

ダルマガクに関する研究：第1報 花卉のアントシアニンについて

土岐, 健次郎
九州大学農学部園芸学教室

松尾, 英輔
九州大学農学部園芸学教室

上本, 俊平
九州大学農学部園芸学教室

<https://doi.org/10.15017/23207>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 30 (3), pp.115-118, 1975-11. 九州大学農学部
バージョン：
権利関係：

ダ ル マ ギ ク に 関 す る 研 究

第1報 花卉のアントシアニンについて*

土岐健次郎・松尾英輔・上本俊平

九州大学農学部園芸学教室

(1975年5月28日受理)

Studies on *Aster spathulifolius* Maxim.

I. Anthocyanins in Petals

KENJIRO TOKI, EISUKE MATSUO
and SHUNPEI UEMOTO

Horticultural Laboratory, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, Fukuoka

緒 言

筆者らはダルマガクの花弁園芸における実用品種育成を目標に研究をすすめている(松尾・土岐, 1974a, b)が, その品種改良にあたっては, 現在の野生系統の花色の構成ならびに変異について, 検討を加えることが必要である。

ダルマガクの花色は, 淡青紫色系と桃色系に大別できる。野生状態のダルマガクは, 現状においてもそのまま十分観賞に耐え得るが, 全般に花色は淡く単調で鮮麗さに欠けるところがあるほか, 黄色および赤色の色彩を持つものは未だ見出されていない。われわれは実用品種育成にあたってそれらの欠点を排除し, 今後におけるダルマガク種内での花色変異出現ならびに作出の可能性を検討するため, その花色を構成する色素の化学的諸性質についての研究をすすめている。本報では, 淡青紫色および桃色花卉に含まれるアントシアニンについて述べる。

材料および方法

供試花卉は, 福岡県宗像郡および糸島郡の自生ダルマガクより採取した。採取後直ちに 45°C~50°C で一昼夜風乾したあとデシケータに保存し, 随時取り出して供試した。

1. アントシアニン

桃色および淡青紫色の乾燥花卉をそれぞれ 1% 塩酸メタノールで冷浸抽出し, ろ過後約 1/10 容まで減圧濃縮し, 急冷後再ろ過して親水性粘着物質を除去した。ろ液をさらに減圧濃縮してエキス状とし, これに 6N 塩酸を等量加えて, 直火で 5 分間加水分解させた。冷却後, エチルエーテルついで酢酸エチルで繰り返し洗ったのち, イソamilアルコールでアントシアニンを振り取り, これをさらにマスパーパークロマトグラフィー (東洋 No. 50, Forestal) により分離, 精製した。再抽出には 1% 塩酸メタノールを用い, 得られたアントシアニンは, 同標品とのクロマトグラフィー (アビセル TLC) により同定した。

2. アントシアニンの抽出と分離

淡青紫色乾燥花卉に 0.1% 塩酸メタノールを等量程度加え, 攪はんしながら数時間抽出操作を行なった。ろ過後, 鉛塩沈澱法によって得たアントシアニン沈澱物に, 5% 塩酸メタノールを加えて塩化物に戻し再ろ過した。さらに, ろ液に過剰量のエーテルを加えてアントシアニンを沈澱させ, エーテルを除いた後, 沈澱物を少量の 0.1% 塩酸メタノールに溶解し試料とした。試料中のアントシアニンはアビセル TLC, 溶媒 BAW (ブタノール/酢酸/水, 4:1:5) を用いて分離した。このクロマトグラム上には minor も加えて 6~8 つのアントシアニンと思われるバンドが検

* 九州大学農学部園芸学教室業績

出されたが、このうち4主要バンドを5%酢酸メタノールで再抽出し減圧下で乾固した。

3. Delphinidin 3,5-diglucoside の同定

得られた4つの主要アントシアニンのうち溶媒BAWによる展開例で、最もRf値の低いアントシアニンにつき、酢酸/塩酸/水(15:3:82)を用いアビセル薄層マクロマトグラフィーを行なって不純物を除去した。再抽出液は、減圧濃縮後セファデックスカラム(LH 20, 0.1%塩酸メタノール)を通して精製した。最終的に得られたアントシアニンは、コクロマトグラフィーおよび吸収スペクトル法(Harborne, 1967)により同定した。また、同定の結果を確認するため2N塩酸を用いて100°Cで1時間加水分解し、アグリコンおよび糖を同定した。さらに、部分加水分解法(2N塩酸, 90°C)により中間生成物を調査した。

4. 3つの Delphinidin 3,5-diglucoside 誘導体の定性

TLCによるRf値の測定を行ない、また2.5%塩酸メタノール, 50°Cで部分加水分解し、中間産物を調査した。

結 果

1. アントシアニン

淡青紫色花卉ではTable 1に示すようにdelphinidinとcyanidinが検出され、桃色花卉ではpelargonidinとcyanidinが検出された。ただし、cyanidinは両系統とも比較的少量であった。

2. アントシアニン

淡青紫色花卉から得た抽出液をBAW溶媒で展開し、4つのmain spotと2~4つのminor spotが

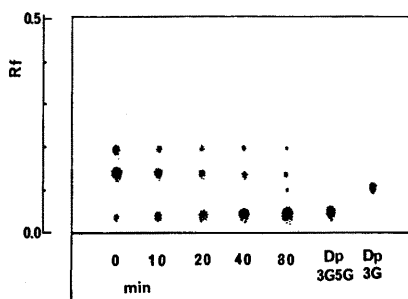


Fig. 1. Thin layer chromatogram showing the products of partial hydrolysis of violet *Aster* anthocyanins (B and C in Table 2). Irrigated with BAW. Hydrolyzed with 2.5% HCl in methanol at ca 50°C. Abbreviations: Dp3G; delphinidin 3-glucoside, Dp3G5G; delphinidin 3,5-diglucoside.

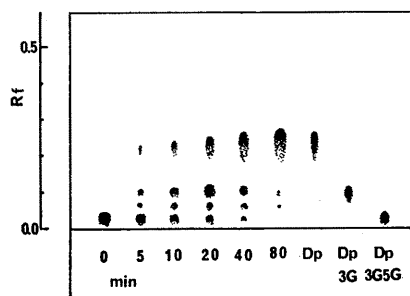


Fig. 2. Thin layer chromatogram showing the products of partial hydrolysis of violet *Aster* anthocyanin (A). Irrigated with Bu-HCl. Hydrolyzed with 2N HCl at 90°C. Abbreviations: Dp; delphinidin, Dp3G; delphinidin 3-glucoside, Dp3G5G; delphinidin 3,5-diglucoside.

検出された。このうち4つのmain spotについて展開、再抽出を繰り返して行ない、3色素(B, C,

Table 1. Chromatographic data of anthocyanidins from *Aster spathulifolius*, pink and violet strain.

Anthocyanidins	Rf values ¹⁾ in				Colors in	
	Forestal	Formic	BH	IAA	Vis.	UV
Pink I	0.40	0.23	0.53	0.32	Magenta	Pink
II	0.60	0.40	0.81	0.63	Red	Orange-red
Violet I	0.23	0.15	0.24	0.18	Purple	Mauve
II	0.40	0.23	0.53	0.32	Magenta	Pink
Pelargonidin	0.63	0.43	0.82	0.64	Red	Orange-red
Cyanidin	0.42	0.26	0.53	0.35	Magenta	Pink
Peonidin	0.60	0.39	0.61	0.45	Magenta	Pink
Delphinidin	0.23	0.14	0.22	0.18	Purple	Mauve
Petunidin	0.40	0.25	0.33	0.26	Purple	Mauve
Malvidin	0.57	0.36	0.44	0.38	Purple	Mauve

¹⁾ Determined by TLC on "Avicel" plates; Forestal; acetic acid-conc. HCl-water (30:3:10), Formic; formic acid-conc. HCl-water (10:1:3), BH; butanol-conc. HCl-water (7:2:5), IAA; isoamynol-acetic acid-water (2:1:1).

Table 2. Rf values and λ_{max} . of anthocyanins from *Aster spathulifolius*, violet strain.

Anthocyanins ³⁾	Rf values ¹⁾ in				λ_{max} . ²⁾ in
	BAW	1% HCl	BuHCl	HAcHCl	MeOH-HCl(nm)
A	0.05	0.04	0.01	0.15	273, 538
B	0.16	0.11	0.06	0.31	—
C	0.20	0.17	0.12	0.41	—
D	0.27	0.33	0.18	0.50	—
Dp3G5G	0.05	0.03	0.01	0.14	273, 538
Dp3G	0.10	0.01	0.05	0.07	276, 534
Awobanin	0.23	0.02	0.20	0.14	—

¹⁾ Determined by TLC on "Avicel" plates: BAW; butanol-acetic acid-water (4:1:5), BuHCl; butanol-2N HCl (1:1), HAcHCl; acetic acid-conc. HCl-water (15:3:82). ²⁾ Measured in 0.01% methanolic HCl. ³⁾ Dp3G5G; delphinidin 3,5-diglucoside, Dp3G; delphinidin 3-glucoside.

Table 3. Rf values of products of acid hydrolysis of anthocyanin (A) from *Aster spathulifolius*, violet strain.

Source	Rf values in			
	Forestal ¹⁾	Formic ¹⁾	IpW ²⁾	IpB ²⁾
A-aglycone	0.23	0.15		
A-sugar			0.59	0.34
Delphinidin	0.23	0.15		
Cyanidin	0.42	0.26		
Glucose			0.59	0.34
Rhamnose			0.81	0.51

¹⁾ "Avicel" TLC. ²⁾ PC, TOYO No. 51; IpW; isopropanol-water (4:1), IpB; isopropanol-butanol-water (7:2:2).

D) は、最終的には色素 (A) に変化することが認められた (Table 2). また、色素 (B) と色素 (C) の混合物を 2.5% 塩酸メタノールに溶かし、50°C で温度処理すると、徐々に色素 (A) に変化した (Fig. 1). 色素 (D) は、他の 3 色素に比べて少量であったが、色素 (B および C) と同様の性質を持つことが確かめられた。そして、色素 (A) は、Tables 2, 3, Fig. 2 の結果から、delphinidin 3,5-diglucoside と同定された。

考 察

淡青紫色花卉に含まれる主要アントシアニン は 4 種類検出されたが、これらのうちの主色素は delphinidin 3,5-diglucoside であった (Tables 2, 3, Fig. 2). 他の 3 色素は未同定であるが、いずれも 2.5% 塩酸メタノールに溶解させ、50°C に加熱すると、徐々に delphinidin 3,5-diglucoside に変化してゆく (Fig. 1) こと、および展開、再抽出および減圧濃縮の際、delphinidin 3,5-diglucoside に変化してゆくことから、delphinidin 3,5-diglucoside の誘導体であることが推定される。また、これらの色素がいずれ

も不安定であること、アルコール性溶媒において Rf 値が delphinidin 3,5-diglucoside に比べて高いことから、アシル化アントシアニンであることも考慮されねばならないが、本実験の結果のみからは明確な断定はできない。従来アシル化された delphinidin 3,5-diglucoside としては、awobanin のみが報告されているにすぎない (Harborne, 1967) が、ダルマガクではこの色素に相当するものは検出されなかった (Table 2). また、これらダルマガクのアントシアニンと相似した性質を示す例としては、キクの花弁の色素 (Kawase *et al.*, 1970) があるが、詳しい構造決定は未だなされていない。一方、Fig. 1 に示されるように、色素 (B, C および D) は不安定であるところから、抽出、精製の際、原色素の分解によって生じた色素あるいは、これらの色素より他色素が生じている可能性も強く、したがってクロマトグラム上で検出された 6~8 つのアントシアニンがすべて生体内に存在するかどうかは疑問であり、このことについては別法によって検討中である。

桃色花卉の色素についてはアグリコンの同定のみにとどめた。これは、自生地では桃色株が少ないので、

花卉の大量収集がむつかしく、さらに桃色花卉に含まれるアントシアニンが微量であるため、配糖体を調べするのに十分な試料が得られなかったことによる。

アグリコンとして淡青紫色花卉は delphinidin と cyanidin, 桃色花卉は pelargonidin と cyanidin を含んでいる (Table 1)。このように、ダルマギクの花卉に3つの hydroxylation level のアントシアニンが含まれているという事実は、今後の育種の努力如何によって広範囲の花色変異出現の可能性を示すものといえよう。特に微量ではあるが、両色花卉に cyanidin を含むことは、現在まだ観察されていない紫赤色花の出現あるいは発見の可能性を示している。さらに、delphinidin と cyanidin とが共存する花卉の常として、現状においては微量にしか含まれない cyanidin を後代において集積させていくことが出来れば、青紫と赤との中間色の出現も期待される。

摘 要

1. クロマトグラフィーを用いてダルマギク花卉のアントシアニンを分析した結果、淡青紫色花卉では6～8種のアントシアニンが検出された。このうち比較

的多量に検出されたのは4種類のアントシアニンであり、主色素は delphinidin 3,5-diglucoside であった。

2. 残りの3つのアントシアニンは、特異な性質を持ち、弱い酸で処理することにより delphinidin 3,5-diglucoside に変化した。

3. また、淡青紫色花卉では delphinidin 以外に少量の cyanidin が検出され、桃色花卉では pelargonidin と cyanidin が検出された。

文 献

- Harborne, J. B. 1967 *Comparative Biochemistry of the flavonoids*. Academic Press, London
- Kawase, K., Y. Tsukamoto, N. Saito and Y. Osawa 1970 Studies on flower color in *Chrysanthemum morifolium* Ramat. I. Anthocyanins. *Plant Cell Physiol.*, **11**: 349-353
- 松尾英輔・土岐健次郎 1974a ダルマギクに関する研究 第2報 花色発現に及ぼす温度の影響. 九大農学芸誌, **28**: 223-226
- 松尾英輔・土岐健次郎 1974b ダルマギクに関する研究 第3報 生理的・生態的諸特性について. 九大農学芸誌, **29**: 7-13

Summary

Anthocyanins in petals of *Aster spathulifolius* Maxim. were identified or partially characterised with chromatographic analysis.

As a major anthocyanin, delphinidin 3,5-diglucoside and its three derivatives were found in light violet flower strain. In addition to the delphinidin, small amount of cyanidin was detected in the same strain. In pink flower strain, the co-existence of two anthocyanidins, pelargonidin and cyanidin, were observed.