第2表 Pectin-methylesterase (紅玉)

品 種	反 応 時 間 (min)								
	3	10	20	30	40	50	60	90	100
紅 玉	0.06	0.26	0.52	0.76	0.90	1.10	1.30	1.52	1.52*

* 使用したペクチン酸のメトキシル基から計算して、紅玉の PM は 100 分後にメトキシル基の 56.92% を分解したことになる。

が見られなかった。

かくて、紅玉以外の品種は PM activity も認められず、しかも紅玉に於てもその圧搾果汁（アルカリ処理せず）を遠心分離した上澄液を酵素液とした場合は（pH 3.8），PM activity を認め難いことからして、天然状態に於ける果実或いは果汁では実際に PM はその活性を示し得るかは極めて疑はしい。

考 察

りんごの多くの品種においては、PG, PM 共にその activity を認め難く、ペクチン物質の変化が如何なる物質によつて行われるかは不明であり、これが解明は今後の研究に俟ちたい。尚、フランスに於て cidre 製造の際、“Keeving” という自然のままの清澄操作が行われているが、この際 Ca 塩類等（calcium saccharate, calcium phosphate, calcium carbonate, 等）を附加してその効果を一層高めている。フランスの cidre 用りんごは PM activity が強いと思われることに加えて、

この塩類の添加は更に酵素力を増大させることになり、果汁清澄上極めて合理的な操作と思われる興味深い。

要 約

本邦産りんご果実中の pectin-polygalacturonase、並びに pectin-methylesterase の作用力について検討し、紅玉においては弱い乍らも認め得たが、他の多くの品種にはその作用力を見出し得なかつた。

文 献

- 1) F. GERHARDT and E. SMITH: *Proc. Wash. State Hort. Assoc.*, 41st Ann. Meeting 1945, 1 (1946); through R. M. SMOCK and A. M. NEUBERT: *Apple and Apple Products* (Interscience, New York) (1950).
- 2) M. H. HALLER: *J. Agric. Research*, 39, 739 (1929).
- 3) A. MEHLITZ and H. MAASS: *Biochem. Z.* 276, 66 (1935).
- 4) H. S. OWENS, R. M. MCCREADY and W. D. MACLAY: *Ind. Eng. Chem.*, 36, 936 (1944).
- 5) A. POLLARD and M. E. KIESER: *J. Sci. Food Agric.*, 2, 30 (1951).
- 6) M. A. JOSLYN, S. MIST, E. LAMBERT: *Food Technol.*, 6, 133 (1952).
- 7) Z. I. KERTESZ: *Plant Physiol.*, 18, 308 (1943).
- 8) J. H. GRIFFIN and Z. I. KERTESZ: *Botan. Gaz.*, 108, 279 (1946).
- 9) V. L. S. CHARLEY: *The Principles and Practice of Cider Making*, Leonard Hill, Plague (1949).

納 豆 に 関 す る 研 究

(第2報) ペーパークロマトグラフによる納豆製造過程中における遊離糖類の検出

三 上 雅 章*

(MASAAKI MIKAMI)

納豆の原料たる大豆の糖類については CARTTER²⁾, BAILEY¹⁾, WOODRUFF¹⁵⁾, GERHARDT³⁾, MACMASTER⁹⁾, STREET¹²⁾, KRAYBILL⁸⁾, 湯川¹⁴⁾, 佐々木¹¹⁾等多数の報告があり、最近では岩狭⁶⁾, 長谷川⁴⁾, 川村⁷⁾等の報告

がある。また大豆中のサポニンの糖類については住木¹⁰⁾, 岡野¹⁰⁾, 服部⁵⁾等の報告がある。このように大豆の糖類については多くの報告がみられるが、その加工品である納豆の糖類については報告が寡聞である。

筆者はさきに納豆粘質物中の遊離アミノ酸の検索を行つた際糖量の時間的变化を調べたが、これらの糖類はいかなるものが関係するのかペーパークロマトグラフによ

* 兵庫県農科大学
1957年2月4日受理

り検索し、結果を得たので報告する。

実 験

1. 原 料 大 豆

1954 年度産、品種あそ

2. 供試抽出液の調製

蒸煮大豆 (A) 及び納豆 (B) を使用して次の5区分の抽出液を調製した。

A. 蒸煮大豆: 大豆 200 g を1昼夜水に浸漬後5時間蒸籠で蒸した。

抽出液①: 上記蒸煮大豆をビーカーに入れ、これにメタノール 500cc を注加して速かに攪拌後浸出液を濾別し、更にメタノール 500cc を注加し、攪拌浸出液を濾別する。この操作を数回繰返して蒸煮大豆表面の抽出液を調製した。

抽出液②: 抽出液①の操作で表面を洗滌した蒸煮大豆を乳鉢で粉碎し、この粉碎大豆を三角フラスコに入れ、丁度浸る程度メタノールを注加室温で3日間放置抽出した。

B. 納豆: 蒸煮大豆を大形ペトリ皿に入れ、納豆菌1白金耳を1ccの殺菌水に懸濁し、その懸濁液をペトリ皿に注加攪拌し、40°C に17時間放置して納豆を製造した。

抽出液③: 納豆を抽出液①と同様の操作を行い、納豆表面の抽出液を得た。これを3日間静置して充分抽出した。

抽出液④: 抽出液③と同様の操作を蒸溜水を使用して行い、乳白色の粘稠液を得た。

抽出液⑤: 抽出液④の操作によつて粘質物を分離した納豆は乳鉢で粉碎し、抽出液②の操作と同様にして浸出液を得た。抽出に使用したメタノールは約70%の濃度とした。

抽出液①, ②, ③, ⑤に夫々酢酸鉛液を注加して不純物を沈澱させ、濾過後、濾液に硫化水素を吹き込んで鉛を硫化物として除いて清澄な液を得た。この4種の液に夫々アンモニア水を適量加えて pH 6.8 に調節した後濃縮した。抽出液④は濃メタノールを注加して行くと遂に粘質物は凝固するので、この凝固した粘質物を分ち取り、メタノール中でよくもんで不純物をもみ出して更に別の容器のメタノールの中につけた。この操作を数回行つて不純物を除いてから粘質物を乾いたペトリ皿に取り風乾させた。得た風乾粘質物を粉碎して約25%硫酸で加水分解した。この分解液に水酸化バリウム液を加えて硫酸基を硫酸バリウムとして除き、濾液に稀アンモニア水を加えて pH 6.8 に調節後濃縮した。約10cc位に濃縮した際少量の活性炭を加えて脱色し、濾過して透明な液を得た。この液を更に濃縮して極く少量の液とした。

3. 実験方法および結果

前述のようにして調製した濃縮抽出液を供試品として1次元展開を行つた。溶媒: 石炭酸, 水, 4:1, 発色剤: ジフェニルアミントリクロル酢酸を使用した。対照として各種糖結晶のスポットと比較して第1表のような結果を得た。尚対照にないスポットは不明なスポットとして検索しなかつた。

記号の説明: B.S., B.I., N.S., N.M., N.I は夫々抽出液①, ②, ③, ④, ⑤より調製した供試品を指す。

抽出液④の際に得た粘質物を水に懸濁すると粘性を示し、変性していないように思われる。又この粘稠液はモリツシュ反応を呈したが、フェーリング液を還元しない。

B.I. 中に raffinose が検出されるのはもともと大豆中に存在していたものであろう。またN.I. 中にも raffinose が検出されるのは納豆菌の作用を受けないからであらう。

第 1 表 各抽出液中の糖類

記 号 糖 類	抽 出 液 及 び 対 照 の Rf 価				
	B. S.	B. I.	N. S.	① N. M. ②	N. I.
raffinose	—	0.15	—	—	0.29
glucose	—	0.32 (0.35)	(0.28)	(0.28)	(0.35)
galactose	—	— (0.42)	0.38 (0.38)	0.29 (0.30)	0.42 (0.42)
fructose	—	0.49 (0.50)	0.43 (0.43)	— (0.35)	— (0.50)
arabinose	—	— (0.59)	0.49 (0.54)	— (0.35)	— (0.59)
	—	0.66 (0.67)	— (0.58)	0.49 (0.51)	0.68 (0.67)
		0.89			0.74

備考 濾紙: 東洋濾紙No. 50, 溶媒: 石炭酸, 水 (4:1), 発色剤: ジフェニルアミントリクロル酢酸

() 内の数値は対照の Rf 価

B. I. 中に arabinose, galactose が検出されるのは、蒸煮によつて2次的に生成されたものか或いは大豆中に存在していたものかは、生大豆について検索していないし、又その報告をみないので不明であるが、恐らく2次的に生成されたのではなからうか。

N. S. 中に galactose が検出されるのは前記したように恐らく2次的に生成されたものと思われる。又 glucose, fructose が検出されるのは、B. I. 及び B. S に検出されない所から2次的に生成されたものと思われる。

N. M. 中に検出される arabinose, glucose は前記のようにして生成されて粘質物の組成をなしているか或いは不純なために検出されるのか不明であるが、これらの点については更に詳細に研究したいと考えている。

摘 要

1. 納豆製造過程中に於ける各部の抽出液を調製し、それをペーパークロマトグラフにより糖類の検出を行った。

2. 蒸煮大豆中に raffinose, galactose, arabinose の3種の遊離糖と2種の不明スポットを認めたが、蒸煮大豆表面の抽出液には糖の存在をみなかつた。

3. 納豆粘質物中に arabinose, glucose の検出をみたが、粘質物の組成をなしているのか否かは不明である。

4. 納豆表面の抽出液に galactose, glucose, fructose の遊離糖を、納豆大豆中に遊離の raffinose 及び不明のスポット1種を認めた。

追記、本研究は兵庫農業短期大学在勤中に行つたもので、当時研究蒐録(4号)に発表した“ペーパークロマトグラフによる納豆粘質物中の遊離アミノ酸の検出”を本稿の第1報とする。

文 献

- 1) BAILEY, L. H., CAPEN, R. G., and LECLERC, J. A.: *Cereal Chem.*, **12**, 441~72 (1935).
- 2) CARTTER, J. L., and HOPPER, T. H.: *U. S. Dept. Agr., Tech Bull.*, No. 787 (1942).
- 3) GERHARDT, F.: *Iowa. Agr. Expt. Sta., Ann. Rept.*, 52~3 (1931).
- 4) 長谷川正男, 高山妙子, 代谷次夫: 科学, **21**, 593 (1951).
- 5) 服部, 萩村, 奥村: 衛生, **5**, 313 (1933).
- 6) 岩狭与三郎: 農化, **13**, 229 (1937).
- 7) 川村信一郎: 香川農大, 学術報告, **4**, (1), 66 (1952).
- 8) KRAYBILL, H. R., SMITH, R. L., and WALTER, E. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2470~1 (1937).
- 9) MACMASTERS, M. M., WOODRUFF, S. and KLAAS, H.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 471~4 (1941).
- 10) 岡野, 小原: 農化, **9**, 1249 (1933).
- 11) 佐々木周郎: 農化, **9**, 693~6 (1933).
- 12) STREET, J. P. and BAILEY, E. M.: *Ind. Eng. Chem.*, **7**, 853~8 (1915).
- 13) 住木: 農化, **5**, 737 (1929).
- 14) 湯川又三: 農化, **38**, 318~88 (1917).
- 15) WOODRUFF, S., CHAMBERS, E. and KLAAS, H.: *J. Agr. Research*, **57**, 737~46 (1938).

採収期を異にした洋梨バートレットの品質

小 曾 戸 和 夫*・数 見 秀 次 郎*・小 鷹 正 之*・薮 花 雄*

(KAZUO OSODO) (HIDEJIRO KAZUMI) (MASAYUKI KOTAKA) (HANA O SHITOMI)

洋梨バートレットの8月中における採収果は既報¹⁾の如くシラップ漬羅詰に不適当であつたが、追熟の際に温度及び湿度を高めれば或程度の品質向上を図れないものかと考え、1956年産について再び実験を行つた。今回は成熟期における水溶性糖分の組成と変化をも追跡したので併せて報告する。試料は山形県農業試験場置賜分場

における無袋栽培バートレット、ラフランスである。試料を供与された同置賜分場阿部場長、御指導と御意見を戴いた同場鈴木寅雄技師、日本農業研究所岩崎康男博士、東北大学柴崎一雄助教授に対し感謝の意を表する。

実 験

1. 採 収 期

バートレットは(A)8月15日、(B)8月25日、(C)9月5日(適期)、(D)9月15日、(E)9月20日

* 農林省農村工業指導所
1957年2月26日受理