

トロロアオイの粘質物について

II 精製粘質物中の糖の単離確認

三野 正浩

On the mucilage of *Abelmoschus Manihot*.

II Isolation and Detection of Sugars in the Purified Mucilage.

By Masahiro MINO

(Chemical Laboratory)

(Received November 30, 1953)

トロロアオイ (黄蜀葵) の粘質物について町田⁽¹⁾、内野⁽²⁾はその本体はラムノースとガラクトチュロン酸より成るポリウロナイドであると報告したが、著者もこの両者及び両者の結合した一種のアルドビウロン酸の存在をペーパークロマトグラフィで証明し、酸加水分解率の異状に低い一原因がこの酸加水分解に強い抵抗を示すアルドビウロン酸の存在によると推論した。

而して、本アルドビウロン酸は既に ANDERSON⁽³⁾ 等によつて、Flax seed の粘質物及びSlipperyelm⁽⁴⁾ の皮等からCa又はBa塩として分離され、その構造はD-ガラクトチュロン酸のアルデヒド基とL-ラムノースの第二級アルコール基の何れか1個とグルコシド結合により構成されるとした。

又NIEMANN, LINK⁽⁵⁾ は之のアルドビウロン酸を直接加水分解して、各々を分離証明した。その後 R. S. TIPSON 等は之の結合に与るラムノースのアルコール基の位置をメテル誘導体の実験から決定して、本アルドビウロン酸の構造を2-(D-galacturono pyranosido) L-rhamnose であるとした。

著者は前報に於てペーパークロマトグラフィで証明した各成分を単離検出したので報告する。

実験及び考察

I. 供試料 香川県香川郡川西村産のトロロアオイ根3kgを水洗細切粉砕乾燥して1.15kgを得(収量38.3%) 分析結果水分19.27%, 灰分3.37%, ガラクトチュロン酸10.20%,

II. 抽出 冷水による抽出に於ては夾雑する澱粉の分離に困難するため、粘度の低下、構造の変化を犠牲にして、本アルドビウロン酸の酸加水分解に強く抵抗する性質を利用し澱粉分離のため直接酸加水分解を応用して、或る程度破壊された低分子の粘質物のBa塩として分離した。

100gのトロロアオイ根粉末を2.5% H₂SO₄ 500ccと2.5時間沸騰湯浴中で加水分解して濾別、得られた赤褐色粘液を活性炭で脱色、Ba(OH)₂及びBaCO₃で中和しアルコール濃度60%で粘質物のBa塩として沈澱せしめる。収量6.6%~6.9%。

之のアルコール不溶部及びアルコール可溶部を夫々ペーパークロマトするに、前者はスポットなく後者は大量のグルコース及びアラビノース、(ガラクトース)を認めた、依つて本条件程度の水解ではラムノース、ガラクトチュロン酸及びアルドビウロン酸は生成しないと考える。

III. 酸加水分解 上記実験で得た粘質物のBa塩1.00gを採り4% H₂SO₄ 50ccで加水分解し1時間

毎に0.01ccを採り出し、直接ペーパークロマトするに1時間の水解ではスポットなく2時間で少量のラムノース、ガラクトキロン酸及びラムノガラクトキロン酸のスポットを見る。8時間迄は何れのスポットも増大するがその後は次第にラムノガラクトキロン酸のスポットの面積減少しガラクトキロン酸及びラムノースの面積が増大する。然し10時間に於ても未だ原点附近に少しのスポットを認め更に高分子の型で存在する事がうかがわれる。

之のスポットは Butanol : 酢酸:水 = 5 : 2 : 3 では $R_f = 0.05$ 及び $R_f = 0.02$ 二個のスポットに現はれる。然し微量であるため検討しなかつたが今後調査したい。

同様に20gの粘質物のBa塩を4% H_2SO_4 で沸騰湯浴中に8時間加水分解し活性炭で脱色、硫酸をBa塩として除きアルコールを添加して、40%、60%、80%、85%の濃度として夫々分別沈澱せしめ、更に85%アルコール濃度区分を減圧濃縮してシラップとする。各区共減圧乾燥の後収量を調査し、更にアルコールで再沈澱精製後クロマトするにアルコール分別沈澱では充分分離しない。

Ⅲ. ラムノースの結晶単離 85%アルコール溶解部を Syrup とし更に5倍量の99%アルコールで微量のウロン酸バリウムを除き等量の水を加え $CaCl_2$ 入デシケーター中に冷蔵庫に放置すれば約12時間後より粗大な角形結晶が折出し始める。冷水、95%アルコールで洗滌後少量の水で溶解再結し、更にピリデンに溶解し水を加えて再結、更に水エタノール等量混液より再結した。収量0.4g

1. 甘味強く。

2. ローゼンタルのメチルペントース反応強く。

3. m.p. $91^\circ C$

4. オサゾン誘導体、0.3gを水20ccに溶し1.00gのフェニールヒドラジンHCl及び1.5gの酢酸ソーダを加え湯浴上に加熱すれば黄色美麗な針状結晶を析出、水より再結して精製m.p. $182^\circ C$ (黒変分解) ラムノースオサゾンに一致する。

V. ガラクトキロン酸の分離 5.00gのラムノガラクトキロン酸及びガラクトキロン酸のBa塩の混合物をとり、100ccの4% H_2SO_4 で24時間水解する。ペーパーで検するに少量のラムノガラクトキロン酸の存在が見られるが活性炭で数回処理して脱色すると共にラムノガラクトキロン酸を吸着除去すると次第にガラクトキロン酸のみになる。後中和Ba塩としてアルコールを加えて沈澱せしめる。数回再沈澱精製の後真空乾燥器中に乾燥、収量0.95g、分析結果Ba%26.01%、(計算値26.26%、 CO_2 %16.00% (計算値16.79%))

次に陽イオン交換樹脂を通して脱Ba後5倍量のアルコールを添加して生ずる沈澱を除き $CaCl_2$ 入デシケーター中に減圧で冷蔵庫中に放置すると微小針状結晶析出、90%アルコールより再結2回で、m.p. $115^\circ C$ で半融し $157^\circ \sim 158^\circ C$ で融け発泡分解する。収量0.40g。

ナフトレゾルシン反応強く、塩基性酸鉛と白色沈澱を生じ加熱せばガラクトキロン酸特有の煉瓦赤色の沈澱を生ず。又硝酸酸化により粘液酸を生成する。

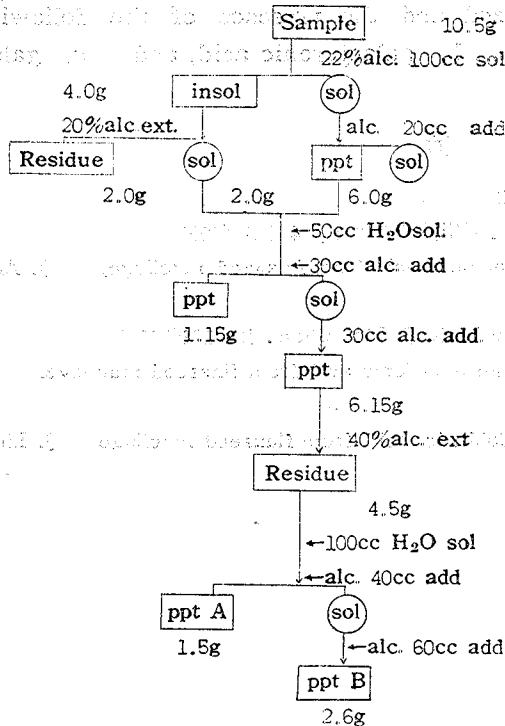
又計算量のシンコニンを熱アルコールに溶しガラクトキロン酸水溶液に添加減圧濃縮すればシンコニン塩の集合せる針状結晶析出、アルコールより再結してm.p. $177^\circ C$ 、でガラクトキロン酸の夫と一致する。

Ⅵ. ラムノガラクトキロン酸の分離

A. Ba塩混合物のアルコール分別沈澱法

上記実験Ⅲで得たアルコール不溶のBa塩は主としてガラクトキロン酸Ba及びラムノガラクトキロン酸のBa塩の混合物で未だ少量の三糖類以上の高分子の糖類を含み、アルコール分別沈澱の数回では分離し得ない。依つて第一表の如く操作を行い各フラクションを得る毎にペーパーで分離程度を調べつゝ操作を進めた。その結果は第2表に示す如くで未だ微量のガラクトキロン酸Baを含む事が分析

第一表 Ba塩混合物のアルコール分別沈澱分離法



結果及び高濃度のペーパークロマトで認められる。

第二表 沈澱A及びBの分析結果

沈澱区分	Ba% (計算値)	ガラクトuron酸%(計算値)
沈澱A	17.36 (16.85%)	48.76% (47.60%)
沈澱B	18.46 (16.85%)	50.76% (47.60%)

B. クロマトパイルに依る分離

実験IIIよりのBa塩混合物0.3000gを10ccの水に溶し径9cmの東洋No.2濾紙を以て吸取らす。之を濾紙50枚の上におき上方に785枚の濾紙を重ねてクロマトパイル装置に固定し、上昇法でブタノール：酢酸：水=5：2：3で24時間展開せしめる。

一方同一溶媒で上昇法でペーパー上に分離しRfの上端及下端を測定する。

	R f	パイルの濾紙に換算し	実際の検出枚数
ラムノガラクトuron酸	0.13~0.20	91枚~131枚	101枚~155枚
ガラクトuron酸	0.26~0.33	182枚~231枚	161枚~241枚

濾紙をパイル装置より外し10枚毎に一枚宛取り出し風乾して溶媒を除き水で抽出しペーパークロマトして検出した結果上記の如く分離してゐるのを認めた。

依つて102枚~145枚を水で抽出し陽イオン交換樹脂で脱Baし前と同様に処理してCaCl₂入デシケーター中に保持するも結晶化固難。收量0.1048g

ペーパークロマトグラフィによるRf 0.15にして加水分解後はガラクトuron酸及ラムノースのスポットを与える。

註 ペーパークロマトグラフィの検出試薬は、Anisidine Hcl (Anisidine 0.65g, Hcl (s.g.l.19) 1ml 水飽和ブタノール25ml) が特にウロン酸に好適である。又 Uronide の硫酸加水分解物の展開は、そのまゝ(未中和)でも中和後でも又中和後脱Baしても検出可能であり、未中和で検出出来る点は実験上好都合である事が多い。

摘 要

1. トロロアオイ根より2.5% H₂SO₄で粘質物を抽出し分解された粘質物のBa塩を得。
2. 之を更に加水分解して、下記の糖類を単離証明した。

a) ラムノース, b) ガラクトuron酸, c) ラムノガラクトuron酸

終りに臨み御指導を頂いた本学梶明教授に深謝すると共に種々御授助を仰いだ川村教授、松本助教に感謝すると共に試料の御提供を仰いだ昭南製紙株式会社に謝意を表する。

Résumé

1. The Ba-salt of purified mucilage was prepared from the roots of *Abelmoschus*

manihot L. by extraction with 2.5% Sulfuric acid.

2. The^a Ba-salt of mucilage was hydrolyzed and the presence of the following substances was established : a. rhamnose, b. galacturonic acid, and c. galacturonosido-rhamnose.

文 献

- ① 町田. 内野 : ポリウロナイドの研究 日化. 72. 925 (1951)
- ② 三野 正浩 : トロ、アオイの粘質物について 第1報. 香川農大術報告 4 141 (1952)
- ③ E. Anderson et al : The composition of an aldobionic acid from flaxSeed mucilage, J. Am. Chem. Soc., 52 3711 (1930)
- ④ E. Anderson : The mucilage from Slippery elm bark. J. Biol. Chem. 104 163(1934)
- ⑤ Niemann and K. P. Link : The composition of an aldobionic acid from flaxseed mucilage. J. Biol. Chem. 140 205(1934)
- ⑥ R. S. Tipson, et al. The structure of the aldobionic acid from flaxseed mucilage J. Biol. Chem. 128 609(1939)