

食用植物成分研究(第3報)

槐の色素成分について

工藤 豊* 安福 英子**
田中 紀美*** 福井 てる子****

Studies on the Components of Edible Plants (part3)
On the Pigment of the Sophora

Yutaka Kudo Hideko Yasufuku
Kimi Tanaka Teruko Fukui

緒 言

槐(エンジュ・*Sophora Japonica* L)はマメ科(Leguminosae)に属し、中国原産の落葉樹で、日本へも古く渡来し各地で庭園、街路樹などに栽植されている。灰色の樹皮は割れ目が入り、通常枝は広がって円い樹形を作る。小枝は緑で、互生する葉は奇数羽状複葉をなし、6~8対の小葉は卵形又は楕円形で無柄、鋭先頭上面は深緑色を呈し下面は青白くかぎ形に曲った早溶性のたく葉がある。初夏の頃枝端に大きいまばらな複総状花序をつけ、淡黄色の蝶形花を開き、花後さやを結ぶ。さやは石けんの代用となる。中国では春、新葉を採り、茹でて苦味を抜き食用にしたり又日に乾し茶の代用とする。花のまだ開かない時、蕾の米粒のようなのを採り〔これら槐実又は槐花(*Flos Sophora japonica*)という〕、水に煎じて、布や紙を黄色に染める染料として用いるという。¹⁾

槐花の色素については1853年W. SteinによりRutin($C_{27}H_{30}O_{16}$)と認められ、我国でも1916年大村孫三郎氏²⁾、1917年古城鴻一氏等³⁾により確認されている。Rutinは最近医薬部門で血管補強薬として高血圧、脳溢血、血圧異常亢進症、出血症の治療及び予防に用いられている。1950年田中稔、近藤光虎両氏⁴⁾によって槐花よりRutinが単離され(乾燥槐花の10~30%を含む)高血圧の予防薬としてRutin製造原料とされている。又1956年~1960年芥米達夫、石正成一両氏等⁵⁾によって槐花より2個のトリテルペノイドが分離され、1個はBetulin($C_{30}H_{50}O_2H_2O$)他の1個は新物質Sophorabiol($C_{30}H_{50}O_2$)と命名された。これ等トリテルペノイドは槐花中でグルクロン酸、グルコース、グルクロノラクトンの糖と結合したトリテルペノ

イドサポニンとして存在すると報告されている。そこで著者等は槐花中のフラボノイド配糖体であるRutinを分離確認したので報告する。

実 験 の 部

〔1〕槐花よりRutinの抽出

(1)供試料

昭和39年5月京都市内の漢方薬店より購入した槐花500gを試料とする。

(2)抽出

槐花500gをメタノールで3時間3回加熱抽出し、抽出液を合し、常圧でメタノールを回収する。残渣に蒸留水を加え、吸引濾過し、濾液と帯緑黄色残渣に分ける。この残渣を70%エタノールで再結し、真空デシケータ中吸収板上で乾固し、更に再結晶を数回繰返すと黄色結晶11.5gを得た。これは乾燥槐花500gの2.5%に相当する。

この結晶の性状及び吸収スペクトルは以下の如くである。

〔性状〕

- Molish反応 +
- Fehling反応 -
- HCl—Mg反応 + (濃紅色)
- アルコール溶液に塩化第二鉄一滴を加えると暗緑色を呈する。
- アルカリ(NaOH)に橙色に溶解。
- エタノール、氷醋酸、稀アセトンに易溶。
- 水、エーテル、石油エーテル、ベンゼン、95%アセトンに不溶。

この結晶をアプデルハルデン乾燥器中で10時間乾燥後、m. p313~315°C(分解)を示した。これをRutinの標品と混融するも融点降下をみなかった。

〔吸収スペクトル〕

*本学教授 **本学講師 ***本学教務員
****昭和39年度卒業生

液の調製

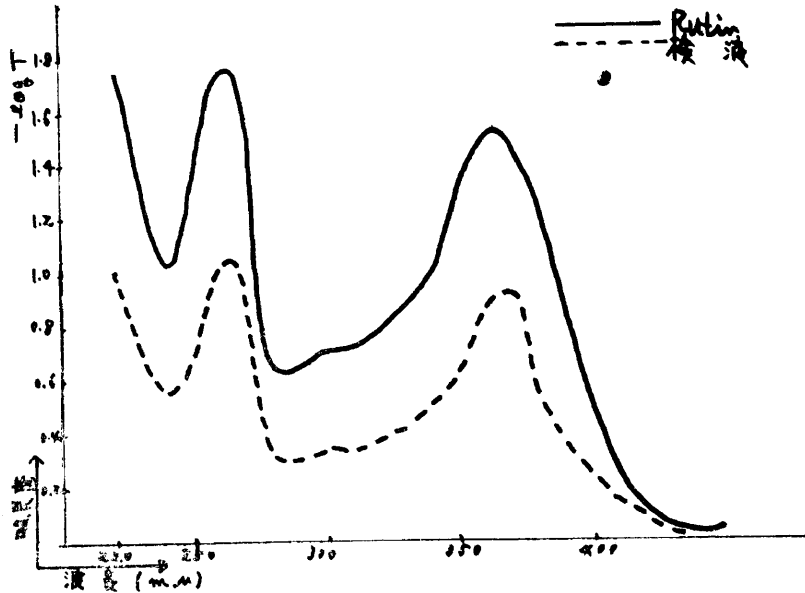
対照液: Rutinの標品をM/10000の95%エタノール溶液に調製したもの。

検液: 対照液と同質量の結晶を同容量の95%エ

タノール溶液に調製したもの。

対照液, 検液を日立分光光度計により測定した吸収曲線, 吸収極大値は第1図, 第1表の如くである。

(第1図) Rutin, 検液の吸収スペクトル



(第1表) Rutin, 検液の吸収極大 (波長mμ)

	I	II
検液	263	366
Rutin	263	364

以上呈色反応及び呈性反応より本結晶はフラボノイド配糖体の一種と推定され融点及び吸収曲線の特徴的変形並びに吸収極大値がRutinのそれと一致するため本結晶はフラボノイド配糖体のRutinと推定される。

(3)加水分解

本結晶0.5gを2%硫酸100mlと共にナス型フラスコに還流冷却管を付け一時間加水分解を行なった。結晶は一度溶解した後, 加水分解によりレモン黄色針状結晶のAglyconが析出する。これを濾取し濾液はパリタ水で中和し生じたBaSO₄の白色沈澱を濾去する。

(4)Aglycon

加水分解により生成したレモン黄色のAglyconを50%エタノールと氷醋酸で交互に再結晶し0.15gの黄色針状結晶を得た。

このAglyconの性状, 吸収スペクトルは以下の如くである。

[性状]

◦ Fehling 反応 +

◦ HCl—Mg 反応 + (濃紅色)

◦ アルコール溶液に塩化第二鉄を一滴加えると暗緑色を呈し, 醋酸鉛により橙色となる。

◦ アルカリ (NaOH) に橙色に溶解。

◦ エタノール, 氷醋酸, アセトンに易溶。

◦ 水, エーテル, 石油エーテル, ベンゼンに不溶。

この結晶をアブデルハルデン乾燥器中で10時間乾燥後, m. p313~315°C (分解)を示した。これをQuercetinの標品と混融するも融点降下をみなかった。

[吸収スペクトル]

◦ 液の調製

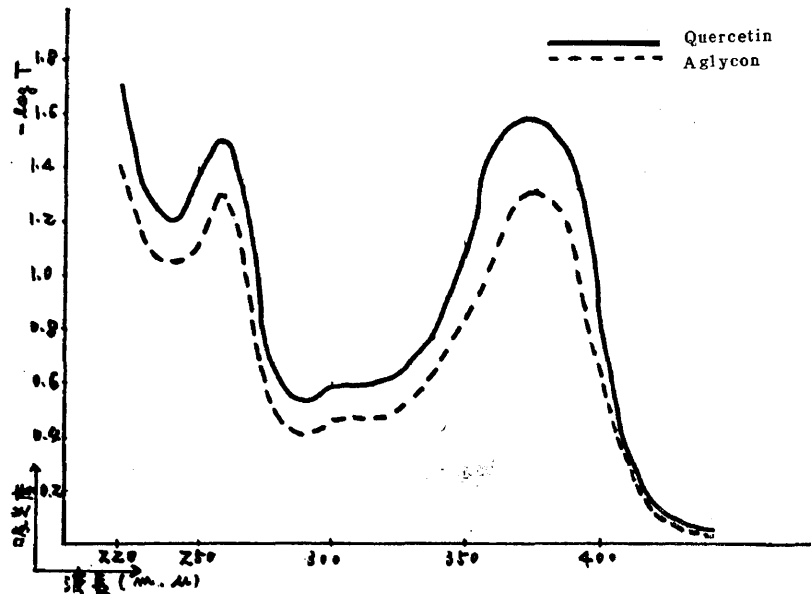
対照液: Quercetinの標品をM/10000の95%エタノール溶液に調製したもの。

検液: 対照液と同質量のAglyconを同容量の95%エタノールに調製したもの。

対照液, 検液を日立分光光度計により測定した吸収曲線, 吸収極大値は第2図, 第2表の如くである。

以上性状及び融点, 吸収曲線の特徴的変形並びに吸収極大値がQuercetinのそれに一致する為AglyconはQuercetinと認める。

(第2図) Quercetin, 検液の吸収スペクトル



(第2表) Quercetin, 検液の吸収極大(波長mμ)

	I	II
検液	376	258
Quercefin	375	258

(5)糖部の検索

(3)の加水分解の際 BaSO₄ を濾去した濾液をシロップ状となるまで減圧濃縮し, 呈色反応, ペーパークロマトグラフィー, Osazoneの生成により糖部の検索を行なった。

[呈色反応]

一般糖の反応	Molish反応	+
還元糖の反応	Fehling反応	+
	銀鏡反応	+
Hexoseの反応	Indol反応	+
	Scatole反応	+
Pentoseの反応	Bial反応	-
	フロログルシン反応	-
Methylpentoseの反応	Aceton反応	+
Ketose反応	Seliwanoff反応	-
	Pinoff反応	-
	Diphenylamine反応	-

以上の呈色反応よりAldohexose, Methylpentoseの存在が推定される。

[ペーパークロマトグラフィー]

- a) 検液: 加水分解液
- b) 展開方法: 一次元上昇法
- c) 吸着剤: 東洋濾紙No. 50 (40×2 cm)

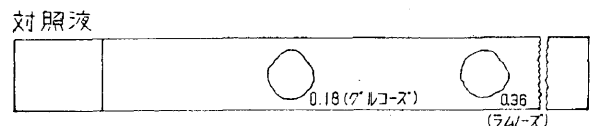
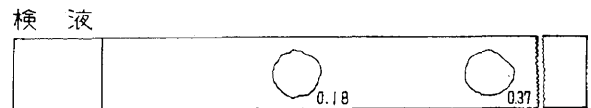
d) 展開溶媒: n-ブタノール: 醋酸: 水 = 4 : 1 : 5 (上層)

e) 展開時間及び展開温度: 10月中旬室温, 20時間

f) 発色剤: アンモニア性硝酸銀

g) 発色温度: 60°C乾燥器中5分

h) 対照液: グルコース, ラムノースの 0.1%水溶液



(第3表) 糖のRf値

	スポット I	スポット II
検液	0.18	0.37
対照液	0.18	0.36
文献値	グルコース 0.18	ラムノース 0.37

[Osazone生成]

Osazone生成のため結晶3gを2%硫酸で加水分解し, 生成したAglyconを濾取し, 濾液をバリタ水で中和し, 生じた BaSO₄ の白色沈澱を濾去し, 濾液を減圧濃縮したものを試料とする。試料に塩酸フェニルヒドラジン 0.75g, 無水醋酸ナトリウム 2.25g, 水20ccを加え湯浴中で30分間加熱すると褐色の沈澱が折出する。この沈澱を濾取し, 30%アセトンで再結晶す

る。冷後折出した黄色針状結晶を沓取し、更にアセトンで3回再結晶する。m. p207°Cを示した。沓液のアセトンを蒸発させ、水を加えて放置すると黄色の針状結晶を析出した。この結晶をエタノールで再結し、真空デンケータ中で乾燥後m. p185°Cを示した。

ペーパークロマトグラフィーによりグルコース、ラムノースの存在が推定される事により、アセトン不溶のm. p207°Cの黄色針状結晶はGlucosazoneアセトン可溶のm. p185°Cの黄色針状結晶は Rhamnosazoneと推定する。

以上呈色反応、ペーパークロマトグラフィー及びOsazoneの生成により、配糖体糖部はグルコース、ラムノースである事を確認した。

(6) 結論

槐花をメタノールで抽出し、メタノールを除去した

残渣を70%エタノールで数回再結晶することによってRutinの黄色結晶を得た。これを2%硫酸で加水分解することによってAglyconと糖に分離し、AglyconはQuercetinで糖はGlucoseとRhamnoseであることを確認した。

参 考 文 献

- 1) W, Stein: *Jour park. chem.* **58.**, 399 (1853)
 - 2) 大村: 南満試. **3.**, 165—169.
 - 3) 城: 朝督試 **2.**, 59—74
 - 4) 田中, 近藤: 農化. **24.**, 25—27 (1950)
 - 5) 刈米, 石正, 塩見: 薬誌. **76.**, 1210—1211 (1950).
- 木村, 高橋, 石正, 児玉: 薬誌. **78.**, 1090—1094 (1958).
- 石正: 薬誌. **80.**, 304—310 (1960)

〔文 献 紹 介〕

「じゅんさい」の粘質物について三崎博士はミネソタ大学のスミスと共同研究でD-galactose (34%), D-glucronic acid (17.3%), D-mannose (13.4%), L-rhamnose (11.4%), L-fucose (10.9%), D-xyclose (7.0%), L-arabinose (5.9%) からなる酸性多糖類でこの多糖類中から2-O-(β -D-glucopyranosyl uronic acid)-D-mannoseを分離している。詳細はAgri, Food Chem. **104** (1962) を参照して下さい。
