

(第5号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	浅田 隆之
審査委員	主査 田村 啓敏 副査 川村 理 副査 山内 聡 副査 合谷 祥一 副査 柏木 丈拡

論文名 New food technology for the purification and utilization of anthocyanins by forming supramolecular complexes
(超分子複合体法によるアントシアニンの精製法の開発と利用)

審査の結果の要旨

アントシアニン、フラボノイドは、広く植物界に存在し、安全性の高い天然の食品着色料として使用されている。近年、それらは食品着色剤としてだけでなく、機能性素材として益々注目を集めている。機能性素材としての評価が高い一方で、植物抽出物は多数の夾雑物を含むため、食品着色料や医薬品化学物質としての用途は限定され、用途拡大のためには、安価で効率的なアントシアニンの分離精製法の確立が望まれる。

いくつかのアントシアニンでは金属とフラボノイドとの3者間で、超分子を形成する事が知られ、超分子色素の物理的な性質は、アントシアニン自身の性質と異なることから、その特性を利用すると、アントシアニン色素とその超分子色素を分離する技術が確立できる。

本超分子形成メカニズムは、アントシアニン B 環のオルトジヒドロキシル基と特定の金属イオンとは錯体を形成するが、そこにフラボノイドが疎水的相互作用を起こし、3者が化学量論的に自己組織化したとき、安定な超分子複合体となる。超分子色素は高い親和性のある特定のアントシアニンとフラボノイドが相互に認識し、形成される。加えて超分子構成成分として必要な構造要素となり得ない分子は超分子から除外される。最後に、超分子複合体は疎水結合という化学結合を介さない弱い結合力で会合しているため、酸の添加など温和な条件で、複合体を解離させることができる。以上より、本法技術を確立すると、HPLC などの分離技術を使う事無く特定のアントシアニンのみを単離できる可能性がでてくる。アントシアニンの簡便な精製技術を確立した例はなく、この仮説に基づく精製技術の確立を目的とした。

第二章では、アントシアニンとフラボコンメリン (FC) のマグネシウム複合体という超分子からそれぞれの構成分子を高純度で分離する適切な固相抽出樹脂としてスペルコ社製のディスクバリーを用いた。この充填剤には疎水的相互作用により分離できる DPA-6S とイオン交換能の高い DSC-SCX がある。この両者の特性を調べた結果、DPA-6S は、分子の疎水性の違いから 3,5-ジグルコシドとアシル化アントシアニン 3,5-ジグルコシドを分離できる。一方、DSC-SCX は、酸性条件下で、電荷的に中性な FC と陽荷電を有する様々なアントシアニンを分離することができることを明らかにした。一般にイオン交換樹脂は、アントシアニンの吸着が強すぎ、回収率が低下することが知られるが、DSC-SCX はアントシアニンの脱着も容易であることから、アントシアニンの分離には効果的であった。

第三章では、食用色素として普遍的に存在するアントシアニン 3-グルコシドの超分子複合体が形成可能であれば、食品の多くの色素素材の精製法が確立できる。例えば、ビルベリー色素には 5 種のアントシアニン類のそれぞれに対する 3-グリコシド、3-ガラクトシド、3-キシロシドの合計 15 種の色素 (An3Gs) があり、この色素群の分離法を確立することは有益である。電気泳動、CD スペクトルの分裂型コットンなど超分子の特徴的な物理特性の有無を調べ、超分子形成の確認を行った。その結果、アントシアニン B 環上の *o*-dihydroxyl 基を有する An3Gs は Al^{3+} と Fc と複合体を形成する事を明らかにした。複合体を形成するアントシアニン群は複合体を形成しないものに比べ、抗酸化活性の点で高い色素群であることが分かり、超分子形成法は、機能性素材の選択的な単離に有効であった。

第四章では、デラウエアブドウのアントシアニンの単離について検討した。デラウエアアントシアニンの主要成分はシアニン系 (Cy) とペオニン系のアントシアニン (Pn) であるが、両系統のアントシアニンともに配糖体の 6 位に *p*-coumaroyl グループを有するものがあり、合計 4 種のアントシアニンを有する。 Al^{3+} と Fc と複合体を形成する事により、Cy 系と Pn 系のアントシアニンを分離できる。*p*-coumaroyl の有無により、アントシアニンの極性、疎水性が異なるので、DPA-6S カラムにより、Cy3G が 95.2% の純度で 48.2% の収率で単離することができた。Cy3-PC-G は 91.4% の純度で、44.9% の収率で単離できた。

第五章では、デルフィニン 3-glucoside を例に Al^{3+} と Fc の 3 者で複合体を形成させ、純度よく複合体を分離した。構成色素が 1 つであるため、分子量も LC-TOFMS により決定でき、NMR, ICP 分析データを加味すると、アントシアニンと FC と Al^{3+} は 1 : 1 : 1 である超分子である事が明らかになった。

以上、申請者は、本研究を通じ、天然植物からアントシアニンを精製する簡易技術の確立に初めて成功し、適応範囲の広いポリフェノール類の分離技術を確立した。

学位論文の公開審査会は平成 26 年 8 月 2 日香川大学農学部で実施され、口頭発表と質疑応答が行なわれた。続いて学位論文審査委員会を開催して本論文の内容を審査した。その結果、全員一致して本論文が博士 (農学) の学位を授与するに値するものと判定した。