

薏苡仁の成分に就て

教授 農學博士 吉 村 清 尙

農學得業士 相 良 長 輝

薏苡(ハトムギ)(*Coix lacryma* L.)は禾本科に屬する一年草にして莖の高さ四—五尺に達し夏七月の頃梢上葉腋に花を開き後淡褐色の光澤ある穀粒を結ぶ、其の内部の種仁は麥に似たるものにして外部は淡褐色の薄皮を被り内部は白色なり、これを噛めば糯米の如く齒間に粘着す。薏苡仁は古來滋養分に富み強壯劑として特效ありと傳へらるゝも未だ學術的に研究せし者あるを聞かず。是れ著者が本研究に着手したる所以なりとす。

(第一) 種實の組成

供試品中殻皮を脱せざるは鹿兒島高等農林學校農場の生産に係り脱殻せるものは大阪市場に於て購入せるものなり。

風乾態種實百分中

全種實

種仁(殻皮を脱せるもの)

水分

一一・〇九四

八・四八五

粗蛋白質

一六・〇一九

一七・五七六

薏苡仁の成分に就て

粗脂肪

三六〇一

七一五〇

粗纖維

三三三〇

二〇三五

可溶無窒素物

六一〇〇八

六二四二九

粗灰分

四九四八

二三二五

澱粉

五〇三三三

五一五八一

全窒素

二五六三〇

二八一二一

蛋白質窒素

二二〇四〇

二二三六三

非蛋白質窒素

〇三五九〇

〇五七五八

種仁百分中

粗灰

純灰

炭素及び有機物

五六・一三九

〇

珪酸及び砂

一〇一五

二三一四

加里

八七五三

一九九五〇

曹達

一・一〇〇

二五〇八

石灰

二三〇六

五二五八

苦土

九五八一

二一八四四

酸化鐵

一三九〇

三一六九

水分	八四八五	
窒素	二八一二	
加里	〇四六九	
曹達	〇〇五八	
石灰	〇一二二	
苦土	〇五〇八	
酸化鐵	〇〇七四	
磷酸	一〇〇六	
硫酸	〇〇三七	
珪酸	〇〇五四	
炭酸	痕跡	
鹽素		〇・一〇〇
計		一〇〇〇・一〇
鹽素に對する酸素量		〇・〇二〇
前記分析の結果に據り風乾種仁百分中無機組成分の量を算出すれば左の如し。		
磷酸	一八九七六	四三・二六四
硫酸	〇七〇三	一六〇三
炭酸	痕跡	痕跡

薏苡仁の成分に就て

鹽素

〇〇〇二

以上の成績に據りてこれを觀れば蕙苡仁は蛋白質脂肪灰分就中磷酸加里石灰苦土等に著しく富めるを知るなり。

(第二) 種實より蛋白質(コイシンの)分離

供試品(風乾種仁)より蛋白質を分離調製するに先だち各種の溶劑に溶解すべき窒素を定量したり。其の結果を示せば左の如し。但し供試品百分に對する窒素量を示す。

水に可溶窒素

〇四〇四

水に可溶窒素中水酸化銅に沈澱

〇二六八

せらるゝ窒素(アルブミン窒素)

〇五三九

一〇%鹽化ナトリウム液に可溶窒素

一八一九

〇二%苛性曹達液に可溶窒素

二二五五

七〇%酒精に溶解せずして〇二%苛性曹達液に可溶窒素

〇三三六

右の成績によりてこれを觀れば蕙苡仁中の蛋白質は主としてプロラミン(Prolamine)及びグルテリン(Gluteline)族の蛋白質より成れるを想像し得べし。仍て著者はプロラミン族蛋白質を

可及的純粹に分離せんと欲し溶劑として七〇%酒精を採擇せり。

細末にせる供試品をフラスコに採りこれに約二倍容の七〇%酒精を加へ湯浴内に於て約六

〇度の温にて浸出すること前後二回にして浸出液を集め低壓の下に大部分の酒精を蒸溜し

去りたる後殘留液を冷水中に攪拌しつゝ注入すれば蛋白質は纖維狀を呈する粘氣強き塊と

なりて析出す。これを母液より分離し再三水を以て洗滌すれば稍不純の蛋白質を得べし。斯くして大部分の蛋白質を採り去りたる母液は溷濁し尙蛋白質を含有せるを以てこれに食鹽を飽和するに至るまで投加溶解せしむれば液中の蛋白質は鹽析せられて粉末状となり器底に沈澱す。仍てこれを濾紙上に集め濾液に鹽化物の反應なきに至るまで數回水洗すれば殆ど純粹に近き蛋白質を得るなり。

前述の方法に依りて調製したる粗製の蛋白質は乾燥物百分中一五%内外の窒素を含み稍純粹の蛋白質に近きものなれども尙少量の澱粉・脂肪・灰分等を含有するを以てこれを再び七〇%酒精に溶解し前記の方法に依りて水より析出せしめ良く洗滌乾燥せしめたる後更にエーテルを以て脱脂精製すれば一六四五%の窒素を含有する蛋白質を得べし。

斯くして精製せる蛋白質は外觀小麥のグリアヂン(Gliadin)に酷似しこれを空氣中にて灰化せしむるも殆ど灰分を止めずミロン氏反應・ビウレット反應等の普通の顯色反應を呈す。著者は該蛋白質に $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (Coicin) なる名稱を與へんと欲す。

(第三) コイシンの加水分解

(一) コイシンの硫酸分解物中チロジン及びチアミノ酸の分離

粗製コイシン(一五・八九%窒素、〇・三二%水分、〇・五二%灰分を含む)一〇〇瓦を圓底フラスコに入れこれに二五%硫酸六〇〇瓦を加へ二四時間砂浴上に煮沸し放冷せしめたる後吸引濾別洗滌して不溶解物を別ち濾液につき定量分析を行ひたる結果左の如し。

硫酸に可溶性窒素

一三・九三%

同上に不溶解窒素 一九六%

硫酸溶液中アムモニア態窒素 三三八%

同上燐ウオルフラム酸に沈澱せらるる窒素(アムモニア態窒素を除く) 一二四%

同上其他の窒素 九四一%

今コイシン中の可溶性窒素量を一〇〇とすれば各種窒素の割合左の如し。尙比較の爲に小麦蛋白質グリアデンの分析成績を附記す。

コイシン

グリアデン

全窒素 一〇〇・〇〇

一〇〇・〇〇

アムモニア態窒素 二四・二六

二四・三五

有機鹽基態窒素 八・一八

六・一七

其他の窒素 六七・五六

六九・三六

又硫酸分解液中燐ウオルフラム酸に沈澱せらるべき窒素は主として有機鹽基に屬するを以て別記のコッセル氏法に依りて定量分析を行ひ左の結果を得たり。

有機鹽基態窒素百分中

ヒスチヂン態窒素 一一・三一

アルギニン態窒素 八六・〇〇

リジン態窒素 二・九六

硫酸分解液の全部を採りこれに苛性バリタを加へて精密に硫酸を沈澱濾別したり。但し此

の場合に於て析出せる硫酸バリウムの沈澱を吸引濾別し其の濾液が全くミロン氏反應を呈せざるに至るまで數回反覆溫湯を以て洗滌するを要す。斯くして得たる全濾液を集め低壓の下に蒸發濃縮せしめたるに漸次チロジンの針狀結晶を析出したり。粗製のチロジン中にはロイシンを混在せるが故にこれを分離せんが爲に氷醋酸を以てチロジンを溶解せしめ再結晶せしめたるに供試ロイシン百瓦に對し三三瓦の純結晶を得たり。本品を真空内一〇〇度に乾燥したる後窒素を定量せるに其の結果左の如し。

○一四三四瓦供試品

○〇〇一一三瓦窒素 七・八八%窒素

計算數(Tyrosin: $C_9H_9NO_2$)

七・七四%窒素

チロジンを分離せる母液に硫酸を加へて全液の約五%に達せしめ隣ウオルフラム酸を加へ生成せる沈澱を常法に依り苛性バリタを以て分解し遊離鹽基溶液となしこれに炭酸瓦斯を通じて飽和せしめ鹽化第二水銀の飽和溶液を加へしに白色の沈澱を析出したり。

鹽化第二水銀沈澱 前記鹽化第二水銀の沈澱は母液と共に一晝夜間放置したる後吸引濾別し少量の水にて洗滌し更に粘土板に塗布乾燥せしめたる後硫化水素を以て分解し硫化水銀の濾液を蒸發濃厚ならしめ真空エキシカートル内に放置せしに柱狀の結晶を析出したり。

本品はパウリ氏のデアゾ反應を呈し其の收量僅少なりしを以てこれをピクリン酸鹽に轉化せしめたり。ピクリン酸鹽は黄色柱狀の結晶にして水に溶解し易く毛細管内に熱すれば八九度にて熔融する等ヒスチアン・ピクラートのそれと一致するを認めたり。

硝酸銀及びバリタ沈澱 前項鹽化第二水銀沈澱の濾液は硫化水素を通じて水銀を去り濾液

を蒸發濃縮して硫化水素を驅逐したる後硝酸銀を加へて鹽素を除き更に硝酸銀と苛性バリ
 タとを過剰に加へてアルギニンを生澱せしめたり。本沈澱は鹽酸と硫酸とを以て銀及び不
 純物として混在せるバリウムを除去し濾液に更に燐ウオルフラム酸を加へ生成せる沈澱を
 ば常法の如くバリタにて分解し遊離鹽基溶液となし硝酸にて中和し蒸發濃厚ならしめアル
 ギニンを硝酸鹽として析出せしめたり。

アルギニン硝酸銅鹽 前記硝酸鹽の一部を採り水に溶解し新調の水酸化銅を加へて煮沸し
 生成せる濃青色の溶液を徐々に蒸發濃縮したる後真空エキシカトル内に放置せしに漸次
 濃青色針狀の結晶を析出したり。本品は毛細管内に熱すれば一一五度にて熔融し二三四度
 にて分解するを認めたり。尙本品の一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥し銅を定量せし結
 果左の如し。

○・一三七二瓦供試品 ○・〇二〇二瓦酸化銅 〇・〇一六一四瓦銅 一一・七六%銅

計算數(Argininkupfernitrat: $(C_6H_{14}O_2N_4)_{1/2}Cu(NO_3)_2$) 一一・八六%銅

硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液 前項硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液に鹽酸及び硫酸を加へて
 過剰の銀及びバリウムを除き濾液を蒸發濃厚ならしめたる後燐ウオルフラム酸を加へしに
 只僅少の白色沈澱を生ずるに過ぎざりしが故にリジンに就きては特に精査せざりき。

チアミノ酸の分離定量法 硫酸分解液の一定量を採りこれに燐ウオルフラム酸を加へ生成
 せる沈澱を一晝夜間母液と共に放置したる後濾別し良く五%硫酸を以て洗滌し苛性バリタ
 にて分解を行ひ遊離鹽基溶液を作りこれに炭酸瓦斯を飽和せしめ鹽化第二水銀の飽和水溶

液を加へて得たる沈澱に就きケルダール氏法によりて窒素を定量しこれをヒスチン窒素となす。次にヒスチン窒素を除去したる後更に硝酸銀とバリタとの過剰を加へ生成する暗褐色の沈澱を濾紙上に集め其の窒素をば同じくケルダール氏法に依りて定量しこれをアルギニン窒素となす。又硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液に鹽酸と硫酸とを加へて銀とバリウムを除去せる後濃縮して燐ウオルフラム酸を加へて沈澱せしめ其の中の窒素を定量しこれをリジン窒素となす。

(二) 鹽酸分解物中アミノ酸の分離

粗製コイシン三〇〇瓦を圓底フラスコに入れ鹽酸(比重一・一五)一八〇〇瓦を加へ砂浴上にて煮沸せしむること約二〇時間にして火を去り冷却せしめたる後不溶解物を分ち殘滓を十分に洗滌し全濾液を低壓にて蒸發濃厚ならしめ乾燥鹽酸瓦斯を通じて飽和せしめ一晝夜間冷所に放置したるにグルタミン酸鹽酸鹽の結晶を多量に析出し其の收量約五四瓦に達したり。グルタミン酸(Glutaminsäure: $C_6H_9NO_4$) 前條粗製のグルタミン酸鹽酸鹽の一部を採り水に溶解し鹽酸瓦斯を通じて飽和せしめたるに柱狀の結晶を得たり。本品は毛細管内にこれを熱すれば一九八度にて熔融す。尙本品の一定量を真空内一〇〇度に乾燥したる後鹽素及び窒素を定量したる結果左の如し。

- | | | |
|-----------|----------|-----------|
| ○一四六〇瓦供試品 | ○〇二七九瓦鹽素 | 〇一九・一一%鹽素 |
| ○三六五〇瓦供試品 | ○〇二七七瓦窒素 | 七・五九%窒素 |

計算數 (Glutaminsäurehydrochlorat : $C_5H_9NO_4 \cdot HCl$)

一九三二% 鹽素

七・六三% 窒素

前記グルタミン酸鹽酸鹽を分離せる母液は更に低壓に於て濃縮したる後無水酒精を加へ且つ鹽酸瓦斯を通じて飽和せしめ再び低壓の下に濃縮したり。斯くすること都合四回にして十分アミノ酸をエステル化せしめ以下フイツシャー氏の方法に則り遊離エステルを造りこれを一二耗の減壓に於て分別蒸溜に附したり。

蒸溜瓶外の溫度

溜出液の量

第一部

九七度迄

一五・五瓦

第二部

九七—一二〇度

六三・〇瓦

第三部

一二〇—一五〇度

四二・〇瓦

第四部

一五〇—二一〇度

一八・〇瓦

右の内第一第二第三分溜液は何れも水を加へてアルカリ反應の消失するまで煮沸したる後蒸發濃縮して得たる結晶につき再三分別結晶法を行ひアラニン・ロイシン・ヴァリン・プロリン等を分離し得たり。又第四分溜液はこれに五倍量の水及び五倍量のエーテルを加へて振盪しフェニルアラニンエステルをエーテル層に轉溶せしめたる後バリタ水を以て鹼化したり。而してエーテル層を分ちたる水層をばバリタにて鹼化したる後硫酸にてバリタを除去したるに少量のアスバラギン酸を得たり。今此等のアミノ酸につき再結晶精製して分析したる結果左の如し。

ロイシン (Leucin: $C_6H_{13}O_2N$) ロイシンは第一より第三分溜液に至る各部に現る。即ち各溜出液を鹼化後蒸發して析出せる結晶をば先づ無水酒精にて處理してプロリンを去り分別結晶を行ふときはロイシンは最初に板狀の結晶として析出す。本品は光輝ある結晶にして水に稍々溶け難く其の水溶液に硫酸銅の稀薄液一滴を加ふれば青色を呈し又鹽化第二鐵液の一滴を加へて熱すれば赤紅色を現す。本品の一定量を真空内一〇〇度に乾燥したる後窒素を定量したるに其の結果左の如し。

○一五八七瓦供試品

○〇一六九七瓦窒素 || 一〇六七%窒素

計算數 (Leucin: $C_6H_{13}O_2N$)

一〇六九%窒素

ロイシン銅鹽 [Leucinkupfer: $(C_6H_{13}O_2N)_2Cu$] 前記ロイシンの一部を採り水に溶かしこれに炭酸銅を加へ煮沸して生成せる青色液を徐々に蒸發濃縮すれば淡青色鱗片狀の結晶を析出す。本品を真空内一〇〇度に乾燥して銅を定量せるに次の如き結果を得たり。

○一三一〇瓦供試品

○〇三一二瓦酸化銅 || 〇〇二五六五瓦銅 || 一九五八%銅

計算數 [Leucinkupfer: $(C_6H_{13}O_2N)_2Cu$]

一九六四%銅

ヴァリン (α-Aminoisovaleriansäure: $C_5H_{11}NO_2$) ヴァリンは主として第二第三分溜液中に於て析出せり。本品は板狀の結晶にして多少の苦味を有す。毛細管内に熱すれば昇華して分解するも密封管内にて熱すれば三〇〇度以上にして熔解す。其の一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥したる後窒素を定量せる結果左の如し。

○三四一八瓦供試品

○〇三九六瓦窒素 || 一一五九%窒素

計算數(Valin: $C_5H_{11}NO_2$)

一一・九六%窒素

ヴァリン銅鹽(Valinkupfer: $(C_6H_{10}NO_2)_2Cu$)

前記ヴァリンの一部を水に溶かし炭酸銅を加へて煮沸し生成せる青色液をば蒸發すれば青色板狀の結晶を析出す。之をメチルアルコールにて

處理し水溶液より再結晶せしめたる後一定量を採り銅を定量せるに其の結果左の如し。

〇・一〇一四瓦供試品

〇〇・二七四瓦酸化銅 || 〇〇・二一八九瓦銅 || 二一・五八%銅

計算數(Valinkupfer: $(C_6H_{10}NO_2)_2Cu$)

二一・四九%銅

アラニン(Alanin: $C_3H_7NO_2$)

分別結晶法に依り處理せるにヴァリンに次で析出せり。本品は針狀の結晶にして甘味を有し燐ウオルフラム酸によりて沈澱せらる。一定量を採り窒素を定量せる結果左の如し。

〇・二六六〇瓦供試品

〇〇・四二七一瓦窒素 || 一六・〇六%窒素

計算數(Alanin: $C_3H_7NO_2$)

一五・七三%窒素

プロリン(Prolin: $C_5H_9NO_2$)

第一より第三に至る分溜液を鹼化して得たる結晶を無水酒精にて處理し再三精製するときは針狀若くは柱狀の結晶となる。本品は明かにピロール反應を呈し燐ウオルフラム酸によりて沈澱す。これを銅鹽に變じ銅を定量せるに左の結果を得たり。

〇・一三七〇瓦供試品

〇〇・三七三瓦酸化銅 || 〇〇・二九八瓦銅 || 二一・七六%銅

計算數(Prolinkupfer: $(C_5H_9NO_2)_2Cu$)

二一・七九%銅

フェニルアラニン(Phenylalanin: $C_9H_9NO_2$)

前述の如くエーテル層に轉溶せるフェニルアラニンエステルを分離し鹽酸鹽に變ぜしめ窒素及び鹽素を定量せり。

○二五七四瓦供試品

○〇一八二一瓦窒素

七〇七%窒素

○一三一四瓦供試品

○〇二二二四瓦窒素

一七六九%窒素

計算數(Phenylalaninhydrochlorat: $C_9H_{11}NO_2HCl$)

六九五%窒素

一七五八%窒素

尙本品の一部を重クロム酸カリウムと硫酸とを加へて熱したるにフェニルアセトアルデヒドの固有の臭氣を發し又他の一部を採りビロール反應を試みしに積極的結果を與へたり。

ア○ス○パ○ラ○ギ○ン○酸○(Asparaginsäure: $C_4H_7NO_4$) 收量僅少なりしを以て全部銅鹽に轉化せしめたり。

本品は淡青色針狀の結晶にして水に溶解し難し。これを毛細管内に熱すれば二一八度に於て熔解す。尙一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥し銅を定量したり。

○一五一一瓦供試品

○〇六一一瓦酸化銅

〇〇四八八瓦銅

計算數(Asparaginsäurekupfer: $C_4H_7NO_4Cu$)

三二六六%銅

加水分解の成績摘要 供試コイシン一〇〇瓦より實際分離し得たる分解生成物の量左の如し。

尙比較の爲に小麥蛋白質グリリアデンの加水分解の成績を附記すべし。

コイシン

グリリアデン

グリココル

—

〇〇〇

アラニン

〇・五

二〇〇

ヴァリン

四三〇

〇・二一

ロイシン

二一・一〇

五六一

慧苡仁の成分に就て

プロリン	二・〇〇	七・〇六
フェニルアラニン	一・二二〇	二・三五
アスパラギン酸	〇・二〇	〇・五八
グルタミン酸	一五・〇〇	三七・三三
セリン		〇・一三
シスチン		〇・四五
オキシプロリン		
チロジン	三・三〇	一・二〇
アルギニン	一・七〇	三・一六
ヒスチジン	〇・一五	〇・六一
リジン		〇・〇〇
アムモニア	三・三八	五・一一
トリプトファン	存在	存在

結 論

一、薏苡仁は普通の禾穀の種實に比すれば蛋白質脂肪灰分就中磷酸加里石灰苦土等に富むを特色とす。

二、薏苡仁中の蛋白質は主として酒精に溶解すべきプロラミン族の蛋白質より成る。而して著者は此種の蛋白質にコイシンなる名稱を附せり。

三、コイシンは其の性状小麥の蛋白質グリアデンに酷似すれども其の酸分解生成物に至りては大に趣を異にしコイシンは特にロイシン・チロジン等に富みグルタミン酸を含むこと比較的少し。(大正八年三月記)