



臺灣總督府中央研究所工業部報告第三十八號

(日本農藝化學會誌第六十七號別刷)

昭和五年四月

米酒油の研究(第一報)

附粕取燒酎油の研究

平 友 恒

ON THE COMPOSITION OF BIITYŪ OIL (RICE  
BRANDY OIL). I

By

T. TAIRA

Report No. 38 of the Department of Industry, Government Research Institute, Formosa Japan.

(Reprinted from the Journal of the Agricultural Chemical

Society of Japan, No. 67, 1930.)

1930

始



14.24-285

米酒油の研究(第一報)

附 粕取焼酎油の研究  
(臺灣總督府中央研究所)

平 友 恒

(昭和五年三月二十日受理)

著者<sup>(1)</sup>は曩に臺灣産米酒より分離する米酒油及内地産粕取焼酎より分離する粕取焼酎油の研究を行ひ兩者共 Palmitic acid 及 Linoleic acid 等の Ethyl ester より成り原料中に存する脂油が微生物の Lipase により加水分解を受け更に Ester 化せられしものなるべしとせり

醱酵製品中に検出せられし高沸点エステルに關する文献を掲ぐれば次の如し Rowney<sup>(2)</sup>は玉蜀黍産フーゼル油中に Isoamyl capronate の存在を報告し Fischer<sup>(3)</sup> Grimm<sup>(4)</sup>は葡萄酒フーゼル油に Johnson<sup>(5)</sup>は馬鈴薯産フーゼル油中にも同エステル<sup>(6)</sup>の存在を報告せり Windisch<sup>(6)</sup>は甜菜糖蜜産フーゼル油中に Pelargonic, Capric 及 Caproic acid 等のエステルの存在を知り Hilger<sup>(7)</sup>は玉蜀黍産フーゼル油中に Capric, Lauric 及 Palmitic acid 等の存する事を發見せり神谷俊一氏<sup>(8)</sup>は臺灣の甘蔗糖蜜産フーゼル油の高沸点部分に Pelargonic, Capric 及 Lauric acid の Hexyl 及 Heptyl ester を證明せり吉富藥學士<sup>(9)</sup>は甘蔗産フーゼル油中に 6.77 %の脂肪酸を検出し其大部分は Palmitic acid にして Amyl ester の如しとせり

Marvel 及 Hager<sup>(10)</sup>は甘蔗糖蜜産フーゼル油の高沸点部分 Bauer oil は主に Capric, Lauric, Myristic 及 Palmitic acid の Ethyl ester より成る事を報告せり近年山田博士等<sup>(11)</sup>は清酒及酒粕の揮發成分中に Palmitic 及 Stearic acid の Ethyl ester の存する事を報告し紀工學士<sup>(12)</sup>は高粱酒フーゼル油の高沸点部分に Palmitic acid の存する事を報告し勝田常芳氏<sup>(13)</sup>は臺灣の米酒油中に混在する黑色浮遊物は硫化銅及バルミチン酸銅等より成る事を報告し又深井農學士<sup>(14)</sup>は醬油より分離する油を研究し遊離高級脂肪酸及其 Ethyl ester を結晶狀に分離し其生成に對し著者と同一見解を發表せり

爾來著者は米酒及粕取焼酎油を比較的少量に蒐集し得たるを以て其成分を精査することとせり

米酒油は米酒を蒸溜後靜置する際に油滴となり浮上分離し生成量は原料 100 石

發行所寄贈本



に對し約 6 L にして黑色浮遊物<sup>(13)</sup>を混じ數回水洗する時は淡黄色乃至淡黄褐色の油となる一種の油臭と香氣を有す粕取焼酎油は粕取焼酎より浮上分離する油にして收量は木幡氏に依れば焼酎(40度) 930 石に對し約 7 lbs. とす前者に類する外觀を呈し香氣は前者に優る兩者の恒數及變數を示せば次の如し

	米酒油	粕取焼酎油
比 重 (15°/4°)	0.8808	0.8802
屈 折 率 (20°)	1.4470	1.4468
鹼 化 價	193.3	205.2
沃 素 價 (Wij's)	48.8	39.5
ヘーネル價	88.73	84.62
ライヘルトマイスル價	3.96	6.22
酸 價	20.73	16.77
不 鹼 化 物	2.34	—

米酒油は約 20% 粕取焼酎油は 10~15% の遊離酸を含み其他は Ethyl ester より成る兩者共に遊離酸と中性エステル中の脂肪酸とは組成近似し約 60% の固形脂肪酸と約 40% の液状脂肪酸より成る前者は殆んど Palmitic acid より成る後者は沃素價及臭化物の分析成績並に分離成績より見る時は約 25% の液状飽和酸と約 15% の Linoleic acid 及 55% の Oleic acid より成る液状飽和酸は鉛鹽エステル法により分離せし液状酸を PdCl<sub>2</sub> を Catalyser として還元を行ひ生成せし Stearic acid を更に鉛鹽として除去せしものにして醱酵化學上興味深き部分なるを以て改めて精査報告すべし

## 實 験

### 1. 中性エステルと遊離脂肪酸との分離

試料 300 g. を採り遊離酸を中和しエステルを以て中性油と石鹼液とを分ちエステル溶液は燒芒硝を以て脱水しエステルを驅逐して得たる部分を中性油となしエステル不溶解部分は鹽酸性となし脂肪酸をエステルにて取り水洗後脱水しエステルを抽出して脂肪酸を回収し遊離酸となせり此際水分及アルコール類は除去せらるゝものと見做し中性油と遊離酸の割合を算出せり

	米酒油		粕取焼酎油	
	中性油	遊離酸	中性油	遊離酸
收 量	237 g.	56 g.	253 g.	26 g.
割 合	81%	19%	90.7%	9.3%

### 2. 中性油の脂肪酸

中性油は酒精性加里を以て鹼化し酒精を蒸發したる後エステルを以て振り不鹼化物を除き鹽酸を以て脂肪酸を遊離しエステルを以て抽出し水洗後燒芒硝を用ひて乾しエステルを驅逐し脂肪酸を回収せり

外 觀	米酒油の混合脂肪酸	粕取焼酎油の混合脂肪酸
	黄褐色半固体	淡黄褐色半固体
中 和 値	203.5	209.1
平 均 分 子 量	275.	267.
沃 素 價	36.6	45.5

### 3. 中性油の飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸との分離

鉛鹽エステル法に依り混合脂肪酸を圓底フラスコに取り水を加へ加熱したる後 1N KOH を加へ鹼化し醋酸を以て中和し次に 10% の醋酸鉛を温めながら少量宛添加し沈澱の生ぜざるに至り濾過し沈澱は温湯にて數回洗ひ減壓下にて乾し次にエステルを加へ還元冷却管を附し湯煎上にて加熱し鉛鹽が粉末となるに至り冷却濾過し沈澱は濾液が無色になる迄エステルを以て洗滌せりエステル不溶解性沈澱は稀鹽酸を用ひて分解しエステルにて取り Cl の反應なき迄水洗し脱水後エステルを抽出し乾燥したるに淡黄白色(米酒油)又は白色(粕取焼酎油)の塊を得たりエステル可溶性鉛鹽も同様に處理し淡黄褐色液状酸を得たり

	米酒油の中性油		粕取焼酎油の中性油	
	飽和脂肪酸	不飽和脂肪酸	飽和脂肪酸	不飽和脂肪酸
割 合	62%	38%	58%	42%
融 點	56°~58°	—	57°~58°	—
中和値	212	175	197	199
分子量	263	320	294	281
沃素價	4.7	76.7	1.1	76.0

### 4. 中性油の飽和脂肪酸の成分

鉛石鹼エステル法により分離したる飽和脂肪酸 20 g. を 900 c.c. の酒精に溶し 20°C に一夜間放置せしが結晶を生成せず次に 0°C に放置して結晶を分ち濾液は漸次濃縮して順次分別結晶を行へり

#### A. 米酒油中性油の飽和酸(試料 20 g.)

區 分	酒精容 量 c.c.	收 量 g.	m.p	中和値	分子量
1	900	1.50	62~3°	216	259
2	600	5.10	62~3	216	259

3	500	2.35	61	216	259
4	350	1.03	61~2	217	258
5	130	4.31	61~3	217	258
6	100	1.92	61~2	217	258
7	50	1.14	56~8	再結 61~2	
8	10	0.4			

## B. 粕取焼酎油の同上(試料 20 g.)

1	900	1.70	62	217	258
2	600	6.97	62	218	257
3	500	2.17	62	220	255
4	350	2.55	61~2	215	260
5	220	1.17	60	217	258
6	120	0.41	59	217	255
7	60	1.12	58	214	260
8	10	0.45			

中性油中の飽和脂肪酸は殆んど Palmitic acid (m. p.=62.5 Mol. wt.=263) より成る

## 5. 不飽和脂肪酸の分離

鉛鹽エーテル法により分離せし不飽和脂肪酸各 20 g. を約 10 倍量の水醋酸に溶し約倍量のエーテルを加へ水水中に保つ次に臭素を倍量の水醋酸に溶したる液を除々に添加し呈色するに至り一週間 2°C に保ちたり何れも六臭化物の生成を見ず次に多量の水を加へ放置して黄褐色油状物質を分ち減壓下にてエーテルを除き次にチオ硫酸曹達溶液及水を以て洗ひたる後エーテルに溶し焼芒硝を用ひて脱水しエーテルを驅逐せり

	原試料	臭化物	Br含量
米酒油 不飽和酸	22 g.	30 g.	28.00%
粕取焼酎油 不飽和酸	20 "	29 "	27.20 "

臭化物の残量を石油エーテルに溶し 0°C に一週間放置し四臭化物を結晶せしめたり其の収量次の如し

米酒油に由来するもの(分離完全ならず)	ca. 2.0 g.
粕取焼酎油	6.43 "

石油エーテルより再結精製したるに兩者共 m. p.=114° にして Br の含量を測定したるに次の如し (Boubingny et chavanne)

物質	0.3121 g.	臭化銀	0.3939 g.	臭素含量	53.70%
計算數	(C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> として)				53.33 "

## Linoleic acid の存在を知る

四臭化ステアリン酸を濾別したる残渣は減壓下にて溶媒を除去せり

	收 量	Br含量
米酒油に由来するもの	28.14 g (四臭化物殘存す)	27.50%
粕取焼酎油	22.3 "	25.00 "

Br 含量は二臭化ステアリン酸 (C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>) としての計算數=36.18% より遙に低く Oleic acid 以外の物質の存在を示す

## 6. 不飽和脂肪酸の接觸還元

不飽和脂肪酸を接觸還元用フラスコに取り數倍容の水醋酸に溶し 0.25 g. の PdCl<sub>2</sub> を加へ空気を排除し水素ガスを通じ振盪しながら十分に水素を吸収せしめたる後水を以て稀めエーテルを以て振りエーテル溶液はエーテルを驅逐し一般法に倣ひ鉛鹽を調製せり鉛鹽は乾燥後エーテルを以て處理し不溶性鉛鹽は鹽酸を以て分解しエーテルにて取りエーテルを驅逐したるに白色に固結せり之を酒精より再結精製したるに白色鱗片狀の結晶を得たり乾燥後 m. p.=69° Phenolphthalein を指示薬として滴定を行ひたる結果次の如し

物質	0.2906 g.	0.2 N KOH	4.9 c.c.
分子量	實驗數		284.
計算數	(C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> COOH)		284.

還元生成物は Stearic acid なるを知る粕取焼酎油不飽和酸につき其量を計りたるに原料に對し 56.8% に相當し前記 Linoleic acid に相當する量約 15% とする時は約 42% は Oleic acid に相當すると見る事を得米酒不飽和酸に就ては定量的に行はず且四臭化ステアリン酸の分離完全ならざりしを以て満足なる結果を得ざりしも Oleic acid の割合粕取焼酎油に比し高きものと認めらる

エーテル可溶性鉛鹽は稀鹽酸を以て分解しエーテルにて取りエーテル溶液は水洗後焼芒硝を用ひて乾しエーテルを驅逐したるに淡黄褐色の液狀酸を得たり此液狀酸は Br を褪色せず水室に放置する時は一部分固結す

	原不飽和酸量	飽和液狀酸	
		收量	%
米酒油に由来するもの	26.0 g.	6.6 g.	25.4%
粕取焼酎油	28.5 "	7.2 "	25.0 "

7. エチルアルコールの分離決定<sup>(1)</sup>

米酒油と粕取焼酎油とは豫報に報告せし如く其加水分解液中に Glycerine を檢出し得ずエチルアルコールを證明する事を得

水を以てよく洗ひたる米酒油 250 g. を圓底フラスコに取り同量の KOH 液 (1:1) を加へ水 300 c.c. を補ひ還流冷却器を附し湯煎上にて時々振盪しつゝ約 1 時間加熱し冷却後硫酸酸性となし脂肪酸を分離除去し其濾液を KOH を以て正しく中和し注意しつゝ蒸溜し 250 c.c. の溜液を得たり其酒精量を測定したるに 14.8% (15°C) に相當せり Palmitic acid の Ethyl ester に對する Ethyl alcohol の計算數 16.2% 此溜液は沃度ホルム反應を呈し其一部を取り重クロム酸加里硫酸混合液を以て酸化する時は Acetaldehyde 臭強く p-Nitrophenyl hydrazone を調製し m. p. を檢するに 128°C にして Dakin<sup>(15)</sup> の Acetaldehyde-p-Nitrophenylhydrazone に一致す

### 總 括

1. 米酒油及粕取焼酎油は高級脂肪酸の Ethyl ester より成る前者にありては 20% 後者にありては 10~15% の遊離脂肪酸を含有す

2. Ester 形の脂肪酸及遊離脂肪酸は略類似の組成を有し約 60% の固形酸と 40% の液狀酸より成り前者は殆んど Palmitic acid にして後者は 15% の Linoleic acid, 55% の Oleic acid と 25% の飽和液狀酸を含む

本研究に對し加福工業部長中澤醱酵工業科長及萩原技師の御指導を拜謝す尙試料採集に對し專賣局臺北酒工場の各位並に大日本酒類醸造株式会社木幡健五郎氏の御配慮を深謝す

### 文 献

- (1) 平：農化誌 3, 1112~1114. (1927)
- (2) Rowney: Ann. 79, 236. (1851).
- (3) Fischer: Ann. 118, 312. (1861).
- (4) Grimm: Ann. 157, 267. (1871).
- (5) Johnson: J. Prak. Chem., G2, 262. (1854).
- (6) Windisch: Arbeit. Kaiserlich. Gesundheitsamt (1892).
- (7) Hilger: Chem. Zentr., 1, 981. (1894).
- (8) 神谷：臺灣總督府研究所報告 第八回
- (9) 吉宮、副島、井本：藥誌 No. 486, 686. 大正十一年
- (10) Marvel and Hager: J. Amer. Chem. Soc., 46, 726~731. (1924).
- (11) 山田、石田、小林：日農雜, 4, 544~557. (1928)
- (12) 紀：工化誌, 31, 749 (1928)
- (13) 勝田：日農化, 5, 84~87. (1929)
- (14) 深井：" 5, 458~470. (1929)
- (15) Dakin: J. Biol. Chem., 235~238. (1908).

142  
285

終