

キノコならびに植物性食品の食品学的研究

青柳 康夫*

Food Chemical Studies on Mushrooms and Vegetables

Yasuo AOYAGI*

Abstract

This review presents an overview of our work that began with dried shiitake and extended to wild mushrooms, wild plants, vegetables, and soba.

For dried shiitake, we elucidated the composition of eritadenine, free amino acids, and low molecular weight peptides, and proposed an optimal re-hydration method based on the changes in the amount of free amino acids and 5'-GMP when shiitake was soaked in water. For fresh shiitake, we elucidated the changes in umami components of different mushroom varieties and different cooking methods. For wild mushrooms, we identified novel non-protein amino acids and collected data on the general components and free amino acids.

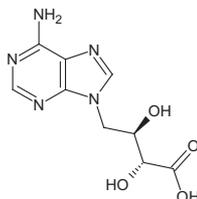
Studies on the blood pressure-lowering ACE inhibitor demonstrated the presence of nicotianamine with strong activity in many types of vegetables, and we hypothesized that this substance is partially responsible for the health benefits of vegetables. Moreover, we demonstrated the presence of its analog 2"-hydroxynicotianamine in soba and asparagus for the first time.

Keywords: Shiitake, Mushroom, Buckwheat, Amino acid, ACE inhibitor

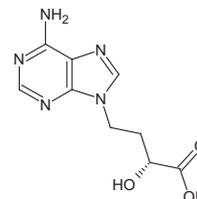
はじめに

定年退職に当たり、紀要に恒例となっている総説を執筆していただきたいと依頼を受けた。さて何の総説かといふかしたのであるが、状況からして何らかの事象についてというよりは、私の本学における研究についての総説であると勝手に解釈して本論を書かせていただくこととした。本学におけるとしたが、私は大学院の修士課程を修了後本学に奉職し、そのまま留学も何もせず、学内で細々とした研究を続けただけであり、いわば私の全研究の総説ということである。ご依頼の趣が異なる場合には、お許しをお願いする次第である。

本学における私の最初の研究は、当時の研究室の教授である菅原龍幸先生の指示により始めた、乾しいたけ各種銘柄のエリタデニン含量の定量という課題である(図1)。エリタデニンは乾しいたけより単離された血清コレステロール低下作用を持つ物質で、当時非常にセンセーショナルな話題となっていたものである。一年ほどでこの研究を終わり、栄養と食糧に論文を書いたのであるが¹⁾、今となって考えると、この研究がその後の私の研究人生を決定づけたようである。一つはシイタケを含



エリタデニン



デオキシエリタデニン

図1 乾しいたけ中のエリタデニンとデオキシエリタデニン含量

むキノコの魅力に取り憑かれたこと、もう一つはエリタデニンの標準品を得るために、物取りという天然物化学に足を踏み入れたことである。乾しいたけに始まり野生キノコ、山菜や野菜、ソバと続けてきた仕事を概観して説明する。

1. シイタケについての研究

私が香川栄養学園に助手として奉職した昭和47年当時、乾しいたけは花形の輸出産業であった。森喜作により発明された、シイタケの原木栽培により生産された良質の乾しいたけは、香港や台湾などに大量に輸出され

* 食品化学研究室, 女子栄養大学: Laboratory of Food and Nutrition, Kagawa Nutrition University

ており、その潤沢な資金がシイタケ研究を後押しし、多くの発見がなされていた。私が所属した研究室でも、そのような業界の団体より高価な乾しいたけの試料を大量に恵まれ、研究に取り掛かりやすかった事情があった。そこで前述のエリタデニンについての研究や、乾しいたけ出汁の成分である遊離アミノ酸や旨味成分として当時脚光を浴びていた5'-グアニル酸の分析などを行っていた²⁾。この遊離アミノ酸の分析で、乾しいたけのアミノ酸自動分析計のクロマトグラムには、生しいたけのクロマトグラムには見られない多くのニンヒドリン陽性ピークが見られた。これらはシイタケの乾燥過程で生成するペプチド類ではないかと推定された。この当時、タンパク質酵素分解物の苦味ペプチドの研究を端緒として、低分子ペプチド類の呈味性についての研究が盛んに行われていた。乾しいたけは、生しいたけとかなり異なる風味を有しており、この原因が低分子ペプチドによるのではないかと考え、研究を開始した。

1-1 乾しいたけの低分子ペプチドに関する研究

この研究は、乾しいたけを70%エタノールで抽出し、ジエチルエーテルで脱脂した抽出物についてその組成に検討を加えたものである。この抽出物を陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂ならびに、Sephadex G-15を用いたゲル濾過による分画を行い、peptide-richな画分を含むいくつかの画分を調製した。これら画分の遊離アミノ酸分析や加水分解によるアミノ酸量の動向などより、乾しいたけ70%エタノール抽出物の窒素成分のうち、約20%が低分子ペプチドであることが明らかとなった³⁾。また、これら画分の組成を検討したところ、ニコチアニン、L-シスタチオン⁴⁾、サッカロピン、サッカロピラクタム⁵⁾などの非タンパク性アミノ酸がキノコ類で初めて見いだされた(図2)。またペプチドでは、大量のレンチニン酸と、N,N'-bis- γ -グルタミルシスチン³⁾、 γ -グルタミルシスチン、N,N'-bis- γ -グルタミルシステニルグリシン⁶⁾、 γ -グルタミルニコチアニン、 γ -グルタミルグルタミン酸⁷⁾、 γ -グルタミルリジン、 γ -グルタミ

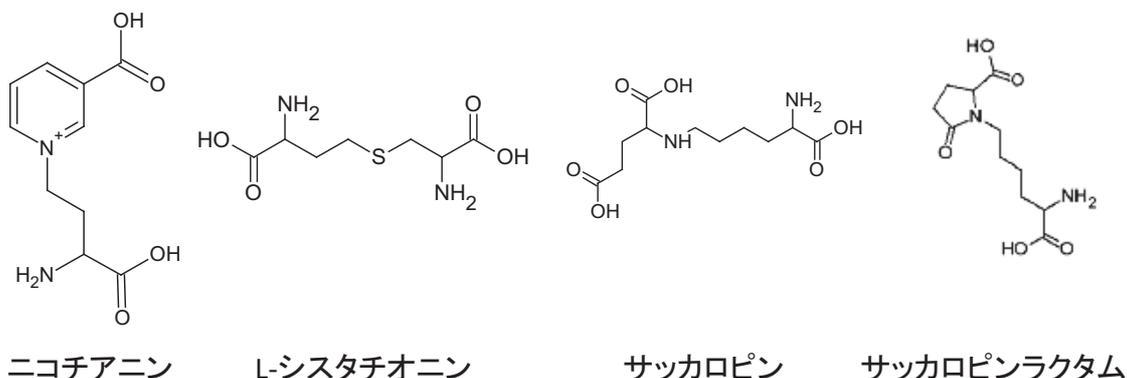


図2 乾しいたけに見いだされた非タンパク性遊離アミノ酸

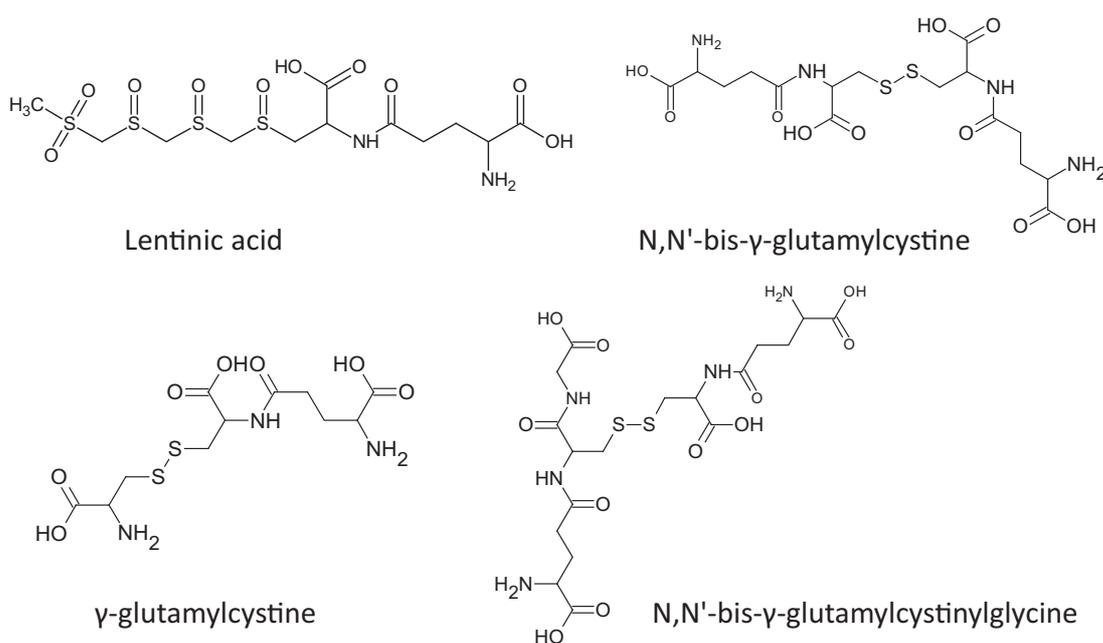
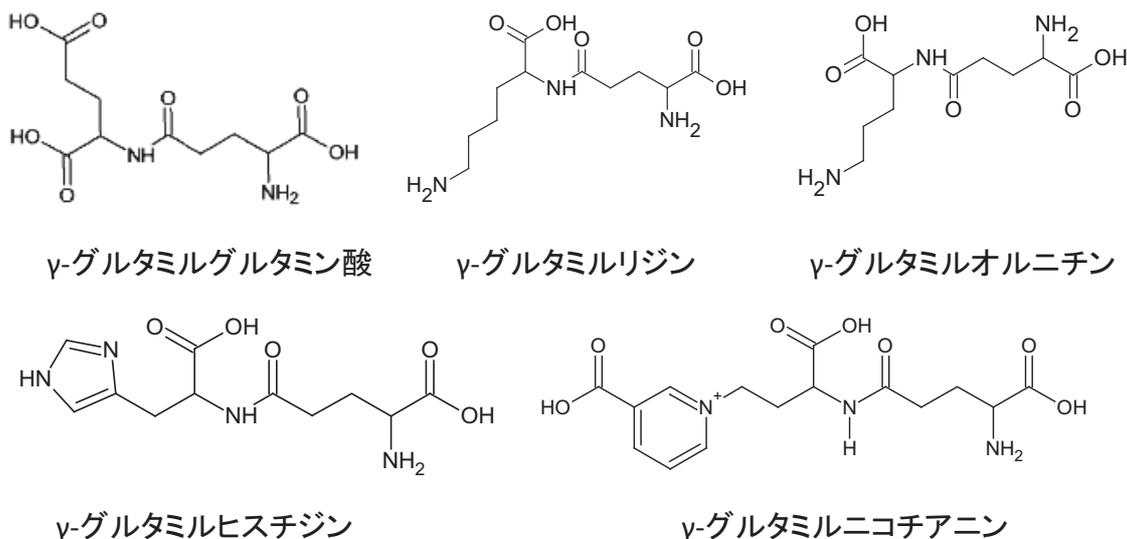


図3 乾しいたけの含硫 γ -グルタミルペプチド

図4 乾しいたけの γ -グルタミルペプチド

ルオルニチン、 γ -グルタミルヒスチジン⁸⁾が同定された(図3, 4)。これらの γ -グルタミルペプチドはシイタケの乾燥中にレンチニン酸に γ -グルタミルトランスフェラーゼが働き生成するものと推定され、乾しいたけの風味にも寄与していると考えられた。

1-2 乾しいたけの水戻しに関する研究

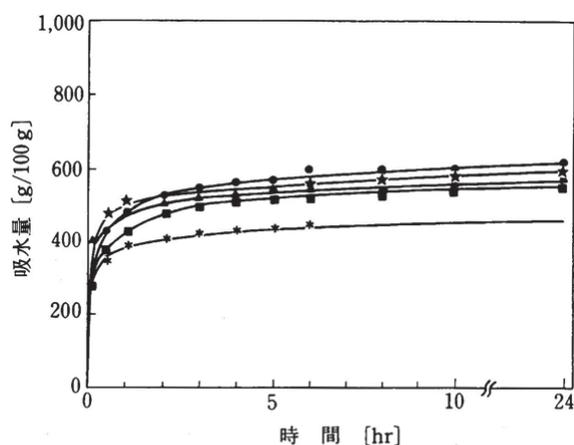
(1) 乾しいたけの水戻しと5'-グアニル酸の生成

乾しいたけの煮出し液に旨味成分の5'-グアニル酸が著量存在し、乾しいたけ出汁の旨味の主成分の一つであると認定された。しかしそれまでの研究は、乾しいたけの粉末を試料として、実験されたものばかりであった。粉末であるので水戻しの必要はないので、5'-グアニル酸が比較的多く生成する約60℃で乾しいたけを水戻しすれば良いなどの珍説が出ている状態であった。全形のままの乾しいたけを60℃の水で戻すと、中に芯ができたようになり食用には不適である。そこで、乾しいたけを粉末にせず、尚かつ水戻しと煮出し処理を区分けして旨味成分等の挙動を観察することにした⁹⁾。

まず水戻しに要する時間と水温の関係を見るため、5～60℃の水戻しで比較したところ、吸水量は低温で多く40℃以上では減少することが明らかとなった(図5)。また、飽和吸水量の90%の吸水に達する時間を水戻しに要する時間と規定し、水温との関係を見たところ、25℃以下の低温では温度上昇にともない早く戻るが、40℃以上、特に60℃では内部まで水が染みこまず時間もかかって長く掛かるようであった。

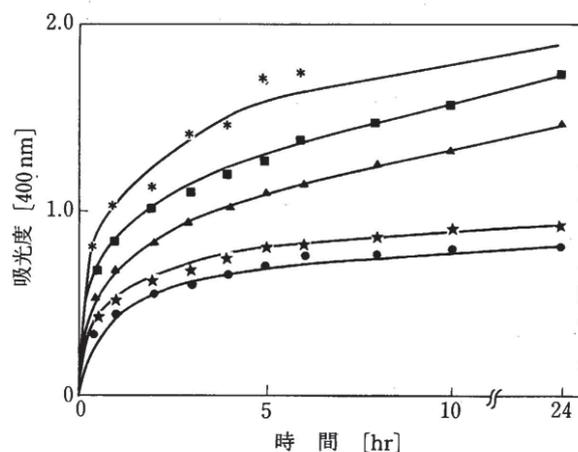
浸漬温度と水色の関係を見てみると、温度が高くなると酵素的褐変が進行し、水色が褐色から黒色になり、見た目からも好ましくないと思われた(図6)。

水戻し過程、加熱過程における旨味の5'-グアニル酸とその原料物質であるRNAの挙動を、水戻しの温度、時間を変えて観察した。その結果明らかになったことは、高い温度で戻すほどRNAは急速に減少するが



試料：並香信
 水戻しの水温：●—●：5℃，★—★：15℃，
 ▲—▲：25℃，■—■：40℃，*—*：60℃

図5 乾しいたけの水戻しによる吸水量



試料：並香信
 水戻しの水温：●—●：5℃，★—★：15℃，
 ▲—▲：25℃，■—■：40℃，*—*：60℃

図6 乾しいたけの水戻しによる戻し汁の褐変

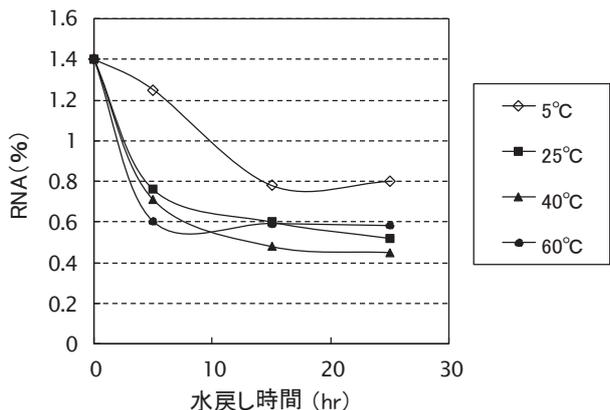


図7 乾しいたけの水戻しによるRNAの減少水量

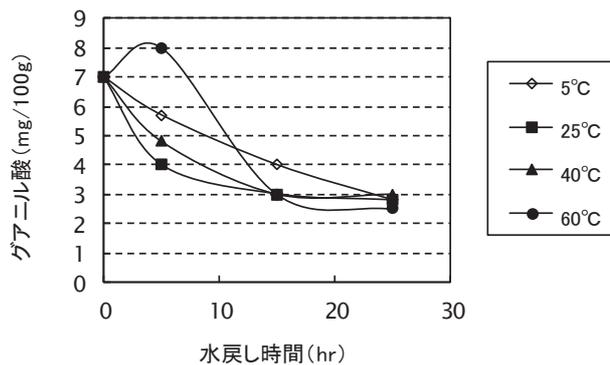


図8 乾しいたけの水戻しによるグアニル酸の変化

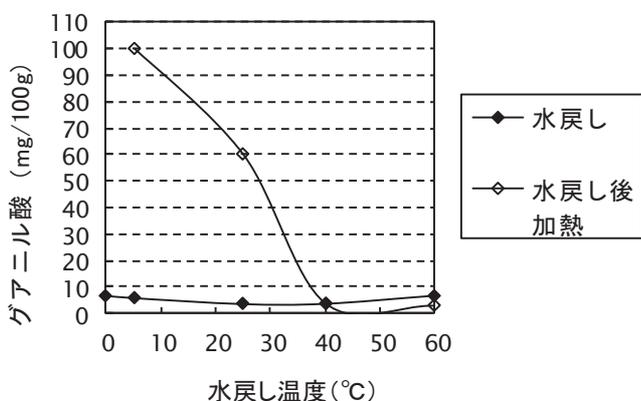


図9 乾しいたけの水戻し（5時間）後加熱によるグアニル酸の増加（並どんこ）

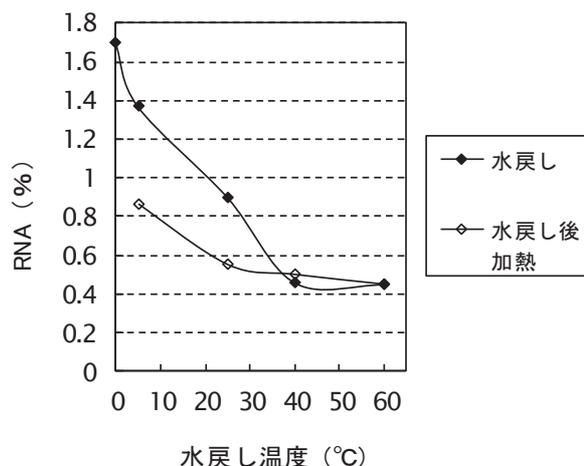


図10 乾しいたけの水戻し（5時間）後加熱によるRNA量の変化（並どんこ）

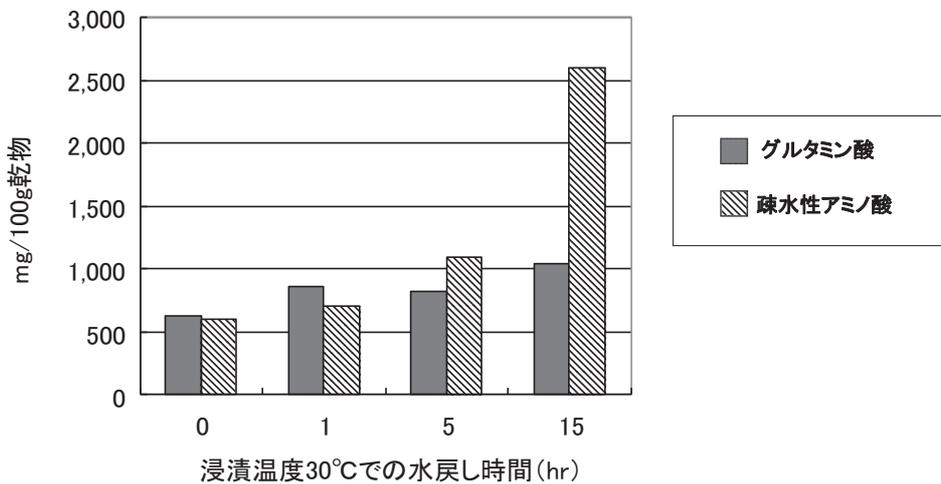


図11 乾しいたけの水戻しと遊離アミノ酸

(図7), 5'-グアニル酸は水戻し過程では低いレベルのままであった(図8)。水戻し後加熱処理をすることで、5'-グアニル酸は増加するが、増加量は低い温度で短時間戻したもののほど多いことが明らかになった(図9)。すなわち低い温度でRNAが多く残存しているものほど、その後の加熱により多くの5'-グアニル酸を蓄積するのである(図10)。これらの実験で、5'-グアニル酸をより多

く蓄積する水戻しは、冷蔵庫内のような低温で戻し、戻し過ぎないことが良いという結論を得た。

(2) 乾しいたけの水戻しと遊離アミノ酸

乾しいたけの水戻し過程での遊離アミノ酸の挙動を観察したところ、水戻しにより経時的に増加することが明らかとなった。この増加は40°C程度まででは水戻し水温が高くなるほど著しく、プロテアーゼの作用であると

推定された。また、特に疎水性アミノ酸の増加が顕著であった（図11）。

乾しいたけの出汁の呈味を左右すると考えられると遊離アミノ酸は背反する条件で増加することが示された。すなわち水温が低く水戻し時間が短いほど5'-グアニル酸は多く生成し、逆に水温が高く時間が長いほど遊離アミノ酸は増加した¹⁰⁾。5'-グアニル酸とL-グルタミン酸の相乗効果によるL-グルタミン酸等価濃度の算出と官能評価では5'-グアニル酸濃度を重視したもので等価濃度が高く、官能評価でも高い評価が得られた^{11, 12)}。また、高温で長時間戻したものの官能評価値が低くなる要因には疎水性アミノ酸による苦味の影響が推定された。すなわち、低温で短時間の水戻しが最適であると結論された。

1-3 生しいたけの加熱調理

乾しいたけの水戻しと加熱に関する研究より、生しいたけの加熱に対する5'-グアニル酸の動静についても興味を持たれた。

生しいたけも加熱により5'-グアニル酸が増加する。この増加は沸騰水に投入したり、出力の高い電子レンジで急速に加熱すると少なく、水の状態より水温がゆっくり高くなる加熱により高いことが示された。また、加熱前に包丁の峰で叩いたり、冷凍して組織を損傷した場合、その増加が著しいことも明らかになった¹³⁾。

冷凍処理がその後の加熱により、冷凍していないものより5'-グアニル酸の増加が著しいという結果は、他の多くのキノコにも適用された¹⁴⁾。

1-4 シイタケ栽培の培地組成が子実体組成に与える影響

シイタケ栽培は当初ナラやクヌギなどの落葉樹のほだ木に菌を接種して栽培する原木栽培が開発された。次いでおが屑に栄養剤と呼ばれる米ぬかやふすまなどを添加

して、オートクレーブで殺菌して種菌を接種して栽培する菌床栽培が発達した。日本では現在でも、乾しいたけにはほとんどが原木栽培のものが用いられているが、生しいたけでは菌床栽培のものが圧倒的に多くなっている。

(1) 原木栽培シイタケと菌床栽培シイタケの比較

原木栽培と菌床栽培のシイタケの成分を比較するため、原木栽培シイタケは全国の37の生産者より収穫適期のものを蒐集した。また、菌床栽培シイタケは全国の19の生産者より子実体とそれを発生させた菌床を蒐集した¹⁵⁾。これらの分析より、これら両者の間で水分量が平均2%異なり、菌床栽培で多いことが明らかになった（図12）。また、乾物あたりで比較するとタンパク質、灰分は菌床栽培で多く、炭水化物が原木栽培のものが多いことが示された。すなわち原木栽培シイタケは菌床栽培品より繊維成分が過半を占める炭水化物が多く水分が少ないことで歯ごたえの良いものとなっていると結論できた。また、出汁成分なども含まれる窒素成分は乾物あたりで比較すると菌床のものが多いが、生鮮重量あたりではほぼ拮抗しており、旨味成分においても菌床栽培ものに遜色ないことが示された（図13）。また、菌床栽培における窒素量やいくつかの無機成分は培地における含量と相関することが推察された。

(2) シイタケの菌床栽培における培地窒素量と子実体窒素含有成分の関係

無作為に収集した菌床栽培シイタケとその培地の窒素含有量には相関があることが示唆された¹⁵⁾。この推測を確認するため同一の種菌のシイタケを、同一ロットのブナおが屑にふすま、コーンプラン、おからなどの栄養剤を加え窒素量を調整した菌床培地で栽培し、種々の窒素含有成分との関係を観察した¹⁶⁾。この結果、子実体総窒素量だけでなく、総アミノ酸、遊離アミノ酸、核酸塩基、キチン量が全て培地窒素量と相関することが明らか

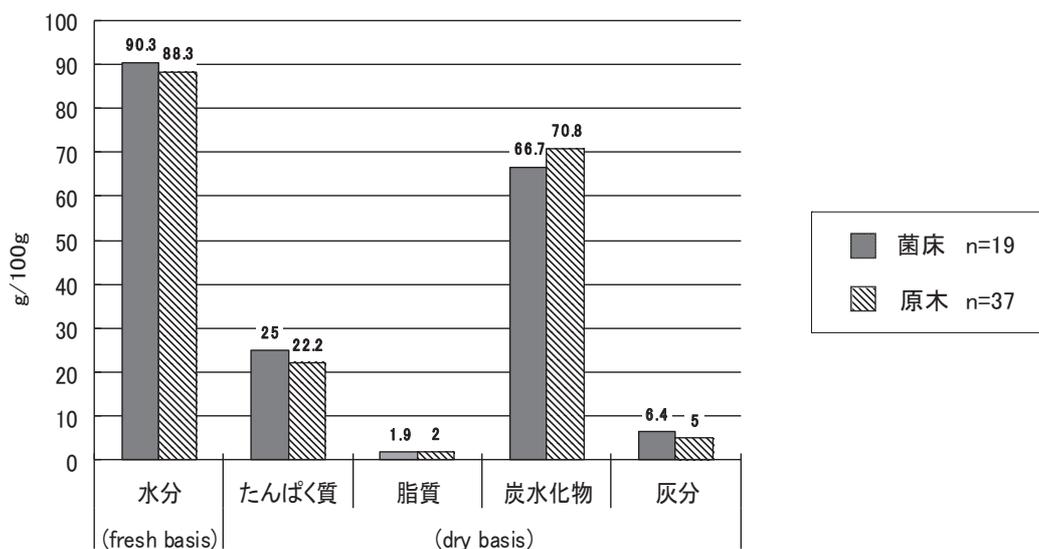


図12 原木栽培シイタケと菌床栽培シイタケの一般成分（乾物基準換算）

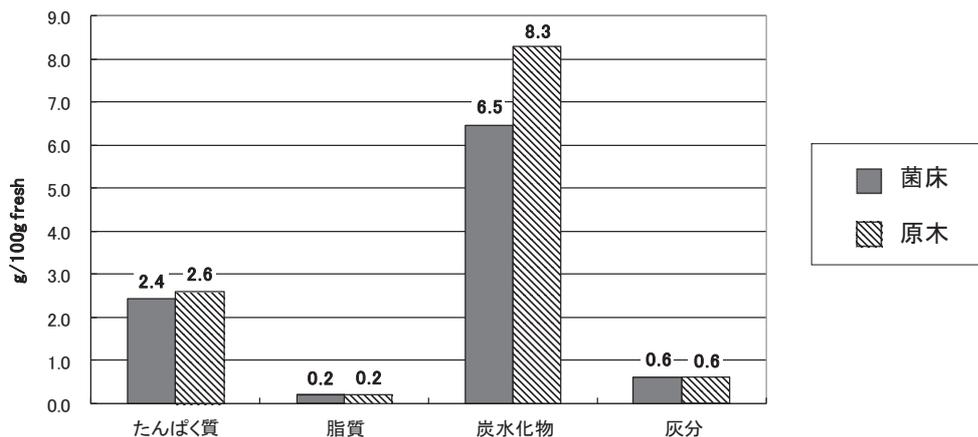


図13 原木栽培シイタケと菌床栽培シイタケの一般成分 (生鮮重あたり)

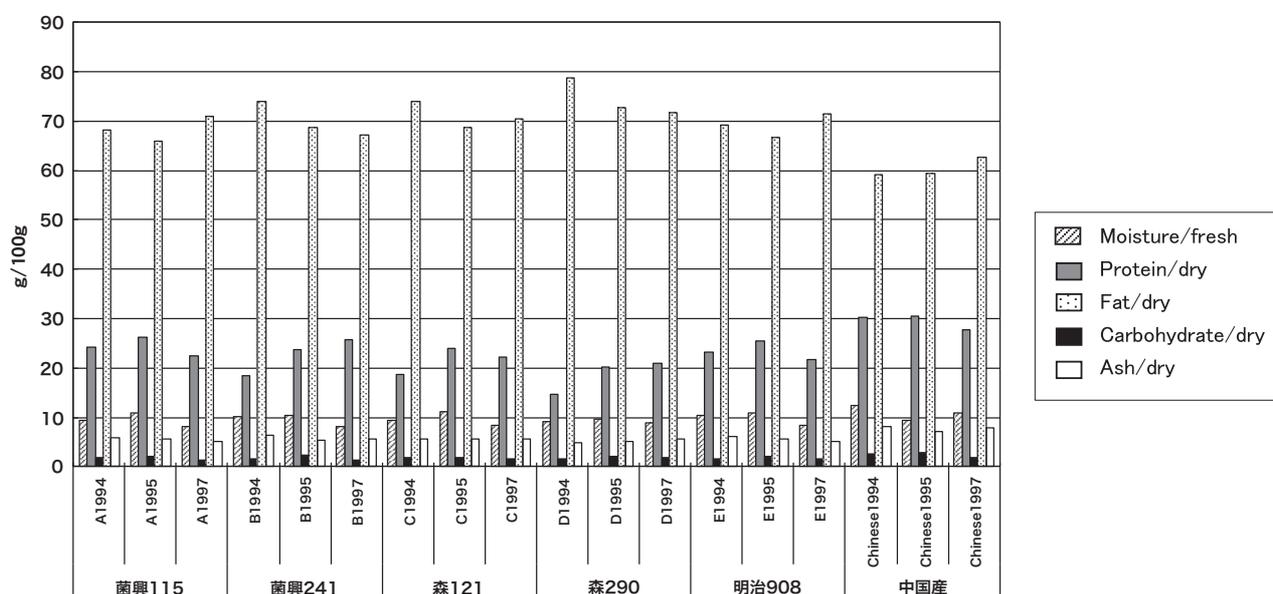


図14 乾しいたけ品種の一般成分組成

となった。このことは栽培条件によりシイタケの味成分の調整が可能であることを示すものと考えられた。

1-5 シイタケの品種間差に関する研究

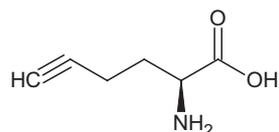
シイタケには登録された多くの品種があるが、生しいたけ用や乾しいたけ用など適性にあった利用がされている。しかしこれらの基準は栽培されやすさや、収量などが基準とされたものであり、嗜好性による品種間の違いについては全く検討されていないようであった。そこで我々は日本で栽培されている代表的な原木栽培乾しいたけ5種と中国産の菌床栽培乾しいたけ1種を用い、品種の違いによる成分差などを検討した¹⁷⁻¹⁹⁾。

この結果明らかになったことは、品種による成分差が明らかに存在すること、中国産乾しいたけは日本産乾しいたけに対し、乾物基準換算での総窒素量が多く、炭水化物量が少ないことであった (図14)。また、総窒素の

多い品種や中国産は遊離アミノ酸量や5'-グアニル酸生成量が多いことが示された。しかし、この実験ではもう一つ重要な事実が明らかとなった。それは、遊離アミノ酸や5'-グアニル酸生成量の多い品種が、必ずしも官能的な評価が高くないことであった。この実験における中国産乾しいたけの官能的な評価は群を抜いて低いものであったが、他の日本産乾しいたけ間の比較でも5'-グアニル酸生成量と官能評価の総合評価とは一致しないものが見られた。旨味成分が少ないものでも、炭水化物が多くテクスチャー評価の高いものが、総合評価で高い評価を得たものが見られたのである。

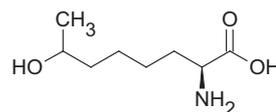
2. 野生キノコ類についての研究

乾しいたけの研究より入ったキノコの研究であったが、必然的に野生のキノコへの興味が起き、長野県、福島県、山梨県など各地に採集に行くこととなった。



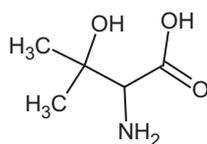
(2S)-2-aminohex-5-ynoic acid

ニセアブラシメジ

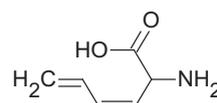


L-2-Amino-7-hydroxyoctanoic acid

カワリハツ

 β -Hydroxy-L-valine

スギヒラタケ



D,L-2-amino-3(cis),5-hexadienoic acid

キノウメンタケ

図15 野生キノコの新規アミノ酸類

2-1 野生キノコ類の成分研究

採集した数百種類のキノコ類につき、一般成分²⁰⁾、脂肪酸組成とエルゴステロール含量²¹⁾、遊離アミノ酸組成²²⁻²⁴⁾、無機質組成²⁵⁻²⁷⁾などの分析値を順次発表してきた。これらの分析値は統計処理が行われるほどの繰り返し分析はされていないので、事例分析のレベルではあるが、多くの種類のキノコで初めて公表された数値であり、他には見られないものである。利用していただきたいと思っている。

2-2 野生キノコ類の新規アミノ酸についての研究

野生キノコ類の遊離アミノ酸分析の過程で、そのクロマトグラムに多くの未同定ニンヒドリン陽性ピークが認められた。そこでこれらを、イオン交換クロマトグラフィーを主体とした分離手段で単離し、種々の機器分析手段を用いて構造の決定を試みた。これらの研究で、ニセアブラシメジより (2S)-2-aminohex-5-ynoic acid²⁸⁾、カワリハツより L-2-amino-7-hydroxyoctanoic acid²⁹⁾、スギヒラタケより β -hydroxy-L-valine³⁰⁾、キノウメンタケより D,L-2-amino-3(cis),5-hexadienoic acid³¹⁾ が単離同定された (図15)。

2-3 野生キノコ類の機能性成分についての研究

収集した多種類の野生キノコについていくつかの機能性についてスクリーニングを行いその活性成分を明らかにすることを試みた。

(1) キノコ類の抗酸化活性

キノコ類150種のエタノール抽出液についてリノール酸メチルの過酸化価の上昇を指標に抗酸化能を測定した。その結果約1/3以上のキノコに何らかの抗酸化能があることが明らかとなった。またその中でもヌメリイグチ属に高い活性があることが明らかにされた³²⁾。そこで、ヌメリイグチ属に属するハナイグチの抗酸化能

を明らかにすることを試みた。このキノコの70%エタノール抽出物より2種の活性成分が単離され、それぞれ variegatic acid と diboviquinone であることが明らかにされた³³⁾。

(2) キノコのアンジオテンシン I 変換酵素 (ACE) 阻害物質について

食用きのこ23種の ACE 阻害活性についてスクリーニングしたところシメジモドキ、スミゾメシメジ、ホウキタケ、コウタケなどのキノコに強い阻害活性が認められた。そこで、シメジモドキの70%エタノール抽出物の活性物質を検索したところ、野菜類で広く ACE 阻害成分として知られるニコチアミンであることが明らかにされた³⁴⁾。この物質はシメジモドキが属するイッポンシメジ科の他のキノコには存在が認められなかったが、ホウキタケの活性成分でもあることが明らかとなった。また、ホウキタケ科に属する他のキノコにも存在することが示された³⁴⁾。

(3) キノコ抽出物の α -アミラーゼおよび α -グルコシダーゼに対する阻害活性

野生・栽培キノコ195種の熱水およびエタノール抽出物について α -アミラーゼ、 α -グルコシダーゼに対する阻害活性のスクリーニングを行った。強い α -アミラーゼ阻害を示したのはニオウシメジ、クロハツ、アミガサタケであった。また、強い α -グルコシダーゼ阻害を示したのはツバフウセンタケ、ニセアシベニイグチ、ウスフジフウセンタケ、キヌガサタケ、コウモリタケ、クロカワであった。 α -グルコシダーゼ阻害の強かったキノコ6種について LCMS より阻害成分の検索を行ったところ、ツバフウセンタケ、ニセアシベニイグチ、ウスフジフウセンタケ、キヌガサタケより α -ノジリマイシン、7- α - β -D-グルコピラノシル- α -ホモノジリマイシンが検出された。さらに、定量を行ったところ、2種のノジリマイシン類縁体の合計量ではニセアシベニイグチが

最も多く、次いでツバフウセンタケ、ウスフジフウセンタケがほぼ同量で、キヌガサタケが最も少なかった。これはスクリーニングにおける阻害の強さとも一致しており、この4種のキノコではノジリマイシン類縁体が α -グルコシダーゼ阻害作用の主成分であることを支持していた。クロカワ、コウモリタケではノジリマイシン類縁体は検出されず、他の水溶性阻害成分の存在が示唆された³⁵⁾。

3. 野菜, 山菜, ソバの機能性成分についての研究

野生キノコの採集に地方を訪れているうちに、山菜や野草にも興味がわき、その機能性についても研究することになった。当初キノコの抗酸化性研究を行っていたことから、山菜類についてもスクリーニングを行い、その中のユキノシタの機能性成分について研究を行った。この研究ではユキノシタ生葉の70%エタノール抽出物より抗酸化物質を単離しケルセチン、クロロゲン酸およびbergeninと同定した。ユキノシタ³⁶⁾の抗酸化活性はこれらを含む多くのポリフェノール成分によるものと考察された。しかし、この後東京家政大学の木元幸一教授に、アンジオテンシンI変換酵素阻害についての研究を誘われ、抗酸化性の研究はこの研究だけとなったのは少し心残りとなっている³⁷⁾。

3-1 野菜類のACE阻害についての研究

この研究は先述の木元幸一先生らが、モロヘイヤ、アシタバ、ハヤトウリなどに見いだしたACE阻害の活性成分の探求より始まったものである。これらからの70%エタノール抽出物より単離された活性成分は全てニコチアナミンであった³⁸⁻⁴⁰⁾。ニコチアナミンは先行研究において、しょう油のACE阻害成分として同定されたものであった。また、我々の研究においても、キノコのいくつかの種にACE阻害成分としてニコチアナミンが見いだされた³⁴⁾。

これらのことより、野菜や山菜のACE阻害活性はニコチアナミンによることが多いのではないかと考え、多くの野菜や山菜類についてACE阻害活性とニコチアナミン量の定量を行った^{41, 42)}。この結果は、野菜の健康効果に対しニコチアナミンが重要な役割を担っていることを強く示唆するものであった⁴³⁾。

3-2 ソバのACE阻害成分についての研究

多くの野菜類や山菜類のACE阻害活性がニコチアナミンによることが明らかになった。この一連の実験で強いACE阻害を示すそば粉抽出液について、HPLCによりニコチアナミンの定量を試みたところ、ニコチアナミンのピークが認められなかった。そこで何らかの異なる成分が活性本体であると考え、活性成分の単離を試みた。その結果、ニコチアナミンとほぼ同等のACE阻害活性を有する未知の物質が単離された。この物質はイオン交換クロマトグラフィーにおける挙動がニコチアナミン

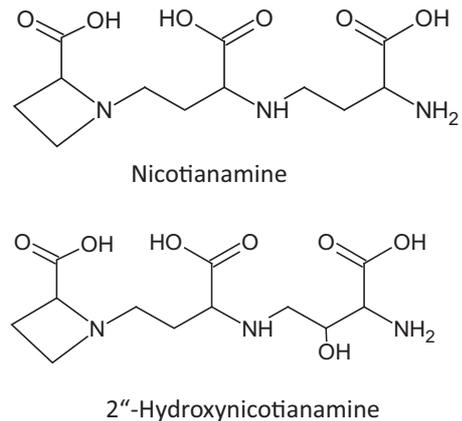


図16 ニコチアナミンと2''-ヒドロキシニコチアナミン

ンに非常に類似しており、高分解能マススペクトルによる元素分析では、ニコチアナミンより酸素が一原子多い元素組成であることが明らかとなった。さらに、種々のNMRスペクトルより、本物質の化学構造はニコチアナミンの2''位に水酸基の付いた2''-ヒドロキシニコチアナミンと同定された(図16)⁴⁴⁾。また、吉川らはこれを合成し、その立体構造を明らかにした⁴⁵⁾。ソバの品種や部位における2''-ヒドロキシニコチアナミンの分布や含量については日笠による詳細な研究がなされた⁴⁶⁾。

2''-ヒドロキシニコチアナミンはソバの属するタデ科の植物のいくつかにも存在が明らかにされていたが、松田らはグリーンアスパラガスの血圧低下作用の研究において、アスパラガスにも2''-ヒドロキシニコチアナミンが存在することを明らかにした⁴⁷⁾。

3-3 アブラナ科植物のグルコシノレートについての研究

アブラナ科植物に存在するグルコシノレート類はミロシナーゼの基質となり、アブラナ科野菜の香りや辛味成分であるイソチオシアネート類の起源物質である。また最近、その一つであるブロッコリースプラウトに生成するスルフォラファンなどは第二相解毒酵素誘引物質として、発がん抑制作用が注目されている。長田らは日本でよく消費される野菜類のグルコシノレート組成を明らかにすると共に、それらの切裁や加熱調理時の挙動について明らかにした⁴⁸⁻⁵⁰⁾。

4. その他の研究

食用キノコの研究の過程でそのタンパク質換算係数に疑問を抱き、アミノ酸組成によるたんぱく質量の算出を試みた⁵¹⁾。この研究は次いで、野菜類や穀物に対しても発展した^{52, 53)}。日本食品標準成分表2010より、アミノ酸組成によるたんぱく質量が記載されるようになったが、これらはそれに先鞭を付けるものであった。

米の品種間や産地間での差を浸漬時の還元糖生成量などで追求した。この結果品種間や同一品種の産地間差などが明らかになった⁵⁴⁾。

さいごに

このように整理してみると、随分とまとまりのない研究活動を続けてきたことに気づかされ、汗顔の至りであり、慚愧の念もわく想いである。私はこれら全ての研究をこの学園内で行わせていただいた。寛容にも、あまり外部資金の導入には熱心でなかったにもかかわらず、全く自由にこのような研究をさせてくれた香川栄養学園に、心から感謝する次第である。

これらの研究は多くの方たちに支えられてなされたものである。とりわけ恩師菅原龍幸先生に深甚なる感謝の念を表したいと思う。また、佐々木弘子先生、春日敦子先生、藤原しのぶ先生、下川紗智子さんをはじめとする多くの助手を務めていただいた方々、ならびに多くの大学院生、卒研究生、ゼミ生にも心より感謝する次第である。なお、先に逝ってしまわれたが、盟友川井英雄先生にも深甚なる感謝の意を表したい。

引用文献

- 1) 青柳康夫, 正田悦子, 菅原龍幸: 干し椎茸各種銘柄のエリタデニン含量について. 栄養と食糧, **29**, 460 (1976)
- 2) 菅原龍幸, 新井静子, 青柳康夫, 国崎直道: 干し椎茸の各種銘柄と呈味成分特に5'-ヌクレオチドと遊離アミノ酸含量について. 栄養と食糧, **28**, 477 (1975)
- 3) 青柳康夫, 佐々木弘子, 菅原龍幸: 干し椎茸の低分子ペプチドについて. 日本農芸化学会誌, **54**, 253 (1980)
- 4) Y. Aoyagi, H. Sasaki and H. Sugahara: Isolation and Identification of Nicotianine and Cystathionine from *Lentinus edodes*, *Agric. Biol. Chem.* **41**, 213 (1978)
- 5) Y. Aoyagi, H. Sasaki and H. Sugahara: Isolation and Identification of Saccharopine from *Lentinus edodes*, *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1941 (1978)
- 6) Y. Aoyagi, H. Sasaki, H. Sugahara, T. Hasegawa and T. Suzuki: Sulfur containing peptides in *Lentinus edodes*, *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 2667 (1980)
- 7) Y. Aoyagi, H. Sugahara, T. Hasegawa and T. Suzuki: Constituents of a Cationic peptide-rich fraction of *Lentinus edodes*, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 987 (1982)
- 8) Y. Aoyagi, H. Sugahara, T. Hasegawa and T. Suzuki: γ -Glutamyl derivatives of basic amino acids in *Lentinus edodes*, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1939 (1982)
- 9) 青柳康夫, 菅原龍幸: 干し椎茸の水もどしに関する一考察. 日本食品工業学会誌, **33**, 244 (1986)
- 10) 佐々木弘子, 中村尚子, 青柳康夫, 菅原龍幸: 干し椎茸の水もどしと加熱調理における遊離アミノ酸の挙動について. 日本食品工業学会誌, **35**, 90 (1988)
- 11) 佐々木弘子, 中村尚子, 甲田道子, 松本伸子, 青柳康夫, 菅原龍幸: 干し椎茸の水戻し条件について. 日本食品工業学会誌, **36**, 293 (1989)
- 12) 佐々木弘子, 酒井登美子, 青柳康夫, 菅原龍幸: 干し椎茸の水戻し加熱加工における香气成分ならびに香气生成関連物質の変化, 日本食品工業学会誌, **40**, 107 (1993)
- 13) 春日敦子, 藤原しのぶ, 菅原龍幸, 青柳康夫: 生シイタケに異なる熱付加, 組織損傷を与えた際の5'-ヌクレオチドの挙動. 日本調理科学会誌, **29**, 201 (1996)
- 14) 甲山恵美, 青柳康夫: キノコは冷凍に適しているか. 日本食生活学会誌, **26**, 11-19 (2015)
- 15) 青柳康夫, 春日敦子, 佐々木弘子, 松沢睦子, 伝川祐子, 川井英雄: 原木栽培と菌床栽培シイタケの一般成分と無機質含量の比較ならびに培地成分との関係. 日本食品工業学会誌, **40**, 771 (1993)
- 16) 藤原しのぶ, 春日敦子, 菅原龍幸, 橋本浩一, 清水 豊, 中沢 武, 青柳康夫: シイタケの菌床栽培における培地窒素量と子実体の窒素含有成分との関係. 日本食品科学工学会誌, **47**, 191-196 (2000)
- 17) 春日敦子, 藤原しのぶ, 青柳康夫: 干し椎茸成分の品種間差異. 日本食品科学工学会誌, **46**, 692 (1999)
- 18) 春日敦子, 藤原しのぶ, 青柳康夫: 干し椎茸の品種間差による水戻しに対する挙動. 日本食品科学工学会誌, **47**, 347-354 (2000)
- 19) 春日敦子, 前田浩子, 渡井俊之, 藤原しのぶ, 青柳康夫: 品種の異なる干し椎茸の官能検査と成分組成. 日本食品科学工学会誌, **47**, 529-537 (2000)
- 20) 春日敦子, 藤原しのぶ, 青柳康夫, 川井英雄, 佐々木弘子, 菅原龍幸: キノコの一般成分組成について. 女子栄養大学紀要, **24**, 97 (1993)
- 21) 小山尚子, 青柳康夫, 菅原龍幸: 食用キノコ類の脂肪酸組成及びエルゴステロール含量. 日本食品工業学会誌, **31**, 732 (1984)
- 22) 佐藤恵理, 青柳康夫, 菅原龍幸: キノコ類の遊離アミノ酸組成について. 日本食品工業学会誌, **32**, 509 (1985)
- 23) 藤原しのぶ, 春日敦子, 菅原龍幸, 青柳康夫: キノコのアミノ酸組成. 日本食生活学会誌, **6**, No.3, 34 (1995)
- 24) A. Kasuga, S. Fujihara, H. Kawai, T. Sugahara and Y. Aoyagi: Free Amino Acids of the Wild Mushroom, 日本応用きのこ学会誌. **10**, 15-27 (2002)
- 25) 川井英雄, 菅原龍幸, 松沢睦子, 角屋敷佳代子, 青柳康夫, 細貝祐太郎: 食用キノコの無機質含有量. 日本食品工業学会誌, **33**, 250 (1986)
- 26) 川井英雄, 菅原龍幸, 藤代聡子, 松沢睦子, 青柳康夫, 細貝祐太郎: 木に発生する食用キノコの無機質含有量. 日本食品工業学会誌, **37**, 468 (1990)
- 27) 菅原龍幸, 川井英雄, 藤代聡子, 松沢睦子, 青柳康夫, 細貝祐太郎: 土に発生する食用キノコの無機質含有量. 日本食品工業学会誌, **37**, 540 (1990)
- 28) Y. Aoyagi and T. Sugahara: 2(S)-Aminohex-5-ynoic acid, an antimetabolite from *Cortinarius claricolor* var. *Tenuipes*, *Phytochemistry*, **24**, 1835 (1985)
- 29) Y. Aoyagi, N. Nakamura and T. Sugahara: L-2-Amino-7-hydroxyoctanoic acid: an amino acid from *Russula cyanoxantha*, *Phytochemistry*, **27**, 3305 (1988)
- 30) Y. Aoyagi, N. Nakamura and T. Sugahara: β -Hydroxy-L-valine from *Pleurocybella porrigens*, *Phytochemistry*, **27**, 3306 (1988)
- 31) Y. Aoyagi, S. Takasaki, S. Fujihara, A. Kasuga and T. Sugahara: A new conjugated diene amino acid, D,L-2-amino-3 (cis), 5-hexadienoic acid, from *Clavulinopsis helvola*, *Phytochemistry*, **36**, 1095 (1997)
- 32) 春日敦子, 青柳康夫, 菅原龍幸: キノコ類抽出物の抗酸化

- 活性. 日本食品工業学会誌, **40**, 56 (1993)
- 33) A. Kasuga, Y. Aoyagi and T. Sugahara: Antioxidant activity of fungus *Suillus bovinus* (L:Fr.) O. Kuntze, J. of food sci., **60**, 1113 (1995)
- 34) 伊澤華子, 青柳康夫: キノコのアンジオテンシン I 変換酵素 (ACE) 阻害活性. 日本食品科学工学会誌, **53**, 459-465 (2006)
- 35) 大内和美, 青柳康夫: α -アミラーゼおよび α -グルコシダーゼに対するキノコ抽出物の阻害活性. 日本食品科学工学会誌, **57**, 532-538 (2010)
- 36) 青柳康夫, 春日敦子, 藤原しのぶ, 菅原龍幸: ユキノシタの抗酸化成分について. 日本食品科学工学会誌, **42**, 1027
- 37) K. Kimoto, Y. Kuroda, Y. Saito, J. Yamamoto, T. Murakami and Y. Aoyagi: Purification and identification of angiotensin I-converting enzyme inhibitor from morokheiya (*Corchorus olitorius*), *Food Sci. Technol. Int. Tokyo*, **4**, 223 (1998)
- 38) E. Shimizu, A. Hayashi, R. Akahashi, Y. Aoyagi, T. Murakami and K. Kimoto: Effect of Angiotensin I-converting enzyme inhibitor from ashitaba (*Angelica keiskei*) on blood pressure of spontaneously hypertensive rats, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* **45**, 375 (1999)
- 39) 林 あつみ, 中山知子, 青柳康夫, 木元幸一: ハヤトウリからのニコチアナミン単離精製とその定量法の確立. 日本食品科学工学会誌, **52**, 154-159 (2005)
- 40) 林 あつみ, 中山知子, 村上和雄, 青柳康夫, 木元幸一: つくば高血圧マウスの血圧に及ぼすニコチアナミンの影響. 日本栄養・食糧学会誌, **58**, 315-321 (2005)
- 41) 伊澤華子, 吉田 望, 白貝紀江, 青柳康夫: 豆類のニコチアナミン含量とアンジオテンシン I 変換酵素阻害活性. 日本食品科学工学会誌, **55**, 253-257 (2008)
- 42) 伊澤華子, 青柳康夫: 植物性食品のニコチアナミン含量とアンジオテンシン I 変換酵素阻害活性. 日本食品科学工学会誌, **59**, 348-353 (2012)
- 43) 青柳康夫: 植物成分ニコチアナミンとその類縁体のアンジオテンシン-I 変換酵素阻害機能. 日本食生活学会誌, **18**, 15-18 (2007)
- 44) Y. Aoyagi: An angiotensin-I converting enzyme inhibitor from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) flour, *Phytochemistry* **67**, 618-621 (2006)
- 45) K. Yoshikawa, H. Watanabe, Y. Aoyagi and T. Kitahara: Determination of structure and its absolute configuration of 2"-Hydroxynicotianamine, a hypotensive component in Buckwheat, through the total synthesis, *heterocycles*, **Vol. 81**, No. 6, 1435-1444 (2010)
- 46) S. Higasa, S. Fujihara, A. Hayashi, K. Kimoto and Y. Aoyagi: Distribution of a novel angiotensin I-converting enzyme inhibitory substance (2"-hydroxynicotianamine) in the flour, plant parts, and processed products of buckwheat, *Food Chemistry*, **125**, 607-613 (2011)
- 47) S. Matsuda and Y. Aoyagi: Green Asparagus (*Asparagus officinalis*) Prevented Hypertension by an Inhibitory Effect on Angiotensin-Converting Enzyme Activity in the Kidney of Spontaneously Hypertensive Rats: *J. Agric. Food Chem.*, **61** (23), 5520-5525 (2013)
- 48) 長田早苗, 青柳康夫: 秋から冬に市販される日本産アブラナ科野菜のグルコシノレート組成および含量. 日本食生活学会誌, **25**, 121-130 (2014)
- 49) 長田早苗, 青柳康夫: アブラナ科野菜の大量調理施設衛生管理マニュアルに沿った温度・湿度管理下における切裁および保管時のグルコシノレート量の経時変化. 日本調理科学学会誌, **48** (4), 265-276 (2015)
- 50) 長田早苗, 青柳康夫: アブラナ科野菜の加熱によるグルコシノレート含有量の変化. 日本調理科学学会誌, **49** (1), 7-18 (2016)
- 51) S. Fujihara, A. Kasuga, Y. Aoyagi and T. Sugahara: Nitrogen-protein conversion factors for some common edible mushrooms, *J. of food Sci.*, **60**, 1045 (1995)
- 52) S. Fujihara, A. Kasuga and Y. Aoyagi: Nitrogen-to-Protein Conversion Factors for Common Vegetables in Japan, *J. Food Sci.*, **66**, 412-415 (2001)
- 53) S. Fujihara, H. Sasaki, Y. Aoyagi and T. Sugahara: Nitrogen-to-Protein Conversion factors for Some Cereal Products in Japan, *J. of food Sci.*, **73**, C204-C209 (2008)
- 54) 岸尾昌子, 青柳康夫: 米の浸漬におけるデンプン分解酵素の活性と品種および産地間での差異. 日本食品科学工学会誌, **61**, 232-243 (2014)