

校内の植物からの油脂の抽出と分析

ーオリーブとナンキンハゼを対象としてー

杏脱 侑記

校内に植栽されている植物のうち、オリーブおよびナンキンハゼの実や種子から油脂を抽出し、その性質や構造の分析を行った。抽出や分析は高等学校の生徒による化学実験でも行えるレベルのものを想定して行い、身近な物質を利用して探究活動を行うことができるような教材開発を目指した。

1. はじめに

広島大学附属福山中・高等学校（以下、「当校」とする）の化学の授業では、実験・観察を重視した授業展開を行い、生徒たちの関心・意欲の喚起や、実験スキルの向上に取り組んでいるが、全ての単元、内容について実験教材を用意できているわけではない。例えば、有機化学の油脂の内容については、これまでケン化の原理を用いたセッケンの作成実験を行うのみにとどまっていた。

そこで、今回は「油脂」を対象とした新たな実験教材の開発に向けて、①校内の植物から油脂を抽出すること、②抽出した油脂の構造を推定するために、高等学校化学のレベルで実施可能ないくつかの実験を行い、実験の正確性と妥当性について考察することをめざし、校内植物を用いた「油脂」の教材化の可能性を探ることとした。

2. 高等学校化学における油脂の扱い

高等学校学習指導要領および解説では、油脂の内容を扱う単元は「ア 有機化合物 (イ) 官能基をもつ化合物」および「ウ 有機化合物の性質と利用に関する探究活動」に位置づけられており、それぞれ「さらに、日常生活や社会と関連付けて、例えば、油脂やセッケンなどに触れる。ここで扱う実験としては、例えば、アルコールの性質を調べる実験やエステル合成と加水分解に関する実験などが考えられる。」、「セッケンと合成洗剤を合成し、その性質を調べる実験を行い、それぞれの特性について探究させることや、有機化合物の研究に利用される様々な機器分析の原理について調査を行い、化合物の構造決定法について探究させることなどが考えられる。」のように、油脂の取り扱いについては、日常生活や社会との関連を意識することや、実験および探究の過程を取り入れた授業の展開が求められている。

当校でも、実験を多く取り入れた授業展開を行っており、「ア 有機化合物 (イ) 官能基をもつ化合物」におい

てはアルコールやカルボン酸、エステルについての実験を行った後、それを応用して油脂を用いたセッケンの合成を行い、エステルの特性とケン化についての理解を深める実験を配置している。

今回教材化を目指した油脂の抽出と分析は、以上のことを踏まえ、生徒へのなじみが深い、および身近な素材を用いた実験が可能である、という観点から、使用する油脂として校内の植物から採れる植物性油脂に着目した。また、分析の過程においては高等学校化学において学習する内容を踏まえた上で、有機化合物研究の機器分析に関連が深い内容を盛り込むことで、油脂とその性質に対する理解を深めるために有用な教材の開発を目指すこととした。

3. 採油植物の選定

当校の校内に植栽されている植物で、果実や種子から油が採取可能な植物、すなわち採油、採蠟植物に該当するものうち、材料の十分な収穫量が見込めると考えられるものとしてはオリーブ、ナンキンハゼが挙げられる。

当校を象徴する植物であるオリーブの実は、古来よりオリーブオイルを抽出するために利用されており、抽出法や油脂の成分の先行研究は豊富に存在する。

ナンキンハゼの種子については、過去に当校教員が種子からロウ（化学的な構造・性質はロウではなく、植物性油脂である）を抽出する実験を行っており、今回の教材化にあたって、実験の内容や結果などを比較・検討することが可能であると判断した。



オリーブ



ナンキンハゼ

4. 植物性油脂の採油方法とその歴史

オリーブとナンキンハゼからの油脂の採取について、文献研究や工場の訪問などを行い、その方法と歴史について調査した。

4. 1 オリーブオイルの採取と利用

オリーブに関しては、江戸時代末期にフランスから輸入された苗木が始まりとされている。現在産地として有名な香川県小豆島のものは、明治41年にアメリカから輸入されたものが始まりであり、当初その果実から採れるオリーブオイルは缶詰用の油として利用されていた。小豆島では搾油方法の改良にも長年取り組んでおり、現在では、収穫された果実を品種ごとに分け、これを種ごと粉砕したのち、搾油機（イタリア製）を使って、遠心分離で油分を抽出している。溶剤を使わず、果実の圧搾のみで採れる油（いわゆるエキストラバージンオイル、バージンオリーブオイル）が、果実重量の10~15%程度得られている。

また、搾油後の絞りかすに溶剤を加えて抽出された油分をポマス油といい、小豆島では生産されていないが、食用以外の用途（セッケンや化粧品）に利用されていることがわかった。

4. 2 ナンキンハゼのロウ（油脂）の採取と利用

ナンキンハゼに関しては、日本には江戸時代に中国から渡来し、各藩で採蠟植物として植栽が奨励されたことが明らかになっている。しかし、同時期に持ち込まれ同様に採蠟植物として植栽が奨励されたハゼノキに押され、日本では商用作物としては根付かなかったようで、現在では景観植物としての利用にとどまっている。なお、原産国である中国では、燈油としての利用だけでなく、生薬（烏臼油・うきゅうゆ）としての利用も行われていたようである。

ナンキンハゼの種子は、黄褐色の中心部を白色の皮部が覆っている。ロウとして使用するのは白色の皮部であり、分離した皮部を蒸した後、圧搾して油を得ていたようである。日本において採蠟植物として用いられているハゼについても、ほぼ同様の圧搾法でロウを抽出していたが、近年では収率と経済性向上のため、溶剤（ヘキサンをベースとしたもの）を用いて油脂分を抽出する方法が主となっている。木蠟（ハゼのロウ）は、高級化粧品や産業用潤滑剤として現在でも利用されており、量は少ないがハゼの植栽、収穫と木蠟の製造が続けられている。

なお、ナンキンハゼのロウも木蠟も化学的にはロウ（高級アルコールと高級脂肪酸のエステル）ではなく、油脂（グリセリンと高級脂肪酸のエステル）であることから、実験ではオリーブオイルと同様の方法で分析を行うこととした。

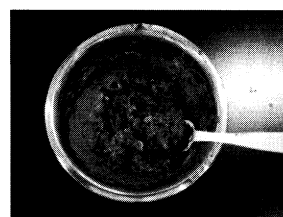
5. 実験方法

5. 1 植物からの油脂の抽出

オリーブ、ナンキンハゼそれぞれからの油脂の抽出については、実際の搾油、採蠟過程で用いられていること、高等学校化学および化学基礎で学習する内容（方法・原理）を用いて行うことができることから、溶剤抽出法を試すこととした。なお、使用する溶剤は安全性と汎用性からヘキサン（ノルマルヘキサン）とした。

5. 1. 1 オリーブオイルの抽出

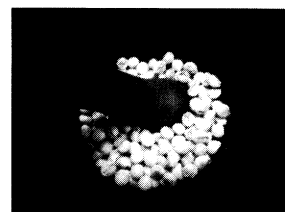
校内のオリーブの樹（ミッション種）から採った果実を選果し、これをハンドクラッシャー（大阪ケミカル HC-1）を用いて破砕し、ペースト状にした。このペースト100gを三角フラスコへ入れ、ヘキサン100mLを加えて一晩静置した。得られた溶液を蒸発皿へ移し、ヘキサンを揮発させた。



ペースト状になったオリーブ

5. 1. 2 ナンキンハゼのロウの抽出

校内のナンキンハゼの樹から採った種子を鉄製乳鉢を用いて粉砕し、白色の皮部分のみをより分けた。この皮部20gをソックスレー抽出器に入れ、ヘキサン100mLを用いて90℃で2時間抽出を行った。得られた溶液を蒸発皿へ移し、ヘキサンを揮発させた。



ナンキンハゼの種子の粉砕

5. 2 抽出した油脂の分析

油脂の分析については、教材化を意識し、実験で「ケン化価」と「ヨウ素価」の測定を行うことで、それぞれの植物からとれた油脂の分子量と不飽和度を求め、油脂を構成する脂肪酸を推定することを目的とした。高等学校化学の油脂の単元では、ケン化価は分子量を、ヨウ素価は不飽和度を求める方法として紹介されており、値の意味や算出方法について学習することになっている。

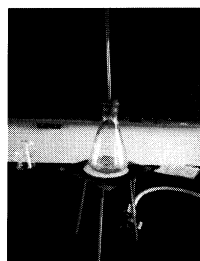
なお、ケン化価の測定については、一般的に実験に用いられていることから、水酸化カリウム（KOH）溶液を用いた方法を、ヨウ素価の測定については、食品化学分野においての実績が多く、高等学校化学で扱う内容である、酸化還元滴定の逆滴定の原理を用いて実験を行うことができることから、日本薬局方、油脂試験法によるシクロヘキサンーウィイス法を用いることとした。

また、構造分析の各実験は、抽出したオリーブオイル、ナンキンハゼのロウの他に、比較用として和蠟燭を粉砕して得た木蠟も試料として用いた。

5. 2. 1 ケン化価の測定

水酸化カリウム (KOH) -エタノール溶液を用いてケン化価を測定した。実験手順は以下の通りである。

- ①植物性油脂 (以下、「試料」とする) 2.0 g を秤量し、三角フラスコに入れる。
- ②①に 0.5mol/L 水酸化カリウム (KOH) エタノール溶液を加え、冷却器をつけ 30 分加熱・沸騰させる。
- ③②にフェノールフタレイン溶液 2 滴を加え、これを 0.5mol/L 塩酸 (HCl) で滴定する。



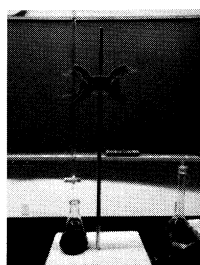
KOH によるケン化

①～③の手順を複数回繰り返して行い、塩酸の滴下量からケン化価を求めた。

5. 2. 2 ヨウ素価の測定

ヨウ素価をシクロヘキサン-ウィイス法を用いて測定した。実験手順は以下の通りである。

- ①想定されるヨウ素価をもとに試料を秤量し、三角フラスコに入れる。
- ②①にシクロヘキサン 10mL を加え、完全に溶解させる (必要であれば加熱する)。
- ③②にウィイス試薬 25mL を加え、暗所で 30 分静置する。
- ④③に 100g/L ヨウ化カリウム (KI) 溶液 20mL を加え、さらに蒸留水 100mL を加え希釈する。



ヨウ素価の測定

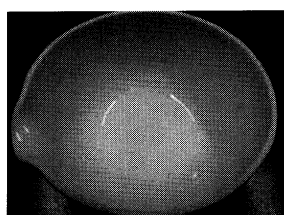
- ⑤④を 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液を用いて滴定を行う。終点付近での色の変化を見易くするため、1%デンプン溶液を 2mL を加える。

①～⑤の手順を複数回繰り返して行い、チオ硫酸ナトリウムの滴下量からヨウ素価を求めた。

6. 結果と考察

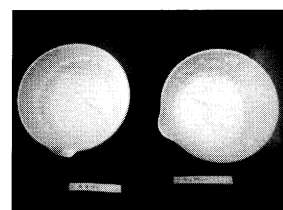
6. 1 油脂の抽出について

5. 1. 1 の方法で、100 g のオリーブペーストから得られた油脂の質量は 4.6 g であり、収率は 4.6% であった。得られた油脂は淡黄色の油状物質であり、ほのかにオリーブの果実臭があったことから、オリーブオイルに近い物質であると判断し、その後の実験に使用した。



抽出されたオリーブオイル

5. 1. 2 の方法で、20 g のナンキンハゼの皮から得られた油脂 (ロウ) の質量は平均して 7.2 g であり、収率は 36% であった。得られた油脂 (ロウ) は白色であり、磨くと光沢が出るなど、木蠟によく似た性質を持つ物質であった。



ナンキンハゼの油脂 (ロウ)

6. 2 油脂の性質と構造の推定について

実験によってケン化価を求めた結果、それぞれの試料の分子量は以下の表 1 のようになると推察される。

表 1 : 試料のケン化価と分子量

試料名	HCl 平均滴下量(mL)	ケン化価	分子量
オリーブオイル	3.1	205	820
ナンキンハゼのロウ	2.6	211	796
木蠟(比較用)	2.8	209	804

実験によってヨウ素価を求めた結果、それぞれの試料の不飽和度は以下の表 2 のようになると推察される。

表 2 : 試料のヨウ素価と不飽和度

試料名	質量 (g)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 平均滴下量(mL)	ヨウ素価	不飽和度
オリーブオイル	0.2	30.6	82	2.6
ナンキンハゼのロウ	0.5	9.6	86	2.7
木蠟(比較用)	2.5	36.4	6.2	0.2

※試料ごとに質量が異なるため、表中に記載した

6. 3 実験の正確性および妥当性について

以下の表 3 に、先行研究および文献より得られた、オリーブオイル、ナンキンハゼのロウ、木蠟のケン化価、ヨウ素価の値を示す。

表 3 : 各油脂のケン化価、ヨウ素価

油脂の種類	ケン化価	ヨウ素価
オリーブオイル	185~197	75~90
ナンキンハゼのロウ	179~231	16~41
木蠟	205~230	4.0~16.0

今回得られた実験結果は、上記の値とよく一致するものであり、高等学校化学で扱う内容をもとにしたこれらの実験の正確性、妥当性がある程度保証できることが明らかになった。

より詳細な構造分析を目的として、今回の実験で得られた分子量と不飽和度のデータをもとに、それぞれの油脂を構成する脂肪酸の種類を推定すると、次の表 4 に示すような可能性が考えられる (順序は、予想される構成割合が大きい順に記載した)。

表4：推定される各油脂中の脂肪酸

油脂の種類	構成脂肪酸
オリーブオイル	パルミチン酸, オレイン酸, ステアリン酸
ナンキンハゼのロウ	パルミチン酸, ステアリン酸, リノール酸
木蝋	パルミチン酸, ステアリン酸

これについて、文献値では各油脂を構成する脂肪酸の種類とその割合について、以下の表5のように示されている。

表5：各油脂中の脂肪酸とその構成割合

油脂の種類	構成脂肪酸
オリーブオイル	オレイン酸：83%
	リノール酸：7%
	パルミチン酸：6%
	ステアリン酸：4%
ナンキンハゼのロウ	パルミチン酸：58%
	オレイン酸：35%
	ラウリン酸：4%
	その他二塩基酸：数%
木蝋	パルミチン酸：70%
	ステアリン酸：13%
	オレイン酸：4%
	その他二塩基酸：数%

実験結果から推定される構成脂肪酸と、文献に示されている内容に大きな齟齬は見られない。

なお、「その他二塩基酸」の大部分は、木蝋やそれに類する油脂に含まれる特徴的物質である日本酸と考えられている。今回の実験では、脂肪酸と二塩基酸を分離することが困難であり、詳細な構成割合を求めることはほぼ不可能と考えられる。

7. 成果と課題、今後の展望

今回の実験により、高等学校化学の「有機化合物 油脂」の内容に関連した実験を行い、校内に植栽されているオリーブとナンキンハゼから植物性油脂を抽出し、それぞれの油脂を構成する脂肪酸を推定し、油脂の構造を想定することが可能であることが明らかになった。また実験により得られた結果は概ね文献値と一致することから、実験の妥当性、信頼性についても担保できていると考えられる。

油脂の抽出および分析に用いた実験は、背景となる原理や実験操作の難易度から、いずれも当校で生徒実験が可能な内容と考えている。しかし、抽出から分析までを一度に行うには3～4時間程度が必要であり、50分の通常授業の時間内に収まる内容ではないことや、今回の方

法ではケン化価やヨウ素価の測定時に多量の試薬が必要であり、準備すべき試薬、器具の数量や、廃液処理の方法についても一考が必要であるなど、課題も明らかになった。

今後は、実験精度の向上やマイクロスケール化などを図り、当校の授業で実施している生徒実験に組み込めるよう、教材化を進めていきたい。また、X線解析やガスクロマトグラフィーなどを利用することができれば、さらに詳細な構造分析も可能になると考えられる。高大連携や生徒探究活動のテーマとしても扱えるよう、内容の整理をしていきたいと考えている。

この研究は平成28年度科学研究費補助金(奨励研究 課題番号：16H00183)による支援を受けて行った。

参考文献

- 深津正：「燈用植物」（1983），法政大学出版，
愛媛県内子町編：「ハゼノキ今昔物語 再ハゼトピアへの道」（1993）
日本油化学会編：「油化学便覧」（2001），丸善出版
平山修：「クロマトグラフィーによるグリセリドの分離及び定量」，京都府立大学農学部生物科学研究科紀要（1960），pp.176-181
徐金森ほか：「ナンキンハゼの実の高度利用」，日本林学会九州支部研究論文集 No.41（1988），pp.261-262