

紫サツマイモアントシアニン色素の 構造と性質

南九州大学健康栄養学部
学部長・教授

寺原 典彦

はじめに

アントシアニン (Anthocyanin: AN) はフラボノイド系色素で、現在までに500種類以上が花、果実、野菜、あるいは培養細胞中に見いだされている。果実や野菜のAN色素は伝統的にジャム、ワイン、梅漬けなど食品の着色に利用されてきた。

近年わが国ではAN色素を高濃度に含むサツマイモの系統が独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構を中心に育種・品種改良が進められている。現在、「アヤマラサキ」や「ムラサキマサリ」などの高価紫サツマイモ品種が作出されており、そのAN色素は色調が優れ、比較的安定であることから、発酵酢、ジュース、菓子など多くの加工食品に利用されている。

1. 構造

紫サツマイモ (*Ipomoea batatas* POIR、以下、紫イモと呼ぶ) の塊根中には、色素組成は異なるものの、系統ごとにほぼ同じ種類のAN色素 (YGMと命名されている) が20種類以上含まれている。その大部分 (16種類) の化学構造は図1のように判明している。2種類のアグリコン骨格 (シアニン: Cy及びペオニン: Pn) の3位にソホロス (S)、5位にグルコース (G) が結合した基本骨格を有し、ソホロス部位

にはさらにp-ヒドロキシ安息香酸 (HB)、カフェ酸 (Cf)、フェルラ酸 (Fr) などの芳香族有機酸 (AR) が0~2個エステル結合してアシル化AN (AAN) となっている。すなわち、図1のように非アシル体は2種類 (YGM-0a = Cy3S5Gと0b = Pn3S5G) で、YGM類共通の基本骨格に相当する。また、アシル基が1個のモノアシル体は8種類 (YGM-0c, -0d, -0e, -0f, -0g, -0i, -2, -5b) 以上、ジアシル体は6種類 (YGM-1a, -1b, -3, -4b, -5a, -6) 以上存在する。

紫イモ品種「アヤマラサキ」の色素はYGM-4~-6のようなPn系のアシル化ANを主要な成分として含む (計30%、図1)。一方、紫イモの培養細胞より産生される色素は、Cy系でp-クマル酸をもつものが主体であることは興味深い。

YGM類の配糖化型である3-ソホロシド-5-グルコシド (3S5G) 型の色素は、赤キャベツ葉、紅葉花の葉、アジュガ花、アサガオ花など比較的多くの植物に見出されている。その他ナス色素や有色ジャガイモ色素のように、3-ルチノシド-5-グルコシド型も多い。

2. 安定性

一般的に天然色素であるANはその色調

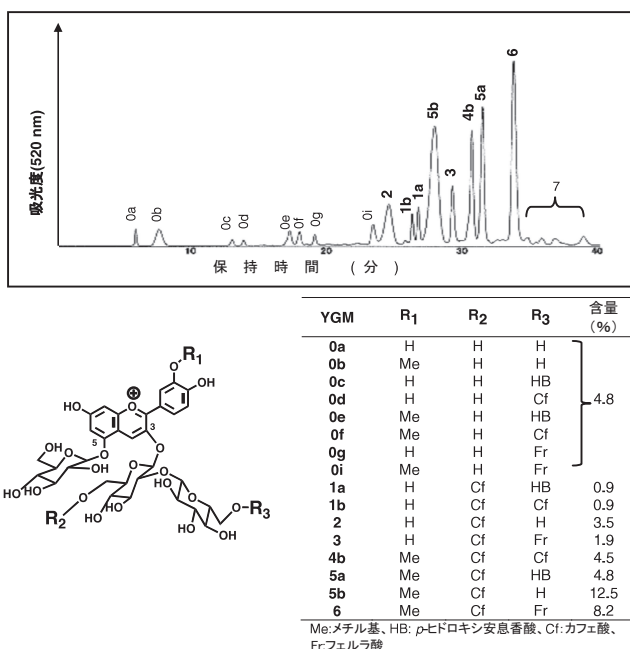


図1 アヤムラサキ塊根中のアントシアニン (YGM) の組成と構造

が不安定であると言われている。それは、水溶液中での濃度、水溶液の酸性度 (pH)、熱、光、共存物質 (コピグメント、アスコルビン酸、過酸化水素、金属イオン、酸素、酵素など) などにより大きな影響を受けるためである。特に水溶液のpHは、図2の

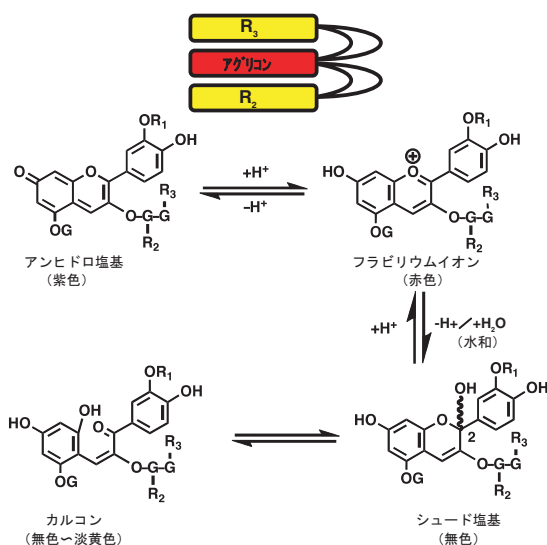


図2 YGM類の水溶液中での構造変化とスタッキング (G: グルコース)

ようにANの色調の変化及びその安定性に大きく影響する。酸性水溶液中 (pH3以下) では、安定な赤色の色調を呈するフラビリウムイオンとして存在するが、水溶液が弱酸性から中性になるにつれプロトンが外れる。それと共に、2位炭素上に水和反応を受けシュード塩基となり退色してゆく。また一部はアンヒドロ塩基になり紫の色調を呈するが、やがて水和され退色する。シュード塩基は最終的にカルコンまで至る。このような機構で多くのAN色素は水で抽出すると速やかに退色してゆく。

しかし、弱酸性から中性付近でもチョウマメ花色素などのように極めて安定なAN色素も存在する。これらは2個以上のARでアシル化された糖-AR側鎖を持ち、ポリアシル化アントシアニン (PAAN) と呼ばれている。ARの芳香環部がアグリコン面の上下からサンドイッチ型の疎水性分子内会合 (スタッキング) を起こし、2位炭

素上の水分子の求核攻撃を立体的に防いで、退色の原因の水和反応を妨害するためである（図2）。

紫イモ色素が他の食用植物のAN色素に比べると安定性が比較的高いのは、その主要色素がケイ皮酸系AR（Cf、Fr）を2個もつPAANであり、サンドイッチスタッキング安定化を起こしているためと考えられる。実際、多種類の単離ANの中性水溶液中での色調安定性試験を系統的に行った結果では、図3のようにジアシル化体（YGM-6 > -3 > -4b > -1b）の半減期（ $h_{1/2}$ ）は200～600分の間で中安定アントシアニン（MSA）に属すること、非アシル化体（YGM-0aと-0b）やモノアシル化体（YGM-2と-5b）及び一部のジアシル化YGM（YGM-5aと-1a）は低安定アントシアニン（LSA； $h_{1/2}$ <200分）に属する事が判明した。従って、ケイ皮酸類（Fr > Cf）は安息香酸類（HB）より効率的に安定化することが判明した。

また、モノアシル体と非アシル体の安定性には大きな差がないので、1分子のARのみでは安定化に寄与していないことがわ

かる。これは、アグリコンの片面側だけのスタッキングのため、反対面から2位炭素への水分子の攻撃を自由に受けるためと考えられる。

チョウマメ花色素テルナチンD1（T-D1）、アサガオ花色素ヘブンリーブルーアントシアニン（HBA）、紫ヤム色素アラタニンCなどの高安定化AN（HAS； $h_{1/2}$ >600分）には及ばないものの、シソ、ナス、ブルーベリー（Cy3Gを含む）などの食品中のANがLSAであるのに比べると、紫イモ色素は安定と言える（図3）。

3. 抗酸化性

紫イモ色素の抗酸化性を検討するため、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル（DPPH）-吸光度法を用いてAN類の抗酸化性（Antioxidant activity: AOA）を測定し、DPPHラジカル消去率（DPPH-RS%）で表した。

その結果、YGM類のAOAはYGM-1b > -3, -4b > -1a, -6, -2 > (Cy3G) > -5a > -5b > -0a > -0bの順であった（図3）。すなわち、(1)ARはAANのAOAを増強し、その大きさはアシル化度に比例する、(2)分子内にカテコール構造をもつCy型YGM-1～-3のAOAは、Pn型YGM-4～-6より高い事が判明した。特に3個もつYGM-1bは用いた試料の中でAOAがRS=85%と最も高く、エピガロカテキンガレートの強さに相当した。

安定性とAOAの系統的な検討の結果、ARが大変重要な役割を果たすことが判明した。すなわち、中性水溶液中でアシル化は発色部のアグリコンをスタッキング安定化し、その効果はARの数と構造に依存す

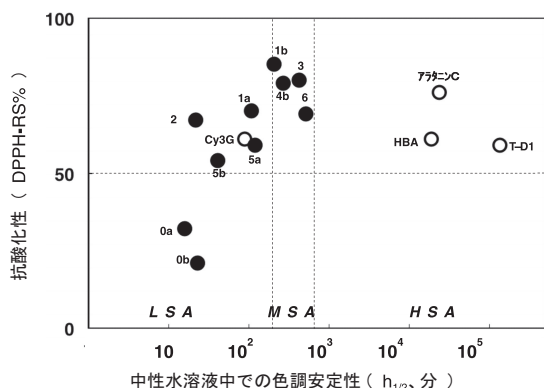


図3 YGM類の中性水溶液中での色調安定性と抗酸化性の相関
（●:YGM類、○:YGM類以外のAN類）

る。すなわち、ケイ皮酸類 (Fr > Cf) が安息香酸類 (HB) より効果的である。

また、ANのAOAはアシル化により増強される。特に、Cy-B-環とCfのカテコール構造はAOAを相加的に増強する。しかし、3個以上のARを連鎖状側鎖中にもつテルナチン型PAAN類のAOAが予想より低いのは側鎖末端ARのみがそのAOA増強に関係するためと考えられた。このように、一般にANの構造を知ることによって、ANの安定性とAOAの概略を予想できることが判明した。

4. 紅酢中の新規アシル化ポリフェノール

紫イモ品種「アヤマラサキ」からは多くの加工食品が開発されている。その1つとして、宮崎県JA食品開発研究所により発酵紅酢（紅酢）が開発されている。著者らは共同で紅酢成分を研究し、新規な発酵生成物を見いだしたので紹介する。単離・構造決定の結果、5-デグルコシルYGM (DGY) 色素類4種 (DGY-3, -4b, -5a, -6)、およびアシル化ソホロース (ACS) 類4種 (CS, CCS, FCS, BCS) と同定できた (図4)。これらのポリフェノール類

は抗酸化性や α -グルコシダーゼ阻害活性が比較的高いことも判明した。

DGY類はそれぞれYGM類の5-デオキシ体、ACS類はYGM類の3-位糖鎖に相当する構造なので、YGM類が酢酸発酵中あるいは貯蔵中に酸加水分解を受けて生成したものと考えられた (図4)。この生成機構は単離YGM類の希酢酸水溶液の加熱により、相当するDGY類とACS類の生成が確認できたことより支持された。

おわりに

安定性とAOA検討の結果、紫イモ塊根アントシアニン色素YGM類は比較的稳定なMSA類で、特別な安定化をしなくても食用色素などに十分に実用化できることが確認された。また高いAOA (RS > 50%) をもつことが分かったので、生活習慣病を予防する高品質の色素素材として期待される。

実際、紫イモを食すると、YGM類は配糖体のままで0.01%以下とわずかであるが腸管から吸収される。にもかかわらず、血液抗酸化能上昇、肝機能改善、血圧上昇抑制、便通促進、血液流動性改善等多くの体

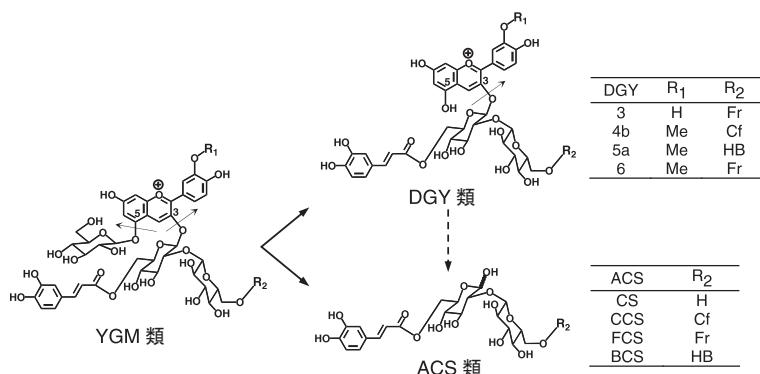


図4 YGMの酸加水分解によるDGY類とACSの生成機構
(Me: メチル基、HB: p-ヒドロキシ安息香酸、
Cf: カフェ酸、Fr: フェルラ酸)

調調節機能が確認されている。これら YGM 類の機能性の発現には、紅酢からの ACS 類自体が機能性をもつことを考慮すると、3-位糖鎖構造が重要であると考えられる。

参考文献

1) Andersen, O.M. and Markham, K.R. (ed): Flavonoids - Chemistry, Biochemistry and Application -, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London,

New York, 2006.

2) Terahara, N., and Matsui, T.: Structures and Functionalities of Acylated Anthocyanins, In Functional Food and Health, Shibamoto, T., Ho, C.-T., Kanazawa, K. and Shahidi, F. (eds.), ACS Books, Washington DC, pp.90-101, 2008.

3) 津田孝範、須田郁夫、津志田藤二郎編著：アントシアニンの科学—生理機能・製品開発の新展開—、建帛社、2009.