20	121.08	2.59	92.80	2.88	108.81	2.44
	vitexin	114.29	2.88	111.03	2.25	101.80	5.63	121.14	2.80
	cosmetin	110.92	3.89	108.41	1.45	87.45	7.73	125.89	3.01
	baicalein	73.79	4.73	78.97	2.97	126.78	8.97	143.53	5.49
	baicalin	111.63	2.73	98.87	0.94	91.72	12.16	119.89	4.49
	chrysin	110.83	2.03	114.28	1.60	81.70	6.45	102.98	2.48
	diosmin	109.38	4.41	106.28	1.42	99.55	5.63	118.76	6.18
	luteolin	116.08	2.22	113.42	2.20	88.41	5.23	110.21	3.17
Flavonol	luteolin-3',7-diglucoside	119.17	1.95	107.02	2.76	91.98	6.44	122.44	4.65
	rhoifolin	119.83	7.84	109.36	2.67	96.01	12.45	113.34	2.59
Isoflavone	astragalin	115.58	6.36	115.17	3.42	105.80	5.53	122.93	3.81
	hyperoside	111.75	3.77	111.70	2.57	62.33	6.95	113.32	4.68
	kaempferol	110.29	5.09	106.28	3.77	86.53	9.90	100.94	3.16
	quercetin	69.79	8.65	60.22	1.93	55.01	8.19	52.24	3.40
	quercitrin	112.71	6.22	103.45	2.87	102.97	5.94	114.73	4.27
Anthraquinone	rutin	123.06	8.98	115.41	2.99	114.65	6.40	118.72	5.96
	daidzein	119.92	2.77	109.08	2.10	100.65	8.43	123.68	1.71
	genistein	112.25	3.77	108.55	3.40	90.31	5.44	111.61	2.67
	glycitein	123.71	2.14	108.74	1.20	101.46	5.26	124.98	7.06
	daidzin	118.29	2.25	109.68	2.35	104.16	8.10	119.21	2.46
	genistin	115.25	3.43	113.32	3.27	104.09	4.85	119.83	2.79
Furano coumarin	glycitin	116.50	3.69	112.44	1.13	117.28	4.93	116.72	2.48
	purpurin	104.50	2.73	98.64	2.68	102.44	11.55	106.76	7.25
	emodin	116.00	2.21	111.04	3.91	110.00	4.98	108.14	5.36
Catechin	rhein	102.92	8.15	101.53	6.67	109.03	9.96	111.79	5.91
	bergapten	100.21	2.56	113.55	2.41	119.38	6.60	124.35	3.35
	isopimpinellin	111.75	2.71	107.80	1.50	107.22	2.60	114.06	2.44
	bergamottin	107.67	1.28	113.76	1.95	121.91	2.65	113.91	3.51
Catechin	6,7-dihydroxy bergamottin	103.42	9.11	113.10	1.75	107.99	7.91	122.42	2.77
	(-)-epicatechin	92.33	5.71	89.94	4.32	90.95	7.38	119.60	4.97
	(-)-epigallocatechin	93.04	5.56	99.62	5.28	39.04	16.36	100.56	5.57
	(-)-epicatechin-3-gallate	96.79	5.03	101.76	6.49	91.38	9.26	109.10	3.91
(-)-epigallocatechin-3-gallate	110.63	1.58	104.36	2.61	84.42	34.58	98.46	5.69	

表7 市販健康食品等のポリフェノール類等の含有量(μg/g)

Compound	imit of quant (μg/g) (S/N:10)	Sample(No.)																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Anthocyanin	cyanidin-3-glucoside	0.13																			4.09
	petunidin-3-glucoside	0.22																			
	pelargonidin-3-glucoside	0.09		5.50					2.59												
	peonidin-3-glucoside	0.19																			
	malvidin-3-glucoside	0.21																			
Flavonone	hesperetin	0.05				0.09		0.10		0.70											0.21
	hesperidin	0.28		0.42	0.88	3.80		2.10	871.1	0.64	0.50		0.71					0.94		531.8	
	naringenin	0.05	0.06	1.78		0.85		1.41	0.55	2.97	0.14	0.18	0.59	4.36		0.34	4.70	11.41	0.53	0.67	25.22
	naringin	0.54																1.04			
	neohesperidin	0.50																			
Flavone	apigenin	0.05	0.09		1.24	0.09		0.06					0.21		1.26	0.23	73.18	0.29		99.11	
	vitexin	0.18	0.35		1.11	0.38		1.94	0.33	0.65				0.49	4.85		13.31	3.46		3.95	
	cosmetin	0.03	0.21		2.04	2.40		2.40	0.08	0.43	0.11	0.07		1.30		1.98	1.12	25.13	35.70	0.18	4.48
	baicalein	0.20							0.23												2.41
	baicalin	0.08	0.20		16.42							0.57				8.54		0.15			10.35
	chrysin	0.05																0.11			0.23
	diosmin	0.08				2.78			2.94	9.97	0.27	5.45						0.42	13.16		6.40
	luteolin	0.07	0.30		1.81	0.32	3.44	0.21	0.14							1.67		134.7	3.75		207.4
	luteolin-3',7-diglucoside	0.29																20.33	6.37		7.62
	rhoifolin	0.05								1.81						0.06		0.24	3.65	0.06	
Flavonol	astragalin	0.05		0.64		3.60		7.75	19.87	15.32	0.65	0.22	0.20	1.42	2.11	4.62	1.69	422.1	457.2		96.92
	hyperoside	0.08		0.44				5.47	46.20	21.31	21.86	0.54		0.35	4.42	33.38	0.47	42.14		13.73	
	kaempferol	0.13	0.21			0.97		3.35	7.57	1.43	0.13	0.23		0.86	0.30	0.64	1.19	327.4	4.18	0.29	9527
	quercetin	0.28			1.24	1.24	136.9	5.88							1.59		150.8	63.38			204.4
	quercitrin	0.16	0.18	0.23	2.43	122.48		3.10	0.48	0.96		0.35			28.54	0.63	23.75	13.52			0.88
	rutin	0.26	0.29		2.64	36.39	22.86	35.96							8.44	66.62		124.4			105.2
Isoflavone	daidzein	0.05	84.33					67.74	34.67		0.06		25.51	458.1		8.52	362.9			116.0	
	genistein	0.11	28.25					10.14	2.07				20.05	64.10		8.52	54.71			8.04	
	glycitein	0.03	3.60	0.03				62.67					2.56	453.9		0.93	458.3	4.64		0.09	3.52
	daidzin	0.05	83.20	3.02				2372	11.83		0.75	0.05	41.48	21710	1.05	9.58	24430	1.22	3.98	107.6	4.47
	genistin	0.05	40.39	0.56				504.2	1.60		0.12		52.49	3829		16.12	3728			8.74	0.20
Anthraquinone	glycitin	0.08	0.19	2.40				1243		0.09	0.57		9.51	10970		1.75	10030			0.91	
	purpurin	0.38																			
	emodin	0.21																	4.79		8.78
	rhein	0.56			25.78														175.8		764.0
Furanocoumarin	bergapten	0.03								1.10	0.03										
	isopimpinellin	0.02								0.43	0.03										
	bergamottin	0.02																			
	6,7-dihydroxy bergamottin	0.07																			
Catechin	(-)-epicatechin	0.08				14.29		7.20	2.88	42.16			21.47		60.59	305.5		550.4		52.39	
	(-)-epigallocatechin	0.20				54.07		0.72	0.30	49.24		0.41			301.3	1651		2268		175.2	
	(-)-epicatechin-3-gallate	0.27				17.09		6.99		175.4					81.10	500.0		1609		165.1	
	(-)-epigallocatechin-3-gallate	0.51				86.00				278.5					567.2	3971		10670		615.9	

Compound	imit of quant (μg/g) (S/N:10)	Sample(No.)																				
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39		
Anthocyanin	cyanidin-3-glucoside	0.13	3.02	3.66	0.22		0.27	0.59	3.91					48600	131400		20.57	46520		271.7		19350
	petunidin-3-glucoside	0.22												49580	130400		194.3	39680		231.3	0.36	8209
	pelargonidin-3-glucoside	0.09		0.42	0.33				0.42					155.6	418.3			192.0		7.44		212.0
	peonidin-3-glucoside	0.19					0.25							24060	62110		196.7	23310		158.5		4688
	malvidin-3-glucoside	0.21												66750	154000		1408	59490		369.2		11340
Flavonone	hesperetin	0.05				1.18	0.13	0.14						0.09				0.06			3.37	
	hesperidin	0.28		0.82				0.76						0.83		0.31		312.9		0.41	3.34	
	naringenin	0.05	2.26	12.86	1.67		6.02	1.54	13.29				7.08	14.41		2.42	6.81	5.58	0.10		0.12	4.88
	naringin	0.54		1.09	7.06		1.20									3.48						27.88
	neohesperidin	0.50																				5.83
Flavone	apigenin	0.05	65.89	0.63	0.30	3.38	0.15	39.63					0.06	0.48		2.14	0.44	1.39		0.18	0.15	0.15
	vitexin	0.18	25.59	63.57	0.88	138.5	15.36	11.89								119.8		0.31				0.29
	cosmetin	0.03	0.20	15.60	0.46	0.28	3.52	0.14	7.74				0.14	0.41		3.58	0.33	3.53		8.65	0.29	
	baicalein	0.20				0.42										0.07	0.12					
	baicalin	0.08	0.23	0.09										0.34		0.23	15.83				0.08	0.12
	chrysin	0.05		0.10					0.08								0.11					
	diosmin	0.08		1.35	0.34	0.49	9.97		0.39							0.20	1.36	13.39	0.08			0.87
	luteolin	0.07	0.12	134.4	3.32	1.51	71.63	1.08	76.88				0.61	1.86		3.81	2.19	1.80		0.64		1.25
	luteolin-3',7-diglucoside	0.29		7.60		1.21		7.14														
	rhoifolin	0.05		0.82	2.26		0.12		0.11							0.33						0.41
Flavonol	astragalin	0.05	392.0	455.3	492.1	91.97	815.5	98.68	771.0				5.54	10.76		370.0	7.40	12.20	0.80		14.29	11.70
	hyperoside	0.08		91.81	285.3		465.2	15.36	300.6				1301	3162		174.6	1279	37.58	7.20			20.11
	kaempferol	0.13	16.93	5592	19.91	2.70	21.13	21.68	3046				4.08	15.62		86.79	10.10	0.38	0.86		7.68	9.68
	quercetin	0.28	77.94	160.5	87.25	2.29	285.4	100.2	74.97				200.9	1151		254.0	467.3	7.69	11.52		3.75	579.1
	quercitrin	0.16	0.43	34.13	418.2		4.24	8.36	2.86				135.6	119.2		14.63	108.0	0.20	1.30		3.86	18.99
	rutin	0.26		240.7	1549	23.49	994.2	147.7	422.0							67.51	267.2	22.05	8.94		193.9	18.28
Isoflavone	daidzein	0.05	0.60			4.05											0.13				0.24	
	genistein	0.11	0.15			1.36																
	glycitein	0.03	1.08				0.05															
	daidzin	0.05				0.63											0.27		0.05			1.88
	genistin	0.05	0.18			0.12		0.12					0.11	0.32		0.10	0.16		0.08			0.19
Anthraquinone	glycitin	0.08	1.30					0.52								0.06						
	purpurin	0.38			0.59																	
	emodin	0.21	5.18				5.06	5.03														
	rhein	0.56	339.9		1.91		2.54	239.0					0.27			1066						
Furanocoumarin	bergapten	0.03						0.13									1.53	0.05				
	isopimpinellin	0.02						0.05									0.28					
	bergamottin	0.02																0.27				
	6,7-dihydroxy bergamottin	0.07																				
Catechin	(-)-epicatechin	0.08	34.55	220.6	1235		998.6	14.98	434.8				387.4	2835		17000	1454		18.02		110.1	
	(-)-epigallocatechin	0.20	3.76	52.46	742.1		352.4	11.29	174.6				177.0	510.8		22570	705.9		8.77		1.90	14.01
	(-)-epicatechin-3-gallate	0.27		2624	6179		67															

表8 ポリフェノール類等の健康食品等からの一日摂取量(μg/日・人)

Compound	Sample(No.)																					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
Anthocyanin	cyanidin-3-glucoside																20			10		
	petunidin-3-glucoside																					
	pelargonidin-3-glucoside		2					5														
	peonidin-3-glucoside																					
	malvidin-3-glucoside																					
total		2					5											20		10		
aglycone total		1					3											13		7		
Flavonone	hesperetin								1													
	hesperidin			1		11			3	784				1					2	1329		
	naringenin		1			2			3	1	3			1	4		1	4	29	1	63	
	naringin																		3			
	neohesperidin																					
total		1	1		13			3	4	787			1	5		1	4	33	1	1393		
aglycone total		1	1		8			3	2	391			1	4		1	4	31	1	722		
Flavone	apigenin					4														248		
	vitexin					3		1		2				1	15				33	7	10	
	cosmetin					6		4						1		6	1	63	71		11	
	baicalein																				6	
	baicalin					47										26					26	
	chrysin																				1	
	diosmin					8				4	9							1		26	16	
	luteolin					5			1	5						5		337	8		518	
	luteolin-3',7'-diglucoside																		51	13	19	
	rhoifolin									2									1		7	
	total					73			6	10	12				1	1	55	1	668	133	855	
aglycone total					47			4	7	6				1	0	37	1	604	79	819		
Flavonol	astragalin			1		10		14	30	14				1	3	14	1	1055	914	242		
	hyperoside							10	69	19	16				7	100		105		34		
	kaempferol					3		6	11	1						2	1	8184	8	23820		
	quercetin					4		2	205	5						5		377	127	511		
	quercitrin					7			220	3						86		59	27		2	
	rutin					8			66	34	32					13	200	311			263	
	total			1		31			318	350	75	16			1	22	406	2	10090	1077	24870	
aglycone total					21			205	298	46	11	0			2	13	237	2	9497	737	24640	
Isoflavone	daidzein		34					122	52					46	412		26	272		74		
	genistein		11					18	3					36	58		26	41		5		
	glycitein		1					113						5	409		3	344	12		9	
	daidzin		34	4				4269	18		1			75	19540	2	29	18330	3	8	69	11
	genistin		16	1				908	2					94	3446		48	2796			6	1
	glycitin				3			2238						17	9871		5	7519				2
total		97	7				7668	75		1			273	33740	2	136	29300	15	8	154	23	
aglycone total		78	5				4852	67		0			202	21250	1	105	18380	13	5	125	17	
Anthraquinone	purpurin																		1			
	emodin																				22	
	rhein					2													440		1910	
	total					2													452		1932	
Furanocoumarin	bergapten										1											
	isopimpinellin																					
	bergamottin																					
	6,7-dihydroxy bergamottin																					
total										1												
Catechin	(-)-epicatechin					41			13	4	38				91	917		1376		131		
	(-)-epigallocatechin					156			1		44				452	4953		5671		438		
	(-)-epicatechin-3-gallate					49			13		158				122	1500		4022		413		
	(-)-epigallocatechin-3-gallate					248					251				851	11910		26680		1540		
	total					494			27	4	491				1515	19280		37750		2521		

Compound	Sample(No.)																				
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39		
Anthocyanin	cyanidin-3-glucoside					1	1	12		43740	35460		58	15820		402			23230		
	petunidin-3-glucoside		6	15						44620	35200		544	13490		342		1	9851		
	pelargonidin-3-glucoside			2					1	140	113			65		11			254		
	peonidin-3-glucoside						1			21650	16770			551	7926		235		5626		
	malvidin-3-glucoside									60080	41570			3943	20230		546		13610		
total		6	16			1	1	13	170230	129110			5095	57530		1536		1	52570		
aglycone total		4	10			1	1	8	112000	84840			3402	37810		1010		0	34320		
Flavonone	hesperetin					2		2						1					4		
	hesperidin													7	2	11	463		1	4	
	naringenin		5	51	2		12	4	40		6	4								6	
	naringin			4	7	2								10						33	
	neohesperidin																				7
total		5	59	9		17	4	42		6	4			17	2	11	463		1	54	
aglycone total		5	55	5		16	4	41		6	4			12	2	11	229		0	31	
Flavone	apigenin		264		1	1	7		119												
	vitexin		102		64	2	277		36					6		3					
	cosmetin		62				7		23					10		7			12		
	baicalein																				
	baicalin																32				
	chrysin																				
	diosmin			5			1	20		1							3	20			1
	luteolin		538		3	3	143	3	231		1	1			11	1	4		1		2
	luteolin-3',7'-diglucoside			30					21												
	rhoifolin			3		2									1						
	total		1005		70	7	456	3	431		1	1			363	1	48	20	1	12	3
aglycone total		923		45	6	338	3	397		1	1			233	1	32	10	1	8	2	
Flavonol	astragalin		784	1821	492	184	1631	247	2313		5	3		1036	3	24	1		20	14	
	hyperoside		367	285			930	38	902		1171	854		489	435	75	11			24	
	kaempferol		34	22370	20	5	42	54	9137		4	4		243	3	1	1			11	12
	quercetin		156	642	87	5	571	250	225		181	311		711	159	15	17			5	695
	quercitrin		1	137	418		8	21	9		122	32		41	37		2			5	23
	rutin			963	1549	47	1988	369	1266					189	91	44	13			271	22
	total		975	26300	2852	241	5171	980	13850		1483	1204		2709	727	160	45			313	789
aglycone total		691	24980	1656	151	3250	684	12060		1032	894		2055	517	102	34			167	757	
Isoflavone	daidzein						8														
	genistein						3														
	glycitein																				
	daidzin						1										1				2
	genistin																				
glycitin																					
total																					
aglycone total																	0				1
Anthraquinone	purpurin					1															
	emodin							13	15												
	rhein							6	717								2986				
	total																				

表9 ポリフェノール類等の食事からの一日摂取量(μg/日・人)

Compound	food groups													Total
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	X I	X II	X III	
Anthocyanin	cyanidin-3-glucoside						11							11
	petunidin-3-glucoside						174							174
	pelargonidin-3-glucoside					70	61							131
	peonidin-3-glucoside													
	malvidin-3-glucoside						3041							3041
	total					70	3287							3357
aglycone total					44	2202							2246	
Flavanone	hesperetin						183							183
	hesperidin						35917			21				35940
	naringenin					23	127	21					216	387
	naringin						2058							2058
	neohesperidin						67							67
	total					23	38351	21		21			216	38630
aglycone total					23	19088	21		10			216	19360	
Flavone	apigenin													
	vitexin			1					22	251				274
	cosmetin													
	baicalein							9			9			18
	baicalin											6		6
	chrysin													
	diosmin						231							231
	luteolin			1			11							11
	luteolin-3',7-diglucoside													
	rhoifolin						31							31
	total			2			272	9	22	251	9	6		571
aglycone total			1			139	9	14	157	9	4		333	
Flavonol	astragaln			1		14	177	13	55	432				693
	hyperoside		35				127			240			19	420
	kaempferol					11	210		58	130			10	420
	quercetin			7			240		433	550			111	1341
	quercitrin						52	70		105				227
	rutin		70			113	26	1165		3025			431	4830
	total		105	8		139	831	1247	546	4482			572	7931
	aglycone total		58	8		77	693	632	526	2681			347	5021
Isoflavone	daidzein			3		732			16		21	71	612	1454
	genistein					748				19	85		398	1249
	glycitein		1	1		102				3	2		98	206
	daidzin			32		8131				34	87		59	8342
	genistin			36		9528				85	249		107	10000
	glycitin			5		1414							17	1435
	total		1	75		20654			16	161	493		1292	22690
aglycone total		1	48		13401			16	116	366		1222	15170	
Anthraquinone	purpurin													
	emodin													
	rhein													
	total													0
Furanocoumarin	bergapten													
	isopimpinellin													
	bergamottin						68							68
	6,7-dihydroxy bergamottin						59							59
	total						127							127
Catechin	(-)-epicatechin		83	320		46	68			5422				5939
	(-)-epigallocatechin									9794				9794
	(-)-epicatechin-3-gallate		19			10				5592				5622
	(-)-epigallocatechin-3-gallate									17968				17970
	total		102	320		57	68			38775				39320

文 献

- 1) 内閣府食品安全委員会新開発食品専門調査会:大豆イソフラボンを含む特定保健用食品の安全性評価の基本的な考え方, (2006.5.11)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知:大豆イソフラボンを含む特定保健用食品等の取扱いに関する指針について, (2006.8.23)
- 3) 内田信也 ほか:ぶんせき, 2007, 454
- 4) 独立行政法人国立健康・栄養研究所監訳:健康食品データベース, (2007), (第一出版)
- 5) 大倉敏裕 ほか:愛媛衛環研年報,11,20-28(2008)
- 6) 厚生労働省:平成18年国民健康・栄養調査報告, (平成21年1月)