表-8

金 属	重量損失 (mg/cm ²)	外 観	粘 度 (100°F, c.s.)	中和価
Al	-9.44	50% 灰黒色の deposit	試験前 15.05	3.04
Mg	-0.022	不 変	試験後 19.51	7.74
Steel	0	一部茶カッ色に 変色, 光沢あり	増加% 29.6	4.70
Cu	-2.73	赤銅色光沢なし	試験条件: フェノチアジン 0.5 wt % 添加, 175°C, 72 hr 空気吸込量 5 l/hr	
Cd-Steel	-0.116	茶 変		
Pitting or Etching	な	し		

したものの粘度は 18,380 c.s. であった。酸価がこの程度の差では低温粘度にたいして影響しないもののように思われた。

つぎにカプロン酸ジエステルをつぎのように水素添加した。すなわち酸価 0.7 のカプロン酸 ジエステルに N₂ 触媒 3% 加え水素加圧 80 atm, 反応温度 <175°C, 反応時間 2 hr で酸価 1.3, ヨウ素価 0.2, 凝固点 -20°C のものを得た。このものを 高真空蒸留し, 185~192°C /10⁻² mmHg の留分〔酸価 0.4, ケン化価 230.0 (理論値 232.5), 凝固点 -21.5°C〕を取りこれに DOS を 10%, 30%, 50% 混合したものの凝固点を測定したところそれぞれ -23°C, -29.5°C, -34°C であり, 水素添加によって凝固点が著しく上昇することを認めた。

総 括

- 1) ヒマシ油をナトリウム還元して 80% 以上の収率で粗リシノレイルアルコールを得た。
- 2) ヒマシ油の脱酸に分子蒸留を試み, 酸価 2.7 のものを 0.4 にすることができた。同時にステリン類も遊離脂肪酸とともに留出し, 脂肪酸を放置すればステリン類

の結晶が析出することを認めた。

3) リシノレイルアルコールと C₉~C₁₀ の低級脂肪酸よりジエステルを製し, 高真空蒸留によりほぼ純粋のものを得てその沸点, 比重, 屈折率, ケン化価, ヨウ素価を測定した。

4) 各ジエステルの凝固点を測定して, DOP に比べて著しく低いことを認め, 耐寒性二次可塑剤として DOP に 20~30% 混合するときは, 他の性質をほとんど変えることなく耐寒性のみ, 7~10°C よくなることを認めた。

5) 潤滑油としての性質を測定し, 殊にカプロン酸ジエステルに D.O.S. を 30% 添加すれば, -65°F の低温粘度は 11,055 c.s. となり, 米軍合成ジェット潤滑油規格に合格することを認めた。

6) 酸化安定性は低級脂肪酸のジエステルであるので, 高温でいくぶん金属が侵される傾向がある。

7) カプロン酸ジエステルを水素添加したものは凝固点が著しく上昇し, -69°C のものが -21.5°C となった。

本研究の一部は昭和 32 年 4 月, 日本化学会第 10 年会において発表した。また潤滑油の低温粘度測定, 酸化安定度試験は丸善石油株式会社中央研究所の御好意によった。記して深く御礼申し上げる。

(昭和34年1月12日受理)

文 献

- 1) 小森, 新杉, 西村, 工化, **57**, 740 (1954)
- 2) R.F. Clash, Jr., R.M. Berg, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1218 (1942)

愛媛県産シナ・キリ油の化学的研究(第2報)

キリ油の蓄積

品 川 孝 雄*・中 島 敏 彦*

Chemical Studies on the Seed Oil of *Aleurites Fordii* Hemsl Cultivated in Ehime Prefecture. II.

The Behavior of the Oil Content in Tung-seeds during their Ripening Period

Takao SHINAGAWA and Toshihiko NAKAJIMA

高等植物の油脂生成に関する研究は, 果実および種子の脂質蓄積に関する研究と, 脂肪酸分子の生成に関

* 愛媛大学農学部 (松山市樽味町) College of Agriculture, Ehime University

する研究という二つの方向に向けられている。du Sablon¹⁾ は生育中の種子が油脂を蓄積してゆく期間に糖類が消失してゆく事実を明確にしたのを始め, Smith²⁾ らは種子中での油脂合成は短期間のうちに異常にはやく進

行することを観察している。さらに近年 Jáky³⁾ らはヒマワリ種子の成熟期間中に起こる変化を質的に検討した結果、タンパク質、アルコール抽出物、ホスファチド、糖類の量は減少し、油脂、デンプンの量は増加すると報告している。

われわれは生育中のシナ・油キリ種子中の油脂集積について基礎的な知見をうるために、油脂集積の状態、油の化学的性状の変化、胚乳中の灰分とカルシウム、全リンおよび窒素などの含有量ならびにアミノ酸組成などについて検討した結果を報告する。

2. 実 験

1. 試料 油キリ種子は9月1日以降 15 日ごとに採集し、11月16日まで6回供試した。一試験区ごとに三本のキリの木を標識してそのおのおのから15個の果実を任意に摘果したものを試料とした。

1 松山市高浜町 石灰施用 (一本 当り 750 g の石灰)

2 同地区 石灰無施用対照区

3 愛媛県宇和町上宇和 上記地域外の対照区

上述地域より採集した試料は、直ちに外果皮、内果皮、膨張層を除いて種子をとり出し、さらにこれを外果皮と胚乳とに分ける。胚乳は速かに3倍量の石油エーテル (bp<70°C) で冷抽出を三回繰り返してキリ油を得た。抽出残さは無水アルコールに浸セキし、アセトンで乾燥してアセトン粉を得た。

2. キリ油の化学的性状

生育時期別の各試料の化学的性状は「基準油脂分析、試験法」⁴⁾ により、ヨウ素価の測定はウィイス法、反応時間 2 hr, 温度 24°C, 過剰率 130% の条件で行なった。また全エレオステアリン酸の定量は O'Connor 法⁵⁾、三塩化アンチモン法⁶⁾ の二法で比較定量した。

3. 脱脂胚乳の灰分およびカルシウム、全リンの定量

脱脂胚乳は 60 メッシュでふるい分けした後、常法に従って灰化して灰分の定量を行なった。灰分中のカルシウムは柳沢法⁷⁾、全リンはモリブデン青法によってそれぞれ定量した。

4. 窒素およびアミノ酸組成

脱脂胚乳中の窒素は Pregl⁸⁾ 法で定量した。またそのアミノ酸は 20% 塩酸で加水分解し、Norit-A で脱色処理後中和、濃縮したものを試料溶液としてペーパークロマトグラフィー法で検索した。その条件は東洋濾紙 No. 51, 展開剤に酢酸・ブタノール・水 (1:4:飽和) の混液、および 27% 水・飽和フェノールを用い、上昇法二次元、温度 22°C 恒温、呈色試薬 1%-ニンヒドリンのブタノール水飽和溶液である。ナタネ油カス(粕)、大豆カス、落花カスなどについても同時に検討した。愛媛県産夏カン(柑)種子中のアミノ酸については木原⁹⁾の報告

を引用した。

3. 考察および結果

果実、種子、胚乳などの重量変化、合油率などは表-1 に示したとおりである。

表-1 果実種子胚乳などの時期別変化

採集 期日	試料 番号	果実 重量 (g)	種子 重量 (g)	胚乳		胚乳中 の水分 (%)	合油率 (対胚乳) (%)	脱脂 胚乳 (%)
				重量 (g)	対種子 (%)			
1 9-1	1	54.3	4.1	0.9	21.9	98.2	0.1	1.7
	2	56.6	4.3	0.9	20.9	97.5	1.0	1.5
	3	46.6	3.6	0.5	13.8	98.0	0.5	1.5
2 9-16	1	53.3	2.8	1.4	50.0	82.1	1.3	16.6
	2	52.6	3.0	1.7	56.6	63.3	2.9	33.8
	3	40.5	2.6	1.4	53.8	60.7	3.9	35.4
3 10-1	1	53.3	2.7	1.5	55.5	73.6	3.4	23.0
	2	52.0	2.8	1.7	60.7	19.2	11.7	69.1
	3	39.0	2.5	1.6	64.0	20.5	10.3	69.2
4 10-16	1	50.0	3.2	1.4	43.7	49.7	5.7	44.6
	2	44.0	2.9	1.8	62.0	17.9	14.5	67.6
	3	40.3	2.8	1.7	60.7	17.6	11.0	71.4
5 11-1	1	38.5	2.9	1.2	41.4	42.5	7.8	49.7
	2	36.6	3.1	1.9	61.2	10.9	17.2	71.9
	3	33.8	2.7	2.0	74.0	9.8	20.1	70.1
6 11-16	1	26.0	2.8	1.2	42.8	40.6	4.9	55.5
	2	30.0	3.4	1.9	55.8	10.3	23.5	66.2
	3	34.0	3.4	2.1	61.7	8.5	26.1	65.4

果実は9月初旬ころには既に内果皮、膨張層、外種皮、内種皮などの形成がみられるが、胚乳形成は完全ではない。10月中旬から11月にかけて果実、胚乳の充実とともにそれらの重量は最高値に達している。油の蓄積は9月中旬に始まり、11月中旬までの約二カ月にわたって集積され最高に達するがその量は26%に過ぎなかった。この値は他地方産のものに比して著しく低かった。特に1区は10%以下であって石灰の施用が油集積に影響を与えると思われるような結果を得ている。胚乳中の水分は初期の98%から急減して11月中旬で10%内外まで減少している。

油の化学的性状の時期別変化については表-2に示した。ヨウ素価は9月中旬ころにはほとんど完熟期と同じ値を示し、10月以降の変化はみられなかった。ケン化価も完熟期に近づくに従って増加しているが、この傾向は油の集積量の変化によく似ている。遊離酸は油の集積の初期に高く短時間の間にグリセリド形成が行なわれ、ま

表-2 油の化学的性状の時期別変化

採集 期日	試料 番号	酸価	遊離酸 (%)	ケン化 価	中和価	ヨウ素価 (ウィイス 法)	全エレオステ アリン酸	
							O'Connor (%)	三塩化ア ンチモン
1 9-1	1	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—
2 9-16	1	43.9	23.9	175.9	183.2	145.4	54.0	54.3
	2	23.9	12.7	180.9	188.6	158.1	60.2	60.5
	3	17.1	9.2	178.7	186.2	151.3	58.1	58.0
3 10-1	1	18.5	9.6	183.5	191.4	155.0	61.5	61.5
	2	5.9	2.9	191.9	200.6	162.8	71.1	71.3
	3	6.6	3.3	190.8	199.4	162.4	71.6	71.7
4 10-16	1	14.5	7.7	179.7	187.3	157.7	64.8	64.5
	2	2.0	1.0	192.1	200.8	162.3	72.6	72.9
	3	1.5	0.7	194.3	203.1	162.7	74.5	75.0
5 11-1	1	13.3	6.5	193.0	201.8	154.8	67.1	67.5
	2	1.9	0.9	194.2	203.1	162.5	72.8	73.3
	3	1.4	0.6	196.5	205.6	162.8	74.8	75.2
6 11-16	1	12.8	6.5	186.3	194.5	157.8	67.1	67.3
	2	1.2	0.6	194.8	203.1	162.3	74.3	74.8
	3	0.9	0.4	196.1	205.2	162.6	74.8	75.2

図-1 カルシウム，全リンの検量線

表-3 胚乳の灰分，カルシウム，リン，窒素

採集期日	試料番号	灰分(%)	カルシウム(%)	リン(%)	カルシウム/リン	窒素(%)
1 9-1	—	—	—	—	—	—
2 9-16	1 2 3	2.2 2.4 3.1	0.7 0.6 0.6	0.2 0.2 0.6	3.5 3.0 3.0	1.0 1.2 1.2
3 10-1	1 2 3	2.6 3.4 3.4	0.9 0.9 0.9	0.1 0.2 0.3	9.0 4.5 3.0	1.1 2.4 2.4
4 10-16	1 2 3	3.3 3.8 3.7	1.0 1.0 0.9	0.1 0.2 0.3	10.0 5.0 3.0	1.5 3.0 3.1
5 11-1	1 2 3	3.8 4.3 4.3	1.3 0.9 0.6	0.2 0.3 0.3	6.0 2.6 2.0	1.9 3.3 3.2
6 11-16	1 2 3	4.2 4.1 4.1	1.1 0.7 0.6	0.3 0.3 0.3	3.6 2.3 2.0	2.4 3.3 3.3

また灰分中のカルシウムと全リンについてみると、いずれの場合もカルシウム量が異常に高いのに反しリンが低いようである。カルシウム：リンの比率は一般にリンの吸収、移動に影響すると考えられており、カルシウムの過剰は直接の有害作用を持たないとしても、好ましくない二次的な生理作用を幾つか持つことが指摘されている。われわれの得た結果のようにカルシウム量がリン量に比べて異常に多いときは、マグネシウム、カリウムの吸収が抑制され、組織におけるリンの吸収が低下し、呼吸とリン酸エステル合成にカルシウムイオンが阻害的に作用するのではないかと考えられる。油集積の最盛期におけるカルシウム：リンの比率はカルシウム施用区で10.0、その他では5.0, 3.0でそれぞれの最高値を示している。

胚乳中の窒素量はその初期には1%前後の値から増加し、11月中旬ころに3.3%に達しているが、このことは、Jáky が得た結果とは逆である。なお石灰施用区にお

ける胚乳中窒素量は他区のそれに比して低かった。

脱脂胚乳の加水分解物中のアミノ酸組成に関する結果は表-4に示したとおりである。これらのアミノ酸の定量分析は省略したが、定性の結果からみると、その組成における時期別消長は認められなかった。

表-4 キリ，ナタネ油カス，大豆カス，落花生カス，夏カン種子のアミノ酸組成

アミノ酸	キリ	ナタネ	大豆カス	落花生	夏カン
シスチン	+	+	+	+	+
アルギニン	+	+	+	+	+
グルタミン酸	+	+	+	+	+
セリン	—	+	—	—	+
グリシン	+	—	+	+	+
チロシン	+	+	+	+	+
メチオニン	—	—	+	—	+
フェニルアラニン	—	—	+	+	+
ロイシン	—	—	+	+	+
アスパラギン酸	+	+	+	+	+
トリプトファン	—	—	+	+	+
リシン	+	+	+	+	—
バリン	+	+	+	+	—
β-アラニン	+	—	+	+	—
プロリン	+	—	+	+	—
イソロイシン	—	—	+	+	—
ヒスチジン	—	—	+	+	—
トレオニン	—	—	+	+	—
アラニン	+	—	+	+	—

脂肪胚乳からはシスチン，アルギニン，グルタミン酸，グリシン，チロシン，アスパラギン酸，リシン，バリン，プロリン，アラニンなどの10種類のほかにβ-アラニンと思われるスポットを得た。これらのアミノ酸はα-ケトグルタル酸，アセト酢酸などを経てTCA サイクルに入るかピルビン酸を経てアセチルコエンチーム・A回路に入るアミノ酸であることは油脂合成と関連して興味深く考えられる。

4. 結 論

成熟過程にあるシナ油キリ種子中に、キリ油の集積する状態およびその外囲の概要、キリ油の化学的性状の変化、脱脂した胚乳の灰分、灰分中のカルシウムと全リンの比率、および窒素量と構成アミノ酸組成などについて検討した結果つぎの諸点を明らかにした。

1. キリ油は9月中旬ころから胚乳中に集積し始め、10月下旬から11月中旬にかけて最高に達した。32年度産のものは含油量が低く最高26%程度であった。

2. ヨウ素価，エレオステアリン酸含有量は10月中

旬に既に最高値に達し、その後の変化はほとんどみられなかった。油合成の初期における酸価は高く、種子の成熟とともに低くなっている。

3. 脱脂した胚乳中の灰分は完熟期の 4% 程度まで次第に増加する。またカルシウム：リンの比率は油集積の最盛期に最も高く、カルシウムの過剰は第二次的に油集積を阻害するようである。

4. 脱脂した胚乳中窒素は 1% 附近から次第に増加し、3% 程度に達する。構成アミノ酸組成はシスチン、アルギニン、グルタミン酸、グリシン、チロシン、アスパラギン酸、リシン、バリン、プロリン、アラニンなどのほかに β -アラニンと思われるスポットを確認した。

本研究を行なうにあたり研究費の一部は大日本山林会特殊林産研究助成金によった。試料は愛媛大学農学部造林学教室、愛媛県東宇和町和気権次郎氏、松山市立花町

中村保氏から分譲を受けた。あわせてここに深く謝意を表する。

(昭和 34 年 1 月 19 日受理)

文 献

- 1) L. du Sablon, *Compt. rend.*, **123**, 1084 (1896)
- 2) C.J.B. Thor, C.L. Smith, *J. Agric. Res.*, **50**, 97 (1935)
- 3) M. Jáky, N. Homonnayáné, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **59**, 419 (1957)
- 4) 日本油化学協会編, “基準油脂分析, 試験法”
- 5) R.T. O'Connor *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 214 (1947)
- 6) 品川, 中島, 本誌, **6**, 136 (1957)
- 7) F. Yanagisawa, *J. Biochem.*, **42**, 3 (1955)
- 8) F. Pregl, “Quantitative Organische Mikroanalyse”, 3-Aufl., 121
- 9) 木原, 農化, **30**, 675 (1956)

リシノール酸誘導体の合成研究 (第 7 報)

12-カルボキシメチルリシノール酸の合成

三 原 一 幸*・高 岡 京*

Synthesis of Ricinoleic Acid Derivatives. (VII).

Synthesis of 12-Carboxymethyl Ricinoleic Acid

Kazuyuki MIHARA and Kyō TAKAOKA

結 言

C₁₈ 不飽和脂肪酸の炭素鎖の中央にカルボキシル基を持った二塩基酸は未だ合成されていない。

筆者らはリシノール酸メチルを酸化して得られる 12-ケトオレイン酸メチル¹⁾とモノブrom酢酸エチルから, Reformatsky 反応により, C-12 位に酢酸基を持つ 12-カルボキシメチルリシノール酸を合成し, その性状と界面活性能について検討した。

実験および考察

[I] 原 料

1) リシノール酸メチル 市販局方ヒマシ油を常法によりメタノリシスしてヒマシ油脂肪酸メチルとし, 外山ら²⁾の方法により精製し, bp 190~194°C/4 mmHg, n_D^{15} 1.4616, d_4^{11} 0.9243, ケン化価 179.1 (179.1)**, ヨウ素価 81.8 (81.3**), 水酸基価 180.3 (179.6**)のものを使用した。

2) 12-ケトオレイン酸メチル 精製リシノール酸メチルから Oppenauer 酸化反応で 12-ケトオレイン酸メチル¹⁾を合成した。すなわちリシノール酸メチル 40 g,

* 武蔵工業大学化学教室 (東京都世田谷区玉川等々力町) Musashi Institute of Technology

** リシノール酸メチルの計算値