九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

ペーパークロマトグラフ法によるフラボン類の検索

中林, 敏郎
九州大学農学部生物化学教室

https://doi.org/10.15017/21213

出版情報：九州大學農學部學藝雜誌. 13 (1/4), pp.154-158, 1951-11. 九州大學農學部
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

ペーパークロマトグラフ法による フラボン類の検索

中　林　敏　郎

The researches of flavonoid pigments by the method of paper chromatography

Toshiro Nakabayashi

近時発達したペーパークロマトグラフ法は供試試料が少量ですむ事，操作が簡単である事，及び分離能が秀れ，且，微量物質も検出し得る事等の利点より生物体中の成分の検索に極めて有効な手段であるが，先に大島及び私[1]は本法によるフラボン類の系統的分析法を発表し，其後本法による植物中のフラボン類の検索及び分離を試みてゐるが，今回は之迄に得られた結果について報告する．

フラボン類のペーパークロマトグラフ法については他に Wender[2] や刈末，橋本[3] 並びに藤瀬，立田[4] 等の報告があるが，私共はフラボン類の Rf 値とその構造との間に或る関係の存在する事を見出した．即ち展開溶媒として醋酸エチル－醋酸－水（50：2：50 vol %）の混合溶媒の有機層を用ふるとフラボン類の Rf 値はそれに結合する糖の種類によつて支配され，又 n－ブタノール－醋酸－水（4：1：5 vol %）を用ひた場合同一糖を有するフラボン類に於てはその OH 基，OMe 基の数によつて支配される．即ち二次元展開による系統的分析が可能となる．既知のフラボン類の Rf 値を示せば Table 1 の如くなる．

Table 1 より推定される様に，醋酸エチル－醋酸を用ひると Rf 値が 0.00～0.20 附近のものは di- 又は tri-glycoside, 0.30～0.40 では glucoside, 0.60～0.80 では rhamnoside, 0.90～1.00 では遊離の aglycone である事が判る．又 n－ブタノール－醋酸の場合は OH 基の多いものは Rf 値が小さく，OMe 基の存在は Rf 値を大とする．

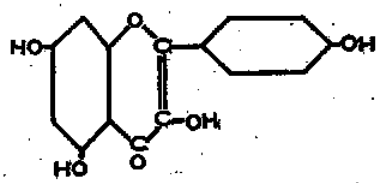
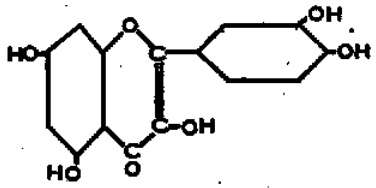
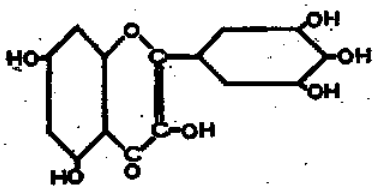
以上の結果より本法によつて得られる不明のフラボン類が如何なるものであるかを推定する事が可能となる．

実　施　法

内容 10～20 cc の共栓の試験管に 70 % メタノールを約 2 cc 入れ，之に採集した植物の葉又は花の数片を入れ数分間温めた後放冷する．

一方，東洋濾紙 No. 4　2 × 40 cm を準備し，その下端より 5 cm の所に供試アルコール抽出液数滴を滴下，乾燥後之を機密なシリンダー中に懸垂し，醋酸エチル－醋酸－水（50：2：50 vol %）の有機層をもつて上昇法により展開する．約 8 時間で出発点より 30 cm 展開した後，濾紙を取り出し乾燥後塩基性醋酸鉛の飽和水溶液を噴霧すれば黄色又は黄赤色のフラボン類の斑点が現像される．出発点よりの斑点の移動距離を展開溶媒の移動

Table 1. R_f value of Flavonoid Pigments.

Substance		R_f value (Et.O.Ac -AcOH)	R_f value (n-BuOH -AcOH)
Kaempferol		……0.99	0.95
Quercetin		……0.97	0.81
Myricetin		……0.96	0.52
Quercitrin (Quercetin-3-rhamnosid)		……0.83	0.93
Myricitrin (Myricetin-3-rhamnosid)		……0.68	0.87
Isoquercitrin (Quercetin-3-glucosid)		……0.41	0.84
Multiflorin (Kaempferol-rhamno-glucosid)		……0.16	0.81
Rutin (Quercetin-3-rhamno-glucosid)		……0.11	0.64
Robinin (Kaemdferol-3-rhamno-rhamno-galactosid)		……0.00	0.50

距離で除した値が Rf 値である．此の際アントチアン類は出発点附近に残溜し，呈色試薬により青色に着色するからフラボン類と容易に区別できる．又，クロロフイルやカロチノイド類は展開先端におしやられており，呈色試薬より発色しないので之も区別する事ができる．

n—ブタノール—醋酸—水（4：1：5 vol %）の場合も同様にして行ふ事ができる．

実際に植物中のフラボン類の検出を行ふ場合には醋酸エチル—醋酸を用ひた方が時間が短く，且，配糖体の如何を知り得るので便利であり，更に精密な分析の為にはn—ブタノール—醋酸を用ふるとよい．

次に，今日迄に行つたフラボン類の検索の結果のうち，興味のあるものについて示せば Table 2 の如くなる．

Table 2. R_f value of flavones in some plants.
(The developing solvent is ethyl acetate, acetic acid, and water (50:2:50 vol %))

採集月	植物和名	部位	科	学名	R_f value
3	ハウレンサウ	葉	蓼科	*Spinacia oleracea*	0.00, 0.11,
6	アカザ	葉	〃	*Chenopodium album* var. *centrorubrum*	0.00, 0.12, 0.58, 0.88,
		茎			0.12,
3	ウメ	白花	薔薇科	*Prunus Mume*	0.03, 0.09, 0.19, 0.47,
3	ヒガンザクラ	花	〃	*P. campanulata*	0.00, 0.08, 0.40,
4	ソメイヨシノ	花	〃	*P. yedoensis*	0.00, 0.10, 0.23,
		葉			0.00, 0.11, 0.23, 0.35, 0.47, 0.65, 0.77, 0.87,
4	ザイフリボク (シデザクラ)	花	〃	*Amelanchier asiatica*	0.00, 0.10, 0.21, 0.43,
4	トキワマンサク	花	〃	*Loropetalum chinense*	0.43, 0.97,
3	アセビ	花	石南科	*Pieris japonica*	0.45, 0.87,
		葉			0.30, 0.78,
6	ネザキ	花	〃	*P. elliptica*	0.00, 0.06, 0.33, 0.60,
		葉			0.26, 0.52, 0.76, 0.86, 0.93,
6	ヤマツツジ	葉	〃	*Rhododendron indicum* var. *kaempferi*	0.11, 0.19, 0.27, 0.84,
3	シキミ	花	木蘭科	*Illicium anisatum*	0.01, 0.10, 0.95,
4	モクレン	花	〃	*Magnolia liliflora*	0.04, 0.10,
6	タイサンボク	花	〃	*M. grandiflora*	0.00, 0.18, 0.26,
4	レンゲ	花	豆科	*Astragalus sinicus*	0.00, 0.69,
5	フジ	花	〃	*Kraunhia floribunda*	0.83,
5	ハリエンジュ	花	〃	*Robinia pseudo-Acacia*	0.00,
		葉			0.00, 0.10,
6	オランダゲンゲ (シロツメクサ)	花	〃	*Trifolium repens*	0.00, 0.22, 0.50, 0.78,
4	サルトリイバラ (サンキライ)	花	百合科	*Smilax China*	0.00, 0.20, 0.80,
		葉			0.09, 0.28, 0.47, 0.88,
5	ネギ	花	〃	*Allium fistulosum*	0.96,
5	ハハコグサ	花	菊科	*Gnaphalium multiceps*	0.28, 0.72, 0.95,
6	キクイモ	葉	〃	*Helianthus tuberosus*	0.00, 0.31, 0.89,

(continued on next page)

採集月	植物和名	部位	科	学名	R_f value
5	ヨモギ	葉	〃	*Artemisia vulgaris* var. *indica*	0.00, 0.26, 0.83,
4	シロダモ	葉	樟科	*Litsea glauca*	0.82,
6	ヒルガホ	花	旋花科	*Calystegia sepium* var. *japonica*	0.00, 0.47, 0.75, 0.90,
		葉			0.15, 0.59, 0.82, 0.97,
6	ハマヒルガホ	花	〃	*C. Soldanella*	0.00, 0.07, 0.16, 0.38,
		葉			0.00, 0.07, 0.15, 0.95,
5	イタドリ	葉	蓼科	*Polygonum Reynoutria*	0.10, 0.23, 0.64, 0.80, 0.95,
5	イヌタデ	花	〃	*P. Blumei*	0.72, 0.88, 0.50,
		葉			0.72, 0.88,
6	ソバ	花	〃	*Fagopyrum esculentum*	0.12, 0.85,
		葉			0.18, 0.89,
6	アカナス（トマト）	葉	茄科	*Lycopersicum esculentum*	0.00, 0.11,
6	ヒユ	葉	莧科	*Amarantus mangostanus*	0.00, 0.10, 0.42,
4	オドリコサウ	花	唇形科	*Lamium album* var. *barbatum*	0.00, 0.10, 0.27, 0.58,
		葉			0.08, 0.58,
6	ウツボグサ	花	〃	*Prunella vulgaris*	0.11, 0.92,
6	シソ	葉	〃	*Perilla frutescens* var. *crispa*	0.00, 0.97,
6	ウルシノキ	葉	漆樹科	*Rhus verniciflua*	0.18, 0.46, 0.85.
5	ハゼノキ	花	〃	*R. succcedanea*	0.15, 0.50, 0.93,
		葉			0.12, 0.50, 0.80, 0.98,
5	ヌルデ	葉	〃	*R. semialata* var. *Osbeckii*	0.15, 0.57, 0.94,
6	イチフ	葉	公孫樹科	*Ginkgo biloba*	0.11, 0.19, 0.40, 0.98,
6	ケフチクタウ	花	夾竹桃科	*Nerium odorum*	0.10, 0.28,

Table 2 のうち，シキミの花よりはクエルセチンを，トキワマンサクの花よりは2種のフラボン類の混合物を，レンゲの花よりも2種のフラボンの混合物を夫々結晶状に分離した[5]．又，アセビの樹皮にクエルセチンが，モクレンの花，ソバの全草，トマトの葉，ケフチクタウの葉にルチンが，ハリエンジュの花にロビニンが，葉にアカセチンが，シロツメグサの花にイソクエルチトリンが，ヒルガホの全草にケムフエロールーラムノグルコードが，イタドリの葉，茎にヒペリンが，ハゼノキの葉，材にフイゼチン及びフスチンの存在する事が既に報告[6]されてゐる．

又本法によればナタネ，マツヨヒグサ，ユリ，ヒアシンス，キンポウゲの黄色花，ツバキの赤色花，イトランの白色花にはフラボン類の存在は認められなかつた．

尚，ケムフエロールーラムノグルコシード，ヒペリン，フイゼチン，フスチン，アカセチン等は純品による実験を行つてゐないので此の点に関しては今後の研究に待つべきものであるが，クエルセチン，ルチン，イソクエルチトリン等に関しては純品の R_f 値と植物よりの抽出液より得た R_f 値とよく合致する．故に植物体中のフラボン類の検索として本法は十分用い得られるものと考へられる．猶ブタノールを用ひて二次元展開を行へば更に之を確める事ができる．

本実験を行ふに当り終始御指導を頂いた大島康義教授に深く感謝する次第である．

引 用 文 献

1） 大島，中林，今川：　日本農芸化学会（1951年5月）で発表．
2） S. H. Wender & T. B. Gage：Science 109. 287(1949).
3） 刈未，橋本：　薬学研究　22, 467（1950）.
4） 藤瀬，立田：　日本化学会東北支部常会　1951年2月．
5） 中林：日本農芸化学会西日本支部（1951年7月）で発表．
6） 服部静夫著：「植物色素」及び「植物色素追補」による．

（九州大学農学部生物化学研究室）

Summary

I have separated the flavonoid pigments systematically by the method of two dimensional paper chromatography (Table 1) and some results of the detection of these pigments in plants by this method are cited in Table 2.

(Laboratory of Biochemistry, Faculty of Agriculture, Kyushu University)