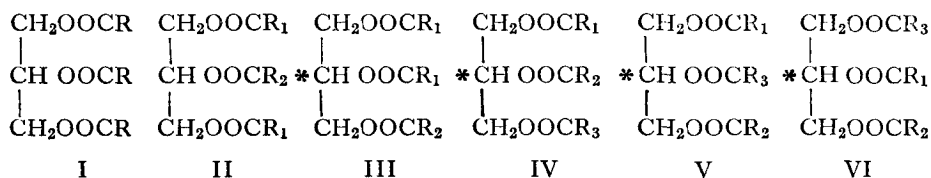


グリセリドの分離に就て

所員 農學博士 鈴木 文 助

(第二回化學研究所講演會研究報告要旨)

天然產の脂油が脂肪酸のグリセリンエステルの混合體を主體となすはいふまでもない事である。グリセリンは3價のアルコールであるから理論的には1分子、2分子及び3分子の脂肪酸と結び付いた glycerides が存在し得る譯であり、又實際天然脂油の中に此等3種のものが發見されるのである。然し1分子若くは2分子の脂肪酸と結合した glyceride 即ち monoglyceride 若くは diglyceride は種々の理由から脂肪製造の操作中若くは貯藏中3分子の脂肪酸と結合した glyceride 即ち triglyceride が變化して二次的に生成したものを考へられて居る。triglycerides 中にあつても結合して居る脂肪酸の種類の数に依つて種々のものがあり得る、即ち同一の脂肪酸より成る一酸性 (monoacidic) glyceride (simple glyceride) 2種若くは3種の脂肪酸より成る2酸性 (diacidic) 若くは3酸性 (triacidic) glyceride (共にmixed glyceride) 等之である simple glyceride の構造式は (I) の如くであつて脂肪酸の位置の差に依る異性體もなく又不齊炭素も存在しないから光學的對掌體も成立し得ない。之に反して mixed glyceride にあつては同一の脂肪酸から成立して居る場合でも脂肪酸の位置の如何 (II, III, IV, V, VI) につて依つて種々の glycerides を生じ又其の中の或るもの (III, IV, V, VI) は不齊炭素 (*印) を有するを以て立體異性體も存在し得る譯であつて simple glycerides の場合に比較するに狀況が餘程複雑して來る。



R = アルキル基

若し天然脂油中に存在して居る glyceride が悉く simple glyceride であるとすれば (舊い説はさうであつた) あらゆる脂油を漁つて見ても天然に存在する脂肪酸の数だけ

しか glyceride を發見し得ない譯である。之に反して脂油中に simple glycerides の外あらゆる mixed glycerides も存在するものと假定するに少數の脂肪酸から出來て居る場合でも可成り多數の glyceride を發見し得る譯になる。脂肪酸の数を n 個とするに simple glyceride は n 個しか生成し得ないが simple glyceride も mixed glyceride も存在するものと假定するに glyceride の数は

$$n + 4n(n-1) + \frac{9n(n-1)(n-2)}{1,2,3} \quad (1)$$

となり其数が夥しく増加する。

動物及び植物から得らるゝ脂油の数が幾干あるかは數ふ可くもない、動物と植物との數丈け存在するに答へて差支ないものと想像する。此等の脂油の特徴は固より其の glyceride の差にのみ歸因するものではなく所謂不鹼化物の種類其分量等も影響する所大であるは勿論であるがそれにしても古い考の如く天然脂油が simple glycerides のみから成立して居るものと見るに如斯多數違つた脂油の存在する所以を理解するに無理を生ぜざるを得ない⁽¹⁾。が種々の glycerides の存在を肯定するに此の無理が可なり緩和される、這の間の消息は次の計算を見れば自ら明瞭となるであらう。現今天然脂油中に存在する事の確定した脂肪酸は約 50 種ある。天然脂油中の glyceride が悉く simple glyceride より成立するにこの舊い考に従へば其等の脂油は 50 の glycerides の種々の量の組み合せに依つて出來て居るものとせねばならない。所が mixed glycerides が存在するものとすると 50 種の脂肪酸より生ずる glyceride は 186,250 種となる。脂肪酸を 50 と算定したのは可成り内輪の見積りであつて多少問題となりつゝある脂肪酸は悉く除外した、又新しき脂肪酸は今日もなほ發見されつゝあるので將來なほ増加する事を期待して差支ない、此等の事柄を頭に置いて mixed glycerides の存在を假定すれば glycerides の相違のみを以てしても多種多様の脂油の存在が肯ける譯である。

天然脂油が simple glycerides のみから構成されて居るにこの舊い説は今日に到つては到底許容し難い、許容し難いとする論據は枚舉に遑ないが其の 1,2 を例に挙ぐるの

(1) Grün: Analyse d. Fette u. Wachse Bd. I. S. 52

(2) Berthelot, chim rg. fondee sur la synthese (1860)

みでも已に充分であるを覺える。Armstrong が指適した如く coco butter と mutton tallow とは殆んど同じ種類の殆んど同じ割合から出来て居るに關らず其の性質は著しく異つて居る、斯の如きは同一脂肪酸から成る glyceride の形態が違つて居るものと見ねば到底理解する事が出来ない。他方には又 Bömer,⁽¹⁾ Amberger⁽²⁾ 其他の諸氏に依つて種々の脂油から種々の mixed glycerides が分離されて居る。

元來脂油は脂肪酸のグリセリンエステルの混合體であるから之を生物化學の他の研究對稱たる多糖體、蛋白等に比較する時化學的に甚だ簡單であるといはざるを得ない、簡單であるだけ研究が容易であれば甚だ幸福であるが此の二つは必ずしも並行するものでない、吾人は未だ脂油中の脂肪酸を系統的に分離する完全なる方法を有しない、多くの脂肪酸の構造式は未決定の儘に残つて居る、生物體組織の脂油の定量法さへ遺憾なき状態には達して居ない、舉げ來れば脂油に關する研究事項は夥多であつて Armstrong が英國工業化學會に於て脂油に對する世界の化學者の注意を喚起したのは誠に理由ある事である。

脂肪酸の分離ばかりでなく glyceride 夫れ自身の分離を試みなければ脂油の性質の由來する所を究め得ないこの見地から著者は研究室員諸君と本研究に着手したものであるが今日までに得た結果では僅かに不飽和脂肪酸 glyceride 時として飽和、不飽和脂肪酸の混合 glyceride を分離し得たるに止まつて居る。従つて今日までは主として力を不飽和脂肪酸にさむ魚油類の研究に集中して居る。方法の大要は魚油を常法に従ひ臭素化し臭化 glyceride が種々の有機溶媒並に諸種濃度鹽化石灰酒精溶液に對して溶解度を異にする性質を利用したに過ぎない。此の方法を glycerides の分離に廣く利用したのは著者等を以て嚆矢とするを信するが方法自身は決して新しいものでない。臭化法は不飽和脂肪酸の分離に最も普通に襲用される所であるし、所謂 hexabromide test は或る種の脂油の鑑別に使用せられ居る、殊に Levene⁽³⁾ はレチン中の脂肪酸

(1) Z. Nahrungsm. 25(1913)354

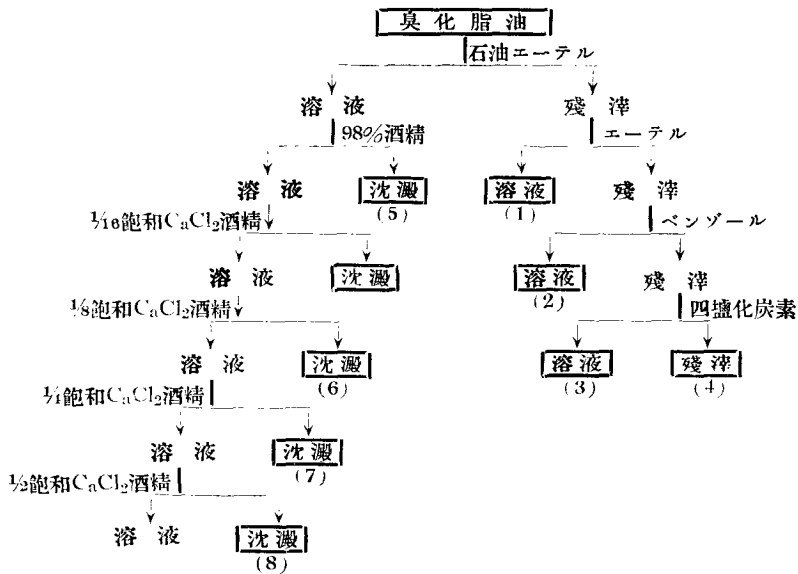
(2) ibid. 46(1923)291

(3) J. Biol. Chem. 65(1925)545

を区分するに此方法を用ゐて居る。不飽和脂肪酸が臭化される時其添加された臭素の量に依り溶媒に對して溶解度を異にするは斯の如く古くから知られ且つ廣く利用された性質であるが此の性質は臭化脂肪酸に見らるゝばかりでなく臭化 glycerides に就ても同様なるを知つて著者等は之を本研究に利用したのである。

著者等の使用した方法を横山良國氏⁽¹⁾が家蠶蛹油の研究に際してこつたものを例として圖示すれば次の如くである。

第 一 圖



而して次の如き臭化 glyceride を分離する事が出来た

第 一 表 (數字は第一圖の數字に對應す)

1. Dioleo-linolenin bromide
- * 2. Isolinoleo-dilinolenin bromide
- * 3. Isolinoleo-dilinolenin bromide
4. Trilinolenin bromide
5. Triolein bromide
6. Palmito-oleo-linolenin bromide
7. Triolein bromide
8. Palmito-diolein bromide

(1) 日本農化誌4(1928)509

家蠶蛹油は諸家⁽¹⁾の研究に依ればパルミチン酸、油酸、イソリノール酸及びリノレン酸より成るものである。然るに著者等は上表の如く凡て此等の脂肪酸より成る glycerides を分離し而も其の収量は約83%に當つて居る。これは著者等の實驗に於ても成績良好なものゝ結果ではあるが特殊の脂油にありては定量的なるに可なり近く分離し得る事を示すものであると思ふ。

著者等の方法で臭化 glycerides が分離し得るものなる事は次の事實に依り更に明瞭になると思ふ。第二表は増田豊氏⁽²⁾が鰵肝油より分離した glycerides の一部であるが

第 二 表

1. Linolenodizoomarin bromide
2. $C_{13}H_{27}O$ -diclupanodonin bromide
3. Diclupanodono-linolenin bromide
4. Clupanodono-diarachidonin bromide
5. Clupanodono- $C_{13}H_{27}O$ -zoomarin bromide
6. Clupanodono-arachidono-zoomarin bromide
7. Clupanodono- $C_{13}H_{27}O$ -arachidonin bromide

第 二 圖

1	-	+	+	+	+	+	+	+
2	-	-	+	+	+	+	+	+
3	-	-	-	+	+	+	+	+
4	-	-	-	-	+	+	+	+
5	-	-	-	-	-	+	+	+
6	-	-	-	-	-	-	+	+
7	-	-	-	-	-	-	-	+
グリセリド 溶媒	酒 精	石油エーテル	エーテル	エステル アセト酸	冷ベンゾール	熱ベンゾール	二硫化炭素	ピクジン

此等の各 glyceride の各種溶媒に對する溶解度を圖示するに第二圖の如くなる。

+ 易溶性 - 難溶性

數字は第二表に示したる glyceride 番號。圖の矢の方向に順次溶媒を使用して抽出する時は方形の示す如く順次 1 つ宛の臭化 glyceride を抽出する事となる可し。

以上の如き方針に従ひ本日までに 9 種の脂油につき分離を行ひ日下 5 種の魚油に向つて分離を試みつゝある。9種の脂油よ

(1) 辻本: 工化誌 8(明38) 365
 " : " 17(大 3)1388
 小林: 工化誌 21(大 7) 321
 (2) 日 農 化 誌 7(昭 3) 517

川瀬: 日 化 誌 42(大10)181
 加藤: 日農化誌 1(大13)679
 木村: 工 化 誌 30(昭 2)858

り分離したる bromoglyceride を挙げれば第三表の如くである。

第 三 表

I 亞 麻 仁 油		m.p	分 離 者
1. Dilinoleo-linelenin bromide	78°C	橫 山 良 國	
2. Linoleo-dilinolenin bromide	117-118°	"	
3. Linoleo-dilinolenin bromide	158°	"	
4. Dilinoleo-olein bromide	oil	"	
II 大 豆 油			
1. Dilinoleo-linolenin bromide	78°C	橫 山 良 國	
2. Linoleo-dilimolenin bromide	118°C	"	
3. Trilinolenin bromide	166°C	"	
4. Dilinoleo-olein bromide	oil	"	
5. Oleo-dilinolenin bromide	"	増 田 豊	
6. Oleo-dilinolein bromide	"	"	
7. Oleo-dilinolein bromide	"	"	
8. Oleo-dilinolenin bromide	"	"	
9. Linoleo-diolein bromide	"	"	
III 鯨 油			
1. Arachidono-clupanodono-olein bromide	95°C	増 田 豊	
2. Diclupanodono-olein bromide	132°C		
3. Diarachidono-olein bromide	200°C(decompose)	"	
4. Diarachidono-olein bromide	216°C(decompose)	"	
5. Dizoomaro-olein bromide	oil	"	
IV 家 蠶 蛹 油			
1. Dioleo-linolenin bromide	86°C	橫 山 良 國	
2. Isolinoleo-dilinolenin bromide	133°	"	
3. Isolinoleo-dilinolenin bromide	154°	"	
4. Trilinolenin bromide	172°	"	
5. Triolenin bromide	oil	"	
6. Palmito-oleo-linolenin bromide	oil	"	
7. Palmito-diolein bromide	oil	"	
V 鱈 肝 油			
1. C ₁₃ H ₂₇ O-diclupanodonin bromide	125°C	増 田 豊	
2. Clupanodono-diarachidonin bromide	112°	"	
3. Diclupanodono-linolenin bromide	118	"	

4.	Clupanodono- $C_{18}H_{27}O$ -zoomarin bromide	220 ⁰ (decomposing)	"
5.	Clupanodono-arachidono-zoomarin bromide	105 ⁰	"
6.	Clupanodono- $C_{18}H_{27}O$ -arachidonin bromide	240 ⁰ (decomposing)	"
7.	Linoleo-dizoomarin bromide	oil	"
8.	Linoleo-dizoomarin bromide	oil	"
9.	Linoieo-dizoomarin bromide	oil	"
VI 鱈 油			
1.	Linoleo-dizoomarin bromide	oil	増 田 豊
2.	Linoleo-dizoomarin bromide	"	"
3.	$C_{18}H_{27}O$ -dizoomarin bromide	"	"
4.	Linoleo-dizoomarin bromide	"	"
5.	Clupanodono-linoleo-zoomarin bromide	131 ⁰ C	西 山 徳 平
6.	($C_{16}H_{25}O?$)-zoomarin bromide	111 - 112 ⁰	"
7.	Linoleo-arachidono-zoomarin bromide	125 ⁰ (Decomposing)	"
VII 鰵 油			
1.	Linoleo-digadolein bromide	oil	増 田 豊
2.	Linoleo-dizomarin bromide	"	"
3.	Gadoleo-dicetolein bromide	"	"
4.	Trycetolein bromide	"	"
5.	Gadoleo--($C_{16}H_{25}O?$)-linolenin bromide	104 ⁰ C	篠 崎 侑 一
6.	Zoomaro-($C_{18}H_{27}O$)-arachidonin bromide	148 ⁰	"
7.	Zoomaro-arachidono-clupanodonin bromide	105 ⁰	"
8.	($C_{16}H_{25}O?$)-($C_{18}H_{27}O$)-zoomarin bromide	150 ⁰	"
9.	Gadoleo-diarachidonin bromide	180 ⁰	"
VIII 鰯 油			
1.	Linoleo-digadolein bromide	oil	増 田 豊
2.	Oleo-linoleo-stearin bromide	"	"
3.	Oleo-dicetolein bromide	"	"
4.	Oleo-linoleo-stearin bromide	"	"
5.	($C_{16}H_{25}O?$) ₂ -arachidonin bromide	85 ⁰	篠崎侑一、西山徳平
6.	Zoomaro-($C_{16}H_{25}O?$)-($C_{18}H_{27}O$) bromide	150 ⁰	" "
7.	($C_{22}H_{33}O?$) ₂ -arachidonin bromide	110 ⁰	" "
8.	($C_{18}H_{27}O$)-($C_{22}H_{33}O?$)-zoomarin bromide	135 ⁰	" "
9.	Triarachidonin bromide	215 ⁰ (decomposing)	" "

第3表中3酸性 glycerides は勿論の事2酸性 glycerides に於ても脂肪酸を等しくして而も glycerides 異なるあり従て孰れか一方は不對稱形をこり光學的に活性なるを

豫想し得可きものである。全部に就てはでないが此等光學的に活性たり得可きものゝ旋光度を測定して見たが孰れも不活性であつた。

天然脂油が光學的に活性であるか否かは未だ決定されない問題に屬する。直接測定した結果に依れば旋光度は 0° であるか或は極めて小なる値を示すに過ぎない。而して旋光度を示す場合でもそれは脂油中に含有せらるゝ他の活性物質に由來するものゝ考へられるのが普通である。斯の如き考よりすれば glycerides は凡てラセミ態に存在するものと思はなければならず、此點に於て彼の含水炭素、蛋白等が殆んど活性なるに對して著しい對照をなすものであるが説の當否を決定す可き實證はあがつて居ない著者等の上記の實驗結果は glycerides がラセミ體として分布するものゝ考に左擔するが如くであるがなほ多數の實例を見るまで決論を保留し度い。

Abderhalden, Bergmann, 等が合成した glyceride は活性であつても旋光度が孰れも甚だ小であつた。活性であつても旋光度の小なる事が glycerides の一つの特徴であるらしい。著者等の研究室に於ても此の問題を今研究中であるから追て何等かの事を報告し得る事と思ふ。

第三表を見るに著者等の分離し得た glycerides の数は約40であつて其の構成に與る脂肪酸の數14である。之を已に掲げた式にあてはめて見るに glycerides の數が少な過ぎる。然しこれは著者等が研究した脂油の少數に過る事に歸因するものでなければならぬ。それでも simple glycerides, 二酸性 glycerides 及び3酸性 glycerides かさり出されて居る。従て脂油が simple glycerides よりのみなるものゝ舊い考が誤りであつて種々の glycerides の混合物であるとする新しい考の正當である事は明かに證明されたと思ふ。

なほ第三表に掲げた通り未知の酸若くは存在が推定されて居つても確定して居なかつた酸3個を得て居る。中 $C_{18}H_{35}O_2$ なる酸は還元すればステアリン酸なる二重結合4個を有する酸である。此の酸は辻本氏が鯨肝油中に存在するを實驗せられた由であるが不幸震災のため實驗資料並に記録を失はれたため發表は斷定的でない。然しそれは記憶に依る事の學者的態度でない事から出た氏の遠慮であつて氏が分離されたに違いない事と思像する。して見れば此の酸の最初の分離者として氏を推さねばならな

い。他の二酸は目下研究中であつて未だ發表の域に達して居ない。高度不飽和脂肪酸の分離法としては辻本氏の提案されたカドミウム塩アセトン法がある。が場合に依りては著者の glyceride 分離法もその一つとして適用し得ると思ふ。

此の研究の費用の一部分は文部省科學獎勵費に仰いだもので謹んで同省に感謝する
又研究資料の蒐集には北海道工業試験所長赤木赦氏、郡是製糸株式會社岩岡末彦氏、
北海道小樽市香村商店等の盡力を仰いだものが多い、これ又深く感謝する。

(昭和三年十月十三日稿)

正 誤 表

頁	行	誤	正
序	3	專問	專門
I	5	御臨臨	御來臨
2	4	功義主義	功利主義
8	表 3	iron	iron
9	15	d'elhujor	d'Elhujor
„	17	molebdenum	molybdenum
„	24	csrium	cerium
„	24	Bezeliuss	Berzelius
„	25	Wollastor	Wollaston
„	26	Wollastor	Wollaston
„	27	Wollastor	Davy
„	32	Cemtor's	Curtois
IO	6	terbinm	terbium
„	7	terbinm	erbium
„	8	Uaus	Claus
„	II	Crovkes	Crookes
„	13	Boisboudron	Boisbaudron
„	14	Marignae	Marignac
„	19	praseodimdum	praseodimium
„	21	Marignae	Marignac
„	22	Boisbandron	Boisbaudron
„	23	Boisbandron	Boisbaudron
„	26	Reeqleigh	Rayleigh
„	28	Demarcay	Demarçay
II	7	錫に次いで	砒素に次いで
3I	8	土壤等の内に	土壤等の内に
„	18	組織中に	組織中に
„	23	Hが多いために	Hが多いために
33	18	蒸氣瀧罐	蒸汽罐
36	13	蒸氣罐	蒸汽罐
37	13	蒸汽罐	蒸汽罐
4I	末行	η は重力圏内の	η_2 は重力圏内の
63	圖	第一圖	第一圖
65	本文	餘く右に移して	餘り右に移しては
66	17	につて依つて	に依つて
67	13	註 (1)	(2)
68	I	coco butter	cacao
69			欄外に *互に異性體 を加ふ
70	第二圖	ビクデン	ビリデン
7I	大豆油	Linoleo-dilimolenin	Linoleo-dilinenin
„	蛹油	Triolenin	Triolein
72	鱈肝油	Clupanodono-aracnidono-	Clupanodono-arachidono-
„	鱈油	dromibe	bromide
„	鯨油	Linoleo-dizomarin	Linoleo-dizoomarin
„	„	Trycetolein	Tricetolein
75	14	此	比
93	2	藥品添加加、熱	藥品添加、加熱
99	表題	昇華に依つて	昇華に因つて
IOI	7	孜細	仔細
„	22	計算によれるつて與へら環の	計算によつて與へられる環の
IO5	20	光學誘導體	臭素誘導體
IO7	2	反射廻折格子	反射廻折格子
IO8	IO	ケント酸	ケトン酸