

## 令和元年度豆類振興事業助成金（試験研究）の成果概要

1 課題名 小豆紫色色素の定量法確立による、品種間差と餡色発色の機構解明を目指す開発試験事業

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学研究科 教授  
 分担 奥山昌隆 北海道立総合研究機構 十勝農業試験場研究部 主査  
 分担 川原美香 とかち財団 事業部・課長

3 実施期間 令和元年度～令和3年度（3年のうち1年目）

4 試験研究の成果概要

(1) 試験研究の目的

赤小豆の種皮には、アントシアニンはほとんど含まれないかわりに、化学的性質がアントシアニンとは全く異なる紫色色素が含まれる。この色素は餡の紫色を担うことが予備的な研究で明らかになっている。餡色を担う色素と発色の仕組みの解明は長年待たれてきた課題であり、紫色色素の構造と化学的性質が明らかになり、色素の分析法が確立されれば、紫色色素の含有量を指標にした育種、餡の発色の解明研究が格段に進展する。本試験研究では、品種や生育環境による色素組成の差を分析し、育種や選抜の際の指標としての利用可能性を探り、高品位な餡の製造技術を確立することを目的とする。

(2) 実施計画、手法

(1) 種皮に含まれる紫色色素の単離方法の確立、(2) 紫色色素の分析方法の確立、(3) 小豆の品種と生育条件の違いによる紫色色素の変動の分析、(4) 色素含有量の品種間差と餡色との関係の解明、の4項目を主軸として試験研究を進めた。紫色色素の単離については、色素抽出法および精製法をさらに精査することとした。色素の分析方法については、完熟小豆の簡便な抽出条件の検討と HPLC 分析条件の検討を実施した。確立した方法を用いて、北海道立総合研究機構十勝農業試験場が保有する小豆品種のうち、主要品種である、エリモショウズ、しゅまり、きたろまんについて、紫色色素の含有量を定量分析した。エリモショウズ、しゅまり、きたろまんを用いて製餡試験を行い、得られた餡の色分析及び餡から紫色色素を抽出して、色素の定量分析を実施することにより、餡色と色素含有量との間の相関を明らかにした。

(3) 今年度の実施状況

小豆種皮から純粋な紫色色素を単離する手法に関し、収量を約 20%向上させることができた。紫色発色機構の解明のため、カテキノピラノシアニジン A の酸解離定数 (pKa) を測定した。赤色のフラビリウムカチオン型と紫色のアンヒドロ塩基型

との間の  $pK_a$  は  $-0.46$  であることがわかった。通常、アントシアニンの  $pK_a$  は  $2\sim 4$  の値を取る。これと比較して、カテキノピラノシアニジンの  $pK_a$  が極めて小さく、強酸性で

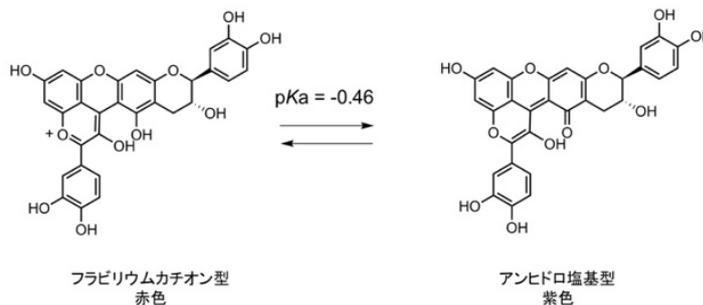


図1. 赤小豆種皮紫色色素、カテキノピラノシアニジン A の酸解離定数.

もプロトン化せずに、紫色のアンヒドロ塩基型を取るという特異な化学的性質を持つことがわかった。この色素が強酸性から弱酸性域で紫色であることの化学的根拠を明らかにすることができた (図1)。

次に、2018 年度産しゅまりを用いて分析方法の検討を実施した。単離した紫色色素 (カテキノピラノシアニジン A) を用いて、検量線を作成した。紫色色素の純度については、定量 NMR 法 (qNMR 法) を用いた。

この方法を用いて、北海道立総合研究機構十勝農業試験場が保有する小豆品種のうち、2018 年度産しゅまり、および、2017 年度産のしゅまり、エリモショウズ、きたろまんの乾豆に含まれる紫色色素 (カテキノピラノシアニジン A、B) の定量分析を実施した。紫色色素の総含有量について、2017 年度産同士で比較すると、しゅまりとエリモショウズ、しゅまりときたらまん、エリモショウズときたらまんのいずれの間にも、危険率 1%未満で有意差が認められた。

表1. 赤小豆種皮中の紫色色素の含有量. 乾燥豆 1 g 当たりの色素含有量 ( $\mu\text{g}$ ) で表した.  $n=5$

	しゅまり 2018	しゅまり 2017	エリモショウズ 2017	きたろまん 2017
色素 A	5.56	5.20	7.52	6.32
色素 B	1.15	1.06	1.63	1.32
合計	6.72	6.26	9.15	7.64

とから財団において、十勝農業試験場より提供された 2017 年十勝農試産「しゅまり」を用いて製餡試験を実施した。水浸漬の有無、加熱温度、加熱手段、加工に使う水の性質 (pH、ミネラル成分等) の条件が異なる加工を検討した。

(4) 今後の課題及び対応

次年度以降、(1) 種皮に含まれる紫色色素の発色機構の研究、(2) 栽培条件の違いが小豆種皮色素含有量に及ぼす影響の解析、(3) 在来種、外国産小豆の種皮色素含有量の分析、(4) 製餡加工の条件と餡の紫色色素含有量の相関の分析を実施する。