

## ウォールフラワー 4 品種および黄色系ストック15品種の花色と 花色素に関する研究

小林公美<sup>1</sup>・中條しづ子<sup>2</sup>・加藤一幾<sup>1,3</sup>・竹原明秀<sup>4</sup>・三浦 靖<sup>1</sup>・立澤文見<sup>1,5\*</sup>

### Abstract

The relationship between the flower colors and pigments (flavonoids and carotenoids) composition of petals was investigated in cultivars of wallflower (*Erysimum* × *cheiri*) and yellow stock (*Matthiola incana*). Three flavonols, quercetin 3-*O*- $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside, quercetin 3-*O*-*a*-arabinopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside, and isorhamnetin 3-*O*- $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside, which have not yet been reported in the flowers of *E.* × *cheiri*, were identified as major flavonols with known anthocyanins [cyanidin 3-*O*-[2-*O*-( $\beta$ -xylopyranosyl)-6-*O*-(*trans-p*-coumaroyl)- $\beta$ -glucopyranoside]-5-*O*-( $\beta$ -glucopyranoside) and cyanidin 3-*O*-[2-*O*-( $\beta$ -xylopyranosyl)-6-*O*-(*cis-p*-coumaroyl)- $\beta$ -glucopyranoside]-5-*O*-( $\beta$ -glucopyranoside)] reported from the flowers of *E.* × *cheiri* 'Vega Rose Red'. Moreover, lutein was identified as the major carotenoid in the cultivars of *E.* × *cheiri*. In the yellow flower cultivars of stock, kaempferol 3-*O*-[2-*O*-*a*-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside and kaempferol 3-*O*-[2-*O*-*a*-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -arabinopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside, which have been identified as major flavonoids in 9 flower color cultivars of *M. incana* vintage series. Furthermore, lutein was identified as the major carotenoid in the 15 yellow cultivars of *M. incana*, as the same case with *E.* × *cheiri*. The flower color of the *E.* × *cheiri* Vega series was revealed in rose red, scarlet, cream yellow, and yellow due to the change in the quantitative relationship between anthocyanins and carotenoids. In 15 yellow flower cultivars (actually pale yellow) of *M. incana*, lutein was included as the major carotenoid in the same case with *E.* × *cheiri* Vega series, but including about 1/5 to 2/5 amount against the *E.* × *cheiri* 'Vega Cream Yellow' which has the minimum amounts of carotenoids in the *E.* × *cheiri* Vega series. In the future, it would be better to aim for the amplification of lutein for breeding deep yellow varieties of *M. incana*.

1 岩手大学農学部 020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18- 8

2 岩手大学技術部 020-8551 岩手県盛岡市上田 4- 3- 5

3 東北大学大学院農学研究科 980-8572 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉468- 1

4 岩手大学人文社会科学部 020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-34

5 岩手大学次世代アグリイノベーション研究センター 020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18- 8

\* 責任著者: fumi@iwate-u.ac.jp

本研究の一部は、科研費JSPS (19K06011) の助成を受けたものである。

## 緒言

ウォールフラワー (*Erysimum* × *cheiri* (L.) Crantz (別名: *Cheiranthus* × *cheiri* L.)) は欧米で人気のあるアブラナ科の花弁園芸作物で、日本では花壇用として‘ベガイエロー’、‘ベガクリームイエロー’、‘ベガスカーレット’、および‘ベガローズレッド’ (タキイ種苗 (株)) の4品種が販売されている。これまでに、ウォールフラワーのフラボノイドについては黄色花品種からペーパークロマトグラフィー等の化学分析によるquercetin 3-gluco-7-rhamnoside, quercetin 3-arabino-7-rhamnoside, およびisorhamnetin 3-gluco-7-rhamnosideの同定<sup>1)</sup> や赤色および赤紫色花品種から化学分析や機器分析によるアシル化したcyanidin 3-sambubioside-5-glucosideの同定<sup>2), 3)</sup> が報告されている。さらに、*E.* × *cheiri* の赤色花品種‘Aurora’からはアシル化したpelargonidin 3-sambubioside- 5-glucosideも同定されている<sup>4)</sup>。

ストック (*Matthiola incana* (L.) R.Br.) は切り花用および花壇用として流通量が多く、主要花弁園芸作物の一つである。花色は白、クリーム、ピーチ、カッパー、赤、ローズ、紫、および青紫色などがあり豊富である。これまでにストックのフラボノイドに関する研究は化学分析や機器分析により詳しく行われており、主要フラボノール成分としてはkaempferol 3-*O*-(2-*O*-*a*-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranosideとkaempferol 3-*O*-(2-*O*-*a*-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -arabinopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranosideが白色花および有色花全般から同定されている<sup>5)</sup>。主要アントシアニンに関する研究は有色花品種から化学分析や機器分析によるpelargonidin 3-glucosideおよびアシル化したpelargonidinとcyanidinの3-sambubioside-5-glucosideの同定が報告されており、花色と花色素の関係が体系的にまとめられている<sup>6)</sup>。さらに、ストックのクリーム、ピーチ、およびカッパーと呼ばれる花色の品種からはわずかなカロテノイドの存在が確認されている<sup>6)</sup>。

ウォールフラワーとストックは草姿が良く似ており、古代ギリシアの植物学者であるディオスコリデス (20~70年頃) の本草書『薬物誌』の中では同じ属名の*Leukoion*として扱われていた<sup>7)</sup>。さらに、ストックの学名の*Matthiola incana*は英国王立植物園の植物カタログであるHortus Kewensisに記載される以前には*Cheiranthus* 属の植物として記載されており、現在もThe Plant List (<http://www.theplantlist.org/>) を調べると*Cheiranthus* 属の植物名が*Erysimum* × *cheiri*と*Matthiola incana*の両方のシノニムとして記録されている。近年ではストックの白色、クリーム色、および紫色の品種とウォールフラワーの濃黄色と朱赤色の品種との属間交配により白色、クリーム色、および紫色の花色の雑種が得られているが、濃黄色の花色の雑種は得られておらず<sup>8)</sup>、濃黄色ストック品種育成にはウォールフラワーと黄色系ストックとの花色の発色機構の比較が重要である。そこで本研究では、最初にウォールフラワー4品種のアントシアニン、フラボノール、およびカロテノイドの組成分析と相対的な定量を行い、それらと花色との関係をまとめた。次に、黄色系ストック15品種についても同様に色素組成分析と相対的な定量を行い、ウォールフラワーの花色の発色機構と比較することで、濃黄色ストック品種育成の可能性について考察した。

## 材料および方法

### 1. 供試材料

材料には市販のウォールフラワーの4品種（‘ベガローズレッド’、‘ベガスカールレット’、‘ベガクリームイエロー’、および、‘ベガイエロー’）（タキイ種苗（株））とストックの黄色系15品種 {‘ディープイエローアイアン’、‘シャンティイエロー’、‘月の輝’、‘イエローアイアン’、‘イエロービーチ’、および‘イエローカルテット’を（株）サカタのタネから、‘ハロウィンイエロー’と‘キスミーイエロー’をタキイ種苗（株）から、‘黄の舞’、‘黄の詩’、および‘イエローゴッデス’を（株）ムラカミシードから、‘黄波’と‘イエローウェーブ’を（株）ミヨシから、‘ムーンアンジェラス’を福花園種苗（株）から、そして、‘ビンテージイエロー’を（株）エム・アンド・ピー・フローラから購入し、を栽培し、花色と花色素の分析に用いた。

### 2. 花卉の花色の測定

#### (1) カラーチャートによる花色の測定

生花卉の表面色を王立園芸協会カラーチャート（RHS. CC）で測定した。

#### (2) 測色計での花色の測定

(1)と同じ部分を分光測色計（CM-700d, コニカミノルタオプティクス（株））で測定し、CIELab表色系におけるL\*, a\*, b\*値を求めた。

### 3. アントシアニンの分析と同定

#### (1) 分光光度計によるウォールフラワーのアントシアニン含量の測定

乾燥花卉20 mgを0.1%塩酸性メタノール20 mLに室温で2時間浸漬し、アントシアニンを抽出した。得られた粗抽出色素は分光光度計（MPS-2450, (株) 島津製作所）で可視部の吸収スペクトルを測定し、530 nmにおける吸光度から花卉のアントシアニン量をだまかに求めた。

#### (2) ウォールフラワーのアントシアニンの同定ならびに花卉のアントシアニン組成の分析

乾燥花卉100 mgを5 mLの5%酢酸に2時間浸漬し、色素を抽出した。抽出液をメンブランフィルターでろ過し、HPLCで分析した。HPLCはLC-10A HPLCシステム（(株) 島津製作所）を用い、ODS系のカラムとリン酸系の溶媒を使い<sup>2)</sup>、フォトダイオードアレイ（PDA）検出器で検出した（以後、メソッド1と呼ぶ）。そして、アントシアニンの組成は検出波長530 nmの出力から計算して求めた（ピーク面積（%））。また、‘ベガスカールレット’、‘ベガクリームイエロー’、および‘ベガイエロー’のアントシアニンピークの同定は‘ベガローズレッド’から精製した2種類の主要アントシアニン、cyanidin 3-*O*- [2-*O*- ( $\beta$ -xylopyranosyl) - 6-*O*- (*trans-p*-coumaroyl) -  $\beta$ -glucospyranoside] - 5-*O*- ( $\beta$ -glucopyranoside) (色素A) [PDA :  $\lambda_{\max}$  524, 313, 292, 280,  $E_{313}/E_{524}$  (%) = 57,  $E_{440}/E_{524}$  (%) = 16, HPLC : Rt (min) 29.6.] と cyanidin 3-*O*- [2-*O*- ( $\beta$ -xylopyranosyl) - 6-*O*- (*cis-p*-coumaroyl) -  $\beta$ -glucospyranoside] - 5-*O*- ( $\beta$ -glucopyranoside) (色素B) [PDA :  $\lambda_{\max}$  526, 311sh, 292, 280,  $E_{311}/E_{526}$  (%) = 40,  $E_{440}/E_{526}$  (%) = 17, HPLC : Rt (min) 24.2.]<sup>2)</sup> と比較して行った。

### 4. フラボノールとカロテノイドの分析と同定

#### (1) 分光光度計によるフラボノールとカロテノイド含量の測定

ストック15品種およびウォールフラワー4品種の乾燥花卉20 mgをメタノール：アセトン = 1 :

1 (30 mL) に室温で24時間浸漬し、フラボノールおよびカロテノイドを抽出した。得られた粗抽出色素は分光光度計 (MPS-2450, (株) 島津製作所) で300~600 nmの吸収スペクトルカーブを取得し、355 nm (フラボノール類) と445 nm (カロテノイド類) における吸光度から花卉のフラボノール量とカロテノイド量を求めた。測定では500 nmの吸光度を0とし、基準とした。

(2) フラボノールの同定ならびに花卉のフラボノール組成の分析

乾燥花卉20 mgを1 mLのMAW (メタノール: 酢酸: 水 = 4: 1: 5, v/v/v) に室温 (25°C) で2時間浸漬し、色素を抽出した。抽出液をメンブランフィルターでろ過し、メソッド1でHPLCした。ストックの主要フラボノールとして知られているkaempferol 3-*O*-(2-*O*-*a*-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside (色素4) [HPLC; Rt (min) 19.7, PDA  $\lambda_{\max}$  (nm) 347, 322sh] とkaempferol 3-*O*-(2-*O*-*a*-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -arabinopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside (色素5) [HPLC; Rt (min) 24.2, PDA  $\lambda_{\max}$  (nm) 347, 326sh] はストック‘ビンテージホワイト’から精製した色素<sup>5)</sup>を用い、‘ビンテージイエロー’<sup>5)</sup>を含む15品種で、比較同定した。ウォールフラワーから検出された3種類の主要フラボノールは同定のための標準色素が無かったため、‘ベガクリームイエロー’の乾燥花卉50 gを用い精製した。カラムクロマトグラフィー, BAW (*n*-ブタノール: 酢酸: 水 = 4: 1: 2, v/v/v) および15%酢酸を展開溶媒とするペーパー (アドバンテック東洋 (株)) クロマトグラフィー, 薄層 (20×20 cm, メルク (株)) クロマトグラフィー, および, HPLC分取で行い, 色素1が57 mg, 色素2が46 mg, そして, 色素3が25 mg得られた。これらの色素はそれぞれ1 mgをHigh resolution fast atom bombardment mass spectra (HR-FABMS) (JEOL JMS-700, 日本電子 (株)) の測定に用い, 色素の分子量を確認した。さらに, 色素1を30 mg, 色素2を30 mg, 色素3を20 mg用い, DMSO-*d*<sub>6</sub> (0.7 mL) に溶かしNMR (JEOL AL-400, 日本電子 (株)) の測定 [<sup>1</sup>H (400MHz), <sup>13</sup>C (100MHz), <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQCおよび<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC] をした。

色素1 (quercetin 3-*O*- $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside)

HPLC;Rt (min) 20.8, PDA  $\lambda_{\max}$  (nm) 355; UV: $\lambda_{\max}$  (nm) MeOH 356,255; +NaOMe 404,375sh,290sh,260; +AlCl<sub>3</sub> 424,368sh,296sh,273; +AlCl<sub>3</sub>/HCl 399,362,298sh,269; +NaOAc 357,254; +NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 371,259. HR-FABMS [M+H]<sup>+</sup>, calc. for C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>O<sub>16</sub>:611.1612. found:611.1602;<sup>1</sup>H NMR;  $\delta$  quercetin: 6.45 (d, J = 1.7, H-6), 6.81 (d, J = 1.7, H-8), 7.64 (s, H-2'), 6.87 (d, J = 8.5, H-5'), 7.63 (brd, J = 8.5, H-6'),  $\beta$ -glucopyranose:5.49 (d, J = 7.1, H-1), 3.24 (t, J = 7.8, H-2), 3.26 (t, J = 7.1, H-3), 3.13 (m, H-4), 3.11 (m, H-5), 3.35 (m, H-6a), 3.59 (brd, J = 11.4, H-6b); *a*-Rhamnopyranose: 5.56 (s, H-1), 3.86 (brs, H-2), 3.65 (dd, J = 2.5, 9.0, H-3), 3.32 (t, J = 9.5, H-4), 3.43 (m, H-5), 1.14 (d, J = 5.8, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR;  $\delta$  quercetin: 156.7 (C-2), 133.7 (C-3), 177.7 (C-4), 160.9 (C-5), 99.5 (C-6), 161.6 (C-7), 94.4 (C-8), 156.0 (C-9), 105.7 (C-10), 121.1 (C-1'), 116.4 (C-2'), 148.8 (C-3'), 144.9 (C-4'), 115.3 (C-5'), 121.8 (C-6');  $\beta$ -glucopyranose,100.8 (C-1), 74.1 (C-2), 76.6 (C-3), 70.0 (C-4), 77.6 (C-5), 61.0 (C-6); *a*-Rhamnopyranose (B): 98.4 (C-1), 69.9 (C-2), 70.3 (C-3), 71.7 (C-4), 70.1 (C-5), 18.0 (-CH<sub>3</sub>).

色素2 (quercetin 3-*O*-*a*-arabinopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside)

HPLC;Rt (min) 22.4, PDA  $\lambda_{\max}$  (nm) 355; UV: $\lambda_{\max}$  (nm) MeOH 358,265sh,256; +NaOMe 406sh,369,290sh,259; +AlCl<sub>3</sub> 438,295sh,274; +AlCl<sub>3</sub>/HCl 402,366,296sh,269; +NaOAc 360,257;

+NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 375,261. HR-FABMS [M+H]<sup>+</sup>, calc. for C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>O<sub>15</sub>:581.1506. found:581.1482;<sup>1</sup>H NMR;  $\delta$  quercetin: 6.45 (d, J = 2.0, H-6), 6.80 (d, J = 2.0, H-8), 7.57 (s, H-2'), 6.86 (d, J = 8.5, H-5'), 7.71 (brd, J = 8.5, H-6'),  $\alpha$ -arabinopyranose: 5.30 (d, J = 4.9, H-1), 3.78 (dd, J = 5.6, 6.4, H-2), 3.53 (dd, J = 3.0, 6.9, H-3), 3.62 (m, H-4), 3.24 (dd, J = 1.7, 11.2, H-5a), 3.66 (m, H-5b);  $\alpha$ -Rhamnopyranose: 5.57 (s, H-1), 3.86 (brs, H-2), 3.65 (dd, J = 2.6, 9.8, H-3), 3.32 (t, J = 9.3, H-4), 3.44 (dd, J = 6.2, 9.4, H-5), 1.14 (d, J = 6.2, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR;  $\delta$  quercetin: 156.8 (C-2), 134.1 (C-3), 177.7 (C-4), 160.9 (C-5), 99.5 (C-6), 161.6 (C-7), 94.4 (C-8), 155.9 (C-9), 105.6 (C-10), 120.8 (C-1'), 115.9 (C-2'), 148.8 (C-3'), 145.1 (C-4'), 115.4 (C-5'), 122.2 (C-6');  $\beta$ -glucopyranose, 101.4 (C-1), 70.8 (C-2), 71.7 (C-3), 66.1 (C-4), 64.3 (C-5);  $\alpha$ -Rhamnopyranose (B): 98.4 (C-1), 69.8 (C-2), 70.3 (C-3), 71.6 (C-4), 70.1 (C-5), 17.9 (-CH<sub>3</sub>).

色素3 (isorhamnetin 3-O- $\beta$ -glucopyranoside-7-O- $\alpha$ -rhamnopyranoside)

HPLC: Rt (min) 25.2, PDA  $\lambda$  max (nm) 354; UV:  $\lambda$  max (nm) MeOH 355, 266sh, 254; +NaOMe 415, 366, 289sh, 255; +AlCl<sub>3</sub> 399, 362, 297sh, 268; +AlCl<sub>3</sub>/HCl 399, 360, 296sh, 267; +NaOAc 355, 265sh, 254; +NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 355, 265sh, 254. HR-FABMS [M+H]<sup>+</sup>, calc. for C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>O<sub>16</sub>:625.1769. found:625.1787;<sup>1</sup>H NMR;  $\delta$  isorhamnetin: 6.46 (d, J = 2.0, H-6), 6.85 (d, J = 2.0, H-8), 7.96 (d, J = 2.0, H-2'), 6.93 (d, J = 8.5, H-5'), 7.57 (dd, J = 2.0, 8.5, H-6'), 3.85 (s, -OCH<sub>3</sub>),  $\beta$ -glucopyranose: 5.58 (d, J = 7.4, H-1), 3.24 (m, H-2), 3.26 (m, H-3), 3.10 (m, H-4), 3.12 (m, H-5), 3.33 (m, H-6a), 3.59 (dd, J = 2.7, 11.7, H-6b);  $\alpha$ -Rhamnopyranose: 5.57 (s, H-1), 3.86 (m, H-2), 3.64 (dd, J = 3.0, 9.4, H-3), 3.31 (t, J = 9.5, H-4), 3.40 (m, H-5), 1.12 (d, J = 6.1, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR;  $\delta$  isorhamnetin: 156.9 (C-2), 133.3 (C-3), 177.6 (C-4), 160.9 (C-5), 99.4 (C-6), 161.6 (C-7), 94.6 (C-8), 156.0 (C-9), 105.7 (C-10), 121.0 (C-1'), 113.5 (C-2'), 149.6 (C-3'), 147.0 (C-4'), 115.3 (C-5'), 122.3 (C-6'), 55.7 (-OCH<sub>3</sub>);  $\beta$ -glucopyranose, 100.7 (C-1), 74.4 (C-2), 76.4 (C-3), 69.9 (C-4), 77.6 (C-5), 60.6 (C-6);  $\alpha$ -Rhamnopyranose (B): 98.4 (C-1), 69.9 (C-2), 70.3 (C-3), 71.6 (C-4), 70.1 (C-5), 17.9 (-CH<sub>3</sub>).

### (3) カロテノイドの同定ならびに花卉のカロテノイド組成の分析

ストック15品種およびウォールフラワー4品種の生花卉100 mgを1 mLのアセトンに2時間浸漬し、色素を抽出した。抽出液をメンブランフィルターでろ過し通風乾燥した。500  $\mu$ Lのジエチルエーテルと500  $\mu$ Lの5% KOH-MeOHを加え、暗黒で2時間ケン化処理したのち再度通風乾燥した。完全に乾燥したサンプルは300  $\mu$ LのMeOHに溶かしHPLCした。HPLCはLC-20A HPLCシステム ((株) 島津製作所) を用い、YMCカラムとMeOHとMTBE (methyl tert-butyl ether) の溶媒を使い、検出波長450 nmで測定した(メソッド2)<sup>9)</sup>。また、カロテノイドの同定はアフリカンマリーゴールドの抽出色素「ルテイン: Rt (分) = 29.6」を比較に用いた<sup>9)</sup>。

## 結 果

### 1. 花卉の花色の測定

#### (1) カラーチャートによる花卉の花色の測定

供試したウォールフラワー4品種の花色は‘ベガイエロー’がRHS. CCのYellow-Orange 23A, ‘ベガクリームイエロー’がRHS. CCのYellow 10A, ‘ベガスカーレット’がRHS. CCの

Orange-Red N34B, そして, ‘ベガローズレッド’ がRHS. CCのRed 53Aに属していた (第1表)。また, ストック15品種は全てRHS. CCのYellow 4Dに属していた (第2表)。

第1表 ウォールフラワー4品種の花色と粗抽出色素の吸収スペクトルデータ

品種	測色データ		0.1%塩酸性メタノール <sup>z</sup>	メタノール:アセトン (1:1) <sup>w</sup>	
	RHS.CCz	b*/a*y	530nm	355nm	445nm
ベガイエロー	Yellow-Orange23A	4.23±0.26	0.005	1.359	0.528
ベガクリームイエロー	Yellow10A	-13.52±2.46	0.001	1.398	0.107
ベガスカーレット	Orange-RedN34B	0.86±0.09	0.957	1.109	0.626
ベガローズレッド	Red53A	0.25±0.02	1.939	1.360	0.307

<sup>z</sup> RHS (The Royal Horticultural Society) Colour Chart

<sup>y</sup> Hue (CIE); Mean±SE (n=3)

<sup>x</sup> 乾燥花卉 (20 mg) / 0.1%塩酸性メタノール (20 mL), 25℃で2時間抽出後, 1 mLを測定

<sup>w</sup> 乾燥花卉 (20 mg) / メタノール:アセトン=1:1 (30 mL), 25℃で24時間抽出後, 1 mLを測定

第2表 黄色系ストック15品種の花色と粗抽出色素の吸収スペクトルデータ

品種	測色データ		メタノール:アセトン (1:1) <sup>x</sup>	
	RHS.CCz	b*/a*y	355nm	445nm
ディープイエローアイアン	Yellow4D	109.16±35.38	0.525	0.039
シャンティイエロー	Yellow4D	-19.87±4.15	0.740	0.018
月の輝	Yellow4D	-13.76±1.83	0.706	0.018
イエローアイアン	Yellow4D	-16.62±1.28	0.723	0.017
イエロービーチ	Yellow4D	-13.97±1.40	0.680	0.021
イエローカルテット	Yellow4D	-10.58±0.16	0.643	0.018
ハロウィンイエロー	Yellow4D	-12.38±1.15	0.607	0.018
キスミーイエロー	Yellow4D	-10.00±0.94	0.788	0.022
黄の舞	Yellow4D	-18.26±1.84	0.569	0.018
黄の詩	Yellow4D	-25.88±3.85	0.597	0.017
イエローゴッテス	Yellow4D	-9.36±0.79	0.651	0.019
黄波	Yellow4D	-23.86±1.84	0.333	0.017
イエローウェーブ	Yellow4D	-17.94±2.23	0.564	0.019
ムーンアンジェラス	Yellow4D	-17.24±1.72	0.899	0.024
ビンテージイエロー	Yellow4D	-46.99±29.61	0.807	0.017

<sup>z</sup> RHS (The Royal Horticultural Society) Colour Chart

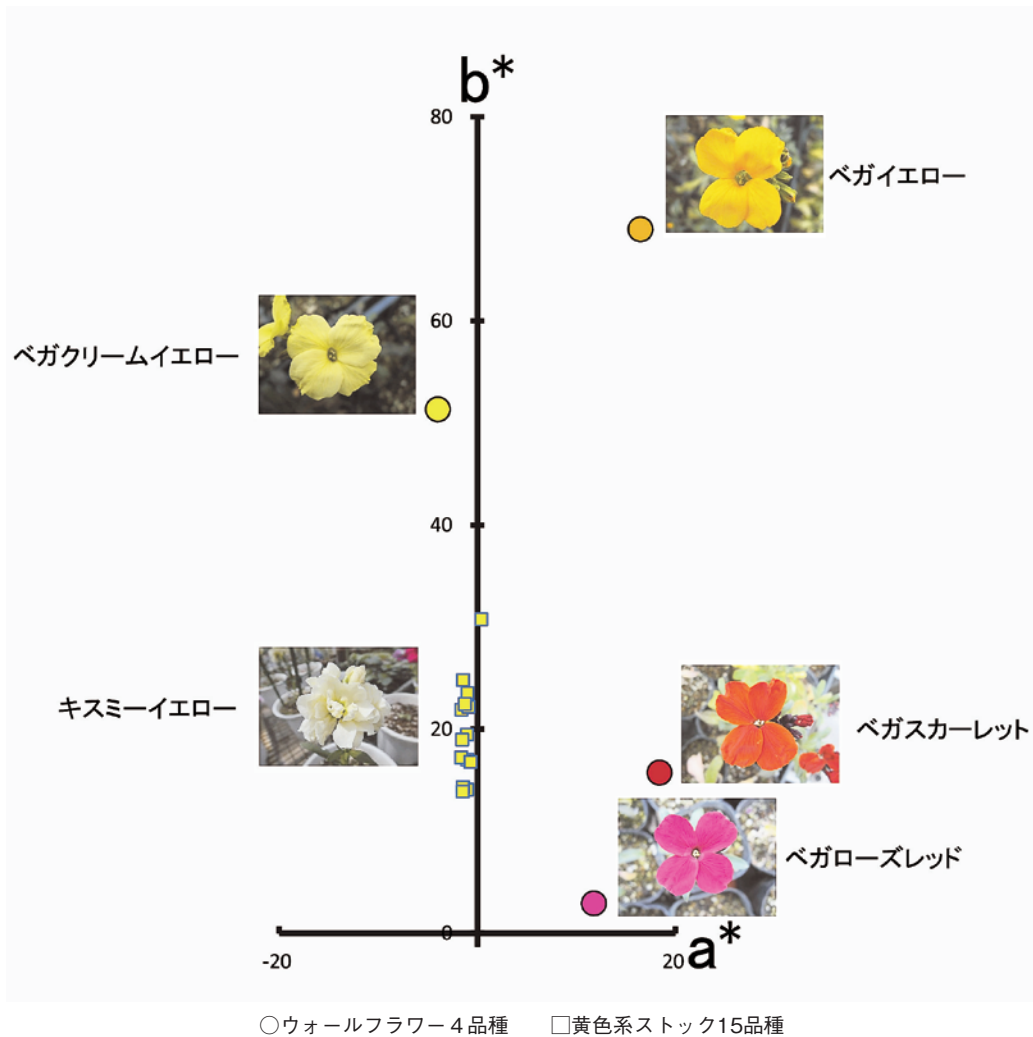
<sup>y</sup> Hue (CIE); Mean±SE (n=3)

<sup>x</sup> 乾燥花卉 (20 mg) / メタノール:アセトン=1:1 (30 mL), 25℃で24時間抽出後, 1 mLを測定

## (2) 測色計での花色の測定

ウォールフラワー ‘ベガイエロー’, ‘ベガクリームイエロー’, ‘ベガスカーレット’, および, ‘ベガローズレッド’ の4品種の生花卉における測色計での測色結果は, それぞれb\*/a\* = 4.32, -13.52, 0.86, および, 0.25であり (第1表), 花色の分布域は独立していた (第1図)。ストック15品種の生花卉における測色計での測色の結果, ‘ディープイエローアイアン’のb\*/a\* は109.16であったが, 他の14品種はb\*/a\* = -46.99 ~ -9.36であり (第2表), 花色分布は集中していた (第1図)。





第1図 ウォールフラワー4品種と黄色系ストック15品種の花色分布

## 2. アントシアニンの分析と同定

### (1) 分光光度計によるウォールフラワーのアントシアニン含量の測定

ウォールフラワー4品種の粗抽出アントシアニンの530 nmにおける吸光度は‘ベガローズレッド’が1.939および‘ベガスカーレット’が0.957であった。‘ベガイエロー’と‘ベガクリームイエロー’の530 nmにおける吸光度は0.005と0.001であり(第1表), アントシアニンの吸収極大は観察されなかった。

### (2) ウォールフラワーのアントシアニンの同定ならびに花卉のアントシアニン組成の分析

ウォールフラワー4品種におけるアントシアニンのHPLCの結果, ‘ベガローズレッド’と‘ベガスカーレット’から既知の色素Aと色素B<sup>2)</sup>が検出されたが, ‘ベガイエロー’と‘ベガクリームイエロー’からは検出されなかった(第3表, 第1図)。

第3表 ウォールフラワー4品種のフラボノイドとカロテノイドのHPLCデータ

品種	フラボノイド(%) <sup>z</sup>					カロテノイド(%) <sup>z</sup>
	アントシアニン <sup>y</sup>		フラボノール <sup>x</sup>			ルテイン
	A	B	1	2	3	
ベガイエロー	0.0	0.0	38.7	20.8	19.9	74.6
ベガクリームイエロー	0.0	0.0	41.7	19.8	24.7	72.4
ベガスカーレット	66.8	9.1	44.7	13.3	16.5	74.8
ベガローズレッド	82.0	8.8	42.2	13.3	17.2	78.5

<sup>z</sup> アントシアニンはメソッド1 (350nmのピーク面積(%)), フラボノールはメソッド1 (350nmのピーク面積(%)), カロテノイドはメソッド2 (450nmのピーク面積(%))で分析した

<sup>y</sup> A: cyanidin 3-O-[2-O-( $\beta$ -xylopyranosyl)-6-O-(*trans-p*-coumaroyl)- $\beta$ -glucopyranoside]-5-O-( $\beta$ -glucopyranoside), B: cyanidin 3-O-[2-O-( $\beta$ -xylopyranosyl)-6-O-(*cis-p*-coumaroyl)- $\beta$ -glucopyranoside]-5-O-( $\beta$ -glucopyranoside)

<sup>x</sup> 1: quercetin 3-O- $\beta$ -glucopyranoside-7-O- $\alpha$ -rhamnopyranoside, 2: quercetin 3-O- $\alpha$ -arabinopyranoside-7-O- $\alpha$ -rhamnopyranoside, 3: isorhamnetin 3-O- $\beta$ -glucopyranoside-7-O- $\alpha$ -rhamnopyranoside

### 3. フラボノールとカロテノイドの分析と同定

#### (1) 分光光度計によるフラボノールとカロテノイド含量の測定

ウォールフラワー4品種とストック15品種の粗抽出色素の355 nm (フラボノール類) における吸光度は‘ベガイエロー’が1.359, ‘ベガクリームイエロー’が1.389, ‘ベガスカーレット’が1.109, そして, ‘ベガローズレッド’が1.360であった(第1表)。ストック15品種の粗抽出色素の355 nmの吸光度は0.333~0.899の範囲であった。これらのうち, ‘黄波’の吸光度0.333が最も低く, さらに, この品種においては吸収極大が確認されなかった。

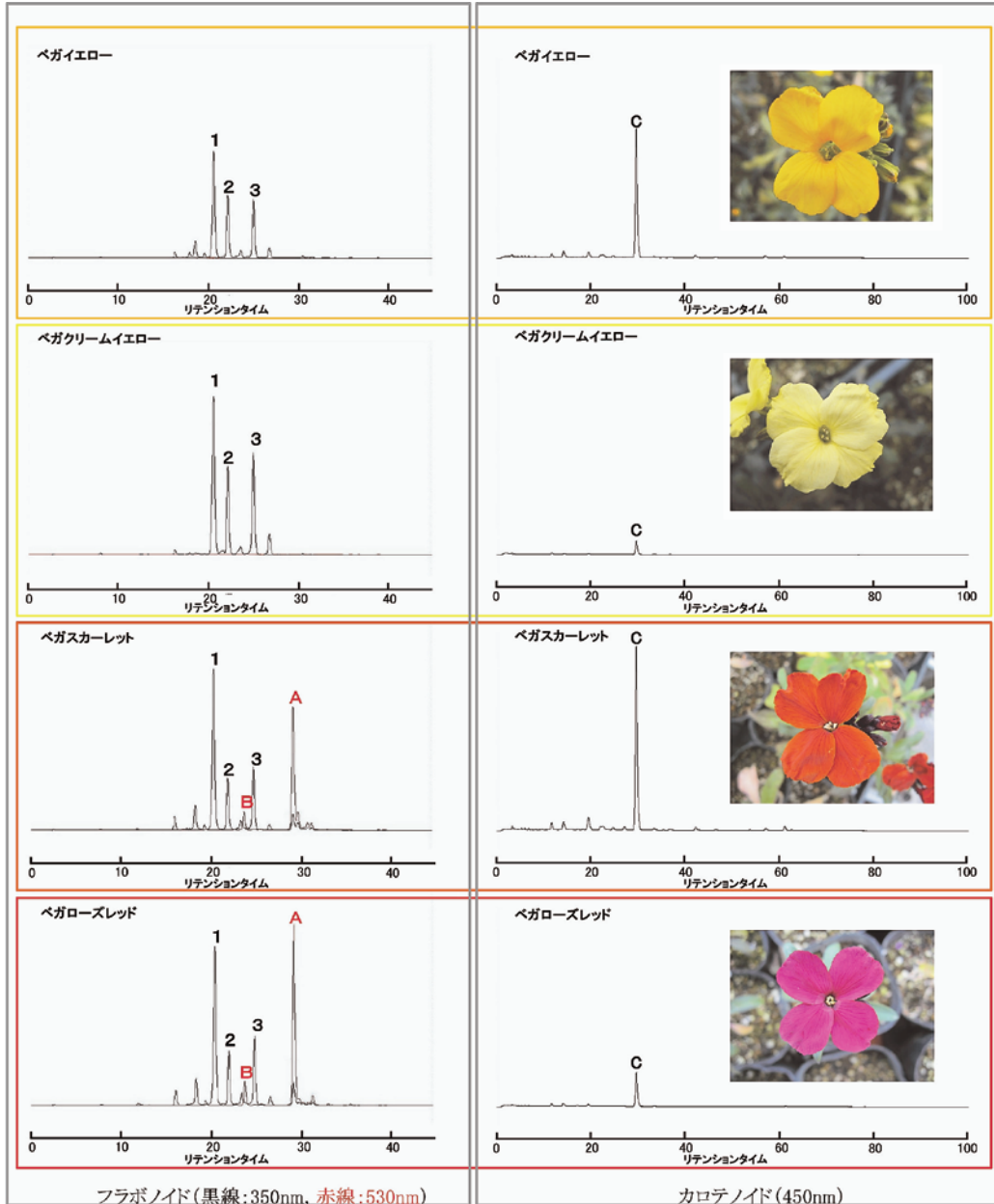
#### (2) フラボノールの同定ならびに花卉のフラボノール組成の分析

ウォールフラワー4品種の粗抽出色素におけるフラボノールのHPLC分析(メソッド1)の結果, 4品種ともに色素1, 色素2, および色素3が主要フラボノールとして分布していた(第3表, 第2図)。さらに, スtock15品種では‘黄波’を除く14品種で色素4と5が主要フラボノールとして分布していた(第4表)。「黄波」のHPLC(メソッド1)の結果350nm付近を吸収極大とするフラボノールのピークは主要成分としては検出されなかった。

#### (3) カロテノイドの同定ならびに花卉のカロテノイド組成の分析

ウォールフラワー4品種とストック15品種の粗抽出カロテノイドをケン化処理し, HPLCした結果, 全ての品種から共通な1種類の主要色素C (Rt 29.6分)が検出された。アフリカンマリーゴールドに含まれるルテイン (Rt 29.6分) とリテンションタイムが一致したことからすべての品種の主要カロテノイド(色素C)はルテインであると同定した。ウォールフラワー4品種では色素Cのピーク面積(%)は72.4~78.5%(第3表)で, スtock15品種では65.7~89.6%(第4表)であった。ウォールフラワー4品種とストック15品種の粗抽出色素の445 nm (カロテノイド類) における吸光度は‘ベガイエロー’が0.528, ‘ベガクリームイエロー’が0.107, ‘ベガスカーレット’が0.626, そして, ‘ベガローズレッド’が0.307であった(第1表)。ストック15品種の粗抽出色素の445 nmの吸光度は0.017~0.039の範囲であった(第2表)。ウォールフラワーでは‘ベガスカーレット’と‘ベガイエロー’が‘ベガローズレッド’と‘ベガクリームイエロー’よりカロテノイドを多く含んでいた。ストック15品種は, ウォールフラワー4品種で最もカロテノイド量の少ない‘ベガクリームイエロー’と比較して5分の1程度のカロテノイド量であった(第2表, 第3表)。





A: cyanidin 3-*O*-[2-*O*-( $\beta$ -xylopyranosyl)-6-*O*-(*trans-p*-coumaroyl)- $\beta$ -glucopyranoside]-5-*O*-( $\beta$ -glucopyranoside)

B: cyanidin 3-*O*-[2-*O*-( $\beta$ -xylopyranosyl)-6-*O*-(*cis-p*-coumaroyl)- $\beta$ -glucopyranoside]-5-*O*-( $\beta$ -glucopyranoside)

C: lutein

1: quercetin 3-*O*- $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*- $\alpha$ -rhamnopyranoside

2: quercetin 3-*O*- $\alpha$ -arabinopyranoside-7-*O*- $\alpha$ -rhamnopyranoside

3: isorhamnetin 3-*O*- $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*- $\alpha$ -rhamnopyranoside

第2図 ウォールフラワー 4 品種におけるフラボノイドとカロテノイドのHPLCプロフィール

第4表 黄色系ストック15品種のフラボノールとカロテノイドのHPLCデータ

品種	フラボノール(%) <sup>z,y</sup>		カロテノイド(%) <sup>z</sup>
	4	5	ルテイン C
ディーブイエローアイアン	10.7	40.9	78.0
シャンテイエロー	25.4	38.3	78.2
月の輝	8.5	59.6	79.2
イエローアイアン	26.8	33.6	65.7
イエロービーチ	12.4	46.0	87.9
イエローカルテット	21.2	42.0	84.5
ハロウィンイエロー	13.8	55.8	86.1
キスミーイエロー	8.3	60.3	89.6
黄の舞	10.3	61.3	85.6
黄の詩	6.6	62.7	86.1
イエローゴッテス	8.9	58.6	83.6
黄波	0.0	0.0	69.3
イエローウェーブ	8.3	60.0	86.5
ムーンアンジェラス	10.5	33.6	80.5
ビンテージイエロー	14.5	52.7	73.9

<sup>z</sup> フラボノールはメソッド1 (350nmのピーク面積(%)), カロテノイドはメソッド2 (450nmのピーク面積(%))で分析した

<sup>y</sup> 4: kaempferol 3-*O*-(2-*O*-*a*-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside, 5: kaempferol 3-*O*-(2-*O*-*a*-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -arabinopyranoside-7-*O*-*a*-rhamnopyranoside

## 考 察

ウォールフラワー4品種に含まれる主要色素AとB (アントシアニン), 1, 2, および3 (フラボノール), およびC (カロテノイド) が同定され, 主要色素の種類は4品種で共通なものであることが明らかとなった (第3表)。ウォールフラワーの色素1, 2, および3は黄色花品種において, ペーパークロマトグラフィーによる比較により同定されているが<sup>1)</sup>, 本研究の機器分析により完全な構造が解明された。主要色素の内, 色素1, 2, および3は4品種で同等の組成および量であることから (第1表, 第3表), 花色の差にはフラボノールの影響がないと考えられた。色素Aは‘ベガスカールレット’と‘ベガローズレッド’で多く, 色素Cは‘ベガイエロー’と‘ベガスカールレット’で多く含まれていた (第1表, 第3表)。従って, ‘ベガイエロー’は色素Cの量が多いことによる濃い黄色, ‘ベガクリームイエロー’は色素Cの量が少ないことによる薄い黄色, ‘ベガローズレッド’は色素Cが少なく, 色素Aの量が多いことによる赤色, そして‘ベガスカールレット’は色素Cと色素Aの量が多いことによる朱赤色であることが考えられた (第1表, 第3表, 第2図)。以上のことから, チェイランサス4品種の花色の差は花色素の種類ではなく各花色素の量的な関係によって決定されていると考えられた。

ストック15品種では‘黄波’を除く14品種で色素4と5 (フラボノール) が主要フラボノールであった (第4表)。「黄波」のフラボノールは他の14品種とは異なる組成であると考えられたが, 355 nmのフラボノール量の比較の結果から, 量的に少ないと考えられた (第2表)。ストックのフラボノールは花色に影響していないことが知られている<sup>5)</sup>。よって, 本研究に用いたストック15品種においてもフラボノールによる花色への影響はないと考えられた。本研究で用いたストックの淡黄色品種 (ビンテージイエロー) には微量のカロテノイドが含まれていること

が知られている<sup>6)</sup>。ピンテージイエローを含めたストック15品種のカロテノイドは非常に少なく(第2表), ウォールフラワーの最もカロテノイド量の少ない‘ベガクリームイエロー’と比べて, 約1/5から2/5程度であった(第1表, 第2表)。

これまでにストックとウォールフラワーは形態的にもよく似ているため, ストック(白色花品種13品種, 紫色花品種1品種とクリーム色花品種1品種)とウォールフラワーの濃黄色花品種との属間交配も試みられている<sup>8)</sup>。その結果, ストックの白色花品種および紫色花品種とウォールフラワーの濃黄色花品種との交配で種子が得られているが, 濃黄色花の後代は得られていない<sup>8)</sup>。本研究で供試した黄色系ストックの15品種とウォールフラワーの4品種の主要カロテノイドは全てルテインであることが明らかとなった。さらにウォールフラワーの朱赤色や赤色にも濃黄色や黄色品種と同等にルテインが含まれていることが明らかになった。以上のことから, 濃黄色ストック品種育成には黄色系ストック品種と濃黄色だけでなく, 朱赤色や赤色のウォールフラワーも用いた属間交配により, ルテイン含量の増大を目指すのが良いと考えられた。

## 摘 要

ウォールフラワー (*Erysimum* × *cheiri*) 4 品種および黄色系ストック (*Matthiola incana*) 15品種の花色と花弁に含まれるフラボノイドおよびカロテノイド組成の関係を調査した。ウォールフラワーのフラボノイドとしてはこれまでに‘ベガローズレッド’から報告のある cyanidin 3-*O*- [2-*O*- ( $\beta$ -xylopyranosyl) - 6-*O*- (*trans-p*-coumaroyl) -  $\beta$ -glucopyranoside] - 5-*O*- ( $\beta$ -glucopyranoside) と cyanidin 3-*O*- [2-*O*- ( $\beta$ -xylopyranosyl) - 6-*O*- (*cis-p*-coumaroyl) -  $\beta$ -glucopyranoside] - 5-*O*- ( $\beta$ -glucopyranoside) の他に, 新たに quercetin 3-*O*-  $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*-  $\alpha$ -rhamnopyranoside, quercetin 3-*O*-  $\alpha$ -arabinopyranoside-7-*O*-  $\alpha$ -rhamnopyranoside, および isorhamnetin 3-*O*-  $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*-  $\alpha$ -rhamnopyranoside が主要フラボノイドとして同定された。さらに, 主要カロテノイドとしてはルテインが同定された。ストックの黄色花品種からは, これまでにストックにおいて同定され, 花色に影響しないことが知られている kaempferol 3-*O*- (2-*O*-  $\alpha$ -rhamnopyranosyl) -  $\beta$ -glucopyranoside-7-*O*-  $\alpha$ -rhamnopyranoside と kaempferol 3-*O*- (2-*O*-  $\alpha$ -rhamnopyranosyl) -  $\beta$ -arabinopyranoside-7-*O*-  $\alpha$ -rhamnopyranoside が主要フラボノールとして検出された。さらに, 主要カロテノイドとしてはウォールフラワーと同様にルテインが検出された。ウォールフラワー 4 品種の花色はアントシアニンとカロテノイドの量的な関係の変化により発現していることが明らかとなった。黄色系ストック15品種では, ウォールフラワーの4品種と同様にルテインが主要カロテノイドとして含まれていたが, ウォールフラワーの4品種で最もカロテノイド量が少ない‘ベガクリームイエロー’の1/5~2/5程度しか含まれておらず非常に薄い黄色であった。今後, ストックの濃黄色品種の育成にはルテイン含量の増大を目指すのが良いと考えられた。

(2021年10月19日受理)

## 引用文献

- 1) Kowalewski Z., Kortus M. & Matlawska I. (1979) Flavonoid compounds in the flowers of *Cheiranthus cheiri* L. *Herba Polonica*, 25, 183-187.
- 2) Tatsuzawa F., Saito N., Shinoda K., Shigihara A. & Honda T. (2006) Acylated cyanidin 3-sambubioside-5-glucosides in three garden plants of the Cruciferae. *Phytochemistry*, 67, 1287-1295.
- 3) Tatsuzawa F., Sugawara M., Nakajo S., Takehara A., Ota T., Kato K. (2016) Acylated cyanidin 3-sambubioside-5-glucoside in the flowers of *Erysimum* cultivars (Brassicaceae). *Artes Liberales*, 99, 135-144.
- 4) Tatsuzawa F. (2019) Acylated pelargonidin glycosides from the red-purple flowers of *Iberis umbellata* L. and the red flowers of *Erysimum* × *cheiri* (L.) Crantz (Brassicaceae). *Phytochemistry*, 159, 108-118.
- 5) 立澤文見・奥山成美・加藤一幾・庄野浩資・武田純一・小藤田久義 (2014) ストック (*Matthiola incana*) の花弁におけるシナビルグルコシドとケンフェロール配糖体. *園学研*, 13, 85-89.
- 6) Tatsuzawa F., Saito N., Toki K., Shinoda K. & Honda T. (2012) Flower colors and their anthocyanins in *Matthiola incana* cultivars (Brassicaceae). *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, 81, 91-100.
- 7) 小川鼎三・柴田承二・大槻真一郎・大塚恭男・岸本良彦・鷺谷いづみ (1983) デイオスコリデスの薬物誌. p. 433. エンタプライズ株式会社. 東京.
- 8) 溝添素子 (1993) ストックの遠縁雑種育成並びに種苗生産への組織培養法の利用. 神戸大学大学院自然科学研究科学学位論文.
- 9) Kishimoto S., Sumitomo K., Yagi M., Nakayama M. & Ohmiya A. (2007) Three routes to orange petal color via carotenoid components in 9 Compositae species. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, 73, 250-257.