

氏 名	折田 綾音
学 位 の 種 類	博士（栄養科学）
学 位 記 番 号	博栄甲第 0022 号
学位授与の日付	平成 31 年 3 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当（課程博士）
研 究 科 専 攻	栄養科学研究科 栄養科学専攻
学位論文題目	Comparison of anthocyanins, proanthocyanidin oligomers and antioxidant capacity between cowpea and grain legumes with colored seed coat (有色ササゲ豆および豆類のアントシアニン類、 プロアントシアニジン類および抗酸化活性の比較)
主論文公表雑誌	Food Science and Technology Research
論文審査委員	(主査) 古賀 信幸 (副査) 太田 英明 (副査) 沖 智之 (外部審査委員) 重松 幹二 (福岡大学 工学部) (外部審査委員) 藤田 亜美 (福岡歯科大学 口腔歯学部)

論文内容の要旨

ササゲ豆(*Vigna unguiculata*)は、世界各地で食されている豆類の一つであるが、日本国内での栽培は一部地域に限定されている。国内栽培のササゲ豆の種皮色は黒や赤であり、生理機能性が期待されるアントシアニン及びプロアントシアニジンが含有されているが、それらの含量や組成に関する研究報告はほぼ皆無である。そこで本研究では、国産ササゲ豆の生理機能性に関する基礎的知見の蓄積を目的として、アントシアニンとプロアントシアニジンの分析及び生理機能性の指標の一つである抗酸化能の測定を行うとともに、日本で一般的に食される豆類(黒インゲンマメ、黒ダイズ、赤アズキ)との比較を行った。

各種豆類から抽出液を調製後、逆相カラムを用いた高速液体クロマトグラフ(HPLC)法で分析した結果、黒ササゲ豆からシアニジンもしくはデルフィニジンをアグリコンとする 7 種のアントシアニンが同定され、他の豆類より多種のアントシアニンを含有していることが判明した。また、アントシアニン総量は黒ササゲ豆が黒インゲンマメ及び黒ダイズより約 5 倍多いことが明らかとなった。さらに、ジオールカラムを用いた HPLC 分析の結果、有色ササゲ豆には他の豆類と同様にプロアントシア

ニジン 1~7 量体が存在することが示され、その組成比は黒ササゲ豆では 3 量体、赤ササゲ豆、黒インゲンマメ、黒ダイズ及び赤アズキでは 2 量体が最も高いことが明らかとなった。また、プロアントシアニジン総量はササゲ豆が他の豆類と比較して 2.5~15.6 倍多いことが示された。親水性酸素ラジカル吸収能(H-ORAC)測定法で評価した抗酸化能は、ササゲ豆が他の豆類より 2.0~5.5 倍高いことが示された。アントシアニン及びプロアントシアニジンの標準品の H-ORAC と豆類中の含量とを乗じて算出される H-ORAC への寄与率は、黒ササゲ豆で 45.7%(アントシアニン:29.1%、プロアントシアニジン:16.6%)と最も高く、黒インゲンマメと黒ダイズで、それぞれ 34.7%と 30.0%であることが明らかとなった。一方、種皮色が赤の赤ササゲと赤アズキでは両成分の寄与は低く、それぞれ 17.3%と 15.9%であることが判明した。

以上、本研究により国産の有色ササゲ豆は、国内の一般的豆類と比較して、アントシアニンとプロアントシアニジンに富み、抗酸化能が高いことが明示された。

論文審査結果の要旨

豆類は、ササゲ属(小豆、ササゲ、緑豆)、インゲン属(手亡、金時豆、うずら豆、紫花豆)、ダイズ属(大豆、黒大豆)、ソラマメ属、エンドウ属(青、赤)、ラッカセイ属などに大きく分類される。このうち、ササゲ豆は世界各地で食されているものの、国産ササゲ豆は生産量が少ないため、成分の組成および含量等に関する科学的知見はほとんどない。本論文は、このような背景で、国産有色ササゲ(黒、赤)のアントシアニンおよびプロアントシアニジンの分析定量、さらに親水性酸素ラジカル吸収能(H-ORAC)法による抗酸化能の測定を行い、国内の他の有色豆類(黒インゲン、黒ダイズ、赤アズキ)との比較を行ったものである。

まず、アントシアニンを HPLC 法で定量したところ、黒ササゲのみが 7 種類すべて含有しており、このうち Cy-3-glu が 37%を、Dp-3-glu が 20%を占めていた。総含有量は 15.4 mg/g 乾燥品であり、2 番目に多い黒ダイズの 5.3 倍であった。一方、赤ササゲは、アントシアニン類をほとんど含有していなかった。次にプロアントシアニジン類を HPLC 法で測定したところ、すべての豆類で単量体から 7 量体が検出されたが、その総量は黒ササゲで最も多く(2.3 mg/g 乾燥品)、赤ササゲが次に多かった(1.7 mg/g 乾燥品)。他の有色豆類は 0.7 mg/g 乾燥品、以下であった。さらに、抗酸化能(H-ORAC 法)、総ポリフェノール量および総プロアントシアニジン量(バニリン硫酸法)を測定したところ、いずれも黒ササゲで最も高い値を示し、赤ササゲが 2 番目であった。次に、各成分の含量と標準品の H-ORAC 値を基に、総抗酸化能におけるアントシアニン類とプロアントシアニジン類の寄与率を算出した。その結果、両成分の寄与率は、黒ササゲ(46%)で最も高く、黒インゲン(35%)、黒ダイズ(30%)、赤ササゲ(17%)、アズキ(16%)となった。

本論文は、国産ササゲ豆(黒、赤)のアントシアニン類(配糖体 7 種類)およびプロアントシアニジン類(単量体から 7 量体までの 7 種類)の組成を明らかにするとともに、他の国内有色豆類に比較し、黒ササゲが最も高い抗酸化能を有することを明示したもので、学位論文としては、適格であると判断された。

最終試験結果の要旨

申請者に対して、以下の質問を行った。

- 1) 海外のササゲ豆についてのデータ(成分、抗酸化能)はあるか。
- 2) 海外ササゲ豆の抗酸化能や色調の影響はアントシアニン含量に比例するのか。
- 3) 豆類の成分分析に際し、どのように前処理したか。
- 4) 調理(加熱)により、両成分はどのように変化するか。また、それに伴い、抗酸化能はどのように変化するか。
- 5) アントシアニン類およびプロアントシアニジン類の熱安定性はどうか。
- 6) 豆類全体の抗酸化能を、アントシアニン類およびプロアントシアニジン類で表した場合、どのような相関図になるか。
- 7) プロアントシアニジンの重合度が上がると抗酸化能が低下している。その理由は何か。
- 8) 豆類から抽出する際、加温および酸性試薬により両成分の構造変化は起きないか。
- 9) 今回、すべて H-ORAC を測定しているが、L-ORAC ではどうか。H-ORAC と L-ORAC 分析法のラジカル分子種は違うのか。
- 10) アントシアニンの組成・含量の違いにより、肉眼での色調に差がみられるか。
- 11) 将来的に体に良い食品色素としての実用性はどうか考えられるか。
- 12) プロアントシアニジンの 1~7 量体と 8 量体以上のものでは、抗酸化能に違いはあるか。
- 13) 種皮の色の黒色と赤色の主な成分は何か。
- 14) 総ポリフェノール量を表している成分は、両成分以外に何が考えられるか。
- 15) 両成分をより多く残存させる調理・加工法はどのようなものが考えられるか。
- 16) プロアントシアニジン類の HPLC 分析条件の詳細を説明せよ。
- 17) プロアントシアニジン類は、重合によりどのように色調が変化するか。
- 18) 豆類を他の食品成分とともに摂取した場合、吸収機構等に対し、どのような影響があるか。
- 19) 抗酸化活性を期待するには、種皮も食べるべきか。抗酸化成分が多く含まれる部位はどこか。

上記のような質問に対して、申請者からは、適切かつ的確な回答が得られた。また、本研究の関連分野(豆類成分全般および分析方法一般)に関しても十分な知識を有していると判断された。

審議の結果、最終試験に合格したものと判定された。