員各位の御協力、特に本郷工場長伊木常安氏に色々御援助をあおいだ。篤く感謝の意を表します。

- (1) 佐橋、島本、武内、伊木：理研彙 13, 962 (昭 9)；佐橋、武内、伊木 同前 970；島本鶴造 同前 973；武内邦次郎；同前 981；佐橋佳一、伊木常安：同前 988；武部虎一：同前 1000
- (2) 伊木常安：同前 993；農化 10, 786 (昭 9)

Summary.

In this paper I described a quantitative analytical method for 10-apocampher-1-aldehyde (Camphenal): one of well known cardiotonics. I used hydrogen peroxyde to change 10-apocampher-1-aldehyde into pinophanic acid. I determined it by alkali titration using neutral red as an indicator. Accuracy of this method is $99.00 \pm 0.15\%$.

磷脂體に關する研究 (第 1 報) レシチンの分離*

小幡彌太郎，額田久之輔，座間宏一（北海道大學農學部水産化學教室）

昭和 25 年 2 月 7 日 受理

Studies on the Phosphatids. Part 1. Isolation of Lecithin.

By Y. OBATA, K. NUKATA and K. ZAMA (The Department of Fisheries,
Faculty of Agriculture, Hokkaido University)

レシチンの分布は廣汎であるが多量製産に適する原料は卵黄，腦髓及び大豆であろう。

乾燥腦髓は約 21%，卵黄乾物は約 20% の磷脂體を含む。卵黄磷脂體の 70% はレシチンであるからレシチンの調製には最も好適な原料である⁽¹⁾。大豆は磷脂體として 1~2% を含むに過ぎないが，大豆油製造の副産物として得られる蠟質物中に集積して来るので之を利用するとよい。この蠟質物は燐及び窒素に富み，水と膠質溶液を作り，電解質の添加により沈澱し，乳化力強くレシチンの性質を具えているので普通“大豆レシチン”と稱し市販されている。燐⁽²⁾及び窒素⁽³⁾の量から計算してレシチン 50~70% と稱されているが，純レシチンとして正確に分離定量されたものではない。桑島⁽⁴⁾は市販の“大豆レシチン”と卵黄に蛇毒を作用させた生産物の溶血力を檢し，前者は陰性，後者は強烈であることを報告した。之は所謂“大豆レシチン”よりは溶血物質たるリゾレシチンを殆んど生じないことを意味し，その本態がレシチンであることに疑惑を抱かせるものである。我々は市販の“大豆レシチン”に就てレシチンの分離定量を行つた處，含量僅かに 3~16% にすぎないことが判つた。

市販の大豆レシチンにはベンジン抽出のものとベンジン-酒精混液抽出の 2 種がある。ベンジン抽出品は燐量より推定するとレシチン 72% であるが，ベンジンの驅出に水蒸氣を使用する⁽⁵⁾等の關係で磷脂體は分解され，分離された純レシチン量は 3.15%，之を過酸化水素を以て漂白した製品も同じく 3%，市販の漂白製品(武田藥品工業販賣レシチン)は外觀，香味，呈色反應等より推定して此の漂白大豆レシチンと同一物と考えられるものであるが，レシチン鹽化カドミウム得量は原料の 6% であつた(レシチンとしては 3.5% 内外に當る)。ベンジン抽出類磷脂體に糖質の所在は不明であるが，ベンジン-酒精混液抽出の方はケトースを含む非還元糖が夾雜している。磷脂體抽出には單一溶劑より混合の方が良い⁽³⁾といわれているが，ベンジン酒精混液で抽出したものの純レシチン收量は 16.5% であつた。

従つて市販“大豆レシチン”は燐量に富むがレシチン含量乏しく，むしろ大豆類脂體とも稱すべきものである NOTTBOHME⁽⁶⁾ もコリンの定量結果に基いて大豆レシチン製品が燐含量に比べレシチンの不當に少いことを指摘している。此の大豆類脂體は暗褐色又は赤褐色を呈しているが溶劑で稀釋すると美しい鮮紅色となる。大豆の黄色色素としてはフラボン系配糖體⁽⁷⁾，キサントフィル類の分離⁽⁸⁾が報告されている外，定性試験⁽⁹⁾及び動物

* Contribution No. 112 from the Department of Fisheries, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo.

試験⁽¹⁰⁾によりプロビタミン A の存在が豫想されている。大豆類脂體の黄色色素が此の何れに該當するか定性試験を行い β -カロチンを主體とすることを認めた。卵黄をアセトンと混合壓搾した搾汁に就てレシチンを分離した所、著しく多量 (22.7%) のレシチンを含有し、良きレシチン調製原料となることを確めた。

實 驗 の 部

I. ベンジン抽出法による大豆類脂體

水分 6% を含み暗褐色粘稠、飴狀の蠟質物で“大豆レシチン”として市販されているものである。

N % 1.077 (試料 0.1342g N/10 H_2SO_4 1.0 cc)

P % 2.903 (試料 0.1730g $Mg_2P_2O_7$ 0.0182g)

磷の含量より計算するとレシチン 72% を含むことと成る。(P % $\times 25.4$ を以てレシチン量とする)。

溶解性： エーテルに殆んど完全に溶解 (一部不溶性のため不透明)、94% 酒精には約半量 (20g のうち 10.26g) 不溶、水を吸収して膨化し、振盪或は攪拌すると不透明の乳濁液を形成し、酸、中性鹽類を加えると析出して来る。

呈色反應： LIEBERMANN-BURCHARD 反應陽性でステリンの存在を示す。MOLISCH 反應は不明瞭で糖質の存在は不明である。

鹽化カドミウム複化合物： 毎回 200g の試料を 1.5 l の 94% 酒精と 60° に加温、30~60 分攪拌、放冷後抽出液を分離、残渣は數回 94% 酒精と混淆して洗う。全酒精液を合併して鹽化カドミウム酒精溶液 (鹽化カドミウム飽和水溶液を 94% 酒精と混合、酒精含量 50~60% とする) と混合、黄色を呈せる沈澱を吸引濾過、若しくは遠心分離し無水酒精で洗滌後 Soxhlet 浸出器に收め、エーテル浸出を行う。浸出液が無色となつてから更に一日浸出を繼續しケファリン鹽化カドミウム複化合物及び色素を完全に除去する。レシチン鹽化カドミウムの複化合物は完全に無色、エーテル、無水酒精に不溶、水には溶解する。收量、8.8 g, 8.2 g, 12.0 g, 9.0 g, 12 g (平均 10g, 原料の 5% に相當する)。

N % 1.779 (試料 0.1422 g N/10 H_2SO_4 1.75 cc)

P % 3.430 (試料 0.1770 g $Mg_2P_2O_7$ 0.0218 g)

N : P = 1 : 1.024

純レシチン混合體： 鹽化カドミウム複化合物 50g を粉碎、クロロホルム 5 倍量に懸垂し 5.4% アンモニア酒精液 200 cc を加え振盪、析出する水酸化カドミウムを濾別、濾液に炭酸ガスを通じ乍ら蒸發、残渣をエーテルで抽出、脱水芒硝を加えて濾過、濃縮液にアセトンを加えると褐色脂肪狀のレシチン混合體 31.5 g を得る。

N % 1.874 (試料 0.2005 g N/10 H_2SO_4 2.60 cc). チオレイルレシチンとして 1.78%

P % 3.737 (試料 0.1254 g : $Mg_2P_2O_7$ 0.0165 g) チオレイルレシチンとして 3.94%

N : P = 1 : 0.9

エーテル、酒精に易溶、アセトンに不溶、石油エーテルには約半量は直ちに溶解し、殘餘は難溶である。この點易溶性の卵黄レシチンと著明な對照をなす。水によつて膨化し振盪攪拌すると膠狀溶液となる。酸類、中性鹽類の添加により絮狀の沈澱を生じ液は清澄となる。

II. 漂白せる大豆類脂體壹號： 市場價值を高めるべくベンジン抽出類脂體を漂白した製品は淡褐色、粘稠硬質の蠟質物である。

N % 1.3343 (試料 0.1207g N/10 H_2SO_4 1.1 cc)

P % 3.050 (試料 0.1207g $Mg_2P_2O_7$ 0.0135 g)

磷量よりレシチン含量 77.5% に當ることと成る。溶解性、呈色反應等 (I) と同様である。

鹽化カドミウム複化合物 試料 100g を 500 cc の 94% 酒精と 60° に加温 1 時間攪拌放冷後残渣 87g を分離した母液に就き鹽化カドミウム酒精液と混合沈澱を (I) 同様處理、レシチン鹽化カドミウム 11.3g を得る。(原料に對し 11.3%)

N % 1.4234 (試料 0.1131g N/10 H_2SO_4 1.15cc)

P % 3.435 (試料 0.1176g $Mg_2P_2O_7$ 0.0145g)

N : P = 1 : 1

純レシチン混合體：レシチン鹽化カドミウム複化合物 11.3g を (I) 同様に處理して純レシチン混合體 3g を得る。(收量 3% で燐量算出に比し著しく少い)

N % 1.8781 (試料 0.1214g N/10 H₂SO₄ 1.6 cc)

P % 3.8680 (試料 0.13625g Mg₂P₂O₇ 0.0189 g)

(チオレイルレシチンとしての理論數 N % 1.87, P % 3.94)

N P=1 : 0.9306

III. 漂白大豆磷脂體貳號：市販品を購入したもので前處理は不明であるが外觀上は全く (II) と同一である。試料 5g を前同様處理, 94% 酒精不溶分 3.1g, 酒精溶液よりエーテル不溶のレシチン鹽化カドミウム 0.3g を得る。原料に對し 6% に相當する。

N % 1.3778 (試料 0.1169 g N/10 H₂SO₄ 1.1 cc)

P % 3.162 (試料 0.1313 g Mg₂P₂O₇ 0.0150 g)

N P=1 : 1.036

IV. ベンジン酒精混液抽出大豆類脂體：水分 20% を含む赤褐色、粘稠、半流動性の飴狀物質。

N % 1.268 (試料 0.1374 g N/10 H₂SO₄ 1.20 cc)

P % 3.241 (試料 0.1747 g Mg₂O₂P₇ 0.0205 g)

燐の含量より計算するとレシチン量 82.3% に相當する。

溶解性：94% 酒精に殆んど完全に溶解する點がベンジン抽出と異なる點である。他は兩者變化なし。

呈色反應：LIEBERMANN-BURCHARD 反應, MOLISCH 反應共に陽性である他 SELIVANOFF 反應陽性(ケトースを含む), BIAL 反應陰性(ペントーズを含まず), FEHLING 溶液と煮沸するも銅を析出せず。従つてこの糖質はケトースを含む非還元糖と考えられる(大豆中のシュクローズが來ている疑がある)。

鹽化カドミウム複化合物 (I) と同様處理して原料 1 kg よりレシチン鹽化カドミウム複化合物 262.5g を得る(原料に對して 26.2% に當る)。

N % 1.435 (試料 0.1117 g N/10 H₂SO₄ 1.15 cc)

P % 3.366 (試料 0.1550 g Mg₂P₂O₇ 0.0187 g)

N P=1 : 1.058

純レシチン混合體 鹽化カドミウム複化合物 262.5g を (I) の時と同様に處理して純レシチン混合體 165g (收量 62.8%) を得る。

N % 1.826 (試料 0.1801g N/10 H₂SO₄ 2.30 cc)

P % 3.755 (試料 0.1381g Mg₂P₂O₇ 0.0186 g)

N : P=1 : 0.93

V. 卵黃油よりレシチンの分離

鶏卵黃は約 50% の水分, 約 16% の蛋白質, 約 33% の脂肪を含んでいる。レシチンは他の類脂體と共に脂肪中に含まれ, 蛋白質とも結合し所謂 Lecithoproteid の形で存在していると言われ含量約 14% に達する。小規模の調製ならば卵黃を破碎し過剰のアセトンで抽出した残りをエーテルで抽出する⁽¹¹⁾とよいが, 大量調製に斯る方法は不便である。卵黃を 2/3 量のアセトンと混合して布袋に收め壓搾するとレシチンは水及び油脂と共に溢出して後には蛋白質を主とした成分が残る。之を 1/3 量のアセトンと混合して更に壓搾する。之等の搾汁を靜置するとレシチンは下層に沈降して来る。此の粗製レシチンは半流動性赤褐色の蠟狀物質で收量は鶏卵の 23% である。

N % 1.243 (試料 0.1336g N/10 H₂SO₄ 1.15 cc)

P % 3.454 (試料 0.1376g Mg₂P₂O₇ 0.0171 g)

乾物量 1kg の粗製レシチンを 5~6 l の 94% 酒精に加温溶解, 一夜放置すると鱗片狀の析出物 107 g を得る。LIEBERMANN-BURCHARD 反應は典型的ステリン反應を呈し, 融點 147° で殆んど純粹のコレステリンと認められる。濾液に鹽化カドミウム酒精液を加え磷脂體の複化合物を沈澱させ, エーテル浸出により難溶性のレシチンと易溶性のケファリン化合物を分別する。レシチン複化合物の收量 333.8g, 之は卵黃 1kg より 28g の收量に當る。

N % 1.503 (試料 0.1105 g N/10 H₂SO₄ 1.15 cc)

P % 3.595 (試料 0.1231 g Mg₂P₂O₇ 0.0159 g)

之より純レシチンの混合體 227g を得る。收量 22.7%。

N % 1.841 (試料 0.2008 g N/10 H₂SO₄ 2.70 cc)

P % 3.971 (試料 0.1558 g Mg₂P₂O₇ 0.0397 g)

N P=1 : 0.974

VI. 大豆類脂體の呈色成分

ベンゼン酒精混液抽出類脂體を同量の焼石膏と混合, SOYHLET 浸出器でエーテル抽出を行う。残渣は完全に無色となる。抽出液の蒸発残渣につき次の定性試験を行つた。

- (1) MOLISCH 反應 陰性。配糖體を含まず。
- (2) 鹽化鐵反應 試料の酒精溶液及び鹼化液共に陰性, フラボン系色素を含まず。
- (3) 溶解性 色素は水, 冷蟻酸に不溶, 蟻酸を熱すると溶解し放冷すると濁濁。汚青色を呈する。酒精, エーテル, 石油エーテル, クロロホルムに易溶。
- (4) クロロホルム溶液の呈色反應 濃硫酸により黄褐綠色を呈し, 濃硝酸により淡青色, 三鹽化アンチモンにより鮮青紫色を呈する。
- (5) 消石灰による吸着 試料 20 g を 100 cc の石油エーテルに溶解, 分別漏斗に容れ, 30% 苛性加里メタノールに溶液を加え數回振盪, 放置後上層部を集め數回水洗, 毎回 1/5 容の酒精と十數回振盪, 酒精層の無色となるを待ち石油エーテル層を分離, 芒硝を加え一夜放置, 濾液を CO₂ 氣流下で濃縮, 同容の無水酒精を加えるも結晶を形成せず, 蒸發するとワセリン狀の残渣を得る。石油エーテルに溶解, 消石灰塔で濾し紫外線をあてると上層部に於て吸着されていることを示す螢光が現われる。吸收スペクトルは 458, 455, 320, 300, 285m μ に頂點を有し β -カロチンとしては不純なものである。太陽光線に曝露しておくと次第に色を失い無色の脂肪狀となる。

以上の結果から大豆類脂體の黄色色素は β -カロチンを主體とするものと認められる。

大豆レシチンの入手に格別の御配慮を賜つた中島顯三博士, 山田三子男氏, 佐藤正典博士並びに卵黄レシチン入手に御骨折願つた岩田元兄博士に厚く謝意を表する。

本研究は財団法人農産化學研究會援助資金及び文部省科學研究費によつたものである。記して謝意を表する。

- (1) NOTTBOHME u. MAYER : *Z. Unters. Lebensmittel*, 66, 585, (1933)
- (2) JANTZEN u. GOHDES : *Biochem. Z.*, 272, 167 (1934)
- (3) 中村, 富田 : 工化, 43, 585 (昭 15)
- (4) 桑島 : 實驗醫學雜誌, 22, 1170 (昭 13)
- (5) BOLLMANN D.R.P. 382912. ; REWALD : *Chem. Ztg.*, 55, 393 (1931)
SCHRAMME *Fette u. Seifen.*, 46, 635 (1939)
- (6) NOTTBOHME : *Chem. Ztg.*, 56, 881 (1932)
- (7) WALZ : *Ann.*, 498, 118 (1931)
岡野, 小原 : 農化, 16, 396 (昭 15)
- (8) 中村, 富田 : 工化, 43, 587 (昭 15)
- (9) BERTRAM : *Fette u. Seifen* 44 (1937)
- (10) 鈴木梅太郎 東化, 41, 381 (大 9)
MCCOLLUM *Am. J. physiol.*, 41, 125 (1922)
SHERMAN *Food Research*, 4, 371 (1937) ; *ditto*, 5, 13 (1940)

Summary

The authors have prepared pure lecithins by means of precipitation of the lecithin-CdCl₂ double salt from soybean lipid obtained by extraction with benzene, commercial bleached lecithin, soybean lipid obtained by extraction with benzene-alcohol, and egg yolk oil.

The yellow pigment of soybean lipid has been proved to consist mainly of β -carotin by experiments upon its color reaction, solubility, and absorption spectra.