

蘇鐵の生物化學的並に榮養化學的研究 (前編)

教授 農學士 西田孝太郎

目 次

第 1 章 緒 論

第 1 節 蘇鐵の植物學的記載

第 1 項 蘇鐵の分布

第 2 項 蘇鐵の性狀

第 2 節 蘇鐵の用途

第 3 節 蘇鐵に関する文獻

第 1 項 蘇鐵の異名

第 2 項 救荒植物としての蘇鐵

第 3 項 蘇鐵中毒並に食用法

第 4 項 蘇鐵の成分に関する既往の研究

第 2 章 蘇鐵種子の成熟に伴ふ一般成分の變化

第 1 節 緒 言

第 2 節 實 験

第 3 節 考 察

第 4 節 成 績 摘 要

第 3 章 蘇鐵莖幹の成分特に其の性的差異

第 1 節 緒 言

第 2 節 實 験 及 考 察

第 3 節 成 績 摘 要

第 4 章 蘇鐵のフォルムアルデヒド含有成分の酵素化學的研究

第 1 節 緒 言

第 2 節 實 験 及 考 察

第 3 節 成 績 摘 要

第 5 章 蘇鐵エムルシンの性質

第 1 節 緒 言

第 2 節 實 験 及 考 察

第 1 項 メルク製エムルシンに就て

第 2 項 蘇鐵エムルシンに就て

第 3 項 エムルシン材料としての蘇鐵種子に就て

第3節 成績摘要

第6章 蘇鐵花粉の成分特に其特殊成分の檢索

第1節 緒言

第2節 實驗

- 第1項 試料
- 第2項 蘇鐵花粉の一般成分
- 第3項 フォルムアルデヒド含有成分の存否
- 第4項 有機鹽基の分離及確認
- 第5項 プロタミンの檢索
- 第6項 フイトステロールの分離及確認

第3節 成績摘要

第7章 蘇鐵外種皮の成分特に其色素に就て

第1節 緒言

第2節 實驗

第3節 成績摘要

第8章 蘇鐵澱粉の性質

第1節 緒言

第2節 實驗及考察

- 第1項 蘇鐵澱粉粒の形狀及大小
- 第2項 各種供試澱粉
- 第3項 澱粉糊液の糖化速度
- 第4項 澱粉糊液の粘度
- 第5項 アミロペクチンの分離
- 第6項 澱粉糊液の金數

第3節 成績摘要

第9章 蘇鐵種子の毒素除去法及除毒蘇鐵の營養價值

第1節 緒言

第2節 實驗

- 第1項 毒素除去法
- 第2項 動物試驗

第3節 考察

第4節 成績摘要

第10章 味噌及醬油原料としての蘇鐵の利用價值

第1節 緒言

第2節 實驗

- 第1項 蘇鐵味噌

第 2 項 蘇 鐵 醬 油

第 3 項 蘇鐵製味噌、醬油中にフォルムアルデヒドを含有しない理由

第 3 節 成 績 摘 要

第 11 章 全成績の總括

附 記

文 獻

第 1 章 緒 論

第 1 節 蘇鐵の植物學的記載

第 1 項 蘇鐵の分布

蘇鐵 (*Cycas revoluta* Thunb.) は裸子植物にしてソテツ科、ソテツ屬に屬する常綠樹で雌雄株を異にする本邦固有の植物である。

元來ソテツ屬の植物は其の種類頗る多く、文献⁽¹⁾⁽²⁾によつて同一ではないが實に數十種の多數に達する。而して夫等の分布は大體に於て大洋洲及びアジア洲の熱帶、亞熱帶圏内に限定されたものと云ふことが出来る。然るにソテツ屬植物中 *C. revoluta* は我が國以外には産せず、又我が國內に於て觀賞用としては廣く内地に栽植されて居るが其の自然的分布は鹿兒島、沖繩兩縣下の極狭い範圍に限定されたものである。即ち其の北限は薩隅兩半島の南端であり、南部は沖繩縣の八重山諸島までを以て限界とするのである。

C. revoluta は此の極狭い範圍内に於て極めて多量に産出し、其の利用價值の大なる點に於て他の種の遠く及ぶ所でない。我が臺灣の一局部にはタイワンソテツ (*C. taiwaniana*) と稱する種類が自生して居るが、これも單なる標本的の存在であつて全然利用價值はない。

第 2 項 蘇鐵の性状

蘇鐵の莖幹は直立し其の全面は葉痕を以て被はれる。葉は莖の頂部に衆生し、長大硬質にして光澤ある羽狀複葉をなす。幼樹にあつては年々數本乃至十數本の葉を新生するに過ぎないが、開花樹齡に達すれば開花しない年のみ數十本の新葉を生ずる。而して莖幹の大なるものは周圍 1 米、高さ 2—3 米に達する。

蘇鐵の花は單性無被にして雌雄異株である。開花時期即ち裂開した囊中に花粉の最大量を附着する時期は地方によつて早晚があるのは勿論であるが大體沖繩本島は 6 月中旬、大島本島は 6 月下旬、鹿兒島は 7 月中旬である。

雄花は紡錘狀を呈し莖の頂端に 1 個宛生する。其の太さは一様でないが著者が沖繩に於て調査し

た際の最大の雄花は次の如きものであつた。

雄 花	全重量 (kg)	全 長 (尺)	最大部の周囲(尺)
那 覇 市 外 産 (A)	2.989	2.25	1.90
" (B)	2.432	2.22	1.55

雄花は中軸の周圍に螺旋狀に多數の鱗片狀の芽胞葉(雄藥)を着生する。其の芽胞葉の下面に花粉を包藏する無數の小芽胞囊を附着する。花粉は3個の細胞より成り、中央の細胞は藏精器に相當する生殖細胞にして他の2個は榮養細胞である。花粉は雌花の胚珠の花粉室内に入つて9-10月の交に精虫を生ずるのである。

雌花も亦莖の頂端に1個宛着生し、多數の心皮(雌性芽胞葉又は大芽胞葉)が密に相重疊して1花を形成する。心皮は上部廣くして縁邊に深い數十個の切込みがあり、その裂片の先端は鋭く針狀に尖る。而して全面に帶灰色の胚毛を密生し、其の中部以下の左右に各3-4個の胚珠を有するが、この胚珠が秋までの間に成熟して種子となるのである。

種子の形狀は桃實に似て居るが稍々扁平にして種皮の外表面は朱紅色を呈し、其の下層に黄色の肉質部がある、更に其の内部に堅い木質部(内種皮)があつて、次に褐色の澱皮の部分がある。以上が種皮である。種皮の内部に白色の胚乳が充されて居る。1株に結實する種子の容積は少きは1升内外、多きは5升以上に達するものである。

第 2 節 蘇 鐵 の 用 途

蘇鐵の用途は頗る廣く之を一括して示せば次の如くである。

(1) 一般食用 種子及び莖は毒成分脱除處理を行つた後一般食用として米粉の代用となすことが出来る。かくの如く除毒した蘇鐵を食用蘇鐵と稱へる。

(2) 加工用 食用蘇鐵は飴、菓子類等の加工原料となる。

(3) 澱粉用 種子及び莖を原料として澱粉を製造する。

(4) 醸造用 種子及び莖は醸造物特に味噌、醬油の原料として利用される。其際は殊更に除毒操作を考慮する必要はない。

(5) 藥用 種子を内服し又は傷、腫物等に塗布すれば特効ありと稱する。然し乍ら有毒成分を含むが故に濫りに内服するのは危険である。尙葉は陰乾後、細剉し炒熬して蘇鐵茶を製する。蘇鐵茶には市販品がある。

(6) 裝飾用 葉は生花、花輪等の裝飾用としても使用され、花輪用としては歐米へ輸出される。

(7) 觀賞用 廣く盆栽蘇鐵として賞觀される。

(8) 地力増進用 葉は窒素に富むが故に肥料に供せらる。又蘇鐵は生育中空中窒素を固定するが故に土地を肥沃にする。

(9) 土砂扞止用 急傾斜地によく繁茂して土砂扞止用となる。

(10) 防風林用 暴風、鹽風等に對する抵抗力極めて強く、従て蘇鐵を耕地の周圍に栽植して防風林となす。

第 3 節 蘇鐵に関する文獻

第 1 項 蘇鐵の異名

我が國の蘇鐵の學名は *Cycas revoluta* である。蓋し *revolutum* とはラテン語の巻き返る意で小葉の兩縁部が裏面に巻き込める爲めにかく名づけたのである。英國語では蘇鐵をセゴの 1 種と見做して Japanese Sago⁽³⁾ と稱へる。尙 Van Dongen⁽⁴⁾ 氏の記載によれば蘭領印度に産するソテツの 1 種 *C. circinalis* L. に對しては “Bidiji Pakoe Hadji”, “Pakis Hadji”, “Boewah von Pakoe” 等の名稱が用ひられて居る。

我が國の蘇鐵に関する最も古い文獻は、琉球の尙清王時代に於ける支那の冊封使たる陳侃⁽⁵⁾ が約 400 年前に編纂した陳侃使録中に之を見るのである。陳侃は首里の圓覺寺で蘇鐵を見て大に珍らしが、幹は棕櫚に似て葉は鳳尾の如きもので之は支那にはない鳳尾蕉と云ふ植物であると記して居る。即ち蘇鐵は最も古くは鳳尾蕉と稱へたらしい。其後の冊封使たる徐葆光⁽⁶⁾、周煌恭⁽⁷⁾、吳子善⁽⁸⁾ 等の著書によれば蘇鐵は又鐵樹、海櫻等とも呼ばれた様である。

蘇鐵と云ふ名稱の起りが何時頃であるかは判然しないが、この語の最も古い記事は次の文獻である。即ち約 200 年前に首里王府の評定所の條文⁽⁹⁾ 中に『蘇鐵の儀凶年の補に相成別而重寶之物に候間云々』とあるのを見る。

現在我が國の蘇鐵産地に於けるソテツの方言は大島本島はステイツイ、沖永良部島はシトチ、沖繩本島はスチチ或はステチ、宮古島はシウツ或はシユトツ、八重山諸島はシチチ、シツチ、シツチヤ、シチヂ等である。尙シトチと云ふ言葉は沖繩縣下一般に通ずる名稱である。

第 2 項 救荒植物としての蘇鐵

鹿兒島縣大島地方及び沖繩縣下一帯は、古本頻繁に襲來する颱風の爲めに島民は屢々飢饉に悩まされ、僅かに蘇鐵を唯一の食物として露命を繋いで居たことは幾多の古書によつて明かな事實である。

代官紀⁽¹⁰⁾ に『天保四癸巳年五月より三月迄雨降り續き去年の旱魃大風にて黍唐芋相痛非常之凶作……此夏迄山野の蘇鐵を以て漸く助命夏に至り蘇鐵も切り絶へ凶年云々』とある。南島雜話⁽¹¹⁾

中の島民食物の事と題する部に『此島米少なければ唐芋を多く植ゑて第一の食とす唐芋不作して實入少なければ島中一統の事とて外に求むべき食物なく蘇鐵を常食として云々』とあり。更に同雜話中には『蘇鐵を夥敷植へて凶年の川意とす』との記事を見るのである。

八重山に於ける古文書抜記⁽¹²⁾には『新城の村儀、元より地方狭く殊に上地、下地と申候而海路四町相離……然處去去年より次戌年迄數度の大風に凶作打續き及飢、草葉蘇鐵杯にて得助命候付云々』の句がある。

今日に於ても年々遭遇する飢饉に際して屢々蘇鐵は代用食に供せられる。昭和11年宮古島を襲つた颱風は島民を飢饉に悩ましたのであるが、同年12月沖繩縣學務課の調査によれば同島の全小學校に於ける蘇鐵食兒童の總數は490名に達した状態である。

ペルリ提督日本遠征記⁽¹³⁾中に軍醫 Green 博士が琉球の地誌及び農業に就て記載したペルリ提督への報告書がある。この中に蘇鐵は數百呎或はそれ以上の山嶽の頂上や非常な急傾斜地にも生育して居ること、谿谷地帯に多數栽植されて土砂扞止の作用をして居ること、多量の蘇鐵は救荒植物として暴風や早魃の襲來によつて蒙る飢饉を軽減し得ること等の記事がある。

元來蘇鐵は卑濕でさへなければ如何なる瘠薄の土地例へば海岸の砂地や岩石上に於ても多少の土壤があれば良く生育繁茂し得るものである。これは蘇鐵の根に一種の分裂藻が共生して居る爲めに空中の遊離窒素を攝取同化し得る結果であると云はれて居る。而かも蘇鐵は樹勢强健にして暴風に倒れず、鹽風に傷まず、早魃に堪へ、施肥、其の他管理の必要なく栽植後全く放任して盛に繁茂するものである。

されば蘇鐵は救荒植物として尊重される以外に防風林として利用され、又土砂扞止の目的を以て傾斜地にも多く栽植されて居るのである。かくの如き蘇鐵が大島や沖繩の様に頻りに颱風の襲來を蒙る地方に限つて分布自生し、且つ栽植利用されることは極めて意義深いことと云はねばならない。

實に蘇鐵は大島や沖繩に於ては唯一の救荒植物として利用されて來たものである。従つて蘇鐵の栽植は古來爲政者によつて大に奨勵された所である。

球陽⁽¹⁴⁾によれば琉球本島奥邑の宮城、神里等は隣村の邊戸より蘇鐵の苗を採集して之を自村に移植し後年の凶作に備へた爲めに尙敬王に表彰された。

八重山島農務帳抜記⁽¹⁵⁾には『蘇鐵の儀飯料の補相成殊に耕作不能成場所、石原、兼久地(海岸)に寒暑風雨無構生致候物にて別て重寶成物候間惣頭1人に付10本づゝ可植付候事』との記載がある。

琉球本島の農務帳⁽¹⁶⁾中にも次の様な條文を見る。『蘇鐵之儀凶年之補に而候1人に付30本宛の例を以年々植付本數帳面を以取締させ數毎相改候事』

尙蘇鐵栽植を勵行しない場合の罰則をも定められて居る。

第 1 圖 鹿兒島縣大島郡和泊村の蘇鐵



耕地の周圍に蘇鐵を栽植して其の利用を圖る。

第 2 圖 沖繩縣國頭郡本部村の蘇鐵



表土なき黑色石灰岩上に良く生育する状を示す。

第 3 項 蘇鐵中毒並に食用法

前項に述べた如く蘇鐵はその産地に於ては救荒植物として最も重要なものであるが、一種の有毒成分を含むが故に従來その食用法を誤つて中毒し、時には斃死することすら珍らしくなかつた。かくの如くして飢饉に際して最も重寶がられた蘇鐵も一面その有毒成分の爲めに恐れられたのも無理からぬ次第である。

茲に於て首里王府は飢饉に備へる爲めに蘇鐵の栽植を奨励すると同時に、一方に於ては中毒の危険を救ふために高所から各間切(村)に蘇鐵の食用法並に中毒に對する手當等を記述した蘇鐵製法⁽¹⁷⁾なる冊子を配布した。即ち蘇鐵莖は鱗片部を除去して薄く削り日乾後、水に浸漬醱酵せしめた後、水洗して毒素を去るのである。この食用法は其の後200年を経過した今日も各地に於て小規模に行はれて居る方法である。

現行沖縄縣令⁽¹⁸⁾によつて諭示された食用蘇鐵製法は次の如くであつて要するに澱粉の製法である。即ち『蘇鐵鱗層状外皮を剝去り細切搗碎して多量の水を加へ布片を以て濾過し而して之を靜定して上水を傾け太陽に晒す斯くの如くすること日に數回にして一週間を経て白色の乾燥粉末を得る尙ほ葛粉を製する如し。但し粗製の法ありと雖も宜しからず』とある。

第 4 項 蘇鐵の成分に關する既往の研究

蘇鐵の化學的 成分に關しては曩に吉村博士⁽¹⁹⁾によつて成された研究以外には殆んど文献は無い。今同博士が大正8年より昭和3年までの間に蘇鐵の成分に關して研究された成績を要約すれば次の如くである。

(1) 蘇鐵の種子からはアデニン、ヒスチジン、トリゴネリン、コリン、林檎酸及びイノシットを又莖幹からはアルギニン及び酒石酸を、更に雄花からはアデニン、アルギニン及びコリンを分離證明された。而して是等化合物の收量は次表の通りである(但し風乾試料1Kgに對するg數を示す)。

證明した物質	蘇鐵種子	蘇鐵莖幹	蘇鐵雄花
アデニン	少量	—	少量
ヒスチジン	少量	—	—
アルギニン(硝酸鹽)	—	0.40	存在
トリゴネリン(鹽酸鹽)	0.02	—	—
コリン(鹽酸鹽)	0.13	—	少量
林檎酸	3.00	—	—
酒石酸	—	1.00	—
イノシット	0.20	—	—

(2) 蘇鐵種子中に多量のフォルムアルデヒドの存在を確かめ、蘇鐵の有毒成分の本態は該物質

なることを提唱された。而して此フォルムアルデヒドは次の如く種子に最も多く含まれ、莖幹には極めて少く、葉には痕跡に過ぎない結果を得られた。

新鮮種子中	新鮮莖幹中	新鮮葉中
0.156%	0.005%	痕 跡

(3) 蘇鐵種子の蛋白質に就ては次の様な成績を得られた。新鮮種子中には8.32%の蛋白質を含むが其の約39%は水に溶解し、又其の93%は10%NaCl水に溶解し、更に其の99%は0.2%NaOH溶液に溶解する。

水溶性蛋白質の組成は C=52.36%, H=7.44%, N=16.45%, O=22.90%, 灰分=0.85%にして大豆のアルブミンに酷似する。

0.2%NaOH溶液に可溶蛋白は主としてグロブリンより成り、其の組成は C=52.33%, H=6.86%, N=15.28, O及びS=25.52%, 灰分0.103%にして菜豆より分離されたグロブリンに類似したものである。

又蛋白質の酸による加水分解の結果に就て判断を下せば、(イ)蘇鐵種子蛋白は他の植物性蛋白に比べてヘキソンベースに富み、就中アルギニンの含量多く、ヒスチジン之に次ぎリジンは最も少い。

(ロ)水溶及びアルカリ可溶兩蛋白共にその分子中にフェニルアラニンを含まない。又アルカリ可溶蛋白中にはアラニンの含量著しく多く而してグルタミン酸は存在しない。

(4) 蘇鐵中の窒素成分の大部分は其の給源を空氣中に仰ぐものであるが、この遊離窒素の攝取同化は蘇鐵の根に共生する分裂藻の作用に歸すべきであると推定された。

以上吉村博士の研究以外に蘇鐵に關しては尙、或は學術上の見地より或は應用上の方面より研究を要する事項が多數殘されて居る。仍て著者は昭和8年以來蘇鐵の生物化學的並に營養化學的研究を企圖した次第であるが、以下今日までに擧げ得た成績を纏めて報告せんとするものである。

第 2 章 蘇鐵種子の成熟に伴ふ一般成分の變化

第 1 節 緒 言

同種の植物もその種子の成熟期が地方によつて異なることは論を俟たない所である。而して蘇鐵の如き亞熱帶性植物にあつては南方より北進するに従つて開花期、成熟期がおくれることは當然であるが、從來島民の語る所によれば、沖永良部に於ては舊曆8月15日を過ぐれば種子は採取の適期に入ると云ふ。而して大島本島は10月—11月頃より採取に着手するが、沖縄本島に於ては概してそれよりも早い様である。然し乍ら一定して居る譯ではない。

著者は生物化學的見地より種子の成熟に伴ふ一般成分の變化狀態を研究し、同時に其の結果に基づいて收穫の適期を決定せんが爲に先づこの實驗を行つたのである。

第 2 節 實 驗

供試蘇鐵種子は明治45年7月鹿兒島高等農林學校第1回卒業生が記念樹として大隅半島の南端佐多岬に自生せる蘇鐵を校庭に移植した數十株の蘇鐵の中の一株に結實したものである。この一群の蘇鐵は其生育極めて良好で、莖幹の高さ2—3米に達し、周圍0.8—1米に及び概して隔年に多量の種子を結んで居るのである。1株に生産した種子數は供試株では594個であつたが尙他の株について調査した結果は(a)株649個、(b)株459個、(c)株570個でこれ等の平均數は568個に達するのである。

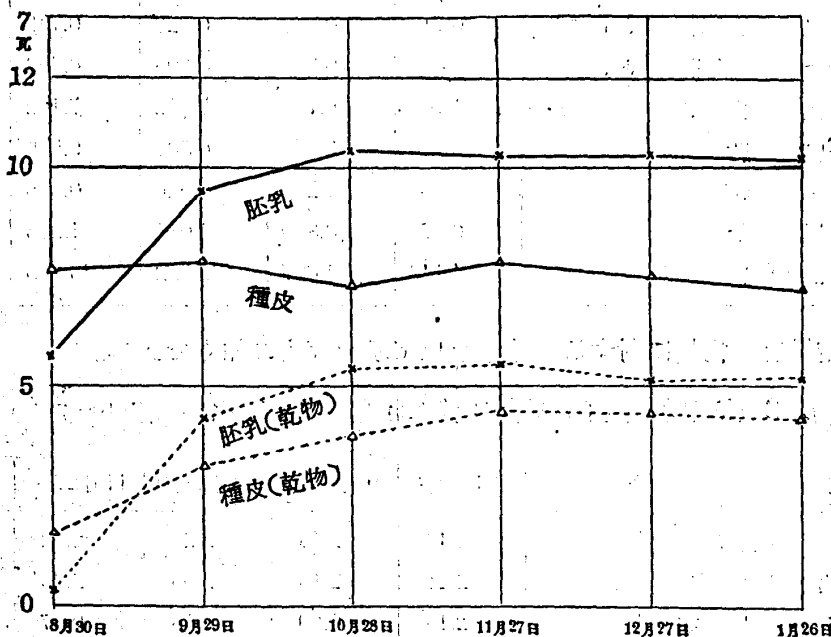
供試種子は上述の如く同一株に結實したもので、昭和8年8月30日から着手して毎月1回40個づつ採取した。而して直ちに種皮を除いて乾燥粉碎の後分析試料に供用したのであるが分析の方法は一般の食品分析法に従つた。

I. 蘇鐵種子の成熟に伴ふ重量の變化

蘇鐵種子の成熟に伴ふ各部の重量の變化を測定した結果を示せば第1表及び第3圖の如くである。

第 3 圖

蘇鐵種子の成熟に伴ふ重量の變化



第 1 表 蘇鐵種子 of 成熟に伴ふ重量の變化

	8月30日	9月29日	10月28日	11月27日	12月27日	1月26日
種子 1 個の重量	13.25g	17.30g	17.75g	18.00g	17.65g	17.36g
内 { 胚乳部	5.65	9.40	10.35	10.20	10.20	10.18
	種皮部	7.60	7.90	7.40	7.80	7.45
種子各部の割合						
胚乳部	42.6%	54.3%	58.3%	56.7%	57.8%	58.6%
種皮部	57.4	45.7	41.7	43.3	42.2	41.4
種子各部の水分						
胚乳部	93.45%	55.85	47.80%	46.35%	50.44%	48.09%
種皮部	80.51	61.77	47.22	42.57	41.81	40.00

II. 蘇鐵種子 of 成熟に伴ふ胚乳成分の變化

胚乳部の各成分が成熟に伴つて變化した状態を示せば第 2 及び第 3 表の通りである。

2 表 (A) 種子 of 成熟に伴ふ胚乳成分の變化 (新鮮物 100 分中)

成 分	8月30日	9月29日	10月28日	11月27日	12月27日
水分	93.45	55.85	47.80	46.35	50.44
乾物	6.55	44.15	52.20	53.65	49.56
全窒素	0.288	1.075	1.170	1.140	1.096
蛋白質窒素	0.145	0.942	1.075	1.103	1.084
非蛋白質窒素	0.143	0.133	0.095	0.037	0.012
澱粉	1.278	28.952	37.766	38.124	35.613
糊精		0.419	0.394	0.980	0.479
還元糖(葡萄糖として)		0.713	0.675	0.626	0.733
非還元糖(蔗糖として)	—	0.092	0.399	0.493	0.963
粗蛋白質	1.707	6.713	7.312	7.122	7.100
粗脂肪	0.130	0.660	0.560	0.530	0.658
粗纖維	—	1.290	0.926	0.875	0.802
粗灰分	0.476	0.880	1.081	1.238	0.981
可溶無窒素物	4.148	34.607	42.322	43.885	40.020

第 2 表 (A) の結果を乾物量に對する百分率を以て示せば次の如くである。

第 2 表 (B) 種子 of 成熟に伴ふ胚乳成分の變化 (乾物 100 分中)

成 分	8月30日	9月29日	10月28日	11月27日	12月27日
全窒素	4.40	2.43	2.24	2.12	2.21
蛋白質窒素	2.21	2.13	2.06	2.06	2.19
非蛋白質窒素	2.18	0.30	0.18	0.07	0.02
澱粉	1	65.58	72.34	71.06	71.86

成 分	8月30日	9月29日	10月28日	11月27日	12月27日
糊 精	19.51	0.95	0.75	1.83	0.97
還 元 糖	10.89	1.53	1.20	1.37	1.48
非 還 元 糖	—	0.21	0.76	0.92	1.94
粗 蛋 白	27.44	15.20	14.01	13.63	14.33
粗 脂 肪	1.98	1.49	1.07	0.99	1.33
粗 纖 維	—	2.92	1.77	1.63	1.62
粗 灰 分	7.27	1.99	2.07	2.31	1.98
可 溶 無 窒 素 物	63.33	78.39	81.08	81.80	81.11

尙胚乳1個分中に於ける各成分の絶對量の變化を示せば次表の通りである。

第 3 表 胚乳成分の絶對量の變化

成 分	8月30日	9月29日	10月28日	11月27日	12月27日
水 分	5.280g	5.250g	4.947g	4.728g	5.145g
乾 物	0.370	4.150	5.403	5.472	5.055
全 窒 素	0.016	0.101	0.121	0.116	0.112
蛋 白 質 窒 素	0.008	0.089	0.111	0.113	0.111
非 蛋 白 質 窒 素	0.008	0.012	0.010	0.003	0.001
澱 粉	0.072	2.721	3.909	3.889	3.633
糊 精		0.039	0.041	0.100	0.049
還 元 糖(葡萄糖として)	0.040	0.063	0.065	0.075	0.075
非 還 元 糖(蔗糖として)	—	0.009	0.041	0.050	0.098
粗 蛋 白	0.102	0.631	0.757	0.726	0.724
粗 脂 肪	0.007	0.062	0.058	0.054	0.067
粗 纖 維	—	0.121	0.096	0.089	0.082
粗 灰 分	0.027	0.083	0.112	0.126	0.100
可 溶 無 窒 素 物	0.234	3.253	4.380	4.476	4.082

第 3 節 考 察

以上の實驗結果を後藤⁽²⁰⁾氏、田所⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾氏等が米の成熟中に於ける成分變化の状態を研究された成績と比較すれば次表の通りである。著者が茲に蘇鐵と米とを比較對照した理由は是等は植物學上は甚だ異つたものであるが、共に澱粉に富み、蛋白質の相當量を含み其の一般組成が可なり類似して居るからである。未熟種子の炭水化物の主なるものは單糖類であるが、成熟に伴ひ次第に澱粉に變化することは周知の事實である。而して單糖類の多糖類に變化する生理的意義に就ては、貯藏を容易ならしむる爲と解せらる。即ち單糖類は多糖類に比し(1)容積大きく(2)溶液の滲透壓大にして(3)化學反應性に富むが故に貯藏が困難である。

第 4 表 蘇鐵種子と米との成熟中成分變化狀態の比較

	蘇鐵種子成熟中の變化	米成熟中の變化
種子(種皮除去)の重量	次第に増加し10月下旬に最大となり後減少する。	一定時期に最大となり後却て減少する。
水分	次第に減少し11月下旬最小となり後再び増加する。	一度上昇したる後減少する。
粗蛋白質	10月下旬最高に達し後減少する傾向を示す。	漸次増加する傾向がある。
純蛋白質	次第に増加し11月下旬最大となり後再び減少する(乾物量と平行)。	粗蛋白より高率を以て漸次増加する。
非蛋白窒素化合物	明かに次第に減少する。	漸次減少する。
澱粉	次第に増加し11月下旬最大となり後再び減少する(乾物量と平行)。	漸次増加する。
糊精	澱粉と同様の傾向を示す。	漸次増加する傾向がある。
還元糖	次第に減少した後増加する傾向を示す。	漸次減少し後僅かに上昇する(常に水分含量と反比例)。
非還元糖	明かに次第に増加する。	漸次減少する。
粗脂肪	次第に減少した後増加する傾向を示す。	漸次減少する。
粗纖維	明かに次第に減少する。	漸次減少する。
粗灰分	次第に増加し11月下旬最大となり後減少する。	絶対量は漸次減少する。枯熟期に至り増加の傾向がある。

茲に考慮すべきことは、種子はその成熟期間中、外界の事情に因つて水分含量に増減を來したり、或は縮合作用を起したり、或は又分解作用を行つたりして貯藏物質の上に變化を及ぼし乍ら生理作用を營むものであらうと云ふことである。近藤教授⁽²⁴⁾及び小島⁽²⁵⁾氏は梨果の化學成分に就て研究された結果、それは外圍の狀況殊に溫度、雨量等の氣象要素によつて著しい影響を受けることを認められたのである。蘇鐵種子に於ても勿論同様な傾向があらうと思はれる。夫故に種子の成熟に伴ふ成分變化の狀態は、母植物の生育地によつて異なるのは勿論、同一植物に結實した種子でも年によつて多少相違すべきものであらう。

第 4 節 成績 摘要

前に記載した實驗結果はこれを次の如く要約することが出来る。

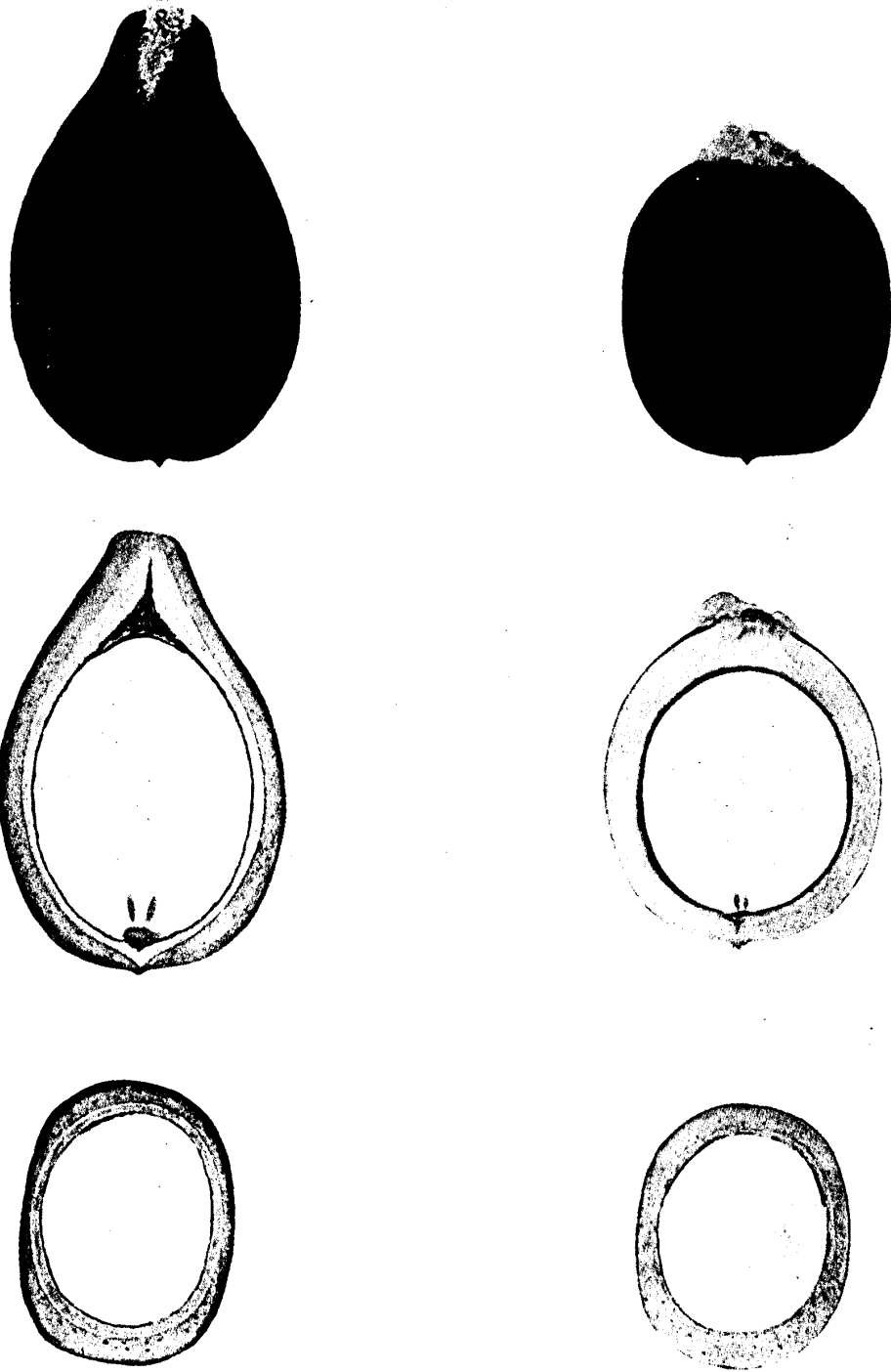
(1) 蘇鐵種子の重量はその成熟中或時期までは増加すれども以後減少する、而して種子を胚乳部と種皮部との部分別として考へても何れも同様の傾向を示すのである。

(2) 胚乳中の水分は漸次減少したる後増加する、然るに種皮中の水分は漸次減少する一方である。

以下胚乳部の成分について述べれば、

(3) 灰分、純蛋白、澱粉、糊精及び可溶無窒素物の含量は水分含量と正反對に次第に増加し一定

第4圖 蘇鐵種子



長型種

普通種

時期に最大となり、後再び減少するのであつて、此等の諸成分は乾物量と全く平行する傾向を示して居る。

(4) 糖類は成熟中漸次増加する傾向を示すのであるが、これと全く反對に非蛋白窒素化合物及び粗纖維の量は明かに次第に減ずる。

(5) 脂肪の含量は次第に減少したる後再び増加する傾向を示すに反し、粗蛋白は一時増加したる後減少する。

(6) 8月30日採取の試料は著しく未熟で水分含量が極めて大であるが、乾物量に對して特に甚しく目立つのは、非蛋白窒素、還元糖及び灰分の割合が極めて大いこと、澱粉の割合が少いことである。蓋しこれは蛋白及び澱粉合成の初期にある種子として當然のことであらう。

(7) 澱粉原料としての蘇鐵種子收穫の適期は、第2表から判る様に澱粉含量の最も多い11月下旬と云ふことが出来る。然し第1表に示す通り胚乳の重量の關係上、種子1個中の澱粉の絶対量は第3表の通りに10月下旬採取のものが最も多い結果になつて居る。然し乍ら其差は僅少であるから結局蘇鐵種子收穫の適期は10月下旬に初まり11月までであると云ふことが出来ると思ふ。

第3章 蘇鐵莖幹の成分特に其の性的差異

第1節 緒言

南島雜話⁽²⁶⁾に蘇鐵の事と題する記事があつて、『蘇鐵を切りて食するによく熟して實の多きは3—4月頃なり云々』とあるが蓋し蘇鐵の莖幹伐採の適期(澱粉含量の多い時期)を教へたものである。

著者の調査によれば、大島本島に於ては、蘇鐵は雌雄によつて其の伐採の適期を異にし、雌株は4月頃少しく新芽の出る頃が澱粉の收量多く、雄株は開花後花が萎凋した頃を以て適期であると稱して居る。又雌雄兩株を比較すれば雌株が澱粉に富むと云ふ。然し乍らこれ等の事柄は随分疑はしいことで、實際著者の實驗結果によれば、等しく雌莖であつても當年結實したか否かによつて著しく澱粉含量を異にするものである。

沖繩本島に於ては新葉發芽前の3—5月頃までを以て伐採の適期と稱して居る。又出葉後と雖も新葉硬化後即ち9月以後であれば差支へないと云ふ。蓋し新葉形成の爲めにエネルギー源として多量の澱粉が消費されるのであるが、時日を経過すれば之を回復することを意味するものであつて之は或程度まで信じて間違ひはないと思ふ。

蘇鐵莖幹の化學成分に就ては吉村博士⁽²⁷⁾の研究成績があるが、莖幹の部分別又は雌雄別等に因る成分の差異に就ての實驗結果はない。

次に植物の性別に因る酵素作用の差異に就ては田所博士及其協同研究者の研究成績がある。即ち植物汁液の Peroxidase 酵素力の性的差異に就ての研究としては、田所及安倍⁽²⁸⁾兩氏が Papaya の葉柄に就て行はれた成績がある。之等の研究結果によれば、雄は雌に較べて明かに Peroxidase 酵素力が大である。又 PH 價も雄が大で雌が小である。尙植物汁液に就て其色素還元力の性的差異を研究した田所及伊藤⁽²⁹⁾兩氏の研究結果によればホーレンサウ及び Papaya は共に雌性の還元力は雄に比べて著しく大であると云ふ。然し蘇鐵に就ての研究はない。仍て著者は蘇鐵莖幹の部分別及び性別に因る一般成分並に Peroxidase 酵素力の相違に就て研究したのである。

第 2 節 實驗及考察

この實驗に供用した蘇鐵の莖幹は次の如きものである。

I. 鹿児島縣大島郡三方村大字小宿産

昭和 9 年 1 月 20 日伐採

- (A) 昭和 8 年に結實し、昭和 7 年には結實しなかつた雌莖
- (B) 昭和 7 年に結實し、昭和 8 年には結實しなかつた雌莖
- (C) 雄莖

II. 鹿児島高等農林學校附屬佐多實習地産

昭和 8 年 12 月伐採

- (A) 昭和 8 年に結實し、昭和 7 年には結實しなかつた雌莖
- (B) 昭和 7 年に結實し、昭和 8 年には結實しなかつた雌莖
- (C) 雄莖

蘇鐵は殆んど凡て隔年結實の習性を有する爲めに、雌莖は二種類試料に供する必要を認めたのである。上記各 3 種の蘇鐵は其生育地が成るべく接近して居るもので、而かも略同じ太さのものを選択し、伐採後は葉付のまま直ちに運搬して實驗に供用した。

I. 蘇鐵莖幹各部の重量及其割合

蘇鐵莖幹の構造は圖版に示す通りであるが、今供試蘇鐵の莖幹各部に就て調査した數値を示せば第 5 表の如くである。但し各部分を正確に分離して秤量することは實際上頗る困難なるが故に、次表は大略の數値を示したものに過ぎないのである。尙各部の割合は樹齡によつて大に異なるものである。特に木質部はその老幼により著しい相違を示す。

第 5 表 蘇鐵莖幹各部の重量及其割合

	佐多産 昭和7年結實 雌莖	佐多産 昭和8年結實 雌莖	佐多産 雄莖	大島産 昭和7年結實 雌莖	大島産 昭和8年結實 雌莖	大島産 雄莖
供試部の莖の 長さ	0.3 尺	4.0 尺	4.3 尺	1.4 尺	1.3 尺	1.4 尺
供試部の莖の 全重量	5.250kg.	29.120kg.	31.750kg.	11.610kg.	9.140kg.	8.590kg.
髓	0.630	2.570	2.750	1.300	1.080	1.140
木質部	1.100	6.800	9.450	1.440	1.230	1.510
皮層	1.070	7.650	8.850	4.270	2.630	3.220
鱗片部	2.450	12.100	10.700	4.600	4.200	2.720
供試部の莖の全重量を 100 として						
髓	12.0	8.8	8.6	11.2	11.8	13.3
木質部	20.9	23.3	29.8	12.4	13.5	17.6
皮層	20.4	26.3	27.9	36.8	28.8	37.5
鱗片部	46.7	41.6	33.7	39.6	45.9	31.6
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

即ち各部の割合の全平均を求むれば次の如くである。

髓：木質部：皮層：鱗片部 = 11.1 : 19.5 : 29.6 : 39.8 ≈ 10 : 20 : 30 : 40

莖幹中澱粉を多量に含有し、食用主として澱粉原料として利用される部分は、髓と皮層とであつて夫々内部澱粉層、外部澱粉層とも稱すべき部分である。而して髓は純白色を呈し、緻密な甘藷様の組織であるが護膜質の粘液を充した護膜道⁽³⁰⁾と稱する管があつて粘着する性質がある。又皮層部は組織が粗であつて護膜道も髓より著しく發達して居るのである。

II. 蘇鐵莖幹の髓及び皮層の組成

分析法は一般法によつたのであるが、炭水化物の分離定量法は佐々木博士著書⁽³¹⁾に従つた。今各種成分定量の結果を示せば第6表の通りである。

第 6 表 蘇鐵莖幹の髓及皮層の一般成分

(A) 原物 100 分中

成分	大島産蘇鐵莖の組成						佐多産蘇鐵莖の組成	
	雄莖		昭和7年結實雌莖		昭和8年結實雌莖		昭和7年結實の雌莖	
	髓部	皮層部	髓部	皮層部	髓部	皮層部	髓部	皮層部
水分	83.96	78.09	75.65	78.85	81.92	78.26	69.52	65.49
乾物	16.04	21.91	24.35	21.15	18.08	21.74	30.48	34.51
全窒素	0.129	0.244	0.241	0.270	0.337	0.273	0.433	0.501
蛋白質窒素	0.106	0.129	0.141	0.208	0.175	0.237	0.256	0.361

成 分	大 島 産 蘇 鐵 莖 の 組 成						佐 多 産 蘇 鐵 莖 の 組 成	
	雌 莖		昭和7年結實雌莖		昭和8年結實雌莖		昭和7年結實の雌莖	
	髓 部	皮 層 部	髓 部	皮 層 部	髓 部	皮 層 部	髓 部	皮 層 部
非蛋白質窒素	0.023	0.115	0.099	0.062	0.162	0.036	0.177	0.140
全炭水化物 <small>(葡萄糖として)</small>	12.170	14.926	18.399	13.226	12.756	13.553	24.519	24.347
澱粉	6.019	8.781	9.303	6.400	5.371	5.192	16.753	13.072
糊精	0.562	0.650	2.735	1.601	0.777	0.874	2.123	3.606
還元糖 <small>(葡萄糖として)</small>	1.537	2.267	1.631	2.230	2.531	3.939	1.243	3.047
非還元糖 <small>(蔗糖として)</small>	3.155	2.068	3.222	1.995	3.224	2.731	2.187	2.630
粗脂肪	0.050	0.104	0.065	0.111	0.073	0.116	0.051	0.113
粗纖維	1.078	2.308	1.516	2.434	1.406	2.980	1.111	2.804
粗灰分	0.495	0.714	1.015	0.938	0.624	0.764	1.108	0.971
粗蛋白質	0.806	1.524	1.505	1.692	2.106	1.703	2.706	3.129
純蛋白質	0.665	0.807	0.883	1.303	1.091	1.478	1.598	2.253
可溶無窒素物	13.611	17.260	20.249	15.975	13.866	16.177	25.504	27.493

(B) 乾物 100 分中

成 分	大 島 産 蘇 鐵 莖 の 組 成						佐 多 産 蘇 鐵 莖 の 組 成	
	雌 莖		昭和7年結實雌莖		昭和8年結實雌莖		昭和7年結實の雌莖	
	髓 部	皮 層 部	髓 部	皮 層 部	髓 部	皮 層 部	髓 部	皮 層 部
全 窒 素	0.80	1.11	0.99	1.23	1.86	1.25	1.42	1.45
蛋白質窒素	0.66	0.59	0.53	0.99	0.97	1.09	0.84	1.05
非蛋白質窒素	0.14	0.52	0.41	0.29	0.89	0.16	0.53	0.40
全炭水化物 <small>(葡萄糖として)</small>	75.86	68.13	75.56	62.53	70.55	62.34	80.44	70.55
澱粉	37.52	40.08	38.21	30.22	29.71	23.88	54.96	37.88
糊精	3.50	2.97	11.23	7.59	4.30	4.02	6.97	10.45
還元糖 <small>(葡萄糖として)</small>	9.58	10.35	6.70	10.55	14.00	18.12	4.03	8.83
非還元糖 <small>(蔗糖として)</small>	19.67	9.44	13.23	9.43	17.83	12.56	7.17	7.62
粗脂肪	0.31	0.47	0.27	0.52	0.43	0.54	0.17	0.33
粗纖維	6.72	10.53	6.23	11.51	7.78	13.71	3.65	8.13
粗灰分	3.08	3.26	4.17	4.44	3.45	3.51	3.63	2.81
粗蛋白質	5.02	6.96	6.18	8.00	11.65	7.84	8.88	9.07
純蛋白質	4.14	3.68	3.63	6.16	6.04	6.80	5.24	6.53
可溶無窒素物	84.87	78.78	83.15	75.53	76.69	74.40	83.67	79.66

上表の成績によれば髓部と皮層部との組成の主なる差異は次の如くである。

- (1) 澱粉の含量は髓部に多くして皮層部に少ない。但し雌莖はこれと反対の傾向を示す。
- (2) 還元糖の含有量は髓部より皮層部が大であるが非還元糖はこれと正反対の傾向を示す。
- (3) 粗脂肪及び粗纖維は皮層部に多く髓部に少ない。

(4) 粗蛋白及び純蛋白も皮層部に多く髓部に少ない傾向を示す。

III. 蘇鐵莖幹成分の性的差異

髓及び皮層部の成分の性的差異を表示すれば第7表の通りである。

第7表 蘇鐵莖幹成分の性的差異

(A) 原物100分中

成分	大島産蘇鐵莖幹						佐多産蘇鐵莖幹			
	髓部			皮層部			髓部			皮層部
	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	昭和7年結實雌
水分	83.96	75.65	81.92	78.09	78.85	78.26	70.40	69.52	78.74	65.49
乾物	16.04	24.35	18.08	21.91	21.15	21.74	29.60	30.48	21.26	34.51
全窒素	0.129	0.241	0.337	0.244	0.270	0.273	0.260	0.433	0.252	0.501
蛋白質窒素	0.106	0.141	0.175	0.129	0.208	0.237	0.194	0.256	0.210	0.361
非蛋白質窒素	0.023	0.099	0.162	0.115	0.062	0.036	0.066	0.177	0.042	0.140
全炭水(葡萄糖)化合物(として)	12.170	18.399	12.756	14.926	13.226	13.553	24.144	24.519	13.634	24.347
澱粉	6.019	9.303	5.371	8.781	6.400	5.192	16.616	16.753	6.469	13.072
糊精	0.562	2.735	0.777	0.650	1.601	0.874	0.906	2.123	0.295	3.606
還元糖(糖として)	1.537	1.631	2.531	2.267	2.230	3.939	1.552	1.243	2.173	3.047
非還元糖(糖として)	3.155	3.222	3.224	2.068	1.995	2.731	2.859	2.187	3.749	2.630
粗脂肪	0.050	0.065	0.078	0.104	0.111	0.116	0.096	0.051	0.117	0.113
粗繊維結	1.078	1.516	1.406	2.308	2.434	2.980	1.325	1.111	2.087	2.804
粗灰分	0.495	1.015	0.624	0.714	0.938	0.764	0.968	1.108	0.928	0.971
粗蛋白質	0.806	1.505	2.106	1.524	1.692	1.703	1.623	2.706	1.573	3.129
純蛋白質	0.665	0.833	1.091	0.807	1.303	1.478	1.211	1.598	1.312	2.253
可溶無窒素物	13.754	20.870	14.881	17.977	16.364	16.402	25.998	26.612	16.813	28.369

(B) 雄を100として

成分	大島産蘇鐵莖幹						佐多産蘇鐵莖幹			
	髓部			皮層部			髓部			皮層部
	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	昭和7年結實雌
水分	100	90	93	100	101	100	100	99	112	—
乾物	100	152	113	100	97	99	100	103	72	—
全窒素	100	187	261	100	111	112	100	167	97	—
蛋白質窒素	100	133	165	100	161	184	100	132	108	—
非蛋白質窒素	100	430	704	100	54	31	100	268	64	—
全炭水(葡萄糖)化合物(として)	100	151	105	100	89	91	100	102	56	—
澱粉	100	155	89	100	73	59	100	101	39	—

成分	大島産蘇鐵莖幹						佐多産蘇鐵莖幹			
	髓部			皮層部			髓部			皮層部
	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	昭和7年結實雌
糊精	100	487	138	100	246	134	100	234	33	—
還元糖 <small>(葡萄糖として)</small>	100	106	165	100	98	174	100	80	140	—
非還元糖 <small>(蔗糖として)</small>	100	102	102	100	96	132	100	76	131	—
粗脂肪	100	130	156	100	107	112	100	53	122	—
粗纖維	100	141	180	100	105	129	100	74	158	—
粗灰分	100	205	126	100	131	107	100	114	96	—
粗蛋白質	100	187	261	100	111	112	100	167	97	—
純蛋白質	100	133	164	100	161	183	100	132	108	—
可溶無窒素物	100	152	108	100	91	91	100	102	65	—

第7表によれば蘇鐵莖幹成分の性的差異に就て次の如く云ふことが出来る。

(1) 澱粉の含量は昭和7年結實の雌莖では雄莖に比べて一定した傾向を示さないが平均すれば大差がないと云へる。然し乍ら昭和8年結實の雌莖の澱粉含量は、髓部も皮層部も共に著しく小であつて、新に結實した爲め甚しく莖幹成分を消耗したことを最もよく示して居るのである。この関係を乾物に対する百分率を以て比較すれば下表の如くである。

第8表 乾物100分中の澱粉含量

	大島産蘇鐵莖幹						佐多産蘇鐵莖幹		
	髓部			皮層部			髓部		
	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌	雄	昭和7年結實雌	昭和8年結實雌
乾物100分中の澱粉	37.52	38.21	29.71	40.08	30.22	23.88	56.14	54.96	30.43
各雄を100として	100	102	79	100	75	60	100	98	54

(2) 糊精の含量は昭和7年結實の雌莖に著しく多く、次年結實の雌莖と雄莖との間には一貫した差異を認め難い。

(3) 還元糖の含量は昭和7年結實の雌莖及び雄莖に比較して昭和8年結實の雌莖が甚だ大である。而して非還元糖も同様な傾向を示して居る。

(4) 全窒素、蛋白窒素及び灰分等の含量は雌莖に多くして雄莖に少ない。

以上の関係は髓部にも皮層部にも共通した現象である。

IV. 蘇鐵莖幹汁液の Peroxidase 酵素力に関する實驗

(A) 供試汁液の調製法 大島産の新鮮なる蘇鐵莖の各部を薄片に削斷し、少量の蒸留水を加へ

磁製乳鉢中で搗潰したる後、尙水を加へて攪拌し、吸引濾過して得たる汁液を酵素液として實驗に供用した。但し添加した水の全量は試料の3倍量である。

(B) 實驗方法 Guaiacum 丁幾法によつて實驗した。即ち Guaiacum 丁幾 5c.c. に 3% H₂O₂ 溶液 1c.c. を加へ、これに上記の酵素液 10c.c. を加ふる時は濃青色を呈する。數分後 96% 酒精 20c.c. を加へて一度濾過したる後 DUBOSCQ 氏比色計を用ひて相互を比色した。

(C) 髓及び皮層兩部に於ける Peroxidase 酵素力比較

同一株の莖幹について各々其髓部と皮層部との Peroxidase 酵素力を比較した結果は次表の如くである。

第 9 表 髓部、皮層部に於ける Peroxidase 酵素力比較

	雄 莖 幹		昭和 7 年結實雌莖幹		昭和 8 年結實雌莖幹	
	髓 部	皮 層 部	髓 部	皮 層 部	髓 部	皮 層 部
汁 液 の pH	5.40	5.58	5.89	5.65	5.56	5.04
比 色 計 の 讀 み	10 ^{mm}	5.5 ^{mm}	10 ^{mm}	4.8 ^{mm}	10 ^{mm}	5.8 ^{mm}
髓部の Peroxidase 酵素力を 100 として	100	182	100	208	100	172

即ち各莖幹共に皮層部の酵素力は髓部のそれに比較して 2 倍内外大であると云ふことが出来る。

(D) Peroxidase 酵素力の性的差異

髓部及び皮層部につき夫々性的差異を比較した結果第10表の如き成績を得た。

第 10 表 Peroxidase 酵素力の性的差異

	雄莖幹の髓部	昭和 7 年結實雌莖幹の髓部	昭和 8 年結實雌莖幹の髓部
比 色 計 の 讀 み	10 ^{mm}	8.5 ^{mm}	11.2 ^{mm}
雄莖髓の酵素力を 100 として	100	118	89

	雄莖幹の皮層部	昭和 7 年結實雌莖幹の皮層部	昭和 8 年結實雌莖幹の皮層部
比 色 計 の 讀 み	10 ^{mm}	10 ^{mm}	15 ^{mm}
雄莖皮層部の酵素力を 100 として	100	100	67

上表の結果によれば Peroxidase 酵素力は髓部、皮層部共に昭和 7 年結實の雌莖は雄莖と略相等的いのであるが、昭和 8 年結實の雌莖は雄莖の酵素力より遙かに小であるといひ得る。

V. 蘇鐵莖の鱗片部及び葉の窒素含量

鱗片部は俗に爪と稱し、葉と共に肥料として使用せらるゝのである。今これ等の水分及び窒素含量を示せば第11表の通りである。但し葉は全葉 1 枚について測定した値である。

第 11 表 鱗片部及び葉の窒素含量

	鱗片部	大島産、雄株の葉	大島産、昭和7年結實雌株の葉	大島産、昭和8年結實雌株の葉
水分	56.15	61.49	61.20	59.86
全窒素	0.397	0.787	0.779	0.815
乾物100分中全窒素	0.91	2.04	2.01	2.03

即ち蘇鐵の葉は青刈大豆等よりも却つて多量の窒素を含んで居るものであつて、頗る貴重な緑肥といふべきである。

第 3 節 成績摘要

以上の實驗結果はこれを次の如く要約することが出来る。

(1) 蘇鐵莖幹各部の割合は、ほぼ髓 10、木質部 20、皮層部 30、鱗片部 40 である。就中澱粉を多量に含有し、これを利用し得る部分は髓及び皮層の兩部分である。

同一株の莖幹について髓部と皮層部とを比較すれば、

(2) 澱粉の含量は髓部に多くして皮層部に少ない。但し雄莖はこれと反對の傾向を示す。

(3) 還元糖の含量は髓部より皮層部が大であるが非還元糖はこれと正反對の傾向を示す。

(4) 粗脂肪及び粗纖維は皮層部に多く髓部に少ない。

(5) 粗蛋白及び純蛋白も皮層部に多く髓部に少ない傾向を示す。

次に雌雄に因る成分の相違を比較するに昭和9年1月分析したる結果によれば、

(6) 澱粉の含量は昭和7年結實の雌莖と雄莖との間には大差がないといへる。併しながら昭和8年結實の雌莖の澱粉含量は髓部も皮層部も共に著しく小である。

(7) 糊精の含量は昭和7年結實の雌莖に著しく多く、次年結實の雌莖と雄莖との間には一貫した差異を認め難い。

(8) 還元糖の含量は昭和7年結實の雌莖及び雄莖に比較して、昭和8年結實の雌莖が甚だ大である。而して非還元糖も同様な傾向を示して居る。

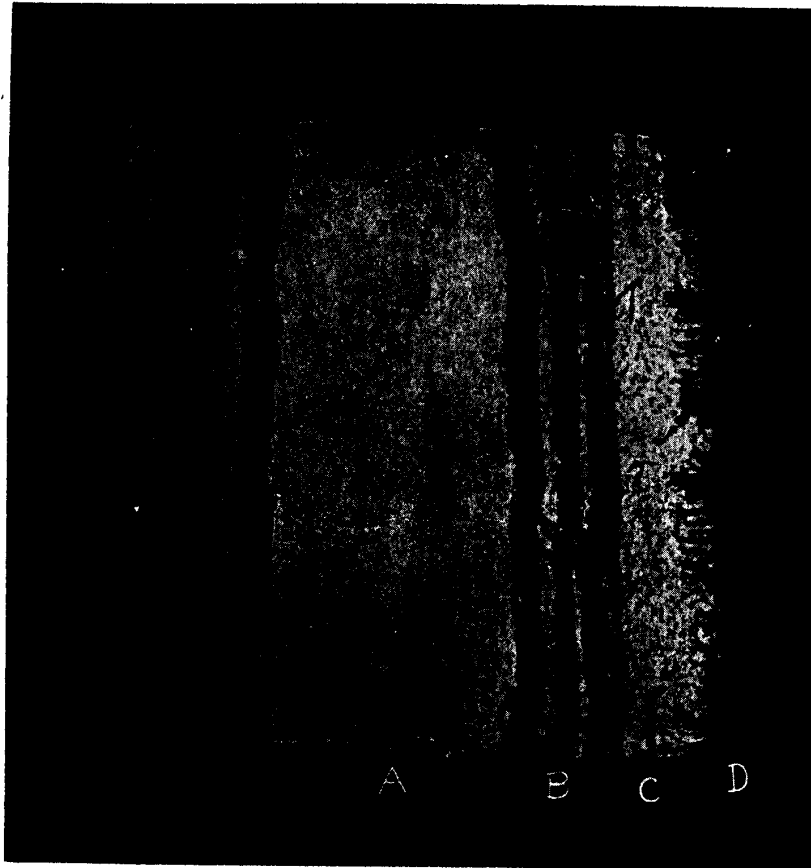
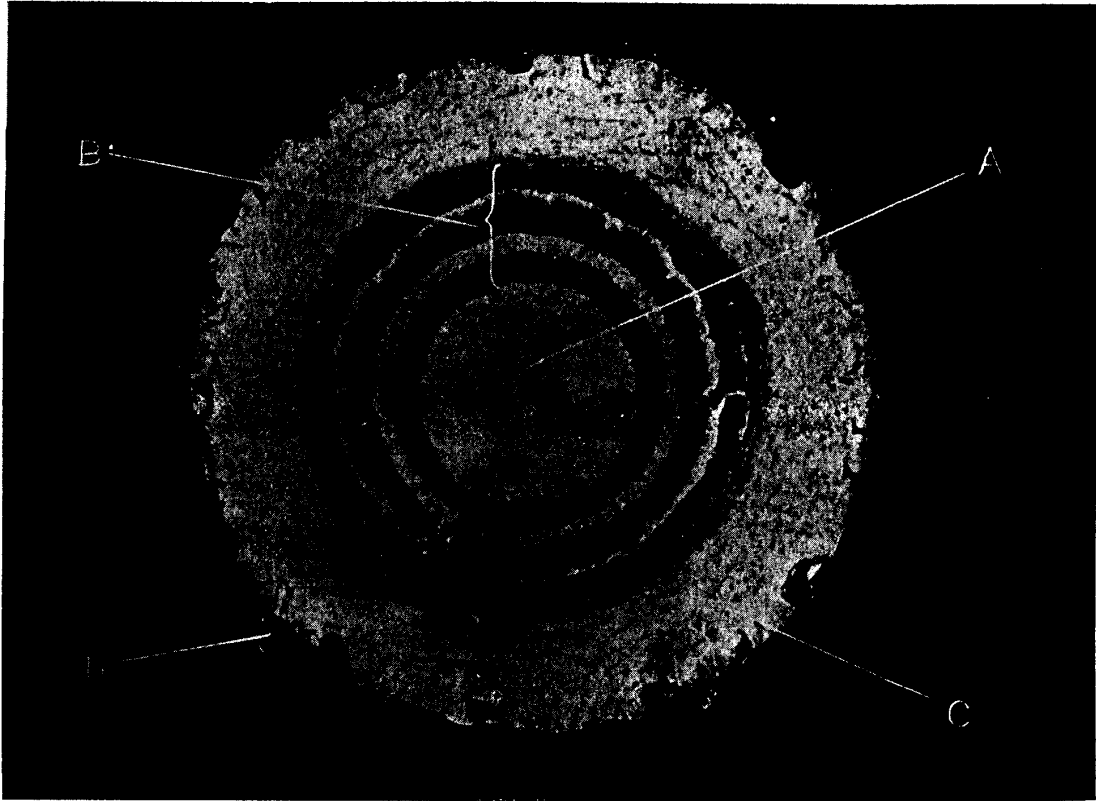
(9) 全窒素、蛋白窒素及び灰分等の含量は雌莖に多くして雄莖に少ない。

蘇鐵莖の Peroxidase 酵素力檢定の結果は、

(10) 各莖幹共に皮層部の酵素力は、髓部のそれに比して2倍内外大である。

(11) Peroxidase 酵素力は髓部、皮層部共に昭和7年結實の雌莖は雄莖と略相等しいのであるが、昭和8年結實の雌莖は雄莖の酵素力より遙かに小である。即ち樹勢の強弱と該酵素力との間には密接なる關係があるやうに思はれる。

第 5 圖 蘇鐵莖幹の断面圖



- (A) 髓 (内部澱粉層)
- (B) 維管束 (木質部及韌皮部)
- (C) 皮層 (外部澱粉層)
- (D) 鱗片部 (葉痕部)

第 4 章 蘇鐵のフォルムアルデヒド含有成分の酵素化學的研究

第 1 節 緒 言

蘇鐵がその種子及び莖幹中に或種の有毒成分を含有することは、蘇鐵の産地に於ては普く知られた事實である。吉村博士⁽³²⁾は蘇鐵の種子中にフォルムアルデヒドの存在を確かめ、その有毒作用はフォルムアルデヒドに起因すべきことを提唱された。即ち同博士は、磨碎した種子の温酒精浸出物の水蒸氣蒸溜を行ひ、其溜出液に就きネスラー試薬を加へたるに黄色沈澱を生じ、時を経れば黒變すること及び硝酸銀のアムモニア溶液を加へて熱すれば還元作用を呈し銀鏡を作ること等の實驗を行ひ、尙上記の溜出液にアムモニアを加へて生成したる結晶がヘキサメチレンテトラミンに一致することを確認して種子中にフォルムアルデヒドの存在を證明されたのである。

以上吉村博士の研究結果は生化學上の見地から極めて興味ある事柄であるが、更に進んでそのフォルムアルデヒドの蘇鐵中に於ける形態、酵素との關係等を決定することは一層興味深い問題である。

著者は先づ吉村博士が採用された試験法とは全く別種の方法、即ち呈色反應としては Vitali 氏法及び Rimini 氏法により、又分離法としてはヂメドンを以てするフォルムアルドメドンの生成によつて吉村博士の結果を確證したのである。然し乍ら植生に對して毒物たるフォルムアルデヒドが遊離状態に於て蘇鐵種子中に永く存在するものとは到底想像し得ない所である。

抑々フォルムアルデヒドが植物の炭素同化作用の第一次中間生成物たることは、古く 1870年に Baeyer⁽³³⁾氏が提唱した學說であるが、實に近年に至るまでこの Baeyer 氏の説を實驗的に立證し得た者はなかつた。漸くにして 1925年に至つて初めて Klein 氏及び其共同研究者⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾がヂメドンを用ひて、フォルムアルドメドンの結晶として同化作用を營みつゝある水生植物から明確にフォルムアルデヒドを捕捉することに成功したのである。炭素同化作用の第一次中間産物たるべきフォルムアルデヒドを證明し難い理由は、植物に對して極めて有毒なる物質なるが故に生成するや否や直ちに第二次の中間生成物に變化する爲めであるとなすのが一般の定説である。

次に植物體中にフォルムアルデヒドが化合物として存在することに就ては下の様な文獻がある。即ち 1900年 Posternack⁽³⁶⁾氏はドイツウヒ、ルーピン、豌豆、扁豆等の種子中にフォルムアルデヒドが磷酸と結合して PCH_3O_3 の形態で存在することを記載して居る。然し其後の研究⁽³⁷⁾によつてこのフォルムアルデヒドは恐らくイノシットの分解化生物であらうと云はれて居る。

Fosse⁽³⁸⁾氏はカヘデ屬及びインゲン豆屬の若葉の汁液中にフォルムアルデヒードがウレイドの形態をなして存在することを報じて居る。

著者は蘇鐵中のフォルムアルデヒードも勿論何等かの化合態をなすものと考へた。而して化合態とすれば恐らく配糖體であらうと想像して實驗を進めたのである。その結果矢張りフォルムアルデヒードは配糖體の一成分として存在し、蘇鐵中の酵素エムルシンの作用によつて分離生成することを知り得たのであるが本章に於ては主として酵素作用に關する實驗結果を記述することにした。

凡そフォルムアルデヒードの存否を決定するに當つて根本問題として注意を要する點は、多數の文獻によつて明かなるが如く、糖類其他の有機化合物が加熱によつてフォルムアルデヒードを生成する事實があることである。即ち植物體中にフォルムアルデヒードの存在を證明し得たとしても、それが果してフォルムアルデヒード化合物に由來したものであるか或は實驗中の處理に因つて糖類其他植物體を構成する成分から化生したものではないかとの疑問を起し得ることである。木煙中にフォルムアルデヒードの存在することは古くから知られた事であるが、これを證明した學者は Pasqualis⁽³⁹⁾及び Trillat⁽⁴⁰⁾氏等である。又 Trillat⁽⁴¹⁾氏は糖液を加熱して製造するカラメル中にフォルムアルデヒードの存在を確認し、Ramsey⁽⁴²⁾氏は蔗糖の溶液を100°以上に加熱する際フォルムアルデヒードを生ずることを報告して居る。

Yoder 及 Taggart⁽⁴³⁾兩氏はペプトン、鹽化鐵及び鹽酸を試藥とする呈色反應を應用して糖液の蒸溜液に就てフォルムアルデヒードの微量定量を行つて居るのであるが、石尾及遠藤⁽⁴⁴⁾兩氏は6種の市販カラメルに就て上記 Yoder 及 Taggart 法によつてフォルムアルデヒードの定量を行ひ其最高含量は千分の一に當ると報告して居る。糖類の分解に因つてフォルムアルデヒードを化生する事實に就て詳細な研究を行つた學者は Klein⁽⁴⁵⁾氏である。氏は多數の糖類に就て其溶液を蒸溜してフォルムアルデヒードの生成如何を試験した。其結果によれば、試験に供したペントーズ及びヘキソーズは何れも其溶液を蒸溜すればフォルムアルデヒードを化生する。多糖類、配糖體も亦分解化生物としてフォルムアルデヒードを與へる。5價及び6價のアルコール類、オキシ酸、アミノ酸、多價フェノール等はフォルムアルデヒードを化生しない。但しグリコール酸及びグリセリンは多量のフォルムアルデヒードを生成するのである。最近三堀及小菅⁽⁴⁶⁾兩氏はニンニク其他數種のネギ屬は鑛酸と共に加熱すればフォルムアルデヒードの反應を呈するが、これは此等植物の成分たる炭水化物の加水分解によつて生ずる果糖の分解が其一生因であると報じて居る。

夫故に試料中にフォルムアルデヒードの存否を試験するに當つては、此等の點を考慮する必要があるのである。著者は著者が定めた條件の下で水蒸氣蒸溜を行つた場合には、蘇鐵の一般組成成分即ち澱粉、糖分、蛋白質、油脂類、イノシット等からはフォルムアルデヒードを化生しないことを知

り得た。然し乍ら蘇鐵中にフォルムアルデヒドの存在を更に一層確實に證明する爲に、著者は試料に就て加熱浸出、水蒸氣蒸溜等の熱處理を全く經ない方法をも採用したのであるが尙良くフォルムアルデヒドを捕獲證明し得たのである。

次に著者は蘇鐵中にフォルムアルデヒドの存在するのは酵素的分解の所産なることを證明し、蘇鐵種子から調製した蘇鐵エムルシンに就て蘇鐵粉末を被分解物とした場合の二三の性質に関する實驗を行つた結果、蘇鐵中のフォルムアルデヒド含有成分は蘇鐵エムルシンに因つて分解される一種の新らしい β -配糖體に屬すべきものたることを知り得た。

第 2 節 實驗及考察

I. 蘇鐵種子中にフォルムアルデヒドの證明

(A) 實驗方法:-

著者が採用したフォルムアルデヒドの呈色反應、捕獲法及び水蒸氣蒸溜の條件等は次の如くである。

フォルムアルデヒドの呈色反應。 これには實に 30 種近くの種類が案出⁽⁴⁷⁾されて居るのであるが就中フォルムアルデヒドに固有なる反應として權威あり、而かも其鋭敏度の高い反應は Rimini 氏法であると云はれて居る。仍て著者は全實驗を通じてフォルムアルデヒドの呈色反應としてはこの Rimini 氏法を採用したのであるが、同時に参考の爲め Vitali 氏法 (Arnold 及 Mentzel 反應 I) をも行ふことにした。而して著者が實行した方法は次の通りである。Rimini 氏法は供試液 5cc に 4% 鹽酸フェニルヒドラジン液 1cc と新調の 0.5% ナトリウムニトロプルシツド液 2 滴とを加へたる後 10% 苛性曹達液を加へてアルカリ性となすのであるがフォルムアルデヒドの存在によつて直ちに青色を呈する。Vitali 氏法は鹽酸フェニルヒドラジン液を加ふるまでの操作は Rimini 氏法と同様にし、後 4% 鹽化鐵液 2 滴を加へ更に濃硫酸 1cc を加ふる時赤色を呈する。

著者が純粹のフォルムアルデヒド溶液に就て上記兩反應を試みた結果は第 12 表の様な鋭敏度であつた。

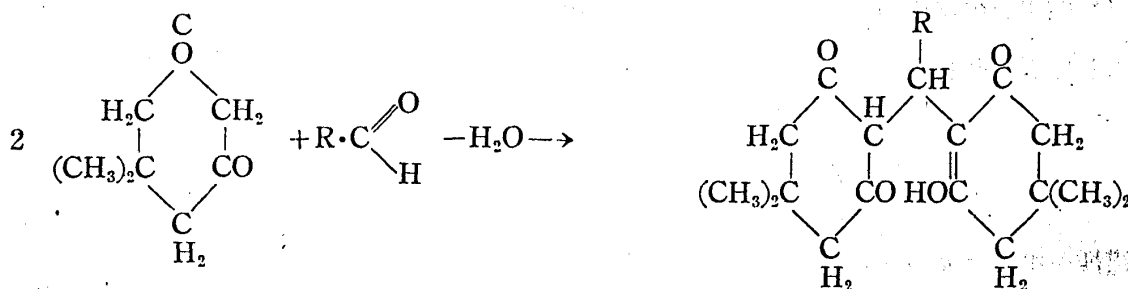
第 12 表 Rimini 及 Vitali 反應の鋭敏度

HCHO の濃度	0.01%	0.001%	0.0005%	0.0001%
反 應				
Rimini 氏 法	+ (顯著)	+ (弱)	+ (微)	- (陰性)
Vitali 氏 法	+ (顯著)	+ (弱)	+ (微)	- (陰性)

即ち以上の實驗では兩反應間に鋭敏度の差異は殆んどなかつた。

フォルムアルデヒドの捕獲法。 數種の方法があるが著者は Neuberger⁽⁴⁸⁾ 氏がフォルムアルデヒドの捕獲劑として使用したヂメドンを用ふるのが最も適當であると認めたので、矢張りこの物質を捕獲劑に供用した。

Dimedon (5.5-Dimethyl dihydroresorcin, Methol, Methon) の二分子はアルデヒドの一分子と縮合して Domedon (Alkyliden bisdimethyl dihydroresorcin) を生成する。



この反應は水溶液又は酒精溶液中に於て何等の縮合劑を要せず、常溫に於て極めて順調に進行し、且つ其の反應生成物は水に難溶性の結晶にして明確な融點を有する。夫故にこの試薬を利用すれば容易に精密にアルデヒドの檢出確認又は定量を行ふことも出来る。就中フォルムアルデヒドの試薬として特に最も適當なものとされて居る。

近頃 Jonescu 及 Bodea⁽⁴⁹⁾ 兩氏はヂメドンを使用するフォルムアルデヒドの定量法を提案して居る。著者が純粹のフォルムアルデヒド溶液に就て該法を適用した結果を示せば第13表の通りである。

第 13 表 ギメドン法による HCHO 定量成績

	供試液 (0.01%)	添加したる ヂメドン(g)	生成したるフォル ムアルドメドン(g)	係 數	HCHO回収量(g)	HCHO 回収率(%)
實驗 1.	250cc(0.025g)	0.5	0.2385	0.10274	0.0245	98.0
實驗 2.	100cc(0.01g)	0.2	0.0957	0.10274	0.00983	98.3

即ちよくヂメドンによつてフォルムアルデヒドを回収することが出来る。

水蒸氣蒸溜法。 フォルムアルデヒドの定性、定量、捕獲等を行ふには、先づ該化合物を含む水溶液を製せねばならない。かゝる水溶液を作る爲に試料の水蒸氣蒸溜を行ふのであるが、その際の條件を次の如く一定した。即ちその方法は普通の方法と同様であるが只試料を入れたフラスコを油浴中に浸し、その溫度を常に 115°C に保持する様に調節したのである。定量の際に於ては蒸溜の終點は Yoder-Taggart 呈色反應が陰性となるまでとした。

(B) 實驗結果:-

實驗第 1. 蘇鐵種子の水蒸氣蒸溜々出液中にフォルムアルデヒドの證明。

蘇鐵種子20個を脱殻し、内部の胚乳部を乳鉢を以てよく搗碎したる後90%酒精を加へて2時間煮沸浸出し、浸出液は低温低壓の下に酒精を驅逐し、殘液に就て水蒸氣蒸溜を行つた。而して溜出液250ccを得て其一部分を採り、前記所定のフォルムアルデヒドの呈色反應を試みたが顯著に陽性の結果を與へた。尙殘餘の溜液にヂメドン約1gを少量の酒精に溶かして添加したるに暫時にして光輝ある無色柱狀の結晶を生じ其量約0.8gに達した。この結晶は融點188°C（訂正せず）にしてフォルムアルドメドンのそれに一致した。

又別に蘇鐵種子を潰碎し、少量の水を加へてそのままこれを水蒸氣蒸溜に附したのであるが、矢張り前の實驗と同様にその溜出液中にフォルムアルデヒドを證明することが出來たのである。

實驗第2. 水蒸氣蒸溜の際蘇鐵の一般組成成分からフォルムアルデヒドを化生することはないか？

即ち前項に於て蘇鐵種子中にフォルムアルデヒドを證明し得たが、加熱浸出或は水蒸氣蒸溜の操作中に蘇鐵の一般組成成分から二次的に化生したのではないかの疑問を起し得るが故に、前記の條件下に種々の物質を試料としてその1—5gを採り、これに水100ccを加へて水蒸氣蒸溜を行つた。溜出液は50ccづゝ3回集めて各々についてフォルムアルデヒドの呈色反應を試みたが何れも陰性の結果を與へた。即ち試料としては蘇鐵種子の一般組成成分と考へらるゝ澱粉、葡萄糖、油脂類、アルブミン、イノシット等の外グリセリンをも用ひたのである。即ちこの實驗結果からすれば蘇鐵のフォルムアルデヒドは實驗中に、少くとも上記の各成分から化生したものでないことは確かである。

實驗第3. 蘇鐵種子の水浸液中直接フォルムアルデヒドの捕獲證明。

以上の實驗丈けでも蘇鐵中に存するフォルムアルデヒドは二次的に他成分から化生したものでないと云ひ得よう。然し乍ら自然物中にフォルムアルデヒドの存在を證明するに當つて、加熱浸出、水蒸氣蒸溜等の熱處理を経る方法を採用した實驗結果には疑を招き易い。仍て著者は次の如くして全く熱を用ひずに實驗したが、矢張り多量のフォルムアルデヒドを捕獲證明することが出來たのである。

細割して日乾したる蘇鐵種子の粉末20gに水200ccを加へて1夜放置したる後濾過し、濾液100ccを採り、これに0.2gのヂメドンと少量の酒精に溶解したる溶液を加へ激しく攪拌したるに約0.1gの結晶を生成した。該結晶を酒精溶液から再結せしめたものは、無色柱狀の結晶にして187—188°Cにて熔融し、元素分析の結果第14表に示すが如くフォルムアルドメドンに一致した。

第 14 表 分離したるドメドン分析

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C%	H%
3.329	8.512	2.522	69.89	8.47
3.307	8.443	2.496	69.64	8.44
3.310	8.464	2.490	69.74	8.41
計算値 C ₁₇ H ₂₄ O ₄ (Formaldomedon) として			69.82	8.28

以上の實驗結果は、疑なく蘇鐵が HCHO を含むことを證明するに足るものであると云ひ得る。

II. 蘇鐵種子中のフォルムアルデヒドは酵素的分解の所産なることの證明。

(A) 定性試験 :-

蘇鐵種子 1 個分の胚乳を直ちに乳鉢を以て潰碎し、水 100cc を加へて所定の方法によつて水蒸氣蒸溜を行つた。而して溜出液 50cc づゝを採集してフォルムアルデヒド反應を試みた結果は第 15 表の如くである。

第 15 表 酵素的分解を行はしめた場合

	Rimini 氏法	Vitali 氏法		Rimini 氏法	Vitali 氏法
第 1 溜液 (50 cc)	++	++	第 5 溜液 (50 cc)	+	+(極微)
第 2 溜液 (")	++	++	第 6 溜液 (")	+(微)	+(極微)
第 3 溜液 (")	++	+	第 7 溜液 (")	+(極微)	+(極微)
第 4 溜液 (")	+	+(微)	第 8 溜液 (")	-	-

次に前回の試料と同様胚乳 1 個を採り、直ちに沸騰水中に投入し、30 分間煮沸したる後潰碎して前回同様水蒸氣蒸溜に附した結果第 16 表の如き成績を得た。

第 16 表 酵素的分解を阻止した場合

	Rimini 氏法	Vitali 氏法		Rimini 氏法	Vitali 氏法
第 1 溜液 (50 cc)	+(微)	+(極微)	第 3 溜液 (50 cc)	+(極微)	-
第 2 溜液 (")	+(極微)	± ?	第 4 溜液 (?)	-	-

(B) 定量試験 :-

フォルムアルデヒド定量法 著者はフォルムアルデヒドの微量定量法としては Yoder 及 Taggart (50) 兩氏の方法を最も適切と認めたので全實驗を通じてこの方法を採用した。但し次に記述する様に多少の變更を加へて行つたのである。即ち著者が行つた方法は 100cc の容量フラスコに試料 10cc を採りこれに 1% ウイツテペプトン 10cc を加へ、鹽化鐵の鹽酸溶液 (濃鹽酸中に鹽化鐵 0.02% 溶解したるもの) 20cc を注加し、充分混合したる後 80-85°C の湯浴中に 10 分間浸漬し、

然る後流水中にて冷却すれば紫色を呈する。この色を、一定濃度のフォルムアルデヒド液を試料と全く同様に同時に處理して得たる標準液の呈色と Duboscq 氏比色計を用ひて比色するのである。但しこの方法に於ては、標準液のフォルムアルデヒドの濃度は 0.00025% 前後とし、比色計の高さを 20mm に保つのが比色に最も適當である。濃度が 0.0005% 以上となれば呈色濃厚に過ぎ結果は精確でない。

實驗結果 第17表に於て(a)は酵素的分解を充分ならしめた場合である。即ち胚乳1個(9.3374g)を搗り碎き、25°Cの恒温器中に4時間放置した後水蒸氣蒸溜を行ひ、溜出液200ccを採り其中のフォルムアルデヒドを定量した。又(b)は酵素的分解を阻止した場合であつて、注意して脱殻した胚乳1個(8.4887g)を沸騰水中に投じ、逆流冷却器の下で尙30分煮沸を續け、冷却後搗り碎き、(a)と同様に處理してフォルムアルデヒドの定量を行つた。

第17表 蘇鐵種子のフォルムアルデヒド發生量

試料 (g)	溜液中の HCHO 含量 (mg)	沸騰水に溶出した HCHO 量 (mg)
(a) 9.3374	13.32	—
(b) 8.4887	1.33	5.26

以上の實驗結果のみを以てしても、蘇鐵中に存する遊離狀のフォルムアルデヒドは酵素的分解産物であると斷定して差支へないのであるが、更に以下の實驗結果は一層この事實を確證するものである。

III. 蘇鐵莖幹中のフォルムアルデヒド。

この實驗に用ひた試料は高さ約5尺大の大島本島産の蘇鐵を昭和10年10月伐採したものである。

(i) 蘇鐵莖中にフォルムアルデヒドの證明。

蘇鐵莖の髓部(水分約80%)700gを細割し之に80%酒精を加へて2時間浸出し、浸出液は低温低壓下に酒精を蒸發し去つた後水蒸氣蒸溜を行つた。溜出液は Rimini 氏や Vitali 氏のフォルムアルデヒドに對する呈色反應を顯著に與へるが、尙其の溜出液500ccを採り之にドメドン0.8gを少量の酒精に溶解したものを加へてドメドンの結晶0.50gを得た。

茲に得たドメドンは無色柱狀の結晶にして 187—188°C に於て熔融すること及び元素分析の結果によつてフォルムアルドメドンに一致することを知り得た。

第18表 分離したるドメドン分析

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
3.220	8.230	2.400	69.71	8.38
3.560	9.140	2.580	70.00	8.15
3.370	8.600	2.495	69.60	8.28
計算値 C ₁₇ H ₂₄ O ₄ (Formaldomedon) として			69.82	8.28

(ii) 蘇鐵莖中のフォルムアルデヒドは酵素的分解産物なることの證明。

(A) 定性試験：

蘇鐵莖の髓部 10 g を水 10 cc を使用して乳鉢を以て摺り潰し、室溫に 16 時間放置したる後所定の方法によつて水蒸氣蒸溜を行つた。而して溜出液 200 cc づゝを採りフォルムアルデヒドの呈色反應を試みた結果は次表の通りである。

第19表 酵素的分解を行はしめた場合

	Rimini 氏反應	Vitali 氏反應
第 1 溜液 (200 cc)	++	++
第 2 溜液 (")	+ (弱)	+ (微弱)
第 3 溜液 (")	± (極輕微)	± (極輕微)

次には髓部 10 g を採り、直ちに沸騰水中に投入して 15 分間煮沸した後、前回同様摺り潰して水蒸氣蒸溜を行つた。その結果は次表に示す如くである。

第20表 酵素的分解を阻止した場合

	Rimini 氏反應	Vitali 氏反應
第 1 溜液 (200 cc)	—	—
第 2 溜液 (")	—	—
第 3 溜液 (")	—	—

(B) 定量試験：

上記定性試験の場合と全く同様にして、(a) 酵素的分解を行はしめた場合と、(b) 之を阻止した場合とに就て、水蒸氣蒸溜を行つて得た溜液中のフォルムアルデヒドを定量した結果は第21表の如くである。

第 6 圖 蘇鐵中のフオルムアルデヒドより誘導したるドメドン



(上) 種子より得たるフオルムアルドメドン

(下) 莖より得たるフオルムアルドメドン

第21表 蘇鐵莖のフォルムアルデヒド發生量

試料	溜液中のHCHO含量 (mg)	沸騰水に溶出したるHCHO量 (mg)
(a) 10g	3.7	—
(b) 10g	0.2	1.7

即ち莖中に遊離フォルムアルデヒドを含有するのは、種子の場合と同様に酵素的分解の所産であると云ふことが出来る。

IV. 蘇鐵エムルシン (粗酵素) の調製。

脱殻した蘇鐵種子 2kg を磁製乳鉢中で摺り潰し、これに蒸留水 2L を加へてよく攪拌し、更にトルオールを添加して冷蔵庫内に 1 夜放置し、布袋を以て壓搾濾過して得た白濁液に氷醋酸を加へ (溶液 1L に 1cc) 蛋白を凝固せしめて濾過した。濾液に等容の 80% 酒精を加へて 1 夜放置し、生ずる沈澱を吸引濾過し、初め酒精次にエーテルを以て洗滌したる後、硫酸乾燥器中で乾燥した。その收量は 59g にして約 3% に相當する。

以上の如くして調製した沈澱は、蘇鐵からフォルムアルデヒドを分離する酵素を含み、而かも被分解母體を含まないことを知つたのでこのものを粗酵素として實驗に供用することにした。

又この粗酵素に就て、エムルシンの反應を検した結果何れも陽性を示した。即ち先づアミグダリン 1g に粗酵素 0.5g 及び水 50cc を加へ 25°C に 5 時間放置したる後、濾過し濾液の一部分を水蒸氣蒸溜して得た溜出液はベンズアルデヒド特有の臭氣を有するものであつた。又濾液は著しくフェーリング液を還元した。次にアミグダリンの代りにザリチン 1g を採り前同様に處理してザリゲニンの反應を試みたるに顯著に陽性を示した。即ち處理液に數滴の醋酸を加へて濾過し、濾液をエーテルを以て抽出し、抽出液を蒸發し残渣に少量の水を加へたる後數滴の鹽化鐵液を加へたるに藍色を呈した。尙處理液はフェーリング液を還元して葡萄糖の生成を示した。

V. 被分解物たる試料の調製。

被分解母體の抽出精製に未だ成功しない爲め、酵素の試験に供する被分解物としては、脱殻したる蘇鐵種子を沸騰水中に投じ、尙 30 分間煮沸を續けた後、乾燥粉碎し 0.5 mm の篩を通過せしめたものを用ひた。

かくして得たる被分解物は遊離狀のフォルムアルデヒドを含まないのであるが、蘇鐵エムルシンの作用によりフォルムアルデヒドを分離生成する。即ち被分解物中に存するフォルムアルデヒドは配糖體の形態をなすものと想定することが出来るのである。第 22 表は上記の事柄を證明するに足る實驗結果である。

第 22 表

No.	被分解物 (g)	蘇鐵エムルシン(g)	添加水量 (cc)	放置時間(室温)	生成したるHCHO (mg)
1	1.0	0.3	30	20 時間	0.57
2	1.0	0.3 *	//	//	痕跡
3	0	0.3 *	//	//	0
4	0	0.3	//	//	0

* 印は水中にて逆流冷却器下に10分間煮沸したものである。

VI. 蘇鐵エムルシンの最適水素イオン濃度。

前記の被分解物たる蘇鐵粉末 1.0 g と蘇鐵エムルシン 0.3 g とを三角 フラスコ に採り、これに水 10cc を加へてよく混合し、Sørensen 氏緩衝液 (枸橼酸鹽混液及び磷酸鹽混液) 20cc を添加し、更にトルオール 1cc を加へ、密栓を施し、37°C に 4 時間放置したる後、容器を 10 分間流水中に於て冷却し、水 70cc を以て内容物を蒸溜フラスコに移し、所定の方法によつて水蒸氣蒸溜を行ひ、溜出液 200cc を得てその中のフォルムアルデヒドを定量した。その結果を示せば第 23 表の如くである。

第 23 表

緩衝液の pH	生成したる HCHO(mg)	緩衝液の pH	生成したる HCHO(mg)	緩衝液の pH	生成したる HCHO(mg)
3.7	0.36	5.6	0.57	6.8	0.38
4.2	0.37	5.9	0.54	7.0	0.37
4.7	0.42	6.2	0.49	8.0	0.36
5.0	0.54	6.5	0.48		
5.3	0.62	6.6	0.42		

上表によれば蘇鐵エムルシンの最適 pH は 5.3 附近である。従來の研究成績⁽⁶¹⁾によれば一般エムルシンの最適 pH は其種類により又基質によつて多少異なる。即ちメチル・ベタ・グルコシードに對しては 4.7—5.1, ザリチンの場合は 4.4, アルブチンでは 4.1, ヘリシンは 5.3 であつて蘇鐵エムルシンの場合はヘリシンに一致した結果を與へた。

VII. 蘇鐵エムルシンの最適温度。

蘇鐵エムルシンの最適温度を知る爲めに、被分解物 1.0 g, 粗酵素 0.3 g, 水 10 cc, 緩衝液 (pH = 5.3) 20cc 及びトルオール 1cc の混合物を種々の温度に 4 時間放置し、前項の實驗と同様にして發生したるフォルムアルデヒドを定量した。其結果を第 24 表に示す。

第 24 表

温 度 (°C)	生成したる HCHO(mg)	温 度 (°C)	生成したる HCHO(mg)	温 度 (°C)	生成したる HCHO(mg)
2	0.31	40	0.50	47	0.50
20	0.43	42	0.54	50	0.50
37	0.47	45	0.57	60	0.43

即ち蘇鐵エムルシンは其最適 pH 附近に於ては 42—45°C に於て最もよく作用することが判るのである。

VIII. 蘇鐵エムルシンの作用の時間的経過。

前項の實驗に調製したものと同様の混合物を作り、37°C に於て作用時間を色々にして生成したるフォルムアルデヒドを定量した。その結果を示せば第25表の通りである。

第 25 表

作用時間	生成したる HCHO(mg)	作用時間	生成したる HCHO(mg)	作用時間	生成したる HCHO(mg)
30 分	0.28	4 時間	0.47	24 時間	0.75
1 時間	0.30	8 "	0.51	40 "	0.75
2. "	0.36	16 "	0.73		

上表の結果によれば、蘇鐵エムルシンは其最適 pH 附近に於ては、酵素作用が16時間に及ぶ時フォルムアルデヒドの生産量は殆んど最大値に達することを知る。

第 3 節 成績摘要

(1) 蘇鐵種子中にフォルムアルデヒドを含むことは吉村博士によつて初めて證明された所であるが、著者は尙その確證の必要を認めたのである。仍て同博士の證明法とは異つた新しい定性法並に捕獲法を採用して實驗した結果、蘇鐵中には疑なくその存在を確認することが出来た。

(2) 蘇鐵の種子及び莖中に存在するフォルムアルデヒドは酵素的分解の所産なることを證明した。

(3) 蘇鐵種子からエムルシンを調製し、それに就て蘇鐵粉末を被分解物として實驗した結果試料中のフォルムアルデヒド含有成分は蘇鐵エムルシンによつて分解を蒙る一種の新しいβ-配糖體なるべきことを推知し得た。

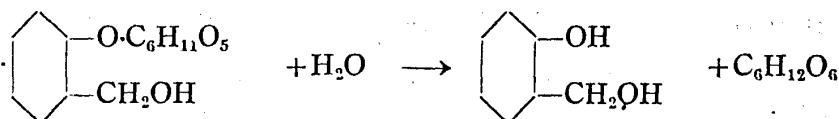
(4) 基質を蘇鐵種子の粉末とした場合に於ける蘇鐵エムルシンの最適 pH は約 5.3 にして、又最適 pH 附近に於ける最適温度は 42—45°C なることを知り得た。

第 5 章 蘇鐵エムルシンの性質

第 1 節 緒 言

著者は前章に於て蘇鐵中に存在するフホルムアルデヒドは該物質を構成分子とする一新 β -配糖體の酵素的分解産物なるべきことを報じ、更に蘇鐵よりエムルシンを粗酵素の状態に調製し、蘇鐵粉末中の被分解母體に對する該酵素の二三の性質に就て其の實驗結果を記述したのである。仍て本章に於ては前回よりも純度高き蘇鐵エムルシンを調製し、サリシンを基質として其の酵素化學的研究を試みた結果を報告することにした。

元來エムルシンは β -Glucosidase にしてサリシンに作用すれば之を加水分解してサリゲンと葡萄糖とを生成するものである。



而して従來の研究結果によれば酵素作用に及ぼす諸條件は、同種類の酵素に於ても基質を異にすれば勿論、其の調製材料の差によつても相違を來すことが知られて居る。仍て著者はサリシンを基質とする蘇鐵エムルシンの性質を研究するに先ち、最初メルク製エムルシンに就て其のサリシンに對する性質を研究し夫等の結果を互に比較對照したのである。

第 2 節 實 驗 及 考 察

第 1 項 メルク製エムルシンに就て

I. 酵素作用の測定法。

メルク製エムルシンの作用力測定には次の如き條件を採用した。即ち無水物として 1% サリシン溶液 15cc, 0.1% 酵素溶液 5 cc, Sørensen 氏緩衝液 (枸橼酸鹽—鹽酸混液或は磷酸鹽混液) 2 cc を混和し、之にトルオール 0.5 cc を添加して密栓し、90 分間 37°C の恒温槽中に於て作用せしめた。但し時間と溫度とは反應速度及び溫度の影響に關する實驗に於ては勿論他に適當の條件を定めた。而してサリシンの分解によつて生成する葡萄糖を Bertrand 法によつて定量して酵素力を測定した。尙此定量に使用した標準 KMnO_4 溶液 1 cc は 9.931 mg Cu に相當するものである。

II. メルク製エムルシンの反應速度恒數。

従來の研究によれば、酵素特に加水分解酵素の反應の大部分は一分子反應式に適合することが知

られて居る。著者は先づメルク製エムルシンの作用に就てその反應の性質を研究した。一分子反應式 $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ に於て、 t は分を單位とする反應時間、 a は反應前に於けるサリシンの濃度、 $a-x$ は t 分間作用した後残存するサリシンの濃度である。

今一定條件の下に一定時間酵素を作用させた後、測定したサリシンの分解度より一分子反應式 of 速度恒數 k を求めた結果を示せば第26表の如くである。

第26表 酵素作用の時間的経過

(1% サリシン溶液 15cc, 0.1% 酵素液 5cc, 緩衝液のpH=4.9, 温度 37°C)

反應時間 (分)	標準 KMnO ₄ 液 滴定數 (cc)	サリシン分解量 (%)	速度恒數 $(\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x})$
60	3.75	19.6	0.0036
90	5.35	28.5	0.0037
120	6.50	34.9	0.0036
180	8.45	46.2	0.0034
240	10.25	56.8	0.0035
300	11.45	64.1	0.0034

即ち反應の速度恒數はよく一定の値を示し、メルク製エムルシンの作用は一分子反應式に従つて進行することを知る。

III. メルク製エムルシンの最適水素イオン濃度。

酵素作用に及ぼす水素イオン濃度の影響に關する實驗に使用した緩衝液は、pH4.9 以下は枸橼酸鹽—鹽酸混液であつて、pH5.0 以上は磷酸鹽混液である。而して反應の前後に於て溶液の pH を測定しその平均値を以て水素イオン濃度を示した。今其の實驗結果を示せば第27表の如くである。

第27表 酵素作用に及ぼす水素イオン濃度の影響

(1% サリシン溶液 15cc, 0.1% 酵素液 5cc, 温度 37°C, 時間90分)

pH	標準 KMnO ₄ 液 滴定數 (cc)	サリシン分解量 (%)	速度恒數 $(\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x})$	$\frac{\phi}{\Phi}$
3.1	3.50	17.3	0.0021	0.57
4.2	4.90	25.9	0.0033	0.89
4.8	5.15	27.5	0.0036	0.97
4.9	5.35	28.5	0.0037	1.00
5.0	5.30	28.2	0.0037	1.00
5.1	5.30	28.2	0.0037	1.00
5.4	5.10	27.0	0.0035	0.95
5.6	4.85	25.7	0.0033	0.89
5.8	4.50	23.7	0.0030	0.81
6.2	3.50	18.3	0.0023	0.62
6.9	1.70	8.9	0.0010	0.27

Vulquin⁽⁵²⁾氏が嘗てエムルシンのサリシン分解作用を測定した結果によれば其の最適pHは4.4である。而してこの數値は基質としてサリシンを使用する場合のエムルシンの時間値(Zeitwert)測定の際等にも用ひられて居る。然し乍ら著者の行つた条件下では明かに pH 4.9—5.1 が最適水素イオン濃度である。著者は更に作用時間を3時間として實驗したが其の結果は矢張り前同様の傾向を示した。

又 Vulquin 氏によればサリシンのアミグダリン分解作用に於ては其の最適 pH は 5.4—5.7 である。而して Willstätter 及 Csányi⁽⁵³⁾兩氏の研究によれば、扁桃エムルシンの最適 pH は β -メチルグルコシードに對しては 4.7—5.1, アミグダリンには 6.0, 而して乳糖には 4.2 である。

但し茲に考慮すべきは、酵素作用の最適 pH は物理化學に於ける物理恒數と同様に取扱ひ難いことである。即ち酵素作用に於ては最適 pH, 溫度及び時間の三者間には相關現象が認められ、其一を變ずれば自ら他のものに變化を來すことが知られて居る。

Compton⁽⁵⁴⁾氏の研究によれば、タカヂアスターゼ中の マルターゼは 47°C に於て最適 pH は 7.2 であるが、35.5°C に於ては 3 であると云ふ。これは著しい例であるが、要するに酵素作用の最適 pH は一定不變の恒數ではなく、溫度其の他の條件によつて變化し得るものである。

夫故に酵素の作用力とその調製材料及び基質を等しくする場合に於ても尙互に相異なる結果を示す時は、以上の關係を考究する必要がある。

IV. メルク製エムルシンの最適溫度。

酵素作用に及ぼす溫度の影響に關する實驗に使用した緩衝液は pH 4.9 の枸橼酸鹽混液である。而して種々の溫度に於てサリシンの分解程度を測定した結果を示せば第28表の通りである。

第28表 酵素作用に及ぼす溫度の影響

(1%サリシン溶液 15cc, 0.1%酵素液 5cc, 緩衝液 pH=4.9, 時間90分)

溫度 (°C)	標準 KMnO ₄ 液 滴定數 (cc)	サリシン分解量 (%)	速度恒數 $\left(\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}\right)$	$\frac{\phi}{\Phi}$
30	4.10	21.5	0.0027	0.47
35	4.50	23.7	0.0030	0.52
37	5.35	28.5	0.0037	0.64
40	5.95	31.8	0.0043	0.74
45	6.35	34.1	0.0046	0.79
50	7.50	40.7	0.0058	1.00
55	6.70	36.0	0.0050	0.86
60	6.20	33.3	0.0045	0.78
65	4.20	22.1	0.0028	0.48

Auld⁽⁶⁵⁾氏が嘗てエムルシンに就て其の反應速度と溫度との關係を試験した結果によれば、エムルシンの最適溫度は50°Cを示した。著者の實驗も全くAuld氏の結果に一致し、メルク製エムルシンのサリシン分解作用の最適溫度は最適水素イオン濃度附近に於て50°Cを示した。

第2項 蘇鐵エムルシンに就て

I. 蘇鐵エムルシンの抽出及精製。

脱殻したる蘇鐵種子に少量の水を加へ乍ら石臼を以て摺り潰して得たる乳濁液にトルオールを加へて防腐し、一夜冷蔵庫内に放置したる後布袋に入れて壓搾濾過し、濾液1Lに對し1ccの割合に氷醋酸を加へ蛋白質を凝固沈澱せしめた。次にこれを濾過して得たる濾液に等容の酒精又はアセトンを加へて粗酵素を沈澱せしめ、該沈澱はこれを先づ無水酒精又はアセトンを以て洗滌し、次にエーテルで洗ひ、最後に硫酸真空乾燥器内で乾かした。かくの如くして得た粗酵素を尙一回水を以て處理し不溶部を除去し、濾液に酒精又はアセトンを加へて再び酵素を沈澱せしめたる後、前同様の處理を行つて精製したのである。

酵素の沈澱劑として酒精を使用する時は、アセトンを用ふる場合に較べて酵素力を減退せしむる様に思はれた。酵素の收量はアセトンを使用した際の一例によれば、脱殻種子4kgから6.0gであつて0.15%に相當した。

以上の様にして精製した酵素製品も未だ完全には水に溶解せず、仍て實驗に際しては不溶部を濾別して溶液のみを使用したのである。

II. 酵素作用の測定法。

著者はサリシンに對する蘇鐵エムルシンの作用を測定するに際して次の如き條件を採用した。即ち1%サリシン溶液15cc, 0.4—0.8%蘇鐵エムルシン液5cc, Sørensen氏法による緩衝液（枸橼酸鹽—鹽酸混液或は磷酸鹽混液）2ccを混和し、これにトルオール10滴を添加して密栓を施し、作用時間を90分間、作用溫度を37°Cにした。但し時間と溫度とは反應速度及び溫度の影響に關する實驗に於ては他に適宜の條件を定めた。次に酵素力の測定法はサリシンの分解によつて生成する葡萄糖の量をBertrand法によつて測定する方法によつたのである。而して此際使用した標準KMnO₄溶液1cc, は10.034mg Cuに相當するものである。

III. 蘇鐵エムルシンの最適水素イオン濃度。

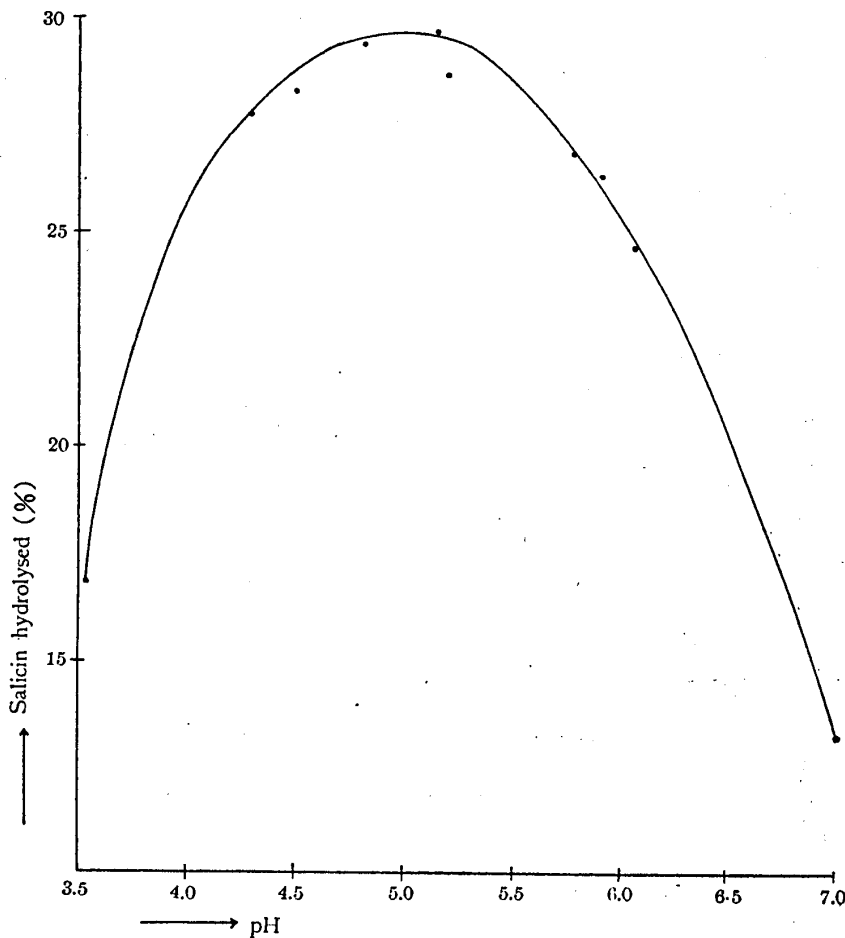
この實驗に於て使用した緩衝液は、pH 5.2以下は枸橼酸鹽混液を使用し、それ以上のpHは磷酸鹽混液を用ひた。而してpH價は反應の前後に於ける測定値の平均を採つて表はしたのであるが實驗結果は第29表及第7圖の通りである。

第 29 表 酵素作用に及ぼす水素イオン濃度の影響
(1% サリシン溶液 15cc, 0.4% 酵素液 5cc, 温度 37°, 時間90分)

pH	標準 KMnO ₄ 液 滴定數 (cc)	サリシン分解量 (%)	速度恒數 $(\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x})$	$\frac{\phi}{\Phi}$
3.6	3.10	16.8	0.0020	0.51
4.3	5.05	27.7	0.0036	0.92
4.5	5.15	28.3	0.0037	0.95
4.8	5.35	29.5	0.0039	1.00
5.1	5.40	29.7	0.0039	1.00
5.2	5.20	28.6	0.0037	0.96
5.8	4.90	26.9	0.0035	0.90
5.9	4.80	26.3	0.0034	0.87
6.1	4.55	24.8	0.0032	0.82
7.0	2.45	13.2	0.0016	0.41

著者は前章に於て蘇鐵エムルシンは蘇鐵のフオルムアルデヒド含有成分に對しては pH 5.3 附

第 7 圖 酵素作用に及ぼす水素イオン濃度の影響



近に於て最もよく作用することを確かめ、尙前項の實驗に於てメルク製エムルシンのサリシンに對する最適 pH は 4.9—5.1 なることを知り得た。而して上記の實驗結果によれば蘇鐵エムルシンのサリシン分解作用の最適 pH は 4.8—5.1 であつて、何れも近似した數値を示すことを知る。

IV. 蘇鐵エムルシンの最適温度。

緩衝液として pH 4.8 の枸橼酸鹽混液を使用し、種々の温度に於て蘇鐵エ

ムルシンのサリシン分解程度を測定した。其結果を示せば第30表及び第8圖の如くである。

第30表 酵素作用に及ぼす温度の影響

(1% サリシン溶液 15cc, 0.8% 酵素液 5cc, 緩衝液 pH=4.8, 時間90分)

作用温度 (°C)	標準 KMnO ₄ 液 滴定数 (cc)	サリシン分解量 (%)	速度恒数 $\left(\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}\right)$	$\frac{\varphi}{\Phi}$
30	8.95	50.8	0.0079	0.44
35	9.70	55.4	0.0090	0.50
40	10.35	58.9	0.0099	0.55
45	11.15	64.5	0.0115	0.64
50	12.85	75.3	0.0155	0.87
55	13.55	80.0	0.0179	1.00
60	13.45	79.3	0.0174	0.97
65	10.15	58.2	0.0097	0.54

前項に於ける著者の實驗によれば、メルク製エムルシンの最適温度は 50°C であるが、第30表の成績によれば、蘇鐵エムルシンのサリシン分解作用は55—60°Cまでは温度の上昇と共に速度恒数を増加し其の最適温度が可なり高い。又前章の實驗結果によれば蘇鐵粉末を被分解母體とする場合は蘇鐵エムルシンの最適温度は 45°C である。

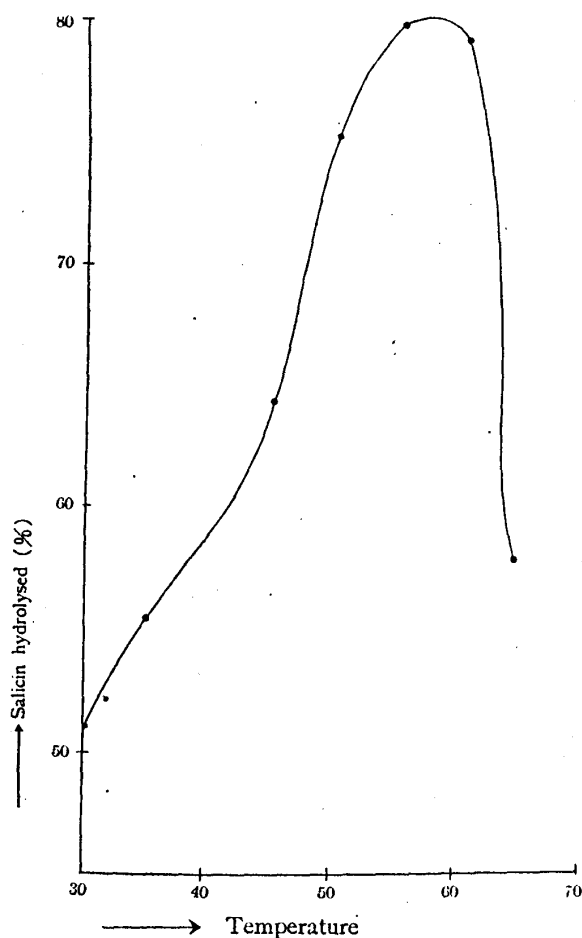
即ち基質を等しくするも酵素材料を異にする時、或は酵素材料を等しくするも基質を異にする時は其酵素作用の適温に可なりの差異を來すことが窺知される。

V. 蘇鐵エムルシンの反應速度恒數。

従來の研究結果によれば、サリシンの分解に對するエムルシンの作用は一分子反應式に適合する場合と然らざる場合がある。これ恐らく酵素材料又は實驗條件等の相違に因る結果であらう。

Hudson 及 Paine⁽⁵⁶⁾ 兩氏の實驗によれば、エムルシンの作用はよく一分子反應式に合致する結果を與へた。然るに Helferich⁽⁵⁷⁾氏が Kahlbaum

第8圖 酵素作用に及ぼす温度の影響

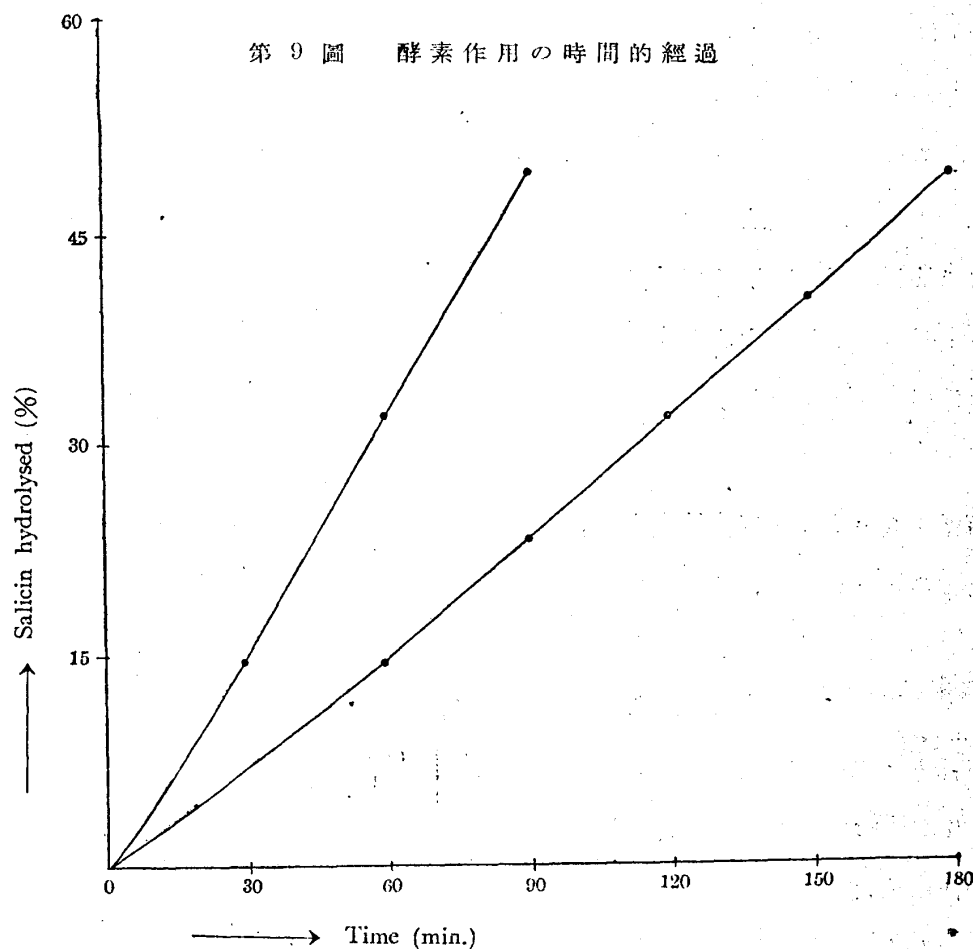


第 31 表 酵素作用の時間的経過

(1% サリシン溶液 15cc, 0.4% 酵素液 5cc, pH=4.4, 温度 37°)

反 應 時 間 (分)	標準 KMnO ₄ 液 滴定數 (cc)	サリシン分解量 (%)	速 度 恒 數 $\left(\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}\right)$
60	2.70	14.2	0.0026
90	4.30	22.9	0.0029
120	5.80	31.4	0.0031
150	7.25	39.7	0.0034
180	8.80	48.9	0.0037

製のエムルシン製品を用ひて行つた實驗結果は、其速度恒數は時間の経過と共に漸次増加したのであるが、Prunus Domestica の種核から彼自身調製したエムルシンを使用した場合は、前と反對に速度恒數は漸次減少することを知つた。又 Willstätter 及 Csányi⁽⁵⁸⁾ 兩氏がエムルシンを用ひてサリシン以外の基質に就て研究した結果によれば、ベタ・メチルグルコシード、乳糖及びビラフィノーズ等の分解に於ては速度恒數はよく一分子反應式に一致するが、アミグダリンの分解は反應時間の延長に従つて一分子反應式の恒數を減少するものである。著者が前項に於てメルク製エムルシンを



用ひて、サリシン分解反應の速度恒數を求めた結果はよく一分子反應式に適合した。

然るに著者が蘇鐵エムルシンを用ひてサリシンを分解せしめた場合の結果は、第31表に示すが如く一分子反應式によつて計算した速度恒數 $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ の値は常に恒數を與へずして時間の経過と共に漸次増加するのである。

VI. 反應速度と酵素量の關係。

Auld⁽⁵⁹⁾氏によれば、アミグダリンの加水分解速度はエムルシンの濃度に比例するのであるが、Willstätter 及 Csányi⁽⁶⁰⁾兩氏の實驗に於てもアミグダリン、ベタ・メチルグルコシド、乳糖及びラフィノーズ等の分解に於て其反應速度はエムルシンの量に比例するものであつて、酵素量と反應時間との相乗積は略一定であることを示して居る。

著者が蘇鐵エムルシンに就て行つた實驗結果も同様な關係を示したのである。

第 32 表 反應速度と酵素量との關係

(1% サリシン溶液・15cc, 酵素液 5cc, pH=4.4, 溫度 37°)

酵素液の濃度 (%)	反應時間 (分)	標準 KMnO ₄ 液 滴定數 (cc)	サリシン分解量 (%)
0.4	60	2.70	14.2
0.8	30	2.70	14.2
0.4	120	5.80	31.3
0.8	60	5.85	31.7
0.4	180	8.80	48.9
0.8	90	8.80	48.9

VII. 蘇鐵エムルシンに因るサリシンの完全分解。

Bertrand 及 Compton⁽⁶¹⁾兩氏の研究によれば、サリシンは植物體中に存在する濃度より著しく濃厚な場合に於ては、エムルシンの作用によつて完全に加水分解を受くるものである。著者が蘇鐵エムルシンを用ひて行つた實驗結果も亦サリシンの分解は完全に行はれた、其成績は第33表の通りである。

第 33 表 サリシンの完全加水分解

(1% サリシン溶液 15cc, 0.8% 酵素液 5cc, pH=4.8, 溫度 37°)

反應時間 (分)	標準 KMnO ₄ 液 滴定數 (cc)	サリシン分解量 (%)	速度恒數 $\left(\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}\right)$
300	15.75	94.5	0.0097
420	16.15	97.5	0.0088
480	16.50	100.0	0.0096
900	16.50	100.0	—

第 3 項 エムルシン材料としての蘇鐵種子に就て

植物界に於けるエムルシンの分布が特に Prunus 屬の植物中に多いことは既に周知の事實である。而して従來エムルシンは主として苦扁桃又は甘扁桃より調製されたのであるが尙梅、桃、杏等の種核も材料として使用することが出来る⁽⁶²⁾⁽⁶³⁾⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾。然し乍ら元來扁桃の如きは地中海沿岸諸國及び北米加州等に栽培されるもので、本邦に於ては容易に之を求むることは出来ない。その他の Prunus 屬の材料も時期によつて甚だ得難いものである。

然るに著者は前項及び本項に於ける實驗の結果、蘇鐵種子は本邦に於て常に多量に求め得るエムルシン材料として最も好適したものであることを知り得た。

蘇鐵エムルシンのサリシン分解能力

酵素液調製法 本實驗に於て使用した蘇鐵エムルシンは乾燥状態に分離せず、水溶液のままのものである。即ち沈澱劑比較の場合は脱殻蘇鐵種子 1kg を摺鉢を以て摺り潰し水 2L を加へ更にトルオール 30 cc を添加して一夜氷室内に放置した後、吸引濾過洗滌して濾液 3.5 L となす。濾液に氷醋酸 3.5 cc を加へて生成する蛋白質の沈澱を濾別洗滌し、4 L の溶液を得る。而して此溶液を 2 等分し夫々酒精又はアセトン等を等容注加してエムルシンを沈澱させ、遠心分離を行つて沈澱を集め、夫々 250 cc のメスフラスコ中に溶し込む。かくして得た溶液は蛋白々濁を呈するが故に乾燥濾紙を以て濾過し、透明液とした後酵素試料とした。

材料の新舊乃至産地別比較の場合は試料 500 g を採り、前法に倣つて處理した。

又別に單なる水浸出液を直ちに酵素液として使用した。即ち試料 100 g を摺り潰し、水 200 cc を混じトルオールを添加して一夜氷室内に放置し、吸引濾過洗滌して得た溶液を 250 cc に充して實驗に供した。但し此の場合は酵素液中に還元糖を含むが故に直檢を行つて反應後の全還元糖より控除した。

酵素力測定法 1% サリシン溶液 15 cc, 酵素液 5 cc, Sørensen 氏緩衝液 (枸橼酸鹽液 pH=4.9) 2 cc を混和し、之にトルオール 0.5 cc を添加して密栓し、37°C の恒温槽中に於て 3 時間作用させ、サリシンの分解によつて生成する葡萄糖を測定した。但し標準 KMnO_4 溶液は其 1 cc が 9.884 mg Cu に相當するものを使用した。

實驗結果 酵素の沈澱劑を異にする場合及び材料蘇鐵の新舊、産地等を異にする場合に於ける酵素力測定の結果を比較すれば第 34 表の如くである。

第 34 表 蘇鐵エムルシンのサリシン分解力

(1% サリシン溶液 15cc, 酵素液 5cc, 緩衝液 pH=4.9, 作用時間 3 時間)

材料蘇鐵	酵素沈澱劑	酵素液 5 cc に相當する原 料蘇鐵 (g)	酵素液 100 cc 中の固形物 (g)	標準 KMnO ₄ 溶液 滴定數 (cc)	サリシン分 解量 (%)
鹿兒島高農 産 (當年)	酒 精 アセトン	10	0.2886	13.85	78.8
鹿兒島高農 産 (前年)	酒 精	10	0.3166	16.85	98.4
大 島 産 (前年)	酒 精	10	0.2966	11.40	63.6
臺灣ツテツ (前年)	酒 精	10	0.2959	8.40	45.7
臺灣ツテツ (前年)	酒 精	10	0.4145	9.80	53.9
鹿兒島高農 産 (當年)	水浸出液	2	2.9708	11.75*	65.9
鹿兒島高農 産 (前年)	水浸出液	2	3.0198	4.25*	22.2
メルク製エムルシン (5%) 但し不溶部相當に残存				16.80	98.0

* 盲檢による所要 KMnO₄ 量を控除した數値

考察 石館⁽⁶⁶⁾氏が甘扁桃に就て研究した結果によれば、エムルシン沈澱劑としてアセトンは酒精に比べて收量を殆んど倍加するが、調製した酵素のサリシン分解能力は著しく劣る。然し乍ら桃の種子に就ての實驗結果によれば其の力價は殆んど同一である。即ち材料によつて酵素の作用力が甚しく異なることを示す。又サリシン以外の基質に對しては常にアセトン沈澱のものが劣る結果を得たのである。

著者は前項の實驗に於て酵素沈澱劑としてアセトンは酒精の様に蘇鐵エムルシンの分解能力を減退しない傾向を認めたのであるが、矢張り本項の實驗に於て其の誤りなきを確かめ得た。

又上記の實驗に於て新鮮材料は古いものより作用力の強い酵素を調製し得ることが判る。換言すれば蘇鐵種子は新舊によつて其の含有するエムルシンの作用力に著しい強弱がある。

蘇鐵の脱穀種子 1 個は普通 10 g 内外なるが故に、新鮮種子 1 個分より分離されるエムルシンは 0.5%メルク製エムルシン 5 cc の酵素力と略相等しいことになる。又種子の水浸液を直ちに酵素液として使用すれば、酵素を一旦沈澱分離せしめた場合に比べて其の利用率は著しく大である。

第 3 節 成 績 摘 要

(1) 蘇鐵種子より抽出精製して得た蘇鐵エムルシンとメルク製エムルシンの性質をサリシンを基質として比較研究した結果を表示すれば次の如くである。

兩酵素の性質は互によく類似するが、反應の速度恒數に於て著しく其趣を異にする。即ちメルク製エムルシンの作用は一分子反應式に適合するが蘇鐵エムルシンの反應は同式に従はない。

第 35 表 エムルシンのサリシン分解作用

酵 素	速 度 恒 數	最 適 pH	最 適 温 度
メルク製エムルシン	一定値を示す。	4.9—5.1	50 °C
蘇鐵エムルシン	時間の経過と共に漸次増加する。	4.8—5.1	55 °C

(2) 蘇鐵エムルシンの反應速度と酵素量との關係を試験した結果によれば、サリシン分解の反應速度は酵素量に比例し、酵素量と反應時間との相乗積は一定である。

(3) Sørensen 氏枸橼酸鹽緩衝液 (pH=4.8) 2 cc を加へた 1% サリシン溶液 15 cc は 0.8% 蘇鐵エムルシン 5 cc によつて、37 °C の下で 8 時間にして完全に加水分解される。

(4) 蘇鐵種子はエムルシン材料として特に本邦に於て好適したものである。新鮮種子 1 個より分離されるエムルシンの力價は、0.5% メルク製エムルシン 5 cc のそれと略相等しい。又水浸出液をその儘酵素液として使用すれば酵素の利用率は更に著しく増大する。

(5) アセトンは蘇鐵エムルシン沈澱劑として酒精に優る。

第 6 章 蘇鐵花粉の成分特に其特殊成分の檢索

第 1 節 緒 言

諸種植物花粉の化學成分に關しては、或は藥化學的見地から或は生化學上の立場等から比較的多數の研究成果がある。然し乍ら未だ蘇鐵の花粉に關しては之を研究した者はない。抑々植物に於ける花粉は之を生物學上から觀察すれば、恰かも動物に於ける精液に匹敵すべきものなるが故に、動物の精液成分の中で、今日までの所植物界に發見されない物質でも花粉中には存在するのではなからうかと云ふことは、疑へば疑ひ得る事柄である。殊に蘇鐵の場合の如く其花粉中に精虫の母細胞とも稱すべき、藏精器に相當する所謂生殖細胞を有する特殊の花粉に於ては一層其疑が濃厚である。

即ち從來花粉中にプロタミンの存在の問題は生物化學者間に於ける疑問の一であつた。而して尙同様な考を以てすれば有機鹽基の一種たるスペルミンの存否も亦興味ある疑問であると云へよう。仍て著者は蘇鐵花粉の一般成分並に有機鹽基に就て研究し、同時に特にプロタミンの檢索をも行つたのである。

從來諸學者によつて數種植物の花粉中より分離證明された有機鹽基を擧ぐれば次表の如くである。

研究者	植 物	有 機 鹽 基
Heyl (67)(68)	ブ タ ク サ	アデニン、ヒスチジン、アルギニン、リジン、 アグマチン、カルノシン、ベタイン。
Anderson & Kulp (69)	玉 蜀 黍	コリン、L-プロリン。
Kiesel (70)	Pinus silvestris	アデニン、アルギニン、コリン、ヒスチジン、 グアニン。
Miyake (71)	玉 蜀 黍	アデニン、コリン。
Vinson (72)	玉 蜀 黍	アデニン、アルギニン、リジン、コリン。
Kiesel & Rubin (73)	甜 菜	アデニン、ベタイン、コリン。

Kammann (74) 氏はライ麦花粉から1種の毒素を分離したが、該毒素は花粉熱に對して原花粉の100倍の毒力を有するものであつた、尙この毒素は蛋白であるか或は蛋白との結合物であるとした。Benjamins (75) 氏はライ麦の花粉の浸出物中に Histamin 様物質の存在を認め、このものはモルモット及び猫の子宮の收縮を來すことを記して居る。尙同氏はこの花粉中に Histamin が存在して他の花粉中に含まれて居ないことは花粉熱の生理學上ライ麦花粉の特殊の意義を示すものであると述べて居る。

著者が蘇鐵花粉に就て行つた實驗結果によれば、鹽基としてはアムモニア、アデニン、アルギニン、コリンの外一種の未知鹽基を分離し得たのであるが、疑問のスペルミンは證明し得なかつた。而して問題のプロタミンも亦存在しないことが判つた。尙エーテル浸出物の不鹼化物に就て研究した結果フィトステロールを分離證明したのである。

第 2 節 實 験

第 1 項 試 料

著者は沖縄縣當局の好意により沖縄本島に於ける28校の小學校に依頼して蘇鐵花粉約 4 kg を採

第 36 表 蘇鐵花粉採取の例

採 集 小 學 校 名	雄 花 本 數	採 集 花 粉 量
* 兼 次	346	110g
* 崎 本	29	35
* 天 底	100	140
喜 如	82	160
越 嘉	50	205
宣 野	90	203
喜 舍	195	445
嘉 數	48	267
仲 西	130	448
合 計	1,070	2,013
	一 本 平 均	1.9

* 印の學校に於ては一回叩きである

集した。採集時期は昭和10年6月20日から25日までで其の方法は丁寧に雄花を切り採り紙上に軽く叩き落すのであるが、尙1夜放置したる後更に1回叩き落す操作を2—3回繰り返した。この方法によつて採集した成績の例を示せば 36 表の通りである。

採集した花粉は腐敗を防ぐ爲めに沖縄縣農事試験場に於て 50 °C 以下の温度を以て乾燥した後密封して持歸り實驗に供用した。但し水分は乾燥前の新鮮物に就て定量した。

第 2 項 蘇鐵花粉の一般成分

産地を異にする二試料に就て一般成分を定量した結果は第37表の如くである。

第 37 表 蘇鐵花粉の一般成分

成 分	試 料 A (那覇市外産)		試 料 B (羽地村産)	
	新 鮮 物 中	乾 物 中	新 鮮 物 中	乾 物 中
水 分	21.87	—	14.24	—
乾 物	78.13	100.00	85.76	100.00
粗 蛋 白	25.74	32.94	29.00	33.81
純 蛋 白	19.09	24.44	23.50	27.38
酒 精 浸 出 物	15.29	19.57	15.80	18.42
澱 粉	0	0	0	0
糊 精	1.55	1.98	—	—
還 元 糖(葡萄糖として)	0.33	0.42	0.32	0.37
非 還 元 糖(蔗糖として)	1.02	1.31	1.31	1.53
粗 纖 維	24.32	31.13	26.22	30.57
粗 灰 分	4.54	5.81	4.77	5.56
全 窒 素	4.12	5.27	4.64	5.41
蛋 白 態 窒 素	3.05	3.91	3.76	4.38
非 蛋 白 態 窒 素	1.07	1.36	0.88	1.03
有 機 鹽 基 態 窒 素	0.12	0.15	—	—
アムモニア態窒素	0.04	0.05	—	—

第 3 項 フォルムアルデヒド含有成分の存否

試料に硫酸を添加し又は添加せずして水蒸氣蒸溜を行ひ其の溜出液に就て Rimini, Vitali, Yoder-Taggart 氏等の方法による フォルムアルデヒドの検出を試みたが何れも陰性の結果に終り之を含まないことを知つた。

第 4 項 有機鹽基の分離及確認

I. アルコール抽出物中の有機鹽基

蘇鐵花粉 1 kg を採り、エーテルを以て脱脂したる後85%アルコールを以て 50°C 以下に於て數回浸出し、全アルコール浸出液を低温低壓下に濃縮してアルコールを驅逐した。次に多量の脂肪及び

リポイドをエーテルを以て除去し、更に醋酸鉛を用ひて不純物を去り、鉛の過剰を硫化水素によつて除き、硫化鉛の母液を小容に濃縮した。かくして得た濃縮液を 5% H_2SO_4 を以て稀釋したる後、燐ウオルフラム酸を加へて有機鹽基を沈澱せしめた。而して燐ウオルフラム酸の沈澱は水酸化バリウムを以て分解し、過剰のバリウムは炭酸瓦斯によつて除去し、かくして遊離鹽基の稀薄溶液となした後次の様なフラクションに分別して處理した。

(A) 揮發性鹽基（アムモニア）。

遊離鹽基の稀薄溶液は低温低壓の下で蒸溜し、溜出液を稀鹽酸中に導いて揮發性鹽基の鹽酸鹽を得た。該鹽酸鹽はアルコールに溶解せず、顯著に Nessler 氏反應を呈する無機物にしてアムモニアのそれに合致した。

(B) 燐酸沈澱（Wrede⁽⁷⁶⁾ 氏法によるスペルミン檢索）。

揮發性鹽基を蒸溜し去つた残りの遊離鹽基の濃厚溶液は燐酸を以て精密に中和したる後全容の約 3 分の 1 の 96% アルコールを加へて氷室内に放置したが、毫もスペルミンに特有な燐酸鹽の結晶を析出しなかつた。

(C) 硝酸銀沈澱（アデニン）。

前項の處理によつて得た燐酸含有溶液に水酸化バリウムを加へて燐酸を除き、過剰のバリウムは炭酸瓦斯を以て除去した。かくして得た遊離鹽基液に硝酸を加へて微酸性とした後硝酸銀液を加へて沈澱を作つた。硝酸銀の沈澱は常法により鹽酸を以て分解して鹽基の鹽酸鹽の結晶 0.15g を得た。本結晶は誘導體を作つて精査した結果アデニンの鹽酸鹽に一致することを知り得た。

金鹽：黄色柱狀の結晶にして 262°C に於て黒變分解する。

實驗値 Subst. = 0.1107g; Au = 0.0524g; Au = 47.34%

計算値 $C_5H_5N_5 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot H_2O$ (Adeninchloraurat); Au = 47.35%

ピクリン酸鹽：帶綠黄色結晶にして特有の毛髮狀結晶をなす。水に極めて溶け難く 282°C に於て分解する。

(D) 硝酸銀及びバリタ沈澱（アデニン）。

硝酸銀沈澱の濾液に更に多量の硝酸銀と水酸化バリウムとを加へて得た沈澱は、鹽酸と硫酸とを以て處理して銀及びバリウムを除去した後燐ウオルフラム酸の沈澱にした。茲に得た沈澱から常法の如く處理して遊離鹽基の濃厚液を製し、更に硝酸を以て中和し硝酸鹽を作つた。該硝酸鹽は充分水分を除いた後無水アルコールを以て處理し、不溶解の部分を金鹽に轉化した。其收量 0.10 g 實驗の結果このものはアデニンの金鹽に一致することを知つた。

金鹽：黄色柱狀の結晶にして 265—266°C に於て分解する。

實驗値 Subst. = 0.0915 g; Au = 0.0456 g; Au = 47.25%

計算値 $C_5H_5N_5 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot H_2O$ (Adeninchloraurat); Au = 47.35%

ピクリン酸鹽: 帶綠黃色毛髮狀の結晶にして冷水に極めて溶解し難く、282°C に於て分解する。

(E) 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液。

硝酸銀とバリタを以て作つた沈澱の濾液から常法によつて燐ウオルフラム酸を用ひて沈澱を作り、更に鹽基の鹽酸鹽となし、充分水を除いた後冷無水酒精を以て處理した。而して酒精可溶部に昇汞の飽和酒精溶液を加へて沈澱を作つた。

(i) 昇汞沈澱 (コリン)。

昇汞沈澱は硫化水素を以て分解し、吸濕性の強い鹽基の鹽酸鹽を得た。該鹽酸鹽は金鹽及び白金鹽等の誘導體として精査した結果何れもコリンのそれに一致した。收量は金鹽として 2.24 g

金鹽: 黃色羊齒狀の結晶にして冷水に溶解し難く 255°C に於て熔融分解する。

實驗値 Subst. = 0.2691g; Au = 0.1196g; Au = 44.44%

計算値 $C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$ (cholinchloraurat) Au = 44.49%

白金鹽: 光輝ある橙黃色長柱狀の結晶にして 237°C に於て黒變分解する。

實驗値 Subst. = 0.3846g; Pt = 0.1205g; Pt = 31.33%

計算値 $(C_5H_{14}NOCl)_2 \cdot PtCl_4$ (Cholinchlorplatinat); Pt = 31.64%

(ii) 昇汞沈澱の濾液。

常法の如く處理して、昇汞沈澱の濾液より有機鹽基の金鹽 0.30 g を分離した。該金鹽は硫化水素を以て分解して鹽酸鹽となし、更に骨炭を以て脱色精製すれば無色薄片狀の結晶となる。かくして得た鹽酸鹽に就て金鹽、白金鹽及びピクリン酸鹽等の誘導體を作つて精査したが既知有機鹽基の誘導體には合致しなかつた。

金鹽: 黃色小柱狀の結晶にして 177—178°C に於て熔融する。

實驗値 Subst. = 0.2052g; Au = 0.0871g, Au = 42.45%

白金鹽: 柱狀結晶にして水に極めて易溶、218°C に於て熔融する。

ピクリン酸鹽: 光輝ある黃色長柱狀の結晶にして冷水に極めて溶け易い。199—200°C に於て熔融する。

II. 溫湯抽出物中の有機鹽基

上記花粉のアルコール浸出の殘渣に水を加へて湯煎鍋上に於て溫浸を行ふこと 8 回、全浸出液を集め之に中性醋酸鉛を加へて生成する多量の白色膨軟なる沈澱を除去し、母液に硫化水素を通じて過剰の鉛を去り、低溫低壓下に濃縮し、硫酸を加へて溶液中にその濃度を 5% とした後燐ウオルフ

ラム酸を加へて沈澱を作つた。該沈澱は前記アルコール抽出物處理の場合と同様に處理し、Wrede氏法によつてスペルミンの檢索を行つたが其存在を認めなかつた。

(A) 硝酸銀沈澱 (アデニン)。

スペルミン檢索後の溶液から硝酸銀沈澱を作り常法の如く處理して鹽基の金鹽 0.20g を得た。

金鹽： 隔壁を有する黄色柱狀の結晶にして 265°C に於て黑變分解する。

實驗値 Subst. = 0.1713g; Au = 0.0821g; Au = 47.93%

計算値 $C_5H_5N_5 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot H_2O$ (Adeninchloraurat) Au = 47.35%

ピクリン酸鹽： アデニクピクラートに特有なる黄色毛髮狀結晶をなし、282°C に於て黑變分解する。

(B) 硝酸銀及びバリタ沈澱 (アルギニン)。

硝酸銀沈澱の濾液から常法によつて燐ウオルフラム酸の沈澱を作り、更に遊離鹽基の濃厚溶液となし、硝酸を以て微酸性にした後眞空乾燥器内に放置したるにアルギニン硝酸鹽の結晶 1.55g を析出した。即ち該結晶は水に溶かし骨炭を以て脱色精製した後硝酸銅鹽として分析した。

硝酸銅鹽： 深青色針狀の結晶にして 115°C に於て熔融する。

實驗値 Subst. = 0.1455g; CuO = 0.0216g; Cu = 0.0172g; Cu = 11.82%

計算値 $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2$ Argininkupfer nitrat: Cu = 11.86%

(C) 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液 (未知鹽基)。

硝酸銀とバリタを以て作つた沈澱の濾液から常法によつて燐ウオルフラム酸の沈澱を作り、更に鹽基の鹽酸鹽となし、充分水を除いた後無水酒精を以て處理し、少量の不溶部を除去し、無水酒精に可溶解の部分に昇汞の飽和酒精溶液を加へて沈澱を作つた。茲に得た昇汞沈澱は硫化水素を以て分解して鹽基の鹽酸鹽となし、更に金鹽に變じて精製した。その收量は金鹽として 0.20g. 茲に金鹽として得た鹽基は一旦鹽酸鹽に復歸さすれば無色針狀の結晶となる。而してこのものを骨炭處理によつて精製した後、更に金鹽、白金鹽、ピクリン酸鹽等の誘導體に轉化して精査した結果從來未知の一新鹽基に屬することを知り得た。

金鹽： 黄色薄片狀の結晶にして粘土板上に塗布すれば眞珠光澤を呈する。冷水には比較的溶け難いが、酒精には極めて溶け易い。216—217°C に於て黑變分解する。

白金鹽： 橙黄色柱狀にして、無水酒精には不溶であるが水には易溶である。235°C に於て黑變分解する。

ピクリン酸鹽： 帶緑黄色柱狀の結晶にして粘土板上に塗布すれば絹糸光澤を呈し、206—207°C に於て黑變分解する。該物質は眞空内 100°C, 無水燐酸上に於て乾燥した後元素分析を行つた結果

C_8H_7NO の實驗式を有する化合物のピクリン酸鹽に一致した。

第 38 表 未知鹽基のピクリン酸鹽分析

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %	N %	O %
4.495	5.825	1.385	35.34	3.45	—	—
3.305	4.280	1.000	35.32	3.39	—	—
2.930	0.479cc N (763mm, 16°C)				18.98	—
1.640	0.269cc N (754mm, 16.5°C)				18.83	—
實驗値 (平均)			35.33	3.42	18.91	42.34
計算値 $C_8H_7NO-C_6H_2(NO_2)_3OH$			35.75	3.33	18.55	42.37

第 5 項 プロタミンの検索

蘇鐵花粉 1 kg を採り、エーテルを以て充分脱脂した後、更に酒精を用ひて可溶部を除去して得た残渣に 1% H_2SO_4 を加へて數時間振盪し、吸引濾過して硫酸浸出液を得た。浸出残渣は浸出液がその 3 倍容の無水酒精を添加するも最早や沈澱を生じなくなるまで前同様の浸出を繰り返した。

全浸出液に多量の無水酒精を加へて生成した白色膨軟なる沈澱を 24 時間室温に放置した後濾過し、初め無水酒精次にエーテルを以て洗滌した。かくして白色粉末 24.60g を得た。然し乍ら該物質は大部分無機物 (硫酸カルシウム等) にして全窒素量 2.95% に過ぎず、Biuret 反應さへも與へなかつた。

第 6 項 フイトステロールの分離及確認

前項の實驗によつて得た 1 kg の花粉のエーテル浸出物を集め、エーテルを驅逐し去つた残渣に多量のアセトンを加へ、フオスフハチードを無定形に析出させ、ステロールは油脂と共にアセトンに溶解せしめた。アセトン可溶部は酒精加里を以て湯煎鍋上に 1 時間加熱して鹼化を行ひ、酒精分を蒸溜し去り、多量の水を加へた後、不鹼化物をエーテルを以て抽出した。

エーテル可溶部はエーテルを蒸發すれば結晶を生ずるが、このものは尙 1 回酒精加里を以て鹼化して不純物を除き、前同様の操作を繰り返して不鹼化物の結晶 1.60g を得た。該結晶は温無水酒精より 4 回精製した後、次の如く精査した結果フイトステロールなることを知り得た。

呈色反應 (1) 試料を無水醋酸に溶かし、之に濃硫酸を滴下すれば初めは微紫色を呈するが次に青色となり、最後に綠色となる。(2) 試料のクロロフォルム溶液約 2cc に醋酸無水物約 10 滴を加へ更に濃硫酸 1—2 滴を添加すれば微赤紫色を呈し、直ちに淡青色となり次に濃綠色となる。(3) 試料のクロロフォルム溶液に同容の濃硫酸を加へて振盪すれば、クロロフォルム層は血赤色を呈し、硫酸層は赤色となる。而して兩層共に螢光を放つ。

遊離ステロール: 無水酒精から精製したステロールは無色多角形薄片狀の結晶にして 152—153°C に於て熔融する。元素分析の結果 $C_{27}H_{46}O$ なる物質に一致することを知り得た。

第 39 表 ステロールの元素分析

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
3.692	11.410	3.885	84.29	11.77
3.677	11.345	3.845	84.15	11.70
計算値 $C_{27}H_{46}O$ (Phytosterol)			83.86	12.00

ベンゾイル誘導體: 試料の少量をピリジンに溶かし、之に鹽化ベンゾイルを加ふれば急激に結晶を析出する。該結晶は粘土板上に塗布すれば絹糸光澤を放ち、又無水酒精から再結したものは無色板狀の結晶にして 153—154°C に於て熔融する。而して元素分析の結果フィトステロールのベンゾイル誘導體に一致した。

第 40 表 ベンゾイル誘導體の元素分析

Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
3.597	10.990	3.305	83.33	10.28
3.737	11.435	3.380	83.45	10.12
計算値 $C_{27}H_{45}O \cdot OCC_6H_5$ (Phytosteryl benzoat)			83.20	10.28

アセチル誘導體: 試料に無水醋酸を加へて煮沸した後、冷水中に注入して析出する結晶を集めた。該結晶は無水酒精から精製すれば絹糸光澤を有する無色薄片狀を呈し、137—138°C に於て熔融する。元素分析の結果フィトステロールのアセチル誘導體に合致した。

第 41 表 アセチル誘導體の元素分析

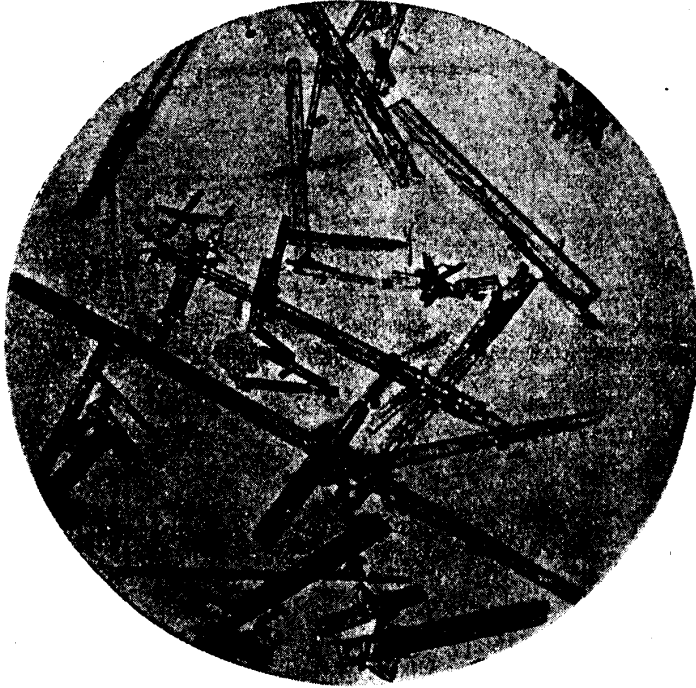
Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
3.501	10.505	3.527	81.83	11.26
3.583	10.760	3.600	81.90	11.24
計算値 $C_{27}H_{45}O \cdot OC \cdot CH_3$ (Phytosterylacetat)			81.24	11.29

第 3 節 成績摘要

花粉に就て行つた研究結果を要約すれば次の如くである。

(1) 花粉の一般分析の結果特に注目される點は、酒精浸出物及び粗纖維量の多いこと、澱粉を全く含まないこと等である。

第 10 圖 蘇鐵花粉の未知鹽素(ピクリン酸鹽)



$C_3H_7NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ (m. p. 206—207°C)

(2) 花粉中にはフォルムアルデヒド含有化合物は存在しない。

(3) 花粉の有機鹽基としては、酒精浸出物中からアデニン及びコリンを、又温湯浸出物中からアデニン及びアルギニンを分離證明した。而して尙一種の未知鹽基 C_3H_7NO を分離した。

(4) 花粉のエーテル浸出物から不鹼化物としてフィトステロールを分離決定した。

(5) 花粉中には動物の精虫成分たるスペルミン及びプロタミンの如き特殊成分は存在しない。

第 7 章 蘇鐵外種皮の成分特に其色素に就て

第 1 節 緒 言

本章に於ては蘇鐵種子の外種皮部の成分特にアセトン抽出物に就ての研究結果を記述し度い。

蘇鐵の外種皮は其最外部は朱紅色の綺麗な薄い硬質層を以て被はるゝが其外皮と内種皮との間即ち外種皮部の大部分は鮮麗な黄橙色を呈する肉質の相當厚い層からなつて居る。

外種皮を40—50°Cに於て乾燥し、粉碎後直ちにアセトンを以て抽出して得た色素は大部分エーテルに溶解する。之を酒精性アルカリを以て加水分解したる後エーテルを加ふれば、色素はエーテルに移行す。エーテルに移行した色素は小針狀、橙黄色の結晶にして此ものは石油エーテルには不溶であるが、メタノールには溶解する。即ちこの色素は Xanthophyll に屬するもので恐らくは高級脂肪酸のエステルとして存在し、Kuhn⁽⁷⁷⁾, Zechmeister⁽⁷⁸⁾ 氏等の所謂色蠟(Farbwachs)即ち Xanthophyllester をなすものと考へられる。故に著者は此色素を エステルとして分離しやうと試みたが容易に成功しなかつた。仍てエステル狀の色素を酒精加里を以て分解し、色素と脂肪酸とを分離し各別々に精製した。

即ち色素は之をベンゾールとメタノールの混液から再三結晶させ融點175—177°Cの針狀結晶を得た。この色素はカロチノイドの呈色反應を示し元素分析の結果カロチノイドに屬するもので而かも4價アルコールの Xanthophyll に一致した。

近頃 Kuhn⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾ 氏は Xanthophyll と云ふ言葉を以て一群の色素名として居る。即ち Xanthophyll とは C₄₀ で OH 基を有し、カロチノイドに屬する一群の化合物を指すのである。今既知の Xanthophyll を擧ぐれば次の如きものがある。

第 42 表 Xanthophyll

名 稱	分子式	融 點 °C	[α] Cd	最 高 吸 收 mμ (in Benzin)
Kryptoxanthin ⁽⁸¹⁾	C ₄₀ H ₅₆ O	169°	± 6°	485.5 452 424
Rubixanthin ⁽⁸²⁾	C ₄₀ H ₅₆ O	160°	± 10°	495.5 463 432
Lutein ⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾	C ₄₀ H ₅₆ O ₂	193°	+145°	476 446.5 420
Zeaxanthin ⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾	C ₄₀ H ₅₆ O ₂	207°	- 55°	482.5 451.5 423
Flavoxanthin ⁽⁸⁵⁾⁽⁸⁶⁾	C ₄₀ H ₅₆ O ₃	184°	+190°	450 442
Violaxanthin ⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾	C ₄₀ H ₅₆ O ₄	199°	+ 35°	472 442.5 417.5
Taraxanthin ⁽⁸⁷⁾⁽⁸⁸⁾	C ₄₀ H ₅₆ O ₄	184°	+200°	501 469 441(in CS ₂)
Fucoxanthin ⁽⁸⁹⁾	C ₄₀ H ₅₆ O ₆	166°	+ 72°	—

著者の得た Xanthophyll は C₄₀H₅₆O₄ に一致するが吸収スペクトル測定の結果は最高吸収 492.0, 460.2, 435.2 mμ (in Benzin) を示して Rubixanthin の夫れに最も近いのである。夫故に今回の實驗結果ばかりでは既知のものか未知のものであるかは決定出来ない。仍て Farbwachs の分離と Xanthophyll の決定は後報に譲ることにした。

次にエステル加水分解によつて Xanthophyll を分離した残りのアルカリ溶液は之を鹽酸々性としたるに多量の脂肪酸が液面に浮上凝固した。該物質は酒精から數回再結せしめた所が無色針狀の結晶となり、乾燥すれば純白色にして蠟様の觸感と外觀とを呈した。融點 61°C にして純パルミチン酸と混融したが融點の降下を示さなかつた。更に誘導體を作つて精査した結果パルミチン酸に一致したのである。

然るに此パルミチン酸は單に色蠟の構成分子としてのみ存在するものとは到底考へられない。何故なれば色素とパルミチン酸の收量から考察してパルミチン酸の大部分は寧ろ他の形態をなすものと推定するのが合理的である。

第 2 節 實 驗

I. 蘇鐵外種皮の一般成分

蘇鐵の外種皮中には莖幹中に含まるゝゴム質を相當多量に含有し、生鮮態のものは粘着性があ

る。外種皮の一般分析の結果は第43表の通りである。

第 43 表 外種皮の一般成分

成 分	新鮮態 100 分中	乾物 100 分中
水	54.12	—
粗 蛋 白 質	4.72	10.29
純 蛋 白 質	4.15	9.05
エーテル浸出物	6.48	14.12
粗 纖 維	5.50	11.99
粗 灰 分	0.98	2.14
可 溶 無 窒 素 物	28.20	61.47
全炭水化物(葡萄糖として)	21.18	46.16
還元糖(葡萄糖として)	4.09	8.91
澱粉及糊精	15.38	33.52

II. 蘇鐵外種皮のアセトン抽出物の處理

A. カロチノイド色素の分離

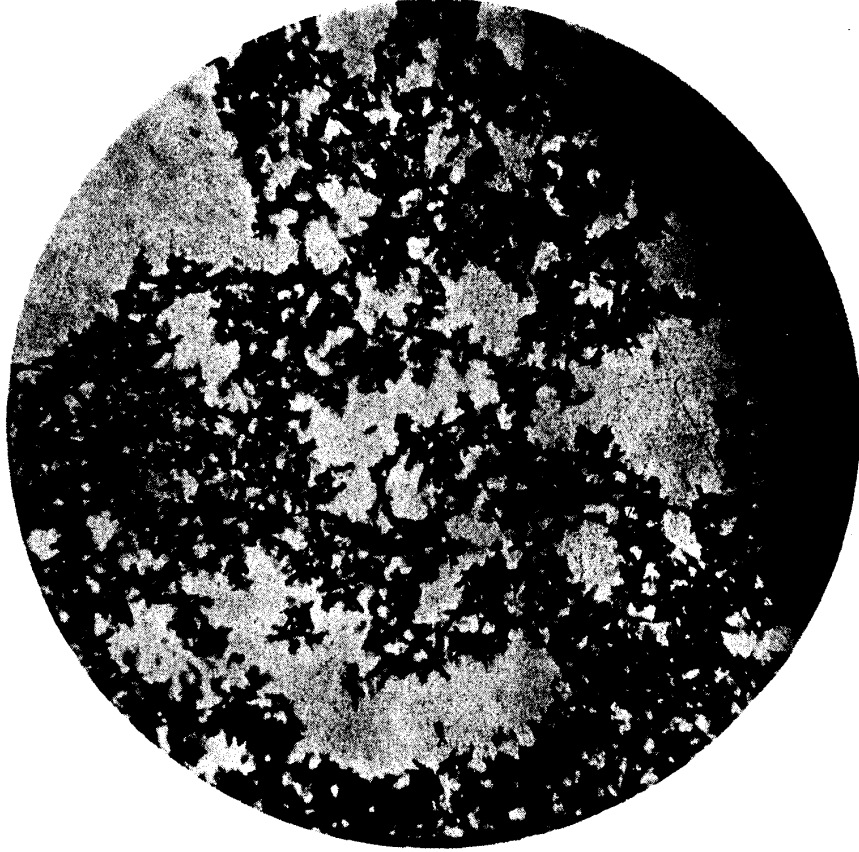
新鮮なる蘇鐵種子の外種皮を丁寧に剥取り、40—50°Cに於て窒素瓦斯を通じ乍ら乾燥した後粉碎して得た試料 300 gを廣口壺に採り、多量のアセトンを加へて攪拌し、炭酸瓦斯を通じつゝ一夜放置した。吸引、濾過、洗滌によつて得たアセトン抽出液を低温低壓下に炭酸瓦斯を通じ乍ら極小容に濃縮して全くアセトンの臭氣を感じないまでにし、殘液に 300ccのエーテルを加へて不溶物を除去した。色素のエーテル溶液に 5% 酒精加里 300ccを加へ一晝夜室温に放置して鹼化した後、鹼化液に多量のエーテルを加へて全液を 2層に分別した。

上層のエーテル層は水を以て充分洗滌してアルカリ性を呈しないまでにした後、硫酸曹達を以て脱水した。かくして得たエーテル溶液は低温低壓下に炭酸瓦斯を通じ乍ら殆んど乾涸せしめ、温石油エーテルを以て處理し不溶部を採り、該不溶部は更に温石油エーテルを以て十數回洗滌した。茲に得た石油エーテル不溶部をメタノール、エーテルの混液から再結晶を繰り返して橙黄色の小針狀結晶 0.02 gを得た。

この結晶は融點 175—177°Cを示し、カロチノイドの呈色反應を與へた。即ち(1)色素のエーテル溶液に極少量の濃硫酸を管壁に沿ふて注加すれば酸は濃青色を呈す。(2)濃鹽酸に少量のフェノールを加へた溶液によつて暗青色を呈す。(3)發煙硝酸を加ふれば青色を呈するが瞬時にして褪色す。(4)色素のクロロホルム溶液に鹽化錫のクロロホルム溶液を加へて放置すれば青色を呈す。

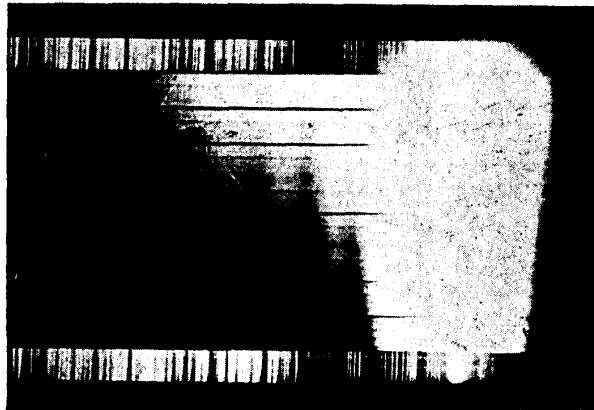
尙真空内無水磷酸上 56°Cに於て乾燥した後元素分析を行ひ次表の様な結果を得た。

第11圖 蘇鐵種皮の色素 ($C_{40}H_{66}O_4$)



第12圖 色素の吸収スペクトル

(492.0, 460.2, 435.2 $m\mu$)



第 44 表 色素の元素分析

Sub. (mg.)	CO ₂ (mg.)	H ₂ O (mg.)	C (%)	H (%)	O (%)
2.880	8.303	2.741	78.63	10.67	
2.695	7.740	2.690	78.83	11.19	
3.109	9.003	3.015	78.98	10.87	
平均値			78.81	10.91	10.28
計算値 C ₄₀ H ₅₆ O ₄			79.94	9.41	10.65

次に色素をベンチン (B. P. 70—80°C) に溶解し、吸水管はバリ-氏のものを用ひ液層の厚さを變化して吸収スペクトル測定の結果、其の最高吸収は次の通りである。

492.0, 460.2, 435.2 m μ

B. 脂肪酸の分離決定

エステル加水分解によつて Xanthophyll を分離した残りのアルカリ性溶液はエーテルを以て數回處理し、色素を充分除いた後これに鹽酸を加へて酸性となしたるに脂肪酸が浮上凝固した。それを粘土板に塗布した後(其收量 8.90 g) 酒精から再結晶を繰り返した結果無色針狀結晶を得た。該結晶は乾燥すれば純白色蠟様の觸感と外觀を呈し、融點 61°C にして純パルミチン酸と混融するも融點の降下を示さない。元素分析の結果は第45表の通りである。

第 45 表 脂肪酸の元素分析

No.	Sub. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
(1)	3.580	9.665	3.905	73.63	12.20
(2)	3.050	8.250	3.325	73.77	12.20
計算値 C ₁₅ H ₃₁ COOH				74.92	12.59

尙該脂肪酸をチオニルクロリドを以て處理し、酸鹽化物となし、このものを更に濃厚アムモニア水中に注ぎ酸アミドに轉化させた。かくして得た酸アミドは酒精から再結晶すれば光輝ある無色薄板狀の結晶となり、102—103°C で熔融し、分析の結果次に示す如くパルミチン酸アミドに合致する成績を得た。

0.0476 g. Subst.	0.002544 g. N	5.34 % N
0.0417 g. Subst.	0.002209 g. N	5.30 % N
計算値 C ₁₅ H ₃₁ CO·NH ₂ (Palmitinsäureamid)		5.49 % N

第 3 節 成績摘要

蘇鐵の外種皮に就ての實驗結果を要約すれば次の通りである。

- (1) 試料の一般分析を行つた結果特に注目される點は、多量の可溶無窒素物を含有することである。
- (2) 試料のアセトン抽出物に就て色素の檢索を行つた結果、加水分解産物としてカロチノイドに屬するキサントフィルの一種たる $C_{40}H_{56}O_4$ に相當する物質を結晶狀に分離した。
- (3) 上記の加水分解液から多量のパルミチン酸を分離した。キサントフィルはパルミチン酸とエステルを作り所謂色蠟の形態をなすものと思はれるがエステルの分離には成功しなかつた。
- (4) 試料中のパルミチン酸は單に色蠟の構成分子としてのみ存在するものと見做せば其含量が餘りに過量である。仍て其大部分は寧ろ他の形態をなすものと推定した。

第 8 章 蘇鐵澱粉の性質

第 1 節 緒 言

蘇鐵は本邦固有の澱粉料工藝作物と稱すべき植物であつて、其の種子及び莖幹中に多量の澱粉を含んで居ることは既に記述した通りである。即ち脱穀種子の澱粉含量は35%前後であるが、莖にあつては雌雄、時期、樹齡、部位等の差によつて其の含量を著しく異にする、而して5—15%内外の範圍であると云ふことが出来る。

蘇鐵の産地に於ては澱粉原料として實際に蘇鐵を利用して居るのであるが、地方によつて其の趣を異にする。蘇鐵種子を原料とする澱粉の製造は小規模に主として鹿兒島縣の大島地方に於て行はれる。即ち10月乃至11月頃採集した種子を脱穀して胚乳部を取出し、臼を用ひて搗碎した後水を加へて濾過し、更に充分水を加へて淘汰沈澱せしむる方法である。

次に蘇鐵莖を原料とする澱粉製造は小規模には醱酵法によつて各地に於て行はれる。即ち莖の鱗片を削除し、内部を厚さ2—3分に縦に切斷する。次に之を充分日乾して俵に入れて貯藏する。この際其の表面に黴を發生する。必要の際之を取出し水中に2—3晝夜浸漬したる後截片を積み重ねて芭蕉葉等を以て被ひ1週間位醱酵させる。醱酵の程度は爪を以て觸れて柔くなるまでであるが此際著しく生酸醱酵を起す。かくして醱酵させたものを搗き碎いて布袋に入れ水を加へて澱粉を搾出するのである。

沖繩縣特に沖繩本島の北部に於ては蘇鐵莖澱粉の製造を小規模の方法以外に稍々大規模に行つて居る。蘇鐵莖は多量の粘質物を含むが故に小規模の澱粉製造は醱酵法によらなければ操作が頗る困難である。然し乍ら動力を使用する磨碎機によつて稍々大規模に行へば非醱酵法でも容易に製造することが出来る。製造は新葉發生前5月頃までに行ひ、既に出葉したものは時日を経て9月以後に着手しなければ結果が悪い。即ち不適當な時期に製造すれば澱粉の歩留が悪いのみならず、沈澱も困難で且つ色澤も悪いと云はれて居る。

澱粉の收量は著者の行つた例によれば、脱殻種子に對して25%前後で澱粉粕は10%餘である。又莖澱粉の收量は沖繩縣に於て磨碎機を使用する場合の例によれば、長さ1尺内外の莖の鱗片を除いた原料100斤に對して6—8升である。

蘇鐵澱粉の用途は其の産地に於て小規模に製する場合は主として自家用であつて、米と混炊し粥として食用に供する。然し又團子、菓子類としても利用する。大規模に製造する場合は商品として大阪地方に移出して居る状態である。

抑々澱粉が原料植物の種類によつて其の性質を異にすることは既に周知の事實であるが、蘇鐵澱粉の性質に關して從來研究された成績としては、嘗て澤村、黒澤⁽⁸⁹⁾ 兩氏が53種の植物に就て夫等澱粉の糖化及び粘度と澱粉粒の形態との關係を研究された際、蘇鐵種子の澱粉に就ても其の糖化速度と粘度に關する研究が成されただけである。即ち其の他の性質に就ては研究成績なく、又蘇鐵莖の澱粉に就ては何等研究されて居らない。

仍て著者は蘇鐵の種子及び莖澱粉に就て糖化速度、粘度、アミロペクチン含量、金數等を測定し、同時に他種の澱粉に就ても同様の研究を行つて互に夫等の性質を比較對照したのである。

第 2 節 實 驗 及 び 考 察

第 1 項 蘇鐵澱粉粒の形狀及大小

蘇鐵の澱粉粒は概して圓形を呈し、種子澱粉も莖澱粉も略同大であるが、前者は後者より幾分小さい傾向を示す。即ち著者の測定した範圍では種子澱粉に於ては直徑最小のものは 1μ で、最大のものが 10.5μ であつて大多數の粒子は $5-9\mu$ である。又莖澱粉に於ては最小 1μ 、最大 14μ であつて大多數の粒子は $6-10\mu$ である。要するに蘇鐵の澱粉粒は其の大きさ米の澱粉粒と略似たものであつて極めて小さい部類に屬するのである。

第 2 項 各種供試澱粉

蘇鐵種子澱粉 前年の大島産蘇鐵種子を脱殻し、水洗して丁寧に澱皮を除去した後細割し、水を加へて石臼を以て摺り碎いて得た乳糜液を布袋を以て壓搾濾過して澱粉乳を製し、最初に沈澱した

比較的純粹の部分を探取した。而して之に 0.2% 苛性曹達を加へて攪拌沈澱さす操作を數回反覆して不純物を除き、水を以て充分洗滌しフェノールフタレーンを以て檢し全くアルカリ性を呈せざるに至らしめた後、更に蒸溜水を以て洗滌し、尙酒精、エーテルを以て充分洗滌し、次にエーテル臭のなくなるまで室内に放置し、後暫時鹽化カルシウム乾燥器中に放置した。

蘇鐵莖澱粉 沖縄縣、根路銘に於て磨碎機を使用し、非醱酵法によつて製した粗製澱粉を購入し、このものを 0.2% 苛性曹達を以て前者の如くして精製した。

甘藷澱粉 當年 9 月 8 日收穫した鹿兒島高等農林學校農場産のゲンチ及びアメリカ種を直ちに蘇鐵種子澱粉の製法に倣つて處理した。

其他の澱粉 Merck 又は Kahlbaum 製品をそのまま實驗に供用した。

澱粉の灰分 以上の供試澱粉に就て其灰分定量の結果を示せば次表の如くである。

第 46 表 澱粉の灰分

澱粉	水分 (%)	灰分 (%)
蘇鐵 (種子)	6.96	0.037
同 (莖)	13.77	0.056
甘藷 (ゲンチ)	12.54	0.154
同 (アメリカ)	13.36	0.128
アロールート (Kahlbaum)	15.43	0.162
粳 米 (Merck)	11.57	0.456
小 麥 (Merck)	10.75	0.228

上表によれば蘇鐵澱粉は他の澱粉に比べて著しく灰分の含量が少い。又中村、脇阪⁽⁹⁰⁾ 兩氏及び二宮⁽⁹¹⁾ 氏等の研究結果と比較しても蘇鐵澱粉の灰分含量は極めて少量であると云ふことが出来る。

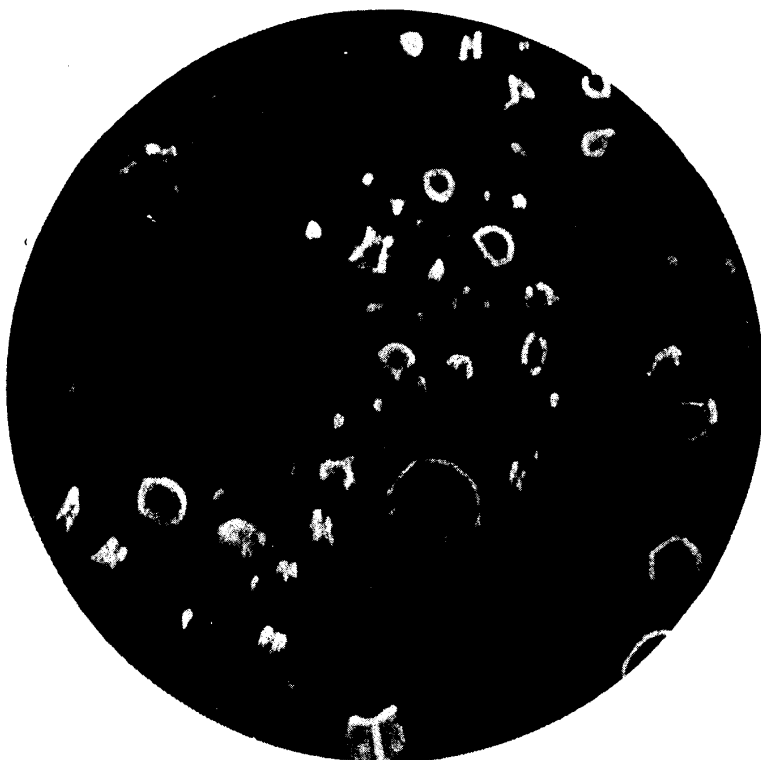
第 3 項 澱粉糊液の糖化速度

(A) 實驗方法

澱粉糊液調製法 無水物として 1g の試料をビーカーに採り、20 cc の蒸溜水を加へてよく混和し、之を煮沸せる湯浴中に於けるビーカー内の 50 cc の熱水中に徐々に注加し乍ら攪拌し、尙熱湯を以て充分洗ひ込み、次に精密に 5 分間攪拌を續けた後、熱湯を以て 200 cc のメスフラスコに充し、冷却して常溫となし、後更に標線に充して 0.5% の澱粉糊液を調製した。

糖化法及び糖分定量法 上記の澱粉糊液 15 cc を三角フラスコに採り、之に 0.1% タカヂアスターゼ溶液 5 cc 及び枸橼酸緩衝液 (PH=4.9) 2 cc を加へ更にトルオール 0.5 cc を添加して密栓し、40°C の恒溫槽中に一定時間保つて糖化せしめた。而して一定時間後生成糖量をベルトラン氏法によつて定量し、其の結果を葡萄糖として算出した。

第13圖 蘇鐵澱粉粒(×800)



(上) 種子澱粉

(下) 莖澱粉

第15圖 食用蘇鐵飼育の鼠



(上) 第1區♂、煮沸蘇鐵食70日 (180g)

(中) 第2區♂、蒸煮蘇鐵食、蛋白添加41日 (151g)

(下) 第3區♂、蒸煮蘇鐵食41日 (80g)

（B）實驗結果

以上の方法によつて調製した澱粉糊液に就て、糖化速度の時間的経過を測定した結果は次表に示す通りである。

第 47 表 各種澱粉の糖化速度

蘇鐵種子澱粉

糖化時間	標準KMnO ₄ 滴定數 (cc)	生成糖量 (mg)	糖化率 (%)
30分	6.50	33.0	39.6
1時間	7.35	37.6	45.1
2 "	8.35	43.0	51.6
3 "	9.10	47.2	56.7
4 "	9.50	49.4	59.3
5 "	10.05	52.5	63.0
6 "	10.55	55.4	66.5

蘇鐵莖澱粉

30分	7.45	38.1	45.7
1時間	7.85	40.3	48.4
2 "	8.95	46.4	55.7
3 "	9.65	50.2	60.3
4 "	9.80	51.1	61.3
5 "	10.30	54.0	64.8
6 "	10.60	55.7	66.9

甘藷（ゲンチ）澱粉

30分	6.40	32.4	38.9
1時間	7.50	38.4	46.1
2 "	8.50	43.8	52.6
3 "	9.60	49.9	59.9
4 "	10.20	53.4	64.1
5 "	10.50	55.2	66.3
6 "	10.65	56.0	67.2

甘藷（アメリカ）澱粉

30分	6.70	34.0	40.8
1時間	7.40	37.8	45.4
2 "	8.50	43.8	52.6
3 "	9.40	48.8	58.6
4 "	10.10	52.2	62.7
5 "	10.25	53.8	64.6
6 "	10.70	56.3	67.6

アロールート澱粉

30分	6.60	33.5	40.2
1時間	7.45	38.1	45.7
2 "	8.35	43.0	51.6
3 "	9.05	46.5	55.8
4 "	9.65	50.2	60.3
5 "	10.20	53.4	64.1
6 "	10.85	57.1	68.5

米(梗)澱粉

30分	5.90	29.3	35.2
1時間	7.00	35.8	43.0
2 "	7.75	39.7	47.7
3 "	8.55	44.1	52.9
4 "	9.50	49.4	59.3
5 "	9.95	51.9	62.3
6 "	10.55	55.4	66.5

小麦澱粉

30分	6.10	30.9	37.1
1時間	7.00	35.7	42.9
2 "	7.90	40.6	48.7
3 "	8.60	44.4	53.3
4 "	9.55	49.7	59.7
5 "	10.15	53.1	63.7
6 "	10.20	53.4	64.1

1%澱粉糊液の場合 前項の場合と全く同様な方法によつて、1%澱粉糊液を使用して、3時間、40°Cに於て糖化せしめた結果を示せば次表の如くである。但し前表中の作用時間3時間の糖化率を併記して比較した。

第48表 各種澱粉の糖化速度(3時間)

澱粉の種類	1%糊液		0.5%糊液の糖化率(%)
	KMnO ₄ 滴定数(cc)	糖化率(%)	
蘇鐵(種子)	15.60	51.3	56.7
"(莖)	15.25	49.9	60.3
甘藷(ゲンチ)	15.10	49.7	59.9
"(アメリカ)	15.45	50.7	58.6
アロールート	14.60	47.6	55.8
米(梗)	14.60	47.6	52.9
小麦	14.45	47.0	53.3

(C) 考 察

澱粉は其の種類によつて糖化酵素による分解に難易があることは既に古くから明かにされた事實⁽⁹²⁾であつて、Eigmond氏によれば、澱粉の糖化度の最小なものは米澱粉、次は玉蜀黍、裸麥、小麥、馬鈴薯澱粉の順序であると云ふ。又 Reichert⁽⁹³⁾氏の記載によれば、Stone氏が麥芽浸出液を用ひて行つた實驗では糖化し易い澱粉から順次に記せば甘藷、馬鈴薯、小麥、玉蜀黍である。

澤村博士⁽⁹⁴⁾がタカヂアスターゼを用ひて行つた研究結果によれば、木實類の澱粉は糖化速度が最も速かで、禾穀類の澱粉は最も遅い。而して禾穀類を除いては澱粉糊液の粘度の強いもの程糖化速度は遅いのである。田所博士⁽⁹⁵⁾等の研究によれば、糯米は粳米に比べて其の澱粉の糖化が著しく容易である。

著者の實驗結果を要約すれば、粳米、小麥等の禾本科植物の澱粉の糖化速度は最も遅く、潤葉植物の澱粉は比較的速かである。而して蘇鐵澱粉は潤葉植物の澱粉に似て其の糖化は極めて容易である。尙蘇鐵種子澱粉は莖澱粉より幾分糖化し難い傾向を示す。

第 4 項 澱粉糊液の粘度

(A) 實驗方法

澱粉糊液の粘度は試料調製の際に於ける加熱の溫度や時間によつても影響され、又調製後の時間の経過と共に變化するものである。更に Harrison⁽⁹⁶⁾氏によれば振盪によつても變化し、Brown及び Heron⁽⁹⁷⁾兩氏によれば澱粉製造の際の條件によつてさへ變化すると云ふ。故に澱粉糊液調製の條件は常に次の如く一定した。

各試料は夫々無水物として 0.4 g 及び 2 g 相當量をビーカーに採り、20cc の蒸留水を加へてよく混和し、之を煮沸せる湯浴中に保てるビーカー内の 50cc の熱水中に徐々に注加し乍ら攪拌し、尙熱水を以て充分洗ひ込み、次に精密に 5 分間攪拌を續けた後熱湯を以て 200cc のメスフラスコ中に充し、25°C に 1 時間放冷し、次に蒸留水を以て標線まで充した後軽く栓を施して、煮沸浴中に 10 分間保ち、然る後更に 1 時間 25°C に放冷して 0.2% 及び 1% の澱粉糊液を調製した。かくして調製した試料は直ちに之を實驗に供用したのである。

實驗は 25±0.1°C の恒温槽中に於てオストワルド氏の粘度計を用ひて行つた。即ち供試糊液の流下時間 (t) を測定し、又別に同一粘度計を用ひて同溫度に於ける水の流下時間 (t_w) を測り、更に 25°C に於ける糊液の比重 (d) を求めて比粘度 ($\frac{t}{t_w} d$) を算出した。

(B) 實驗結果及考察

前項の方法によつて比粘度を測定した結果を示せば第 49 表の如くである。但し $t_w = 1'29.9''$ であるが * 印の試料を測定するに用ひた粘度計に於ては $t_w = 43.2''$ である。

第 49 表 澱粉糊液の比粘度

澱粉の種類	0.2% 澱粉糊液			1% 澱粉糊液		
	流下時間	比 重	比 粘 度	流下時間	比 重	比 粘 度
蘇 鐵(種子)	1'49.4''	1.0007	1.22	5'12.0''	1.0037	3.48
〃 (莖) *	53.4''	1.0008	1.24	4'17.4''	1.0039	5.98
甘藷(ゲンチ)	1'56.8''	1.0007	1.30	8'46.0''	1.0037	5.87
〃(アメリカ)	2'10.7''	1.0005	1.46	8'58.4''	1.0039	6.01
アロールト	2' 6.3''	1.0006	1.42	*6'58.0''	1.0040	6.61
米 (粳)	1'46.4''	1.0006	1.18	3'45.2''	1.0038	2.52
小 麥 *	50.4''	1.0009	1.17	1'48.8''	1.0040	2.53

Samec⁽⁹⁸⁾氏によれば一般に潤葉植物の澱粉は禾本科植物の澱粉に比べて粘度が大である。澤村博士の研究によれば、禾穀類を除いては糖化速度の遅い澱粉程大なる粘度を有する。次に田所博士⁽⁹⁹⁾が粳米及び糯米澱粉の粘度を比較研究した結果を見れば、産地を異にすれば糯粳何れも夫々多少粘度を異にするが、糯は常に粳に比べて粘度大きく特に澱粉液の濃度を増加するに従つて兩者の差異は益々大になるのである。

前記著者の實驗結果は Samec 氏の成績に一致する。即ち潤葉植物の澱粉の粘度は禾本科植物の澱粉の粘度よりも大きい。而して蘇鐵澱粉の粘度は潤葉植物の澱粉に類似したものである。又蘇鐵莖澱粉は種子澱粉に比べて粘度が大であるが、其の差は澱粉糊液の濃度を増すに従つて著しい。要するに著者の成績は、澤村博士の結論とは一致せずして概して澱粉は、糖化し易いものは糖化し難いものよりその粘度が大である。

第 5 項 アミロペクチンの分離

澱粉粒は均一物質ではなく、少くとも2種の物質から成ると云ふ事實は既に古く1858年 Nägeli⁽¹⁰⁰⁾氏によつて觀察された所である。即ち澱粉粒は性状を異にする内外の二層から成り、粒の内容物は外層に比べて100°Cの熱水に溶け易いものであつて、今日では兩者を區別するにアミロース及びアミロペクチンの名稱を用ひて居る。

(A) 實驗方法

本實驗に於て行つたアミロペクチン分離法は次の如くで大體西村⁽¹⁰¹⁾氏の方法によつたのである。先づ無水物として澱粉2gをビーカーに採り、水100ccを加へてよく攪拌し、煮沸しつゝある湯浴中に精密に5分間攪拌し乍ら加熱して糊液を製し、20時間室温に放置した。次に遠心分離機を用ひて可溶部を除去し、洗滌液が沃度反應を呈せざるに至るまで水を以て洗滌した後、初め酒精次にエーテルを以て夫々數回洗滌し、更に加熱乾燥して得たアミロペクチン量を測定した。

(B) 實驗結果及考察

著者の實驗結果を從來諸氏によつて發表された成績⁽¹⁰¹⁻¹⁰⁶⁾と比較すれば次表の如くである。

第 50 表 各種澱粉のアミロペクチン含量(%)

研究者	蘇鐵 (種子)	蘇鐵 (莖)	甘藷 (ゲンチ)	甘藷 (アメリカ)	アロー ルート	米	小麥
Tanret	—	—	—	—	—	68.5	67.5
Samec	—	—	—	—	—	38.2	62.5
Ling-Nanji	—	—	—	—	—	33.8	33.7
西村	—	—	85*	—	—	—	65
行友	—	—	—	—	—	63	—
中村 (I)	—	—	84.1*	—	81.5*	80.2	84.0
同 (II)	—	—	70.8*	—	69.1*	66.7	68.0
西田	70.9	52.2	81.8	54.9	57.1	66.9	64.5

* 原著には品種名の記載はない。

上表によつて判る様に澱粉はその種類によつてアミロペクチンの含量に著しい差異がある。即ち嘗て Ling⁽¹⁰⁷⁾氏が總て澱粉はアミロースとアミロペクチンが2:1の割合に存するものであるとしたのは誤りと云はねばならない。のみならず同一澱粉に於ても處理法の相違によつて甚だしく異つた結果が得られる。夫故に各種澱粉のアミロペクチンを比較するには同一方法によつて行つた實驗結果を互に比較するのでなければ全然無意味なことになるのである。

從來アミロペクチンの分離法としては物理的、化學的、生物化學的等の方法及び電解法が知られて居る。著者は西村氏法に倣つて物理的方法を採用したのであるが、同氏及び中村氏 (II)、並に Tanret 氏等の成績に略一致する結果を得た。即ちかくの如く同様の分離法によれば同種の澱粉に就ては一定の結果が得られる。

蘇鐵に就て其の種子澱粉と莖澱粉とを比較すれば前者は後者よりもアミロペクチンの含量が著しく多い、即ちアミロースは著しく少ないのである。

從來一般にアミロースはアミロペクチンよりも溶解し易く、又アミラーゼによる糖化も容易であると認められて居たが、近頃西村氏の研究によれば澱粉及びそれから分離したアミロース、アミロペクチン等はマルツアミラーゼによる糖化に著しい難易を認めないと云ふ。

著者の實驗結果からしても、糖化速度とアミロペクチン含量との間には一定の關係を見出し得ない。蘇鐵の種子澱粉と莖澱粉とはアミロペクチン含量に著しい相違あるに拘らず糖化速度は殆んど相等しいのである。この事實は西村氏の研究結果と同一結論に到達する一材料たり得るのである。

著者の實驗結果によれば、アミロペクチンの含量は穀實澱粉を除外して考ふれば大體に於て比粘度の小さい澱粉程多い傾向を示す。

2/27

第 6 項 澱粉糊液の金數

懸濁質に少量の乳濁質を添加すれば前者は電解質に對する安定度を著しく増加するものでこれを乳濁質の保護作用と稱へる。Zsigmondy 氏は保護作用の大小を表はす爲に金數 (Gold zahl) を以てすることを提案した。金數とは赤色金ゾルの 10cc に 10% NaCl 1 cc を加ふる際其の赤色が紫色に變化するのを恰も防ぐに要する乳濁質の量 (mg) を云ふ。從來澱粉の金數を測定した結果はないではない⁽¹⁰⁸⁾。寧ろこれは金數測定の最も古い文献らしくも思へるが、然し乍らそれは多數の乳濁質の金數を測定する際 1—2 の澱粉に就ても實驗したと云ふに止まり、蛋白質に於けるが如く多數の種類に就て之を比較研究する意味に於て行つた實驗結果ではない。

(A) 實驗方法

供試糊液の調製法は前記糖化速度測定の際用ひた糊液の製法と同様にした。供試金ゾルは常法により鹽化金を、新に蒸溜して得たフォルムアルデヒドを以て還元して作つた。即ち 250 cc メスフラスコに純水 120cc を採り、金網上に於て加熱し乍ら 1% 鹽化金液 1cc 及び 0.2nK₂CO₃ 液 3cc を加へ、次に沸騰するに至りて直ちに 1% フォルマリン液 3cc を徐々に注加すれば美麗なる濃赤色の金ゾルを得る。

先づ試験管に赤色金ゾル 10cc 宛を採り、之に種々の濃度の澱液糊液 1cc を加へたる後 10% NaCl 1cc を加へて供試金ゾルの變色状態を觀察した。

(B) 實驗結果及び考察

上記の方法によつて測定した澱粉の金數を、前に著者が得た他の數値と併記すれば第 51 表の如くである。

第 51 表 澱粉糊液の金數其他

澱粉	金數	アミロペクチン(%)	比粘度(1%液)
蘇鐵(種子)	9.5	70.9	3.48
〃 (莖)	17.5	52.2	5.98
甘藷(ゲンチ)	10.0	81.8	5.87
〃 (アメリカ)	17.5	54.9	6.01
アロールト	10.0	57.1	6.61
米(粳)	2.0	66.9	2.52
小麦	3.5	64.5	2.53

上表によれば禾本科植物の澱粉の金ゾルに對する保護作用は、潤葉植物の澱粉より著しく大きい。蘇鐵澱粉は矢張り金數に於ても潤葉植物の澱粉に類似したものである。而して蘇鐵の莖澱粉は種子澱粉よりも金數著しく大きく懸濁質に對する保護作用の弱いことを示す。

金數の大小は、穀實澱粉を除外すれば大體アミロペクチンの含量と關係を有するものと云へる。即ちアミロペクチンの多いものは金數小さく乳濁質としての保護作用の強いことを示す。又粘度の小さいもの程金數も小さい傾向を示して居る。即ち穀實澱粉と塊莖澱粉とは此點に判然たる區別を認めることが出来る。

第 3 節 成 績 摘 要

(1) 蘇鐵の澱粉粒は直徑凡そ 5—10 μ 程度で、一般澱粉粒と比較すれば極めて小さい部類に屬する。而して蘇鐵の種子澱粉は莖澱粉より更に幾分小さい。

(2) 蘇鐵種子澱粉の灰分含量は乾物中 0.040 %、莖澱粉は 0.065 % であつて極めて少ない。

(3) 蘇鐵澱粉の糖化速度は潤葉植物の澱粉に類似し、禾本科植物の澱粉に比ぶれば速かである。而して蘇鐵莖澱粉は種子澱粉より更に一層糖化し易い傾向を示す。

(4) 蘇鐵澱粉の粘度は潤葉植物の澱粉に近似し、禾本科植物の澱粉よりも大である。而して莖澱粉は種子澱粉に比ぶれば更に大なる粘度を示す。即ち糖化し易い澱粉は粘度が大である。

(5) 蘇鐵種子澱粉のアミロペクチンは約 70% であつて稍々多量であるが、莖澱粉は 52% で極めて少量である。

(6) 蘇鐵澱粉の金數は大體潤葉植物の澱粉に類似し、禾本科植物の澱粉より著しく大である。而して莖澱粉は種子澱粉に比べて金數大きく、乳濁質としての保護作用が弱い。

以上要するに蘇鐵の種子及び莖澱粉の性質は、概して潤葉植物の澱粉即ち塊莖澱粉換言すれば澱粉の分離の容易な植物から得た澱粉の性質に類似し、禾本科植物の澱粉即ち穀實澱粉換言すれば澱粉の分離の困難な植物から得た澱粉に較ぶれば其の性質が相當異つたものである。

而して蘇鐵の種子澱粉は凡ての測定値に於て莖澱粉に劣ると云ふことが出来る。即ち澱粉粒の太さ幾分小さく、灰分含量少く、糖化速度稍々小にして比粘度も亦小さい。更にアミロース含量に於て著しく劣り、金數亦甚だ小である。

第 9 章 蘇鐵種子の毒素除去法及び除毒 蘇鐵（食用蘇鐵）の營養價值

第 1 節 緒 言

蘇鐵は古來奄美大島、沖縄地方に於ては食用に供せられて居るが、特に救荒食物としてこれ等の

地方にとつて極めて重要な意義を有するのである。然し乍らこの蘇鐵は一種の有毒成分を含み、而かも其の毒性は相當劇しい。夫故に除毒操作を施した後でなければ直接食用に供することは出来ないのである。此のことは蘇鐵の産地に於ては古來周知の事實であつて、食用法を誤つた島民が往々中毒を起し、甚しきは斃死者を出すことも珍らしくなかつたのである。南島雜話⁽¹⁰⁹⁾中の蘇鐵の事と題する所に『蘇鐵の製法悪ければ毒に當りて死すと雖も製法よければ其難を遁る依て其製法に至つて念を入るるなり云々』とある。

蘇鐵地獄と云ふ言葉は悲惨な飢饉に悩む窮乏の大島や沖繩などの代名詞として使用されて來たのである。これは飢饉に際して食料と云ふ食料が殆んど食ひ盡され、唯一の最後の食物たる蘇鐵を危険と知りつゝも充分な處理を施す餘裕なく急いで食用に供する爲め中毒すると云ふ悲惨事から生れた言葉である。夫故に往時から凶年に際して最も頼りにされた蘇鐵も、この毒成分の爲めに一般に恐れられたのも無理からぬことである。茲に於て首里王府⁽¹¹⁰⁾は蘇鐵中毒の危険を救ふ爲めに『蘇鐵製法』なる冊子を配布して一種の除毒方法を指示したのである。但しこの蘇鐵製法は要するに澱粉製造法であつて、蘇鐵より澱粉を製造すれば勿論除毒は完全で毫も懸念を要しないが他成分を損失する不利がある。

現在沖繩地方に於て廣く行はれて居る蘇鐵の食用法に就て著者の調査した所を記せば次の如くである。

蘇鐵種子を原料として味噌、羊羹、カステラ等を製造する場合の處理法は、(1) 種子を二つ割として日乾し胚乳部を充分乾燥する。(2) 流水中に2晝夜位浸漬したる後籠に入れ少し重石を置き2晝夜位放置して醱酵させる、此際臭氣と熱を發する。(3) よく水洗したる後充分乾燥する、然る時は指を以て容易に碎き得る位脆いものとなる。(4) 臼にて搗き粉末となす、この粉末を以てカステラ様菓子を製し、又はテンブラとして食用に供する。(5) 上記の如く臼を以て搗き碎き碎米大にしたものを以て麴を作り味噌の原料ともする。

蘇鐵莖を原料として味噌、羊羹、粥等を製造する場合の處理法を記すれば、(1) 莖の爪を除き厚さ2分位に縦に切斷する。(2) 充分日乾して貯藏し、必要の際隨時次の如く處理して食用に供する。(3) 2-3晝夜流水中に浸漬した後斷片を積み重ね芭蕉葉で被ひ1週間位放置して醱酵させる、此際醱酵の程度は爪を以て觸れるに柔かとなるまでとする。(4) 充分よく水洗した後食用に供する。(5) 或は充分日乾した後粉末となし、味噌の原料となす。(6) 或は又醱酵せしめた斷片を搗き碎き布袋に入れ水を以て處理し澱粉を採集して粥、團子、羊羹等として食用に供する。

要するに従來行はれて居る蘇鐵種子竝に莖の處理方法は、澱粉にまで製するか、又は他成分の損失を少くして除毒するかであるが、除毒操作は主として醱酵を伴ふ水浸法であると云つてよい。即

ち生酸醱酵を起さしめたる後水浸法を行ふのである。

次に蘇鐵の毒成分の本態は今日未だ明かでない。嘗て Van Dongen⁽¹¹¹⁾氏は蘭領印度産のソテツの一種 *Cycas circinalis* L. の種子に就て研究し、その有毒成分として一種の配糖體を分離し之に Pakoein と命名したのであるが其の化學的性質組成等は判明して居ない。

吉村博士⁽¹¹²⁾は蘇鐵中にフォルムアルデヒドの存在を認めて、蘇鐵の中毒作用は該物質に起因するものとされた。而して著者は前述の如くして吉村博士の所説を確認したのである。而してそのフォルムアルデヒドは遊離狀に存在するのではなく、配糖體の構成分子として存在し、等しく蘇鐵の成分たるエムルシンの作用によつて遊離狀に變化したものであることを證明したのである。

蘇鐵を食料に供する場合、除毒方法の理想的條件は營養分の損失最小なること、毒素の脱除完全なること、手數日數及び費用を要すること少きこと等を擧げねばならない。然るに從來蘇鐵の産地に於て行はれて居る除毒方法は甚だ不完全な方法と云はねばならない。仍て著者は此種の除毒方法に就て研究し、同時に除毒種子の營養價に就て實驗した結果稍々満足すべき成績を得たのである。以下その梗概を記述してみ度い。

第 2 節 實 験

第 1 項 毒 素 除 去 法

I. 蘇鐵種子の HCHO 含量

(A) 新鮮、無損傷種子中の HCHO 含量

沖繩産及び鹿兒島高農校庭産の蘇鐵種子に就て實驗した結果は第52表の如くである。但し實驗着手迄は試料を無損傷に保ち、定量に際して脱殻秤量後摺り潰した。而して定量法は從來著者が採用して居る Yoder-Taggart 法に従つた。

第 52 表 新鮮蘇鐵種子の HCHO 含量

産 地	採取年月日	水 分 (%)	新鮮物中 HCHO (%)	乾物中 HCHO (%)
那 覇 市 外 小 祿	10年10月30日	49.33	0.220	0.433
鹿 兒 島 高 農 (A)	10年12月 2 日	50.85	0.189	0.384
" (B)	11年 2 月 22 日	51.25	0.164	0.336

新鮮にして無損傷種子中に存在する HCHO は凡て結合状態即ち配糖體の成分として存在するものと看做すのが妥當である。

(B) 細割、日乾々燥種子中の HCHO 含量

脱殻種子を細割、日乾々燥後粉碎 (1 mm 以下) したる試料 1 g を蒸溜フラスコに採り之に水

100cc 及び濃硫酸 10cc を加へて所定の方法により水蒸氣蒸溜を行ひ溜出液につき HCHO を測定し其値を全 HCHO 量とした。又一方には濃硫酸を加へずに其他の操作は上記全 HCHO 定量の場合と全く同様に處理して得た測定値を以て遊離 HCHO 量と看做した。第53表は夫等の定量結果である。

第 53 表 日乾々燥蘇鐵種子粉末の HCHO 含量

産 地	水 分 (%)	全 HCHO (%)	遊離 HCHO (%)	全 HCHO を 100 とした遊離 HCHO 量
那覇市外小祿 (A)	15.07	0.250	0.240	96.0
〃 (B)	14.95	0.327	0.318	97.2
鹿兒島高農 (B)	16.52	0.280	0.273	97.5

上表に現はれたる全 HCHO と遊離 HCHO との差は比色計の讀みに現はれた所では、20 mm の液層に於て僅かに 0.5—1 mm の差に過ぎない程度であつて極めて僅少な差と云はねばならない。即ち第53表によれば全 HCHO と遊離 HCHO とは殆んど相等しく、蘇鐵種子は細割、日乾々燥により其中の β -配糖體の構成分子として存在した結合状の HCHO は細割と同時にエムルシンの作用を受け遂に殆んど全部遊離 HCHO に變化したことを知り得る。

II. 浸漬抽出法に因る蘇鐵種子中の HCHO 除去

(A) 水、稀醋酸、稀炭酸曹達液を以て處理した場合の比較

日乾々燥後粉碎したる蘇鐵種子（沖繩産長型種）10 g に夫々處理劑 500cc 宛を加へて攪拌し、1 夜（16時間）浸漬放置後濾過し各々水を以て濾液が 500cc となる迄洗滌した。其結果固形物、窒素、HCHO 等の消失量を示せば第54表の通りである。

第 54 表 數種處理劑に因る蘇鐵成分の消失

處 理 劑	處理後の固形物消失量 (%)	處理後乾物中の窒素 (%)	窒 素 の 消 失 量 (%)	處理後風乾物に對する HCHO (%)	HCHO の 消 失 量 (%)
對照(無處理)	0	2.33	0	0.250	0
蒸 溜 水	9.63	2.55	0.06	0.020	92.0
0.15% 醋 酸	8.98	2.51	0.07	0.010	96.0
0.3% 〃	9.01	2.51	0.07	0.015	94.0
0.6% 〃	8.99	2.52	0.07	0.020	92.0
1.2% 〃	8.97	2.53	0.06	0.021	91.6
1 % 炭酸曹達	9.00	2.45	0.12	0.044	82.0

第54表の成績を比較すれば、蘇鐵の毒素脱除に用ふる處理劑としては實際上水を以て最も適當なものと看做さねばならない、即ち蘇鐵種子の粉末を水を以て處理すれば、固形物の損失量は約10%

に達するが所含 HCHO の90%以上を除去し得て然かも窒素の損失は極めて少く僅かに0.06%に過ぎないのである。

蘇鐵種子は生鮮物を摺り潰したるものを水を以て処理すれば、多量の窒素物を溶出すれども一旦日乾々燥粉碎したるものは、水を以て処理するも窒素物の溶出量は極めて微量となるのである。これ其窒素物が主としてグロビユリンから成る爲めである。

(B) 水に浸漬處理したる蘇鐵種子の成分

以上の實驗によつて蘇鐵の除毒操作としては、先づ風乾物の水處理を行ふことが合理的であり且つ實際的に最も行ひ易い方法であることが判る。夫故に著者は除毒操作の第一着手として次の様な方法を採用した。即ち

脱穀したる種子を細割して日乾し之を粉碎機によつて粉碎する。次に此粉末に水道水を加へて攪拌し1晝夜間放置するのであるが其間2回傾瀉して水を換へる。次に濾過して5回洗滌し再び日光

第 55 表 水處理前の蘇鐵粉末成分

成 分	風乾物 100 分中	乾物 100 分中
水	16.51	—
粗蛋白質	11.94	14.30
純蛋白質	11.53	13.81
粗脂肪	0.91	1.09
粗纖維	0.72	0.86
粗灰分	1.66	1.99
可溶無窒素物	66.39	79.51
全 HCHO	0.280	0.335

第 56 表 水處理後の蘇鐵粉末成分

成 分	風乾物 100 分中		乾物 100 分中	
	(A) 試料	(B) 試料	(A) 試料	(B) 試料
水	17.79	14.40	—	—
粗蛋白質	10.94	12.56	13.31	14.67
純蛋白質	10.63	11.88	12.93	13.88
粗脂肪	0.84	0.80	1.02	0.93
粗纖維	0.89	1.15	1.08	1.34
粗灰分	0.38	0.34	0.46	0.40
可溶無窒素物	69.16	70.75	84.13	82.65
濃粉	66.36	—	80.72	—
全 HCHO	—	0.030	—	0.035

乾燥を行ふ方法である。斯くの如く處理した試料は外觀は處理前のものより色白くして小麦粉様の感じを與へるものである。

今水處理前後に於ける試料の分析結果を示せば第55及び第56表の通りである。但し該種子は鹿兒島高農校庭産にして昭和10年結實せるものを特に翌年3月6日迄採取せず樹上に着生せしめて置いたものである。以下の實驗には凡て之と同じ試料を用ひた。

即ち水處理により HCHO は約10分の1に減少したことが判る。

III. 煮沸又は蒸煮に因る蘇鐵種子の毒素除去

前記の方法により蘇鐵種子を水を以て處理したるものは所含 HCHO の大部分は除去されて居るが連続せる動物試験の結果は尙有毒なることを示すのである。夫故に人間に於ても其儘長期間之を連續して食用に供する時は尙危険を伴ふものと見做さねばならない。仍て蘇鐵食を長期間續けても差支へないのは勿論、充分栄養の目的を達し得る迄の處理法を定める必要がある。其方法は極めて簡單であつて前記水處理後の試料を一度煮出す丈けでよい。即ち之を以て團子を作り沸騰水中で煮沸するか或は試料を蒸煮すればよいのであつて是等の操作により湯又は蒸氣の爲めに HCHO は更に抽出除去される。かくの如くして初めて食用蘇鐵として利用することが出来るのであつて其動物試験の結果は後部に記す。

水處理後の試料を團子にしたものは沸騰水中に於て1時間煮沸を續けたる後、日乾々燥粉碎して之を煮沸蘇鐵と名けた。又蒸煮蘇鐵とは水處理後の試料を蒸籠に入れ1時間半蒸煮した後日乾々燥粉碎したものである。是等の分析結果は第57表の如くである。

第 57 表 煮沸並に蒸煮蘇鐵の成分

成 分	風 乾 物 100 分 中		乾 物 100 分 中	
	煮 沸 蘇 鐵	蒸 煮 蘇 鐵	煮 沸 蘇 鐵	蒸 煮 蘇 鐵
水 分	15.23	13.06	—	—
粗 蛋 白 質	12.60	12.25	14.86	14.09
純 蛋 白 質	12.41	11.88	14.64	13.67
粗 脂 肪	0.38	0.52	0.45	0.60
粗 纖 維	2.10	2.54	2.48	2.92
粗 灰 分	0.37	0.36	0.44	0.41
可溶無窒素物	69.32	71.27	81.77	81.98
糊精及非還元糖	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡
還 元 糖	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
澱 粉	—	70.32	—	80.88
全 HCHO	0.022	0.018	0.026	0.021

第 2 項 動物 試験

I. 除毒操作を行はな蘇鐵種子の毒力試験

白鼠、兎の様な動物は除毒しない蘇鐵は容易に之を食しないので夫等の動物に對しては毒力試験を行ひ難い。仍て十姉妹に就て試験した。其結果 2 匹宛 2 組の十姉妹は何れも風乾後細末にした蘇鐵食では 1 晝夜内外にして斃死した。之によつて觀れば蘇鐵の毒素は相當強烈なものと云ふことが出来る。

次に鱈に就て下の様にして毒力を試験した。40個分の脱穀種子(335g)を潰碎し、之に無水酒精 350 cc を加へ 2 時間煮沸浸出した後濾過した。残渣に酒精 400cc を加へ前同様に處理して得たる全濾液を低温低壓下に蒸發して酒精を完全に驅逐した。斯くして得たる濃縮液を水蒸氣蒸溜に附し、溜出液(中性) 500 cc を集め其中に 5 匹の鱈を入れて觀察した。其結果 10 分間位にして何れも苦悶し初め約 30 分苦悶を續け、40 分後には何れも横臥して器底に沈み 1 時間にして全部斃死した。

II. 細割、乾燥、粉碎後水處理したる蘇鐵種子の動物試験

第 56 表に示す様な成分の試料即ち水處理後の試料は、試験動物の種類によつて毒力の程度は異なるが要するに未だ毒素除去が不充分と云はねばならない。即ち次に記す様な結果を得た。

(A) 試験動物、十姉妹の場合

2 匹の十姉妹に試料と水とを與へて飼育した結果何れも 2 晝夜内外にして斃死した。即ち無處理の蘇鐵種子を以て飼育した場合の様に、1 晝夜前後にして斃死するのに較ぶれば水處理せる試料の毒力は大に輕減されては居るが尙十姉妹に對しては相當強い毒性を示すものと云はねばならない。

(B) 試験動物、鶉の場合

試料とクロバーの葉及び水を與へて鶉を飼育した結果動物は 4 日目頃より活氣を失ひ、異状を呈し乍ら 1 週間生存し 8 日目に斃死した。即ち鶉は十姉妹に較ぶれば抵抗力が強かつた。

(C) 試験動物、二十日鼠の場合

試料 90, 肉蛋白 10 の割合に配合し、之に少量の肝油、オリザニン及び無機鹽を加へた飼料を以て 4 月 6 日より着手して 4 匹の二十日鼠を飼育した。其結果を第 58 表に示す。

第 58 表 二十日鼠飼育試験

二十日鼠	體 重			備 考
	4 月 6 日	4 月 16 日	4 月 30 日	
No. 1	16.0 g	18.5 g	15.0 g	5 月 1 日斃死
No. 2	15.0	15.0	12.0	5 月 2 日斃死
No. 3	6.0	6.5	5.5	5 月 2 日斃死
No. 4	7.0	7.0	6.0	5 月 2 日斃死

試験動物は何れも4—5日にして毛並悪くなり、体重は一時増加を見たが其後減少し24—25日にして斃死した。

(D) 試験動物、白鼠の場合

蘇鐵試料を以て5月12日より1ヶ月間3匹の白鼠を飼育した。此場合の飼料配合割合は初期と終りを異にした。即ち第59表の通りである。而して飼育試験の結果を第60表に示す。

第59表 白鼠飼料配合割合

	5月12日—5月27日	5月28日—6月10日
蘇 鐵 試 料	91 g	96 g
マツカラム氏鹽 (No.185)	4 "	4 "
肉 蛋 白	5 "	加へズ
肝 油	5 cc	5 cc
オ リ ザ ニ ン	5 "	5 "

第60表 白鼠体重

白鼠番號	5月12日	5月19日	5月25日	5月30日	6月5日	6月10日
♂ 1	116 g	135 g	136 g	148 g	143 g	139 g
♀ 2	106	116	110	120	117	117
♀ 3	89	96	105	107	107	105

即ち肉蛋白給與期間は体重を増加したが、蛋白を除いてから漸次減少した。但し全期間を通じて試験動物は活氣に乏しかつた。茲に使用した白鼠は6月10日以後は引續き次に記す飼育試験に使用した。

III. 水處理後煮沸又は蒸煮したる蘇鐵（食用蘇鐵）の動物試験

前項の動物試験結果によれば、蘇鐵種子は細割、乾燥、粉碎後水處理を行つただけでは未だ充分毒性を脱することは出来ない。然し乍ら更にそれを煮沸又は蒸煮した試料（所謂食用蘇鐵第57表の成分）は、所含 HCHO 量の絶對量の減少は極僅かであるが著者今回の實驗範圍では殆んど毒作用を認めなかつた。

(A) 試験動物、十姉妹の場合

煮沸蘇鐵及び少量のオリザニン液を添加したる水を以て2匹の十姉妹を20日間飼育した結果、1匹は全く異状を認めなかつたが他の1匹は12—13日目頃から少しく異状を示し20日目に斃死した。

(B) 試験動物、白鼠の場合

第1區 (♂₁, ♀₂, ♀₃)

前記第59表の飼料を與へて6月10日まで飼育した白鼠を翌日より7月30日まで第61表に示す配合飼料を以て飼育した。

第 61 表 白鼠飼料配合割合 (對第 1 區)

煮 沸 蘇 鐵	80	乾 燥 酵 母	2
肉 蛋 白	5	ラ - フ	10
マツカラム氏鹽 (No. 185)	3		

是以外に1日1頭に付肝油を2—3滴の割に給與した。又7月20日以後は煮沸蘇鐵の代りに蒸煮蘇鐵を用いた。飼育の結果は圖中第1區に示す通りである。♀₃は最も發育良好であつたが7月16日誤つて致死せしめた。要するに第1區の試験に於ては夏期50日間、尙前實驗より通算すれば80日間而かもよく良好な發育を遂げたのである。

第 2 區 (♂₄, ♀₅)

飼料は第1區と同様の配合割合 (第61表) とした。但し煮沸蘇鐵に代りに初めから蒸煮蘇鐵を用いた。而して6月20日より8月20日まで2ヶ月間白鼠を飼育したのであるが其結果は圖中第2區の通りである。動物は概して良好な發育を遂げたが最後の10日間は體重の増加は殆んどなかつた。

第 3 區 (♂₆, ♀₇)

此區の白鼠には初めは第62表の様な蛋白を添加しない配合飼料を與へて6月20日から飼育に着手した。

第 62 表 白鼠飼料配合割合 (對第 3 區)

蒸 煮 蘇 鐵	85	乾 燥 酵 母	2
肉 蛋 白 配合セズ		ラ - フ	10
マツカラム氏鹽 (No. 185)	3		

尙此外に1日1頭に付肝油を2—3滴の割に給與した。而して6月20日より7月13日迄飼育したが體重の増加を示さなかつた。即ち♂₆は7gを減じ♀₇は最初と全く同様であつた。

第2區と第3區は5%肉蛋白を添加せると否との差のみである。一方蘇鐵試料は12%以上の蛋白を含有するが故に蛋白の缺陷は量ではなく質にあるのであつて恐らくはシスチンに乏しい⁽¹¹³⁾ 爲めではなからうかと思はれたので蒸煮蘇鐵に0.4%の割になるやうにシスチンを添加した。而して其他の配合は第62表と同様にして7月14日から飼育を續けた。然し乍ら7月30日に至るも依然として全然體重の増加を示さなかつたのである。

然るに7月31日以後第2區の飼料と同様に肉蛋白を添加したものを與へた結果、圖中第3區に示す如く體重は急に増加した。

第 3 節 考 察

蘇鐵種子は風乾態に乾燥して粉末となしたものと、新鮮態のものとは溶媒に因る窒素の溶出量に著しい相違を示すものである。即ち第63表の實驗結果は判然と此關係を現はすと同時に、蘇鐵種子蛋白の大部分は矢張りグロビユリンであることを示して居る。

第 63 表 蘇鐵種子の窒素の分布

窒素の形態	風乾態試料(沖繩産)		生鮮態試料(鹿兒島高農産)	
	所含(%)	全窒素を100として	所含(%)	全窒素を100として
全 窒 素	2.073	100.0	1.148	100.0
水に可溶窒素	0.130	6.3	0.616	53.7
水に不溶窒素	1.943	93.7	0.532	46.3
0.2% NaOH 可溶窒素	1.205	58.1	1.148	100.0
0.2% NaOH 不溶窒素	0.868	41.9	0	0
10% NaCl 可溶窒素	0.350	16.9	1.053	91.7
75% 酒精可溶窒素	0.102	4.9	0.032	2.8

一旦乾燥した蘇鐵が水に溶解する窒素を含むことの極めて少い事實は、除毒操作中水處理の場合には殆んど蛋白の損失を來さないことを示すものである。而して此事は其利用上から云つて誠に都合の良いことである。

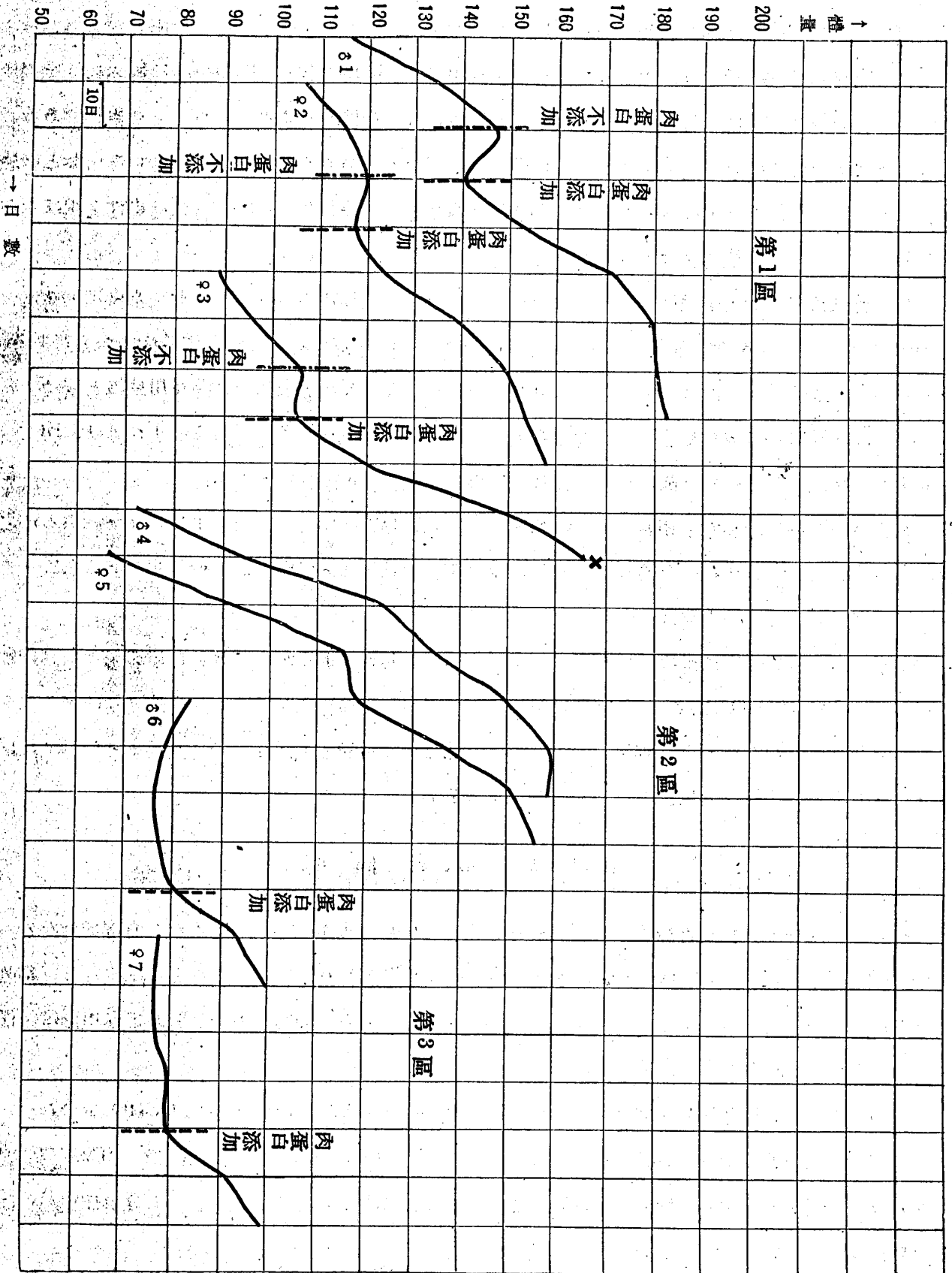
次に HCHO の毒性に就て考察してみ度い。一體 HCHO が殺菌、防腐或は毒性を現はすのは此化合物が細胞原形質を構成する蛋白を變性する作用に因ると云はれて居る。而して HCHO を微量づつ連日繼續して經口的に給與した場合如何なる害を示すかと云ふに從來此種の動物試験成績は多くはない。

伊藤幹愛⁽¹¹⁴⁾氏の記載によれば 12 kg の犬に毎日 0.6—1.0 g のフォルマリンを經口的に與へたるに比較的好く耐へたと云ひ。又 9,000 倍の割合に含んだ食物を攝つた小兒は N. P. 脂肪の同化作用を阻止されたと云ふことである。Lewin⁽¹¹⁵⁾氏によれば、10,000 倍の割合に HCHO を含んだ牛乳を毎日反覆して攝取した乳兒は 20 日間にして死亡した。Wiley⁽¹¹⁶⁾氏は健康な青年男子に HCHO を 0.1—0.2 g を牛乳に添加して連日給與し 15 日間試験した。其結果によれば試験人 10 人は 10 日目頃より頭痛、胃痛、體痛、嘔氣、嘔吐、皮膚搔痒感、發疹等の症狀を示したと云ふ。

即ち是等の文獻によつても判る様に HCHO の毒性は相當激しいものである。次に著者の動物試験成績に就て考慮し度いと思ふ。

HCHO の含量 0.013—0.022% なる食用蘇鐵を十姉妹に對しては其儘給與し、又白鼠に對しては

第14圖 食用蘇鐵の動物試驗



飼料の80%丈けを給與する場合には殆んど毒性を示さない。然るに試験動物に 0.030% HCHO を含む蘇鐵試料を其儘又は飼料の90%内外給與すれば明かに毒性を示すのである。此兩者の試料の示す毒性の有無の境界に就て考ふるに、無處理の蘇鐵中の全 HCHO 含量 (0.280%) に較ぶれば處理後の兩者の絶對量の差は極めて少ない。然かも顯著に毒性の相違を示す點は注意すべき事柄である。

著者の食用蘇鐵に就ての成績は前記諸氏の文獻と對照考察するに毒性が輕過ぎはしないかとの感じを與へるのである。或は著者が行つた期間以上繼續して試験したならば、其後に毒性を現はすかも知れないが其點は後の研究に譲り度い。

次に乾燥粉碎したる蘇鐵種子に就て水處理を行へば、定量的實驗の結果では單に水處理丈けで 0.020% まで HCHO の含量を少くすることが出來た (第54表)。これは丁寧に洗滌するからである。然るに食用蘇鐵製法の際は HCHO は 0.030% 以下にはならない。夫故に實際食用蘇鐵を製造する場合には水浸漬の日數を長くして2—3晝夜とし其間傾瀉も成るべく多く行ふ様にすれば HCHO の除去が一層良く行はれる。故に實際の場合には以上の様にすればよいと思ふ。

蘇鐵蛋白を飼料中10%に相當する丈け給與しても試験動物 (白鼠) は全く生長しない。然るに之に肉蛋白 5% を添加すれば發育良好となる。蘇鐵蛋白の缺陷はどの點にあるか不明であるがシスチン不足の爲めではないと思はれる。

毒物に對する抵抗力は動物の種類によつて異なるべきは勿論であるが、著者の實驗結果では鳥類は鼠類に較べて HCHO に對して非常に鋭敏であつた。而して鳥類の間では小さい十姉妹はより大きい鶉より抵抗力が弱いことを判然と表はした。又此關係は鼠類でも同様であつて小さい二十日鼠は、より大きい白鼠より抵抗力が著しく弱い事實を認めた。

第 4 節 成績摘要

蘇鐵は古來奄美大島や沖繩等に於ては救荒食物として特に貴重なものであるが、有毒成分たる HCHO を相當多量に含む爲めに除毒處理を施さねば其儘之を食用に供することは出來ない。従來地方民が行つて居る食用法には改良すべき點が多いので、著者は簡単な方法を試みて食用蘇鐵を作つた。而して同時に其動物試験をも行つた。

- (1) 生鮮種子は 0.164—0.220% (乾物に對し 0.336—0.433%) の化合態の HCHO を含む。
- (2) 蘇鐵種子を細割、日乾々燥、粉碎したるものは 0.250—0.327% (乾物に對し 0.294—0.384%) の全 HCHO を含む。而して其96%以上は遊離 HCHO であつてエムルシンの分解作用が行はれたことを示す。

- (3) 蘇鐵種子の粉末を水に浸漬處理して定量的に測定した結果によれば、固形物の損失量約10

%に達するが同時に所含 HCHO の90%以上を除去することが出来る。然かも窒素の損失は極めて微量に止まる。

(4) 食用蘇鐵を製するには、先づ種子の粉末に水を加へて一晝夜以上室温(20-25°C)に於て浸漬し其間攪拌傾瀉を2回以上行ひ濾過して5回洗滌後日乾々燥する。かくして得たものは其儘又は單に煮ただけで飯又は粥の状態に於て連続して動物に與ふれば未だ毒性を有する。故に之を一度煮出して毒成分を除去するのである。即ち水處理後更に煮沸又は蒸煮して食用蘇鐵となす。然る時は是等の處理によつて湯又は蒸氣中に HCHO を逸散するが故に比較的長期間連続して食用に供することが出来る。要するに水處理後の種子を團子として食するか、或は餵として加工用に供すれば差支へない譯であつて至極簡單である。然かも此食用蘇鐵の風乾物は澱粉約70%、蛋白約12%を含み食用又は加工用として有効なものである。

(5) 著者が食用蘇鐵を製造したる場合の HCHO 消失状態を示せば次の如くである。

食用蘇鐵製造中 HCHO の消失状態

處理後の試料	風乾物中 HCHO	乾物中 HCHO	原試料の値を 100 として
原試料(無處理)	0.280%	0.335%	100
水浸漬(1mm以下に粉碎、1晝夜浸漬2回更水、5回水洗)	0.030	0.035	10.4
煮沸(同上の試料を團子となし、1時間煮沸)	0.022	0.026	7.8
蒸煮(煮沸の代りに1時間半蒸煮)	0.018	0.021	6.3

第 10 章 味噌及醬油原料としての蘇鐵の利用價值

第 1 節 緒 言

現在其の産地に於て蘇鐵の最も廣い用途は澱粉及び味噌原料としての利用である。味噌原料としての蘇鐵は、種子及び莖共に之を利用し又夫等から澱粉を製造する際得られる澱粉粕をも利用するのである。而してこの蘇鐵は米又は麥の代用或はその節約のために用ふるのであつて常に麴として利用される。

著者が鹿兒島縣下の沖永良部島に於て調査した1例によれば、蘇鐵種子の粉末1斗、裸麥1斗を以て麴を造り、之に煮熟大豆2斗(元石)を加へ、食鹽は麴と煮熟大豆の合量の1割を用ひて仕込みを行ふのである。

古來島民間には蘇鐵味噌は之を盛に製造するが蘇鐵醬油の醸造は行はれて居ない。その理由の1は従来醬油を餘り用ひなかつたからである。然し乍ら最近は醬油の需要も増加し、多量に内地からの移入を仰いで居る状態である。

著者は實地試醸の結果、蘇鐵種子が味噌のみならず醬油原料としても極めて利用價値に富むことを認めたので夫等の醸造を大に推奨せんとするものである。農作物特に米麥の産額の少い蘇鐵の産地に於て、米麥の代用品たり得る蘇鐵を利用することは島民にとつて一層意義あることと云ふべきである。

尙著者は是等の醸造原料として蘇鐵種子を利用する時は、所謂食用蘇鐵を製する場合の如く殊更に除毒操作を施さずとも何等中毒の懸念のないことを實驗的に證明し得たので、以下夫等の結果を記述することにした。

第 2 節 實 驗

第 1 項 蘇 鐵 味 噌

I. 原料蘇鐵種子の成分

原料蘇鐵は昭和10年9月5日那覇市外小祿に於て採取した長型種である。而して同年同月19日脱穀乾燥して分析した結果を示せば次表の如くである。

第 64 表 沖繩産蘇鐵種子の一般成分

成 分	風乾物中 (%)	新鮮物中 (%)	乾物中 (%)
水	6.40	47.23	—
全 窒 素	2.058	1.160	2.199
蛋 白 窒 素	1.989	1.121	2.125
非 蛋 白 窒 素	0.069	0.039	0.074
粗 蛋 白	12.86	7.25	13.74
純 蛋 白	12.43	7.01	13.28
澱 粉	66.19	37.32	70.72
糊 精	1.544	0.871	1.650
還元糖(葡萄糖として)	1.091	0.615	1.166
非還元糖(蔗糖として)	1.060	0.598	1.132
粗 脂 肪	1.667	0.940	1.781
粗 纖 維	1.007	0.568	1.076
粗 灰 分	2.188	1.234	2.338

上表の成績は、著者が鹿兒島高等農林學校々庭産蘇鐵種子成熟中の成分の變化を調査した際の10月下旬採取の種子成分と最もよく類似して居る。即ち氣候による熟期の差異が著しく注目される譯

である。

蘇鐵種子中のフォルムアルデヒド含量 上記の蘇鐵其他に就てフォルムアルデヒド測定の結果を示せば次の如くである。

脱殻蘇鐵種子を2分し其一方を以て水分を定量し他方を以て HCHO を定量した。即ち HCHO 定量は試料を乳鉢にて潰碎し水 200cc を以つて蒸溜フラスコに入れ濃硫酸 20cc を加へて所定の方法により水蒸氣蒸溜を行ひ、溜出液 1L を採集し、該溜出液を 2 倍に稀釋し 0.0005% HCHO 標準液の呈色と比色した。其結果第 65 表の成績を得た。

第 65 表 蘇鐵種子の HCHO 含量

種子産地	採集年月日	実験年月日	水分%	新鮮物中 HCHO %	乾物中 HCHO %
那覇市外(長型種)	10年9月2日	11年2月17日	—	—	0.294
那覇市外(普通種)	10年10月30日	10年11月30日	49.23	0.220	0.433
鹿児島高農校庭	10年12月2日	10年12月2日	50.85	0.189	0.384
大島本島	—	1ヶ年後	45.05	0.154	0.280

以上の実験は蘇鐵種子に硫酸を加へて水蒸氣蒸溜を行つたのであるが、かくては蘇鐵種子の成分から二次的に HCHO が化生したのではないかと云ふ疑があり得る。この事に関しては既に著者は種々の実験によつて其然らざる事實を明かにして居るのであるが、今回は試みに玄米を粉碎して其 10g を採り之に水 100cc 及び濃硫酸 10cc を加へて所定の方法により水蒸氣蒸溜を行ひ溜出液 100cc を得てそれに就て HCHO の比色定量を行つたが反應は全く陰性であつた。

これを要するに新鮮蘇鐵種子中には 0.15—0.22% 内外の HCHO を配糖體の成分として含有すると云ふことが出来る。

II. 蘇鐵味噌醸成成績

蘇鐵味噌の製法は普通味噌に倣つた。只米を使用せずその代りに蘇鐵種子を原料に供した。原料蘇鐵は脱殻後適宜の太さに割碎して日乾したものでこれを以て製麴した。製麴の方法は普通米麴と

第 66 表 蘇鐵味噌の成分

成分	原物中	成分	原物中
水分	54.64%	澱粉及糊精	4.65%
粗蛋白質	9.27	還元糖(葡萄糖として)	9.32
純蛋白質	5.92	灰分	14.20
粗脂肪	3.82	食鹽	12.71

全く同様にしたのであるが頗る良好な蘇鐵麴を造ることが出来た。

原料の割合は大豆 5 升、蘇鐵種子 5 升、食鹽 2.5 升である。而して仕込を昭和 10 年 9 月 21 日に行ひ

42日間熟成せしめて分析した結果を示せば第66表の通りである。

製品は色澤、風味共に良好である。但し短期熟成品としては食鹽の使用量稍々多きに失するが大島地方に於ても熟成期間を40日位とすることを奨励して居るので此時期に分析を試みたのである。

蘇鐵味噌中のフォルムアルデヒド 蘇鐵種子は相當毒性の激しいものであるが、これを原料として従來蘇鐵産地に於て盛に製造される味噌に嘗て中毒した者はないのである。著者は先づ此等製品中の HCHO 含量を測定したが、YODER — TAGGART 氏法の如き微量定量法を以てしても定量不能の程度にしか存在せぬことを知つた。即ち蘇鐵味噌 50g を採り、これに水 100cc を加へて水蒸氣蒸溜を行ひ其溜出液につき HCHO を測定した。若し此場合存在すれば其 HCHO は遊離状のものと思はれて差支へないのである。

又一方は前同様に處理するが試料に水 100cc と共に濃硫酸 10 cc を加へて實驗したのである。これは全 HCHO を示す。

第 67 表 蘇鐵味噌中の HCHO 含量

蘇鐵味噌 仕込年月日	實驗年月日	遊離 HCHO	全 HCHO	化合態 HCHO
10年9月21日	10年11月6日	0	痕跡(定量不能)	痕跡(定量不能)
對照 (市販普通味噌)		0	0	0

即ち蘇鐵味噌中には HCHO は遊離状態に於ては全く存在せず、化合状態に於て只痕跡存在するのみで其量は 100 萬分の 1 以下であつて微量の爲め精確に定量出來ない。

第 2 項 蘇鐵醬油

I. 原料蘇鐵種子の成分

第 68 表 蘇鐵種子の一般成分

水分 45.05% 乾物 54.95%

成 分	原物100分中	乾物100分中		原物100分中	灰分100分中
全炭水化物(葡萄糖として)	39.51	71.90	Fe ₂ O ₃	0.004	0.34
澱 粉	33.36	60.71	CaO	0.021	1.81
糊 精(蔗糖を含む)	1.21	2.20	MgO	0.031	2.70
還元糖(葡萄糖として)	1.09	1.98	K ₂ O	0.621	53.53
粗 脂 肪	0.51	0.93	Na ₂ O	0.026	2.24
粗 纖 維	0.48	0.87	P ₂ O ₅	0.232	20.00
粗 灰 分	1.16	2.11	SO ₃	0.102	8.80
粗 蛋 白 質	6.73	12.25	CO ₂	0.075	6.47
蛋 白 質	6.72	12.23	Cl	0.013	1.21
可 溶 無 窒 素 物	46.07	83.84			
全 HCHO	0.154	0.280			

原料に用ひた蘇鐵種子は前年大島に於て採取し、1ヶ年間貯藏したもので其の胚乳部の分析結果を示せば第68表の通りである。

II. 蘇鐵醬油試醸成績

製法は普通醬油と全く同様にした。ただ小麥を全然使用しないで脱殻乾燥後適宜の太さに割碎した蘇鐵種子をその代用に供した。原料配合の割合は10水仕込とした。即ち大豆4升、割碎蘇鐵種子4升、食鹽4升、水8升の割合に仕込を行つた。而して仕込は2月15日に行ひ以後毎日1回攪拌し、仕込後6ヶ月を經過した醪を壓搾して之を鑑定した。

以上の試醸經過に於て、仕込後約3ヶ月迄は醪は一種特有の不快なる刺戟臭を伴つて居たが、其後は全く臭氣を感じないのみならず、次第に醬油特有の香氣を放つ様になり、6ヶ月を經過すれば色相も香味も普通醬油と殆んど變らない良品を得た。

今6ヶ月熟成醬油に就て分析した結果を記せば第69表の通りである。

第69表 蘇鐵醬油の成分

比 重	1.2274
成 分	100 cc. 中の瓦數
全炭水化物 (葡萄糖として)	2.25
還元糖 (葡萄糖として)	1.86
糊 精	0.35
エ キ ス 分	40.90
粗 蛋 白	7.17
純 蛋 白	1.63
粗 灰 分	28.33
食 鹽	24.91
總 酸 (乳酸として)	0.45

尙各種形態の窒素を測定した結果を記せば次の如くである。

窒 素 の 形 態	100 cc. 中瓦數	全窒素を100として	
全 窒 素	1.147	100	
蛋 白 態 窒 素	0.260	22.7	
非 蛋 白 態 窒 素	0.887	77.3	
内 {	アムモニア態窒素	0.039	7.8
	有機鹽基態窒素	0.264	23.0
	其 他 の 窒 素	0.534	46.5

蘇鐵醬油中のフォルムアルデヒド 熟成期間6ヶ月及び1ヶ年の蘇鐵醬油各100ccづつを採り、所定の方法により水蒸氣蒸溜を行ひ、溜出液についてHCHOの定量反應を試みたが全く陰性

であつた。即ち遊離狀の HCHO を含まない。次に同醤油 100 cc に濃硫酸 10 cc づつを加へたる後前同様 HCHO を定量した結果は第70表の通りである。

第 70 表 蘇鐵醤油中の HCHO 含量

	標準液のHCHO濃度 (0.000125%)	蘇鐵醤油 (6ヶ月熟成)	蘇鐵醤油 (1ヶ年熟成)	對照 (普通醤油)
Duboseq 比色計の読み	20.0mm	21.5mm	17.6mm	反應なし
100cc 中の HCHO	0.125mg	0.12mg	0.14mg	0

上表の結果によれば、蘇鐵醤油中には HCHO を含むことは事實であるが、それは遊離状態としては存在せず化合態をなすものである。

而して蘇鐵醤油 100cc 中の HCHO 量は 0.00012—0.00014 g であつてこの分量は、第65表の實驗に於て新鮮蘇鐵種子 1 個中の HCHO 量 (本校産は 11.2g 脱殻種子中に 0.0211g; 沖繩産は 12.3g 種子中に 0.0271g) の200分の1内外に過ぎないのである。

醤油は其性質上一時に左程多量を攝るものではないが假りに 50cc を攝取したとしてもその中の HCHO 量は僅かに 1 個の種子の 400 分の 1 中の HCHO に等しい量に過ぎぬことになる。

第 3 項 蘇鐵製味噌、醤油中にフォルムアルデヒドを含有しない理由

蘇鐵種子中には多量の HCHO を含有するに拘らず、これを原料として製造したる味噌、醤油中には何故に HCHO が存在しないか。これについて先づ考へられることは、原料蘇鐵が著しく他の原料の爲めに稀釋されることである。然し乍ら事實はその程度と比較にならない位少量である。

又製麴に際して麴菌が蘇鐵中の HCHO を攝取同化するのではないかと云ふ疑問も起し得る。従來の研究によれば、絲狀菌は *Sarcina* 及び一般細菌に比べて著しく、又酵母に比べて稍々著しく HCHO に對する抵抗力 (0.031—0.125%) が大きい。このことは麴室の殺菌に HCHO の適當な一理由と考へられる所である。然し乍ら田宮⁽¹¹⁷⁾氏の研究によつて *Aspergillus Oryzae* は HCHO を炭素源として同化し得ないことが知られて居るのである。

更に麴菌の作用は HCHO より他物質を化生するのではないかと疑も起し得る。而してこの問題は未決定の事柄なるが故に、著者は先づ HCHO に對する麴菌の作用に就て實驗した。

1. 麴菌の作用によるフォルムアルデヒドの消失

(A) 麴菌による培養液中の HCHO の消失。

Pfeffer 氏培養液⁽¹¹⁸⁾ 及び藪田氏培養液⁽¹¹⁹⁾ に夫々 HCHO を添加して其濃度を 0.01% とし、常法の如く殺菌した後 *Aspergillus Oryzae* を接種し、30°C 内外に 10—14 日間培養した。此際同様

に處理した無接種區を設けて對照用に供した。而して一定期間後溶液中の HCHO を定量して次表の如き結果を得た。

第 71 表 麴菌による HCHO の消失

	Pfeffer 氏培養液		藪田氏培養液		
	接種區	對照區	接種區	對照區	
全 HCHO (%)	10日間培養	0.0003	0.0096	0.0039	0.0089
	14日間培養	0	0.0098	—	—

上表によれば、對照區の HCHO は殆んど損失なく回收されるが、接種區に於ては或場合は全く、又或場合は大部分消失し盡したことが判る。

(B) 麴菌による麴原料蘇鐵中の HCHO の消失。

麴原料蘇鐵中の HCHO 含量 蘇鐵種子を細刻して日乾した後、之を 1 時間コツホ釜中に於て蒸煮したものを製麴用に供した。仍てかくの如く處理したものに就て HCHO を測定したのであるが、其の結果を示せば第 72 表の如くである。

第 72 表 麴原料蘇鐵中の HCHO 含量

HCHO の形態	乾物 100 分中	全 HCHO を 100 として
全 HCHO	0.0112	100
遊離 HCHO	0.0104	92.9
化合態 HCHO	0.0008	7.1

蘇鐵麴中の HCHO 含量 上記の原料に種麴を加へ定溫器内に於て丁寧に製麴操作を施した結果優良な蘇鐵麴を得た。かくして得た蘇鐵麴の HCHO を定量した結果を示せば次表の通りである。

第 73 表 蘇鐵麴中の HCHO 含量

HCHO の形態	乾物 100 分中	全 HCHO を 100 として
全 HCHO	0.0081	100
遊離 HCHO	痕跡（定量不能）	痕跡（定量不能）
化合態 HCHO	0.0081	100

第 72 及び第 73 表を對照すれば、製麴によつて原料中の HCHO は相當消失することが判る。即ち製麴の際は麴菌の呼吸作用によつて原料澱粉を糖化消費するが故に著しく乾物量を減ずるものである。然るに製品の乾物中の HCHO は原料中に於けるより更に減少する。

而して茲に著明な事實は麴原料中の HCHO は殆んど大部分遊離狀をなすに反し、麴中の HCHO は全く化合態に變化したことである。かくして麴菌は HCHO を消失すると同時に之に或種の變化

を與へることが推知される。

(C) 麴菌の HCHO 消失作用の考察

麴菌によつて HCHO が多少とも消失することは事實である。然し乍らそれは前記文献及び著者の實驗結果よりしても攝取同化する爲とは考へられない。然らば其の消失の原因は如何と云ふに種々の場合が考察される。

(1) HCHO の酸化 即ち $\text{HCHO} \xrightarrow{+\text{O}} \text{HCOOH}$, $\text{HCHO} \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{H}_2\text{CO}_3$ 等の變化が考へられる。

Kaserer⁽¹²⁰⁾氏は Bacillus pantotrophus に就て研究し HCHO より H_2CO_3 の生成を證明して居るが、同様の變化が麴菌によつて行はれるや否やは研究の餘地がある。

(2) HCHO の還元 $\text{HCHO} \xrightarrow{+2\text{H}} \text{HCH}_2\text{OH}$ この變化は Neuberger⁽¹²¹⁾氏が酵母の植物化學的還元作用の研究によつて明かにした所であつて、麴菌も亦かくの如き作用を有するや否やは不明であるが一應考慮すべき問題だと思ふ。

尙其の他製麴中の溫熱による HCHO の揮散等の理由も考へねばならない。要するに麴菌による HCHO 消失作用の機作は未だ不明に屬し興味ある問題である。然し實際蘇鐵麴製造に際しては第72及73表に示す如く HCHO の消失量は比較的少量である。夫故に蘇鐵製味噌、醬油中に HCHO の含量の僅少なる理由は麴菌の作用以外に之を探究せねばならない。

II. 製麴の豫備操作中フオルムアルデヒドの消失

著者は種々實驗の結果原料蘇鐵は主として製麴されるまでに於て HCHO を消失することを知り得たのである。以下順次夫等の實驗結果を記述し度い。

(1) 新鮮蘇鐵種子は細割、乾燥により HCHO を多少消失する。

新鮮蘇鐵種子を脱殻し、之を細割したる後日光に乾燥して HCHO を定量した。定量法は試料 1.0g を採り水 100cc と濃硫酸 10cc とを加へて水蒸氣蒸溜を行ひ、溜出液 600cc を得て所定の方法により比色定量を行つた。その結果を新鮮状態の原物と比較すれば第74表の如くである。

第 74 表 細割乾燥による HCHO の消失量

	水分 %	試料 100 分中の全 HCHO	乾物 100 分中の全 HCHO	原料中の全 HCHO を 100 として
原料 (新鮮種子)	49.23	0.220	0.433	100
細割日乾後の種子	12.98	0.327	0.376	86.8

この現象は當然のことであつて、細割により蘇鐵エムルシンの作用を受けて HCHO 含有配糖體は分解され、遊離狀の HCHO を生成し、このものは乾燥によつて多少消失するのである。

(2) 日乾々燥した蘇鐵種子は浸水により HCHO を消失する。

細剉、日乾々燥したる蘇鐵種子を搗き割り略米粒大 (2mm—4mm) の粒のみを集め、かかる試料100gに水道水200ccを加へて1夜 (16時間)浸漬したる後濾過、洗滌し、全液を1Lとした。該浸出液はHCHOに對する Rimini 及び Vitali 兩反應を呈するが處定の方法によるHCHO定量の結果を第75表に示す。但し試料は水分12.89%、全HCHO 0.132%を含むものにして第74表の試料と異なるものを用ひた。

第 75 表 試料 100g より溶出したる HCHO

	全 HCHO	遊離 HCHO	化合態 HCHO
試料 (水分12.89%)よりの溶出量	0.0400g	0.0228g	0.0172g
乾物よりの溶出量	0.0459	0.0262	0.0197

試料は乾物100分中0.1515分のHCHOを含有するが、今浸水により0.0459分のHCHOが消失したことを知り得た。即ち第76表の如き結果となる。

第 76 表 浸水による HCHO の消失量

	乾物 100 分中 HCHO	浸水前の試料中 HCHO を 100 として
浸水前試料	0.1515	100
浸水後試料	0.1056	69.7

(3) 浸水した試料は蒸煮により HCHO を消失する

上記の操作を経たる浸水後の試料を5時間蒸煮したる後乾燥して粉碎し全HCHO量を測定した。その結果を第77表に記す。

第 77 表 蒸煮による HCHO の消失量

	水分 %	100分中HCHO	乾物 100 分中 HCHO	蒸煮前の値を 100 として
蒸煮前試料	—	—	0.1056	100
蒸煮後試料	13.19	0.0167	0.0192	18.2

即ち蒸煮によつて蒸煮前のHCHOの80%以上が消失するのである。

かくの如くして最初の原試料と、製麴豫備操作即ち麴菌を繁殖せしむる前までの處理を終りたる蒸煮試料とを比較すれば第78表の如くである。

第 78 表 原試料及び蒸煮試料中の HCHO 含量比較

	乾物 100 分中の HCHO	原試料の値を 100 として
原試料	0.1515	100
蒸煮試料	0.0192	12.7

即ち蒸煮試料中の全 HCHO は原試料中の分量の 8 分の 1 位まで消失したことが判る。これを要するに蘇鐵麴製造の際に於ける HCHO の消失作用は主として麴菌繁殖前の所謂製麴の豫備操作に因て起るものである。

(4) 蘇鐵種子及び蒸煮種子の毒力試験

種子の毒力試験には十姉妹を用ひた。其結果は次の通りである。

(1) 新鮮蘇鐵種子を脱殻し、乳鉢にて摺り潰し水蒸氣浴内にて乾燥したる後 2 mm 大の細末とし、これを 2 匹の十姉妹に給與した。然るに何れも 1 晝夜内外にして斃死したのである。尙 1 回同様の試験を行つたが矢張り 27 時間にして斃死した。對照として別に粟を以て飼育した動物には異状を認めなかつた。

以上の如く短時間に斃死する原因は勿論榮養缺陷に非ずして、毒物の爲めである。

(2) 次に蒸煮種子 (第 77 及 78 表参照) を乾燥したる後細末となし、前同様の動物試験を行つたが 2 匹の試験動物は何れも 5 晝夜間は異状を認めなかつた。

即ち蘇鐵種子を乾燥後、16 時間浸水し、5 時間蒸煮して得た蘇鐵麴の原料は最早や十姉妹に對しては少しも中毒症状を起さないことが知られる。

(5) 蘇鐵種子を醤油麴の原料に供する場合の HCHO の消失

蘇鐵種子はこれを細割し、日乾後、普通醤油麴の小麥に於けるが如く炒熬したるに小麥に類似したる焦香を放ち同時に其含有する HCHO を揮發消失することを知つた。即ち其結果は第 79 表に示すが如くである。

第 79 表 炒熬による HCHO の消失量

	水分	試料 100 分中の全 HCHO	乾物 100 分中の全 HCHO	原料中の HCHO を 100 として
細割、日乾後の種子	12.89	0.1320	0.1515	100
炒熬後の種子	1.94	0.0167	0.0170	11.2

第 3 節 成績摘要

(1) 蘇鐵種子は味噌或は醤油の原料として米或は小麥の代用となすことが出来る。

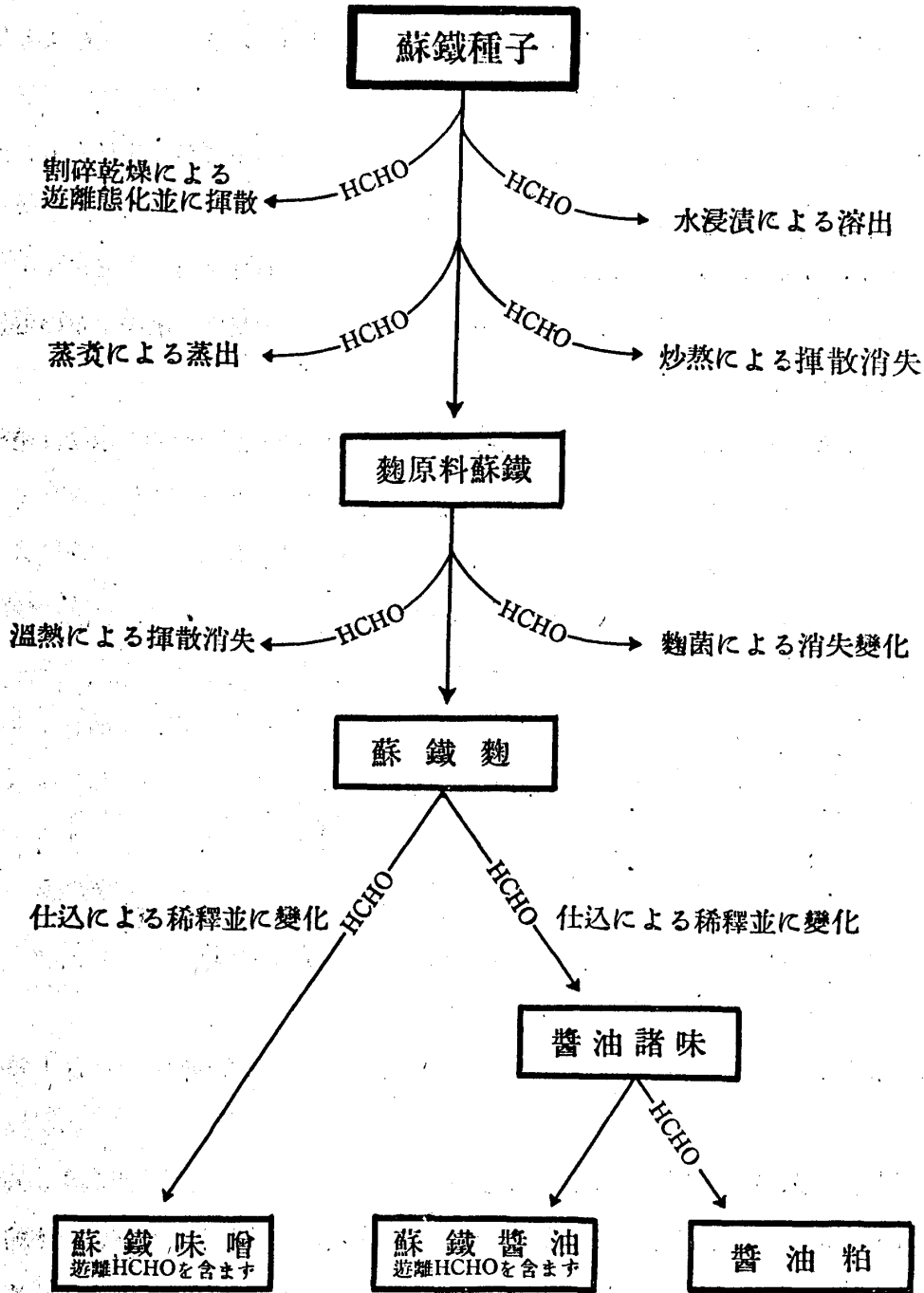
蘇鐵の産地たる鹿兒島縣大島及び沖繩縣は米、小麥を年々多量に移入して居る。故に蘇鐵を以てこれを代用する企ては、特に農家の自給自足と云ふ見地からも必要なことであつて重要な一利用法と云ふことが出来る。

(2) 蘇鐵製の味噌及醤油は、有毒成分たるフォルムアルデヒドを含むこと痕跡に過ぎず、衛

生上何等の顧慮を要しない。

ホルムアルデヒドの毒性は同時に存する蛋白質の多少によつて異なるものであるが清酒の如き蛋白に乏しい品では20萬分の1以上の時に衛生上不安であると云はれて居る。味噌、醤油は蛋白の含量多量にして然かも其性質上攝取量は少ないのである。而してホルムアルデヒドの含量は味

第 16 圖 蘇鐵味噌、醤油製造中 HCHO の消失



噌に於ては 200 萬分の 1 内外、醤油に於ては 100 萬分の 2 以下に過ぎない。

(3) 麴菌は幾分ホルムアルデヒドを消失する作用を有するが、實際製麴の際に於ける麴菌

によるフォルムアルデヒドの消失量は僅少に過ぎない。

(4) 蘇鐵は細割、乾燥、挽割、浸水、蒸煮の一般製麴の豫備操作を行ふことにより、充分除毒の目的を達することが出来る。即ち蘇鐵を味噌、醤油の原料となす場合には殊更に除毒方法を講ずる必要はない。

新鮮なる蘇鐵種子は乾物として0.3-0.4%内外のHCHOを含有するがこのものを前記の如く製麴豫備操作を行へば、乾物として0.02%以下となる。消失の原因は、エルムシンによる配糖體の分解、乾燥の際の發散、水による浸出、蒸氣による蒸出等である。

(5) 新鮮蘇鐵種子を以て十姉妹を飼育すれば1晝夜内外にして中毒斃死すれども、前項の如き處理を終へたる試料を以て飼育すれば中毒を起すことはない。

(6) 蘇鐵は細割、乾燥、挽割、炒熬の一般醤油麴製造の豫備操作を行ふことにより、味噌麴製造の場合に於ける豫備處理品と略同程度或はより以上のHCHOを自然に消失するので殊更に除毒操作を施す必要はない。

(7) 蘇鐵味噌及び醤油用麴の製造豫備操作中に於けるHCHO消失状態を示せば第80表の如くである。

第80表 製麴豫備操作中 HCHO の消失状態

處理後の試料	乾物100分中HCHO	原試料の値を100として
原試料(無處理)	0.1515	100
水浸漬(米粒大にした試料を16時間浸漬、更水せず)	0.1056	69.7
蒸煮(同上試料を5時間蒸煮)	0.0192	12.7
炒熬(蒸煮の代りに炒熬)	0.0170	11.2

第11章 全成績の總括

第2章以下第10章に亘つて記述した全研究成績を總括して其の梗概を摘記すれば大要次の如くである。

I. 蘇鐵種子の成熟に伴ふ一般成分の變化

凡て種子は其の成熟期間中、外界の事情によつて水分含量に増減を來したり、或は縮合作用を起したり、或は又分解作用を行つたりして貯藏物質の上に變化を及ぼし乍ら生理作用を營むものである。夫故に外圍の状況殊に溫度、雨量等の氣象要素によつて著しい影響を蒙る。されば種子の成熟に伴ふ成分變化の状態は母植物の生育地によつて異なるのは勿論、同一植物に結實した種子に於ても

年によつて多少相違すべきものである。

今鹿兒島高等農林學校々庭産の蘇鐵に就て行つた實驗結果を列記すれば次の如くである。

- (1) 蘇鐵種子の重量は其の成熟中或時期までは増加するが以後減少する。而して種子を胚乳部と種皮部との部分別として測定しても何れも同様の傾向を示す。
- (2) 胚乳の水分は漸次減少したる後少しく増加する。然るに種皮中の水分は漸次減少する一方である。
- (3) 胚乳の灰分、純蛋白、澱粉、糊精及び可溶無窒素物は水分量と正反對に次第に増加し一定時期に最大となり、後再び減少するのであつて是等の諸成分は乾物量と平行する傾向を示す。
- (4) 糖類は成熟中漸次増加する傾向を示すが、之と全く反對に非蛋白窒素化合物及び粗纖維は明かに次第に減少する。
- (5) 脂肪の含量は次第に減少した後再び増加する傾向を示すに反し、粗蛋白は一時増加したる後減少する。
- (6) 著しく未熟の種子に就て其の乾物中の成分を觀るに、非蛋白窒素、還元糖及び灰分の含量は極めて多量であるが、澱粉量は僅少である。蓋しこれは蛋白及び澱粉合成の初期にある種子として當然のことである。
- (7) 蘇鐵は元來本邦固有の澱粉料工藝作物と稱すべき植物であつて、其の種子及び莖中には澱粉を含むことが極めて多い。而して澱粉原料としての蘇鐵種子收穫の適期は、鹿兒島市に於ては10月下旬に初まり11月中と云ふことが出来る。

この結果からすれば奄美大島及び沖繩地方に於ては、少くとも上記の時期より相當早期に收穫するのが合理的と考へられる。

II. 蘇鐵莖幹の成分特に莖幹の部分別及び雌雄別による成分の差異

鹿兒島縣大島本島産及び大隅半島佐多産の試料を用ひて行つた實驗結果は次の如く要約することが出来る。

- (1) 蘇鐵莖幹中澱粉を利用し得る部分は、維管束を距て、内側の髓部と外側の皮層部であるが、髓部は常に皮層部に比べて水分に富む。
- (2) 澱粉の含量は髓部に多くして皮層部に少ない。但し雄莖はこれと反對の傾向を示す。
- (3) 還元糖は髓部よりも皮層部に多いが、非還元糖は之と反對の傾向を示す。
- (4) 粗脂肪及び粗纖維は皮層部に多く髓部に少ない。蛋白質も同様の傾向を示す。
- (5) 雌雄別による澱粉含量を比較するに、結實後1ヶ年以上を經過した雌莖に於ては雄莖と大差はない。然し當年結實した雌莖の澱粉含量は髓部も皮層部も共に著しく少ない。即ち雌莖は結實

の爲に甚しく澱粉を消耗するが、その減耗は1ヶ年以上を經過しなければ回復出来ないことを示すものである。

(6) 糊精の含量をみるに1ヶ年前結實の雌莖は、新に當年結實した雌莖又は雄莖より著しく多い。而して還元糖は1ヶ年前結實の雌莖及び雄莖に比べて當年結實した雌莖に甚だしく多く、又非還元糖も同様の傾向を示す。このことは結實の爲めに雌莖の消耗したる澱粉を回復すべき合成途上の當然の現象として説明することが出来る。

(7) 全窒素、蛋白窒素及び灰分は雌莖に多くして雄莖に少ない。

(8) 皮層部の Peroxidase 酵素力は、髓部のそれに比べて2倍内外大である。又 Peroxidase 酵素力は髓部、皮層部共に1ヶ年前結實の雌莖は雄莖と略等しいが、當年結實の雌莖は雄莖の酵素力より遙かに小である。即ち樹勢の強弱と該酵素力との間には密接な関係がある様に思はれる。

III. 蘇鐵のフォルムアルデヒド含有成分の酵素化學的研究

吉村博士は蘇鐵の種子中にフォルムアルデヒドの存在することを發見し、その有毒作用は該化合物に歸因すべきことを提唱された。然し氏はフォルムアルデヒドの蘇鐵中に於ける形態に就ては何等究明されなかつた。

(1) 著者は先づ吉村博士の研究結果を確證する必要を認めたので、同博士のフォルムアルデヒド證明法とは全く異つた而してより新しい定性法並に捕獲法を採用して實驗した。その結果蘇鐵の種子及び莖中には疑なく其の存在を確認することが出来た。

(2) 蘇鐵の種子及び莖中に存するフォルムアルデヒドは酵素的分解の所産なることを證明した。

(3) 蘇鐵種子からエムルシンを調製し、それに就て蘇鐵粉末を被分解物として實驗した結果、蘇鐵中のフォルムアルデヒド含有成分は蘇鐵エムルシンによつて分解を蒙る一種の新しい β -配糖體なるべきことを推知し得た。

(4) 蘇鐵種子の粉末を基質として之に蘇鐵エムルシンを作用せしめ、其の際發生するフォルムアルデヒドを定量して酵素力を檢定した結果、蘇鐵エムルシンの最適 PH は 5.3 にして又其の最適 PH 附近に於ける最適温度は 42—45°C なることを知つた。

IV. 蘇鐵エムルシンの性質

酵素作用に及ぼす水素イオン濃度、温度及び時間の影響は三者間に相關現象が認められ其一を變ずれば自ら他の條件に多少の變化を來すものである。即ち同一酵素の作用も其の最適水素イオン濃度、最適温度等は物理化學に於ける物理恒數の様に一定不變のものではない。夫故に酵素力を比較する場合には、同一條件に於てなさねばならない。今これ等の點を考慮して蘇鐵エムルシンとメル

ク製エムルシンの作用力に就て比較研究した結果を擧ぐれば次項(1)の如くである。

(1) 蘇鐵エムルシンとメルク製エムルシンの性質を比較するに、サリシンを基質として90分間37°Cに於て作用せしめた場合の最適水素イオン濃度は全く一致し pH 4.8—5.1 を示す。而して最適 pH 附近に於て90分間作用せしめた場合の最適温度は、蘇鐵エムルシンは 55°C、メルク製エムルシンは 50°C である。

然るに兩酵素は反應の速度恒數に於て著しく其の趣を異にする。即ちメルク製エムルシンの速度恒數 $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ はよく一定値を與へ、酵素作用は一分子反應式に適合することを示すが、蘇鐵エムルシンに於ては該速度恒數の値は時間の経過と共に漸次増加し、一分子反應式に従はない。

(2) 蘇鐵エムルシンによるサリシン分解の反應速度は酵素量に比例し、酵素量と反應時間との相乗積は一定である。

(3) 蘇鐵種子はエムルシン材料として特に本邦に於て好適したものである。

(4) 蘇鐵エムルシンの沈澱劑としてアセトンは酒精に優れたものである。

V. 蘇鐵花粉の成分特に其特殊成分の檢索

(1) 元來プロタミンは動物界に特有な蛋白と見做されて居るが、生物化學者の間には花粉は或はこれを含むのではなからうかとの疑があつた。而して著者は同様な意義に於てスペルミンの存否に就ても疑問をもつて居た。然るに實驗の結果蘇鐵花粉中には是等の特殊成分を含有しないことを知り得た。

(2) 蘇鐵花粉の有機鹽基としてはアデニン、アルギニン及びピコリンを分離證明し、更に一種の未知鹽基 C_9H_7NO を分離した。

(3) 花粉のエーテル浸出物から不鹼化物としてフィトステロールを分離決定した。

(4) 花粉中にはフォルムアルデヒド含有化合物は存在しない。

(5) 花粉の一般分析の結果特に注目される點は酒精浸出物及び粗纖維の多いこと、澱粉を全く含まないこと等である。

VI. 蘇鐵外種皮の成分特に其色素に就て

(1) 試料のアセトン抽出物に就て色素の檢索を行つた結果、加水分解産物としてカロチノイドに屬するキサントフィルの一種 $C_{40}H_{56}O_4$ なる物質を結晶狀に分離し得た。

(2) 上記の加水分解液から多量のパルミチン酸を分離した。キサントフィルはパルミチン酸とエステルを作り所謂色蠟の形態をなすものと思はれる。然し乍らこのパルミチン酸は單に色蠟の構成分子としてのみ存在するものと見做せば其の含量が餘りに過量である。故にその大部分は寧ろ他の形態をなすものであらう。

VII. 蘇鐵澱粉の性質

蘇鐵澱粉の性質を他の澱粉と比較研究した結果を摘記すれば次の如くである。

(1) 蘇鐵の澱粉粒は直徑約5—10 μ 程度で、一般の澱粉に比ぶれば極めて小さい部類に屬する。而して蘇鐵の種子澱粉は莖澱粉より幾分小さい。

(2) 蘇鐵種子澱粉の灰分含量は乾物中0.040%、莖澱粉は0.065%であつて極めて少ない。

(3) 蘇鐵澱粉の糖化速度は潤葉植物の澱粉に類似し、禾本科植物の澱粉に比ぶれば速かである。而して蘇鐵の莖澱粉は種子澱粉より糖化速度が一層速かである。

(4) 蘇鐵澱粉の粘度は潤葉植物の澱粉に類し、禾本科植物の澱粉より大きい。而して蘇鐵の莖澱粉は種子澱粉より更にその粘度が大である。以上の實驗によれば糖化し易い澱粉は概して粘度が大きいのである。

(5) 蘇鐵種子澱粉のアミロペクチンは約70%であつて稍々多量であるが、莖澱粉は52%で極めて少量である。即ちアミロースは種子澱粉に於て著しく少い。

(6) 蘇鐵澱粉の金數は大體潤葉植物の澱粉に類似し、禾本科植物の澱粉より著しく大である。而して莖澱粉は種子澱粉に比べて金數大きく、乳濁質としての保護作用が弱い。

要するに蘇鐵の種子及び莖澱粉の性質は概して潤葉植物の澱粉即ち塊莖澱粉の性質に近似したものであつて、禾本科植物の澱粉即ち穀實澱粉の性質と相當異つたものである。而して蘇鐵の種子澱粉は莖澱粉に比して凡ての測定値に於て劣るものである。即ち澱粉粒幾分小さく、灰分含量稍々少く、糖化速度稍々劣り、比粘度小にして、アミロース含量著しく劣り、金數亦甚だ小である。

VIII. 蘇鐵種子の毒素除去法及び除毒蘇鐵の營養價值

蘇鐵は古來鹿兒島縣大島諸島及び沖繩縣下一帯に於ては食糧として利用されるが、一種の有毒成分を含む爲めに之を除去しなければ直接食用に供することは出来ない。從來上記の地方に於て行はれて居る除毒方法は甚だ不完全なものであるが、著者は極めて簡単に且つ合理的に毒素を脱除する方法を研究して稍々満足すべき結果を得た。

(1) 蘇鐵種子蛋白は他の一般種子同様に大部分グロビユリンより成る。而して生鮮蘇鐵種子に於ては水溶性窒素は全窒素の54%に達するが、風乾種子に於ては全窒素の6%を占むるに過ぎない。又生鮮種子に於ては10% NaCl 可溶性窒素は全窒素の92%に及ぶが、風乾種子に於ては全窒素の17%に過ぎない。

かくの如く生鮮態と風乾態とは著しく窒素の溶解度を異にするが故に、蘇鐵種子は一旦風乾状態に乾燥した後水処理を行へば蛋白の損失は極めて少量に過ぎないことが判る。この事實は水処理による毒素除去上極めて都合の良いことである。

(2) 無損傷の蘇鐵種子は、生鮮物に對し0.164—0.220%（乾物に對し0.336—0.433%）の化合態フォルムアルデヒドを含む。

(3) 蘇鐵種子を細割、日乾々燥、粉碎したものは0.250—0.327%（乾物に對し0.294—0.384%）の全フォルムアルデヒドを含むが、其の96%以上は遊離態フォルムアルデヒドである。即ち原料中の化合態フォルムアルデヒドは上記の處理によつて大部分遊離態に變化する。これ其の間にエムルシンの分解作用を蒙る結果である。

(4) 前項の如く處理した蘇鐵種子の粉末を水に浸漬すること16時間の後水洗すれば、固形物の損失量約10%に達するが同時に所含フォルムアルデヒドの90%以上を除去することが出来る。然かも窒素の損失は極めて微量に止まる。

(5) 以上の處理法によつてフォルムアルデヒドは容易にその大部分を除去し得ることを實驗したので、除毒蘇鐵（食用蘇鐵）の實際的製法を次の如く定めた。

先づ蘇鐵種子の風乾粉末に水を加へて1晝夜以上浸漬し、其の間攪拌傾瀉を2回以上行ひ、濾過して5回洗滌後、日乾々燥を行ふ。かくして得たものは其儘又は單に煮た丈で飯又は粥の状態に於て連續して動物に給與すれば未だ毒性を示す。然し乍らこれを一度煮沸浸出して毒成分を除去すれば最早や毒性をもたない。即ち水處理後更に煮沸又は蒸煮し毒物を浸出除去して食用蘇鐵を製するのである。然る時は是等の處理によつて湯又は蒸氣中にフォルムアルデヒドを逸散するが故に比較的長期間連續して食用に供することが出来る。

要するに蘇鐵粉末は水處理後、蘇鐵團子として食用に供するか、或は蒸饂して加工用に供すれば差支へないのであつて、之は至極簡単な合理的方法である。然かも此食用蘇鐵の風乾物は澱粉約70%、蛋白12%内外を含み食用又は加工用として有効なものである。

(6) 除毒操作を施さない蘇鐵種子の風乾細末を、十姉妹に給與すれば例外なしに1晝夜内外にして斃死する。即ち蘇鐵種子の毒素は相當強烈なものと云へる。

(7) 細割、乾燥、粉碎後水處理を施した蘇鐵種子を用ひて1ヶ月間連續して白鼠を飼育した結果によれば、試料は未だ幾分毒性を示す。即ち試験動物は全期間を通じて活氣に乏しく、體重の増加も僅少に過ぎない。

(8) 前項の水處理後、煮沸又は蒸煮した蘇鐵即ち所謂食用蘇鐵を以て50日間白鼠を飼育試験した結果によれば、試料は最早や毒性を有せず有効な基本食たり得るのである。

IX. 味噌及醬油原料としての蘇鐵種子の利用價値

奄美大島、沖繩地方に於ては年々多額の米及び小麥を移入して居るが、蘇鐵を以て是等の穀物の節約を圖ることは凶年に於ては勿論、平年に於ても意義深いことと云はねばならない。著者は所謂

食用蘇鐵を製して之を利用する以外に、蘇鐵は味噌及び醤油の原料として有効に利用することが出来ることを實驗した。

(1) 蘇鐵種子は味噌或は醤油の原料として米或は小麥の代用となすことが出来る。而して蘇鐵製味噌、醤油は有毒成分たるフォルムアルデヒドを含むこと痕跡に過ぎず、衛生上何等の顧慮を要しない。

(2) 蘇鐵を味噌、醤油の原料となす場合には殊更に除毒方法を施す必要はない。即ち普通の味噌麴又は醤油麴を製する場合の原料處理法と同様に取扱ふだけで充分除毒の目的を達する。

(3) 麴菌は幾分フォルムアルデヒドを消失する作用を有し、又溫熱は之を揮發せしむるものであるが、實際製麴の際に於けるフォルムアルデヒドの消失量は僅少に過ぎない。

(4) 蘇鐵は細割、乾燥、挽割、浸水、蒸煮等の一般味噌麴製造の豫備操作を行ふことにより、充分除毒の目的を達することが出来る。新鮮なる蘇鐵種子は乾物として0.3—0.4%内外のフォルムアルデヒドを含有するが、之を前記の如く製麴の豫備操作を行へば、乾物として0.02%以下に減ずる。この消失の原因はエムルシンによる配糖體の分解、乾燥による揮散、水による浸出、蒸氣による逸散等である。

(5) 新鮮蘇鐵種子を以て十姉妹を飼育すれば1晝夜内外にして中毒斃死すれども、前項の處理を施した試料を以て飼育すれば中毒を起すことはない。

(6) 蘇鐵は細割、乾燥、挽割、炒熬の一般醤油麴製造の豫備操作を行ふことにより、味噌麴製造の場合に於ける豫備處理と略同程度或はより以上のフォルムアルデヒドを自然に消失するが故に、殊更に除毒操作を施す必要はない。

附 記

本研究の概要は去る昭和10年11月鹿兒島、宮崎兩縣下に於ける特別大演習御統監後、同17日長く、天皇陛下鹿兒島高等農林學校に行幸あらせられし御勅 天覽の光榮に浴したるものにして、誠に恐懼感激に堪へず。

本研究に當り元鹿兒島高等農林學校長吉村清尙博士は多大の便宜と忠言とを與へられた。又九州帝國大學教授奥田讓博士は絶えず本研究を鞭撻せられ更に本文の御校閲を快諾せられた。茲に兩先生に衷心感謝の意を表す。本研究の實驗材料蒐集に就て多年御努力下された鹿兒島縣大島支廳並に沖繩縣の関係各位に深く感謝し、又實驗上熱心に助力された山田有朝、中島久雄、宮吉秀雄、下迫嘉助の諸氏に謝意を表す。

尙本研究の費用には文部省自然科學研究獎勵費の援助と、日本學術振興會の補助を仰いだ。茲に

當局の方々に深甚の謝意を表する次第である。

(昭和12年12月 於鹿兒島高等農林學校農藝化學教室)

文 獻

- (1) Engler u. Gilg: Syllabus der Pflanzenfamilien (1924) 115.
- (2) Kewensis.
- (3) W. Miller: A Dictionary of English Names of Plants (1884).
- (4) J. van Dongen: Chem. Centralbl. I (1903) 1313.
- (5) 陳侃: 陳侃使錄 全、嘉靖13年(天文3年、西曆1534年)。
- (6) 徐葆光: 中山傳信錄、康熙60年(享保6年、西曆1721年)。
- (7) 周煌泰: 琉球國志略、卷之十四、乾隆22年(寶曆7年、西曆1757年)。
- (8) 中山吳子善: 質問本草、天保8年(西曆1837年)。
- (9) 農務帳(雍正12年、享保19年、西曆1734年)。
- (10) 代官紀。
- (11) 南島雜話(二)。
- (12) 古文書拔記(乾隆14年、西曆1749年)。
- (13) F. L. Hawks: United States Japan Expedition by Com. M. C. Perry. Vol. II (1856) 32.
- (14) 首里王府: 球陽卷十二、雍正3年、(享保10年、西曆1725年)。
- (15) 八重山農務帳拔記(乾隆33年、西曆1768年)。
- (16) 本島農務帳(前出)
- (17) 首里王府、高所: 蘇鐵製法(雍正12年2月25日附、享保19年)。
- (18) 現行沖繩縣令規全集(明治13年6月9日)。
- (19) 吉村清尙: 鹿兒島高等農林學校學術報告、第3, 4, 5, 6及7號。
- (20) 後藤: 農學會報、第265號。
- (21) (22) 田所: 農學會報、295及び307號。
- (23) 田所及安倍: 日本農藝化學會誌、6卷、80號。
- (24) 近藤: 日本農藝化學會誌、5卷、62號。
- (25) 小島: 日本農藝化學會誌 9卷、104號。
- (26) 南島雜話(一)。
- (27) 吉村清尙: 前出。
- (28) 田所及安倍: 日本農藝化學會誌、6(昭和5年) 12.
- (29) 田所及伊藤: 同上 6(") 800.
- (30) 池野成一郎: 植物系統學(大正11年) 505頁。
- (31) 佐々木林治郎: 實驗化學講座、食品化學實驗法 1(昭和8年) 56頁。
- (32) 吉村清尙: 前出。
- (33) A. v. Baeyer: Ber., 3 (1870) 68.

- (34) G. Klein: *Naturwiss.* 13 (1925) 21.
- (35) G. Klein u. O. Werner: *Biochem. Z.* 168 (1926) 361.
- (36) Posternack: *Annal. agronom.*, (1900) 362.
- (37) Neuberg u. Brahm: *Biochem. Z.*, 5 (1907) 443.
- (38) R. Fosse: *Compt. rend.*, 182 (1926) 1649. *Chem. Abst.*, 20 (1926).
- (39) Pasqualis: *Chem. Zentralb.*, II (1897) 1012.
- (40) Trillat: *Compt. rend.*, 138 (1904) 1613.
- (41) Trillat: *Ibd.*, 142 (1906) 454.
- (42) Ramsey: *J. Proc.*, 41 (1907) 172.
- (43) Yoder and Taggart: *J. Ind. Eng. Chem.*, 2 (1910) 260.
- (44) 石尾及遠藤: 內務省衛生試驗所彙報, 22 (大正12年) 89.
- (45) G. Klein: *Biochem. Z.*, 169 (1926) 132.
- (46) 三堀及小菅: 日本衛生化學會誌, 6 (昭和9年) 219.
- (47) 石尾及和田: 內務省衛生試驗所彙報, 41 (昭和8年) 160.
- (48) C. Neuberg u. E. Reinfurth: *Biochem. Z.*, 92 (1918) 234.
- (49) M. V. Ionescu & C. Bodea: *Bull. Soc. Chim.*, IV. 47 (1930) 1408. *Chem. Abst.*
- (50) Yoder and Taggart: 前出。
- (51) 田所哲太郎: 酵素化學各論 (大正15年) 126.
- (52) E. Vulquin: *Soc. Biol.*, 70 (1911) 270, 763.
- (53) R. Willstätter u. W. Csányi: *Z. physiol. Chem.*, 117 (1921) 172.
- (54) Compton: *Proc. Roy. Soc. (London). B.* 88 (1915) 408.
- (55) S. J. M. Auld: *J. Chem. Soc.*, 93 (1908) 1251.
- (56) C. S. Hudson u. H. S. Paine: *J. Amer. Chem. Soc.*, 31 (1909) 1242.
- (57) B. Helferich: *Z. physiol. Chem.*, 117 (1921) 159.
- (58) R. Willstätter u. W. Csányi, 前出。
- (59) S. J. M. Auld: 前出。
- (60) R. Willstätter u. W. Csányi: 前出。
- (61) G. Bertrand & A. Compton: *Ann. inst. Pasteur.*, 39 (1925) 355; *Chem. Abst.*, 19 (1925) 2962.
- (62) R. Willstätter u. W. Csányi: 前出。
- (63) B. Helferich: 前出。
- (64) B. Helferich u. H. Bredereck: *Z. physiol. Chem.*, 189 (1930) 273.
- (65) 石館守三: 藥學雜誌, 50 (昭和5) 19 (66) 同上。
- (67) F. W. Heyl: *J. Amer. Chem. Soc.*, 41 (1919) 670.
- (68) " *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 12 (1923) 669.
- (69) R. J. Anderson and W. L. Kulp: *J. Biol. Chem.*, 50 (1922) 433.
- (70) A. Kiesel: *Z. physiol. Chem.*, 120 (1922) 85.

- (71) S. Miyake: J. Biochem., 3 (1924) 169.
- (72) C. G. Vinson: J. Agr. Research, 35 (1927) 261.
- (73) A. Kiesel and B. Rubin: Z. physiol. Chem., 182 (1929) 241.
- (74) O. Kammann: Biochem. Z., 46 (1913) 151.
- (75) C. E. Benjamins: Z. Immunitäts, 72 (1931) 189; Chem. Abst., 26 (1932) 4840.
- (76) F. Wrede u. E. Strack: Z. physiol. Chem., 153 (1926) 291.
- (77) Kuhn, Winterstein und Kaufmann: Ber., 63 (1930) 1489.
- (78) Zechmeister und Cholnoky: Z. physiol. Chem., 180 (1930) 159.
- (79) Kuhn, Winterstein und Lederer: Ibd. 197 (1931) 141.
- (80) Kuhn und Lederer: Ibd. 213 (1932) 188.
- (81) Kuhn und Grundmann: Ber., 66 (1933) 1746.
- (82) Kuhn und Grundmann: Ibd., 67B (1934) 339.
- (83) (79) 及び (80) 参照。
- (84) Kuhn und Winterstein: Ber., 64 (1931) 326.
- (85) Kuhn und Grundmann: Ibd., 67B (1934) 596.
- (86) Kuhn und Brockmann: Z. physiol. Chem., 213 (1932) 192.
- (87) Kuhn und Lederer: Z. physiol. Chem., 200 (1931) 109.
- (88) Kuhn und Lederer: Ibd. 213 (1932) 188.
- (89) 澤村及黒澤: 農學會報, 195 (大正7) 1149.
- (90) 中村及脇阪: 醸造學雜誌, 15 (1937) 817.
- (91) 二宮其他: 日農化誌, 12 (昭和11) 531.
- (92) E. Abderhalden: Biochem. Handlex. Berlin (1911) II. 131.
- (93) Reichert: Differentiation and Specificity of Starches Part I. 192.
- (94) 澤村及黒澤: 前出。
- (95) 田所: 米の生化學的研究叢書, 第1卷。
- (96) W. Harrison: Jour. Soc. Chem. Ind., 30 (1911) 534.
- (97) H. J. Brown and J. Heron: Jour. Chem. Soc., 35 (1879) 614.
- (98) M. Samec und H. Haerdtl: Koll. Bei., 12 (1920) 281.
- (99) 田所: 前出。
- (100) J. Ind. Eng. Chem., 18 (1926) 713.
- (101) 西村: 日農化誌, 8 (昭和7) 400.
- (101) C. Tanret: C. r., 158 (1914) 1353.
- (102) M. Samec u. H. Haerdtl: 前出。
- (103) A. R. Ling and D. R. Nanji: J. Chem. Soc., 127 (1925) 632.
- (104) 西村: 前出。
- (105) 行友: 日化誌, 52 (昭和6) 878.

- (106) 中村及脇阪：醸造學雜誌、15 (1937) 905.
 (107) A Comprehensive Survey of Starch Chemistry, 33.
 (108) V. Pöschl: The Chemistry of Colloids., 1910.
 (109) 南島雜話。
 (110) 首里王府、高所：蘇鐵製法 (雍正12)。
 (111) Van Dongen: Chem. Centralbl. I (1903) 1313.
 (112) 吉村清尙：鹿兒島高等農林學校學術報告、5 (大正11年) 25。
 (113) 吉村及辻本：鹿兒島高等農林學校學術報告、第7 (昭和3年) 113頁。
 (114) 伊東幹愛：衛生試驗所彙報、第45號 (昭和10年) 117頁。
 (115) Lewin: Gifte u. Vergift. 1929.
 (116) Wiley: U. S. Dep. Agr. Bur. Chem. Bull. 84. V. 1908.
 (117) 田宮: Acta Phytochem., 6 (1932) 1.
 (118) 臺灣醸造研究會：醸造便覽 (1930)。
 (119) 藪田：日農化誌、6 (1930) 516.
 (120) Kaserer: Cent. Bakt. II. 16 (1906) 681.
 (121) Neuberg u. Welde: Biochem. Z., 62 (1914) 477.

圖 版

- 第 1 圖 鹿兒島縣大島郡和泊村の蘇鐵 耕地の周圍に蘇鐵を栽植して其の利用を圖る
 第 2 圖 沖繩縣國頭郡本部村の蘇鐵 表土なき黑色石灰岩上に長く生育する狀を示す
 第 3 圖 蘇鐵種子の成熟に伴ふ重量の變化
 第 4 圖 蘇鐵種子の二型
 第 5 圖 蘇鐵莖幹の斷面圖
 (A) 髓 (内部澱粉層)
 (B) 維管束 (木質部及靱皮部)
 (C) 皮層 (外部澱粉層)
 (D) 鱗片部 (葉痕部)
 第 6 圖 蘇鐵中のフォルムアルデヒドより誘導したるドメドン
 (上) 種子より得たるフォルムアルドメドン
 (下) 莖より得たるフォルムアルドメドン
 第 7 圖 酵素作用に及ぼす水素イオン濃度の影響
 第 8 圖 酵素作用に及ぼす温度の影響
 第 9 圖 酵素作用の時間的經過
 第 10 圖 蘇鐵花粉の未知鹽基 (ピクリン酸鹽) $C_3H_7NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3 OH$ (m. p. 206—207°C)
 第 11 圖 蘇鐵種皮の色素 ($C_{40}H_{56}O_4$)
 第 12 圖 色素の吸收スペクトル (492.0, 460.2, 435.2 $m\mu$)

第13圖 蘇鐵澱粉粒(X800)

(上) 種子澱粉

(下) 莖澱粉

第14圖 食用蘇鐵の動物試驗

第15圖 食用蘇鐵飼育の白鼠

(上) 第1區♂₁ 煮沸蘇鐵食70日(180g)

(中) 第2區♂₄ 蒸煮蘇鐵食、蛋白添加41日(151g)

(下) 第3區♂₆ 蒸煮蘇鐵食41日(80g)

第16圖 蘇鐵味噌、醬油製造工程中HCHOの消失狀態



1



2



3



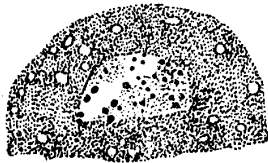
4



6



5



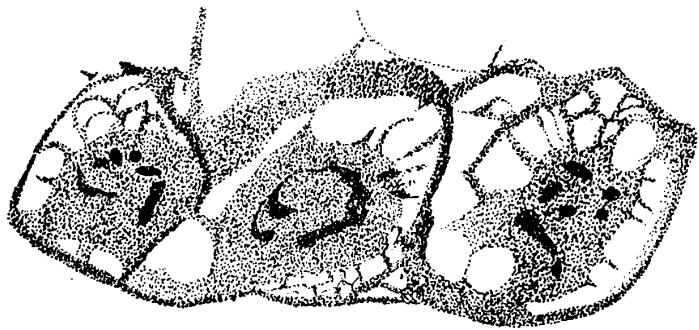
7



8



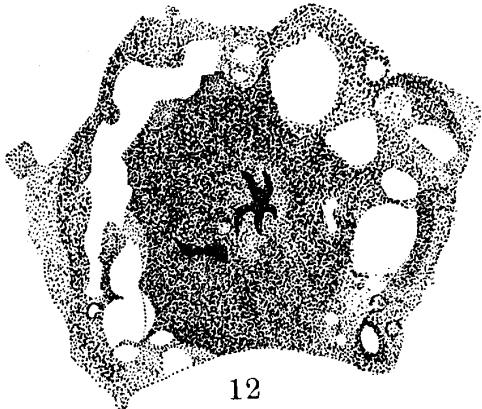
9



10



11



12