

用できる私有財産である。5) 充分なる臨床的承認，あるいは医師への紹介に先立って，新薬の臨床的用途，あるいは既存薬品の新用途に関する情報を素人大衆へ発表することは医師にとっても，素人にとっても好ましくない。6) 販売促進的通報に載せるあらゆる医学的主張は，その発表に先立って医学的検閲を受けねばならない。7) 本協会長の注意を惹いたこれ等原則の如何なる侵犯も彼によってその会社の取締役会に照会さるべきである。”

—昭和34年11月8日—

嶋野 武，水野 瑞夫：毛管分析のバリットによる呈色

Takeshi Shimano, Mizuo Mizuno :Color Detection of Capillary
Chromatograms by Barium Hydroxide.

Powdered drugs were discriminated by means of color detection of capillary chromatograms by barium hydroxide solution, and classified into five types as red-brown-violet type, yellow type, green type, blue type and none color type.

The authors have investigated the cause of the color detection in samples of gallic acid and its derivatives belonging to green type. It has been proved that the coloration was due to two orth OH groups and independent of the COOH group, and the coloring substance was assumed to have the structure of I by means of absorption spectrum, elemental analysis, Ba-determination etc.

粉末生薬の品質検定には主として顕微鏡下の諸要素を述べたのであるが，これのみではまだ充分とは言えぬ憾みがあった。近時この粉末生薬に毛管分析が応用されるようになり簡易な定性，定量法が考案されてきた。筆者は毛管分析像にバリット水を滴下し，その呈色により生薬及び生薬中の贋偽物の判別を行う研究を進めてきた。¹⁾バリット水による反応については，既に Rojahn が²⁾ 歐洲産薬用植物の水浸液に試みて，その生ずる沈澱の色による判別を行っている。³⁾ Gnamm はアルカリ土類がタンニンと沈澱を生じ，諸種の色を呈し空気により酸化，変色することを報じている。⁴⁾ Klein は個々のフラヴォン誘導体を，バリット水に作用させることにより大体識別し得ることを述べ，⁴⁾ Hermann はルチンがアンモニア，アルカリ，アルカリ土類によって深赤色の溶液を作り，空气中で酸素をとり褐変することを顕微化学的証明法として用いることを説き，⁴⁾ Molisch はスクテラリンが少量のバリット水で忽ち銹赤色となり，空气中で直ちに暗緑色になることを証明法にとりあげている。筆者は⁵⁾ Table I に示す如く多数の粉末生薬について得られた毛管像に，バリット水を作用させたが，呈色は赤褐紫，黄色系統のものが多く，それについて緑色系統で，青色系統及び呈色をしないものは甚だ少なかった。赤褐紫系統のものうち，殊にアントラキノン誘導体を含むものは，アルカリを作用させた場合と殆ど同様であるが，色調を異にするものが多く，大黃中，ラボンチクム根，和大黃，土大黃では青色調が現われる。黄色系統のもので，⁶⁾ フラヴォン誘導体を含むものには，刈米，橋本両氏が⁶⁾ フラヴォン誘導体のペーパークロマトグラムに呈色

- 1) 木村康一，嶋野武：近畿薬学会昭和26年1月例会及び昭和26年日本薬学会年会報告
- 1) C. A. Rojahn: "Beiträge zur Pharmazeutischen Analyse."
- 3) Wiesner: "Rohstoffen der Pflanzenreihes" 2 Aufl. Vol I. 816
- 4) Molisch: "Mikrochemie der Pflanzen" 3 Aufl. 225-227
- 5) 嶋野武：医薬品試験法の総合研究 第1集，54 (昭25).
- 6) 刈米達夫，橋本庸平：薬誌71, 433 (1951).

試薬として用いられた酢酸アルミニウム液を試み、バリット水によるものと大体平行の結果を得たが、バリット水の方が濃厚な呈色をするものがあつた、青色系統はガロイルタンニンの存在を示すもの⁴⁾のようであり、緑色系統はガロイルタンニンの呈色が混ざる場合が多いように見られる。この呈色は Gnamm の報告⁴⁾と一致する。筆者はバリット水による呈色理由を求めるために、酢酸バリウム、硝酸バリウム、塩化バリウムの夫々1%水溶液をバリット水に変えて使用し結果を観察したが、これらはバリット水のように呈色しない。酢酸バリウム水溶液では反応を示さないものが多く、陽性の場合も僅かに呈するのみであるが、酢酸バリウム液を滴下した後直ちにアルカリ液を加えると、バリット水を直接与えた場合と同様に沈澱型の呈色を示し、アルカリ液単独の場合の呈色とは勿論異なっている (Table II, III)⁷⁾、更に酢酸ナトリウム水溶液を滴下した場合及び塩酸又は酢酸水溶液を滴下した場合は呈色しないが、これにバリット水を加えて行くと色が現われ、バリット水による呈色は酸性にすると消失する。従つてバリット水による呈色はアルカリ領域における Ba^{++} の反応であると推測できる。数種のタンニン含有生薬については、毛管分析原液と同濃度の水浸液を作り、バリット水を加えて見ると、毛管像と同様の色調を持つ沈澱を生ずる (Table II, 備考欄)更に数種のフラボン誘導体、フェノール類の呈色を検すると OH の位置及び数による差異が認められる (Table IV)⁸⁾。二価フェノール類のピロカテコールの像は $\psi\beta$ 型であり、バリット水では灰青緑色、水酸化ナトリウム試液では淡緑青色を呈するが酢酸バリウム試液では呈色しない、グアヤコールは α 型で変化なく、ワニリンは $\psi\beta$ 型を示すが、やはり顕著な反応はない、レゾルシンは $\psi\beta$ 型を示し、橙赤色で他の何れとも異なり、濾過紫外線で見ると強い青白色の螢光を放つのを認める、水酸化ナトリウム試液では淡橙紫色であり、酢酸バリウム試液では呈色しない。オルチンは $\psi\beta$ 型を示し、バリット水では淡バラ色、水酸化ナトリウム試液では淡褐色を示すがあまり顕著ではなく、ハイドロキノンは $\psi\beta$ 型であるが、バリット水で緑黄色を呈し、直ちに緑色となり、著しく異つた呈色である。しかも水酸化ナトリウムでは淡桃色を呈するに過ぎず、又酢酸バリウム試液では変化はない。多価フェノールはアルカリ性において酸化を受ける訳であるが、バリット水により緑色を呈することは、別段の反応を予想せねばならない。塩化第二鉄試液では初め淡緑褐色を呈するが直ちに消失し、試験管内におけると同様の挙動を示している。三価フェノールのピロガロールは $\psi\beta$ 型でバリット水で紫褐色、水酸化ナトリウム試液で紅紫色から褐色に変ずるが、酢酸バリウムでは変化がない。フロログルシンは $\psi\beta$ 型で、バリット水で淡黄褐色であるが、濾過紫外線によって鮮明な青白色の螢光を放つ。この螢光はレゾルシンの場合と同様であつて、メタ位に関する一つの特徴をなすものと見られる。水酸化ナトリウム試液では初め無色であるが、後淡褐色となり、酢酸バリウム試液では呈色しない。カルボキシル基を有するプロトカテキ酸は A 型で、バリット水では深緑青色を呈し、その儘変色しない。ハイドロキノンを及びピロカテコールと同様な呈色を示すことは、それらと何等かの連関を期待し得るが、水酸化ナトリウム試液により初め無色であるが後に淡緑色を呈する点で、ピロカテコールと近い関係を有するものと認められる。没食子酸においては、像形が一層複雑化し $\psi\beta$ の外に β 、 γ の像も生ずる。バリット水で $\psi\beta$ は暗紫色から緑褐色に変わり、緑色系としての著しい呈色を示さないが、 β 、 γ で灰紫色から直ちに深青緑色に変ずる。しかしこの緑色はプロトカテキ酸の場合と異り後に褐色に変ずる。水酸化ナトリウム試液では $\psi\beta$ は紫色から緑青色、 β 、 γ は淡紫色から緑黄色を示す。酢酸バリウム試液では β 、 γ が淡赤紫色であるに止る。サリチル酸及びアスピリンでは β 型をなし、前者は淡バラ色、後者は黄色であつて試液に対し著しい反応を現していないのは $-COOH$ 基の存在で

7) 嶋野武：植物成分の微量化学的研究報告，第1集，32 (昭26)。

8) 嶋野武：植物成分の微量化学的研究報告2集，21 (昭27)。

は、隣の OH 基があっても変化しないことを示すもので、プロトカテキェ酸がピロカテコールに近い反応を示すことから知る。次に没食子酸を含むと見られる生葉の没食子、五倍子、ウワウルシ、コケモモ及びそれと対比のために局方タンニン酸、マンサクタンニン及びアセンヤクについて、それぞれ毛管像を作成するとともに、ウワウルシ、コケモモについては水浸液、ゼラチン処理液及び処理物質を EtOH 抽出した液の毛管像について試液による呈色を検した。アセンヤクの呈色は五倍子等とは全く相違しているがこれは当然であろう。マンサクタンニンがタンニン酸と同様の反応を示すことは、吉田⁹⁾が既にマンサクタンニンの分離を試みた結果よりうなずける。ウワウルシ及びコケモモについては、ウワウルシにおけるバリット水の呈色は緑色であり、これは水浸液から得た毛管像では更に明瞭であつて、前者は青色を帯び、後者は黄色のみとなる、水浸液にゼラチン液を加えて得た沈澱のアルコール抽出したものの像はウワウルシでは青色を呈する部分と黄緑色を呈する部分とが β -帯において明瞭に分れていて、恐らく 2 種類の物質を共存するものであることがうかがわれる。黄緑色を呈する方がタンニン酸である。コケモモにおいては各部共に黄色のみであるから単一物質からなことが想像され、恐らくアセンヤクの呈色と照合してカテキン系タンニンと思われる。沈澱物の 60% アルコール抽出像もほとんどアルコールの場合と同じであるが淡色である。ゼラチン処理残液の毛管像に対するバリット水の呈色から明らかに沈澱物とは異種のものと思われる。何れの場合も没食子酸に認められたような呈色は明に指摘することが出来なかった。

没食子酸の毛管像にバリットを作用させると β 及び γ -帯が緑青色に呈色することは Ba^{++} と没食子酸との間において、錯塩が形成される為ではないかと考えられる。柴田氏等¹⁰⁾に従い吸収スペクトルを利用して錯塩形成の有無を検した。¹¹⁾没食子酸の金属錯塩の研究は高木、長瀬両氏¹²⁾による Bi 錯塩の研究を見るのみである。毛管像において $Ba(OAc)_2$, $Ba(NO_3)_2$ 等はアルカリ性にして始めて呈色をすることは先に記した。 $Ba(OH)_2$ と没食子酸の各々 1/5000 mol 溶液について、測定する時 1 mol : 1 mol の割合の混合液において最大吸収 (波端長 5200 \AA)¹¹⁾を示し錯塩形成がうかがえる。(Fig. I の a) 次に $Ba(NO_3)_2$, $Ba(AcO)_2$ につき同様操作して検すると錯塩生成を証明すべき曲線が得られなかった (Fig. I の b, c)。液性を微にアルカリ性とする時は 30 秒後にピンク色、30 分後には深緑青色となった。最大吸収はピンク色の時はなく (Fig. I-d) 緑青色に呈色する時は 3370 \AA に最大吸収を示し (Fig. II-e, f) たが、 $Ba(OH)_2$ との 1 mol : 1 mol でなく 2 mol : 1 mol で錯塩が形成されている。この錯塩は不安定で 24 時間後で消失する (Fig. I-g) 没食子酸を常法によりメチル化したものと $Ba(OH)_2$ とで錯塩生成を検するに 3800 \AA で最大吸収を示し錯塩が形成されることを知る (Fig. I-h) ピロガロールについても同様の結果が得られた (Fig. I-i) 錯塩生成は $-COOH$ 基に関係なく近接せる $-OH$ 基に起因することを知る。

筆者は更に各種没食子酸誘導体を合成し、 $Ba(OH)_2$ との呈色反応を行い (Table. V) 明らかに $-COOH$ 基は重要な役割を占めていないことと緑色の呈色には隣接した 2 個の $-OH$ 基が必要であることを確認した。¹³⁾ 没食子酸溶液にバリット水を加えて青緑色溶液を得る。この溶液にエタノールを過剰に加えると黒青色不定形物質が得られる。この組成は $C_7H_4O_5Ba \cdot 3H_2O$ に相当し、融点は 300° 以上、水に僅かに溶ける。水溶液は pH=5.2、アルカリに溶けて黄褐色となり塩酸で赤変する。青緑色の水溶液を塩酸酸性とする時 pH=4.8 から赤変し、ア

9) 吉田 裕: 薬誌, **61**, 431 (1941).

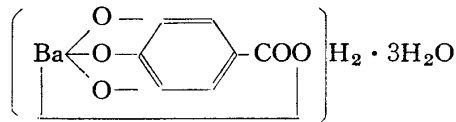
10) 柴田等: 日化, **42**, 483 (1921).

11) 嶋野 武: 植物成分の微量化学的研究, 3 集, 30 (昭28).

12) 高木誠司, 長瀬雄三: 薬誌, **56**, 82 (1936).

13) 嶋野 武: 植物成分の微量化学的研究 第4集, 38 (昭29).

ルカリでは pH=6.2 以上において黄褐色となる。酸に稀硫酸を用いると、直ちに BaSO₄ の白色沈澱を生じ Ba が直接ベンゼン核と結合していないことを示す。水溶液に FeCl₃ を加えると赤変し後褐色を呈するが、FeCl₃ により一度分解されてから遊離した -OH 基が FeCl₃ と反応するもので、次のような構造を有するものであらうと考えられる。



本研究の一部は文部省試験研究費により実施したことを報告し、国立衛生研究所長刈米達夫博士、京都大学教授木村康一博士、本学学長宮道悦男博士の御指導並びに御援助を謝し、また元素分析を担当された武田薬工小林氏に感謝の意を表す。

実験の部

毛管像作像の方法

a) 試料原液の作成：粉末とした生薬 1 g に 10cc の 60% アルコールを加え、水浴上で還流冷却器を付けて 30 分間沸騰を続けさせ、冷後濾別して得た液を原液とする。フラヴォン誘導体及びフェノール類は 0.1% の溶液を原液とする。

b) 作像液の調製：原液 3 cc を径 3 cm、高さ 3 cm の円筒小型のピーカーに入れ 0 番像液とする。以下倍々

Table I Color Tests of Capillary Chromatogram by 1% Barium Hydroxide Solution

赤 紫 色 褐 色 系 統							
生 薬 名	試料種類	呈 色	生 薬 名	試料種類	呈 色		
ア ン ト ラ ヒ ノ ン 類	フ ラ ン グ ラ 皮	教 室	R V	ベ ル ベ リ ン 類	黄 連	藤 沢	(β) l R Br
	カ ス カ ラ サ グ ラ ダ	津 村	R V		黄 連 末 (1)	市 販	(β) l R Br
	錦 紋 大 黄	教 室	R V		黄 連 末 (2)	市 販	(β) l R Br
	土 大 黄	教 室	B V (γ) V		毛 黄 連 末	市 販	(β) l R Br
	和 大 黄	教 室	B V (γ) V		ミ ツ バ オ ウ レ ン	武 田	(β) Br
	虎 杖 根	津 村	V		黄 柏	藤 沢	(β) Br
	チ ン ネ ウ ェ リ ー セ ン ナ 葉	武 田	Br → R V		黄 柏 末 (1)	市 販	(β) l Br
	ア レ キ サ ン ド リ ア セ ン ナ 葉	武 田	Br → R V		黄 柏 末 (2)	市 販	(β) Br
	鼠 李 子	津 村	Br → l R Br		コ ロ ン ボ 根	藤 沢	(β) l R Br
	決 明 子	津 村	l V		小 薬 (常 山?)	教 室	(β) R Br
	望 江 南	教 室	R Br		延 胡 索	津 村	l Br
	ア ロ エ 透 明	津 村	Br				
タ ン ニ ン 類	楊 梅 皮	津 村	d V → Br	サ ポ ニ ン 類	キ ラ ヤ 皮	藤 沢	Br
	楊 梅 皮 末	市 販	(β) G → Y Br		延 命 皮	藤 沢	Br
	地 榆	津 村	(nan β) d Br	皂 莢	津 村	V Br → V R	
	コ ケ モ モ 葉	教 室	R V	ゲ ン チ ア ナ 根 述 末 芥 苳 黄	ゲ ン チ ア ナ 根	教 室	l Br
	オ オ バ コ ケ モ モ 葉	教 室	Br		莪 述	津 村	l Br → non
	檳 榔 子	教 室	d V		良 姜 末	藤 沢	d V → R Br
	ガ ン ビ ー ル	藤 沢	(non β) d Br		唐 黄 芥	市 販	R → Br
ケ プ ラ チ ョ ウ エ キ ス	教 室	Gr V	黄 芥	教 室	R → R Br → d G		

黄 系 統								
生 薬 名		試料種類	呈 色	生 薬 名		試料種類	呈 色	
アルカロイド類	ロート根	教室	lY → GrY	サポニン類	セネガ根	武田	Y	
	ベラドンナ葉	藤沢	Y → YG		遠志	津村	Y	
	ヒヨス葉	藤沢	lBr		カキノハグサ根	教室	lYBr	
	マンダラ葉(str)	採集	Y → lY		皮去り甘草	教室	OY → Y	
	マンダラ葉生	採集	Y → lYBr		皮去り甘草末	市販	BrY → Y	
	マンダラ葉(tatula)	採集	Y → lY		甘草末	市販	Br → lBr	
マンダラ葉生	採集	Y → lYBr	皮付甘草	藤沢	OY → Y			
ヤボランジ葉	武田	YBr → lBr						
精油類	ブツコ葉	武田	Y	タンニン類	柴白	胡花	教室	YBr → lY
	茴香	藤沢	Y → lYBr		桃	津村	YBr	YBr
	茴香末	市販	Y → lYBr		莞	津村	YBr	OY
	芥子	津村	Y → lY		槐	採集	OY	Y → lYBr
	柑皮末	市販	Y		山梔子	津村	(β ₁)Y → lYBr	(β ₂)YG → Br
	陳皮	教室	GY → Y		山扁豆	津村	YBr	Y → lBr
	ナツミカン皮	採集	Y		当	藤沢	Y → lBr	(β)OY → GY → GBr
	橙皮	津村	Br → lYBr		シキタリス葉	藤沢	Y → lBr	Y → lYBr
	山椒	藤沢	(non β)lBr		シキタリス葉	採集	(β)OY → GY → GBr	
	生姜	津村	YBr(β)Br		ミブヨモギ	教室	Y → lYBr	
		津村	lY(γ)RBr					
緑 系 統								
精油類	ハッカ生葉	採集	Y → G → (non β)lBr	タンニン類	ハマメリス葉	武田	G → lBr	
	〃 (1カ月乾後)	採集	(β)lGBr		ウワウルシ葉	藤沢	(β)dG → GBr	
	セイヨウハッカ生葉	採集	OY → G → GBr		ゲンノショウコ	津村	(β ₂)RBr → G → GBr	
	〃 (1カ月乾後)	採集	OY → G → GBr					
	ミドリハッカ生葉	採集	YBr → G → GBr		牛蒡子	津村	Y → lGBr	
	〃 (1カ月乾後)	採集	Y → G → (non β)Br		當実子	藤沢	(β)GY → Br	
	ハッカ葉	藤沢	G ₁ (β)lG		白ケンゴ子	津村	Y →	
ハッカ葉	市販	YBr → G	黒ケンゴ子	津村	Y →			
シナ花	津村	Br → G → BrG	ケンゴ子末	市販	Y →			
	津村	Br → G → BrG	胡黄連	教室	G → lG			
	津村	Y → G → GY						
青 系 統			無 呈 色 系 統					
タンニン類	五倍子	教室	GB → GBr	苦味類	苦苦木末	津村	non	
	没食子	教室	GB → GBr			市販	lY → non	
	局方タンニン酸水液	教室	(β)B → dB					
				人鬚	津村	non		
				人參末	市販	non		
				竹節人參	津村	non		
				竹節人參	市販	(β)lV-(偽和物混)		
				桔梗根	津村	non		
				桔梗根	市販	non		
				沙参	津村	non		

B: Blue, Br: Brown, d: dark, G: Green, Gr: Gray, l: light, O: Orange, R: Red, V: Violet, Y: Yellow, ψ α: ψ α-zone, ψ β: ψ β-zone, β: β-zone, non β: none β-zone, γ: γ-zone

Table II Calor Detection of Capillary Chromatogram

赤・褐・紫色系統					
試料名	Ba(OAc) ₂	Ba(OAc) ₂ +NaOH	NaOH	Ba(OH) ₂	備考
錦紋大黃	→lBr	lR→GrV RV→Br	RV	RV	
上海大黃	→lR	lR→GrV	lR→RV→RBr	Br→GrBrV	
雲南大黃	→lR	Br	RBr	VBr	
土大黃(上海)	→lR	GrBr→GrBV (β)RBr→GrBrR	Br→RBr	RV	
ラポンチクム根	→lR	GrB→GrVBr	lR→GrB→lVBr	GrB→lBr	
満唐大黃	→lBr	RV→RBr	RV→RB	VBr	
刻唐大黃	→lBr	VBr→lRV	RV	lRV	
生唐大黃	→lBr	RBr→BrRV	RV→BrV	Br→RBr	
和 大 黃	→lRV	RV→Br	RV→Br	BV	
トルコ大黃	→lRV	GrV→GrBr (β)→RBr	RBr→GrBrV	GrBr	
カスカラサグラダ	→lBr	RV→BrV	RV→RBr	RV	
アロエ	→lYBr	RO→RBr	RO→Br	lRBr	
チンネヴェリーセンナ葉	→lYBr	lRBr→lRV	lRBr→Br	Br→RV	
鼠 李 子	—	RBr→BrV	RBr→YBr	Br→lRBr	
虎 杖 根	→lR	lR→GrV	lV→lBr	V	
地 榆	lR→lBr	dV→Br	dV→RBr	Br→dGrBr	
檳 榔 子	→lRV	lV→Br	lV→VBr→Br	lR→lGrVBr	
スクテルブラキナ皮	lR→lV	RBr	lV→RBr	lOY→lRBr	
ガンビール	lR	lR→RBr	YBr→RBr	YBr→dBr	
ケブラチヨウエキス	lV	lV→RBr	dV→RBr	GrV	
楊 梅 皮	→lBr	dGrBr→BrV	dYBr→RBr	dV→Br	
コケモモ葉	→lV	RBr→dV	dVBr→RBr	RV	水浸液はバリット で YBr→lYBr 沈澱
オオバコケモモ葉	→lR	dBrV→dV	dBrY	Br	
トリカブト	—	lBr	lBr	lBr	
椀皮(ソメイヨシノ生)	—	YBr→Br	dYBr→Br	YBr→RBr	
ウ コ ン	—	lRBr	lBr	lRBr	
エビスグサ(未熟種子)	—	lBr	lBr	lRBr	
黄 色 系 統					
槐 花	lY→Y	YO	YO	OY	lY(Al(OAc) ₃)
赤 地 利 葉	lY	OY	OY→YBr	Y	lY(Al(OAc) ₃)
甘 草	lY	YO	OY	Y	lY(Al(OAc) ₃)
ミ カ ン 皮	lY	Y	Y→BrY	Y	lY(Al(OAc) ₃)
ホ ミ カ	—	lY	lY	lY	
石 榴 皮	lY	YBr→BV	YBr→Br	Br→dGBr	
麻黄(distachya)	—	Y→OY	Y→OY	Y→OY	
ベラドンナ葉	—	Y	Y	Y	
ロ ー ト 根	—	lY(lG)	lY	lY	lYの周辺にlGを 環状に生ずる
セ ネ ガ 根	→lY	lY	lY→lBrY	Y	
ストロファンツ子(kombé)	—	lY→lOY	lY→lBrY	Y	

黄 色 系 統					
試 料 名	Ba(OAc) ₂	Ba(OAc) ₂ +NaOH	NaOH	Ba(OH) ₂	備 考
鮮 龍 胆	—	lY	lYBr	lYBr	
車 前 草	—	lYBr	lYBr	lYBr	
紫 胡 根	—	lBr	lBr	lBr→Y	
ヤ ラ ッ パ	—	lBr	lBr	lBr	
紅 花	lBr→none	OY, (γ)YBr	OY, (γ)Y	OY, (γ)YBr	
サ フ ラ ン	BrY	lBr	lY	BrY	
ポ プ ラ 葉	lY	YBr	YBr	Y→GY, (γ)GY	lY(Al(OAc) ₃)
シダレヤナギ葉	lY	YBr	YBr	YBr	lY(Al(OAc) ₃)
ニセアカシヤ葉	lY	YBr	OY	YBr	lY(Al(OAc) ₃)
エビスグサ葉	lY	Y, (γ)GY	Y, (γ)GY	Y, (γ)GY	lY(Al(OAc) ₃)
ネ ム ノ キ 葉	lY	Y (鮮明)	Y	Y (鮮明)	lY(Al(OAc) ₃)
ク ズ 葉	lY	lY	lY	lY	
ヤハズソウ葉	lY	Y	Y	Y (鮮明)	lY(Al(OAc) ₃)
緑 色 系 統					
胡 黄 連	—	lG	lG	lG	
エンベリア実	lBr	lGBr→YG→YBr	YBr←OY	YG→YBr	
ハマメリス葉	lV	lR→GBr	lV→lR	G→Br	
営 実	—	G→GY→Y	lY→YBr	Y→G→YBr	
ウワウルシ葉	lR	G→dBG	BrY→Y	G→BG	水浸液にバリット 水を加えるとG→ Y沈澱
アカメガシワ葉	—	OY→GBr	OY	OY→dG→GBr	
ミチャナギ葉	—	G→YBr			lY〔Al(OAc) ₃ 〕
イヌタデ葉	—	YBr→G→lYBr (γ) lY	YBr (γ) lY	YBr→G (γ) lG	lY〔Al(OAc) ₃ 〕
青 色 系 統					
局方タンニン酸 (0.1%)	lR	B→GrB	lR→YBr	B→GrB	水浸液にバリット 水を加えるとB沈 澱
五 倍 子	lVR	G B→G Br	lR	GB→GBr	水浸液にバリット 水を加えると BG→dG沈澱
サクラタデ葉	—	dBG	dYBr	B→Br	

Table III Color Detection of Capillary Chromatogram

試 料 名	Ba(OAc) ₂	Ba(OAc) ₂ +NaOH	NaOH	Ba(OH) ₂	備 考
Pyrogallol	—	RV→lBr	lPur→lBr	RV→RBr	V→Br(Ca(OH) ₂)
Acacatin	—	(γ)GY	(γ)Y	(γ)lY	lY〔Al(OAc) ₃ 〕
Acaciin	—	(γ)YG	(γ)lGY	—	lY〔Al(OAc) ₃ 〕
Rutin	(β)lY	(β)YO	(β)YO, (γ)lYO	(β)YO, (γ)lYO	lYG〔Al(OAc) ₃ 〕
Icaritin	—	(γ)Y	Y	—	
Brenzcatechin	G	GB	GB	GB	
Myricetin	—	dBrG (γ)G→GrBG→lV	dG (γ) GBr→GrBG→lV	(γ) GBr→GrBG→lV	Y〔Al(OAc) ₃ 〕
Myricitrin	(β)lY	YG→G→YO	YO←YG→G	YO→G→YO	lY〔Al(OAc) ₃ 〕
α-Naphthol	—	lB	lB	lB	lB〔Ca(OH) ₂ 〕
β-Naphthol	—	—	—	—	

Table IV Color Detection of Capillary Chromatoram

試料名	像構造	Ba(OH) ₂	NaOH	Ba(OAc) ₂	FeCl ₃
Pyrocatechol	d(GrB)→(Y)L	ψβ(GrGB)	lBG	none	lGB
Guajacol	ψβ(dV)→(RV) α(IY)	none	none	none	none
Vanillin	α(IY), ψα() →(IV)L	none	ψα()→(IV)L	ψα()→l(V)L	none
Resorcinol	ψβ(OBr)	ψβ(RO)→(B)L	ψβ(OV)→(B)L	none	YBr
Hydroquinone	α(IYBr)→(γ)L ψβ(IVBr)→(R) V)L	ψβ(GY)⇒(G)⇒ (lRose)→(GrBrG)	(IY)→(GrRose) →Br	none	lGBrV⇒ none
α-Arbutin	α(IY)	none	none	none	none
β-Arbutin	α(IY)	none	none	none	none
Orcinol	α(IY), ψα(lRBr) →(RV)L	ψα()→(lRose) →(IV)L	ψα()→(lBr) →(IV)L	none	none
Pyrogallol	α(IY), ψβ(IVBr) →(RV)L	ψβ(dBr)⇒RV	Pur⇒Br	none	dBrV
Phloroglucinol	α(lBr), ψβ(OY)	ψβ(IYBr)→(B)L	()→lBr→(B)L	none	GrBrV
Protocatechuic acid	α(dGB)	(dGB)	()⇒lGB	none	dV
Gallic acid	α(IY), ψβ(IV), β(GrV), γ(IY)	ψβ(dVB)⇒GrGBr β-γ(GrV)⇒dBG	ψβ(V)⇒GBr→ lRV, β-γ(IV)→ lRV+Gr	β-γ(lRV)	ψβ(dVB)⇒ IVB, β-γ(d VB)→lYGr
Salicylic acid	α(IY), β(lRose) →(BG)L	nonβ()→(IV) β(γ)→(lB)L	nonβ()→(IV) β(Y)→(lB)L	nonβ()→(IV)L β()→(B)L	α(BrR) β(BrV)
Aspirin	α(IY), nonβ() →(B)L, β(Y)	nonβ()→(IV)L β()→(B)L	nonβ()→(IV) β()→(B)L	nonβ()→(IV)L β()→(B)L	α(BrR) β(lBrV)
o-Oxyquinoline	α(IY)→(B)l, γ(IY)	none	none	none	lGY
Quinhydrone	α(IY), ψβ() →(V)L, β()→(lY) L, ψ(lBr)→(lBV)L	ψβ(γ)→none →(IV)L	ψβ(Y)	none	none
五倍子 (日本産)	α(lBr)-ψβ(IV) -β ₁ (V)-β ₂ (IV)- β ₃ (IYV)-γ(lGr Y)	ψβ(IYG)→(lYBr) B ₁ ()→(lRV)→(V)L β ₂₋₃ (YBG)→none →(Pink) γ(YBG)⇒(GrBG)	ψβ(dVB)→(lB rY), β-γ(RV)	β-γ(IV)	ψβ(dVB) β-γ(dVB)
没食子	α(Br)-ψβ(V)- β ₁ (lYBr)-β ₂ (V B)-γ(IYBr)	ψβ(GrB)⇒(BrV) B ₁ (BG)⇒(IV) β ₂ (BG)⇒(lGr) γ(BG)⇒(dGBO)	ψβ(IYR)⇒(dY BG), β ₁ (lRY)→ (lY), β ₂ -γ(none)	ψβ()→(lGrB) β ₁ ()→(IV)	ψβ(dV) β-γ(B)
ウワウルシ葉	β(Y)-γ(G)	nonβ(YO) β ₁ (YG)⇒(lBr) β ₂ (YG)→(dG) γ(dG)	nonβ(IY) β ₁ (lY) β ₂ -γ(Y)	none	non(VB) β-γ(VB)
コケモモ葉	β(IYG)-γ(lBr)	nonβ(IY)⇒(lYO) ⇒(lBr) ψβ(Y)→(Br) β ₁₋₂ -γ(YG) ⇒(YBr)	nonβ-ψβ(Y) ⇒(lYBr) β ₁₋₂ (Y) γ(lYG)→(Y)	nonβ-ψβ(IY) β ₁₋₂ (YG)	nonβ(IYG) β ₁₋₂ (lYG) γ(lYG)
ウワウルシ水浸液(A)	β(lYBr)→(V)L- δ(lBr)	nonβ(lGrBG) →(GrV)L	nonβ(Br) β-γ(BrY)	nonβ(lGrY)	nonβ(GrV) β-γ(GrBr)
コケモモ水浸液(B)	ψβ()→(B)L- β(lY)→(V)L- δ(lY)	ψβ(lBr)} nonβ-δ(Y)}	lBr	()→(lY)L	YG

試料名	像構造	Ba(OH) ₂	Na OH	Ba(OAc) ₂	FeCl ₃
(A)ゼラチン沈澱のEtOH抽出物	$\beta_1(IV) - \beta_2(IY) - \gamma(Y)$	$\beta_1(B) \rightarrow (V)L$ $\beta_2(YG) \rightarrow (IYV)L$ $\gamma(IGYB) \rightarrow (IV)$	$\beta_1(lGrB) \rightarrow (IV)L$ $\beta_2(Y) \rightarrow (Y)L$ $\gamma(YG) \rightarrow (Y)L$	$\beta_2() \rightarrow (IY)L$	$\beta_1 - \gamma (dB)$
(B)ゼラチン沈澱のEtOH抽出物	$\beta_1(IYG) - \beta_2(IYG) - \gamma(YG)$	$\beta_2(Y) \rightarrow (IV)L$	$\beta_2(Y) \rightarrow (YO)$	lBr	$\beta_2(GrYG)$
(A)同上60%EtOH抽出物	$\beta() \rightarrow (V)L - \gamma(IY) \rightarrow (IY)$	$(lGrY) \rightarrow (IV)L$	$\beta(lGrY) \rightarrow (IV)L$	none	$\beta_2(lGrV)$
(B)同上60%EtOH抽出物	$\beta() \rightarrow (V)L - \gamma(IY) \rightarrow (IY)L$	Pale Rose	Pale Rose	none	none
(A)ゼラチン処理残液	non $\beta(1B) - \beta(Y) \rightarrow (VR)L$	non $\beta(lGrY)L$ $\beta(YG) \rightarrow (GrY)L$	non $\beta(1Br)$ $\beta(Y) \rightarrow (Y)L$	none	non $\beta(BV)$ $\beta(YBV)$
(B)ゼラチン処理残液	$\psi \alpha() \rightarrow (B)L - \beta(IY) \rightarrow (IV)L$	$\beta(IY)$ $\gamma(Y) \rightarrow (Y)L$	non $\beta(1Br)$ $\beta(\gamma)$	$\gamma(IY)$	$\beta - \gamma(IYG)$
マンサクタンニン	$\psi \alpha() \rightarrow (B)L - \beta(IY) \rightarrow (V)L - \beta_2(Y) \rightarrow (GrY)L - \gamma(IY) \rightarrow (IY)L$	$\psi \alpha(IYBr)$ $\beta_1(G)$ $\beta_2 - \gamma(GY) \Rightarrow (YG)$	$\psi \alpha(YBr)$ $\beta - \gamma(Y)$	$\beta - \gamma(IY)$	$\beta - \gamma(GrB)$
タンニン酸	$\alpha(Y) - \psi \beta(IV) - \beta(IV) - \gamma(IV)$	$\psi \beta(IV) \Rightarrow (lOBr)$ $\beta_1 - \gamma(GrG) \Rightarrow (VBr)$ non $\beta(IY) \Rightarrow (V)$	$\psi \beta(1RV) \Rightarrow (IY)$ $\beta - \gamma(1R)$	$\psi \beta(Br)$ $\beta - \gamma(1R)$	$\psi \beta(BV)$ $\beta - \gamma(dBGr)$
アセニャク	$\alpha(1VBr) - \beta(IYBr) - \gamma(dBr)$	$\beta_1(IY) \Rightarrow (O)$ $\beta_2 - \gamma(IY) \Rightarrow (dO)$	non $\beta(IY) \Rightarrow$ (pink) $\beta_1 - \gamma(IY) \rightarrow O$	none $\rightarrow (1Br)$	(dYG)

Table V Color Detection of Gallic Acid Derivatives.

試料名	融点	バリット水による呈色	試料名	融点	バリット水による呈色
Gallic Acid	239°	青緑色	Methyl 3, 4-Dimethoxygallate	82°~83°	—
Methyl Gallate	199°	青緑色	3-Methoxygallic Acid	199°~200°	淡褐緑色
Trimethoxygallic Acid	202°	—	4-Methoxygallic Acid	240°	淡褐色
Methyl Trimethoxygallate	81°	—	Methyl 4-Methoxygallate	145°~146°	淡褐色
3,4-Dimethoxygallic Acid	189°~190°	淡黄褐色	Methyl 3-Methoxygallate	?	淡黄緑色

に60%アルコールにてうすめた液をつくり、合計5種類作る。

c) 作像の方法: これらの小型カップに各々径20cm, 長さ30cmの東洋濾紙(No. 2, No.131)を下端がカップの底に触れるように立て、上端はピンで固定して、水蒸気を飽和した戸棚(湿度80%前後)に入れ、6時間放置して溶液を濾紙上に展開させて毛管像を作る。

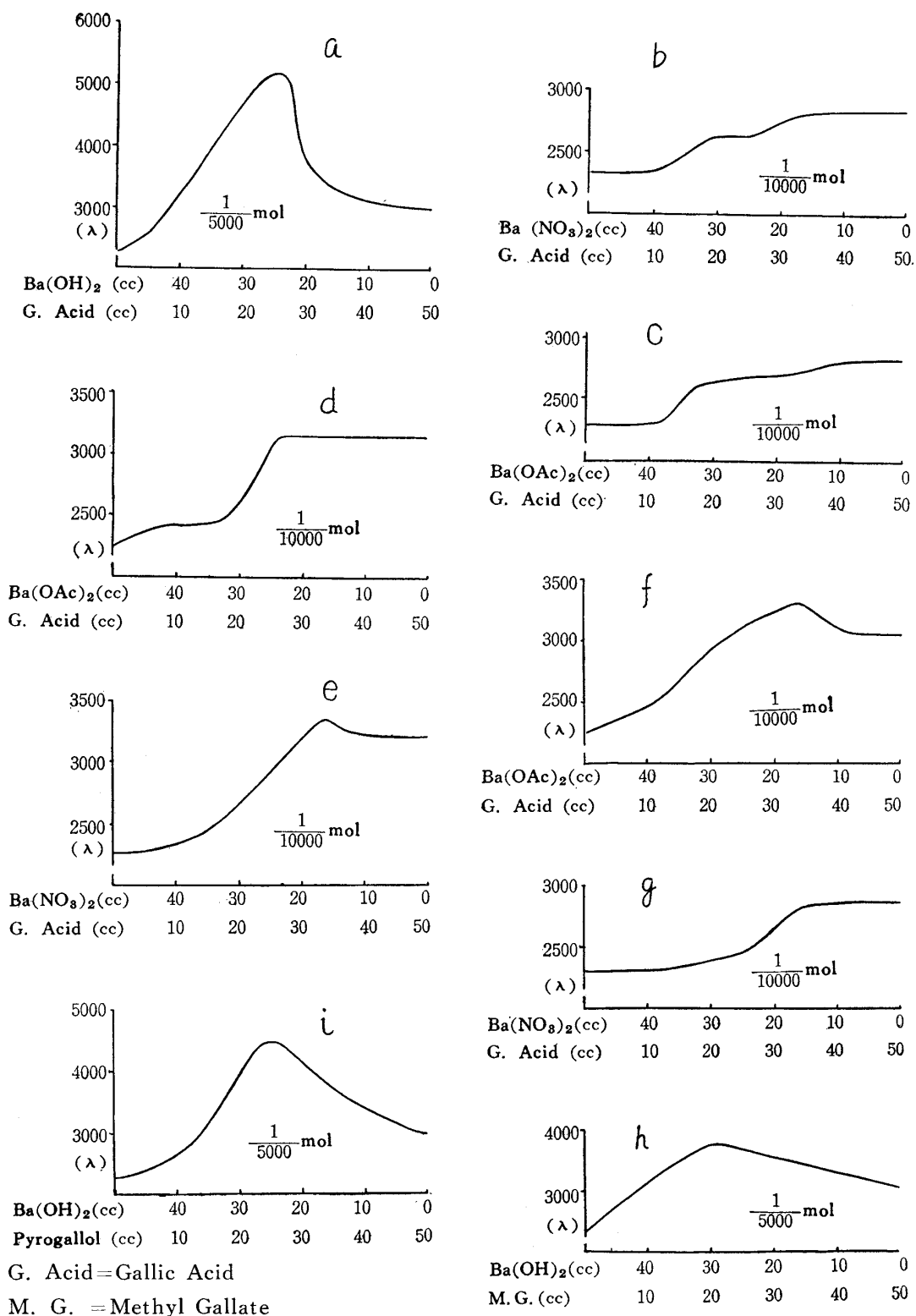
d) 毛管像の観察: 作像が終れば容器を去り、濾紙をそのまま乾燥させてから、像の色、型、大きさ、像の各位置に試液を毛細管にとり滴下させて反応(呈色)を正常光線並びに濾過紫外線下に観察する。

試液 1%水酸化バリウム水溶液, 1%酢酸バリウム水溶液, 1%硝酸バリウム水溶液, 1%塩化バリウム水溶液, 1%塩化第二鉄水溶液, 1%酢酸アルミニウム水溶液, 1%水酸化ナトリウム水溶液, 1%塩酸水溶液, 1%酢酸水溶液

タンニン生葉の水浸液の調製 普通毛細管像作成のときと同様の濃度のものを作る。

ゼラチン処理: ウワウルシ及びコケモモそれぞれの水浸液を作り、水浸液に10%ゼラチン溶液(10%の割に

Fig. I. Absorption Spectrum of the Mixed Solutions of Gallic Acid and Barium Salts.



食塩水を加えたもの)を加え,沈澱物を濾別し,沈澱を乾燥後,局方アルコール,並びに60%アルコールで抽出し,ゼラチン溶液を加え沈澱を濾別した濾液を加え沈澱を濾別した濾液をも加え3種類ずつの毛管像を作成する。

吸収スペクトルによる測定: 石英分光器を使用し,観測管内液層は100mm, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は充分炭酸ガスを追い出した蒸留水を使用して1/5000mol 溶液とし, 没食子酸はアルコール同濃度1/5000mol 溶液とし, 両者を mol 比に11個作り(1:0, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 0:1)測定する。また $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ は1/10000mol, ピロガロール及び没食子酸メチルは1/5000mol 濃度で測定する。

没食子酸バリウムの生成と性質 没食子酸稀アルコール溶液にバリウム水を加え,濾過して青緑色の溶液を得る。溶液にエタノールを過剰に加えると黒青色不定形物が再び沈澱する。この操作を数回繰り返して精製したものは,融点 300°C 以上,元素分析値 $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ として計算値 $\text{C}=23.5$, $\text{H}=2.2$, 実験値 $\text{C}=22.03$, $\text{H}=2.03$ で,常法により Ba を定量すると,計算値 38.5%, 実験値 38.5%, 結晶水は計算値 15.05%, 実験値 14.34%である。

本物質は有機溶媒に不溶,水に僅かに溶ける。水溶液の $\text{pH}=5.2$ で青緑色であり,アルカリに溶けて黄褐色液となり,塩酸により赤変する。青緑色の本物質水溶液を塩酸酸とするに $\text{pH}=4.8$ から赤変し,苛性アルカリ液には $\text{pH}6.2$ 以上で黄褐色を呈する。酸として稀硫酸を用いると,赤変後直ちに BaSO_4 の白色沈澱を生ずる。水溶液に FeCl_3 試液を加えると赤変した後褐色を呈する。

大野武男, 河合洋, 河合睦子: 植物中の無機成分の分析化学的研究 (第1報)
発光分析法による定性およびポーラログラフ法による定量 (隠花植物)

Takeo Ohno, Hiroshi Kawai and (Miss) Mutsuko Kawai:
Analytical Chemical Studies on Anorganic Components in Plant. I.
Qualitative Determination by Spectrographic Analysis and Quantitative
Determination by Polarography (Cryptogamae)

The authors carried out qualitative determination of anorganic elements by Spectrographic analysis in ash, obtained by dry-ashing of 20 samples of *Filicales*, 7 samples of *Musci*, one sample of *Hepaticae*, one sample of Lichens, and 23 samples of Fungi.

While alkali, alkaline earth and Si were detected in quantities, Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, P and B in most samples, Ag, Cr and Ti in many samples, and Mo, V and Sn were detected in a few samples.

Of these elements Cu, Zn and Mn were quantitatively determined in 10 samples by polarography at $\text{pH} 8.5\sim 9.0$ using $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ -tartrate and following results in 1 g ash were obtained: 14,580 ppm. Zn in *Parmelia tinctorum*, 13,400 ppm. Mn in *Cyclophorus lingua* and 18,600 ppm. Mn in *Vittaria frexiosa*. Cu in *Cyclophorus lingua*, *Vittaria frexiosa*, and *Pogonatum contortum* and Mn in *Phizogonium Dozyanum* and *Armiliaria matsutake*, however, could not quantitative determined by the above methods.

総 論

植物体に不可欠の元素として C, H, O, P, K, S, Ca, Mg, N および Fe の 10 種の主成分元素以外に現在