

紅芋由来アントシアニンの保存性に関する研究

応用技術課 上野 義栄、浅田 聡

紅芋には、酸性条件化で赤色を示し、抗酸化能等を有する機能性成分アントシアニンが含まれています。紅芋を原料とした紅芋酢中のアントシアニンの分析と、その保存中にアントシアニンが減少する原因について検討しましたので、その内容を紹介します。

1 はじめに

紅芋は、アントシアニンを多く含むサツマイモで、アヤマラサキ等アントシアニン含量を高めた紅芋が育種改良され、様々な加工食品にも利用されています。また、紅芋由来のアントシアニンは、比較的安定なアシル化アントシアニンで、近年食品加工分野への利用が進んでいます。また、抗酸化能、肝機能改善、血圧上昇抑制作用、抗変異原性等の機能が報告されています。

一方、醸造酢も様々な機能が報告されていますが、紅芋を原料とした紅芋酢は、HDL(善玉)コレステロールの増加作用等が確認されています。

しかし、紅芋酢の保存中に、アントシアニン量が減少することが、当センターの分析結果より明らかとなったため、本研究では、アントシアニンの減少機構の解明を行うと共に、紅芋由来アントシアニンの分析方法について検討を行いました。

2 実験方法

紅芋酢は、もろみ搾汁液及び市販品を、紅芋由来アントシアニン(YGM-6)は、紅芋より精製されたものを標準として使用しました。

紅芋酢を三菱化学製ダイヤイオンHP-20を充填したオープンカラムで精製し、得られた紅芋由来アントシアニンは、液体クロマ

トグラフ(HPLC)または液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS)により分析を行いました。

3 結果及び考察

3.1 紅芋由来アントシアニンの調製

紅芋酢に含まれる紅芋由来アントシアニンを分析するために、紅芋酢からの精製法について検討を行った結果、福井ら¹⁾の報告で使用されているダイヤイオンHP-20を担体に用いたオープンカラムを使用し、80%エタノールでアントシアニンを溶出させることにより、効率的に紅芋由来アントシアニンを精製・濃縮することができました。また、精製した溶液中のアントシアニンの吸収極大波長は520nmでした。

3.2 紅芋由来アントシアニンのHPLC分析

紅芋酢に含まれる紅芋由来アントシアニンを、HPLCで分析した結果、図1に示すとおり、YGM-1a、YGM-1b、YGM-4b、YGM-5a、YGM-5b及びYGM-6の6種類の主要アントシアニンが確認できました。

しかし、長期保存した紅芋酢を、同様にHPLCで分析を行ったところ、試料がアントシアニンの特徴である赤色を呈しているにもかかわらず、紅芋由来アントシアニンの吸収極大波長である520nmの吸収をもつピークが、ほとんど見られませんでした。

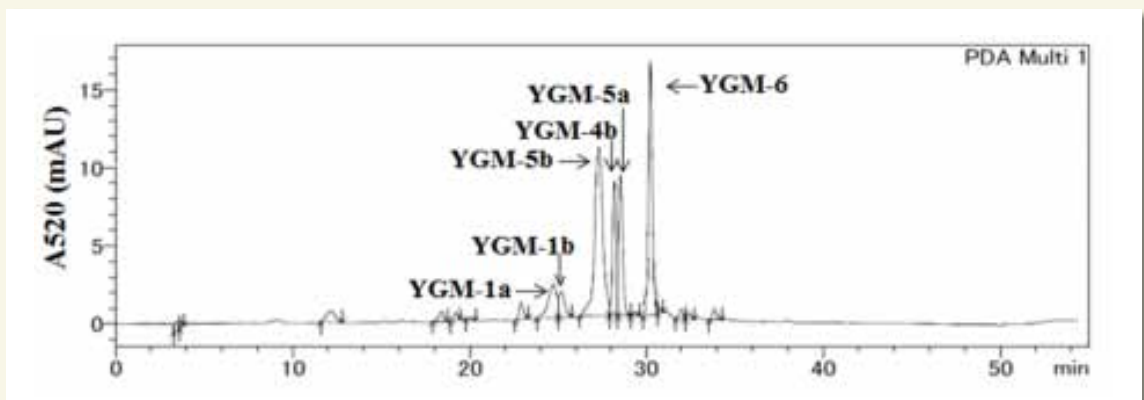


図1 紅芋酢抽出アントシアニンのHPLC分析

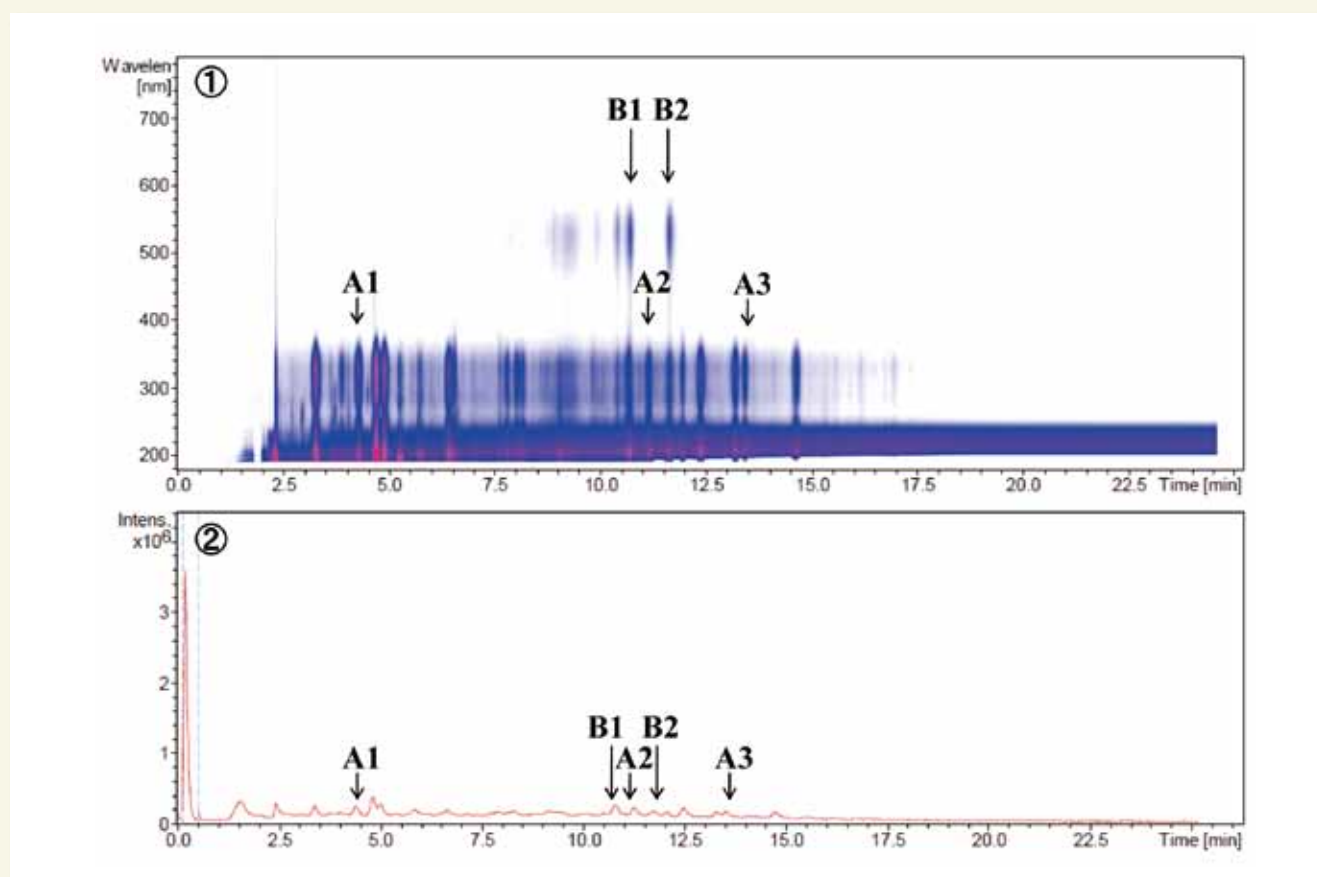


図2 長期保存紅芋酢抽出アントシアニンのLC/MS分析 ①: PDA(200-800nm)
②: TIC

沖ら²⁾は、紅芋酢が、赤紫色を示しているにもかかわらず、アントシアニンが減少していると報告しています。また、その原因については、YGM-5bの分解産物である6-O-caffeoyl-sophoroseが紅芋酢より検出されたことにより、主要アントシアニンが分解されたためであると推定しています。

福井ら¹⁾は、6-O-caffeoylsophoroseの検出には、310nmの吸収を測定し、HPLCでの測定が可能であることを報告しています。本研究で使用した紅芋酢でも、保存期間の長い紅芋酢から、6-O-caffeoylsophoroseと推定される310nmの吸収が確認され、アントシアニンが分解されていることが予想されました。

3.3 紅芋由来アントシアニンのLC/MS分析

HPLCによる分析により、紅芋酢中に、6-O-caffeoylsophoroseの存在が推定されたため、LC/MSにより、さらに詳細な分析を試みました。

HPLCの分析結果より確認された主要アントシアニンのピークは、LC/MSによる吸光度測定(図2、①)においても、HPLC同様アントシアニンの吸収極大波長である520nm付近に吸収を持つ複数のピークが確認されましたが、MS検出部におけるトータルイオンクロマトグラム(TIC)強度が低いものが多く見られました。

TICにおけるそれぞれのピークのMS解析の結果、B1(1067

m/z)はYGM-5aの分子量(1070)と、B2(1123m/z)はYGM-6の分子量(1126)とほぼ一致することから、B1及びB2は、YGM-5aとYGM-6から、H⁺がそれぞれ3個脱離したイオン化物であると推測されます。また、A1(503m/z)は、6-O-caffeoylsophorose(分子量504)のイオン化物と推測され、HPLCの測定(310nm)結果から予想された6-O-caffeoylsophoroseの存在が示唆されました。さらに、A2(623m/z)はYGM-1a及びYGM-5a分解産物の分子量と一致し、A3(679m/z)はYGM-6の分解産物の分子量と一致していました。

このことから、紅芋酢の保存中に、多くの紅芋由来主要アントシアニンが分解されていることが予想されました。

また、LC/MSの分析において、移動相をHPLCで使用した0.08%トリフルオロ酢酸(TFA)添加アセトニトリルから、0.4%ギ酸添加アセトニトリルに変更したところ、LC部の分離能が向上しました。紅芋由来アントシアニンのHPLC分析に使用する移動相については、TFA又はギ酸を添加したアセトニトリルの使用例が報告されていることから、本研究に使用した試料のように、紅芋由来アントシアニンの分解産物が含まれる試料では、ギ酸を添加したアセトニトリルの使用が有効であることが示唆されました。

【参考文献】 1) 福井 敬一他: 食科工,52, p306-310(2005)
2) 沖 智之他: 食科工,57, p128-133(2010)

お問い合わせ先

京都府中小企業技術センター 応用技術課 食品・バイオ担当 TEL:075-315-8634 FAX:075-315-9497 E-mail:ouyou@mtc.pref.kyoto.lg.jp