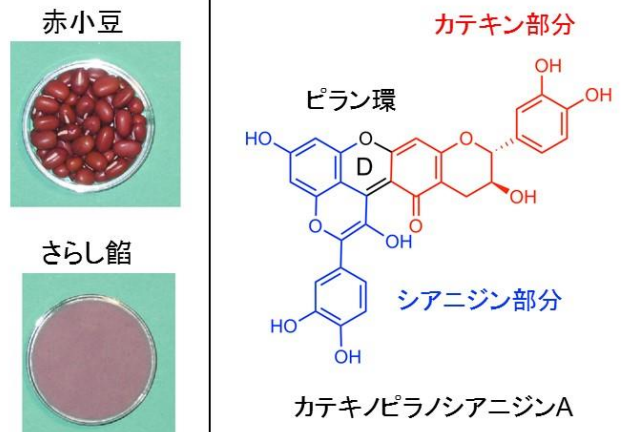


◆ 小豆種皮に新規の紫色色素を見出す



赤小豆の種皮に新規の色素を発見！ ～餡の紫色はアントシアニンではない～

名古屋大学大学院情報学研究科の吉田 久美 教授らの研究グループは、弘前大学、名城大学との共同研究で、赤小豆の種皮から純粋な色素を取り出し、その構造決定に、世界で初めて成功しました。これは、花や果実の色素としてよく知られているアントシアニン^{注1)}とは異なる新規物質で、この色素が餡の紫色を担うこともわかりました。赤小豆の色素は、1930年代から研究されてきましたが、これまで色素の構造は不明でした。しかも、今もなお、種皮の色素はアントシアニンであると誤解されています。しかし、実は種皮にはアントシアニンはほとんど含まれていません。そのため、我々は、今回、赤小豆から2種類の紫色色素を取り出して分子構造を明らかにしました。それはカテキン^{注2)}とシアニジン^{注3)}が縮環した新規物質であることが判明し、カテキノピラノシアニジン^{注4)}A,Bと命名されました。この色素は水にはほとんど溶けず、強酸性(pH1)から中性(pH5)で美しい紫色を呈します。また、色素溶液は室内光のような弱い光でも分解されますが、暗い所では安定で分解されません。さらに、赤小豆から調製した餡にもこの紫色色素が含まれることがわかり、餡の紫色はこの色素によることが証明されました。

小豆を煮る時、通常は渋切りを行います。これにより、水溶性で茶褐色のタンニンが除去されます。この間に色素が餡粒子^{注5)}に吸着して、無色だった餡粒子は紫色に着色されます。この製餡工程の合理性も色素の化学的性質から理解できます。今後は、高級な紫色餡を得る方法や小豆の新品種の育種への応用が期待できます。

この研究成果は、平成31年2月6日付(日本時間19時) Scientific Reports に掲載されました。

【ポイント】

- ✓ 赤小豆の種皮の色素は、これまで化学構造が不明な上、アントシアニンであると誤解されていましたが、アントシアニンはほとんど含まれていません。
- ✓ 赤小豆の種皮から 2 種類の色素（カテキノピラノシアニジン A、B）を取り出し、立体配置を含めて完全な構造を決定しました。それはカテキンとシアニジンが縮環した新規骨格を持つ分子であることが判明しました。
- ✓ 色素は水に不溶で、酸性～中性域で美しい紫色を呈することと、餡の紫色を担うことも明らかになりました。
- ✓ 高級な紫色の餡を作り出す方法や小豆の育種への応用が期待できます。

【研究背景と内容】

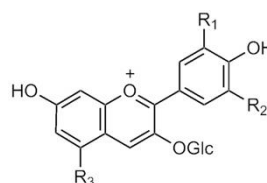
赤小豆は、赤飯や餡の原料として使われ、日本では祭事や祝い事とも深い関わりを持ち、文化的にも農業上でも特別な地位を占める豆です。種皮色素の研究の歴史も古く、1934 年に理化学研究所の黒田チカ^{注 6)}らが水不溶の色素と褐色のタンニンから成ると報告しています。しかし、その後も研究が多数なされてきたものの、種皮色素の化学構造やその性質も全く明らかになっていませんでした。その上、小豆の色は金時豆の色とも似ていることから（図 1）、その色素の基は金時豆にも含まれているアントシアニンであると未だに誤解されています。

我々は、20 年以上前から、小豆種皮の色素に興味を持ち研究を行ってきました。1996 年に、様々な赤色、紫色、黒色の豆種皮の色素を取り出して、構造と含有量を網羅的に調べました。金時豆や黒大豆の種皮にはアントシアニンが多量に含まれ、1g の種皮あたり 3～15 mg も取り出すことができるのに対して、小豆では 0.0003 mg しかアントシアニンは含まれておらず、種皮の色はアントシアニンによるものでは無いと結論付けました（図 2）。その後も研究を続け、この度、2 種類の種皮色素を取り出し、化学構造を決定しました。いずれも、カテキンとシアニジンが縮環した新規物質で、カテキノピラノシアニジン A 及び B と命名しました。

2 種類の紫色色素の存在は、2001 年には分かっていたのですが、それを純粋に取り出すにあたっては、種皮に多量に含まれるプロシアニジン^{注 7)}を主体とする目的物以外の不純物の除去と、色素自体が不安定で光が当たると分解されて退色するために、難航



図1 種皮にアントシアニンを持つ豆類(上)と小豆(下)



発色団	R ₁	R ₂	R ₃	含有量 mg/g 乾燥種皮
キントキマメ ベラルゴニジン	H	H	H	3.6
クロダイズ シアニジン	OH	H	H	15.3
ハナマメ デルフィニジン	OH	OH	H	2.2
アズキ シアニジン	OH	H	Glc	0.0003

図2 豆種皮のアントシアニンの構造と含有量

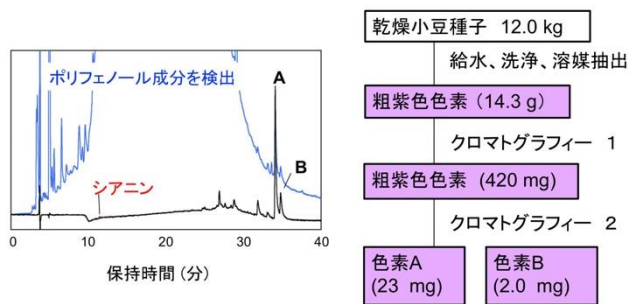


図3 抽出液の分析結果(左)と紫色色素の単離精製(右)

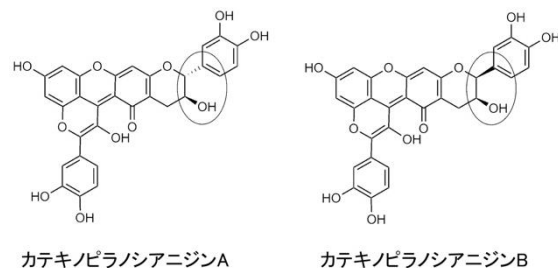


図4 紫色色素の構造

しました(図3)。さらに、機器分析を主体とする解析だけでは4級炭素が多すぎるため完全に構造を決定することが不可能で、分解反応と誘導體化、さらには、コンピュータを用いた計算化学的手法が必須であったため、かなりの時間を要しました。カテキノピラノシアニジンAとBの違いは、カテキン部分の立体構造の違いによります(図4)。分解する理由としては、色素が光を吸収して生じたラジカル^{注8)}が酸素と反応して、一酸化炭素が脱離するものと推測されます。

カテキノピラノシアニジンA、Bは、アントシアニンとは全く異なる性質を示します。例えば、アントシアニンは酸性で赤色、中性で紫色、塩基性で青色と変化しますが、カテキノピラノシアニジンはいずれの条件でも紫色です(図5)。また、アントシアニンは水溶性色素ですが、カテキノピラノシアニジンは水には全く溶けません。その上、金時豆や黒大豆のアントシアニンは、構造が単純で、中性では不安定で数分以内に退色しますが、カテキノピラノシアニジンは暗所であれば数日間安定に色を保ちます(図5)。



図5 カテキノピラノシアニジン(左)とアントシアニン(右)のpHによる色の違いと安定性

小豆の主要な用途は餡への加工で、様々な和菓子やあんぱんなどに使われます。赤色の小豆を炊くと、なぜ紫色の餡になるのか、また、最高級の餡は、紫色をもって良しとされていますが、どうしたら、その紫色を出せるのかが、これまで科学的には不明でした。赤小豆から調製した紫色の生餡を抽出すると、カテキノピラノシアニジンが含まれることがわかり、餡の色はこの色素によることが証明されました。この色素の性質は、さらし餡^{注9)}の加工工程を考えると、実に合理的であると理解できます。すなわち、小豆を煮てから洗切りをすることにより、褐変する水溶性成分のポリフェノール

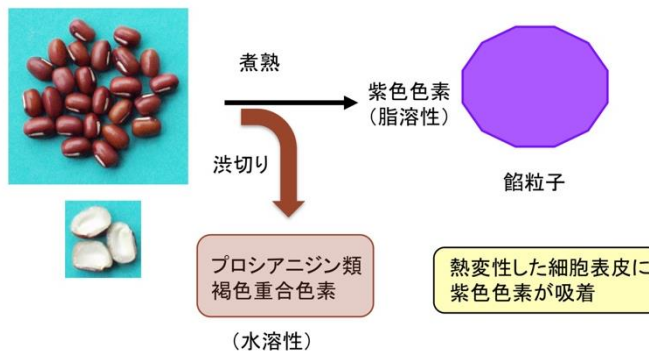


図6 さらに餡が紫色になる仕組み

ル類が除去されます。一方、カテキノピラノシアニジンは水に溶けないので、その間に、無色の子実体細胞からなる餡粒子に結合するものと考えられます。これによって、餡は紫色になります（図6）。

【成果の意義】

日本人にとっても馴染みの深い「小豆」の種皮の色素の構造が化学的に明らかになり、アントシアニンではなく、カテキンとシアニジンがピラン環^{注10)}で縮合した新規分子であると解明できたことです。

今後は、品種による紫色色素の含有量の分析や小豆の違いによる餡の色の違いの研究に応用が可能で、色素を指標とする新しい育種方法も可能となるものと期待しています。小豆をどう炊いたら高級な紫色の餡となるのか、これまで職人の技と勘に頼ってきた製餡加工を科学的に解明するきっかけになると考えています。

【用語説明】

- 1) アントシアニン：植物色素で主に花、葉、果実などの赤から紫、青色を示す色素の総称です。アントシアニンと呼ばれる発色団に1つ以上の糖が結合したものをアントシアニンと言います。
- 2) カテキン：フラバン 3-オール構造を持つ分子の総称です。植物成分で、無色の物質です。茶カテキンは、フラバン 3-オールにさらに没食子酸がエステル結合しています。
- 3) シアニジン：アントシアニンの発色団には主に6種類が知られていますが、その内の一つです。黒大豆の種皮色素は、シアニジンにグルコースが1つ結合した構造を持つアントシアニンです。
- 4) カテキノピラノシアニジン：分子内にカテキン部分とシアニジン部分が存在し、この二つがピラン環（酸素原子を1つ含む6員環のこと）を作って縮合した分子であるのでこう命名しました。
- 5) 餡粒子：小豆の子実体細胞は、煮熟すると細胞一つ一つがバラバラになります。この時、細胞壁と細胞膜、及び細胞膜に埋め込まれたタンパク質は熱変性し、細胞内部にはこれは α 化したデンプンが含まれます。小豆餡の餡粒子はおよそ100マイクロメートルの球状をしています。これが、こし餡が少しざらついた食感を持つ理由です。
- 6) 黒田チカ：理化学研究所の最初の女性研究員で、後にお茶の水女子大学の教授に就任しました。黒豆、紫蘇、紅花など多数の植物色素の研究を行っています。
- 7) プロシアニジン：カテキンの重合体の総称です。小豆種皮以外にも、未熟なリンゴ種子、ブドウ種子他に含まれています。重合度や単体の構造も植物種によってまちまちです。小豆に含まれるプロシアニジンは、エピカテキンを末端にして、カテキンが重合した構造をもちます。プロシアニジン自体は無色の分子ですが、酸化されやすく、そうすると黄色から茶褐色となります。
- 8) ラジカル：不対電子を持つ、反応性の極めて高い化学種の総称です。光照射によって生じることがよく知られています。また酸素分子自体もビラジカル（ラジカルを二つ

持つ)として存在することが一般的で、ラジカル同士の反応は極めて早く起きるので、この分解反応もこうして開始するものと考えています。

9)さらし餡：食べる餡にはこし餡とつぶ餡がありますが、さらし餡は、こし餡の砂糖を加える前のものを言います。小豆を給水後煮熟し、つぶします。その後、皮を取り除き、裏ごしします。目を通ったもの(餡粒子)だけを水に何度かさらして洗って圧縮脱水したものがさらし餡(生餡)です。

10)ピラン環：酸素を含んだ6員環、本色素ではカテキンとシアニジンとの結合部分がこの構造を持ちます。

【論文情報】

雑誌名：Scientific Reports

論文タイトル：Structure of two purple pigments, catechiopyranocyanidins A and B from the seed-coat of the small red bean, *Vigna angularis*

(赤小豆種皮から取り出した2種類の紫色色素、カテキノピラノシアニジン A 及び B の構造)

著者：Kumi Yoshida, Nobukazu Nagai, Yoshiki Ichikawa, Miki Goto, Kohei Kazuma, Kin-ichi Oyama, Kazushi Koga, Masaru Hashimoto, Satoru Iuchi, Yoshiaki Takaya and Tadao Kondo

DOI: [10.1038/s41598-018-37641-0](https://doi.org/10.1038/s41598-018-37641-0)