tricted random 分布に近い値を示した。

- (1) 平山 修, 井上吉之: 本誌, 35, 377(1961).
 (2) 平山 修, 井上吉之: 本誌, 35, 382(1961).
 (3) 平山 修: 京都府大学術報告・農学, 11, 176 (1959).
 (4) 平山 修, 井上吉之: 本誌, 35, 135(1961).
 (5) A. R. S. Kartha: Studies on the Natural Fats, Vol. I, Published by the Author, Ernakulam, India 1949; J. Am. Oil Chemists' Soc., 30, 280 (1953).

[農化 第35巻, 第5号, p. 441~444, 1961]

脂質のクロマトグラフィーとその生化学的応用 (第7報)*

ペーパークロマトグラフィーによる大豆油および ナンキンハゼ油グリセリド組成の分析

平 山 修 (京都府立大学農学部)

昭和35年10月25日受理

著者は先に, シリコーン・オイルまたは流動パラフィン固定濾紙によるトリグリセリドのペーパークロマトグラフィー^(1,2)を発表したが, 本法では同法によるペーパークロマトグラムの各バンドの脂肪酸組成を分析することによって大豆油およびナンキンハゼ油 (梓油, *Stillingia Oil*) の構成グリセリド組成を詳細に調べた。

実 験 方 法

1. 試料の調製 大豆油は, 大豆種子を粉碎後アセトン抽出し, アセトンを溜去の後残渣を再エーテル抽出することによって得た。梓油はナンキンハゼ (*Sapium sebiferum* Roxb.) の種子を前報⁽³⁾の如く処理して種子核表面の皮油を完全に除き, つづいて種子核を粉碎しアセトン抽出, さらに抽出物を再エーテル抽出することによって製取した。両油脂は脱酸処理の後分析に供した。脱酸油脂の性状を第1表に示す。

2. ペーパークロマトグラフィー 主としてシリコーン・オイル固定濾紙を使用し, 展開溶媒, 展開条件および呈色操作はすべて既報⁽¹⁾の通りに行った。ただし濾紙は東洋濾紙 No. 2 の 20×45 cm, 55×45 cm の2種を使用した。試料は5%ベンゼン溶液とし, その5μlを小型の濾紙にスポットして展開させる場合と, 大型濾紙にバンド状に多量つけて展開させる場合との2方法によってクロマトグラムを作成した。前者のクロマトグラムは吸光度測定用に供し, 後者のクロマトグラムは各バンドの脂肪酸組成の分析に用いた。

クロマトグラムの吸光度の測定は東洋濾紙株式会社製直読型デンストメーターを使用し, 既報⁽¹⁾と同条件で測定した。

3. 脂肪酸の分析 改良ブロマゾン法⁽⁴⁾および鉛塩-硫化アンモニウム法⁽⁵⁾によるペーパークロマトグラフィーを用いて分析した。

結果および考察

1. 試料油脂の脂肪酸組成 大豆油および梓油を常法によって加水分解し, 得られる混合脂肪酸の分析結果をモル%として第2表に示す。

2. 吸光度曲線からのグリセリドの定量 大豆油および梓油のクロマトグラムを作成し, 上述の条件で測定して得た吸光度曲線を第1図に示す。吸光度曲線下の各面積を測定し, 既報の如く各スポットのグリセリド量をすべてトリ不飽和グリセリド**として検量線から求め, その全量を当油脂構成脂

第1表 試料油脂の性状

	大豆油	梓油
ケン化価	190.7	200.5
沃素価	130.3	156.9

第2表 大豆油および梓油の脂肪酸組成 (モル%)

脂 肪 酸	大豆油	梓油
ミリスチン酸	1.0	1.2
パルミチン酸	11.4	7.4
ステアリン酸	3.6	3.1
アラキジン酸	2.0	0.1
ベヘニン酸	1.4	0.1
オレイン酸	19.0	11.7
リノール酸	47.9	32.0
リノレン酸	13.7	34.7
2,4-デカジエン酸	—	10.0

註 改良ブロマゾン法で分析

* Chromatography of Lipids and its Biochemical Applications. Part VII. Paper Chromatographic Analyses of Component Glycerides in Soybean Oil and *Stillingia* Oil.

By Osamu HIRAYAMA (College of Agriculture, Kyoto Prefectural University)

** 3個の不飽和酸から成るトリグリセリド。

第 3 表 グリセリドの近似定量値

スポ ット 番号 ^a	グリセリ ド記号 ^b	大豆油		梓油	
		面積 (cm ²)	グリセリ ド量 (モル%)	面積 (cm ²)	グリセリ ド量 (モル%)
1	OOO	0.6	7.2	0.2	1.5
2	OOLe	1.1	10.4	0.6	3.5
3	OLeLe	3.8	28.7	1.8	8.4
4	LeLeLe	4.4	27.8	3.9	15.4
5	LeLeLn	2.0	11.1	4.6	15.8
6	LeLnLn	0.6	2.4	3.7	11.4
7	LnLnLn			2.3	5.8
8	OLeD			1.9	7.4
9	LeLeD			4.1	13.8
10	LeLnD			2.3	6.9
11	LnLnD			0.6	1.5

a 第 1 図および第 2 図のスポット番号に相当する。

b O: オレイン酸, Le: リノール酸, Ln: リノレン酸, D: 2,4-デカジエン酸. スポット番号 8~11 のグリセリド構造は脂肪酸分析によって定めた。

第 1 図 大豆油構成グリセリドのペーパークロマト
グラム吸光度曲線
数字はスポット番号

脂肪酸におけるパルミチン酸およびミリスチン酸を除いた残りの%値に相当させ、各スポットのグリセリド量をモル%として求めた。これらの結果を第 3 表に示す。

3. 大豆油クロマトグラムのバンドの脂肪酸組成

大豆油約 40mg を、バンド状に展開させて得たクロマトグラムの原線の両端および中央の 3 箇所から幅 1cm のクロマトグラムを切りとり、過マンガン酸カリウム呈色を行った。得られる 3 個のクロマトグラムの各バンドの位置を標準にして無呈色部分のバンドを切りとった（別法としてクロマトグラムに 2% 沃素-アルコール溶液を噴霧して呈色させ、得られるバンドを切りとる方法も行った）。次に切りとったバンドの各濾紙片をそれぞれ細断後試験管にとり、1N 苛性カリ-アルコール溶液と共に加熱して加水分解した後、反応液に 2N 塩酸を加えてコンゴール紙に酸性とし、少量のベンゼンを加えて振盪後つづいて大量の蒸溜

第 4 表 大豆油クロマトグラムの各バンドの脂肪酸組成
およびグリセリド組成 (モル%)

脂 肪 酸	バ ン ド 番 号 ^a					
	1	2	3	4	5	6
パルミチン酸	10	21	12	4		
ステアリン酸	30	4	3			
オレイン酸	38	39	26	12	11	
リノール酸	22	36	46	67	45	34
リノレン酸			11	16	44	66
グリセリド ^b	SOLE	OOLe	OLeLe	LeLeLe	LeLeLn	LeLnLn
	66	28	54	51	67	100
	S _T OO	POLe	PLeLe	OLeLn	OLnLn	
	15	63	13	36	33	
	S _T S _T O	SLeLe	POLn	PLeLn		
	19	9	24	13		
			SLeLn			
			9			

a 第 1 図および第 3 表のスポット番号に相当する。

b S: ステアリン酸, S_T: 飽和酸, O: オレイン酸, Le: リノール酸, Ln: リノレン酸。

水を加えた。得られる上層のベンゼン溶液を試料液とし、既報⁽⁵⁾のペーパークロマトグラフィーを利用して脂肪酸組成を分析した。バンドの PC 値およびその脂肪酸組成からグリセリドの構造およびその組成を算出した。そ

第 5 表 梓油クロマトグラムの各バンドの脂肪酸組成およびグリセリド組成 (モル%)

脂 肪 酸	バ ン ド 番 号										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
パルミチン酸	31	20	15	7	4						
ステアリン酸	21	13	4								
オレイン酸	36	28	27	22	9			31	11		
リノール酸	12	31	37	52	41	38	2	35	44	36	
リノレン酸		8	17	28	46	62	98		12	32	68
2,4-デカジエン酸								33	33	32	32
グリセリド ^a	S _T OLE	POLe	OLeLe	LeLeLe	LeLeLn	LeLnLn	LnLnLn	OLeD	LeLeD	LeLnD	LnLnD
	36	60	43	15	61	100	94	100	66	100	100
	S _T OO	SOLn	PLeLe	OLeLn	OLnLn		LeLnLn		OLnD		
	8	24	7	66	27		6		34		
	S _T S _T O	SLeLe	POLn	PLeLn	PLnLn						
	56	16	38	19	12						
			SLeLn								
			12								

* D: 2,4-デカジエン酸, 他の記号は第 4 表と同じ。

第 2 図 ナンキンハゼ油構成グリセリドのペーパークロマトグラムの吸光度曲線
数字はスポット番号

第 6 表 大豆油および梓油のグリセリド組成 (モル%)

大 豆 油			梓 油		
グリセリド*	分析値	random 分布	グリセリド*	分析値	random 分布
LnLnD			LnLnD	1.6	3.6
LeLnD			LeLnD	7.3	6.6
{LeLeD			{LeLeD	9.6	3.1
{OLnD			{OLnD	5.0	2.4
			OLEd	7.8	2.2
			LnLnLn	6.1	4.1
LeLnLn	2.5	2.7	LeLnLn	12.0	11.4
{LeLeLn	7.9	9.4	{LeLeLn	10.4	10.5
{OLnLn	3.9	1.1	{OLnLn	4.6	4.2
	11.8	10.5	{PLnLn	2.0	2.5
{LeLeLe	15.4	11.0	{LeLeLe	2.5	3.3
{OLELn	10.9	7.5	{OLELn	11.1	7.7
{PLnLn	3.9	4.5	{PLnLn	3.2	4.9
	30.2	23.0	{OLELe	4.0	3.6
{OLELe	17.8	13.1	{PLELe	0.6	2.3
{PLELe	4.3	7.8	{POLn	3.5	1.8
{POLn	7.9	1.2	{SLeLn	1.1	2.0
{SLeLn	3.0	1.4			
	33.0	23.5	{POLe	2.5	1.7
{OOLe	3.7	5.2	{SOLn	1.0	0.8
{POLe	8.3	6.2	{SLeLe	0.6	1.0
{SLeLe	1.2	2.5			
	13.2	13.9	{SiOLE	0.9	0.8
{SiOLE	6.1	3.8	{STOO	0.2	0.5
{STOO	1.4	2.0	{STSTO	1.4	0.5
{STSTO	1.8	2.1			
	7.3	7.9			

* D: 2,4-デカジエン酸, 他は第 4 表と同じ。

括弧を附したグリセリドは同一バンド内に存在することを意味する。

推定できる。しかし両油脂のグリセリドが完全に random 分布を示しているのではなく、例えば大豆油ではトリリノレイン、オレオ・ジリノレイン等のグリセリド量が相対的に多く、また梓油では 2,4-デカジエン酸を含むグリセリドが random 分布値より多量存在している。これら random 分布値との変差は本法の実験誤差以上であり、しかもその変移の傾向は一般に高度不飽和グリセリド部において著しくなっている。このような天然油脂のグリセリド分布様式は従来のグリセリド分布説⁽⁶⁻⁸⁾では説明が不可能であり、天然油脂のグリセリド生成機構から充分検討する必要性があることを暗示している。

要 約

シリコーン・オイルまたは流動パラフィン固定濾紙を用いて大豆油およびナンキンハゼ油のバンド状クロマトグラムをつくり、各バンドの脂肪酸組成を分析した。またクロマトグラムの吸光度を測定し、その吸光度曲線下の面積から各バンドのグリセリド量を算出した。次に各バンドのグリセリド量およびその脂肪酸組成から両油脂のグリセリド組成を算出した。大豆油およびナンキンハゼ油グリセリド組成はいずれも random 分布を基礎にしているが、比較的高度不飽和のグリセリドの部分において random 分布から変移していた。その変移の特徴は Kartha の restricted random 分布説とも異っていた。

の結果を第 4 表に示す。

各バンドのグリセリド構造から、過マンガン酸カリウム呈色の呈色度低下による補正値を第 3 表のグリセリド量に加え、大豆油のグリセリド組成を算出した結果は第 6 表の通りである。

4. 梓油クロマトグラムの各バンドの脂肪酸組成 大豆油の場合と同様の操作で得たクロマトグラムの吸光度曲線を第 2 図に示す。また各バンドの脂肪酸組成およびグリセリド組成を第 5 表に示す。上述と同様、第 3 表および第 5 表の値から梓油グリセリドの組成を算出した結果は第 6 表の通りである。

なお第 6 表には、大豆油および梓油のグリセリド組成の分析結果とともに、両油脂の構成脂肪酸組成から算出した random 分布値をも比較のため併記した。第 6 表から判る如く、大豆油および梓油は、Hilditch の even 分布説⁽⁶⁾からは想定できないグリセリドを多く含むため、完全な even 分布をとっていないことは明らかである。これに反し、random 分布には比較的良好に一致しているため、両油脂のグリセリド組成が random 分布を基礎にしていることは容易に

- (1) 平山 修, 井上吉之: 本誌, 35, 377(1961).
 (2) 平山 修, 井上吉之: 本誌, 35, 382(1961).
 (3) 平山 修, 井上吉之: 本誌, 35, 437(1961).
 (4) 平山 修, 井上吉之: 本誌, 35, 135(1961).
 (5) 平山 修, 井上吉之: 本誌, 35, 138(1961).
 (6) T. P. Hilditch: *J. Am. Oil. Chemists' Soc.*, 26, 41 (1949).
 (7) A. R. S. Kartha: *Studies on the Natural Fats*, Vol. I, Published by the Author, Ernakulam, India 1949; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 30, 280 (1953).
 (8) H. E. Longenecker: *Chem. Rev.*, 29, 201 (1941); F. A. Norris, K. F. Mattil: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 24, 274 (1947).

〔農化 第 35 卷, 第 5 号, p. 444~446, 1961〕

レダクトンに関する研究 (第3報)* Triose Reductone と 2, 3 の芳香族アミンとの反応

野 村 男 次 (山口大学農学部)

昭 和 35 年 10 月 26 日 受 理

緒 言

最近食品の非酵素的褐変化反応が盛んに論議されている。そしてこの反応の中心はいわゆる“アミノ・カルボニル反応”にありとして、このアミノ・カルボニル反応が注目されている。

Hodge⁽¹⁾らはこの褐変化の機構として、窒素配糖体、レダクトン・コースを提示し、この方面の研究をリードしている。とくに氏ら⁽²⁾はモデル実験として、ピペリジン・グルコース反応を取りあげ、この反応によってできるレダクトンとして piperidino-hexose-reductone を得て、その化学構造を決定している。

糖とアミノ化合物との反応、すなわち Maillard 反応 (狭義のアミノ・カルボニル反応) よりレダクトン・アミノ反応 (広義のアミノ・カルボニル反応にはこの反応もふくまれる) の方が容易に進行する事実に着目、筆者⁽³⁾はレダクトンの代表であるビタミンCを中心にした褐変化反応を論じてきたが、このたびこのレダクトン・アミノ反応のモデル反応として triose reductone と 2, 3 の芳香族アミンとの反応を吟味する機会を得たので、報告する。

Triose reductone と芳香族アミンとの反応生成物を一般に“Anil”と呼んでいるが、これについてはすでに数多くの研究が見られる⁽³⁾。よって筆者はこれまでに取りあつかわれていないアミンを使用してこの反応を追求した。

この triose reductone と芳香族アミンとの縮合物の中には特種な生理作用をもつものがあり、この方面からの研究が研究の主体になっていたが、筆者はこの縮合生成物の多くが色をもち、Tillman 試薬を還元する能力をもつ含窒素レダクトンであることに注目、とくに有名な“Schiff の塩基”がこの部類にはいる事実より、着色物質形成の機作解明よりこの研究を進めている。

実 験

1. 2-アミノピリジンと triose reductone との反応⁽⁴⁾: 88 mg の triose reductone を 2 ml のアルコールに溶解, 188 mg の 2-アミノピリジンを加えると黄色の溶液が得られる。これに 1 ml の濃塩酸を加え、室温に放置すると、約 15 分後に黄色の板状結晶が得られる。3時間放置後濾過し、少量のアルコールで洗滌すると m. p. 214° の粗製結晶が得られる。これを少量の塩酸含有アルコールより再結すると m. p. 215° の黄色板状結晶となる。濾液より紅色の m. p. 236° の一物質が得られるが、これは Tillman 試薬を還元しないので、求めるアミノレダクトンではない。m. p. 215° の物質を Tillman 試薬で滴定し、分子量を算出すると 254 となり、 $C_8H_{11}O_3N_2Cl$ として計算した値 219 に近く、つぎの構造式をもつ Monoanil であると断定することができる。

* Studies on the Reductones. Part III. Condensation of Triose Reductone with Some Aromatic Amines.

By Danji NOMURA (Faculty of Agriculture, Yamaguchi University, Shimonoseki)