

琉球大学学術リポジトリ

甘蔗梢頭部中のフェノール性化合物について（第1報）

メタデータ	言語: 出版者: 沖縄農業研究会 公開日: 2009-01-29 キーワード (Ja): サトウキビ キーワード (En): 作成者: 外間, 宏一, 川満, 恵清, Hokama, Koichi, Kawamitsu, Keisei メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/0002015218

甘蔗梢頭部中のフェノール性化合物について

(第1報)

外間 宏一・川満 恵清

(琉球大学農芸化学科) (琉球サンケイ農業)

Koichi HOKAMA and Keisei KAWAMITSU: On Phenolic Compounds in the Sugarcane Top. (Part 1)

I 緒言

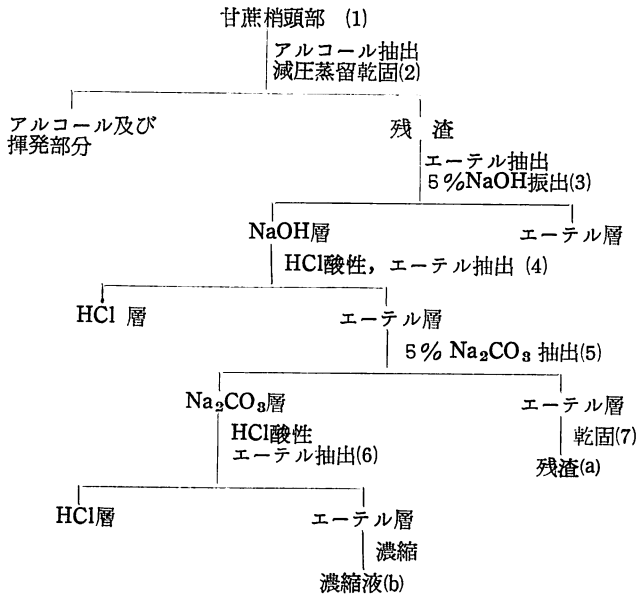
甘蔗は沖縄において広く栽培されている主要作物であって糖業は基幹産業の一つとなっている。フェノール類は各種各様の形で植物中に分布していて、ポリフェノールは酸化されやすく、生体中のポリフェノール酸化酵素と関連して生体褐変の一要因をなす事が知られている。そして褐変したフェノール性化合物が製糖工業において着色の一因となることが推定される。著者らは甘蔗梢頭部中よりフェノール性化合物を分離してペーパークロマトグラフィーによる検索を行なった。

II 実験方法および結果

(1) 実験は第一図に準じて下記の順序で行なった。

- 1 琉球大学で栽培されている収穫時の N:Co.310 梢頭部を実験に供した。
- 2 甘蔗梢頭部をステンレスナイフで薄く切りアルコールで1日浸漬放置すると糖、油脂、配糖体、アルカロイド塩基、有機酸などが抽出される。
- 3 アルコール抽出液700mlを減圧乾固して残渣をエーテルで抽出した。エーテル抽出液に5% NaOH 200mlを加えてふってアルカリ層に有機酸を転溶させ分液した。
- 4 アルカリ液を塩酸性にしてエーテルでふってカルボン酸、フェノール性物質、フェノールカルボン酸をエーテル層に移行させた。
- 5 エーテル可溶部分に5% Na_2CO_3 溶液100mlを加えてふるとフェノール性物質はエーテル層に残り(a)、フェ

第1図 抽出と分離



ノールカルボン酸は Na_2CO_3 溶液層に移行する。

6 Na_2CO_3 溶液を塩酸酸性にしてエーテルを加えてふるとフェノールカルボン酸はエーテル層に移行する。エーテル層を分液してエーテルを蒸留除去すると茶褐色粘り液(b)の少量を得る。フラクション(b)をペーパークロマトグラフィーの試料とした。

7 エーテルを蒸留除去するとフェノール性物質フラクション(a)が得られるが試験管にフラクション(a)を溶解しジアゾ呈色反応を行なった結果痕跡程度であった。

(II) フラクション (b) の ペーパー クロマトグラフィー 実験

東洋姢紙 No.50 を使用した。展開溶媒は 20%KCl, m

ークレゾール：酢酸： H_2O (50:2:48, 上層) を用いて一次元および二次元上昇法により展開を行ない風乾後ジアゾ試薬, FeCl_3 1%メタノール溶液を吹きつけて発色させた。本実験で得られたペーパークロマトグラフィーの結果を第2図に示す。

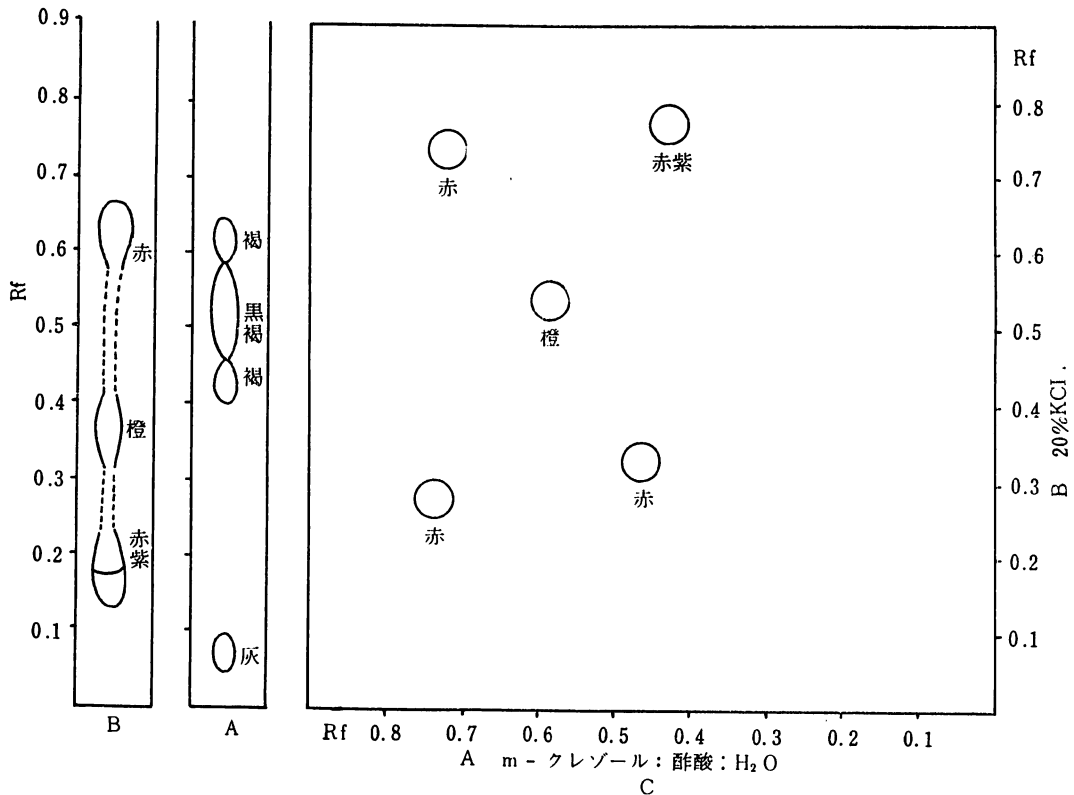
ジアゾ試薬調製

第1液 0.7% 亜硝酸ナトリウム水溶液。

第2液 スルファニール酸 1g に5N-HCl 50g および水150gを加えて溶解したもの。

使用にあたっては第1液1, 第2液4の割合に混ぜたものを吹きつけた後20%NaOH水溶液を吹きつけた。

第2図 フラクション(b)の1次元P P Cと2次元P P C



(第2図説明)

A: 1次元P P C (m-クレゾール：酢酸： H_2O = 50:2:48; FeCl_3)

B: " " (20% KCl ジアゾ試薬)

C: 2次元P P C (ジアゾ試薬)

Ⅲ 考 察

甘蔗梢頭部をステンレスナイフで薄く切断してアルコールで浸漬抽出したが原料処理中酸素による酸化褐変と考えられる褐変現象が認められた。第1図(3)において5% NaOHを用いたのはエーテル抽出液中よりカルボン酸、フェノール性物質およびフェノールカルボン酸をそれに転溶させるためである。第1図(5)でエーテル可溶部分からフェノール性物質とフェノールカルボン酸を分別するため5% Na₂CO₃を加えてふるとフェノール性物質は炭酸ソーダ溶液に不溶であるからエーテル層に残り、フェノールカルボン酸は炭酸ソーダ溶液に可溶であるからアルカリ層に転溶する。このようにして分液して両フラクション(a)(b)に分けた。第1図(7)でエーテルを蒸留除去するとフェノール性物質が残るが本実験では痕跡程度しか検出できなかった。したがって甘蔗梢頭部中のフェノール性物質の存在量は極めて少ないものと推察される。鍛塚³が展開剤として採用したもののうち分離能がもっとも良い20%KClおよび柴田²⁾のm-クレゾール：酢酸：H₂O(50：2：48)を本実験の展開剤として使用した。吹きつけはジアゾ試薬およびFeCl₃1%メタノール溶液を使用したが生色は良かった(第1表及び第2表参照)。

第1表 フェノールカルボン酸のRf値と呈色(20%KCl)展開, ジアゾ試薬発色

	Rf値	呈色
A: Isovanillic acid	0.4	橙
B: P-cumaric acid	0.34	赤
C: 2-hydroxy-3-methoxy-phenyl-acetic acid	0.83	紫
D: Vanillic acid	0.59	橙
E: Ferulic acid	0.33	赤
F: Syringic acid	0.5	赤
G: Gallic acid	0.5	黄
H: Caffeic acid		
I: Unknown	0.62	紫
J: 3,4-dihydroxy-propionic acid	0.52	黄
K: Protocatechuic acid	0.86	褐
L: P-hydroxy-phenylacetic acid	0.64	黄

第2表 フェノール性化合物とフェノールカルボン酸のRf値と呈色(m-クレゾール：酢酸：H₂O=50：2：48)展開, FeCl₃発色

	Rf値	呈色
1: Benzoic acid	0.93	一
2: Catechol	0.74	黒
3: Cinnamic acid	0.92	黄
4: Coumaric acid	0.82	橙
5: Gallic acid	0.08	灰
6: m-Hydroxybenzoic acid	0.72	淡黄
7: p-Hydroxybenzoic acid	0.72	黄
8: Orcinol	0.75	灰
9: phloroglucinol carboxylic acid	0.06	灰
10: protocatechuic acid	0.35	黄淡
11: pyrogallol	0.38	赤褐
12: Hydroquinone	0.69	灰
13: Resorcinol	0.63	灰
14: B-Resorcylic acid	0.54	紫
15: Salicylic acid	0.81	紫
16: Vanillic acid	0.81	黄褐
17: phloroglucinol	0.16	灰

外間¹⁾が20% KCl を展開剤として用いてジアゾ試薬を吹きつけて得た標品の Rf 値および呈色(第1表)や柴田²⁾のm-クレゾール系展開剤, FeCl₃発色剤によるフェノール類のRf値および呈色(第2表)を本実験で得られたペーパークロマトグラフィーの結果と比較検討した。第2表の Phloroglucinol carboxylic acid の Rf 値および呈色と一致するスポットがクレゾール系溶媒を展開剤とし FeCl₃ 発色剤を吹きつけて検出されたが二次元法では消失した。第1表のBおよびDに示されている Rf 値においてはいくらかの相違があるが呈色が一致する2つのスポットが二次元法クロマトグラム(20% KCl)において検出された。

したがって第2図CにおいてRf値0.32のスポットは p-cumaric acid また Rf 値0.53のスポットは Vanillic acid か、あるいはそれらの類似化合物であろうと推察される。これらの2つのスポットについてはさらに追求しなければならない。他のスポットについては第1表、第2表中に示されているフェノール性化合物の Rf 値と呈色に相当するものは検出されなかった。20% KClクロマトグラムにおいて二次元展開の場合が一次元展開より Rf 値が無視できない程(約0.1)大きくなっているがそのことは二次元法が一次元法よりも共存物質の影響が小さいことに起因していると思う。

Takei は甘蔗糖蜜中から Syringic acid を分離しているが本実験においては Syringic acid に相当するスポットは検出されなかった。

Ⅳ 要 約

- (1) 甘蔗梢頭中からフェノール性化合物およびフェノールカルボン酸を分離したがフェノール性化合物量は極めて少なかった。
- (2) 第1 図中のフラクション(b)をフェノールカルボン酸のペーパークロマトグラフィーの試料とした。
- (3) フラクション(b)のペーパークロマトグラフィーにおいては20%KClおよび m-クレゾール：酢酸：H₂O (50：2：49, 上層) を展開剤, ジアゾ試薬および FeCl₃ 1%メタノール溶液を発色試薬として吹きつけた。
- (4) フラクション(b)のペーパークロマトグラフィーで二次元法展開により5つのスポットが検出された。
- (5) その5スポットのうち p-Cumaric acid と Uanilic acid あるいはそれらの類似物質であろうと考えられる

2スポットが検出されたがさらに追求しなければならない。

引 用 文 献

- 1) 外間宏一 1964, ハエドクソウ根中のフェノールカルボン酸について, 琉球大学農政工学部学術報告(11) : 143
- 2) 柴田村治 1959, ペーパークロマトグラフ法の実際 : 53, 102
- 3) 鍛塚昭三 1962 稲ポリフェノール類の化学的研究, 九州大学農薬化学研究室報告 : 1, 16
- 4) Yoshihiro Senba and Mitsuo Koshika 1964. Detection of phenolic compounds by chromatography in Beet Sugar molasses, Agr. Biol. Chem. 27(5) : 340,