

国内産の赤小豆に含まれる微量色素の単離と構造

[研究代表者] 吉田久美 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 岡田茂満 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

小豆の主要な用途は和菓子用の餡の製造である。その色は、紫色がよしとされ、高級な和菓子の餡には、それぞれの製餡加工の際の鍋の素材、水、炊く温度、渋切の方法や回数など様々なノウハウがある。研究代表者らは、赤小豆にアントシアニンがほとんど含まれないこと、および、種皮に糖を含まず、強酸性でも紫色を示すカテキノピラノシアニジン A、B が含まれ、これがさらし餡の餡粒子に移行・吸着して餡が紫色になることをすでに明らかにした。さらに、小豆種皮に含まれるカテキノピラノシアニジン A、B の定量法を確立し、各種の小豆の含有量の提要进行を行った。

本研究では、カテキノピラノシアニジン A、B 以外の微量紫色色素の単離と構造解明を実施した。A1、A2 の二種類の紫色色素を単離した。それぞれについて、種々の機器分析を実施して、種々の小豆、ササゲおよび十勝農業試験場が保有する金時豆に含まれる紫色色素含有量を分析し比較した。その結果、A1 は cpcA の D 環が開いた構造とわかった。A2 は、cpcA と縮環位置の異なる構造異性体と決定した。A1 は cpcA の D 環が開いた構造とわかった。いずれもカテキノピラノシアニジン A、B と比較して不安定で、餡から色素を抽出したところ、その含有量は乾豆と比較して低かった。

研究分野：天然物有機化学

キーワード：赤小豆、さらし餡、カテキノピラノシアニジン A、B

1. 研究開始当初の背景

小豆の主要な用途は和菓子用の餡の製造である。その色は、紫色がよしとされ、高級な和菓子の餡には、それぞれの製餡加工の際の鍋の素材、水、炊く温度、渋切の方法や回数など様々なノウハウがある。研究代表者らは、赤小豆にアントシアニンがほとんど含まれないこと、および、種皮に糖を含まず、強酸性でも紫色を示すカテキノピラノシアニジン A、B (cpcA、cpcB) が含まれ、これがさらし餡の餡粒子に移行・吸着して餡が紫色になることをすでに明らかにした。

2. 研究の目的

申請者らが長年紫色色素の単離に用いてきたエリモシヨウズは、抽出液を HPLC で分析すると cpcA、B 以外に二つの紫色のピークが認められる。この A1、A2 が、餡色に影響を及ぼすかどうかを明らかにする目的で、単離と構造解明を行った。

3. 研究の方法

(1) 赤小豆 (品種エリモシヨウズ、10Kg) を用いて、これまでのカテキノピラノシアニジン A、B の単離と同様の方法で、吸水後の小豆を凍結し、酢酸エチルで抽出した。抽出液を濃縮後、水と分配し、酢酸エチル相をゲル濾過カラ

ムクロマトグラフィーで分画した。紫色画分を取り、これを分取逆相 HPLC を繰り返して精製した。A1 を 1.5 mg、A2 を 4.8 mg 単離した。併せて、cpcA、B を単離した。ただし、A1、A2 は cpcA、B と比較して、極めて酸に不安定で、トリフルオロ酢酸を含む酸性溶液のまま濃縮すると速やかに分解することがわかった。そこで、酸性条件下で単離した画分は、水で希釈してアンバーライト XAD-7 ゲルに吸着させて、水洗してからアセトニトリル水溶液で溶出する方法で中和し、その後濃縮することが必要であった。

(2) 赤小豆（品種エリモシヨウズ）を用いて通常の方法で製餡して得たさらし餡に含まれる cpcA、B および A1、A2 の含有量を、著者らが確立した餡からの紫色色素の抽出および HPLC による分析法で定量した。

4. 研究成果

高分解能質量分析により、A2 の分子式は cpcA、B と同じ $C_{30}H_{20}O_{11}$ とわかった。A1 の分子式は $C_{30}H_{22}O_{12}$ と決定し、cpcA が水付加により開環した構造と推定した(図 1)。これらは、各種二次元 NMR を測定して解析した。その結果、A2 は、cpcA と縮環位置の異なる構造異性体と決定した(図 1)。A1 は cpcA の D 環が開いた構造とわかった。いずれも、カテキン部分の立体は cpcA と決定した(図 1)。A1、A2 の溶液の色は、cpcA、B よりも赤味を帯びているが、酸にも非常に不安定で容易に分解されることや、これまでのエリモシヨウズを製餡加工したさらし餡の分析では、A1、A2 がほとんど検出されないことから、製餡の際の加熱により分解しているものと推測され、餡色には影響しない成分と考えられる。

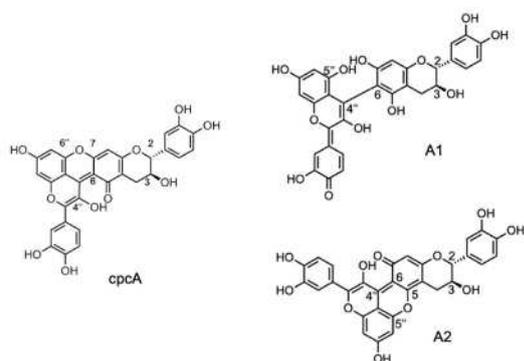


図 1. cpcA および A1、A2 の構造の比較.

成と、これから製造したさらし餡に含まれる紫色色素の組成を比較したところ、A1、A2 の量が減少していることがわかった。A1、A2 は化学的に不安定なため、製餡加工中に分解が進み、餡には残存しないことが推測された。

5. 本研究に関する発表

(1) 吉峰瑞喜、萩原星児、近藤忠雄、尾山公一、高谷芳明、吉田久美、“赤アズキ種皮に含まれる微量紫色色素の単離と構造解析” 日本農芸化学会 2023 年度大会、2023 年

また、同じ品種の赤小豆の乾豆に含まれる紫色色素の組