は次の通りで上記液體部は主として酪酸と認められた。

	R_f		呈 色
	試料オキザム酸	ブチルオキザム酸	
上昇法	0.74	0.75	紫 色
降下法	0.78	0.80	紫 色

使用濾紙東洋濾紙 No. 2, 展開溶媒ブタノール, 温度 26~28°C, 呈色試薬 10% 鹽化第二鐵エタノール溶液。

(C) 石油エーテル不溶部 この部分を少量の冷エーテルで洗い可溶部を除いたものは融點 170~3°C, これをエタノール・石油エーテルから 2 回再結晶し融點 180~1°C 中和價 947.6 のコハク酸 (中和價計算値 950.3) を得た。再結晶母液から回収した結晶を, 試験管に入れ 150°C 附近まで加熱したが炭酸ガスの發生は認められなかった。

(d) 溜出水溶液 この部分は微かに酸性を呈し, これを中和して鹽化第二鐵溶液を加えた所微赤色を呈した。溜出水溶液 50 cc 中の酸を中和するに要する苛性カリは僅かに 0.0017 g に過ぎなかった。

總 括

柔 魚 油 及 び 鯖 油 に 就 て

山 田 實**・高井英子*・水田政輝*・外山修之*

Cuttle-Fish (*Ommastrephes sloani pacificus* Steenstrup)
and Mackerel (*Scomber japonicus* Houttuyn) Oils.

Minoru Yamada, Hideko Takai,
Masateru Mizuta, Yoshiyuki Toyama

柔魚油はスルメイカ (鰯烏賊又は柔魚) *Ommastrephes sloani pacificus* Steenstrup から干鰯を製造する際の副産物として, その内臓から採製されるが得られ油は主として肝臓に含まれている油即ち肝油である。この油は戦後北海道を中心に急激に増産され最近では往年の鰯油や鰯油に代りわが國海産動物油として重要な位置を占めるようになった。わが國にはスルメイカの他にヤリイカ, マイカ, ホタルイカなどを産しヤリイカの内臓も最近では若干採油原料に供せられているようである。鯖油はサバ *Scomber japonicus* Houttuyn の魚體全部又はその内臓, 頭部から採製され, この油も亦戦後主として北海道で著しく増産されている。

柔魚油及び鯖油の性状に関しては古く辻本満丸氏らの研究が發表されているが, それ以外には現在に至るまで

(1) ヘキサデカテトラエン酸をカリ鹽とし水溶液において過マンガン酸カリで酸化分解し, またブチルエステルとしてアセトン溶液において過マンガン酸カリで酸化分解し, それぞれ分解生成物をしらべた結果, ヘキサデカテトラエン酸は $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ の原子團を有するものと推定された。モロクチ酸 (4, 8, 12, 15- オクタデカテトラエン酸) の構造から類推してヘキサデカテトラエン酸は恐らく 4, 8, 11, 14- ヘキサデカテトラエン酸であると思われる。

(2) オクタデカトリエン酸のエチルエステルをアセトン溶液において過マンガン酸カリで, 酸化分解した結果, オクタデカトリエン酸は 6, 10, 14- オクタデカトリエン酸であることを確認した。

(昭和 28 年 2 月 2 日受理)

文 献

- 1) 土屋知太郎, 日化, **62**, 10 (1941)
- 2) 土屋知太郎, 日化, **65**, 650 (1942)
- 3) 外山 修之, 山本 勉, 本誌, **2**, 108 (1953)
- 4) 井上 吉之, 野田万次郎, 日農化, **24**, 291 (1951)

兩油の特數に關して發表された記録は極めて少いようである。辻本氏¹⁾は柔魚油の特數として d_4^{15} 0.9316, n_D^{20} 1.4806, 酸價 3.9, 鹼化價 189.6, 沃素價 177.0, 不鹼化物 1.14%, 脂肪酸多臭化物 57.45% (臭素含量 70.91%) を報告し, また別の 1 試料に就て不鹼化物はコレステリン 48% と共にセチル, オレイル, パチル, キミル, セラキルアルコールを含むことを報告した。また同氏及び木村包介氏²⁾の試験された柔魚油は d_4^{15} 0.9300, n_D^{20} 1.4833, 酸價 18.2, 鹼化價 176.9, 沃素價 (臭化ピリジン法) 179.5, 不鹼化物 4.20%, 鉛鹽エーテル法による固體酸 (沃素價 14.1) 22.6%, リチウム鹽アセトン法による高度不飽和酸 (沃素價 372.1) 41.3%, 飽和酸としてパルミチン酸を含み, 不鹼化物はコレステリンを含み, またビタミン A を含有する。近年北林邦次氏³⁾

**北海道大學水産學部 (函館市港町)
Faculty of Fisheries, Hokkaido
University

*名古屋大學工學部應用化學教室 (名古屋市中種區不老町)
Department of Applied Chemistry, Faculty of
Engineering, Nagoya University

の報告によると柔魚油（3試料）の特数は d_4^{15} 0.9365～0.9393, 酸價 10.0～15.8, 鹼化價 180.5～186.2, 沃素價 175.0～182.6, 不鹼化物 3.5～5.5% で、その 1 試料は鉛鹽アルコール法による固體酸（沃素價 8.8）25.4% である。なお辻本氏⁴⁾ はホタルイカの油に關しても報告した。また外國產烏賊油に關しては André 及び Canal⁵⁾ の研究がある。

鯖油に關しては辻本氏⁶⁾ の發表によると d_4^{15} 0.9301, n_D^{20} 1.4811, 酸價 1.7, 鹼化價 191.6, 沃素價 167.4, 脂肪酸多臭化物（溶劑氷醋酸）36.18%, その臭素含量 69.38% である。外國產鯖油⁷⁾ としてはスペイン產のものに就て鹼化價 182.5～204.9, 沃素價 115.3～136.7 という記録がある。

本報には著者が入手した 1951 年度產の柔魚油及び鯖

油に就てその一般性狀を試験した結果を記載する。

1. 柔 魚 油

今回試験した 26 試料油の一般性狀を示すと表-1 の通りである。各試料油はいずれも煮取法（自己消化法）によつて採取したものである。各試料油の色相は多少の相違はあるが赤橙色で常溫においては全體が液狀をなし冬季においても固體脂の析出はごく少量であつた。試料油數種は水分を夾雜しやや混濁していたから豫め乾燥濾紙で濾過した後に特數を測定した。ある種類の魚油に就ては、魚の漁獲季節と油の性狀との間に規則的な關係のあることが知られているが、表-1 によると今回試験した範圍では柔魚の漁獲季節と柔魚油の特數との間に規則的な關係が見出せない。脂肪酸エーテル不溶性臭化物の收量は甚

表 - 1 柔 魚 油

試料 番号	漁 獲 地	漁獲月日 (1951)	比 重 (d_4^{20})	屈 折 率 (n_D^{20})	酸 価	鹼 化 価	沃 素 価 (Wijs 法)	不鹼化物 (%)	脂肪酸エー テル不溶性 臭化物(%)
1	松 前 郡	12. 4	0.9289	1.4838	11. 3	182. 4	206. 5	4. 04	79. 27
2	大 畑	10. 下	0.9273	1.4838	7. 0	187. 2	203. 2	2. 45	75. 27
3	東 海 地方	11. 下	0.9277	1.4835	22. 8	187. 3	197. 9	3. 62	74. 68
4	茅 部 郡	8. 下	0.9267	1.4820	16. 8	184. 9	195. 9	4. 28	77. 81
5	大 畑	10. 上	0.9274	1.4832	10. 2	185. 0	193. 3	3. 01	76. 19
6	室 蘭	8. 30	0.9263	1.4817	12. 5	186. 8	193. 2	4. 43	75. 00
7	函 館	12. 1	0.9279	1.4832	7. 3	185. 1	193. 0	2. 59	73. 90
8	八 戸	10. 下	0.9263	1.4832	17. 8	185. 2	192. 9	3. 45	76. 07
9	函 館	9. 19	0.9257	1.4834	14. 2	186. 7	191. 8	4. 47	76. 32
10	函 館	8. 11	0.9263	1.4820	5. 3	187. 7	190. 8	3. 72	75. 60
11	福 島	8. 17	0.9259	1.4820	12. 2	183. 1	190. 2	4. 83	72. 34
12	福 島	8. 17	0.9267	1.4820	12. 4	183. 6	189. 4	4. 84	75. 51
13	青 苗	8. 10	0.9268	1.4830	12. 3	183. 0	188. 5	5. 31	74. 29
14	八 戸	10. 中	0.9270	1.4822	16. 3	179. 8	188. 5	3. 64	74. 36
15	函 館	12. 15	0.9272	1.4831	8. 3	181. 5	188. 1	6. 94	72. 52
16	三 石	—	0.9248	1.4820	17. 3	182. 8	186. 7	4. 87	74. 88
17	松 前 郡	10. 23	0.9267	1.4825	5. 2	179. 1	186. 4	4. 02	73. 79
18	函 館	10. 3	0.9249	1.4820	10. 3	186. 2	185. 1	3. 65	71. 94
19	函 館	9. 20	0.9244	1.4828	6. 4	187. 0	185. 0	2. 94	71. 99
20	浦 河	—	0.9254	1.4821	14. 9	183. 8	183. 8	4. 32	73. 32
21	浦 河	—	0.9253	1.4820	11. 5	185. 4	183. 8	3. 26	72. 99
22	函 館	8. 2	0.9240	1.4809	14. 4	186. 8	183. 2	4. 16	70. 33
23	浦 河	—	0.9247	1.4818	11. 2	185. 3	181. 5	3. 56	71. 39
24	浦 河	—	0.9249	1.4820	12. 5	186. 7	180. 1	3. 79	74. 37
25	浦 河	—	0.9254	1.4820	13. 9	186. 9	179. 9	4. 11	73. 32
26	函 館	7. 24	0.9230	1.4800	17. 0	184. 9	178. 8	4. 58	64. 71
最高			0.9289	1.4838	22. 8	187. 7	206. 5	6. 94	79. 27
最低			0.9230	1.4800	5. 2	179. 1	178. 8	2. 45	64. 71
平均			0.9261	1.4824	12. 4	184. 8	189. 1	4. 03	73. 93

(備考) 漁獲地は試料番号 2, 5, 8, 14 は青森県, 3 は東海地方, その他は北海道。漁獲月日の上, 中, 下はそれぞれ上旬, 中旬, 下旬。試料番号 1, 3, 7, 15 は著者の研究室において採油。

だ高く、試料番號 26 を除いてはいずれも 70% を超え柔魚油は高度不飽和酸の含量が甚だ多いことがわかる。

飽和酸の定量 鉛鹽アルコール法により海産動物油の混合脂肪酸からアルコール不溶性鉛鹽として得られる固體酸は多くの場合著六の沃素價を示し、一方ミリスチン酸、ラウリン酸のような飽和酸は完全にアルコール不溶性鉛鹽として沈澱しない。殊に固體酸の沃素價が僅少になるように操作するとこれらの飽和酸は液體酸中に多く残存する傾向がある。著者は今回試料油の混合脂肪酸をメチルエステルとし、これをアセトン溶液において過マンガン酸カリで酸化分解して不飽和酸メチルを完全に酸性物質としこれを未變化的飽和酸メチルと分離した。アセトン溶液における過マンガン酸カリによる酸化は油脂グリセライド中の三飽和グリセライドの定量法として Hilditch⁹⁾ により考案され、多くの油脂に就て實驗されているが、この方法を混合脂肪酸中の飽和酸の定量に用いることは殆ど行われていないようである。著者は次のように操作した。即ち試料油から不飽和物を除いた混合脂肪酸を製取し、これを常法により、メチルエステル(酸價 2 以下)とした。メチルエステル 2 g を精秤し、アセトン 40 cc に溶解し過マンガン酸カリ粉末 20 g を注意して少量宛加え、全部加えてから還流冷却器のもとに湯浴上に 1~1.5 時間加熱して酸化を完了させた。次にアセトンを溜去し水 120~150 cc を加え更に酸性亞硫酸ソーダの濃厚溶液を加えて過剰の過マンガン酸カリ及びマンガン酸化物を還元し、エーテル 700 cc を加えて液を抽出し、更に 1 回エーテル 400~500 cc で抽出を繰返した。エーテル溶液は合一して 3~4 回水洗した後、炭酸ソーダ溶液を加えて充分に振り酸性物質をソーダ鹽としてエーテル溶液から除き、最後にエーテル溶液を水洗、脱水してエーテルを溜去し殘留物(飽和酸メチル)を秤量した。表-1 の試料油の内、4 種に就て飽和酸を定量した結果は表-2 の通りで、これら 4 種の油の混合脂肪酸中の飽和酸は 25~27% と認められる。

表-2 飽 和 酸

試 料 番 號	6	16	25	26
飽和酸メチル(%)	26.53	25.79	25.54	27.41
同 上 の 沃 素 價	0.82	1.4	0.73	0.92

三飽和グリセライドの定量 上記 4 種の油に就て過マンガン酸カリ酸化により三飽和グリセライドを定量した。酸化操作は上記メチルエステルの場合と同様で、酸化生成物を一旦エーテルで抽出しエーテル溶液に炭酸ソーダ溶液を加えて充分に振り次に水洗、脱水してエーテルを溜去し、殘留物を更に今一回過マンガン酸カリで酸化し酸化生成物を前同様に處理して最後にエーテルを溜去し殘留物を得た。然しこの殘留物は恐らく二飽和グリセライドの酸化生成物と思われる酸性物質を著量含有し

著大の酸價を示した。これを石油エーテル溶液とし炭酸ソーダ溶液を加えて充分に振り、次に水洗、脱水し石油エーテルを溜去した所酸價は著しく低下したがなお若干の酸價を示し結局三飽和グリセライドを純粹に收得することはできなかったが、試料油の三飽和グリセライド含量は 1~2% 程度と認められる。(表-3)。

表-3 三飽和グリセライド

試 料 番 號	6	16	25	26
三飽和グリセライド(%)	2.1	2.5	2.6	2.5
同 上 の 酸 價	19.0	9.1	7.6	15.7

不飽和物中のステリン 表-1 の試料番號 19 及び 21 の不飽和物に就てジギトニン法によりステリンを定量した所前者 70.55%, 後者 63.41% であつた。また諸種の試料油の不飽和物を集めてアルコールから 3 回再結晶したものは融點 142~3°C, 5 回再結晶したものは融點 145°C であるから不飽和物中のステリンは主としてコレステリンと認められる。

ビタミン A 表-1 の試料番號 6, 25, 26 に就てそのヘキサン溶液の 328 m μ における吸光係數 $E_{1cm}^{1\%}$ を測定した結果それぞれ 0.418, 0.585, 0.511 であつた。

2. 鯖 油

今回試験した 16 試料油の一般性状を示すと表-4 の通りである。試料番號 8, 13, 15 は淡橙黄色、その他は赤橙黄色で殊に 4, 12 は暗色である。いずれも常温において多少の固體を交えているが、冬季には多量の固體を析出し 3, 4, 8 は流動しない。

表-4 の數種の試料油に就て柔魚油の場合と同様に就て混合脂肪酸メチル中の飽和酸メチル、油中の三飽和グリセライド、328 m μ における吸光係數を測定した結果は表-5 の通りで、混合脂肪酸中の飽和酸は 22~25% 程度、油中の三飽和グリセライドは 1~3% 程度と認められる。

表-5 鯖油の飽和酸、その他

試 料 番 號	3	4	12	15	16
飽和酸メチル(%)	24.85	24.11	22.39	22.82	22.17
同 上 の 沃 素 價	0.41	0.60	2.0	0.32	1.0
三飽和グリセライド(%)	2.84	1.87	—	—	3.26
同 上 の 酸 價	7.4	14.8	—	—	8.3
$E_{1cm}^{1\%}$ (328 m μ)	0.144	—	—	0.288	0.328

3. 總 括

1. 柔魚油 26 試料の特數範圍(括弧内は平均値)を示すと d_4^{20} 0.9230~0.9289(0.9261), n_D^{20} 1.4800~1.4838(1.4824), 酸價 5.2~22.8(12.4), 鹼化價 179.1~187.7(184.8), 沃素價(Wijs 法) 178.8~206.5(189.1), 不

表 - 4 鯖 油

試料 番号	漁獲地	漁獲月日 (1951)	比 重 (d_4^{20})	屈 折 率 (n_D^{20})	酸 価	鹼 化 価	沃 素 価 (Wijs法)	不鹼化物 (%)	脂肪酸エー テル不溶性 臭化物(%)	備 考
1	釧 路	9. 上	0.9246	1.4794	3.5	188.9	166.1	1.45	58.11	体
2	広 尾	8.21	0.9217	1.4780	3.2	190.4	157.9	0.41	44.30	内蔵, 頭
3	広 尾	8.29	0.9216	1.4780	6.6	191.8	157.9	1.24	52.74	内蔵
4	釧 路	8.5	0.9215	1.4782	26.8	187.0	156.2	3.02	50.46	体
5	釧 路	—	0.9220	1.4766	7.7	187.6	155.2	1.53	45.40	体
6	釧 路	9. 上	0.9208	1.4782	0.38	193.4	153.0	1.11	43.12	内蔵
7	釧 路	—	0.9199	1.4770	26.7	196.6	153.0	0.64	48.92	—
8	広 尾	8.26	0.9212	1.4780	4.0	192.3	152.2	1.06	49.67	—
9	釧 路	—	0.9210	1.4780	7.7	196.0	152.2	1.43	49.66	—
10	釧 路	9. 上	0.9217	1.4781	0.31	189.1	152.0	1.31	46.91	内蔵
11	釧 路	8. 中	0.9219	1.4772	24.8	191.5	151.1	1.32	40.49	内蔵, 頭
12	小 樽	6. 上	0.9226	1.4783	9.3	193.7	148.9	1.30	48.67	—
13	広 尾	8.26	0.9206	1.4780	0.64	193.7	148.6	0.47	49.14	—
14	広 尾	8.27	0.9215	1.4780	7.7	190.9	148.4	0.88	49.56	—
15	小 樽	6. 上	0.9210	1.4780	1.0	191.7	143.9	1.17	49.71	—
16	小 樽	7. 上	0.9178	1.4764	10.3	194.4	139.7	1.38	39.84	—
最高			0.9246	1.4794	26.8	196.6	166.1	3.02	58.11	
最低			0.9178	1.4764	0.31	187.0	139.7	0.41	39.84	
平均			0.9213	1.4778	8.79	191.8	152.3	1.23	47.92	

(備考) 漁獲地はすべて北海道, 備考欄は採油に用いた魚の部分を示したものである。

鹼化物 2.45~6.94% (4.03%), 脂肪酸エーテル不溶性臭化物 64.71~79.27% (73.93%) である。また数種の試料に就て試験した結果, 混合脂肪酸中の飽和酸 25~27%, 油中の三飽和グリセライド 1~2% 程度, $E_{1cm}^{1\%}$ 328 $m\mu$ 0.418~0.585 である。

2. 鯖油 16 試料の特数範囲 (括弧内は平均値) を示すと d_4^{20} 0.9178~0.9246 (0.9213), n_D^{20} 1.4764~1.4794 (1.4778), 酸価 0.31~26.8 (8.79), 鹼化價 187.0~196.6 (191.8), 沃素價 139.7~166.1 (152.3), 不鹼化物 0.41~3.02% (1.23%), 脂肪酸エーテル不溶性臭化物 39.84~58.11% (47.92%) である。また数種の試料に就て試験した結果, 混合脂肪酸中の飽和酸 22~25%, 油中の三飽和グリセライド 1~3% 程度, $E_{1cm}^{1\%}$ 328 $m\mu$ 0.144~

0.328 である。

(昭和 28 年 3 月 9 日受理)

文 献

- 1) 辻本満丸, 東工試報, **9**, 24 (1915); **25**, 第 4 號 61 (1930)
- 2) 辻本満丸, 木村包介, 東工試報, **22**, 第 12 號, 73 (1927)
- 3) 北林邦次, 中村邦典, 首藤勝夫, 北海道水産試月報, **7**, 第 9 號 (1950)
- 4) 辻本満丸, 東工試報, **21**, 第 6 號, 98 (1926)
- 5) E. André, H. Canal, *Compt. rend.*, **183**, 152 (1926)
- 6) 辻本満丸, 東工試報, **6**, 24 (1911)
- 7) Grün-Halden, *Analyse der Fette und Wachse*, II, 370
- 8) T.P. Hilditch, C.H. Lea, *J. Chem. Soc.*, **1927**, 3106

含油量の少い柔魚肝臓並に柔魚油煮取粕 からのエーテル抽出油に就て

外 山 修 之*・高 井 英 子*・山 田 實**

The Ether Extraction Oils from the Cuttle-Fish Liver of Low Oil
Content and the Residue of Cuttle-Fish Oil Rendering.

Yoshiyuki Toyama, Hideko Takai, Minoru Yamada