

平成 29 年度豆類振興事業助成金（試験研究）の成果概要

- 1 課題名 小豆種皮の紫色色素の品種間差と餡への移行に関する試験
- 2 研究実施者
研究代表者 吉田久美 名古屋大学大学院情報科学研究科 教授
- 3 実施期間 平成 29 年度
- 4 試験研究の成果概要

(1) 試験研究の目的

小豆 (*Vigna angularis*) は東アジア原産とされ、種皮色はいわゆる赤の他、黒、白、斑模様など多数ある。その中で赤小豆は赤飯や和菓子などの材料として親しまれ、行祭事の際に用いられるなど、農学、食品学のみならず文化的にも特別な豆と言える。

赤小豆

さらし餡



図 1. 赤小豆（左）とさらし餡（右）.

赤小豆種皮色素の研究の歴史は古く、1934 年に理化学研究所の黒田チカは、「水不溶の色素と水溶性のタンニン系褐色色素から成ると推定されるが、不純物と吸着しており大変抽出が困難」と報告した。

我々は、1996 年に赤小豆種皮にアントシアニンの一種であるシアニンの存在を報告したが含有量は極く微量であった (*Biosci. Biotech. Biochem.*, **60**, 589)。アントシアニンは紫色を呈する中性条件下では不安定な上加熱分解することから、餡の紫色を担う色素は別に存在すると推測された。その後 2001 年に、種皮より 2 種類の紫色色素を見出し（日本食品工業学会大 48 回大会）、これらが餡の紫色を担うことも明らかにした。しかし、未だ、「小豆の色素はアントシアニン」と誤解されている。本研究では、赤小豆種皮に含まれる 2 種類の紫色色素の完全な構造決定、及びこれら色素の品種による含有量の違いを明らかにして、餡色への影響を明らかにすることを目的とした。

(2) 実施計画、手法

赤小豆（品種：エリモショウズ）より標的の紫色色素（AZ-1、AZ-2）を単離し、機器分析による構造決定を行った。さらに、これら色素の化学的性質を調べた。

小豆種皮に含まれる紫色色素の定量分析法の確立と、種々の小豆の色素含有量の品種間差を調べた。

(3) 今年度の実施状況

標的の紫色色素（AZ-1、AZ-2）を単離する手法を確立し、この方法で、計 30 Kg の

種子からAZ-1とAZ-2をそれぞれ、57 mgと5 mg 単離した。いずれも新規化合物で、AZ-1をカテキノピラノシアニジンA、AZ-2をカテキノピラノシアニジンBと命名した。カテキノピラノシアニジンAの各種pHにおける発色を調べたところ、強酸性～弱酸性で560 nmに吸収極大を持ち紫色を呈すること、さらに、pH 5の条件下でも色が数日以上安定

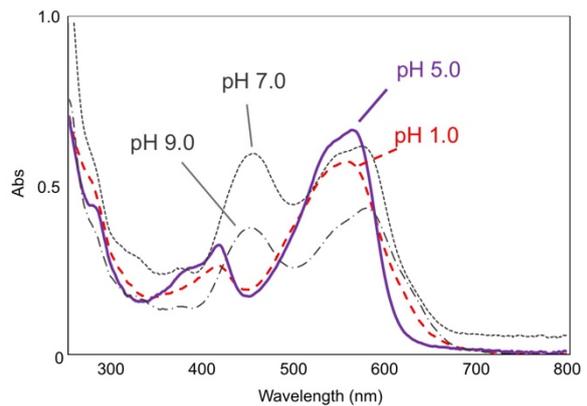


図2. カテキノピラノシアニジンA溶液の発色。

であり、アントシアニンとは全く異なる性質を持つことがわかった(図2)。

カテキノピラノシアニジンA、Bを各種の機器分析に供した。分子量を556、分子式をいずれも $C_{30}H_{20}O_{11}$ と決定し、互いに異性体であることがわかった。様々な核磁気共鳴スペクトル解析に加え、誘導体化を行って、カテキノピラノシアニジンAの構造を決定した(第59回天然有機化合物討論会講演要旨集、pp.121-126, 2017.9)。なお、我々の提出した構造は、Takahamaらが同様に小豆種皮から取り出して報告した紫色色素(vignacyanidin, *Food Chem.*, **141**, 282, 2013)の構造とは異なっているが、当該論文記載のデータから構造を導くには不十分ではないかと考えている。

豆種皮中の紫色色素の分析条件の検討を行い、十勝産小豆、ササゲ、及び中国産小豆の色素含有量を定量した(図3)。餡色がより紫色となる品種(エリモショウズ、しゅまり)で、色素含有量が比較的高い結果が得られた。

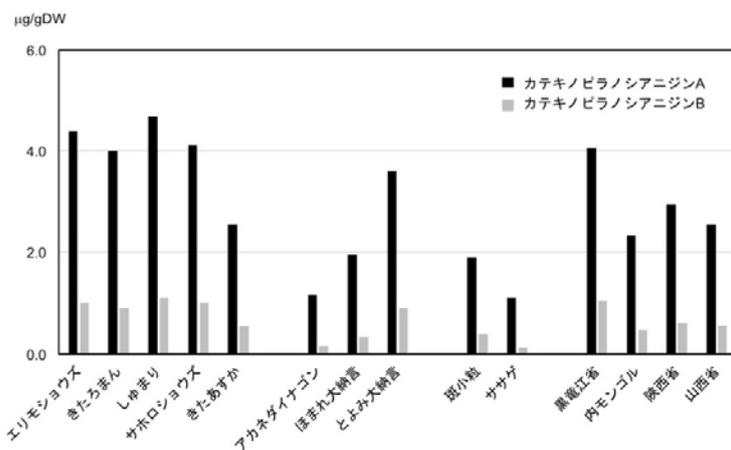


図3. 豆種皮に含まれるカテキノピラノシアニジン類の含有量。

(4) 今後の課題及び対応

紫色色素カテキノピラノシアニジンA、Bの絶対立体配置を含めた完全な構造決定、色素含有量の品種間差と餡色との関係の解明、育種への応用展開が課題である。本研究の成果により、製餡加工工程を経てどのように色素が餡粒子に移行するのか、餡の紫色がどのような機構によって発色するのかを明らかにする道筋が立ったものと考えられる。「小豆の色はアントシアニン」との一般消費者の誤解を解き、シアニジンとカテキノの両構造を持つ新規機能性色素であることを普及できる。