シュロ種子のロイコアントシアンについて

水野 卓, 鵜野秋実

(静岡大学農学部)

昭和 42 年 4 月 24 日 受理

Leucoanthocyanins in the Seed Testa of Hemp-Plam,
Trachycarpus Fortunei Wendl

By Takashi MIZUNO and Akimi UNO

Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture,
Shizuoka University, Iwata

The polyphenolic substances contained in the testa of hemp-plam seeds were fractionated into five fractions as shown in Fig. 1, and three types of leucoanthocyanins, L-1, L-3 and L-4, were isolated from them as main constituents.

L-1: was isolated from fraction 1 in Fig. 1 as the methanol-soluble, acetic acid-insoluble constituent, yield 2.96% of dried seed-testa. The amorphous powder obtained was soluble in methanol, ethanol and water in hot condition, but insoluble in ethyl acetate, acetic acid, acetone, ethyl ether and chloroform. m.p. $>325^{\circ}\text{C}$ (decomp.), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +46.9^{\circ}$ (in methanol). $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 281 m μ , $\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 262 m μ . Its acetate showed $[\alpha]_{\text{D}}^{21} +50.9^{\circ}$ (in acetone), CH_3CO content 28.26%. In the products of dilute hydrochloric acid or sulfuric acid hydrolysis were detected cyanidin (λ_{max} 546 m μ) and catechins mixture, probably (–)-epicatechin, (–)-epicatechin gallate, (+)-catechin or gallic acid, and, in addition, considerable amounts of phlobaphene-like substances.

L-3: was isolated from fraction 3 by methanol extraction, precipitation with acetic acid, yield 0.07%, m.p. $>251^{\circ}\text{C}$ (decomp.), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +138.4^{\circ}$ (in methanol). $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 285 m μ , $\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 249 m μ . Acetate of L-3 was $[\alpha]_{\text{D}}^{21} +152.3^{\circ}$ (in acetone), CH_3CO content 40.78%. Purified L-3 yielded predominantly cyanidin (λ_{max} 545 m μ) as anthocyanidin and much smaller amount of phlobaphene substances, when heated with 2N-sulfuric acid.

L-4: was isolated from fraction 4 in similar procedures, yield 0.61%, m.p. $>218^{\circ}\text{C}$ (decomp.), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +86.1^{\circ}$ (in methanol), $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 278 m μ , $\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 253 m μ . Acetyl derivative of L-4 showed $[\alpha]_{\text{D}}^{21} +85.2^{\circ}$ (in acetone), CH_3CO 44.54%. Cyanidin (λ_{max} 547 m μ) and 33.8% of glucose were identified as the acid hydrolysis products of the purified L-4.

These results indicate that leucocyanins of various types are contained in the testa of hemp-plam seeds; L-1 is the condensed polymer hetero-type, L-3 is monomer or oligomer homo-type, and L-4 is the glucoside type leucocyanine, respectively.

(Received April, 24, 1967)

シュロ (ワジュロ, *Trachycarpus Fortunei* Wendl) はヤシ科に属する本邦原産の耐寒性の強い常緑の喬木で、雌雄異株で、観賞用として広く植えられている。雌株では初夏に開花し晩秋に白粉をかぶる黒藍色の腎臓状球形の漿果をつける。その種子の成分研究としては胚乳にマンナン存在が指摘されている⁽¹⁾程度で、ほかに見るべき研究はない。

ロイコアントシアン(プロアントシアンとも呼ばれる)は、それ自体は無色であるが、酸と加熱することによって赤色のアントシアニジンを生成する化合物の総称で、フラバン-3,4-ジオール誘導体またはその配糖体で、その他ポリフェノール成分との縮合型重合体も含めて⁽¹⁰⁾、各種植物の果実、花、葉、心材などに広く分布していて、生化学的にはアントシアン、フラボノール、リ

グニンなどの前駆物質として興味を持たれ、また食品の渋味や変色に関与する成分として注目されてきている。

シュロ種子(特に種皮部)も、塩酸-イソamilアルコール反応が強陽性で、ロイコアントシアンの存在を知り、分別法によってその種類と形態をしらべ、ロイコシアニンとその配糖体ならびに縮合型重合体が主体であることを明らかにしたので報告する。

実験および結果

1. 供試シュロ種子

岐阜県産(1964, 1965年)と静岡県産(1966年)の完熟したワジュロ漿果(Photo. 1)を採集して種子だけとし、80°以下で通風乾燥後、乳鉢あるいは粉砕機で粗砕し、篩分けと風選によって胚乳部と種皮部に分け、それぞれをさらに粉砕し供試料とした。

シュロ種子の一般化学組成は Table I のようである。

なお、全種子の成分含量は胚乳部と種皮部の分析値から重量比を加味して算出した値である。

2. ポリフェノール成分の分別

胚乳部に比べ種皮部がポリフェノール成分含量が高い

Photo. 1. Berry and Seed of Hemp-Plam.

TABLE I. CHEMICAL COMPOSITION OF THE HEMP-PLAM SEED
(% for dry matter)

	Endosperm	Testa	Whole Seed
(Weight ratio)	83.3	16.7	100
Crude ash	1.56	2.16	1.66
Crude protein	4.44	4.66	4.47
Crude fat	1.65	2.35	1.77
Crude fiber*1	37.60	45.26	38.88
Nitrogen-free extract*2	54.75	45.57	53.22
Pentosan	0.58	2.72	0.93

*1 Main constituent was a mannan, because that yielded large amount of mannose when hydrolysed with 5% sulfuric acid at 130°C, 4 atm.

*2 Main product by the acid hydrolysis was almost mannose.

ので、主に種皮部について検索を行なった。まず、熱80% エタノールで全ポリフェノール成分を抽出し、抽出液からエタノールを留去することによって沈殿する縮

Fig. 1. Fractionation Procedure of Polyphenolic Components.

合型重合体を塩析によって完全に分離し、その濾液をさらにエーテル、酢酸エチル、*n*-ブタノールで順次完全に抽出することによってポリフェノール成分の分別を実施し、フラクション1~5を得た。実施例を Fig. 1 に示した。なお、フラクション1は粉末とし、フラクション2~5 は定容の溶液あるいは粉末としてから以下の実験を進めた。

3. ポリフェノール成分の検索

(1) 定性反応：既報⁽²⁾に従って、各フラクション

TABLE II. DETECTION OF POLYPHENOLIC COMPONENTS

Reagents	Fraction				
	1	2	3	4	5
FeCl ₃ solution	++	+	++	++	+
Precipitation with HCl-formalin	+	+	++	+	-
Pb-acetate	+	-	+	++	卅
Heating with HCl	卅	±	++	++	±
NaOH solution	卅	+	++	+	+
Zn-HCl reaction	-	-	±?	±?	-
HCl-isoamyl alcohol reaction	卅	++	卅	卅	++
Vanillin-HCl reaction	+	++	卅	++	±
Diazo reagent	卅	+	++	卅	++
Fehling reagent	+	±	+	±	卅

Fig. 2. UV-Absorption Spectra of Each Fraction.

について行なったタンニン、フラボノイド、ロイコアントシアン、糖類などの定性反応の結果は Table II のようである。これらからシュロ種子(種皮部)のポリフェノール成分としては、ロイコアントシアンとカテキンの存在が強陽性であるが、フラボノールの存在は微弱である。

(2) 紫外部吸収スペクトル：各フラクションを、その抽出に用いた純溶媒に溶かし、日立製分光光度計 S₁₂-B 型で測定し Fig. 2 の結果を得た。これらの結果もロイコアントシアンとカテキン類の存在を暗示している。

(3) 可視部吸収スペクトル：ロイコアントシアニジンの検索を目的に、各フラクションについて塩酸-イソアミルアルコール試験⁽³⁾(試料の 50 倍容の 2N-塩酸・イソアミルアルコール等容混液とともに 100°, 20 分加熱)を行ない、生成するアントシアニン・クロリドの赤色液(イソアミルアルコール液)を適宜稀釈して、それらの可視部吸収スペクトルを測定し Fig. 3 の結果を得た。すなわち、とくにフラクション 1, 3, 4 にロイコアントシアニンの存在が著しく、生成するアントシアニジンはシアニジン ($\lambda_{\max}$ 545 mμ) が主体と思われる。

(4) ペーパークロマトグラフ法：各フラクションの濃縮物についてポリフェノール成分を検索するととも

Fig. 3. Visible Absorption Spectra of Color formed by the HCl-Isoamyl Alcohol Reaction from Each Fraction.

Fig. 4. Paper Chromatograms of Polyphenolic Constituents of Each Fraction.

Solvent: *n*-Butanol-acetic acid-water (4:1:2)

- Blue spot with FeCl_3 reagent } Catechins
- Brown spot with FeCl_3 reagent }
- Pink spot with HCl -vanilin reagent, leucoanthocyanins

Fig. 5. Paper Chromatograms of Anthocyanidins yielded from Leucoanthocyanins in Each Fraction by the HCl -Isoamyl Alcohol Reaction.

A: Authentic anthocyanidins (chloride)
D, Delphinidin C, Cyanidin
P, Pelargonidin

Fig. 6. Paper Chromatograms of the Component Sugars of Each Fraction.

S: Authentic monosaccharides

- Rh, Rhamnose Xy, Xylose
- Gl, Glucose Ga, Galactose

に、さらに、塩酸-イソアミルアルコール反応によって生成するアントシアニジン（イソアミルアルコール層の濃縮物）の種類を、また加水分解によって生成する構成糖の種類を、以下に述べるペーパークロマトグラフ法によって検索した。

i) ポリフェノール成分の検出：濾紙；東洋 No. 50, $40 \times 20 \text{ cm}$. 展開剤；*n*-ブタノール-酢酸-水 (4:1:2), 酢酸-塩酸-水 (5:1.5:7). スポットの検出；1% 塩化第二鉄エタノール液, 紫外線ランプ, フェリシアン化カリ-鉄明ばん液, パニリン-塩酸液, パラニトロアニリン試薬. 得られた結果をまとめて Fig. 4 に示した。

ii) アントシアニジンの検出：展開剤；酢酸-塩酸-水 (30:3:10), 発色剤は用いず, 赤色のスポットを標品と比較した. 結果は Fig. 5 のようで, どのフラクションからもシアニジンが検出された。

iii) 構成糖の検出：各フラクション濃縮物を 1% 硫酸で 100° , 2 時間加水分解し, 生成する赤色色素をイソアミルアルコールに転溶させてから, 水解液は炭酸カルシウム末で中和し, さらに 10% 酢酸鉛液で不純物除去を行ない, 硫化水素で脱鉛後, 濾液を濃縮したシラップについてペーパークロマトグラフ法を実施した. 展開剤；*n*-ブタノール-酢酸-水 (4:1:2) による上昇多重展開

法. 発色剤; アニリンフタル酸試薬とフロログルシン塩酸試薬. 得られた結果は Fig. 6 のようである.

4. ポリフェノール成分の分別定量

現在のところ, 各種ポリフェノールの分別定量法は確立されていないので, 正確な含有量の測定は困難であるが, 定量的な Fig. 1 の分別法に従って得られる各フラクション (種皮粉 200 g→40 ml) について以下の定量法を試み, 各フェノール成分の分布状況を探索した.

(1) 全ポリフェノール (Folin-Denis 法)⁽⁴⁾: 検液 5 ml (各フラクション 0.5 ml を 5 ml に希釈) に Folin 試薬 (タングステン酸ソーダ 25 g, リンモリブデン酸 5 g, リン酸 12.5 ml, 水 188 ml を 2 時間煮沸後水で 1 l とする) 5 ml を加え, 3 分後に 10% 炭酸ソーダ液 5 ml を混合し, 1 時間後に 700 m μ , 1 cm セルで測定し, その吸光値 (E) で表わした. 空値は水 5 ml を同様に処理したもの.

(2) フラバノール, フラバンジオール (バニリン・硫酸法)⁽⁶⁾: 検液 3 ml (各フラクション 0.5 ml を 3 ml に希釈) にバニリン試薬 (バニリン 1 g/70% 硫酸 100 ml) 6 ml を氷冷下に加え, 室温 15 分後に 500 m μ , 1 cm セルで測定し, その吸光値で表わした. 空値は検液に 70% 硫酸添加および水にバニリン試薬添加したもの.

(3) ロイコアントシアン (塩酸・ブタノール法)⁽⁶⁾: 検液 1 ml (各フラクション 0.5 ml を 1 ml に希釈) と

塩酸- n -ブタノール試薬 (濃塩酸 5 ml に n -ブタノールを加えて 100 ml とする) 10 ml を共栓試験管にとり, 沸騰水中で 30 分加熱, 直ちに冷却し, 550 m μ , 1 cm セルで測定し, その吸光値で表わした. 空値は加熱しない混液.

(4) プロアントシアン (ゼラチン処理法)⁽⁷⁾: 検液 10 ml (各フラクション 0.5 ml を 10 ml に希釈) にゼラチン液 (ゼラチン 5 g/水 200 ml) 5 ml, 酸性飽和食塩水 (濃硫酸 25 ml を飽和食塩水で 1 l に希釈) 10 ml, カオリン 1 g を加え濾過, その濾液 2.5 ml に 10% 炭酸ソーダ液 0.5 ml, 水 2 ml を加え, これを Folin-Denis 法で発色, 30 分後に濾過, 濾液の吸光値を測定する. これ

TABLE III. DISTRIBUTION OF POLYPHENOLIC CONSTITUENTS IN THE SEED TESTA OF HEMP-PLAM (Showed as Optical Density)

	Fraction			
	2	3	4	5
Total polyphenol* ¹	0.54	0.55	0.25	0.08
Flavanol-Flavandiol* ²	0.36	0.15	0.09	0.05
Leucoanthocyanin* ³	0.03	0.58	0.23	0.09
Proanthocyanin* ⁴	0.41	0.50	0.21	0.08
Chlorogenic acid* ⁵	0.38	0.48	0.23	0.05

*¹ Folin-Denis method⁽⁴⁾

*² Vanillin H₂SO₄ method⁽⁶⁾

*³ HCl- n -Butanol method⁽⁶⁾

*⁴ Gelatin treatment method⁽⁷⁾

*⁵ Diazo method⁽⁸⁾

TABLE IV. PROPERTIES OF LEUCOANTHOCYANINS ISOLATED FROM THE SEED TESTA OF HEMP-PLAM

Property	L-1	L-3	L-4
Solubility			
Methanol, Ethanol	easy soluble	easy soluble	easy soluble
Water, n -Butanol	soluble	soluble	soluble
Ethyl acetate	insoluble	soluble	hard soluble
Acetic acid, Formic acid	insoluble	hard soluble	hard soluble
Acetone, Ethyl ether, Chloroform	insoluble	insoluble	insoluble
Detection			
NaOH solution	dark brown	dark brown	dark brown
FeCl ₃ solution	green	brown	brown
Diazo reagent	yellowish brown	yellowish brown	yellowish brown
HCl-isoamyl alcohol reaction	strong positive	strong positive	positive
Vanillin-HCl reaction	strong positive	positive	positive
Zn-HCl reaction	negative	negative	negative
Mg-HCl reaction	negative	negative	negative
m. p. (decomp.)	>325°C	>251°C	>218°C
$[\alpha]_D^{25}$ ($c=1$, methanol)	+46.9°	+138.4°	+86.1°
R_F value*	tailing 0.00	tailing 0~0.15	tailing 0~0.23

* Solvent systems: n -Butanol-acetic acid-water (4:1:2); Acetic acid-hydrochloric acid-water (5:1.5:7).

が遊離のポリフェノールとなる。ただしクロロゲン酸は 94% が、カテキンは 61% が残留しているから補正する。全ポリフェノールから遊離のポリフェノールを差引いたものがプロアントシアニンである。

(5) クロロゲン酸 (ジアゾ法)⁽⁸⁾ : 検液 5 ml (各フラクション 0.25 ml を 5 ml に稀釈) に 1% 亜硝酸ソーダ液 2 ml, 0.15 N-酢酸 2 ml を加え, 5 分後に 1 N-酸性ソーダ液 1 ml を加え氷冷水中に保ち, 530 m μ , 1 cm セルで吸光値を測定する。

以上の方法で得られた結果を, 便宜上吸光値で Table III に示した。

Fig. 7. UV-Absorption Spectra of Leucoanthocyanins isolated from the Seed Testa of Hemp-Plam.

TABLE V. UV-ABSORPTION PEAKS of POLYPHENOLIC COMPOUNDS

Polyphenols	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\min}$
From Hemp-Plam		
L-1	281 m μ	262 m μ
L-3	285	249
L-4	278	253
Authentic polyphenols		
Kaki-tannin ⁽⁹⁾	226, 277	258
Leucocyanidin	285	—
Leucodelphinidin	282	250
(-)-Epigallocatechin	230, 271	256
Pyrogallol	278	—
Gallic acid	266	—

5. ロイコアントシアニンおよびその配糖体, 重合体

塩酸-イソamilアルコール反応が強陽性のフラクション 1, 3, 4 からロイコアントシアニンを無定形粉末として調製し, それらの理化学性をしらべた。

(1) 調製法⁽⁹⁾ : 各フラクションの乾燥粉末に 10 倍量のメタノールを加え, 沸点付近で 10 分間抽出して不溶物は除き, 抽出濾液を窒素ガスを通じつつ 1/10 容まで減圧濃縮し, これに等容の氷酢酸を加えて沈殿させる。沈殿は再びメタノールに溶解し, 減圧濃縮後 5 倍容のエチルエーテルを加えて沈殿させ, 沈殿をエーテルで洗浄, 真空乾燥してフラクション 1, 3, 4 からそれぞれロイコアントシアニン L-1, L-3, L-4 の淡色粉末を得た。収率は乾燥種皮当りそれぞれ 2.96%, 0.07%, 0.61%

Fig. 8. Visible Absorption Spectra of Anthocyanidin yielded from the Hemp-Plam Leucoanthocyanins.

TABLE VI. ABSORPTION PEAK OF ANTHOCYANIDINS (CHLORIDE).

Anthocyanidin	$\lambda_{\max}$
From L-1	546 m μ
From L-3	545
From L-4	547
Delphinidin	555
Cyanidin	545
Pelargonidin	530

Fig. 9. Infrared Spectra of Leucoanthocyanins isolated from the Hemp-Plam Seed Testa.

であった。分離した粉末 L-1, L-3, L-4 の物理性は Table IV のようである。

(2) 紫外外部吸収スペクトル：得られた L-1, L-3, L-4 のメタノール溶液のスペクトルは Fig. 7 のようで、その吸収極大値を関連ポリフェノール類⁽⁹⁾と比較して Table V に示した。

(3) 可視部吸収スペクトル：L-1, L-3, L-4 の粉末について塩酸-イソアミルアルコール反応⁽³⁾を行ない、得られる赤色液の吸収スペクトルを測定し Fig. 8 を得た。また、吸収極大を関連アントシアニン⁽⁹⁾と比較すれば Table VI のとおりである。

(4) 赤外部吸収スペクトル：日本分光製赤外分光器 IR-S 型によって、L-1, L-3, L-4 の IR-スペクトルを測定し Fig. 9 の結果を得た。測定は Prism NaCl, Suppression 5, Gain medium, Speed 10 による KBr 錠剤法 (KBr 200 mg と試料 1 mg)。

(5) 構成糖類：分離したシュロ種皮のロイコアントシアニン L-1, L-3, L-4 は、いずれも遊離の糖を全く含んでいないことを予めペーパークロマトグラフ法によって確かめた後、50 倍量の 1 N-硫酸で 100° で 1 時間加水分解し、イソアミルアルコールで数回抽出してアント

TABLE VII. COMPONENT SUGAR OF LEUCO-ANTHOCYANINS ISOLATED FROM THE HEMP-PLAM SEED TESTA

Leucoanthocyanin	Combined sugar	Content(%)
L-1	none	—
L-3	none	—
L-4	glucose	33.8*

* Calcd. for leucocyanidin mono-glucoside $C_{21}H_{24}O_{12}$: glucose 38.59%.

TABLE VIII. DEGRADATION PRODUCTS OF LEUCO-ANTHOCYANIN L-1, L-3 AND L-4.

Leucoanthocyanin	Anthocyanidin	Phlobaphene substances* ¹ (%)	Catechins	Sugar
L-1	Cyanidin	70.2	More than three kinds* ²	none
L-3	Cyanidin	26.8	none	none
L-4	Cyanidin	14.5	none	glucose

*¹ That was obtained as insoluble substances from hydrolysis solution with 2N-sulfuric acid at 100°C for 1 hr.

*² Three catechins were presumed to be (-)-epicatechin, (-)-epicatechin gallate, (+)-catechin or gallic acid from the R_F value and colors of their spot on paperchromatograms.

シアニンを除去した水溶液を炭酸カルシウムで中和、さらに酢酸鉛処理して不純物除去、脱鉛後、濾液を濃縮

TABLE IX. ACETYL DERIVATIVES of LEUCOANTHOCYANIN L-1, L-3 AND L-4

Leucoanthocyanin	Yield (%)	Solubility		FeCl ₃ reaction	[α] _D ²¹ (c=0.5, acetone)	CH ₃ CO (%)
		(A)	(B)			
L-1	65.2	insoluble	soluble	negative	+50.7°	28.26
L-3	48.7	insoluble	soluble	negative	+152.3°	40.78* ¹
L-4	70.9	insoluble	soluble	negative	+85.2°	44.54* ²

(A) Water, ethyl ether, ethanol etc.

(B) Acetone, chloroform, glacial acetic acid etc.

*¹ Calcd. for C₁₅H₈O₇(COCH₃)₄; CH₃CO 46.28%.*² Calcd. for C₂₁H₁₄O₁₂(COCH₃)₁₀; CH₃CO 48.48%.

したシラップについてペーパークロマトグラフ法を行ない、水解によって生成する糖の種類を検索した。また、ペルトラン法とソモギー法によって糖の定量を行なった。結果を Table VII に示した。

(6) 酸による分解産物： L-1, L-3, L-4 をそれぞれ 50 倍量の 2N-硫酸で 100°, 1 時間分解し、不溶性残渣としてフロバフェン様物質を濾別秤量後、濾液のイソamilアルコール抽出物からシアニジンとカテキン類を、また、炭酸カルシウムで中和した水層から糖類を、前述のペーパークロマトグラフ法によって検索し Table VIII の結果を得た。

(7) アセチル化： シュロ種皮から分離した 3 種のロイコアントシアニンを 50 倍量の無水酢酸・ピリジン混液 (2:1 v/v) で、40° で 72 時間アセチル化し、エチルエーテル・エタノール混液 (1:1 v/v) で沈殿させて、淡色のアセチル化物を得た。その理化学性を Table IX にまとめた。

考 察

シュロ種子(とくに種皮部)は塩酸-イソamilアルコール反応が強陽性でロイコアントシアニンの存在を知った。そこでまず、熱 80% エタノールによって全ポリフェノール成分を抽出し、抽出液からエタノールを留去し、さらに食塩飽和による塩析によって縮合型重合体を沈殿(フラクション 1)として分別し、その濾液をさらにエチルエーテル、酢酸エチル、*n*-ブタノールで順次完全に抽出することによってポリフェノール成分の分画を行ない、Fig. 1 に示すようにフラクション 2, 3, 4, 5 とした。得られた各フラクションの濃縮物について定性反応、紫外部、可視部吸収スペクトルならびにペーパークロマトグラフ法による検索を行なった結果、フラクション 1, 3, 4 にロイコアントシアニン含有量がとくに高く、ロイコシアニジンを主体としていることが判明し

た。そこで、これら 3 つのフラクション濃縮物からロイコアントシアニンの調製純化を行ない、それぞれロイコアントシアニン L-1, L-3, L-4 を無定形粉末として分離した。これらの理化学性と紫外、可視、赤外の 3 部吸収スペクトルをしらべるとともに、酸による分解産物、構成糖などを検索し、さらにアセチル誘導体を調製した。

以上の結果は、L-1 はロイコシアニジンのカテキン類[おそらく (-)-エピカテキン, (-)-エピカテキンガラート, (+)-カテキンあるいはガリック酸と推定]との縮合型重合体、L-3 はロイコシアニジンあるいはそのオリゴマー、L-4 はロイコシアニジンのモノグルコシドであることを示している。したがって、シュロ種子中のロイコアントシアニンはロイコシアニジンから成り、縮合型(ホモまたはヘテロのポリマーあるいはオリゴマーとして)、遊離型、配糖体型の 3 形態が混在して分布するものと思われる。

Leucocyanidin (Monomer type), L-3
 -O-Leucocyanidin (Oligomer type), L-3
 -O-Catechins (Hetero-polymer type), L-1
 -O-Glucose (Glucoside type), L-4
 [Colorless]

Cyanidin
 [Red]

Leucoanthocyanins of the Hemp-Plam Seed

要 約

(1) シュロ種子(種皮部)のポリフェノール成分を 5 つのフラクションに分別 (Fig. 1), それらの理化学性を検索したところ (Fig. 2~6, Table II, III), フラク

ション 1, 3, 4 にロイコシアニジンを主体とするロイコアントシアンの存在を知った。

(2) そこで、フラクション 1, 3, 4 からそれぞれロイコアントシアンの L-1, L-3, L-4 を分別単離し、検索した結果、いずれもロイコシアニジンを主成分とし、L-1 ではカテキン類との縮合型重合体、L-3 は遊離型あるいはオリゴマー体、L-4 では配糖体(モノグルコシド)であることがわかった (Fig. 7~9, Table IV~IX)。

最後に、標品をいただき御教示くださった本学 中林敏郎博士、赤外スペクトルを測定くださった甲斐勇二氏、紫外・可視スペクトル測定を担当された小田喜一郎氏に深く感謝いたします。

なお、本研究の要旨は昭和 42 年 6 月 3 日、日本農芸化学会中部支部第 42 回例会において講演した。

- (1) 平尾子之吉：日本植物成分総覧，第 3 巻，p. 454. 佐々木書店，1956.
- (2) 水野 卓：食品工誌，**11**，100 (1964).
- (3) E. C. Bate-Smith：Biochem. J., **58**，122, 126 (1954).
- (4) O. Folin, W. Denis：J. Biol. Chem., **22**，305 (1915).
- (5) J. I. Goldstein, T. Swain：Nature, **198**，587 (1963).
- (6) T. Swain, W. E. Hills：J. Sci. Food Agr., **10**，135 (1959).
- (7) 中林敏郎：未発表.
- (8) 中林敏郎，鶴飼暢雄：食品工誌，**10**，211(1963).
- (9) 伊藤三郎：園芸試験場報告，**B-1**，1 (1962)；食品工誌，**12**，295 (1965)；Nature, **204**，475 (1964).
- (10) E. Haslam：“Chem. of Vegetable Tannins”，Academic Press, 1966, p. 58, 78, 80.