

2 アントシアニン

南九州大学 学長 寺原 典彦
てらはら のりひこ

2.1 アントシアニンの基礎知識と特徴

2.1.1 アントシアニンの分類

アントシアニン（Anthocyanin：AN）はフラボノイド骨格を有する青～紫～赤色の植物色素で、一般に6種類のアグリコン（アントシアニジン）の水溶性配糖体で存在する（図1）。多くの植物に広く分布し、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。

全体の約45%は有機酸の結合したアシル化アントシアニンが占めている。特に、芳香族カルボン酸が結合したアシル化アント

シアニンは安定性や機能性などが高いため注目されている。

アントシアニンの中には、共存成分と非共有結合性の複合体を形成しているものもあるため、複合体形成の有無により分類すると、① モノメリックアントシアニン（非アシル化ANとアシル化AN）、② コンプレックスアントシアニン（コピグメンテーションANとメタロAN）、③ その他、のように分類される。③ その他として、二次的に生じたアントシアニン誘導体などがある（表1）。

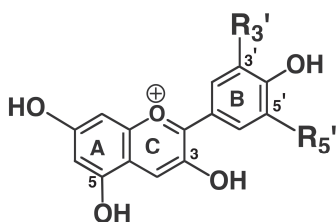


図1 主なアグリコン（アントシアニジン）

アグリコン	R ₃ '	R ₅ '
ペラルゴニジン	H	H
シアニジン	OH	H
ペオニジン	OCH ₃	H
デルフィニジン	OH	OH
ペツニジン	OH	OCH ₃
マルビジン	OCH ₃	OCH ₃

表1 構造によるアントシアニンの分類

アントシアニン	構 造	特 徴
非アシル化アントシアニン	アシル化されていない。	単純な構造をもつ、不安定
① モノアシル化アントシアニン	1つの有機酸でアシル化されている。	
ポリアシル化アントシアニン	2つ以上の有機酸でアシル化されている	
② コピグメンテーションアントシアニン	コピグメンテーションを起こしている	複雑な構造をもつ、安定
メタロアントシアニン	金属イオン（や他にポリフェノールなど）と複合体を形成している。	
③ その他のアントシアニン	二次的に生成したアントシアニンなど	

2.1.2 紫サツマイモの品種

通常のサツマイモの肉色は淡黄色であるが、他に白色、黄色、橙色、紫色の品種も九州沖縄農業研究センターや作物研究所で育成されている。これらの有色品種は、通常のサツマイモの栄養成分に加えて、多様な機能性をもつフラボン、カロテノイド、アントシアニンなどの非栄養成分（植物色素）が含まれている。

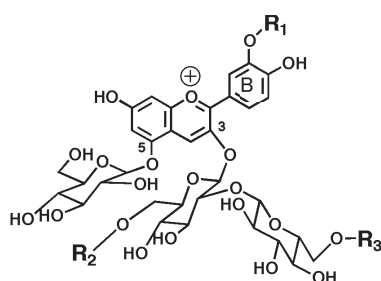
1995年に育成された紫サツマイモ品種アヤムラサキは先祖の品種山川紫の3倍の濃度のANを含んでいる。また、2001年にペーストや醸造などの加工適性が高いムラサキマサリ、2005年に色素含量や食味が優れたアケムラサキが育成された。さらに、AN含量は低いが、形状や食味が良いパープルスイートロード（2002年）などが作出されている。

2.1.3 紫サツマイモアントシアニンの構造と組成比

紫サツマイモに含まれているアントシアニン（品種‘山川紫’：Yama Gawa Murasaki’

にちなみ、YGM類と命名）は、図2のようにペオニジン3-ソホロシド-5-グルコシド（YGM-0b）、またはシアニジン3-ソホロシド-5-グルコシド（YGM-0a）を共通骨格とし、それにカフェ酸のみのモノアシル体、カフェ酸とp-ヒドロキシ安息香酸、カフェ酸、フェルラ酸などの芳香族有機酸の組み合わせによるジアシル体がある。そのうち、主要なアシル化アントシアニンは8種（ジアシル体：YGM-1a、-1b、-3、-4b、-5a、-6；モノアシル体：YGM-2、-5b）で、それらは分子中に少なくとも1個のカフェ酸を有していることから、高い抗酸化作用を発現する要因となっている。

YGM類は品種により組成は異なるものの、同一のものが含まれている。その種類はマイナーなANも含めると約20個と多く、その2/3以上がアシル化されている。ANの組成比はペオニジン系色素のほうがシアニジン系色素より比率が高いペオニジン型（山川紫、アヤムラサキ（全体の約30%）、ムラサキマサリなど）とシアニジ



YGM	R ₁	R ₂	R ₃
シアニジン系			
0a	H	H	H
1a	H	Cf	HB
1b	H	Cf	Cf
2	H	Cf	H
3	H	Cf	Fr
ペオニジン系			
0b	CH ₃	H	H
4b	CH ₃	Cf	Cf
5a	CH ₃	Cf	HB
5b	CH ₃	Cf	H
6	CH ₃	Cf	Fr

HB：p-ヒドロキシ安息香酸；Cf：カフェ酸；
Fr：フェルラ酸

図2 紫サツマイモアントシアニンYGM類の構造

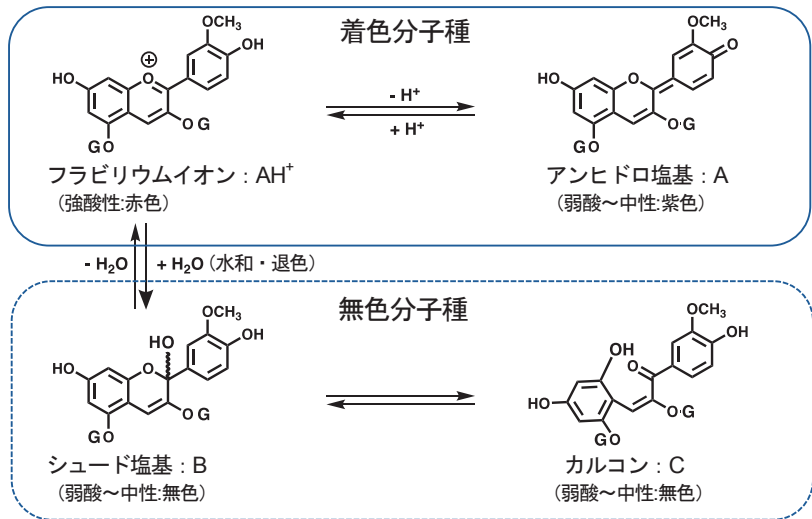


図3 アントシアニン溶液のpHによる構造変化 (G: 糖鎖)

ン系の多いシアニジン型（種子島紫、知覧紫、備瀬など）の品種があり、高色価の品種はペオニジン型のほうが多い。

2.1.4 安定性

一般にANは鮮やかな色をもつが、溶液のpH、温度、濃度、コピグメント、金属イオン、酵素、酸素、アスコルビン酸、糖などによって影響を受けやすいなど、安定性に問題がある場合が多い。

水溶液中の安定性はpHに大きく影響を受ける。一般に、AN類は弱酸性から中性水溶液中で図3のように水和反応を起こし退色しやすいので、飲料などの着色料とし

ては限定的に用いられている。例えば、強酸性水溶液中で存在するANのフラビリウムイオン（AH⁺：赤色）は、溶液を弱酸性から中性にすることで、直ちに脱プロトン化を起こし、アンヒドロ塩基（A：紫色）に変化する。AH⁺やAなどの着色分子種は比較的ゆっくり水和され無色のシュード塩基（B：無色）に変わり、更にカルコン類（C：無色）に異性化する（図3）。

ANが最も退色しやすい中性付近の水溶液中で、その安定性を系統的に比較検討した結果、YGM類は中安定であった（表2）。これは、YGM類はジアシル体が多くを占

表2 中性水溶液中でのアントシアニンの色調の安定性（50μM、pH 7.0、室温）

色調の安定性	アントシアニン色素	構造の特徴
高安定アントシアニン ($t_{1/2} > 600$ 分)	紫ヤム色素、チョウマメ花色素	ポリアシル化アントシアニン
中安定アントシアニン ($t_{1/2}$ 200~600分)	紫サツマイモ色素	ジアシル化アントシアニン
低安定アントシアニン ($t_{1/2} < 200$ 分)	黒豆、紫黒米、紫トウモロコシ、シソ、ナス、ブドウ、ビルベリー、イチゴなどの色素	単純な構造のアントシアニン

* $t_{1/2}$: 半減期 (分)

めており、分子内スタッキングにより水和反応が抑えられ、中安定であると考えられた。

さらに、YGM類は加熱や紫外線に対する安定性も、黒豆、紫黒米、紫トウモロコシ、シソ、ナス、ブドウ、ビルベリー、イチゴなどのアントシアニンよりも高く、赤キャベツ由来のアントシアニンと同等である。

2.1.5 発酵食品への応用

YGM類は色調が良く安定であるため、天然色素製剤以外にAN高含有の紫サツマイモを利用したイモ粉、フレーク、ペースト、麺、パン、ジャム、およびイモチップス、かるかん、ジュース、アイスクリーム、プリンなどの菓子類に利用されている。

また、発泡酒、ワイン風醸造酒、食酢、みそ、ヨーグルトなどの発酵食品への応用も進んでいる。紫サツマイモから作った食酢（紅酢）、発泡酒、みそは、同種の商品に比較して、抗酸化活性が高い。他に、紅酢は α -グルコシダーゼ阻害を示すことが判明し、紫サツマイモ由来ANとその発酵生成成分が複合的に働くものと考えられている。このように、発酵することでAN本来の機能性に加えて、新たな機能性が付加される場合がある。また、みそは鮮やかな紫色の外観に加えて、良い発酵香、熟成香

を持つためドレッシング、豚みそ、菓子などへの利用も行われている。

2.1.6 アントシアニンの体内吸収

AN類をラットやヒトに経口投与すると、他の配糖体と異なり腸の中で分解されずに吸収され、血中でほぼ完全な形で存在することが明らかにされた。また、アシル化されているYGM-5bなどでもそのままの形で体内吸収され、2時間程度は血中に存在していることが明らかにされている。ちなみに、投与されたYGM類の尿中回収率は赤ワインや赤ブドウアントシアニンと同程度の0.01~0.03%である。

2.2 生体調節機能

紫サツマイモそのもの、抽出色素製剤、加工食品などを用い、数多くの機能性の検討がなされた。その結果、表3のように試験管レベル、実験動物レベル、ヒトボランティア（臨床）レベルで多くの機能性が見出され、多機能な色素素材であることが判明している。

2.2.1 抗酸化活性

YGM類の抗酸化活性（DPPHラジカル消去能）の検討で、アシル化はANの抗酸化活性を増強し、活性はアシル化の度合いに比例することが判明した。特にカテコー

表3 紫サツマイモ色素の主な機能性

試験管レベル	実験動物レベル	臨床レベル
・抗酸化活性 (DPPHラジカル消去活性、スーパーオキシドラジカル消去活性、<i>t</i>-BuOOラジカル消去活性、高ORAC、LDL酸化抑制) ・抗高血圧作用（ACE阻害） ・抗糖尿病活性（AGH阻害） ・抗変異原性 など	・血中抗酸化能上昇 ・血圧上昇抑制 ・血糖値上昇抑制 ・酸化ストレス回避 ・肝機能障害軽減 ・血管弛緩 ・血液流動性改善効果 など	・肝機能改善 ・血圧上昇抑制 ・便秘促進 ・精神機能向上 ・血液流動性改善効果 など

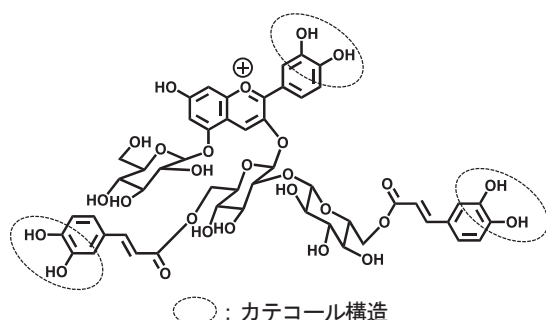


図4 抗酸化性の高いYGM-1b

ル（ベンゼン環の隣合った位置にOH基が結合している）構造をもつカフェ酸は活性が高く、同様にB-環にカテコール構造をもつシアニジン型YGM-1～3の抗酸化活性も、ペオニジン型YGM-4～6より高いことが判明した。特に、YGM-1bは分子内にカテコール構造を3つもつため、最強であった（図4）。このように、シアニジン型YGM類とカフェ酸残基の両方とも抗酸化活性を増強することが確認された。

また、YGM濃縮物を経口投与すると、ラット血液中の抗酸化活性は高まった。さらに、飲用により尿の抗酸化活性が上昇していることも、生体内に吸収されても活性は維持されていることを裏付けている。

紫サツマイモ抽出液の抗酸化活性は、肉色が白色、黄色、橙色のイモ抽出液に比べて高かった。紫サツマイモには、ビタミンCやビタミンEに加え、クロロゲン酸類などのカフェ酸誘導体、YGM-5bを主とするアシル化YGM類などの抗酸化性成分が含まれているが、高色価アヤマラサキやムラサキマサリの場合はYGM類の寄与率が高かった。

2.2.2 肝機能障害軽減作用

アヤマラサキから作ったジュースやYGM含有物は、四塩化炭素で誘発される

ラットの急性肝障害を軽減した。

また、肝機能要注意者を対象にし、通常の食事は維持しながら紫サツマイモジュースを毎日1本ずつ44日間飲用してもらうボランティア試験では、飲用を続けていると肝機能改善効果（血清の γ -GTP、GOT（AST）、GPT（ALT）値が次第に正常レベルまで回復する人がいること）が判明した。また、ヒトに対する肝機能改善効果は、ジュースの種類を変えても有効であることが、肝機能異常の境界域にいる健常男性を対象にした市販飲料飲用試験にて確認されている。

2.2.3 血圧上昇抑制作用

高血圧自然発症ラットを用いた試験ではYGM含有物を給餌している期間中は最大血圧が下がった。また、最大血圧が140 mmHg以上の高血圧者を対象にした紫サツマイモジュース連続飲用ボランティア試験では、被験者のうち半数が血圧低下を示すことが明らかにされている。

2.2.4 血液流動性改善効果

ストレス（飲食制限・全身拘束）をかけ、血液流動性の悪い状態になったラットに、紫サツマイモアントシアニン含有物を飲ませると血液流動性が改善（血液サラサラ状態になる）された。その効果は飲用後1時間で発現した。また、ヒトボランティア試験でも、血液流動性の悪い中年男性が紫サツマイモジュースを飲むとその1～2時間後には血液がサラサラになることも確認されている。

2.2.5 血糖値上昇抑制効果

紫サツマイモに含まれているジアシル化アントシアニン類（特に、YGM-3、-4b、-6）は小腸上皮上の α -グルコシダーゼ（マ

ルターゼ) を強力に阻害した。また、YGM-6をマルトースに続けてラットに投与した場合、30分後の血糖値上昇がより抑制されていることが確認された。

これらの結果は、紫サツマイモのアシル化アントシアニンが、体内に吸収されなくとも、小腸内に残存していれば、 α -グルコシダーゼ阻害を介して血糖値上昇を抑制できることを示している。

引用文献

- 1) 大庭理一郎、五十嵐喜治、津久井亜紀夫 編：アントシアニン ―食品の色と健康―、建帛社、東京 (2000)。
- 2) Anderson O. M. and Markham K. R. (ed) : Flavonoids; Chemistry, Biochemistry and Applications., CRC Press, Boca Raton, FL (2006)。
- 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・製品開発への新展開―、建帛社、東京 (2009)。
- 4) 寺原典彦：紫サツマイモアントシアニン色素の構造と性質、特集2 サツマイモ色素利用の現状と将来、いも類振興情報、No.107、pp.20-24 (2011)。
- 5) 武田幸作、齋藤規夫、岩科 司 編著：植物色素フラボノイド、文一総合出版、東京 (2013)。
- 6) 津久井亜紀夫、寺原典彦 編著：アントシアニンと食品 ―アントシアニン含有食品の加工利用特性と機能性―、建帛社、東京 (2015)。