

食用植物の成分研究(第1報)

セロリーの配糖体について

工	藤	豊*
安	福英	子**
大	脇厚	子***
大	北清	子****

緒 言

セロリー (*Apium, graveoleus, L.*) はセリ科に属するスウェーデン原産の1・2年生草本でオランダミツバ、キヨマサニンジンとも呼ばれている。

本植物は冷涼な気候と湿気の多い土壌を好み4~5月頃冷床に播種して夏期に定植し、晩秋30cm内外に生育した頃から軟白を始め、年末頃収穫される。

茎は60~90cmに達し葉柄と共に縦に多くの稜を有し、根葉はよく発達して長柄を有している。全草に精油(0.1%)を含有して芳香がありやや甘味を有するため軟白にしてその太く長く基部で茎を抱き気味の葉柄はサラダとして生食する他、スープに浮かし、肉類と共に煮食したりされている。

セロリーの成分として茎葉中にアピイン (apiin $C_{26}H_{28}O_{11}$) と呼ばれるフラボン配糖体の存在が知られているが、最近、Aziz ur. Rahman¹⁾ によつて、ペーパー・クロマトグラフィー及び呈色反応などから apiin 及び luteolin-glucoside の存在が明らかにされている。このフラボン配糖体である apiin に関する研究は以前から多く行われて来たが、その殆んどが、パセリから遊離した apiin²⁾ についての研究である。

即ち Rump³⁾ は、パセリの種子を温水で抽出し、そのエキスを冷却しゲラチン状の物質を得た。後にこの物質は Braconnat³⁾ により研究され pectin に似ているところから apiin と名付けられた。C. G. Norbström⁴⁾, T. Swain はパセリのアルコール抽出物から Apiin (7-Apiosylglucoside) と Luteolin-7-glucoside を遊離し、Apiin の加水分解より Apiose, Apigenin, glucose を Luteolin-7-glucoside の加水分解より Luteolin, glucose を得たといつている。

Lindenborn⁵⁾ は apiin は D-glucose と 5, 7, 4-trihydroxy flavone と apiose の各1分子から出来ており、7位に D-glucose が glucoside 結合しており、更に apiose が結合していると報告している。

Heming, Ollis⁶⁾ は apiin の構造研究において適度の加水分解によつて apiose が生じると報告しているが、非常に興味のあることである。

しかし apiin の完全なる構造は今なお、はつきりしていません。D-glucose と apiose の残基間の glucoside 結合の配置についての研究が必要とされている。故に著者等は、セロリーから apiin を遊離し、その構造を追求せんがために本実験に着手した。

実 験 の 部

1. 供試試料

京都中央市場より購入した静岡産のセロリーを使用した。

2. 抽出及び分離

セロリーの生葉及び葉柄部 7.5kg. を細片し、熱湯で3時間2回抽出し、抽出液を温時に濾過し、1夜放置すれば多量の汚緑褐色ゼリー状塊を析出、これを濾取し、デシケーター内で乾燥後、純アルコールにて抽出する。このアルコール抽出液に熱湯を加えて冷却すると再びゼリー状塊が析出する。これを濾取し、乾燥後無水メタノールで数回再結晶を繰り返すと淡黄色小針状結晶 2.8gr. を得た。

性状及びペーパー・クロマトグラフィー

上記の如き操作によつて得た結晶は、m. p. 200°C 以上(分解を伴う)。エタノールに冷時に難溶、熱時に易溶、稀アルカリに黄色に溶解する。molisch 反応

*本学教授, **本学副手 ***本学特別研究生 ****昭和35年度本学卒業生

(+), Fehling 反応(-), HCl-Mg反応・赤色, HCl-Zn反応・橙色, FeCl₃により緑色を呈し, 塩基性醋酸鉛によつて黄沈を生じ, 濃硫酸に黄色に溶解する。

以上の結果より, セロリーより得た結晶はフラボン配糖体であることを認めたのでペーパー・クロマトグラフィによる検索を行つた。

東洋濾紙 No. 50 (2×40cm) を用いブタノール: 酢酸: 水 (4: 1: 5) を展開剤として1次元上昇法により展開を行い第1表の如き結果を得た。

第1表 セロリーより分離せる結晶のRf値及び呈色

	Rf 値	呈 色		
Spot 1	0.39	* 黄色	** 黄色	*** 黒黄色
Spot 2	0.51	* 黄色	** 橙黄色	*** 茶褐色

発色剤 * 1%炭酸水溶液

** 1%塩化アルミニウムメタノール溶液

*** 5%塩化鉄アルコール溶液

セロリーの葉及び葉柄部から分離した淡黄色小針状結晶に, 2種類の色素の存在を確認した。この2種類の色素を中沖氏等の結果と比較すると第2表の如く全く一致した。

第2表

セロリーより分離した結晶の Rf 値	すずめのえんどうより分離した apiin の Rf 値	ケハクサンアザミより分離した luteolin-7-glucoside の Rf 値
Spot 1 0.39	0.39	
Spot 2 0.51		0.51

以上の結果より, セロリーより得た結晶の中には, 2種の配糖体を含み, ペーパー・クロマトグラムの呈色及びRf値より, apiin と, luteolin-7-glucoside であると推定しさらにこれらの単離を試みた。

3. 色素構成成分の検索

ペーパー・クロマトグラフィによる分離, 2種の色素を含む結晶を東洋濾紙 No. 50 (40×40cm) を用い, ブタノール: 酢酸: 水 (4: 1: 5) を展開剤として1次元上昇法により20時間展開を行い, 展開後, 濾紙を完全に乾燥させ, 2個の Spot を切り離した。2個の内, apiin 即ち Rf 値 0.39 のものを (I), Luteolin-7-glucoside 即ち Rf 値 0.51 のものを (II) とし, それぞれを 70%アルコールにて抽出した後, 減圧下にて濃縮を行つた。

A) (I) の加水分解

10%硫酸にて2時間煮沸すると黄色の aglycon を析出した。FeCl₃ 反応, 赤褐色, HCl-Mg 反応, 橙色, アルカリに黄色に溶解する。この aglycon を東洋濾紙

No. 50 (2×40cm) を用い, ブタノール: 酢酸: 水 (4: 1: 5) を展開剤として1次元上昇法によつて展開し, 中沖氏のすずめのえんどうより得た apiin の aglycon の Rf 値と比較した結果は第3表の通りである。

第3表 aglyconのRf 値及び呈色

	Rf 値	呈 色		
(I)を加水分解し得た aglycon	0.87	* 黄色	** 黒褐色	*** 黄色
すずめのえんどうより得た aglycon	0.87			

発色剤 * 1%炭酸水溶液

** 1%塩化アルミニウムメタノール溶液

*** 5%塩化鉄アルコール溶液

さらに aglycon を濾去した加水分解液を水酸化バリウムにて中和した後, 減圧下にて濃縮し, ペーパー・クロマトグラフィにて糖の検索を試みた。

東洋濾紙 No. 50 (2×40cm) を用い, ブタノール: 酢酸: 水 (4: 1: 5) を展開剤とし, 1次元上昇法により, 純粋な糖を対照として展開を行つた。発色剤としてはアニリンフタル酸を用いた。結果は, 第4表の通りである。

第4表

(I)を加水分解し aglycon を除けるもの	検 液	対照液	相当するもの
Spot a	0.37	0.37	glucose
Spot b	0.57	0.57	apiose

B) (II) の加水分解

20%硫酸にて2.5時間煮沸し, 微量の黄色 aglycon を得た。FeCl₃ 反応・緑色, HCl-Mg 反応・橙色, アルカリに黄色に溶解する。この aglycon をペーパー・クロマトグラフィにより検討した結果は, 第5表の通りである。なお展開は, 東洋濾紙 No. 50 (2×40cm) を用い1次元上昇法により行つた。

第5表

	Rf 値	呈 色		
(II)を加水分解し得た aglycon	0.85	* 黄色	** 橙褐色	*** 茶褐色
ケハクサンアザミより得た luteolin	0.85			

発色剤 * 1%炭酸水溶液

** 1%塩化アルミニウムメタノール溶液

*** 5%塩化鉄アルコール溶液

さらに aglycon を濾去した加水分解液を水酸化バリウムで中和後、減圧下にて濃縮し、ペーパー・クロマトグラフィーにて糖の検索を試みた。なお展開は、東洋濾紙, No. 50 (2×40cm) を用い、1次元上昇法により、ブタノール：酢酸：水 (4 : 1 : 5) を展開剤として行つた。発色剤としては、アニリンフタル酸を、対照には、純粹なる glucose を用いた。結果は第6表の通りである。

第 6 表

	検液	対照液	相当する糖
(II) を加水分解し aglycon を除けるもの	0.37	0.37	glucose

以上の結果より、Rf 値 0.37なる物質 apigenin glucose, apiose から構成されている apiin で、Rf 値 0.51 なる物質は、luteolin, glucose から構成されている luteolin-7-glucoside であると推定した。

4. apiin 構造研究

中沖, 森田両氏によると、apiin は希酸によつて加水分解を受けるが、luteolin-7-glucoside は希酸では分解せず、20%硫酸で行うと分解すると述べている。この酸に対する分解度が両者異なることを利用して、セロリーより得た結晶について次の実験を行つた。

セロリーより分離した淡黄色針晶100mgを、20%、10%、5%、3%、1%の硫酸で加水分解を行い、この分解液についてペーパー・クロマトグラフィーを行つた結果は次の通りである。なお展開は、東洋濾紙 No. 50 (2×40cm) を用い1次元上昇法によつて、ブタノール：酢酸：水 (4 : 1 : 5) を展開剤として行つた。なお、糖の発色剤としては、アニリンフタル酸を用いた。

第 7 表

硫酸濃度及び加水分解時間	糖			aglycon		
	Spot数	Spot a	Spot b	Spot数	Spot	Spot
% rsh.						
20 2	2	0.37	0.57	2	0.87	0.51
10 2	2	0.37	0.57	2	0.87	0.51
5 1.5	2	0.37	0.57	2	0.87	0.51
3 1.5	2	0.37	0.57	2	0.87	0.51
1 1	1		0.57	2	0.36	0.51

結論及び考察

(1) セロリーの生葉及び葉柄部より、配糖体を結晶として分離し得た。この配糖体は、フラボン配糖体で

ペーパークロマトグラフィー及び呈色反応によつて、apiin と luteolin-7-glucoside であることを認めた。

(2) この D-glucose と apiose が apigenin に対して如何なる序例において結合しているかを検討するために酸の濃度変化による加水分解を行ない、各分解液をペーパー・クロマトグラフィーで検出した結果、第7表の如く3%までは apigenin, D-glucose, apiose の分解するが、1%では apiose の spot のみを検出し apigenin, glucose の spot を検出し得なかつた。それ故に、1%の濃度においては apiose と glucose の結合位において分解し、 apiose のみが遊離したと考えられる。よつて apiin の7位に glucose が結合し更に apiose が結合しているものと推定される。

参 考 文 献

- 1) Aziz ur Raman, : Z. Naturforsch **13**, b 201 (1958)
- 2) C. Rumpf, : Buchneis Reportorium fiir die pharmazie **2** 1 (1836)
- 3) H. Braconnot : Am. Chem. Phys. **9** 250 (1843)
- 4) C. G. Norbström, T. Swain : Chemistry and Industry. **1** 85 (1935)
- 5) A. Lindenborn : Inangural Dissertation, Würzburg (1867), Chem. Center, **1** 928 (1897)
- 6) R. Heming, W. D. Ollis : Chemistry and Industry.
- 7) 中沖太七郎 : 薬誌 **75** 172 (1955)