報 文

土佐産“せんだん”の実の脂肪酸について

平尾子之吉・亀岡 弘・今田健夫・山本力生

近畿大学理工学部 (大阪府布施市小若江 321)

On the Fatty Acid Constituent of Sendan (*Melia japonica*,
G. Don) Seed Oil from Tosa Province

Nenokichi HIRAO, Hiromu KAMEOKA, Takeo IMADA and Rikio YAMAMOTO

Faculty of Science and Engineering, Kinki University

(321, Kowakae, Fuse-shi, Ōsaka)

The Sendan seeds were collected in Tosa province at winter, and were extracted with light petroleum ether. The yield of oil was 4.7% and it had following constants: d_4^{25} 0.9265, n_D^{25} 1.4796, A.V. 8.3, S.V. 223.4 and I.V. 80.6.

The oil was saponified with usual method, and mixed acid was obtained with 70.0% yield, which had following constants: d_4^{30} 0.9369, n_D^{30} 1.4743, N.V. 213.6 and I.V. 96.4.

Separation was made by Pb salt-alcohol method into solid and liquid acids, which were esterified with methanol and hydrochloric acid, and were fractionated in vacuum. Each fraction was examined for its component, and by means of gas chromatography it was characterised for the presence of caprylic, capric, lauric, myristic, palmitic and stearic acid as saturated fatty acids, and oleic and linoleic acid as unsaturated acids.

1 緒 言

せんだん (*Melia japonica*, G. Don) は本邦の四国, 九州, 小笠原, 琉球などに産する落葉喬木で, 九州産の材¹⁾, 東京産の樹皮²⁾ について簡単に調査した報告がある。

また種子については水分, 含油率³⁾, 鹿児島産の果実⁴⁾ の粗タンパク, 粗脂肪あるいは核灰分, 糖分などについての簡単な報告があるので, ほかに詳細な報告がないので研究に着手し, 脂肪酸成分を明らかにしたので報告する。

2 実験とその結果

2.1 油脂の採取

せんだんの果実は土佐産で昭和 34 年 12 月採取した。乾燥したものに油分は大部分核内に存在するので, 乾燥試料を磁製の乳鉢で粉碎し, ソックスレー抽出器を用い

Table-1 Extract of oil.

Sample	Solvent	Sample weight (g)	Extracted time (hr)	Crude oil weight (g)	Crude oil yield (%)
Crush fruit	Petroleum ether	32	72	1.50	4.68
Seed	"	20	72	1.36	6.82
Fruit rind and meat	"	12	72	0.17	1.38

て石油エーテルで抽出した。

粉碎果実 5 kg を石油エーテルで抽出し, 235 g の粗油脂を得た。粗油脂中に エーテル-アセトン に不溶のものが存在するかどうかを検するために, その 200 g にエーテル 200 ml, アセトン 300 ml の混合物を加えて溶解し, 24 hr 放置したが エーテル-アセトン に不溶のものはほとんど認められず, 少量の水分のみ含有されるので溶剤を留去して, 水分も共に留出させた。最後に減圧にして残存する微量の溶剤および水分を除去し, 油脂として 189 g を得た。粗油脂中の不純物はほとんど水分であり, また油脂の色調にも変化が認められなかった。油脂の性状を Table-2 に示す。

Table-2 Characteristic of oil.

A.V.	S.V.	I.V. (Wijs)	d_4^{25}	n_D^{25}	Ash (%)
8.3	223.4	80.6	0.9265	1.4796	0.097

2.2 ケン化物と不ケン化物の分離

油脂 150 g, 水酸化カリウム 45 g, エタノール 750 ml を用いて 3 hr 加熱し, 水中に注加し, エーテル 500 ml ずつで 3 回抽出し, エーテル層を合してエーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後エーテルを留去して, 不ケン化物として 37.5 g を得た。他方エーテル不溶のケン化物層は希塩酸で弱酸性とし, エーテル 500 ml ずつで 2 回抽出し, 中性になるまで水洗し, 無水硫酸マグ

ネシウムで乾燥の後 エーテル 溶液を合して エーテル を留去し、ケン化物として 105.0 g を得た。その定数は **Table-3** のようである。

Table-3 Constants of saponification substance.

d_4^{30}	n_D^{30}	N.V.	I.V.(Wijs)
0.9369	1.4743	213.6	96.4

Table-3 の結果と **Table-2** の定数を比較すると、**Table-3** の中和価が小さく、ヨウ素価が多少大きく なっていることが認められる。これは後述する 2.5 の飽和 酸の検索から C_8 - 酸が認められたように低級の 脂肪酸 が存在することから、この分離の段階におけるケン化物 の水中注加ならびに水洗の操作において、これら低級脂 肪酸をごく少量損失したのではないかと考えられるが、 本研究においてはこのものについて検討しなかった。な お不ケン化物についても今回は検討しなかった。

2.3 飽和酸と不飽和酸の分離

常法による鉛塩-エタノール法を用いた。すなわち 混 合脂肪酸 96.0 g, エタノール 500 mL, 酢酸鉛 75 g, 氷 酢酸 6 mL を用いて行ない、飽和酸部 12.0 g, 不飽和酸 部 84.0 g を得た。これらの定数は **Table-4** のよう である。

Table-4 Constants of saturated and unsaturated acids part.

Sample	d_4^{30}	n_D^{30}	S.V.	I.V.(Wijs)
Saturated acids part	—	—	233.6	4.6
Unsaturated acids part	0.9440	1.4802	198.7	97.8

2.4 不飽和酸部中からオレイン酸系列の分離

リチウム塩-エタノール法によって行なった。2.3 で分 離した不飽和酸部 80.0 g を無水エタノール 230 mL に 溶解し、水酸化リチウム 7.3 g を溶解した水溶液 230 mL を加えて放置し、析出したリチウムセッケンはろ別し、 50% エタノールで洗浄し、不溶性リチウム塩を塩酸で 分解してエーテルで抽出し、エーテル溶液は中性になる まで水洗した後無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エーテ ルを留去してオレイン酸系列の酸 13.7 g を分離した。 他方アルコールロ液は塩酸で酸性とし、水中に注加して エーテルで抽出し、中性になるまで水洗した後、無水硫 酸マグネシウムで乾燥してエーテルを留去してオレイン 酸系列以外の不飽和酸部 63.2 g を分取した。これらの 定数は **Table-5** に示す。

Table-5 Constants of oleic and other acids series.

Series	d_4^{25}	n_D^{25}	N.V.	I.V.(Wijs)
Oleic acids	0.9447	1.4614	191.3	96.1
Other acids	0.9297	1.4707	194.7	106.3

2.5 飽和酸部の検索

2.3 にて分離した飽和酸を常法によりメチルエステル

とした。すなわち飽和酸部 9.0 g, 5% 塩化水素-メタノール溶液の混合物を 6 hr 還流し、メチルエステル 8.5 g を得た。その定数は酸価 2.3, ケン化価 216.1, ヨウ素 価 (ウィイス法) 4.2, 比重 (d_4^{25}) 0.8889, 屈折率 (n_D^{25}) 1.4512 であった。

このメチルエステルを管長 9 cm の Widmer 氏の分 留塔を付した内容 30 mL のフラスコに入れ分留を行な った。分留は試料が少量のため 1 回だけとした。エステ ルの留出温度は **Table-6** に示すような範囲で分取した。

Table-6 Saturated acid methyl esters
(Sample of the fractional distillation : 7.5 g).

Frac- tion No.	Temp. of dist. (°C/6 mmHg)	Yield (g)	A.V.	S.V.	I.V. (Wijs)	Fatty acids detected
1	~120	0.4	4.7	309.7	3.3	C_8, C_{10} -Monobasic
2	120~135	0.4	4.5	231.0	2.9	$C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}$ -Monobasic
3	135~142	1.1	1.3	215.8	2.3	$C_{10}, C_{14}, C_{16}, C_{18}$ -Monobasic
4	142~150	1.0	1.0	207.5	2.6	$C_{10}, C_{14}, C_{16}, C_{18}$ -Monobasic
5	150~155	1.6	0.9	203.1	1.6	C_{10}, C_{16}, C_{18} -Monobasic
6	155~160	1.5	1.1	199.2	2.6	C_{10}, C_{16}, C_{18} -Monobasic
7	160~	0.6	1.4	184.2	6.7	C_{16}, C_{18} -Monobasic

Fraction 2. bp 120~135°C/6mmHg
Poly Ester D.S.2m, Temp.187°C
He 120mL/min, : Standard sample

Fig.-1-A Gaschromatogram of saturated fatty acid methyl esters (Fraction 2).

Fraction 5. bp 150~155°C/6mmHg
Poly Ester D.S.2m, Temp.187°C
He 120mL/min, : Standard sample

Fig.-1-B Gaschromatogram of saturated fatty acid methyl esters (Fraction 5).

各留分の定数を測定し、つづいてガスクロマトグラフィーにかけて検討した。同時にそれぞれの標準試料も行ない比較同定した。

Table-6 には分留結果と検出脂肪酸, **Fig.-1** には飽和酸部のガスクロマトグラムの一例を示す。

以上の結果から各留分に存在する脂肪酸の数は多いようであるが、これは留出温度範囲を少し広くとりすぎたためと考えられ、また留出する各成分を同一アダプターにて分取したためとも考えられる。ガスクロマトグラフィーでの結果は各留分における各主成分のピークは大きく、ほかに混在する成分のピークは小さかった。

すなわち飽和脂肪酸としてカプリル, カプリン, ラウリン, ミリスチン, パルミチン, ステアリン酸の存在を認めた。

2・6 不飽和酸部の検索

2・6・1 オレイン酸系列: 2・4 で分離した 試料を 常法によりメチルエステルとし, 2・5 の飽和酸メチルエステルを分留したものとまったく同じ装置で同様に行なった。分留したものは定数を測定し, ガスクロマトグラフィーにかけて検討した。これら結果を **Table-7** に示す。

Table-7 Oleic acid series methyl esters (sample of the fractional distillation: 10.0 g).

Fraction No.	Temp. of dist. (°C/8 mmHg)	Yield (g)	A.V.	S.V.	I.V. (Wijis)	Fatty acids detected
1	~145	0.8	7.8	274.8	13.3	C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₆ -Monobasic
2	145~155	0.8	0	237.1	22.0	C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ F ₁ -Monobasic, unknown: Two pieces
3	155~165	0.9	0	205.7	56.0	C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ F ₁ -Monobasic, unknown: Two pieces
4	165~175	2.8	0	189.8	71.5	C ₁₆ , C ₁₈ F ₁ -Monobasic, unknown: One piece
5	175~198	2.0	0	192.9	85.6	C ₁₆ , C ₁₈ F ₁ -Monobasic
6	198~210	1.7	6.3	185.5	69.7	C ₁₈ F ₁ -Monobasic
7	Residue	0.8	—	—	—	—

cf) The residue is 0.8 g weight, but, also the distillation loss contained in this residue. Consequently, the actual residue was 0.4 g weight.

つぎにガスクロマトグラムの一例を **Fig.-2** に示す。

Fraction 3. bp 155~165°C/8mmHg
Poly Ester D.S.2m, Temp.200°C
He 120ml/min,: Standard sample

Fig.-2-A Gaschromatogram of oleic acid series methyl esters (Fraction 3).

Fraction 4. bp 165~175°C/8mmHg
Poly Ester D.S.2m, Temp.200°C
He 120ml/min,: Standard sample

Fig.-2-B Gaschromatogram of oleic acid series methyl esters (Fraction 4).

以上の結果からいくらかの飽和酸が存在するも主としてオレイン酸であった。**Table-7** からもわかるように分留温度を少し広くとったために各留分に存在する成分の数は多いように認められるが、ガスクロマトグラフィーの結果ではパルミチン酸ピーク以外に混在する飽和酸ピークはごく小さなものであった。また留分2および3にパルミチン酸ピークとオレイン酸ピークの間には小さな2つのピークが認められ、リノール酸あるいはステアリン酸かと考えたが、一致せず少量で決定はできなかった。

つぎに主留分 4, 5 はオレイン酸と認めたが、これを確定するために留分4をケン化し、遊離の酸とし、四塩化炭素に溶解、氷冷しながら臭素-四塩化炭素溶液を滴加し、臭化物として分離すれば mp 28~29°C であった。これはオレイン酸の二臭化物と一致した。Br 分析値 35.9% (オレイン酸二臭化物として計算値 36.14%)。

つづいて留分4および5をそれぞれ 1.0 g とり, 1.5 %水酸化ナトリウム溶液でケン化の後過マンガン酸カリウムで酸化を行ない, 白色のジオキシ酸を留分4からは 0.6 g, 留分5からは 0.7 g を得た。いずれも 80% エタノールから再結晶し, mp 130~131°C のものを得た。

Table-8 Other acid series methyl esters (sample of the fractional distillation: 22.0 g).

Fraction No.	Temp. of dist. (°C/9 mmHg)	Yield (g)	A.V.	S.V.	I.V. (Wijis)	Fatty acids detected
1	~140	1.5	7.7	248.1	30.9	C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₄ , C ₁₆ -Monobasic, unknown: Two pieces
2	140~160	1.1	0	225.5	41.5	C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ F ₁ -Monobasic, unknown: Two pieces
3	160~170	1.4	0	211.7	66.7	C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ F ₁ -Monobasic, unknown: Two pieces
4	170~180	5.6	0	199.7	103.0	C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ F ₁ , C ₁₈ F ₂ -Monobasic, unknown: One piece
5	180~190	7.8	0	193.4	110.1	C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ F ₁ , C ₁₈ F ₂ -Monobasic, unknown: One piece
6	190~200	1.0	4.8	169.6	80.2	C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ F ₁ , C ₁₈ F ₂ -Monobasic
7	200~220	2.6	6.7	164.1	89.1	C ₁₆ , C ₁₈ F ₁ -Monobasic
8	Residue	0.7	—	—	—	—

Fraction 5. bp 180~190°C/9mmHg
Poly Ester D.S.2m, Temp.230°C
He 120ml/min,.....: Standard sample

Fig.-3 Gaschromatogram of other acid series methyl esters. (Fraction 5).

これは 9,10-ジオキシステアリン酸と一致し、別に標準試料と混融し融点降下を認めなかった。

2.6.2 オレイン酸系列以外の酸系列：この酸系列を常法によりメタノールと5%塩化水素から 55.0 g をメチルエステルとなし、管長 15 cm の Widmer 氏の分留塔を付した 50 ml のフラスコに入れて減圧下に分留した。分留は2回行ない Table-8 に示すような温度範囲で留出物を分取した。各留分の定数を測定し、ガスクロマトグラフィーにかけて検討した。Table-8 にその結果を示す。この系列のガスクロマトグラムの一例を Fig.-3 に示す。

以上の結果から各留分には数種の成分がガスクロマトグラフィーにより検出されたが、この系列の主成分はリノール酸であり、つづいてオレイン酸であった。飽和酸はガスクロマトグラフィーのピークからみるとリノール酸ピークに比してごく小さく、量的にはわずかであると認められる。なお留分 1~3 に構造不明の酸を2個検出したが量的にはわずかであり、いずれもオレイン酸系列に存在するものとまったく同一の R_f であった。

つぎに主留分 180~190°C/9 mmHg 3.0 g を水酸化ナ

トリウム溶液でケン化し、2% 過マンガン酸カリウム水溶液で酸化して mp 162~164°C の白色結晶性物質を 1.9 g 得た。

これは 9:10, 12:13-テトラオキシステアリン酸の融点とよく一致した。別にリノール酸から合成した 9:10, 12:13-テトラオキシステアリン酸と混融し、融点降下を示さなかった。第2結晶として融点の低い mp 122~158°C のものが得られたが、これは前記テトラオキシステアリン酸とジオキシステアリン酸の混合物と考えられる。

なお 2.5, 2.6 の検索から 2.3, 2.4 における分離においていくらかの飽和酸が不飽和酸部に、またオレイン酸系列のものはオレイン酸系列以外の酸系列に混在し、分留の際にも前記のように Widmer 氏 の分留塔を使用したために各酸部および各酸系列の分留が多少不十分となり、ガスクロマトグラフィーによって少量成分まで検出されたものと考えられる。

3 総 括

土佐産せんだんの実の油脂構成脂肪酸を検討し、主成分はパルミチン酸、オレイン酸、リノール酸で、少量成分としてカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸の存在を認めた。なおガスクロマトグラフィーの結果、 C_{16} あるいは C_{18} 酸と考えられる脂肪酸も存在すると認めたが、構造を確定するに至らなかった。

またこれら構造不明の酸および各脂肪酸の量的関係については今後さらに検討してみたいと考えている。

日本化学会中四国支部常会にて講演 昭 38.10

(昭和 39 年 10 月 17 日受理)

文 献

- 1) 西田, 金田, 林学, No.9, 3, 9 (昭 2)
- 2) 三浦, 工化, 26, 570 (大 12)
- 3) 三浦, 工化, 25, 1286 (大 11)
- 4) 吉村, 古賀, 鹿児島高農学術報告, 4, 47 (大 10)

癌 組 織 の 脂 質 (第 3 報) 油脂化学の立場からみた癌発生原因の一考察

福 住 一 雄

名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町)

Lipids of Cancerous Tissue. III.

The Speculation on the Cause of Cancer Generation from the Viewpoint of Fat Chemistry

Kazuo FUKUZUMI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University

(Furō-chō, Chigusa-ku, Nagoya)

It may be inferred that if oxidized lipids would form complexes with nucleoproteins of cells, the