

研究論文

## スペクトロフォトメーターを用いた紫イモの アントシアニン色素評価

永田雅輝・小林太一

宮崎大学農学部生産環境システム学講座

(2007年10月16日 受理)

### Study on anthocyanin pigments estimation for purple-fleshed sweetpotato using spectrophotometer

Masateru NAGATA, Taichi KOBAYASHI

Division of Agricultural Environmental Systems, Faculty of Agriculture, University of Miyazaki

**Summary :** Measurement of some internal properties of fruits for quality and safety is becoming more important to the consumers and the industry in whole. The main goal of this research is to develop prediction models that can estimate anthocyanin pigment content in purple-fleshed sweetpotato 'AYAMURASAKI' and 'MURASAKIMASARI' using spectrophotometry in the visible range (450-600 nm). Using stepwise multiple linear regression, calibration model wavelengths were selected using the second derivative of the smoothed absorbance spectral data. The five-wavelength model had a correlation coefficient R of 0.861 with a standard error of calibration (SEC) of 0.048 and prediction (SEP) of 0.041 for the 'AYAMURASAKI' sample sets, and an R of 0.756 with a SEC of 0.019 and a SEP of 0.019 for the 'MURASAKIMASARI' sample sets.

**Key words :** Absorbance, Anthocyanin pigment content,  
Purple-fleshed sweetpotato (*Ipomoea batatas* Poir),  
Quality estimation, Spectrum analysis

#### 緒言

近年、消費者の健康志向の高まりから、農産物のもつ機能性色素に対する関心が急速に高まりつつある。そのために食品関連業界では、「健康」をキーワードとして合成品の着色料に比べ安全性の高い天然色素（アントシアニンやリコピン等）を使用した加工食品の開発に力をそそぎ、数多くの商品の開発が行われている。一方、イチゴや紫イモに含まれるポリフェノールの一種であるアントシアニンは、がんや動脈硬化などの生活習慣病に深く関わっている活性酸素を消去する抗酸化物

質として注目されている（大庭他 2000）。このように、近年の科学的な分析法の発達によって農産物の色（色素）と機能性との関係が急速に明らかになってきている。つまり、農産物のもつ機能性色素は重要な品質評価項目といえる。しかしながら、従来の機能性色素評価は化学的分析法が主として用いられ、今後は簡便かつ迅速な評価技術の開発が望まれる（永田 2002）。

そこで本報告では、有色サツマイモ（紫イモ）における果肉断面のアントシアニン色素評価を、可視光領域のスペクトル解析で行ったので報告する。

## 実験装置および方法

### 1. 供試サツマイモおよび試験片

供試した有色サツマイモ (*Ipomoea batatas* Poir.) は、九州沖縄農研センター(宮崎県都市)で栽培された紫イモと称されている‘アヤマラサキ’および‘ムラサキマサリ’の2品種である。試料は、10月上旬に収穫され、貯蔵庫で約50日間保管された階級S~3Lのアヤマラサキ11個(No. 1~No. 11, 平均重量245 g, 平均長径154 mm, 平均直径45 mm), ムラサキマサリ6個(No. 1~No. 6, 平均重量306 g, 平均長径129 mm, 平均直径58 mm)を供試した。

Fig. 1に示すように、検量線作成の試験片としてなり口から上部, 中部, 下部の部位を調理用型抜き器(φ35 mm)でくり抜き、5 mm厚の円板状試験片を一個の試料から15個(①~⑮)作成した。試験片①, ⑤, ⑥, ⑩, ⑪, ⑮は表皮付とした。

### 2. 測定装置

#### (1) スペクトロフォトメーターによる分光波長の測定

測定器は、ファイバー入射型小型スペクトロフォトメーター(AvaSpec-2048, Avantes製)を用いた。測定は反射光型として、試験片から受光器ファイバー先端を10 mm離れた位置で行った。照明装置は、光ファイバー照明器(Fibe-Lite DC950, 150 Wハロゲンランプ, エドモンド製)を用いて、物体からの反射光が受光器に最も多く集まる60°の照射角度とし、照明器のファイバー先端を試験片から10 mm離れた位置で行った。また、常に一定距離で測定できるように、受光器

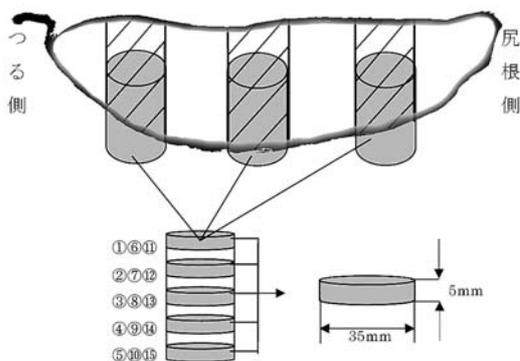


Fig. 1. Measurement points of sweet potato for spectrophotometer and extracted material.

および照明器のファイバー先端は上下に微調整できるようにした。なお、測定装置は、外乱光の影響を除くために装置全体をブラックボードと暗幕で覆い、装置内温度は22°Cに設定した。

測定条件は、スキャン範囲をアントシアニン色素の吸収バンド(490~530 nm)の近傍として450~600 nmとし、1 nm間隔で各波長の反射強度を求めた。スキャン回数は20回とし、その平均値を用いた。ファイバープローブに入射した反射光強度のデータは、測定器と接続されたコンピュータで付属ソフト(AvaSpec Ver 1.4)を用いて(1)式で吸光度値へ変換した。

$$A = \log(I_s/I) \quad (1)$$

ここで、 $A$ は吸光度、 $I_s$ は標準版の反射光の強さ、 $I$ は試料の反射強度である。

#### (2) アントシアニン色素の化学的抽出

アントシアニン色素の含有量は、青果物や抽出液の相違から490~530 nmのある波長における吸光度で示されている。紫イモでは、抽出液が5%ギ酸の場合524 nm, 0.5%硫酸の場合518 nm(吉永他 1998), 醸造酢の場合525 nm(大庭他 2000)における吸光度とする報告例がある。

本研究では、50%酢酸の抽出液100 ml(吉永他 2000)を用いて、Fig. 1の試験片(5 g)を一晚(20時間以上)浸漬して色素を抽出した。その抽出液からスペクトロフォトメーターを用いて490~530 nmの透過光強度を測定し、吸光度変換を行い、吸収の強い波長をアントシアニン色素の波長値とした。

### 3. 検量線の作成および評価

各波長における吸光度二次微分値を説明変数、アントシアニン色素抽出液のスペクトルにおいて最も強い影響を与える波長での吸光度を目的変数として、重回帰分析により検量線を作成するとともに、標準誤差SECを(2)式で求めた(岩本他, 2002)。

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{(n-p-1)}} \quad (2)$$

ここで、SECは検量線作成時の標準誤差、 $y_i$ は対象とする成分の実測値、 $n$ は検量線作成試料の数、 $p$ は検量線作成に用いた波長の数である。

また、得られた検量線については、検量線評価用試料を用い、(3)式でその精度SEPを評価した(岩本他, 2002)。

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{(n-1)}} \quad (3)$$

ここで、SEPは検量線評価用試料に対する標準誤差、 $d_i$ は検量線による予測値と抽出法による実測値の差、 $\bar{d}$ は $d_i$ の平均値、 $n$ は評価用試料の数である。

## 結果および考察

### 1. アントシアニン色素波長

Fig. 2は化学的抽出法によるアントシアニン色素抽出液の(a)吸光度および(b)吸光度二次微

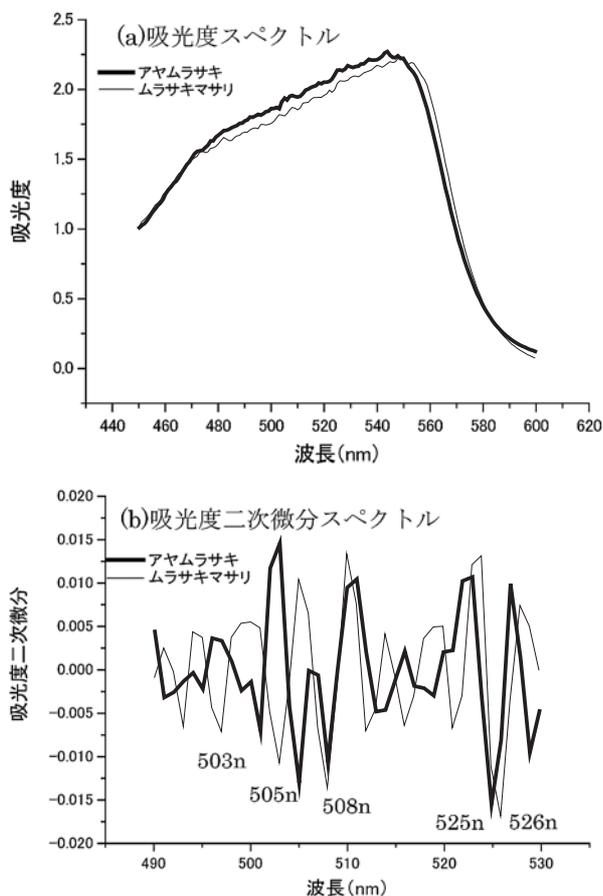


Fig. 2. Absorbance spectra of extracted material.

分スペクトルの結果である。アヤムラサキでは、505 nm、508 nmおよび525 nmの波長において、ムラサキマサリでは、503 nm、508 nmおよび526 nmの波長において強い吸収が見られた。よって、アントシアニン色素の波長値は最も強い吸収が見られた吸光度を採用し、アヤムラサキでは525 nm、ムラサキマサリでは526 nmと決定した。

Table 1は検量線作成用および検量線評価用に用いた試験片の吸光度を示す。本実験に用いた紫イモの吸光度範囲は、アヤムラサキで最小吸光度が1.949、最大吸光度が2.489であり吸光度範囲は0.54であった。ムラサキマサリでは、最小吸光度が1.982、最大吸光度が2.180となり吸光度範囲は0.198でありアヤムラサキの吸光度範囲より小さかった。

### 2. 二次微分スペクトル

アントシアニン色素の吸収バンドである490～530 nmの波長域において、分光器から求めたアヤムラサキとムラサキマサリの吸光度二次微分をFig. 3の(a)と(b)に示す。アヤムラサキの場合、499 nm、502 nm、505 nm、511 nm、516 nm、519 nm、522 nmおよび525 nmに強い吸収が見られた。これらの吸収バンドとFig. 2での抽出液の吸収バンドを比較した結果、499 nm、502 nmおよび525 nmは抽出液の505 nm、508 nmおよび525 nmに由来する吸収バンドと言える。

一方、ムラサキマサリでは、502 nm、504 nm、507 nm、509 nm、518 nm、522 nm、525 nmおよび527 nmに強い吸収が見られた。これらの吸収バンドと抽出液の吸収バンドを比較した結果、504 nm、507 nm、および527 nmは抽出液のそれぞれ503 nm、508 nm、および526 nmに由来する吸収バンドと言える。このように、分光器および

Table 1. Basic data of absorbance by extracted liquid of anthocyanin pigments

品種	アヤムラサキ		ムラサキマサリ	
	作成用	評価用	作成用	評価用
試験片の数	110	55	60	30
平均吸光度	2.117	2.136	2.044	2.036
最小吸光度	1.949	1.970	1.982	1.966
最大吸光度	2.430	2.489	2.180	2.082
標準偏差	0.142	0.134	0.038	0.028

抽出液の吸収バンドが近似したことから (永田他 2006 ; 山内他 2004), アントシアニン色素評価の可能性が確認できた.

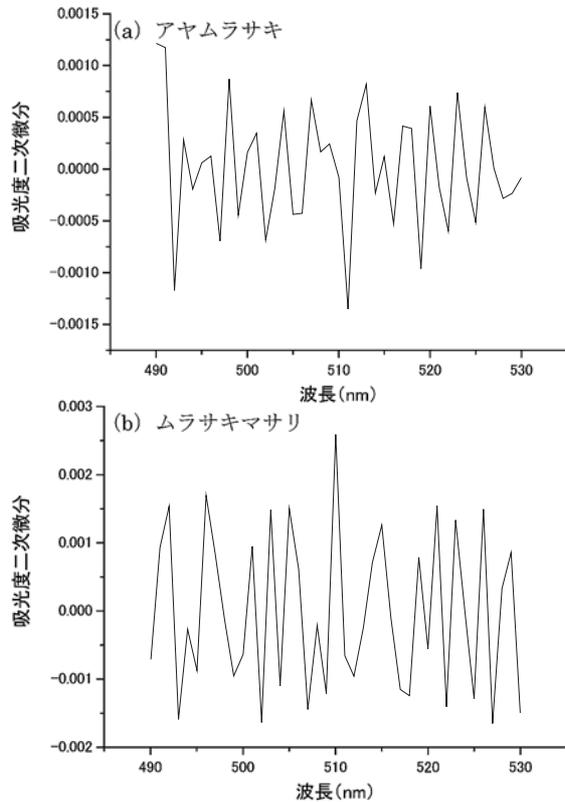


Fig. 3. Second derivative spectra of 'AYAMURASAKI' and 'MURASAKIMASARI'.

### 3. 検量線の作成と評価

Table 2 に示すようにアントシアニン抽出液の吸収スペクトルで最も吸収の強い波長 (アヤマラサキで 525 nm, ムラサキマサリで 526 nm) に由来する分光器の波長 (アヤマラサキで 525 nm, ムラサキマサリで 527 nm) を第一波長として 5 波長までの検量線の作成と評価を行った. その結果, 両者とも選択波長の数が増加すると, 重相関係数は高くなり, 検量線評価時の標準誤差は減少した. 5 波長の場合, アヤマラサキでは  $R=0.861$ ,  $SEP=0.041$ , ムラサキマサリでは  $R=0.756$ ,  $SEP=0.019$  となり比較的高い評価精度が得られた. このときの予測値と実測値の関係は Fig. 4 として得られた. また, 予測値の式は次式で導入された.

アヤマラサキの場合

$$\text{予測式} = 2.092 - 1.535\lambda_{525} + 11.702\lambda_{461} - 17.902\lambda_{523} + 9.495\lambda_{502} - 8.149\lambda_{487} \quad (3)$$

ムラサキマサリの場合

$$\text{予測式} = 2.033 - 0.993\lambda_{527} + 3.491\lambda_{508} + 6.219\lambda_{580} - 1.803\lambda_{494} + 0.997\lambda_{456} \quad (4)$$

Table 2. Result of parameters of calibration and prediction by wavelength models

選択波長	検量線作成		検量線評価		
	R	SEC	R	Bias	SEP
アヤマラサキ					
525	0.010	0.106	-0.194	0.009	0.080
525.461	0.633	0.083	0.438	0.001	0.074
525.461.523	0.776	0.068	0.689	0.006	0.058
525.461.523.502	0.863	0.055	0.800	0.008	0.048
525.461.523.502.487	0.900	0.048	0.861	0.008	0.041
ムラサキマサリ					
527	0.365	0.029	0.324	0.006	0.026
527.508	0.655	0.024	0.491	0.010	0.024
527.508.580	0.735	0.022	0.687	0.006	0.020
527.508.580.494	0.779	0.020	0.686	0.006	0.020
527.508.580.494.456	0.807	0.019	0.756	0.004	0.019

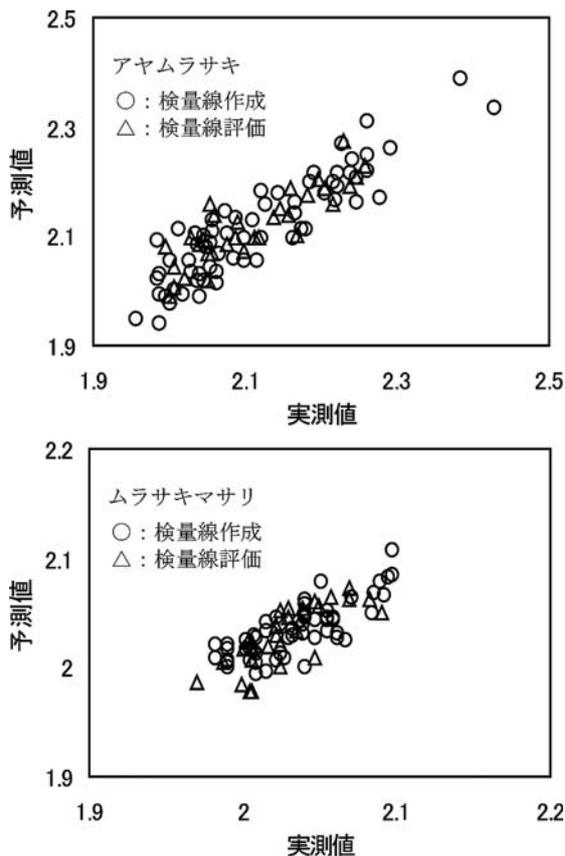


Fig. 4. Relationship between measured and predicted anthocyanin pigment content ('AYAMURASAKI', 'MURASAKIMASARI').

## 要約

本研究は、スペクトロフォトメーターを用いて有色サツマイモ（紫イモ‘アヤマラサキ’‘ムラサキマサリ’）のアントシアニン色素評価について検討した。

- (1) スペクトルの測定は、試料ごとに15部位の試験片を作成し、450~600 nmの可視光領域で反射光強度を測定し、吸光度二次微分スペクトルを求めた。
- (2) アントシアニン色素の評価には、抽出液（50%酢酸に24時間浸漬）の吸光度二次微分スペクトルから510±15 nmの範囲で最も吸収の強い波長を選んだ。その結果、アヤマラサキで525 nm、ムラサキマサリで526 nmの波長において強い吸収が観察された。
- (3) アントシアニン色素の吸光度の検量線は、試験片ごとの吸光度二次微分値を説明変数、化学抽出法で求めた波長の吸光度値を目的変数として重回帰分析から求めた。
- (4) アヤマラサキでは、アントシアニン抽出液の525 nmと強い関係が観察された分光器の525

nmを第1波長に検量線を作成した結果、5波長での実測値と予測値の間には、重相関係数 $R=0.861$ 、 $SEP=0.041$ となり予測精度は比較的良好であった。

- (5) ムラサキマサリでは、アントシアニン抽出液の526 nmと強い関係が観察された分光器の527 nmを第1波長に検量線を作成した結果、5波長での実測値と予測値の間には、重相関係数 $R=0.756$ 、 $SEP=0.019$ となり予測精度は比較的良好であった。

**キーワード：**アントシアニン色素，吸光度，スペクトル解析，品質評価，紫イモ

## 謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費（課題番号16658098）の支援を受けて遂行した。試料は独立行政法人農業・生物系特定産業技術研究機構九州沖縄農業研究センター畑作研究部の協力を得た。ここに記して関係者各位に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 岩本睦夫，河野澄夫，魚住 純（2002）：近赤外分光法入門，幸書房，40-71。
- 永田雅輝（2002）：農産物の品質判定・評価について，農業機械学会九州支部誌，51，59-64。
- 永田雅輝・小林太一・ジャスパ タラダ・豊田寛・後藤有美子（2006）：ハイパースペクトルイメージングによる青果物のアントシアニン色素分布の評価に関する研究 ー第1報 紫イモのアントシアニン色素分布の可視化ー，植物環境工学18（1），42-49
- 大庭理一郎，五十嵐喜治，津久井亜紀夫（2000）：アントシアニンー食品の色と健康ー，健帛社，74，149-152。
- 吉永優，石黒浩二（2000）：カンショにおけるアントシアニン含量および色素成分の評価報，九州農業研究（九農研），62，15
- 吉永 優，中谷 誠，山崎昭夫，山川 理（1998）：ギ酸を用いたカンショからのアントシアニン色素抽出と抽出残渣の利用，九州農業研究（九農研），60，38
- 山内 悟・澤田敏雄・河野澄夫（2004）非接触反射型近赤外分光法による冷凍カツオ粗脂肪量の非破壊測定。農業施設。35(1)。25-31