紫甘しょに含まれる主要アントシアニンの一斉定量

寺原典彦^{*1§}, 沖 智之^{*2}, 松井利郎^{*3}, 福井敬一^{*4},
杉田浩一^{*4}, 松本 清^{*3}, 須田郁夫^{*2}

^{*1} 南九州大学健康栄養学部食品健康学科

^{*2} 農業・食品産業技術総合研究機構九州沖縄農業研究センター機能性利用研究チーム

^{*3} 九州大学大学院農学研究院生物機能科学部門

^{*4} 宮崎県 JA 食品開発研究所

Simultaneous Determination of Major Anthocyanins in Purple Sweet Potato

Norihiko Terahara^{*1§}, Tomoyuki Oki^{*2}, Toshiro Matsui^{*3}, Keiichi Fukui^{*4}, Koich Sugita^{*4},
Kiyoshi Matsumoto^{*3} and Ikuro Suda^{*2}

^{*1} Department of Food Science for Health, Faculty of Health and Nutrition, Minami-Kyushu University,
5-1-2 Kirishima, Miyazaki 880-0032

^{*2} National Agricultural Research Center for Kyushu Okinawa Region, National Agricultural and Food
Research Organization, 2421 Suya, Goshi, Kumamoto 861-1192

^{*3} Division of Bioscience and Biotechnology, Faculty of Agriculture, Graduate School Kyushu University,
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

^{*4} Miyazaki JA Food Research and Development Inc., 3-2-1 Ikimedai-nishi, Miyazaki 880-0943

A simultaneous determination method using HPLC was carried out to determine the net content of anthocyanins (AN) in purple sweet potatoes (PS) and processed foods made from them. The optimum HPLC conditions, which allowed good separation of the peaks of eight major ANs (named YGM-1a, -1b, -2, -3, -4b, -5a, -5b and -6) in the storage root of PS cultivar Ayamurasaki, were set by employing formic acid as an acidified solvent. Under these conditions, analysis was conducted in 40 min, which is considerably shorter than the time taken in previous experiments. In HPLC analysis of standard pigment YGM-6, the calibration curve showed a good linear correlation between concentration and peak area in the concentration range 10^{-6} – 10^{-3} M, and the detection limit for analysis was less than 11 ng. Moreover, the introduction of a quantitative factor by comparison of a standard YGM-6 peak area with the experimental YGM peak areas simplified the simultaneous determination.

This method was applied to fresh PS, dried PS powder and processed PS-based beverages (a carbonated drink and a fermented vinegar). The total major AN content was 369.1 mg/100 g in raw PS (cv. Ayamurasaki), with YGM-4b present in the largest amount, and peonidin-based ANs making up 81% of total AN levels. The compositions of major ANs in the dried powder, carbonated drink and fermented vinegar were similar to that of raw PS, with the total contents at 196.9 mg/100 g, 118.7 mg/100 g and 15.3 mg/100 g, respectively.

(Received Aug. 7, 2006 ; Accepted Oct. 3, 2006)

Keywords : purple sweet potato, acylated anthocyanins, YGM-6, simultaneous determination

キーワード : 紫甘しょ, アシル化アントシアニン, YGM-6, 一斉定量

近年, 南九州で育種・開発された紫甘しょ, *Ipomoea batatas* L. (PS) 品種「アヤマラサキ」¹⁾や「ムラサキマサリ」の塊根には比較的安定なアシル化アントシアニン色素 (AAN) を高濃度を含むため²⁾, 色素製剤や加工食品などとして広く利用されるようになってきた^{3)~6)}.

PS 塊根中には未同定 (推定構造) も含めて 19 種類以上のアントシアニン (AN : YGM-0~7, 図 1) を含んでおり^{7)~11)}, そのうち 8 種類の AAN (YGM-1a, 1b, -2, -3, -4b, -5a, -5b, -6) が「アヤマラサキ」の主要な AN である (表 1).

PS 粗抽出色素およびその単離 AN は, 単に食品の着色機能 (二次機能)^{12) 13)} だけではなく, 各種の三次機能 (抗酸化活性^{14)~18)}, 抗変異原活性^{19) 20)}, 抗がん活性²¹⁾, アンジオテンシン I 変換酵素阻害活性²²⁾, 血圧降下作用²³⁾, 肝機能改善活性^{24) 25)}, α -グルコシダーゼ阻害活性^{26~28)}, 血糖値上

^{*1} 〒880-0032 宮崎県宮崎市霧島 5-1-2

^{*2} 〒861-1192 熊本県合志市須屋 2421

^{*3} 〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

^{*4} 〒880-0943 宮崎県宮崎市生目台西 3-2-2

[§] 連絡先 (Corresponding author), terahara@nankyudai.ac.jp

表 1 紫甘しょ中の主要アントシアニンの構造、保持時間
および定量係数

YGM	骨 格 ^{*1}	分子量 ^{*2}	保持時間 (分)	定量係数 ^{*3}
シアニン系				
1a	R ₁ =H, R ₂ =HB	1055.92	23.4	0.999±0.003
1b	R ₁ =H, R ₂ =Cf	1097.96	23.0	1.144±0.012
2	R ₁ =H, R ₂ =H	935.82	21.7	1.395±0.020
3	R ₁ =H, R ₂ =Fr	1111.99	25.8	0.990±0.015
ペオニン系				
4b	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =Cf	1111.99	27.0	1.115±0.011
5a	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =HB	1069.95	27.8	1.060±0.013
5b	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =H	949.84	28.4	1.519±0.025
6	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =Fr	1126.02	29.7	1.000±0.002

^{*1} HB: *p*-ヒドロキシ安息香酸, Cf: カフェ酸, Fr: フェルラ酸

^{*2} 分子量はフラビリウムイオンとして表示

^{*3} 定量係数は平均値±標準偏差 (n=5) で表示

昇抑制作用²⁸⁾など)が濃度依存的に増大し, YGM 色素本体が機能性をもつことがわかったことより, 生体調節機能を有する機能性食品素材としても注目されている²⁹⁾。

現在, 「アヤムラサキ」や「ムラサキマサリ」以外にも多くの PS 品種が育成されつつある²⁹⁾。また, それらの PS 塊根を組織培養して色素生産する試みもなされている^{11) 30)}。成分育種の観点から, PS 塊根や葉^{31)~33)}に含まれる AN を定量することは PS の品種選抜のために必要とされている。また PS 加工食品では, AN が熱や光などの加工条件により影響されるため, YGM 類を多様な組成で含むものと考えられ, AN の定量は加工食品の品質管理等に必要である。簡易的には試料抽出液の吸光度を AN に特異的な 520 nm 付近の波長で測定することにより総量として定量できるが, 多様な AN 類を含有する PS などでの分別定量には不向きである。そのため, HPLC により PS の AN 分析が行われているが, 標準の YGM が入手困難なため, 換算濃度や相対濃度でしか報告されておらず, 信頼性に欠けるのが現状である^{13) 29)~32) 34) 38) 39)}。

他方, 12 種類存在する大豆イソフラボン³⁵⁾の一斉分析では, 標準物質としてアグリコンの一種であるダイズインを用いて, ダイズイン換算で測定後, その値にあらかじめモル吸光係数と分子量から算出した定量係数を乗ずることにより真の各イソフラボン含量を定量する手法が採用され

ている³⁶⁾。この手法では定量係数を求めておけば, その後の定量が一成分の標準物質の分析に続いて試料を分析するという簡便な操作により可能となる。

本研究では, イソフラボンの一斉定量法を紫甘しょアントシアニンの定量に応用した。まず, YGM の中で含量が高く, HPLC で後ろの方に他の YGM と分離して溶出するので分離・精製しやすく, 比較的安定性も高いなどの理由で標準物質として YGM-6 を選択した。次に, PS に含まれる主要な 8 種の YGM に対する定量係数を求めることにより, PS やその加工食品中の主要 YGM 類の真の濃度を HPLC により求める一斉定量法を確立したので報告する。

実 験 方 法

1. 試薬・器具

試薬(ギ酸, アセトニトリルなど)は, すべて特級品を用いた。基準物質 YGM-6 および定量係数を決定するための単離色素 8 種類(YGM-1a, -1b, -2, -3, -4b, -5a, -5b, -6)は既報⁹⁾に従い, 紫甘しょ塊根より単離・構造決定したものをを用いた(いずれもトリフルオロ酢酸(TFA)塩とした)。

2. 試 料

(1) 紫甘しょ

PS 品種「アヤムラサキ」の塊根は宮崎県都城市で栽培された市販品を用いた。

(2) 加工食品

固体試料として市販の「アヤムラサキ」乾燥粉末を用いた。PS 加工飲料としては PS を原材料に用いた市販の清涼飲料水と PS を発酵させた市販の醸造酢³⁷⁾を用いた。

3. HPLC 分析条件

検量線作成および定量のための HPLC 分析は以下の条件で行った。

・分析システム

ポンプ: PU-2089 plus (日本分光), カラムオープン: CO-2065 plus (日本分光), 検出器: MD-2010 plus

マルチチャンネル検出器 (日本分光), 検出波長: 520 nm

・カラム: Cadenza CD-C18 (4.6×250 mm, 3μm, Imtakt)

・移動相: A 溶媒; ギ酸: 水=0.4: 99.6 (v/v)

B 溶媒; ギ酸: アセトニトリル: 水=0.4: 50: 49.6 (v/v/v)

・溶離条件: B25%→53% (40 分間, 0.7%/min), 直線グラジエント

・流速: 0.6 mL/min

・カラム温度: 30℃

・試料注入量: 10μL

4. 検量線作成

基準色素 YGM-6 を 0.4% ギ酸含有 10% アセトニトリル水溶液 (FAW) で溶解して, 標準原液 (10⁻³ M) を調製した。使用時に FAW で正確に希釈して 10⁻⁴, 5.0×10⁻⁵ (=50μM), 10⁻⁵, 10⁻⁶ M 標準溶液をそれぞれ調製した。

各濃度の標準液 10μL を注入し, 5 回 HPLC 測定を繰り返す。

返した。検出波長 520 nm で得られたピーク面積値を平均し、検量線を作成した。

5. 濃度補正係数の決定

YGM-6 を基準溶液として用いる場合、基準 YGM-6 自体の純度、ならびに秤量や溶解する溶媒量により生じる誤差などを考慮して、濃度をモル吸光係数で補正する必要がある。すなわち、YGM-6 を 50 μ M とするように FAW で溶解し、紫外可視分光光度計 (V-550, 日本分光, 光路長: 1 cm) を用いて極大吸収波長 (532 nm) での吸光度 (E_s) を測定する。YGM-6 の 532 nm におけるモル吸光係数 ($\epsilon = 24800$) を用いて、次の式に従い、濃度補正係数 (f) を求める。

$$f = \frac{E_s}{c \times \epsilon} = 0.8065 \times E_s$$

E_s : YGM-6 基準溶液の極大吸収波長 (532 nm) での吸光度

ϵ : YGM-6 の極大吸収波長 (532 nm) でのモル吸光係数 (=24800)

c : YGM-6 基準溶液の濃度 (=50 μ M = 5.0×10^{-5} M)

6. 定量係数の決定

PS の 8 種類の YGM 類 (YGM-1a, -1b, -2, -3, -4b, -5a, -5b, -6) をそれぞれ FAW で溶解して原液 (10^{-3} M) を調製した。分析時に FAW で正確に 20 倍に希釈して 50 μ M の定量係数決定用の溶液を調製した。

各標準溶液を 10 μ L 注入し、HPLC 分析を行った。5 回繰り返し測定を行い、検出波長 520 nm で得られたピーク面積値を平均し、次式を用いて各 AN の定量係数 (F_x) を算出した。

$$F_x = \frac{A_{S50}}{A_{x50}}$$

A_{S50} : 50 μ M YGM-6 基準溶液のピーク面積

A_{x50} : 50 μ M YGM-x (各 AN) のピーク面積

7. 試料溶液中のアントシアニンの定量

(1) 試料溶液の調製

PS 品種「アヤマラサキ」(青果物) はプラスチック製のオロシ器で速やかにすりつぶし、5 g 秤量した。また、「アヤマラサキ」乾燥粉末はそのままを 5 g 秤量した。これに FAW 25 mL を加え、良く振り混ぜた後 60 分間室温に放置した。遠心分離 (4400 rpm $\times$ 10 min) 後、デカントした。残渣に FAW 25 mL を加え、更に同様の操作を 2 回繰り返した。合わせた抽出液 (約 75 mL) に FAW を追加して 100 mL に定容した。これをろ紙でろ過後、さらにメンブランフィルター (0.45 μ m) でろ過し、試料溶液とした。加工飲料 (清涼飲料水と醸造酢) はそのまま、もしくは FAW で希釈して、試料溶液とした。

(2) 試料溶液の HPLC 分析と AN の定量

試料溶液を HPLC 分析し、HPLC クロマトグラムの保持時間 (表 1 参照) より、各 YGM を同定した。次に各

YGM のピーク面積値の平均値から次式のように、50 μ M YGM-6 基準溶液のピーク面積値 (A_{S50})、濃度補正係数および定量係数を用いて、試料溶液中の各 YGM の濃度 (C_x) を算出した。

$$C_x (\text{mg/L}) = \frac{M_x \times A_x \times f \times F_x}{20 \times A_{S50}}$$

M_x : YGM-x (各 AN) の相対分子質量 (フラビリウムイオンとして)

A_x : 試料中の YGM-x のピーク面積

f : YGM-6 基準溶液の濃度補正係数

F_x : YGM-x の定量係数

結果および考察

1. PS 色素の HPLC クロマトグラム

これまで Oki らは HPLC 分析の溶離液を酸性に保つため TFA を用いて、PS に含まれる AN の分析を行ってきた³⁸⁾ が、体内吸収された PS 由来 AN³⁹⁾ の定量など LC-MS を用いた高感度分析⁴⁰⁾ への展開を図る場合、TFA では感度の低下を招くために不適當である。そこで酸性化溶媒としてギ酸を選択し、種々の条件を検討した結果、PS「アヤマラサキ」塊根中に含まれる主要な 8 種の AN (YGM-1a, -1b, -2, -3, -4b, -5a, -5b, -6) が良好に分離したクロマトグラムが得られた (図 1)。本溶離条件下で、主要 YGM 類のうちシアニジン系 AN (YGM-1a, -1b, -2, -3) がペオニジン系 AN (YGM-4b, -5a, -5b, -6) より早く溶出し、また、モノアシル化体 (YGM-2, -5b) がジアシル化体 (YGM-1a, -1b, -3, -4b, -5a, -6) より早く溶出した。これは、逆相の ODS カラムを分析に用いた場合、AAN の保持時間はアグリコン (アントシアニジン) の化学構造、有機酸の数と種類、および水酸基の数などで定まる極性に左右され、疎水性の高い YGM より親水性の高い YGM を早く溶出するという傾向をもつためと考えられた⁴¹⁾。

また、分析に要する時間は 40 分であり、これまでの報告³⁸⁾ と比較して短縮された。一方で YGM-2 や -5b のようなモノアシル化タイプのものは定量分析には影響しないものの、ピークがややブロードになる傾向にあり、以前に Oki らが報告している TFA を溶離液に用いた場合³⁸⁾ と同様であった。このように、酸性化の程度 (酸性化試薬濃度) を低くすると、モノアシル化 AN はブロードに溶出されるものと推察された。

2. 検量線作成

基準色素 YGM-6 の検量線は図 2 の様に、濃度 10^{-6} ~ 10^{-3} M の範囲で良好な直線性 ($R^2 = 1.000$) を示した。検出限界は 10^{-6} M (フラビリウムイオン型の YGM-6 で 11 ng) 以下であった。これより、直線性の範囲内にある 50 μ M (YGM-6 で 565 ng/10 μ L) を定量係数決定のための濃度とした。

図 1 紫甘しょ「アヤマラサキ」塊根アントシアニン YGM 類の HPLC 分析

図 2 HPLC 分析用基準色素 YGM-6 の検量線

3. PS 主要アントシアニンの定量係数

PSに含まれる主要ANの定量を行うために、既知濃度の各種YGM類をHPLCで分析し、各YGMとYGM-6とのピーク面積を比較することで、定量係数を算出した(表1)。YGM類の定量係数の大きさはモノアシル化体(YGM-2, -5b) > ジアシル化体(YGM-1a, -1b, -3, -4b, -5a, -6)の順になった。YGMの3-位ソホロースのR₂置換基の影響については、同一アグリコンのYGMにおいて定量係数の大きさはH(無置換) > カフェ酸 > p-ヒドロキシ安息香酸、フェルラ酸の順であった。このように、アシル化の程度や結合有機酸の種類の影響を受けてピーク面積が大きく変わるが、これは、結合有機酸がアグリコンと疎水性相互作用を起こし吸光度に影響を及ぼすためと考えられた¹²⁾。そのため、定量係数は0.990~1.519の範囲であり、約1.5倍の差が認められた(ダイズイソフラボンにおいても同様の異差が認められている³⁶⁾)。このことから、PSの主要ANの含量をピーク面積の大きさだけで比較すると誤差が生じることが明示された。

4. 試料溶液中のアントシアニンの定量

以上の検討で確立した定量法を用いて、PSとその乾燥粉末ならびに加工飲料に含まれる主要ANを定量した。

PS「アヤマラサキ」青果物の主要YGM含量は、YGM-

表 2 紫甘しょとその加工食品の主要アントシアニン含量

YGM	濃度 (mg/100 g)*			
	青果物	乾燥粉末	清涼飲料	醸造酢
1a	12.6±0.1	7.1±0.1	2.8±0.0	0.4±0.0
1b	17.2±0.1	6.2±0.1	4.4±0.0	0.5±0.0
2	21.2±0.2	12.6±0.3	10.0±0.1	1.5±0.0
3	18.8±0.1	12.7±0.1	7.0±0.0	1.2±0.0
4b	89.3±0.1	34.4±0.3	17.4±0.1	2.0±0.0
5a	64.1±0.2	36.0±0.2	13.6±0.1	1.7±0.0
5b	67.8±0.1	35.1±0.8	33.7±0.2	4.4±0.0
6	78.1±0.3	52.8±0.4	29.8±0.2	3.6±0.0
合計	369.1	196.9	118.7	15.3

*濃度は平均値±標準偏差 (n=3) で表示

4b (89.3 mg/100g) > -6 (78.1) > -5b (67.8) > -5a (64.1) > -2 (21.2) > -3 (18.8) > -1b (17.2) > -1a (12.6) の順であった(表2)。PS 青果物中の8種の主要ANの合計は369.1 mg/100 gであった。また、YGM-4bが最も多く含まれており、ペオニジン系ANであるYGM-4b, -5a, -5b, -6の合計が全体の81%を占めていることが判明した。

次いで市販されている代表的なPS加工食品である「アヤマラサキ」乾燥粉末と加工飲料に本定量法を適用した。「アヤマラサキ」乾燥粉末の場合、表2に示したように、YGM-6 (52.8 mg/100 g) > -5a (36.0) > -5b (35.1) > -4b (34.4) > -3 (12.7), -2 (12.6) > -1a (7.1) > -1b (6.2) の順であり、乾燥粉末においても「アヤマラサキ」青果と同様にペオニジン系ANに富み、合計で196.9 mg/100 g含有していた。今回用いたPS乾燥粉末と前述した青果物の品種は同じであるが、収穫した年や時期が不明なので乾燥粉末の原料PSにどの程度ANが含まれているかは不明であるが、通常は青果物よりは多く含まれていると考えられる。しかしながら、乾燥工程や購入までの保存中の分解で、青果物のおよそ1/2に減少するものと推察された。

PSを原料とした清涼飲料水の測定結果は、YGM-5b

(33.7 mg/100 mg) > -6 (29.8) > -4b (17.4) > -5a (13.6) > -2 (10.0) > -3 (7.0) > -1b (4.4) > -1a (2.8) の順であり、118.7 mg/100 g 含有していることが判明した (表 2)。また、PS を発酵させた醸造酢中の YGM 成分は表 2 の様に、YGM-5b (4.4 mg/100 g) > -6 (3.6) > -4b (2.0) > -5a (1.7) > -2 (1.5), -3 (1.2) > -1b (0.5), -1a (0.4) であり、主要 AN を 15.3 mg/100 g 含有していた。いずれの食品の AN 組成比とも原料 PS と類似していた。

このように、全ての定量値のばらつき (標準偏差) は比較的小さく (表 2)、かつ変動係数も 0.1%~2.5% と小さいことより、精度よく定量できたものと考えられた。

また、今回は PS 加工食品として乾燥粉末と加工飲料を対象に PS の主要 AN の一斉定量法を適用したが、冲らが報告した紫サツマイモチップスなどの加工食品⁴²⁾からも AN を含有する抽出液が調製できれば、本定量法は適用可能である。

今回確立した PS 主要 AN 色素 8 種類 (YGM-1a, -1b, -2, -3, -4b, -5a, -5b, -6) の一斉 (分別) 定量法は YGM-6 のみを標準品として用いるという簡便な手法で実施可能であり、かつ使用する装置は一般的な分光光度計および HPLC システムであることから汎用性は高いものと考えられる。

要 約

紫甘しょやその加工食品に含まれる真の AN 含量を決定するため、HPLC による一斉定量法の確立を検討した。酸性化溶媒にギ酸を選択し、種々の HPLC 分析条件を検討した結果、品種「アヤマラサキ」塊根中に含まれる主要な 8 種 (YGM-1a, -1b, -2, -3, -4b, -5a, -5b, -6) の AN ピークが良好に分離する条件を設定できた。本条件下では 1 回の分析に要する時間は 40 分であり、これまでに比べて分析時間が短縮された。基準色素 YGM-6 の HPLC 分析では、 10^{-6} ~ 10^{-3} M の濃度範囲でピーク面積との間に相関係数が 1.000 と良好な直線性が得られ、検出限界は 11 ng 以下であった。また、基準である YGM-6 と各 YGM とのピーク面積を比較し、定量係数を設定することで、一斉定量を簡便化できた。

本法を PS とその乾燥粉末ならびに加工飲料に適用した結果、「アヤマラサキ」青果物では主要 AN の合計は 369.1 mg/100 g であった。また、YGM-4b が最も多く含まれており、ペオニジン系 AN の合計が全体の 81% を占めていた。「アヤマラサキ」乾燥粉末、清涼飲料水、および醸造酢の主要 AN 含量はそれぞれ 196.9 mg/100 g, 118.7 mg/100 g, および 15.3 mg/100 g であり、その組成比はいずれも原料 PS 青果物と類似していた。

文 献

- 1) Yoshinaga, M., New cultivar "Ayamurasaki" for colorant production. *Sweetpotato Res. Front (KNAES)*, **1**, 2

- (1995).
- 2) Bassa, I.A. and Francis, F.J., Stability of anthocyanins from sweet potatoes in a model beverage. *J. Food Sci.*, **52**, 1753-1754 (1987).
- 3) 津久井亜紀夫, 林 一也, アントシアニンの原料および食品加工利用—サツマイモ, 「アントシアニン—食品と健康—」(大庭理一郎, 五十嵐喜春, 津久井亜紀夫編), 第一版, (建帛社, 東京), pp. 68-78 (2000).
- 4) 須田郁夫, アントシアニンおよび含有食品の開発—紫サツマイモジュースの開発と機能性, 「アントシアニン—食品と健康—」(大庭理一郎, 五十嵐喜春, 津久井亜紀夫編), 第一版, (建帛社, 東京), pp. 201-208 (2000).
- 5) 杉田浩一, 松ヶ野一郷, 須田郁夫, 山川 理, カンショ飲料の開発とその特性, *食品工業*, **41**, 50-58 (1998).
- 6) 山川 理, 須田郁夫, 吉元 誠, 高アントシアニンサツマイモの開発と利用, *FFI ジャーナル*, **178**, 69-77 (1998).
- 7) Otake, K., Terahara, N., Saito, N., Toki, K. and Honda, T., Chemical structure of two anthocyanins from purple sweet potato, *Ipomoea batatas*. *Phytochemistry*, **31**, 2127-2130 (1992).
- 8) Goda, Y., Shimizu, T., Kato, Y., Nakamura, M., Maitani, T., Yamada, T., Terahara, N. and Yamaguchi, M., Two acylated anthocyanins from purple sweet potato, *Ipomoea batatas*. *Phytochemistry*, **44**, 183-186 (1997).
- 9) Terahara, N., Kato, Y., Nakamura, M., Maitani, T., Yamaguchi, M. and Goda, Y., Six diacylated anthocyanins from purple sweet potato, *Ipomoea batatas* cv Yamagawamurasaki. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **63**, 1420-1424 (1999).
- 10) Terahara, N., Konczak-Islam, I., Nakatani, M., Yamakawa, O., Goda, Y. and Honda, T., Anthocyanins in callus induced from purple storage root of *Ipomoea batatas* L. *Phytochemistry*, **54**, 919-922 (2000).
- 11) Terahara, N., Konczak, I., Ono, H., Yoshimoto, M. and Yamakawa, O., Characterization of anthocyanins in callus induced from storage root of purple-fleshed sweet potato, *Ipomoea batatas* L., *J. Biomed. Biotech.*, **5**, 279-286 (2004).
- 12) 藤井正美監修, 清水孝重, 中村幹雄著, フラボノイド系アントシアニン系色素, 「新版・食用天然色素」(光琳・東京), pp. 126-128 (2001).
- 13) Hayashi, K., Ohara, N. and Tsukui, A., Stability of anthocyanins in various vegetables and fruits. *Food Sci. Technol. Int.*, **2**, 30-33 (1996).
- 14) Furuta, S., Suda, I., Nishiba, Y. and Yamakawa, O., High tert-butylperoxyl radical scavenging activities of sweet-potato cultivars with purple flesh. *Food Sci. Technol. Int. Tokyo*, **4**, 33-35 (1998).
- 15) Terahara, N., "Structure and antioxidative activity of the stable acylated anthocyanins. In "2nd International Conference on Food Factors—Chemistry and Health Promotion—, Supported by The Commemorative Association for The Japan World Exposition (1970)", Kyoto, Japan, p. 145 (1999).
- 16) Oki, T., Masuda, M., Furuta, S., Nishiba, N., Terahara, N. and Suda, I., Involvement of anthocyanins and other phenolic compounds in radical-scavenging activity of purple-fleshed sweet potato cultivars. *J. Food Sci.*, **67**, 1752-1756 (2002).
- 17) 森山洋憲, 森田善彦, 受田浩之, 沢村正義, 寺原典彦, アントシアニン色素のスーパーオキシドアニオン消去能の測定, *食科工*, **50**, 499-505 (2003).
- 18) Philpott, M., Gould, K.S., Lim, C. and Ferguson, L.R., In

- situ and in vitro antioxidant activity of sweetpotato anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 1511-1513 (2004).
- 19) Yoshimoto, M., Okuno, S., Yoshinaga, M., Yamaguchi, M. and Yamada, J., Antimutagenicity of sweetpotato (*Ipomoea batatas*) roots. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **63**, 537-541 (1999).
- 20) Yoshimoto, M., Okuno, S., Yamaguchi, M. and Yamakawa, O., Antimutagenicity of deacylated anthocyanins in purple-fleshed sweetpotato. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **65**, 1652-1655 (2001).
- 21) Hagiwara, A., Yoshino, H., Ichihara, T., Kawabe, M., Tamano, S., Aoki, H., Koda, T., Nakamura, M., Imaida, K., Ito, N. and Shirai, T., Prevention by natural food anthocyanins, purple sweet potato color and red cabbage color, of 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP)-associated colorectal carcinogenesis in rats initiated with 1,2-dimethylhydrazine. *J. Toxicol. Sci.*, **27**, 57-68 (2002).
- 22) 小林美緒, 沖 智之, 増田真美, 永井沙樹, 福井敬一, 松ヶ野一郷, 須田郁夫, 紫サツマイモ「アヤマラサキ」から調製したアントシアニン含有物の高血圧自然発症ラットに対する血圧降下作用, *食科工*, **52**, 41-44 (2005).
- 23) 吉元 誠, 山川 理, 須田郁夫, 紫サツマイモの生理機能, *食品と開発*, **33**, 15-17 (1998).
- 24) 須田郁夫, 古田 収, 西場洋一, 山川 理, 松ヶ野一郷, 杉田浩一, 紫甘しょジュース飲用ラットにおける四塩化炭素誘起肝障害の軽減, *食科工*, **44**, 315-318 (1997).
- 25) 須田郁夫, 山川 理, 松ヶ野一郷, 杉田浩一, 竹熊宣孝, 入佐孝三, 徳丸文康, 高アントシアニンカンショジュース飲用による血清 γ -GTP, GOT, GPT 値の変動, *食科工*, **45**, 611-617 (1998).
- 26) Matsui, T., Ueda, T., Oki, T., Sugita, K., Terahara N. and Matsumoto K., α -Glucosidase inhibitory action of natural acylated anthocyanins. 1. Survey of natural pigments with potent inhibitory activity. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1948-1951 (2001).
- 27) Matsui, T., Ueda, T., Oki, T., Sugita, K., Terahara, N. and Matsumoto, K., α -Glucosidase inhibitory action of natural acylated anthocyanins. 2. α -Glucosidase inhibition by isolated acylated anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1952-1956 (2001).
- 28) Matsui, T., Ebuchi, S., Kobayashi, M., Fukui, K., Sugita, K., Terahara, N. and Matsumoto, K., Anti-hyperglycemic effect of diacylated anthocyanin derived from *Ipomoea batatas* cultivar Ayamurasaki can be achieved through the α -glucosidase inhibitory action. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 7244-7248 (2002).
- 29) Yoshinaga, M., Yamakawa, O. and Nakatani, M., Genotypic diversity of anthocyanin content and composition in purple-fleshed sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam). *Breed. Sci.*, **49**, 43-47 (1999).
- 30) Konczak, I., Terahara, N., Yoshimoto, M., Nakatani, M., Yoshinaga, M. and Yamakawa, O., Regulating the composition of anthocyanins and phenolic acids in a sweetpotato cell culture towards production of polyphenolic complex with enhanced physiological activity. *Trends in Food Science and Technology*, **16**, 377-388 (2005).
- 31) Islam, M.S., Yoshimoto, M., Terahara, N. and Yamakawa, O., Identification of anthocyanin compositions in sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) leaves. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **66**, 2483-2486 (2002).
- 32) Islam, M.S., Yoshimoto, M., Yahara, S., Okuno, S., Ishiguro, K. and Yamakawa, O., Identification and characterization of foliar polyphenolic composition in sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) genotypes. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 3718-3722 (2002).
- 33) Islam, M.S., Sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) leaf : Its potential effect on human health and nutrition. *J. Food Sci.*, **71**, 13-21 (2006).
- 34) Mazza, G., Cacace, J.E. and Kay, C.D., Methods of analysis for anthocyanins in plants and biological fluids. *J. AOAC Int.*, **87**, 129-145 (2004).
- 35) 菊池洋子, 島村保洋, 広門雅子, 安田和男, 西島基弘, HPLC による食品中の Daizin, Daizein, Genistin 及び Genistein の分別定量, *食衛誌*, **40**, 444-454 (1999).
- 36) 日本健康・栄養食品協会, 大豆イソフラボン食品, 「健康補助食品規定基準集—その 2—」, pp. 137-143 (2003).
- 37) 杉田浩一, 小池佳世, 福井敬一, 赤色の食酢の製造方法, 特開平 10-248551 (1998).
- 38) Oki, T., Osamu, M., Masuda, M., Kobayashi, M., Furuta, S., Nishiba, Y., Kumagai, T., Sato, T. and Suda, I., Simple and rapid spectrometric method for selecting purple-fleshed sweet potato cultivar with a high radical-scavenging activity. *Breed. Sci.*, **53**, 101-107 (2003).
- 39) Suda, I., Oki, T., Masuda, M., Nishiba, Y., Furuta, S., Matsugano, K., Sugita, K. and Terahara, N., Direct absorption of acylated anthocyanin in purple-fleshed sweet potato into rats. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 1672-1676 (2002).
- 40) Chang, Q. and Wong, Y.-S., Identification of Hakmeitau beans (*Vigna sinensis*) by high-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry (LC-ESI/MS). *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 6694-6699 (2004).
- 41) Amic, D., D.-Amic, D. and Trinajstić, N., Application of topological indices to chromatographic data. Calculation of the retention indices of anthocyanins. *J. Chromatogr. A.*, **653**, 115-121 (1993).
- 42) 沖 智之, 増田真美, 古田 収, 西場洋一, 須田郁夫, 紫サツマイモを原材料にしたチップスのラジカル消去活性, *食科工*, **48**, 926-932 (2001).

(平成 18 年 8 月 7 日受付, 平成 18 年 10 月 3 日受理)