

<令和3年度助成>

サンショオール類の異性体生成と辛味の質に及ぼす作用

山本 奈美・三谷 隆彦・八幡 康子
(和歌山大学 教育学部)

諸言

和歌山県はサンショウ (*Zanthoxylum piperitum*) 生産高の7割を占め、「ぶどう山椒」が主な栽培品種である。ぶどう山椒(以下「山椒」)果皮中の辛味成分はサンショオール類と呼ばれるN-アルキルアミドで、*Zanthoxylum* 属全体では13種類あること¹⁾、サンショウではそのうちの8種類の存在が報告されている^{2,3)}。このうち一番多いヒドロキシ α サンショオール(H α S)はピリピリとした辛味(「ピリピリ感」)をもち、その異性体であるヒドロキシ β サンショオール(H β S)は「痺れ感」を示すことが知られている²⁾。しかし、H α SとH β Sの異性体変換などが山椒果実中でどのように起こっているのかは不明である。本研究ではこれらの異性体の生成機序を明らかにするとともに、山椒の辛味の「ピリピリ感」や「痺れ感」と、これらの異性体含量とを関係づけるような指標の作成を目的とし、将来的には山椒製品の新たな官能表示に結び付ける試みにつなげたいと考えている。

材料および方法

(1) サンショウ果皮中のサンショオール異性体の種類の変化

和歌山県海南市(以下「海南サンプル」)、および岩出市(以下「岩出サンプル」)の山椒標本木から、開花期(花)、未熟果実、成熟果実、完熟果実などのサンプルを2022年5月~9月に経月的に採集し、真空乾燥後に-20℃で保存した。各サンプルを粉碎後、エタノール抽出液を調製し、HPLC分析および

LCMS分析を行った。

(2) サンショオール類の光化学 cis-trans 異性体生成に関する in vitro 研究

成熟期の乾燥山椒果皮は、2021年度和歌山県産のものを使用した。粉碎した果皮粉末8gにエタノール40mlを添加し、激しく混和した懸濁液を吸引ろ過することでエタノール抽出液を得た。

このエタノール抽出液を透明バイアル(Φ1.1cm×3.5cm)に入れ、1日当たり6時間(10:00AM~16:00PM)太陽光に曝した。紫外線照射には、UVAランプ(Sankyo FL6BIB、三共電気株式会社、315~400nm)、UVBランプ(Sankyo G15F8E、三共電気株式会社、ピーク波長306nm)、もしくはUVCランプ(Sankyo GL6、三共電気株式会社、254nm)を用いた。可視光照射には、青色LED(440nm)、白色LED(460~540nm)および赤色LED(660nm)を用いた。

(3) cis体のH α Sとtrans体のH β Sの含量が異なるサンプルの調製と味覚の検証

(1)および(2)で得たH α SとH β Sの含量が異なるサンプルを用いて、官能評価を行った。

結果および考察

(1) サンショウ果皮中のサンショオール異性体の種類の変化

Fig.1に海南サンプルの乾燥果皮中のサンショオール類の5~9月の変化を示す。5月から7月までは、サンショオール類の大部分を占めるヒドロキシ α サ

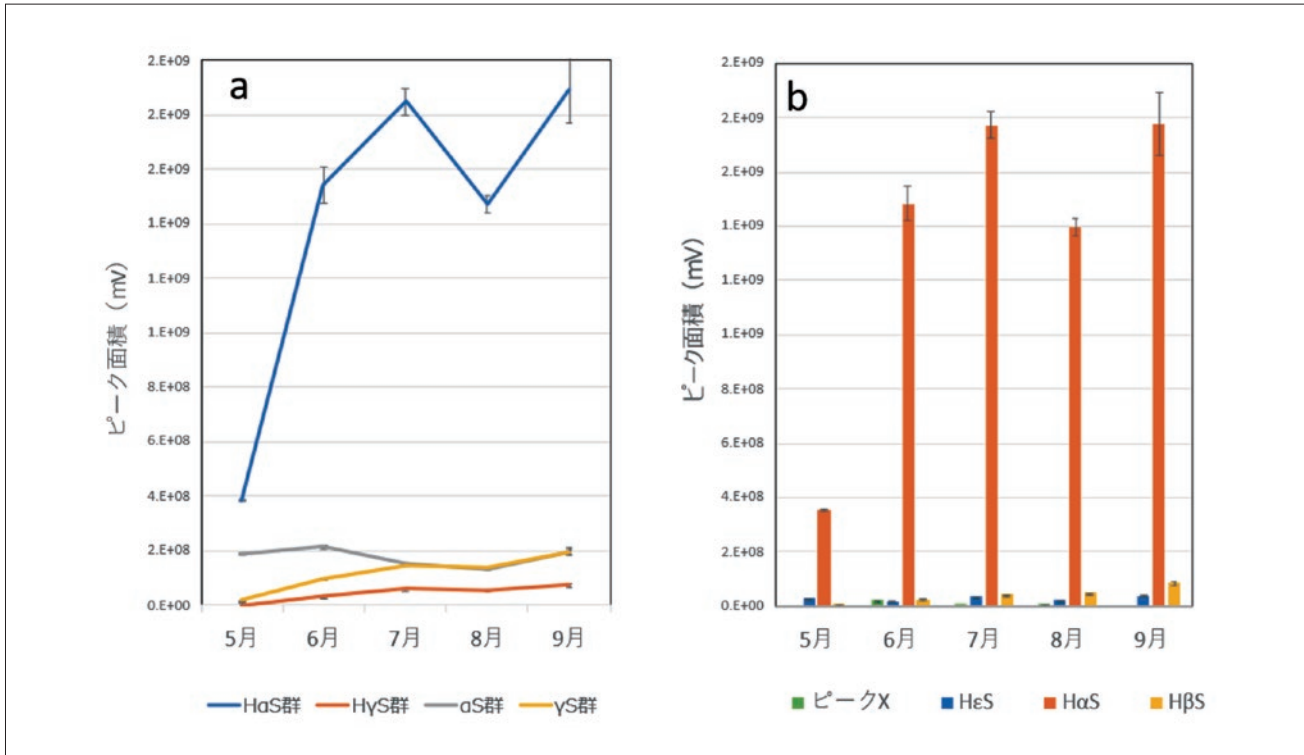


Fig.1 ぶどう山椒果皮（海南サンプル）中のサンショオールの変化

ンショオール（HaS）が急速に増加し、その後は減少もしくは維持された。一方 HaS の trans 異性体であるヒドロキシβサンショオール（HβS）量はわずかながら徐々に増加し、ピーク面積で 10% 前後に達した。ぶどう山椒果皮の主なサンショオールは HaS であるが、果実の熟度が進むとその一部が HβS へ変換されることが示された。岩出サンプルについても、日照量により若干の差異が生じたと思われるが、概ね同じような挙動をした。さらに、完熟したサンショウ果実を天日干しすると HβS 量が増加することが確かめられ、光が異性体変換に関与するのではないかと推定された。

(2) サンショオール類の光化学 cis-trans 異性体生成に関する in vitro 研究

山椒果皮のエタノール抽出液を透明バイアルに入れて太陽光に曝したところ、太陽光照射が進むにつれ、HaS が減少し、HβS が増加した。その際、HeS と、RT = 23.48 min 付近（ピーク X）および 24.56 min 付近（ピーク Y）に未同定のピークが生成し、量的な変化として大きくは HaS の減少と HβS の増

加が起こり、やがて平衡化するように見えた。また、量は少ないが、HeS と未同定のピーク Y の増加が認められた。この実験系はサンショオール類がエタノール中に分散している系であって、実際の山椒果皮中の環境とは異なるが、太陽光によって HaS から HβS への変換が起きることを示唆している。

次に、太陽光中のどのような波長の光が、HaS から HβS への変換に関与しているのかを調べた。まず UV では Fig.2 に示すように、UVA や UVC 照射では、特に大きな変化は認められなかったが、UVB 照射を行うと大きな変化が生じた。すなわち照射が進むにつれ、HaS が減少し、HβS が少し増加、HeS が大幅に増加した。これは太陽光照射とは異なる現象であった。また、未知のピーク X および Y も少し増加し、照射の終了時にはこれらのサンショオール類が量的に平衡状態に達しているように見えた。

可視光についても実験を進めたが、青色および白色 LED 照射では異性化反応はほとんど見られず、赤色 LED 照射では若干の異性化反応が見られた。しかし、ここにクロロフィル a もしくは α-トコフェロールを添加して照射を行うと異なる様相を示し

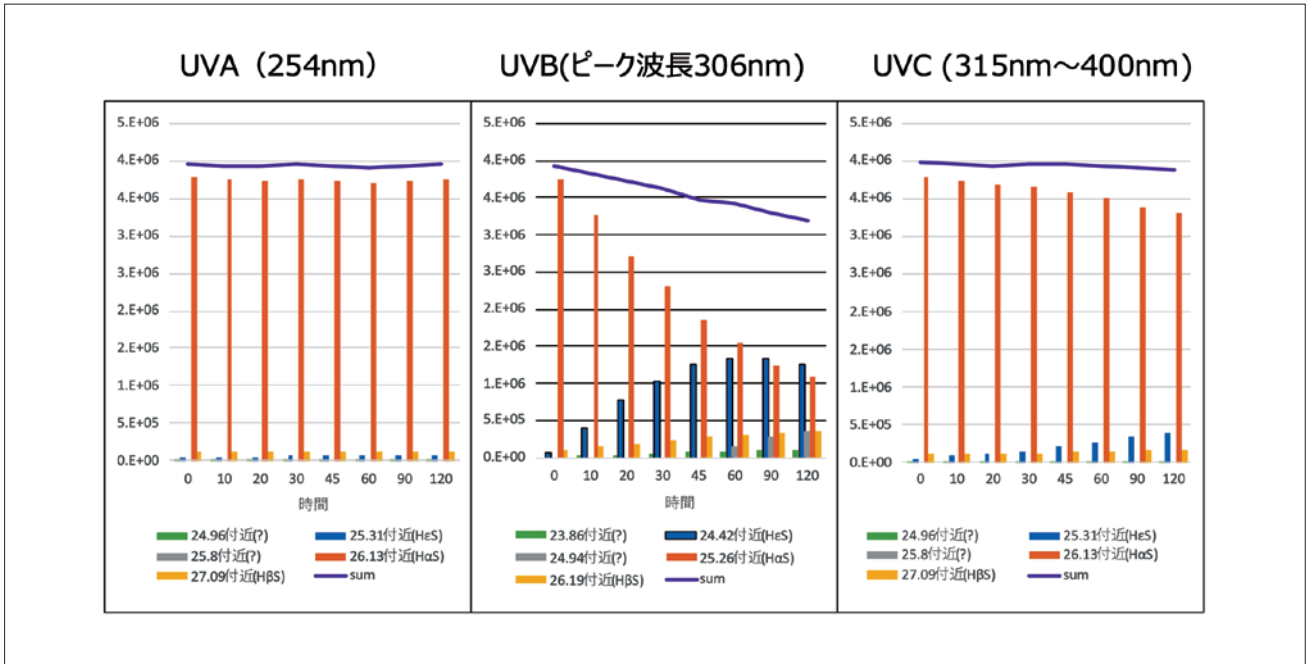


Fig.2 UVA、UVB、UVC 照射と HαS 群における異性体変換

た。まず、抽出原液の 100 倍希釈液にクロロフィル a を最終濃度が 0.00625%~0.05%になるように添加して、青色 LED、白色 LED および赤色 LED を照射したところ、青色 LED の場合、クロロフィル a の添加量が増加するに伴い、HαS が減少し HβS、HeS、

未同定ピーク X と Y が増加し、これらのすべてが平衡化するように見えた (Fig.3)。ただしピーク面積の総合計は照射日数に伴って減少していることから、サンシオール類の分解も生じていると考えられた。

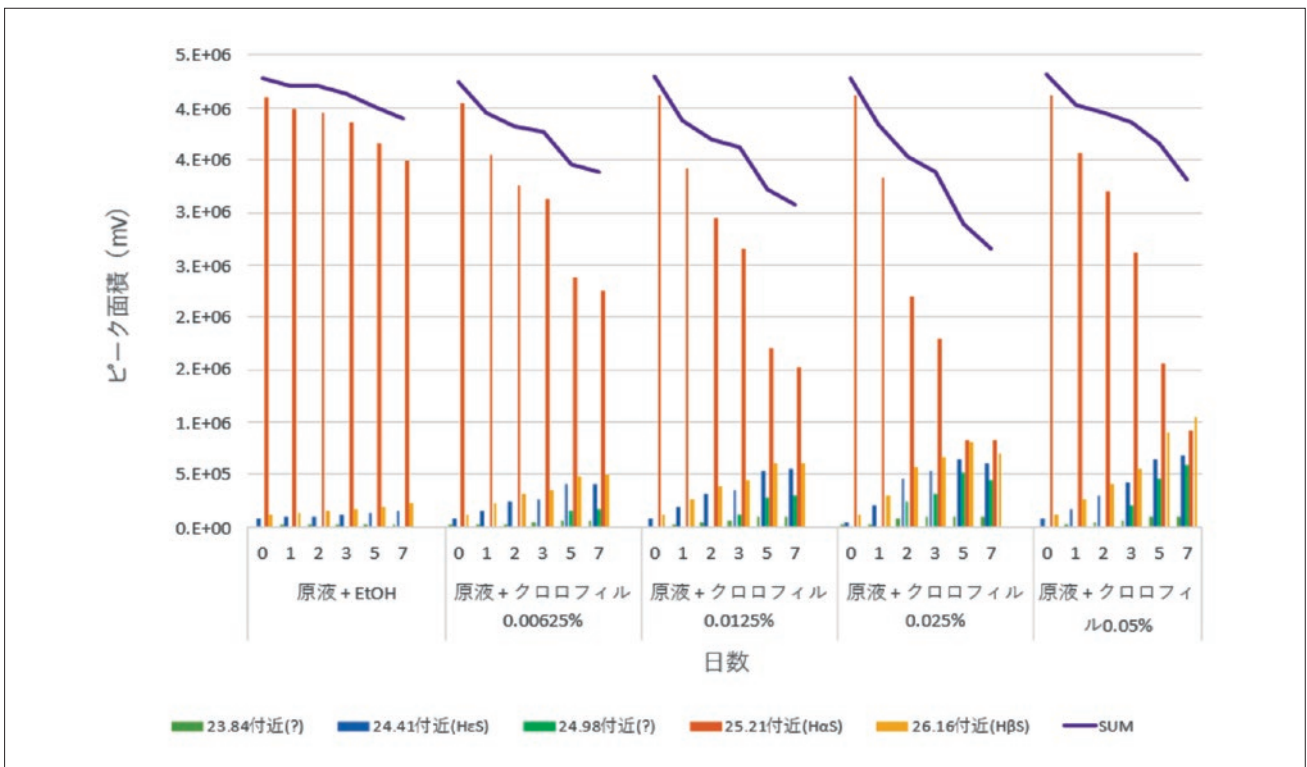


Fig.3 クロロフィル存在下での青色 LED 照射と異性化反応

白色 LED 照射では、クロロフィル a の添加量が増加しても、異性体変換は顕著な増加は認められなかった。赤色 LED 照射を行うとクロロフィル a の濃度が 0.00625%~0.025% では、サンショオール類の急激な減少が生じている。クロロフィル a 濃度が 0.05% では、急速な減少は生じなかったが、異性体変換も起きていないことが分かった。

さらに α -トコフェロールを添加して同様に可視光を照射したところ、 α -トコフェロール濃度が増加するに伴い、青色 LED 及び白色 LED 照射では異性体変換の増加が認められた。赤色 LED を照射した場合は、 α -トコフェロールの存在下ではほとんど異性体変換は起こらなかった。

(3) cis 体の H α S と trans 体の H β S の含量が異なるサンプルの調製と味覚の検証

上記 (1) および (2) で得た H α S と H β S の含量が異なるサンプルを用いて、味覚と H α S および H β S 含量との関連を官能評価により検証することを予定していた。H α S および H β S 含量によって異なる味を呈することは確認できたが、数名のパネルによる予備的な調査に止まった。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、研究助成を賜りました公益財団法人 浦上食品・食文化振興財団に厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) Chruma, J. J., et. al., Nat. Prod. Rep., 35, 54-74, 2018.
<https://doi.org/10.1039/C7NP00044H>
- 2) Sugai, E., et. al., Biosci. Biotechnol. Biochem., 69, 1968-1962, 2005.
<https://doi.org/10.1271/bbb.69.1958>
- 3) Yasuda, I., et. al., Phytochemistry, 21, 1295-1298, 1982.
[https://doi.org/10.1016/0031-9422\(82\)80128-3](https://doi.org/10.1016/0031-9422(82)80128-3)

Formation of isomerization of sanshools in *Zanthoxylum piperitum*, and effects of the isomers on pungent taste

Nami YAMAMOTO, Takahiko MIITANI, and Yasuko YAWATA

Faculty of Education, Wakayama University

This study aimed to clarify the formation mechanism of isomers of hydroxy- α -sanshool ($H\alpha S$) and hydroxy- β -sanshool ($H\beta S$), and to create an index that would relate the "tingling" and "numbness" of the pungency of sansho to the content of those isomers.

(1) Pericarps of Sansho (*Zanthoxylum piperitum*, cv. Budo-sansho) were collected during growth from May to September 2022 in Wakayama, Japan, and their ethanol extract was analyzed using HPLC and LCMS. The $H\alpha S$ in the extract increased rapidly from May to July. In contrast, $H\beta S$, an isomer of $H\alpha S$, increased gradually, accounting for approximately 10% of sanshools in September.

(2) Ethanol extracts of dried sansho pericarps in a glass vial were exposed to natural sunlight. As a result, $H\alpha S$ decreased gradually, but $H\beta S$ increased for 10 days. It was considered that this could be due to the photochemical isomerization of hydroxy- α -sanshool. To investigate the effective wavelengths for the photochemical isomerization, UV and visible light irradiation was conducted. As a result, while UV-A and UV-C irradiation did not cause photoisomerization, irradiation with UV-B showed an obvious effect. Regarding the irradiation of visible light, while blue LED (440 nm) and white LED (450 ~ 550 nm) light had no effects on the isomerization of $H\alpha S$, red LED (660 nm) light caused a small amount of photoisomerization. When blue LED light irradiation was performed in the presence of chlorophyll a, $H\alpha S$ changed to $H\beta S$ and $H\epsilon S$. Under the same conditions, irradiation with red LED light led to the partial decomposition of the sanshools, while white irradiation had little effect on the composition of the sanshools. Furthermore, blue LED or white LED light irradiation in the presence of α -tocopherol preferentially induced photoisomerization from $H\alpha S$ to $H\beta S$, while red LED light irradiation in the presence of α -tocopherol had little influence over the isomerization.