t
tryptophan を含有する casein, egg albumin, serum albumin 自身と其の加水分解物とは誤差範囲内で一致する。

総 括

p-D. A. B を使用する L-tryptophan の比色定量法を呈色機構から検討し、定量に於ける日光々線の呈色促進作用、及び試料又は使用塩酸中に含まれる鉄の還元性による呈色の阻害を明かにした。STEERS and SEVAG の tryptophan 迅速微量定量法を PULFRICH Stufenphotometer を用いて行つた結果、其の優れている事を確認した。依つて Standard curve を設定した所、定量範囲は 30 γ /cc 迄である。

各種の試料に就て此の方法で分析した結果 L-tryptophan 含量は次の如し。

Casein : 1.20%

Serum Albumin 1.35%

Egg Albumin 1.20%

(1) J. TILLMANS and A. ALT : <i>Biochem. Z.</i> , 164, 135 (1925).	D. KLEIN : <i>J. Biol. Chem.</i> , 168, 711 (1947).
(2) 板垣, 政山 : 大阪医, 35, 1743 (1940).	(14) J. R. SPIES and D. C. CHAMBER : <i>Anal. Chem.</i> , 20, 30 (1948); 21, 1249 (1949); 22, 1209 (1950).
(3) O. FÜRTH and E. NOBEL : <i>Biochem. Z.</i> , 110, 103 (1920).	(15) J. R. SPIES <i>Anal. Chem.</i> , 22, 1447 (1950).
(4) O. FÜRTH and F. LIEBEN : <i>ibid</i> , 110, 124 (1920).	(16) E. STEERS and M. G. SEVAG : <i>Anal. Chem.</i> , 21, 641 (1949).
(5) O. FÜRTH and Z. DISCHE <i>ibid</i> , 146, 275 (1924).	(17) J. L. SHAW and W. D. McFARLANE <i>J. Biol. Chem.</i> , 132, 387 (1940).
(6) I. KRAUS : <i>J. Biol. Chem.</i> , 63, 157 (1925).	(18) 化学実験学 第 2 部 研究実例篇 I p. 300.
(7) W. R. FEARON : <i>Biochem. J.</i> , 14, 548 (1920).	(19) O. FOLIN and J. M. LOONEY : <i>J. Biol. Chem.</i> , 51, 421 (1922).
(8) C. E. MAY and E. R. ROSE : <i>J. Biol. Chem.</i> , 54, 213 (1922).	(20) A. A. ALBANESE and J. E. FRANKSTON : <i>J. Biol. Chem.</i> , 144, 563 (1942).
(9) G. E. HOLM and G. R. GREENBANK : <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 45, 1788 (1923).	(21) E. GHIGI : <i>Gazz. Chim. Ital.</i> , 63, 411 (1933).
(10) M. X. SULLIVAN, H. S. MILONE and E. L. EVERITT : <i>J. Biol. Chem.</i> , 125, 471 (1938).	(22) 頼導 : 大阪医, 38, 1189 (1939).
(11) H. S. MILONE and E. L. EVERITT : <i>Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.</i> , 51, 82 (1942).	(23) 小幡, 坂村 : 食品の褐変に関する研究, 第 1 報, 第 2 報, 日農化学会講演.
(12) M. X. SULLIVAN and W. C. HESS : <i>J. Biol. Chem.</i> , 155, 441 (1944).	(24) 小幡 : 未発表.
(13) C. E. GRAHAM and E. P. SMITH, S. W. HIER,	

Summary

On the experiments in view of the coloring mechanism of L-tryptophan determination using p-dimethyl aminobenzaldehyde we found that the color development was accelerated by sunlight and on the contrary inhibited by reducing function of iron, if it is contained in the hydrochloric acid or the sample used.

Making these precautions we believe that the STEER and SEVAG's colorimetric method for tryptophan determination is superior to the others in rapid and microanalytical measurement.

The standard curves for this procedure were made and it was possible to determine as little as 30 γ per ml tryptophan. The results obtained with various materials are given as examples : casein (Merck) 1.20% ; serum albumin (Kahlbaum) 1.35% ; egg albumin (Takeda) 1.20%.

Phytin の調製と其の除鉄作用に就て

小幡彌太郎, 坂村 貞雄 (北海道大学農学部農芸化学教室)

昭和 26 年 12 月 27 日 受理

Studies on the Preparation of Phytin and its Application for Iron Removal.

By Y. OBATA, S. SAKAMURA (Dept. Agr. Chem., Faculty of Agr., Hokkaido Univ.)

Phytin は植物界に広く 分布する phytic acid (inositol-hexaphosphoric acid) のマグネシウム或はカルシウム

塩である。米糠には比較的多く (7~8%⁽¹⁾) 含まれるが、その利用に就ては嘗て有機磷と称して薬用に供された外、燐酸代用として phytin 添加飼料⁽²⁾があるに過ぎない。最近 phytin が鉄と不溶性沈澱を生成し⁽³⁾、除鉄剤⁽⁴⁾⁽⁵⁾として有効な事が指摘されたが其の詳細は窺い知れない。われわれは食品褐変機構研究に当り、鉄塩が phenolic compounds, 例えば tannin, polyphenol 等の変色を誘発する事、除鉄によつて之が防止される事を認めた。除鉄剤としては燐酸、黄血塩、イオン交換樹脂等が用いられているが、われわれは phytin の利用に注目して研究を進めた。Phytin 調製法としては米糠の 0.2% 塩酸抽出物を消石灰で殆んど中和、更に CaCl_2 添加で完全沈澱する方法が経済的であること、及びこの試料を用いて充分除鉄効果を發揮することを認めた。

実 験 の 部

I. 米糠より phytin の調製

Phytin の調製法には酸性で抽出し、アルコールに依つて沈澱する外、種々の方法⁽²⁾⁽⁶⁾が行われたが、使用目的により其の調製法は自ら改変されるべきである。

a) アルコール沈澱法：鈴木、吉村⁽¹⁾の方法を行つて新鮮米糠 200 g をエーテルで脱脂、アルコールで煮沸処理 2 回後風乾した試料を 0.2% HCl 2 l で抽出、95% アルコール 2 l を加えて沈澱を生成せしめる。再結 1 回、アルコール、エーテルで洗滌して phytin 13 g (6.5%) を得た。之を phytin I とする。

水分 9.35%, 無水物に対し P 20.35%, 無水物収量 5.90%

b) カルシウム沈澱法：著者はアルコールを要する前法を改良して米糠 200 g のエーテル脱脂物を 0.2% HCl 2 l で抽出、直接カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) で中和、更に CaCl_2 を沈澱の生成しなくなる迄加える) 沈澱を作り、之を粉碎出来る迄熱風乾燥し、phytin 22 g (11%) を得た。之を phytin II とする。

水分 11.43% ; 無水物に対し P 12.50%, 無水物 収量 9.75%

II. 調製 phytin に依る除鉄

1. 定性試験 先ず phytin 試料の鉄との結合を定性的に検する為 tannin 類似物質として pyrocatechol

を選び、1% FeCl_3 水溶液と混合、次の如き成績を得た。即

ち phenol 類と塩化鉄とは緑色を呈するが、塩化鉄に予め phytin I を添加して置くと、この呈色は阻止されるのは勿論、一旦生成した phenol 類と FeCl_3 との呈色も phytin I を加える事に依り白色 phytin 鉄塩沈澱を生成すると共に消失する。なお phytin II は水に不溶のため 0.2% HCl 溶液に溶解し同様な結果を得た。

2) 定量試験：既知濃度の塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄溶液に phytin 試料をそれぞれ 0.2% になる如く添加して鉄の減少を定量した結果は Table 1 の如くである。その場合の条件は

Table 1. Effect of the Phytin Preparations for Iron Removal in certain Concentration of various Fe-Compound Solutions.

Fe-Salts	Phytin sample	pH	Rate of Fe-Decrease (%)	
			in 0.1% Fe concentration	in 0.01% Fe concentration
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$	Phytin I	4.0	48.6	95.5
	" II	4.0	35.8	98.7
	" I water		46.8	90.3
	" II water		17.8	29.0
FeCl_3	Phytin I	4.0	58.0	92.0
	" II	4.0	42.0	100.0
	" I water		58.0	66.0
FeSO_4	Phytin I	4.0	30.5	73.0
	" II	4.0	22.5	95.0
	" I water		34.0	70.0
	Phytin I	4.0	25.0	94.6
FeCl_2	" II	4.0	18.0	88.6
	" I water		25.0	93.0

i) pH は $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{HCl}$ Buffer で調節

ii) 沈澱は室温に 12 時間保つて濾過、その濾液について鉄を定量した。

iii) 鉄の定量は Sulphocyanate method により行い、第一鉄塩は KMnO_4 で酸化後同様滴定比色法によつた。以後の定量は全てこの方法に準拠した。

即ちカルシウム沈澱法を行つた phytin II 試料は酸性に於て除鉄が優れている。又第一鉄塩は第二鉄塩に比し除き難い。第二鉄塩でもその化合型態で幾分変化するものの如く、phytin I 試料で鉄 (Fe として) の除去は最大 290 mg/g に達する。

Phytin II は phytin I に比しやや効率劣るのはそれぞれの分析値からその低純度 (phytic acid 含量低

下) の為である。従つて Fe 0.01% 濃度では両者とも殆ど完全に除鉄能を發揮している。

3) STEFFEN'S Waste Liquor の除鉄試験：甜菜糖製造に当り副生する STEFFEN'S Waste Liquor よりグル

タミン酸を回収した試料 (total-N : 3.53%, Fe : 2.24%) を 10 倍に稀釈して塩酸で pH 4.0 に調節, phytin

Table 2. Effect of the Phytin Preparations for Iron Removal in Steffen's Waste Liquor from which Glutamic Acid was separated.

Phytin I Sample					
Time (hour)	0	24	48	72	96
Fe-Content (%)	0.224	0.129	0.028	0.010	0.005
Total-N (%)	0.354				0.354
Phytin II Sample					
Time (huor)	0	24	48	0	24
Fe-Content (%)	0.224	0.04	no more precipitate, added more 1 % phytin II sample and shaken mechanically		
			0.0062		

Table 3. Iron Removal in a Glucose-Syrup.

Fe-Content %	Phytin I sample		Phytin II sample
	initial	0.007 ^a	0.007 ^a
	final	trace	trace
	(after 12 hrs.)		

a) Protocatechuic aldehyde, pyrocatechol test is strongly positive.

I 試料 (対液 2%), 及び phytin II 試料 (二段に分けて先ず対液 1% を加え, 更に対液 1% を追加, 振盪 15 分) を添加して時間的にその鉄含量を測定した結果は Table 2 に示した. 両 phytin 試料とも著しい除鉄

作用のある事を示している. Phytin 処理に依り液の色相を明るくし, 香気の改善をもたらした.

4) 酸糖化水飴の除鉄試験: 3) の場合と同様に鉄含量の多い水飴では Table 3 の如くで, 飴の鉄はその痕跡迄に減少している. 水飴 (Fe : 0.015%) を 2 倍に稀釈, phytin 試料 I, II をそれぞれ 1% 添加して行つた.

- (1) 鈴木, 吉村: 東化, 27, 1309 (1906).
- (2) 化学工業全書: 12 冊, 405~414 頁 (1927).
- (3) H. H. SCHOPMEYER and G. V. SHARPS: U. S. P. 2, 313, 276 (1943).
- (4) R. F. COHEE and J. NELSON: Food. Ind., 23, 91 (1951).
- (5) R. F. COHEE and G. STEFFEN: Food. Ind., 20, 1746, 1895 (1949).
- (6) M. L. SARMA: J. Indian Chem. Soc., 19, 308 (1942); C. A., 37, 5200 (1943).

Summary

In view of the utilization of rice-bran we prepared phytin by the SUZUKI's method, and improved the procedure to be applied economically to remove iron which is often attributable to the discoloration of foodstuffs. The improved procedure consists of the extraction of rice-bran with 0.2% HCl and the precipitation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCl_2 . The method was easy for preparation and was better than the former method in the yield.

The phytin preparation obtained by this method was insoluble in water, but soluble in acidic solution (adjusted to pH 4.0). It gave white precipitate with ferrous or ferric salts in presence of phenolic compounds. The precipitate was iron phytate and could be removed by filtration.

固状リグノスルホン酸生成 (初期スルホン化) 反応の動力学的研究 (その 1) (サルファイト蒸解の研究 第 1 報)

軒 原 榮 三 (国策パルプ工業株式会社附属農林科学研究所)

昭和 27 年 1 月 21 日 受理

Kinetics of the Formation of Solid Lignosulphonic Acid (The First Stage Sulphonation in Sulphite Cooking) I. (Studies on the Sulphite Cooking. Part 1.)

By Eizō NOKIHARA (The Research Laboratory of the Kokusaka Pulp Industry Co., Ltd.)

1. 緒 言

サルファイト蒸解を動力学的に取扱つたのは古くは STANGELAND (1932), YORSTON (1934) 等の報文があるが之を詳細に取扱つた研究はカナダの MAASS 一派⁽¹⁾の研究, 及び MAASS 等の得たデータを再検討した GOLDFINGER⁽²⁾の報文が主なるものである. スウェーデンの HÄGGLUND 等⁽³⁾はサルファイト蒸解は 2 段に行われるものと考え, その第 1 段はリグニンが炭水化物と結合したままスルホン化され固状リグノスルホン酸を作る段階で, 第 2 段は此の固状リグノスルホン酸が蒸解液の酸性により炭水化物との結合が切断されリグノスルホン酸が溶出される反応である. 而して第 1 段は急速に進行し蒸解全体として第 2 段階で律速される. 即ち蒸解を支配するものは蒸解液の水素イオン濃度であるとした. MAASS 等の結果は之と見解を異にし蒸解を支配するものは気相中の SO_2 の分圧即ち蒸解液中の $[\text{H}^+]\cdot[\text{HSO}_3^-]$ であり, 又脱リグニン反応は一次反応から一定の形式でや