総説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 79 [3], 113-119 (2006)

生理活性植物因子アントシアニンの色と構造

中川 裕子*・一柳 考志**・小西 徹也**・松郷 誠一***

1. はじめに

アントシアニン類はフラボノイド系抗酸化物質のカテゴリーに入る化合物群である。アントシアニン類の化学は19世紀から活発に研究されてきた。とくに、花の多彩な色調の発現がどのようなメカニズムで起こるのかは天然物化学者の興味を強く引くものであった。その成果は総説¹⁾や著書²⁾にまとめられているので詳しくはそれらを参照されたい。

アントシアニンの特徴としてpHによる色調の変化が挙げられる。アントシアニンは酸性溶液中では安定なフラビリウムカチオン構造をとり、赤色を呈するが、pH4~6の弱中性付近ではフラビリウムカチオンに水が付加して無色のブソイド塩基構造となる。ブソイド塩基構造は互変異性化するとカルコンとなり、淡黄色を呈する。アルカリ側では再び安定なキノイド塩基構造をとり、紫色を呈する。

花の色の発現は多彩であるが、これは上述のアントシアニンの分子の構造変化だけでは説明しきれないところがある。また、植物細胞の液胞内液が必ずしも強酸性でないにもかかわらず、安定な色を決まった期間保ち続けることができるという事実もある。これらに関する説明には自己会合説、コピグメント説、分子内会合説など、さまざまな色素の安定化機構が提唱されているが、その詳細については総説¹⁾、著書²⁾等を参照されたい。本稿では、食品素材中のアントシアニン類の分離・分析及抗酸化活性を中心に、『食と機能性色素成分』の応用について論じたい。

2. アントシアニンの生合成

多彩な生理作用で注目されているアントシアニンであるが、一方では多彩な花の色調を創りだしている化合物でもある。植物色素であるアントシアニンの生合成は新しい色の花を創り出すという観点からも活発な研究がなされており³⁻⁵⁾、関連する遺伝子のクローニングや性質の解明も進んでいる^{6,7)}。

アントシアニンの生合成はフェニルアラニンがフェニルアラニンアンモニリアーゼ (PAL) によりトランス桂皮酸に変換されることから始まる。桂皮酸は桂皮酸4-水酸化酵素 (C4H) の作用で4-クマル酸となり、さらに、4-クマル酸CoA リガーゼ (4CL) によって4-クマロイルCoAとなる。4-クマロイルCoAはカルコン合成酵素 (CHS) の働きで、3分子のマロニルCoAと反応し、カルコンを生成する。開環型のカルコンは自発的あるいはカルコンイソメラーゼ (CHI) の働きで閉環し、フラバノン (ナリンゲニン) となる。ここまでの過程は各種のフラボノイドの生合成に共通な過程であるが、その後の化学修飾過程は植物の種によって異なり、植物種に特有なアントシアニンが合成される^{5,6,8,9)}。この後半の合成過程にかかわる酵素反応は高等動物の生体異物 (ゼノバイオティクス) の代謝反応に類似している点が興味深い^{8,10)}。

すなわち、動物における生体異物代謝の第一相はCYPによる芳香環などの活性化の過程、第二相は各種のトランスフェラーゼによる糖やアミノ酸、グルタチオンなどの抱合の過程、第三

〔氏名〕 ながわ ゆうこ
〔現職〕 山梨学院短期大学食物栄養科講師
〔趣味〕 映画・音楽鑑賞、食べ歩き
〔経歴〕 山梨学院短期大学食物栄養科卒業 同短期大学助手
日本女子大学家政学部食物学科卒業
山梨大学大学院工学研究科物質工学専攻博士課程入学
山梨大学大学院工学研究科物質工学専攻博士課程3年 現在に至る

〔氏名〕 いちやなぎ たかし
〔現職〕 新潟薬科大学応用生命科学部助手
〔趣味〕 天然由来色素成分の単離、旅行、美味しいものを作ることと食
べること。
〔経歴〕 新潟薬科大学薬学部薬学科卒業
新潟薬科大学薬学部助手
新潟薬科大学応用生命科学部助手
山梨大学大学院医学工学総合教育部博士課程入学
山梨大学医学工学総合教育部博士課程修了 (医工学博士) 現在に至る

〔氏名〕 こにし てつや
〔現職〕 新潟薬科大学応用生命科学部教授
〔趣味〕 ワンダーリング、絵画、音楽
〔経歴〕 東京薬科大学卒業、同大学院修了
カリフォルニア大学ローレンスバークレー研究所生化学研究員
新潟薬科大学薬学部助教授、教授、同大学院教授
新潟薬科大学応用生命科学部教授

〔氏名〕 まつごう せいいち
〔現職〕 山梨大学大学院医学工学総合研究部教授

平成17.10.21 受理
Anthocyanins : Structural Diversity, Color, and in Vivo Behavior
Yuko NAKAGAWA, Takashi ICHIYANAGI, Tetsuya KONISHI and
Seiichi MATSUGO

*山梨大学大学院工学研究科

甲府市武田4-3-11 (〒400-8511)

**新潟薬科大学応用生命科学部

新潟市東島265-1 (〒956-8603)

***山梨大学大学院医学工学総合研究部

甲府市武田4-3-11 (〒400-8511)

相はそれらの代謝産物が細胞内からトランスポーターを介して排出され、生体内コンパートメントへ移動する過程であるが、アントシアニンの生合成においてもまず、芳香環のヒドロキシル化反応が起こる。これに関与する酵素は三種のP450酵素、フラボノイド3-ヒドロキシル化酵素 (F3H)、フラボノイド3'-ヒドロキシル化酵素 (F3'H)、フラボノイド3', 5'-ヒドロキシル化酵素 (F3', 5'H) である。F3Hの働きによりフラバノンのA環の3位にOH基が導入されるとジヒドロケンフェロールが生成し、さらにF3'H, F3', 5'Hが働くとB環の3'と5'位にOH基が導入され、ジヒドロケルセチン、ジヒドロミリセチンなどのジヒドロフラボノールが合成される。引き続きジヒドロフラボノール還元酵素 (DFR) の働きでロイコアントシアニンが生成する。ロイコアントシアニンは無色であるが、アントシアニン合成酵素 (ANS:あるいはロイコアントシアニンジンジオキシゲナーゼ LDOX) が働いて有色の3-OHをもつアントシアニンが合成される。アントシアニンは不安定で、植物体内にそのままの形で検出されることはなく、3位水酸基に糖が結合した配糖体、アントシアニンとして検出されるので配糖体化は重要な過程となっている。

アントシアニンが配糖体になり、細胞質から液胞に輸送される過程には、UDP-グルコシルトランスフェラーゼとグルタチオンS-トランスフェラーゼが関与するが、それらの反応は生体異物代謝の第二相、三相反応であるグルクロン酸抱合、グルタチオン抱合反応に類似している。それらの反応に関与する酵素の働きについてはそれらをコードするトウモロコシの遺伝子、Bz1, Bz2の変異などからよく調べられている¹⁰⁾。その結果、UDP-グルコシルトランスフェラーゼによるアントシアニンの3-OHへのグルコシル化はアントシアニンの液胞への移動に関係するグルタチオンS-トランスフェラーゼの反応に必須な過程であることや、5位OHなど、ほかの部位へのグルコシル化も阻害すること、さらに3位のグルコシル化が起こらないとアントシアニンが水の攻撃を受けて無色のカルコンになるために、発色しないなど、3位水酸基へのグルコシル化がアントシアニン生合成で重要な役割を果たしていることが明らかになった。

最近、バラでは、上記のトランスフェラーゼと異なり、単一の酵素で5位と3位の水酸基を糖化するUDP-グルコシルトランスフェラーゼが働いていることが明らかにされた。この酵素は3位水酸基が糖抱合されたCyanidin 3-O-glucosideを基質にできないなどの特徴があり、5位水酸基のグルコシル化が3位水酸基のグルコシル化の律速になるというほかの植物の酵素の性質とは逆の性質を示すことが報告されているが¹¹⁾、種による多彩なアントシアニン色素の存在は種特有な生合成経路がかかわっていることを示唆している。

3. アントシアニンを含む植物

アントシアニンが一躍注目され始めた研究に「視力改善効果」が挙げられる。とくにブルーベリー^{12,13)}やブラックカーラント^{14,15)}に含まれるCyanidin 3-glucosideに由来するアントシアニンに効果があることが報告されている。すなわちアントシアニン (ブルーベリーに存在する紫色の色素) を摂取後4時間で視力回復が見られ、24時間以降はその効果が消失するというも

のである。その作用機序は、アントシアニンが目の網膜にある紫色の色素であるロドプシンの再合成を助け、視力を改善する働きによる¹⁶⁾。ロドプシンは光を受けるとオプシンとビタミンAアルデヒドに分解され、再度ロドプシンに合成される。しかし、目を長時間酷使し続けるとこの再合成が間に合わず、ロドプシンは減少して視力低下が起こる。このような視力回復にアントシアニンが有効に働くと考えられている。

アントシアニンは植物中では糖が結合した配糖体として、あるいはさらにp-クマル酸、コーヒー酸、フェルラ酸などの各種有機酸でアシル化された状態で存在する²⁾。しかし、ほかのフラボノイド類と比較すると、アグリコンや結合糖、有機酸の種類が限られており、現在までに約400種が見出されている¹⁷⁾。アントシアニンを含む植物は一般的に赤紫色や紫色、橙赤色、朱赤色、黒褐色、青色というように、さまざまな色彩を示す特徴があり、花や野菜、果実に数多くのアントシアニンの存在が確認されている¹⁸⁻²¹⁾。表-1にアントシアニンを含む主な植物と食品を挙げた²²⁻²⁴⁾。

赤紫や紫色の色素として穀類、豆類、イモ類、果実類、野菜類などに広範囲で分布しているアントシアニンは、基本構造骨格であるアントシアニジンのB環水酸基およびメトキシル基の数の違いにより、さまざまな食品特有の色調を呈している。食品中で最も多く見られるアントシアニンはシアニン系であり、赤シソ、紫タマネギ、黒米、黒豆、黒ニンジンにはシアニン配糖体が多く含まれる。一方、イチゴ、ザクロ、ラディッシュにはペラルゴニン配糖体、ブルーベリー、ナス、小豆にはデルフィニン配糖体、ブドウ、ブラックベリーにはマルビジン配糖体が多い。中でもビルベリーはシアニン、ペチュニン、ペオニン、デルフィニン、マルビジンの5種類のアグリコンと3種類の結合糖からなる15種類のアントシアニンを含むことが明らかになっており²⁵⁾、アントシアニンを含む植物 (食品) として、抗酸化作用をはじめとして、高血圧防止や動脈硬化防止などすぐれた多くの生理作用が期待できる。

また、植物体中ではさまざまな花色としてその分布は広く、朱色やオレンジ色を呈すサルビア、ゼラニウムにはペラルゴニン配糖体、深紅のバラ、スカーレット色のチューリップ、コスモスにはシアニン配糖体が多く、桃色のボタン、ハマナスにはペオニン配糖体、藤色を呈すスミレ、ツユクサ、アヤメにはデルフィニン配糖体、紫色に代表されるヒナゲシ、ハナショウブにはマルビジン配糖体が含まれることが知られている。これらアントシアニンが花卉の中で安定に存在するのには、アントシアニン分子構造以外にも、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} といった金属との錯体形成や、液胞内のpH制御、補助的に含まれる有機酸やフラボノイド類とのコピグメンテーション (=分子会合) が大きく関与している。詳しくは後述の「アントシアニンの色調と構造の関係」を参照されたい。

このように、アントシアニンを含む植物は花卉や食品中での存在を確認するだけでも多種多様にわたっている。これら色素が食用や着色料として古くから世界中で利用されてきたことは言うまでもない。また、食品のおいしさを評価する指標としても、食材そのものの色彩は調理や加工上とても重要な役割を担

表-1 アントシアニンを含む主な植物および食品名

(主として含有するアントシアニンを表示)

アントシアニンの種類	植 物		食 品	
ペラルゴニン	サルビア ゼラニウム ヤグルマギク (赤・ピンク) バラ (朱色・オレンジ) アルストロメリア	ポピー クサボケ キンギョソウ アサガオ (赤) モンテンジクアオイ デルフィニウム	イチゴ ザクロ イチジク ラズベリー ラディッシュ ハツカダイコン	ブドウ クランベリー 赤ダイコン インゲンマメ レッドカーラント アメリカンチェリー
シアニン	バラ (赤系) ダリア エゾギク カンナ チューリップ コスモス ヤマユリ クルマユリ ヒガンバナ ヤマツツジ アルストロメリア (黄・赤系)	カワラナデシコ ヤグルマギク (青) カエデ スイゼンジナ ツバキ ベゴニア 黒ユリ ハマナス キク (赤) ハナショウブ サルビア	ベニタデ ブドウ (赤系) 紫タマネギ 紫キャベツ 紫とうもろこし 紫ヤマイモ 紫イモ 紫サツマイモ アメリカンチェリー クランベリー ブルーベリー 黒ニンジン イチジク ラズベリー ブラックベリー クランベリー ボイセンベリー カウベリー	赤シソ 赤カブ モモ リンゴ イチゴ プラム レイシ 赤米 黒米 黒大豆 黒ゴマ インゲンマメ サクランボ エルダーベリー ブルー ビルベリー マルベリー ローガンベリー モレロチェリー
ペチュニン	ハナショウブ ペチュニア	サルピグロッシス	ブルーベリー レッドカーラント インゲンマメ	ブドウ ビルベリー
ペオニン	ボタン バラ (桃色) コスモス	ハナショウブ ハマナス	ブルー 紫イモ 紫とうもろこし クサヨシ	ブドウ アメリカンチェリー ブルーベリー ビルベリー
デルフィニン	スマレ ツクサ サルビア ハナショウブ カキツバタ ヒエンソウ アヤメ (紫) アルストロメリア (紫) ペチュニア (紫・青紫) アジサイ (青) リンドウ キキョウ アサガオ	シネリリア トリカブト チューリップ (暗紫) ロベリア チョウマメ オオボウシバナ パンジー スイートピー バーベナ ワスレナグサ ジャーマンアイリス ルビナス ハイビスカス サフラン	ブドウ ナス ブルーベリー ビルベリー グーズベリー 浅間ブドウ (クロマメノキ)	エルダーベリー カウベリー レッドマルベリー ブラックカーラント アズキ インゲンマメ 紫キウイ
マルビジン	ヒナゲシ ハナショウブ ゼニアオイ	サルピグロッシス アザレア (西洋ツツジ)	ブドウ イチゴ ビルベリー 赤ワイン インゲンマメ	ブルーベリー ホワートルベリー ブラックベリー ブラックカーラント ブラックマルベリー

参考文献22)～24)を参照して改編

っていると言える。

最近では、植物性食品の色に期待される生理作用が数多く注目されており²⁶⁻²⁹⁾、黒色食品 (黒大豆, 黒ゴマ, 黒米) や、赤色食品 (リンゴ, サクランボ, ベリー類) に含まれるシアニジ

ンには、抗酸化作用³⁰⁾、視覚向上作用³¹⁾、などが認められている。また、サツマイモの葉にも Cyanidin 3, 5-glucoside や Peonidin 3, 5-glucoside の存在が認められており³²⁾、有色野菜や果実の葉にも多くのアントシアニンが含まれている。

現在、アントシアニンを含む植物の種類やその組成が、果物、ベリー類³³⁾、野菜類、ナッツ類、穀類などで³⁴⁾詳細に分析されており、今後さらにアントシアニンは従来の花色や食品素材として、われわれの目を楽しませたり、リラックス効果を与えたり、食欲を満たすような感覚的な作用のみならず、抗酸化作用や、抗ストレス、抗炎症作用、高血圧予防、大腸発ガン抑制作用などの健康効果に具体的に寄与する、生理作用に着目した利用が図られることとなるであろう。

4. アントシアニンの色調と構造の関係

アントシアニンを分類すると、天然に見出されるアントシアニジンは表-2のような18種類で、この中で最もポピュラーなアントシアニジンはペラルゴニン・シアニジン・ペチュニジン・ペオニン・デルフィニン・マルビジンの6種類である²⁾。

また、表-3に示す紫外吸収波長を見ると、アントシアニジンおよびアントシアニンは、短波長側で270-280 nm、長波長側で

465-560 nmに吸収極大をもっており、とくにフラボノイド類の中でも、Band Iが顕著に長波長側にシフトする¹⁷⁾。これは光の波長から得られる色相では青紫色および青色を呈する波長域と一致する波長である。つまりアントシアニンを含む多くの植物や野菜、果物などが鮮やかな紫色の色彩を呈するのは、その構造に由来していると言える。

アントシアニジンの基本構造を図-1に示す。アントシアニジンは基本的に3, 5, 7, 4'位に水酸基をもち、B環における水酸基の数や、メトキシル基の数によりアントシアニンの種類と出現する色調に違いが生じる。一般にB環の水酸基の数が増えるに従って、赤色が濃くなる傾向が見られる。とくにB環の4'位に水酸基1個が結合しているペラルゴニジンは植物体中では橙色を示す。また、シアニジンはB環がカテコール構造で、その色調は鮮紅色あるいは深紅色を呈す。ペオニジンはB環3'位がメチル化しており、桃赤色を呈す。デルフィニンは水酸基の数がB環に3個と増えるため藤色を呈す。さらに、メトキシル

表-2 天然に存在する18種類のアントシアニジン (☆: 主要6種類)

Name of anthocyanidin (Abbreviations)	Substitution pattern						
	3	5	6	7	R ₁	R ₂	R ₃
Apigeninidin (Ap)	H	OH	H	OH	H	OH	H
Luteolinidin (Lt)	H	OH	H	OH	OH	OH	H
Tricitinidin (Tr)	H	OH	H	OH	OH	OH	OH
☆ Pelargonidin (Pg)	OH	OH	H	OH	H	OH	H
Aurantidin (Au)	OH	OH	OH	OH	H	OH	H
☆ Cyanidin (Cy)	OH	OH	H	OH	OH	OH	H
5-Methylcyanidin (5MCy)	OH	OH	H	OH	OH	OH	H
6-Hydroxycyanidin (6OHCy)	OH	OH	OH	OH	OH	OH	H
☆ Peonidin (Pn)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H
Rosinidin (Rs)	OH	OH	H	OMe	OMe	OH	H
☆ Delphinidin (Dp)	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH
6-Hydroxydelphinidin (6OHDp)	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH
☆ Petunidin (Pt)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OH
Pulchellidin (Pl)	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH
☆ Malvidin (Mv)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OMe
Hirsutidin (Hs)	OH	OH	H	OMe	OMe	OH	OMe
Europinidin (Eu)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OH
Capensinidin (Cp)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OMe

表-3 フラボノイド類のUV-可視吸収波長¹⁷⁾

Band II (nm)	Band I (nm)	Flavonoid Type
250-280	310-350	Flavone
250-280	330-360	Flavonols (3-OH substituted)
250-280	350-385	Flavonols (3-OH free)
245-275	310-330 shoulder	Isoflavones
	320 peak	Isoflavones (5-deoxy-6,7-dioxygenated)
275-295	300-330 shoulder	Flavanones and dihydroflavonols
230-270 (low intensity)	340-390	Chalcones
230-270 (low intensity)	380-430	Aurones
270-280	465-560	Anthocyanidins and anthocyanins
	506	Pelargonidin 3 - glucoside
	525	Cyanidin 3 - glucoside
	535	Delphinidin 3 - glucoside
	523	Peonidin 3 - glucoside
	535	Petunidin 3 - glucoside
	535	Malvidin 3 - glucoside

図-1 アントシアニン類の基本構造

図-2 pHによるアントシアニンの構造変化と色の関係²⁾

基の増えたペチュニン、マルビンは紫色を示すという特徴がある。紫カンショのアントシアニンを品種ごとに検討したところ、ペオニン系色素の比率が高いと赤色が増し、シアニン系色素が多いと青色が強くなるとの報告がある³⁵⁾。さらに、アントシアニンは含まれるアントシアニンの構造や配糖体の結合糖の種類や数、有機酸の種類にも影響を受け、野菜・植物ごとに特徴ある色調を示すことが知られている³⁶⁾。とくに、pHの変化によるアントシアニンの呈色反応の違いは、紫ジャガイモ、紫サツマイモ中などで確認されており、pH3～4と酸性に

傾くほど赤色が強くなり、中性域のpH5～7では赤紫色に変化し、pH8～9の弱アルカリ性域では青紫色に変化する。その際の分子構造は図-2に示すように、酸性溶液ではアントシアニンはフラビリウムカチオン型を取り、安定な状態となる。弱酸性から中性溶液ではアンヒドロ塩基型となり、吸収波長が長波長側にシフトすることから赤紫色に変化する。アンヒドロ塩基はさらにアルカリ性溶液にすることで、アンヒドロ塩基アニオンとなって青紫色になる²⁾。これら色の変化を巧みに利用した梅漬けや、柴漬けなどの食品製造が古くから行われている。また、食品加工工程に加えられる加熱や殺菌操作はアントシアニンを退色させ、酸度の強弱、水の有無、油との結合などの調理条件、あるいは食品保存条件や流通温度条件によっても、アントシアニンの色調の安定性は左右される。

色調を変化させる因子として、pH以外にもいくつか挙げることができる。その一つが金属イオンの存在であり、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、といった金属イオンとアントシアニンが反応することで、色素の安定化が図られる。ナスの紫色を安定化するためにナス漬けに釘を入れて漬ける方法がよく知られている。また、糖の濃度もアントシアニンの安定化に影響する因子で、糖分濃度20%以上のシロップ溶液中では、食品中の水分活性が低下する影響によって、アントシアニンの安定性が高まるため、桃やチェリー缶詰などのフルーツ缶詰製造で、色調の変化が比較的少ないことも裏付けられる。しかし、糖分を含む食品がメイラード反応を起こす際に生じるフルフラール分解物が、アントシアニンの分解を促進し、色調を退色させるという報告もあり、とくに果糖、乳糖、アラビノースはその傾向が強い。

アントシアニンの色素濃度が濃く退色などの変化が少ない場合は、アントシアニン同士の分子会合が起こり、色調が安定化したためである。すなわち、単独もしくは2～3種類のアントシアニンを含むナスなどの植物体よりも、ブルーベリー、ビルベリー、ブドウなどに代表される、さまざまなアントシアニンを数十種類含む植物体中のほうが、より色調の安定化が図れるということになる³⁷⁾。このほかにもアントシアニンは、フラボノイド類、タンニン類、たんぱく質、多糖類などと弱い分子会合を起こして色調の安定化を図っている。これらの現象を分子間コピグメンテーション (Co-Pigmentation) と呼んでいる^{38,39)}。一例として図-3に示すように、アントシアニンの上下に芳香族有機酸やほかのフラボノイドが立体構造をとり、それを取り巻くグルコース分子の親水性によって、アントシアニンとフラボノイド類とが芳香環同士の疎水結合による分子間会合を生じる。これによってアントシアニン分子への水の反応が妨げられ、色調の安定化をもたらすと考えられている³⁷⁾。

このように、アントシアニンの色調と構造は密接なかわりをもっており、単なるアグリコン (あるいはアントシアニン) の構造上の違いのみならず、アントシアニン分子に含まれる有機酸や糖類、さらにほかのフラボノイド類、金属成分などが複雑に重なり合うことで、植物体を色彩豊かにしている背景がうかがえる。今後は、含まれるアントシアニンの色調をコピグメンテーションなどでコントロールして、安定性の高いアントシアニン色素のさらなる利用化を図ることが課題であろう。

図-3 アントシアニンのスタッキングモデル^{37,38)}

5. アントシアニンの抗酸化特性と生体内吸収

アントシアニンは抗酸化活性を示すポリフェノールの一種であり、同じように抗酸化作用を有することが期待され、事実、標準品が入手しやすいいくつかのアントシアニンについてはそのラジカル消去作用などが報告されている⁴⁰⁻⁴²⁾。しかし、アントシアニンは化学的に不安定であるため、精製標品を用いた検討でも、アントシアニンの安定性などが大きく影響することから、反応条件が異なるとそれぞれの実験結果を同じ尺度で比較することが難しいという問題があった。われわれはブルーベリーに含まれる15種類のアントシアニンをキャピラリー電気泳動法により一度に分析する方法を確立し⁴³⁾、同法を利用してアントシアニンの活性酸素種に対する反応性を同一反応条件のもとに比較評価した⁴⁴⁾。その結果、delphinidin類がすべての活性酸素種、ラジカルに対して最も高い反応性があること、基本的にアントシアニジンのB環の水酸基の数が多いほうがスーパーオキシドラジカルへの反応性が高いこと、アントシアニンは強い過酸化水素反応性があることなどが明らかになった。さらに、ビルベリーアントシアニンの個々を単離、精製し、各々の反応性をスーパーオキシドラジカル、パーオキシナイトライトなどについて調べ、基本的に先のキャピラリー電気泳動の結果を確認すると同時に、詳細な構造活性相関を論じた⁴⁵⁾。

アントシアニンはカテキンと同程度の高い抗酸化作用を示すことがわれわれの研究でも明らかになったが、ほかのポリフェノール類と比較して化学的に不安定であるために、生体内でどの程度抗酸化作用を発揮するかを知ることは、アントシアニンの生理作用を解明するうえでも興味深い。そのための基礎データとしてもアントシアニンの生体内吸収や体内挙動の研究は重要である。アントシアニンの生体内吸収に関する研究は広く行われており、アントシアニンはほかのフラボノイドと異なり、配糖体のまま主に胃から吸収されることが示唆されている⁴⁶⁾。しかしながら、アントシアニンの生体内代謝に関する研究はほ

かのフラボノイド類と比べて大きく立ち遅れていた。われわれは代表的なアントシアニンであるcyanidin 3-glucoside (Cy3G) および, delphinidin 3-glucoside (Dp3G) について生体内代謝の検討を行い、アントシアニンの代謝はB環の水酸基のメチル化が主経路であるが、メチル化の位置はB環の水酸基の数によって影響されることを明らかにした。すなわち、B環がcatechol構造であるCy3Gでは代謝物として3'および、4'-O-methyl Cy3Gを生じるが⁴⁷⁾、pyrogallol構造であるDp3Gでは4'-O-methyl Dp3Gが主代謝産物となることを明らかにした⁴⁸⁾。このB環のメチル化以外にもわれわれはグリコシル化などの第二相代謝もアントシアニンの代謝において大きな割合を占めることを明らかにしているが、アントシアニンの生体内吸収と代謝に関する研究は生体作用を解明するための重要なステップとして近年、急速に進展している。

6. 終わりに

最近、アントシアニンの色素のかかわりについての大きな発見が報告されたので、紹介する。1913年ヤグルマギク (Cornflower *Centaurea Cyanus*) からアントシアニンの色素が分離され、同じ色素が赤い薔薇からも見つかった。ヤグルマギクの花弁は青色であり、薔薇は赤色である。この花弁の色の違いの説明についてはpH説、金属イオン説などが提唱されてきたが、いくつもの金属イオンが発色に関与しているものと考えられてきた。ごく最近、武田らはこのヤグルマギクの青色の色素を結晶として取り出しX線構造解析によりアントシアニンと鉄とマグネシウムカルシウムの金属イオンとフラボン分子が配位結合することにより青色を呈色していることを明らかにした⁴⁹⁾。アントシアニンの色の研究には20世紀初頭より多くの日本人研究者が関わってきた歴史がある^{2,49)}。90年にわたる論争の末に上述の色調の問題に対しては日本人研究者の研究により決着がつけられたことになる。アントシアニン色素の研究はそれらの多機能性も含めて今後もさまざまな角度から研究が展開されていくことが期待できる。

最後に本解説を執筆する機会を与えていただいた色材協会編集部とりわけ山梨大学教育人間科学部入山助教授に深謝する。執筆には万全の注意を払ったつもりであるが、筆者らの力不足による点があれば、遠慮なくご指摘いただければ幸いである。

謝 辞

本解説中に紹介した筆者らの成果の一部は、文部科学省科学研究費 (基盤研究C)、田村科学技術振興財団研究助成 (奨励賞)、(財)新潟県環境衛生研究所環境保全奨励金の援助を受けたものである。

文 献

- 1) 吉田久美: *Foods & Food Ingredient. J. Jpn.*, **209**, 369-378 (2004).
- 2) 大庭理一郎, 五十嵐喜治, 津久井亜紀夫編著: “アントシアニン—食品の色と健康”, 建帛社 (2000).
- 3) 中 良和, 勝元幸久: “花の色のバイオテクノロジー”,

- 蛋白質核酸酵素, **47**, 225-230 (2002).
- 4) W. Zhang, C. Franco, C. Curtin, S. Conn : *J. Biomed. Biotec.*, **5**, 264-271 (2004).
- 5) B. Winkel-Shirley : "Flavonoid biosynthesis", *Plant. Physiology*, **126**, 485-493 (2001).
- 6) B. Winkel-Shirley : "Molecular Genetics and Control of Anthocyanin Expression" in *Advances in Botanical Research*, **37**, 75-94, *Academic Press*, 75-94 (2002).
- 7) 星野 敦, 森田裕将, 飯田 滋 : "花を彩る遺伝子", 蛋白質核酸酵素, **47**, 210-216 (2002).
- 8) C. Winefield : "The Final Steps in Anthocyanin Formation" in *Advances in Botanical Research*, *Academic Press*, **37**, 55-74 (2002).
- 9) 中嶋淳一郎, 山崎真巳, 斉藤和季 : "アントシアニン合成の生化学", 蛋白質核酸酵素, **47**, 217-224 (2002).
- 10) A. K. Marrs : *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, **47**, 127-158 (1966).
- 11) J. Ogata, Y. Kanno, Y. Itoh, H. Tsugawa, M. Suzuki : *Nature*, **435**, 757-758 (2005).
- 12) 伊藤三郎 : 食品工業, **41**, 16-21 (1998).
- 13) 中村英雄, 佐藤 文 : *New. Food Ind*, **40**, 6-10 (1998).
- 14) H. Matsumoto, Y. Nakamura, M. Hirayama, S. Tachibanaki, S. Kawamura : *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 3560-3563 (2003).
- 15) 平山匡男, 松本 均 : 食品工業, **44**, 63-69 (2001).
- 16) P. Bastide : *Bull. Soc. Ophthalmol.*, **68**, 801-807 (1968).
- 17) 高宮和彦, 大澤俊彦, グュエン・ヴァン・チュエン, 篠原和毅, 寺尾純二 編著 : "色から見た食品のサイエンスーアントシアニン色素", サイエンスフォーラム, 96-103 (2004).
- 18) D. Gerasopoulos, G. Stavroulakis : *J. Sci. Food Agric.*, **73**, 261-264 (1997).
- 19) M. Giustim, E. L. Rodri Quez-Saona, R. J. Baggett, L. G. Reed WR Durst, E. R. Wrolstad : *J. Food Sci.*, **63**, 219-224 (1998).
- 20) N. Terahara, M. Hayashi, T. Honda, K. Ishimaru : *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **64**, 2569-2574 (2000).
- 21) T. Fossen, M. O. Andersen, R. Slimestad : *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 2318-2321 (2001).
- 22) 武田幸作 : "アジサイはなぜ七色に変わるのか? -花色の不思議を科学する-", PHP研究所 (1996).
- 23) 朝日新聞社編 : "朝日百科植物の世界ー花の色のメカニズムー", 朝日新聞社, (1997).
- 24) 日本食品化学研究振興財団厚生労働省行政情報 : "食品衛生法に基づく添加物の表示等について", 衛化, **56** (1999).
- 25) T. Ichiyangi, Y. Hatano, T. Konishi, S. Matsugo : *Chem. Pharm. Bull.*, **52**, 628-630 (2004).
- 26) Z. Zhang, P. Xuequn, C. Yang Ji Z, Y. Jiang : *Food Chem.*, **84**, 601-604 (2004).
- 27) M. O. Andersen, T. Fossen, K. Torskangerpoll, A. Fossen, U. Hauge : *Phytochemistry*, **65**, 405-410 (2004).
- 28) Ho-ju. Fan-Chiang, E. Ronald Wrolstad : *J. Food Sci.*, **70**, 198-202 (2005).
- 29) C. F. Stintzing, S. A. Stintzing, R. Carle, E. R. Wrolstad : *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 6172-6181 (2002).
- 30) P. M. Kahkonen, J. Heinamaki, V. Ollilainen, M. Heinonen : *J. Sci. Food Agric.*, **83**, 1403-1411 (2003).
- 31) 篠端 誠 : 新しい眼科, **11**, 117-121 (1994).
- 32) Md. S. Islam, M. Yoshimoto, N. Terahara, O. Yamakawa : *Biosci. Biothchnol. Biochem.*, **66**, 2483-2486 (2002).
- 33) W. U. Xianli, L. Prior Ronald : *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 2589-2599 (2005).
- 34) W. U. Xianli, L. Prior Ronald : *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 3101-3113 (2005).
- 35) 吉永 優, 山川 理, 中谷 誠 : 九州沖縄農業研究成果情報, **16**, 81-82 (2001).
- 36) 津久井亜紀夫, 鈴木敦子, 椎名隆次郎, 林 一也 : 日本食品科学工学会誌, **47**, 311-316 (2000).
- 37) 後藤俊夫, 近藤忠雄 : 有機合成化学協会誌, **46**, 426-435 (1988).
- 38) T. Goto, T. Kondo : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **30**, 17-33 (1991).
- 39) K. Yoshida, M. Mori, M. Kawachi, T. Kondo : *Tetrahedron. Lett.*, **44**, 7875-7880 (2003).
- 40) M. Kahkonen, M. Heinonen : *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 628-633 (2003).
- 41) Y. Noda, T. Kaneyuki, A. Mori, L. Packer : *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 166-171 (2002).
- 42) H. Ichikawa, T. Ichiyangi, Bing Xu, Y. Yoshii, M. Nakajima, T. Konishi : *J. Med. Food*, **4**, 211-218 (2001).
- 43) T. Ichiyangi, C. Tateyama, K. Oikawa, T. Konishi : *Biol. Pharm. Bull.*, **23**, 492-497 (2000).
- 44) T. Ichiyangi, Y. Hatano, S. Matsugo, T. Konishi : *Chem. Pharm. Bull.*, **52**, 434-438 (2004).
- 45) M. Rhamanら未発表データ
- 46) G. Cao, HU. Muccitelli, C. Sanchez-Moreno : *Am. J. Clin. Nutr.*, **73**, 920-926 (2001).
- 47) T. Ichiyangi, M. Rahman, Y. Kashiwada, Y. Ikeshio, Y. Shida, Y. Hatano, H. Matsumoto, M. Hirayama, T. Tsuda, T. Konishi : *Free. Rad. Biol. Med.*, **36**, 930-937 (2004).
- 48) T. Ichiyangi, Y. Shida, M. Rahman, Y. Hatano, H. Matsumoto, M. Hirayama, T. Konishi : *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 145-150 (2005).
- 49) M. Shiono, N. Matsugaki, K. Takeda : *Nature*, **436**, 791-792 (2005).