ツバキ実搾油粕より得られた色素について¹⁾
着生カビ成分との関係について

藤本治宏, 山崎幹夫,^{2a)} 糸川秀治, 藤田路一^{2b)}
千葉大学腐敗研究所,^{2a)} 東京薬科大学^{2b)}

The Pigments isolated from the Oil Cakes of Camellia Seeds.¹⁾ On the
Relation to the Components of the Fungus infecting the Oil Cakes

HARUHIRO FUJIMOTO, MIKIO YAMAZAKI,^{2a)} HIDEJI ITOKAWA and MICHICHI FUJITA^{2b)}
Institute of Food Microbiology, Chiba University^{2a)} and Tokyo College of Pharmacy^{2b)}

(Received January 6, 1971)

Two anthraquinone pigments, physcion and erythroglaucin, were isolated from the colored fraction of silica gel column chromatography for camelliagenin purification from the methanol extract of camellia oil cakes. However, infection of the oil cakes with *Aspergillus ruber* was demonstrated and the two pigments were proved to be present in the oil cake as the metabolic products of the fungus. It was pointed out that care must be taken in the treatment of such materials, especially when containing a rich amount of carbohydrates, for the infection with fungi.

糸川らはツバキ実の搾油粕より得られたサポニンの構造を研究するうち,³⁾ サポニンを加水分解し, サポゲニンを得る過程で色素成分を分離し, さらにシリカゲルカラムクロマトによって, 橙黄色 (I) および赤色 (II) の2種針状晶を単離した. I, II は共に紫外線吸収 (UV), 赤外線吸収 (IR), 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルよりアントラキノン色素であると思われ, その性状より I は physcion,⁴⁾ II は erythroglaucin (6-methyl catenarin)^{4,5)} なることが推定された. しかし, これらのアントラキノン類は, 従来いずれも菌類, 特に *Aspergillus glaucus* グループ糸状菌の成分として分離されたものであり,^{4,5)} 高等植物成分としてはむしろ特異的といわざるを得ない. また, 搾油粕からの収量は一定せず, しかもいずれの場合にも非常に低収量であったこと等の事実を考え合わせ, これら色素類は, 抽出原料である搾油粕に着生汚染した菌類の生産したものではないかとの疑問を生じた. そこで搾油粕着生菌の有無を検討したところ, *Aspergillus ruber* による搾油粕の汚染が認められた. よって, 本菌をグルコース, 食塩を含む高浸透圧培地に培養し, 得られた菌体を常法処理することにより橙黄色および赤色の2種の色素を得た. ここに得られた色素は先にツバキ搾油粕から得られた2種の色素と完全に一致し, さらに UV, IR, NMR および Mass スペクトル等による詳細な検討により I は physcion, II は erythroglaucin なる推定の正しかったことを確認した.

以上の結果, はじめ, ツバキ実の搾油粕から得られた2種色素成分は, 本来ツバキ実に含まれていたものでなく, 搾油粕に着生した菌の代謝産物であったことが確認された. この事実は, 天然物研究において, 研究材料が取扱いの過程で菌汚染を受け, そのため本来の成分の他に菌代謝による異成分の分離検出された例として注目され, 今後生薬等, 特に糖質に富む天然材料の取扱いには十分なる注意が必要であることを示す例としてあげられよう.

1) 日本生薬学会武庫川大会で発表, 西宮市, 1970年10月.

2) Location: a) 3-9-1, Izumicho, Narashino-shi, Chiba; b) 4-600, Kashiwagi, Shinjuku, Tokyo.

3) 糸川秀治, 沢田尚敏, 村上孝夫, 薬誌, 88, 1463 (1968).

4) J.N. Ashley, H. Raistrick, T. Richards, *Biochem. J.*, 33, 1291 (1939).

5) W.K. Anslow, H. Raistrick, *Biochem. J.*, 34, 1124 (1940).

Chart 1

Chart 2

実験の部⁶⁾

ツバキ実搾油粕から色素の分離 Chart 1 に示す文献記載の方法で粗サボゲニンを得、シリカゲルカラム, CHCl_3 -MeOH (40:1) でクロマトを行なうと最初の流出部より橙黄色色素部分を得、さらにシリカゲルカラム, benzene によるクロマトを行なえば橙黄色針状晶 (I) mp 206—207° と赤色針状晶 (II) が得られた. II は少量であり, TLC により痕跡の I の混在することが認められた.

搾油粕着生菌の分離同定 搾油粕細粒を potato-dextrose-agar, yeast 添加 20% glucose Czapek solution agar, 70% glucose Czapek solution agar の各培地に散布, 培養し, 発現した菌を釣菌して純培養に移し *Aspergillus ruber* 他 5 種の菌を同定確認した.

A. ruber の培養および色素の分離 分離同定された *A. ruber* は peptone-glucose 培地 (peptone 100 g, glucose 1 kg, NaCl 100 g, H_2O 10 liter, pH 5.4) に 27° で 32 日間静置培養し, Chart 2 に示すごとく処理して得た酸性画分 (3.27 g) をシリカゲルカラム, benzene によるクロマトにかけ, 橙黄色針状晶 (I) mp 206—207° (AcOEt より再結晶) 52 mg と赤色針状晶 (II) mp 206—207.5° (AcOH より再結晶) 68 mg を得た.

I は Mass Spectrum m/e : 284 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1624 (nonbonded C=O), 1608 (bonded C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 268 (4.18), 290 (4.17), 441 (4.00). NMR δ : 2.43 (3H, singlet, CH_3), 3.92 (3H, singlet, OCH_3), 6.66 (1H, doublet, $J=2.7$ Hz, $\text{C}_7\text{-H}$), 7.06 (1H, doublet, $J=1.5$ Hz, $\text{C}_2\text{-H}$), 7.33 (1H, doublet, $J=2.7$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$), 7.60 (1H, doublet, $J=1.5$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$), 12.04, 12.23 (1H, singlet, OH) の性質を示し, 標品の phycion と混融して融点の降下を示さず, TLC, IR も一致.

II は Mass Spectrum m/e : 300 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1598 (bonded C=O). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 258 (4.13), 278.5 (4.12), 310 (3.89), 497 (4.05), 529 (3.88). NMR δ : 2.33 (3H, singlet, CH_3), 3.92 (3H, singlet, OCH_3), 6.67 (1H, doublet, $J=2.3$ Hz, $\text{C}_7\text{-H}$), 7.10 (1H, broad singlet, $\text{C}_2\text{-H}$), 7.39 (1H, doublet, $J=2.3$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$), 12.22, 12.30, 13.26 (1H, singlet, OH) の性質を示した.

謝辞 本研究につき終始御鞭撻を賜った千葉大腐敗研 宮木高明所長, phycion の標品を恵与された東大薬学部 柴田承二教授, 実験の一部に協力された興和研究所 澤田尚敏氏, 菌の分離同定に協力された千葉大腐敗研 堀江義一氏に感謝します. IR は東大薬学部, 放医研, 東薬大分析センター, mass spectrum, NMR は千葉大薬学部, 東薬大分析センター, 日製産業にお世話になりました.

6) 融点は Kopfler により, 全て未補正. NMR は CDCl_3 溶液とし TMS 内部基準からの化学シフト (ppm) を測定し δ 値で表示した. OH の帰属は D_2O 添加により行なった. TLC は Merck Kieselgel G プレート, n -hexane-benzene (1:1) により行なった.