

図1：フラボノイド系褐色色素の水溶液。A: カカオ色素(1)、B: カカオ色素(2)、C: カカオ色素(3)、D: カキ色素、E: コウリャンオ色素、F: タマネギ色素、G: タマリンド色素

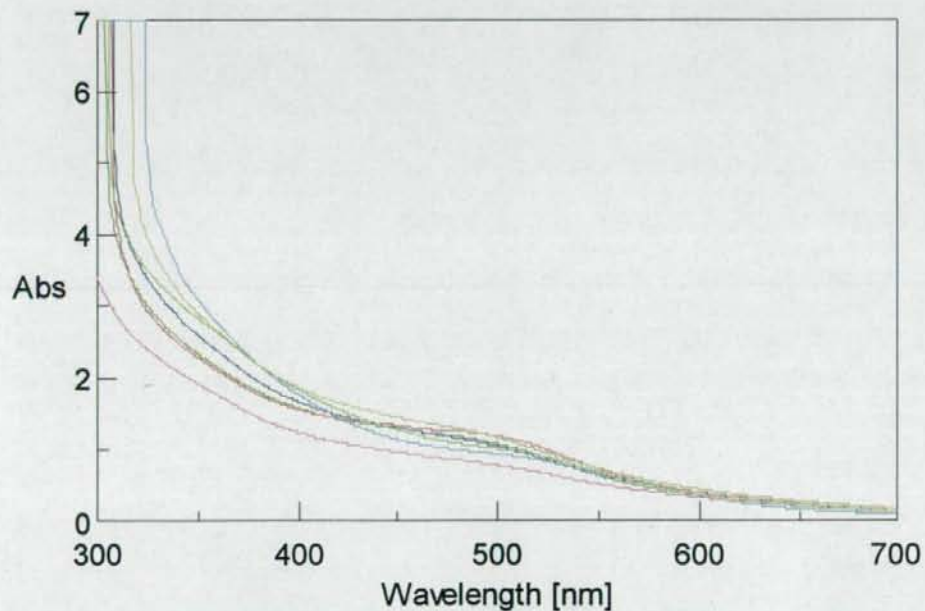


図2：フラボノイド系褐色色素水溶液のUV-Vis吸収スペクトラム。A: カカオ色素(1)、B: カカオ色素(2)、C: カカオ色素(3)、D: カキ色素、E: コウリャンオ色素、F: タマネギ色素、G: タマリンド色素

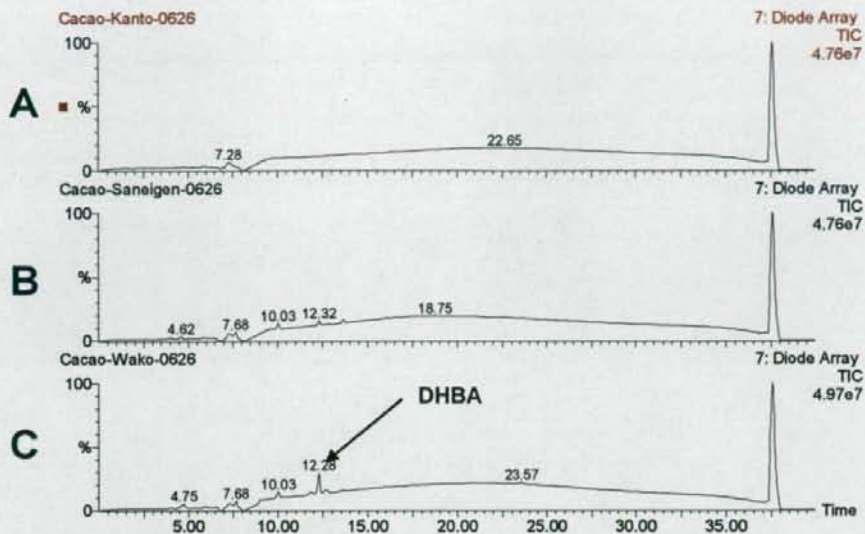


図3 (a) : A: カカオ色素(1)、B: カカオ色素(2)、C: カカオ色素(3)の逆相HPLCチャート(検出TIC(190~600 nm))

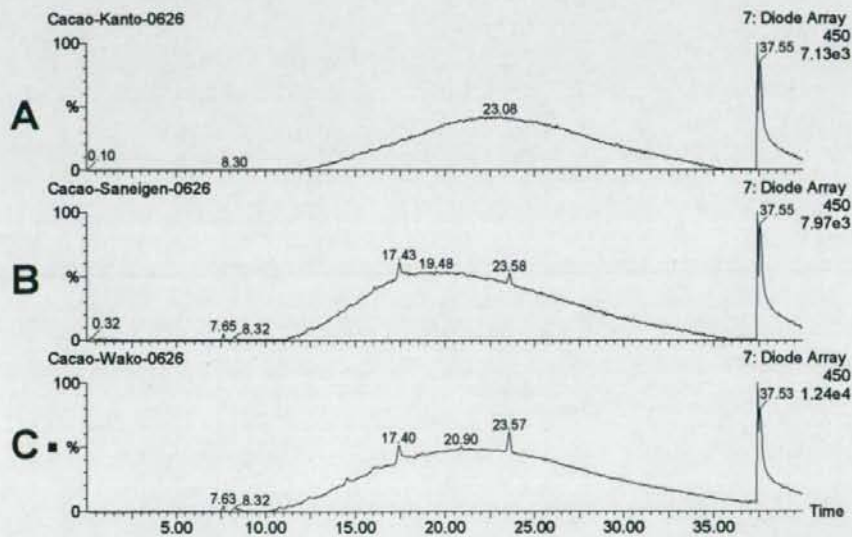


図3 (b) : A: カカオ色素(1)、B: カカオ色素(2)、C: カカオ色素(3)の逆相HPLCチャート(検出 450 nm)

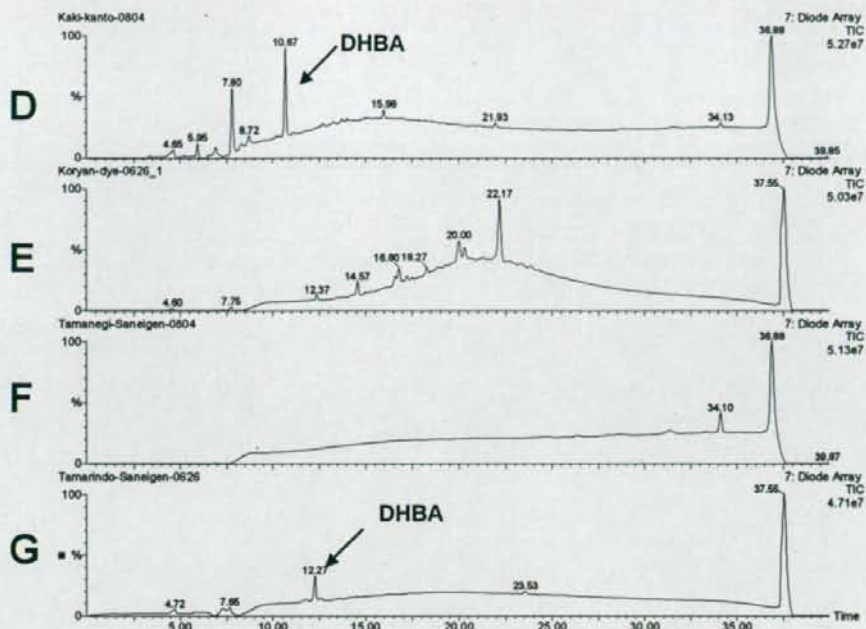


図3 (c) : D: カキ色素、E: コウリヤンオ色素、F: タマネギ色素、G: タマリンド色素の逆相HPLCチャート(検出TIC (190~600 nm))

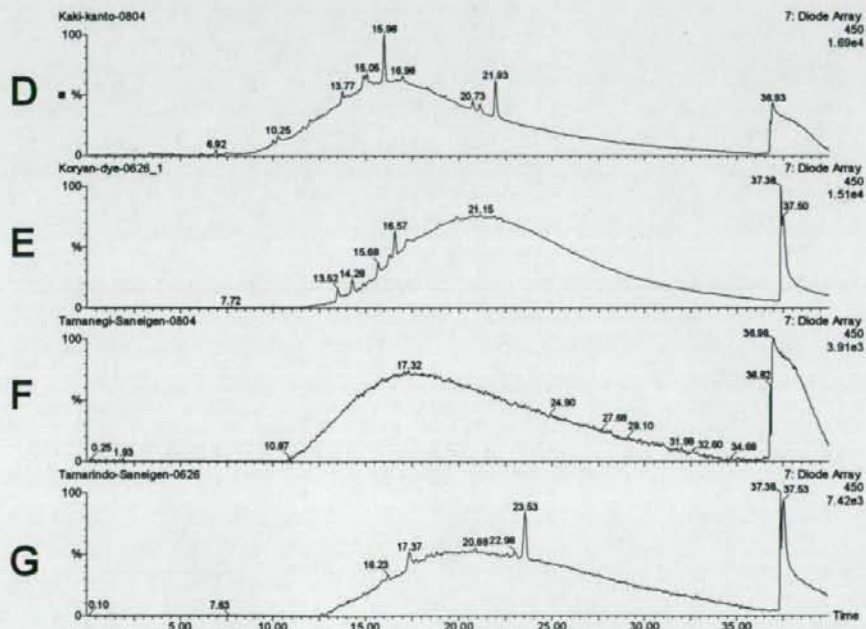


図3 (d) : D: カキ色素、E: コウリヤンオ色素、F: タマネギ色素、G: タマリンド色素の逆相HPLCチャート(検出450nm)

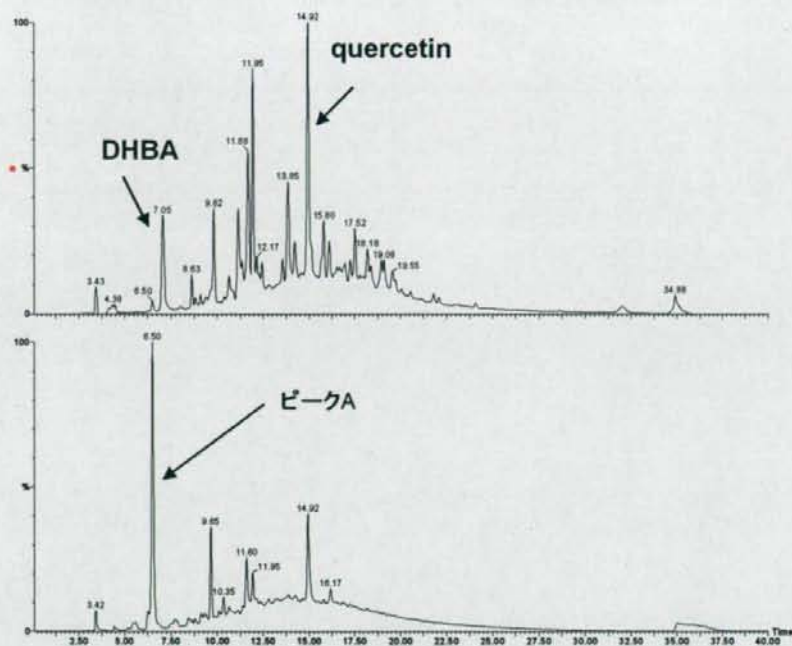


図4: 黄色タマネゲ外皮抽出液のLC/MS分析結果。上段: TIC, 下段: 450 nm

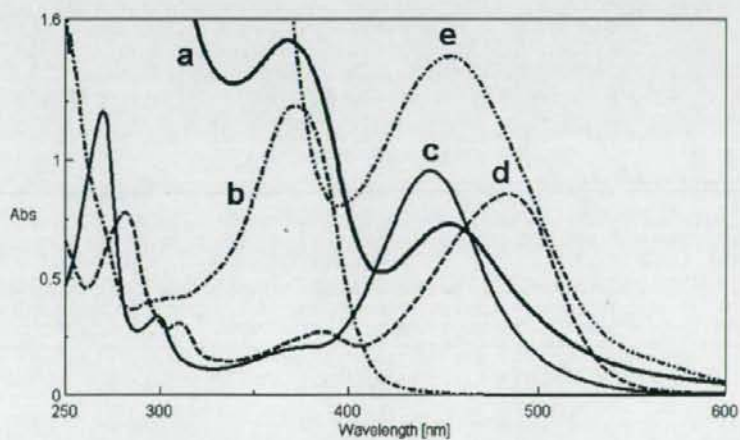


図5: 黄色タマネゲ外皮抽出物 (a), クエルセチン (b), ピークA (c)のUV-Vis. 吸収スペクトル

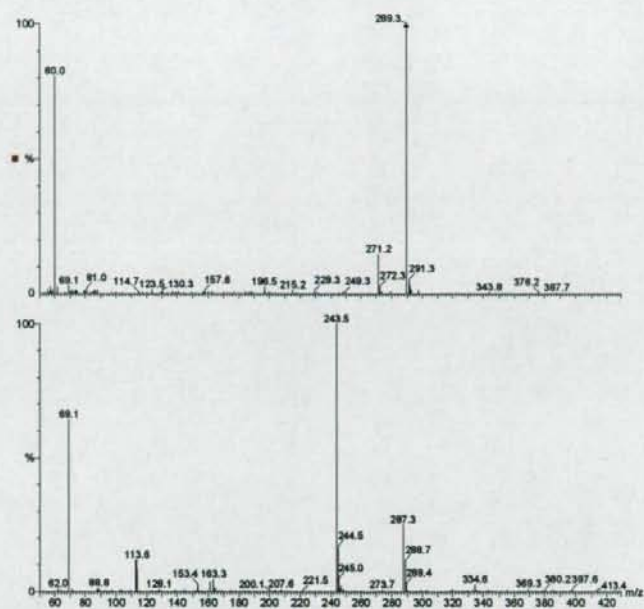


図6：黄色タマネギ外皮抽出物中のピークA (cepaic acid) のESI-MSスペクトラム(上段：正イオンモード、下段：負イオンモード)



図7：黄色タマネギ外皮抽出物中のn-BuOH (上層) との二層分配 (上段：抽出液のままの状態、下段：抽出液に塩酸を加え酸性条件にした状態)

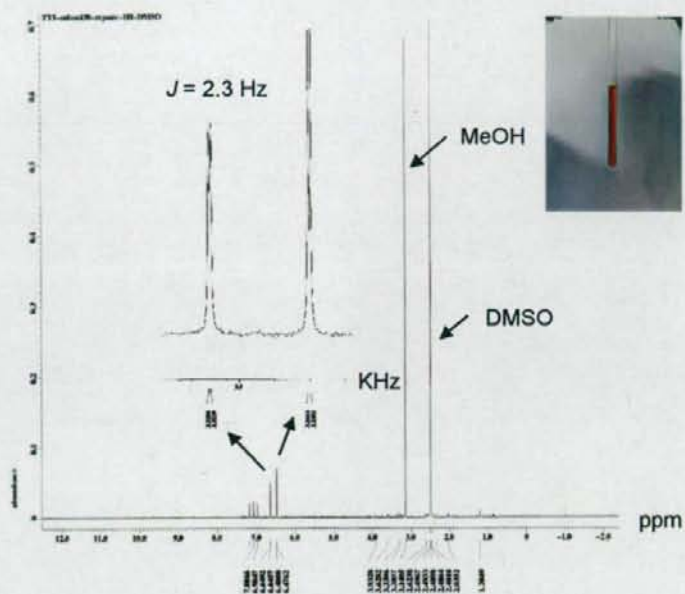


図8: cepaic acidの ^1H NMR spectrum (溶媒 $\text{DMSO-}d_6/\text{TFA}$ (9 : 1))

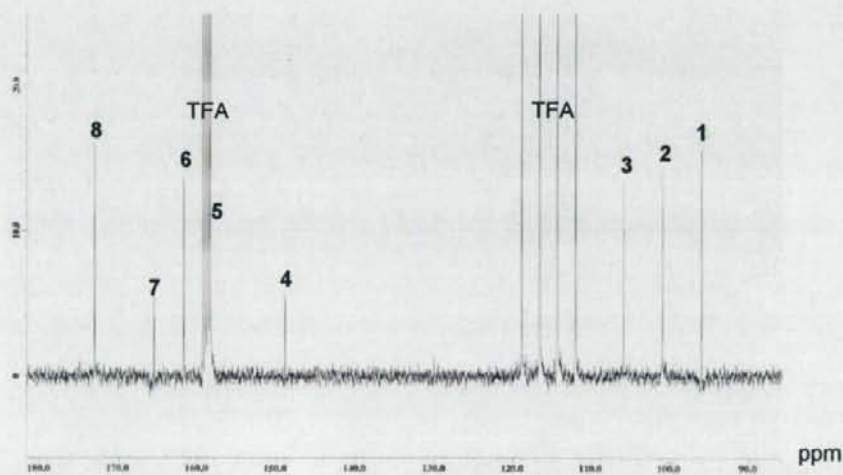


図9: cepaic acidの ^{13}C NMR spectrum (溶媒 $\text{DMSO-}d_6/\text{TFA}$ (9 : 1))

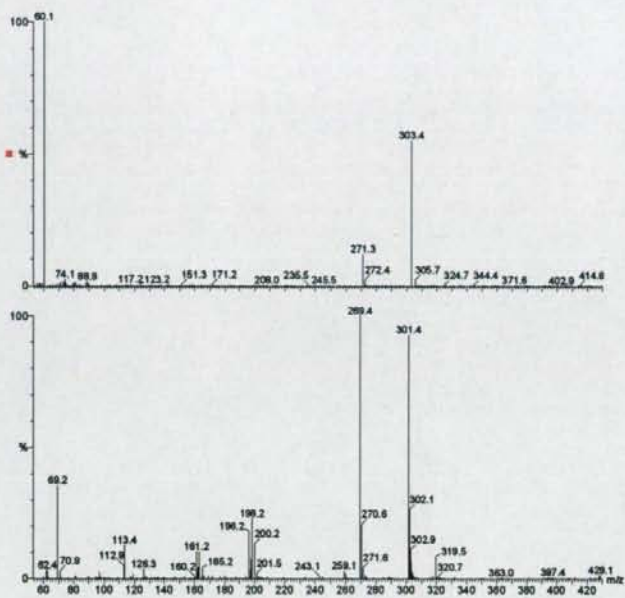


図10: cepaic acid methyl esterのESI-MSスペクトラム(上段: 正イオンモード、下段: 負イオンモード)

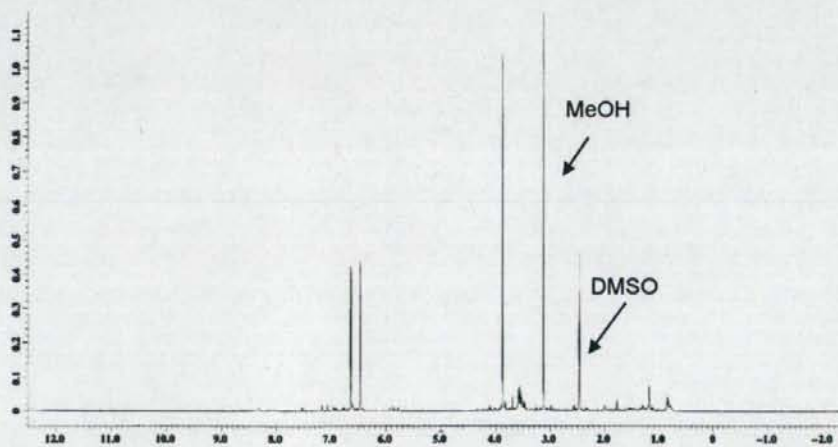


図11: cepaic acid methyl ester の¹H NMR spectrum (溶媒 DMSO-d₆/TFA (9 : 1))

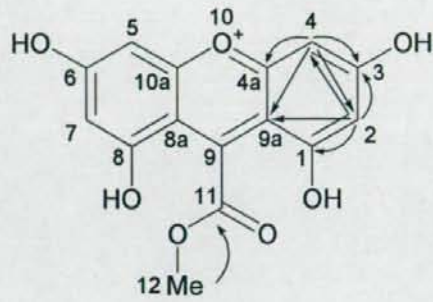


図12 : cepaic acid methyl esterの ^1H - ^{13}C HMBC相関図

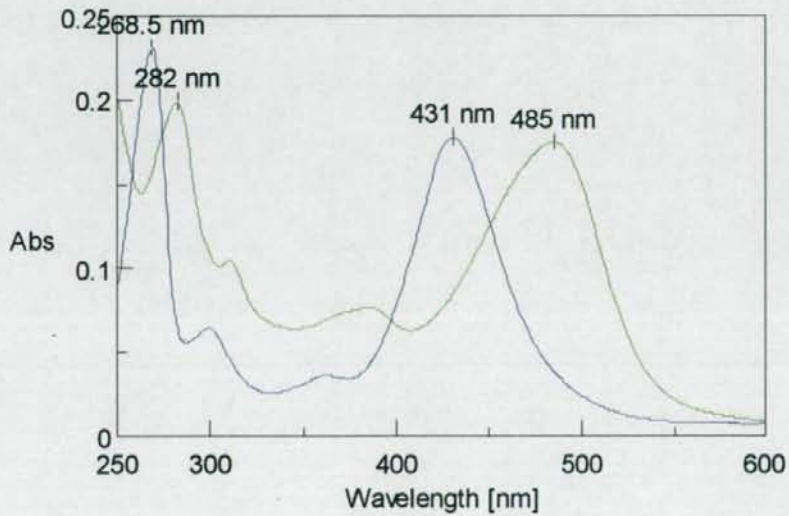


図13 : cepaic acidのUV-Visスペクトル, 青:酸性 (pH2.8) 緑:アルカリ性 (pH9.8)



図14：フロログルシノールとグリオキシル酸混合液の褐変の様子

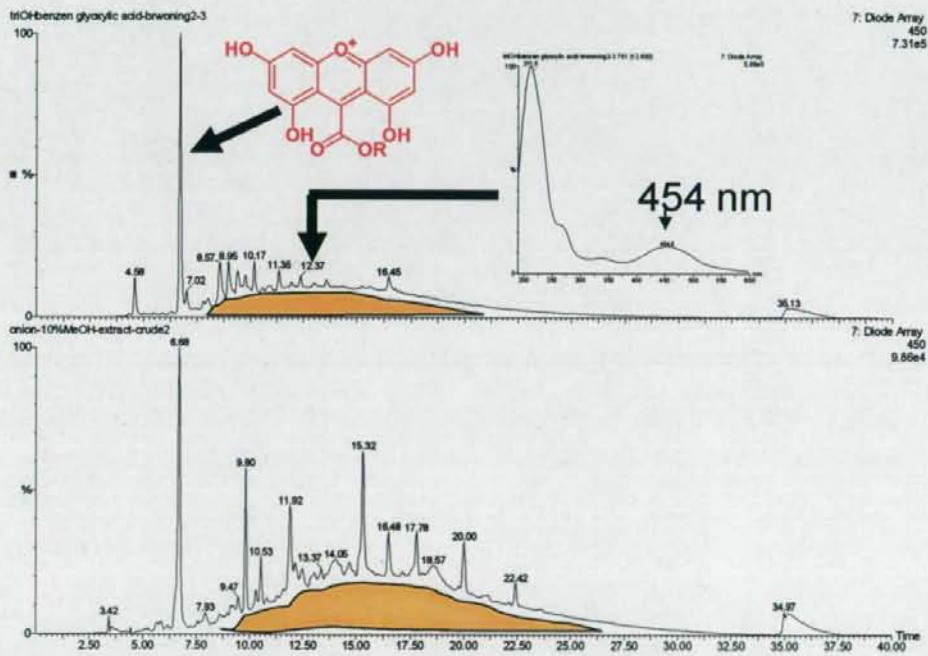


図15：フロログルシノールとグリオキシル酸混合液（上段）およびタマネギの乾燥外皮（下段）の逆相HPLCチャート図（検出：450nm）

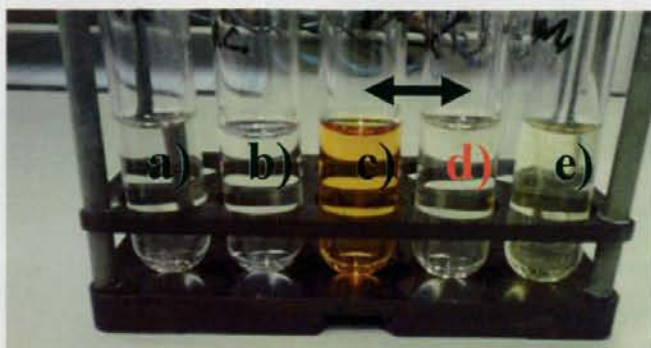


図16：緩衝液中（10mM Tris-HCl buffer pH 7.5）におけるフロログルシノール(50 mM)とグリオキシル酸(25 mM)もしくはアセトアルデヒド混合液(25 mM)の褐変の様子。a) 緩衝液、b) 緩衝液+アスコルビン酸、c) グリオキシル酸、d) グリオキシル酸+アスコルビン酸、e) アセトアルデヒド

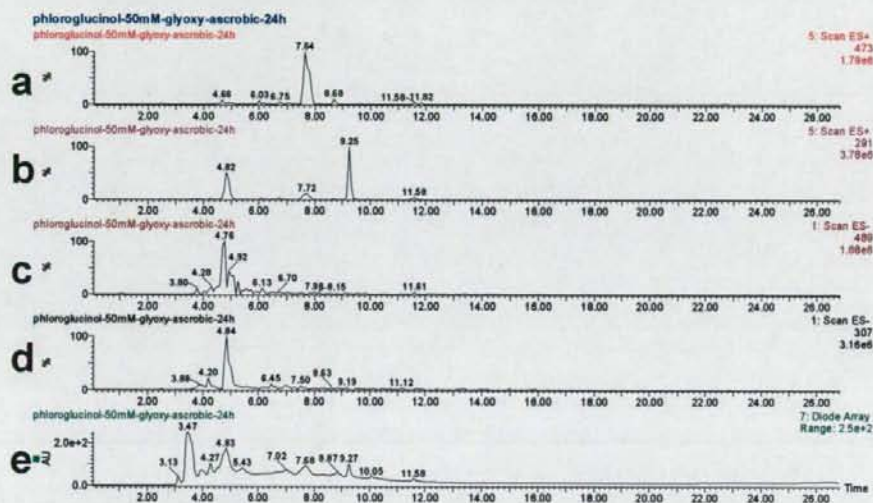
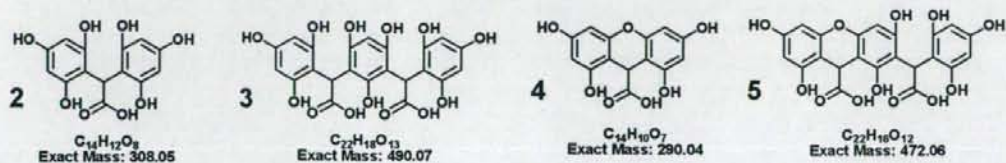


図17：アスコルビン酸存在下（還元状態下）におけるフロログルシノール(50 mM)とグリオキシル酸(25 mM)混液のLC/MS分析の結果。a) m/z 473 (positive mode), b) m/z 291 (positive mode), c) m/z 489 (negative mode), d) m/z 307 (negative mode), e) TIC:UV-vis. (190-600 nm)



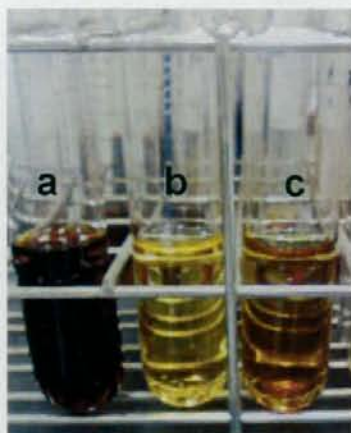


図18 : フロログルシノール (50 mM) にa): グリオキシル酸 (25 mM)、b): ホルムアルデヒド(25 mM)、c): アセトアルデヒド(25 mM)を加えたときの褐変の様子

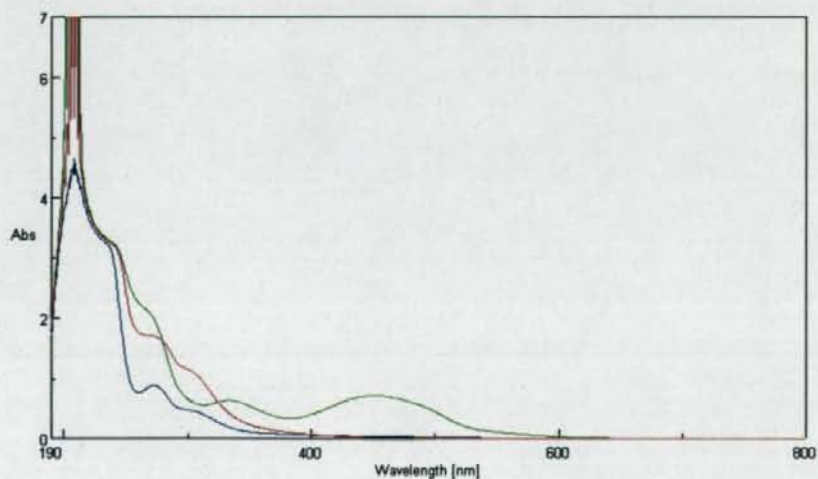


図19 : フロログルシノール (50 mM) に緑): グリオキシル酸 (25 mM)、青): ホルムアルデヒド(25 mM)、茶): アセトアルデヒド(25 mM)を加えた混合液のUV-Vis.スペクトル図

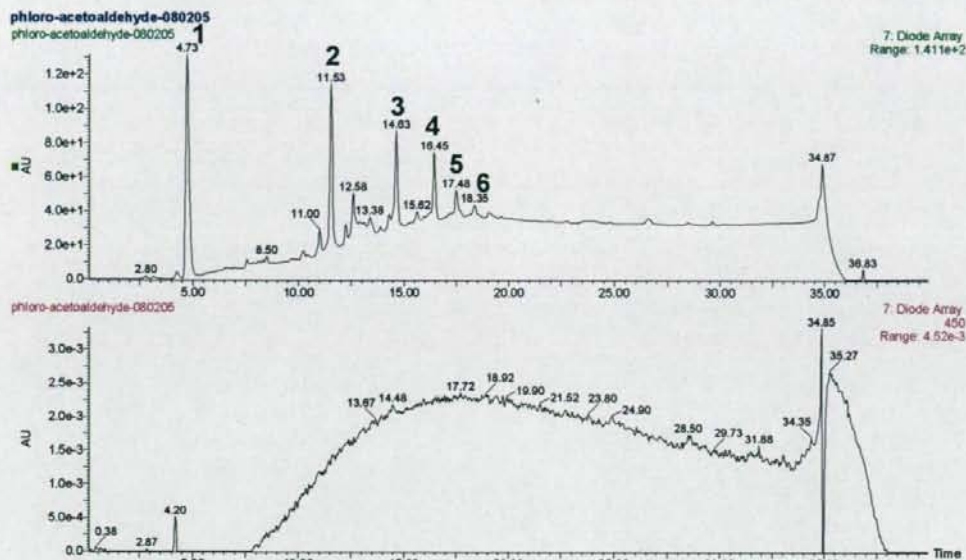


図20：フロログルシノールとアセトアルデヒドの反応物のHPLC分析結果
(上段:TIC、下段:450nm)

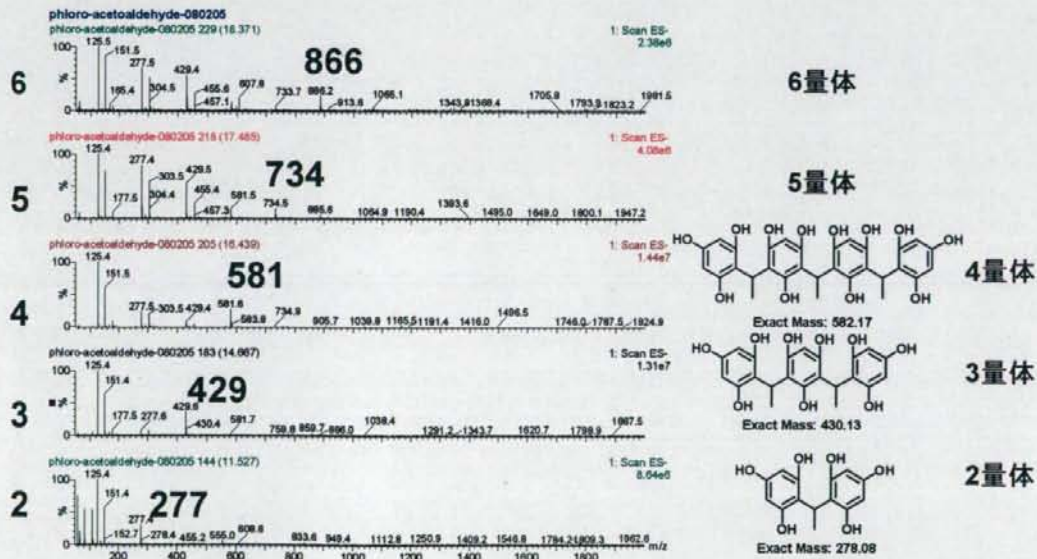


図21：図20で示されたフロログルシノールとアセトアルデヒドの反応物(2-6)のESI-MS分析結果(1はフロログルシノール)

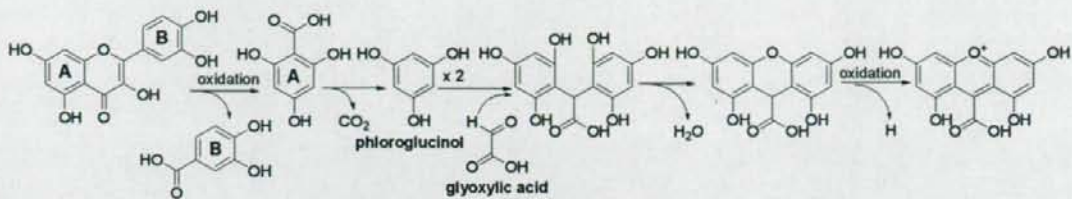


図22：予想されるケルセチンからcepaic acidの生成スキーム



図23：黄色タマネギ外部鱗茎の乾燥と色づきの進行

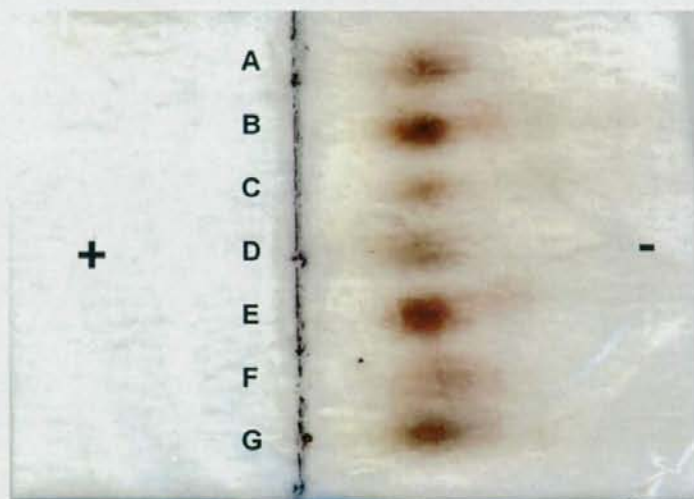


図24：褐色色素（5種7品目）の濾紙電気泳動の結果
 A: カカオ色素（1）、B: カカオ色素（2）、C: カカオ色素（3）、D: カキ色素、E: コウリヤン色素、F: タマネギ色素、G: タマリンド色素

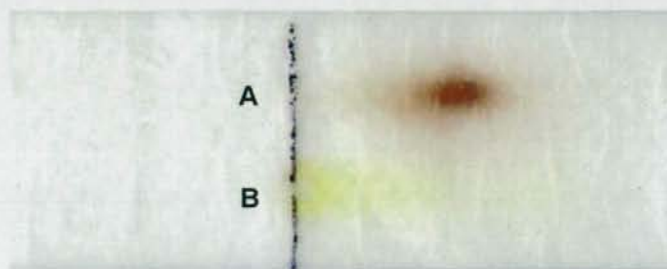


図25：クエルセチンとカカオ色素（1）の濾紙電気泳動の結果
 A: カカオ色素（1）、B: クエルセチン

表 1 : ^1H and ^{13}C NMR assignments of cepaic acid and its methyl ester in $\text{DMSO-}d_6$: TFA (9 : 1)

position	cepaic acid		cepaic acid methyl ester	
	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1, 8		162.3		161.8
2, 7	6.63 (d, $J = 2.3$ Hz)	96.2	6.63 (d, $J = 2.3$ Hz)	96.1
3, 6		172.8		173.0
4, 5	6.46 (d, $J = 2.3$ Hz)	101.1	6.46 (d, $J = 2.3$ Hz)	100.9
4a, 10a		158.8		158.5
8a, 9a		105.6		105.9
9		151.5		148.9
11		166.6		165.5
12			3.88 (s)	53.6