寒天質の糖成分に就いて

柳 川 鐵 之 助

(大阪工業試験所)

On a Sugar-constituent of Agar-substances.

Tetsunosuke YANAGAWA

SYNOPSIS

Mucilagenous substances of the 6 raw-materials of agar, were separated: 1) *Gelidium Amansii* LMX. 2) *Gelidium subcostatum* OKAM. 3) *Gelidium japonicum* (HARV.) OKAM. 4) *Acanthopeltis japonica* OKAM. 5) *Ceramium hypnaeoides* (J. AG.) OKAM. 6) *Gracilaria confervoides* (L.) GREV. On the mucilagenous substances, the oxalic acid produced by nitric acid oxidation was quantitatively estimated and the state of hydrolysis in progress by 3% H_2SO_4 was studied.

Similar experiments were carried out on pure saccharides under the equal conditions.

From these results, the following conclusions were deduced; In agar-substances, considerable amount of fructose (or other sugar of like nature) is contained and the sugar is the principal constituent next to galactose.

寒天質の糖成分中ガラクトーズがその約半量を占め居ることは既に認められた處であるが、他の主要糖成分に関しては未だ判然して居ない。

其の組成糖中にフラクトーズの如きケトーズの存在することは既に屢々報ぜられたが、主として定性的反應によりその存在を證し、之をフラクトーズとして量的には殆んど考察せられてゐない。

著者はガラクトーズ以外の糖成分特にその主要糖分に就き關心を有するものであるが、今回以下の如き實驗を行ひたるに之と密接な關係ある結果を得たるを以て茲に報告する。

A) 硝酸々化生成物に就いて 寒天原藻として普通使用せらるゝ下記 6 種の紅藻を夫々水洗して土砂其他の不純物を除き、風乾物とした後 70%, 50%, 30% の各濃度のアルコール及び熱湯を以て逐次煮沸抽出を試みた。

1) <i>Gelidium Amansii</i> LMX.	2) <i>Gelidium subcostatum</i> OKAM.
3) <i>Gelidium japonicum</i> (HARV.) OKAM.	4) <i>Acanthopeltis japonica</i> OKAM.
5) <i>Ceramium hypnaeoides</i> (J. AG.) OKAM.	5) <i>Gracilaria confervoides</i> (L.) GREV.

此等の各抽出液は減壓濃縮後多量のアルコールを以て粘液成分を沈澱せしめ低温乾燥して試料とした。其の中主要なるものを 0.1N H_2SO_4 を以て沸騰水中にて加熱加水分解し、時々その試料液をとり還元性を試験し之をガラクトーズに換算し加水分解の進行を検した。その最高還元價は第 1 表の如くである。尙同一試料に就き粘酸法にてガラクトーズの定量をなし、その際粘酸を除去せる殘液より石灰鹽として分離せる有機酸を蓚酸として常法にて定量せるに第 1 表の如くになつた。(大工試; 18 (2), 1937 参照)

此等の結果より見るにガラクトーズ量は一般に最高還元價に對し 50% 以上なるを普通とする。又硝酸々化に依りて生成する蓚酸の量は比較的多く試料に對し 20% 内外、最高還元

第 1 表

粘 液 質		最高還元價	ガラクトース %		蓚 酸 %	
原藻の種類	抽 出 剤	%	試料に對し	還元價に對し	試料に對し	還元價に對し
マ ク サ	50% alcohol	62.18	34.96	56.22	18.05	29.63
ヒ ラ ク サ	50% alcohol	63.83	26.18	40.72	20.32	31.84
	30% alcohol	64.50	33.13	51.36	19.23	29.81
オ ニ ク サ	熱 湯	62.44	35.64	57.08	18.94	30.33
ユ ヒ キ リ	50% alcohol	64.19	38.62	60.17	29.17	45.44
	熱 湯	52.34	38.00	72.60	20.16	38.52
エ ゴ ノ リ	50% alcohol	71.97	43.20	85.60	17.94	35.55
	30% alcohol	71.33	28.93	40.56	19.40	27.20
オ ゴ ノ リ	50% alcohol	67.39	35.20	52.23	18.83	27.94
	30% alcohol	60.21	25.95	43.13	26.41	43.86

價に對し 30% 内外にして、ガラクトース量の少なるものに多く生成する傾向を示す。

此等の蓚酸は糖類の酸化に依りて生ずるものと考へられるが、其の主要原糖が如何なる種類の糖なるかは寒天質の組成糖を考究する上に興味深きものがある。今種々の純糖類を同一條件の下に硝酸々化して同様に蓚酸生成量を定量して見たるに次の如き結果を得た。

アラビノーズ より 11.95% キシロース より 14.86%
 ラムノーズ より 12.61% ガラクトース より 10.21%
 マンノーズ より 15.71% グルコース より 16.79%
 フラクトース より 30.92% サツクロース より 22.65%

寒天質の糖成分中定量的に知られたるものはガラクトースのみであるが、今上の結果より考へるに蓚酸の生成量 10% 位のガラクトースが還元糖の半量以上を占むるならば、前述の如く蓚酸量が平均 20% (試料に對し) に達する爲には少くとも蓚酸生成量 20% 以上の糖が多量に含有せられなければならない。然るに上記の如く 20% 以上の蓚酸生成量を有するものはサツクロースとフラクトースのみにしてサツクロースはグルコースとフラクトースより成るを以て蓚酸生成量も亦兩糖の中間にある。故に單糖としては 20% 以上の蓚酸生成量を有するものは、フラクトースのみである。フラクトースの存在に就ては定量的には非ざるも多數の報告¹⁾がある。又上記の糖以外の糖類の存在⁽²⁾に就いても報ぜられたものがあるから必ずしもフラクトースなりとは斷定することを得ないが、フラクトース或は之と類似の性状を有する糖にして此の糖はガラクトースに次ぐ主要構成糖なりと推定される。

B) 3% 硫酸に依る加水分解 前實驗に使用せると同種の寒天原藻を水洗し熱湯を以て煮熟し、脱脂綿層を通じて吸引濾過し、濾液を減壓濃縮した後、多量のアルコールを以て沈澱せしめ、アルコールを以て脱水せる後、低温乾燥せる粘液質と市販寒天 1 種とを試料とした。此等の試料を夫々 3% の硫酸にて 100°C に加熱し、適宜分解試料をとりフェーリング溶液

(1) 松井秀三郎; J. Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ.; 5, 4 (1916). 高尾興一郎; 藥學; 418, 1061. 古市 誠; 鳥取農; 1, 31 (1927). J. SERBER; Oesterr. chem. Ztg.; 3, 441 (1900). 高橋榮治・白濱潔; 農化; 8, 659 (1932). 著者; 大工試; 17, 5 (昭 11).

(2) 高橋榮治; 東化; 40, 157 (大正 8). 高橋榮治・白濱 潔; 農化; 7, 702 (1931); 8, 659 (1932).

第 2 表

加熱時間	粘液質の還元價 %							糖類の還元價 (%)			
	a マクサ	b ヒラクサ	c オニクサ	d ユヒキリ	e エゴノリ	f オゴノリ	g 寒天	A グルコース	B ガラクトース	C フラクトース	D サツクロース
1	61.15	49.80	59.66	53.64	52.73	43.27	59.24	99.91	90.10	85.27	99.63
3	69.43	62.39	65.28	64.43	70.29	62.36	72.96	99.61	91.78	74.17	96.11
6	69.02	62.74	62.50	63.32	70.51	63.12	70.75	99.64	91.22	65.94	83.08
10	59.27	58.91	58.46	54.98	66.30	59.57	62.49	99.04	88.45	45.61	76.22
15	54.43	52.68	55.67	52.97	63.15	56.22	57.05	96.98	89.55	27.51	67.50
20	51.80	49.31	53.99	49.69	60.86	53.84	53.80	96.98	87.35	17.19	61.62
25	48.84	49.31	51.43	46.77	59.75	52.07	52.93	96.06	87.35	11.28	56.83
30	45.93	48.33	48.59	46.12	59.21	51.46	50.35	95.21	85.76	8.36	54.73
35	46.04	43.88	47.84	43.61	58.47	48.50	49.31	94.64	85.21	5.79	51.08

を以て還元價を測定せるに次の圖表の如くなる。

此等の加水分解曲線を見るに總べて 4~5 時間の加熱にて最高還元價を示すも、其の後は急激に曲線が下降するのを見る。

以上の加水分解曲線が最高還元價を示した後急激に下降するのは、其の構成糖が酸と共に加熱せられる際還元性を失ふことに依るものと想像される。今種々の糖類に就き 3% の硫酸

第 1 圖

第 2 圖

にて同一條件の下に加熱を続け時々試料を採りてその還元價を測つた。此等の結果は第 2 圖及び第 3 表の如くである。

之より考察するにグルコース、ガラクトースは還元性の低下率極めて緩慢なるもフラクトースは急激に曲線が低下する。而してグルコースとフラクトースとより成るサツクロースは其の中間的曲線を示す。

以上の結果を第 2 表及第 1 圖と比較するに次の如き推論を得る。即ち寒天質が加水分解せられて最高還元價に達した後急激に還元價が低下するのは、フラクトース或はフラクトース類似の性質を有する糖が比較的少量に存在するに依るものであると。