

113

Kryptoxanthin の定量法と植物界に於ける分布

藤田 秋治

(北里研究所生化學室)

さきに筆者等¹⁾は Carotin の定量法を詳しく報告し、この方法を用ゐて各種植物中の分布を調査し報告した(鯉坂²⁾). 然るに植物中に存在して Vitamin A としての作用のあるものは Carotin だけに止まらず、Kryptoxanthin は α -Carotin とほぼ同じ位の Vitamin A の效力をもつて居り、ある種の植物例へばタウモロコシの如きものでは Carotin よりも Kryptoxanthin の方が著しく多く、Vitamin A としての作用はこの場合は主として Kryptoxanthin に負ふてゐることが知られてゐる(Kuhn 等³⁾). それ故 Kryptoxanthin を定量することは Carotin を定量することと同様に營養學上重要である。Kryptoxanthin を定量することは、これまで一般に通用できる方法は報告されて居ない。従つて植物界に於ける分布も數種の特種のもの以外には測定されてゐない。有名な Kuhn 等⁴⁾の Carotinoid 分劃定量法では Kryptoxanthin は Carotin と一緒に定量されることになり、従つて氏等の方法による Carotin の値には Kryptoxanthin も含まれてゐる譯である。Kryptoxanthin に相當するものを、初めてパ、ヤの果肉より單離して、Cari-caxanthin と命名した山本、陳⁵⁾は、Alumina による吸着分析で石油-Benzin によつて誘出されない上相性色素は悉く Kryptoxanthin であるとして計算してゐるが、これは一般には適用しない。筆者の研究室で鯉坂正宣が Kryptoxanthin の定量法を研究してその定量方式を定め植物界に於ける分布を調査し、Carotin との関係をしらべた結果、ある種

1) 藤田、成田、鯉坂：東京醫新. 3185, 9, 1940.

2) 鯉坂：東京醫新. 3188, 16, 1940.

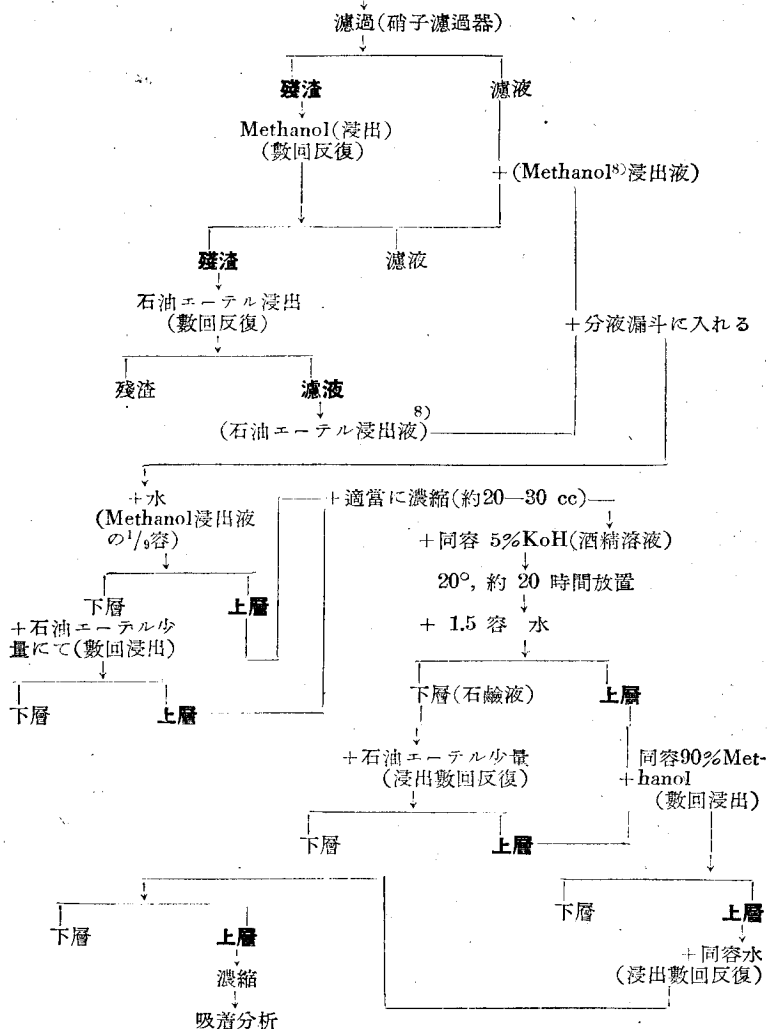
3) Kuhn, Grundmann: *Berichte*. 67, 593, 1934.4) Kuhn, Brockmann: *Hoppe-Seyler's Zeit.* 206, 41, 1932.

5) 理研報. 12, 354, 1933 ; 日本農化. 9, 642, 1933 ; 10, 754, 1934,

Kryptoxanthin の定量法

Kryptoxanthin は一種の Alkohol であつて、植物組織中では Ester として存在し得るから Carotin の時と違ひ、豫め鹼化する必要がある。定量方式を判り易いやうに表示すれば次の如くなる。

體檢(a g⁶⁾)→磨碎→Methanol⁷⁾浸出



の植物では Carotin, あるものでは Kryptoxanthin が Pro-Vitamin A として栄養学上重要であることが明かとなつた。

吸着分析の仕方は Carotin の時に準ずるが、この場合吸着層には酸化アルミニウム (Merck 製, 最純, 無水) が一番よい。武田化学發賣の酸化アルミニウム (吸着分析用) は用ゐられないことはないが Merck 製品よりも吸着性が劣る。市販酸化アルミニウムは Ruggli 等⁹⁾ または近藤¹⁰⁾ に従つて活性化して用ゐるがよい。吸着層の長さは通常 14-15 cm でよい。Carotin の場合に詳しく述べた如くして吸着分析を行ふが、この場合は石油エーテルだけを流したのでは Carotin が下にでてくることはない。發現劑としては Benzol と石油エーテルの等容混合液を用ゐる。α-Carotin と β-Carotin とは分れることなく一緒になつて吸着層から遂には外へ出る。Kryptoxanthin は吸着層の表面から約 1 cm の部分に鮮鋭なる赤橙色の吸着層を造り、1-2 時間發現劑を流下せしめても殆ど下降しない。流下した Carotin の部分はさらに必要があれば Ca(OH)₂ による吸着分析を行つて、α 及び β に分割して定量する。Kryptoxanthin 層をとるには吸着層の上に石油エーテルを加へピペットを用ゐて、まづ Kryptoxanthin より上部の色素層を除き、よく洗つた後石油エーテルを加へピペットにて Kryptoxanthin 層を吸ひ取り、これを硝子濾過器に入れ Methanol で飽和した石油エーテルでよく洗ひ、吸着した Kryptoxanthin を残らず誘出せしめ、これを試験管中にとり、この Kryptoxanthin 液は適當に石油エーテルで稀釋して比色定量する。この液の容積を m cc とし、これを v 倍に稀釋したる後測定したとする。Pulfrich 光度計 (S 47, 5.00 mm) を用ゐて吸光度 E を得たとする。使用した檢體量は a g とする。Kryptoxanthin 量 (檢體 100 g 中の量 x mg) は次式によつて求められる。

$$x = 0.95 \frac{Emv}{a}$$

備考 1) もし吸着層に於て上方より約 1 cm の附近に橙赤色の吸着層が數本ある時、及び問題の吸着層が果して Kryptoxanthin なりや否やを確めるには混

6) Kryptoxanthin 含量により加減、通常 2 乃至 20 g をとる。

7) 動物性の組織(例へば卵黄の如き)や、ある種の植物組織 (殊に蠟の多いもの) では Aceton の方が抽出、濾過が容易である。この時は水を加へて一旦 Aceton 層の色素を石油エーテル層に全部移行せしめた後、石油エーテル層を水洗する。

8) Carotin の定量法を記載した時にはこの浸出液をそれぞれ濃縮するやうに書いたが Methanol 浸出液の濃縮は實際上やや面倒であるから濃縮することなく、そのまゝ分液漏斗 (200 cc 入) に入れて處置する方が便利である。

9) Ruggli, Jensen: *Helv. Chim. Acta.* 18, 624, 1935.

10) 藥學雜誌. 57, 832, 1937.

11) Knhn, Grundmaun: *Berichte.* 67, 339, 1133. 1934.

吸着分析法を行ふ必要がある。それには問題の吸着層より色素を誘出し、これと Kryptoxanthin 溶液（必ずしも純粹結晶から造らなくてもよい。ポンカン皮、ミカン皮、タウガラシ、タウモロコシ、ホ、ツキ葛等より、上の方式で造つた Kryptoxanthin 層の溶液を用ゐて差支へない）とを混じり方式の如く吸着分析を行ひ（吸着層は 5—6 cm でよい）發現劑を流下しても二層に分れないことを確むればよい。二層に分れる時は Kryptoxanthin でないことが判る。

2) 野イペラの果實には Kryptoxanthin の同分體である Rubixanthin がある。これが吸着分析の上では Kryptoxanthin と一緒になつて分れないといはれてゐるが、筆者等の實驗では Benzol-石油エーテルによる發現を長くやると（約 2 時間）分れてくるもので Kryptoxanthin の方が下にでてくる。Rubixanthin は單獨にある時は Benzin 中及び CS_2 中の吸收率の位置は γ -Carotin に非常に似てゐるが、Kryptoxanthin とは明かに違ふから區別ができる。

3) Lycopin と Kryptoxanthin とが混在する時には、 Al_2O_3 による吸着分析はやや困難である。この時は Kryptoxanthin の附近の吸着層の色素をとり、さらに $CaCO_3$ による吸着を行へば、両者は分れ Kryptoxanthin が上層を占める。この際 Lycopin があまり少いと分割は完全に行かぬ。兩者ほぼ同量の時はよく分れる。

4) γ -Carotin は本法に於て Benzol-石油エーテルにより吸着層から外にできることはない。赤橙色の吸着層として β -Carotin の上、Lycopin の下に現はれ一程度以上に流下しない。これまでの處 γ -Carotin の相當量を見出したのは野イペラの實だけである。少量にはエンジンに於て見られた。

測定例 1) 玉露 2g を處置、

Kryptoxanthin 層: $E=0.245$, $m=4.0$, $v=1$, $a=2$,

$$x = 0.95 \cdot \frac{0.245 \cdot 4}{2} = 0.47 \text{ mg } \%$$

Carotin 層 (β として): $E=0.225$, $m=6.0$, $v=20$, $a=2$,

$$x = 0.86 \cdot \frac{0.225 \cdot 6 \cdot 20}{2} = 11.6 \text{ mg } \%$$

2) 温州蜜柑（鹿兒島産）30g を處置。

Kryptoxanthin 層: $E=0.26$, $m=6.0$, $v=26$, $a=30$.

$$x = 0.95 \cdot \frac{0.26 \cdot 6 \cdot 26}{30} = 1.29 \text{ mg } \%$$

Carotin 層 (β として): $E=0.25$, $m=8.0$, $v=1$, $a=30$.

$$x = 0.86 \cdot \frac{0.25 \cdot 8}{30} = 0.06 \text{ mg } \%$$

表 1

Kr: Kryptoxanthin, Ca: Carotin.

日時	植物名	組織	Kr含量 (mg%)	Ca含量($\alpha+\beta$) (mg%)	Ca/Kr
昭 16. 8. 7	タンバホ、ヅキ	萼	73.4	5.76	0.079
		果皮	4.67	0.57	0.12
		果肉	1.08	0.12	0.12
16.11.24	百目柿	果皮	7.24	2.64	0.37
16.11.24	富有柿	果肉	0.34	0.10	0.29
16.12. 8	澁柿(山衣紋)	果肉	0.31	0.11	0.37
17. 2. 4	ボンカン	果皮	0.40	0.05	0.13
		果肉	5.97	0.12	0.02
16.12.17	紀州蜜柑	果皮	0.84	0.08	0.095
		果肉	5.62	0.06	0.017
16.12.12	温州蜜柑	果肉	1.70	0.09	0.053
17. 2.10	ネーブル	果肉	1.27	0.06	0.047
16. 5.13	三寶柑	"	0.21	0.017	0.065
16. 5. 4	レモン	"	0.045	—	—
16. 5. 7	夏蜜柑	"	0.04	—	—
16.12.22	文旦(鹿兒島)	"	0.01	—	—
16. 6. 6	バ、ヤ	"	0	0.08	—
		"	1.04	—	—
16. 9.30	栗南瓜	果皮	0.80	5.84	7.3
		果肉	0.18	2.71	14.8
		中心部 (種子を除く)	0.40	8.34	20.7
16. 8.12	南 瓜	果肉	0.02	0.49	23.5
16. 9. 2	西 瓜	果肉	0	0.15	—
16. 9.17	胡 瓜	果皮	0.049	1.07	22
16. 8.20	メロン	果肉(橙赤部)	0.009	0.95	106
16. 1. 7	ピ ヲ	果皮	0.30	6.92	23
		果肉	0.46	0.72	2
16. 9.16	シシタウガラシ	果皮 { 赤 緑	0.20	0.68	4
		果肉	0	0.60	—
16.10. 3	タウガラシ	果皮 { 赤 緑	0.17	2.79	16
		果肉	0	1.24	—
16. 5.16	タウモロコシ(橙赤)	穀粒	0.25	殆ど 0	—
16. 4. 4	" (黄)	"	0.072	殆ど 0	—
16. 8.18	ヤクモナシ	果皮(黄緑)	0.012	0.11	9
16. 9.17	白葡萄	果皮	0.011	0.13	13
16. 9.29	果	果肉	殆ど 0	0.043	—
16. 9. 8	バナナ	"	0.01	0.20	20
16. 7.11	パイナップル	"	殆ど 0	0.54	—
16. 8.14	トマト	"	殆ど 0	0.23	—
16.10.10	青シソ	果實	殆ど 0	3.3	—
16.10.10	青シソ	葉	0.39	13.3	34
16. 7.19	赤シソ	"	0.20	11.14	57
16.10. 3	タウガラシ	"	0.18	7.74	42
16. 9.13	ニンジン	"	0.17	11.12	64
16. 8.23	ツルナ	"	0.093	3.43	36
16.11. 1	サンセウ	"	0.094	7.02	75
16. 8.28	ナツダイコン	"	0.033	3.41	41

16. 8. 4	ニンジン	根 { 外	0.019	8.41	44
16.11.29	サツマイモ	根 { 内	0.008	0.36	45
		根 (赤橙色種)	殆ど 0	5.94	—
16. 7.15	浅草海苔	—	2.35	21.3	9.10
16. 7.24	煎茶 (1 號)	—	0.86	13.5	15.6
16. 7.24	番茶 (1 號)	—	0.90	17.6	19.5
16. 7. 2	玉露 (5 號)	—	0.46	11.6	25.3
16. 7. 2	抹茶 (2 號)	—	0.86	12.9	15.0
16. 7.30	紅茶	—	1.01	2.09	2.07

植物界に於ける Kryptoxanthin と Carotin との分布

筆者等の調査したものゝ主なるものを表 1 に示す。主として栄養學上の見地より食用植物の可食部分の成績を示した。ただ非常に Kryptoxanthin が豊富で、單離の材料として好適なるホ、ヅキだけは例外として食用ならざるものではあるが擧げておいた。そして果實中の他部との間の分布状態をも示しておいた。なほ色素のないか、あるひは少いものでは Kryptoxanthin の含量少かるべきことは明かであるから、かゝるものは初めから調べなかつた。柿、ミカン、南瓜等果肉部よりも果皮部に著しく多いことは注目すべきことである。表に於て Carotin: Kryptoxanthin の比の小なるものでは Kryptoxanthin が Provitamin A の主成分をなすものであり、比の大なるものは Carotin が主であることを示す。浅草海苔や各種の緑茶、紅茶では Carotin がかなりあるが Kryptoxanthin もやや含まれてゐることが明かになつた。然し茶の如き水浸液として用ゐるものでは Carotin も Kryptoxanthin も殆ど浸出されないものである。

[詳細は鯉坂正宜により近く J. Biochem. に發表の豫定である]

(受附：昭和 17 年 4 月 11 日)