

アントシアニンについて

はじめに

植物由来の成分として「ポリフェノール」という言葉は既に多くの方が知るようになりました。ポリフェノールの中で、イソフラボン、カテキンと並ぶ代表的な成分にアントシアニンがあります。アントシアニンは植物性色素で、特定の条件下で様々な色彩を放ちます。そのため、着色を目的として古くから利用されてきました。また「絶対に育成出来ない。」と言われていた青いバラが開発出来たのも、アントシアニンの色素の特長を生かした成果とされています。最近ではサプリメントにも配合されるなど、その機能性にも注目が集まっています。今回は、アントシアニンの種類、性質や分析法などについてご紹介します。

アントシアニンの種類・性質

アントシアニンはアグリコンであるアントシアニジンに糖が結合した配糖体の総称です。アントシアニジンには6種(デルフィニジン, シアニジン, マルビジン, ペオニジン, ペチュニジン及びペラルゴニジン)が主に知られています。植物中では大部分が配糖体(アントシアニン)として存在します。結合糖の種類はグルコース, ガラクトース, アラビノース, ラムノース, キシロースなどの単糖類が中心で、二糖類, 三糖類の場合もあります。また, アシル化アントシアニンは糖部に1個以上の有機酸がエステル結合したものです。有機酸の種類は脂肪族有機酸(酢酸, マロン酸など)と芳香族有機酸(*p*-クマル酸, カフェイン酸, フェルラ酸など)に分けられます。アシル化アントシアニンは安定性や機能性が高いため, 最近注目されてきています。

続いてアントシアニンが多く含まれる代表的な植物を紹介します。

①ビルベリー

ツツジ科スノキ属の小果樹で、北欧の低地に生育しています。果実は濃紫色で15種のアントシアニン(次頁表参照)が多く含まれています。知名度の高いブルーベリーよりもアントシアニン含量が高く、健康食品の素材として広く用いられています。

②カシス

ユキノシタ科の小灌木で、ヨーロッパからアジアにかけての寒冷地に広く生育しています。カシスにはビルベリーには含まれない2種のルチノース配糖体(デルフィニジン-3-ルチノシド, シアニジン-3-ルチノシド)が含まれます。これら2種が全体の8割を占めることが特徴的です。

③黒大豆

大豆の一種で種皮の黒いことが特徴です。その種皮にはシアニジン-3-グルコシドが含まれ、全体の9割を占めます。

④紫イモ

文字通り紫色のサツマイモです。山川紫, Yamagawa murasaki と名付けられ, アシル化アントシアニンを多く含むことが特徴です。アシル化アントシアニンは加熱や光に対して, アントシアニンよりも高い安定性を有するといわれています。

現在は上記植物以外にも500種類以上のアントシアニンが発見されています。

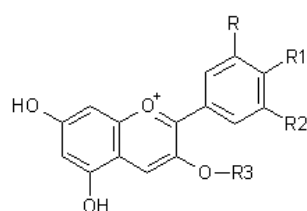


図-1 アントシアニンの基本骨格

表-1 代表的なアントシアニン*及びアントシアニン類

	R	R1	R2	R3
デルフィニジン*	OH	OH	OH	H
デルフィニジン-3-グルコシド	OH	OH	OH	glucose
デルフィニジン-3-ガラクトシド	OH	OH	OH	galactose
デルフィニジン-3-アラビノシド	OH	OH	OH	arabinose
シアニジン*	OH	OH	H	H
シアニジン-3-グルコシド	OH	OH	H	glucose
シアニジン-3-ガラクトシド	OH	OH	H	galactose
シアニジン-3-アラビノシド	OH	OH	H	arabinose
マルビジン*	OCH ₃	OH	OCH ₃	H
マルビジン-3-グルコシド	OCH ₃	OH	OCH ₃	glucose
マルビジン-3-ガラクトシド	OCH ₃	OH	OCH ₃	galactose
マルビジン-3-アラビノシド	OCH ₃	OH	OCH ₃	arabinose
ペオニジン*	OCH ₃	OH	H	H
ペオニジン-3-グルコシド	OCH ₃	OH	H	glucose
ペオニジン-3-ガラクトシド	OCH ₃	OH	H	galactose
ペオニジン-3-アラビノシド	OCH ₃	OH	H	arabinose
ペチュニジン*	OH	OH	OCH ₃	H
ペチュニジン-3-グルコシド	OH	OH	OCH ₃	glucose
ペチュニジン-3-ガラクトシド	OH	OH	OCH ₃	galactose
ペチュニジン-3-アラビノシド	OH	OH	OCH ₃	arabinose

アントシアニンはフラビリウムイオン型の構造を持ち、一般的に酸性下で赤色、中性下で紫色、アルカリ性下で青色を呈します。この色合いを利用して、食品添加物として赤キャベツ色素、シソ色素など多数が認可されています。なお、冒頭で紹介した青いバラの主要色素はアシル化アントシアニンの一種で、デルフィニジン 3-グルコシド-5-カフェオイルグルコシドという成分です。

アントシアニンの生理作用

アントシアニンについては多くの研究によって、その生理作用が解明されつつあります。代表的なものについて、以下にご紹介します。

- ①抗酸化作用
- ②眼精疲労軽減作用，夜間視力改善作用，末梢血流改善作用
- ③体脂肪蓄積抑制作用

上記以外にも様々な生理作用が報告されています。

アントシアニンの分析法

アントシアニンは 500 以上の種類があるため、それらを一括で測定することには限界があります。ここでは、比較的多く用いられている分析法について、幾つかご紹介します。

①比色法(総量)

主にビルベリーに適用される方法です。アントシアニンを酸性下(塩酸-メタノール溶液など)で加熱し加水分解を行い、アントシアニジンの形に変換します。これを分光光度計を用いて測定します。指標としてはビルベリーに含まれる代表的なアントシアニジンであるデルフィニジンを使用します。長所としては簡便に行えること及び分析時間が短いことが挙げられます。短所としては、カテキンの重合物であるプロ(アント)シアニジンを含む検体においては、加水分解の過程でアントシアニジンが生成されるため、過大評価になってしまうということです。一例として、黒大豆はこの傾向が強いので、比色法は適しません。

②HPLC 法(総量)

ビルベリーには、シアニジン-3-グルコシドを指標として、15 種のアントシアニンを測定する方法を用いることができます。この分析は Cassinese らの方法を参考に行っています。本法の長所は、配糖体としての評価が出来ること、アントシアニンの同定が可能となること等が挙げられます。なお、ビルベリー以外の検体についても、含まれるアントシアニンの種類が 15 種のアントシアニンのいずれかであれば、本法で試験をすることが可能です。ブルーベリー、リンゴンベリー、アロニア等がこれに該当します。

③HPLC 法(個別)

指標となる標準品が発売されていれば、個別のアントシアニンを測定することが可能です。例えば、比色法では適切な結果が得られない黒大豆は、シアニジン-3-グルコシドを HPLC 法で測定することが可能です。

①及び②の分析法の特徴を次頁の表にまとめました。

表-2 試験法の特徴

試験法	①比色法(総量)	②HPLC法(総量)
試験対象物質	アントシアニン (デルフィニジン相当量として)	総アントシアニン (15種類のアントシアニン配糖体をシアニジン-3-グルコシド量として。)
試験結果算出法	530 nm 付近の吸光度を持つ物質の量をデルフィニジンの吸光係数を使用し、アントシアニンとして算出する。	15種類個々のアントシアニン量を、塩化シアニジン-3-グルコシドに分子量換算して合計する。
試験操作の概要	塩酸-メタノール溶液で加水分解を行い、生成したアントシアニンをデルフィニジンとして、分光光度計にて測定する。	塩酸-メタノール溶液で振とう、または超音波抽出し、高速液体クロマトグラフにて測定する。 (Cassinese らの方法を参考とした。)

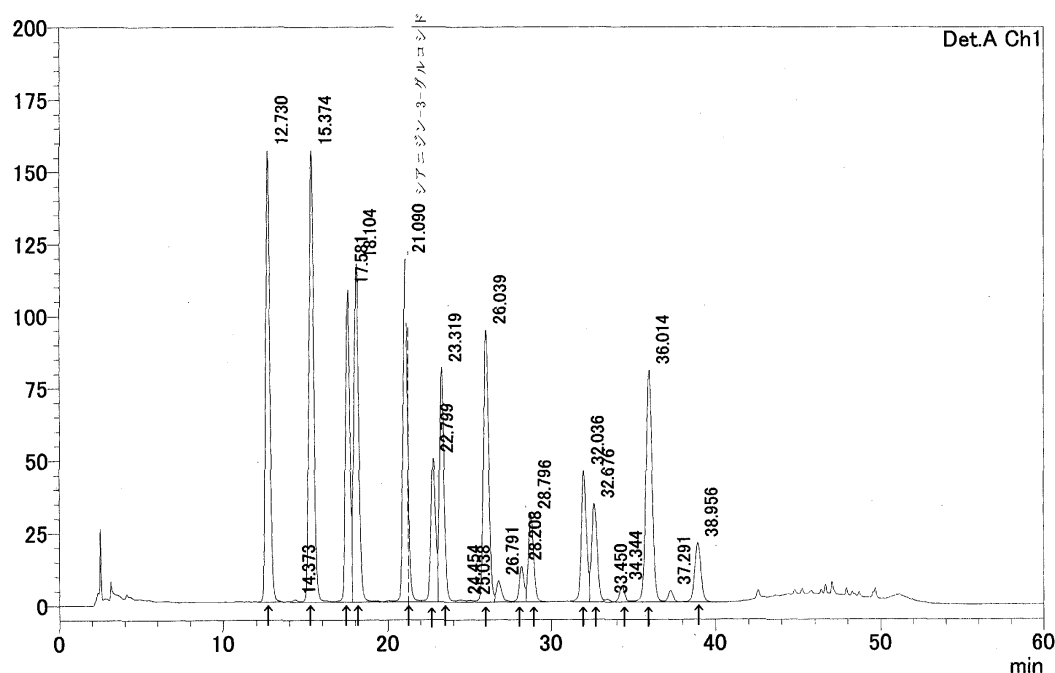


図-2 ビルベリーエキスのクロマトグラム例 (15種のアントシアニン類 (↑の部分))

参考資料

- ・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, 建帛社(2009)
- ・古田隆志, 有井雅幸監修: 植物ポリフェノール含有素材の開発, シーエムシー出版(2007)
- ・Cassinese ら: Journal of AOAC International Vol.90, No.4, 911-919(2007)