

生体色素とビタミンに関する研究 (第1報)

甘藷中の Carotenoid Pigments について

山本喜男・富田裕一郎

Studies on the Bio-Pigments and Vitamins:

I. On the Carotenoid Pigments of Sweet Potatoes

Yoshio YAMAMOTO and Yūichiro TOMITA

(Laboratory of Living Science.)

I 緒 言

甘藷根塊(黄色系品種)のビタミンA効力は主として β -caroteneによることは古くから知られておる。¹⁾ 而も貯蔵することによつてカロチン含量が50%も増すといわれており、²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 筆者等も経験するところである。⁶⁾ 従つて、この見地のみから考えれば甘藷の早掘りも興味ある問題と思われるが、その増加現象の原因については未だ確実な知見も報告もないようである。そこで筆者等はこの原因を究明する第一歩としてまず甘藷中の色素成分につき基礎知識を得る必要を感じたので、今回は根塊中の carotenoid pigments を partition-及び column-chromatography を併用して分別し、さらに吸収スペクトル分析を行つて検索確認を試みた。

II Carotenoids の分別

1. 色素の抽出. 試料を剥皮後石英砂と共に磨碎し次で一般方法に準じて行つた. すなわち acetone にて抽出後蒸留水を加えて ether に転溶し, ether 層は等容の5% KOH-CH₃OH を加えて一夜室温にて鹼化し, 次で水洗後 Na₂SO₄ にて脱水する. この ether 層を CO₂ 気流中にて減圧下で ether を駆逐後, *p*-ether に溶解し, 90% CH₃OH を加えて色素の分配を行う. 両者を分別後, *p*-ether 層は CH₃OH で, CH₃OH 層は *p*-ether で繰返し抽出する. 以上の操作は空気酸化をさけるため CO₂ gas または H₂ gas 気流中にて行つた.

かくして分配した溶液は *p*-ether 及び CH₃OH 抽出液をそれぞれ合し次の操作に移す.

2. 石油エーテル部色素 (epiphasic pigments) のクロマトグラム. 上記 *p*-ether 部は水洗脱水後, CO₂ gas 中にて減圧濃縮し, column chromatography により分別した. その時の chromatogram を示すと Fig. 1 の如くである. Column I は吸着剤に MgO-珪藻土(1:1)を用い *p*-ether-acetone (9:1) で展開した. 得られた fractions A, B, C 及び D は更に Ca(OH)₂-珪藻土(1:1) (column II は Ca(OH)₂ のみ) を吸着剤に用い, 展開剤には column II は *p*-ether, III は *p*-ether-acetone (97:3), IV は *p*-ether-acetone (9:1) を用いた.

3. メタノール部色素 (hypophasic pigments) のクロマトグラム. 上記 CH₃OH 部はこれに ether を適量加えて色素を ether 層に移行させ, ether 層は水洗脱水後, CO₂ gas 気流中にて減圧乾燥し, *p*-ether に溶かし, Fig. 2 に示した要領に従つて chromatography によつて分別した.

4. 各色素の吸収スペクトル. Fig. 1 及び 2 の如くに分別した色素帯は減圧濃縮し *p*-ether を蒸発せしめて後, CS₂ に溶解し, 島津製 QB-50 型 spectrophotometer により吸収スペクトル分析を行つた結果を Table 1. に示した.

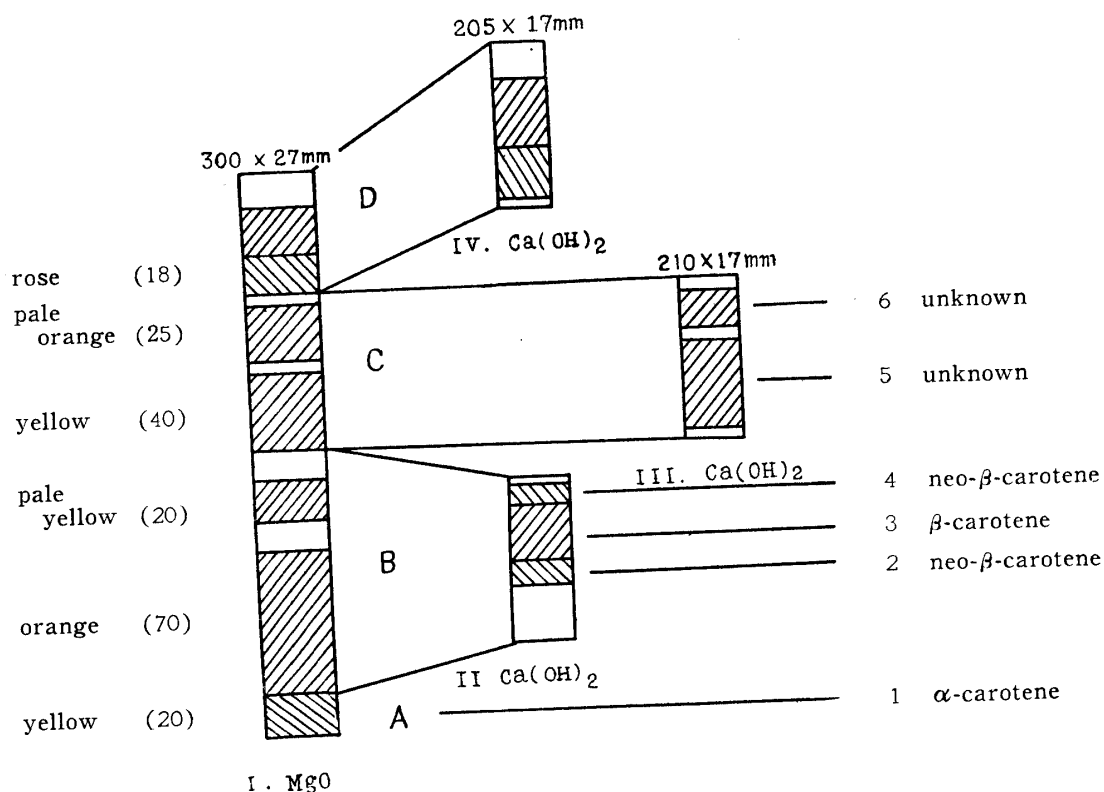


Fig. 1. Chromatographic separation of the epiphasic pigments.
 Column I. and IV. Developed with *p*-ether-acetone (9 to 1)
 II. with *p*-ether
 III. with *p*-ether-acetone (97 to 3)
 The figures in () designate thickness of zones, in millimeters.

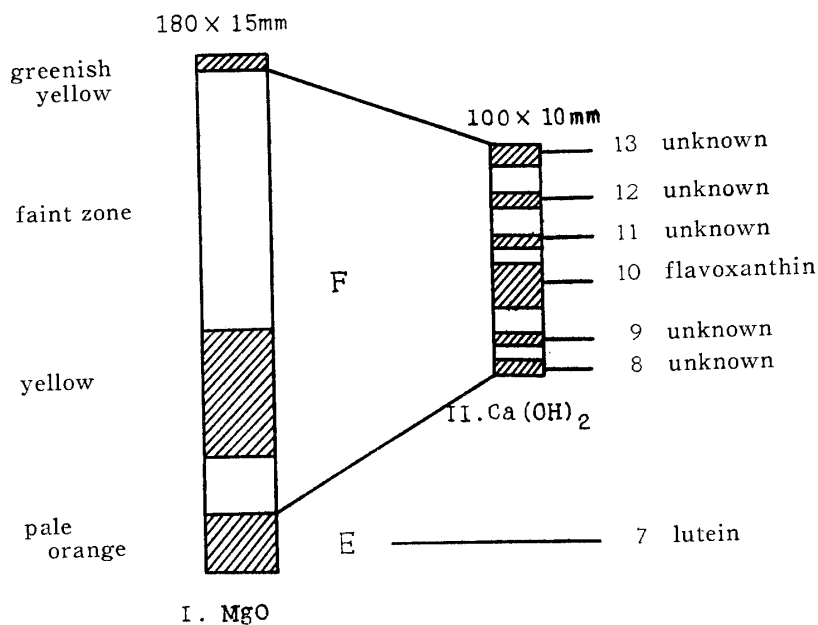


Fig. 2. Chromatographic separation of the hypophasic pigments.
 Column I. Developed with *p*-ether-acetone- CH_3OH (80 to 15 to 5)
 II. with *p*-ether- CH_3OH (99.5 to 0.5)

Table 1. Carotenoid pigments found in sweet potato (Hayato variety)

Pigment No.	Name	Absorption maxima in CS ₂ , m μ	
		Author	P. Karrer ⁷⁾
1	α -Carotene	510, 478	509, 477
2	neo- β -Carotene	504, 480~484	
3	β -Carotene	510~518, 484~486	520, 485, 450
4	neo- β -Carotene	454~456	
5	unknown	480, 450~452, 428~430	
6	unknown	476, 460	
7	Lutein	507, 475, 445	508, 475, 445
8	unknown	507, 477, 452	
9	unknown	450	
10	Flavoxanthin	476, 451	479, 449
11	unknown	502, 472	
12	unknown	—	
13	unknown	452~454, 426~428	

III 結果及び考察

1. **Epiphasic pigments.** Pigment 1—その chromatogram 上の位置及び吸収スペクトルより α -carotene と判定される。

Pigment 3—根塊中最も多量に含まれる色素であつて、すでに述べた如く甘藷中の主要色素が β -carotene である事実より本色素は β -carotene と推定されるが、不純物等のため吸収スペクトルの形が不鮮明であつたので次の方法により確認した。すなわち本色素を CHCl₃ 溶液となし次表に示す如く呈色反応を行つたところ、純 β -carotene のそれによく一致した。⁷⁾

Pigment No.	Added reagent		
	Conc. H ₂ SO ₄	SbCl ₃	fuming HNO ₃
3	blue	dark blue	blue→green→dirty yellow

しかしながら、上記の呈色反応は β -carotene の特有反応とはいひ難いのでさらに rechromatography により不純物を出来るだけ除去し hexane 溶液にて吸収スペクトルを測定した結果、absorp. max. は 480~482, 452~453 m μ にあり、Zechmeister 等⁸⁾によれば、all trans β -carotene の absorp. max. は 478, 452 m μ にあり molecular extinction coefficient も Fig. 3 の如く文献値と略一致した。唯、Fig. 3 で分る如く、320 m μ に peak が現われたが、これは恐らく分別操作中に all trans β -carotene が立体異性化したために生じた“Cis-Peak”⁹⁾と思われるが、氏等の報告⁸⁾によれば“Cis-Peak”の位置は最長波長の極大 (in hexane) から 142 (±2) m μ の距離にあるという。従つて、この場合には理論上 336~342 m μ に現われる筈であるが、実際には前述の如く 320 m μ にあつて可成りずれている。この点に関してはさらに検討を要するが β -carotene 以外の微量の不純物の混在によるものではなからうか。

Pigment 2 & 4—両者の吸収曲線は不鮮明であつたが、chromatograms 上の位置から推定すれば分別操作中に all trans β -carotene より異性化によつて生じた neo- β -carotene であろう。

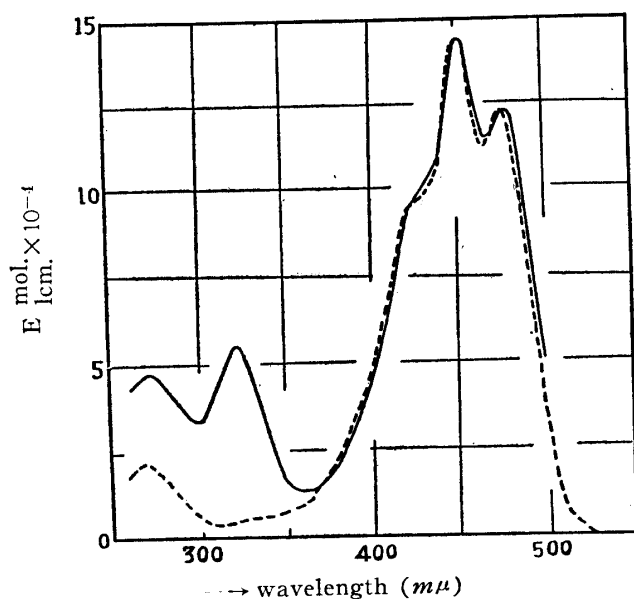


Fig. 3. Molecular extinction curve of β -carotene (in hexane)

— Author (sweet potato)
 - - - Zechmeister (fresh soln. of all trans preparation)

甘藷中には xanthophyll (lutein) が少量ながら常成分として存在する事実¹¹⁾ から考えて本色素が lutein であることに間違いない。

Pigment 10—本色素の吸収曲線は比較的明瞭な peak を示し, absorp. max. は 476, 451 $m\mu$ に見られる. chromatogram 上の位置及び吸収極大の位置より, flavoxanthin¹²⁾ (479, 449 $m\mu$ in CS_2 soln.) と考えられる. flavoxanthin が甘藷 (隼人) 中に常成分として存在するという報告は未だ見当たらないようであるから, この新色素が果して常成分であるのかそれとも分離操作中に α -carotene 又は lutein より二次的に生成したものか否かについてはさらに今後の検討にまち度い。

Pigment 8, 9, 11, 12 及び 13—これらの absorp. max. は Table 1 の如くであるが, 何れも極く少量にして判定するまでに至らなかつた。

IV 要 約

甘藷 (隼人) 根塊中の carotenoid pigments を partition—及び column—chromatography により分別し, それらの吸収スペクトル分析によつて各色素の確認を試み次の結果を得た。

1, 甘藷中の色素成分として α -carotene, β -carotene, neo- β -carotene, lutein 及び flavoxanthin を認めた. この中, neo- β -carotene は all trans β -carotene より分別操作中に異性化して生成したものであり, flavoxanthin については常成分として存在するか否かは今後の検討を要する。

2. 主要な色素成分は β -carotene であり, 次いで α -carotene, xanthophylls (主に lutein) は量的には少ない。

3. その他に性状不明の 7 種類の色素帯を認めた. (1955 年 9 月 15 日)

本報告の要旨は昭和 29 年 11 月 2 日 日本農芸化学会西日本支部大会において講演した。

稿を終るに臨み, 恩師京都大学名誉教授近藤金助先生に敬意を表し, 本稿の御校閲を賜つた鹿児島大学教授西田孝太郎先生に深謝する。

Pigment 5 & 6—pigment 5 は β -carotene に次いで量的に多く, absorp. max. は 480, 450~452, 428~430 $m\mu$ にあり, この点から考えれば flavoxanthin に似ているが, partition test は上層性を示すからその性状は不明である. pigment 6 は 476, 460 $m\mu$ に極大があり性状は矢張り不明であつた。

2. Hypophasic pigments. Pigment 7—本色素は MgO column では薄橙黄色を示しこれをさらに沈降性 $CaCO_3$ column にて C_6H_6 で展開すると単一の色素帯となる. その吸収極大の位置は 507, 475, 445 $m\mu$ で lutein の文献値¹⁰⁾ とよく一致した. 一般に hypophasic pigment の代表的なものは xanthophylls であるが,

文 献

- 1) L. S. PALMER : *Carotenoids and Related Pigments*, New York (1922).
- 2) F. L. MACLEOD, *et al.* : *J. Agr. Research*, **50**, 181 (1935).
- 3) M. B. MATLACK : *F. Washington Acad. Sci.*, **27**, 493 (1937).
- 4) 西田, 四元 : 甘藷の化学とその利用, 19 (1948).
- 5) B. D. EZELL & M. S. WILCOX : *Food Research*, **13**, 203 (1948).
- 6) 著者 : 未発表
- 7) P. KARRER & E. JUCKER : *Carotenoids*, New York (1950).
- 8) L. ZECHMEISTER & A. POLGAR : *J. A. C. S.*, **65**, 1522 (1943).
- 9) L. ZECHMEISTER : *Chem. Revs.*, **34**, 267 (1944).
- 10) P. KARRER, H. SALMON & H. WEHRELI : *Helv. Chim. Acta*, **12**, 790 (1929).
- 11) T. W. GOODWIN : *The Comparative Biochemistry of the Carotenoids*, London (1952).
- 12) P. KARRER & J. RUTSCHMANN : *Helv. Chim. Acta*, **25**, 1144 (1942).

R é s u m é

The present report was undertaken to study the carotenoid pigments in sweet potato tuber (Hayato Variety).

The method involves: (a) partition chromatography between *p*-ether and 90% methanol; (b) chromatographic separation of the pigments utilizing magnesium oxide and calcium hydroxide; and (c) characterization of the pigments by their spectrophotometric and chromatographic properties.

The results obtained were as follows:-

1. Five pigments were identified as known carotenoids, namely α - and β -carotene, neo- β -carotene, lutein and flavoxanthin.

One of these, neo- β -carotene, was secondarily formed as the result of isomerization from all trans β -carotene, and it must be further examined whether flavoxanthin is the normal composition of the pigment in the sweet potato tuber.

2. β -carotene fraction constitutes the principal part of the total pigments, and next α -carotene.

In contrast, xanthophylls (mainly lutein) were present in small quantities.

3. In addition, the bands of seven unknown pigments were found.