る全窒素中加圧殺菌した条件ではその 18% しか利用されない事を確めた。又本糖蜜に於ては窒素源が硫酸で適当な事、又磷酸塩の添加は不要であることを確めた。

- (1) 中村 静, 本多久吉: 醸学誌, 15, 31 (1937).
- (2) RÖMER: DR, P 340904, 346460, 348285, 343286 (大岩源吾: パルプ廃液による酒精製造法 117頁).
- (3) BILFORD H. R., R. E. SCALF, W. H. STARK, and P. J. KALACHOV *Ind. Eng. Chem.* 34, 1406 (1942).
- (4) ALTSHELER W. B., H. W. MOLLET, E. H. C. BROWN, W. H. STARK, and L. A. SMITH: *Chem. Eng. Progress.* 43, (No. 9) 467 (1947).
- (5) RUF E. W. W. H. STARK, L. A. SMITH and E. E. ALLEN: *Ind. Eng. Chem.* 40, (No. 6) 1154 (1948).
- (6) 小林達吉, 田淵 武: 日本農芸化学会東京支部講演 昭 25 年 10 月.
- (7) 鈴木幸二, 岩田 芳, 鈴木信一: 糖業誌, 4, 40 (1937).

Summary

Several fundamental experiments of continuous alcoholic fermentation were carried out.

- (1) Three excellent strains of alcohol-yeasts were selected for the fermentation of molasses.
- (2) Necessary nitrogen source which result in successful fermentation and yeast growth in molasses was quantitatively examined, in both high and low inoculum size.
- (3) No other supplement besides the nitrogen source was needed for the fermentation of Formosan molasses in denaturated state.

柿 種 子 の 炭 水 化 物 に 就 て

林 金 雄, 水 野 卓 (岐阜大学農学部農芸化学科)

昭 和 27 年 6 月 14 日 受 理

Studies on the Carbohydrate in the Seed of Japanese Persimmon

By Kaneo HAYASHI and Takashi MIZUNO (Faculty of Agriculture, Gifu University)

柿 (*Diospyros Kaki* THUNB.) の果実の可食部についての化学的研究は少くないが、その種子については LOEW 及び石井⁽¹⁾⁽²⁾ の報告があるのみである。著者等は柿種子の化学的研究を試み、特にその遊離糖と多糖類について研究を行い、二、三の知見を得たのでここに報告する。

本研究は岐阜県委託研究として研究費の援助を受けたのでここに記して謝意を表する。

I. 供 試 料

試料 I: 岐阜県不破郡産の柿栽培に於いて砧木に使用される美濃系品種(波柿)の種子であつて、昭和 23 年秋期に完熟したものから、収穫後風乾し、昭和 26 年まで冷蔵所に貯蔵した。

試料 II: 岐阜県安八郡産の富有柿(甘柿)・昭和 26 年秋期に収穫した。

上記二試料について昭和 26 年から 27 年に亘つて実験した。

II. 一般化学組成 試料 I は水洗後 3 倍量の水に 24 時間浸漬膨潤させ、更に 24 時間同様な処理を行い、水を切り小刀で各子葉毎に二分し 100~110° で乾燥し、之を粉碎機にかけ 1 mm の篩を通して試料とした。(Sample I)。この浸漬の際の糖の損失は風乾種子(水分 18.16%)に対して glucose として 0.28%(内還元糖 0.23%)であつた。

試料 II は良く水洗後直ちに二分し乾燥、以後試料 I と同様処理した (Sample II)。

以上 2 試料について常法によつて一般分析を行い Table 1 の結果を得た。

Table 1. Composition of the Seed of Japanese Persimmon (% for dry matter)

	Sample I	Sample II		Sample I	Sample II
Crude ash	2.14	2.62	Crude fibre	19.04	18.60
Crude protein	8.28	8.68	Pentosan	3.89	3.49
True protein	7.62	8.01	Nitrogen-free extract	69.31	68.95
Crude fat	1.23	1.15	(Moisture :	I 18.16, II 39.92)	

尙 lignin の存否をアニリン反応, フロログルシン反応及び MÄULE の反応によつて検したが何れも陰性であった。

III. 遊離糖について 脱脂試料に 70% アルコールを加えて 6 時間水浴上で浸出し, 脱色濾過後減圧濃縮して約半量となし, 醋酸鉛溶液を加え不純物を除去し, 濾別後硫化水素で脱鉛, 遊離した醋酸をソーダ灰で中和再び脱色後減圧濃縮し最後に蒸発乾固させる。これを温 85% アルコールで浸出, 濾過後アルコールを蒸発させ適量の水を加えて 5~10% 糖溶液となし, 又その一部は 3% 塩酸を加え 15 分間水浴中で加水分解後正確に中和し上記同様処理し, それぞれについてペーパークロマトグラフ (東洋濾紙 No. 50, 40 cm × 6 cm, 着点は下から 7 cm, 展開前線は 20 cm) に依つてその糖類の種類を検索した結果は Table 2 のようである。

Table 2. Paper Chromatogram of Carbohydrates in the Seed of Japanese Persimmon.

Sugar	Color of spot developed by		R _F value n-Bu(OH): AcOH:H ₂ O (4:1:1 vol %)	Cores. ponding to
	(A)	(B)		
Glucose	chocolate	—	0.17	
Mannose	"	—	0.20	
Galactose	"	—	0.16	
Fructose	pale brown	orange brown	0.23	
Arabinose	red	greenish blue	0.25	
Xylose	"	"	0.28	
Sucrose	pale brown	orange brown	0.11	
Free Sugar	chocolate	—	0.17	Glucose
	pale brown	orange brown	0.23	Fructose
	"	"	0.11	Sucrose
Free Sugar hydrolysed	Chocolate	—	0.17	Glucose
	pale brown	orange brown	0.23	Fructose

(A) Anilin-Phthalic acid-Water saturated n-Butanol,
(B) 1% Phloroglucinol - 2% HCl Alcohol.

尙遊離糖の量的関係を熱 80% アルコール浸出液について Virtanen の方法⁽³⁾ に準じて定量した結果は Table 3 のようである。

Table 3. Sugars in the Seed of Japanese Persimmon. (calculated as glucose for water-free sample)

Method	BERTRAND'S		WILLSTÄTTER-SCHUDEL'S		BOURQUELOT-HERISSEY'S*	
	I	II	I	II	I	II
Reducing Sugar	0.82	0.84	0.75	0.78	0	0
Total Sugar	5.45	7.63	3.72	4.37	0	0
Non-reducing Sugar	4.63	6.79				

* Quantitative method for mannose, corrected 40 mg. per 100 cc.

WILLSTÄTTER and SCHUDEL 法によつてアルドーゼが定量されるが, 黄色針状結晶のオサゾン mp. 204° を与えることからグルコースと認められる。遊離糖液について IHL-PECHMANN 反応, STANLEY-BENEDICT 反応及び PINOFF 反応が陽性であるから, BERTRAND 法と WILLSTÄTTER and SCHUDEL 法

との定量値の差は fructose によるものと思考される。

Non-reducing sugar は sucrose と考えてよい。遊離状態の mannose は存在しない。

IV. 各種形態の糖について VIRTANEN の方法⁽³⁾ に準じ各種形態の糖の分布割合を定量した。

Table 4. Sugars in the Seed (calculated as glucose for water-free sample).

Method	BERTRAND'S		WILLSTÄTTER-SCHUDEL'S		BOURQUELOT-HERISSEY'S	
	I	II	I	II	I	II
Sample						
Soluble Reducing Sugar ⁽¹⁾	0.81	0.84	0.73	0.74	0	0
Soluble Total Sugar	8.24	8.43	5.49	5.55	0.79	0.77
Soluble Non-reducing Sugar ⁽²⁾	7.43	7.59	4.76	4.81		
Total Sugar	41.20	42.43	41.75	42.68	22.10	24.96
Insoluble Sugar ⁽³⁾	32.96	34.00	36.99	37.13		
Sugar in the Residue ⁽⁴⁾	25.19	25.09	25.78	26.42	22.09	23.13
Sum of Sugars ⁽⁵⁾	66.39	67.52	67.53	69.10	44.19	48.09

(1) Containing the sugar which is lost by immersion of the seed in water.

(2) Soluble Non-reducing Sugar = Soluble Total Sugar - Soluble Reducing Sugar.

(3) Insoluble Sugar = Total Sugar - Soluble Total Sugar.

(4) Residue which is obtained at the quantitative analysis of total sugar is hydrolysed with 0.4% sulphuric acid, 4 atm. 150°, 3 hrs.

(5) Sum of Sugar = Total Sugar + Sugar in the Residue.

澱粉の存否: WALTON and COE 法 (A.O.A.C. 公定)⁽⁴⁾ に準じ, 麦芽浸出液の作用前後に於ける可溶性全糖を定量したが, 差異が認められないから澱粉は存在しない。

即ち種子中の可溶性全糖の主体はアルドヘクソースゼであつて, 微量の mannose を含み, 後者は遊離の状態のものでなく極めて少量存在する水溶性多糖類に由来するものと考えられる。尙 VIRTANEN の方法による全糖は

約 40% あつてその殆どがアルドヘクソゼで、その内の約半量は mannose である。更に VIRTANEN の方法では加水分解されない残渣は加圧加水分解によつてはじめて分解し、その量は約 25% あつて、それもアルドヘクソゼで大部分は mannose であるという結果を得た。以上合計すると種子中の炭水化物の含量は 68% 内外ということになり前記一般分析結果ともよく一致する。

V. 多糖類の調製

A. 熱水可溶性多糖類：試料 I を水洗後 3 倍量の水を加えて 3 時間煮沸、水を切つた後等量の珪砂と共に乳鉢中で剥皮する。冷水で充分洗滌し剥皮不十分な種子は小刀で削り取る。完全に剥皮したものを小刀で子葉毎に二分し 100~110° で乾燥後粉碎した。乾燥剥皮種子粉は柿種子に対し約 65%。

この様にして得た剥皮種子粉 100 g に水 500 cc を加え、沸騰水浴中で 6~10 時間浸出後濾過、熱水で充分洗滌した。抽出液は黄褐色透明、少々粘稠性を有し、フェーリング氏混液 300~500 cc 中に攪拌しつつ注加すると、青色架状沈澱を生ずる。静置後遠心分離して沈澱を集め、2% HCl アルコール溶液約 100 cc を加え良く攪拌静置後上澄液を除く。この操作を沈澱が白色となるまで繰返し、最後にアルコール及びエーテルで処理、真空乾燥すると熱水可溶性多糖類が得られる。収量は剥皮種子粉に対し約 1%。40 倍量の熱水に溶解後濾過し上記方法を繰返すか又は等容のアルコールで沈澱させて精製した。白色無定形粉末、水分 8.0%、灰分 1.1%。水溶液は還元性を示さないが、加水分解後は強い還元性を示す。

B. アルカリ可溶性多糖類：熱水可溶性多糖類抽出の際の残渣に BERTRAND 氏 B 液 150 cc と水 300 cc を加え沸騰水浴上で約 3 時間浸温後、温い内に濾過、少量の熱水で洗滌した。濾液に BERTRAND 氏 A 液 150 cc を攪拌しつつ加えると沈澱を生ずるから、静置後前記方法に準じてアルカリ可溶性多糖類を得た。収量約 10%。5% 苛性ソーダ溶液に溶し、濾過後塩酸で中和しアルコールで沈澱させ精製した。帯淡黄白色無定形粉末。水分 6.1%、灰分 2.9%。

VI. 多糖類構成糖について

A. 構成糖類の確認：上記両種の多糖類についてはほぼ同様な結果を得たのでまとめて述べる。

(1) Mannose の存在：多糖類 0.5 g に 3% 塩酸 50 cc を加え水浴中で 6 時間加水分解し、中和濾過後 100 cc となし、その 25 cc に醋酸ソーダ 1 g 及び塩酸フェニルヒドラジン 0.5 g を加え、良く溶解し一夜放置すると、ヒドラジンの結晶を生ずる。

熱水可溶性多糖類からは 0.112 g、アルカリ可溶性多糖類からは 0.143 g。60% 熱アルコールから再結晶すると無色板状結晶。mp. 198° (decomp.)。Mannose のフェニルヒドラジンに一致する。

(2) Glucose の存在：上記ヒドラジン分離液の濾液を水浴中で 1 時間煮沸すると少量の黄色針状結晶のオサゾンを生ずる。mp. 203°。Glucose のオサゾンに一致する。

(3) Pentose の存在：12% 塩酸と蒸溜するとフルフロールを生じ、フロログルシンの添加によつてフロロ

グルチドの沈澱を生じ、60° に於いて 95% アルコールで処理しても重量の変化がないから、pentose の存在を推定し得る。

B. 構成糖類の定量：100 倍量の 3% 塩酸を加え沸騰水浴中で熱水可溶性多糖類の場合は 3 時間、アルカリ可溶性多糖類の場合は 6 時間加水分解を行い、その分解液について糖類の定量を試みた。(Table 5)

C. アセチル誘導体⁽⁵⁾：上記多糖類 0.5 g に無水醋酸ソーダ 5 g と無水醋酸 20 cc を加え沸騰水浴中で攪拌しつつ 1 時間加熱後、多量の冷水中に攪拌しつつ投入し生ずる白色沈澱を分離し、充分冷水で洗滌する。乾燥後 150 cc のクロロホルムに溶解し不溶解物を濾別し、クロロホルム溶液は 1/5 容に減圧濃縮し之

に約 5 倍容の 93% アルコールを加え生ずる沈澱を分離し、アルコール・エーテルで処理、真空乾燥した。白色粉末で収量は熱水可溶性多糖類の場合は 0.05 g、アルカリ可溶性多糖類の場合は 0.1 g。両者について CH₃CO

Table 5.

Sample	Hot-water soluble polysaccharide ⁽¹⁾	Alkali soluble polysaccharide ⁽²⁾
Method	(mg in 1 g water and ash-free sample)	
BERTRAND's Method ⁽³⁾	1015	910
WILLSTÄTTER & SCHUDEL's Method ⁽³⁾	1021	916
Mannose ⁽⁴⁾	774	828
Pentose ⁽⁵⁾	29	28
Glucose ⁽⁶⁾	212	54

(1) Moisture 8.8%, Ash 1.1%.

(2) Moisture 3.47%, Ash 1.40%.

(3) Calculated as glucose.

(4) By BOURQUELOT and HERISSEY's method.

(5) By TOLLENS and KRÖBER's method.

(6) Glucose = BERTRAND's Method - (Mannose + Pentose).

含量を定量し理論値と対比すると Table 6 のようであつて、ここに得たアセチル誘導体は何れもトリアセチル誘導体と思考される。

Table 6.

Acetyl derivative	Hot-water soluble polysaccharide	Alkali soluble polysaccharide
CH ₃ CO%	44.98	44.52
Theoretical value calculated	as C ₆ H ₇ O ₅ (CH ₃ CO) ₃ 44.79	as C ₆ H ₆ O ₅ (CH ₃ CO) ₄ 52.12

摘 要

1. 柿種子には遊離糖として、単糖類の glucose 及び fructose、二糖類の sucrose を含有し、その量は sucrose・glucose・fructose の順である。

2. 柿種子には熱水可溶性多糖類と、アルカリ可溶性多糖類とが存在し、両多糖類共に mannose を主

構成糖とし glucose を含み且つ少量の pentose を伴っているが、両者に於てその量的割合を異にしている。即ち柿種子の多糖類は pento-gluco-mannan の一種と思考される。

(1) LOEW and ISHII : *Landw. Vers-Stat.*, 45, 535 (1895).

(2) ISHII : *Bul. Tokyo. Imp. Univ.*, 2, 101 (1894/7).

以上二つの文献は WINTON : *Structure and Composition of Food*. Vol II (1935) p. 846 から引用した。

(3) VIRTANEN : *Biochem. J.*, 26, 1729 (1934).

(4) 二国二郎 : 澱粉化学 (朝倉書店) 388 頁参照。

(5) 高橋悌蔵 : 各務研究報告 第 22 号 (1932).

Summary

In the seeds of Japanese persimmons, sucrose, glucose and fructose are found as free sugars, in the decreasing order just given. There exist hot-water-soluble polysaccharide and alkali-soluble polysaccharides consist of a large amount of mannose, some glucose, and a small amount of pentose. The relative amounts of these sugars differ from each other between two polysaccharides. Therefore the polysaccharides in the seeds of Japanese persimmons are considered to belong to pento-gluco-mannans.

禾本科植物稈茎の利用に関する研究 (第 1 報) 小麦藁稀

硫酸前処理液から酵母の製造に就て

渡 辺 大 蔵 (山梨大学工学部応用化学科)

昭和 27 年 6 月 14 日 受理

Studies on the Utilization of Wheat Straw. Part. 1. Production of Fodder Yeast from Diluted Sulphuric Acid Pretreated Liquor.

By Daizo WATANABE (Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Univ. of Yamanashi.)

1. 緒 言 禾本科植物の稈茎、特に稲藁、大麦藁及び小麦藁等は、穀類生産の副産物として、年々多量に定期的にはば一定量ずつ生産されるの特徴を有する。之が化学的利用に関しては、従来より多くの研究があり又工業化されているが、(1) 主として lignin を溶出し残部を離解させてパルプを得るを目的とするもの、(2) hemicellulose、繊維素を加水分解してキシロース、グルコース等の糖類を得、之等の糖類を醗酵学的に利用して、酵母、アルコール、乳酸等を得るを目的とするものの 2 つが最も多い。

前者については、我が国に於ても既に、石灰法による板紙用パルプ、ソーダ法等による漂白並に未漂白パルプの製造が行われており、又イタリーに於ては POMILIO の塩素法が異常に発達し、多量の製紙用高級パルプが製造されているだけでなく、人織用パルプの製造さえ可能であり、イタリー以外の木材を有せぬ他の農業国にも広まっている⁽¹⁾。此のソーダ法、塩素法等による高級パルプ製造の際、最初単に水、又は稀アルカリ液、前回の蒸煮廃液等により軽く前処理を行い、次いで蒸煮を行えば、苛性ソーダ等の高価な薬品の使用量を節約し得ると共に、生成パルプの品質を向上させ、又 1 釜当りの作業能率を高め得られる事が良く知られているが^{(2),(3),(4),(5),(6)}、