

杉葉油ニ關スル研究

内 田 壯

杉ハ本邦ノ林業上最モ重要ナル樹種ニシテ全國到ル所之カ殖林ヲ見ルモ其間代又バ枝打チノ際ノ枝葉ハ殆ト遺棄シテ利用セラレス唯僅ニ或地方ニ於テ其葉ヲ線香及抹香等ノ原料ニ供スルノミ從テ其量極メテ僅少ナリ然ルニ杉葉中ニハ新鮮ナル芳香ヲ有スル揮發油ヲ含有スルヲ以テ之ヲ採取シテ其ノ成分及用途ヲ定メ廢物利用ノ途ヲ開キ此天與ノ產物ヲシテ廣ク應用セシメンコトハ最モ緊要ノ事業タルヲ認メ茲ニ本研究ヲ企テタリ

凡ソ芳香油ヲ植物ヨリ採取シ之カ利用ヲ企ツルニ當リ研究スヘキ事項ハ (一)之カ採集方法 (二)其ノ全含有量 (三)水蒸氣蒸餾ニ依ルトセハ採油ハ如何ナル程度ニ止ムルヲ利トスルカ (四)芳香油ノ成分及有價成分ノ有無 (五)各成分ヲ分離シテ利用シ得ラルヘキヤ否ヤ (六)油ハ如何ナル用途ニ適スルヤ等ナリトス而シテ今回杉葉油ニ就テハ先ツ蒸餾法ニヨリテ(一)及(二)ヲ決定シ次ニ油ノ性質ヲ研究シテ成分ヲ定メ(五)及(六)ヲ解決シ又是等ノ結果ヨリ蒸餾ノ程度及用途ヲ研究シタリ

一、成分ノ研究

原料タル杉葉ハ東京府下荏原郡目黒村下目黒山林局林業試驗場内ニ生育セル杉ノ生葉二三貫三〇〇匁(八七、四匁)ヲ用井之ヲ數回ニ分チ小形ノ蒸餾器ヲ用井テ水蒸氣蒸餾ニ附シテ其内ニ含有セル揮發油ヲ充分ニ採取セシニ一六三匁(六一二瓦)ヲ得タリ即チ收穫率ハ原料ニ對シ約〇、七〇%ニ當リ蒸餾時間ハ毎回凡ソ一三時間ヲ要シタリ但シ之ハ成分研究ノ材料トシテ採取セシモノニシテ實際事業的ニ採油スル場合ノ蒸餾時間、收穫率等ハ後章別ニ述ヘント欲ス

斯克シテ採取セシ杉葉油ハ褐黄色流動性ニシテ新鮮爽快ナル芳香ヲ有シ定數左ノ如クナリ、キ

比重 (d_{4}^{20}) 〇、九二一七

屈折率 (n_D^{20}) 二、四八九五

比旋光度 ($[\alpha]_D^{25}$) 一〇 % クロロホルム溶液ニテ右一九、二九度

酸數

一、〇

エステル數

六、五六

アセチル化後ノエステル數 一四、三五

杉葉油四五瓦ヲ取り炭酸曹達ノ稀釋溶液ヲ加ヘ振盪シテ遊離酸ヲ分離セシ後一五耗ノ減壓下ニテ二回分餾シ次ノ餾分ニ分テリ

(一) 五〇—一〇〇度 (殊ニ五五—六二度)

一四二瓦

(二) 一〇〇—一八〇度

一九一瓦

(三) 一八〇—二〇〇度 (殊ニ一九八—一九九度)

七五瓦

第一餾分ハ性質性狀ヨリ察シテ「テルペン」ナルヲ以テ之ニ金屬「ナトリウム」ヲ加ヘ數回分餾シテ (イ) 一五八—一六三度 (ロ) 一六三—一六八度 (ハ) 一六八—一七二度ノ三餾分ニ分チ第一餾分ヨリ「テルペン」ノ誘導體ナル「ニトロソクロリド」($C_{10}H_{16}NOCl$) 「ニトロロールビペリヂン」($HO\cdot N\cdot C_{10}H_{15}\cdot N\cdot C_2H_5$) 「ニトロロールベンジラミン」($C_{10}H_{16}(NO)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$) 等ヲ試製セシニ夫々融點一〇二—一〇四度、一一八—一一九度、一二二—一二三度ナリシヲ以テ此ノ餾分ハ「ピネン」(Pinen) ナリ又(ロ)及(ハ)ノ餾分ヨリモ亦「ピネン」ヲ檢出セリ
第二餾分ハ酒精加里ニテ加水分解セシ後常壓下ニテ分餾シ (ニ) 一九五—二三五度 (ホ) 二三五—二八〇度 (ヘ) 二八〇—三一〇度ノ三餾分ニ分テリ一九五—二三五度ノ餾分ハ再蒸餾シタルニ主トシテ二一二—二一四度ニテ餾出セリ此餾分ハ微黄色流動性ニシテ樟腦ト薄荷トヲ同時ニ想起セシムル新鮮爽快ナル芳香ヲ有シ之カ元素分析ノ結果ハ $C_{10}H_{16}O$ ナリシヲ以テ更ニ「フェニル、イツチアナート」ヲ以テ處理シタリシニ誘導體ナル「フェニルウレタン」 $C_{10}H_{17}O\cdot CO\cdot N\cdot (C_6H_5)_2$ (融點一二三—一二三四度)ヲ得タリ之ニヨリテ

見レハ此餾分ハ $C_{15}H_{17}OH$ ナル組成ヲ有スル一種ノ「アルコール」ニシテ、未タ曾テ何レノ芳香油中ニモ發見セラレタルトコナキモノナリ而シテ之ハ其量甚タ僅微ナリト雖モ杉葉油ノ芳香ノ主體ヲナスモノナレハシ

又二三五—二八〇度ノ餾分ニハ「ナトリウム」ヲ加ヘテ再三蒸餾セシニ主トシテ二六六—二六八度ニシ餾出ス此ノ餾分ハ殆ト無色ニシテ枯草様ノ弱キ香氣ヲ有シ粘稠ナリ之ヲ元素分析ニ附シ又其ノ鹽化水素添加物ヲ試製セシニ此餾分ハ主トシテ液狀ノ二鹽化水素添加物($C_{15}H_{17} \cdot 2HCl$)ヲ作ル一種ノ「セスキテルペン」($C_{15}H_{31}$)ヨリ成ルヲ知レリ又二七二—二七五度ニテ餾出スル部分ヨリ微量ノ「カヂネン」($C_{15}H_{31}$)ヲ檢出セリ又二八〇—三一〇度ノ餾分ハ美麗ナル青色ヲ有シ頗ル粘稠ニシテ香氣薄シ之ヲ再蒸餾シ主餾分タル二八二—二八四度、二八四—二八六度、二八六—二八八度等ノ各餾分ノ元素分析ヲ行ヒシ結果ニヨレハ $C_{15}H_{31}OH$ ナル組成ヲ有スル一種ノ「セスキテルペン、アルコール」ナルヲ知レリ

又遊離酸ヲ除キタル杉葉油ヲ分餾シテ得タル第三餾分(一八〇—二〇〇度一五耗下ニテ)ハ甚タ粘稠ニシテ黃色ヲ有シ蒸餾後暫時ニシテ全部結晶トナリテ固結ス之ヲ醋酸「エーテル」ヨリ再結晶セシメシニ集合狀體星狀ニシテ白色光輝アル針狀ノ結晶ヲ得タリ此ノ融解點六一度沸騰點三四五度ニシテ何等ノ香氣ヲ有セス之ヲ元素分析ニ附シ又其ノ分子量ヲ測定シタルニ $C_{30}H_{52}$ ナル分子式ヲ有スル一種ノ「ヂテルペン」ナルヲ知レリ而シテ余ハ此ノ物質ノ由來セル杉ノ學名 (*Cryptomeria japonica*) ニ因ミテ之レヲクリプトメンン (*Cryptomenen*) ト命名セント欲ス

以上ノ實驗ニヨリテ杉葉油中ニ檢出シ得タル成分ハ「ジネン」($C_{10}H_{16}$) カヂネン ($C_{15}H_{31}$) 及一種ノ「セスキテルペン」($C_{15}H_{31}$) 一種ノ「セスキテルペンアルコール」($C_{15}H_{31}OH$) 結晶性「ヂテルペン」($C_{30}H_{52}$) 一種ノ「アルコール」($C_{15}H_{17}OH$) 等ニシテ其他油ヲ加水分解セシ際ノ「アルカリ」液ヨリ一種ノ「ラクトン」($C_{20}H_{32}O_2$) 及ヒ「カブリン」酸 ($C_7H_{12}COOH$) ヲ檢出セシカ此二者ハ極メテ微量ナリ今左ニ杉葉油ノ百分組成ヲ示セハ大凡左ノ如シ

遊離酸 (醋酸トシテ)

〇、一 %

遊離「アルコール」 ($C_{10}H_{18}O$ トシテ)

三、一四 %

「エステル」 ($C_7H_{15}COO$, $C_{10}H_{17}$ ヲシテ)

二、八 %

「テルペン」

約三四 %

「セスキテルペン」

約三〇 %

青油

約一二 %

結晶性「ヂテルペン」

約一八 %

合計

一〇〇、五二 %

二、杉葉油ノ用途

斯クノ如ク成分研究ノ結果ニヨレハ杉葉油ハ其内ニ特ニ有價ナル物質ヲ含有セスト雖其香氣新鮮爽快ニシテ杉ノ生葉ヲ嗅クトキハ稍樹脂様ノ臭氣アリト雖之ヲ蒸餾セシ油中ニハ樹脂ヲ含有セサルヲ以テ此ノ不快臭ヲ全ク交ヘス故ニ香料トシテ種々ノ用途ニ供シ得ヘシ而シテ杉葉油ノ特ニ得點トシテ舉クヘキハ其ノ原料カ殆ト無盡藏ナルヲ以テ油モ極メテ廉價ニ供給シ得ラル、ニアリ又杉葉油ハ熱アルカリ酸等ニ對シテ割合ニ安定ナルヲ以テ石鹼香料トシテ用井易ク又石油蒸餾ノ際ノ一產物ニシテ頭髮油及ヒ精巧ナル機械ノ減摩油トシテ使用セラル、彼ノ「スピンドル」油及ヒ粗惡ナル脂肪脂肪油等ノ消臭劑トシテ用井得ヘシ又歐米諸國ニ於テ唐檜葉油ヲ主成分トシ之レニ少量ノ他ノ芳香油ヲ配合シタル室内香料ヲ沸騰湯上ニ浮ヘテ香氣ヲ室内ニ放散セシメ宴會又ハ多人數集合スル場所又ハ病室等ニ新鮮ナル森林香ヲ附スルコトアリ杉葉油ハ爽快ナル森林香ヲ有スルヲ以テ同様ノ目的ニ使用スルヲ得ヘク又芳香浴ノ香料トシテ用井得ヘシ

三、杉葉油採取試驗

採油試験ニ供セシ原料モ亦山林局林業試験場内ノ杉葉ニシテ之ヲ高サ二尺四寸頂部直徑一尺四寸底部直徑一尺六寸ノ蒸餾桶ニ固ク詰メ込ミ水蒸氣發生器ニテ生シタル水蒸氣ヲ蒸餾桶ノ底部ヨリ吹込ミ之ヲ蒸餾桶ノ頂部ニ設ケタル錫ニテ内張セル銅製ノ導管ニヨリテ蛇管冷却器ニ導キ冷水ニヨリテ冷却シテ凝縮セシメテ「フロレンチン」瓶中ニ滴下セシメ其ノ水面ニ浮ヒタル油分ヲ集メ又下層ノ水分ニハ尙幾分ノ油分ヲ溶解セルヲ以テ瓶ノ底部ヨリ細管ニヨリテ放出セシメ水蒸氣發生罐中ニ戻シテ以テ油ノ損失ヲ防キタリ而シテ杉葉中ニ含有セラル、油分ヲ殘リナク採取スレハ原料ニ對シテ約〇・七%ヲ得ラルヘシト雖蒸餾時間ハ約一三時間ノ長キヲ要ス而シテ成分研究ノ結果ニヨレハ杉葉中ニハ香氣ニ何等ノ關係ナキ結晶性「ヂテルペン」アリ又「セスキテルペン」及青油ノ如キ香氣ノ調和劑保留劑トシテ必要ナルモ香氣ノ主體ニ非ルモノアリ而シテ是等ノ物質ハ蒸氣張力小ナルヲ以テ一定量ヲ蒸餾スルニハ比較的多量ノ水蒸氣ヲ要シ蒸餾ニ際シ主トシテ中頃以後ニ蒸餾スルモノナルヲ以テ實際ニ採油スルニハ蒸餾時間ヲ六時間内外ニ止メ原料中ニ含有セラル、全油量ノ約三分ノ二ヲ採取シ更ニ新ラシキ原料ヲ詰メ換ヘテ蒸餾ヲ行フヲ有利ナリトス今左ニ實驗ノ回數並ニ其ノ收穫率ヲ示サン

| 原料重量 | 蒸餾時間 | 杉葉油重量 | 原料ニ對スル油ノ收穫率 | 原料重量 | 蒸餾時間 | 杉葉油重量 | 原料ニ對スル油ノ收穫率 |
|------|---------|-------|-------------|------|---------|-------|-------------|
| 一〇貫目 | 時間 分 | 克 | % | 一〇貫目 | 時間 分 | 克 | % |
| 同 | 六、一〇 | 四九、三 | 〇・四九三 | 同 | 六、一五 | 四六、七 | 〇・四六七 |
| 同 | 六、四〇 | 四九、三 | 〇・四九三 | 同 | 六、二五 | 四九、三 | 〇・四九三 |
| 同 | 六、五〇 | 五七、三 | 〇・五七三 | 同 | 六、二〇 | 五〇、七 | 〇・五〇七 |
| 同 | 六、二〇 | 五六、〇 | 〇・五六〇 | 同 | 六、四〇 | 四〇、〇 | 〇・四〇〇 |
| 同 | 六、三〇 | 六一、三 | 〇・六一三 | 同 | 六、三〇 | 四九、三 | 〇・四九三 |
| 同 | 六、〇五 | 三八、七 | 〇・三八七 | 同 | 六、〇〇 | 四〇、〇 | 〇・四〇〇 |
| 同 | 六、〇五 | 四八、〇 | 〇・四八〇 | 同 | 六、〇〇 | 三六、九 | 〇・三六九 |
| 同 | 六、三〇 | 五二、〇 | 〇・五二〇 | 同 | 五、〇〇 | 三七、三 | 〇・三七三 |

| | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 同 | 同 | 同 | 同 | 同 |
| 六、二五 | 六、二〇 | 六、二〇 | 六、二〇 | 六、一〇 |
| 四一、三 | 四〇、〇 | 四一、三 | 四二、七 | 四四、〇 |
| 〇、四一三 | 〇、四〇〇 | 〇、四一三 | 〇、四二七 | 〇、四四〇 |
| 同 | 同 | 同 | 平均 | 一〇貫目 |
| 五、一五 | 六、三〇 | 五、三五 | 六、一七 | 四五七 |
| 四一、三 | 四一、三 | 四四、〇 | 四五七 | 〇、四五七 |

此ノ蒸餾成績ニヨリテ見ルニ杉葉ヲ六時間蒸餾スレハ凡ソ〇、四五七%ノ油ヲ採取シ得ヘク若シ高サ六尺二寸口徑四尺五寸底徑五尺ノ蒸餾桶ヲ用フルトキハ凡ソ二五〇貫ノ原料ヲ詰込ミ之ヨリ油一貫百四十二匁約九ポンド半ヲ得ヘシ而シテ一日二回ノ蒸餾ヲ行フモノトセハ即チ

杉葉

五〇〇貫 (二〇貫目五錢トシテ)

貳圓五拾錢

薪

六〇貫 (二〇貫目拾貳錢トシテ)

七拾貳錢

工賃

職工二人分

壹圓

支出合計

四圓貳拾貳錢

油一九ポンド(約五升)ノ賣却代(一ポンド四十錢トシテ)

七圓六拾錢

即チ一釜一日ニシテ參圓參拾八錢ノ利益ヲ得ヘク之レヨリ創業費器械費等ヲ償却シ尙荷造運搬等ヲ支出スルモ純益ハ蓋シ尠少ナラサルベシ但シ此油ハ現今其ノ利用ノ途未タ廣ク行ハレサルヲ以テ急ニ多量ノ供給アルモ生産過剩ノ恐アリ是等ニ就テハ尙目下調査中ニ屬スルヲ以テ後日報告スルトコロアルヘシ