状態ではその分子の長さに比例した幅の繊維を示す。

(3) より結晶が進化した状態においてはそれぞれ脂肪酸に特有な繊維構造を示し、かつこれらは脂肪酸セッケンの水和度に大きく影響され単一脂肪酸の最も簡単な識別ができる。

(4) これらの繊維の最も広い幅は Marton, L.E. Chwalow が報告しているように低分子量のものほど幅広く、高分子量になるにつれしだいに狭くなる。

終りに臨み、本報文を許可された旭電化工業株式会社ならびに終始御指導下さった東京大学理学部高橋浩博士に感謝の意を表わす。

(昭和 33 年 7 月 26 日受理)

文 献

- 1) L. Marton *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1990 (1941)
- 2) S. Ross, *J. Phy. Chem.*, **46**, 414 (1942)

- 3) P.A. Thiessen, R. Spsychalski, *Z. Phys. Chem., Abt. A* **156**, 442 (1931); P.A. Thiessen, J. Stauff, *ibid.*, **Abt. A** **176**, 397 (1936)
- 4) G.S. Hattiangdi, M. Swerdlow, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **42**, 343 (1946)
- 5) W. Kling, H. Mahl, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **57**, 643 (1955)
- 6) M.L.E. Chwalow, *J. Phys. Chem.*, **57**, 354 (1953)
- 7) L. Robert, M. Grenon, "Repport Europes Congres, Toegepaste Electronenmicroscopie, Gent.," s 273 (1954)
- 7) M.J. Buerger, *Am. Mineral*, **30**, 551 (1945)
- 9) J.E. Miner, E.C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1145 (1949)
- 10) V. Vand, J.H. de Boer, *Koninkl. Akad. Wetenschap Amsterdam*, **50**, (9) 991 (1947)
- 11) 荻野, 本誌, **8**, 64 (1959)

数種の昆虫油脂の研究

小 野 忠 義*・足 立 明 巳*

On the Oil of Some Insects

Tadayoshi ONO and Akemi ADACHI

緒 言

昆虫油脂に関する研究は少なく、文献によるとわずかに 10 余種にして、そのうち工業上利用されるものはサナギ油のみである。ゴキブリ、ミノムシおよびフクロムシに関してはなんら研究されていないので、著者らはこれら三種の昆虫よりエーテル抽出にて採取した油脂につき研究を行なった。

実験およびその結果

I) ゴキブリ (別名アブラムシ)

わが国には、チャバネゴキブリ (学名 *Phyllodromia Germanica*) とクロゴキブリ (学名 *Periplaneta Picea*) の二種がおもに棲息し、直翅目 (*Orthoptera*)、ゴキブリ科 (*Blattidae*) に属する。前翅はカッ色、後翅は淡カッ色で扇状にたたむ。歩行は早く、触れれば悪臭を放ち、台所、動物舎、船内などに住む。著者らが研究に用いたゴキブリは大阪府北河内郡の人家に棲息する二種類を昭和 30 年 6 月より同年 10 月の間に採取したもので、乳鉢で砕き、そのままエーテル抽出を行ない、得た油 (含油量 5.37%) はカッ色粘稠油でその性状はつぎの

とおりである。

屈折率 (n_D^{25}) 1.4653, 比重 (d_4^{25}) 0.9091, 酸価 54.8, ケン化価 171.5, ヨウ素価 (ウィイス) 98.9, 不ケン化物 11.32%

供試油を常法によりケン化、エーテルで不ケン化物を除去し、酸分解して得たカッ色固体の混合脂肪酸およびこれを鉛塩エタノール法で分離し得た固体酸および液体酸の性状は表-1 のようである。

表-1

	収 量 (%)	中和価	ヨウ素価 (ウィイス)	融 点 (°C)	色 調
混合脂肪酸	—	207.6	72.3	28~32	カッ色
固 体 酸	67.7	208.3	53.5	39~43	黄 色
液 体 酸	32.3(差)	206.4	112.0	—	カッ色

上記固体酸のヨウ素価が、液体酸の夾雑によるものとし、液体酸のヨウ素価 112.0 から飽和脂肪酸を算出すると飽和脂肪酸 35.3% となる。

つぎに飽和脂肪酸のペーパークロマトグラフィー¹⁾を既知の酸の誘導体と同一ロ紙上に平行して行ない、 R_f 値を比較した結果は表-2 のとおりで、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびアラキンを認め、色斑よりパルミチン酸が主成分で、そのつぎにミリスチン酸、ステアリン酸が多く含まれているも

* 近畿大学理工学部 (大阪府布施市小若江)
Faculty of Science and Engineering, Kinki
University

表-2

脂 肪 酸	2,4-ジニトロフェニルヒドラジド 誘導体 R_f 値 (上昇法, 温度 30°C)			
	ゴ キ ブ	ミ ノ ム	フ ク ロ ム	純品の酸
ラウリン酸	0.51	0.52	0.51	0.51
ミリスチン酸	0.40	0.40	0.40	0.39
パルミチン酸	0.30	0.31	0.31	0.30
ステアリン酸	0.22	0.23	0.22	0.22
アラキン酸	0.15	0.16	0.16	0.15

注) 使用口紙: 東洋濾紙 No.2; 固定相: テトラリン;
移動相: 90% メタノール-酢酸-テトラリン; 呈
色試薬: 0.5 N 水酸化カリウム-エタノール溶液
のと思われる。

つぎに液体酸 5.5 g を 10 倍量のエーテルに溶解し、
寒剤で 0°C 以下に冷却し静かにきまぜつつ臭素を滴加
し、やや過剰にすればトリエン酸六臭化物あるいはそれ
以上の高度不飽和脂肪酸臭化物が析出する。これをろ別
して少量のエーテルで洗い、エーテル溶液から過剰の臭
素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で除き、つぎに水洗、乾
燥してエーテルを留去した残留物を 10 倍量の石油エー
テル (沸点 60°C 以下) で処理して、ジエン酸四臭化物
が主体と思われる不溶部とモノエン酸二臭化物が主体と
思われる可溶部とに分離した結果は、表-3 のようであ
った。

表-3

脂肪酸臭化物	粗 製 品		精 製 品		
	収量 (g)	臭素 含量 (%)	収量 (g)	臭素 含量 (%)	融 点 (°C)
モノエン酸二臭化物	5.8	39.05	4.9	36.01	油 状
ジエン酸四臭化物	3.4	50.70	2.9	53.11	110~2
トリエン酸六臭化物 とテトラエン酸八臭 化物	0.6	64.46	0.3	63.31	178~80

a) オクタデセン酸

モノエン酸二臭化物粗製品を 10 倍量の石油エーテル
(沸点 60°C 以下) で処理し、不溶性臭化物を除き石油エ
ーテル溶液より石油エーテルを留去し、得た臭化物を 3
倍量の 30% メタノールで処理し可溶部を除き 表-3 の
ような臭素含量 36.01% の臭化物を得た。この臭化物は
オクタデセン酸二臭化物臭素含量計算値 36.12% に一致
し、この臭化物 4.5 g を脱臭素 (亜鉛末 3 g, 塩酸 2 g,
メタノール 20 cc) エステル化し²⁾、ケン化価 186.2, ヨ
ウ素価 (ウィイス) 86.0 なるメチルエステル 2.4 g を得
た。このものはオクタデセン酸メチルの計算値ケン化価
189.2, ヨウ素価 85.6 に一致しオクタデセン酸であると
思われる。

b) リノール酸

表-3 の ジエン 酸四臭化物の粗製品を再び石油エー
テルで処理し可溶部を除き、エーテルから再結晶精製し表
-3 のような精製品を得た。この臭化物は リノール 酸四
臭化物の臭素含量計算値 53.27% に一致し、融点 113~
4°C の純品の臭化物と混融したが融点の降下を認めなか
ったので、ジエン酸はリノール酸なることがわかった。

c) リノレン酸

トリエン酸六臭化物およびテトラエン酸八臭化物の混
合物を 50 倍量の熱ベンゼンで精製し、表-3 のように
リノレン酸六臭化物の臭素含量計算値 63.26% に一致す
るものを得た。このものは融点 179~80°C の純品臭化物
と混融したが融点の降下を認めなかったため、トリエン
酸はリノレン酸なることがわかり、また粗製品の臭素含
量が 63.26% よりやや大なることよりテトラエン酸も少
量存在すると思われる。

以上の実験によると液体酸としては大体モノエン酸列
不飽和脂肪酸 64%, ジエン酸列不飽和脂肪酸 32%, ト
リエン酸列とテトラエン酸列不飽和脂肪酸とで 4% にな
る。

つぎに液体酸およびこの酸を 1.3 N 水酸化カリウム-
グリコール, 180°C, 25 min の条件のもとにアルカリ異
性化した生成物³⁾ の紫外吸収スペクトルをエタノール
溶液で測定し、吸収曲線を示すと図-1 および図-2 のと

表-4

波 長 (mμ)	232	262	268	274	308	315	322
吸光 係数	2.51	0.40	0.46	0.35	0.03	0.01	0.00
液 体 酸							
アルカリ 異性化生 成物	22.76	1.88	2.88	2.62	1.70	1.88	1.40

図-1 ——— ゴキブリ液体酸
----- ミノムシ混合脂肪酸
- · - · - フクロムシ液体酸

図-2 ——— ゴキブリ液体酸
 - - - - - ミノムシ混合脂肪酸
 · · · · · フクロムシ液体酸

おりで、またおもなる波長における吸光係数 ($E_{1cm}^{l/l}$) を示すと表-4 のとおりである。

図-1 によると液体酸は 232 $m\mu$ および 268 $m\mu$ に吸収極大を示すから、共役ジエン酸および共役トリエン酸を含有していることがわかり、それらの含量を算出⁴⁾ すると共役ジエン酸 2.08%, 共役トリエン酸 0.11% となる。図-2 において 232 $m\mu$, 268 $m\mu$ および 315 $m\mu$ に吸収極大を示すから不飽和脂肪酸としてはモノエン酸、ジエン酸およびトリエン酸以外にテトラエン酸も存在することがわかり、先の実験によりモノエン酸はオクタデセン酸、ジエン酸はリノール酸、トリエン酸はリノレン酸なることがわかり、テトラエン酸をアラキドン酸であると仮定して、吸光係数よりそれらの含量を算出するとオクタデセン酸 66.12%, リノール酸 19.22%, リノレン酸 1.11%, アラキドン酸 3.19% となり、液体酸中に 8.17% の飽和脂肪酸が混入していることになる。この飽和脂肪酸が炭素数 18 以下のため、オクタデセン酸、リノール酸およびリノレン酸を主体とする液体酸の中和価が C_{18} 酸より大きな値を示したものと思われる。共役ジエン酸、共役トリエン酸は油本来の成分ではなく分離の際に生成したものではないかと思われる。

不ケン化物に関しては試料少量のため成分を検索することはできなかったが、緑カッ色ワセリン状の物質で特異な臭気を有した。

II) ミノムシ

ミノムシは鱗翅目、養蛾科 *Psychidae* の幼虫で樹木の枝葉をかみきって糸で綴り、その中で越冬し、初夏の頃サナギ化して成虫になる。成虫は雌雄形を異にし、雄は普通の蛾と同じであるが、雌は諸器官退化して巣の中のみ住む。樹木に害を与えるが、近年この巣を縫い合わせて袋物、履物などを製するようになった。わが国に住むものは、チャミノガ、オホミノガが普通で、

著者らが研究に用いたものは、大阪府北河内郡の雑木林に棲息するものを昭和 30 年 11 月に採取したもので、巢より取り出したものは、水分 68.8%, 粗タンパク 9.0% でナイフで細片としたものをエーテルで抽出し、得た油 (含油量 4.80%) は淡緑色油状でその性状はつぎのとおりであった。

屈折率 (n_D^{25}) 1.4717, 比重 (d_4^{25}) 0.9363, 酸価 4.6, ケン化価 177.8, ヨウ素価 (ウィイス) 109.9, 不ケン化物 8.62%

供試油を常法によりケン化後、エーテルで不ケン化物を除去し、酸分解して得た混合脂肪酸を鉛塩アルコール法で分離し、固体酸と液体酸を得た。これらの酸の性状は表-5 のとおりであった。

表-5

	収 量 (%)	中和価	ヨウ素価 (ウィイス)	融 点 (°C)	色 調
混合脂肪酸	—	205.8	101.3	—	緑カッ色
固 体 酸	36.4	227.9	2.8	39~44	黄カッ色
液 体 酸	63.6(差)	193.8	156.6	—	緑カッ色

固体酸をゴキブリの場合と同様 2,4-ジニトロフェニルヒドラジド誘導体としてペーパークロマトグラフィーを行なった結果は表-2 のとおりで、固体酸は 36.4% でラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびアラキン酸で、色斑よりミリスチン酸、パルミチン酸が主体をなすと思われる。

つぎに混合脂肪酸 およびこれを 1.3 N 水酸化カリウム-グリコール、180°C, 25 min の条件のもとにアルカリ異性化した生成物の紫外吸収スペクトルをエタノール溶液で測定した吸収曲線を示すと 図-1 および 図-2 のとおりで、またおもなる波長における吸光係数を示すと表-6 のとおりである。

表-6

波 長 ($m\mu$)	232	262	268	274	308	315	322
吸光係数							
混合脂肪酸	2.53	2.04	2.57	1.78	0.20	0.15	0.11
アルカリ異性化生成物 ($E_{1cm}^{l/l}$)	17.00	9.20	12.30	9.00	0.85	0.55	0.42

図-1 によると混合脂肪酸は 232 $m\mu$, 268 $m\mu$ に吸収極大を示すから、共役ジエン酸および共役トリエン酸を含有することがわかり、それらの含量を算出すると共役ジエン酸 2.10%, 共役トリエン酸 0.87% となるも、共役ジエン酸および共役トリエン酸は油本来の成分ではなく分離の際に生成したものではないかと思われる。図-2 において 232 $m\mu$, 268 $m\mu$ に吸収極大を示すから、不飽和脂肪酸としてはモノエン酸以外にジエン酸およびトリエン酸が存在すると思われ、315 $m\mu$ には吸収極大を示さないの、テトラエン酸は、存在しないことがわかつ

た。ゴキブリの場合と同様にモノエン酸をオレイン酸、ジエン酸をリノール酸、トリエン酸をリノレン酸と仮定して吸光係数より脂肪酸含量を算出すると、飽和脂肪酸 37.00%, オレイン酸 37.07%, リノール酸 1.08%, リノレン酸 21.88% となる。

不ケン化物は試料少量のため検索することができなかったが、特異なる臭気を有する白黄色の固体物質であった。

III) フクロムシ

フクロムシは、ヘリクロキシノメイガ (*Sylepta balteata Tabricius*) の幼虫で、ナラ、カシなどの葉を捲きその中で越冬し、7 月頃出現する。本州、四国、朝鮮、台湾、中国、インドに分布する。幼虫は小禽飼養家に冬期の飼料として珍重されている。著者が研究に用いたものは、大阪府北河内郡の雑木林に棲息するものを、昭和 30 年 11 月に採取したもので、水分 75.0%, 粗タンパク 10.8% で、エーテル抽出を行ない、得た油 (含油量 5.42%) は、暗緑色油状で性状はつぎのとおりである。

屈折率 (n_D^{25}) 1.4770, 比重 (d_4^{25}) 0.9264, 酸価 36.1, ケン化価 170.2, ヨウ素価 (ウィイス) 84.8, 不ケン化物 8.86%

供試油を常法によりケン化し、エーテルで不ケン化物を除去し、酸分解して得られた混合脂肪酸を鉛塩エタノール法により固体酸と液体酸とに分離した、これらの酸の性状は表-7 のとおりであった。

表-7

	収 量 (%)	中和価	ヨウ素価 (ウィイス)	融 点 (°C)	色 調
混合脂肪酸	—	205.2	80.1	—	赤カッ色
固 体 酸	30.8	238.3	2.1	35~9	黄 色
液 体 酸	69.2(差)	194.9	114.4	—	赤カッ色

固体酸を 2,4-ジニトロフェニルヒドラジド誘導体とし、ペーパークロマトグラフィーを行なった結果は表-2 のとおりで、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびアラキシン酸で、色斑よりラウリン酸、ミリスチン酸が多く含まれていると思われる。

つぎに液体酸およびこれを 1.3 N 水酸化カリウム-グリコール 180°C, 25 min の条件のもとにアルカリ異性化した生成物の紫外吸収スペクトルをエタノール溶液で測定した吸収曲線を示すと図-1 および図-2 のとおりで

表-8

波 長 (mμ)	232	262	268	274	308	315	322
吸光係数	3.89	0.89	0.93	0.80	0.31	0.37	0.13
液体酸	3.89	0.89	0.93	0.80	0.31	0.37	0.13
アルカリ異性化生成物	22.67	2.33	3.50	3.17	0.83	1.33	0.83

おもなる波長における吸光係数を示すと表-8 のとおりであった。

図-1 によると液体酸は 232 mμ, 268 mμ および 315 mμ に吸収極大を示すから、共役ジエン酸、共役トリエン酸および共役テトラエン酸を含有することがわかり、それらの含量を算出すると共役ジエン酸 3.24%, 共役トリエン酸 0.11%, 共役テトラエン酸 0.17% となる。それら共役酸は油本来の成分ではなく分離の際に生成したものではないかと思われる。図-2 によると 232 mμ, 268 mμ, 315 mμ に吸収極大を示すから、不飽和脂肪酸としてはモノエン酸、ジエン酸、トリエン酸およびテトラエン酸が存在すると思われ、モノエン酸をオレイン酸、ジエン酸をリノール酸、トリエン酸をリノレン酸、テトラエン酸をアラキドン酸として、それら脂肪酸含量を吸光係数より算出すると、オレイン酸 66.74%, リノール酸 17.20%, リノレン酸 2.29%, アラキドン酸 3.07% で、液体酸中に飽和脂肪酸が 7.72% 含まれていることになる。

不ケン化物はあまり強くない臭気を有する緑カッ色の粘チヨウな液体物質であった。

総 括

I) ゴキブリ 含油量は 5.37% で、その脂肪酸組成は飽和脂肪酸 35.3% で、パルミチン酸が最も多く、つぎにミリスチン酸、ステアリン酸であって少量のラウリン酸、アラキシン酸を含む。不飽和脂肪酸は 64.7% で、モノエン酸 41.4%, ジエン酸 20.7%, トリエン酸とテトラエン酸とで 2.6% で、そのおもなるものはオクタデセン酸 (恐らくオレイン酸と思う) リノール酸およびリノレン酸なることがわかった。

II) ミノムシ 含油量 4.80% で、その脂肪酸組成は飽和脂肪酸 36.4% で、ゴキブリの飽和脂肪酸と同じ酸を含み、ミリスチン酸、パルミチン酸が主成分で、不飽和脂肪酸は 63.6% で分光分析の結果、モノエン酸のほかに相当量のトリエン酸と少量のジエン酸を含み、テトラエン酸は含まないことがわかった。

III) フクロムシ 含油量は 5.42% で、飽和脂肪酸は 30.8% でゴキブリと同じ酸を含み、ラウリン酸およびミリスチン酸が多く含まれ、不飽和脂肪酸は 69.2% で、モノエン酸のほかに相当量のジエン酸と少量のトリエン酸およびテトラエン酸が含まれていることがわかった。

本研究を行なうに当たり、終始御指導を賜った近畿大学平尾子之吉教授に対して厚く御礼申し上げ、東京工業試験所第 5 部長土屋知太郎博士より御校閲をいただき深く謝意を表する。

(1956 年 10 月, 日本化学会東海支部油脂討論会講演)

(昭和 33 年 10 月 10 日受理)

文 献

- 1) 井上, 野田, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **19**, 214 (1955)
- 2) 無機, 有機合成法集成, 第1輯, p.44
- 3) The American Oil Chemists' Society, "Official and Tentative Method", Cd 7-48
- 4) 本誌, **5**, 52 (1956)

ロウ梅種子油の研究

楠瀬 国夫*・足立 明巳*

On the Seed Oil of Allspic (*Meratia Pracecox* Rehd. et Wils)

Kunio KUSUNOSE and Akemi ADACHI

1. 緒 言

ロウ梅は中國大陸を原産地として, 日本にも広く分布する離弁花区, ウマノアシガタ群, ロウ梅科に属する植物で, 早春2月葉に先き立ち香氣ある小形の花を開き, 花被は内層暗紫色, 外層黄色で, 開花後花托成熟して卵形の蒴果を結ぶ観賞用の落葉樹である。この種子油の性状および脂肪酸成分についてはまだ研究されていない。そこで著者らはその性状および脂肪酸成分を調べた。本実験において C_{20} ないし C_{20} 以上の不飽和脂肪酸の著量存在することを認めた。これは興味ある事実で, これらの脂肪酸については, 詳細に研究し追って発表する考である。

2. 実験およびその結果

1. 脂肪酸の採取

学習院大学小林貞之助教授が研究するアルカロイドを除いたロウ梅種子油のリグロイン溶液をいただき, この物より減圧にてリグロインを留去した残留物をエーテル溶液とし, 残存する塩基性物質 (含量 1.74%) を 30% 硫酸で洗い, つぎに遊離脂肪酸をアルカリで中和, 水洗, 乾燥後エーテルを留去して黄色液体グリセリド (含量 60.65%) を得た。遊離脂肪酸のアルカリ塩を塩酸酸性とし, エーテル抽出を行ない, カッ色固体の遊離脂肪酸 (含量 37.61%) を得た。つぎにグリセリドを常法によりケン化後不ケン化物をエーテル抽出した後, 塩酸酸性とし脂肪酸をエーテル抽出した。これらの性状は, 表-1のとおりであった。

遊離脂肪酸の中和価が非常に低いのは油を単にアルカリで洗っただけではアルカリ油滓中にはかなりの不ケン化物が入ってくる恐れがあると思われるがそのためではなく, 以後の実験により C_{20} またはそれ以上の不飽和脂

表-1

	グリセリド	グリセリド分解脂肪酸	遊離脂肪酸
融 点 ($^{\circ}\text{C}$)	—	27~30	26~8
酸 価 (中和価)	2.3	195.9	162.4
ヨウ素価 (ウィイス)	108.7	105.8	104.1
ケン化価	169.6	—	—
屈折率 (n_D^{25})	1.4706	—	—
比 重 (d_4^{25})	0.9063	—	—
不ケン化物 (%)	5.6	—	—

脂肪酸の著量が存在するためであることがわかった。

2. 飽和脂肪酸の検索

グリセリド分解脂肪酸をメチルエステルとし, このメチルエステル 2.2683 g を 40 cc アセトン溶液において 20 g の過マンガン酸カリウムで酸化分解して不飽和脂肪酸メチルを完全に除去し, 未変化の飽和脂肪酸メチル 0.4889 g (21.55%, ケン化価 223.7) を分離した¹⁾。このメチルエステルをケン化後希塩酸で酸性としエーテル抽出を行ない, こうして得た飽和脂肪酸を 2,4-ジニトロフェニルヒドラジド誘導体としてペーパークロマトグラフィー²⁾を純品の酸誘導体とを同一口紙上に平行して

表-2

脂 肪 酸	2,4-ジニトロフェニルヒドラジド誘導体 R_f 値 (上昇法, 温度 30°C)	
	ロウ梅飽和脂肪酸	純品の酸
カプリン酸	6.4	6.4
ラウリン酸	5.5	5.6
ミリスチン酸	4.5	4.4
パルミチン酸	2.9	3.0
ステアリン酸	1.9	2.0
アラキン酸	1.0	1.1

* 近畿大学理工学部 (大阪府布施市小若江)
Faculty of Science and Engineering, Kinki University

注) 使用口紙: 東洋濾紙 No.2; 固定相: テトラリン;
移動相: メタノール-酢酸-テトラリン; 呈色試薬
: 0.5 N KOH-エタノール溶液