植物成分の抽出に関する研究 その 4¹⁾ ホミカからの
ストリキニーネおよびブルシン抽出

岡田寿太郎,^{2a)} 川島嘉明^{2b)}
京都大学薬学部,^{2a)} 岐阜薬科大学^{2b)}

Studies on the Extraction of Plant Constituents. IV. Extraction of
Strychnine and Brucine from Strychni Semen

JUTARO OKADA^{2a)} and YOSHIKI KAWASHIMA^{2b)}
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University^{2a)}
and Gifu College of Pharmacy^{2b)}

(Received April 11, 1969)

Strychnine and brucine were extracted from slices of strychni seeds, cut into various sizes (#1—#4), in water at 27, 37, and 47°. Results of analysis of extraction rate showed that the mechanism of extraction consists of washing, diffusion, and capillary extraction, but the capillary extraction occupies a small part. Mass transfer coefficients of these three mechanisms, which depend distinctly on temperature of the solvent, were determined.

著者は細切したホミカ (Strychni Semen) から、ストリキニーネ、およびブルシンの抽出を蒸留水中、27°, 37°, 47° の各温度について行なった。抽出速度を解析した結果、抽出機構は、拡散抽出、洗浄抽出、毛管抽出の共存機構であったが、毛管抽出の寄与は、茶葉からのカフェイン抽出³⁾ オウバクからのベルベリン抽出¹⁾ に比して少ない。とくに、27° 場合は、無視できる程度であった。

抽出速度式

さきに報告した理論式³⁾ のうち、本報に関係のあるものを再掲する。

1. 拡散抽出速度式

$$V \cdot \frac{dC_L}{d\theta} = K_L A (C_S - C_L) \quad (1)$$

物質収支および境界条件を考慮して式 (1) を積分すると、

$$\ln \left\{ 1 - (\alpha + 1) \frac{C_L}{C_{S_0}} \right\} = - \frac{A \cdot K_L (\alpha + 1)}{V} \cdot \theta \quad (2)$$

2. 洗浄抽出、拡散抽出共存の場合、

$$0 \leq \theta \leq \theta_w,$$

$$V \cdot \frac{dC_L}{d\theta} = A k_w C_{S_0} + A K_L (C_S - C_L) \quad (3)$$

$$\therefore \ln \left\{ 1 - \frac{\alpha + 1}{\gamma + 1} \cdot \frac{C_L}{C_{S_0}} \right\} = - \frac{A \cdot K_L (\alpha + 1)}{V} \cdot \theta \quad (4)$$

または、

$$\frac{C_L}{C_{S_0}} = \frac{\gamma + 1}{\alpha + 1} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{A \cdot K_L (\alpha + 1)}{V} \cdot \theta \right) \right\} \quad (5)$$

$\theta > \theta_w$, 境界条件を入れて、式 (1) を積分すると、

1) その 3: 岡田寿太郎, 川島嘉明, 薬誌, 89, 558 (1969).

2) Location: a) Yoshida Shimoadaichi, Sakyo-ku, Kyoto; b) Mitahora, Gifu.

3) 岡田寿太郎, 川島嘉明, 薬誌, 88, 729 (1968).

$$\ln \frac{1 - (\alpha + 1)C_L/C_{S_0}}{1 - (\alpha + 1)C_{Lw}/C_{S_0}} = -\frac{A \cdot K_L(\alpha + 1)}{V} \cdot (\theta - \theta_w) \quad (6)$$

または,

$$\frac{C_L}{C_{S_0}} = \frac{1}{\alpha + 1} \left[1 - \left\{ 1 - (\alpha + 1) \frac{C_{Lw}}{C_{S_0}} \right\} \exp \left(-\frac{A \cdot K_L(\alpha + 1)}{V} \cdot (\theta - \theta_w) \right) \right] \quad (7)$$

3. 洗浄抽出, 拡散抽出, 毛管抽出共存の場合,

$$0 \leq \theta \leq \theta_w$$

$$V \cdot \frac{dC_L}{d\theta} = A k_w C_{S_0} + A k_h C_s + A K_L (C_s - C_L) \quad (8)$$

$$\therefore \ln \left\{ 1 - \frac{1 + \alpha(1 + \beta)}{1 + \beta + \gamma} \cdot \frac{C_L}{C_{S_0}} \right\} = -\frac{A \cdot K_L \{1 + \alpha(1 + \beta)\}}{V} \cdot \theta \quad (9)$$

または,

$$\frac{C_L}{C_{S_0}} = \frac{1 + \beta + \gamma}{1 + \alpha(1 + \beta)} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{A \cdot K_L \{1 + \alpha(1 + \beta)\}}{V} \cdot \theta \right) \right\} \quad (10)$$

$$\theta > \theta_w,$$

$$V \cdot \frac{dC_L}{d\theta} = A k_h C_s + A K_L (C_s - C_L) \quad (11)$$

境界条件を入れて, 式 (11) を積分すると,

$$\ln \left\{ \frac{1 - \frac{1 + \alpha(1 + \beta)}{1 + \beta} \cdot \frac{C_L}{C_{S_0}}}{1 - \frac{1 + \alpha(1 + \beta)}{1 + \beta} \cdot \frac{C_{Lw}}{C_{S_0}}} \right\} = -\frac{A \cdot K_L \{1 + \alpha(1 + \beta)\}}{V} \cdot (\theta - \theta_w) \quad (12)$$

または,

$$\frac{C_L}{C_{S_0}} = \frac{1 + \beta}{1 + \alpha(1 + \beta)} \left[1 - \left\{ 1 - \frac{1 + \alpha(1 + \beta)}{1 + \beta} \cdot \frac{C_{Lw}}{C_{S_0}} \right\} \exp \left(-\frac{A \cdot K_L \{1 + \alpha(1 + \beta)\}}{V} \cdot (\theta - \theta_w) \right) \right] \quad (13)$$

I. 抽出機構の決定

細切ホミカ (サイズ #2, 9.2—20 mesh) 約 7.4 g を 300 ml の水 (27°) により, シンクロサモーターで攪拌しつつ抽出した. 各攪拌速度ごとの実験データ (C_L/C_{S_0} ; θ) を示すと, Fig. 1, 2 のとおりである.

(i) まず拡散抽出のみによるものと仮定すると, 式 (2) より $\ln \{1 - (\alpha + 1)C_L/C_{S_0}\}$ が θ に対して直線関係になければならない. データは, Fig. 3, 4, のとおりで, 抽出初期では, 直線を示さない.

(ii) つぎに, 洗浄抽出と拡散抽出共存と仮定すると, θ_w 以後は, 式 (6) により, $\ln \{1 - (\alpha + 1)C_L/C_{S_0} / 1 - (\alpha + 1)C_{Lw}/C_{S_0}\}$ が $(\theta - \theta_w)$ に対し直線関係になければならない. Fig. 3, 4 の屈折点から θ_w を定めると, $\theta_w = 5(\text{min})$ であり, 式 (6) に相当する直線が描かれ, Fig. 5, 6 で示される.

Fig. 1. Concentration Time Curve (Brucine)

size # 2, at 27°
 ○ 1640 rpm ◆ 1100 rpm ● 620 rpm
 ◻ 382 rpm ▲ 237 rpm

Fig. 2. Concentration Time Curve (Strychnine)

size # 2, at 27°
 ○ 1640 rpm ◆ 1100 rpm ● 620 rpm
 ◻ 382 rpm ▲ 237 rpm

Fig. 3. $\left\{1 - (\alpha + 1) \frac{C_L}{C_{S0}}\right\}$ vs. θ (Brucine)

size # 2, at 27°
 ● 1640 rpm ● 1100 rpm ⊗ 620 rpm
 ◆ 382 rpm ● 237 rpm

Fig. 4. $\left\{1 - (\alpha + 1) \frac{C_L}{C_{S0}}\right\}$ vs. θ (Strychnine)

size # 2, at 27°
 ● 1640 rpm ● 1100 rpm ⊗ 620 rpm
 ◆ 382 rpm ● 237 rpm

Fig. 5. $\frac{1 - (\alpha + 1) C_L / C_{S0}}{1 - (\alpha + 1) C_{LW} / C_{S0}}$ vs. $\theta - \theta_w$ (Brucine)

size # 2, at 27°
 ● 1640 rpm ● 1100 rpm ⊗ 620 rpm
 ◆ 382 rpm ● 237 rpm

Fig. 6. $\frac{1 - (\alpha + 1) C_L / C_{S0}}{1 - (\alpha + 1) C_{LW} / C_{S0}}$ vs. $\theta - \theta_w$ (Strychnine)

size # 2, at 27°
 ● 1640 rpm ● 1100 rpm ⊗ 620 rpm
 ◆ 382 rpm ● 237 rpm

この直線の勾配 ($\tan \phi'$) から見かけの総括物質移動係数 (K_L') が求められる。その結果を、Table I に示す。

$$K_L' = -2.303 \tan \phi' \cdot \frac{V}{A \cdot (\alpha + 1)} \quad (14)$$

(iii) 第 1 報³⁾ において述べたように、 $1/k_s$ に対し、 $1/k_L$ は無視できる ($K_L \approx k_s$)、そして Table I を見ると、攪拌速度により K_L' が変化している。攪拌速度による K_L' の変化は、毛管抽出の共存機構により説明できる。³⁾

(iv) 以上から、抽出機構は、洗浄、拡散、毛管抽出の 3 者共存によるものと決定した。

II 各機構による物質移動係数の決定

式 (12) において、 $\alpha \gg 1$ であるから、 α に対し 1 を無視すると、

$$\ln \left\{ \frac{1 - \alpha C_L / C_{S0}}{1 - \alpha C_{LW} / C_{S0}} \right\} = - \frac{A \cdot K_L (1 + \beta) \alpha}{V} \cdot (\theta - \theta_w) \quad (12 \cdot 1)$$

式 (12・1) の左辺は、式 (6) の左辺において α に対し 1 を無視したものと同一であるから、

$$\ln \left\{ 1 - \alpha \frac{C_L}{C_{S0}} \right\} / \left\{ 1 - \alpha \frac{C_{LW}}{C_{S0}} \right\}$$

を $(\theta - \theta_w)$ に対してプロットすると、Fig. 5, 6 とほとんど同一の直線が得られる。この直線の勾配 ($\tan \phi$) を用いて式 (15) により $K_L (1 + \beta)$ が求められる。

$$\tan \phi = - \frac{A \cdot K_L (1 + \beta) \alpha}{2.303 V}$$

$$\therefore K_L (1 + \beta) = K_L + k_h = - \frac{2.303 V}{A \cdot \alpha} \tan \phi \quad (15)$$

求めた $(K_L + k_h)$ を攪拌速度 (rpm) に対してプロットすると, Fig. 7, 8 のとおりである. さきの報告で述べたとおり k_h は $(\text{rpm})^2$ に比例するから式 (16) を想定し, Table I を用いて,

$$K_L + k_h = K_L + C (\text{rpm})^2 \quad (16)$$

最小自乗法により, K_L , C を求めると, Table II のとおりである.

TABLE I. Apparent Mass Transfer Coefficient $K_L' \times 10^7$ or $(K_L + k_h) \times 10^7$

Temp.	rpm				
	237	382	620	1100	1640
Brucine					
27°	2.9	2.9	3.0	3.1	3.3
37°	3.4	3.0	2.8	4.0	4.3
47°	5.2	5.4	5.5	6.6	8.2
Strychnine					
27°	2.9	2.8	3.3	3.5	3.6
37°	3.9	3.5	3.1	4.5	5.3
47°	5.8	5.9	5.2	6.2	6.4

TABLE II. Coefficients of Eq. (16)

	Brucine		Strychnine	
	K_L	C	K_L	C
27°	2.9×10^{-7}	0.14×10^{-13}	3.0×10^{-7}	0.29×10^{-13}
37°	3.0×10^{-7}	0.51×10^{-13}	3.4×10^{-7}	0.69×10^{-13}
47°	5.2×10^{-7}	1.1×10^{-13}	5.6×10^{-7}	0.31×10^{-13}

Fig. 7. $(K_L + k_h)$ vs. rpm for Brucine

Fig. 8. $(K_L + k_h)$ vs. rpm for Strychnine

Table II の値を用いて, 式 (16) により推定した $(K_L + k_h)$ の計算値と, 実験値とを Table III に示す. おおむね良好な一致を示している.

つぎに, 式 (16) による $(K_L + k_h)$ を式 (10) に代入し, $0 \leq \theta \leq \theta_w$ における実験値に合致するように, 試行錯誤法により, k_w を求めた. その結果を Table IV に示す.

III 粒径の影響

攪拌速度 620 rpm においてサイズ #1, #2, #3, #4 を抽出した結果について, Table II ならびに式 (16) による各 $(K_L + k_h)$ の値を用い, 上述と同様試行錯誤法により k_w を求めると, Table IV のとおりであって, 各サイズについてはほぼ近似した値を得た. すなわち粒径の影響は表面積 A にのみ表われ, 物質移動係数には表われない.

TABLE III. Mass Transfer Coefficients
 $(K_L + k_h) \times 10^7$ [cm/sec]

Temp.		rpm				
		237	382	620	1100	1640
Brucine						
27°	obsd.	2.9	2.9	3.0	3.1	3.3
	calcd.	2.9	2.9	2.9	3.1	3.3
37°	obsd.	3.4	3.0	2.8	4.0	4.3
	calcd.	3.1	3.1	3.2	3.7	4.4
47°	obsd.	5.2	5.4	5.5	6.6	8.2
	calcd.	5.2	5.3	5.6	6.5	8.2
Strychnine						
27°	obsd.	2.9	2.8	3.3	3.5	3.6
	calcd.	3.0	3.0	3.1	3.3	3.7
37°	obsd.	3.9	3.5	3.1	4.5	5.3
	calcd.	3.5	3.5	3.7	4.3	5.3
47°	obsd.	5.8	5.9	5.2	6.2	6.4
	calcd.	5.6	5.7	5.8	6.0	6.5

$k_h \times 10^7$ [cm/sec] calcd.

Temp.	rpm				
	237	382	620	1100	1640
Brucine					
27°	0.01	0.02	0.05	0.17	0.38
37°	0.03	0.07	0.20	0.62	1.37
47°	0.06	0.16	0.42	1.33	2.96
Strychnine					
27°	0.02	0.04	0.11	0.35	0.78
37°	0.04	0.10	0.26	0.83	1.86
47°	0.02	0.05	0.12	0.38	0.83

TABLE IV. Mass Transfer Coefficient ($k_w \times 10^7$) (cm/sec)

Temp.	rpm				
	237	382	620	1100	1640
Brucine size # 2,					
27°	4.71	4.70	4.70	4.90	4.93
37°	5.05	4.40	4.72	6.73	6.58
47°	7.05	7.97	7.25	7.58	7.90
Strychnine, size # 2,					
27°	4.91	4.74	4.75	4.63	4.58
37°	5.08	4.99	4.35	7.66	6.14
47°	9.47	9.40	9.25	9.41	9.53

Temp.	Size			
	# 1	# 2	# 3	# 4
Brucine, 620 rpm				
27°	4.59	4.70	4.59	4.59
37°	4.72	4.72	4.72	4.72
47°	7.26	7.25	6.76	6.26
Strychnine, 620 rpm				
27°	4.00	4.75	4.10	4.00
37°	3.84	4.35	3.84	4.29
47°	8.22	9.25	8.22	8.72

IV 抽出温度の影響

攪拌速度 (237—1640 rpm) においてサイズ #2, 約 7.4 g を 300 ml の蒸留水中, 37°, 47° で抽出した. I, II, で述べた手順を経て, 各温度における総括物質移動係数 (K_L), 洗浄抽出速度係数 (k_w), 毛管抽出速度係数 (k_h) を求めた. その結果を Table III, IV, にあわせて示す. 各物質移動に対する温度効果は, 明らかである. K_L , k_w , が温度とともに増大するのは, 植物体内, および溶剤中の拡散速度が速くなることで説明される. k_h が温度効果を示すことは, 前報³⁾ で述べたとおり, k_h は式 (17) で示され, (17) において, 粘度 (μ) が減少することで説明される.

$$k_h = \frac{\pi \cdot D^4 \cdot g_c \cdot n \Delta P}{128 L \mu} \quad (17)$$

ΔP : 毛管内の粘性流による圧力差, D : 毛管細径, L : 毛細管長, n : 単位面積に存在する毛管数, μ : 粘度.

結 論

ホミカからのストリキニーネ, およびブルシン抽出は, 洗浄抽出 (抽出初期 (1—5) (min) にのみ現われる), 拡散抽出, 毛管抽出の 3 者共存機構により行なわれる. 毛管抽出の寄与は, 式 (16) により決り, Table III に示すとおり, 少ない. 27° の場合は, ほとんど無視できるほどである. ストリキニーネ, およびブルシンの各機構による物質移動係数は, Table III, IV に示すとおりであり, 互いに近似した値が得られた. 抽出速度に対する温度効果は, 明らかであり, Table III, IV に示されるとおりである.

実 験 の 部

1. アルカロイドの分離定量 イオン交換樹脂により夾雑物を除去し, 吸収スペクトル法により定量した.⁴⁾ 共栓試験管に抽出液 1 ml を精確にとり, Dowex 50-X₂, 1 g, 2.5N ギ酸 0.5 ml, 蒸留水約 10 ml を加え, 約 15 min 激しくふりまぜる, 内容物をガラスフィルターに定量的に移し込み, 蒸留水およびエタノールで洗い, 4N 70 v/v % メタノール性アンモニア溶液でアルカロイドを溶出し, 直接 Dowex 1-X₁ 交換樹脂管 (長さ 10 cm, 径 1 cm) に受け, 溶出液 100 ml をメスフラスコに集め検液とする. 4N 70 v/v % メタノール性アンモニア溶液を対照とし, 304 m μ , 260 m μ における吸光度を測定する. 検液中のストリキニーネ濃度 C_s (γ/ml), およびブルシン濃度 C_b (γ/ml) と D (absorbance $\times 10^3$) の関係は, 式 (18, 19) で表わされた.

$$C_s = \frac{18.78 \times D_{260} - 23.72 \times D_{304}}{642.46} \quad (18)$$

$$C_b = \frac{35.11 \times D_{304} - 0.705 \times D_{260}}{642.46} \quad (19)$$

2. 試料 ホミカをカッターで中切—細末の範囲に切り, 篩分して下記の 4 種のサイズとした.

サイズ #1	2000—2800 μ (7—9.2 mesh)
サイズ #2	840—200 μ (9.2—20 mesh)
サイズ #3	350—840 μ (20—42 mesh)
サイズ #4	149—350 μ (42—100 mesh)

4) 山口一孝, 植物成分分析法 (下), 南江堂, p. 496.

3. 装置 標準攪拌槽に冷却管, 温度計, サンプリングチューブを付し, 恒温槽中で, シンクロモーターで, 一定速度で攪拌しつつ抽出した.

4. 比表面積 試料を水中で膨潤させた後, 透過法(流体として水を使用)により求めた. 10 回測定を行ない, その平均値として, つぎの値を得た.

サイズ #1	404 ± 2 (cm ² /g)
サイズ #2	714 ± 9 (cm ² /g)
サイズ #3	4048 ± 90 (cm ² /g)
サイズ #4	5787 ± 154 (cm ² /g)

5. 試料の体積 東芝ベックマン空気比較式体積測定装置により求めた. 密度 (ρ) を求めると,
 $\rho = 1.41$ (g/cm³)

記号表

A (cm ²)	試料表面積
C_L (mole/ml)	時刻 θ における溶剤中の濃度
C_{LW} (mole/ml)	$\theta = \theta_w$ における C_L
C_s (mole/ml)	時刻 θ における植物体内濃度
C_{s_0} (mole/ml)	植物体内の初濃度
K_L (cm/sec)	拡散による総括物質移動係数
K'_L (cm/sec)	見かけの総括物質移動係数
k_h (cm/sec)	毛管抽出速度係数
k_L (cm/sec)	液境膜物質移動係数
k_s (cm/sec)	固相側物質移動係数
k_w (cm/sec)	洗浄抽出速度係数
V (ml)	溶剂量
v (ml)	試料量
$\alpha (=V/v)$ (—)	溶剤比
$\beta = k_h/K_L$ (—)	
$\gamma = k_w/K_L$ (—)	
θ (sec または min)	時刻
θ_w (sec または min)	洗浄抽出終了時刻