

## サンカエフの成分並に微生物に関する研究 (第2報)

岡本 勇・薄衣 俊郎・楨 光章\*

I. OKAMOTO, S. USUGINU & K. MAKI : Study on the Chemical Constituents & Microbes of *Diphylleia Grayi* Fr. SRCHM. (2)

## (1) 緒 言

山形大学紀要(農学) Vol. 1. No. 2 (1952) に於て、本研究第1報として、本植物の一般的性状並に成分分析及び微生物生育に対する果汁成分の影響に就て報告した。

本第2報に於ては其の特殊成分の検索並糖類及び有機酸類のクロマトグラフ法による定性に就て若干の成果を得たので、報告する事とする。

## (2) 実 験 の 部

## 1. アルカロイド、配糖体、タンニン及びシヤン化合物に就ての検索

## A) 皮肉部

(a) 乾物 3gr をとり 10 cc の水を加え、更に稀塩酸 2 滴を加えて良く振り、口下、口液に就て Meyer's 試薬を添加せるに反応は (-) である。

(b) 別に乾物 50gr をとり石油エーテル (B.P. 39°C) を以て抽出する。之を P-Fraction とする。P-Fraction を蒸留水を以て振り、水 Extract に就而  $\alpha$ -Naphthol Test を行う。反応は 5 時間後僅に (+) である。

別に P-Fraction を 1% HCl 酸性水を以て抽出。之の抽出部に就而 Meyer's 試薬を添加する。反応は (-) である。

(c) 前掲 (b) の石油エーテル抽出残渣をエーテルを用いて 3 回抽出を行う。エーテルを蒸発後黄綠色油状物を得。之を E-Fraction とす。

E-Fraction を蒸留水を用いて抽出し之を W-Fraction とする。W-Fraction に就而  $\alpha$ -Naphthol Test を行い、反応は (+) である。

W-Fraction に就而  $\text{FeCl}_3$  溶液を添加するに暗綠色を呈し、Tannin を証明し得る。(+)。次に E-Fraction を 1% HCl 酸性水を用いて抽出。之抽出液に Meyer's 試薬を添加するも反応は (-) である。

(d) 別に乾物に 10 倍量の水を加え、60°C に 10 分温浸し、口下、其の口液は次の 3 区に分つ。対照区、稀硫酸添加加温処理区、Emulsin 添加加温処理区とする。各区に就而

(イ) Guajacol-Cu 液処理口紙による検出。

(ロ) Picric acid- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  処理口紙による検出。

を試みるも遂にシヤン化合物の反応は (-) である。

## B) 種子部

A) に対すると同様な処理を同一順序に行い、定性をする。

(a) Meyer's 反応は (-) である。

(b) P-Fraction の水抽出液に就而  $\alpha$ -Naphthol Test を行い、反応は (-) である。

別に P-Fraction の 1% HCl 抽出部に就而 Meyer's 試薬を用うるも反応は (-) である。

\* 農学部農産製造学研究室 (Laboratory of Applied Mycology, Faculty of Agriculture.)

(c) E-Fraction は前同様黄緑色油状物以外に白色泥状物が共存する。其の W-Fraction に就ては  $\alpha$ -Naphtol Test 並に  $FeCl_3$  溶液の反応は何れも(—)である。

(d) シヤン化物の検出は両反応共に (—) なり。

以上の結果より、Alkaloid 及び CN 化物は存在せず。又 Glycoside 及び Tannin は皮肉部に於て乾物の石油エーテル抽出残渣のエーテル抽出部に於て確認されるも、種子部に於ては認められず。

## 2. 糖類及び有機酸の検索

### A) 成熟果種子部の糖類

試料：乾物を乳鉢中にて磨碎し、蒸留水を以つて80°Cに加熱浸せしめたる口液を用う。

展開剤：Butanol 4, 氷醋酸 1, 水 1 の混液を用う。

展開用紙：東洋口紙 No. 2 の 3×35cm を使用する。

発色試薬：アニンハイドロゲンフタレート (アニン 0.93gr, 無水フタル酸 1.48gr を水飽和ブタノール 100cc に溶解する)。

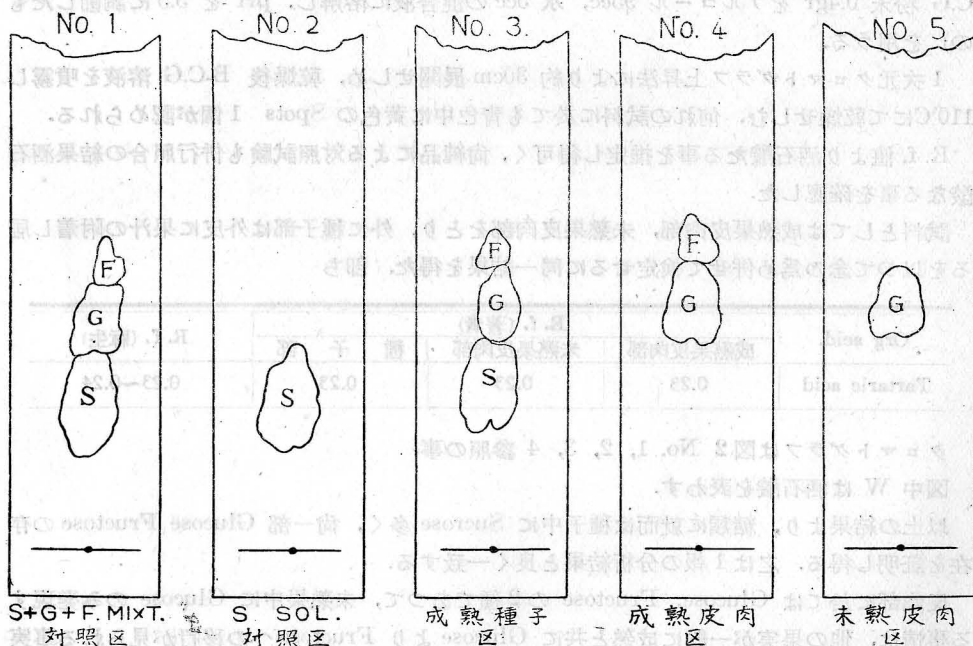
試料約 0.01cc を原点に塗り、乾燥後上昇法 1 次元展開法を行う。

発色試薬を噴霧後 110°C に 5 分間加熱乾燥せしめ呈色を得る。

其の結果 3 カ所に独立 Spots を検出し得た。Rf 値より推定し、対照試験として Glucose, Fructose, Sucrose の混合試料によるクロマトグラフを参考とし、又別に麻生・市川氏等の得たる数値を参照し、3 Spots が各々 Fructose, Glucose, Sucrose なる事を確認した。

特に試料のものは Sucrose Spots が大きく、之は 1 報の定量分析結果からも首肯される所である。クロマトグラフは図 1 No. 1, 2, 3 参照の事。図中 F は Fructose, G は Glucose,

第1図



S は Sucrose を示す。

Sugars	R. f.			呈 色
	著 者	麻 生	市 川	
Fructose	0.22	0.22~0.28	0.20~0.21	黄褐色
Glucose	0.18	0.16~0.23	0.18~0.21	黄褐色
Sucroae	0.12	0.07~0.12	—	黄褐色

### B) 成熟果皮肉部の糖類

試料の調製法, 展開剤, 展開用紙, 発色試薬等何れも A) に同じ。

1次元クロマトグラフは2個の独立 Spots を得対照試験と比較し, Fructose及びGlucoseなる事を確認せり。Spots は Glucose の方やゝ大にして之亦1報の分析値より首肯される所である。クロマトグラフは図1 No. 4参照の事。

Sugars	R. f. (著者)	呈 色
Fructose	0.22	黄褐色
Glucose	0.18	黄褐色

### C) 未熟果皮肉部の糖類

材料は形態としては完成するも, 未だ紫黒色を呈せない緑色果を乾燥せるものなり。分析方法は A) と同様なり。

1次元クロマトグラフは1つの Spots を表わし, 其の R. f. は 0.18にして対照試験により Glucose なる事を確認せり。クロマトグラフは図1 No. 5 参照の事。

### D) 各部の有機酸(不揮発部)

試料調製法, 展開剤, 展開用紙は何れも A) に同じ。発色試薬としては B.C.G溶液(B. C.G 粉末 0.4gr をアルコール 95cc, 水 5cc の混合液に溶解し, pH を 5.5 に調節したものを)を用うる。

1次元クロマトグラフ上昇法により約 30cm 展開せしめ, 乾燥後 B.C.G 溶液を噴霧し 110°Cにて乾燥せしむ。何れの試料に於ても青色中に黄色の Spots 1個が認められる。

R. f. 値より酒石酸たる事を推定し得可く, 尙純品による対照試験も併行照合の結果酒石酸なる事を確認した。

試料としては成熟果皮肉部, 未熟果皮肉部をとり, 外に種子部は外皮に果汁の附着し居るを以つて念の爲め併せて検定せるに同一結果を得た。即ち

Org acid.	R. f. (著者)			R. f. (麻生)
	成熟果皮肉部	未熟果皮肉部	種 子 部	
Tartaric acid	0.23	0.23	0.23	0.23~0.24

クロマトグラフは図2 No. 1, 2, 3, 4 参照の事。

図中 W は酒石酸を表わす。

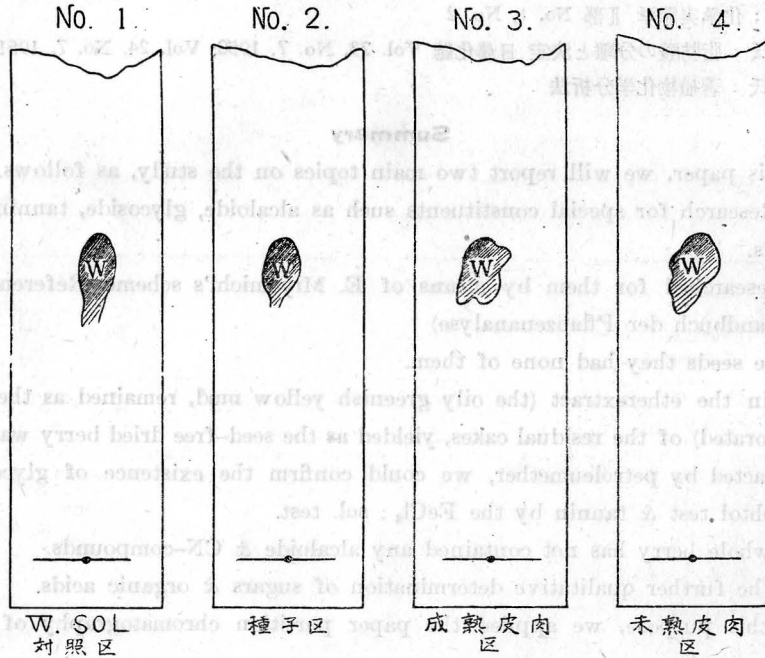
以上の結果より, 糖類に就ては種子中に Sucrose 多く, 尙一部 Glucose Fructose の存在を証明し得る。之は1報の分析結果と良く一致する。

皮肉部に於ては Glucose, Fructose の2種であつて, 未熟果中に Glucose のみ発現する事情は, 他の果実が一般に成熟と共に Glucose より Fructose への移行が見られる事実

と良く一致する。又第1報の分析成績とも良く一致する。

次に果汁成分中有機酸は殆んど大部分が不揮酸であつて、其の本体は成熟果、未成熟果を問わず酒石酸第1種である。

第2図



(3) 要 約

1) 本実験に於ては専ら宮道氏植物成分研究法の一部に則り、Alkaloid, Glycoside, Tannin 及び CN 化物の検索をした。

其の結果、種子部には各成分共検出し得なかつたが、皮肉部乾物中、其の石油エーテル抽出残渣のエーテル抽出部に於て Glycoside 及び Tannin を検出し得た。

2) 第1報に於ける成分の分析中、糖類並に有機酸の定性確認を目的としてペーパークロマトグラフ法を用いた。

其の結果、糖類としては Sucrose, Glucose, Fructose 等が確認せられ、其の分布は Sucrose は主として種子部に、他の2者は主として皮肉部に存在する。

又未熟果々汁中には Fructose を欠いて居る。

有機酸は主体が酒石酸1種なる事を確認し得た。

本研究に対しては山形県開発委員会より研究費の補助を受けた。こゝに謝意を表する。

実験に當つては薄衣・楨両氏の助力を得、特にクロマトグラフ法に経験多き楨氏の協力は幸いであつた。深謝する次第である。(昭和27年10月20日報告)

参 考 文 献

- 1) 岡本・薄衣氏：本研究第1報 山形大学紀要(農学) Vol 1, No. 2, 1952

- 2) 麻生・紫崎氏：論文，醸酵工学雑誌 Vol. 29, No. 5, 1951
- 3) 市川氏：論文，Ibid Vol. 29, No. 5, 1950
- 4) 荒木・平瀬氏：糖類の分配クロマトグラフィ，化学の領域 No. 5-7, 1951
- 5) 佐竹氏：ペーパークロマトグラフィ，ibid Vol. 3, No. 7, 1949
- 6) 宮道氏：植物成分研究法
- 7) 河出；化学実験学 II部 No. 1, No. 2
- 8) 井上氏：脂肪酸の分離と決定 日農化誌 Vol. 23, No. 7, 1950; Vol. 24, No. 7, 1951
- 9) 窪美氏：著植物化学分析法

### Summary

In this paper, we will report two main topics on the study, as follows.

1. Research for special constituents such as alcaloide, glycoside, tannin & CN-compounds.

We researched for them by means of E. Miyamichi's scheme (Reference to G. Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse)

In the seeds they had none of them.

But in the etherextract (the oily greenish yellow mud, remained as the solvent was evaporated) of the residual cakes, yielded as the seed-free dried berry was beforehand extracted by petroleumether, we could confirm the existence of glycoside by the  $\alpha$ -naphtol test & tannin by the  $\text{FeCl}_3$ : sol. test.

The whole berry has not contained any alcaloide & CN-compounds.

2) The further qualitative determination of sugars & organic acids.

For this purpose, we applied the paper partition chromatography of the 1st order.

For both sugars & organic acids, the recipe of used solvent is as follows; Butanol 4: Acetic acid 1: Water 1.

As the detectors, we use the anilin-phtalicacid for sugars & the B.C.G. solution for the organic acids.

As the filterpaper, we use No. 2. Toyoroshi,  $3 \times 35$  cm.

The chromatographs & R. F. values, measured by the authors, are referenced to those of this plenary report.

In the upshot, 1) Sucrose is chiefly in the seeds. 2) Glucose & Fructose are chiefly in the juice, & Fructose is lacking in that of immatured berry. 3) As the main organic acid, only Tartaric acid is detected in the seed-free berry, either matured or immature.

(30th October, 1952)