

# のりうつぎ (*Hydrangea paniculata*, Sieb) 粘質物に関する研究 (第1報) 粘質物の化学組成に就て

鷲 淵 武 雄

(農学部 農産製造研究室)

## 緒 言

のりうつぎ (*Hydrangea paniculata*, Sieb) は虎耳草科に属する落葉灌木にしてノリノキ、トロノキ、キネリ、サビタ或はヤマウツギ等とも称せられている。この木の幹の内皮が分泌する粘液は黄蜀葵根粘液と同様に和紙の製造に使用せられている。然し乍ら粘液としてはその作用が黄蜀葵のそれよりも劣るものとされている。従来本粘質物に就ては小松等<sup>(1)</sup>による報告があるが、今日尙化学的並に物理的性質に就ては不明の点が多い。

筆者は既に黄蜀葵根粘質物に就てその化学組成並びに粘液粘度に関する2~3の考察等に就て報告<sup>(2)</sup>した。のりうつぎ粘質物に就ては黄蜀葵粘質物と比較検討するために、先づ黄蜀葵と同様の方法によつて分離した粗製並びに精製粘質物に就てその構成糖類の検索及び定量分析を試みた。本報においてはこれらの結果に就て報告する。

尙試料に供した“のりうつぎ”は高知県産のもので、原地に於て薄片に削つた所謂含水たす(練皮作り)と称せられるものである。本試料は日本紙業高知工場の好意により分與された。

## 実 験

I. 試料粘質物の調製法。前記“含水たす”を水に浸漬して時々攪拌し、バツグ・フィルターを使用して圧出して粗粘液を得た。粗粘液は黄蜀葵根の場合と異り多量の碳酸石灰の結晶を含むが、澱粉は殆んど含有していない。由つてこの粗粘液を濾紙パルプを濾層として吸引濾過して碳酸石灰並びに少量の澱粉を完全に除去し、濾液は活性炭で脱色した後95%アルコールを略同容加へて粘質物を沈降せしめた。これを粗粘質物とする。

次で黄蜀葵根<sup>(2)</sup>に於けると同様に再び多量の水に溶解せしめて加圧釜にて120~125°Cに2時間加圧処理し、脱色後CuSO<sub>4</sub>飽和溶液を処理液約3立に対して100cc加へて粘質物をCu-化合物として沈澱せしめ、最後に95%アルコールに分散せしめて塩酸により銅を完全に除去する方法に基いて一部解重合した精製粘質物を雪白色無定形の粉末として得た。この精製粘質物は水分13.30%、灰分0.17%であつた。又ナフトレゾルシン反応強陽性にして時にウロン酸の存在を示し、フェーリング溶液を還元しないが加水分解後に於ては強く還元する性質を示す。

II. 粗粘質物の構成成分の検索。粗粘質物は真空下に乾燥したものが完全な粉末になりがたく、均一な試料として調製しがたいので化学組成の分析は実施せず、構成成分の検索のみに止めた。粗粘質物約5gを採り、5%硫酸200ccを加へて5時間逆流冷却器を附して沸騰下に加水分解を行い、炭酸バリウムで中和、濾過、脱色後真空下に濃縮してシラツプとなし、上昇法によるPaper Chromatographyにより構成糖類の検索を試みた。展開剤としては〔n-Butanol:氷醋酸:水=4:1:2〕の混液を用いて室温下に展開せしめて27~30cm滲透せしめ、呈色剤にはPartridge<sup>(3)</sup>のanilin hydrogen phthalateを採用した。尙常に既知糖を併行して実施した。その結果は第1表の通りである。

Table 1 Detection of the Sugar-components of crude Mucilage by Paper Chromatography (at room temperature)

RF of known sugars		RF of hydrolysed product	
		1	2
Rhamnose	0.51	0.50	0.48 (Rhamnose)
Xylose	0.39	0.36	0.35 (Arabinose)
Arabinose	0.35	0.31	0.30 (Galactose)
Galactose	0.30	0.19	0.19 (Uronicacid?)

{ Developing solvent = BuOH : AcOH : H<sub>2</sub>O = 4 : 1 : 2 }  
{ Spraying reagent = Anilin hydrogen-phthalate }<sup>(3)</sup>

表に見られる如く Rhamnose (黄褐色), Arabinose (桃色) 及び Galactose (褐色) に相当するスポットが得られた外, RF=0.19 に極めて顕著な赤褐色のスポットを得た. RF=0.19 に示されるスポットに就ては純粋なウロン酸を入手し得なかつたために明確な結論は得られなかつたが, この様な実験条件に於てはかゝる小さな RF 値に相当するものとしてはウロン酸以外に考へられず, 又黄蜀葵根粘質物<sup>(2)</sup> に於ける場合と全く同一の結果を示している事実, 呈色がウロン酸特有の赤褐色である事並びに Naphthoresorcin 反応強陽性にして且つ Ehrlich の塩基性醋酸鉛反應<sup>(4)</sup> が galacturonic acid であることを顯著に示す事実より推察してこの RF を示すものは galacturonic acid であると考へられる.

尚第1表と同一の展開剤及び呈色剤を用い, 1次及び2次共に同一展開剤による2次元展開を試みたが, 第1表と全く同一の RF 値を得た.

以上の結果より本粘質物はその構成糖類として Rhamnose, Arabinose 及び Galactose の3成分と Galacturonic acid とより構成せられるものと推察される.

尚本粗製粘質物の灰分含有量は CaO として 8.89% にして黄蜀葵<sup>(2)</sup> の約 27% に比して遙に少い.

Ⅲ. 精製粘質物作製に就て. 粗粘質物は前記の如く約 9% の灰分を含有している. これより灰分を殆んど含有しない精製粘質物を調製するには〔I〕に於て述べた如く加圧処理して粘液の粘性を殆んど無くした後 CuSO<sub>4</sub> 水溶液を添加して粘質物を Cu-化合物として沈澱せしめ, 後アルコールに<sup>(4)</sup>分散せしめて, 濃塩酸<sup>(5)</sup>を加へることにより銅を遊離せしめて精製粘質物を得る方法と, Anderson 並びに Tipson 等の如く粗粘質物を塩酸溶液に溶解して灰分を粘質物より分離して精製粘質物を得る方法等があるが, 筆者は黄蜀葵の場合と比較検討する必要上これと同じ前者の方法を採用した.

Ⅳ. 精製粘質物の加水分解度に就て. 〔I〕に於てこの粘質物が Galacturonic acid, Rhamnose, Galactose 或は Arabinose 等より構成せられているとすれば, 黄蜀葵根粘質物に於けると同様に加水分解過程に於て比較的酸に抵抗性の大なる 3~3 糖体が生成して還元力が抑制せられるものと推察せられる. 即ち加水分解により還元糖の生成率を求むれば或る程度分解生成物の状態が推察し得られるものである. 由つて筆者は硫酸を使用して種々の条件下に加水分解を実施して次の結果を得た. 即ち 2, 5 及び 10% 硫酸をそれぞれ試料の10倍量加へ, 処理条件を変化せしめて加水分解し, 分解後 BaCO<sub>3</sub> で中和して Bertrand 氏法により還元糖を求めて glucose として表示した. 尚%はいずれも無水無灰試料に対する値である.

Table 2 Hydrolysis of Mucilage with 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on various Conditions

Temperature (°C)	Duration of hydrolysis (hrs)	Reducing sugar (glucose) (%)
100	5.0	21.28
	10.0	30.17
	15.0	40.33
at boiling point	5.0	44.78
	8.0	50.33

Table 3 Hydrolysis of Mucilage with 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Temperature (°C)	Duration of hydrolysis (hrs)	Reducing sugar (glucose) (%)
100	5.0	31.04
	10.0	42.46
	15.0	42.75
at boiling point	5.0	50.89
	8.0	57.49

Table 4 Hydrolysis of Mucilage with 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Temperature (°C)	Duration of hydrolysis (hrs)	Reducing sugar (glucose) (%)
100	5.0	66.65
	10.0	70.30
	15.0	60.85
	20.0	56.75
at boiling point	2.5	59.50
	5.0	53.15

加水分解に関する以上の実験結果に於てみるに、最高加水分解度は10%硫酸、10時間に於ける70.30%で黄蜀葵根粘質物に於けると比較的類似の性質を示している、即ち加水分解生成物中に尙2~3糖体が比較的強固な結合型をもつて残存しているのではないかと推察せられる。その結果最高還元糖生成率が70%附近の値を越えないのであろう。尙、加水分解残渣は無視しうる量であつた。

V. 精製粘質物の構成糖類の検索. (1) Paper chromatography による糖の検索. 精製粘質物約5gをとり、5%硫酸200ccを加へて加水分解して〔I〕に於けると同様にしてシラツプと

Table 5 Detection of Sugar Components of refined Mucilage by Paper chromatography (at room temperature)

RF of known Sugar	RF of hydrolysed product
1	2
Rhamnose 0.48	0.49 0.49 (Rhamnose)
Arabinose 0.37	0.30 0.31 (Galactose)
Galactose 0.30	0.19 0.19 (Uronic acid?)

Developing solvent : [BuOH : AcOH : H<sub>2</sub>O = 4 : 1 : 2]  
 Spraying reagent : Anilin hydrogen phthalate.

なし、同様の条件に於て展開せしめて糖の RF を求めた。その結果第5表に示す如く Rhamnose 及び Galactose に一致する顕著なスポットと粗粘質物に於けると同様に  $RF=0.19$  にウロン酸に相当すると考へられる赤褐色の大なるスポットを得た。然し乍ら粗粘質物に於て認められた Arabinose の桃色スポットは全く認められず又それ以外のスポットも全然認められなかつた。尙ウロン酸の存在に就ては前記同様に塩基性醋酸鉛反応により Galacturonic acid の存在を別途に確認した。

(2) 化学的検出法による糖の検出。各種検出法に基いて加水分解シラツブに就て実施した糖の検出結果は第6表に示す通りである。尙 Arabinose の検出は Diphenylhydrazin (asymm.) が入手し得られず実施するを得なかつた。

Table 6 Detection of Sugar Components of hydrolysed Product

Tests	Intensity of reaction and (presumed subst.)
Basic lead acetate for Galacturonic acid	## (galacturonic acid)
K- acid saccharate	- (no glucunonic acid and no glucose)
Phenylhydrazone	- (no mannose)
Alcohol soluble phloroglucide	## (methyl pentose)
Seliwanoff's resorcin	- (no ketose)
Pinoff's $\alpha$ - naphthol	- (no ketose)
Cd- xylozo- bromide	- (no xylose)
Mucic acid	## (galacturonic acid and galactose)

尙ウロン酸を Ba- 塩として完全に分離除去した糖液に就ての粘液酸生成反応が陽性であること並びにその糖液より d-galactose の結晶を単離した事実より d-galactose が構成成分として含有されていることを確認した。即ち4%硫酸により100°C、8時間加水分解した後 BaCO<sub>3</sub> で中和、脱色後真空下で濃縮して略乾固せしめ、次いで95%アルコールで加熱抽出して得た透明アルコール液を再びシラツブ状となし、氷醋酸を加へて d-galactose の極く少量を種付けして室温に放置するに多量の結晶を得た。この結晶の旋光性は明かに〔+〕を示して d-型であり、又少量の水に溶解して d-galactose と併行して paper chromatography により展開せしめるに同一の RF 値を得た。これらの結果より d-galactose の存在を確認した。尙 Arabinose の存在については (1) の結果にのみ依存する結果となつた。

以上 Paper chromatography 並びに化学的検出法による結果より精製粘質物は Rhamnose, Galactose 及び Galacturonic acid の3成分を含有し、その他の糖類は全く含有していない事実を確認した。

VI. 化学組成の定量分析。構成糖類検索の結果に基いて Galacturonic acid, Rhamnose, Galactose 並びに OCH<sub>3</sub>- 基の定量分析を実施して次の結果を得た。

(1) Galacturonic acid: 風乾試料約0.3gを精秤し、Lefèvre 及び Tollens<sup>(6)</sup> の方法を少くし改良した装置即ち12%塩酸により145~150°Cで発生する炭酸ガスを塩化石灰管及びアンヒドロン管で脱水した後炭酸吸収用苛性ソーダ粒を主体とし一部アンヒドロンを充填した微量分析用吸収管に吸収せしめる重量法により炭酸ガス発生量を測定した。尙ウロン酸1分子(無水物)よりは理論上44.01gの炭酸ガスを発生する。

Table 7 Determination of Uronic-anhydride

Sample (water, ash free) (g)	CO <sub>2</sub>		Uronic-anhydride (%/Sample)
	(g)	(%/Sample)	
0.2469	0.0301	12.21	48.85
0.2285	0.0275	12.07	48.29
			average 48.57

(2) Rhamnose: 常法によりフロログルシッドを定量し, 次いで 95% アルコールを以て 60°C で処理して可溶性物を求めた. Rhamnosan として 15.10% であった.

Table 8 Determination of Rhamnosan

Sample (water, ash free) (g)	Phloroglucide			Rhamnosan (%/Sample)
	Total (g)	Residual (g)	Soluble (g)	
0.2596	0.0785	0.0540	0.0245	15.18
0.2307	0.0659	0.0452	0.0207	15.02
				average 15.10

(3) d-Galactose: 試料約 1g を精秤し, 5% 硫酸 100 cc を加へて 8 時間 100°C に於て加水分解し, BaCO<sub>3</sub> で熱時中和してウロン酸及びその重合体を完全に Ba-塩となし, 脱色後真空下に濃縮して略乾固するに至らしめ, 次いで 95% アルコールで数回加熱抽して得た透明アルコール液を再び減圧下に濃縮してシラップ状となし, 常法に従つて硝酸メ化を行つて粘液酸を求め Galacton として算出した. 尙予備実験に於て 100°C, 8 時間加水分解することによりガラクトースは完全に遊離することを知つた.

Table 9 Determination of Galactan

Sample (water, ash free) (g)	Mucic acid (g)	Galactan (%/Sample)
0.9280	0.2634	34.78
0.9280	0.2633	34.78
		average 34.78

(4) OCH<sub>3</sub>-基: 少量分析法により AgJ を求め算出した. 尙試料は予しめ 1 mm の真空下で 70°C 1 時間乾燥して実験に供した.

Table 10 Determination of OCH<sub>3</sub>-Group

Sample (water, ash free) (g)	AgJ (g)	OCH <sub>3</sub> (%/Sample)
0.0543	0.0433	10.53
0.0496	0.0395	10.52
		average 10.53

Ⅶ. 実験結果の考察. “のりうつぎ”粘質物の構成成分の分析を試みた結果. 粗粘質物中には Rhamnose, Galactose 及び Galacturonic acid の外に Arabinose が含有せられ, 又 CaO として約9%の灰分を含んでいることを知った. 然し乍らこの粗粘質物を水に溶解して120~125°C で2時間加圧処理するときは Arabinose は全く遊離して, これより CuSO<sub>4</sub> 添加法により調製した精製粘質物は Arabinose を除く3成分即ち Rhamnose, Galactose 及び Galacturonic acid のみよりなり他の成分を含んでいない. 而してこの3成分な分子比は略 [1:3:2] の割合である. 従つて Arabinose は粘質物に極めてゆるく結合しているか或は粘質物以外の多糖類よりもたらされたものとも推察せられる.

上述の如く Rhamnose, Galactose 及び Galacturonic acid の3成分を主体とする植物粘質物としては従来赤 = レ<sup>(4)(7)</sup>, 亞麻種子<sup>(8)(5)</sup>, 白芥子種子<sup>(9)</sup> 及びタガラシ種子<sup>(10)</sup> 等のものが研究報告せられている. それらの中で, 亞麻種子粘質物に就てはその Galactose は *l*-型であることが, ANDERSON<sup>(11)</sup> によつて確認され且つ分離せられている. 然し乍らその他の粘質物に於ては *d*-型である. 尚これら粘質物全部より酸加水分解によつて比較的酸に抵抗性大なる Galacturonic acid 及び Rhamnose よりなる Aldobionic acid が分離抽出せられ, その結合様式も決定せられている. “のりうつぎ”粘質物は前述の如く Galactose が *d*-型であり, 且つ樹の内皮に存在する点より赤 = レ (*Ulmus fulva*) 粘質物と類似のものと推察せられる. 尙本粘質物の Galactose は5% 硫酸により100°C, 8時間或は2% 硫酸, 100°C, 15時間加水分解することによつて完全に分離し, 後には他の場合と同様に Rhamnose 及び Galacturonic acid のみよるなる酸性物を興へる. この酸性物に就ては次報に報告する予定である.

## 要 旨

のりうつぎ (*Hydrangea paniculata*; Sieb) の内皮より得た粘質物に就てその化学組成の分析を試みて次の結果を得た.

(1) 粗粘質物は Rhamnose, Galactose, Galacturonic acid 及び Arabinose の4成分を含み, 灰分は CaO として約9%にして黄蜀葵の27%に比して遙に少い.

(2) 精製粘質物の加水分解度は最高約70%にして黄蜀葵の場合と同様に2~3糖体の存在が考へられる.

(3) 精製粘質物の構成成分は Rhamnose, Galactose 及び Galacturonic acid の3成分にして, Arabinose は全く含まない. 而してその分子比はそれぞれ略 [1:3:2] の割合である. 尙 Galactose は *d*-型であることを確認した.

(4) Galactose は5% 硫酸, 100°C, 8時間或は2% 硫酸, 100°C, 15時間処理することにより完全に分離し, 後に Rhamnose 及び Galacturonic acid よりなる酸性物を残す.

尙本研究実施に際して分析上御援助を賜つた京都大学三井教授又試料を分與された日本紙業高知伊野工場並に実験に協力された楠瀬博三氏に厚く謝意を表する.

## 文 献

- (1) 小松茂外: 京大理学部, 紀要 8, 51 (1925)
- (2) 鷲淵武雄, 太和田寛: 農化誌, 28, 556, 558, 781 (1954)
- (3) S. M. Partridge: Nature, 164, 443 (1949)
- (4) E. Anderson: J. Biol. Chem., 104, 163 (1934)
- (5) R. S. Tipson, C. C. Christmann and P. A. Levene: J. Biol. Chem., 128, 609 (1939)
- (6) K. V. Lefèvre n. B. Tollens: Ber., 40, 4513 (1907)
- (7) R. E. Gill, E. L. Hirst and J. K. N. Jones: J. Chem. Soc., 1469 (1939)
- (8) E. Anderson and J. A. Crowder: J. Amer. Chem. Soc., 52, 3711 (1930)

- (9) K. Bailey and F. W. Norris : Biochem. J., 26, 1609 (1932)  
(10) K. Bailey : Biochem. J., 29, 247 (1935)  
(11) E. Anderson : J. Biol. Chem., 100, 249 (1933)

(昭和30年9月5日受理)

Studies on the Mucilage of "Noriutsugi"  
(*Hydrangea paniculata*, Sieb). Part 1.  
Chemical Composition of Mucilage.

Takeo OSHIBUCHI

(Faculty of Agri., Kochi Univ.)

Summary

The mucilage was isolated from the inner bark of "Noriutsugi" (*Hydrangea paniculata*, Sieb) and its chemical components were determined.

(1) From the qualitative analysis of sugar components of crude mucilage, it was made clear that this mucilage has rhamnose, d-galactose, galacturonic acid and arabinose and no other carbohydrates.

(2) The reducing sugar obtained by hydrolysis of refined mucilage, which was refined by "Copper-sulphate method" with dilute sulfuric acid (2.5, 5.0 and 10.0%) under normal pressure was less than about 70% of the mucilage as glucose.

(3) From the qualitative analysis of sugar components of refined mucilage, rhamnose, d-galactose and galacturonic acid were obtained and no other carbohydrates, and the molecular ratio between these three components was about (1:3:2).

(Received September 5, 1955)

