

# 食のみやこ鳥取づくり連携支援計画に基づく地域事業者との価値共創 ～生産者・消費者の科学的根拠の相互理解を踏まえた地域食材の価値向上～

環境学部環境学科 山本 敦史

## 1. はじめに

### 1.1. 農業による地域経済牽引への期待

農林水産省が令和4年4月に公表した農林水産物輸出入情報によると令和3年度の農林水産物輸出入額は11,626億円に達し、統計開始以来年間1兆円を初めて超えた。農林水産省が公表する「食料・農業・農村白書」においても平成20年より農業の成長産業化という言葉が汎用されるようになっていることも、農業が地域経済を牽引することへの期待の現れと言える。鳥取県においても平成27年に策定した「鳥取県元気づくり総合戦略」の中で農林水産物のトップブランディング等の取組みにより、輸出事業者数、年間出荷額が増加している。農業所得の向上は今後も重要な課題であり、「鳥取県元気づくり総合戦略」の経緯を踏まえて策定された第2期総合戦略「鳥取県令和新时代創生戦略」においても県育成品種のブランド化、付加価値を創出する6次産業化が方向性として盛り込まれている。

### 1.2. 食品の表示をとりまく状況

食は人間が生きていく根幹をなすものである。一般消費者がその安全性を理解し、自主的かつ合理的な食の選択を行う上で、食品に表示される情報は十分かつ信頼できるものでなくてはならない。しかしながら令和4年2月にはアサリの産地偽装が明らかになる等、消費期限・食材の偽装・誤表示の事例は国内で継続的に発生している。食品表示法に基づく食品表示基準が令和2年4月から完全施行となった他、無添加等の表示から曖昧さを無くすため「食品添加物の不使用表示に関するガイドライン」が令和4年3月に策定される等、食品表示を巡る情勢は変化の多いものとなっている。事業者・販売者は定められた必要事項を食品に表示しなくてはならないとともに、景品表示法による不当な表示規制にも従う必要がある。事業者・販売者は自らの食品表示の信頼を高めるために、優位性の根拠についても正しく理解していることが期待される。表示制度とともに機能性成分等の食品含有成分についても学ぶ姿勢が価値を創造して行く上で求められているといえる。

### 1.3. 連携支援計画とここまでの取組み

地域の特性を活用した事業を支援するための国の取り組みに平成29年に制定された地域未来投資促進法がある。地域未来投資促進法は、地域の特性を活用した事業を支援するために地域が策定した連携支援計画を国が承認する形となっている。事業者からは、製品のブランド化・高付加価値化のために、食味や機能性成分の見える化に対する要望がある一方で、それらを実現するための化学分析の環境やデータに基づくマーケティング戦略などの支援体制は十分ではない。そのため、環境大学を中心とした8機関が事業支援を行う「食のみやこ鳥取づくり連携支援計画」を策定し、令和元年12月に承

#### 1.4. 化学分析による栄養・機能性成分の総合的評価

食品のブランド化、差別化において生活習慣病等の疾患の発症リスクを低減するといったはたらきを持つものが注目されている。平成3年に国が審査を行う特定保健用食品の制度が始まった他、平成27年には事業者自身が一定のルールに基づいて商品の機能性を表示できる機能性表示食品の制度も始まり、多くの特定保健用食品や機能性表示食品が開発され、市場に並んでいる。これらの中には血圧を正常に保つことを助ける、骨粗鬆症のリスクを低減するといった機能が明確な物の他にも、すっきりを応援、うっかりを解消、といった機能が不明瞭なものも散見される現状である。そのため、信用できないと考える消費者もあり、前提となるべき科学的根拠を重要性は増しているといえる。食品に含まれる成分の数は膨大であるために、その全てを知ることは極めて困難である。全ての成分を分析することができる技術は存在しないが、非常に多くの成分を同時に分析できる手法には質量分析法等有力とされるものがあり、生命科学系の分野ではプロテオミクスやメタボロミクスといった手法がすでに確立されつつある。疾患の診断や医薬品の開発にも活用されることが期待されており、データ解析等関連する分野の進歩も著しい。質量分析は文字の通り、含まれる成分の質量を測定する技術であり、他の技術に対して、同時に多くの成分が含まれていてもそれぞれの成分の質量を測定できる特長がある。また、測定できる質量の精密さも大きく進化しており、測定できた成分が何であるか事前に分かっていなくても質量の情報からそれが何であるかを明らかにすることも多い。質量分析データは素性の明確な良質のデータであり、新しい解析技術との相性が良い面がある。高度化した解析手法も用いて食品に含まれる栄養・機能性成分の総合的評価の実績を作る。

## 2. 実験

### 2.1. 分析機器と測定条件

分析機器にはサイエックス社の液体クロマトグラフExionLC ADと質量分析計X500R（以下LC/MS）を用いた。液体クロマトグラフィーのカラムはGLサイエンスのInertSustain AQ-C18 HP、ワイエムシィのTriart C18および、昭和電工のHILICpak VG-50 2Dを用いた。AQ-C18 HPと Triart C18は疎水性の高い成分の分析に、VG-50は親水性の高い成分の分析に用いた。質量分析計のイオン化はエレクトロスプレーイオン化（ESI）を用い、正イオンモード、負イオンモードそれぞれで測定した。X500Rは二ヶ所の質量分離部をもつタンデム質量分析計であり、前段の質量分離部で成分の質量を測定した後、質量分析計内で窒素ガスと衝突させることにより、分子を断片化することができる。断片の質量も後段の質量分離部で測定することができる。分子は原子が結合することでできているが、その結合の強さは同じではなく、弱いもの強いものが必ず存在する。衝突により、弱い結合から切断されることから、分子内のどこに弱い結合があるかがわかる。分子を構成する原子の質量は炭素を除いて整数ではないために、端数を持つ。これを精密な質量で解析すると、それぞれの断片にどの原子がいくつ含まれているかを導くことができ、分子式を決定できた断片を組み合わせることで元の分子の構造を推定することができる。取得した質量分析データをサイエックスのソフトウェアSCIEX OS及び理化学研究所のTsugawaraら（2015）が開発したMS-DIALにより解析した。

## 2.2. 試薬と器材

昨年度の研究でえごまに含まれていると推定されたロスマリン酸はCayman Chemical Companyから、ロスマリニルグルコシドはChemFacesから購入した。カフェ酸はナカライテスク、アピゲニンはLKT Laboratories、ルテオリンはSantaCurz Biotechnologiesから購入した。メタノール、エタノールは関東化学のLC/MSグレード、または残留農薬分析グレードのものを購入した。アセトニトリルはLC/MSグレードのものを林純薬工業より購入した。実験に用いた水はエルガの超純水製造装置PURELAB flex3により製造したものをを用いた。

えごま等硬い食材の粉碎にはフリッチュ・ジャパンより購入したミニミルP-23を用いた。その他の食材の粉碎にはロボクーブ製R-3Dを用いた。その際、福島DI工業製のドライアイス製造機雪うさぎにより製造したスノー状ドライアイスを用い粉碎した。遠心分離機はhimac製CR22Nを用いた。

## 2.3. えごまの取組

えごま(荳胡麻)はシソ科の1年草である。シソ科シソには多くの品種があり、アオジソ、アカジソが代表的な栽培品種である。互いに容易に交雑が起こる。えごま種子油は $\gamma$ -リノレン酸を60%以上、リノール酸を15%程度含む。脂肪酸のアルキル基に二重結合があるものを不飽和脂肪酸といい、 $\gamma$ -リノレン酸、リノール酸ともに必須脂肪酸である。アルキル鎖の末端から3番目の炭素原子に二重結合があるものをn-3系脂肪酸(あるいは $\omega$ -3)という。リノール酸はn-6系脂肪酸である。リノール酸は植物油に多く含まれるが、このn-6/n-3比率が低いほど発ガン性を抑えるとされる(Okuyamaら1997)。シソ科植物には抗酸化物質が多く含まれるとされ、Tadaraはアオチリメンシソに含まれる9種類の抗酸化物質を報告している。種子の搾油残渣に含まれる抗酸化物質の探索も行われており、Yamamotoら(1998)の報告によると、脱脂種子に含まれる抗酸化物質としてルテオリン、クリソエリオール、ロスマリン酸、ロスマリン酸メチルが報告されている。えごまからのロスマリン酸類の抽出法はLeeら(2006)の方法を参考にした。5件の生産者のえごま種子を0.5g量り取り、株式会社ニッピ製バイオマッシャーspを用いて粉碎した。10mLの試験管にうつし、ヘキサン5mLを加え、30分間800rpmで振とうし脱脂した。ヘキサンをパスツールピペットで除去し、残ったヘキサンも窒素ガスを流すことで揮発させた。乾燥した試料に50%エタノール水溶液5mLを加え、再度30分間800rpmで振とうした。この抽出液を50%エタノール水溶液で100倍、1000倍に希釈し定量分析した。また、品種の違いおよび加工の影響を調べるため、焙煎えごま、農業試験場より提供された品種について粉碎方法をミニミルP-23に変え、抽出回数の影響を調べた。また、搾油残渣についても含有濃度を調べた。

## 2.4. 食用花の取組

ノースポール、ペゴニア、マリゴールドについて検討した。マリゴールド、ペゴニアはそれぞれ黄・橙に赤・白に分別した。マリゴールドは花びらのみとし-30℃で凍結した。スノー状ドライアイスを加え、ロボクーブで粉碎した。粉碎した試料を10mL試験管に0.5g取り、水あるいはメタノールを5mL加え20分間超音波抽出した。超音波照射後の抽出液は濁っており、着色もしていたが、0.2 $\mu$ mのフィルターでろ過したところ、マリゴールドの着色は濃い橙、黄から明るい黄色のみになった。そのため、マリゴールドについては改めて、アセトン：ヘキサン：エタノール(1:2:1)混合溶媒5mLを用いて超音波抽出した。その抽出液は濃い橙、黄であった。これらの抽出液を水あるいはメタノールで100倍に希釈したものを機器分析に供した。

## 2.5. 柿の取組

アジア原産の柿はカキノキ科に属し、世界の生産量の90%がアジアで生産されている。果実あるいは酢等の加工品といった食用の他、伝統的に咳止め・高血圧・麻痺・火傷・止血等の医療用途でも用いられてきた。1000品種がその渋味によって分類され、それらの多くはタンニンを豊富に含む渋柿に属する。一方で、消費者に好まれるのはタンニンの少ない品種である。八頭町で栽培が盛んな花御所柿はタンニンを蓄積しない変異種として生まれた御所柿が八頭町花地区に伝わり開発された品種とされている。また、県東・中部では渋柿品種である中国地方特有の西条柿の栽培も盛んである。

対象とした柿の品種は、花御所柿と西条柿である。花御所柿、西条柿は八頭町で生産されたものとそれぞれ鳥取県内で購入したものを比較対象とした。それぞれ、八頭町産花御所をP1、その対象品をP2、また、西条柿は渋柿であるため、渋抜きされたもの、そのままのものをそれぞれ調査し、八頭町のもので渋有りをP3、渋抜きをP4、対象品をP5、P6とした。各2-3個について賽の目に切り、スノー状ドライアイスを加え、ロボクープを用いて粉碎した。粉碎した試料約1gについて水、あるいはメタノールを10mLを加え、20分間超音波抽出した。0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターでろ過し、メタノールで100倍に希釈したものについてLC/MSにより測定した。

## 2.6. トマトの取組

トマトは令和3年に策定された第2次八頭町農業ビジョンにおける重点取組対象とされている。令和2年には生鮮食品としてのトマトで機能性表示を行ったものも現れ、カゴメ株式会社等大手の食品メーカーも高リコペン、高GABA(  $\gamma$ -アミノ酪酸)含有量のトマトの商品化を行っている。分析の対象としたトマトは有機資材を投入する農法で生産されたミディトマト(T1)ミニトマト二種(T2、T3)比較対象として宮崎県産(T4)、広島県産(T5)とした。抽出はT1、T5は3個、T2、T3、T4は6、7個を細断し、柿と同様に粉碎した。同じく1gをとり、水あるいはメタノールを10mLを加え、超音波抽出した。これを0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターでろ過し、メタノールで100倍に希釈したものについてLC/MSにより測定した。

## 2.7. 米の取組

米は八頭町で有機資材を投入する農法が生産したコシヒカリを対象とした。天日干し(R1)にしたものと機械乾燥(R2)を用いたものについてそれぞれ無洗米レベルの精米を行った。ミニミルP-23を用い、粉碎した米粉2gに水4mLを加え15分間放置した。これにアセトニトリル10mLを加え、IKAのホモジナイザー T10を用いてホモジナイズした。高速遠心機を用い、上清をメスフラスコに移し、残渣を再度10mLのアセトニトリルとホモジナイズした。遠心後の上清採取し、初めのものとあわせ20mLとした。これを0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターでろ過し、メタノールで100倍に希釈したものについてLC/MSにより測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. えごまの検討結果

##### 3.1.1. 含有成分の検証

昨年度の取組みの中でえごま種子に含まれると推定されたロスマリン酸等について、購入した標準試薬との間でデータを比較した。図1に示すように、えごま試料から得られたデータは標準試薬のものとよく一致しており、各成分は特定されたと言える。ただし、ロスマリン酸にグルコースが結合した配糖体に関して、えごま試料と標準試薬では断片化の挙動が異なっていた。ロスマリン酸は図2に示す構造であり、負イオンモードでの断片化では9'位の炭素原子と8、9'の間の酸素原子の結合が最も切断しやすい。購入したロスマリルグルコシドは4位にグルコースが結合したものであり、断片化に関してもこの切断に対応する $C_{15}H_{19}O_{10}$ の断片のイオンが検出されていた。一方で、えごま試料から見られた断片には $C_{15}H_{15}O_8$ があり、3'位あるいは4'位にグルコースが結合していると考えられた。3'位に結合したサルビアフラシドはえごま種子に含まれることがHaらによって報告されている。今回検討したえごま試料に含まれるロスマリン酸の配糖体は3'位あるいは4'位にグルコースが結合したものが両方含まれていると考えられた。

##### 3.1.2. 抽出条件の検討

各えごま試料をP-23で粉碎し、エタノール水溶液で抽出する際のからの抽出回数によるロスマリン酸量の比較結果を図3に示す。3回目の抽出試料からは1回目の抽出試料と比較して2%程度のシグナルしか検出されておらず、抽出回数は3回で十分であると考えられた。一方で、P-23を用いなかった搾油残渣を用いた検討では、3回目の抽出でも1回目の15%程度のシグナルが見られた。搾油残渣は粉碎が十分ではなく、不均質であるため抽出効率が悪く3回でも抽出が完全ではないと考えられた。

図1 えごま試料と標準試薬でのデータの比較

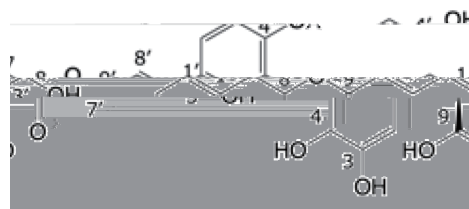


図2 ロスマリン酸の構造式

図3 抽出回数で積算したロスマリン酸量

### 3. 1. 3 . えごま試料間の比較

えごま試料の含有量を表 1 に示す。加工品や焙煎の120 程度の加熱では、ロスマリン酸等のポリフェノール類は減少しないと考えられた。また、搾油残渣からも検出されており、残渣を廃棄物としてではなく有用な物として活用できる可能性がある。Liuらはシソの葉、茎、実についてロスマリン酸の含有量を調べている。産地や個体差はあるものの、茎で 1 kgあたり1.2-3.1g、葉で0.9-15g、実で1.0-3.5gと報告している。平均して最も多く含まれるのは葉であるとしている。含有量は報告例と遜色ないものと言える。

表 1 えごま試料 1 g 中の含有量 (mg)

加工品	品種 A	品種 A 焙煎品	品種 B	品種 C
-----	------	----------	------	------

### 3. 2 . 食用花の検討結果

#### 3. 2. 1 . ノースポールの検討結果

ノースポールに特徴的に見られたシグナルの質量には、133.0190、191.026、191.057があり、これらは $C_4H_5O_5$ 、 $C_6H_7O_7$ 、 $C_7H_{11}O_6$ に相当した。断片の質量から、分子構造を推定すると、それぞれリンゴ酸、クエン酸、キナ酸のものと推定された。いくつかのシグナルにおいて断片が191.057のものがあり、これらは分子内にキナ酸様の構造を持つことが考えられた。他の断片の解析から、このうち353.088、515.142はクロロゲン酸類と呼ばれるキナ酸とヒドロキシ桂皮酸類からなるエステルと考えられた。クロロゲン酸はコーヒーに豊富に含まれる抗酸化物質ポリフェノールのひとつの化合物群として知られている。ヒドロキシ桂皮酸類は植物に広く含まれ、クマル酸、カフェ酸、フェルラ酸が代表的なヒドロキシ桂皮酸類である。ノースポールにはアピゲニンを基本骨格とする配糖体が多く見られ、アピゲニングルコシド、アピゲニンアセチルグルコシド、アピゲニンマロニルグルコシド、アピゲニンジグルコシド、アピゲニングルクロニドが推定された。

#### 3. 2. 2 . ベゴニアの検討結果

ベゴニアに特徴的に見られたシグナルの質量には、89.020、133.0142、191.020があり、これらは $C_3H_5O_3$ 、 $C_4H_5O_5$ 、 $C_6H_7O_7$ に相当し、それぞれ乳酸、リンゴ酸、クエン酸のものと推定された。酸味はこれらの有機酸から来ている可能性がある。フラボノイド類は、カンフェロール、シアニジン、ケルセチン、デルフィニジンを基本骨格とするものが含まれていると考えられた。なお、カンフェロールとシアニジン、ケルセチンとデルフィニジンは同一質量である。基本骨格に、グルコース、ルチノース、サンビオース等の糖が結合しているものが多数見られた。その代表例がケルセチンにルチノース

が結合したルチンであると考えられた。シアニジン、デルフィニジンの基本骨格とするものは一般にアントシアニンと呼ばれ、主要な水溶性植物色素である。アントシアニンは赤のペゴニアのみに含まれるフラボノイドと考えられ、白と赤で赤のみに検出されたものがそれにあたる。579.134という質量のシグナルは赤のペゴニアのみに検出された成分があり、シアニジンサンビオシドと考えられた。その他、赤のペゴニアのみに検出されたものとして、シアニジンキシロシルルチノシド、シアニジングルコシルルチノシドと考えられる成分があった。花の色合いはこれらの色素成分の組成によって決まると考えられている。

### 3.2.3. マリゴールドの検討結果

メタノールや水で抽出した抽出液からトリゴネリンやエラグ酸と推定される成分が見られた。ヘキサン・アセトン・エタノール混合溶媒から見られた成分からは  $\gamma$ -トコフェロールとその関連物質が見られた。トコフェロールはいわゆるビタミンEとして知られる。マリゴールドにはルテインが含まれていることが知られている。ただ、ルテインにはアシル基が結合し高分子の疎水性化合物となっている。今回の検討ではX500を主に親水性化合物を感度良く検出できる動作モードで用いたため、ルテインを検出できなかった。

### 3.3. 柿の検討結果

花御所柿と西条柿では高質量側の成分により顕著な差が出ているように見られた。小さな分子のものの試料間の差は比較的小さかった。柿に含まれるタンニンはカテキン類を基本構造とし、それらが複数結合したものである。分子量数千かつ構造も複雑であり、品種によって違っている可能性があるが、現時点では違いが見られた成分の特定はできていない。一方で小さな分子側は差が顕著に見られたものは限られていた。中では図4aに示すように、GABAのシグナルが花御所柿では強く出ており、西条柿においても対象品より八頭町産のものが強く出ていた。その他ではクエン酸のシグナルは八頭町産より対象品が大きかった。酸味に差が出ている可能性もある。花御所柿ではパルミトレイン酸、リノール酸、パルミチン酸、オレイン酸、エイコセン酸等の脂質が多めに見られた。ロイシンは花御所多め、八頭町産は対象品より多めといった傾向が見られたが総じて差は顕著とは言えないものが多かった。タンニン関連の物質では

図4 柿検体間のシグナル強度の違い

きり検出されたものは少なかったが、カテキン類が二つ結合した二量体であるプロアントシアニンA1と見られる物質が検出されていた(図4b)。タンニン自体に様々な健康面での有用性が報告されている一方で、水に溶け高質量のものは渋味に直結し、食用とはならない。プロアントシアニンA1のような数個程度結合したものは食用が可能であり、機能性も期待できるものとされる。なお、渋抜き処理により水に溶けない形態となったタンニンは渋味を呈さないが、生体も利用できない。

---

### 3.4. トマトの検討結果

有機酸、アミノ酸、単糖・二糖等で検体間に顕著な傾向が見られた。糖類の一つひとつの特定はできていないが、ミディトマトは糖のシグナルが最も高く、甘味も強いものと推察された。有機酸は酸味を与える代表例であるクエン酸等の他にもキナ酸のように抗炎症作用が知られているもの、ポリフェノールの形態をとるクマル酸もある。キナ酸とクマル酸はシグナルがこの農法のトマトで強く現れていた。また、アミノ酸の中ではグルタミン酸やアスパラギン酸がうま味を呈するものとして知られている。この農法のミディトマトではうま味成分のシグナルが強く見られた。その他、タンパク質を構成するアミノ酸以外にも、GABAや複数のアミノ酸が結合したペプチドであるグルタチオン

ン(PC)の通称である。リン脂質にはその他、フォスファチジルイノシトール(PI)、フォスファチジルエタノールアミン(PE)、フォスファチジン酸(PA)がある。精製されたリン脂質は乳化剤としても用いられ健康食品、医薬品、化粧品での用途がある。米、トウモロコシ、小麦等の穀物種子のデンプン粒では、LPC等の脂質がデンプンと複合体を形成している。試料中ではLPC(18:2)の同様な構造のものとしてLPC(16:0)、LPC(18:1)等が強いシグナルで見られた。検体中ではリゾフォスファチジルエタノールアミン(LPE)や脂肪であるモノアシルグリセロール(MG)も見られたが感度は強くはなかった。ただしPCに比べるとこれらは今回持ちいたESI法では測定感度が低い。遊離の脂肪酸の中では、18:2に相当するリノール酸が最も強いシグナルで見られた。ここまで示したLPC、LPE、MG、遊離脂肪酸等のことを鹸化可能な脂質というのに対して、脂質には鹸化できない脂質もある。米粒の重量の8 - 11%を占める米ぬかは油分に富み 16 - 22%が脂質であるとされる。粗米ぬか油の90 - 96%は鹸化可能な脂質であり、残りの3 - 5%が鹸化できない脂質、ステロール類やビタミンE群のトコフェロール類である。

トコトリエノールはビタミンE群に属し、天然には、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の4種類がある。米ぬか油では、ビタミンEを含む他の植物性油脂に比較して、トコトリエノールの量が豊富であることが知られている。ビタミンE群は疎水性が高く、本来ESI法で測定するものではない。 $\alpha$  と  $\beta$  は質量が同じであり、質量分析では区別できないが、相当する質量411.3269にシグナルが見られた。

#### 4.まとめ

本研究は、地域の食材の有用成分を価値向上に繋げるため、有用成分の予備的探索、探索した成分についての量的評価法の確立、確立した手法を用いての産地・品種・加工方法による評価という段階で進めている。今年度はえごまについてロスマリン酸等ポリフェノール類の量的評価法を確立し、品種間、加工による違いを調査した。鳥取県産のえごまにはロスマリン酸が豊富に含まれ、焙煎等の加工では減少しないことを示すことができた。また、搾油後の残渣についてロスマリン酸量を調べ、失われていないことがわかった。残渣はこれまで廃棄されてきたが、有用成分が豊富であるため別途活用することが期待される。また、食用花、柿、トマト、米について予備的な探索を行った。ノースポールやベゴニアでは多様なフラボノイドが含まれていると考えられた。柿ではカテキンの関連化合物であるプロアントシアニジン、トマトではナリングニン等興味深い成分が含まれていると考えられた。米やマリゴールドでは疎水性の高い成分が多いと考えられたが、ビタミンE関連化合物等は本来ESI法により測るものではないため、今後疎水性化合物の検出についても、予備的な検討でカバーできるようにすることが望まれる。

---

## 参考文献

- [ 1 ] Lee, J. H., Kang, N. S., Ha, T. J., Ko, J. M., Han, W. Y., Suh, D. Y., Park, K. H., Baek, I. Y.: Antioxidant Activities and Determination of Phenolic Acids from Leaves of *Perilla frutescens*. *Agric Chem Biotechnol*, 49: 11–15, 2006.
- [ 2 ] Liu, J., Wan, Y., Zhao, Z., Chen, H.: Determination of the content of rosmarinic acid by HPLC and analytical comparison of volatile constituents by GC-MS in different parts of *Perilla frutescens* ( L. ) Britt. *Chem Cent J*, 7: 61, 2013.
- [ 3 ] Okuyama, H., Kobayashi, T., Watanabe, S.: *Carcinogenesis and Metastasis Are Affected by Dietary n-6/n-3 Fatty Acids*. *Food Factors for Cancer Prevention*, Springer Japan, 1997.
- [ 4 ] Tsugawa, H., Cajka, T., Kind, T., Ma, Y., Higgins, B., Ikeda, K., Kanazawa M., VanderGheynst, J., Fiehn, O., Arita, M.: MS-DIAL: data-independent MS/MS deconvolution for comprehensive metabolomics analysis, *Nat Methods*, 12: 523–526, 2015.
- [ 5 ] Yamamoto, H., Sakakibara, J., Nagatsu, A., Sekiya, K.: Inhibitors of Arachidonate Lipoxygenase from Defatted *Perilla* Seed, *J Agric Food Chem*, 46: 862–865, 1998.