本報告の要旨は 1954 年 4 月, 日本農芸化学会大会において報告した。

(1) 伊藤正春, 安部道夫 : 本誌, 27, 762(1953).	(9) S. England, S. Sorof, T. P. Singer : <i>ibid.</i> , 189, 217 (1951).
(2) " , " : " , 28, 15(1954).	(10) F. P. Chinard, L. Hellerman : in <i>Methods of Biochemical Analysis</i> , Vol. 1, 6 (1954).
(3) " , " : " , 28, 351(1954).	(11) F. Haurowitz : <i>Progress in Biochemistry</i> , p.284 (1950).
(4) " , " : " , 28, 751(1954).	(12) E. S. G. Barron : in <i>Advances in Enzymology</i> , Vol. 11, 208, 235 (1951).
(5) 伊藤正春, 田辺喜子 : " , 30, 795(1956).	(13) L. W. Mapson : in <i>Vitamines and Hormones</i> , Vol. 11, 23 (1953).
(6) V. H. Cheldelin, T. E. King : in <i>Ann. Rev. Biochem.</i> , 23, 305 (1954).	
(7) L. Hellerman, F. P. Chinard, V. R. Deitz : <i>J. Biol. Chem.</i> , 147, 443(1943).	
(8) A. K. Balls, J. K. Walden, R. R. Thompson : <i>ibid.</i> , 173, 9 (1948).	

ねぎ類の炭水化物に関する研究 (第2報)*

ネギの粘質物について (其の1)

水野 卓, 金兵忠雄 (静岡大学農学部農芸化学科)

昭和 31 年 10 月 12 日 受理

ねぎ類は一般に量の多少こそあれ粘質物を含んでいるが, 特に抽苔期のネギには可成りの粘質物を含み, ネギ坊主の出る頃には円筒形の葉中の基部に相当量の粘質物が析出・集積されているのを見る。われわれはこの粘質物を採集し, 二・三の実験を行い, それが多糖類の複合物であることを明らかにしたのでその結果を報告する。

I. 供試粘質物

本学部農場で栽培されたネブカネギ (品種合柄) の中から, 完全に抽苔しネギ坊主の出たものばかりを 1955 年 3 月 20 日採集し, 円筒形の緑葉を縦に割りに沈積している半透明ないし透明のゲル状の粘質物を集め, 直ちに多量の 99% エタノール中に投入し, そのまま 10 日間放置して脱水し, 遠心分離或いは濾過して集め, エーテルで洗滌後減圧デシケーター中で乾燥させ, 乳鉢で粉碎し, 粉末として実験に供した。

II. 粘質物の一般化学組成及び性質

粘質物の乾燥粉末の一般分析結果は第1表のようである。即ち粗繊維を 10% 程含むが可溶性無窒素物が 81% を占めることから, 本粘質物の主体は炭水化物類と考えられる。

第1表 粘質物の一般化学組成 (百分率で示す)

水分	5.40	粗繊維	10.24
粗灰分	2.80	可溶性無窒素物	81.04
粗蛋白質	0.49	ペントーザン	8.46
粗脂肪	0.03		

粘質物は白色の無定形粉末で, 吸湿性を有し, 焙焼すればカラメル様匂いを発生するが悪臭は殆んどない。アルコール, アセトン, エーテル, ベンゼン, クロロホルムなどの有機溶媒に不溶であるが, 冷水及び熱水

にやや溶け, 5% NaOH 液にはかなり溶けるが完全澄明液とはならない。粘質物溶液に CuSO_4 液やフェーリング液を加えても沈澱 (Cu-complex) を生じない。I-KI 液で着色されない。フェーリング液を少しく還元する (これは粘質物中に吸着されている遊離糖によることが分った。VI 項参照) が, 鉍酸で加水分解すればかなりの還元力を生ずる。加水分解液について行ったペントースの反応, 粘液酸反応, ケトースの反応, ウロン酸の反応はいずれも陽性で, マンノースの反応は陰性であった。

III. 粘質物の分別

この粘質物がどんな種類の多糖類から成るかを確かめるため, 第1図のような分別操作を行い, それぞれのフラクションに分け, 各フラクションはいずれも乾燥粉末とした。

* Studies on the Carbohydrates of *Allium* Species. Part II. On the Mucilage of *Allium fistulosum* L. (1)

By Takashi MIZUNO and Tadao KINPYÔ (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Iwata)

第 1 図 粘質物の分別操作

IV. 各フラクションの構成糖類

濾液 I : 粘質物の 80% エタノール抽出液を減圧濃縮して得られるシラップに 99% エタノールを加えて冷蔵庫中に放置すると結晶性沈澱を生ずるので、これを遠心分離して沈澱 I と濾液 I' に分け、それぞれについてペーパークロマトグラフィを実施して糖の種類を検索した結果、沈澱 I からは主にシュクロースとフラクトースよりなるオリゴサッカライド 3 種を、濾液 I' からはフラクトースとグルコースを検出した。更に沈澱 I 及び濾液 I' を 1% H_2SO_4 で 30 分間 100° で加水分解したものについてもペーパークロマトグラフィを実施したが、いずれの場合もグルコースとフラクトース以外の糖のスポットは認められなかった。また加水分解液から常法に従ってグルコースフェニールオサザンの黄色針状結晶を調製した。m. p. 205° (decomp.).

濾液 I に抽出される糖類は、本来はネギ緑葉中に於いて遊離糖として存在するものである⁽¹⁾が、ゲル化した粘質物の水分に溶解し吸含されて存在するものと考えられる。

沈澱 II : 粘質物の熱水可溶性区分の粉末を 20 倍容の 5% H_2SO_4 液で 5 時間、100° で加水分解し、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と BaCO_3 で中和後 1/5 容となるまで減圧濃縮する。濃縮液に 3 倍容のエタノールを加えて放置し、沈澱する硫酸バリウムとウロン酸の Ba-塩を除去してから再び減圧濃縮してシラップを得る。このシラップについて標準糖と並列或いは混合して行うペーパークロマトグラフィを繰返し実施し、その構成糖類を検索した。またウロン酸の Ba-塩は H_2SO_4 で Ba を離してからペーパークロマトグラフィに供した。これらの結果、沈澱 II の構成糖類として著明なガラクトース、ガラクトチュロン酸、アラビノース及び少量のグルコースを検出した。即ち沈澱 II の主体は水溶性ペクチン物質と考えられる。収量は原粘質物に対し 20%。

沈澱 III : 前と同様に加水分解してから構成糖類を検索するに著明なガラクトチュロン酸、ガラクトース、アラビノースの 3 種の糖の存在を確認した。

沈澱 III は熱水では抽出されず、熱 0.5% 醋酸アンモニウム液ではじめて抽出される所謂プロトペクチンに相当する多糖類と考えられる。収量も原粘質物に対し 38% に達し、かなり多い。

沈澱 IV : 構成糖としてはガラクトースとグルコースが検出され、ヘミセルロースに相当する多糖類であるが収量は 1% 足らずで少い。

残渣 IV : 残渣 IV は更に 5% NaOH 液で 100° で抽出を繰返しても、多糖類の溶出は見られなかった。

残渣 IV を 50% H_2SO_4 に冷時溶解し、冷蔵庫中に 48 時間保つ。これを水で稀釈して 5% H_2SO_4 液としてから 100° で 3 時間加水分解・中和後減圧濃縮してから醋酸ソーダ及び塩酸フェニールヒドラジンの結晶を加え、沸騰水浴中で 1 時間加熱すると美しい黄色針状のオサザンを生成する。このものは熱 60% エタノールから精製す

ると m. p. 206° (decomp.) を示し, グルコース・フェニールオサゾンに一致する. また加水分解液の一部を採りペーパークロマトグラフィを実施して糖類を検索するにグルコース以外のスポットは検出されなかった. 更に既報⁽²⁾に準じて残渣Ⅳを酯化分解しオクタセチルセロビオースの結晶を調製した. m. p. 220° (uncorr.), CH₃CO 含量 50.02%, $[\alpha]_D^{15} = +40.87^\circ$ (CHCl₃, c=0.3).

以上の結果から残渣Ⅳはセルロースであることを確めた.

V. 考 察

以上の実験結果から, 抽苔期にネギ緑葉中に析出・凝固する粘質物は多糖類を主成分とする複合物であると考えられる. 即ちセルロース (20%), ヘミセルロース (3%), プロトペクチン (41%), 水溶性ペクチン (24%) が複合物を形成し, 水分の存在でゲル化膨潤し, かなり多量の水分を含み(吸水試験によれば粘質物に対し 2767% の水分を保持する), この水にフラクトース, グルコース, シュクロース, フラクトースオリゴサッカライド類などの遊離糖類 (12%) が溶解し粘質物に吸含されているものと考えられる.

VI. 摘 要

抽苔期にネギ緑葉中に析出する粘質物は, セルロース, ヘミセルロース, プロトペクチン, 水溶性ペクチンなどより成る多糖類の複合物が水の存在でゲル化したものにフラクトース, グルコース, シュクロース, フラクトースオリゴサッカライド類が吸含されたものであることを明らかにした.

- (1) 水野 卓, 金兵忠雄: 本誌, 29, 669(1955). (2) 水野 卓: 静大農報, 5, 235 (1955).

菌核菌の生化学的研究 (第12報)*

原株 Ss 及び菌核形成能を欠く変異株 Sm の エステラーゼ組成ととくに Ss リパーゼについて

里村幸男, 大井進 (大阪市大理工学部)

昭和 31 年 10 月 17 日受理

植物寄生菌である菌核菌が非常に強力なペクチン分解酵素群^(1~4)と共に種々のグループの広義のエステラーゼ作用を併せ有することは, これらの酵素の分泌と植物組織の侵害される機構及び病原性の発現などとの間に密接な関係のあることを推察せしめるものである. 組織表面における構造の崩解にはおそらく種々の酵素が関与しており, また組織の柔軟化 (maceration) にも protopectinase 以外に更に他の酵素の協力が必要とされる場合もあるのではなからうか. これらの酵素の作用により, 植物のある構造上の機能が破壊され其結果二次的に生育阻害のおこる場合や, あるいは直接植物の重要な生活機能が阻害され病原性の発現される場合なども考えられる. 古く Brown⁽⁵⁾ は菌核菌の protopectinase 作用に植物の細胞原形質の死を来す lethal factor が随伴することを認めており, 又最近 Walker⁽⁶⁾ 等は *Fusarium oxysporum* によっておこるトマトの萎凋病について, 病原性の本態が菌の分泌する pectinesterase 及び polygalacturonase などのペクチン分解酵素群であることを明らかにしている. 従って病原菌に対する植物の耐病性という問題は換言すれば病原菌の分泌する酵素に対する抵抗性または不活化作用ともいえる. また一方病原菌の寄生能力や薬剤抵抗性あるいは殺菌剤の効果などの問題も病原菌の有する酵素に直接つながるものである.

一方菌核菌の強力なペクチン分解酵素群については既に実地に酵素剤としての価値を認められているところであるが^(7,8), 種々の酵素ととくにエステラーゼ群についても上述の如き見地からは勿論, 応用上からも着目されるところである. 先に菌核菌の菌株を保存中に菌核形成能を失った変異株が得られ, 原株を Ss 変異株を Sm としていたが, これらの両菌株についてエステラーゼ組成の差異を検討したところ, 両菌株菌共 acetylsterase (AcE), pectinesterase (PE), リパーゼ, フォスフォリパーゼなどを有しており, 特に Ss は強力なリパーゼ,

* Biochemical Studies on Sclerotinia Libertiana. Part XII.

Esterases Component of Original Strain, Ss and its Mutant, Sm which does not form Sclerotium, and especially, Lipase of Ss.

By Yukio SATOMURA and Susumu Ōi (Institute of Polytechnics, Osaka City University)