北海道産タマネギ品種のケルセチン含有量と抗酸化能の差異

渡辺 純^{1*}, 室 崇人², 柳田大介³, 山岸 喬⁴, 石川(高野)祐子¹

¹ 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所

² 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 北海道農業研究センター

³ 地方独立行政法人北海道総合研究機構・農業研究本部 北見農業試験場

⁴ 国立大学法人北見工業大学

Varietal Differences in Quercetin Contents and Antioxidant Capacities of Onions

Jun Watanabe^{1*}, Takato Muro², Daisuke Yanagida³, Takashi Yamagishi⁴ and Yuko Takano-Ishikawa¹

¹ National Food Research Institute, National Agriculture and Food Research Organization,
2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642

² Hokkaido Agricultural Research Center, National Agriculture and Food Research Organization,
9-4 Shinseiminami, Memuro, Hokkaido 082-0081

³ Kitami Agricultural Experiment Station, Hokkaido Research Organization,
52 Yayoi, Kunneppu, Hokkaido 099-1496

⁴ Kitami Institute of Technology, 165 Koencho Kitami, Hokkaido 090-8507

Contents of quercetin glucosides, antioxidant capacities (ORAC method), and total polyphenol contents were compared among 9 cultivars of onions harvested in Hokkaido, Japan. The contents of quercetin glucosides ranged from 31.24 ± 2.15 to $133.7 \pm 8.88 \mu\text{mol}/100 \text{ g}$ fresh weight. ORAC values and total polyphenol contents ranged from 878.1 ± 44.7 to $2075.6 \pm 168.6 \mu\text{mol Trolox equivalent}/100 \text{ g}$ fresh weight, and 22.65 ± 1.41 to $48.44 \pm 1.35 \text{ mg gallic acid equivalent}/100 \text{ g}$ fresh weight, respectively. "Tsukikou 24" showed the highest quercetin content, ORAC value, and total polyphenol contents. "Tsukikou 24" was the richest in quercetin derivatives among the onion cultivars; hence, it is suggested that its extract showed the highest antioxidant capacity.

(Received Jun. 3, 2013; Accepted Jun. 11, 2013)

Keywords : quercetin, antioxidant capacity, onion

キーワード : ケルセチン, 抗酸化能, タマネギ

食事由来のフラボノイド摂取量は冠動脈疾患による死亡率¹⁾あるいは脳卒中の発生率²⁾と負の相関を示すという疫学調査の結果が報告されている。食事記録による日本人女性のフラボノイド摂取量調査によれば、食事由来のフラボノイドのうち最も多いものはケルセチンであり ($9.3 \pm 7.4 \text{ mg}/\text{日}$)、また、ケルセチン摂取量への寄与が最も高い食材はタマネギ (83.6%) である³⁾。タマネギの鱗茎には多種のフラボノイドの存在が認められており、主要なフラボノイドはケルセチン-3,4'-ジグルコシド (Q-3,4'-dG) およびケルセチン-4'-グルコシド (Q-4'-G) である⁴⁾。ケルセチン配糖体の含有量はタマネギの球色により大きく異なり、一般的には赤色種が最も含有量が多く、続いて黄色種、白色

種の順であるとされる⁵⁾。

北海道で栽培される長日性タマネギは年間 570 000 t であり、国内タマネギ生産量の約 53% (農林水産統計・平成 23 年産春野菜、夏秋野菜等の作付面積、収穫量および出荷量) を占めている。本研究では、ケルセチン高含有のタマネギ品種を選抜し高付加価値化を図ることを目指し、北海道産タマネギ 9 品種・系統のケルセチン配糖体含有量を比較した。さらに、日本において標準化が進められている抗酸化能測定法である ORAC (oxygen radical absorbance capacity) 法⁶⁾ により抗酸化能を測定し、各品種・系統の抗酸化能に占めるケルセチン配糖体の寄与率を推算した。

実 験 方 法

1. 供試タマネギ試料

北海道立総合研究機構北見農業試験場において 2011 年度に栽培されたタマネギ 9 品種・系統 (オホーツク 222, 北

¹ 〒305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12

² 〒082-0081 北海道芽室市新生南 9-4

³ 〒099-1496 北海道常呂郡訓子府町字弥生 52

⁴ 〒090-8507 北海道北見市公園町 165

* 連絡先 (Corresponding author), nabej@affrc.go.jp

表1 北海道産タマネギ9品種・系統の平均個体重量, 含水率, ケルセチン配糖体含有量, 抗酸化能, および総ポリフェノール含量

品種・系統	平均個体重量 (g)	含水率 (%)	ケルセチン配糖体 ($\mu\text{mol}/100\text{g FW}$)		H-ORAC ³ ($\mu\text{mol TE}/100\text{g FW}$)	総ポリフェノール (mg GAE/100 g FW)
			Q-3,4'-diG ¹	Q-4'-G ²		
オホーツク 222	238.3	89.4	52.93 $\pm$ 4.05	31.24 $\pm$ 2.15	878.1 $\pm$ 44.7	22.65 $\pm$ 1.42
北もみじ 2000	250.6	89.5	59.10 $\pm$ 5.18	53.91 $\pm$ 3.60	1174.9 $\pm$ 52.5	29.74 $\pm$ 3.50
Dr. ケルシー	254.9	89.2	85.48 $\pm$ 14.63	93.15 $\pm$ 15.82	1406.8 $\pm$ 158.0	36.36 $\pm$ 3.13
スーパー北もみじ	249.9	89.1	83.82 $\pm$ 4.53	69.72 $\pm$ 6.77	1426.1 $\pm$ 60.0	35.97 $\pm$ 2.02
えぞまる	418.5	90.8	48.40 $\pm$ 4.19	63.95 $\pm$ 7.29	981.4 $\pm$ 63.7	26.79 $\pm$ 2.00
北見交 54 号	297.9	88.0	88.90 $\pm$ 7.76	81.92 $\pm$ 7.09	1459.0 $\pm$ 140.3	36.86 $\pm$ 1.80
月交 24 号	244.1	86.7	141.48 $\pm$ 6.30	133.73 $\pm$ 8.88	2075.6 $\pm$ 168.6	48.44 $\pm$ 1.35
クエルリッチ	240.0	87.9	78.40 $\pm$ 8.65	54.33 $\pm$ 5.99	1311.0 $\pm$ 160.9	31.84 $\pm$ 5.02
北見 48 号	305.7	89.1	75.13 $\pm$ 6.70	76.29 $\pm$ 3.95	1244.1 $\pm$ 51.6	29.96 $\pm$ 3.37

¹ Q-3,4'-diG: ケルセチン-3,4'-ジグルコシド, ² Q-4'-G: ケルセチン-4'-グルコシド, H-ORAC: hydrophilic oxygen radical absorbance capacity

もみじ 2000, Dr. ケルシー, スーパー北もみじ, えぞまる, 北見交 54 号, 月交 24 号, クエルリッチ, 北見 48 号) を用いた. 平均的な大きさの 10 球を選び, 表皮等の非可食部を除いた鱗茎の可食部を縦に 4 分割して得た 1/4 区画を液体窒素で速やかに凍結した. 凍結乾燥後, 粉碎 (GM-200: Retsch) し, 抽出まで遮光, -20°C で保存した.

2. タマネギ試料の抽出

タマネギ凍結乾燥粉末 (約 1 g) を精秤し, 海砂と混合後, 高速溶媒抽出装置 (ASE-350: Dionex) を用いて抽出した⁷⁾. n-ヘキサン: ジクロロメタン (1:1) を用い, 70°C で抽出して親油性成分を除いた後, メタノール: 水: 酢酸 (90:9.5:0.5, 以下 MWA とする) を用いて 80°C で抽出した. 抽出条件は static time を 5 分間, サイクル数を 4, rinse volume を 55% とした. MWA 抽出液をポリフェノール溶出画分として以下の実験に用いた.

3. ケルセチン配糖体の定量

分析には島津製作所 Prominence HPLC システムを用いた. Prodigy ODS (3) ($4.6\times 250\text{mm}$; Phenomenex) カラムを用い, 0.2% ギ酸を含む水-アセトニトリルのリニアグラジエント溶出 (0-15 分: アセトニトリル濃度 20-48%, 15-30 分: アセトニトリル濃度 48-60%) を行い, 検出波長は 360 nm とした. ケルセチン, ケルセチン-3,4'-ジグルコシド (Q-3,4'-dG) およびケルセチン-4'-グルコシド (Q-4'-G) を分別・定量した.

4. ORAC 法による抗酸化能測定

Watanabe らの方法⁸⁾ に従って hydrophilic ORAC (H-ORAC) 測定した. 蛍光強度の測定には Powerscan HT (DS ファーマバイオメディカル) を用い, 100 g 新鮮重量あたりの Trolox 相当量 ($\mu\text{mol TE}/100\text{g FW}$) として ORAC 値を表した. また, 標準の Q-3,4'-dG および Q-4'-G (Extra Synthase) の MWA 溶液の ORAC 値を同様に測定し, タマネギ抽出液の ORAC 値に占めるケルセチン配糖体の寄与率を下式により計算した.

寄与率 (%) = (Q-3,4'-dG の ORAC 値 $\times$ Q-3,4'-dG 含有量 + Q-4'-G の ORAC 値 $\times$ Q-4'-G 含有量) $\div$ タマネギ抽出液の ORAC 値 $\times 100$

5. 総ポリフェノール量の測定

Folin-chiocaltau 法に準ずる食品機能性評価マニュアル集第Ⅲ集の方法⁹⁾ に従って総ポリフェノール量を測定した. 吸光度の測定には Powerscan HT を用い, 100 g 新鮮重量あたりの没食子酸相当量 (mg GAE/100 g FW) として総ポリフェノール量を表した.

6. 統計処理

タマネギの抽出は 2 回行い, 各抽出液について各測定を 2 反復で行った際の平均値 $\pm$ 標準偏差として表した. 2 種類の測定値の相関は, Pearson の相関解析により調べた.

実験結果および考察

1. ケルセチン配糖体の含有量

いずれのタマネギ品種においても, Q-3,4'-dG および Q-4'-G が主要なケルセチン配糖体であり, ケルセチンアグリコンは, 定量可能なレベルでは検出されなかった. Q-3,4'-dG 含有量は 48.40 ± 4.19 から $141.5\pm 6.30\mu\text{mol}/100\text{g FW}$ の範囲, Q-4'-G 含有量は 31.24 ± 2.15 から $133.7\pm 8.88\mu\text{mol}/100\text{g FW}$ の範囲であり, とともに「月交 24 号」において最も含有量が高かった. 「月交 24 号」は, (独)農研機構北海道農業研究センターで開発された可食部にケルセチン配糖体を高含有するタマネギ F₁ 系統で, 現在品種登録出願に向けた試験が進められている. 品種ごとの Q-3,4'-dG 含有量と Q-4'-G 含有量の相関を調べた結果, 両者は強い正の相関を示した ($r=0.90$, $p<0.01$) ことから, ケルセチン配糖体の組成比には品種による影響は少ないものと考えられた.

2. 抗酸化能

H-ORAC 法による抗酸化能測定値は 878.1 ± 44.7 から

図 1 ケルセチン含有量、抗酸化能および総ポリフェノール含有量の相関

(A) H-ORAC 値とケルセチン含有量, (B) 総ポリフェノール含有量とケルセチン含有量,
(C) H-ORAC 値と総ポリフェノール含有量.

2075.6±168.6 μmol TE/100 g FW の範囲であり,「月交 24 号」が最も高い値を示した. 標準の Q-3,4'-dG と Q-4'-G の ORAC 値はそれぞれ 6.95±0.22, 6.04±0.04 mol TE/mol であり, ケルセチンアグリコンの ORAC 値 (10.51±0.11 mol TE/mol) と比較すると, 約 60% 前後の値を示した. ケルセチン配糖体の ORAC 値と各タマネギ品種における含有量から, ケルセチン配糖体の各抽出液の ORAC 値に占める寄与率を計算したところ, 寄与率は 60.0 から 86.3% の範囲であった. また, ケルセチン配糖体含有量 (Q-3,4'-dG と Q-4'-G 含有量の合計) と ORAC 値には強い正の相関が認められた (図 1 (A), $r=0.97$, $p<0.01$). 以上より, タマネギ中の主要な抗酸化物質はケルセチン配糖体であり,「月交 24 号」はケルセチン配糖体を高含有する品種であるため, 高い抗酸化能を示したと考えられた.

3. 総ポリフェノール含有量

総ポリフェノール含有量は 22.65±1.41 から 48.44±1.35 mg GAE/100 g FW の範囲であり,「月交 24 号」が最も高い値を示した. 総ポリフェノール含有量とケルセチン配糖体含有量 (Q-3,4'-dG と Q-4'-G 含有量の合計) には強い正の相関が認められた (図 1 (B), $r=0.97$, $p<0.01$). また, 総ポリフェノール含有量は ORAC 値と強い正の相関を示した (図 1 (C), $r=0.99$, $p<0.01$) ことより, ORAC 法による抗酸化能測定が不可能な場合でも, Folin-Chiocardteau 法による総ポリフェノール含有量測定法が ORAC 法に代

替しうる抗酸化能測定法として用いることができると考えられた.

要 約

北海道産タマネギ 9 品種のケルセチン配糖体, ORAC 法による抗酸化能測定値および総ポリフェノール含有量を比較した. その結果, ケルセチン配糖体含有量は 31.24±2.15 から 133.7±8.88 μmol/100 g FW の範囲, ORAC 値は 878.1±44.7 から 2075.6±168.6 μmol TE/100 g FW の範囲, 総ポリフェノール含有量は 22.65±1.41 から 48.44±1.35 mg GAE/100 g FW の範囲であり, いずれも「月交 24 号」が最も高値を示した. また, タマネギ中の主要な抗酸化物質はケルセチン配糖体であり,「月交 24 号」はケルセチン配糖体を高含有する品種であるため, 高い抗酸化能を示したと考えられた.

本研究は, 農林水産省委託プロジェクト「農林水産物・食品の機能性等を解析・評価するための基盤技術の開発」により行われた.

文 献

- 1) McCullough, M.L., Peterson, J.J., Patel, R., Jacques, P.F., Shah, R. and Dwyer, J. T., Flavonoid intake and cardiovascular disease mortality in a prospective cohort of US adults. *Am.*

- J. Clin. Nutr.*, **95**, 454-464 (2012).
- 2) Hollman, P. C., Geelen, A. and Kromhout, D., Dietary flavonol intake may lower stroke risk in men and women. *J. Nutr.*, **140**, 600-604 (2010).
 - 3) Arai, Y., Watanabe, S., Kimira, M., Shimoi, K., Mochizuki, R. and Kinae, N., Dietary intakes of flavonols, flavones and isoflavones by Japanese women and the inverse correlation between quercetin intake and plasma LDL cholesterol concentration. *J. Nutr.*, **130**, 2243-2250 (2000).
 - 4) Bonaccorsi, P., Caristi, C., Gargiulli, C. and Leuzzi, U., Flavonol glucoside profile of southern Italian red onion (*Allium cepa* L.). *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 2733-2740 (2005).
 - 5) Tsushida, T. and Suzuki, M., Content of flavonol glucosides and some properties of enzymes metabolizing the glucosides in onion. *J. Food Sci. Technol.*, **43**, 642-649 (1996).
 - 6) Watanabe, J., Oki, T., Takebayashi, J., Yamasaki, K., Takano-Ishikawa, Y., Hino, A. and Yasui, A., Method validation by interlaboratory studies of improved hydrophilic oxygen radical absorbance capacity methods for the determination of antioxidant capacities of antioxidant solutions and food extracts. *Anal. Sci.*, **28**, 159-165 (2012).
 - 7) Wu, X., Beecher, G.R., Holden, J.M., Haytowitz, D.B., Gebhardt, S.E. and Prior, R.L., Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 4026-4037 (2004).
 - 8) 沖 智之, 総ポリフェノールの定量法, 食品機能性評価マニュアル集第Ⅲ集, 食品機能性評価支援センター技術普及資料等検討委員会編, (社団法人 日本食品科学工学会, 茨城), pp. 1-7 (2008).
- (平成 25 年 6 月 3 日受付, 平成 25 年 6 月 11 日受理)
-