

野菜類の脂質に関する研究 (第3報)

—タマネギ油脂の不けん化物について—

Studies on the Lipid of Vegetable. (Part 3)
On Unsaponifiable matter of Onion Lipid.

北 村 光 雄

Mitsuo Kitamura

は し が き

タマネギ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成分について検索したので報告する。

タマネギ油脂の不けん化物に関する研究はないが、精油成分について古くから、アリルジスルフィド²⁾、ジプロピルジスルフィド、メチルプロピルスルフィド³⁾、アリルスルフィド⁴⁾およびテルペン類⁵⁾が見い出されている。また最近、タマネギ中のメルカプタン類の定性、定量について報告⁶⁾がなされた。

実 験 方 法

1. 不けん化物の分取

前報タマネギ油脂 9.6g をアルコール性水酸化カリウムでけん化し、これより不けん化物 2.6g (27.1%) を得た。この不けん化物は半固体物質である。

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 ぐらい高さに入れる。つぎに吸着剤としてクロマト用アルミナ 20g を少量ずつカラムに流し込むと、アルミナ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 1.3 g を 60 ml の石油エーテルに溶解し、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 50 ml ごとに分取し、得られた各画分の溶媒を蒸発乾涸して、その重量を測定した。

表-1 溶出溶媒

- (1) 石油エーテル
- (2) 5%エーテル含有石油エーテル
- (3) 10%エーテル含有石油エーテル
- (4) 20%エーテル含有石油エーテル
- (5) 40%エーテル含有石油エーテル
- (6) エーテル
- (7) 5%メタノール含有エーテル
- (8) 10%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) 40%メタノール含有エーテル
- (11) 5%氷酢酸含有エーテル
- (12) 10%氷酢酸含有エーテル
- (13) 20%氷酢酸含有エーテル

3. 薄層クロマトグラフィー

薄層クロマトグラフィー用シリカゲル (シリカライダー) 30g に水 60ml を加えて泥状とし、アプリケーターに流し込み、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/エチルエーテル/酢酸 (70:30:1 v/v) またはベンゼン/クロロホルム (9:1v/v) を用い、室温で 10 cm 展開した。顕色は 50% 硫酸を噴

霧して加熱炭化するか、イザチンまたはp-ジメチルアミノベンズアルデヒド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. 不けん化物成分のカラムクロマトグラフィーによる分離

前述の方法でカラムクロマトグラフィーを行ない、表-2 のような収量成績を得た。

表-2 カラムクロマトグラフィーによる各区分の性状

区分	収量 (%)	状態	最大吸収 (m μ)	イオウ反応	-OH 基の反応	>CO 基の反応	>O=C< の反応
(1)	13.5	液状	230, 270	+	+	+	+
(2)	4.6	"	230	+	+	+	+
(3)	3.5	"	245	+	-	+	+
(4)	2.3	微量結晶	235, 255	+	-	+	+
(5)	1.0	粘稠な液状	265	+	-	+	+
(6)	8.8	少量結晶	-	+	-	+	+
(7)	28.0	結晶	-	-	+	+	+
(8)	22.0	少量結晶	-	-	+	+	+
(9)	1.2	粘稠な液状	250	-	+	+	+
(10)	0.5	"	-	-	+	+	+
(11)	0.6	"	-	-	+	+	+
(12)	3.5	"	-	-	+	+	+
(13)	7.1	"	-	-	-	+	+

収量について、これをグラフで表わすと図-1 のようになり、(7), (8)区分が非常に多いことがわかる。

つぎに各区分についてナトリウム融解⁷⁾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ていないが、イオウは(1)~(6)の区分に見い出された。また(1)~(3)区分は、ねぎ類特有の臭いがあり、チオエーテル、ジポリスルフィドなどの硫化物が含まれることが推定される。

各区分の紫外線吸収スペクトルについては、図-2 の a, b, c, d, e のように(1)~(4)区分

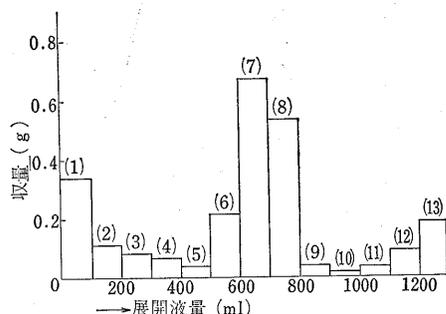
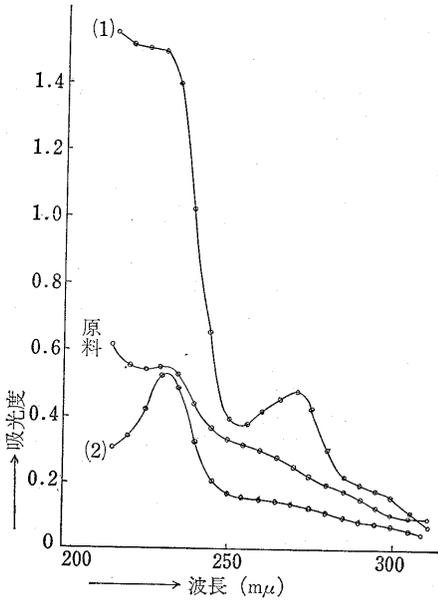


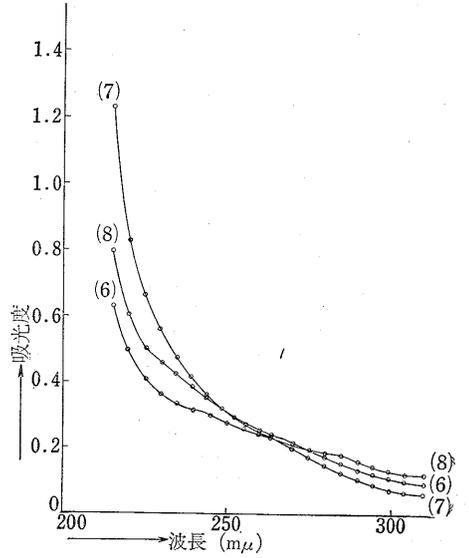
図-1 カラムクロマトグラフィーによる区分の収量

では最大吸収が 230, 235, 245, 270 m μ などに見られた。

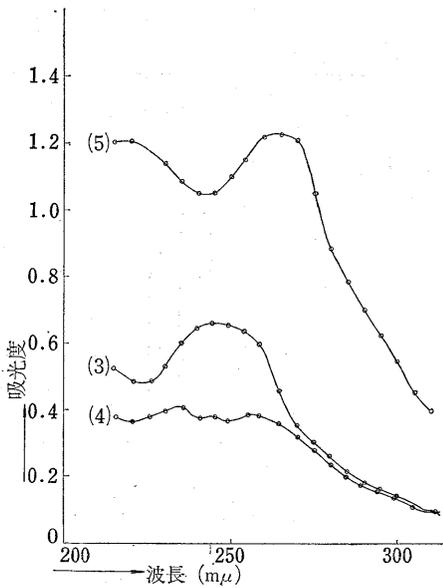
図—2—a 原料, (1), (2)区分の紫外外部
吸収スペクトル



図—2—c (6)~(8)区分の紫外外部吸収
スペクトル



図—2—b (3)~(5)区分の紫外外部吸収
スペクトル



図—2—d (9)~(11)区分の紫外外部吸収
スペクトル

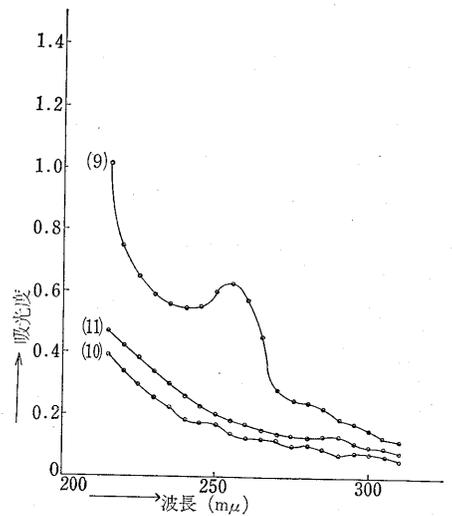
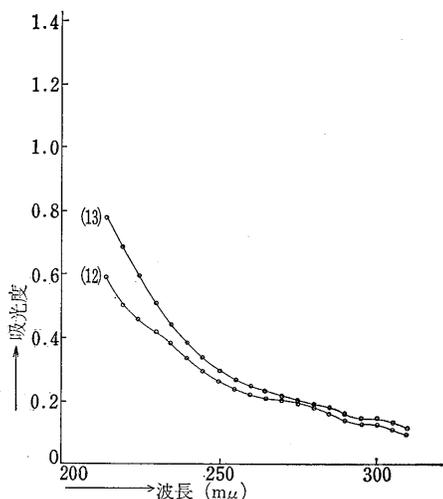


図-2-e (12, 13)区分の紫外部吸収スペクトル



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ゾン試験、過マンガン酸カリウム試験⁷⁾によった。その結果は表-2のとおりである。

2. 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かし、これを薄層クロマトグラフィーのシリカゲルプレートの下端から1.5cm

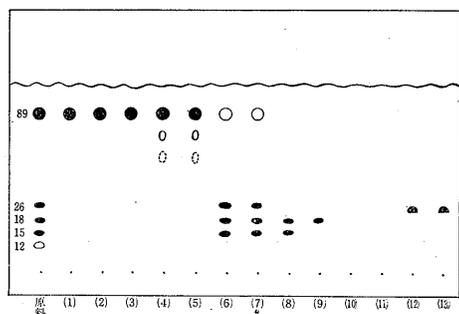


図-3 各区分の薄層クロマトグラム
数字は Rf×100

のところを滴下し、石油エーテル/エチルエーテル/酢酸 (70 : 30 : 1 v/v) で展開し、50%硫酸で顕色した結果は図-3である。

不けん化物をそのまま展開した場合は5個のスポットを検出した。(1)(5)区分では大きい1~3個のスポットがあらわれ、(6)~(9)区分では Rf の小さい 2~4 個のスポットがあらわれた。このこと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極性の強い区分とに分けることができた。

3. 各区分から純物質の単離

(1) 区分 少量のアセトンを加え、温溶解して室温に放置すると、融点 62~65°C の白色光沢ある結晶を得た。さらにアセトンより再結すると、融点 68~70°C に上昇した。こ

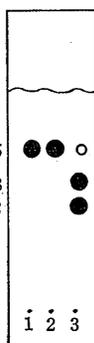


図-4 (1)区分の薄層クロマトグラム

1: パラフィン
2: 68~70° の結晶
3: 母液

結晶は臭素の四塩化炭素溶液を脱色しない。小量でこれ以上再結精製できなかったが、おそらく飽和の炭化水素と考えられる。この結晶の母液をシリカゲルの薄層クロマトプレートにスポットし、n-ヘキサンで展開して見ると、図-4のように3つのスポットを与える。元素の定性からイオウが検出され、ねぎ特有の臭いがあることから、この母液部分は硫化物と考えられる。

(3)(4)区分 この区分をメタノールより再結すると白色粉末状の結晶を得た。さらにメタノール、アセトンより再結を繰り返すと、融点 64~66°, 68~70°, 74~76, 76~77°C に上昇した。ついでこの結晶の薄層クロマトグラフィーを行ない、図-5のようなクロマトグラム

を得た。この結晶は炭化水素とはっきり Rf を

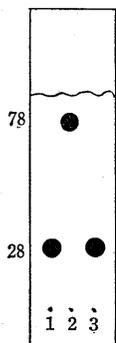
異にし、ステアリルアルコールと同じ Rf を与えることから高級アルコールと考えられる。

(6)(7)(8)区分 メタノール、アセトン、ベンゼンなどより再三再結を繰り返し、融点 132~133°C の結晶と、融点 155~156°C の白色針状結晶を得た。

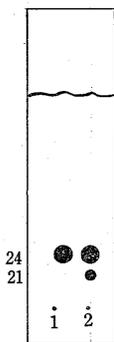
いずれもステリン反応陽性である。両者をそれぞれベンゼンに溶かし、薄層クロマトプレートを用いて、石油エーテル/エーテル/酢酸 (70:30:1 v/v) で展開発色して見ると、図一6の

図一5 (3)の結晶の薄層クロマトグラム
1: 76~77° の結晶
2: パラフィン
3: ステアリルアルコール
展開溶媒: 石油エーテル/エーテル/酢酸(70:30:1 v/v)

ようなクロマトグラムを得た。前者は単一のスポットであるが、後者は2つのスポットを与えるので混合物であることを知った。後者の結晶を製造的薄層クロマトグラフィーを行なって分離を試みたが、融点 132~133°C のものだけで高い融点の結晶は得られなかった。融点 132~133°C の結晶を常法によりアセチル化し、融点 125~126°C のアセテートを得た。これをけん化し、再結によりもとの融点 132~133°C の結晶を得た。



図一5 (3)の結晶の薄層クロマトグラム



図一6 ステリンのクロマトグラム

1: 132~133° の結晶
2: 155~156° の結晶

この結晶の元素分析、分子量、赤外線吸収スペクトル、NMR スペクトルなどの測定は、まだやっていないので、どんなステリンかいまのところ不明である。

要 約

1. タマネギ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13区分に分けた。
2. 各区分の成分を定性し、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)区分より飽和の炭化水素、(3)(4)区分より高級アルコール、(6)(7)(8)区分より融点 132~133°C のステリンが得られた。

- 1) 北村ら; 食, 12, 26 (1964)
- 2) F. W. Semmler; Arch, Pharm. 230, 442 (1892)
- 3) M. B. Tacobs; Am. Perfumer. Aromat., 70, 53 (1957)
- 4) H. H. Apotbeker; Chem. Ztg.; 18, 268 (1903)
- 5) 平尾; 日本精油化学 P 367 (1948)
- 6) 梶浦, 小幡ら; 第10回香料・テルペン・精油化学討論会講演 (1966・8)
- 7) 杉山登; 有機化合物の微量確認法