

紫黒米のアントシアニンに関する研究

中 嶋 加代子

A Study of Anthocyanin in Purple Black Rice

Kayoko NAKASHIMA

1. はじめに

1999年4月、日本農芸化学会大会で『食品の色と健康、アントシアニン』のテーマでシンポジウムが行われた。アントシアニンは、次のような3つの特徴をもっている。①世界のどこでも存在する色素である。②人類が昔から地球規模で伝統的に摂取している色素であり、安全な色素である。③アントシアニンは健康のために非常に役立つ物質であることが実証されつつある。すなわち、現在、アントシアニンの健康に寄与する効果として、活性酸素消去作用、抗酸化性、脂質過酸化抑制作用、抗変異原性、抗腫瘍効果、血圧上昇抑制作用、肝機能障害軽減作用、視覚改善作用、抗糖尿病活性、アルツハイマー症予防作用などがあると報告されている(大庭等, 2000)。

筆者が研究対象としている紫黒米は、玄米の種皮がアントシアニンで赤色～黒色を示す有色米品種である(櫛淵, 1992)。古代のコメは、このように玄米の種皮が着色した有色米であったと報告されている(猪谷, 1999; 大庭等, 2000)。古代米というのは、正確な定義は「古代の遺跡等の発掘によって出土する粃や炭化米、さらには粃の圧痕など、文字通り古代のその当時に栽培されていた米」となっており、広義の解釈では「稲の原種である野生稲の特徴

を受け継いでいる米」と定義されている(安本, 1997)。

今回は、紫黒米の生体機能性物質であるアントシアニンに着目し、その名称や性質について文献調査を行なうとともにインターネット上のホームページより紫黒米の利用の現状について知見を得た。さらに、実際に紫黒米よりアントシアニン色素の溶出を行ない、染色を試みた。

2. 文献調査

1) アントシアニンの名称の起源

アントシアン(Anthocyan)の名は、L.Clamor, Marquartがヤグルマアオギクの青色色素から取った色素に命名したのが始まりで、ギリシャ語のAnthos(花)とKyanosis(青)とから作られた(谷村, 2000)。

L.C.Marquartはアントシアンの名をもって総ての花の青色素を呼んだが、今日では、配糖体になっていないアグリコン(Aglycone非糖分)をアントシアニジン(Anthocyanidin)と呼び、その配糖体になっているものをアントシアニン(Anthocyanin)としている。アントシアニンはフラボノイド(Flavonoid)系の一種である(安本等, 1983; 森等, 1995; 日本フードスペシャリスト協会, 2000)。

2) アントシアニンの構造および性質

アントシアニンは他のフラボノイド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いるが、現在までに400種類ほど発見されており、なお多くの新規なアントシアニンが追加報告されつつある。これは、アントシアニンが比較的限られた種類のアグリコン、糖、有機酸を多様に組み合わせた構造をとるためである。天然に存在するアントシアニン構造を図1に示した。

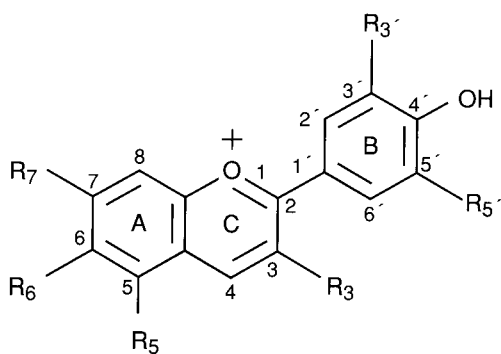


図1 天然に存在するアントシアニン構造

アントシアニンは表1に示すように天然から18種類見だされており、アグリコンは基本的に3, 5, 7, 4'-位に水酸基をもっている。通常アントシアニンは不安定なため、その配糖体(グリコシド, Glycoside)であるアントシアニンとして植物中に存在する。すなわち、新鮮な植物中ではアントシアニンは、すべて糖の結合した配糖体や、その配糖体部に有機酸がエステル結合したアシル化配糖体として存在している。アントシアニンの基本的な色調はアグリコン(アントシアニン)の構造で決まり、アグリコンのB環の水酸基が増えると可視部の極大吸収波長は長波長側に移り、青みを増す。さらに、アントシアニンの色調はアグリコンの水酸基(-OH)数だけではなく、メトキシル基(-OCH₃)の結合数や、糖、有機酸の結合位置や結合数によっても異なってくる。アントシアニンは構造以外でも周囲の環境により、その色調を大きく変化させる。特にpHの変化や金属イオンやフラボノイドのようなコピグメント化合物の存在で、アントシアニンの色調が大きく変化することはよく知られている。たと

表1 天然に存在するアントシアニン

略号	英名	和名	色
Ap	Apigeninidin	アピゲニニジン	燈黄
Lt	Luteolinidin	ルテオリニジン	燈
Tr	Tricetinidin	トリセチニジン	赤
Pg	Pelargonidin	ペラルゴニジン	燈
Au	Aurantininidin	オーランチニジン	燈
Cy	Cyanidin	シアニジン	赤紫
5MCy	5-Methylcyanidin	5-メチルシアニジン	赤紫
6OHCy	6-Hydroxycyanidin	6-ヒドロキシシアニジン	赤
Pn	Peonidin	ペオニジン	赤紫
Rs	Rosinidin	ロシニジン	赤
Dp	Delphinidin	デルフィニジン	紫
6OHDp	6-Hydroxydelphinidin	6-ヒドロキシデルフィニジン	紫
Pt	Petunidin	ペチュニジン	紫
Pl	Pulchellidin	ブルケリジン	紫
Mv	Malvidin	マルビジン	紫
Hs	Hirsutidin	ヒルスチジン	紫
Eu	Europinidin	ユウロピニジン	紫
Cp	Capensinidin	カペンシニジン	紫

出典：文献11) を一部改変

表2 紫黒米を利用した調理例

利用順位	料理名	件数
1	赤飯	9
2	赤色の酒	7
3	水飴	5
3	餅	5
5	甘酒	4
6	おにぎり	3
6	おはぎ	3
6	せんべい	3
6	クッキー	3
10	ちらし寿司	2
10	薬膳料理	2
10	おかゆ	2
10	ちまき	2
10	柏餅	2
10	かきもち	2
10	パン	2
10	シュウマイ	2
10	寒天	2
10	カステラ	2
10	和洋菓子	2
10	ボン菓子	2
22	赤ライスワイン	1
22	笹寿司	1
22	森の実ごはん	1
22	赤飯風のごはん	1
22	麺類	1
22	スープ	1
22	コロッケ	1
22	漬け物	1
22	御幣餅	1
22	大福もち	1
22	きなこもち	1
22	だんご	1
22	ひんのべだんご	1
22	あんだんご	1
22	三色だんご	1
22	ゼラチン凝固菓子	1
22	ういろう	1
22	アイスクリーム	1

えば、酸性溶液で安定な赤色のフラビリウムイオンは弱酸性から中性付近の水溶液中では、すばやく脱プロトン化を受けて紫色の不安定なキノイド（アンヒドロ）塩基になり、アルカリ性ではキノン型のアニオン・アルカリフェノラート（青色）まで変化する（Brouillard and Dubois, 1977；古賀等, 1979；木村等, 1995；日本食品科学工学会, 1996；Hayashi *et al.*, 1996；品川, 1999）。

アントシアニンは水溶性色素として古くから加工食品に利用されてきた。しかしながら、加工食品中のアントシアニン色素は、加工工程中や保存中でのpH変化や加熱、酸素、光、多くの食品添加物などの影響を受け、加工・貯蔵過程で速やかに退色あるいは変色をきたす。pH変化の影響は特に大きく、色相変化あるいは分解を来す。またアスコルビン酸の自動酸化によって生じるデヒドロアスコルビン酸と過酸化水素等もアントシアニンの変退色に大きな影響を与える（加藤, 1990）。

3) 紫黒米に含まれるアントシアニンについて

米の原種は「黒米」「赤米」であり、黒米の色素成分は「アントシアニン類」である。「黒米」は紫黒米、紫米とも呼ばれており、日本でも少量であるが、栽培されている。米の原種であるため「古代米」という名称で地場産的に流通しているにすぎないが、この有色種子類が近年、特に注目を集め始めているのは、ポリフェノールのもつ健康への効果という背景で評価されているアントシアニンを含んでいるためである。

また、数年前より赤ワインを中心にアントシアニンブームが起こっているのも、アントシアニンの生体調節機能性のためである。紫黒米のアントシアニンは、玄米の種皮の部分すなわち、糠層に含まれており、水溶性の鮮やかな紫色色素のシアニジン-3-グルコシドというポリフェノールである。

紫黒米は、中国では漢の時代、探検家の張騫がこの米を発見してから出世したことから「縁起のよい出世米」として皇室御用米になったと



図2 紫黒米の玄米

いわれている。さらに、明の時代の薬膳学者、季時珍の「本草綱目」によれば、精力増強作用があり、胃腸を丈夫にし、造血作用があるとされ、「造血米」とも呼ばれたそうである。

3. 紫黒米利用の現状について

紫黒米に関する情報を入手するために、インターネット上のホームページを検索した結果、2000年6月7日の時点で62件の情報を得ることができた。このうち紫黒米の利用例に関する情報は23件であった。それらの利用例を一覧表にまとめて表2に示した。利用例としては、ごはん、おはぎ、おかゆなど粒のまま利用するもの、粉にしたり、つぶしたりして利用するもの（せんべい、クッキー、もち、だんご、めん類などの加工食品）、酒の原料などがあつた。利用状況を全般的にみると、紫黒米のアントシアニン色素を利用した調理例が多いことが分かつた。

4. 紫黒米よりアントシアニン色素を溶出し、白色もち米を染色する試み

筆者が研究試料として用いた紫黒米（玄米）を図2に示した。本試料は大分県農業技術センター水田利用部より提供されたものであり、品種は「朝紫（あぎむらさき）」という紫黒もち水稲品種（有色素米）である。表3に朝紫の一般特性を示した。朝紫は、東糯396／奥羽331号、ふくひびきの組み合わせから育成されたも

表3 朝紫の一般特性

項目	平均値*
出穂期（月日）	8.9
稈長（cm）	84
穂長（cm）	17.5
穂数（本/m）	325
収量（kg/a）	45
千粒重（g）	18.8
品質	中上
耐倒伏性	△
耐いもち	△×
耐冷性	△×

*東北農業試験場/大曲市
平成3年～6年の平均値

表4 紫黒米及び一般粳米の玄米中無機成分

（単位：mg/100g）

項目	朝紫	日本晴
カルシウム	10.7 (167)	6.4 (100)
リン	319 (114)	281 (100)
鉄	3.0 (158)	1.9 (100)
カリウム	283 (140)	202 (100)
マグネシウム	114 (118)	97 (100)

注) () 内の数値は「日本晴」を100とした指数
出典：文献14) を一部改変

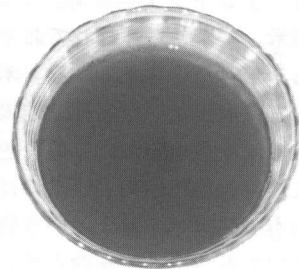


図3 紫色に着色した水道水

ち米であり、栄養成分としては各種ビタミンを多く含み、表4に示したようにカルシウム、カリウム、鉄などのミネラルにも富んでいる（山本, 1998）。

図2に示したように、本紫黒米の玄米は、種皮の色は濃紫黒色を呈するが、デンプン組織（中心部）は白色をしている。図中の白い斑点は、脱穀時に紫黒米が割れてデンプン組織の白色が露出しているものである。

ことなく、赤紫色をした赤飯のできることが分かった。すなわち、本紫黒米のアントシアニン色素は100℃の加熱で安定していることが推察される。今回の実験は定性的であるが、24時間浸漬後の紫黒米（図4の右図）と浸漬前の紫黒米（図4の左図）を肉眼的に比較した結果、両者は同程度の紫黒色を示した。このことにより、紫黒米のアントシアニン色素は、紫黒米を水道水に24時間浸漬することによって図3のように溶出するが、色素溶出後の元の米粒の方にもかなり多量のアントシアニンが残存している可能性が示唆された。

5. おわりに

紫黒米のアントシアニン色素について、文献調査およびインターネット上のホームページ検索を行ない、さらに実際に紫黒米を用いて、アントシアニン色素の溶出試験を定性的に行った。その結果、次の点が明らかになった。

- 1) アントシアニン水溶性色素として古くから加工食品に利用されてきたが、不安定なため退色あるいは変色をきたす。
- 2) 紫黒米のアントシアニンは、玄米の種皮の部分すなわち、糠層に含まれている。
- 3) 紫黒米の利用状況をインターネット上のホームページで検索した結果では、赤飯への利用が最も多かった。
- 4) 紫黒米を水道水に24時間浸漬し、アントシアニン色素を水道水へ溶出させたが、浸漬後の紫黒米にもかなり多量の色素が残存していることが示唆された。
- 5) 水道水に溶出したアントシアニン色素を用いて白色もち米の染色を行ない、100℃で蒸した結果、赤紫色の赤飯ができた。このことにより、紫黒米のアントシアニン色素は、100℃加熱で安定していることが分かった。

本研究を行うに当たり、貴重な試料をご提供くださいました大分県農業技術センター水田利用部に厚く御礼申し上げます。

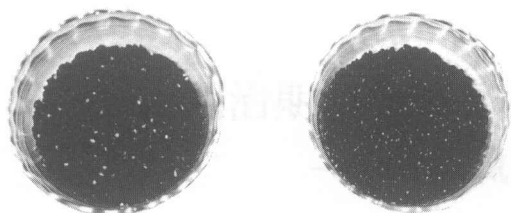


図4 1回水洗直後の紫黒米（左）と24時間浸漬後の紫黒米（右）



図5 浸漬前の白色もち米



図6 紫色の着色水道水に浸漬した後のもち米

この紫黒米を手早く1回水洗した後、水道水に24時間浸漬した。その結果、紫黒米のアントシアニン色素は、水溶性のため溶出され、水道水が紫色に着色された（図3）。一方、水道水に24時間浸漬した後の紫黒米は図4に示す通り、全体的に濃紫黒色になった。すなわち、1回水洗直後の紫黒米（図4の左図）と24時間浸漬後の紫黒米（図4の右図）を比較すると、割れていた穀粒の白色デンプン組織が紫黒色に染色されていることが分かった。さらに、アントシアニン色素が溶出している水道水（図3）に白色もち米（図5）を24時間浸漬した結果、図6に示したように白色もち米は淡い紫色に染色された。この染色されたもち米を蒸し器に入れて100℃で蒸した結果、淡い紫色は変化する

文 献

- 1) Brouillard,R.and Dubois,J. (1977) J.Am.Chem. Soc.,**99**,5,1359-1364
- 2) Hayashi,K.,Ohara,N.and Tsukui,A. (1996) Food Sci.Technol.Int.,**2**,1,30-33
- 3) 猪谷富雄 (1999)『食品加工総覧』農山漁村文化協会, 東京, 110-113
- 4) 加藤喜昭 (1990)「天然色素とその安定化技術」『食品と開発』25巻, 6号, 14-18
- 5) 木村進, 中林敏郎, 加藤博通 (1995)『食の変色の化学』光琳, 東京, 18-25
- 6) 古賀克也, 富田裕一郎, 福永隆生 (1979)『食品化学』三共出版, 東京, 120-121
- 7) 櫛淵欽也監修 (1992)『日本の稲育種』農業技術協会, 東京, 141-143
- 8) 森一雄, 赤羽義章, 小垂真 (1995)『ニューライフ食品学』建帛社, 東京, 31-32
- 9) 日本フードスペシャリスト協会編 (2000)『食品の官能評価・鑑別演習』建帛社, 東京, 44-47
- 10) 日本食品科学工学会編纂 (1996)『新・食品分析法』光琳, 東京, 653-655
- 11) 大庭理一郎, 五十嵐喜治, 津久井亜紀夫 (2000)『アントシアニン-食品の色と健康-』建帛社, 東京, 3-105
- 12) 品川弘子 (1999)「しば漬の色調とアントシアニン色素」『日本調理科学会誌』32巻, 4号81-87
- 13) 谷村顕雄監修 (2000)『植物資源の生理活性物質ハンドブック』サイエンスフォーラム, 東京, 45-48
- 14) 山本朗 (1998)「水稲‘赤系紫黒米3号’の育成と特産品の開発」『日本作物学会中国支部研究集録』39号, 40-41
- 15) 安本教伝, 藤本健四郎, 五十嵐脩, 佐々木隆造, 林力丸, 松本幸雄 (1983)『食品化学』同文書院, 東京, 107-112
- 16) 安本義正 (1997)「古代米の復活, 現状及び今後の展望」『食生活研究』18巻, 5号, 4-10