ロン酸 (mp 134~5°C, 中和価 1077.8) および純コハク酸混合物のエタノーエ溶液をペーパークロマトグラフィー⁸⁾ で比較した結果は 表-5 のとおりで、マロン酸とコハク酸の混合物であることがわかった。

総 括

イカ油から分離したオクタデカテトラエン酸のメチルエステルをクロロホルム溶液においてオゾン化後、カルボン酸まで分解し、酸化生成物を検索した結果、コハク酸モノメチルエステル、マロン酸、コハク酸およびプロピオン酸の存在することを認めた。これらの物質はモロクチ酸メチル酸化生成物と同一なので、オクタデカテトラエン酸のカルボキシル基の側は $=CH(CH_2)_2COOH$, メチル基の側は $CH_3CH_2CH=$ であって、その間に $=CH(CH_2)_2CH=$ (2個), $=CHCH_2CH=$ (1個) が存在すると思われる。イカ油中のオクタデカテトラエン酸は 4,8,12,15-オクタデカテトラエン酸すなわちモロクチ酸と思われる。

文 献

- 1) 外山, 土屋, 東工試, **24**, No.1,1(1927); **27**, No.2, 19 (1932)
- 2) 松田, 工化, **45**, 11 (1942)
- 3) 鈴木, *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, **5**, 265 (1929)
- 4) 高尾, 富山, 農化, **27**, 737, 741 (1953); 辻野, 中村, 農化, **28**, 56 (1954); 山田, 北大水産研彙, **3**, 86 (1954)
- 5) 足立, 本誌, **8**, 103 (1959)
- 6) 外山, 山本, 本誌, **2**, 195, 250 (1953); その他
- 7) 松田, 工化, **45**, 412 (1942)
- 8) 本誌, **4**, 53 (1955); 吉田, 中塚, 大島, 科工, **30**, 77 (1956)
- 9) 井上, 野田, 本誌, **1**, 136 (1952)

イカ油の研究 (第6報)

エイコサテトラエン酸の分離および構造

足 立 明 巳*

Cuttle-Fish Oil. VI.

Isolation and Structure of Eicosatetraenoic Acid

Akemi ADACHI

緒 言

エイコサテトラエン酸は魚油, プタの臓器の脂質, ウシの副腎の脂質などに存在する。魚油中のエイコサテトラエン酸に関してはイワシ油¹⁾ から分離したものは 4, 8, 12, 16-エイコサテトラエン酸であると発表され, またカツオ油²⁾ 中のものも同じ構造を持つと発表されている。イカ油中におけるエイコサテトラエン酸の存在は鈴木³⁾ および最近数氏⁴⁾ によって報告されているが, 単離および構造決定はなされていない。

著者は遊離脂肪酸を除いたイカ油に臭素を添加し, 生ずる臭化物をエーテル, アセトンで処理するとき, エイコサテトラエン酸臭化物を含むグリセリドはエーテル不溶, アセトン可溶部に存在することを知り, これを分け濃塩酸と煮沸して酸分解し, エーテル, ベンゼンで処理して可溶性脂肪酸臭化物を除き, 融点 200°C 以上, 臭素

含量 67.71% であるエイコサテトラエン酸八臭化物を得た。つぎに亜鉛末, 硫酸, メタノールを用いて脱臭素し, 生成したメチルエステルを反復分留し純粋と認められるエイコサテトラエン酸メチルを分離し得た。本酸の構造を決定しようとして, メチルエステルをクロロホルム溶液においてオゾン化酸素で酸化, カルボン酸まで分解し酸化生成物を検索した。酸化生成物として, コハク酸モノメチル, 酪酸およびコハク酸を認めたので, エイコサテトラエン酸のカルボキシル基の側は $=CH(CH_2)_2COOH$, メチル基の側は $CH_3(CH_2)_2CH=$ で, その間に $=CH(CH_2)_2CH=$ が 3 個存在し, 本酸は 4, 8, 12, 16-エイコサテトラエン酸と認められる。

実 験 の 部

本研究第1報⁵⁾ と同じ試料イカ油を 10 倍容量のエー

近畿大学理工学部 (大阪府布施市小若江)

Faculty of Science and Engineering, Kinki University

テルに溶解し遊離酸をアルコールカリ液で中和、40%アルコール液で洗って遊離酸を除き、乾燥、寒剤で -5°C 以下に冷却してやや過剰の臭素を添加し、生じたエーテル不溶性臭化物をロ別、エーテルで十分洗浄した後、約20倍容量のアセトンを加え約 15 min 煮沸して一夜室温に放置、不溶性臭化物をロ別、少量のアセトンで洗浄、ロ液および洗液を合して溶剤を留去しエーテル不溶アセトン可溶性臭化物を分取した。試料イカ油 260 g を上記のように臭素添加し分別して得たエーテル不溶アセトン可溶性臭化物は 641 g で、臭素含量 22% の黄白色粉末臭化物であった。臭化物はさらにエーテルおよびアセトンで精製した。このようにして得た臭素含量 63.36%、融点 118°C の臭化物 115 g を粉末とし、これに 10 倍重量の濃塩酸を加え還流冷却器を付して 10 hr かきまぜながらゆるやかに煮沸して酸分解を行ない、ろ過、水洗、乾燥して脂肪酸臭化物を得た。これにエーテルを加えかきまぜた後、一夜室温に放置し上澄み液を分けてエーテル可溶性臭化物を除いた。この不溶性臭化物はソックスレー抽出器で、ベンゼンを用いて抽出する。熱ベンゼン可溶性臭化物を除いた微カッ色の脂肪酸臭化物は、融点 200°C 以上、臭素含量 67.71% で、その収量は 32.5 g (エイコサテトラエン酸八臭化物臭素含量計算値 67.74%)。

この脂肪酸臭化物 30.0 g、亜鉛末 16.8 g をメタノール 60 cc とともに二酸化炭素を通しながら 35°C の湯浴上でふりまぜた。発熱がやめば温度を上げ、内容物を煮沸し、濃硫酸 7.1 cc、メタノール 60 cc の混合液を滴下し、さらに 1 hr 煮沸した後冷却し、石油エーテル (bp 60°C まで) で抽出、水洗、乾燥後、溶剤を留去して脱臭素生成物を得た。ケン化し不ケン化物を除き脂肪酸を分取し、再びメチルエステルとして 7.0 g を得た。これを二酸化炭素気流中で真空分留を行ない留出温度 $190\sim 195^{\circ}\text{C}/3\text{ mmHg}$ の留分 5.1 g を再び分留した。その結果を表-1 に示す。

表-1

留分	留出温度 ($^{\circ}\text{C}/3\text{ mmHg}$)	留 出 物		
		収 量 (g)	ケン化価	ヨウ素価 (ウィイス)
1	~ 193	1.0	177.4	317.6
2	$193\sim 195$	3.2	176.2	318.2
残 留 物 (差)		0.9	—	—

留分 (2) の性状とエイコサテトラエン酸メチルの計算値を比較すると表-2 のようによく一致する。

このエイコサテトラエン酸メチルおよびこれを 6.5% 水酸化カリウム-グリコール、 180°C 、25 min の条件でアルカリ異性化した生成物の紫外線吸収スペクトルをエタノールを溶媒として測定した⁹⁾。おもな波長における吸光係数および吸収曲線は表-3、図-1 および 図-2 のと

表-2

	著者の分離したもの	計 算 値
ケン化価	176.2	176.2
ヨウ素価	318.2	318.8
屈折率 (n_D^{20})	1.4868	—
比重 (d_4^{25})	0.9157	—
分子屈折 (MR_D)	100.00	98.96

表-3

波 長 (mμ)		232	262	268	274	308	315	322
吸光係数 ($E_{\text{cm}}^{1\text{g}}$)	メチルエ ステ ル	6.27	2.88	2.68	2.45	0.43	0.19	0.09
	アルカリ異 性化生成物	30.01	11.97	15.34	13.36	6.12	7.89	6.20

注) 異性化では窒素を通じてない。

図-1

図-2

おりである。

図-1 は 232 $m\mu$ に吸収極大を示すので、共役ジエン酸メチルを含有している。また 図-2 は 346 $m\mu$ 付近に吸収極大を示さないからペンタエン酸メチルを夾雑していない。共役ジエン酸メチルの含量を算出すると 5.21% になる。共役成分含量は前報記載⁹⁾ の方法で算出したが、この算出法が本実験の場合に正しく適用できるかは疑問で、大体の共役成分含量を推知しうるにすぎない。

エイコサテトラエン酸メチル 1.1 g をクロロホルム

15 cc に溶解し、食塩および氷で冷却しながらオゾン化酸素を通して飽和させた後、クロロホルムを減圧で留去しオゾナイド 1.3 g を得た⁷⁾。オゾナイドに水 20 cc、無水クロム酸 1 g を加え加熱分解した後、水で湿した口紙を通して油状物質をロ別した。口紙上の物質は水約 1 cc で洗い、口紙をエーテル抽出して油状物質 (a) 0.2 g を得た。ロ油および洗液を合して水蒸気蒸留を行ない、炭酸ナトリウム水溶液で揮発性分解物を捕集した。残留物を炭酸ナトリウムで中和、濃縮した後、希塩酸を加え酸性とし、エーテルで 3 回抽出、飽和食塩水で洗い乾燥、エーテルを留去し、固体酸性物質 (b) 0.8 g を得た。水蒸気蒸留留出物を捕集した炭酸ナトリウム水溶液は濃縮、希塩酸を加えて酸性とし、エーテルで 3 回抽出、抽出液は飽和食塩水で洗い乾燥、エーテルを留去して液状酸性物質 (c) 0.1 g を得た。

i) 油状物質 (a)

エーテル溶液として炭酸ナトリウム水溶液を加えてふり、水層を分離して希塩酸で酸性としエーテルで 3 回抽出、エーテル溶液は飽和食塩水で洗い、乾燥、エーテルを留去し二塩基酸の半エステルと思われる固体物質 0.1 g を得た。この半エステルおよびこれをケン化して得た遊離酸を純コハク酸と同一口紙上に平行してペーパークロマトグラフィー⁸⁾を行ない、 R_f 値を比較すると表-4 のとおりで、ケン化前と後の酸の R_f 値が変わり、遊離酸はコハク酸と認められた。

表-4

脂 肪 酸	R_f (上昇法, 温度 30°C)	呈色
試料二塩基酸モノメチル	最上部まで展開	黄色
試料二塩基酸	0.62	黄色
純コハク酸	0.62	黄色

注) 使用口紙: 東洋濾紙 No.2; 展開溶媒: クロロホルム-酢酸-水; 呈色試薬: ブロム・クレゾール・グリーン-エタノール溶液

また遊離酸を飽和エタノール溶液とし、これに石油エーテルを注加して結晶を析出させ固体酸をロ取、精製すると融点 179~81°C (少量のため十分に再結晶できなかったもので、やや不純と思われる)、純品の酸 (mp 182.5~3°C, 中和価 950.1) と混融したが融点降下を認めなかったもので、遊離酸はコハク酸と認められ、油状物質 (a) 中の二塩基酸モノメチルはコハク酸モノメチルであることがわかった。

ii) 水蒸気不揮発性物質 (固体酸性物質 b)

この部分は結晶性物質でありエタノール溶液と純コハク酸のエタノール溶液をペーパークロマトグラフィー⁸⁾により比較すると表-5 のように一致したのでコハク酸であることがわかった。

つぎにこの酸を前記と同じようにエタノール-石油エーテルで再結晶すると融点 180~2°C で、純品の酸と混

表-5

脂 肪 酸	R_f (上昇法, 温度 30°C)	呈色
試料二塩基酸	0.63	黄色
純コハク酸	0.63	黄色

注) 使用口紙: 東洋濾紙 No.2; 展開溶媒: クロロホルム-酢酸-水; 呈色試薬: ブロム・クレゾール・グリーン-エタノール溶液

融したが融点降下を認めなかったものでコハク酸と認められた。もとの脂肪酸分子中に $=CH(CH_2)_2CH=$ が 2 個存在するならばその理論収量は 0.74 g であるが、これより多いから $=CH(CH_2)_2CH=$ は 3 個あるように思われる。

iii) 水蒸気揮発性物質 (液状酸性物質 c)

この部分のヒドロオキシム酸のエタノール溶液と酪酸 (bp 163~4°C, 中和価 636.1) からのヒドロオキシム酸のエタノール溶液とを同一口紙上に平行してペーパークロマトグラフィー⁹⁾を行ない、 R_f 値を比較すると表-6 のようによく一致するので、水蒸気揮発性の液状酸性物質は酪酸と認められた。

表-6

ヒドロオキシム酸	上 昇 法 (温度 30°C)		下 降 法 (温度 30°C)	
	R_f	呈 色	R_f	呈 色
試料オキシム酸	0.80	紫 色	0.81	紫 色
酪酸からのオキシム酸	0.81	紫 色	0.81	紫 色

注) 使用口紙: 東洋濾紙 No.2; 展開溶媒: ブタノール; 呈色試薬: 10%塩化第二鉄-エタノール溶液

総 括

イカ油から分離したエイコサテトラエン酸のメチルエステルをクロロホルム溶液でオゾン化後、カルボン酸まで分解して酸化生成物を検索した。その結果、酸化分解生成物にはコハク酸モノメチル、コハク酸、酪酸が存在することを認めたので、エイコサテトラエン酸のカルボキシル基の側は $=CH(CH_2)_2COOH$ 、メチル基の側は $CH_3(CH_2)_2CH=$ で、その間に $=CH(CH_2)_2CH=$ が 3 個存在すると思われる。したがってイカ油中のエイコサテトラエン酸は 4,8,12,16-エイコサテトラエン酸であると認められた。

本研究を行なうに当たり、終始御懇篤な御指導を賜った近畿大学平尾子之吉教授に対して厚くお礼申し上げる、また御校閲を賜わった東京工業試験所土屋知太郎博士に深謝の意を表する。日化会第 6 年会講演, 1953 年。日化会東海支部油脂討論会講演, 1955 年, 1956 年。(昭和 34 年 8 月 28 日受理)

文 献

- 1) 外山, 土屋, 東工試, **30**, No.6, 1, 11 (1935); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **10**, 232, 296 (1935)
- 2) 松田, 工化, **45**, 15, 17 (1942)
- 3) 鈴木, *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, **5**, 265 (1929)

- 4) 高尾, 富山, 農化, **27**, 737, 741 (1953); 山田, 北大水産研彙, **3**, 86 (1954); 辻野, 中村, 農化, **28**, 56 (1954)
 5) 足立, 本誌, **8**, 103 (1959)
 6) 外山, 山本, 本誌, **2**, 195, 250 (1953); その他

- 7) 松田, 工化, **45**, 412 (1942)
 8) 本誌, **4**, 53 (1955); 吉田, 中塚, 大島, 科工, **30**, 77 (1956)
 9) 井上, 野田, 本誌, **1**, 136 (1952)

キンメダイ油について

露木英男*・成瀬宇平*・松本太郎**

Studies on the Alfonsin Oil

Hideo TSUYUKI, Uhei NARUSE and Tarō MATSUMOTO

I. 緒 言

キンメダイ (*Beryx splendens* Lowe) は相模湾, 大島沖などで冬期漁獲される深海魚で体長 40 cm に達する。この魚は白身の食用魚で東京, 神奈川などではキンメまたはキンメダイといっている。体色は美紅色であるが腹部は銀白色を呈し, 眼は大きく虹彩は金色である。

キンメダイ油に関する 従来の文献をみると, 辻本¹⁾および鷺見²⁾による肝油の収量, 一般性状およびビタミン A, D 濃度に関する研究があるのみで, 脂肪酸組成や複合脂質に関する研究は見当たらない。そこで著者らはキンメダイよりアセトン可溶性脂肪および複合脂質を抽出し, 前者の脂肪酸組成ならびに後者の簡単な性状を調べたのでここに報告する。

II. 実験およびその結果

1. 試料油

本実験において用いた原料魚は表-1 に示すとおりで, 昭和 34 年 3 月 25 日未明, 神奈川県小田原市の約 2 マイル沖合で釣漁業により漁獲した 10 尾のキンメダイ (*Beryx splendens* Lowe) ♀ である。

表-1 試料魚

体 重 (g)	体 長 (cm)	全 長 (cm)	体 高 (cm)	体 幅 (cm)	肥 満 度 (g/cm ³)
385~511	24.9 ~28.3	32.4 ~34.6	9.1 ~10.6	3.5 ~5.0	0.0220 ~0.0281
平均 448	" 26.5	" 33.3	" 10.0	" 4.7	" 0.0241

2. 脂質の抽出および分別

原料魚は漁獲後直ちに冷蔵して 6 hr 後に実験室で処理した。すなわち, 生鮮試料を摩砕して含有脂質の溶剤抽出を行なったが, 試料の処理法の概略は 図-1 に示す

* 日本大学農獣医学部水産学科 (東京都世田谷区下馬 3 の 49)
 Department of Fisheries, Faculty of Agriculture and Veterinary, Nihon University

** 日本大学工学部工業化学科 (東京都千代田区神田駿河台 1 の 8)
 Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Nihon University

図-1 試料より各種脂質の分別抽出

とおりである。なお, 脂質抽出液などの溶剤留去, 濃縮のような操作はすべて減圧下, 窒素ガス気流中で行なった。