ぜんまいの粘質物に関する研究

Studies on the Mucilage of *Osmunda Cinnamomea*

(昭和 42 年 10 月 18 日 受 理)

榎 光 章* 佐 藤 幸 夫*
(Mitsuaki Maki) (Yukio Sato)

From the hot water extract of *Osmunda Cinnamomea*, the mucilage was precipitated with alcohol and prepared purely by cupric sulfate. As a result of chemical analysis, it was made clear that the mucilage consisted of the polysaccharides of pectin and hemicellulose combined with metal ions of calcium, magnesium, aluminium, potassium and sodium, had xylose, arabinose, glucose, galactose and galacturonic acid as the component sugars, and the content of moisture was 8.91%, ash 0.12%, total sugars (as glucose) 90.84% and methoxyl group 2.04%. Summarizing the facts above mentioned, the authors proposed some structural form of this mucilage.

結 言

ぜんまいの食品価値はその独特の風味と粘質物にあるが、その粘質物に関しては従来何ら研究報告がなく、ぜんまい茎葉の一般分析の報告を見るに過ぎない現況である¹⁾²⁾。かくして米沢市外の山地より採集したヤマトリゼンマイを試料に選び、その化学的性状を解明するを目的として実験を行ない、ここにその知見を得たので報告する。

実 験 の 部

1. 試料の調製

昭和42年6月米沢市田沢部落の山地よりヤマトリゼンマイ 1.2kg を採集し、これを 2cm 程度の長さに截切したものに水 2.5l を加えて5分間煮沸し、最初はガーゼで濾過し、その濾液をさらに濾紙で濾過し、活性炭で濾液を脱色した後減圧濃縮してエタノール中に注加し、粘質物の白色沈澱を得た。これを減圧デシケーターで乾燥し粉末化して試料に供した。収量0.5gであった。

2. 一般化学組成

常法に準じて定量分析した結果は第1表に示す通りで Table 1. Chemical Analysis of the Mucilage

total sugar	67.33%
ash	9.82%
total N	1.47%

* 米沢女子短期大学

ある。

全糖値67.33%、灰分9.82%、全 N1.47% の定量値より見て粘質物の主成分は炭水化物であることが推察された。

3. 粘質物の化学的性質

粘質物は無味無臭の白色無定形物で冷水、アンモニアや苛性ソーダの稀アルカリに可溶、アルコール、エーテル、アセトンに不溶、水溶液はトリクロール酢酸、スルホサリチル酸、ピクリン酸、タンニン酸等の有機沈澱試薬および硫酸銅、塩化第二鉄、醋酸第二水銀等の重金属塩では沈澱しなかったが、醋酸鉛、フェーリング液、水酸化バリウムで沈澱した。粘質物の稀酸分解物と未分解物について各種呈色反応を試みた結果は第2表に示す通りである。

すなわちヨード反応、ビュレット反応は分解並びに未分解物ともに陰性を呈示し、その結果澱粉と蛋白質が存在しないことが明らかとなった。糖検出反応としてはメチルペントースの反応が陰性を呈する外はすべて陽性を示し、特に加水分解にて強く発現することより、粘質物はウロン酸、アルドヘキソース、ペントース、ケトースの構成糖類とアミノ酸よりなる多糖類であろうと考えられた。未分解物は一般に反応が微弱なことや金属塩との沈澱反応が見られることより、一種のムコ多糖類ではなかろうかと推察した。

4. ペーパークロマトグラフによる加水分解液成分の検索

粘質物0.5g をとり5%硫酸 20cc を加えて2時間沸騰

Table 2. Color Reaction

Detected substance	Reaction	Before decomposition	After decomposition
reducing sugar	Fehling's react.	+	+
protein	biuret react.	—	—
amino acid	ninhydrin react.	±	+
ketose	resorcinol reac.	±	±
uronic acid	naphthoresorcinol react.	+	+
aldohexose	indol react.	+	+
pentose	Bial react.	+	+
methyle pentose	acetone react.	—	—
starch	iodine react.	—	—

浴上加水分解を行ない、炭酸バリウムで中和後減圧濃縮し、析出する硫酸バリウムを除去し、さらに濃縮してシラップとなしてペーパークロマトグラフの試料とした。

展開剤は n-ブタノール、醋酸、水 (4:1:1) を用い、発色剤には糖用としてアニリンフタル酸溶液、アミノ酸用としてニンヒドリン溶液を使用した。同定のため既知糖およびアミノ酸を常に平行して実施した。その結果は第3表に示す通りである。

Table 3. PPC of Hydrolysed Solution

Rf of known sugar and amino acid		Rf of hydrolysed solution
sugar.....		
xylose	0.28	0.28
fructose	0.24	0.24
arabinose	0.23	0.23
glucose	0.18	0.18
galactose	0.16	0.16
galacturonic acid	0.12	0.12
amino acid.....		
leucine	0.68	0.68
proline	0.43	0.43
glutamic acid	0.32	0.32
glycine	0.31	0.31
asparagic acid	0.27	0.27
histidine	0.23	0.23
arginine	0.17	0.17
lysine	0.14	0.14

すなわち糖類としてはキシロース、グルコース、ガラクトース、アラビノース、ガラクトースの濃厚スポットの外にフラクトースの微弱なスポットを、またアミ

ノ酸としてロイシン、プロリン、グルタミン酸、グリシン、アスパラギン酸、ヒスチジン、アルギニン、リジンの8種類を検出した。

以上の結果より、粘質物はこれら糖類とアミノ酸より構成されるムコ多糖類の構造のものであろうかと考察した。

5. 粘質物の精製

粘質物中にアミノ酸の含有が見出されることより、ムコ多糖類として構成されているのか、または不純物としておそらくペプチドの形で存在するのかを明らかにするために次のような処理を試みた。

まず粘質物の水溶液の濃厚液を130°Cに加圧加熱処理を2時間行なうと、粘性の溶液は解重合して粘性のない溶液となった。これに活性炭を加えて脱色し、硫酸銅飽和溶液を徐々に加えて攪拌すると青白色の銅化合物が生じ、遠心分離で沈澱を集め、水およびアルコールで洗滌後95%アルコールに分散して濃塩酸を少量加えて銅を塩化銅として遊離させる方法をくりかえして完全に銅を除去し、アルコールおよびエーテルで塩素反応がなくなるまで十分洗滌乾燥して白色無定形粉末となした。かく調製した粘質物は水分8.91%、灰分0.12%、全糖90.84(グルコースとして表示)の化学組成を有し、水に溶解して粘性の溶液となり、ヨード反応およびニンヒドリン反応が陰性、有機溶剤に不溶であり、酸加水分解液のペーパークロマトグラフにてもニンヒドリン陽性のスポットが検出されなかった。こうしたことから見ると、前記粗粘質物中にはアミノ酸類が不純物として混在し、結局粘質物の主成分は糖類で一種の多糖類であることが判明した。

6. 粘質物の構成糖類の検索

粘質物0.2gをとり5%硫酸10ccを加えて2時間沸騰浴上加水分解し、加熱しつつ炭酸バリウムで中和後濃縮して5ccとなし、これに95%アルコール50ccを加えてバリウム塩を沈澱させ、その上清液をシラップとして試料に供した。またバリウム塩は少量の水にとかし硫酸にて遊離させて再び試料として使用した。かく調製した試料についてブタノール、醋酸、水 (4:1:1) の展開剤によるペーパークロマトグラフを実施した結果は第4表に

Table 4. Detection of the Components constituting Mucilage by PPC

xylose.....0.28	Ba salt
glucose 0.18	galacturonic acid...0.12
galactose.....0.16	uronide 0.04
arabinose.....0.23	
Rf 0.04.....galactose, arabinose, galacturonic acid	

示す通りである。

キシロース, グルコース, ガラクトース, アラビノース, ガラクチュロン酸が検出され, 前記粘質物に見出されたフラクトースは出現しなかった。おそらくこれら不出現の糖類は不純物として構造中に含まれていたものと推察された。またバリウム塩より検出された Rf 0.04 のスポットは、濾紙切取法にて精査するとガラクトース, アラビノース, ガラクチュロン酸を得ることよりこれらの結合物である一種のガラクトクロニドと認定した。

さらにこれら糖類の存在を裏づけるために次のような各種検出方法を試みた。

ガラクトチュロン酸の検出——ナフトレゾルシン反応, オルシン反応が陽性を示し, 加水分解物について塩基性醋酸鉛反応が特有のレンガ紅色を呈示した。

キシロースの検出——加水分解物について cd-xylonobromide 生成反応が特長あるボート状結晶を生成した。

ガラクトースの検出——比重1.15の硝酸にて粘液酸の生成を見た。

グルコースおよびアラビノースの検出——塩酸フェニ

ルヒドラジンとの反応にてそれぞれのフェニルヒドラゾンの形成より認定した。

以上の結果より, ペーパークロマトグラフにて検出された糖類が純粘質物の構成成分であることを確認した。

7. 構成糖類の結合状態の検索

構成糖類としては上記試験にて5種類の成分を認めたが, これら糖類は如何なる形態をなして粘質物を構成しているかを調査する目的のため, 溶媒に対する溶解度の差を利用して第1図に示すような分別を試みた。

各フラクションの濾液については中和後減圧濃縮し, アルコールの多量添加により沈澱物を遠心分離で集め乾燥秤量した。さらにそれぞれの加水分解物についてペーパークロマトグラフにて構成糖類を検出した。その結果各フラクションの収量並びに構成糖類は第5表に示す通りである。

すなわち粘質物の半分の52%を占める炭水化物は熱水抽出区分の水溶性ペクチンであり, 次いで24%の5%苛性ソーダ抽出区分のヘミセルロース, 12%の0.5%醋酸アンモニウム抽出区分のプロトペクチンより主として構成

Fig. 1. Fractionation of Component Sugars

されていることが判明した。水溶性ペクチンが非常に多いことは粘質物が加熱時に、粘性小さく低温時に大きくなる事象よりも察せられた。また最終残渣はキシロースとグルコースより構成されキシロースが多いことより、グルコキシランのヘミセルロースと認定し、これを灰化して無機成分を見るにカルシウム、マグネシウムの無機イオンを検出した。これら無機イオンと結合したヘミセルロースは溶解度が低下し、その結果5%苛性ソーダ抽

Table 5. Yield and Component Sugar of Each Fractionate

Fraction	Yield	Rate of yield	Component sugar
80% ethanol extract	6.6mg	2%	small molecular pectin
hot water extract	176.7mg	52%	soluble pectin
0.5% ammonium oxalate extract	40.9mg	12%	protopectin
5%NaOH extract	81.7mg	24%	hemicellulose
the last residue	3.4mg	1%	hemicellulose

出区分に抽出され得なかったのではなかろうかと推察された。

以上の諸事象から、粘質物はヘミセルロース、ペクチン等より構成される一種の複合物質ではなかろうかと推定した。

8. 粘質物中の灰分の検出

粘質物は0.12%の灰分を含むので、その構成無機イオンを無機クロマトグラフにて検索を試みた。粘質物の灰化物を濃塩酸に溶解し、過剰の塩酸を除去して試料に供した。展開剤はメタノール、塩酸(10:3)を、発色剤はアリザニン→アンモニアを用いて行なった。その結果は第6表に示す通りである。

さらに無機イオン検出のため各種呈色並びに沈澱反応を試みた所、ペーパークロマトグラフで検出したカルシウム、マグネシウム、アルミニウムイオンの外にカリウム、ナトリウムが少量存在することが判明した。これらイオンは各フラクションより検出されることから、これら灰分中の金属は粘質物とイオン結合をなしていると推測された。

9. 粘質物中のメトキシ基の定量

Table 6. Detection of Mucilage-ash by PPC

Ash component	Rf	Color	Degree
Ca	0.04	blue	++
Mg	0.71	blue	+
Al	0.80	reddish orange	±

常法により沃化水素酸を使用して生ずる沃化メチルをピリジンに吸着させる容量法¹⁾を実施した結果、粘質物中に2.04%のメトキシ基の定量値を得た。

総 括

ぜんまいの熱水抽出液よりアルコールで沈澱させて得た粗粘質物はアミノ酸を含有することより、一種のムコ多糖類かと予測されたが、硫酸銅による精製法を適用して得た精製粘質物について検索した結果は次の通りである。

1. 粘質物は水分8.91%、灰分0.12%、全糖90.84%、メトキシ基2.04%の化学組成を有し、キシロース、ガラクトース、グルコース、アラビノース、ガラクトン酸を構成糖類とする。

2. これら構成糖類は溶剤による分別の結果水溶性ペクチン52%、ヘミセルロース25%、プロトペクチン12%低分子ペクチン2%として存在する。

3. 無機イオンとしてはカルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、アルミニウムが検出された。

4. 以上の諸事象より糖質物はペクチン、ヘミセルロースを主構成成分とする複合物でメトキシ基を含み、金属イオンと結合し、ペプチドおよびフラクトースを遊離状態に水と共に包含して膨潤した構造となって存在するものと想定した。

なお本研究は昭和42年10月7日日本家政学会全国大会で研究発表した。

文 献

- 1) 佐伯 矩ら：新撰日本食品成分総覧，252
- 2) 衛生試験所彙報10，分析表10（1909）
- 3) 衣笠 豊ら：薬学，376（1920）
- 4) 西田屹二，羽島秀雄，深水徳一：農化，10，1001（1934）