## 4 カロテノイド

農研機構 北海道農業研究センター 畑作物開発利用研究領域 上級研究員

石黒 浩二

#### 4.1 カロテノイドの基礎知識と特徴

カロテノイドは、赤、橙、黄色を呈し、 微生物、藻類、植物、動物に広く分布し、 これまでに750種以上のカロテノイドが報 告されている1)。植物では、光合成色素と して重要な役割を果たしている。動物は、 食餌としてカロテノイドを摂取し、そのま ま、あるいは代謝して利用する。ヒトの血 清中には、主に $\beta$ -カロテン、 $\alpha$ -カロテン、 リコペン、β-クリプトキサンチン、ゼア キサンチン、ルテインが含まれている。 β-カロテン、α-カロテン、β-クリプ トキサンチンなどは体内に吸収されると一 部はビタミンAに変換される<sup>2)</sup>。また、抗 酸化性、抗アレルギー作用、抗動脈硬化作 用、抗糖尿病作用、眼病予防作用など様々 な生理活性も報告されている。さらに近年 では化粧品にも利用されている3)。

カロテノイドは、基本的に炭素数40の基本骨格を持つテトラテルペン色素であり、中央に9個の共役二重結合からなるポリエン鎖とその両端にエンドグループが結合した構造をしている。炭素と水素原子のみで構成されるカロテン類と、酸素原子(水酸基、ケトン基、カルボキシル基など)を持つキサントフィル類に分けられる10。

サツマイモには、塊根の肉色が白、黄白、 黄、橙、紫色等を呈する品種が存在するが、 黄や橙色はカロテノイドによるものである。また、茎葉にもカロテノイドが含まれており、これを活かした利用がなされている。本稿ではこれらのカロテノイドと、黄・橙肉色品種、茎葉利用品種とその利用、および抗酸化作用等について紹介する。

### 4.2 黄および橙色サツマイモのカロテノ イド

## 4.2.1 黄肉色と橙肉色サツマイモ品種と、その特徴

β-カロテンを多く含有する橙肉色の品 種として、鹿児島県で大正時代から「隼人 いも」が栽培され、その肉色から"にんじ んいも"や"かぼちゃいも"とも呼ばれてい た。1985年にアメリカの橙肉色品種「セン テニアル | を利用した交配育種により、「ベ ニハヤト | が育成された。「ベニハヤト | のカロテノイド含量は、「隼人いも」の約 3倍であり、現在も菓子原料として鹿児島 県の一部で栽培されている。1997年には「農 林ジェイレッド」が育成された。乾物率が 低く搾汁率が高い。搾汁率は変色が少なく 臭いも少ないことから、主にジュース用と して利用されている。収量性やセンチュウ 抵抗性にも優れる。1998年に育成された「サ ニーレッド」は、乾物率が橙肉色系では最 も高く、主にパウダー用として利用される。



図1 アヤコマチの塊根と肉色

2003年に育成された「アヤコマチ」は、外観が優れ、食味も良いことから、食用やサラダなどの惣菜として利用される(図1)。2003年に育成された「ハマコマチ」は、橙肉色の干しいも用として利用されている。2009年に育成された「タマアカネ」は、カロテノイドに由来する味や香りが特徴の焼酎や醸造酒として利用されている。

黄肉色の代表的な品種としては、1945年 に育成された「高系14号」と1984年に育成 された「ベニアズマ」が挙げられる。「高 系14号」は、全国各地で広く栽培され、そ の派生系統は"なると金時"、"紅さつま"、 "五郎島金時"、"土佐紅"、"宮崎紅"など のブランド名で知られる。西日本を中心に 食用や加工用として利用されている。「べ ニアズマ は、粉質で甘みが強い良食味品 種として東日本を中心に栽培されている。 「ベニアズマ」の育成後、黄肉色の食用ま たは加工用品種として「ベニオトメ」、「春 こがね」、「タマオトメ」、「べにまさり」、「ク イックスイート」、「べにはるか」、「ひめあ やか」、「あいこまち」などが育成された。 2007年に育成された「べにはるか」は、上 品な甘みがあり、やや粘質で口当たりが良 い良食味品種であり、茨城県、千葉県、鹿 児島県、大分県、熊本県等で急速に普及が広まっている。食用のほか干しいもにも適している。鹿児島県では、種子島地域の在来品種「安納いも」を選抜し、1998年に「安納紅」と「安納こがね」を品種登録した。しっとりした食感と甘さが特徴で人気がある。

## 4.2.2 黄肉色と橙肉色サツマイモのカロテノイド含量と組成

橙肉色サツマイモに含まれるカロテノイ ドは、その大部分がβ-カロテンであり、 その含量の品種間差について多くの報告が ある。一方、黄肉色サツマイモは、日本で は一般的であるにも関わらず、黄色を呈す る色素成分については明らかではなかっ た。そこで、我々は、まず黄肉色サツマイ モ「べにまさり」に含まれる色素成分は、 7つの既知カロテノイド(*B*-カロテン、 β-カロテン5.8-エポキシド、β-カロテ ン5.8:5'8'-ジエポキシド、β-クリプトキ サンチン5'.8'-エポキシド、β-クリプトキ サンチン5.8:5'8'-ジエポキシド、オーロキ サンチン、ネオクローム)に加えて、4つ の新規カロテノイドであることを見出し た4)。これらの新規カロテノイドは、 (5R,6S,3'R) -5,6-dihydro- $\beta$ , $\beta$ -carotene5,6,3' -triol, (5R, 6S, 5'R, 6'S)-5,6,5',6' -tetrahydro-β,β,-carotene-5,6,5',6'-tetrol, (5R,6S,5'R,8'R)-5',8'-epoxy-5,6,5',8'-tetrahydro-β,β-carotene-5,6-diol, (5R,6S,5'R,8'S)-5',8'-epoxy-5,6,5',8'-tetrahydro-β,β-carotene-5,6-diolと同定 され、それぞれイポメアキサンチンA、B、 C1、C2と名づけられた(図2A)。

次に、黄肉色および橙肉色サツマイモの 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)に よる分析条件を確立し、黄肉色8品種およ

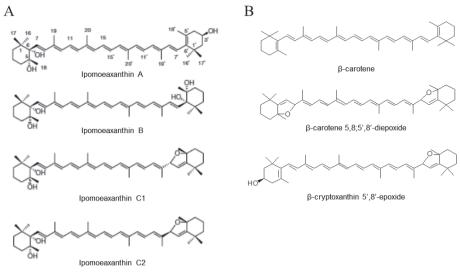


図2 サツマイモに含まれる新規カロテノイド(A)と含有量が多いカロテノイド(B)

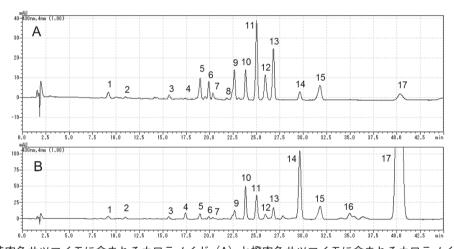


図3 黄肉色サツマイモに含まれるカロテノイド(A)と橙肉色サツマイモに含まれるカロテノイド(B). ピーク 1、未知成分:2、未知成分:3、イポメアキサンチンA:4、未知成分:5、未知成分:6、イポメアキサンチンC1:7、イポメアキサンチンC2:8、 $\beta$ -クリプトキサンチン 5.8.5'.8'-ジエポキシド:9、 $\beta$ -クリプトキサンチン 5.8-エポキシド:10、未知成分:11、 $\beta$ -カロテン 5.8.5'.8'-ジエポキシド(シス異性体):12 and 13、 $\beta$ -カロテン 5.8.5'.8'-ジエポキシド(ジアステレオマー):14、未知成分:15、 $\beta$ -カロテン 5.8-エポキシド:16、未知成分:17、 $\beta$ -カロテン

び橙肉色 4 品種のカロテノイド組成と含量を評価した $^{5)}$ 。上記の成分に未知の成分を加えた17種のカロテノイドについて分析したところ、黄肉色サツマイモと橙肉色サツマイモのカロテノイド成分はほぼ共通であり、その成分割合と総含量が大きく異なることが明らかとなった(図3)。黄肉色サツマイモのカロテノイドの主成分は、 $\beta$ -

カロテン5,8;5'8'-ジェポキシド(約32-51%)、 $\beta$ -クリプトキサンチン5',8'-エポキシド(約11-30%)であった(図2B)。一方、 橙肉色サツマイモは $\beta$ -カロテンが主成分であり、約80-92%を占めた。総カロテノイド含量は、黄肉色サツマイモが0.5-1.5 mg/100g 生鮮重、橙肉色サツマイモが4.3-13.3 mg/100g 生鮮重であった(表1)。

表 1 黄および橙肉色サツマイモの総カロテノイド 含量 (mg/100g 生鮮重)

品種·系統名	肉色"	平均 <sup>b</sup>	標準偏差(n=5)	
べにはるか	黄白	0.5	0.1	a <sup>c</sup>
高系14号	黄白	0.7	0.1	ab
九州138号	黄白	8.0	0.1	bc
九系280	淡黄	1.0	0.1	bcd
べにまさり	淡黄	1.1	0.1	cd
九州149号	淡黄	1.2	0.1	d
九州121号	黄	1.2	0.1	d
タマオトメ	黄	1.5	0.1	е
ジェイレッド	橙	4.3	0.3	
ベニハヤト	橙	7.6	1.4	
ハマコマチ	橙	12.1	6.0	
サニーレッド	橙	13.3	1.4	

<sup>&</sup>quot; 目視による評価。  $^b$  カロテノイドの吸光係数E = 2500 ( $\lambda$  max) により計算。  $^c$  英異文字間で有意差あり(p<0.01, Tukey の多重比較検定)。

カロテノイドの生合成経路では、 $\beta$ -クリプトキサンチンは $\beta$ -カロテンの一方の $\beta$ 環に水酸基が結合することによって生成する。 $\beta$ -カロテンの生成と $\beta$ -カロテンのエポキシ化および $\beta$ -クリプトキサンチンへの代謝さらにはそのエポキシ化のバランスにより橙色あるいは黄色の色調を呈すると思われる。つまり、 $\beta$ -カロテンを多く蓄積するものは橙肉色、 $\beta$ -カロテンの代謝物である $\beta$ -カロテンエポキシドおよび $\beta$ -クリプトキサンチンエポキシドが多く蓄積するものは黄肉色を呈することが示唆された。

### 4.3 サツマイモ「すいおう」葉身部に含 まれるルテイン

サツマイモの茎葉部は、高い栄養価があるが食味が良くないため、一部の地域を除

いてあまり利用されてこなかった。そこで、 栄養価を活かし食味が改善された茎葉利用 品種が開発された。まず、飼料用として「ツ ルセンガン」が1981年に育成された。1996 年に育成された「エレガントサマー」は、 葉柄収量が高く、食味が良く、惣菜の原料 に適する。そして、2004年に育成された「す いおう」は、地上部収量が著しく高く、葉 身および葉柄部の食味が優れる<sup>6)</sup>。ビタミ ン、ミネラルおよびポリフェノール含量が 高く、青汁の原料や菓子素材として利用さ れている。

サツマイモの葉身部には、 $\beta$  - カロテンやルテインが豊富に含まれる(図4)。ルテインとはカロテノイドのキサントフィルの一種であり、野菜や果物に含まれている黄色~橙色の色素成分である。ルテインはヒトの体内において水晶体や網膜黄斑部などに存在し、活性酸素を誘発する青色光のフィルターとして働くとともに、生成した活性酸素を消去すると考えられている $^{7}$ )。欧米における疫学調査や介入試験において、ルテインの摂取は黄斑変性症や白内障などの眼病疾患予防に有効とされている $^{8-11}$ )。また、ルテインは心疾患予防 $^{12}$ や皮膚の紫外線保護 $^{13}$ にも効果があるとされる。

「すいおう」の葉身に含まれるルテイン 含量は平均36.8 mg/100g 新鮮重であり、 サツマイモと同じヒルガオ科のエンサイ

図4 サツマイモ茎葉に含まれるルテイン

	ルテイン含量 (mg/100 g)		
	平均値(中央値)	最小值-最大值	
すいおう			
葉身	36.8 (37.7)	31.5-42.6	
茎	1.8 (2.2)	0.6-3.0	
葉柄	1.6 (2.0)	0.4-2.8	
エンサイ	11.9 (12.4)	8.5-14.5	
ケール1	(21.9)	14.7-39.6	
ホウレンソウ <sup>1</sup>	(10.2)	4.4-15.9	
ブロッコリー1	(1.9)	1.8-2.1	
レタス1	(1.8)	-	
グリーンピース1	(1.7)	1.1-2.4	

表2 サツマイモ「すいおう」茎葉部のルテイン含量

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Mangels et al.<sup>18)</sup>から引用

_			
-	ピーク No.	カロテノイド	IC <sub>50</sub> (μM)
	3	イポメアキサンチン A	6.7
	6,7	イポメアキサンチン C1 + C2	8.6
	9	β - クリプトキサンチン 5,8-エポキシド	17.8
	11	β-カロテン 5,8;5',8'-ジエポキシド (cis)	9.8
	12,13	β - カロテン 5,8;5',8' - ジエポキシド	10.2
	17	β-カロテン	6.6

表3 サツマイモカロテノイドのABTS ラジカル消去活性

(空芯菜) (11.9 mg/100g) や、ケール (21.9 mg/100g) や ホ ウ レ ン ソ ウ (10.2 mg/100g) など他の野菜を上回る (表2)。これまで報告されている野菜、果物の中で最も高含量の範疇に属すると思われる。

# 4.4 橙・黄肉色サツマイモおよびサツマイモカロテノイドの抗酸化性

カロテノイドは脂溶性の抗酸化成分として、動物の生体膜などにおいて活性酸素を除去する役割をしている。沖ら $^{14}$ は、橙肉色および黄肉色サツマイモの抗酸化性(ABTSラジカル消去活性)を評価した。その結果、 $\beta$ -カロテンを多く含有する橙肉色サツマイモでは、ラジカル消去活性に対する $\beta$ -カロテンの寄与率は50%以上で

あるあることを明らかにした。一方、黄肉色サツマイモでは、 $\beta$ -カロテンの寄与率は低く、他の脂溶性抗酸化成分の存在が示唆された。

我々は、黄肉色および橙肉色サツマイモに含まれるカロテノイド成分のABTSラジカル消去活性を評価した $^{5)}$ 。その結果、イポメアキサンチンAは $\beta$ -カロテンとほぼ同じ活性を示し、黄肉色サツマイモに多く含まれる $\beta$ -カロテン 5,8:5'8'-ジエポキシドや $\beta$ -クリプトキサンチン 5,8-エポキシドは $\beta$ -カロテンより弱い活性を示した(表3)。これらのカロテノイドが生体内でどのように代謝され、抗酸化活性を示すかについては今後の課題である。

#### 4.5 今後の展開

黄~赤色を呈する色調は食欲をそそり、 食卓を彩る。ここ20~30年の間に多くの黄 および橙肉色サツマイモが育成され、惣菜、 ジュース、菓子類、焼酎など幅広く利用さ れるようになった。今後はさらにカロテノ イドを多く含有する品種が育成され、塊根 あるいは茎葉の機能性効果が検証されるこ とを期待したい。橙肉色サツマイモは、ア メリカ合衆国では一般的に利用されている が、アフリカやアジアの貧困地域でも導入 が進められている。これらの地域では、深 刻なビタミンA欠乏症で、多くの子供や 妊産婦が苦しんでいる。高畑ら<sup>15)</sup>は代表的 な橙肉色サツマイモのレチノール当量活性 は、平均2.8 mg/100gであり、ニンジンの 値(1.2-2.3 mg/100g)と遜色ないことを 報告しており、ビタミンA欠乏症の克服 に貢献できる可能性がある。実際、橙肉色 サツマイモを摂取したケニアやインドネシ アの子供や妊婦では血清中レチノール量が 増加した<sup>16、17)</sup>。アフリカ諸国では、橙肉色 サツマイモ粉末を添加したパン、クッキー、 ジュース、チップス等を作製し、ビタミン A摂取量を増やす取り組みが行われてい る。サツマイモはカロテノイドだけではな く、適切なカロリー、ビタミン、ミネラル 等を摂取できるため、これらの地域におい て理想的な食品である。今後も我が国や世 界中で、カロテノイド含有サツマイモがさ らに利用されることが望まれる。

#### 引用文献

1) 眞岡孝至(2012) 天然カロテノイドの 分析と構造研究. オレオサイエンス、 12(10): 485-494.

- 2) 高市真一(2012) カロテノイドとヒト. 日医大医会誌、8(4):264-267.
- 3) 宮下和夫 監修 (2009) カロテノイド の科学と最新応用技術、シーエムシー 出版
- 4) Maoka, T., Akimoto, N., Ishiguro, K., Yoshinaga, M., and Yoshimoto, M. (2007) Carotenoids with a 5,6-di-hydro-5,6-dihydroxy-C-end group, from yellow sweet potato "Benimasari", *Ipomoea batatas* LAM. Phytochemistry 68: 1740-1745.
- 5) Ishiguro, K., Yoshinaga, M., Kai, Y., Maoka, T., and Yoshimoto, M. (2010) Composition, content and antioxidative activity of the carotenoids in yellow-fleshed sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.). Breeding Science 60:324-329.
- 6) Ishiguro, K., Toyama, J., Islam, M.S., Yoshimoto, M., Kumagai, T., Kai, Y., Nakazawa, Y. and Yamakawa, O. (2004) Suioh, a new sweetpotato cultivar for utilization in vegetable greens. Acta Horticulturae. 637: 339-345.
- 7) Alves-Rodrigues, A. and Shao, A. 2004. The science behind lutein. Toxicology Letters 150: 57-83.
- 8) Seddon, J.M., Ajani, U.A., Sperduto, R.D., Hiller, R., Blair, N., Burton, T.C., Farber, M.D., Gragoudas, E.S., Haller, J., Miller, D.T., Yannuzzi, L.A. and Willett, W. 1994. Dietary Carotenoids, vitamins A, C, and E, and advanced age-related macular degeneration.

- Eye Disease Case-Control Study Group. Jam. 272: 1413-1420.
- 9) Gale, C.R., Hall, N.F., Phillips, D.I. and Martyn, C.N. 2001. Plasma antioxidant vitamins and carotenoids and age-related cataract. Ophthalmology 108: 1992-1998.
- 10) Massacesi, A.L., Faletra, R., Gerosa, F., Staurenghi, G. and Orzalesi, N. 2001. The effect of oral supplementation of macular carotenoids (lutein and zeaxanthin) on the prevention of age-related macular degeneration: a 18 months of follow up study. Assoc. Res. Vision Ophthalmol. 42: S234.
- 11) Olmedilla, B., Granado, R., Blanco, I. and Vaquero, M. 2003. Lutein, but not alpha-tocopherol, supplementation improves visual function in patients with age-related cataracts: a 2-year double-blind, placebo-controlled pilot study. Nutrition 19: 21-24.
- 12) Mares-Perlman, J.A., Millen, A.E., Ficek, T.L. and Hankinson, S.E. 2002. The body of evidence to support a protective role for lutein and zeaxanthin in delaying chronic disease. Overview J. Nutr. 132: 518S-524S.
- 13) Stahl, W., Heinrich, U., Jungmann, H., Sies, H. and Tronnier, H. 2000. Carotenoids and carotenoids plus Vitamin E protect against ultraviolet light-induced erythema in humans. Am. J. Clin. Nutr. 71: 795-798.

- 14) Oki, T., Nagai, S., Yoshinaga, M., Nishiba, Y., and Suda, I. (2006) Contribution of b-carotene to radical scavenging capacity varies among orange-fleshed sweet potato cultivars. Food Science and Technology Research 12:156-160.
- 15) Takahata, Y., Noda, T. & Nagata, T. (1993) HPLC determination of b-carotene content of sweet potato cultivars and its relationship with color values. Japanese Journal of Breeding, 43:421-427.
- 16) Hagenimana, V., Oyunga, M. A., Low, I., Njoroge, S. M., Gichuki, S. T., & Kabira, J. (1999). The effects of women farmer's adoption of orange-fleshed sweet potatoes: Raising vitamin A intake in Kenya. Washington, DC: International Center for Research on Women. June 1999. Research Report Series 3.
- 17) Jalal, F., Nesheim, M. C., Agus, Z., Sanjur, D., & Habicht, J. P. (1998). Serum retinol concentrations in children are affected by food sources of betacarotene, fat intake, and anthelmintic drug treatment. American Journal of Clinical Nutrition, 68 (3), 623–629.
- 18) Mangels, A.R., Holden, J.M., Breecher, G.R., Forman, M.R. and Lanza, E. 1993. Carotenoid content of fruits and vegetables: An evaluation of analytic data. J. Am. Diet. Assoc. 93: 284-296.