

表1 LC/MS 測定条件

Apparatus: HP1100 Series LC/MSD (Hewlett Packard)			
MS Conditions		HPLC Conditions	
Ionization Mode	ESI, Negative Mode	Column	Zorbax XDB-C18 (150 x 2.1 mm)
Fragmentor	120V	Eluent	gradient (containing 0.003% AcOH)
Nebulizer	N ₂ (40 psi)	Flow rate	0.2 ml/min
Drying gas	N ₂ (10 l/min, 350°C)	Oven temp.	40°C
V-cap	4500V	Injection size	5 μl
SIM ion	(M-H) ⁻ (M-glucose-H) ⁻		

gradient	(min)	A	B
A= 10% MeCN (containing 0.003% acetic acid)	0	100	0
B= 50% MeCN (containing 0.003% acetic acid)	20	25	75
	25	0	100

表2 尿及び血清からのイソフラボンの添加回収率

Sample	Added/ng ml ⁻¹	Recovery (%)		
		Daidzein	Glycitein	Genistein
Urine	40	92.1±2.7	93.6±3.5	91.8±1.8
Plasma	4	77.3±4.5	72.1±4.7	67.6±6.8

Values are mean ± S.D. (n=3)

表3 大豆及び大豆加工品中のイソフラボン類の含有量 (μg/g)

試料	n	daidzin	malonyl-daidzin	succinyl-daidzin	acetyl-daidzin	daidzein	glycitin	m-glycitin	s-glycitin	a-glycitin	glycitein	genistin	m-genistin	s-genistin	a-genistin	genistein	total	一日摂取量 (mg)
大豆	5	134-296	295-378	N.D.	16-18	29-85	54-101	14-64	N.D.	tr.	tr.-19	275-310	709-1431	N.D.	3.4-6.7	32-53		
	AV.	231	321		17	66	58	28			6.3	277	1051		5.1	47	2107	17.5
黄粉	3	278-352	N.D.	N.D.	200-292	51-140	17-51	N.D.	N.D.	14-25	28-62	595-664	N.D.	N.D.	450-711	67-142		
	AV.	316			235	91	36			20	43	623			541	114	2019	
納豆	3	85-368	tr.	39-186	3.8-25	21-70	99-135	tr.	9.3-14	tr.	4.2-6.1	262-1132	tr.	70-124	11-54	13-26		
	AV.	270		130	17	50	120		12		5.3	835		104	39	21	1603	
油揚げ	3	24-28	19-23	N.D.	11-15	10-32	4.2-5.6	3.6-4.7	N.D.	1.1-1.8	2.6-3.1	46-55	86-96	N.D.	24-32	13-40		
	AV.	27	22		14	25	5.1	4.1		1.6	3	53	92		30	31	308	2.6
豆腐	3	14-22	24-36	N.D.	tr.	7.2-17	4.9-6.7	6.0-8.8	N.D.	tr.	1.1-1.3	31-33	120-121	N.D.	tr.	8.6-16		
	AV.	18	30			12	5.8	7.4			1.2	32	121			12	239	9.2
味噌	3	45-57	7.4-10	N.D.	4.6-5.5	43-59	13-14	tr.-3.3	N.D.	tr.	6.0-10	105-155	28-44	N.D.	11-18	55-76		
	AV.	55	9.1		5.1	54	14	1.7			7.7	141	36		13	64	401	5.4
醤油	5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.7-17.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	tr.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.7-4.6		
	AV.					9.7										2.9	13	
																	total	34.7

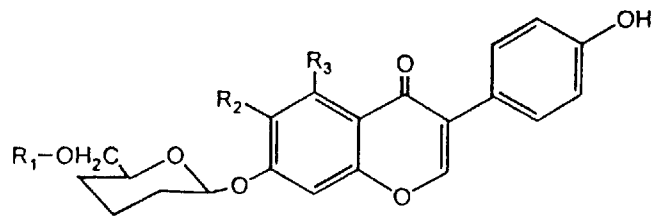
含有量：アグリコンとして

表4 トータルダイエイト試料中のイソフラボン濃度 (μg/g)と推定一日摂取量 (mg/day)

分析試料数 4 (1996年, 1997年, 1998年, 1999年調製試料)

試料	daidzin	malonyl-daidzin	succinyl-daidzin	acetyl-daidzin	daidzein	glycitin	m-glycitin	s-glycitin	a-glycitin	glycitein	genistin	m-genistin	s-genistin	a-genistin	genistein	total	食品摂取量(g)	一日摂取量(mg)
1群 穀類															tr.		174.5	
2群 穀類・芋類					N.D.-0.03 0.02										0.04-0.07 0.06	0.08	162.0	0.01
3群 砂糖・菓子類					N.D.-0.07 0.05										0.03-0.05 0.04	0.09	31.1	0.00
4群 油脂類					tr.-2.1 1.30										0.03-0.14 0.07	1.37	19.8	0.03
5群 豆類	55-94 75.3	16-37 30.1	1.0-11 6.3	1.4-17 10.5	20-27 25.0	11~16 15.0	3.9-6.6 3.9	tr.-3.8 1.7	1.2-6.0 3.6	3.4-6.4 5.5	91-162 132.7	65-151 132.0	2.4-38 13.3	4.8-40 24.9	21-31 27.6	507.4	68.9	35.0
6群 果実類																	116.0	
7群 緑黄色野菜類															0.03-0.31 0.14	0.14	86.4	0.01
8群 その他の野菜類					tr.-0.05 0.04										0.03-0.04 0.03	0.07	177.3	0.01
9群 調味・嗜好飲料					0.45-0.87 0.62										0.24-0.36 0.31	0.93	147.4	0.05
10群 魚介類	tr.	tr.			0.02-0.03 0.02						tr.-0.05 0.02	N.D.-0.04 0.02		tr.	0.04-0.07 0.05	0.11	94.1	0.06
11群 肉類	0.07-0.30 0.17	0.05-0.25 0.17			0.24-0.55 0.37						tr.-1.1 0.51	0.49-0.95 0.71		tr.-0.11 0.04	0.47-1.3 0.92	2.89	121.5	0.28
12群 乳類																	139.1	
13群 その他の食品					0.07-0.21 0.15										0.79-1.7 1.11	1.26	6.0	0.01
																		35.4

(含有量：アグリコンとして)



化合物	R ₁	R ₂	R ₃	糖	mol. Wt
Daidzein	H	H	H	—	254.24
Daidzin	H	H	H	+	416.38
6''-O-Acetyldaidzin	COCH ₃	H	H	+	458.42
6''-O-Malonyldaidzin	COCH ₂ COOH	H	H	+	502.43
6''-O-Succinyldaidzin	COCH ₂ CH ₂ COOH	H	H	+	516.46
Genistein	H	H	OH	—	270.24
Genistin	H	H	OH	+	432.38
6''-O-Acetylgenistin	COCH ₃	H	OH	+	474.42
6''-O-Malonylgenistin	COCH ₂ COOH	H	OH	+	518.43
6''-O-Succinylgenistin	COCH ₂ CH ₂ COOH	H	OH	+	532.46
Glycitein	H	OCH ₃	H	—	284.26
Glycitin	H	OCH ₃	H	+	446.40
6''-O-Acetylglycitin	COCH ₃	OCH ₃	H	+	488.45
6''-O-Malonylglycitin	COCH ₂ COOH	OCH ₃	H	+	532.46
6''-O-Succinylglycitin	COCH ₂ CH ₂ COOH	OCH ₃	H	+	546.48

図1 植物エストロゲンの化学構造

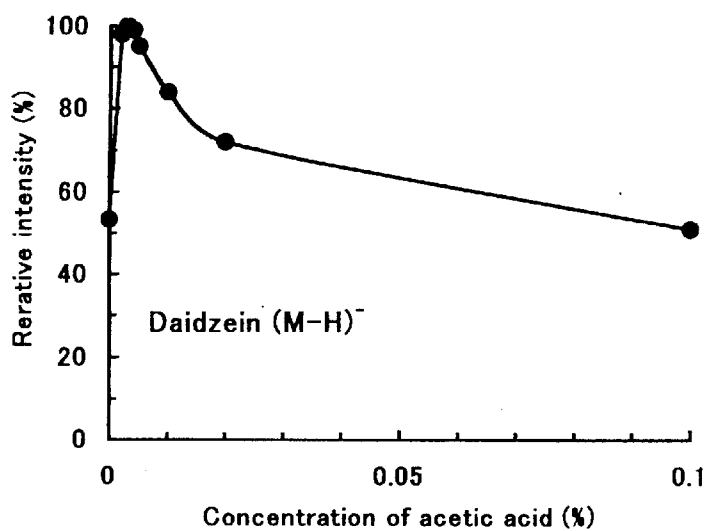


図2 イオン強度に及ぼす移動相中の酢酸濃度の影響

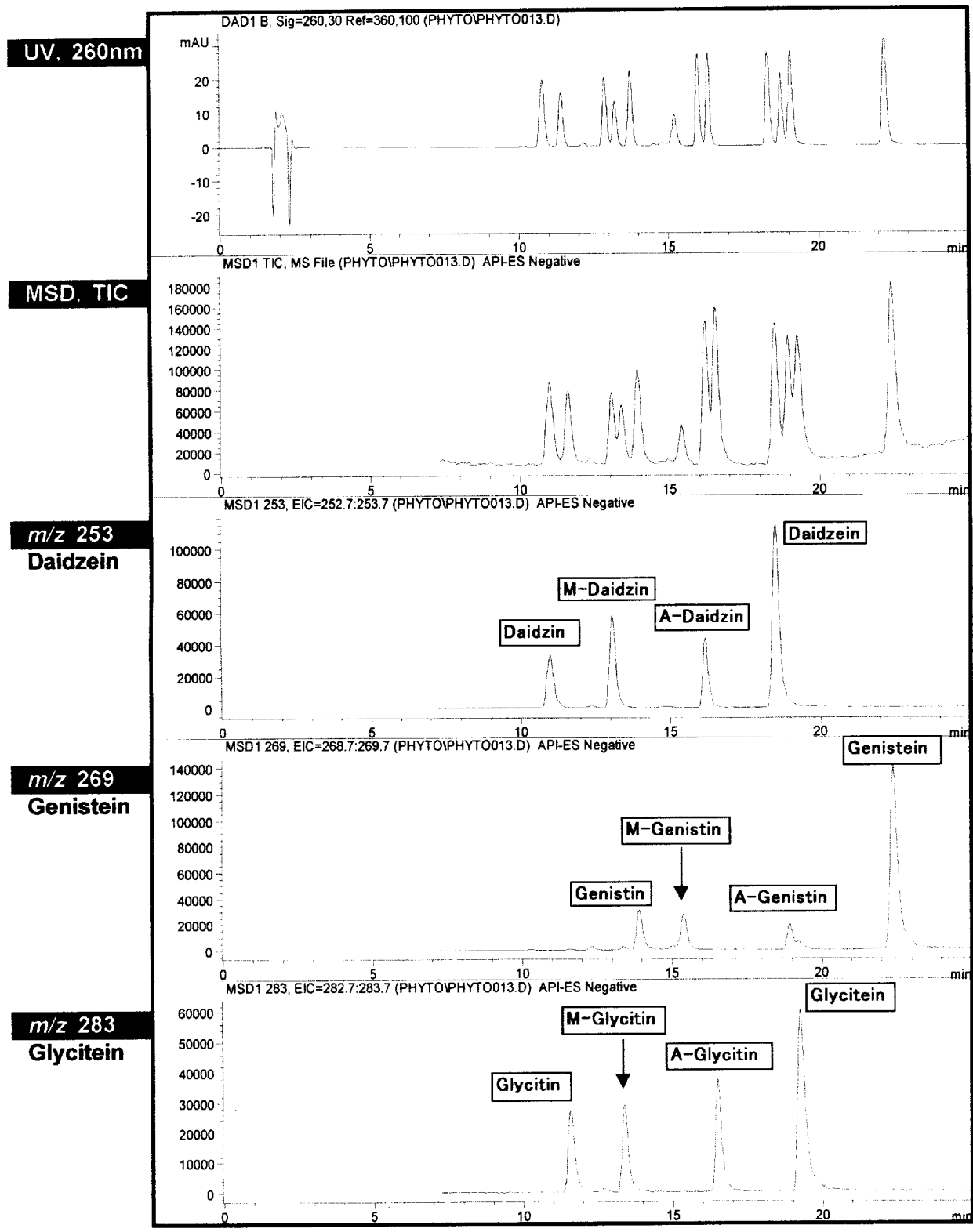


図3 イソフラボン混合標準溶液のLC/MSクロマトグラム (2ppm, 5 μL)

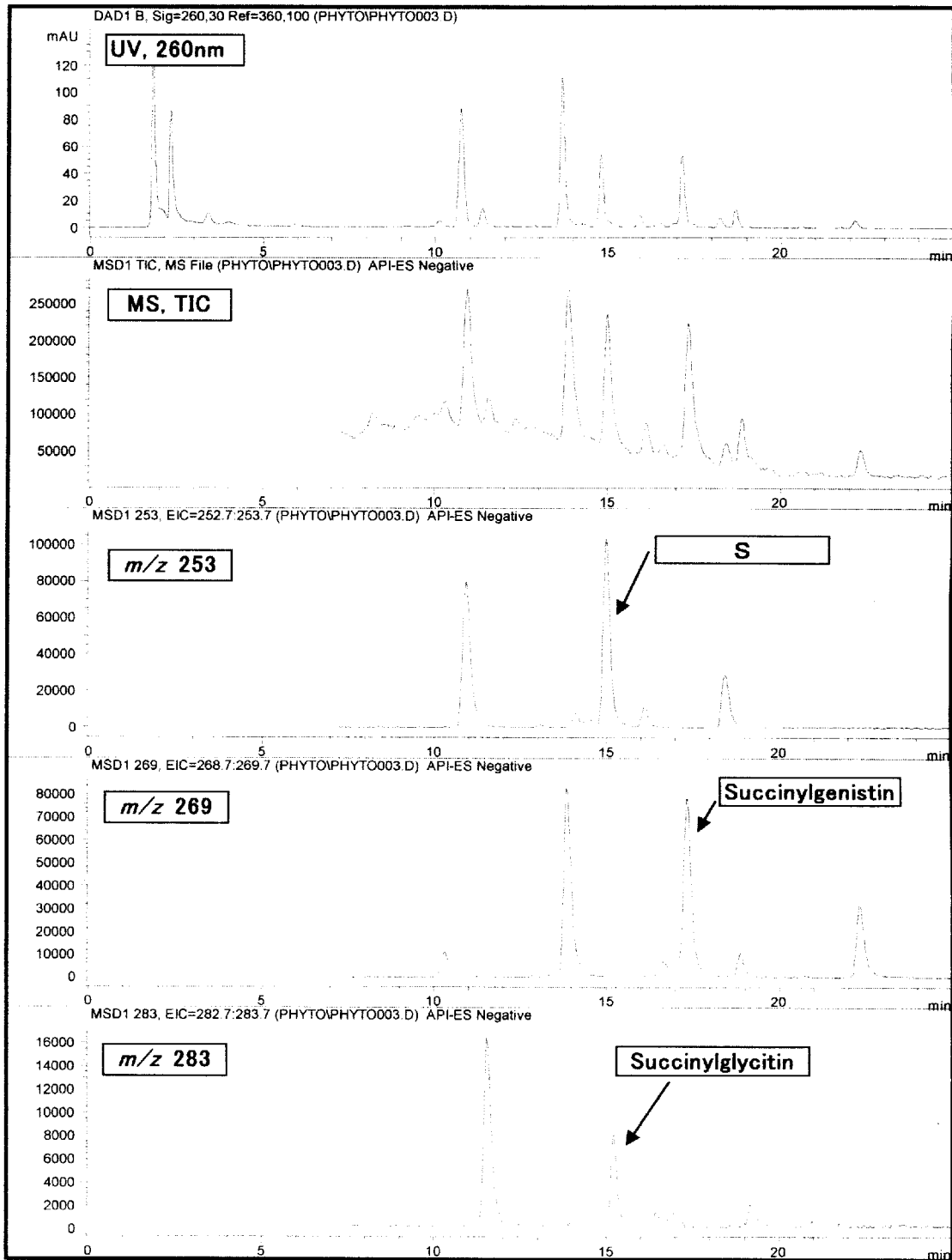


図4 大豆製品（納豆）のLC/MSによる分析例

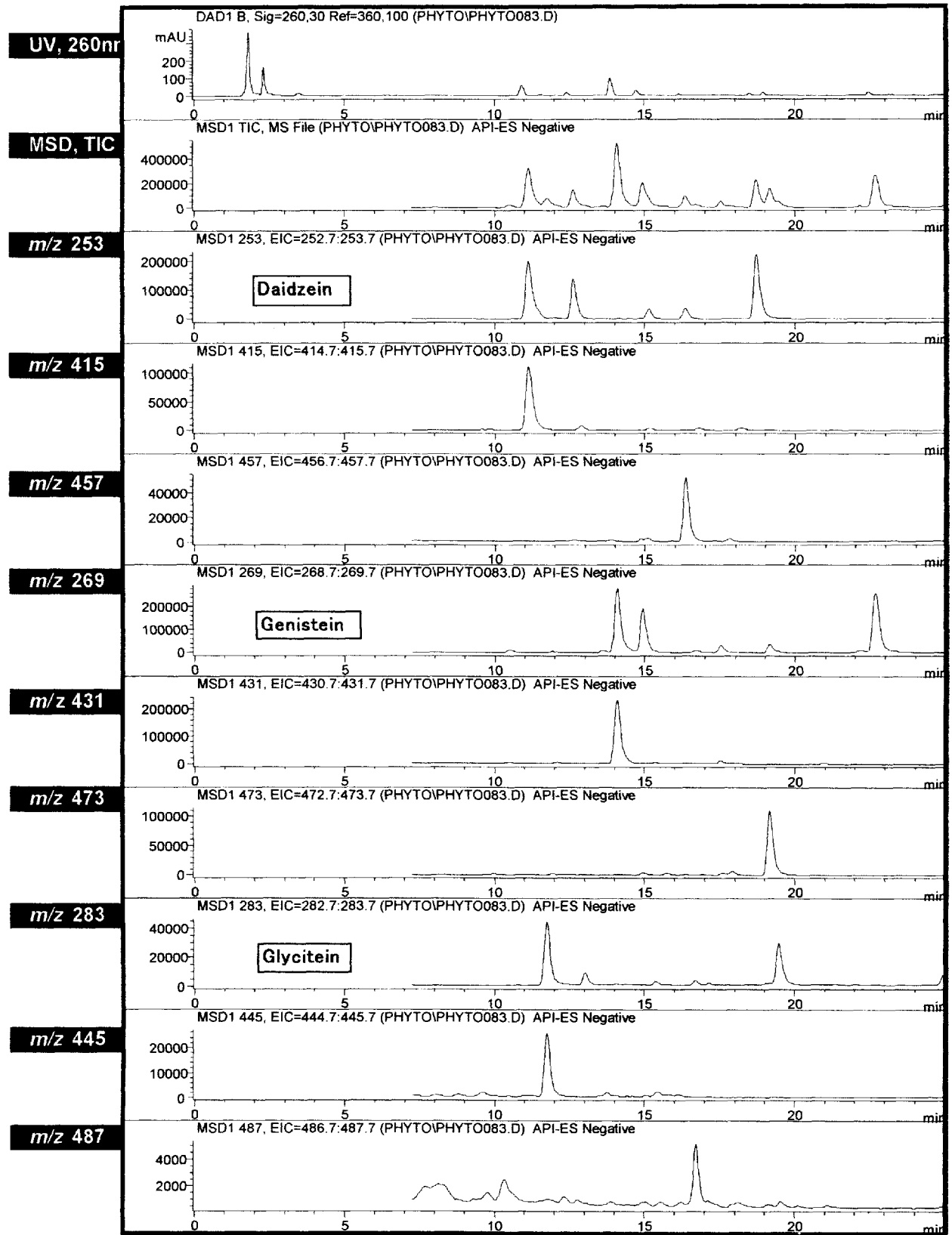


図5 トータルダイエツト試料, 第5群 (豆類) 調製食品のLC/MSクロマトグラム

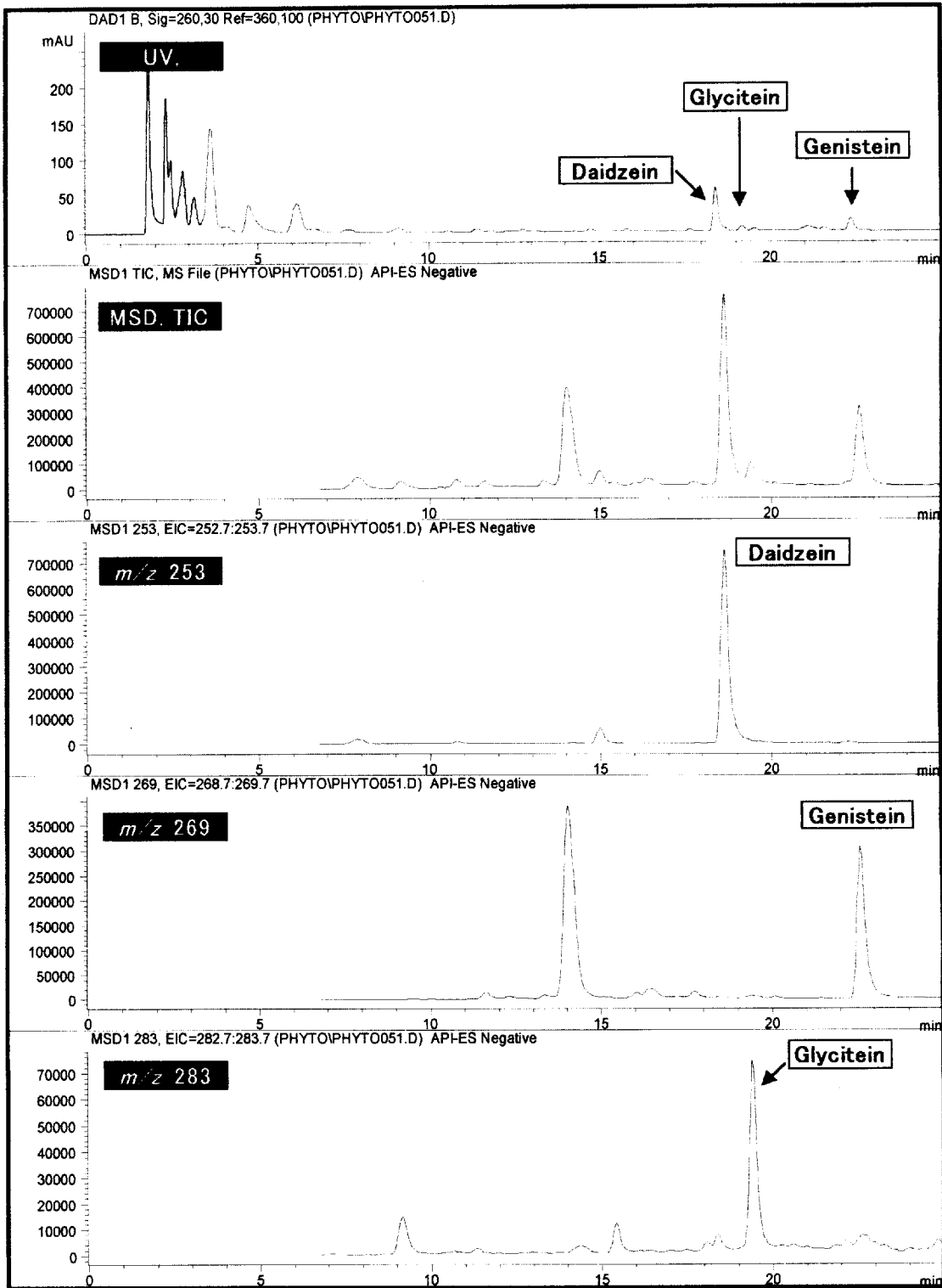


図6 LC/MSによる尿中のDaidzein, Genistein, Glycitein の分析例

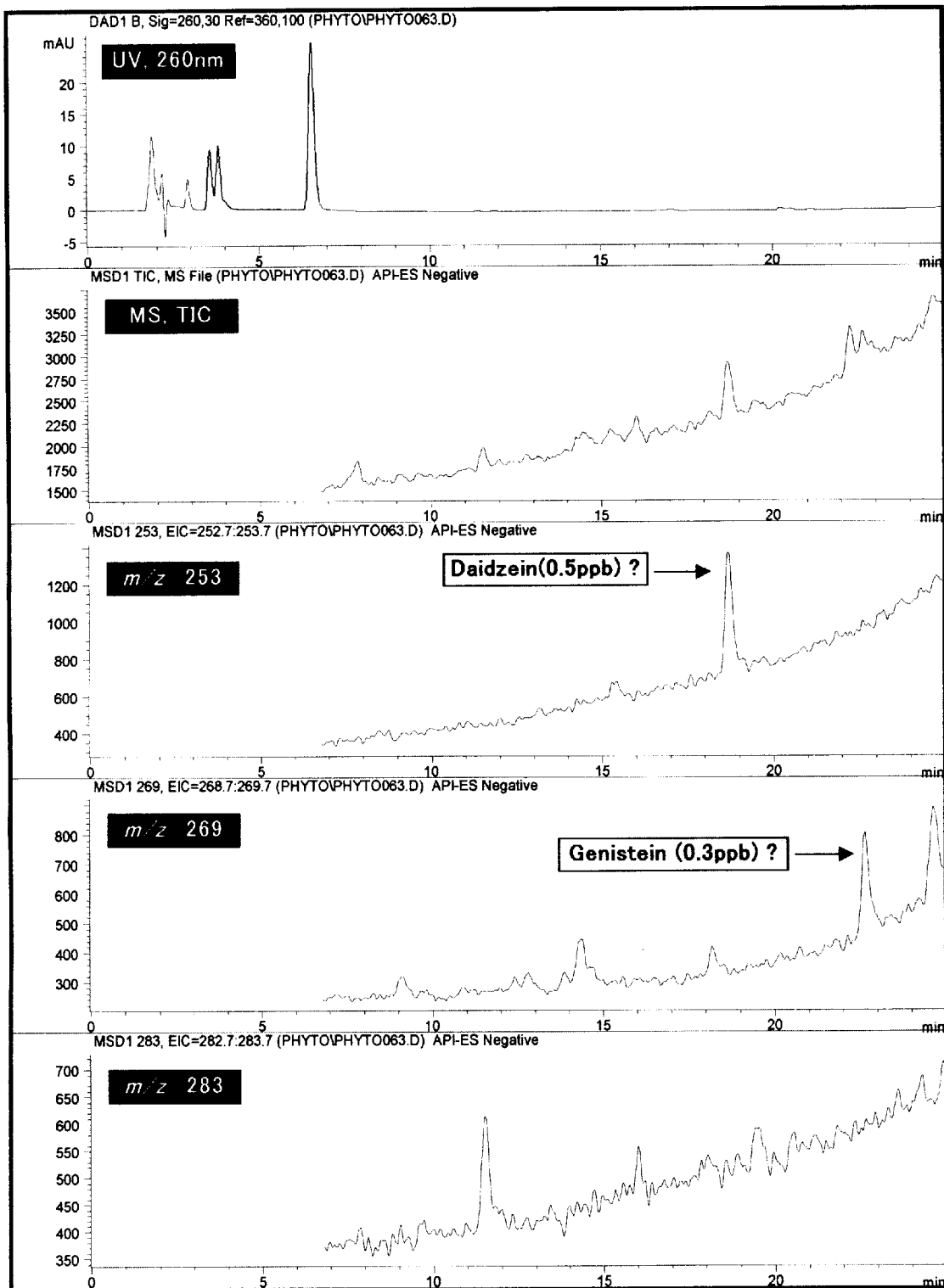


図7 LC/MSによる血清中のDaidzein, Genistein, Glycitein の分析例