紅藻粘液質の結合硫黄

柳 川 鐵 之 助

(商工省大阪工業試験所)

On the Combined-S in Gelose.

T. YANAGAWA

SYNOPSIS

It is studied that all of S contained in gelose is combined as sulphuric acid and there-lation between the amount of SO_3 and jellyfying power is discussed.

紅藻粘液質にはその含有量には相違があるが必ず硫黄成分を含んで居る。今鹽酸を以て加水分解する時は容易に硫酸を遊離するのであつて此の硫酸は炭水化合物とエステル結合をして居るものと認められて居る。然し總べての硫黄が硫酸として存するか否かに關しては未だ決定されて居ない。又結合硫酸の量と粘液質の凝固力との間には關聯があるものの様に思はれ之に就ては既に報じた處である。然し尙充分ならざる處がある。本報告は之等の點に就て更に検討し前報告を補足せんとするものである。

I. 硫黄含有量と結合硫酸

精製せる紅藻粘液質中の硫黄成分が總べて硫酸として存するものであるか或は硫酸以外の硫黄化合物としても存するものたるかと云ふ事は未だ決定されて居ない。故に著者は次の如き實驗を試みた。

供試精製粘液質としては次の2種を用ひる事とした。一は硫酸結合量の小なるテングサ寒天質で他は硫酸含有量の大きな且凝固力弱きトサカノリ粘液質である。此の2種を以て寒天質及び糊質を代表せしむる事とした。之等の粘液質は原藻を水洗して後熱湯抽出を行ひその抽出液からアルコールを以て粘液質を沈澱せしめ沈澱物は再び水に溶解してアルコール沈澱を繰返へし之を數回行ひて精製試料を得た。

次に此の精製試料を鹽酸(2%)にて3時間煮沸加水分解して遊離する硫酸を定量し又別にCARIUSの封管法にて全硫黄含有量を定量した。その結果を SO_3 に換算して得た數値は次の如くなる。

即ち兩方法に依る硫黄量は殆んど一致したのである。故に硫黄成分は總べて硫酸として存在する事が知られ又逆に2%の鹽酸で3時間煮沸すれば完全に硫酸を遊離する事が判つた。

粘 液 質	テングサ	トサカノリ
加 水 分 解 法	2.17 %	17.22 %
CARIUS 法	2.22 %	17.48 %

II. 紅藻粘液質の硫酸と凝固力

著者⁽¹⁾が是迄種々の紅藻粘液質の硫酸含有量を定量せる結果を總合すれば次表の如くなる

(1) 柳川:一大工試; 14, (5), 昭 8: 15, (8), 昭 9: 17, (5), 昭 11: 17, (6), 昭 11: 18, (2), 昭 12.

が之に依ると凝固力強き寒天質は一般に少量の硫酸を含有し凝固力微弱なる布糊質は硫酸結含量著しく大である事が判る。

粘 液 質	属 名	SO ₃ (%)	用 途
ト リ ア シ	<i>Acanthopeltis</i>	1.54	寒 天
イ ダ ー サ ウ	<i>Ahnfeltia</i>	1.61	寒 天
テ ン ゲ サ	<i>Gelidium</i>	2.05	寒 天
キ ヌ ク サ	"	2.18	寒 天
オ ニ ク サ	"	2.63	寒 天
オ バ ク サ	<i>Pterocladia</i>	3.05	寒 天
ヒ ラ ク サ	<i>Gelidium</i>	3.12	寒 天
ア ミ ク サ	<i>Ceramium</i>	4.26	寒天・食用
マ ク リ	<i>Digenea</i>	5.24	寒天・食用
オ ホ オ ゴ ノ リ	<i>Gracilaria</i>	5.56	寒天・食用・糊用
エ ギ ノ リ	<i>Ceramium</i>	5.98	寒天・食用
シ ラ モ	<i>Gracilaria</i>	8.04	寒天・食用
オ ゴ ノ リ	"	9.49	寒天・食用 糊用
コ メ ノ リ	"	11.61	食用・糊用
キ リ ヌ サ イ	<i>Eucheuma</i>	12.36	食 用
キ ヨ ノ ヒ モ	<i>Grateloupia</i>	12.79	食用・糊用
イ バ ノ リ	<i>Hypnea</i>	12.52	食用・糊用
カ ギ イ バ ノ リ	"	14.15	食用・糊用
カ タ メ ン キ リ ン サ イ	<i>Eucheuma</i>	14.38	食 用
オ キ ツ バ ラ	<i>Constantinea</i>	16.00	糊 用
ム カ デ ノ リ	<i>Grateloupia</i>	16.20	糊 用
ト サ カ ノ リ	<i>Meristotheca</i>	17.22	食用・糊用
カ イ ノ リ	<i>Gigartina</i>	17.73	糊 用
エ ゴ ナ メ シ	<i>Turnerella</i>	18.21	糊 用
フ ダ ラ ク	<i>Acodes</i>	18.81	糊 用
フ ク ロ フ ノ リ	<i>Gloiopeltis</i>	18.88	糊 用
ホ ン フ ノ リ	"	19.24	糊 用
オ キ ツ ノ リ	<i>Gymnogongrus</i>	19.61	糊 用
ト ゲ ツ ノ マ ダ	<i>Chondrus</i>	19.88	糊 用
コ ト ゼ ツ ノ マ タ	"	20.96	糊 用
ス ギ ノ リ	<i>Gigartina</i>	21.07	糊 用
ア カ バ ギ ン ナ ン サ ウ	<i>Iridaea</i>	21.62	糊 用
ツ ノ マ タ	<i>Chondrus</i>	22.11	糊 用
ト チ ヤ カ	"	22.27	糊 用
ク ロ バ ギ ン ナ ン サ ウ	<i>Iridaea</i>	23.02	糊 用

次に或種の粘液質はアルカリを以て適當に處理すれば⁽¹⁾硫酸含有量を減じ凝固力を増加する事を知つた。今オゴノリ粘液質を種々の濃度の苛性ソーダ溶液を以て 1 時間 100°C に加熱せる場合の結果を示せば次の如くなる。

但し多數の種類に就いて行つた實驗に於てはその逆の結果も多數得られて居るが之は處理條件の適當でないためかと考へられる。

著者⁽²⁾は又凝固力強く硫酸含有量少き寒天質(ヒラクサ)を Pyridine 溶液中で Chlorsulfon 酸を以て硫酸化するに硫酸結含量の増加するに従つて凝固力が弱る事を知つた。

NaOH	ゼリー強度 (g/cm ²)	SO ₃ (%)
原試料	<15	9.62
0.5 %	26	3.40
1.5 %	306	2.18
3.0 %	296	3.07
5.0 %	173	3.24
10.0 %	163	3.73
20.0 %	143	3.72

(1) 柳川:一大工試; 17, (6), 昭 11: 本誌; 6, 昭 13, 275.

(2) 川柳:一大工試; 17, (6), 昭 11.

然し此の Chlorsulfon 酸に依る場合は炭水化物の水酸基とエステル型 ($R \cdot O \cdot SO_3H$) に結合する場合と炭素に直結するスルホン酸型 ($R \cdot SO_3H$) の結合とが考へられる。然し次の如き理由よりエステル型結合即ち天然の粘液質中の硫酸結合と同一のものと考へられる。

1) 低級分子化合物に於ては遊離水酸基の存在する場合には先づ水酸基に作用するを普通とす。

2) 加水分解に依りて容易に硫酸を遊離すること。

3) 高分子炭水化物なる Cellulose に之と同様に硫酸化を行へば Cellulose の硫酸エステルを得られて居る⁽¹⁾。

4) 原試料 ($SO_3 = 2.88\%$) と之を硫酸化して得られた粘液質 ($SO_3 = 6.19\%$) の 2 種に就て Roth の方法⁽²⁾にて Active hydrogen を定量せるに次の如き結果を得た。

	含有 SO_3 (%)	ゼリ化力		I (%)	II (%)	平均 (%)
原 試 料	2.88	完 全	原 試 料	0.72	0.75	0.74
硫酸化物 甲	3.54	完 全	硫酸化物	0.64	0.61	0.63
硫酸化物 乙	5.26	稍 有				
硫酸化物 丙	6.31	無				
硫酸化物 丁	7.24	無				

即ち之に依れば硫酸化されたる試料は明かに原試料よりも活性水素の量が減少し水酸基の活性水素が硫酸に依り置換せられたるを示して居る。

之等種々の理由から硫酸の結合量と凝固力との間には離る可らざる關聯のある事が推定出来るのである。但し硫酸の結合が直接凝固力を左右するものか或は或種の硫酸結合多糖類のみがこの凝固力に與るものか等に就ては未だ輕々に斷定し得ないのであつて尙今後の研究に待たなければならぬ。

(1) E. GEBANER-FÜLNEGG 等: Ber.; **61**, 2000 (1928); J. Am. Chem. Soc.; **52**, 2849 (1930).

(2) PREGEL: Quantitative Organic Microanalysis. p. 156.