

新潟県産ユキツバキ種子オイル含有成分の検索と 椿油としての可能性

応用分析技術分野 坂井 淳一

本学五十嵐キャンパス内（新潟市）に多数植栽されているユキツバキならびにヤブツバキ、類縁種であるサザンカから種子を採取し、それぞれの種子からの溶媒抽出法による搾油を行った。ユキツバキについては果実 4.2 Kg から種子 1,160 g, 粗製ユキツバキ油として 276 g（種子基準で 23.8%）を得ることが出来た。その精製油の構成脂肪酸組成を分析し、市販ツバキ油とほぼ同様の極めて高いオレイン酸含有率（市販品 A 80.1%, 市販品 B 80.4%, ユキツバキ精製油 83.7%）の脂肪酸組成である事を確認した。また、マイナー成分ではあるがコレステロール吸収抑制作用を有するジアシルおよびモノアシルグリセロール類、その他の植物ステロール類を検出した。

研究の目的

ツバキ種子より得られる“椿油”は古来から整髪用（髻付け油）、スキンケア、食用として愛用されてきた。近年、その主成分であるオレイン酸トリグリセリドの低刺激性、保湿性、皮膚や毛髪のプロテクト作用などにより大きな注目を浴び高級化粧品、自然食品として高価な商品となっている。現在国内で市販されている椿油は一部中国産も流通しているとされるが、主に国産の伊豆大島や長崎五島を中心に栽培されている高木性のヤブツバキ（*Camellia japonica* L.）種子からのものであり、その亜種で新潟県を中心に日本海側で生育する灌木性ユキツバキ（*Camellia japonica* var. *decumbens* または *Camellia rusticana*）に関しては成分検索も報告されていない。新潟県の県木でもある雪椿は萩屋薫農学部名誉教授の業績¹⁾もあり本学とも関わりが深く、本部裏の大学の森には雪椿園が整備されている。

本研究は新潟県特産ユキツバキの資源としての可能性を検討する事を目的とし、ユキツバキ種子オイルの搾油を試み、さらにその含有成分に注目してヤブツバキ由来の市販椿油と比較検討する。また、これまでにツバキ種子からは抗酸化性などの生理活性を持つ種々のサポニン類²⁾やタンニン類³⁾の存在が報告されているが、これらについてもユキツバキ種子中



の存在の確認を行い、その含有化学成分を明らかにすることを目的とした。

研究方法と結果

1) 種子の採集と種子オイル搾油

2007年10-11月、本学五十嵐キャンパス（新潟市）内の大学の森、雪椿園他に植栽されているユキツバキならびに各局部に多数植栽されているヤブツバキ、類縁種であるサザンカ（*Camellia sasanqua* T.）から果実体を採取した。それぞれの種子を粉碎後、溶媒抽出法による搾油を行った。種子の硬皮を除去した後、粉碎し、ヘキサン2Lを加え一日浸漬し、吸引ろ過によりヘキサン層と残渣に分けた。残渣は再度、ヘキサン2Lを加え同様に抽出した。ヘキサン層を合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下でヘキサンを

除去して、粗製種子オイルとした。残渣はさらに高極性のサポニン類やタンニン類を抽出するため、酢酸エチル、次いでメタノールと順次、溶媒の極性を上げて抽出を行った。

ユキツバキについては果実 4.2 Kg から種子 1,160 g、粗製ユキツバキ油として 276 g (種子基準で 23.8%、果実体基準で 6.6%) を得ることが出来た。この粗製ユキツバキオイルは若干の濁りと酢酸臭を有していたのでシリカゲル粉末 (Wakogel C-200, 25 g) を通して吸着精製し、精製オイルとした。精製オイルは酢酸臭を持たず、明るい黄色透明でべたつき感も無く、市販椿オイルと同様な感触であった。

2) ユキツバキ精製油の脂肪酸組成

ユキツバキ精製油の構成脂肪酸を市販椿油ならびにその他の植物油と比較しその結果を表 1 に示した。脂肪酸の分析⁴⁾は油脂 30 μ L をバイアル中のベンゼン 1 mL にとり、0.5 M ナトリウムメトキシド/メタノール溶液 1 mL を加え 80 $^{\circ}$ C で 20 分攪拌して構成脂肪酸のメチルエステルへ誘導し、GC (ガスクロマトグラフィー) を用い標品脂肪酸メチルエステルとの保持時間の一致により同定および定量を行った。その結果、市販ツバキ油と比較してほぼ同様の極めて高いオレイン酸

含有率(市販品 A 80.1%, 市販品 B 80.4%, ユキツバキ精製油 83.7%) である事を確認した。オレイン酸は炭素数 18、二重結合を 1 個もつ代表的な一価不飽和脂肪酸でオリーブオイル、高オレイン酸菜種油 (ハイオレイックキャノーラ油)、紅花油 (サフラワー油) などに多く含まれており、本分析でも同様な結果が得られた。

高オレイン酸含有のオリーブオイルを主な油脂源としている地中海沿岸の人々に動脈硬化などの血管性疾患が少ないことをきっかけとした研究から、オレイン酸の摂取は善玉コレステロール (HDL) の血中濃度は下げず、悪玉コレステロール (LDH) のみを下げることが明らかになっている。さらに、オレイン酸は化学的性質としてリノール酸 (二重結合 2 個) などの高度不飽和脂肪酸に比べ酸化しにくく安定で、生体親和性が高く非刺激性であることが知られており、このオレイン酸を高含有率で含むユキツバキ油のアドバンテージとなると考えられる。

3) 油脂：アシルグリセロールの分析

一般に植物油脂の主成分はグリセリンに 3 個の脂肪酸がエステル結合で結ばれたトリアシルグリセロール (TAG) として存在する。(図 1) 旧来から、オレイン酸が 3 個結合したトリオレイングリセロ

Table 1

sample	構成脂肪酸(メチルエステル) ¹⁾ (%)				
	パルミチン酸 C16:0	ステアリン酸 C18:0	オレイン酸 C18:1	リノール酸 C18:2	その他
ユキツバキ精製油(新潟)	10.5	2.2	83.7	3.6	tr.
ヤブツバキ精製油(新潟)	10.6	2.4	81.9	5.1	tr.
市販ツバキ油 A	9.2	2.2	80.1	8.5	tr.
市販ツバキ油 B	9.8	3.6	80.4	6.2	
市販オリーブ油	12.8	2.7	73.5	7.3	3.7
市販菜種(キャノーラ)油	4.4	2.1	76.7	14.0	2.8
市販紅花(サフラワー)油	6.2	2.5	76.4	14.9	

1) Columun: DEGS 15% 2m \times 3 mm I.D. glass Temp. 240 $^{\circ}$ C, He 30 mL/min

ール（トリオレイン、000 と略記）に、抗菌活性があることが知られており、構成脂肪酸の差異による生物活性、代謝の相違が指摘されている。

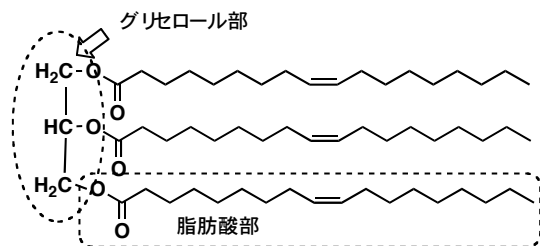


Fig.1 Triacylglycerol

さらに近年、これらの TAG から脂肪酸が 1 個外れたジアシルグリセロール (DGA) に中性脂肪吸収阻害作用が認められ、すでに特定保健用食品（いわゆる特保）として市販されている。また、植物油に含有される植物ステロール類もコレステロールと類似した構造を持つことから、コレステロールに対して競争的に吸収阻害作用を示すことが知られている。(図 2)

そこで、ユキツバキ油またはその抽出残渣からのトリアシル、ジアシルグリセロール類、その他の植物ステロール類の

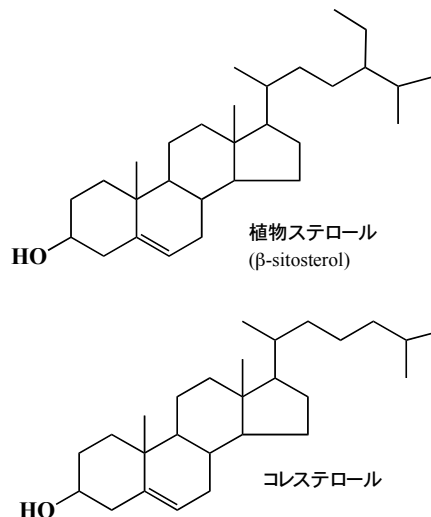


Fig. 2

検索を行った。

トリアシルグリセロールの分析は各油脂をそのまま液体クロマトグラフィ (HPLC) を用いオクタデシル基で修飾したシリカカラム (ODS) を用い逆相系の条件で行った。成分の同定は標品との保持時間の一致と MS 測定による分子量の一致により行った。(表 2)

その結果、ユキツバキ油およびヤブツバキ、市販椿油はトリオレイン (000) が主成分であり、次いでパルミチン酸が 1 個

Table 2

sample	構成トリアシルグリセロール ^{1), 2)} (%)					
	LOO	PLO	OOO	POO	OOS	その他
ユキツバキ精製油(新潟)	6.6	2.9	61.5	20.2	4.9	3.9
ヤブツバキ精製油(新潟)	6.5	3.3	56.2	22.7	4.6	6.7
市販ツバキ油 A	8.0	4.5	55.2	20.3	4.9	7.1
市販ツバキ油 B	7.8	6.1	51.0	19.1	3.8	12.2
市販オリーブ油	10.8	5.8	44.5	24.3	5.1	9.5
市販菜種(キャノーラ)油	24.8	6.1	40.5	8.9	3.0	16.7
市販紅花(サフラワー)油	16.2	5.4	48.0	13.0	4.3	13.1

1) Columun Shodex C18-5A 150 × 4,6 mm ID, Aceton : MeOH = 7 : 3, 1 mL/min

2) L: リノール酸, O: オレイン酸, P: パルミチン酸, S: ステアリン酸

オレイン酸に置き換わったパルミトジオレイン (P00)、リノール酸が1個オレイン酸に置き換わったりノレノジオレイン (L00) となり大きな相違は見られず、オレイン酸含有率が極めて高いという先の脂肪酸組成を支持する結果となった。

続いて、ジアシルおよびモノアシルグリセロール、植物ステロール類の標品を得る目的で、ユキツバキ油をシリカゲルで吸着精製した際の吸着物質の検索を行った。精製に使用したシリカゲルをカラムに充填し *n*-ヘキサン、酢酸エチル、メタノールと順次極性の高い溶媒で溶出した。その結果、これまでに *n*-ヘキサンおよび酢酸エチル分画からジアシルグリセロールである 1,2-ジオレイン (1,2-OO)、1,3-リノレノオレイン (1,3-LO)、モノアシルグリセロールである 1-モノオレイン (1-O)、植物ステロールの一種 β -アミリンの4種の化合物を単離した。(図3)

化合物の同定は FT-NMR (超電導フーリエ変換核磁気共鳴装置、500 MHz) ならびに MS (質量分析装置) スペクトルの解析によって行った。

今後、ユキツバキ油脂抽出残渣からの高極性部の分画について含有成分の分離を行い、植物ステロール類や抗酸化性が報告されている *Camelliagenine* などとその配糖体、さらに *Camelliatannin* を始めとするタンニン類などの単離を行い、FT-NMR (超電導フーリエ変換核磁気共鳴装置、500 MHz) ならびに MS (質量分析装置) による構造決定を進める予定である。

また、“ユキツバキ-椿油”としての可能性をさらに検討するためには、搾油方法 (溶剤抽出、圧搾法、超臨界抽出等) の検討、すなわち、経済的観点から産業的には溶剤抽出法が主流であるが、環境に対する負荷や製品としての希少価値を考えると単純な圧搾法または超臨界抽出法が優れていると考えるので、搾油方法による収率の相違や脂肪酸組成ならびに油脂含有ステロールなどの差異を明らかにする。さらにまだ手を付けていないサザンカ種子との含有成分の比較を検討したいと考えている。

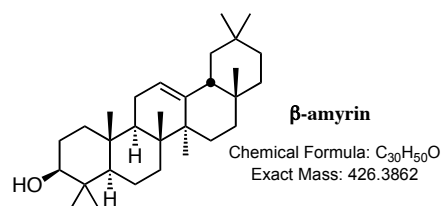
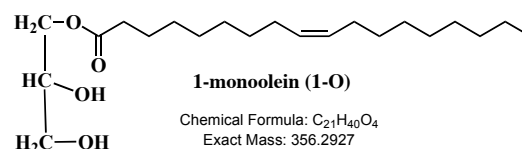
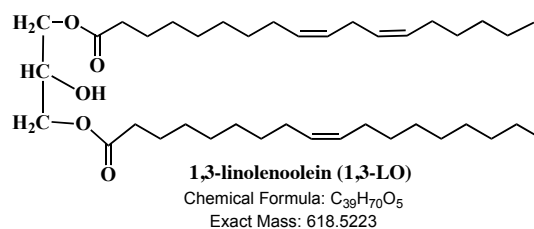


Fig.3

謝 辞

本研究は平成19年度科学研究費補助金 (奨励研究) 19913008により行われた。

ツバキ種子の採取にあたりクモの巣だらけの藪の中で奮闘して協力していただいた自然科学研究科 (工学部化学システム担当) 萩原研究室の学生諸氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 日本ツバキ、サザンカ名鑑、日本ツバキ協会編(1998)
- 2) M. Yoshikawa, et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 742-744 (1994)
- 3) T. Hatano, et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **39**, 876-880 (1971)
- 4) 食品化学実験、安達達彦、他、三共出版 (2001)