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

著者はさきに柔魚油（煮取油）の性状に就て報告したが、今回和歌山縣南方海上で漁獲された含油量の少い柔魚肝臓を入手して實驗室においてエーテル抽出により採油し、油の性状を試験した結果、これらのエーテル抽出油はさきに報告した煮取油にくらべてその性状が著しく異なり、不鹼化物含量が甚だ多く鹼化價が低いことがわかった。今回入手した柔魚肝臓は含油量が少く、北海道では 8 月以前に漁獲され一般に採油に用いられない柔魚の肝臓に匹敵するものである。このように含油量の少い肝臓の油は煮取法によつて採油に用いられる含油量の多い肝臓の油にくらべて一般にその性状が異なり、不鹼化物含量が多いということも考えられるが、採油方法の相違によつて油の性状が異なるということも考えられる。即ち煮取法では肝臓中の不鹼化物成分が充分に採取されないで煮取粕中に残留するが、エーテル抽出法によれば不鹼化物成分も一様に抽出され、従つて抽出油の不鹼化物含量は煮取油の不鹼化物含量よりも一般に多いのではないかと考えられる。よつて著者は北海道で採製された煮取柔魚油と共にその煮取粕（煮取廢液）を入手して煮取粕からエーテル抽出によつて油を採取し、煮取油と粕からの抽出油との性状を比較した。その結果、粕からの抽出油は例外なく煮取油よりも不鹼化物含量が多いことを認めた。要するに今回試験した含油量の少い柔魚肝臓のエーテル抽出油の性状がさきに報告した煮取柔魚油の性状と異なることは採油に供した柔魚の漁獲地や漁獲季節の相違ばかりではなく、ある程度採油方法の相違にもよるものと認められる。今回試験したエーテル抽出油の中でも不鹼化物含量 48.30% のものは例外的試料であつて、かように不鹼化物含量が異常に多いことに對しては何等か他に未知原因が存在するものと思われる。

煮取粕からのエーテル抽出油は煮取油よりも多量の不鹼化物を含有するから、不鹼化物の主要成分であるコレステリンの採製原料としては煮取油よりも寧ろ煮取粕からの抽出油の方が好適と認められる。

1. 含油量の少い柔魚肝臓のエーテル抽出油

供試柔魚は名古屋市内の魚商から購入した。魚商はヤリイカ（槍烏賊）と稱していたが、事實はヤリイカで無くスルメイカ（正確にはスルメイカ科に屬するイカ）である。供試柔魚の漁獲地は和歌山縣南方海上で漁獲日は購入した日の数日前と認められる。供試柔魚は購入した當日に肝臓を分離し、これを細斷して徐々に加熱し 30 分～1 時間を要して 95°C になつたとき加熱を止め、冷却して得た泥狀物に約 2 倍量のエーテルを加えてよく振り

静置して分離したエーテル液を抜き取り、粕は更に多量回エーテルで抽出した。抽出は完全には行わなかつたが最終回の抽出によつて得たエーテル液は微黃色で肝臓中の油は大部分抽出されたものと認められた。エーテル液は全部合一して脱水芒硝で脱水した後エーテルを溜去し抽出油を收得した。このものはホスファドを含有するから、これに 10 倍量のアセトンを加えてアセトン不溶のホスファドを除き、アセトン可溶の油を收得した。かくして得た油は著大の酸價を示したから、遊離酸を除くため油をエーテル溶液とし苛性カリ液を加えて遊離酸をカリ石鹼としてエーテル溶液から分離し、エーテル溶液から低酸價の油を收得した。以上の實驗結果を示すと表-1 の通りである。表-1 の試料番號 3 及び 4 は同時に購入した柔魚で、形體の大小によつて 2 群に分け大形のものを試料番號 3 とし小形のものを試料番號 4 とした。

表-1 の油（苛性カリ處理後のアセトン可溶油）は試料番號 2 以外は常溫において結晶狀固體を交え全體として流動しない。殊に試料番號 4 は硬い固體である。試料番號 2 は流動するが底部に結晶狀固體を析出した。これらの油の性状（表-2）はさきに報告した煮取油の性状と異なり不鹼化物含量が多く、特に試料番號 4 は不鹼化物含量が異常に多い。また脂肪酸エーテル不溶性臭化物の收量も甚だ多く、試料番號 2 及び 6 においては 80% 以上であることが注目される。

試料番號 2, 4, 5 の不鹼化物に就てジギトニン法によ

表 - 2

試料番號	比 重 (d ₄ ²⁰)	鹼化價	沃素價 (Wijs 法)	不鹼化物 (%)	脂肪酸エーテル不溶性臭化物 (%)
1	0.8969	155.4	155.5	18.59	75.57
2	0.8842	172.8	206.4	9.64	85.67
3	0.8826	156.5	196.5	16.04	78.04
4	0.8969	130.3	185.2	48.30	72.74
5	0.8852	158.8	173.3	15.34	—
6	0.8847	164.1	194.3	14.70	81.73

りステリンを定量した結果は、それぞれ 66.32%, 82.71%, 72.29% である。また試料番號 4 の油に就て遊離ステリンを定量した結果は 24.31% であるから、不鹼化物の主成分はステリンであり且つステリンの一部は遊離ステリンとして油中に含まれていることがわかる。各試料番號の不鹼化物を集め、これをエタノールから 3 回再結晶したものは融點 145°C でコレステリンと認められた。

2. 柔魚油煮取粕からのエーテル抽出油

*名古屋大學工學部應用化學教室（名古屋市千種區不老町）
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University

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

柔魚肝臓の煮取油と、その煮取粕からのエーテル抽出油とを比較するため下記5組の試料を製取した。本実験に使われた柔魚は1952年10月～11月に北海道函館附近恵山沖で漁獲されたものである。

A. 柔魚肝臓(内臓)を自己消化したもの約1.2kgを入手し、これに水約3lを加えて90°C附近に加熱し、次に静置して分離した油層と下層廢液とを分けた。油層は乾燥濾紙で濾過して透明な煮取油とし、下層廢液は濃縮して約500ccとし、その一部をとつてエーテルで抽

出しエーテル抽出液から抽出油を収得し、これを更にアセトンで処理してアセトン不溶のホスファチドを除きアセトン可溶油を収得した。

B. 鯀釜で採製した煮取柔魚油と、その際釜の底部に沈殿した殘滓を入手し、殘滓を蒸發乾固して黒褐色の粒狀物としエーテルで抽出した。粒狀物から250gエーテル抽出油56gを収得し、これを更にアセトンで処理してアセトン可溶油50gを収得した。

C. 前記Bと同様にして得た煮取油と煮取殘滓を入手

表-1

試料 番號	購入月日 (1952年)	個 数	全 重 量 (g)	肝 臓		エーテル抽出油		アセトン可溶油		
				重量(g)	全重量に 對する%	収量(g)	肝臓に對 する%	収量(g)	酸 價	苛性カリ處 理後の酸價
1	1.9	31	5625	612	10.9	46	7.5	—	21.9	0.96
2	1.10	27	5625	495	8.8	83	16.8	77	15.4	0.68
3	2.14	27	5625	423	7.5	60	14.2	57	23.1	0.91
4	2.14	45	8152	535	6.6	52	9.7	40	29.8	1.13
5	2.29	40	8426	1207	14.3	120	9.9	115	28.6	0.57
6	3.12	27	5692	810	14.2	109	13.5	—	23.9	0.85

表-3

		比 重 (d_4^{20})	屈折率 (n_D^{20})	酸 價	鹼化價	沃素價	不鹼化物 (%)	脂肪酸エ ーテル不 溶性臭化 物(%)
煮 取 油	A	0.9209	1.4812	29.0	179.2	185.5	4.48	73.20
	B	0.9244	1.4830	8.8	179.2	187.4	3.47	70.05
	C	0.9245	1.4829	11.1	179.6	182.1	3.57	69.13
	D	0.9245	1.4829	8.5	180.1	181.3	3.30	71.58
	E	0.9240	1.4829	9.0	180.3	182.6	3.46	74.85
煮 取 油 粕 か ら の	A	0.9276	1.4811	47.9	171.4	182.9	10.59	77.06
	B	0.9296	1.4850	22.9	171.3	176.8	9.28	73.29
	C	0.9362	1.4839	33.4	181.0	170.3	9.15	66.61
	D	0.9338	1.4830	47.2	185.5	167.2	8.84	66.40
	E	0.9224	1.4820	111.9	176.7	182.3	10.02	66.88

し、煮取殘滓を蒸發濃縮して泥狀物としエーテル抽出によつて泥狀物219gから抽出油41gを得、これをアセトンで処理してアセトン可溶油36gを得た。

D. 前記Bと同様にして得た煮取油と煮取殘滓を入手し、煮取殘滓からの泥狀物200gをエーテルで抽出して抽出油34gを得、これをアセトンで処理してアセトン可溶油30gを得た。

E. 鯀釜で煮取油を採取し、煮取廢液は遠心分離機にかけて水分を分け泥狀物を収得した。この泥狀物345gからエーテル抽出により抽出油30gを得、これをアセトンで処理してアセトン可溶油28gを得た。

以上5組の試料に就て煮取油と煮取粕からのエーテル抽出油(アセトン可溶油)との性状を比較した結果は表-

3の通りである。

表-3によると煮取粕からの抽出油は、煮取油にくらべて例外なく不鹼化物含量が多い。煮取粕からの抽出油の不鹼化物を10～15倍量のエタノールから1回再結晶したものは融點145°Cを示しコレステリンと認められた。表-2の含油量の少ない肝臓の抽出油中には脂肪酸エーテル不溶性臭化物の収量が甚だ多いものがあったが、表-3によると煮取粕からの抽出油は脂肪酸エーテル不溶性臭化物の収量が寧ろ少ないものがある。これは今回の実験において煮取粕の處理操作中に高度不飽和酸成分が多少酸化を受けたためでないかとも思われる。

3. 總 括

1. 含油量の少ない柔魚肝臓のエーテル抽出油(アセトン可溶油)は不鹼化物含量が甚だ多く、殊にその一試料は不鹼化物含量が48%で異常に多い。また脂肪酸エーテル不溶性臭化物の収量も概して多く、80%を越えるものがある。

2. 同じ柔魚肝臓(内臓)の煮取油と煮取粕からのエーテル抽出油(アセトン可溶油)とを比較すると後者は不鹼化物含量が多い。(昭和28年4月13日受理)

文 献

- 1) 山田實, 高井英子, 水田政輝, 外山修之, 本誌, 2, 149 (1953)