Summary

The velocities of hydrolysis of starch-type polysaccharides and dextran were compared in 10 N H_2SO_4 at 40°, 50°, and 60°C. The velocity constant of hydrolysis, calculated as a unimolecular reaction, was about 10 times as large for amylose as for dextran at 40°C, and about 6 times at 60°C. The activation energy of hydrolysis was calculated to be 27000 cal/mol. for amylose, and 32300 cal/mol. for dextran. It was concluded that α -1,6-glucosidic linkages were considerably more stable than α -1,4-glucosidic linkages.

蕎麥の油脂に就て*

小原哲二郎, 北村光雄 (東京教育大學農學部)

昭和26年5月23日

On the Fat of Buck Wheat

By Tetsujiro OBARA and Mitsuo KITAMURA (Dept. of Agr. Chem., Tokyo Education Univ.)

緒言

蕎麥 (Buck Wheat) の蛋白質, アミノ酸及び栄養價については内外多數の研究報告があるが, 脂肪に関する研究は極めて少く, しかも蕎麥粉に関するものである。茲に於て吾々は蕎麥種實の可食部を供試材料として蕎麥子實の脂肪について研究し, 蕎麥の脂肪の性状並に構成する脂肪酸の種類及び組成を明にしたので報告する。

實驗の部

I. 試料 本實驗に於て使用した蕎麥實は埼玉縣昭和21年度産の秋蕎麥である。この蕎麥實について成分分析せる結果は次の如くで, 風乾物中 3.08% の脂肪を含有している。

II. 油脂の抽出 蕎麥實を精選し, 石臼にて剥皮して黒皮の部分を除き, ハンドミルにて粗碎して調製したもの 5kg をとり, エーテルにて自働抽出器を用い 40 時間抽出した。この抽出液を脱水し, 脱色したる後減壓の下に 50° 以下で CO_2 を通じながら溶媒を去り, 淡緑色の油脂 146.8g (供試料に對し 2.94%) を得た。

III. 油脂の性状 上記の如くにして得た蕎麥實油脂の性状を常法により測定したる結果は次の通りで, 不乾性油に近い半乾性油である。

Table 2. Properties of the Fat of Buck Wheat.

Specific gravity ($d_4^{15^\circ}$)	0.9227	Iodine Value**	102.08
Specific Viscosity*	79.019	Hehner Value	95.14
Refractive Index ($n_D^{15^\circ}$)	1.4571	Reichert-Meissl Value	1.05
Acid Value	22.39	Polenske Value	0.71
Saponification Value	189.50	Acetyl Value	13.53
* OSTWALD's method ($15^\circ \pm 1^\circ C$).		** WIJ's method	

IV. 油脂の鹼化 油脂 90g をとり WILKIE 氏法により鹼化し, 鹼化物 84g (供試油脂の 93.3%), 不鹼化物 5g (5.5%) を得た。混合脂肪酸の性状は次の通りである。

Table 3. Properties of the Mixed Fatty Acids.

Melting Points ($^\circ C$)	36~37°
Iodine Value	102.74
Neutralization Value	191.02
Mean molecular Weight	293.74

V. 固體酸及び液體酸の分離 混合脂肪酸 61g をとり TWITHELL 氏鉛鹽酒精法により 15° ($\pm 1^\circ$) に於て分離した固體酸及び液體酸の收量並に性状は次の如くである。

* 本研究は昭和25年4月10日農學大會農藝化學會講演會に於て報告したものである。

Table 4. Yield and Properties of the Solid and Liquid Fatty Acids.

Fatty acids	Yield (%)	Colour	mp. (°C)	Iod. Val.	Neut. Val.	Mean Molec. W.
Solid acid	21.3	White	49~51°	30.59	216.68	258.94
Liquid acid	64.8	Orange yellow	liquid	137.76	188.29	297.99

(i) 固體酸及び液體酸の一部分の精製

a) 固體酸： 上表の如く固體酸の沃素價は 30 にして固體酸中に液體酸の混在することが知られるため、この固體酸を更に Twitchell 氏鉛鹽酒精法により精製した。このときの固體酸の収量は 8.2 g, 融點 52~54°, 沃素價 2.03, 中和價 205.68, 平均分子量 272.79 である。液體酸は 3.5 g である。

b) 液體酸： 液體酸の鉛鹽中常溫で放置したとき白色の沈澱物を生じ、液體酸中に固體酸の混入することが考えられたので、この沈澱物を前の固體酸と同様に精製した。このとき得た固體酸及び液體酸の収量は 1.2 g, 6.2 g である。いま總混合脂肪酸中の固體酸及び液體酸の含有量を夫々の沃素價より(オレイン酸として)眞の固體酸及び液體酸を計算すれば、固體酸は 11.06 g (18.1%), 液體酸は 48.4 g (79.3%) である。

VI. 固體脂肪酸の檢索 前記の如くにして得た固體酸 8 g をとり Hallar 氏法によりメチルエステルとした。即ち無水メチルアルコール 13 cc, 無水エーテル 19.5 cc, 濃硫酸 0.5 cc を加え 6 時間煮沸しメチルエステルとなし 7.7 g を得た。この内 7 g をとり減壓の下に分溜し次の結果を得た。

Table 5. Properties of the Distillate Fractions of Methyl Ester.

Fractions	Atmospheric pressure (mm)	bp. (°C)	Yield (%)	mp. (°C)	Refr. ~ Ind.
1	13~14	120~160	44.3	27~29°	n_D^{30} 1.4321
2	10~11	160~165	25.5	27~30°	n_D^{30} 1.4339
3 (Residue)	—	—	25.7	45~47°	n_D^{50} 1.4324

各溜分にやや過剰の酒精加里を加えて 2 時間溫浴上で加熱して鹼化し、これに約 2 倍量の水を加えて稀釋し H-テールを用いて未鹼化物の脂肪酸を除く。石鹼液には硫酸を加えて酸性となし、ここに生ずる脂肪酸をエーテルで浸出した後無水芒硝で脱水し、次に骨炭で脱色してから溶媒を除き脂肪酸を得た。ここに得た脂肪酸の収量並に性状は次の如くである。

Table 6. Yield and Properties of the Solid Fatty Acids.

Fraction	Yield (%)	mp. (°C)	Neut. Val.	Mean Mol. Wt.
1	40.0	60~62°	211.55	265.22
2	18.6	56~57°	206.76	271.37
3	21.4	60~65°	173.49	323.41

上表により固體脂肪酸はパルミチン酸の大半と他はステアリン酸以上の脂肪酸より成るものの如くである。依つて各脂肪酸を確認するため次の實驗を行つた。

a) 溜分 (1) この脂肪酸 2.5 g をとり酒精による分別結晶を試みた。即ち 95%, 90%, 80%, 70% 酒精にて順次分別結晶を行い 4 種の結晶を得た。その性状は次の如くである。

Table 7. Results of the Fractional Crystallization of the Solid Fatty Acids by Ethyl Alcohol.

Crystals	Yield (g)	mp. (°C)	Neut. Val.	Mean Molec. Wt.
1 st	0.91	61.5~62.5°	218.09	257.72
2 nd	0.51	58.5~60°	219.93	255.12
3 rd	0.53	59~61°	216.77	258.84
4 th	0.12	60~62°	218.20	257.14
from mother liquid	very small quantity	57~58°	—	—

第 1 結晶 0.8 g をとり 95% 酒精 20 cc に溶解し析出せる結晶を濾別し、mp. 61~63° の結晶 0.4 g を得た。

Analysis

Subst. (g)	N/10-KOH (cc)	Neut. Val.	Mean Mol. Wt.
0.1303	5.10	219.27	255.89
0.0820	3.20	218.96	256.24
$C_{26}H_{52}O_2$		218.92	256.25

これを更に 98% 酒精にて再結せるに光澤を有する少量の結晶 20 mg, mp. 62~64° のものを得た。試料少量にしてこれ以上精査することが出来なかつたがパルミチン酸と高級脂肪酸との混合物と思われる。この母

液について再結を繰返し mp. 61~62° の結晶を得た。

この結晶を純バルミチン酸と混融するも融點降下せず, 中和價及び平均分子量はバルミチン酸の理論値に一致する. 依つて該結晶はバルミチン酸である.

Analysis

Subst. (g)	N/10-KOH(cc)	Neut. Val.	Mean Mol. Wt.
0.1196	4.67	218.94	256.27
$C_{16}H_{32}O_2$		218.92	256.25

第2結晶は上表の通りほぼ純粋に近いバルミチン酸と認める. 第3結晶を95% 酒精より再結したるに mp. 61~62° の結晶を得た. この脂肪酸の中和價, 分子量は次の如くにしてバルミチン酸の理論値に一致し,

純粋のバルミチン酸と混融するも融點降下せず, 依つてバルミチン酸である.

第4結晶は上表の通りバルミチン酸に近い値にしてバルミチン酸と認めらる. 第4結晶母液の酒精を除きたる残渣は僅少にして mp. 57~58° である.

このように溜分(1)はバルミチン酸を主成分とし極く少量の高級脂肪酸を含有するものの如くである.

b) 溜分(2) この脂肪酸 1.0g をとり 90% 酒精 50cc に溶解しこのとき析出せる結晶を濾別しこの母液について 80%, 70%, 60% 酒精になる如く計算量の水を加えて再結せる結晶は次の通りである.

Crystals	Yield (g)	mp. (°C)
1 st	0.10	56~57°
2 nd	0.45	56~57°
3 rd	0.15	56~57°
4 th	0.10	59~61°

第1, 2, 3の結晶は mp. 56~57° にして何れも脂肪酸の混合物と看做さるるので, これを合して (0.7g) 98% 酒精 15cc で再結を試みたるも析出せず, 95% 酒精となし光澤を有する結晶 0.3g (mp. 54~56°) を得た. この結晶を 98% 酒精にて再三再結を繰返したるに mp. 68.5~70° の光澤ある鮮片狀の結晶を得た.

Analysis

Subst. (g)	N/10-KOH(cc)	Neut. Val.	Mean Mol. Wt.
0.0253	0.76	168.10	333.77
$C_{22}H_{44}O_2$		164.83	340.35

融點より見るときはステアリン酸に一致するも平均分子量は 333.77 にして甚しく高くベヘニン酸に近い. 試料少量のためこれ以上精査出来なかつた. この母液より得たる脂肪酸は mp. 55~58° にしてこの脂肪酸の性状は左の通りである.

この脂肪酸は中和價よりしてバルミチン酸よりやや低く, ステアリン酸よりも高い. 故にこの區分の脂肪

酸は大部がバルミチン酸にして極少量のバルミチン酸以上の高級脂肪酸が混在するものと思われる. 第4結晶を更に 95% 酒精より再結したるに mp. 61~62° の結晶を得た. これに純バルミチン酸を混融するも融點降下せず, その中和價はバルミチン酸に一致する.

Analysis

Subst. (g)	N/10-KOH(cc)	Neut. Val.	Mean Mol. Wt.
0.0629	2.45	218.54	256.74
$C_{16}H_{32}O_2$		218.92	256.25

以上の實驗の結果この溜分(2)は大部分がバルミチン酸より成る.

c) 残渣 この混合脂肪酸は mp. 60~65° にしてやや前二者の溜分よりも高く, 高級の脂肪酸を含むようである. 依つて 1.2g をとり 98% 酒精 75cc にて再結し, 母液を 0° に冷却し析出せる結晶を濾別した. この母液を 80%, 70%, 60% 酒精としたるにそれぞれ結晶を析出した.

Crystals	Yield (g)	mp. (°C)
1 st	0.43	72~73°
2 nd	0.32	65~67°
3 rd	0.15	62~63°
4 th	0.10	61~62°
5 th	0.10	54~56°

第1結晶は光澤ある葉片狀のもので 98% 酒精より再三再結を繰返し光澤を有する結晶を 0.22g を得た. この結晶は mp. 73~74°, 中和價 163.37, 平均分子量 343.44 であつた. この結晶はベヘニン酸の中和價よりやや低く融點よりして未だ不純なるため, 更に數回再結し mp. 73~74°, 73.5~74.5°, 74~75°, 74~75° と上昇し 74~75° に一定しその収量は 0.06g である.

Analysis

Subst. (g)	N/10-KOH(cc)	Neut. Val.	Mean Mol. Wt.
0.0412	1.12	152.52	367.87
$C_{24}H_{48}O_2$		152.29	368.38

この結晶の中和價よりしてリグノセリン酸に一致するも mp. 74~75° にしてリグノセリン酸に相當するカ

ルナバ酸 ($C_{24}H_{48}O_2$ mp. 74°) と思われる. 第2結晶は mp. 65~67° にして更に 98% 酒精より4回再結し mp. 73~74° の光澤を有する結晶を得た. この結晶の中和價 160.88, 平均分子量 348.74 にしてベヘニン酸の不純なるものと思はれたるが試料少量にしてこれ以上精査出来なかつた. 第3結晶は mp. 62~63° にしてこれを再三再結し mp. 68~69° の結晶を得た. 中和價 183.17, 平均分子量 300.41 にしてこれ以上再結出来なかつたがバル

ミチン酸、ステアリン酸及びこれ以上の高級脂肪酸の混合物と考えられる。第 4 結晶は mp. 61~62°, 中和價 185.36, 平均分子量 302.71 であり, 第 5 結晶は mp. 54~56°, 中和價 191.57, 平均分子量 292.89 にして何れもバルミチン酸と高級脂肪酸との混合物と思われる。

以上の實驗からこの殘溜區分の脂肪酸は mp. 74~75° のカルナバ酸が大半を占め, C₁₈ 酸以上の高級脂肪酸の何れかが存在することを豫想することが出来た。

VII. 液體脂肪酸の検索 TWITCHELL 氏の方法により分離した液體脂肪酸は橙黄色の薄い色調を有し, 沃素價 137.76, 中和價 188.29, 平均分子量 297.99 である。この混合液體脂肪酸の成分を検査するため次の 2 試驗を行つた。

1) 酸化試験

液體混合脂肪酸 5.7g をとり HAZURA 氏法により酸化を行つた。即ち比重 1.27 の KOH を加えて中和し石鹼液となし, これを 330cc の水に溶し, 鹽水で 0° に冷却したる後 1.5% の KMnO₄ 液 330 cc を 2 時間に亘り滴下しつつ攪拌した。更に 0° に保ち 12 時間放置したる後, 亜硫酸瓦斯を通じ黑色の滿俺泥を溶解したるに白色の沈澱を生じた。依つてこの沈澱を吸引濾過し, 水に可溶部と不溶部とに分けた。

[a] 水に不溶部: 水に不溶部は乾燥したる後石油エーテルを加え溫浴中で煮沸し未酸化酸及び固體脂肪酸を除き, 更に石油エーテルを加えて處理した。石油エーテル不溶部 3.5g を Soxhlet 式浸出器を用いエーテルで 8 日間(約 78 時間)に亘りエーテル可溶部と不溶部とに分けた。

i) エーテル可溶部 エーテル可溶の酸化酸は白色の結晶にして mp. 107~114°, 收量 2.7g である。この結晶をとり 95% 酒精より 2 回再結し mp. 131~132° となり更に 98% 酒精より再結したるに mp. 13.5~132° とな

Analysis

Subst.(g)	N/10-KOH(cc)	Neut.Val.	Mean Mol.Wt.
0.1189	3.76	177.33	316.40
0.1005	3.15	177.13	316.75
C ₁₈ H ₃₄ (OH) ₂ O ₂		177.3	316.3

り絹絲様の光澤を有する針狀結晶である。その中和價及び平均分子量は次の通りである。即ちこれを二酸化ステアリン酸(dihydroxystearic acid)と認める。従つて液體脂肪酸にはオレイン酸の存在することは確かである。

ii) エーテル不溶部 この部の結晶は白色石膏様の結晶にして mp. 142~150°, 收量 0.5g である。この結晶は次の順序により再結を行つた。即ち 30% 酒精 100cc を用い溫めて保溫濾過し濾液を放冷したるに結晶を析出した。これを濾別して得た結晶は mp. 147~150° にして收量は 0.3g である。次にエーテルを加え煮沸して保溫濾過しエーテル可溶部を除き mp. 153~155° の結晶を得た。更に熱湯で 2 回處理し難溶部と易溶部とに分けた。

難溶部——難溶部は 95% 酒精より 3 回再結したるに mp. 172~173° の菊花狀に集合する針狀結晶 0.1g を得た。この結晶の中和價は次の通りである。

Analysis

Subst.	N/10-KOH(cc)	Neut.Val.	Mean Mol.Wt.
0.0513	1.04	161.57	347.27
C ₁₈ H ₃₂ (OH) ₄ O ₂		161.28	348.30

即ちこれを四酸化ステアリン酸(tetrahydroxystearic acid)と認める。

易溶部——易溶部を放冷したるに結晶を析出しこれを 95% 酒精より 2 回再結し mp. 170~171° となり少量のためこれ以上精査出来なかつたが, この部分は大半 tetrahydroxystearic acid と認められる。

[b] 水に可溶部 この濾液を KOH で中和し 1/10 容位に濃縮し K₂SO₄ 及びその他の結晶を除き, 1/12~1/14 容としたる後 H₂SO₄ を加えて酸性となしたるに白色の絮狀沈澱を生じた。この沈澱を濾別し乾燥してからエーテルで處理したるに悉く溶解したからリヌシン酸(linusic acid)は存在しない。

2) 臭化試験

液體混合脂肪酸 10.11g をとり 10 cc の脱水エーテルに溶解し, 鹽水にて -5~-10° に冷却し暗所にて攪拌しつつ 2 時間に亘り液がやや眞紅色を呈するまで臭素を滴下し尙 2 時間攪拌, -5° に保ち 14 時間 0° に放置した。次に之を 0° に保ちながら吸引濾過したるに六臭化物の沈澱は見られなかつた。このエーテル溶液から過剰の臭素を除去するためチオ硫酸曹達溶液で洗い尙水洗してから脱水芒硝で脱水し減壓でエーテルを去りこれを乾燥した。この臭化物は橙黄色の粘稠な液體で收量は 16.6g であつた。次に石油エーテルを少量宛加え 5 倍量となし冷蔵庫に 1 夜放置したるに多量の結晶が生じた。依つてこれを濾別し結晶(A)と母液(A)とに分け, 母液は鹽水

にて -10° に冷却し 12 時間放置したるに再び結晶を析出した。これを濾別し結晶 (B) と母液 (B) とに分つた。この母液から溶媒を去り 1/2 容とし冷蔵庫に 1 週間放置したるに再び結晶を生じた。これを結晶 (C) と母液 (C) とに分つた。更に母液は溶媒を去り 10 日間放置したるに少量の結晶を生じ、濾別してこれを結晶 (D)、母液 (D) とに分つた。母液 (D) より溶媒を去り乾燥したるに 13.1 g である。

i) 結晶 (A), 結晶 (B), 結晶 (C), 結晶 (D)。

結晶 (A) は淡黄色の結晶にして収量 3.54g. mp. $100\sim 104^{\circ}$ である。これを 95% 酒精より 3 回再結したるに純白の光澤ある短針状結晶となり, mp. 114° にして四臭化ステアリン酸 (tetrabromostearic acid) の融點に一致する。中和價及び臭素%は次の通りである。

Analysis

Subst. (g)	N/10-KOH(cc)	Neut. Val.	Mean Mol. W.
0.1231	2.05	93.52	599.96
$C_{18}H_{32}O_2Br_4$		93.53	599.9
Subst. (g)	AgBr (g)	Br %	
0.0430	0.0535	53.00	
0.0525	0.0655	53.15	
$C_{18}H_{32}O_2Br_4$		53.33	

故にリノール酸の四臭化物と認められる。

又結晶 (B) は mp. $103\sim 105^{\circ}$, 収量 0.02g, 結晶 (C) は mp. 113° , 収量 0.01g, 結晶 (D) は mp. $113\sim 114^{\circ}$, 収量 0.01g にして、これらの結晶を酒精より再結し、結晶 (A) (mp. 114° , 分子量 599.96, 臭素含量 53.15) と混融したるに融點降下なし、依つて結晶 (B), (C), (D) の何れも四臭化ステアリン酸である。

ii) 母液 (D)

母液 (D) の溶媒を除き乾燥したるものは橙黄色粘稠で透明なる液體にして 13.1 g を得た。臭素定量の結果は左の通りである。

Analysis

Subst. (g)	AgBr (g)	Br%
0.0930	0.0849	38.89
0.0927	0.0841	38.65
$C_{18}H_{34}O_2Br_2$		36.18

即ち二臭化ステアリン酸の臭素含量より約 25% 高い。然し大部分がオレイン酸の二臭化物より成るものと認められる。即ち臭素含量から四臭化ステアリン酸

約 15% と二臭化ステアリン酸 85% より成るものと認められる。

總 括

(1) 蕎麥子實をエーテルで抽出し得た油脂は 2.9% にして約 93% が脂肪酸、その約 18% が固體脂肪酸、約 79% が液體脂肪酸である。

(2) 固體脂肪酸をメチルエステルとして分溜し、酒精による分別結晶より脂肪酸を検査し、大部分がパルミチン酸 (全脂肪酸の約 13%) にして少量のカルナバ酸 (全脂肪酸の約 5%) と C_{18} 酸以上の脂肪酸の少量が含まれていることが豫想された。

(3) 液體混合脂肪酸を酸化試験及び臭化試験の 2 方法により脂肪酸を検査してオレイン酸、リノール酸の存在を確めた。臭化試験により得た臭化物から液體脂肪酸の組成を算出すれば、約 70% のオレイン酸 (全脂肪酸の約 55%), 約 25% のリノール酸 (全脂肪酸の約 20%) よりなる。

(1) 木原：穀類, 264

Summary

We found out the following fact as the results of our study of buck wheat.

Buck wheat contains 3.08% crude fat and this is semi-drying oil (iodine value 102.08) and closely approaches to drying oil. This oil is composed of about 18% solid fatty acids and about 79% liquid fatty acids.

Solid fatty acids consist of palmitic acid, carnaubic acid, and fatty acids higher than C_{18} acid.

Liquid fatty acids consist of oleic acid and linolic acid.

It seems, in short, that the fatty acids composing the fat of buck wheat consist of about 55% oleic acid, 20% linolic acid, and 13% palmitic acid, and the rest consists of carnaubic acid and saturated fatty acids higher than C_{18} .