

野菜類の脂質に関する研究 (第 2 報)*

— タケノコ油脂の不けん化物について —

北 村 光 雄**

は し が き

タケノコ油脂の脂肪酸については先に報告¹⁾したが、今回その不けん化物について検索したのでその大要を報告する。

タケノコ油脂の不けん化物に関する研究はないが、竹桿に付着する蠟様物質²⁾としてノナコサン、メリシアルコール、メリシン酸、融点 246~250°C の未知結晶物質、樹脂様物質が見出されている。著者もタケノコ油脂の不けん化物の中からノナコサン様物質および融点 240~243°C の未知結晶物質をとり出すことができた。

実 験 方 法

1. 試料 (不けん化物) の分取

タケノコ油脂をアルコール性水酸化カリウムでけん化し、冷後エーテルにて不けん化物を抽出し、水洗、乾燥、エーテル留去して不けん化物をとる。

2. カラムクロマトグラフィー

カラム (20×300 mm) の底部に脱脂綿をつめ、石油エーテルを 15 cm ぐらいの高さに入れる。つぎに吸着剤としてワコーシリカゲル B-0 15 g とセライト 545, 5 g を混合したものを少量ずつカラムに流し込むと、吸着剤は石油エーテル層を通してカラムの底部に沈む。最上部に吸着剤の表面が乱されないために、無水硫酸ナトリウムの粉末を約 5 mm の層になるように加える。カラム中の石油エーテルは下部のコックを開いて滴下させ、石油エーテルの表面が無

水硫酸ナトリウムの表面に達したとき、溶媒の滴下を中止する。つぎに上記の不けん化物 1 g を 50 ml の石油エーテルにとかし、不溶部は除いてこれをカラムに注入する。

試料溶液の表面が無水硫酸ナトリウムの表面に達したとき、溶出溶媒を流しはじめる。溶出溶媒としては表-1 のように順次溶媒の極性を強めたものを使用した。溶出液は 100 ml ごとに分取し、得られた各画分の溶媒を蒸発乾固してその重量を測定した。

表-1 溶出溶媒

- (1) 石油エーテル
- (2) 1% エーテル含有石油エーテル
- (3) 5% エーテル含有石油エーテル
- (4) 10% エーテル含有石油エーテル
- (5) 50% エーテル含有石油エーテル
- (6) エーテル
- (7) 1% メタノール含有エーテル
- (8) 5% メタノール含有エーテル
- (9) 20% メタノール含有エーテル
- (10) メタノール
- (11) 5% 氷酢酸含有エーテル

3. 薄層クロマトグラフィー³⁾

薄層クロマトグラフィー用 シリカゲル (ワコーゲル B-10) 30 g に水 60 ml を加えて泥状とし、アプリケーションに流し込み、ガラス板にシリカゲルを 250 μ の厚さに塗付した。10 分後 120°C に 1 時間乾燥し、使用時まで乾燥剤を入れた容器中に保存した。展開溶媒は石油エーテル/エーテル/氷酢 (70:30:1 v/v)、ベンゼン/クロロホルム/氷酢 (90:10:1 v/v) などを用い、

* Studies on the Lipid of Vegetable. (Part 2) On Unsaponifiable matter of Bamboo Lipid.

** Mitsuo Kitamura

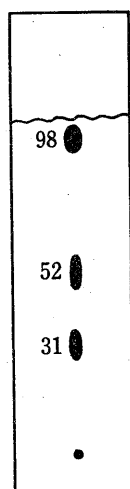


図-1 不けん化物の薄層クロマトグラム
数字は $R_f \times 100$

室温で 10 cm 展開した。顕色は 50% 硫酸を噴霧して加熱することにより、スポットの色および位置を確認した。

実験結果と考察

1. 不けん化物の分離

前報タケノコ油脂 17.3 g をけん化し、これより不けん化物 3.44 g (19.9%) を得た。この不けん化物は淡黄色固体で、融点 $85 \sim 110^\circ\text{C}$ 、Liebermann-Burchard 反応は陽性である。不けん化物の少量をベンゼンに溶し、薄層クロマ

トプレートにスポットし、石油エーテル/エーテル/氷酢 (70:30:1 v/v) で展開し、50% 硫酸で加熱炭化すると図-1 のように 3 つのスポットがあらわれ、なお原点にとどまるものがある。

2. カラムクロマトグラフィーによる分離

実験方法のカラムクロマトグラフィーの項で述べた方法で、不けん化物 1 g ずつ 4 回カラムクロマトグラフィーを行ない、表-2 のような収量結果を得た。

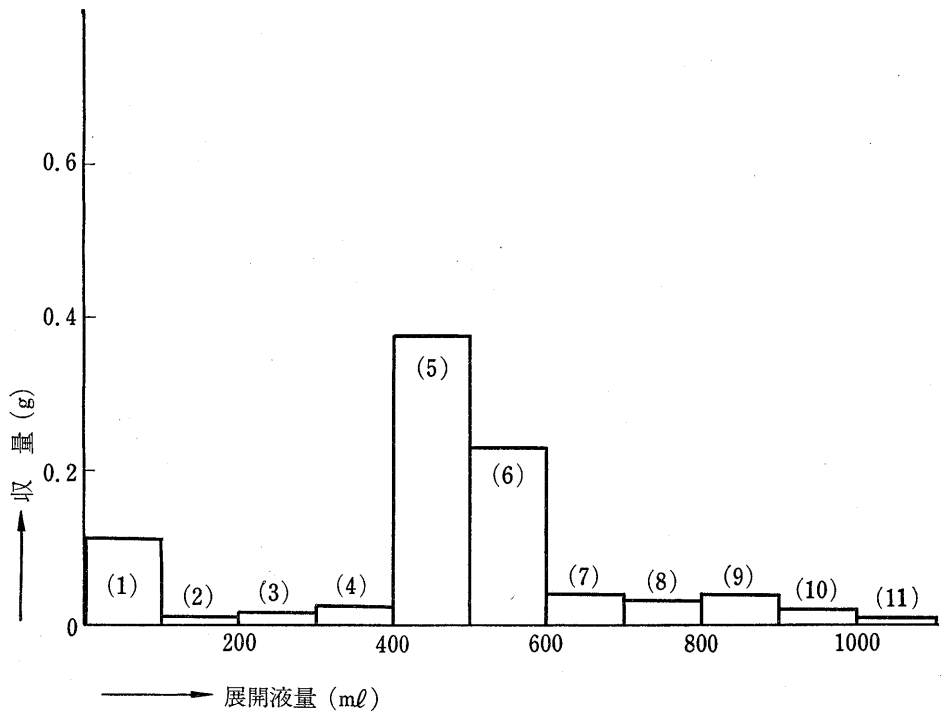
表-2 カラムクロマトグラフィーによる区分の性状

区分	収量(%)	状態	最大吸収(mu)	イオウ反応	ステリン反応	-OH基の反応	>CO基の反応	>C=C<の反応
(1)	11.0	液体, 青白色蛍光	—	+	—	—	—	—
(2)	1.0	" , 淡黄色	257	+	—	—	—	—
(3)	1.9	" , "	257	+	—	—	—	—
(4)	3.3	" , 少量結晶	257	+	+	—	+	+
(5)	39.8	固体, 淡黄色	257	+	+	—	+	+
(6)	24.0	" , "	257	+	+	—	+	+
(7)	4.6	" , "	—	+	+	—	+	+
(8)	4.3	" , "	—	+	+	—	+	+
(9)	4.0	" , "	—	+	—	—	—	+
(10)	2.1	" , "	—	+	—	—	—	—
(11)	1.0	半固体, "	—	+	—	—	—	—

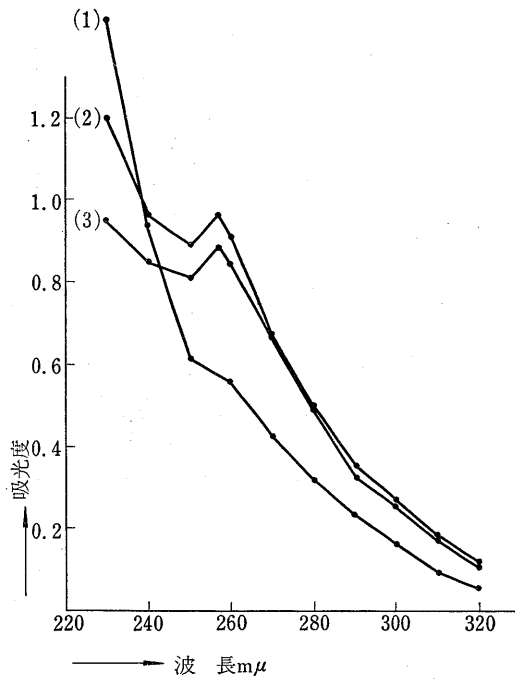
収量についてこれをグラフで表わすと図-2 のようになり、(5)、(6) 区分が非常に多いことがわかる。

(1)~(6) 区分の紫外外部吸収スペクトルについ

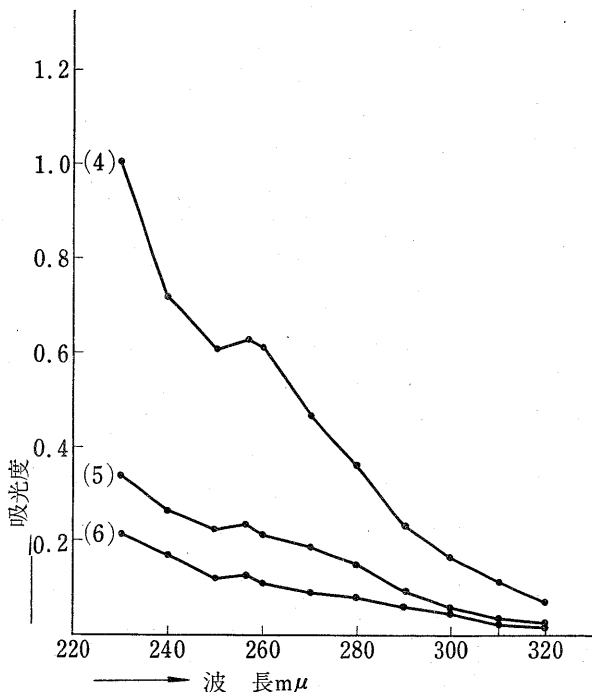
ては、図-3、図-4 に示すように最大吸収は 257 mu である。(7) 区分以下にはみられなかった。



図—2 カラムクロマトグラフィーにおける展開液量と収量(1カラム当り)



図—3 (1)~(3) 区分の紫外外部吸収スペクトル



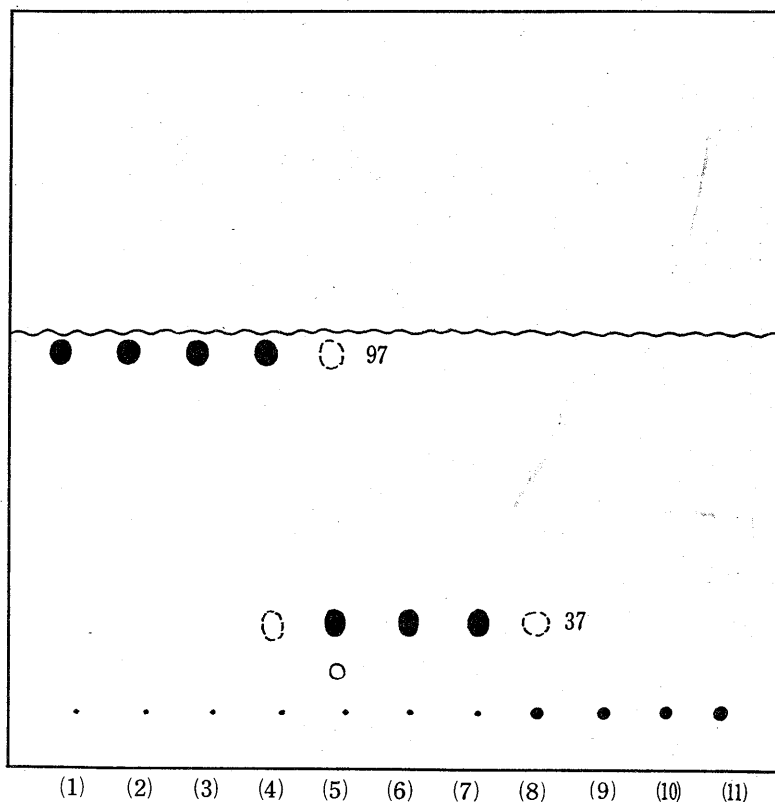
図—4 (4)~(6) 区分の紫外外部吸収スペクトル

次に各区分についてナトリウム融解を行ない、窒素、ハロゲン、イオウの検出を行なった。その結果、窒素、ハロゲンは何れの区分にも含まれないが、イオウは全区分に含まれる。さらに水酸基、カルボニル基、エチレン基などの検出には、それぞれアルカリアルキルキサンテート試験、2,4 ジニトロフェニルヒドラジン試験、過マンガン酸カリウム試験⁴⁾により行ない、その結果は表—2 のとおりである。なおステリンの反応は Libermann-Burchard 反応である。

3. 薄層クロマトグラフィーによる成分の検出

カラムクロマトグラフィーで分離した各区分をベンゼンに溶し、これを薄層ク

ロマトグラフィーのシリカゲルプレートにスポットし、ベンゼン/クロロホルム/氷酢(90:10:1 v/v)で展開し、50% 硫酸で顕色した結果は図—5 である。



図—5 各区分の薄層クロマトグラム 数字は Rf×100

(1)~(4) 区分では Rf の大きいスポットが 1 個あられ、(6)~(8) 区分では Rf の小さいスポットが 1 個あられた。(9)~(11) 区分では原点にとどまる。

次に (1)~(4) 区分を n-ヘキサンで展開すると、図-6 の (a) のように 1 個のスポットであったものが 3~4 個のスポットに分れた。

(5)~(8) 区分を石油エーテル/エーテル/氷酢 (70:30:1 v/v) で展開すると、図-6 の (b) のように 4~5 個のスポットに分れた。(9)~(11) 区分をエーテル/メタノール (95:5 v/v) で展開すると、図-6 の (c) のように 2~3 個のスポットに分れた。

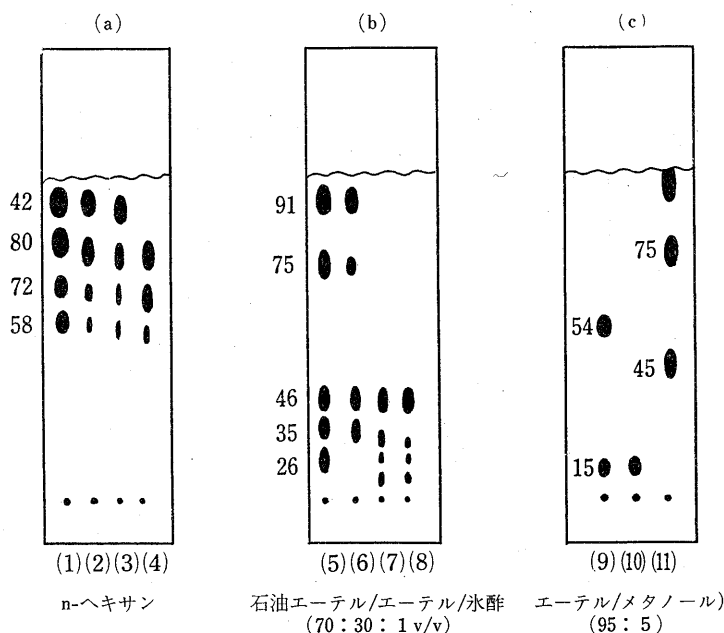


図-6 展開溶媒を異にしたクロマトグラム

以上の結果からカラムクロマトグラフィーによって不けん化物を極性の弱い区分と比較的強い区分に分けることができた。

4. 各区分から純物質の単離

(1) 区分 少量のアセトンを加えて温溶解して室温に放置すると、融点 59~62°C の白色結晶を得た。さらにアセトン、酢酸エチルより再結すると融点 63~64°C の結晶となる。この結晶は臭素の四塩化炭素溶液を脱色しない。少量でこれ以上精査できなかったが、おそらく飽和の炭化水素と考える。川上は竹桿に付着する蠟様物質²⁾から飽和の炭化水素 nonacosane を分離

している。

(1) の涙液部分をアセトンから氷冷して、できるだけ結晶物質を除き、これをシリカゲルの薄層クロマトプレートにつけ、ヘキサンで展開すると、図-6 の (a)-(1) のような 4 つのスポットを与える。単一な物質でないが諸性質よりみて液状の炭化水素と考えられる。

(5), (6) 区分 不けん化物中もっとも多い(約 64%) 区分で、アセトンより反覆再結して、融点 136~137°C の結晶 2.1 g を得た。この結晶を 0.2 g とり、常法によりアセチル化し、アセトン、メタノールより再結し、融点 127~128°C

の結晶を得た。この結晶をけん化し、アセトンより再結し、融点 $137\sim 138^\circ$ の結晶を得た。以上の結果よりこのステリンは β -sitosterol である。ステリンを除いた部分 (約 0.3 g) は淡黄赤色の粘稠物質であるが、薄層クロマトグラフィーの結果、なお相当量のステリンを含む。

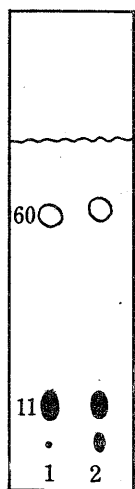


図-7 結晶のクロマトグラム
1: 融点 $240\sim 243^\circ$ の結晶
2: 融点 $258\sim 260^\circ$ の結晶

(8), (9) 区分 この区分にアセトンを加えて温溶解し、アセトン可溶部と不溶部とに分けた。不溶部はこれをベンゼンで同様処理して可溶部と不溶部とに分け、不溶部をアルコールより再結し、さらにジオキサソランより再結し、融点 $240\sim 243^\circ\text{C}$ の白色結晶を得た。またアルコールの滷液区分より、融点 $258\sim 260^\circ\text{C}$ の白色結晶を得た。この2種の結晶をジオキサソランに溶し、薄層プレートにつけて、エーテル/メタノール (95:5 v/v) で展開し、50% 硫酸で顕色する

と図-7 のようなクロマトグラムが得られた。未だ不純であるが、試料少量にして再結できなかった。川上が竹桿に付着する蠟様物質より、未知物質として融点 $246\sim 250^\circ\text{C}$ のものをとっているが、これに相当するものと考えられる。

要 約

1. タケノコ油脂より分離した不けん化物をカラムクロマトグラフィーにより 11 区分に分けた。
2. 各区分を定性し、薄層クロマトグラムのスポットの数によって、その成分の種類を推定した。
3. 収量の多い区分から純物質の単離を試みた。(1) 区分より nonacosane と考えられる飽和炭化水素, (5), (6) 区分より β -sitosterol, (8), (9) 区分より融点 $240\sim 243^\circ$ と $258\sim 260^\circ\text{C}$ の白色結晶未知物質を得た。

文 献

- 1) 北村ら; 本誌, 第 8 集 72 (1964)
- 2) 川上; 理研 4, 205 (1925), 農化, 1, 500 (1925)
- 3) 橋本庸平; 薄層クロマトグラフィー (1963)
- 4) 杉山登; 有機化合物の微量確認法 (1957)