

臺灣産植物種子油の研究 (第六報)

臺灣油桐種子油の成分

(昭和七年十月五日受領 昭和七年十一月廿五日印刷)

加 福 均 三 畑 忠 太

臺灣油桐は學名 *Jatropha curcas*, Linn. 大戟科に屬し別名南洋油桐、土名水漆、桐油樹と言ふ。熱帯亞米利加の原産なるも現今は廣く播布し本島にては多く部落の生垣として農家田園の周圍に植栽し恒春地方最も多し。植物書によれば種子は有毒にしてこれより得たる油は藥用として吐劑下劑とし又工業用としては石鹼原料、機械油、燈用とすとあり。Lewkowitsch¹⁾は種肉に 52%、種子として 34.3% の油を含み新鮮なるものは薄く色づくも 空氣に曝すことにより黄色より赤色に變じ又不快なる臭氣を有するを以て特長とし、強力なる下劑となり、脂肪酸としては 10% の固體酸と 90% の液體酸はほぼ等量の割合にオレイン酸とリノール酸とよりなると記載しあり。又 A. D. Grün²⁾ の油脂書にもほぼ同様に記載され 尙子 實中にはかなり強力なる油脂分解能を有するリパーゼを有すとせり。更にさかのぼつてこれを調するに Bouis³⁾ は固體脂肪酸はインセチン酸なりとし O. Klein⁴⁾ はステアリン、パルミンチン、オレイン、リノール各酸を證明したるも Clemens, Grimme⁵⁾ に至りてミリスチン、パルミチン及液體酸の主成分としてクルカノール酸を提唱してその説甚だ區々たるものあり。著者等この度林業部松浦作治郎氏の好意により 恒春産の種子を入手しこれが検索をなしたれば報告せんとす。厚く同氏に感謝の意を表す。

種子に就て

種子は灰黒色長楕圓形にして長徑 2 糎、短徑 1.2 糎、10 個の平均重量 6.8 瓦、種肉は乳白色にして白色のフィルム状の内皮に覆はれ特殊の臭あり。種肉の種子に對する比は約 60%、含油率は種子 31.2%、種肉 52.07%、尙種肉の水分 6.9、灰分 3.52%。

搾油試験 脱殻せざる種子 2480 g を粉碎し 1 時間蒸煮し時 900 封度の水壓器にて壓搾したる結果は次の如く

	第一回	第二回	第三回	計	收油率
油	309 g	195 g	62 g	566 g	22.8%

にしてこれよりみる時は搾油甚だ容易にして壓力を増せば充分目的を達し得べし。

油の一般性狀

外貌 抽出油は殆ど無色無味無臭、溫壓油は微黄色にして微かに快香あり何れも透明なる液狀にして文獻にみる如き特殊の不快臭全くなし。

特數 比較のため Clemens, Grimme の文獻を併記す。

	比 重	屈折率	酸價	鹼化價	沃素價	不鹼化物%
著者等	抽出油 (d_4^{22}) 0.9131	(n_D^{22}) 1.4646	1.65	193.32	100.64	1.76
	溫壓油 (°) 0.9152	(°) 1.4695	2.86	195.22	102.31	1.25
Clemens Grimme	抽出油 (d^{16}) 0.9228	(n_D^{16}) 1.4610	4.05	185.7	96.7	1.14
	溫壓油 (°) 0.9224	(°) 1.4611	3.84	188.2	98.0	0.82

1) Lewkowitsch: 'Chem. Technology, Anal. Oil, Fat, Wax,' Vol. II, 231 2) A. D. Grün: 'Anal. Fette, Wachse,' Bd. II, 106. 3) Bouis: *compt. rend.*, 39 (1854), 923. 4) Klein: *Z. angew. Chem.*, 1898 1012. 5) Clemens, Grimme: *Chem. Centrbl.*, 1921, III 1035.

混合脂肪酸の性質

不鹼化物を分離したる混合脂肪酸は 20°C にて半酪状固體にしてその性質次の如し。

	融點	潤濁點	中和價	鹼化價	沃素價
著者等	30.5°C	19-20°C	203.21	199.74	111.44
Clemens, Grimme	—	14-15°C	193.8	—	99.0

即ちこれよりみる時著者等の本島産クルカス油は半乾性油に近くしかも混合脂肪酸は 20°C にて固體状をなし M.p 30.5°C なるに對し Clemens, Grimme 氏の該油は明かに不乾性油にして脂肪酸は液状をなし中和價等よりしても趣を異にするを知る。

不鹼化物の檢索

Spitz 及 Hönig の方法により石油エーテルにて取り出したる不鹼化物は淡黄色半固體にしてメチールアルコールを加へ加温放冷したるに多量のヒトスラロールを得。無水アルコールより再結晶して M.p 132-133°C、混融して融點降下をみず。即ちヒトスラロールその主成分なるを知る。

脂肪酸の檢索

飽和、不飽和兩酸の割合及び性質 鉛鹽アルコール法により分離したる兩酸の割合は飽和酸 24% 不飽和酸 76% にして各の性質次の如し。

飽和脂肪酸	M.p 55-56°C	中和價	209.19	鹼化價	211.34
不飽和脂肪酸	沃素價 114.15	中和價	199.70	鹼化價	195.58

不飽和酸の臭化物試験 酸 20 g を 20 倍量の乾燥エーテルに溶解し冷時過剰の臭素を添加して次の結果を得。

- 1) エーテル不溶性臭化物 無し
- 2) エーテル可溶石油エーテル不溶臭化物 10.4 g、M.p 111-113°C、再結晶して 112-113°C、Br% 51.1 (B.C 式定量)

即ちこれにより本酸中にはリノレン酸は存在せざるもリノール酸の相當量存在することを知る。

Hazura 酸化試験 酸 20 g を Hazura 氏法によりアルカリ性溶液に於て過マンガン酸加里にて酸化を行ひ不溶性酸化生成體を石油エーテルを以て洗ひて不變化酸を除き結晶 14.3 g を得たり。多量のエーテルと煮沸して (1) 可溶分 8.3 g、M.p 129-130°C、中和價 175.06、(2) 難溶分 5.3 g、M.p 155-157°C、中和價 169.23 に分ち (2) は更にアルコールとエーテルの混液にて分別結晶して (3) M.p 165-167°C、3.1 g、中和價 164.92、(4) M.p 135-136°C 0.8 g、(5) M.p 132-133°C 0.4 g に分ち得たり。こゝに於て (1) は 2-水酸化ステアリン酸にして (3) は 4-水酸化ステアリン酸なること疑を入れず。而して水溶性部よりは他酸を検導し得ず。

混合脂肪酸のメチールエステルの分溜 混合脂肪酸 110 g を常法に依り 2.5% 鹽酸性メチールアルコールと 12 時間反應せしめてメチールエステルを分溜す。

溜分	B.p/4 m.m	收量	比重 (d ₄ ²⁴)	屈折率 (n _D ²⁴)	鹼化價	沃素價
1	165-174	5.0g	0.8687	1.4462	203.27	53.18
2	174-176	16.5	0.8701	1.4483	197.10	70.20
3	176-178	17.0	0.8732	1.4508	196.90	88.32
4	178-180	15.0	0.8751	1.4525	194.90	104.74
5	180-182	16.7	0.8756	1.4539	193.69	114.20
6	182-185	38.2	0.8768	1.4545	192.13	115.52
7	Residue	3.2	0.8966	1.4640	195.41	—

即ちこの分溜結果より考察する時は本脂肪酸が一鹽基性なる限りこの各溜分はいづれも混合物とみるべきを以て各溜分を飽和、不飽和兩酸に分ちて其の検索をなせり。

各溜分飽和酸の検索

溜分 1. 液體酸と分離したる固體酸は 1.5 g、M.p 61-62°C、中和價 219.36、各濃度のアルコールの溶解度の差により分別結晶して (a) M.p 62-62.5°C、中和價 218.84。(b) M.p 62-63°C、中和價 218.97 の二部分と他に微量 (0.05 g) の M.p 59-60°C、中和價 220.25 のものを得。前者は純パルミチン酸と混融して降下を見ず又その銀鹽分析の結果は試料 0.037 g、Ag 0.011 g、Ag% 29.72 (理論數 $C_{16}H_{31}O_2Ag$ 29.71%) にしてパルミチン酸なること明かなり。後者はその中和價より或はミリステン酸を共存せるにあらざるやとの疑ひなきもこれ以上検索し得ず。

溜分 2. 固體酸の收量 5.4 g、M.p 56-58°C、中和價 216.09。同時に分別結晶法により (a) M.p 64-65°C、中和價 212.29、1 g。(b) M.p 62-62.5°C、中和價 218.33、2.7 g。(c) M.p 58-59°C、中和價 213.27、0.5 g に分ち (b) パルミチン酸にして (a) (c) はステアリンを混在せるものならんとす。

溜分 3. 固體酸收量 4 g、M.p 57-58°C、中和價 214.83、分別結晶して (a) M.p 60-61°C、中和價 218.72、1.1 g。(b) M.p 58-59°C、中和價 211.33、0.7 g。(c) M.p 57-58、中和價 202.65、1 g を得。(a) はパルミチン酸にして他はステアリン酸との混合物なり。

溜分 4. 收量 2.1 g、M.p 51-52°C、中和價 208.43。本溜分も亦パルミチン、ステアリン兩酸の混合物にして他酸を認めず。

溜分 5. 收量 1.6 g、M.p 55-56°C、中和價 208.52、分別結晶して、(a) M.p 67-68°C、中和價 198.06、(b) M.p 56-57°C、中和價 213.24 にして (a) は銀鹽分析の結果 Ag 28.32% にしてほとんど純ステアリン酸なり。

溜分 6. 收量 3.3 g、M.p 65-66°C、中和價 200.91、再結晶して M.p 70-70.5°C、中和價 197.40、即ち純ステアリン酸なり。

斯くして固體酸はパルミチン酸その大分をしめ約 60%、ステアリン酸 40% とみるべく他にミリステン酸の疑あれど至つて微量なるべし。

各溜分不飽和量の検索

溜分 1. 收量 1.1 g、屈折率 (n_D^{20}) 1.4581、中和價 206.32、尙若干の固體酸混在し結晶析出せるも量少く検索を行はずされど C_{15} 以下の酸の存在せざるは明かなり。

溜分 2, 3, 4. 收量 26.2 g、屈折率 (n_D^{20}) 1.4598、中和價 200.10、沃素價 124.61 即ち本溜分酸はこれらの諸性質よりオレイン酸以下の酸を含まざること明かなり。試料 5 g につき臭素添加せし結果はエーテル不溶性臭化物無く石油エーテル不溶結晶臭化物 1.2 g にしてこのものは四鹽化炭素にて再結晶して光澤ある針狀結晶として M.p 113-114°C、中和價 94.62、即ちリノール酸の四臭化物なり。又同じく 5 g を Hazura 酸化を行ひし結果は水に不溶性結晶生成體 5.1 g、M.p 134-136°C、中和價 174.51、多量のエーテルにて抽出して (a) エーテル可溶分 3 g、M.p 131-132°C、中和價 176.42、(b) エーテル難溶分 1.4 g、これは更に 95% アルコールより再結晶して (c) M.p 165-166°C、中和價 (164.80、d) M.p 151-152°C、中和價 169.04 にしてこれ明かに (a) は 2-水酸化ステアリン酸にして (c) はサチビン酸 (d) は兩者の混合物とみるべきなり。而して他の酸は検索し得ず。この二つの結果よりして本溜分はオレイン酸 80%、リノール酸 20% の割合なり。

溜分 5. 收量 13.1 g、屈折率 (n_D^{20}) 1.4604、中和價 198.92、沃素價 126.21、臭素添加の結果は結晶四臭化物 2 g、液狀臭化物 5 g にして Hazura 酸化の結果は試料 5 g より 2-水酸化ステアリン酸 2.8 g、サチビン酸 1.3 g にして他酸をみとめず。

溜分 6. 収量 30 g、屈折率 (n_D^{20}) 1.4587、中和價 198.38、沃素價 128.57 これ亦同様にしてリノール酸、オレイン酸を検索したるのみなり。

斯の如く本油不飽和脂肪酸はオレイン、リノール兩酸よりなるものにしてその割合は約前者 70%、後者 30% の割合なり而してクルカノール酸に相當するものは遂に検索し得ざりき。

總 括

1) 本種子油の成分脂肪酸は飽和酸 24% 不飽和酸 76% にして前者はパルミチン酸 60%、ステアリン酸 40% よりなり後者はオレイン酸 70%、リノール酸 30% の割合なり。尙ミリスチン酸の存在を思はせる點あれど極微量にして確認するに至らず。

2) 不鹼化物は 1.5% 内外を含みヒトステロールを主成分とす。

3) 本油は長く貯藏するも何等變色せず 又不快臭もなくこれらの諸點從來の外國文獻にみるクルカス油と甚だしく趣を異にす。

4) 本油は不乾油中半乾性に近きものとみるべく石鹼原料、硬化油原料として良好のものなりと思考す。

(臺灣總督府中央研究所工業部)