ノ　ー　ト

ビワ・ニラ・エニシダ・ムクロジおよびカキ種子油 とくにビワ油中のアセトン不溶物について

浜　田　茂*・上　野　誠　一**

* 福山電波工業高等学校 (広島県福山市)

** 近　畿　大　学 (東大阪市)

On the Loquat, Leek, Common (Scotch) Broom, Soap-berry, Persimmon Oils and Acetone Insoluble Matter Obtained from the Loquat Seeds

Shigeru HAMADA and Sei-ichi UENO

* Fukuyama Denpa-Kogyo High School (Fukuyama, Hiroshima)

** Kinki University (Higashi osaka)

The oils were obtained from the above mentioned vegetable seeds by the ether extraction. The properties of the oils (**Table-2**) and components of the fatty acids (**Table-3**) were examined. The fatty acids were composed of C_{12} ~ C_{20} saturated and C_{14} ~ C_{20} (F_1 , F_2 , F_3) unsaturated fatty acids.

Through the crude unsaponifiables separated from the loquat seed oil and the matter extracted from the loquat seeds by the warm petroleum, it is very interesting that some higher aldehydes or ketones were found in them.

Each of the crude unsaponifiables separated from these oils contained some sterols which were confirmed by the digitonin method or Hager-Salkowski's reaction.

1 緒　　言

ビワ (バラ科, *Eriobotrya japonica*)・ニラ (ユリ科, *Allium tuberosum*)・エニシダ (マメ科, *Cytisus scoparius*)・ムクロジ (ムクロジ科, *Sapindus Mukorossi*) およびカキ (カキノキ科, *Diospyros kaki var. domestica*) の種子油について著者らは実験し、とくにビワ種子油に著量 (約 20%) の粗不ケン化物が存在し、その不ケン化物を検索した結果、ステリン呈色反応陰性、アセチル化されない物質が存在していることなどから、さらにビワ種子の温石油エーテル (41~60°C, 以下すべて同じ) の抽出物中にかなりのアセトン不溶性物質が存在し、興味ある新事実を発見したのでこれらについても検索を行ない、カルボニル基を有する鎖式化合物 (アルデヒドまたはケトン) であるらしいことを認めたので報告する。

ニラの同族ネギ種子油については辻本ら¹⁾、ムクロジ種子油 (台湾産) は加福ら²⁾ の報告がある。またカキ種子油については岡田ら³⁾ が報告している。

2 実験および結果

2.1 試料種子

実験に供した試料の概要は **Table-1** のとおりである。

Table-1 Samples used for experiments.

Samples	Loquat	Leek	Common broom	Soap-berry	Persimmon
Collecting place	Onomichi district	Onomichi district	Onomichi district	Onomichi district	Onomichi district
Date of collecting	June 1965	September 1965	August 1964	November 1964	November 1964
Weight of seed (g) (seeds)	73.8 (10)	0.22 (50)	0.9 (50)	30.3 (10)	15.1 (20)
Moisture (%)	22.32	12.79	12.12	10.98	23.86
Yields of oil (%)	0.80 0.26*	17.12	5.85	28.27	1.16

Note : Mark * is the petroleum ether reextraction after once extraction by the ether.

2.2 供　試　油

Table-1 に示す種子をそれぞれ粉碎 (ビワ種子は堅くて粗粉状) 後、エーテル抽出して得た抽出油の性状は **Table-2** のとおりである。ムクロジ種子は核内の黄白色の仁を取り出して試料とした。

Table-2 Properties of oils.

Samples	d_4^{15}	n_D^{20}	A.V.	S.V.	I.V.	Unsap. (%)	Appearance
Loquat	—	—	75.2	133.1	35.8	19.05	Dark yellowish brown solid
Leek	—	1.4780	4.5	189.4	138.7	1.41	Reddish yellow liquid
Common broom	0.9344	1.4747	13.9	189.9	138.2	4.69	Pale yellow liquid
Soap-berry	0.9137	1.4693	7.0	192.4	86.3	1.01	Yellow liquid
Persimmon	—	—	6.3	188.5	129.8	20.00	Yellowish green solid

抽出油の色相はそれぞれ差異があり、ビワ油を除いては一般の植物油と同様であったが、とくにエーテル抽出したビワ油は黄カッ色固状で、加温によって容易に液状化し、また冷エーテルに溶けにくく、温エーテルに可溶で通常一般の多くの植物油といくぶんその性質を異にして、特異の油脂であることを認め、抽出溶剤の適否、さらに実験方法にも検討の必要を認めたのでビワ種子のエーテル抽出残分を温石油エーテルで抽出し検索した。その実験の詳細は便宜上粗不ケン化物のところで述べる。

ビワ油の酸価が高いようであるが検索していない。有機酸臭がある。辻本ら¹⁾のネギ油と著者らのニラ油の特数においてほとんど差異が認められない。

加福ら²⁾のムクロジ油と著者らのムクロジ油の特数には比重、ケン化価などかなりの差異が認められ、これは台湾産と内地産で主として気象条件の差異による理由と考えられ、とくに熱帯地方の気温の高いことはヨウ素価に、低級の脂肪酸の含有量の差がそれらの特数に差異をもたらしたものと思われる。

岡田ら³⁾のカキ油と著者らのカキ油との間に特数にいくぶん差異が認められるのは著者らの試料はフユウガキ(富有柿)(20年生)の種子から得たもので、おそらく試料に原因しているものと考えられる。しかし脂肪酸の種類やその成分にはほとんど差が認められず、Table-3に示すようにC₁₄~C₂₀酸のF₀酸とC₁₈酸(F₀, F₁, F₂, F₃)が約80%も存在していることなどほとんど一致している。

2・3 脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラフ分析

それぞれの試料油を2N-エタノールカリ液でケン化後常法により脂肪酸と不ケン化物に分離し、脂肪酸はメタノール-硫酸を用いて常法によりメチルエステルとなし、ガスクロマトグラフ分析を行なった。これらの結果はTable-3のとおりである。

ガスクロマトグラフは東洋科学産業株式会社製、GC-S-7型、検出器熱伝導度型、カラム内径4mm、長さ200cm、キャリアーガスH₂、流速90~95ml/min、固定相ジエチレングリコールサクシネート(20%)、カラム

温度200°Cである。

なおガスクロマトグラフで判定しにくいもの、あるいは不明のものなどには推定して相当する脂肪酸と考え表中に?を、分離不十分なものには}などを付けておいた。それぞれのピークの面積比からその%を求めた。

Table-3で?を付したものの中には試料を水素化し、あ

Table-3 Components of the methyl esters of the fatty acids by gas chromatography.

C _n -methyl esters (%)	Loquat	Leek	Common broom	Soap-berry	Persimmon
C ₁₀ F ₀	—	—	—	0.2	—
C ₁₂ F ₀	0.3	0.4	0.4	0.2	—
F ₁	17.3	0.2	—	—	—
F ₂	—	0.2?	—	—	—
C ₁₄ F ₀	0.3	0.4	0.5	6.2	2.3
F ₁	1.3	0.2	0.4	0.6	—
F ₂	—	0.8?	—	—	—
C ₁₆ F ₀	9.3	13.7	15.3	55.6	19.3
F ₁	0.5	1.2	1.5	10.1	—
F ₂	0.8	—	—	2.7	—
F ₃	—	3.2?	0.2?	—	—
C ₁₈ F ₀	0.8	4.7	5.0	8.1	2.6
F ₁	6.5	41.2	18.8	15.0	32.4
F ₂	8.8	29.4	45.9	1.4	36.4
F ₃	—	—	—	—	7.1
C ₂₀ F ₀	6.3	4.4	2.1?	—	Little
F ₁	4.8	—	0.5?	—	—
F ₂	2.7	—	9.3?	—	—
F ₃	—	—	—	—	—
C ₂₂ F ₀	21.3?	—	—	—	—
F ₁	—	—	—	—	—
F ₂	18.9?	—	—	—	—
Total (%)	99.9	100.0	99.9	100.1	100.1

るいは他の方法で分別してガスクロマトグラフ分析などで詳しく調べる必要のあるものもあるようであるが、

Table-3のガスクロマトグラフ分析結果からビワ油はC₁₂酸(F₀, F₁)約18%(以下、約を省略)、C₁₄酸(F₀, F₁)2%, C₁₆酸(F₀, F₁, F₂)10%, C₁₈酸(F₀, F₁, F₂)16%, C₂₀酸(F₀, F₁, F₂? および F? 不明、要検索)35%, C₂₂酸(F₀, F₁~F₂? 不明物質で要検索)19%存在し、C₁₈-F₁(7%), C₁₈-F₂(9%), C₂₀-F₁(5%), C₂₀-F₂(3%), C₂₀-F₃? (21%) および C₂₂-F₁~F₂? 酸などF₁, F₂酸列脂肪酸の量がTable-2のビワ油のヨウ素価に比して多くこれらの脂肪酸については検索の必要が認められる。これらの中には脂肪酸と異なり2・4で述べているカルボニル基を有する物質に関係があるかもしれないので後日検索するつもりである。

ニラ油はC₁₂酸(F₀, F₁, F₂?), C₁₄酸(F₀, F₁, F₂?)1%, C₁₆酸(F₀, F₁, F₃?)18%, C₁₈酸(F₀, F₁,

F₂) 75%, C₂₀ 酸 (F₀?) 4% 存在し, C₁₈ 酸を主成分として F₀, F₁, F₂ 酸列の C₁₂~C₂₀ 酸が存在している。

エニシダ油は C₁₂ 酸 (F₀), C₁₄ 酸 (F₀, F₁) 1%, C₁₆ 酸 (F₀, F₁, F₃?) 17%, C₁₈ 酸 (F₀, F₁, F₂) 70%, C₂₀ 酸 (F₀, F₁, F₂ いずれも?) 12% 存在し, C₁₈ 酸 (C₁₈-F₂ 46%) を主成分として F₀, F₁, F₂ 酸列の C₁₂~C₂₀ 酸が存在している。

カキ油は C₁₄ 酸 (F₀) 2%, C₁₆ 酸 (F₀) 19%, C₁₈ 酸 (F₀, F₁, F₂, F₃) 79%, C₂₀ 酸 (F₀) が存在し, C₁₈ 酸のほかはほとんど F₀ 酸列で C₁₈ 酸の中で F₁ および F₂ 酸が約 70% も占めている。

上述の脂肪酸メチルの中でとくにビワ油中の C₂₀ 酸および C₂₂ 酸の不飽和酸については, さらに詳しく検索の要があると考えられる。

2・4 粗不ケン化物

ビワ油粗不ケン化物をメタノールより 2 回再結晶を繰り返して著量の mp 61.5~62.0°C の白色結晶を得た。この結晶は Salkowski 呈色反応で呈色せず, 通例の油脂の不ケン化物中のステリン類とは異なる物質であることを認めた。また無水酢酸と加温して得た白色の結晶は mp 60.4~61.4°C, その 90% エタノールより再結晶したものは mp 63.8~64.4°C, さらに同様に再結晶を繰り返して mp 65.1~65.7°C の白色の結晶 (以下 x と呼ぶ) を得た。このエタノール再結晶の母液区分を石油エーテルで 2 回再結晶を繰り返して, mp 139~141°C, 黄色の結晶を得た。このものは 1% ジギトニン-エタノール溶液で沈殿をつくらず, また Liebermann ステリン類の呈色反応でステリン類呈色反応を示さなかった。

さらに石油エーテルの母液区分は黄色固状, mp 23.5~31.4°C, Liebermann 反応でステリン呈色反応を示しジギトニド法によりステリン含量 2.37% を示した。

上述したようにビワ種子をエーテル抽出後に抽出残分中になおエーテル難・不溶性の物質が残存しているかもしれないと推察されたので Table-2 のビワ種子のエーテル抽出残分をさらに鉄製乳パチで粉碎しその約 836 g を 300~400 ml の温石油エーテルにて数回抽出して 1.5 g (0.18%), mp 60.5~66.5°C 淡黄色の結晶を得た。この結晶を少量の石油エーテルに溶かして 100 ml のアセトンを加えて一夜放置して mp 75.6~77.2°C, 白色の結晶を得, さらにこれを温アセトンより再結晶を繰り返して mp 75.3~76.2°C, 白色の結晶 (以下 y と呼ぶ) を得た。このものは Salkowski 呈色反応でステリン呈色反応を示さなかった。

その結晶の一部を無水酢酸と加温して得た結晶を 50% エタノールで洗浄後 90% エタノールで 2 回再結晶を繰り返して mp 73.4~74.6°C の白色結晶 (以下 z と呼ぶ) を得た。

(y) と (z) のそれぞれの融点差はあまり現われず, (x), (y), (z) の赤外線吸収スペクトル (日本分光工業株式会社製, S-8 型, プリズム KCl, Nujol) においても酢化物をつくらない, いずれも同一構造の物質で長鎖式 >C=O (カルボニル基) を有する化合物であることが推定された。

(x), (y), (z) の試料についてアルデヒドおよびケトン類の定性試験を行なった。すなわちそれぞれをエタノール-エーテル (4:1) に溶解し, それらに水酸化ナトリウム水溶液と塩酸ヒドロキシルアミン水溶液を加えるとオキシムと思われる白色ゼリー状の沈殿を生じた。またニトロプルシドナトリウム溶液によって黄色を呈し, その酸性溶液では緑青色を呈した。さらにブロムニトロソ反応で緑青色, その過酸化水素水では淡青色を呈した。三者とも Liebermann ステリン類呈色反応で呈色しなかった。

これらの実験結果からビワ油中から分離した (x), ビワ種子の石油エーテルから抽出分別した (y), (z) はカルボニル基を有し, アセテートをつくらず, オキシムを生成する物質, すなわちアルデヒド (あるいはケトン) 類と考えられる。

上述の石油エーテル抽出残分中になお温石油エーテルに難・不溶性物質が残存しているかもしれないので, その抽出残分約 834.6 g を A, B, C の 3 部に分け, A—299.8 g をクロロホルム, B—284.8 g をベンゼン, C—250 g を四塩化炭素をそれぞれ溶剤として, それらの可溶性物質の抽出を試みたがそれらの抽出物は A から黄緑色粉状結晶, B から緑黄色粉状結晶, C から黄白色結晶 (溶剤の比重の関係から抽出効果は劣っていた) が A, B, C の順に少量得られたが, それ以上検索しなかった。

ニラ油粗不ケン化物は少量で Salkowski 呈色反応で陽性, そのエタノール再結晶物は白色板状結晶, mp 138~140°C を示した。

エニシダ油粗不ケン化物は Liebermann 呈色反応で陽性, そのエタノール再結晶物は白色針状結晶, mp 128~130°C を示した。

ムクロジ油粗不ケン化物は Liebermann 呈色反応で陽性, そのエタノール再結晶物は白色板状結晶, mp 136~138°C, 粗不ケン化物のジギトニド法によりそのステリン含量 5.76% を示した。

カキ油粗不ケン化物は Liebermann 呈色反応で陽性, ジギトニド法からそのステリン含量 1.52% を示した。

3 総 括

ビワ・ニラ・エニシダ・ムクロジおよびカキ種子油の性状成分を検索した。ビワ油はヨウ素価が低く固体脂である。

ビワ種子油中には $C_{12} \sim C_{22}$ 酸の F_0, F_1, F_2 酸列脂肪酸が存在し、 $C_{20} \sim F_3$ 酸約 21% および $C_{22} F_0 \sim F_2$ 酸約 19% 中に未確認、検索を要する判別不明の物質が存在している。粗不ケン化物のメタノール再結晶物はステリン呈色反応で呈色せず、アセテートをつくらないことなどから、カルボニル基を有し、アルデヒドまたはケトン類と推定される鎖式の化合物の存在が期待される。またビワ種子を温石油エーテルの抽出物中に温アセトン不溶物がかなり存在し、ステリン類呈色反応で呈色せず、しかもアセテートをつくらない、カルボニル基を有する物質が存在するように思われる。

ニラ油は $C_{18} \sim F_0, F_1, F_2$ 酸 (約 75%) を主として、 $C_{12} \sim C_{20}$ 酸の F_0, F_1, F_2 酸列脂肪酸が存在している。

エニシダ油は $C_{18} \sim F_0, F_1, F_2$ 酸 (約 70%) を主とし、 $C_{12} \sim C_{20}$ 酸の F_0, F_1, F_2 酸列脂肪酸が存在している。

ムクロジ油は $C_{18} \sim F_0, F_1, F_2$ 酸 (約 68%) を主とし、 $C_{10} \sim C_{18}$ 酸の F_0, F_1, F_2 酸列脂肪酸が存在している。

カキ油は $C_{18} \sim F_0, F_1, F_2, F_3$ 酸 (約 79%) を主とし、その他は $C_{14} \sim C_{20}$ 酸の飽和酸である。岡田らの報告とほとんど一致している。

ビワ油を除いて粗不ケン化物はステリン呈色反応で陽性、それぞれステリン類が存在していることが認められた。ジギトニド法によりムクロジ 5.76%, カキ 1.52% のステリン含量を示した。

終わりにのぞみ ガスクロマトグラフ 分析を担当していただいた近畿大学大学院満留康幸氏に、試料の採集、実験に協力された福山電波高校、元岡道雄君ら科学部員にその労を紙上より深謝する。

(1966 年 10 月 日本油化学研究発表会 (大阪市) において講演)

(昭和 42 年 4 月 1 日受理)

文 献

- 1) 辻本, 小柳, 東工試, **27**, 76 (1932)
- 2) 加福, 畑, 前川, 日化, **53**, 375 (1932)
- 3) 岡田, 横尾, 小山, 日本油化学研究発表会 (名古屋) 講演要旨集, 3 (1965)

"油化学" バックナンバー在庫のお知らせ

号 巻 (年)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 (1952)	200 ^円	200 ^円	200 ^円	200 ^円	— ^円	— ^円	— ^円	— ^円	— ^円	— ^円	— ^円	— ^円
2 (1953)	200	200	200	200	200	200	—	—	—	—	—	—
3 (1954)	欠	欠	欠	200	200	200	—	—	—	—	—	—
4 (1955)	欠	欠	欠	200	200	200	—	—	—	—	—	—
5 (1956)	200	200	200	200	200	200	—	—	—	—	—	—
6 (1957)	200	200	200	200	200	200	350*	—	—	—	—	—
7 (1958)	欠	200	200	200	300*	200	200	300*	—	—	—	—
8 (1959)	欠	欠	欠	欠	250	350*	250	350*	250	250	250	350*
9 (1960)	欠	250	250	250	350*	250	350	250	250	350	250	250
10 (1961)	350	350*	欠	350	250	350*	350	350	250	350	350	350
11 (1962)	200	300	300	300	300	300	300	300	300	300	350*	300
12 (1963)	350	350	350	350	350	350	350	400*	350	400*	350	350
13 (1964)	350	400*	400	350	350	350	350	350	350	350	350	350
14 (1965)	350	350	350	350	350	350	350	700*	350	350	350	700*
15 (1966)	500	500	500	欠	500	500	欠	1000*	500	500	500	500
16 (1967)	500	500	500	500	1500*	500	500	500	500	500	500	

* 印は特集号です

バックナンバーが上記のように在庫しております。ご入用の方は代金、送料 (部数、地域によって料金が異なりますので事務局へお問合せください) を添えてお申込みください。