



海藻類の完全利用に関する研究(第3報) :
褐藻類中のマンユニットに関する研究(その1) :
風乾ちがいそおよびまこんぶからマンユニットを主
要構成因子とする新物質の分離

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 森田, 睦夫, 佐藤, 久次 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3005

海藻類の完全利用に關する研究 (第 3 報)

褐藻類中のマンニツトに關する研究 (その 1)

風乾ちがいそおよびまこんぶからマンニツトを主要
構成因子とする新物質の分離

森田睦夫 佐藤久次

On the Perfect Utilization of Sea-weeds. III.

A Study on the Mannitol in Sea-weeds (*Phaeophyceae*) (I)

Separation of a new substance mainly composed of mannitol from in
drying *Alaria crassifolia* Kjellman and *Laminaria japonica* Areschoug

Mutsuo Morita and Hisatsugu Sato

Abstract

We have separated a new substance mainly composed of mannitol from air drying *Alaria crassifolia* Kjellman and *L. japonica* Areschoug. Then, we concluded that it is a molecular compound constructed with mannitol and other unknown matters by the fact that which easily releases mannitol when recrystallize from aq. methanol by ordinary manner. Still more, we devised the special method for its recrystallization, and deduced a tentative explanation for the mechanism of this case. Lastly, we gave some technological meanings of the new substance on utilization of sea-weeds.

I. 緒 言

マンニツトが褐藻類中に存在する事實は古く 1884 年に Stenhouse⁽¹⁾ により認められた。その後、Tollens & Muther⁽²⁾ Kylin,⁽³⁾ および Nelson & Cretcher⁽⁴⁾ 等が廣範圍に亘る

(1) Stenhouse: Ann., 51 349 (1884)

(2) Tollens & Muther: Ber., 37 301

(3) Kylin: Z. Physiol. Chem., 83 174; 94 351; 101 237

(4) Nelson & Cretcher; J. Amer. Chem. Soc., 51 (1917)

褐藻類につきその存在を証明している。これらの研究では勿論褐藻類中よりマンニツト単体を分離しているのである。また Stenhouse⁽¹⁾⁽⁵⁾ によれば褐藻を風乾するとき藻体表面を被う白色粉末は大部分がマンニツトであり、この事も事實として広く承認されている。

著者らは褐藻類をマンニツト資源として利用するにあたり、まず最も合理的抽出溶剤の研究に着手したのであるが、たまたま褐藻の含水メタノール抽出物中よりはマンニツト単体を得られずしてマンニツトを一構成因子とする白色微針状結晶 (m.p. 151°C) を分離した。

さらに著者らは上の褐藻抽出物の他に風乾褐藻の表面に折出せる白色粉末を集めこのものにつき抽出を行つた所やはり同様にマンニツト単体に代つて m.p. 151°C の白色微針状結晶を分離し上と同一物質であることを確認した。

さらに興味ある事實は本結晶を無水あるいは含水メタノールより常法に従つて再結晶するときには常に純粹なるマンニツト単体を得るのみで決して原結晶を與えず、ふたたび m.p. 151°C の結晶を得るためには特殊な再結晶法をとらなければならないことである。この事實は本結晶がマンニツトをその一構成因子として含有することを証明するものであるとともに、本結晶の構成がマンニツトと他の一種あるいはそれ以上の特定物質とが緩く結合した、いわば分子化合物的なものであることを推測せしめるものである。

II. 實 験

【試料】. 試料として使用した褐藻は昭和 25 年 5 月本輪西陣屋海岸において採集せるちがいそ (*Alaria crassifolia Kjellman*) およびまこんぶ (*Laminaria japonica Areschoug*) を風乾せるものである。

【ちがいそ、およびまこんぶ抽出物の調製】 風乾ちがいそをさらに 105~110°C において 4 時間乾燥し粉碎せるもの 1.5 kg をとり 70% 含水メタノール 2 kg とともに 8 時間煮沸抽出する。終れば温時に抽出メタノールを他器に移し、残渣の試料にはさらに 2 kg の 70% 含水メタノールを加えふたたび 6 時間抽出する。抽出メタノールは兩回のを合しメタノールを溜去する。メタノールの溜出が終れば蒸溜フラスコ中の残液を分液漏斗にとり始め石油エーテル、次にエーテルを加えて振り脂肪、色素等を除く。かくして得られた淡褐色透明な水溶液を濃縮する。濃縮が進むとともに液の褐色度は増し、同時に著しく粘調となる。激しく捏和しながら濃縮を続け、ついに褐色糊状物となつたとき濃縮をやめ冷却して無水メタノール 200 g を加えさらに充分捏和混合する。しかるときはメタノールが濃褐色に着色するとともに白色粉末状物質が不溶物として折出する。このまま一夜放冷し、白色不溶物質を濾別し、さら

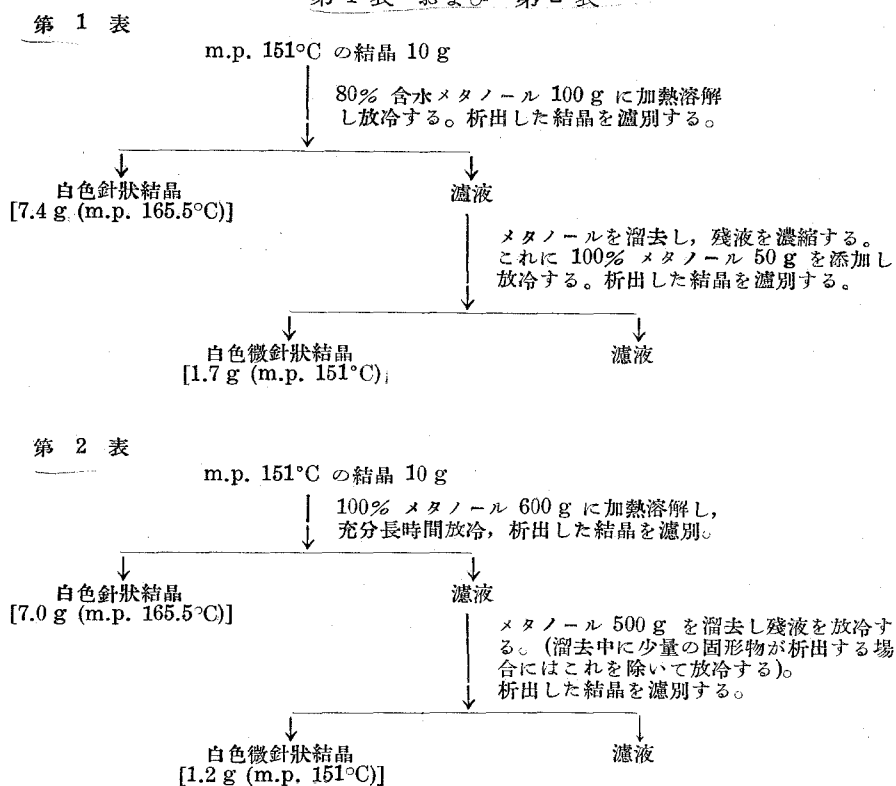
(5) 高橋武夫：増訂海藻工業 (昭 26) 103 頁

に 2~3 回少量の無水メタノールで洗滌してほとんど全く白色となつたとき乾燥し、粉末とする。收量は 216.5 g。風乾まこんぶについても同様操作して白色粉末 446.3 g を得た。

【ちがいそ及びまこんぶ抽出物の再抽出】 上のようにして調製せられたちがいそ抽出物から含水メタノールをもつて再抽出を行う。すなわち抽出物 40 g を 80% 含水メタノール 120 g とともに 2 時間煮沸抽出し濾過する [不溶解残渣 21.6 g]、濾液は水冷しながら放冷すると微針状結晶が析出する (結晶が析出し難い時は硝子棒で器壁を摩擦するとよい) から充分結晶が析出したとき結晶を濾別し少量の 80% 含水メタノールで 2 回洗滌し乾燥する。收量 8.8 g. m.p. 151°C。まこんぶ抽出物については抽出物 40g, 80% 含水メタノール 200 g をもつて同様操作し不溶解残渣 7.3 g, m.p. 151°C の結晶 24.5 g を得た。

【m.p. 151°C の結晶の再結晶】 m.p. 151°C の結晶を水あるいは 70%, 80%, 90%, の各含水メタノールおよび 100% メタノールより常法にしたがつて再結晶するとき、直接えられる結晶は常に m.p. 165.5°C のマンニツトであつて決して原結晶を興えない。しかるに含水および無水メタノールよりの再結晶において、マンニツトが析出した残留母液をそれぞれ第 1 表および第 2 表のように処理するときは常に m.p. 151°C の原結晶を得ることができた。

第 1 表 および 第 2 表



【風乾ちがいその藻体表面に析出せる白色粉末試料の調製】 風乾ちがいその藻体表面に析出した白色粉末を羽毛をもつて拂い落し集めたものを一度温水に溶解して濾過する。濾液は濃縮乾固しさらに $105^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ に 1.5 時間乾燥し粉末とする。

【表面析出の白色粉末試料の再抽出】 40 g の試料を 80% 含水メタノールの同量とともに 2 時間煮沸抽出し濾過する。[不溶解残渣 34.2 g]。濾液は水冷しながら放冷し、充分結晶が析出したとき結晶を濾別し少量の 80% メタノールをもつて 2 回洗滌し乾燥する。收量 2.4 g, m.p. $151\sim 151.5^{\circ}\text{C}$ 。ここに得られぬ結晶を上 [m.p. 151°C の結晶の再結晶] の場合と同様に再結晶すると m.p. 151°C の結晶を得る。

【ちがいそ抽出物およびちがいそ表面析出粉末よりそれぞれ単離せられた m.p. 151°C の結晶の混融】 混融試験にあつては何等 m.p. の降下なく両者が全く同一結晶であることを確認した。

III. 考 察

本実験において単離された m.p. 151°C の結晶は上に示したように再結晶に際してはなほだ興味ある特異な挙動をとるものである。

この點に關しては著者等は定性的に一應次のような假定的見解をもつている。すなわちその第一は m.p. 151°C の結晶の構成はマンニツトと他の一種あるいはそれ以上の不明物質, X, Y, Z, ……との化學量論的な分子化合物であるという假定であり, その第二はマンニツトおよび X, Y, Z, ……の混合熱溶液を冷却する場合, これらの成分が或る一定の比に結合して m.p. 151°C の結晶となり, 析出するためにはマンニツトを除くこれらの成分のうちの何れかについて, 溶存する量比が m.p. 151°C の結晶中における各成分の量比より大きくなければならないという假定である。第一の假定は m.p. 151°C の結晶が常法による再結晶にあつて容易にマンニツトを遊離する事實, あるいはマンニツト単体に比べてメタノールに對する沸點附近の溶解度が約 2 倍程度に大きい事實等から推論されたものであり, 第二の假定は原藻抽出物から再抽出する場合には, 80% 含水メタノールを用いて直接 m.p. 151°C の結晶を得ることができる事實, および m.p. 151°C の結晶の再結晶にあつて原結晶を再現せしめるためにマンニツト析出後の母液に對してとられる特殊な處理である。この二つの事實は前者においては, 原藻抽出物中に m.p. 151°C の結晶における各成分の量比以上に X, Y, Z, ……が存在し, 抽出にあつては, 溶液がこれらの成分について, m.p. 151°C の結晶を析出せしめるべく望ましい量比になるものと考えられ, また後者においては, 第 2 表によるも, 第 3 表によるもいずれの場合においても溶液中の X, Y, Z, ……の量比を m.p. 151°C の結晶中における成分比より大きくするための處理と考えられるからである。

IV. 結 語

上の実験事實は、マンニツト資源として褐藻類を利用する場合、マンニツトの抽出および精製における合理的な抽出溶剤を選択するにあつて、これまで考慮されなかつた重大な事實を提供するものと考えられる。すなわち従來試みられた單にマンニツトそのものに對する溶解度の大きな溶剤の選擇というような考えは改められなければならない。あるいはまた、風乾褐藻類中のマンニツトがはたしてマンニツト単体として存在するものであるか、 $m.p. 151^{\circ}C$ の新物質として存在するものであるかについても植物生理學上再考すべきであらう。

なお III において述べた事柄の當否は $m.p. 151^{\circ}C$ の結晶から X, Y, Z, …, の不明物質をそれぞれ純粹に單離し、ふたたびある條件の下で $m.p. 151^{\circ}C$ の結晶を、これらの成分を含む溶液中から析出せしめ得なければ飽くまでも單なる假説の域を出ないものである。この點に關して著者らは鋭意研究中である。また $m.p. 151^{\circ}C$ の新物質に對して著者らは Man-nix の名を提案したい。本研究の實施にあたり北海道水産試験場長大島博士のご好意をいただいた。こゝに厚く感謝の意を表する。

(昭和 26 年 10 月 13 日受付)