



Title	ナナカマド果実の苦味物質について
Author(s)	佐藤, 博二; SATO, Hiroji
Citation	北海道大学農学部農場研究報告, 28, 19-23
Issue Date	1993-03-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/13415">https://hdl.handle.net/2115/13415</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	28_p19-23.pdf



# ナナカマド果実の苦味物質について

佐藤 博二

(北海道大学農学部附属農場)

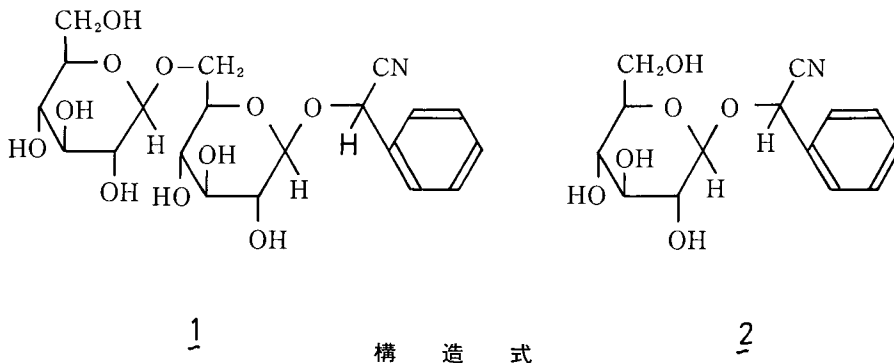
(1992 年 11 月 30 日受理)

## 緒 言

ナナカマド (*Sorbus commixta* Hedl.) はバラ科 (Rosaceae) の植物で、北海道では街路樹などとしてもよく見られるごく一般的な樹木である。秋には、ナナカマドは紅色の果実を稔らせる。ナナカマドの果実は北欧、ロシアでは昔から冬にそなえての食物として貯えたり、また果肉はビタミン C や P などのビタミン類を多量に含み、ペクチン質、ソルビン酸、ソルビトール、アミグダリンな

ナカマドの苦味成分としてはアミグダリン (amygdalin 1) がすでに報告されているが、ナナカマドの実の呈す苦味の強さや果実が完熟後も強い苦味が残っていることなどから、アミグダリン以外のより強い苦味物質の存在が推定された<sup>2,3)</sup>。

本研究では、ナナカマド果実の有効利用を計るため、ナナカマド果肉中の苦味物質の単離および化学構造の決定を行い、苦味物質の化学的特性を明らかにすることを目的として行なった。



## 実験および結果

### 1. 苦味成分の抽出と精製

どを含むところから壊血病、炭酸ガス中毒や頭痛などへの民間薬として利用されてきたことが知られている<sup>1)</sup>。

最近、北海道ではナナカマドの果実を用いて機能性食品の開発や地域開発・活性化の為の商品としてジャムやマーマレードなどの製造がおこなわれ、その利用化が進められている。秋期に完熟したナナカマドの実を収穫し、その果肉を用いて、ジャム、マーマレードなどを造っても、非常に強い苦味を呈し、その利用化をさまざまに行っている。ナ

ナナカマドの実は 9 月末に北海道大学農学部附属農場において生育中のナナカマドの同一樹木から、完熟した果実 400 g を採集した。ナナカマドの果実を乳バチで軽く圧碎後エチルアルコール (EtOH) 抽出を行った。EtOH 抽出液は濃縮後、酢酸エチル (EtOAc) 抽出を行い EtOAc 抽出部 (収量 8 g) と水層部に分けた。官能テストの結果、苦味は EtOAc 抽出部に認められた。

EtOAc 抽出部 (8 g) はシリカゲルカラム (ワ

コーゲル・C-200, 80 g) でクロロホルム (CHCl<sub>3</sub>) : メタノール (MeOH) 9 : 1, v/v の溶媒系でクロマトを行い, Fr. 1 ~ Fr. 6 の6区分に分画した。Fr. 5 (4 g) が強い苦味を呈した。Fr. 5 区分の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分析結果を Fig. 1 (A) に示した。主成分の苦味物質ピーク以外にも少くとも3成分以上の物質が混在する。Fr. 5 区分を活性炭カラムクロマトグラフィー (活性炭 7.5 g : セライト 7.5 g) で水, 10% EtOH, EtOH, アセトンの各溶媒で展開後, 各溶出部について官能テストを行い, 10% EtOH 溶出部 (340 mg) に苦味を認めた。10% EtOH 溶出部をさらにシリカゲルカラム (kieselgel 60, 15 g) で CHCl<sub>3</sub>:MeOH 4 : 1 v/v の溶媒系でクロマトグラフィーを行い, 薄層クロマトグラフィー (溶媒系, CHCl<sub>3</sub>:MeOH 3 : 1 v/v) で単一スポットおよび HPLC で単一ピーク (Fig. 1, B) を示す苦味物質を単離した。苦味物質はアセトンから結晶化を行ってナナカマド果肉中の苦味成分の主成分 (B-1) を微小針状結晶とし

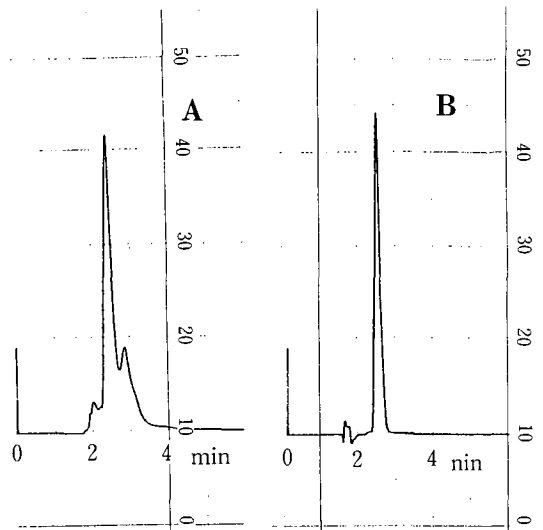


Fig. 1 HPLC of extract of mountain ash  
A : EtOAc Ext. of Fr. 5. B : B-1  
Column :  $\mu$ Bondapak C<sub>18</sub>, Mobile phase : H<sub>2</sub>O-MeOH-AcOH 300 : 175 : 25 v/v, Detection : 254nm, Flow rate : 1ml/min

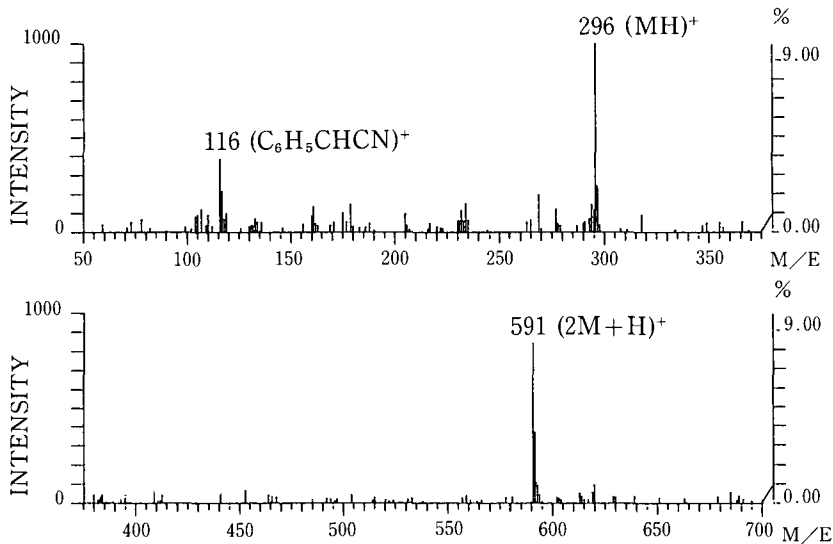


Fig. 2 FD-MS spectrum of B-1

て 150 mg を得た。

## 2. 苦味物質 (B-1) の化学構造

FD-MS スペクトル (Fig. 2) から (MH)<sup>+</sup> が m/z 296 に認められ, B-1 の分子量は 295 と推定

され, 分子量が奇数値であることから分子式中に窒素が含まれる。また m/z 116 にもアグリコンと推定されるフラグメントが認められた。B 1 を 2 N-塩酸で沸騰水浴中で 1 時間加水分解後, 生成物の検出を行った。ペーパークロマトグラフィー (溶

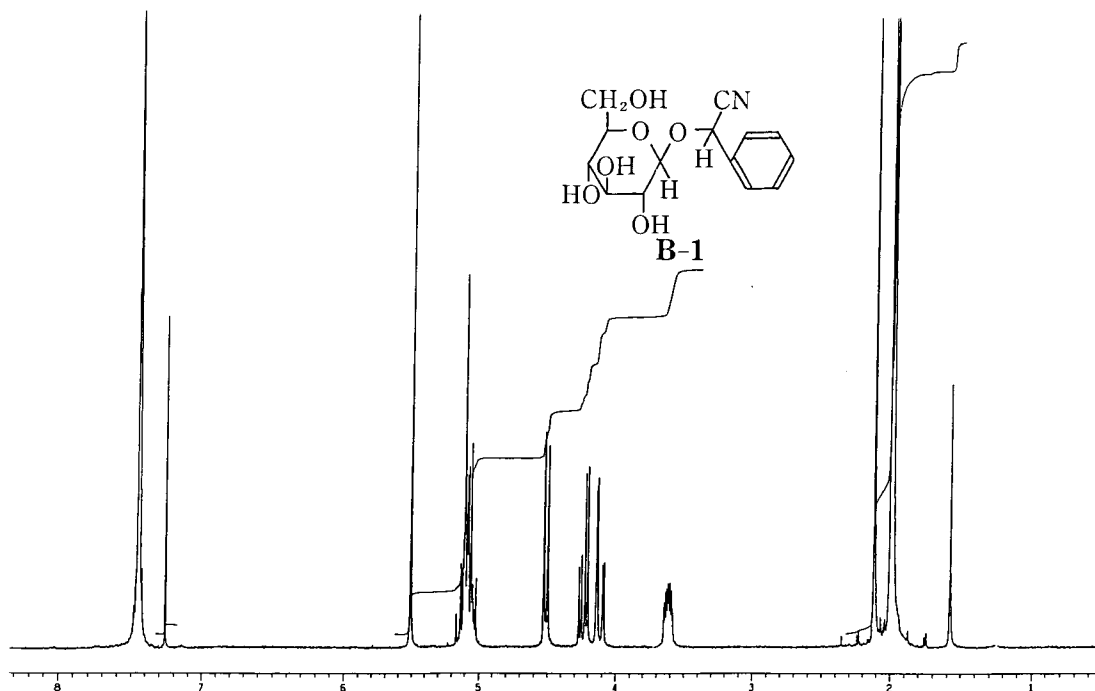


Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of B-1 Acetate (in CDCl<sub>3</sub>)

媒系, n-ブタノール：ピリジン：水, 6 : 4 : 3 v/v) で標品の糖類と Rf 値を比較することでグルコースを検出同定したが, アグリコン部は検出できなかった。B-1 の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル(重ピリジン+重水中) では  $\delta$  7.82 と  $\delta$  7.34 のアロマテイク領域に 5 個分のプロトンと  $\delta$  3.87~5.01 にグルコースの水酸基の付根の 7 個分のプロトンが認められ, 他に  $\delta$  6.30 (1H,s) のシグナルが認められたことから芳香族の配糖体と推定した。EI-MS スペクトルでは分子イオンピーク (M<sup>+</sup>) は検出できなかったが, m/z 116 がベースピークであり HI-MS 測定の結果 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCN]<sup>+</sup> が導びかれ, B-1 の化学構造についてアミグダリン関連物質と推定した<sup>4)</sup>。

B-1 を無水酢酸-ピリジンで処理して B-1 アセテートを調製した。B-1 アセテートは FD-MS で M<sup>+</sup> は m/z 463 であり, 元素分析の結果と合せてその分子式は C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>10</sub>N である。B-1 アセテートの <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (Fig. 3) では, アグリコン部由来のベンゼン環上の 5 個分のプロトンが  $\delta$  7.45 (m) に, シアン基の 1 個分のプロトン

が  $\delta$  5.51 (s) に, また糖部グルコース由来の 2, 3, 4 位の 3 個分のプロトンが  $\delta$  5.11 (m) に, 1 位のアノメリックプロトンが 4.52 (d, J=7.3 Hz) に, 5 位のプロトンが  $\delta$  3.62 (ddd), 6 位のプロトンが  $\delta$  4.23 (dd) と 4.15 (dd) にそれぞれ 1 個分ずつ認められ,  $\delta$  2.12, 2.01, 1.99 に 4 個分のアセチル基の 12 個分のプロトンが認められ, マンデロニトリルにグルコースの結合した 2 の構造と決定した<sup>5,6)</sup>。グルコースのアノメリックプロトンのカップリング定数は J=7.3 Hz であり,  $\beta$  配位を示す。従って 2 は  $\beta$ -D-glucopyranosyl-phenylacetone nitrile 2 と示される。

### 3. 閾値の測定

パネル員 (7 名) に室温において, 試料濃度 6 段階 (10<sup>-2</sup>M~10<sup>-7</sup>M) で上昇系列法で官能テストを行って閾値を求めた。その結果, 10<sup>-7</sup>M 濃度で舌表面に収斂性を示すが, 苦味閾値は 10<sup>-5</sup>M であった。代表的な苦味物質として知られるナリンギン (2.5×10<sup>-5</sup>M), キニン硫酸塩 (8×10<sup>-6</sup>M) に比べても, B-1 はかなり強い苦味を呈す<sup>8)</sup>。B-1

は  $10^{-3}\text{M}$  以上の濃い濃度では強い苦味と収斂性が長時間口中に残留し、ナナカマド果実の食後感に類似していた。

### 結 論

北海道産のナナカマド果実の食用化にあたって障害になるのはその苦味である。その苦味の本体は  $\beta\text{-D-glucopyranosyl phenylacetone nitrile}$  **2** であることが明らかとなった。ナナカマド果実の苦味の大部分は **2** の化合物で説明されると推定するが、他の物質の関与も考えられ (Fig. 1, A), さらに苦味物質および関連化合物の追究が必要である<sup>7)</sup>。ナナカマド果実の苦味成分の除去法は昔から北欧・ロシアにおいて果実からジャムなどを造る際の処理方法として凍結・解凍・加温処理法が知られている。最近、寺沢はナナカマドの果肉部をセルラーゼ処理することにより苦味成分の除去に成功し果実の有効利用の可能性を広げている<sup>9)</sup>。

本研究は農産物の有効利用の観点から、農産物の三大構成要素であるタンパク質、糖質、脂質などに比べその含有量も分子量もごく小さな物質群の食品機能性への関与を明らかにしていく研究の一環として行ったものである。

### 引用文献

1. 佐藤碩夫：ぜひナナカマドの試食を！ 北方林業 **37** (11) : 10-12, 1985
2. 寺沢実：ナナカマドの化学成分, ナナカマドのジャムは苦いか (1). 北方林業 **39** (5) : 119-123, 1987
3. 寺沢実：ナナカマドの化学成分, ナナカマドのジャムは苦いか (2). 北方林業 **39** (6) : 160-163, 1987
4. ARITOMI, M., T. KUMORI and T. KAWASAKI : Cyanogenic glycosides in leaves of *Perilla frutescens* var. *acuta*. *Phytochemistry* **24**(10) : 2438-2439, 1985
5. SEIGLER, D.S. : Isolation and characterization of naturally occurring cyanogenic compounds. *Phytochemistry* **14** (1) : 9-29, 1975
6. SECOR, J.B., E.E. CONN, J.E. DUNN and D.S. SEIGLER : Detection and identification of cyanogenic glucosides in six species of acacia. *Phytochemistry* **15** (7) : 1703-1706, 1976
7. 坂田剛一：ナナカマドの化学成分に関する研究. 北海道

道大学農学部林産学科卒業論文 (1989 年)

8. 芝哲夫：苦味と辛味の化学, 化学総説 **14** : 129-156, 1976
9. 寺沢実：樹皮, 樹液, 果実の化学成分とその利用, 昭和 63 年度北海道大学農学部特定研究報告書 156-165, 1989.

## A Bitter Principle of Fruits of Mountain ash

Hiroji SATO

(Experiment Farms, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan)

(Received November 30, 1992)

### Summary

From the bitter tasting fruits of the mountain ash (*Sorbus commixta* Hedl.), a bitter principle (B-1) was isolated. The chemical structure was established as  $\beta$ -D-glucopyranosyl-phenylacetonitrile on the basis of spectral data and chemical degradation products. Its bitterness is such that it can be detected at a concentration of  $1 \times 10^{-5}$  mol/l.