粟 (*Setaria italica* Beauv.) 脂油の化學的研究

伊藤 半右衛門

(岐阜高等農林學校)

昭和 14 年 8 月 30 日 受理

緒 言

粟は専ら食料として利用されて居り、その生産額は農林省統計表⁽¹⁾に依れば、83 萬 9 千餘石にして九州地方に産出多く鹿児島縣の 20 萬 7 千餘石を筆頭に、大分縣の 19 萬 8 千餘石と熊本縣の 19 萬 7 千餘石とは相伯仲し、次は長崎縣の 5 萬 8 千餘石であり、更に東北地方の青森縣が之れに次ぎ 4 萬 5 千餘石生産し、岩手縣の 3 萬 2 千餘石之れに次ぎ、其他の道府縣にありても之れが栽培せられざる所を見ず。朝鮮に於ては⁽²⁾ 總督府統計要覽に依れば、506 萬 5 千餘石を生産し内地總生産額の 6 倍強に當つて居る。著者は之が工業上の利用に關する基礎的研究として、曩きに⁽³⁾ 朝鮮總督府勸業模範農場西鮮支場にて多年純系分離栽培せられたる 10 數種の品種に就き、發芽せしめてその澱粉糖化並に液化酵素の消長を研究發表する所ありたり。續いて粟蛋白質⁽⁴⁾ の理化學的研究をなし、アルコール可溶性蛋白質の含量多く且つ prolamins は globulin, glutelin に比し Monoaminoacids の含量多く従つて Diaminoacids の含量少きを認めたり。其の他粟に關する研究としては田中氏⁽⁵⁾ の未發芽穀實中に存する澱粉加水分解酵素に關する研究、松山、橋本氏⁽⁶⁾ 等の粟蛋白質の營養價に關する研究、中島、成田氏⁽⁷⁾ 等の粟のビタミン B に就ての研究等あれども脂油に關しては文献に見るべきものなきが如し。著者は蛋白質の研究に引續き脂油の化學的研究を遂行したるを以て其の結果を報告せんとす。

材 料

材料は岐阜縣にて昭和 2 年に生産せられし糯粟(種皮は橙紅色を呈す) 粳粟(種皮は黃色を呈す)にて當時蛋白質を調製せし際脱脂試料を用ひたれば此の際得たる脂油を使用し採油後直に脂油の恒數並に液體脂肪酸及び固體脂肪酸の分離並に性質を測定せり。其の後昭和 10 年に粳粟(種皮黃色を呈す岐阜縣産)を 33 kg 購入し脂油を採り専ら成分研究に使用せり。脂油の調製は脱皮試料を粉碎し大型 Soxhlet 脂油浸出器を用ひてエーテルにて浸出せり。33 kg の脱皮試料より 1 kg の脂油を得たり、約 3% の收得率なり。

材 料 の 分 析

水分、灰分、粗脂肪、粗蛋白質は常溫により定量し、澱粉含量は大島氏に依るジアスターゼ法に依れり。得たる結果は第 1 表に示す但し水分以外は無水物 100 分率にて示せり。

第 1 表

種 類	成 分	水 (%)	灰 (%)	粗 脂 肪 (%)	粗 蛋 白 質 (%)	澱 粉 (%)
糯	粟	12.82	1.68	3.71	11.15	79.64
粳	粟	12.83	1.96	3.55	9.59	76.19

脂 油 の 恒 數

測定法は Method of analysis-A. O. A. C⁽⁸⁾ に依れり。得たる結果は第 2 表に示す。

第 2 表

種 類	恒 數	比 重 15° C	屈折率 30° C	酸 價	鹼化價	沃素價	ヘーネ ル 價	ライヘル トマイス ル 價	ホーレン ス ケ 價	アセチ ル 價
糯 粟		0.9195	1.4710	51.95	164.03	131.82	93.40	0.43	1.3	33.14
粳 粟		0.9193	1.4710	41.94	159.60	105.07	94.45	0.48	1.4	31.37

混合脂肪酸の性質

脂油を苛性加里アルコール溶液にて鹼化し、不鹼化物を除去したる鹼化物質を稀薄鹽酸にて分解し、得たる混合脂肪酸のエーテル溶液を無水硫酸曹達にて脱水し、エーテルを除去したる混合脂肪酸に就きて中和價、沃素價、屈折率を測定し、得たる結果は第3表に示す。

第 3 表

	屈 折 率 30° C	沃 素 價	中 和 價	平均分子量
糯 粟	1.4622	117.34	190.73	294.17
粳 粟	1.4630	85.35	192.44	291.56

不鹼化物、固體脂肪酸及び液體脂肪酸の分離定量。

脂油を苛性加里アルコール溶液にて鹼化し、Bömer 氏法に準じてエーテルを用ひて不鹼化物を定量し、更に鹼化物質を鉛鹽エーテル法に依りて固體脂肪酸と液體脂肪酸の分離定量を行ひ、更にそれ等の性質を見れば第4表に示す事とす。

第 4 表 (1)

	試 料 (g)	不 鹼 化 物		固 體 脂 肪 酸		液 體 脂 肪 酸	
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
糯 粟	11.4462	0.2442	2.13	1.9916	17.40	8.2926	72.45
粳 粟	11.9590	0.2558	2.39	1.7984	15.04	8.3746	70.03

第 4 表 (2) 液體脂肪酸の性質

	中 和 價	平均分子量	沃 素 價	屈 折 率 30° C
糯 粟	203.76	275.37	121.48	1.4690
粳 粟	203.41	275.84	98.64	1.4679

第 4 表 (3) 固體脂肪酸の性質

	中 和 價	平均分子量	沃 素 價	融 點
糯 粟	214.27	261.85	25.98	22—26°
粳 粟	210.09	267.06	22.77	22—26°

固體脂肪酸の成分検索

脂油 1 kg より液體脂肪酸 600 g 固體脂肪酸 100 g を分ち得たり。依つて此の固體脂肪酸を各成分に分離する爲に、壓力 2 mm にて割温蒸溜に附し 3 區分に分ちたり。即ち第1區分は油浴温度

235~245° 蒸溜溫度 183~185°, 第 2 區分は油浴溫度 246~253° 蒸溜溫度 186~198°, 第 3 區分は油浴溫度 254~265° 蒸溜溫度 199~202°, 即ち 180°C より 200°C 附近迄にて全部溜出せり。更に各區分夫々 Alcohol より再結晶を試み第 1 及び第 2 區分より mp. 54~5° のものを得たれば Myristic acid と混融せしに融點は 45~50° になり Myristic acid には非らざる事を知りたり。依りて第 1, 第 2 區分にて溜出されし物質を合して更に割温蒸溜を繰返し各區分を夫々 alcohol より再結晶を繰返し遂に融點 62°C, 中和價 214.3, 分子量 262 の燐片狀光澤ある物質得たり。依りて Kahlbaum の palmitic acid (zur Analyse) と混融したるに融點の降下を認めず, 分析を行ひたる結果 palmitic acid なる事を確認せり。

分 析

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4.087	11.263	4.685	75.16	12.83
Palmitic acid			75.00	12.50

次に第 3 區分にて溜出せる物質を Alcohol より 11 回再結晶を試みたるに濾液よりの結晶と同一の融點を呈する物質を得たり。今毎回の融點の變化を示せば次の様である。

(59~60°)→(62~3°)→(64~5°)→(67~8°)→(67~9°)→(68~70°)→(70~71°)→(69~72°)→(71~72°)→(73~74°)→(73~4°) 此處に得たる物質を stearic acid (Kahlbaum) と混融するに融點 61°C と降下を示せり。黍脂油より分離したる⁽⁹⁾ Carnaubic acid (C₂₄H₄₈O₂) と混融せしに mp. 73~4° にて降下を認めず。分析に依りて見るに Carnaubic acid に一致する事を認めたり。

分 析

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4.118	11.826	4.938	78.32	13.42
C ₂₄ H ₄₈ O ₂			78.18	13.13

以上に依りて固體脂肪酸の確認せるは palmitic acid と Carnaubic acid にして而も大部分が palmitic acid なる事を認めたり。

液體脂肪酸の檢索

液體脂肪酸を各成分に分離せんが爲に臭化法と酸化法の 2 法を併用せり。

1. 臭 化 試 験

20 g の液體脂肪酸を 200 cc の氷醋酸に溶解せしめて、氷水にて冷却しつつ臭素を一滴宛加へ十分攪拌し臭素の色の消えざるに至りたる時止めたり。一夜氷室中に放置せしに器底には白球狀の bromide が生成し居るを認めたり。依りて之等を多量の水の中に注ぐ事數回繰返して醋酸及び臭素の反應を取り去りたり。次に syrup 狀塊を濾紙上に採り十分脱水して石油エーテルにて處理し、之れに溶解するものと然らざるものとに分ちたり。溶解せざるものは次にエーテルにて處理せしに總て溶解せり。之れに依りて見るに di-及び tetra-bromides が存在するも Hexa 以上の bromides の存在せざる事を認めたり。

石油エーテルに溶解せしものは dibromide のみならず、幾分 tetra-bromide の溶存する事の心配の爲母液を回収して少量の石油エーテルにて溶解せしめ氷室に一夜放置して析出せし結晶を除去せり。斯かる操作を數回繰返して結晶の析出なきを認めたる後石油エーテル溶液に無水硫酸曹達を加へ、脱水し母液を除去して黃褐色流動性物質を採集し分析に供せり。

分 析

物質 (g)	AgBr(g)	Br(%)
0.3785	0.3369	37.87
$C_{18}H_{34}O_2Br_2$		36.15

之れに依りて見るに oleic acid の臭化物なり
と考へらる、従つて液體脂肪酸中には oleic
acid の存在を認む。

次に石油エーテル不溶にしてエーテル可溶
なりし bromide をエーテルより數回再結晶し融點 $114\sim 5^\circ$ の白色物質を得たり。分析の結果 tetra-
bromostearic acid なる事を認めたり。従つて linolic acid の存在を認む。

分 析

物質 (g)	AgBr(g)	Br(%)
0.3616	0.4561	53.68
0.2810	0.3511	53.17
$C_{18}H_{32}O_2Br_4$		53.27

2. 酸 化 試 験

20 g の液體脂肪酸を採り 3% 苛性曹達溶液
にて中和して 2 L の水に溶解せしむ。次に稀
醋酸にて微酸性とし零度に冷却し、豫め零度

に冷却せる 1.5% $KMnO_4$ 溶液の 2 L を滴下し、十分攪拌して後一夜氷室に放置す。次に遊離の
 $KMnO_4$ を除去する爲に飽和 sod. sulphide 液を加へたり。此處に生じたる白色 amorphous の沈澱
は濾別し十分水洗す。 $CaCl_2$ -desiccator 中にて減壓のもとに乾燥せり。酸化をまねがれたる脂肪酸
を Soxhlet apparatus を用ひて石油エーテルにて除去し、次にエーテルを用ひて 6 日間浸出せり。
エーテルにて浸出されし物質は數回 alcohol にて再結をなし融點 $131\sim 2^\circ$ に到達せり。中和價 177.6
分子量 315.8 にして分析の結果 dihydroxystearic acid の異性體に相當す。これに依り oleic acid
の存在を認む。

分 析

物質 (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)	C (%)	H (%)
0.1018	0.2548	0.1016	68.26	11.09
$C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$ mp. 163°			68.29	11.47

次にエーテルに不溶性物質は、1 g の sativic acid は 2 L の熱水に溶解するとせらるる故、多
量の熱水にて處理したり。得たる物質はアルコールより數回再結晶を試み mp. $155\sim 6^\circ$ に達せり。
融點は sativic acid (mp. $173.5\sim 4.5$) より低きも分析の結果は sativic acid と一致す。

分 析

物質 (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)	C (%)	H (%)
0.0996	0.2266	0.0922	62.05	10.29
0.1090	0.2494	0.0990	62.40	10.09
0.1016	0.2308	0.0936	61.95	10.24
$C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$			62.02	10.42

更に熱水不溶なる物質をアルコールより再結せしに mp. 172° になりたり。分析の結果 sativic
acid よりも炭素數低く中和價 168.8 分子量 332 のものを得たり。

分 析

物質 (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)	C (%)	H (%)
0.0984	0.2056	0.0938	56.98	10.59

上記臭化試験及び酸化試験の結果液體脂肪酸中には oleic acid, linolic acid, 及び isolinolic acid
の存在を認めたり。

不 鹼 化 物 質 の 検 索

脂油 500 g を用ひて苛性加里アルコール溶液にて鹼化し、Bömer 氏法に依りて不鹼化物を採り
乾燥量 18 g を得、3.6% の收得率なり。更に液狀部と固狀部を分ちたるに、固狀部 11.87 g, 液狀

部 6.13 g を得たり。

固狀部は黄色塊なれども冷 methyl alcohol に依りて易溶部と難溶部とに階段的に浸出せり。即ち第 1 回より第 4 回迄の溶出物は白色なる物質を得たれども、第 5 回目より黄色の非結晶性物質を得たり。依りて第 1 回より第 4 回迄に溶出せし物質を methyl alcohol より再結晶を數回行ひ最後に Ethyl alcohol より再結晶を行ひたるに何れも mp. 139~40° の無色結晶性物質に到達せり。

分 析

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4.085	12.583	4.492	84.01	12.02
C ₂₇ H ₄₆ O			83.86	12.00

結 晶 水

物質 (mg)	H ₂ O (mg)	H ₂ O (%)
4.315	0.230	5.33

比旋光度測定

物質 51.5 mg を chloroform 2 cc に溶解せしめ 1 decimeter tube にて 20°C にて測定せり。

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.57^\circ \times 100}{1 \times 2.575} = -22.1^\circ$$

次に醋化試験を行ひたり。即ち物質 0.32 g に無水醋酸 50 cc を加へて煮沸 1 時間後 acetone より再結晶して mp. 122~4°C の醋化物質を得たり。分析の結果次の如し。

分 析

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3.558	10.630	3.705	81.48	11.65
3.864	11.535	4.023	81.42	11.65
C ₂₇ H ₄₅ O · COCH ₃			81.24	11.29

結晶水なし。

比旋光度測定

物質 56.1 mg を chloroform 2 cc に溶解せしめ 1 decimeter tube を用ひて 20°C にて測定せり。

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.78 \times 100}{1 \times 2.805} = -27.7^\circ$$

以上に依りて見るに粟不鹼化物より得たる sterol は稍融點高きも普通の phytosterol と考へらる。以前に脂油 50 g より不鹼化物を調製し再結晶數回行ひしも融點 133~4° 位に上昇以後少量なりしかば之れにて分析及び比旋光度測定せる結果參考の爲附記する事とす。

分 析

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4.306	13.240	4.752	83.86	12.35

比 旋 光 度

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.17 \times 100}{2.888 \times 0.5} = -11.8^\circ$$

不鹼化物質中液狀部は黄色油狀にして 22°C に於ける比屈折率は 1.5012 なり。之れを用ひて次の實驗を行ひたり。約 6 g の油狀物質を 200 cc の acetone に溶解せしめ乾燥鹽酸瓦斯を導入したるに、1 時間にして暗紫色となり、3 時間にして暗黒色となりたり。依りて鹽酸を通ずるのを止め一夜氷室内に靜置後析出せる固形物を濾過したり更に acetone を徐々を除き其の都度析出せる固形

物を集めたり。最後には暗黒色の非結晶性物質残留せり。斯くして數回に得たる固形物質は acetone に難溶性部分 (mp. 134~144°C) と易溶性部分 (mp. 115~129°C) とに分ち再結晶を數回繰返して難溶性部分よりは mp. 148~50° 及び mp. 138~4° を、第2結晶より mp. 124~5° の物質を分離せり。易溶性部よりは融點に相當の開きがありて純品と思はしき物質得られず、依りて前記3物質に就きて鹽素含量を測定せり。之れに依れば squalene の存在するを認むるものなり。由來 squalene は辻本博士⁽¹⁰⁾ が鮫肝油中に發見せられ命名されたるものにして久保田博士⁽¹¹⁾ に依りて構造が研究せられたり。其の後⁽¹²⁾ Thorbjarnarson 及び Drummond 兩氏は olive oil 中に存在する事を證明せり。squalene hydrochloride の融點と鹽素含量を文獻より擧ぐれば次の様である。mp. 148~9°C., Cl=33.84 per cent; mp. 100~1°C., Cl=33.5 per cent; mp. 107~8°C., Cl=35.3 per cent; mp. 144~5°C., Cl=33.2 per cent; mp. 113~4°C., Cl=33.85 per cent., 等の如く種々なる融點の物質存在するものゝ如し。

分 析

	物質 (mg)	AgCl (mg)	Cl (%)
mp. 124~5°C.	6.097	8.159	33.10
mp. 138~40°C.	4.129	5.584	33.47
mp. 148~50°C.	3.212	4.369	33.82
$C_{30}H_{50} \cdot 6 \cdot HCl$			33.84

總 括

- (1) 栗脂油の恒數並に混合脂肪酸、液體脂肪酸及び固體脂肪酸の性質を見たり。
- (2) 脂油中固體脂肪酸は 15~17%、液體脂肪酸は 70~72% 不鹼化物は 2~2.4% にあるを認めたり。
- (3) 固體脂肪酸は主として palmitic acid よりなり、少量の carnaubic acid 存在する事を認めたり。
- (4) 液體脂肪酸は oleic acid, linolic acid, 及び isolinolic acid の存在を認めたり。
- (5) 不鹼化物より mp. 139~40°C., $[\alpha]_D^{20} = -22.1$ の phytosterol を得、その酯化物は mp. 122~4°C., $[\alpha]_D^{20} = -27.7$ なり、又油狀物質中には squalene の存在する事を認めたり。

(岐阜高等農林學校農藝化學教室)

文 献

- (1) 第4次農林省統計表 (昭和 12 年), 昭和 14 年 2 月刊行。
- (2) 昭和 11 年朝鮮統計要覽, 朝鮮總督府編纂。
- (3) 伊藤:— 各務研究報告第 16 號, 昭和 6 年 4 月。
- (4) 伊藤:— 各務研究報告第 17 號, 昭和 6 年 5 月。
- (5) 田中:— 工化 11, 563~570; 東工紀 4, 39~52。
- (6) 松山, 橋本:— 農化, 3, 785~790, (1927)
- (7) 中島, 成田:— 朝鮮醫會 82, 832~842 (1927)
- (8) Official and Tentative:— Method of analysis of the association of official agricultural chemists.
- (9) H. Ito:— Jour. of the Faculty of Agriculture, Hakkaido Imp. Univ. Vol. XXXVII., Pt. 1.
- (10) 辻本:— 工化, 19, 277 (1916); 工化, 20, 953 (1917), 工化, 30, 341 (1927)
- (11) 久保田:— 東京化學會誌, 39, 879 (1918)
- (12) T. Thorbjarnarson and J. c. Drummond:— Analyst, 23~29 (1925)