

## 北海道産ウスネア属地衣類の成分に関する研究(第1報) : 水溶性成分について

その他(別言語等)のタイトル	Studies on Components of Usneaceae in Hokkaido (1) : On Components Soluble in Water
著者	佐藤 久次
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	1
号	5
ページ	613-618
発行年	1954-12-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3029">http://hdl.handle.net/10258/3029</a>

# 北海道産ウスネア属地衣類の 成分に関する研究 (第1報)

水溶性成分について

佐藤久次

Studies on Components of Usneaceae in Hokkaido I  
On Components Soluble in Water,

Hisatsugu Sato

## Abstract

Chemical components were studied on several species of lichens belonging to Usneaceae found in Hokkaido. A polysaccharide soluble in hot water was isolated from all of the lichens, and proved to be lichenin. Lichenin a hemicellulose, had been found widely in many lichens, and known as a reserve and a skeletal carbohydrate. Like the majority of polysaccharide, lichenin on hydrolysis with dilute mineral acid gave equivalent amounts of glucose, which yielded glucosazone.

Inorganic components in the lichens were also elucidated by chemical analysis of their ashes. As the result of analysis of ashes from purified lichenin, it was concluded that almost all Aluminium components might be accompanied with lichenin, and hardly be separated from the latter.

地衣類の成分に関してはZopf<sup>1</sup>, Hesse<sup>2</sup>以来多数の研究があり, 特に我国に於ては, 朝比奈泰彦博士及其の協力者が, 広汎な研究を発表し<sup>3</sup>, 且つ在来の研究結果を整理し<sup>4</sup>, 地衣成分の化学に劃期的な進歩をもたらした。著者は北海道に産出するウスネア属の地衣数種について, その化学成分を研究した。本報に於ては, その水溶性成分たる炭水化物及無機成分について報告する。

著者の得た試料は通常サルオガセ(松蘿)と称せられるもので, 主として北海道の森林の,

1 Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, pharmakologischer und technischer Beziehung, 1907 Jena.

2 Die Flechtenstoffe (Abderhalden's Biochem. Handlexikon, VII (1912)

3 朝比奈泰彦及協力者: 報文集, 化学の部 (1934)

4 朝比奈泰彦: Zopf, Hesse以後の地衣化学の進歩, 日化, 55 No. 7 附録, 13 (1934)

Y. Asahina: Acta Phytochimica, 8, 33 (1934)

Y. Asahina: ibid. 8, 47 (1934)

朝比奈泰彦: 最近の地衣成分研究成績, 日化, 61, 611 (1940)

トド松及びエゾ松に寄生し、年間淡緑色を帯び、細長い糸状となつて懸垂して頗る美観を呈しているが、乱雑に塊まつて密生している場合もある。北海道に於てはその分布極めて広く、中南部では概ね高地に存在するが、北部に於ては平地の森林中にも繁殖している。著者は試料を札幌附近に於ては、手稲山、砥石山、空沼嶽、無意根山等に於て採取し、その他旭川附近及釧路国標茶附近からも得た。此等の産地の異なる試料を外観より注意して分別の上、朝比奈泰彦博士の鑑定により、次の三種に同定した。

No. 1. *Usnea diffracta* Wain.

No. 2. *Usnea longissima* Ach.

No. 3. *Usnea longissima* Ach. var. *yesoensis*. Y. Asahina.

No. 1 の地衣は北海道に最も広く分布し、本州においても高山に多く存在する地衣の一つである。細長い幹を中心として多数の枝状の分岐を有するものである。古く和名をエゾサルオガセと云い、朝比奈氏等<sup>5</sup>がミヤマサルオガセと称したのも、本種である。本種の和名については、佐藤正己氏<sup>6</sup>が論考して、ヨコワサルオガセの名称を提唱した。

No. 2 の地衣は No. 1 と異り、殆んど大なる分岐を見ず、一本の細長い糸状の全体に亘つて細い鬚状のものが、密生している。札幌附近に於ては、相当高所には本種のみを発見することができるが、中間の高さでは、No. 1 と混在し、平地では殆んど採集することができない。

No. 3 の地衣は外観上 No. 2 と区別することはできない。しかし No. 2 はアルカリで著色しないが、本種はアルカリの作用で、初め黄色、次第に赤色に呈色するものである。札幌附近の相当の高所や釧路根室及北見地区では平地に於ても採集されるものである。

ウスネア属地衣の水溶性成分から、ヘミセルローズたるリヘニン<sup>7</sup>を最初に分離したのは Karrer<sup>7</sup>である。しかしリヘニンそのものは古くから、イスタン島苔 (*Cetraria islandica*) 中から分離せられ、その他多くの他の地衣中からも抽出研究され、地衣類の体構成物質並びに貯蔵物質として知られたものである。その分子式や構造式についても、多数の研究や論議<sup>8</sup>があるが、他の高分子炭水化物と同様未だ確定されたとはいえない。Hess<sup>9</sup>が完全メチル化による末端基定量法に従つて、リヘニンに仮定した構造式は次の如くであるが、その後は未だリヘ

5 朝比奈, 藤川: 薬学雑誌, 52, 206 (1932)

6 佐藤正己: 植物学雑誌, 10, 749 (1934)

7 Karrer: *Helv. Chim. Acta*, 7, 159, (1924)

8 Karrer: *Polymere Kohlenhydrate*, Leipzig (1925)

Hess, Schullze: *Ann. d. Chem.* 448, 116 (1926)

Bergmann, Knehe: *Ann. d. Chem.* 448, 76 (1926)

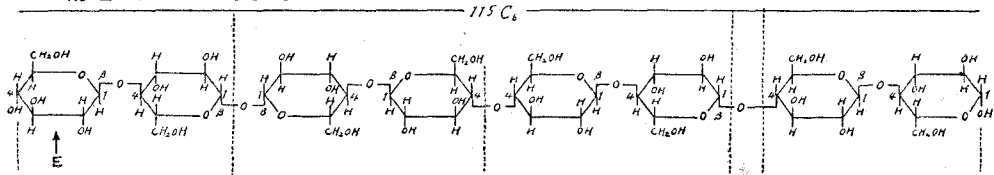
Pringsheim, Rontala: *Ann. d. Chem.* 450, 255 (1926)

Begmann, Knehe: *Ann. d. Chem.* 452, 151 (1927)

Hess, Friese: *Ann. d. Chem.* 455, 180 (1927)

9 Hess, Lauridsen: *Ber.* 73, 118 (1940)

=ンの構造に関する研究は発表されていない。



Konstitutionsschema Für Lichenin; E = Endgruppe.

著者は前記の地衣原料から、温時水で抽出した。抽出液は極めて粘稠で濾過困難であつた。僅かに還元反応並びにヨード反応を呈するのみである。溶液を濃縮後、凍結法で母液と分離しアルコール及びエーテルで脱水精製すれば、僅かに灰色を帯びた白色粉末が得られた。この物質は加水分解によつて還元糖を生成し、又グルコサゾーンを与えるから、その構成単位はグルコースに疑いなく、地衣に特有な炭化水素であるリヘニンであると思われる。

本品を充分精製した後灰化すれば、平均して1.32%の灰分を残す。その成分は SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 及び MnO 等である。

原地衣、抽出物並びに抽出残渣の灰分の分析値を比較すると、SiO<sub>2</sub> 及び Al はその大部分が抽出物中に移行することがわかる。又原地衣中に於ける無機成分中、Al 及び SiO<sub>2</sub> の含有量は夏期と冬期を比較しても、余り変動のないことがわかる。Hess<sup>10</sup> はイランド苔より得たりヘニン中の灰分は 約 1% で、それは稀塩酸で処理すれば完全に除去されると述べているが、Pringsheim<sup>11</sup> 等は Al と SiO<sub>2</sub> は除去困難であるとしている。著者の場合は 2N の塩酸で処理した後の灰分中には、Ca は殆んど完全に除去されていたが、尙 Al の反応を呈し、この処理で除去される Al は、リヘニンの加水分解によつて遊離される部分のみであると思われる。即ち Al の大部分と SiO<sub>2</sub> の一部は、リヘニン自身と結合しているものと考えられる外はない。しかしその説明は目下の処困難である。

植物成分中における Al の存在及びその植物生理学的意義等については、古く Stoklassa<sup>12</sup> の極めて広汎な研究があり、その後も多数の研究者が論議しているが、水藻類を除いては比較的 Al の含有量は少いようである。そして Al は植物の生育に対しては一般に有害であつて、土壤酸性化による害も、Al の溶解によつて土壤中 Al イオンの濃度が高まることが一つの原因であるとしている人もある。但し極めて稀薄な場合は Al も刺激的作用をして植物の發育を促すという。本地衣の如き寄生植物中に於ける Al の存在については、その吸収経路、植物生理学的意義等に興味深いものがあるが、著者は専門外であつて、これについて深く考察を加えることができない。

10 Hess, Lauridsen : *ibid.* (1940)

11 Pringsheim, Knehe : *ibid.* (1926)

12 Stoklassa ; *Biochem.* 2. 88, 292 (1918)

## 実験の部

リヘニンの抽出並びに精製

(A) No.1 の淡緑色の乾燥試料300gを水洗して泥砂を除き、乾燥後細截し、容量 10l の錫で内張した銅製抽出槽に仕込み、5l の蒸溜水を加えて一夜放置後、3時間軽く煮沸する。生じた灰緑色の液を、熱時麻布を用いて吸引濾過し、更にこれを蒸発濃縮して、表面に薄皮を生ずる時加熱を止めて放冷する。液は酸性を呈し、ヨード液を加えると僅かに青色を呈し、フェーリング液を還元する。液を更に冷却凍結させた後徐々に融解させると、リヘニンと水とが分離し易くなるから、この時麻布を用い吸引濾過する。濾液中にヨード反応及還元反応の認められなくなる迄、冷水で充分洗滌する。麻布に包み充分絞つて水を切り、96%エチルアルコール中に浸漬する。1時間後充分攪拌して後濾過する処理を二回反覆し、濾過し、アルコールを充分除去した後直ちにエーテルを加えて攪拌濾過する。真空デシケーター中で乾燥すれば容易に粉碎される。収量 約 130g。分析用には更に水に溶解、凍結、アルコール、エーテル処理を反覆して精製する。本品は僅に灰味を帯びた白色の軽い無定形固体である。加熱すれば260°C付近で褐色となる。熱水には容易にとけるが、冷水には徐々にとける。水溶液は中性である。5%溶液は既に著しく膠状を呈する。ヨード反応も還元反応もない。水で湿つたものを乾燥させると、灰色の塊状の角質物になり、強い膠着性を有する。

(B) 試料を2%炭酸ソーダ溶液の約10倍量に浸漬し、12時間放置し、傾瀉して液を分離し更に新に同様に処理すること2回、最後に冷水で洗つてアルカリを除いた地衣を、(A)と同様に処理した。

(C) 試料を水洗乾燥後、先づ朝比奈式抽出器<sup>13</sup>を用いてエーテルで浸出、更にアセトンで同様に処理し、乾燥した地衣を原料として、(A)と同様に処理してリヘニンを抽出精製した。

## リヘニンの性状

リヘニンの加水分解：— 精製試料20gを500ccフラスコに採り、これに0.1N硫酸200ccを加え、加温して糊化する。次いで還流冷却器を附して湯浴上に移し、24時間熱して加水分解したる後、濾液をメスフラスコにとり、250ccとした。本液は銀鏡反応、フェーリング氏液の還元を行う。

本液を2.15dmの観測管にとり、15°Cにおいて旋光度を測定すると+7.7°を示した。本液中の固形物量は100cc中7.2gであつたから

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+7.7^\circ}{2.15 \times 0.072} = +49.6^\circ$$

13 朝比奈：薬学雑誌，46，531 (1926)  
化学実験学，II，11，100 (1940)

本液20ccをとり、フェエルドヒドラジン塩酸塩2g及結晶醋酸ソーダ3gを加え、湯浴上に1.5時間加熱する。冷後抽出した黄色結晶を濾過水洗後エチルアルコールから再結晶する。融点207-8°C, 標品のグルコサゾンと混融しても融点降下を認めない。

第1表 ウスネア属地衣類の灰分の分析  
(乾燥原料に対する%)

試料記号	No. 1-2	No. 1-2	No. 2-2	No. 2-3	No. 3-1
採集場所	無意根山	無意根山	無意根山	空沼嶽	空沼嶽
	中腹	中腹	高所	中腹	高所
採集季節	夏	冬	冬	夏	冬
灰分	2.652	1.796	2.070	2.659	1.831
SiO <sub>2</sub>	0.141	0.118	0.228	0.168	0.071
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.103	0.069	0.108	0.156	0.058
SO <sub>3</sub>	0.046	0.077	0.058	0.123	0.071
CaO	1.158	0.693	0.742	0.405	0.703
MgO	0.462	0.151	0.208	0.213	0.226
MnO	0.021	0.019	0.022	0.042	0.017
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.073	0.073	0.079	0.095	0.091
K及Na	0.597	0.314	0.450	—	0.569

本液20ccをとり、ベルトラ

ン法によつて還元糖を定量した。0.1N-KMnO<sub>4</sub>溶液の消費量は4.58ccであつた。0.1N-KMnO<sub>4</sub>溶液の1ccは6.357mgのCuに相当するから、本液20ccは29.11mgのCuに相当し、従つて14.4mgの葡萄糖に相当する。故に原液中に存在する還元糖の量は

$$\frac{0.0144 \times 100 \times 250}{20} = 18g$$

即ち原試料に対し約90%の還元糖が生成した。

第2表

No. 2-3の試料につき原地衣抽出物及抽出残渣中の灰分の比較 (乾物質に対する%)

	厚地衣	抽出物	抽出残渣
灰分	2.659	1.320	1.586
SiO <sub>2</sub>	0.167	0.589	0.066
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.156	—	0.037
SO <sub>3</sub>	0.123	—	0.040
CaO	0.405	0.405	1.117
MgO	0.213	—	0.194
MnO	0.042	0.035	0.042
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.095	0.159	0.082

原地衣及び抽出物の灰化及びその分析

試料を秤量して白金皿中で少量づつ注意して灰化し、その量が少量となるに及んで白金ルツボで灰化する。灰の色の不十分な場合は少量の硝酸を添加して灼熱して白色の灰分を得た。灰の分析は通常の無機分析法によつたが、Alだけはオキシ(8-オキシキノリン)を用い、最初重量法によつて定量し、更にこれを塩酸に溶解して容量法によつて滴定した。分析結果は第1表及第2表に示す通りである。

リヘニンの透析

リヘニン30gを1lの温水に溶解し、これを上質のセロファン紙及びコロジオン液から製作した透析膜中に入れ、5lの蒸溜水中に浸して温度を約10°Cに保ちつつ透析した。約3時間毎

に蒸留水を更新し、8回交換した。外側の水約40lを全部集めて、約20ccになるまで蒸発濃縮し、アルミノン（オーリントリカルボン酸）を用いてAlイオンを検出したが、僅に赤色の反応を見るだけであつた。更に蓚酸アンモンを用いてCaイオンを検出した所、顕著な沈澱を生じた膜内の溶液は還元反応がなく、これを蒸発乾涸して後灰化した。

透析膜内の固形物	10.150g
灰	分 0.0466g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0152g

#### リヘニンの塩酸処理

リヘニン10gを500ccの2N塩酸に冷時溶解し、上記の如く透析を行つた。透析膜内の溶液は著しい還元反応を示し、これを蒸発乾涸灰化し、灰分を6N塩酸で抽出し、Alイオンをアルミノンで検出すると著明な反応が現われる。蓚酸アンモニウムでCaイオンを検出すると僅に白濁するのみであつた。又外液も相当なアルミノン反応を示した。

### 総 括

北海道に産出するウスネア屬地衣類数種について、水溶性成分を調べ、炭水化物としてリヘニンを確認した。又地衣並にリヘニンの無機成分を分析してAlが特にリヘニン中に移行し、容易に分離し難いことを見出した。又Al及びSiO<sub>2</sub>は季節によつても他の無機成分に比し含有率に変動が少いことを知ることができた。

本研究に使用した地衣類の鑑定には元北大予科教授鈴木限三氏に多大の援助をうけ、同氏の厚意により朝比奈博士の同定を仰ぐことを得た。又灰分の分析には小松三郎氏の協力を得た。併せて厚く感謝の意を表する次第である。

本研究は著者が北海道大学在職中にその大部分を行つたものである。

(昭和29年6月15日受付)