ノ ー ト

いたちささげの種子油成分

遠 藤 節 子

東京学芸大学化学教室（東京都小金井市貫井北町）

On the Seed-oil of Itachisasage (*Lathyrus Davidii* Hance)

Setsuko ENDŌ

Tokyo Gakugei University (Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo)

The properties of the seed-oil of Itachisasage and its components concerned with fatty acids and unsaponifiable matters were studied. The oil was obtained by extracting the dried seeds with ether, then treating with *n*-hexane. The yield of the *n*-hexane-soluble oil was 7.5% to the dried seeds and the properties were as follows; n_D^{25} 1.4764, I.V. 130.0, S.V. 187.0 and unsaponifiable matters 0.5%. The mixed fatty acids were obtained with 93.0% yield, and which were esterified to methyl esters with methanol and *p*-toluenesulfonic acid. The esters were treated with mercuric acetate, then separated to saturated parts and unsaturated parts (mercuric acetate adducts) through silica gel column developing with benzene. The fatty acids in each parts analysed by means of gaschromatography were as follows; $C_{14}F_0$ 0.1%, $C_{16}F_0$ 6.5%, $C_{18}F_0$ 2.4%, $C_{20}F_0$ 1.5%, $C_{16}F_x$ 0.2%, $C_{18}F_1$ 10.8%, $C_{18}F_2$ 74.9%, $C_{18}F_3$ 3.0% and $C_{20}F_x$ 0.6%.

The sterol-percentage in the unsaponifiable matters was 31.3%, and the main sterol in them seemed to be β -sitosterol.

1 緒 言

いたちささげ (*Lathyrus Davidii* Hance) は、被子植物・双子葉綱・まめ科に属する多年生の草木で、山野の日あたりの良い斜面に自生する。この名は、花色が黄色からカッ色になるところより、イタチの毛の色になぞらえてつけられたものである。著者は、その種子油の脂肪酸組成と不ケン化物中のおもなステリンについて検索したので報告する。まめ科植物は種類も多く、古くから実用油の大豆油を初め多種にわたり研究がなされているが、いたちささげの種子油については既報が見当たらない。

2 実験および結果

2.1 試料および脂質

試料は、1965 年 11 月 3 日、山梨県扇山山頂付近の南側の斜面に自生していたものを採取した。長さ 6~8 cm のさやの中に、小豆よりやや小形の種子が 5~8 個入っている。これをさやのまま、60°C の電熱乾燥器中で、重量変化のなくなるまで乾燥後、種子を分けとり、コーヒ一挽機で粉碎したのち、エーテルで抽出した。エーテル抽出物は常温で沈殿を含む暗緑色のドロ状で均一ではない。この沈殿は *n*-ヘキサンに難溶性を示すので、

全量に *n*-ヘキサンを加え、難溶部と易溶部とに分別した。*n*-ヘキサン難溶部はエーテル抽出物の 1.7% を占め、黄緑色の粉末でトリテルペノイドと考えられるが、今回は追究しなかった。*n*-ヘキサン易溶部は、常温で緑色の液状である。その一般性状を、他のまめ科植物の種子油のうち、乾性油として大豆油¹⁾、半乾性油としてエンドウ油¹⁾、不乾性油として落花生油¹⁾と比較して、Table-1 に示す。

Table-1 Properties of the seed-oil compared with some others.

	Itachi-sasage	Soya bean	Pea	Peanut
Oil contents (%)	7.5	14.9~22.8	1	41~56
n_D	1.4764 ²¹	1.4720 ~1.4750 ²⁵	1.4766 ³⁵	1.4700 ~1.4722 ³⁰
I.V.	130.0	114~138	106.0	82~109
S.V.	187.0	188~196	184.5	188~197
Unsaponifiable matters (%)	0.5	0.2~0.5	1.3	0.2~9.1

屈折率、ヨウ素価、ケン化価および不ケン化物の % はいずれも大豆油のそれに近似しているが、油分 % は 7.5 で、大豆油に比べ低い値を示す。*n*-ヘキサン易溶部に、約 5 倍量のアセトンを加え、還流加熱後放置したが、アセトン不溶部はコン跡程度である。この点も比較

的多量のリン脂質を含む大豆油とは異なる。

アセトン可溶の中性油脂を、常法によってケン化し、混合脂肪酸と不ケン化物とに分別した。以上までの量的関係を、Table-2 に示す。

Table-2 Weights of the each part.

Dried seeds (g)	77.3
Ether-extracts (g)	5.9
(% to dried seeds)	(7.6)
<i>n</i> -Hexane-soluble matters (g)	5.8
(% to dried seeds)	(7.5)
Acetone-soluble matters (g)	5.7

2.2 脂 肪 酸

混合脂肪酸は、中性油脂の 93.0% を占め、常温で緑色の液状で、ヨウ素価 144.6 を示す。この 2.0 g を *p*-トルエンスルホン酸を触媒としてメチルエステル化²⁾したのは、ヨウ素価 137.7 を示す。この 1.2013 g に、そのヨウ素価による計算量より、20% 過剰の酢酸第二水銀を含むメタノール溶液を加え、暗所に 48 hr 放置後、エーテル抽出によって混合脂肪酸メチルの酢酸第二水銀付加処理物を得た^{3), 4)}。このものの和光ゲル B-5 を吸着剤、ベンゼンを展開剤とする TLC は、飽和酸メチルが大きな R_f 値を示すのに対し、不飽和酸の酢酸第二水銀付加体はほとんど原点付近に留まり、よく分離することを示す。以上より、混合脂肪酸メチルの酢酸第二水銀付加処理物をベンゼンに溶かし、内径 18 mm のガラス管に、シリカゲル 10 g を充てんしたカラムに注ぎ、ベンゼンで展開し、溶出量約 20 ml ずつの分画をとると、第 5 分画で飽和酸メチルの溶出がみられなくなったので、Mangold の方法⁵⁾に準じて、カラムに 5% 塩酸-メタノール溶液を注ぎ、付加体を分解すると同時に、不飽和酸メチルを溶出した。この溶出物より、エーテル抽出によって不飽和酸メチルを得た。このようにして分取した飽和酸メチルおよび不飽和酸メチルの GLC を、Fig.-1 および Fig.-2 に示す。

なお、標品としては、飽和酸では、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびアラキシン酸を、不飽和

Column: ϕ 4 mm $\times$ 3 m, 10% P.D.G.S.;
Temperature: 210°C; Carrier gas: He, 0.5 kg/cm²

Fig.-1 Gaschromatogram of saturated methyl ester.

Column: ϕ 4 mm $\times$ 3 m, 10% P.D.G.S.;
Temperature: 210°C; Carrier gas: He, 0.5 kg/cm²

Fig.-2 Gaschromatogram of unsaturated methyl ester.

酸では、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸の各メチルエステルを用い、それらの保持時間との比較において同定した。これらのチャー

Table-3 Fatty acids composition (%).

		Itachisasage	Safflower
Saturated acids	C ₁₄	0.1	4.8~18.8
	C ₁₆	6.5	
	C ₁₈	2.4	
	C ₂₀	1.5	
Unsaturated acids	C ₁₈ F ₀	0.2	...
	C ₁₈ F ₁	10.8	13.4~37.6
	C ₁₈ F ₂	74.9	39~79
	C ₁₈ F ₃	3.0	0.04~5.7
	C ₂₀ F _x	0.6	...

トを、その面積比から重量比を求めた結果を Table-3 に示す。

C₁₈F₂ 酸が 74.9% を占め、リノール酸源としてよく知られるベニバナ油（キク科）のそれに近い値を示す。

2.3 不ケン化物

粗不ケン化物は橙黄色の固状で、収量は 0.4 g、中性油脂の 7.0% に当たる。そのヨウ素価は 79.8、ジギトニン法によるステリン含有率は 31.3% を示す。その TLC は Fig.-3 に示すよう

1. Oleyl Alcohol
2. Unsaponifiable matters of Itachisasage
3. β -Sitosterol

Fig.-3 Thinlayer chromatogram of unsaponifiable matters.

に、 β -シトステリン(精製物)と R_f 値がほとんど一致するスポット I のほかにオレイルアルコール(未精製物)と R_f 値が近似するスポット II および III がみられた。そこで、粗不ケン化物 0.3 g を n -ヘキサンに溶かし、内径 20 mm のガラス管にシリカゲル 5.0 g を充てんしたカラムに注ぎ、 n -ヘキサンで展開して 19 区分に分画した。No. 1~3 は橙色軟固状、No. 4~9 は黄色油状、No. 10~19 は白色固状を示すが、この内、ステリンを主成分とすると考えられる No. 10~15 を合一し、メタノールから 2 回再結晶すると、白色リン片状結晶となり、mp 137.0 °C, ヨウ素価 67.5 を示し、 β -シトステリンの純品との混融試験においても融点降下を示さない。このものの IR 吸収を Fig.-4 に示す。

この結晶に無水酢酸を加え、還流加熱して得られたアセチル化物を、メタノールから 2 回再結晶したものは、mp 124.0 °C, ケン化価 123.6 を示す。以上の諸性状の類似性より、不ケン化物中の主ステリンは、 β -シトステリンと考えられる。

終わりに、本研究に当たり、御指導いただいた東京学芸大学

Fig.-4 Infrared absorption spectrum of the sterol.

三橋達雄教授ならびに β -シトステリンの純品を、おわけいただいた日本大学理工学部松本太郎教授に深く感謝する。(昭和 42 年 3 月 31 日 日本化学会第 20 年会講演)

(昭和 42 年 6 月 7 日受理)

文 献

- 1) 日本油化学協会編, “油脂化学便覧”, p. 2~10 (1958) 丸善, 東京
- 2) 白井, 吉富, 油化学, **11**, 551 (1962)
- 3) E. Jantzen, H. Andreas, *Ber.*, **92** 1427 (1955)
- 4) E. Jantzen, H. Andreas, *Angew. Chem.*, **70** 656 (1958)
- 5) H.K. Mangold, R. Kammerck, *Chem. & Ind.*, **1961** 1032

オイルコーナー

夏のゼミナールに参加して

林 雅 子
お茶の水女子大学

この夏の界面化学ゼミナールは、妙高山麓一新潟県中頸城郡妙高村関山荘(国民休暇村)で開催された。講師 8 名、油化学協会事務局から 1 名を含む総勢 71 名は、7 月 19 日午後、続々と会場に集まってきた。会場の関山荘は、昨年新設された収容能力 107 名という規模の真新しい感じの木造二階建てで、本会員以外にもいく人かの泊り客があった。

入浴、夕食後、山の涼風の快い講義用広間に集合して顔合せ、自己紹介。常連の顔に交じって若々しい新人も多く、女性も事務局の佐藤典子さんを含めて 11 名。この席で目黒講師の病氣御欠席が伝えられ、がっかりされた方も多かった。

第 2 日目(20 日)の早朝から講義が始まり、翌 21 日夕方まで頭いっぱい勉強した。

今回のゼミナールは、“界面化学における最近の進歩”を主題としたもので、各講師から下記のようにそれぞれ専門の分野について界面現象の基礎的原理を軸とした各分野の展望、発展現況、文献、あるいは重要な新研究などについて、わかりやすく行きとどいた講義をいただいた。

1. 非水系の界面現象 北原文雄講師(東京理科大学理工学部)
2. 界面活性剤の溶解状態 黒岩茂隆講師(信州大繊維学部)
3. 最近のぬれについての研究 角田光雄講師(日立中央研

4. 界面における電気現象 渡辺 昌講師(京都工芸繊維大繊維学部)

5. 固体表面の新しい研究方法 立花太郎講師(お茶大理学部)

6. エマルションと可溶化 福田清成講師(埼玉大理工学部)

7. 固体表面における mechanico-chemistry 玉井康勝講師(東北大非水溶液化学研)

8. 泡末の生成と破壊 佐々木恒孝講師(都立大理学部)

(目黒謙次郎講師の水溶液中から固体粒子への界面活性剤の吸着に関する講義は同講師御欠席のため残念ながら今回は中止された。)

例によって講義そのものもさることながら、一つ一つのテーマについて、山の冷気に冴えた各講師の縦横の論議の花が咲き、実り多く楽しいふんい気の充実した 2 日間であった。

講義終了後の 21 日夜は、広間で打ち解けたにぎやかな懇親会が行なわれた。幸い最終日までの 4 日間、まずまずの天気恵まれ、終講後の 22 日はそれぞれ笹ヶ峰牧場、ダム、野尻湖方面へのドライブなどを楽しみ、帰途に着いた。

私にとって(おそらくすべての参加者が)またつぎに是非参加したくなるような、そんなゼミナールであった。企画に当たられ、熱心に御講義いただいた講師諸先生始め、直接いろいろ御世話をいただいた事務局の方々に心から感謝致します。

(昭和 42 年 8 月 22 日受理)