ponents of glycosides.

Galactose, arabinose, galacturonic acid, glucose, xylose, rhamnose, fructose, ribose (?) and desoxyribose were those of the hot 50% ethanol-soluble polysaccharides.

Glucose, galactose, arabinose and galacturonic acid were the components of cold water-soluble polysaccharides, and in addition, glucose, arabinose, galacturonic acid, ribose and desoxyribose of hot water-soluble polysaccharides.

Galactose, arabinose, galacturonic acid and glucose were found as the component sugars of hot 0.5% ammonium oxalate aq.-soluble polysaccharides (protopectin fraction).

Glucose, mannose, arabinose, rhamnose, fructose, ribose and desoxyribose were as those of hemicellulose.

Cellulose and a small amount of lignin were also found.

花びらの炭水化物に関する研究 (第 4 報)

アデサイ花瓣の炭水化物 (1)

水野 卓, 金兵忠雄 (静岡大学農学部農芸化学科)

昭和 30 年 10 月 5 日 受理

Studies on the Carbohydrates of Petals. Part. 4.

Carbohydrates in the Petal of *Hydrangea macrophylla* SERINGL
var. *Otakusa* MAKINO (1).

By Takashi MIZUNO and Tadao KINPYO

(Dept. of Agr. Chem., Fac. of Agr., Shizuoka University)

アデサイ (*Hydrangea macrophylla* SERINGL var. *Otakusa* MAKINO, 英名 *Hydrangea*) は、開花期間中その花色を次第に変える珍しい花の一つで、ヒチヘンヂ (七変時) とも呼ばれている。

其の成分としては花瓣から(葉からも)ヒドランゲノール $C_{15}H_{12}O_4$ 、ヒドランゲノールグルコシード $C_{12}H_{22}O_9$ 及びヒドランゲア酸 $C_{15}H_{12}O_4$ などが単離され研究されている⁽¹⁾。しかしこの他の成分特に炭水化物については研究を全く見ないので実験を行い、得られた結果を花びらの炭水化物第 4 報として報告する。

I. 供試料

岐阜県安八郡神戸町西保地方に産したアデサイ花中、青～赤色の花だけを採集し、風乾後 80° 以下の電気乾燥器中で乾燥を仕上げ、花柄を除き石臼で粉碎、1 mm 目篩を全部通して供試料とした。独特の匂いのある灰色粉末である。

II. アデサイ花瓣の一般化学組成

常法に従つて分析した結果は Table 1 のようである。

Table 1. Chemical Components in the Petal of *Hydrangea*. (% for water-free Sample)

Crude Ash	7.32	Crude Fibre	25.30
Crude Fat	6.02	N-free Extracts	48.64
Crude Protein	15.72	Pentosan	9.61
True Protein	12.73		
Non-protein-N	0.46	(Moisture	86.16%)

アデサイ花瓣新鮮物中 86% は水分で、乾物は 14% に過ぎない。乾物中 74% は炭水化物類で他の花瓣と同様に量的に最も多い成分となつている。炭水化物の中 25% は繊維質で、残りの 49% は可溶態で存在する。またこれらの中約 10% はペントーザンが占める。この他粗蛋白質 16% (内 13% は真正蛋白質)、粗灰分 7%、粗脂肪 6%、非蛋白態窒素 0.5% となつている。

III. アデサイ花瓣の炭水化物の種類

既報に従つてアデサイ花瓣の炭水化物の種類を検索同定した結果は Table 2 のようで、各フラクションの収量については Table 3 に示した通りである。

これらの結果から各フラクションについて少しく説明を加える。

Filtrate I ; エーテル抽出物の加水分解により微弱ながらグルコースが検出されるが、この他の糖は存在しない。

Table 2. Paper Chromatograms of Sugars in Each Fraction.

Filter paper; Tōvō No. 50, 40×6 cm.

Solvent; n-BuOH: AcOH: HOH (4: 1: 2).

Reagents; Aniline hydrogen phthalate butanol solution (A), Phloroglucinol HCl ethanol solution (B) and Ammoniacal silver nitrate ethanol solution (C).

Development method; One dimensional ascending method or Multiple ascending method.

Sugars	Glucose	Galactose	Mannose	Xylose	Arabinose	Rhamnose	Fructose	Galacturonic acid	Mannuronic acid	Sucrose	Glucuronic acid	Raffinose	Stachyose	Desoxyribose	Ribose	Maltose
Value of R_F	0.18	0.16	0.20	0.23	0.26	0.37	0.23	0.13	0.11	0.14	0.12	0.07	0.05	0.43	0.31	0.12
Coloring	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}	{(A) (B) (C)}
Filtrate I	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}	{(a)* (b)}
Filtrate II	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }	{(a)* (b)* (b')* ₃ }
Filtrate III	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}
Filtrate IV	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}	{(a) (b) (b')}
Filtrate V	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}	{(a) (b)}
Ppt. 6* ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ppt. 7* ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ppt. 8* ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ppt. 9* ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ppt. 10* ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Filtrate XI	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Filtrate XII	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Very intense, + Intense, + Positive, ± Very weak, - Negative

*1 Original solution being used as it is.

*2 Filtrate which treated with $Pb(OAc)_2$ hydrolysed by 5% H_2SO_4 , 0.5~1 hr., 100°.*3 Ppt. which treated with $Pb(OAc)_2$ hydrolysed by 5% H_2SO_4 , 1~2 hrs., 100°.*4 The powdered Ppt. hydrolysed by 5% H_2SO_4 , 2~6 hrs., 100°

Table 3. Yields of Each Fraction (% for dry matter).

Solvents	Residue (g.)*	(%)	Filtrate (%)
Et ₂ O	I 27.24	90.8	I 9.2
EtOH	II 24.43	81.4	II 9.4
Hot EtOH	III 17.82	59.4	III 22.0
Hot 80% EtOH	IV 16.98	56.6	IV 2.8
Hot 50% EtOH	V 15.30	51.0	V 5.6
HOH	VI 14.31	47.7	VI 3.3
Hot HOH	VII 13.05	42.5	VII 4.2
Hot 0.5% NH_4 oxalate	VIII 12.45	41.5	VIII 2.0
5% NaOH	IX 4.67	15.6	IX 25.9
20% NaOH	X 4.20	14.0	X 1.6
5% H_2SO_4 (140°)	XI 1.86	6.2	XI 7.8
70% H_2SO_4	XII 0.54	1.8	XII 4.4

* 30.0 g. of original dry sample was used.

が何れも微弱ではあるが出現し、これらの中リボース、デソキシリボース、ラムノースは $Pb(OAc)_2$ 処理沈澱区分からのみ検出される。この他の糖は濾液及び沈澱両区分から検出出来る。

Filtrate V ; この区分の炭水化物はいずれも多糖類または複合物の形態をとるので、アルコールにより沈澱させ粉末としてから (Ppt. 5), 加水分解を行いその構成糖を検するにキシロース, アラビノース, グルコース, ガラクトース及びガラクトン酸は何れも著明なスポットを与え, 多重展開によりペーパークロマトグラム上に鮮かな分離を示し, 標準糖添加試験により簡単に同定し得る。この外に微弱なラムノース, フラクトース, リボース及びデソキシリボースのスポットも認められる。

Ppt. 6 ; 量的に少いが冷水可溶性物質の加水によりグルコース, キシロース, アラビノース, ガラクトン酸, リボース及びマンニユロン酸(?) が検出されるが何れも著明ではない。

Filtrate II ; 遊離の状態ではフラクトース, グルコース, シュクロース及びラフィノースが検出される。

Filtrate II を $Pb(OAc)_2$ で処理した濾液部分の加水分解液からは著明なフラクトース, グルコース及びガラクトースが検出され, またその沈澱部分の加水分解液からはグルコース, ガラクトース, キシロース, ラムノース及びフラクトースが何れも少量ずつ検出される。

Filtrate III ; この区分で遊離糖類の大部分が溶出される。シュクロースが著明で他にグルコース, フラクトース, マルトース, スタキオース及び極く微弱なラフィノースが検出同定出来る。この区分の加水により著明なフラクトース及びグルコース, ガラクトース, キシロース, ラムノースの出現を見, これらの中キシロースとラムノースは特に $Pb(OAc)_2$ 処理沈澱区分の加水液からのみ顕れる。

この区分へは原試料の 22% に相当するものが抽出されるが, 炭水化物類は余り多くないようである。

Filtrate IV ; 極く微弱ではあるが, フラクトース, シュクロース, マルトース及びスタキオースが溶出される。加水分解するとグルコース, ガラクトース, キシロース, アラビノース, ラムノース, フラクトース, ガラクトン酸, リボース及びデソキシリボースなど可成りの数のスポット

Ppt. 7 ; 構成糖としてグルコース, アラビノース, ガラクチュロン酸が検出される。

Ppt. 8 ; プロトベクチン区分への溶出は極く少量で, 加水分解によりガラクトース, アラビノース, ガラクチュロン酸, グルコース及びマンノースの出現を見る。

Ppt. 9 ; 5% NaOH により原試料乾物当り 26% が溶出されるが, 炭水化物以外に蛋白質様物質も可成り含まれているようである (窒素含量 8.04%)。水解すれば分解残渣を残すが, その濾液からグルコース, キシロース, アラビノース, ラムノース, フラクトース及びリボースが検出されることから, これらの糖類がヘミセルロースを構成しているものと考えられる。

Filtrate XI 及び XII ; 著明なグルコース及び少量のキシロースが検出される。

Residue XII ; 最終抽出残渣として原試料に対し 1.8% の収量でリグニン様物質が得られるが, 分別過程中に二次的に生成したヒューミン物質も含まれるようで, 灰分 1.02% である。

IV. アデサイ花瓣中の遊離糖含量

既報⁽²⁾に準じて測定した結果は Table 4 のようである。

Table 4. The Contents of Free Sugars in the Petal of Hydrangea (% for water-free sample).

Glucose	Fructose	Sucrose and other Oligosaccharides (as fructose)	Sum of Free Sugars (as fructose)
3.07	1.79	2.87	7.73
39.5	23.3	37.2	100

今までに著者らが報告した他の花瓣と比べれば, その含有量は比較的低いようであるが, アデサイ花瓣中には乾物当り 7.7% の遊離糖類を含んでいる。この中大半はフラクトース (3.1%) で, グルコースは 1.8% 含まれる。なおシュクロースと他の非還元性オリゴ糖類の合計量が 2.9% となつてゐるが, 大部分はシュクロースであることは III 項に於ける検索結果からも明らかである。この外ラフィノース及びスタキオースは極く微量しか存在しない。また一方マルトースもその含量少く測定上はグルコースの中に入つてゐる。

要 約

アデサイ花瓣の炭水化物の種類を検索し, 以下の結果を得た (Table 2 参照)。

1. 遊離単糖類としてはフラクトース及びグルコースを, また遊離オリゴ糖類としてはシュクロース, マルトース, ラフィノース及びスタキオースを検出した。また遊離糖類の含有量を明らかにした (Table 4 参照)。
2. 配糖体構成糖としてグルコース, ガラクトース, キシロース, アラビノース, ラムノース, フラクトース, ガラクチュロン酸, リボース及びデソキシリボースを検出した。
3. 熱 50% エタノール可溶性多糖類の構成糖としてはグルコース, ガラクトース, キシロース, アラビノース, ガラクチュロン酸, ラムノース, リボース, デソキシリボース及びフラクトースを検出した。
4. 冷水可溶性多糖類の構成糖としてはグルコース, キシロース, アラビノース, ガラクチュロン酸, マンニョロン酸(?), リボースを検出し, また熱水可溶性多糖類の構成糖としてはグルコース, アラビノース及びガラクチュロン酸を見出した。
5. プロトベクチン溶出区分の構成糖としてはガラクトース, アラビノース, ガラクチュロン酸及び少量のグルコースとマンノースを検出した。
6. ヘミセルロース構成糖としてはグルコース, マンノース, キシロース, ラムノース, フラクトース及びリボースを検出した。
7. セルロース及び少量のリグニンも存在する。

(1) 平尾子之吉 : 日本植物成分総覧, 第 1 巻, 680 頁 (1949)。

(2) 水野 卓, 林 金雄 : 農化, 28, 350(1954)。

Summary

The carbohydrates in the petal of *Hydrangea macrophylla* SERINGL var. *Otakusa* MAKINO hydrangea, were investigated (see Table 2).

The following results were obtained.

Fructose, glucose, sucrose, maltose, raffinose and stachyose were detected as free sugars, and their contents are shown in Table 4.

Glucose, galactose, xylose, arabinose, rhamnose, fructose, galacturonic acid, ribose and desoxyribose were the component sugars of glycosides.

Glucose, galactose, xylose, arabinose, galacturonic acid, rhamnose, ribose, desoxyribose and fructose were detected as the component sugars of the hot 50% ethanol-soluble polysaccharides.

Glucose, xylose, arabinose, galacturonic acid, mannuronic acid(?) and ribose were found as the components of the cold water-soluble polysaccharides, and, in addition, glucose, arabinose and galacturonic acid as those of hot water-soluble polysaccharides.

Galactose, arabinose galacturonic acid and small amounts of glucose and mannose were found as the components of the protopectin fraction.

As the components of hemicellulose, glucose, mannose, xylose, rhamnose, fructose and ribose were detectable.

Cellulose and a small amount of lignin were detected also.

白絹病菌の生化学的研究(第1報)

有機酸代謝について(1)

永田幸雄, 林 金雄 (岐阜大学農学部農芸化学科)

昭和 30 年 10 月 5 日 受理

Biochemical Studies on the *Corticium centrifugum*. Part I.

On the Organic Acid Metabolism. (1)

By Yukio NAGATA and Kaneo HAYASHI

(Dept. of Agr. Chem., Fac. of Agr., Univ. of Gifu)

白絹病菌 [*Corticium centrifugum* (L'EV) BRES] は担子菌綱 (*Basidiomycetes*), 帽菌目 (*Agaricales*), 白絹病菌科 (*Corticaceae = Thelephoraceae*) に属す非常な雑食性菌で, 禾本科を除く殆ど大部分の作物の根系を主に腐蝕し, 茎の基部や時には花部をも侵害し, その表面に白色の粗なる菌糸を生じ, やがて茶色の小さな菌核を沢山生ずる重要な植物病原菌である。古くは HIGGINS⁽¹⁾ によつてこの菌が腐酸生成菌であることが報告されたが, 以後本菌についての報告をみない。吾々はこの菌の防除と利用に資する目的で生化学的研究を行い, 有機酸代謝について 2, 3 の知見をえたのでここに報告する。

実

験

I. 有機酸の検出⁽²⁾⁽³⁾ A. 分離確認: sucrose 3%, peptone 0.1%, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 各 0.2%, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.5%, thiamine 0.5 mg を加えた水溶液を基本培地として, この 50 cc を 300 cc の三角フラスコに入れ, 常法により殺菌後白絹病菌を接種する。これを 30° に 5 日間静置培養後菌体を濾別して, 濾液を常法により揮発性中性部及び酸性部, 不揮発性のエーテル不溶部及び可溶部に分け, 各存在成分の定性分析を行った。揮発性中性部は solvent 臭なく, アルコールの検出は -, Tollens 反応, Schiff 反応によるアルデハイドの検出は + である。不揮発性部のエーテル不溶部について, Denige 反応によるクエン酸, リンゴ酸の検出は - であつた。エーテル可溶部について, resorcin 反応によるブマル酸, コハク酸, リンゴ酸は何れも - で, この濃縮液の一部を稀釈してアンモニア水でアルカリ性となし, 醋酸酸性として塩化カルシウム液を加えると著量の醋酸石灰の沈澱を生じた。エーテル可溶部はエーテル溜去により大量の無色針状結晶を生ずるが, これは硫酸第一鉄により黄色の沈澱を生じ, 醋酸酸性で塩化カルシウムを加えると白色の沈澱を生じ, 濃硫酸を加えて加熱すると黒変することなく分解し, m. p. 101° でメルク製醋酸と混融するも融点の降下をみない。即ち醋酸であることを確認した。又前記の基本培地で 3 日間振盪培養 (温度 28~30°, 振幅 7 cm, 回転数 125~130/分) した培養濾液について同様の検出を試みた処, 醋酸の生成されることを知つた。

B. ペーパークロマトグラフィによる検出: 上記の静置培養及び振盪培養した培養液を濃縮後, 長時間エーテル抽出して抽出液及び残液を検出の試料とし, 東洋濾紙 No. 50 を用い, n -ブタノール・醋酸・水 (4:1:2) の混液を溶媒として上昇法により展開後, 0.1% bromocresol green 液を噴霧した処, 醋酸 (R_F 0.32 常に純品を対照に用いた) のみが検出された。

II. 白絹菌の生育と醋酸生成に及ぼす 2, 3 の物質及び条件