- 3) 伊沢, 相木, 木村, 工化, **66**, 1679 (1963)
- 4) A.V. Few, R.H. Ottewill, *J. Colloid Sci.*, **11**, 34 (1956)
- 5) H. Holness, W.R. Stone, *Analyst*, **83**, 71 (1958)
- 6) H.K. Mangold, R. Kammereck, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 201 (1962)
- 7) L.D. Metcalfe, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 25 (1963)
- 8) 西田, 的場, 渡辺, 笛吹, 金沢大学工学部紀要, **4**, 189 (1966)
- 9) 西田, 中田, 金沢大学工学部紀要, **5**, 43 (1968)
- 10) J.W. Jenkins, K.O. Kellenbach, *Anal. Chem.*, **31**, 1056 (1959)
- 11) C.P. Ogden, H.L. Webster, J. Halliday, *Analyst*, **86**, 22 (1961)
- 12) 谷森, 阿部, 戸張, 工化, **69**, 31 (1966)
- 13) 谷森, 阿部, 恩塚, 工化, **69**, 464 (1966)
- 14) 阿部, 谷森, 橋木, 工化, **69**, 632 (1966)
- 15) L.G. Chatten, L. Levi, *Anal. Chem.*, **31**, 1581 (1959)
- 16) J. Holmekoski, *Farm. Aikak.*, **57**, 274 (1966)

ノ ー ト

ウリ科2種の種子油成分

遠藤 節子・山本 喜也・尾形 房江

東京学芸大学化学教室 (東京都小金井市)

Studies on the Seed Oils from Two Species of *Cucurbitaceae*

Setsuko ENDŌ, Yoshiya YAMAMOTO and Fusae OGATA

Tokyo Gakugei University (Koganei-shi, Tokyo)

Seed oils from two species of *cucurbitaceae* (Kikarasu-uri and Prince melon) were investigated on their general properties, the fatty acid compositions determined by gas chromatography and on the characteristics of unsaponifiable matters.

The oils were obtained by extracting the dried seeds with ether. The general properties were as follows; Kikarasu-uri (d_4^{24} 0.9235, n_D^{22} 1.4555, I.V. 121.5, S.V. 210.5), Prince melon (d_4^{18} 0.9180, n_D^{18} 1.4765, I.V. 135.1, A.V. 3.5, S.V. 190.7).

The fatty acid compositions were $C_{12:0}$, 1.8; $C_{12:1}$, 1.5; $C_{14:0}$, 0.8; $C_{14:1}$, 0.9; $C_{16:0}$, 5.7; $C_{18:1}$, 17.0; $C_{18:2}$, 44.7; $C_{18:3}$, 3.3; $C_{20:0}$, 6.1; $C_{20:1}$, 15.8 and $C_{20:2}$, 2.4 in the case of Kikarasu-uri, and $C_{12:0}$, 0.6; $C_{12:1}$, 0.7; $C_{14:0}$, 0.5; $C_{14:1}$, 0.2; $C_{16:0}$, 9.1; $C_{16:1}$, 1.8; $C_{18:1}$, 10.2; $C_{18:2}$, 60.9; $C_{18:3}$, 1.7; $C_{20:1}$, 2.9 and $C_{20:2}$, 11.4 in the case of Prince melon.

The main sterols in unsaponifiable matters of Kikarasu-uri and Prince melon were considered to be brassicasterol and poriferasterol, respectively.

1 緒 言

植物の種子油成分とその植物の属する分類学上の位置との関連性の有無を検討する目的の研究の一環として、今回、ウリ科に属するキカラスウリおよびプリンスメロンの種子油成分の異同を比較検討した。キカラスウリは日本特産のつる状の多年生草本で、日本各地に自生し、カラスウリより大形であるところよりこの名がある。プリンスメロンはマクワウリと洋種露地メロンを交配した改良種の果実である。

ウリ科植物は種類も多く、古くからカラスウリ¹⁾をはじめ多くの報告がなされ、キカラスウリに関しても既に土屋の報告²⁾があるが、プリンスメロンに関する既報は見当たらない。今回、これらについて種子油の脂肪酸組成と不ケン化物中の主ステリンについて検索したので報告する。

2 実験結果および考察

2.1 試料および脂質

キカラスウリは1967年10月下旬、千葉県山武郡蓮沼

村の防砂林に自生していたものを、プリンスメロンは 1967 年 6 月～7 月、東京都内の果実店で購入したものを試料とした。それぞれの果実から種子を分けとり、水洗後 60°C の電熱乾燥器中で重量変化のなくなるまで乾燥後、それぞれコーヒーひき機で粉碎し、エーテルで充分に抽出して得た脂質の性状を **Table-1** に示す。

Table-1 Properties of the seed-oils.

	Kikarasu-uri	Prince melon
Oil contents (%)	31.0	31.4
Appearance	Brown liquid	Yellowish brown liquid
d_4	0.9235 ²⁴	0.9180 ¹⁸
n_D	1.4555 ²²	1.4765 ¹⁸
I.V.	121.5	135.1
A.V.	—	3.5
S.V.	210.5	190.7

両者はいずれも半乾性油に属し、含油率（水分未補正値）においてはよく近似するほか、比重、ケン化価がプリンスメロンに比べキカラスウリがやや大きく、ヨウ素価および屈折率は逆にキカラスウリに比べプリンスメロンの方がやや大きい値を示している。

エーテル抽出物のそれぞれに約 3 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両者ともきわめて微量で測定できなかった。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 Weight relations of each part of the oils.

	Kikarasu-uri	Prince melon
Dried seeds (g)	455	404
Ether-extracts (% to dried seeds)	31.9	31.4
Acetone-soluble parts (% to ether-extracts)	99.3	94.5
Unsaponifiable matters (% to acetone-soluble parts)	1.7	1.1
Mixed fatty acids (% to acetone-soluble parts)	95.4	95.0

不ケン化物の含有率はプリンスメロンに比べキカラスウリの方がやや多い。

2・2 脂 肪 酸

混合脂肪酸の室温における性状を **Table-3** に示す。

ヨウ素価は油脂の場合と同じ傾向でプリンスメロンの方がキカラスウリに比べて一層大きい値を示している。

Table-3 Properties of the mixed fatty acids.

	Kikarasu-uri	Prince melon
Appearance	Brown liquid	Yellowish brown liquid
n_D	1.4790 ²⁸	1.4549 ²⁵
I.V.	146.3	163.5
N.V.	177.3	176.9

それぞれの混合脂肪酸の一部について、紫外線吸収を測定して O'Connor の式³⁾から共役ポリエン酸含有率を、また別に Hammond-Lundberg の方法⁴⁾によりアルカリ異性化したものについて、紫外線吸収から求めたポリエン酸の計算値を **Table-4** に示す。

Table-4 The compositions of polienoic acids.

	Conjugated acids	Isomerized results	
	F ₂ (%)	F ₂ (%)	F ₂ (%)
Kikarasu-uri	6.4	42.3	5.4
Prince melon	4.9	71.7	1.4

両者はアルカリ異性化前の共役ジエン酸含有率においては差はないが、異性化後は共役ジエン酸はプリンスメロンの方が、共役トリエン酸は逆にキカラスウリの方が大きい値を示すことが見られる。

つぎに、混合脂肪酸のそれぞれ約 1 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⁵⁾したものはいずれもカッ色に着色していたので、ヘキサンに溶かし、シリカゲルを充てんしたカラムを通して着色および未反応物を除いた後、日立の KGL-2 B 形の装置を用い GLC を測定し、それらのチャートについて、その面積比から重量比を求めた結果を **Table-5** に示す。

Table-5 Fatty acid compositions determined by gas chromatography.

	Kikarasu-uri (%)	Prince melon (%)
C _{12:0}	1.8	0.6
C _{12:1} (?)	1.5	0.7
C _{14:0}	0.8	0.5
C _{14:1} (?)	0.9	0.2
C _{16:0}	5.7	9.1
C _{16:1} (?)	—	1.8
C _{18:1}	17.0	10.2
C _{18:2}	44.7	60.9
C _{18:3}	3.3	1.7
C _{20:0}	6.1	—
C _{20:1} (?)	15.8	2.9
C _{20:2} (?)	2.4	11.4

Column: ϕ 4 mm $\times$ 3 m stainless steel tube packed with 10% diethylen glycol succinate polyester on 30~60 mesh Kacelite B

Column temperature: 210°C

Helium flow rate: 50 ml/min

Detector: Flame ionization

なお、飽和脂肪酸の標品としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸の各メチルエステル、不飽和脂肪酸の標品としては、オレイン酸、リノール酸、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を比較して各成分を同定した。そのため、標品のない物については標品との比較において推定した C

数である。両者はともに $C_{18:2}$ 酸を主とするがプリンスメロンの方がはるかに大きい値を示すことは紫外線吸収の結果とほぼ一致する。

2.3 不ケン化物

粗不ケン化物の性状を **Table-6** に、この TLC を **Fig.-1** に示す。

Table-6 Properties of unsaponifiable matters.

	Kikarasu-uri	Prince melon
Appearance	Yellowish brown soft solid	Reddish orange soft solid
Sterol content (%)	13.7	27.8
I.V.	49.0	91.3

Fig.-1 TLC of crude unsaponifiable matters.

標品としては、 β -シトステリン、オレイルアルコールおよびヌジョールを用いたが、それらの R_f 値との比較において、スポットⅡはステリン、Ⅲはアルコール、Ⅳは炭化水素と考えられる。これらをそれぞれ分別する目的で、それぞれの粗不ケン化物を n -ヘキサンに溶かし、シリカゲルを充てんしたカラムに注ぎ、 n -ヘキサンで展開してカラムクロマトグラフィーを行なった結果を **Table-7** および **Table-8** に示す。

溶出量が大きく異なるのは、50 ml ずつ分取したが、いずれも外状の似ているものを合わせてそれぞれ7区分としたためである。各分画についての TLC を **Fig.-2**

Table-7 Liquid chromatography of crude unsaponifiable matter (Kikarasu-uri).

Fraction	Elute (ml)	Yield (g)	Appearance
A	50	0.95	Yellow liquid
B	600	0.33	Yellow liquid
C	600	0.18	Yellow soft solid
D	1,000	0.16	Pale yellow solid
E	1,000	0.12	Colorless solid
F	1,000	0.07	Colorless solid
G*	500	0.55	Yellow solid

Note : * eluted with ether
Adsorbent : Silica gel, 10 g
Column : ϕ 2.5 cm $\times$ 6 cm
Developer : n -hexane

Table-8 Liquid chromatography of crude unsaponifiable matter (Prince melon).

Fraction	Elute (ml)	Yield (g)	Appearance
A	50	0.15	Yellowish orange liquid
B	300	0.06	Yellow liquid
C	500	0.12	Pale yellow solid
D	900	0.22	Colorless solid
E	900	0.18	Colorless solid
F	1,000	0.10	Colorless solid
G*	500	0.20	Yellowish brown solid

Note : * eluted with ether
Adsorbent : Silica gel, 6 g
Column : ϕ 2.5 cm $\times$ 4 cm
Developer : n -hexane

Fig.-2 TLC of fractions A, B, C, D and F of Kikarasu-uri.

Fig.-3 TLC of fractions A, B, D, E and F of Prince melon.

および **Fig.-3** に示す。キカラスウリの場合、区分Aは炭化水素、区分B～Dはアルコール、区分Fはステリンを主成分とすると考えられる。プリンスメロンの場合、区分Aは炭化水素、区分Bはアルコール、区分D～Fはステリンを主とするものと考えられる。このうち、ステリンを主とするものと考えられるキカラスウリの区分E～G、プリンスメロンの区分D～Fをそれぞれメタノールから再結晶するといずれも白色リン片状結晶となり、キカラスウリでは mp 148.0°C, I.V. 177.8, $[\alpha]_D -62$, プリンスメロンでは mp 157.0°C, I.V. 199.5, $[\alpha]_D -45$ を示す。これらについて日立の EPI-S₂ 形の装置

を用いて測定した赤外線吸収スペクトルを **Fig.-4** に示す。

いずれも 3400 , 1650 , 1050 cm^{-1} 付近にそれぞれ $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{C=C}}$ および第二アルコールの $\nu_{\text{C-O}}$ に起因すると思われる吸収, また, 840 , 790 cm^{-1} に三置換オレフ

Fig.-4 IR absorption spectra of the sterols (KBr).

Fig.-6 IR absorption spectra of fraction A of Kikarasu-uri and nujol (liquid film).

Fig.-5 IR absorption spectra of steryl acetates (KBr).

Fig.-7 IR absorption spectrum of fraction C of Kikarasu-uri (liquid film).

インの吸収がみられ, 核内不飽和のステリンと考えられる。これら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再結晶したものは, キカラスウリでは $\text{mp } 158.0^{\circ}\text{C}$, プリンスメロンでは $\text{mp } 150.1^{\circ}\text{C}$ を示す。またそれらの赤外線吸収スペクトルを

Fig.-5 に示す。

いずれの場合も Fig.-4 で見られた 3400 cm^{-1} の $\nu_{\text{O-H}}$ に起因する吸収が消失し、 1730 , 1250 cm^{-1} にアセトキシ基に起因すると思われる吸収が現われ、アセチル化されたことを示す。以上、mp, $[\alpha]_{\text{D}}$, 赤外線吸収スペクトル、そのほかの諸性状よりキカラスウリの主ステリンはブラシカステリン(文献値⁶⁾; mp 148°C , $[\alpha]_{\text{D}} -64^{\circ}$, アセタートの mp 158°C), プリンスメロンの主ステリンはポリフェラステリン(文献値⁶⁾; mp 155°C , $[\alpha]_{\text{D}} -49^{\circ}$, アセタートの mp 147°C) ではないかと考えられる。

キカラスウリの粗不ケン化物のカラムクロマトグラフィーの区分 A はその TLC の R_f 値より炭化水素を主とすると思われるが、その赤外線吸収スペクトルを Fig.-6 に示す。比較に用いたスジョールのそれと酷似し、高級の炭化水素と思われるが今回はこれ以上の追究はしなかった。

カラムクロマトグラフィーの区分 C は TLC の R_f 値よりアルコールを主とすると思われるが、その赤外線吸収スペクトルを Fig.-7 に示す。Fig.-6 においてみられた各吸収のほかに、 3400 , $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 付近

に $\nu_{\text{O-H}}$ およびアルコールの $\nu_{\text{C-O}}$ に起因すると思われる吸収、また、 1720 , 1260 cm^{-1} にそれぞれカルボニルに起因すると思われる吸収がわずかにみられることよりケトアルコールではないかと推定されるが、今回はこれ以上の追究はしなかった。

終わりに、ご指導いただいた東京学芸大学三橋達雄教授ならびに試料のキカラスウリを提供していただいた千葉県九十九里診療所の石橋得三博士に深く感謝する。

昭和 43 年 10 月 9 日 油化学研究発表会にて講演。

(昭和 44 年 1 月 6 日受理)

文 献

- 1) 外山, 土屋, 工化, **38**, 457 (1935); 外山, 宇崎崎, 工化, **39**, 558 (1937); 土屋, 金子, 東工試, **49**, 141 (1954); 外山, 高木, 名大工紀, **13**, 29 (1961); 加藤, 油化学, **10**, 174 (1961)
- 2) 土屋, 木之村, 東工試, **45**, 231 (1950)
- 3) R.T. O'Connor *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 212 (1947)
- 4) E.G. Hammond, W.O. Lundberg, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 433 (1935)
- 5) 白井, 吉富, 油化学, **11**, 551 (1962)
- 6) 日本油化学協会編“油脂化学便覧”, p. 41-42 (1958), 丸善, 東京

本邦産マーガリン, ショートニングの 物理性に関する年間傾向について

兼 松 弘*・新 谷 勲*・今村正男*・松本太郎**

* 財団法人全日本マーガリン協会(東京都中央区日本橋浜町3-30)

** 日本大学理工学部(東京都中央区神田駿河台)

Annual Periodical Fluctuation in Physical Values of Japanese Margarine and Shortening

Hiromu KANEMATSU*, Isao NIJYA, Masao IMAMURA* and Tarō MATSUMOTO**

* Japan Margarine & Shortening Makers Association Foundation
(30, Nihonbashi Hama-chō, 3-Chōme, Chūō-ku, Tokyo)

** Faculty of Science & Engineering, Nihon University
(Kanda Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

1) Changes in the melting point and S.F.I. values at 20°C were examined during a period of one year with 19 kinds of household margarine, 10 kinds of bakery margarine and 10 kinds of shortening. Maximum, minimum average, and R values of these were also calculated. Hardness, oil-off value and S.F.I. were measured on five characteristic brands of household margarine and one brand of butter manufactured in summer, winter, spring and autumn.

2) Average melting point of household margarine was 33.1°C and R 8.1°C , while those of bakery