

マメ種皮の色

名古屋大学大学院人間情報学研究科
助教授 吉 田 久 美

マメ科植物は、キク科と並んで地球上の植物のなかで最も進化し、繁茂する植物群で、現在、700属、2万種以上が知られる。一方、マメは食用植物としても大変重要で、70～80種が食用に供されている。その上、地域ごとに独特のマメ料理があって特徴的な食文化を形成している。日本ではさしずめ、正月の黒豆、祝い膳の赤飯、餡を用いた和菓子、ぜんざい、汁粉、そして納豆であろうか。

マメ種皮の色も白色から黒色、褐色、緑色、赤色、紫色、橙色、黄色と多岐にわたる。さらには斑紋の有無によっても様々である。これらの色を担う主要な植物色素としては、黒褐色を示すメラニンやタンニンといった重合色素、緑色を発色するクロロフィル、赤、紫、青色を呈する花の色の基であるアントシアニン、橙色から黄色を呈するカロチノイドがある。さらに、白色の豆種皮にも、色素はまったく存在しないのではなく、人間の目には無色と映るフラボノイド類などの紫外吸収物質が存在する。

筆者らは10年ほど前から有色マメ種皮の色素に興味を持ち、化学的な研究を行ってきた。同時に、食品であるマメ類の調理加

工で色素がどのように変化するかについても関心を持っている。本稿では、これまで我々が行なってきたマメ種皮色素の研究について紹介したい。

1. ダイズ属、インゲン属のマメ種皮色素

マメ種皮色素の研究は、植物色素の研究と端を一つにしている。今から60年以上前に、理化学研究所の研究員であった黒田チカ博士（女性として日本で2番目に理学博士号を授与された）は、ツユクサやベニバナなどの花色素の化学研究を行っており、色素研究の一環としてクロダイズの種皮色素の単離と構造研究を行なっている。そして、「クロマミン」と命名した色素を単離し、その構造をシアニジン3-グルコシドと同定した[1]。その後、植物や食品の研究者らが赤黒色の小豆種皮や赤色の金時豆などの種皮から色素を単離し、いずれも、アントシアニンとしては単純な構造の色素を報告した[2]。

筆者らのグループは、1970年代から主に青色の花色素を担うアントシアニン類の構造と発色の研究を行ってきた。従来の強い酸性条件による色素抽出と分解反応を中心

とした構造決定法では見落とされてしまっていた大変不安定な構造部分（マロニルエステル）を、温和な条件での色素の抽出と機器分析による直接的構造決定により多数見いだした。そこで、マメ種皮色素の構造についても再検討が必要ではないかと考え、いろいろな有色マメを入手し分析した。実験の結果、マメ種皮の構造は既報のとおりで、アントシアニン母核（後述）の3位にグルコースが1分子結合しただけの、非常に単純なものであることが再確認された（図1）。それぞれの色素の構造上の違いは、母核B環上の水酸基やメトキシ基の数と置換様式の違いだけであった[3]。

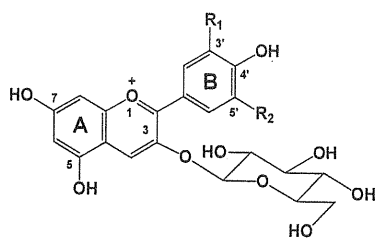
赤色のキントキマメ色素は真っ赤なイチゴの色素と、クロダイズの色素は秋の紅葉の色素と化学構造は同一である。ベニバナインゲンの種皮色素は実はアジサイの萼片

の色素と全く同じものである。アジサイは青色も赤色もこの単純なアントシアニン、デルフィニジン3-グルコシドから発色する。サルタニピアやブラックタートルの色素は各種ベリー類やブドウ果皮にも含まれている。

マメ種皮中のアントシアニン含有量は大変高く、表1に示したように、乾燥種皮当たりの含有量が、クロダイズでは2パーセントにもおよぶ。その上、種皮にはアントシアニン以外のポリフェノール成分はほとんど含まれておらず、一般的に花や果実がフラボノイド類などと共存しているのと比較して特徴的である。

表1. インゲン属の有色マメ種皮の色素含有量

種類（産地）	含有量 (mg/g 乾燥種皮)
キントキマメ（北海道産 大正金時）	3.9
クロダイズ（北海道産、光黒）	15.3
クロダイズ（丹波産）	15.6
ベニバナインゲン（北海道産）	2.7
サルタニピア（ミャンマー産）	0.5
ブラックタートル（北米産）	4.0



	発色団	R ₁	R ₂
キントキマメ	ペラルゴニン	H	H
クロダイズ	シアニン	OH	H
ベニバナインゲン	デルフィニジン	OH	OH
サルタニピア	ペオニン	OCH ₃	H
ブラックタートル	デルフィニジン	OH	OH
	ペチュニン	OCH ₃	OH
	マルビジン	OCH ₃	OCH ₃

図1 ダイズ属、インゲン属の種皮色素

主要色素は、母核アントシアニジンの3位にグルコースが結合した共通構造を取る。違いはB環部3'位と5'位の置換様式だけである。

2. アントシアニン系色素の性質と調理加工

ここで若干、アントシアニンの性質について触れておきたい。アントシアニンの発色団は、図1に示した芳香環部分のアントシアニンで、天然にはB環部の3'位と5'位の置換様式の違いによる6種類しかない。分子としては、フェノール性水酸基

に糖やアシル基が結合する様式や数の違いで何千ものバリエーションがあるものの、本質的に発色とは関係ない。はじめにも述べたようにアントシアニンは、花色素として知られる [4]。リトマスと同じように、水溶液の酸性度で色が変化し、強酸性にすれば赤色、中性で紫、アルカリ性で青色を発色する (図2)。しかし、一般に植物細胞の生理的 pH とされる弱酸性域では、この色素は大変不安定で、速やかに無色のブソイド塩基へと変化してしまう (図2)。花の色の違いには、主として色素が金属イオンと錯体形成したり、無色のフラボンと会合することによる。また、色素同士や色素内のある部分が分子内会合して、安定化され、発色が変化することが化学的には明らかになりつつある。しかし、完全に明らかになっているわけではない。

アントシアニンを含む植物性食品は多数ある。ほとんどの果実の表皮の色はアントシアニンであり、ナスや紫キャベツ、紫タマネギ、赤カブや赤ダイコンの色も同様である。アントシアニンは、加熱にも弱く、容易に退色する。ナスやリンゴを煮た場合を考えていただけるとよくわかると思う。従って、アントシアニンを含む食品を加熱調理する際に、色を鮮やかなままに保とうとすると、色素の化学的性質を知ったうえでの工夫が必要で、ナスの漬物にミョウバンを入れたり (色素をアルミニウム錯体にして青色を安定化させる) イチゴジャムにレモン汁を絞って酸性にし、かつ糖度を上げて色素を安定化させるのは、理にかなっている。

家庭で正月に黒豆を炊く際に、古釘を入れると黒色が濃くなるとされている。これ

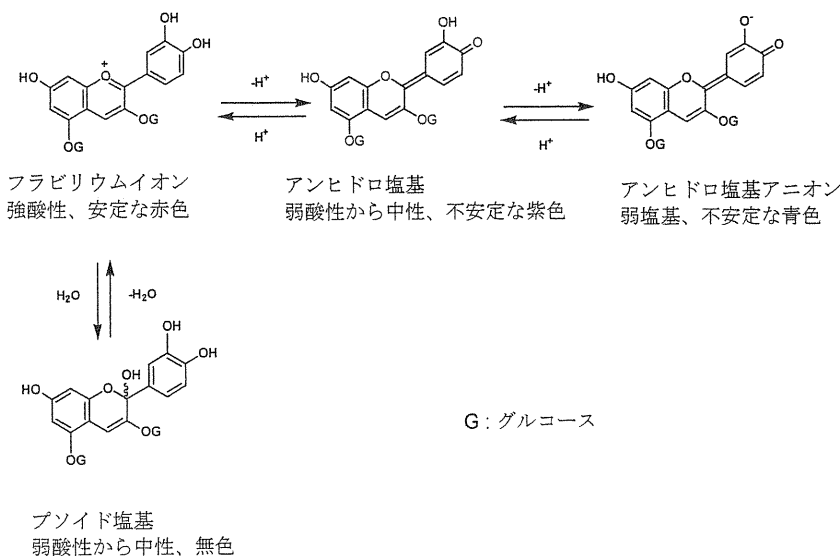


図2 アントシアニンの pH による色の变化と退色の機構

強酸性のフラビリウムイオン型は大変安定であるが、中性のアンヒドロ塩基型、アルカリ性のアンヒドロ塩基型は不安定で、速やかに2位に水が攻撃して無色のブソイド塩基となる。

は、クロダイズの色素シアニジン 3-グルコシドの B 環の二つの水酸基が古釘から溶出した鉄イオンと錯体を形成すると、安定な黒色となることを利用している。また、最初に茹でこぼした黒っぽい水にもアントシアニンは含まれており、これを炭酸水で割ると、色鮮やかな赤色のクロマメサワーとなる。これは、炭酸の酸性でアントシアニンが赤色に変化するためである。クロダイズが黒色であるのは、色素濃度が大変高いためであろうと考えられる。登熟途中のクロダイズは最初は薄いピンク色で、徐々に赤紫色が濃くなり、豆が乾燥しきったときに真っ黒となる。ただし、マメ種皮の色素は単に含有量が多いだけではないように思われる。キントキマメやベニバナインゲンの煮豆も、長時間煮熟してあるにもかかわらず、種皮の赤色や紫色は安定して残っている。これは、種皮の細胞中で色素が多糖類などに吸着しているためではないかと推定される。

3. アズキ属のマメ種皮色素

アズキは以前インゲン属とされていたが、現在ではササゲ属 (*Vigna*) に分類される。この属にはアズキの他にササゲが含まれる。赤色のほか黒色、緑色などいろいろな種皮色がある。赤アズキの種皮色素については、我々も当初は、単純なアントシアニンから成り、抽出も表皮のワックス成分さえ除けば比較的容易ではないかと考えていた。しかし実際には1934年に黒田らが「赤アズキ種皮色素は、アントシアニン系赤色色素と

タンニン系褐色色素から成ると推定されるが、大変抽出が困難である」と報告しているとおりで [5]、その後もこれに取り組んだ研究者は大勢いるものの、色素の本体は未だ不明である。ただし、黒色アズキ種皮色素だけは、インゲン属の種皮色素と同じ方法で抽出でき、デルフィニジン 3-グルコシド (ベニバナインゲンと同一) であることが既にわかっている [6]。

我々も、赤アズキの種皮から色素を取りだすことを試みた。堅い乾燥豆の種皮をそのまま剥くことは不可能なので、吸水させてから皮を剥いた。インゲン類とは異なり色素以外の成分が大変多く、かつ色素量が少ないため、最終的に 5 Kg の赤アズキを吸水させ、洗濯板で擦って子実と種皮とに分け、バケツの中で比重差を利用して皮だけをすくい取る方法で種皮を得た。色素の抽出効率を上げるために、種皮を液体窒素で凍結粉碎し、酸性溶液で抽出したが、得られた抽出物中の色素は極くわずかであったため、数段階以上の精製操作を繰り返し、ようやく、0.5 mg の純粋な色素を得た。赤アズキ種皮から得られた色素は、シアニジン 3, 5-ジグルコシド (別名シアニン) で、インゲン属の色素とは配糖化パターンが違い、5 位にグルコースが結合していることが特徴的であった (図 3)。

赤ササゲは、アズキと非常によく似た形と色を持つが、よく観察すれば形状が異なる。アズキはヘソ部分も出っ張っておりマメがどちらかというのと四角いのに対し、ササゲはヘソがくぼんでいる。煮た時にハラ

が割れにくいために、赤飯にはササゲを使う例も多い。アズキとササゲは、厳密な区別なく調理に使われていたらしいという報告もある。そこで、赤ササゲの種皮色素を分析した。すると、シアニンは全く検出されず、シアニジン 3-グルコシドがササゲのアントシアニンであることがわかった。

国内産、外国産の赤アズキと赤ササゲのアントシアニンを分析したところ、表2のようになり、産地を問わず、アズキにはシアニンが、ササゲ、タケアズキにはデルフィニジン 3-グルコシドが含まれることが明らかになった。これは、色素分析により化学的にマメを分類できる可能性を示唆するものである。

しかし、表1のインゲン属マメ種皮アントシアニンの含有量と比較してわかるように、アズキ属の種皮アントシアニン量は大変少ない。この程度の色素含有量では、到

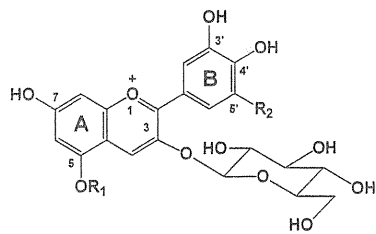
表2. アズキ属のマメ種皮の色素と含有量

種類 (産地)	色素	含有量 (mg/g 乾燥種皮)
赤アズキ (北海道産)	シアニン	0.0003
赤アズキ (中国東北産)	シアニン	0.01
赤アズキ (中国天津産)	シアニン	0.01
赤ササゲ (備中産)	シアニジン 3-グルコシド	0.02
赤ササゲ (タイ産)	シアニジン 3-グルコシド	0.01
赤タケアズキ (中国産)	デルフィニジン 3-グルコシド	0.02

底、種皮の赤い色を発現するのに不十分である。従って、アズキにはシアニン以外に未知の色素が含まれているはずである。そこで、さらに、色素の抽出条件や分析条件の検討を重ね、ようやく最近、アントシアニンとは異なった性質、発色団を持つと推定される紫色の色素を捕らえることができた。この色素については、現在研究を進めている。

4. 赤飯や餡の色

赤飯や餡の色は、調理、加工中に種皮の色素が溶け出して、飯粒や餡粒子に吸着したものと考えることができる。しかし、たとえば赤アズキの種皮色と餡の色は異なる。マメは赤色で、餡はそれと比べると紫色が強い。これはなぜだろうか。製餡加工の間に、渋きり、水さらしなど様々な処理が行われる(図4)。その間に、色素が変化したり、共存成分が変動しているのだろうか。あるいは、色素が吸着した組織の物理的、化学的な違いによるのだろうか。前項で述べたように、アズキにはシアニンというアントシアニンが含まれている。しかし、通常このように単純なアントシアニンは中性



色素		R ₁	R ₂
赤アズキ	シアニン	グルコース	H
黒アズキ	デルフィニジン3-グルコシド	H	OH
赤ササゲ	シアニジン3-グルコシド	H	H
赤タケアズキ	デルフィニジン3-グルコシド	H	OH

図3 アズキ属の種皮色素

赤アズキ色素はシアニジン3, 5-ジグルコシド(シアニン)、黒アズキ色素はデルフィニジン3-グルコシド、赤ササゲ色素はシアニジン3-グルコシドであった。

条件下で加熱すると速やかに退色する。赤飯も餡も長時間加熱して加工する食品であり、この条件では分解退色する。したがって、赤飯や餡の色を担うのは、むしろ、極く最近我々が検出に成功した紫色色素ではないかと考えている。

図4に示した各製餡工程の試料を取り、それぞれの試料の成分分析を行なった。渋きり水は茶褐色で、調理学ではアク成分を除くためと教えている。この茶褐色をした渋きり水は、分析の結果、現在抗酸化性などのさまざまな機能性が注目を集めているポリフェノール類を大変多く含んでいることがわかった。渋切り後の煮熟アズキを潰して裏ごしすると、皮と餡に分かれる。餡はさらに水さらしを数回行なった後に脱水してさらし餡（生餡）、砂糖を加えて加熱すると我々が食する甘い餡となる。餡から

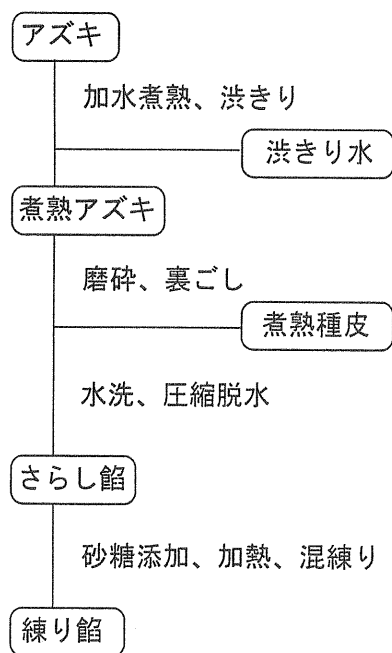


図4 一般的な製餡加工工程

色素を抽出して分析したところ、最近我々が赤アズキ種皮に見いだしたものと全く同じ紫色色素が含まれることがわかった。これは、餡の色素を検出した最初の例で、この紫色色素が加熱や水さらしにも安定で、餡粒子に吸着することがわかった。この色素がどのように皮から溶け出して餡に吸着するのかという仕組みも興味深い。

有機化学の研究で「色香に迷う」という表現を使うことがある。これは何も、脂粉漂う女性に迷うことをいうのではない。色や香りに関する研究が大変に困難であり、なかなか先が見えない。そんな暗中模索状態にあり、思わしい結果を全く得ることができないにもかかわらず、時折思わせぶりなそぶり（ちょっとした研究の進展らしきもの）を見せるので、止める決断も付かないという状況を表す。そんな「色」の研究、特に、小豆の色の研究に敢然と取り組まれた黒田チカ先生をはじめ、先人に敬意を表したい。我々の研究もまだ緒についたばかりであるが、本稿を終わるにあたり、この研究が多くの人の協力によるものであることを申し添えたい。外国産の豆の入手には、雑穀輸入協議会のお世話になり、加工用として輸入され一般消費者には知られない多種の豆類を手に入れることができた。未熟小豆、登熟小豆の入手には、北海道立十勝農業試験場の村田前科長、島田現科長にお世話いただいた。また一部の研究は(財)日本豆類基金協会の援助をいただいたものである。関係各位に深謝する。

文献

- [1] C. Kuroda and M. Wada, *Proc. Imp. Acad.* 1933, 9, 17–18.
- [2] G. Mazza and E. Miniati, in “Anthocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains” CRC Press, Boca Raton, 1993, pp. 249–264.
- [3] K. Yoshida, Y. Sato, R. Okuno, K. Kameda, M. Isobe, and T. Kondo, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 1996, 60, 589–593.
- [4] 吉田久美、近藤忠雄、化学と生物、1995, 33, 91–99. 林孝三編 植物色素、東京、養賢堂 1998, pp. 479–511.
- [5] C. Kuroda and M. Wada, *Proc. Imp. Acad.* 1934, 10, 470–472.
- [6] S. Sasanuma and K. Hayashi, *Bot. Mag. Tokyo*. 1966, 79, 807–810. N. Ishikura, M. Iwata and S. Miyazaki, *Bot. mag. Tokyo*. 1981, 94, 197–205.