- (1940).
 (14) 中村道徳：本誌，24，1 (1950).
 (15) 永原太郎，岩尾裕之 食品分析法，133 (1955).

- (16) 久保彰治，堤 忠一：食糧研，5，171 (1951).
 (17) R. M. MCCREADY, J. GUGGOLY, V. SILVIERA, H. S. OWENS: *Anal. Chem.*, 22, 1156 (1950).

夏柑種子の化学的成分*

木原芳次郎，多田 節子 (お茶の水女子大学食品化学教室)

昭和 31 年 6 月 2 日 受理

夏柑がジュース工業に利用されるようになって果皮，種子等の副産物の処理が問題となつてきた。そこでこの利用の方途を考えるため愛媛県産の夏柑種子についてその成分を究明した。本報では種子乾燥粉末をエーテルにて脱脂し油脂を分別したものについて蛋白質のアミノ酸組成，糖類の組成，及び苦味成分の研究を行った。

実験及び結果

I. 試料

愛媛県松山及び八幡浜産の種子を粉碎しエーテルにて脱脂した淡黄色粉末であつて，その分析は右の如くである。

油脂

松 山 35.5%
 八幡浜 33.1

脱脂試料中

水分	蛋白質	炭水化物	ペクチン (Ca-pectate として)	繊維
—	25.7%	23.9%	—	—
9.8%	26.0	24.7	3.2%	17.1%

II. 蛋白質中のアミノ酸の検索

試料を加水分解しペーパークロマトグラフィによりアミノ酸を検索した。

(A) 分解液の調製

- 種子に 20 倍量の 20% HCl を加え 24 時間加熱加水分解を行いフミン質を除去，分解液を中和する。
- 種子を 5% NaOH にてアルカリ抽出を行い，これに HCl を加え徐々に pH を微酸性にし，ここに生じた沈澱を濾取し，20% HCl で 24 時間加熱加水分解する。この分解液を中和する。

(B) ペーパークロマトグラフィ

(1) 1 次元上昇法による分離

試料 a について東洋濾紙 No. 50 を用いブタノール酢酸 (BuOH : AcOH : H₂O = 4 : 1 : 5) を展開剤とし分離を試みた。発色剤にはニンヒドリン溶液を使用した。結果は第 1 図に示す通りである。

これよりロイシン，フェニルアラニン，メチオニン，チロシン，シスチンに相当する 5 つのスポットと分離不明瞭な R_F 値 0.21~0.30 の部分が認められた。

ン，フェニルアラニン，メチオニン，チロシン，シスチンに相当する 5 つのスポットと分離不明瞭な R_F 値 0.21~0.30 の部分が認められた。

BuOH : AcOH : H₂O (4 : 1 : 5)

第 1 図 1 次元ペーパークロマトグラフィによる分離

第 2 図 2 次元ペーパークロマトグラフィによる分離

- シスチン
- グルタミン酸?
- セリン
- グリシン
- チロシン
- メチオニン
- フェニルアラニン
- ロイシン

* Chemical Constituents of Seeds of Citrus Natsudaikai

By Yoshijiro KIHARA* and Setsuko TADA (Laboratory of Food Chemistry, Faculty of Home Economics, Ochanomizu University, Tokyo)

第 1 表 円型濾紙クロマトグラフィによる分離
(BuOH : AcOH : H₂O = 4 : 1 : 5)

試料	R_f		相当するアミノ酸
	試 料	アルカリ可溶部	
1	0.18	0.17~0.18	シスチン
2	0.25~0.26	0.26~0.28	アルギニン
3	0.32~0.33	0.31~0.32	アスパラギン酸, セリン グリシン
4	0.36~0.37	0.35~0.37	グルタミン酸
5	0.44~0.46	0.45~0.46	チロシン
6	0.56~0.57	0.55~0.57	メチオニン
7	0.65~0.67	0.66~0.68	フェニルアラニン
8	0.73~0.75	0.73~0.74	ロイシン

第 2 表 PhOH : *i*-ProOH : H₂O (70 : 5 : 25 w/w)

試料	R_f		相当するアミノ酸
	試 料	アルカリ可溶部	
1	0.19	(0.17)	シスチン
2	—	0.24~0.25	アスパラギン酸
3	0.33~0.34	0.34~0.36	グルタミン酸
4	0.42	0.42~0.43	セリン
5	0.49~0.50	0.50~0.51	グリシン
6	0.61~0.62	0.63	アラニン, チロシン
7	0.79~0.80	0.80~0.81	メチオニン
8	0.58~0.86	0.86~0.87	ロイシン, フェニルアラニン アルギニン

第 3 図 糖類及び苦味物質の分離法

ァンの存在が確認された。

次に試料を第 3 図に示す方法で処理し、試料中の主要構成糖並に苦味物質を分離した。

III. 糖類の検索

(A) 試料の調製

a. アルコール可溶部 種子に 95% エチルアルコールを加え湯煎上で加熱抽出を行い抽出液を減圧濃縮する。濃縮液に酢酸鉛を加え生ずる沈澱を除去、濾液に H₂S を通じて過剰の鉛を除き濾液を再び減圧濃縮する。これを HCl で加水分解し中和する (第 3 図 II)。

b. アルコール不溶部 (水抽出部) : a の 95% エチルアルコール不溶部を HCl で加水分解し濾過後、濾液にエチルアルコールを加え可溶部を減圧濃縮する (第 3 図 III)。

タノール酢酸 (BuOH : AcOH : H₂O = 4 : 1 : 5) 及びフェノール (15% H₂O 添加) を用い 2 次元展開を行った結果は第 2 図の通りである。

この結果、ロイシン、フェニルアラニン、メチオニン、チロシン及びシスチン (非常にうすい) の外 1 次元法で不明瞭であつた部分にグリシン、セリン、グルタミン酸? に相当するスポットが分離された。

(3) 円型濾紙法による分離

展開剤にブタノール酢酸 (BuOH : AcOH : H₂O = 4 : 1 : 5) 及びフェノール (PhOH : *i*-ProOH : H₂O = 70 : 5 : 25 w/w) の 2 種を用い a, b 試料について円型濾紙法⁽¹⁾を適用し分離を試みた。その結果は第 1 表及び第 2 表の通りである。

この結果よりグルタミン酸の存在が確認され又新しくアルギニンに相当する環及び試料 b にはアスパラギン酸の存在が認められた。

次に試料を 20 倍量の 10% Ba(OH)₂ 水で 10 時間加熱加水分解を行い、中和後ブタノール : 酢酸 : 水 (4 : 1 : 5)、フェノール (15% H₂O 添加) でペーパークロマトグラフィを行い、ニンヒドリンを噴霧するとトリプトファンに相当する R_f 0.53 及び 0.73 のスポットが検出され、又 α -ジメチルアミノベンズアルデヒドの塩酸溶液を噴霧すると同じ位置に青紫色のスポットが認められる。このことから試料中にトリプトファンの存在も確認された。

以上より夏柑種子中にはシスチン、アルギニン、グルタミン酸、セリン、グリシン、チロシン、メチオニン、フェニルアラニン、ロイシン、アスパラギン酸及びトリプトフ

第 3 表 夏柑種子アルコール抽出液中の糖の検索

スポット	展開剤 R_F 発色剤	BuOH : AcOH : H ₂ O (4 : 1 : 5)			ビリジン : 酢酸エチル : 水 (1 : 2 : 2)	
		R_F			R_F	
		アニリン	尿素-磷酸塩	相当する糖	アニリン	相当する糖
1		0.16	0.16	ガラクトース	0.24	ガラクトース
2		—	0.23	フラクトース		

(B) ペーパークロマトグラ
フィ

試料 a について東洋濾紙 No. 50 を用い展開剤にブタノール : 酢酸 : 水 (4 : 1 : 5) 及びビリジン : 酢酸エチル : 水 (1 : 2 : 2) を使用、上昇法により 3 回反覆展開を行

第 4 表 夏柑種子水抽出液中の糖の検索

スポット	展開剤 R_F	BuOH : AcOH : H ₂ O (4 : 1 : 5)		ビリジン : 酢酸エチル : 水 (1 : 2 : 2)	
		R_F	相当する糖	R_F	相当する糖
		1	0.14 ガラクチュロン酸	0.03	ガラクトース
2		0.18	グルコース	0.28	グルコース
3		0.27	キシロース	0.39	キシロース

た。発色剤にはアニリン試薬並に尿素磷酸溶液⁽²⁾を使用した。結果は第 3 表に示す通りである。

又ブタノール : 酢酸 : 水 (4 : 1 : 5) では円型濾紙法も併用したが、ガラクトース、フラクトースに相当する R_F 0.41 及び 0.47 の環が認められた。この結果試料 a には SELIWANOFF 反応が陽性であることから、もガラクトースとフラクトースの存在が確認された。

第 5 表 苦味物質の諸性質

	IV	Nomilin	Limonin	苦味物質 (稲垣) ⁽⁴⁾
結 晶 形	針 状	針 状	六角板状	六角板状
m. p.	279~280°	278~279°	298~300°	274~275°
吸収(最高値)	285 m μ	285 m μ	290 m μ	—
C %	64.84	65.33	66.35	66.2
H %	6.39	6.67	6.42	6.52

い、アニリン試薬で発色させた結果は第 4 表に示す通りであり、ガラクトース、グルコース、キシロースの存在が確認された。

以上の結果から夏柑種子中の主要構成糖としてフラクトース、ガラクトース、ガラクトース、グルコース及びキシロースの存在が確認された。

IV. 苦味物質の分離

試料に 95% エチルアルコールを加え湯煎上にて数回加熱浸出を行い、この浸出液を減圧濃縮すると針状の白色結晶が多量析出する。これをエチルアルコールで再結し精製する (第 3 図 IV)。この結晶はエーテル、稀酸、アルカリに不溶で冷アルコールにも難溶であり、又第 5 表 IV の如き性状を有する。従来柑橘類から分離された苦味物質と比較すると非常に Nomilin⁽³⁾ に近い性質を有している。

又従来柑橘類の果皮等に確認されているヘスペリジン、ナリンジン⁽⁶⁾ について分離を試みたが抽出液はこれら特有の定性反応を示さず、これらしいものは得られなかつた。

摘 要

1. 夏柑種子中の化学的成分の検索を行つた結果、蛋白質の組成アミノ酸としてはシスチン、アルギニン、グルタミン酸、セリン、グリシン、チロシン、メチオニン、フェールアラニン、ロイシン、アスパラギン酸及びトリプトファンが確認された。
2. 主要構成糖としてはガラクトース、フラクトース、ガラクトース、グルコース及びキシロースの存在が認められた。
3. 熱アルコール浸出により、白色の針状結晶が得られ、これは苦味物質 Nomilin に非常に近い性状を有している。種子中には果皮に認められる苦味成分ヘスペリジン及びナリンジンの存在は認められなかつた。

(1) I. ORESKES, A. SAIFER : *Anal. Chem.*, 27, 854 (1955).

(2) R. J. DIMLER : *Trans. Am. Assoc. Cereal Chemists*, 12, 17 (1954).

(3) O. H. EMERSON : *J. Am. Chem. Soc.*,

70, 546 (1948).

(4) 稲垣長典 : お茶の水女子大学自然科学報告, 2, 133 (1951).

(5) 稲垣長典 : 天然物のビタミン C, 48(1953).