文 献

- 1) 金子, 土屋, 工化, **57**, 526 (1954)
- 2) 土屋, 加藤, 遠藤, 東工試, **51**, 359 (1956)
- 3) 土屋, 加藤, 同誌, **53**, 230 (1958)
- 4) 土屋, 間室, 同誌, **53**, 225 (1958)
- 5) 土屋, 大久保, 間室, 日特, 260,043 (1959)
- 6) 土屋, 加藤, 大久保, 日特, 259,048 (1959)
- 7) M. Ota, M. Shimizu, *Pharm. Bull.*, **5**, 40 (1957); **6**, 325 (1958)
- 8) 井上, 野口, 本誌, 投稿中
- 9) 井上, 野口, 本誌, 投稿中

イオン交換樹脂によるヒバ油の処理

井 上 博*・野 口 達 夫*

Treatments of Thuja Oil by Ion Exchange Resin

Hiroshi INOUE and Tatsuo NOGUCHI

Abstract

Separation of the special components contained in thuja oil was successfully carried out by the usual ion exchanger and their behaviors were investigated.

The results showed that most part of the special components was absorbed by the strongly basic anion exchange resin and that the ultra violet and infrared absorption spectra of a certain component of them was analogous to those of pure hinokitiol.

From the fact that hinokitiol in the oil are easily absorbed by the commercial ion exchange resin such as Amberlite ITA-401 (OH form), it may be possible to recover them from the thuja oil.

1 緒 言

ヒノキおよびヒバ精油中の酸性成分から、ヒノキチオールが見出されたのは、すでに 20 数年前のことである^{1)~4)}。

今回、著者らは青森産ヒバ油を用い、これをイオン交換樹脂で処理した場合の、この油中に含まれる特殊成分の挙動を検討した。

本実験の範囲内において、強塩基性イオン交換樹脂以外は特殊成分の吸着に有効でなかった。また吸着物質中には、紫外線および赤外線吸収スペクトルがヒノキチオールのそれとよく相似するものがあった。以上の結果から、本法によってヒバ油中の特殊成分を分離濃縮しうる可能性があるものと考えられる。以下に、強塩基性イオン交換樹脂(OH型)を用いた結果について報告する。

2 試 料

2.1 ヒバ油

原油：青森産ヒバ精油を用いた。メタノール処理ヒバ油：上記ヒバ原油に約 2% の塩酸を含むメタノールを約 3 倍量加え、湯浴上で還流加熱 (90 min) した後大部分のメタノールを留去し、残留物をエーテルに溶解して水

洗脱後エーテルを留去して得られる。試料油の紫外線吸収スペクトルを図-1 に示す。

2.2 試 薬

実験に用いた試薬類は、いずれも一級品とし、有機溶媒は粒状カセイカリを加えて蒸留後使用する。

2.3 強塩基性イオン交換樹脂

Amberlite IRA-401 (分析用) の Cl 型乾燥樹脂 (減圧下 50°C で 6 hr 乾燥) 1.0 g を内径 20 mm のカラムにつめて用いた。実験に当たっては、常法により OH 型となし、さらにメタノール 20 cc で洗浄し、ついでそれぞれの実験に使用する溶媒 10 cc で処理して使用する。

図-1 試料ヒバ油の紫外線吸収スペクトル

* 北海道立工業試験場 (札幌市琴似町)

Industrial Research Institute, Hokkaido

3 実験および結果

3.1 吸着に及ぼす溶媒の影響

試料原油をそれぞれ異なる溶媒に溶解し、これを所定条件のもとで樹脂層を通した後、おのおの実験に使用した溶媒 50 cc で洗浄する。ついで樹脂層にベンゼン-メタノール (1.4:1 vol/vol) 混合溶媒 30 cc に塩酸 0.5 cc を溶解した溶液を通し、さらに 50 cc の混合溶媒で洗浄する。溶出液と洗浄液は合して大部分の溶媒を留去した後エーテルに溶解して水洗脱水し、エーテルを留去して、それぞれの吸着物質を得た。これらの結果を表-1 に、また紫外線吸収スペクトルを図-2 に示す。

表-1

実験 No.	吸 着 条 件				溶 離 条 件		吸 着 物 (g)
	試 料 (g)	溶 媒 (cc)	温 度 (°C)	時 間 (min)	温 度 (°C)	時 間 (min)	
1	3.0596	BM-10	38~39	55	25~26	45	0.1843
2	3.1814	B-10	36~38	40	36~38	55	0.2110
3	3.0979	M-20	37~38	65	"	50	0.1716
4	3.1810**	M-20	"	43	"	60	0.1198

注) * BM:ベンゼン-メタノール (1.4:1 vol/vol), B:ベンゼン, M:メタノール。** メタノール処理油。

表-1 によれば、溶媒による吸着差はあまり認められない。また図-2 によれば、吸着物はいずれも 240 mμ 付近に吸収極大を持ち、吸収帯の形状はヒノキチオールのとよく類似するのが認められた。No. 2 は測定しなかった。

図-2 溶媒による吸着成分の紫外線吸収スペクトル

3.2 吸着物の溶離に及ぼす試剤の影響

試料原油 3 g を 10 cc のベンゼン-メタノール (1.4:1 vol/vol) 混合溶媒に溶解し、これを所定条件のもとで吸着および溶離の操作を行ない、以下 3.1 と同様な処理によって吸着物を得た。以上の結果を表-2 に、また吸着物の紫外線吸収スペクトルを図-3 に示す。

以上のように、溶離剤としてカセイソーダを用いた場合得られた物質の紫外線吸収スペクトル (図-3) によれば、その吸収極大は 240 mμ 付近にあり、他はやや高波長側にずれて吸収極大を示す。しかし吸収帯の形状は、いずれも類似している。またそれ以後の塩酸を用いた場合に得られた物質の紫外線吸収スペクトル (図-3・B) は、その形状がかなり異なる。

3.3 ヒノキチオールの挙動

結晶ヒノキチオール (高砂香料 KK 製) 0.4161 g を 30 cc のメタノールに溶解し、この液溶を常温において、35 min で樹脂 (2.0 g) 層を通し、さらに 50 cc のメタノールで洗浄する。両液は合して溶媒を留去し、0.0015

図-3 溶離剤による溶出成分の紫外線吸収スペクトル

表-2

実験 No.	吸 着 条 件				溶 離 条 件										結 果	
	試 料 (g)	温度 (°C)	時間 (min)	洗液 (cc)	A					B					溶出成分 Aの収量 (g)	溶出成分 Bの収量 (g)
					溶 離 剤 (g)	M (cc)	温度 (°C)	時間 (min)	洗液 (cc)	溶 離 剤 (cc)	BM (cc)	温度 (°C)	時間 (min)			
5	3.3953	38~9	100	70	NaOH-0.5	30	38~9	28	30	HCl-0.5	30	20~1	20		0.1624	0.0150
6	3.0698	"	43	"	NaCl-0.5	"	"	48	20	" -0.2	10	38~9	"		0.1578	0.0049
7	3.1179	"	29	"	H ₃ BO ₃ -0.5	"	"	37	"	" -0.3	20	20~1	18		0.0918	0.0849

注) 1) 溶離はA処理後B処理を行なう。2) 溶媒記号は表-1 と同じ。3) 洗液とは樹脂洗浄用。* 溶離剤を 3 cc の水に溶解した後メタノールを加える。

g (黄色) の未吸着部を得た。ついで樹脂層は、5 cc の水に塩化ナトリウム 1 g を溶解し、さらにメタノール 50 cc を加えた溶液で処理 (30°C, 42 min) する。流出液は洗浄液と合して中和した後、メタノールを留去し、0.40 g (赤色) のヒノキチオールを得た。溶離したヒノキチオールは室温で流動性であるが、微量の結晶ヒノキチオールを加えると、きれいに結晶する。このものの紫外線吸収スペクトルは 図-4 のようである。

図-4 樹脂処理したヒノキチオールの紫外線吸収スペクトル

以上のように、ヒノキチオールは、そのほとんどが樹脂に吸着される。また溶離したヒノキチオールは、かなり着色するが、紫外線吸収スペクトルが試料のそれと、よく一致することから、樹脂処理による変化は、あまりないものと考えられる。

3.4 ヒノキチオールの濃縮

試料原油 65 g とメタノール 150 cc の混合溶液を樹脂層 (乾燥 Cl 型の 10 g を内径 20 mm のカラムに充てんし、常法により OH 型とする) に通し (21°C, 24 min) した後、メタノール 500 cc → ベンゼン-メタノール (1:1 vol/vol) 1500 cc で洗浄する。ついで塩化ナトリウム 8 g を 30 cc の蒸留水に溶解し、これにメタノール 300 cc を加えた溶液を通し (19°C, 65 min) て吸着物を溶離した溶離液は、かきまぜながら、口紙の薄片を浸し、フェノールフタレインにより弱アルカリ性となるまで希塩酸を加えた後、メタノールを留去する。残留物はエーテルに溶解し、水を加えて振りまぜた後静置し、水層 (赤カッ色、乳化状) を抜き取り、エーテル層は、さらに塩酸酸性水溶液で処理し、水洗脱水後エーテルを留去して 0.4476 g の暗赤紫色粘性物質 (A とする) を得た。

また水層にはエーテルを加え、酸性になるまで希塩酸を加えて、かきまぜた後水層を抜き取り、さらに水洗脱水してエーテルを留去し、2.5603 g の赤色物質 (B とする) を得た。

一方、上記の溶出を経た樹脂層は、塩酸 5 cc とベン

ゼン-メタノール (1:1 vol/vol) 200 cc の混合溶液で処理 (19°C, 30 min) し、流出液はカセイソーダを用いて弱酸性とした後、溶媒を留去し、上記同様に処理して 0.274 g の暗赤紫色物質 (C とする) を得た。以上 3 区分の紫外線吸収スペクトルを 図-5 に、B 物質の赤外線吸収スペクトルを 図-6 に示す。

図-5 A, B および C 物質の紫外線吸収スペクトル

図-6 B 物質の赤外線吸収スペクトル

図-5 によれば、A および C 物質は 250 mμ 付近に、B 物質は 240 mμ 付近に吸収極大を持ち、244 mμ 付近に肩を持つ。また赤外線吸収スペクトル (図-6・a) によれば、1720 cm⁻¹ 付近の吸収を除いてはヒノキチオールのそれとよく相似することから、B 物質中にヒノキチオールが濃縮されているものと考えられ、カルボキシル基に基因すると思われる 1720 cm⁻¹ の強い吸収からみて、この区分にはカルボン酸が存在するように考えられる。

さらに B 物質を 表-3 のように処理して得られる可溶部に塩酸 0.3 cc を含むメタノール 30 cc を加えて還流加熱した後、これに多量の水を加えてエーテルで抽出し、洗液に酸性が認められなくなるまで水洗し、脱水後エーテルを留去した。得られた物質を 10 cc のメタノールに溶解し、この溶液を樹脂 (2 g) 処理 (20~21°C, 60 min) して 1.0 g の未吸着物を得た。また樹脂層はメタノール 40 cc と塩酸 1 cc との混液で処理 (20~21°C, 30 min) し、溶離液に多量の水を加えてエーテルで抽出し、上記同様に処理して 0.7 g の吸着物を得た。これらの樹脂吸着物 (b) および未吸着物 (c) の紫外線吸収スペクトルを 図-7 に、赤外線吸収スペクトルを 図-6 に併記した。

表-3		B 物質 (2.0 g)	
n-ヘキサン (200 cc) → 1 夜放冷			
可 溶 部	不 溶 部		
(1.8 g)	(0.1 g)		
		液に多量の水を加えてエーテルで抽出し、上記同様に処理して 0.7 g の吸着物を得た。これらの樹脂吸着物 (b) および未吸着物 (c) の紫外線吸収スペクトルを 図-7 に、赤外線吸収スペクトルを 図-6 に併記した。	

図-7 吸着物と未吸着物の紫外線吸収スペクトル

図-7 により、吸着物は 240 mμ 付近に吸収極大を持ちその吸光係数は、当初得た B 物質の約 2 倍に達し、著しく濃縮された。また赤外線吸収スペクトルにはまだ 1720 cm⁻¹ 付近に吸収は認められるが、かなり弱くなった。

ている。以上の結果から、強塩基性イオン交換を用いて上記のように処理を行なうとヒバ油中のヒノキチオールを濃縮しうるものと考えられる。

4 総 括

強塩基性イオン交換樹脂 (OH 型) によるヒバ油中の特殊成分の挙動を検討し、つぎのような結果を得た。

1) 溶媒による吸着差はあまり認められない。2) 吸着成分の溶離において、溶離剤による選択性が認められた。3) 吸着成分の紫外線および赤外線吸収スペクトルから、ヒノキチオールを容易に濃縮しうるものと考えられる。

終わりに、本研究に対し、ご助言を賜った 當場長 緑川林造博士ならびにヒバ油をご恵与くださった 北秋木材株式会社 増川工場 (青森県)、またヒノキチオールをご恵与くださった 高砂香料工業株式会社 に対して厚くお礼申し上げます。

(昭和 37 年 5 月 28 日受理)

文 献

- 1) 野副, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **11**, 295 (1936)
- 2) 野副, 桂, 薬誌, **64**, 181 (1944)
- 3) 野副, 化学と工業, **4**, 348 (1951)
- 4) 野副, 安江, 山根, *Proc. Japan Acad.*, **27**, 15 (1951)

瀬 戸 内 海 産 魚 油 の 研 究 (第 1 報)

サ ッ パ 油, マ エ ソ 油 お よ び サ ヨ リ 油 に つ い て (その 1)

上 野 誠 一*・浜 田 茂**

Studies on the Fish Oils (from Fish) caught in the Inland Sea of Japan. I.

On the Oils from *Harengula zunasi*, *Saurida* and Half-beak (1)

Seiichi UENO and Shigeru HAMADA

Abstract

1. *Harengula zunasi* oil.

Yellowish brown oil was obtained at yield of 6.95% from *Harengula* (Bleeker), the characteristics of which were as follows:

d_4^{25} 0.9233, n_D^{20} 1.4758, A.V. 12.3, S.V. 192.4, I.V. (Wijs) 168.1

Unsaponifiables 1.34%.

Solid acids were chiefly composed of C₁₆ acid with range of C₁₄-C₂₂. Liquid acids contained considerable amount of C₁₈, F₂ acid and were composed of C₁₂-C₂₂ acids of F₁, F₂, F₃ and higher unsaturated acids. Unsaponifiable matter, a pale yellow lamina, had mp 129-131°C and I.V. 129.4, and existence of considerable amount of cholesterol was recognized.

2. *Saurida* oil.

Sauride argeyrophanes (Richardson) contained 0.73% of body oil. The characteristics of the oil and those obtained from the fish organs were as follows:

* 近畿大学 (大阪府布施市) Kinki University, ** 門田高校 (広島県福山市) Monden High School