

臺灣産植物種子油の研究 (第十一報)

主要山茶科種子油の成分に就て

(昭和九年三月六日受領 昭和九年五月廿五日印刷)

加 福 均 三 畑 忠 太

曩に著者等は本島山茶科種子油の中、茶及びおほしまさざんくわに就き、その一般性状¹⁾を報告したるもその後おほしまさざんくわと同様小區域にはとどまれど、現在山茶油として栽培採油しをれるわんたんさざんくわの種子を入手し、その性状成分につき検索するの機会を得たればこれに關聯して前記茶及びおほしまさざんくわの成分をもあはせ、以て本島主要山茶科種子油の成分として一括報告せんとするものなり。

因に從來報告せられたる本科種子油につきてみるにさざんくわ (*Thea sasanqua*, Nois) 油に於て辻本氏²⁾はその分離されし不飽和脂肪酸の性状より Oleic acid 以外に微量の Linolic acid の含有を推測せられ、又臺灣さざんくわ³⁾ (*Thea biflora*, Hayata) 油につきてもその一般性状を報告せられたり。尙この臺灣さざんくわ油につきては其の後、田中芳雄氏⁴⁾がその研究室にて試験せられし結果よりその成分として固體酸 9% は Palmitic acid と少量の Stearic acid よりなり液體酸は Oleic acid なることを記載せられたり。抑々臺灣さざんくわは即ち著者等のおほしまさざんくわと同一のものとして著者等亦その成分検索の結果田中氏等の結果とほぼ等しきことを證するを得たり。わんたんさざんくわにつきては未だ全く研究せられしを見ず、又茶油につきては辻本氏²⁾及び内田氏⁵⁾の報告あり、何れもその性状より推して山茶油に類似し Oleic acid の Glyceride より成るものと述べられたり。之を要するに茶及び山茶系統の種子油は椿油と大同小異にして何れも Oleic acid を主成分とする不乾燥性油と考へらるるも著者等の研究により茶(時茶)油の不飽和脂肪酸より著量の Linolic acid の含有することを明かにし得たり。

わんたんさざんくわ

わんたんさざんくわ は學名 *Thea tenuiflora*, Hay. 土名油茶と稱し臺灣樹木誌によれば本島固有のものにしてワンタンに産すとあり。その詳細は判然たらざるも現今に於ては本島北部に播布し、種子の含油率 43% 内外にして主要なる油脂植物とみなすことを得。

油の性状 油は淡橙黄色の液状にして殆ど無臭その性質次の如し。

比重 (d_4^{20})	0.9129	屈折率 (n_D^{20})	1.4675
酸價	1.92	鹼化價	195.30
沃素價 (Wijs)	85.04	不鹼化物	0.8%

Elaidin 試験の結果は固化し Bieber 氏試薬により接觸面は美麗なる青綠色を呈し、振盪放置後淡黄綠色となる。

1) 本誌, 53 (1932), 1115. 2) 辻本滿丸: 工業化学雜誌 10 (明, 40), 991. 3) 辻本滿丸: 工業化学雜誌 18 (大, 4), 12. 4) 田中芳雄編: 最新化学工業大系, 8, 107. 5) 辻本滿丸: 工業化学雜誌, 7 (明, 37), 691. 6) 内田壯: 工業化学雜誌 19 (大, 5), 831.

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° にて液状にして

比重 (d_4^{20})	0.8915	屈折率 (n_D^{20})	1.4588
中和價	198.82	濁濁點	11.5°
凝固點	9.5—9°	沃素價	87.79

液固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液固兩酸の割合は大體固體酸 14%, 液體酸 86% にして固體酸は m.p. 56—57°, 中和價 213.24, 液體酸は比重 (d_4^{20}) 0.8874, 屈折率 (n_D^{20}) 1.4573, 中和價 198.68, 沃素價 90.26 より.

液體酸の檢索

1) 酸化 液體酸 5g を Hazura 氏法によりアルカリ性溶液にて 1.5% 過マンガン酸加里液にて酸化を行ひたるに水に不溶性結晶酸化酸 5.05g を得, m.p. 119—121° にして先づ石油エーテルにて處理して混在せる不反應酸及び分離より逃れたる若干の固體酸を除去し, 收量 4.7g, m.p. 128—129°, 中和價 178.57 の水酸化酸を得. これは酒精にて再結晶して m.p. 130—131°, 中和價 177.68 となり, 實驗室製 2-Hydroxystearic acid と混融して m.p. の降下を見ず.

2) 臭素添加 同じく 5g をとりエーテル溶液をして冷時にて臭素添加を試みしも結晶性 6-Bromide 及び 4-Bromide の何れもあたはず. 即ちこれらの結果より液體酸は Oleic acid よりなるものと云ひ得べし.

固體酸の檢索 固體酸はその融點及び中和價よりして C_{16} 酸を主體とし, これに C_{14} 乃至 C_{18} 酸の共存を思はしむ. これを酒精より分別結晶して 1) m.p. 58—59°, 中和價 218.18, 收量 1.5g, 2) m.p. 56—57°, 中和價 214.90, 收量 0.1g, 3) m.p. 55—56°, 中和價 208.16, 收量 0.4g と大別し更に 1) より m.p. 59—60°, 中和價 218.36, 收量 1.2g として Palmitic acid を, 3) より m.p. 67—68°, 中和價 201.62, 收量 0.25g として Stearic acid を檢出し得たるも Myristic acid に相當するものは之を得ざりき.

即ち以上の結果にて わんたんさざんくわ 種子油脂脂肪酸は固體酸 14% にして Palmitic acid を主成分とし他に少量の Stearic acid を含み液體酸は Oleic acid よりなるものとす.

おほしまさざんくわ

おほしまさざんくわ 學名 *Thea biflora*, Hayata. (尙著者等はさきに佐々木氏臺灣植物名彙により *Camellia oleifera*, Abel として報告したるも精査の結果臺灣樹木誌及び日本植物總覽により *Thea biflora*, Hay. と改む) 別名 ふたばなさざんくわ 土名油茶樹の種子油につきては既に報告したるも便宜上再録すれば次の如し.

比重 (d_4^{20})	0.9152	屈折率 (n_D^{20})	1.4670
酸價	1.26	鹼化價	187.01
沃素價	83.37	不鹼化物	0.46%

Elaidin 試験の結果は固化し Bieber 氏試験により接觸面の色は美麗なる帶青綠色を呈し振盪後黄綠色となる.

液固兩酸の割合及び性質 鉛鹽アルコール法により混合脂肪酸より分離したる固體酸は 9.5% にして m.p. 56—57°, 中和價 213.24, 酒精にて分別結晶して 1. m.p. 61—63°, 中和價 200.26, 2. m.p. 57—58°, 中和價 215.08 の二主成分に分離することを得, これによりほぼ Stearic acid, Palmitic acid

よりなることを知る。液體酸は比重 (d_4^{20}) 0.8955, 屈折率 (n_D^{20}) 1.4622, 沃素價 93.88, 中和價 195.70 にして臭素添加の結果は結晶臭化物を興へず, 又 Hazura 法による酸化の結果は m.p. 129—130°, 中和價 177.42 の 2-Hydroxystearic acid の大部と他に極少量なれど m.p. 142—144°, 中和價 173.2 なる 2-及び 4-Hydroxystearic acid の混合物と思はれるものを得, これにより微量の Linolic acid の存在を思はしむ。

脂肪酸メチルエステルの分溜による成分の検索 混合脂肪酸 250 g を 2.5% 鹽酸性メチルアルコールにてエステル化して得しメチルエステルを分溜して次の結果を得。

Fr.	b.p./8 mm	Amt.	n_D^{22}	d_4^{22}	Sap. V	Iod. V
1	—178°	10.5 ^g	1.4483	0.8723	204.36	68.93
2	178—180	37.3	1.4490	0.8720	200.71	74.99
3	180—182	39.1	1.4491	0.8724	198.30	79.58
4	182—184	43.2	1.4499	0.8733	198.52	84.16
5	184—186	30.1	1.4505	0.8737	194.15	88.20
6	186—188	42.7	1.4508	0.8749	194.86	88.51
7	188—190	32.7	1.4512	0.8755	191.74	90.35
8	190—	9.2	1.4518	0.8772	193.33	89.97

更にこれを鹼化して酸にかへし液固兩酸を分離しその各々につき性質を測定したるに次の如し。

Fr.	固 體 酸			液 體 酸	
	Amt.	m.p.	Neu. V	Neu. V	Iod. V
1	2.0 ^g	60—61°	216.84	199.82	89.13
2	7.5	58—60	212.53	201.92	92.90
3	5.5	52—53	214.65	197.50	93.46
4	1.5	45—55	213.53	196.81	94.36
5	3.0	52—53	211.51	194.42	94.20
6	1.0	56—57	208.42	192.88	93.15
7	1.0	56—57	205.12	193.70	93.33
8	0.3	54—56	204.21	200.21	93.35

即ちこの結果により固體酸にては第一溜分は明かに Palmitic acid にして C_{14} 以下の酸は存在せず, 第二溜分以下漸次 Stearic acid を混溜せるものにして又 C_{20} 以上の酸も存在せず, 液體酸は第一溜分は殆ど単離されたる Oleic acid とみるべく第二溜分以下稍々沃素價の高きは前述酸化の結果と綜合して極少量の Linolic acid を混在するものとみるべし。

之を要するにおほしまさざんくわ種子油を構成する脂肪酸は Oleic acid の他 Palmitic acid, Stearic acid 及び少量の Linolic acid よりなるものとす。

茶

茶 學名 *Thea chinensis*, L. 本島に栽培せらるる 30 品種以上にわたる茶樹の中その代表的のものとして青心, 時茶の二種より得たる油につきその性状は既に報告せしところなり。即ち

	比重 (d_4^{20})	屈折率 (n_D^{20})	酸 價	鹼 化 價	沃 素 價
青 心	0.9181	1.4680	1.72	189.08	85.78
時 茶	0.9168	1.4680	1.82	188.52	89.67

尙 Bieber 氏試薬に對する試験は兩者共接觸面の色相淡綠色にして振盪放置後青心は鹽綠色に時茶は黃褐色に變ず。

液固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固體酸は青心 13%、時茶 17% にしてその性質次の如し。

	固 體 酸		液 體 酸		
	m.p.	中 和 價	比重 (d_4^{20})	屈折率 (n_D^{20})	沃 素 價
青 心	55—56°	213.20	0.8934	1.4598	91.23
時 茶	54—55	212.85	0.8940	1.4611	112.76

脂肪酸成分の検索 固體酸は酒精による分別結晶により液體酸は臭素添加及び酸化による生成物の検索を行ひ次の結果を得。即ち青心茶固體酸よりは (1) m.p. 57—58°, 中和價 218.77, (2) m.p. 55—56°, 中和價 211.78 と分離し、更に再結晶を繰りかへして m.p. 59—60°, 中和價 218.64 として Palmitic acid を m.p. 66—67°, 中和價 202.06 として Stearic acid を證明し、時茶よりは (1) m.p. 59—60°, 中和價 218.53, (2) m.p. 57—58°, 中和價 208.88 と大別し遂に m.p. 60—61°, 中和價 218.70, m.p. 68—69°, 中和價 201.21 として Palmitic acid 及び Stearic acid を検出し得たり。

又液體酸は青心茶はエーテル不溶性六臭化物及び石油エーテル不溶性四臭化物の何れも作らず、Hazura 酸化により試料 5.1 g に對し水に不溶性水酸化物を得、再結晶の結果 m.p. 128—129°, 中和價 177.52 となり 2-Hydroxystearic acid を得て原酸の Oleic acid なることを證明し他酸を得ず。時茶は臭化物試験の結果試料に對し 25% 即ち Linolic acid として計算して 11.6% に相當する m.p. 113.5° の四臭化物を得。又酸化の結果は同様に m.p. 128—129°, 中和價 176.88 の 2-Hydroxystearic acid と少量なれど m.p. 158—159°, 中和價 168.06 として不充分ながら Satibic acid を得、再結晶を繰りかへして m.p. 172—173°, 中和價 163.52 とほぼ純粹に之を單離し得て原酸に Linolic acid の存在を確證し得たり。

即ち上述の結果により本島茶實中これを代表すべき青心、時茶兩種の種子油は固對酸青心 14%、時茶 17% を含有し、何れも Palmitic acid を主成分としてこれに少量の Stearic acid を共存し、液體酸は青心は主として Oleic acid にして時茶は Oleic acid の他約 12% 内外の Linolic acid を含有することを知る。

終りにわんたんさざんくわ種子採集に對し便宜を與へられたる臺北州勸業課林務係の方に深謝し又實驗に助力を得し藤川政一氏の勞を謝す。

(中央研究所工業部有機工業化學科研究室)