

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 9 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H02146

研究課題名(和文) 食用豆の登熟に伴う種皮の着色過程の生物有機化学的研究

研究課題名(英文) Studies on color change of seed coat of edible beans during maturation

研究代表者

吉田 久美 (YOSHIDA, Kumi)

名古屋大学・情報学研究科・教授

研究者番号：90210690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：有色食用豆の代表格である、赤小豆(*Vigna angularis*)と黒大豆(*Glycine max*)を対象に種皮色素の化学研究を行った。完熟した赤小豆にはアントシアニンほとんど含まれず、餡の小豆色を担う色素は不明であった。種皮から新規色素のカテキノピラノシアニジンA、Bを単離し完全な化学構造を決定した。一方、黒大豆種皮色素は植物に最も普遍的に分布するシアニジン3-グルコシド(Cy3G)である。未熟な緑色の豆を莢から出すと種皮は1日で黒化する現象をヒントに未熟種皮には無色の配糖化フラベノールが含まれ、これが酸化されてアントシアニンに変換される、新たなCy3Gの生合成経路を見だし実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

赤小豆の種皮色素は、その赤色から長い間アントシアニンであると誤解されてきた。実際、食品化学の教科書などにもアントシアニンであるとの記載がなされていた。今回、糖を含まない水にほとんど溶けない紫色色素のカテキノピラノシアニジン類が明らかになったことで、その誤解が解かれ、製餡加工工程における餡の紫色着色の科学的解明が進む。

また、黒大豆の種皮色素において、従来教科書に記載されていた生合成経路と異なる新しい生合成経路が見つかり、今後、アントシアニンの生合成研究の不明点などの解明が進む。

研究成果の概要(英文)：We conducted a research on the unexplored mechanism of pigmentation in colored edible beans: one was red adzuki beans (*Vigna angularis*) and the other was black soybeans (*Glycine max*). Matured small red beans contain almost no anthocyanins, and the chemical structure of the pigment responsible for azuki color in an-paste was unknown. The new pigments, catechinopyranocyanidins A and B, were isolated from the seed coat, and their complete structures, including chiral centres, were determined. On the other hand, seed coat pigment of the black soybean is cyanidin 3-glucoside (Cy3G), which is the most abundant pigment in plants. Inspired by the phenomenon that the seed coat turns black within a day after the immature green bean is removed from the pod, we found a new biosynthetic pathway for Cy3G. In the immature seed coat, a colorless precursor, glycosylated flavanol compound was already contained and this is rapidly converted to give Cy3G.

研究分野：天然物化学

キーワード：Vigna angularis Glycine max Glycine soja catechinopyranocyanidin cyanidin 3-glucoside 2-flavanol anthocyanin biosynthesis

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

本研究開始当初の解明すべき謎は主として二つあった。一つは赤小豆種皮の色素の本体である。もう一つは黒大豆の種皮色素（シアニジン 3-グルコシド）の生合成経路における謎である。

### 1-1 赤小豆種皮の色素

多くの食用豆種皮に構造が単純なアントシアニンが含まれる（図 1）。赤小豆の種皮色素もアントシアニンであると、長年誤解されていた。我々は、完熟豆種皮中のアントシアニン含有量は 3 µg/g 乾燥種皮と極めて低いことをすでに報告した。黒大豆種皮の色素含有量と比較して 1/5000 であり、

到底種皮の赤色発色を説明できる量ではない。しかし、赤小豆種皮に含まれる色素の化学構造は未解明であり、赤小豆を加工して得られるさらし餡が紫色である理由も不明であった。

アントシアニンは弱酸性から中性域では極めて不安定であり、加熱によって容易に分解退色する。従って、赤小豆を煮熟してから種皮を取り除き、なんとか水でさらして得られるさらし餡の紫色はアントシアニンとは考え難く、種皮には加熱しても分解しない紫色色素が存在するはずである。1930 年代に黒田チカが赤小豆種皮の色素の研究に取り組んだが、構造の提出には至らなかった。その後も不明のままであった。

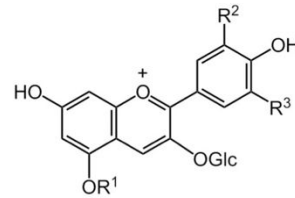
### 1-2 黒大豆種皮色素の生合成経路

黒大豆の種皮色素は、植物界で最も普遍的に存在するシアニジン 3-グルコシド（Cy3G）で、その含有量は 15 mg/g 乾燥種皮にも達する。莢が緑色の未熟な豆を取り出して空気中に置くと、莢中では通常 1 ヶ月かかる登熟が 1 日で進み、豆は黒色になる。その黒色は、莢中で約 2 ヶ月かかって登熟した際と同じ Cy3G の蓄積による。しかし、従来の Cy3G の生合成経路によれば、サイトゾルでシスロイコシアニジンが酸化されてシアニジン、その後 3 位がグルコースで配糖化されて Cy3G が合成された後に液胞内へ輸送されると考えられており、莢から出した際の急速な黒化において、この何段階もの色素の生合成系と輸送系が急激に立ち上がって 1 日以内に完了するとは考え難い。深見らは、未熟な黒大豆種皮に配糖化された色素前駆対である 2-フラベノール体を見だしており、これが塩酸性下で Cy3G に変化すると報告した。また我々は、アントシアニンの化学合成研究において、同じ化合物が空気酸化により容易に Cy3G を与えることを既に発表した。これらから、黒大豆種皮における Cy3G の生合成では、従来とは異なる経路が存在するのではないかと考えられる。そこで、本研究ではこの二つの謎の解明に挑んだ。

## 2. 研究の目的

本研究では、赤小豆種皮に含まれるアントシアニンではない色素の単離と化学構造の解明を第一の目的とした。同時に色素の発色機構や、色素生合成の分子機構の解明を目指した。第二には、黒大豆の種皮の着色における、従来全く報告の無い、新規アントシアニン生合成経路の解明と実証を目指した。これらの研究により、豆種皮の着色における動的分子科学を明らかにすることができるものと考えた。

数あるアントシアニンの中で最も普遍的に分布する色素が Cy3G で、紅葉、桜花弁の他、黒ダイズ (*Glycine max*) の種皮にも含まれる。Cy3G の生合成経路は極めてよく研究され、各反応の酵素遺伝子ならびに酵素反応もほぼ解明されている。ところが、最初の有色分子シアニジンを与える酸化反応を担う酵素、アントシアニン合成酵素(ANS)の基質はシスロイコシアニジン(2R,



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	含有量 mg/g 乾燥種皮
金時豆	H	H	H	3.6
黒大豆	H	OH	H	15.3
紫花豆	H	OH	OH	2.2
赤小豆	Glc	OH	H	0.003

図 1. 豆種皮色素の構造と含有量.

3*S*, 4*S*-体)とされるものの不安定で市販されていないため、トランスロイコシアニジン(2*R*, 3*S*, 4*R*-体)が用いられてきた。また、トランスロイコシアニジンとANSを反応させるとCy3Gだけでなくケルセチンなどのフラボノールを与える。従って、ANSの反応については、さらなる精査が必要と考えた。

小豆や黒大豆は色が重要な価値を持つ農産物である。ところが「種皮の着色」という動的現象の本質はまだ不明な点が多い。本研究ではこの解明を行う。その成果は、農業生産や食品加工、機能性研究など様々な応用分野への展開が期待できるばかりでなく、一般社会へもアピールするものであると言える。

### 3. 研究の方法と結果

#### 3-1 赤小豆種皮色素の単離と構造、化学的性質

吸水させた赤小豆(*Vigna angularis* cv. Erimoshozu)の種皮を取り、液体窒素で凍結後、3%トリフルオロ酢酸含有50%アセトニトリル水溶液で抽出し、逆相HPLCで分析した。強酸性条件下でも紫色を示す2種類の色素が検出された(図2、AZ-1、AZ-2と仮称した)。小豆種皮には多量の無色プロシアニジン類が共存することと、AZ-1、AZ-2が光に不安定で、その溶液は室内光でも一晩で退色することがわかり、単離条件を検討した。吸水させた後凍結した豆に酢酸エチルを加えて抽出し、抽出液を濃縮後水と分配した。酢酸エチル相を濃縮乾固し、トヨパールHW40Cを用いたカラムクロマトグラフィー、さらに、分取逆相HPLCで精製することにより、20Kgの赤小豆からAZ-1、AZ-2をそれぞれ20mg、2mg程度得る方法を確立した。なお、一連の単離操作は暗所で行った。

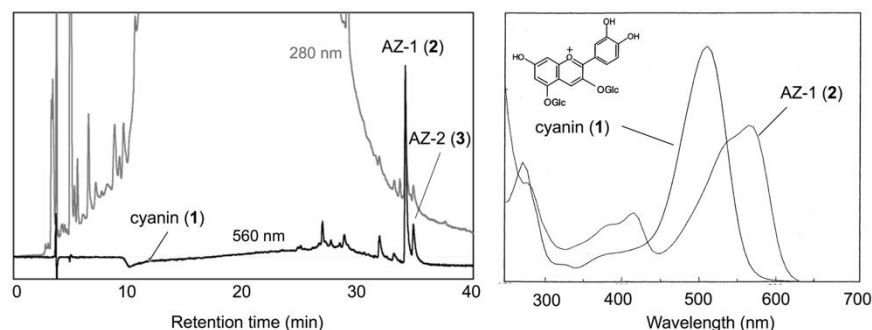


図2. 赤小豆種皮抽出液のPDA検出 ODS-HPLC クロマトグラム(左)及びcyaninとAZ-1の吸収スペクトル(右).

AZ-1、AZ-2の高分解能質量分析により、いずれも分子式を $C_{30}H_{20}O_{11}$ と決定した。次に各種NMR測定を行った。カテキンおよびシアニジン骨格が存在することが判明したが、4級炭素が多く、HMBCなどの二次元NMRを駆使しても、カテキン部とシアニジン部の結合様式を一義的に決定することはできなかった。

そこで、AZ-1、AZ-2を光分解して得られる分解物の構造解明を先に行うこととした。それぞれの色素をメタノールに溶解し光照射すると、光分解物であるAZ-1d、AZ-2dが得られた。分解物の高分解能質量分析により、いずれも分子式は $C_{29}H_{20}O_{12}$ と決定した。AZ-1d、AZ-2dでは、カテキン部はそのまま残り、シアニジン部が変化していた。AZ-1dについて、INADEQUATEを含む各種NMR測定を実施し、全ての $^1H$ 及び $^{13}C$ シグナルを帰属した。さらに、AZ-1dにジアゾメタンを作用させてヘキサメチル化体(hexaMe-AZ-1d)へと誘導し、その構造を決定した。AZ-2dは、カテキン部分の2,3位水素の結合定数より、エピ体と決定した。

最終的に、誘導体化を含めた化学的手法と、色素のコンフォメーション解析、 $^{13}C$ -NMRの化学シ

フト予測、円二色性の量子化学計算などを組み合わせ、構造を完全に決定した。カテキン部の立体については、Mosher 法を用いて実験的にも証明し、計算による結果と一致することがわかった。それぞれを、カテキノピラノシアニジン A、カテキノピラノシアニジン B と命名した( 図 3 )。

これらはカテキンの 6, 7 位とシアニジンの 4, 5 が縮環した新規色素で、糖を持たないことからアントシアニンでは無い。A と B の違いは、カテキン部分の 2, 3 位の立体配置の違いによる。水にはほとんど溶けず、強酸性から弱酸性域で紫色を示した。さらし餡は、煮熟した赤小豆を洗切りした後、磨砕、裏ごしして得られる大きさ 100  $\mu\text{m}$  ほどの餡粒子から成る。餡粒子は小豆の子葉の細胞で、変性した細胞壁・細胞膜に包まれ細胞内のデンプンがアルファ化したものである。煮熟中に膜が破れると糊状の餡となり食味が悪くなる。種皮には水溶性プロシアニジン類が大量に含まれ、酸化されると茶褐色になる。洗切りにより、プロシアニジン類が除去されることで、餡色の褐変が抑えられる。一方、脂溶性のカテキノピラノシアニジン類は、煮熟中に餡粒子の表面へ移行・吸着して餡の色は紫色になると考えられる。伝統的な調理加工のプロセスには明快な合理性があることも明らかにできた。

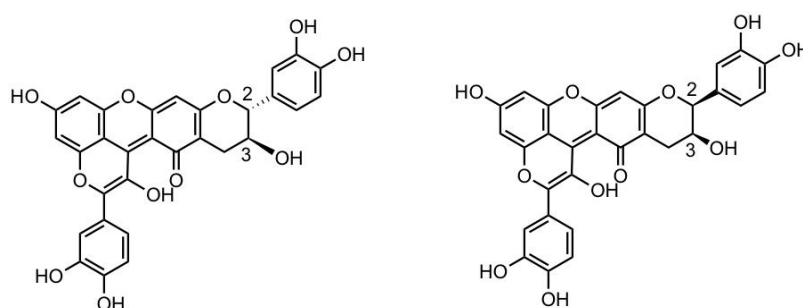


図 3 . カテキノピラノシアニジン A (左) および B (右) の構造 .

### 3-2 黒大豆種皮色素の新規生成経路

黒ダイズの種皮は、いわゆる緑色をした枝豆の状態から約 2 ヶ月かかって登熟し黒色となる。ところが、未熟な緑色の豆を莢から出して明所で空气中に置くと、1 日以内に黒色となり、これは Cy3G の生成によることがわかった。緑色の種皮には、従来の生合成経路には存在しない化合物の 5,7,3',4'-テトラヒドロキシフラブ 2-エン-3-オール 3-O-グルコシド (2F3G) が含まれ、この化合物は容易に Cy3G へ酸化されることを明らかにした。これは、シアニジン発色団の形成より前に配糖化が起きていることを意味し、新規生合成経路の存在を示唆する。そこで、この解明を目的に、緑色の種皮の黒化に伴う成分の定量分析を行った。さらに、黒ダイズ種皮から各種の生合成遺伝子を取得し、その発現解析ならびにタンパク質の異種発現と化学合成した基質を用いた酵素反応を行った。

種皮の色変化に伴う成分の定量分析のため、Cy3G と 2F3G を調製した。Cy3G は我々の方法に従って、黒ダイズ種皮より単離してから 1% HCl-MeOH に溶解し、Et<sub>2</sub>O を加えて高純度の固体を得た。2F3G は Cy3G を NaBH<sub>3</sub>CN で還元することにより調製した。さらに、シスロイコシアニジンも合成により得た。黒ダイズ未熟種子を種皮色にしたがってステージ 1 から 4 に分類し、それぞれのステージの種子を 3% トリフルオロ酢酸含有 50% CH<sub>3</sub>CN 水溶液、および 50% CH<sub>3</sub>CN 水溶液で抽出し、正味の Cy3G 量は、酸性抽出液中の Cy3G 量から中性抽出液中の 2F3G 量を減じて計算した。ステージ 1 の種皮全体が緑色の時には、Cy3G も 2F3G もほとんど含まれず、若干赤色味がさしたステージ 2 では Cy3G と 2F3G が検出されること、全体が紫色のステージ 3 では 2F3G が増加し

た。全体が黒色となったステージ 4 では、2F3G がほぼ消失し、Cy3G だけが検出され、その量は、ほぼステージ 3 の 2F3G 量に相当した (図 4)。一方、シスロイコ体は、3D-HPLC 分析ではいずれのステージにおいても確認されなかった。

次に、ステージ 1 から 3 の未熟種子をサンプル瓶に入れ、インキュベーター内で光を照射し、経時的に種子を抽出して Cy3G と 2F3G を定量した。ステージ 1 は光照射によってもほとんど種皮色は変わらなかった。これに対し、ステージ 2、3 の種子は光照射により黒色へ変化し、いずれも 2F3G の減少に伴い Cy3G の増加が認められた (図 5)。しかも、同一ステージでは Cy3G と

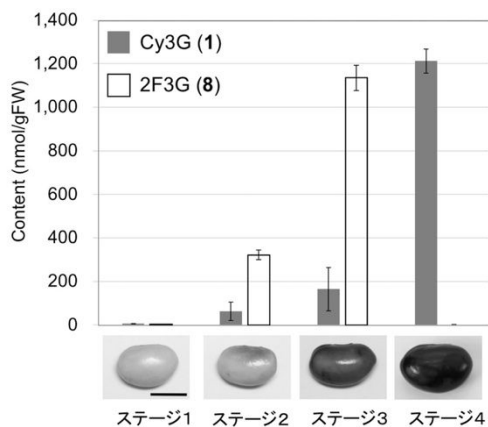


図 4 . 黒ダイズの莢中での登熟における Cy3G (1) と 2F3G (8) の量変化.

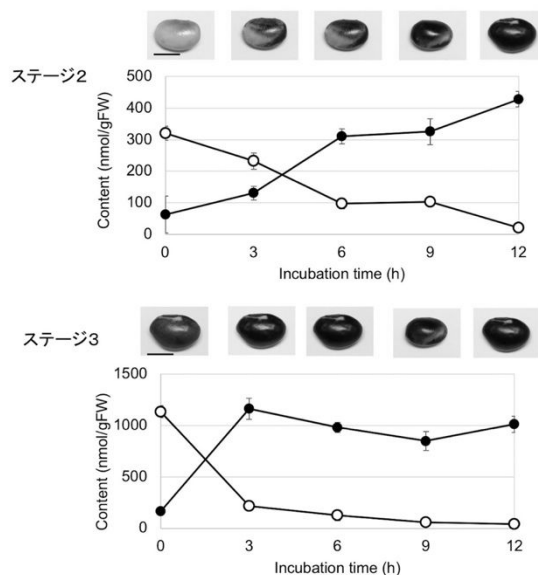


図 5 . 黒ダイズ種子を莢からだして光と空気に暴露して急速に黒化させた際の Cy3G (1, ●) と 2F3G (8, ○) の量変化.

2F3G の合計量はほぼ一定であった。

以上の結果から、未熟な緑色の黒ダイズの種皮には、黒色になる 2 ヶ月前から 3 位が配糖化された無色化合物の 2F3G が多量に含まれることがわかった。2F3G は 1 段階の酸化反応でアントシアニンの Cy3G を与える不安定化合物である。通常の登熟過程、ならびに、莢から出して空気と光に暴露すると起きる急激な黒化過程のいずれにおいても、2F3G の減少に伴って Cy3G が増加したことから、黒ダイズ種皮の Cy3G 生合成において、2F3G が Cy3G の前駆体であることが強く示唆された。黒大豆種皮においては、従来言われてきたシスロイコシアニジンが ANS により酸化されてシアニジンとなり、その後 3 位が配糖化されて Cy3G ができるという経路とは異なる、新規経路が存在するものと結論できる。

次に、黒ダイズ種皮における新規生合成経路の解明を目指し、まず、従来の経路で生合成に関わるとされる遺伝子のクローニングを行った。すでに報告されているダイズの遺伝子配列を参考に、ANS の他、ジヒドロフラボノール 4 位還元酵素 (DFR)、ロイコシアニジン 4 位還元酵素 (LAR)、フラボノイド 3 位糖転移酵素 (3GT) の遺伝子を取得した。現在、異なる登熟ステージにおけるそれぞれの遺伝子の発現量解析を定量 PCR 実験により進めている。

以上の研究から、黒ダイズ種皮における Cy3G の新規生合成経路を解明できるのみならず、別経路の存在する意義についても今後明らかにできるものと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計27件（うち査読付論文 25件／うち国際共著 6件／うちオープンアクセス 13件）

1. 著者名 Kondo, T., Hagihara, S., Takaya, Y., Yoshida, K.	4. 巻 22
2. 論文標題 Polyacylated anthocyanins in bluish-purple petals of Chinese bellflower, <i>Platycodon grandiflorum</i>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Int. J. Mol. Sci.	6. 最初と最後の頁 4044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms22084044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Denish, P. R., Fenger, J.-A., Powers, R., Sigurdson, G. T., Grisanti, L., Guggenheim, K. G., Laporte, S., Li, J., Kondo, T., Magistrato, A., Moloney, M. P., Riley, M., Rusishvili, M., Ahmadiani, N., Baroni, S., Dangles, O., Giusti, M., Collins, T. M., Didzbalis, J., Yoshida, K., Siegel, J. B., Robbins, R. J.	4. 巻 7
2. 論文標題 Discovery of a natural cyan blue: A unique food-sourced anthocyanin could replace synthetic brilliant blue.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sci. Advances	6. 最初と最後の頁 eabe7871
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abe7871	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Yoshida, K., Ito, D., Miki, N., Kondo, T.	4. 巻 229
2. 論文標題 Single-cell analysis clarifies mosaic color development in purple hydrangea sepal.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Phytologist	6. 最初と最後の頁 3549-3557
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/nph.17099	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ichikawa, Y., Kaneko, D., Saeki, N., Minami, T., Masuda, T., Yoshida, K., Kondo, T., Ochi, R.	4. 巻 505
2. 論文標題 Protecting group-free method for synthesis of N-glycosyl carbamates and an assessment of the anomeric effect of nitrogen in the carbamate group	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbohydr. Res.	6. 最初と最後の頁 108280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carres.2021.108280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Denish, P. R., Fenger, J-A., Powers, R., Sigurdson, G. T., Grisanti, L., Guggenheim, K. G., Laporte, S., Li, J., Kondo, T., Magistrato, A., Moloney, M. P., Riley, M., Rusishvili, M., Ahmadiani, N., Baroni, S., Dangles, O., Giusti, M., Collins, T. M., Didzbalis, J., Yoshida, K., Siegel, J. B., Robbins, R. J.	4. 巻 7
2. 論文標題 Discovery of a natural cyan blue: A unique food-sourced anthocyanin could replace synthetic brilliant blue.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sci. Advances	6. 最初と最後の頁 eabe7871
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abe7871	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kondo, T., Hagihara, S., Takaya, Y., Yoshida, K.	4. 巻 22
2. 論文標題 Polyacylated anthocyanins in bluish-purple petals of Chinese bellflower, <i>Platycodon grandiflorum</i> .	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Int. J. Mol. Sci.	6. 最初と最後の頁 4044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms22084044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ichikawa, Y., Kaneko, D., Saeki, N., Minami, T., Masuda, T., Yoshida, K., Kondo, T., Ochi, R.	4. 巻 505
2. 論文標題 Protecting group-free method for synthesis of N-glycosyl carbamates and an assessment of the anomeric effect of nitrogen in the carbamate group.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbohydr. Res.	6. 最初と最後の頁 108280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carres.2021.108280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 伊藤誉明、中林由香里、入江克雅、大嶋篤典、藤吉好則、吉田久美	4. 巻 9
2. 論文標題 アジサイ由来のアルミニウムストレス耐性に関する膜タンパク質の三次元結晶化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Spring-8/SACLA 利用研究成果集	6. 最初と最後の頁 380-382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18957/rr.9.6.380	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 吉田久美	4. 巻 76
2. 論文標題 アジサイの花色の謎を解く、ようやく明らかになった青色色素の構造と色の変わるしくみ	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 月刊化学	6. 最初と最後の頁 23-28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 吉田久美	4. 巻 94
2. 論文標題 フラボノイド系植物色素の化学ー最近の話題を中心に	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 色材誌	6. 最初と最後の頁 263-269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oyama, K., Kondo, T. Shimizu, T., Yoshida, K.	4. 巻 32
2. 論文標題 Determination of Absolute Configuration of Photo-Degraded Catechinopyranocyanidin A by Modified Mosher 's Method.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chirality	6. 最初と最後の頁 556-563
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chir.23202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mendoza, J., Oliveira, J., Arajo, P., Baslio, N., Teixeira, N., Bras, N. F., Pina, F., Yoshida, K., de Freitas, V.	4. 巻 180
2. 論文標題 The peculiarity of Malvidin 3-O-(6-O-p-coumaroyl)glucoside aggregation. Intra and intermolecular interactions.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dyes Pigments	6. 最初と最後の頁 8382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2020.108382	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する



1. 著者名 Chensom, S., Shimada, Y., Nakayama, H., Yoshida, K., Kondo, T., Kasuzaki, H., Hasegawa, S., Mishima, T.	4. 巻 75
2. 論文標題 Determination of anthocyanins and antioxidants in 'Titanbiscus' edible flowers in vitro and in vivo.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Plant Food Human Nutr.	6. 最初と最後の頁 265-271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11130-020-00813-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida, K., Teppabut, Y., sawaguchi, R., Nakane, Y., Hayashi, E., Oyama, K-i., Nishizaki, Y., Goda, Y., Kondo, T.	4. 巻 10
2. 論文標題 5,7,3',4-Tetrahydroxyflav-2-en-3-ol 3-O-glucoside, a new biosynthetic precursor of cyanidin 3-O-glucoside in the seed coat of black soybean, Glycine max.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 17184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-74098-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshida, K., Oniduka, T., Oyama, K-i., Kondo, T.	4. 巻 85
2. 論文標題 Blue flower coloration of Corydalis ambigua requires ferric ion and kaempferol glycoside.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Biosci. Biotech. Biochem.	6. 最初と最後の頁 61-68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/bbb/zbaa022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshida, K., Oyama, K-i., Kondo, T.	4. 巻 97
2. 論文標題 Insight into Chemical Mechanisms of Sepal Color Development and Variation in Hydrangea	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proc. Jpn. Acad. Ser. B	6. 最初と最後の頁 51-68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2183/pjab.97.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oyama Kin-ichi, Kimura Yuki, Iuchi Satoru, Koga Nobuaki, Yoshida Kumi, Kondo Tadao	4. 巻 9
2. 論文標題 Conversion of flavonol glycoside to anthocyanin: an interpretation of the oxidation?reduction relationship of biosynthetic flavonoid-intermediates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 31435 ~ 31439
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9RA06986K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Oyama Kin ichi, Kondo Tadao, Shimizu Toshimichi, Yoshida Kumi	4. 巻 32
2. 論文標題 Determination of absolute configuration of photo degraded catechinopyranocyanidin A by modified Mosher's method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chirality	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chir.23202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mendoza Johan, Oliveira Joana, Ara?jo Paula, Bas?lio Nuno, Teixeira Nat?rcia, Br?s Nat?rcia F., Pina Fernando, Yoshida Kumi, de Freitas Victor	4. 巻 179
2. 論文標題 The peculiarity of malvidin 3-0-(6-0-p-coumaroyl) glucoside aggregation. Intra and intermolecular interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dyes and Pigments	6. 最初と最後の頁 108382 ~ 108382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2020.108382	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshida Kumi, Ito Daisuke, Kondo Tadao	4. 巻 99
2. 論文標題 Formation of an Aluminum Complex of 5-0-Caffeoylquinic Acid with Chiral Molecular Stacking under Vacuolar Condition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 1322 ~ 1322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(F)47	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ito Takaaki, Aoki Dan, Fukushima Kazuhiko, Yoshida Kumi	4. 巻 9
2. 論文標題 Direct mapping of hydrangea blue-complex in sepal tissues of <i>Hydrangea macrophylla</i>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 5450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-41968-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 吉田久美	4. 巻 74
2. 論文標題 小豆の赤色はアントシアニンではない!? 種皮から餡の紫色を担う新規の色素を発見	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学74	6. 最初と最後の頁 24-28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida Kumi, Nagai Nobukazu, Ichikawa Yoshiki, Goto Miki, Kazuma Kohei, Oyama Kin-ichi, Koga Kazushi, Hashimoto Masaru, Iuchi Satoru, Takaya Yoshiaki, Kondo Tadao	4. 巻 9
2. 論文標題 Structure of two purple pigments, catechinopyranocyanidins A and B from the seed-coat of the small red bean, <i>Vigna angularis</i>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1484
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-37641-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Moloney Micheal, Robbins Rebecca J., Collins Tom M., Kondo Tadao, Yoshida Kumi, Dangles Olivier	4. 巻 158
2. 論文標題 Red cabbage anthocyanins: The influence of d-glucose acylation by hydroxycinnamic acids on their structural transformations in acidic to mildly alkaline conditions and on the resulting color	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dyes and Pigments	6. 最初と最後の頁 342 ~ 352
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2018.05.057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Takaaki, Oyama Kin-ichi, Yoshida Kumi	4. 巻 23
2. 論文標題 Direct Observation of Hydrangea Blue-Complex Composed of 3-O-Glucosyl delphinidin, Al <sup>3+</sup> and 5-O-Acylquinic Acid by ESI-Mass Spectrometry	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1424 ~ 1424
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules23061424	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Teppabut Yada, Oyama Kin-ichi, Kondo Tadao, Yoshida Kumi	4. 巻 23
2. 論文標題 Change of Petals Color and Chemical Components in Oenothera Flowers during Senescence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1698 ~ 1698
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules23071698	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 El-Meligy Asmaa B., Koga Nobuaki, Iuchi Satoru, Yoshida Kumi, Hirao Kimihiko, Mangood Ahmed H., El-Nahas Ahmed M.	4. 巻 367
2. 論文標題 DFT/TD-DFT calculations of the electronic and optical properties of bis-N,N-dimethylaniline-based dyes for use in dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 332 ~ 346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2018.08.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 田久美、高山陽子、浅野友世、萩原星児
2. 発表標題 様々な品種のアズキ種皮に含まれる色素の分析
3. 学会等名 日本農芸化学会2022年度大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 仁瓶菜里、杉田千恵子、吉野奈津子、近藤忠雄、吉田久美
2. 発表標題 ツルマメの登熟過程における種皮成分の変化の分析
3. 学会等名 日本農芸化学会2022年度大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kumi Yoshida, Yada Teppabut, Reo Sawaguchi, Kin-ichi Oyama, Tadao Kondo
2. 発表標題 A new biosynthetic intermediate of cyanidin 3-O-glucoside in black soybean seed coat
3. 学会等名 ICP2020 Turk (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田久美
2. 発表標題 アントシアニンを用いた食品着色料の可能性
3. 学会等名 ifia JAPAN2021 (第26回国際食品素材/添加物展・会議) / HFE JAPAN2021(第19回ヘルスフードエキスポ) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田久美
2. 発表標題 アントシアニンを用いた青色着色料の可能性
3. 学会等名 愛知県立明和高等学校SSH理科特別講座 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田久美
2. 発表標題 フラボノイド系色素の化学と生物学
3. 学会等名 理化学研究所 環境資源科学研究センター - 千葉大学植物分子科学研究センター植物科学ジョイントセミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 澤口 玲央、古川 楓、和氣 駿之、テッパブット ヤダー、中根 悠輔、林 英美、尾山 公一、杉田 千恵子、近藤 忠雄、中山 亨、吉田 久美
2. 発表標題 黒ダイズ種皮におけるシアニジン 3-O -グルコシドの新規生合成経路
3. 学会等名 第63回天然有機化合物討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田久美、高山陽子、浅野友世、萩原星児
2. 発表標題 様々な品種のアズキ種皮に含まれる色素の分析 .
3. 学会等名 日本農芸化学会2022年度大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 仁瓶菜里、杉田千恵子、吉野奈津子、近藤忠雄、吉田久美
2. 発表標題 ソルマメの登熟過程における種皮成分の変化の分析
3. 学会等名 日本農芸化学会2022年度大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西崎雄三、建部千絵、吉田久美、杉本直樹、佐藤恭子
2. 発表標題 外部標準法定量NMR (EC-qNMR) によるアントシアニン市販試薬の純度測定
3. 学会等名 日本農芸化学会2022年度大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田久美、鬼塚丈矢、尾山公一、近藤忠雄
2. 発表標題 鉄イオンとフラボノールが関与するエゾエンゴサク青色花卉の発色機構
3. 学会等名 第62回天然有機化合物討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高山 陽子、数馬 恒平、吉田 久美
2. 発表標題 赤小豆中のカテキノピラノシアニジンA,Bの定量分析
3. 学会等名 日本農芸化学会2021年度大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 萩原星児、近藤忠雄、吉田久美
2. 発表標題 キキョウ花卉に含まれる青紫色素の単離と構造決定
3. 学会等名 日本農芸化学会2021年度大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshida, K.
2. 発表標題 Chemical studies on pigments in various colored beans' seed-coat
3. 学会等名 2019年度中日小豆学術交流会(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ito, T., Aoki, D., Fukushima, K., Kondo, T., Yoshida, K.
2. 発表標題 MS analysis of hydrangea blue-complex pigment and its direct mapping in sepals of Hydrangea macrophylla.
3. 学会等名 International Workshop on Anthocyanins(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshida, K.
2. 発表標題 Anthocyanin and non-anthocyanin pigments from colored seed coat of edible beans.
3. 学会等名 The 9th International Conference on Polyphenols and Health(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 澤口怜央、中根悠輔、林英美、近藤忠雄、吉田久美
2. 発表標題 フラブ-2-エン-3-オール 3-0-グルコシドの合成とアントシアニンの生合成解明を目指した分析法の研究
3. 学会等名 日本農芸化学会関西・中部支部2019年度合同神戸大会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 清水俊順、尾山公一、近藤忠雄、吉田久美
2. 発表標題 赤アズキ種皮色素、カテキノピラノシアニジンA光分解物の新モッシャー法による絶対立体配置の確認
3. 学会等名 日本農芸化学会関西・中部支部2019年度合同神戸大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshida, K.,;Nagai, N.,;Ichikawa, Y.,;Kazuma, K.,;Koga, K.,;Kondo, T.
2. 発表標題 Two Novel purple pigments, catechinopyranocyanidin A and B, from red adzuki bean, <i>Vigna angularis</i> .
3. 学会等名 XXIX International Conference on Polyphenols (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ito, T., Oyama, K-I., Yoshida, K.
2. 発表標題 Chemical analysis on blue supramolecular metal-complex composed with delphinidin-3-O-glucoside in hydrangea sepal.
3. 学会等名 XXIX International Conference on Polyphenols (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Teppabut, Y., Oyama, K-I., Kondo, T., Yoshida, K.
2. 発表標題 Mechanism of petal color change of <i>Oenothera</i> flowers during secescence by chemical analysis of flavonoid content.
3. 学会等名 XXIX International Conference on Polyphenols (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田久美, 井内哲, 橋本勝, 清水俊順, 永井伸和, 近藤志雄
2. 発表標題 赤アズキ種皮に含まれ餡に移行する紫色色素の絶対立体配置の決定.
3. 学会等名 日本農芸化学会2019年度大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 小豆餡の製造方法	発明者 吉田久美、川原美香	権利者 名古屋大学、と かち財団
産業財産権の種類、番号 特許、特開2022-041424	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>アントシアニンの新規生成経路を黒豆で発見 黒大豆の枝豆は、莢から出すと1日で真っ黒になる  <a href="https://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20201015_i1.pdf">https://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20201015_i1.pdf</a>          Peeking into the pods of black soybeans  <a href="https://en.nagoya-u.ac.jp/research/activities/news/2020/12/peeking-into-the-pods-of-black-soybeans.html">https://en.nagoya-u.ac.jp/research/activities/news/2020/12/peeking-into-the-pods-of-black-soybeans.html</a>          黒大豆種皮のシアニン3-グルコシドの新しい生成経路を見つけました  <a href="http://www.info.human.nagoya-u.ac.jp/lab/yoshida/index.html">http://www.info.human.nagoya-u.ac.jp/lab/yoshida/index.html</a>          小豆の色素について月刊化学に寄稿しました  <a href="http://www.info.human.nagoya-u.ac.jp/lab/yoshida/index.html">http://www.info.human.nagoya-u.ac.jp/lab/yoshida/index.html</a>          小豆の赤色の正体とは？&amp;#8212;新たな色素「カテキノピラノシアニン」の化学構造  <a href="https://academist-cf.com/journal/?p=10616">https://academist-cf.com/journal/?p=10616</a>          赤小豆種皮に含まれる紫色色素の論文が公開されました  <a href="http://www.info.human.nagoya-u.ac.jp/lab/yoshida/index.html">http://www.info.human.nagoya-u.ac.jp/lab/yoshida/index.html</a></p>
--

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	尾山 公一  (Oyama Kin-ichi)  (80402460)	名古屋大学・物質科学国際研究センター・技師    (13901)	

## 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

## 8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ポルトガル	New University of Lisbon	University of Porto		
米国	MARS REGLEY	Ohio States University		