- (3) 上野 : 油脂化学及油脂各論, p.306. 161, 165, (1928); 6, 230 (1930).
 (4) 鈴木, 横山, 増田 : *Proc. Imp. Acad.* 4,

Summary

Saturated glyceride was obtained by fractional crystallization from ethyl ether and acetone solution of solid fat prepared by wintering from cuttle fish oil.

It was confirmed by its saponification value, glycerine content and elementary analysis of saturated glyceride as shown in the Table. 2, and saturated glyceride fatty acid consisting of myristic acid, palmitic and stearic acid, that the saturated glyceride was new glyceride-myristo-palmito-stearin.

柔魚内臓油の成分とその利用に関する研究 (第 5 報)

柔魚内臓油の低級脂肪酸に就て

高尾正保, 富山新一 (ライオン油脂株式会社研究部)

昭和 29 年 1 月 18 日 受理

Studies on the Constituents and Utilization of Cuttle Fish Oil. Part 5.

Studies on the Lower Fatty Acids.

By M. TAKAO and S. TOMIYAMA (Research Department of the Lion Fat and Oil Co., Ltd.)

I. 緒 言

海産動物油中に存在する低級脂肪酸に就ては、辻本氏⁽¹⁾ HILDITCH 氏等⁽²⁾ は抹香鯨油にカプリル酸、カプリン酸の存在を、登氏は鰵油⁽³⁾, 小鯨油⁽⁴⁾にカプリル酸及びカプリン酸が少量存在する事を報告している。

柔魚内臓油中に低級脂肪酸が存在する事は脂肪酸成分の研究の際に著者等⁽⁵⁾に依り認められたが、微量であるためその成分を分離する事が出来なかつた。この低級脂肪酸成分を明にするため大量の試料を用いて研究を行い、その結果カプリル酸、カプリン酸の存在を単離確認すると共に、新低級脂肪酸 *n*-オクテン酸の存在する事を発見した。以下実験成績に就て述べる。

II. 実 験 の 部

(1) 実験試料 酸価 16.0, 鹼化価 180.2, 沃素価 190.5, 不鹼化物 3.4% なる函館産柔魚内臓油を工業的規模に於てアルカリ精製して脱酸精製油を得た。この精製油に等量の 95% 酒精を加え、油に対し 2% の苛性ソーダを触媒として、常温に於てエタノーリシス反応を行いエチルエステルを製した。このエチルエステルの酸価は 12.8 なので、脱酸精製して Table 1 の如き精製エチルエステルを得た。

Table 1. Properties of Cuttle Fish Oil Ethyl Ester.

Acid Value	1.5
Saponification Value	177.4
Iodine Value	185.9

Table 2. Properties of Lower Fraction of Cuttle Fish Oil Ethyl Ester.

Acid Value	2.2
Saponification Value	194.0
Iodine Value	80.7

この精製エチルエステル 1100 kg を工業的に真空過熱水蒸気蒸溜を行い、蒸溜の始めた真空度 27 mm-Hg で 130° 迄の低沸点溜分 14.9 kg を得た。この溜分の性状は Table 2 に示す通りで、これを実験試料とした。

(2) 低級脂肪酸の分離 上記の実験試料 10.7 kg をクライゼンフラスコを用い 5 回に分けて分溜した結果、7 mm Hg の真空下に溜出温度 100° 迄に溜出する低沸点溜分 361 g を得た。この溜分の性状は酸価 27.6, 鹼化価 191.0, 沃素価 79.8 である。この溜分を常法に依り酒精性カリで鹼化した後、塩化バリウム溶液に依り複分解を行いバリウム塩とした後、不鹼化物をエーテルで抽出した。この際バリウム塩の 1 部はエーテル層中に懸濁して来たが、そのまま水溶性の部分と分別した。エーテル層は濾過に依り不溶性バリウム塩を分別し、このバリウム塩をエーテルで洗液が無色になる迄充分に洗滌を行つて、不鹼化物を除き白色のバリウム塩を得た。この白色バリウム塩を常法に依り塩酸で加水分解した後エーテルで抽出して脂肪酸 89 g を得た。

この脂肪酸 80 g を Stedman Wire Gauge Cone⁽⁶⁾ を充填した塔長 800 mm, 直径 22 mm の精溜塔のついで内容量 200 cc の蒸溜フラスコに仕込み、極めて注意しつつ分溜した成績は Table 3 に示した通りである。

Table 3. Fractional Distillation of Lower Fatty Acid from Water Insoluble Ba-salt.

Fr. No.	Distillation Temp. (°C/15mmHg)	Yield (g)	Ref. Ind. n_D^{20}	Neutralization Value	Iodine Value
1	129~132	5.0	1.4285	390.7	1.4
2	132~154	2.7	—	342.2	1.7
3	154~156	2.9	—	326.4	1.8
4	156~176	1.2	—	302.4	2.0
5	176~178	2.8	—	278.9	2.4
R	—	64.5	—	246.5	6.8

て白色の結晶 4g を得た。この銀塩の銀含有量は常法に依り測定した結果 38.6% でカプリル酸銀塩の銀含有量

Table 4. Properties of Caprylic of Caprylic Acid from Cattle Fish Oil.

	Observed	Calculated or Literature
Melting Point (°C)	16.0~16.5	16.5
Neutralization Value	389.6	389.2
Refractive Index n_D^{20}	1.4282	1.4283
Ag % of Ag-salt	38.67%	38.61%

この脂肪酸 2.5 g を酒精に溶解して数回再結晶を行つた結果、光沢のある白色針状結晶 1.2 g を得た。この結果の性状は Table 5 示す通りでカプリン酸の中和価及融点とよく一致し、且この結晶は椰子油より得た純カプ

Table 5. Properties of Capric Acid from Cattle Fish Oil.

	Observed	Calculated or Literature
Neutralization Value	325.0	325.8
Melting Point (°C)	30.8~31.4	31.6
" " of Mixture of pure Acid	31.0~31.5	—
Iodine Value	0	0

この脂肪酸成分の概要を知るため、試料 37 g を 100 cc のクライゼンフラスコに仕込み分別蒸溜を行つた成績

Table 6. Distillation of Lower Fatty Acid from Water Soluble-Ba-Salt

Fr. No.	Distillation Temp. °C/3mmHg	Yield (g)	Appearance	Ref. Ind. n_D^{20}	Neutralization Value	Iodine Value
1	56~70	4	light-yellow	1.4383	387.3	68.2
2	70~80	7	"	1.4318	411.7	56.2
3	80~92	9	pale-yellow	1.4348	393.4	63.3
4	92~101	11	"	1.4449	361.0	102.9
R	—	4	Black	—	—	—

でメタノールに依りエステル化を行つてメチルエステルとなし、このエステルを臭化エステル法に依り処理して、飽和酸エステルと不飽和酸エステル臭化物を蒸溜に依り分別した。

残留物として得た臭化物を常法に依りアルコール亜鉛末を用いて脱臭素して不飽和脂肪酸メチルを得、これを更に鹼化分解して不飽和脂肪酸 6.6 g を得た。この不飽和脂肪酸 6.0 g を高さ 15 cm の Widmer 分溜管をつ

Table 7. Fractional Distillation of Lower Unsaturated Fatty Acid.

Fr. No.	Distillation Temp. °C/	Yield (g)	Ref. Ind. n_D^{20}	Neutralization Value	Iodine Value
1	62~81	1.2	1.4320	426.1	190.2
2	81~82	3.4	1.4365	395.4	174.5
3	82~90	0.8	1.4430	347.2	152.0
R	—	0.4	—	—	—

微黄色の脂肪酸 2.6 g を得た。

この脂肪酸の性状は Table 8 で明かなようにオクテン酸の中和価、沃素価及分子屈折に良く一致している。ま

(3) カプリル酸の単離

Table 3 の Fr 1 はその中和

価より見てカプリル酸より成るものと思われるが、更に純度の高いカプリル酸を単離するために、Fr 1 3 g をソーダ塩とした後塩化銀溶液で複分解して銀塩とした後、酒精より再結晶し

理論値 38.61% に良く一致した。

この銀塩の加水分解に依つて得た脂肪酸の性状は Table 4 に示す通りでカプリル酸の理論値及文献値に良く一致する故、本脂肪酸はカプリル酸なる事を確認した。

(4) カプリン酸の単離

Table 3 に於て Fr 3 はその性状よりカプリン酸が主成分なる事明なので、この脂肪酸 2.5 g を酒精に溶解して数回再結晶を行つた結果、光沢のある白色針状結晶 1.2 g を得た。この結果の性状は Table 5 示す通りでカプリン酸の中和価及融点とよく一致し、且この結晶は椰子油より得た純カプ

(4) 低級不飽和脂肪酸の分離

上記 (2) に於て低級脂肪酸バリウム塩中水溶性のものはエーテルで充分不鹼化物を抽出除去した後常法に依り塩酸で加水分解し、エーテルで抽出して低級脂肪酸 39 g を得た。

は Table 6 に示す通りである。

Table 6 の成績より見れば、C₆, C₈, C₁₀ の低級不飽和脂肪酸の存在が推定された。

(5) n-オクテン酸の単離

Table 6 の Fr. 2, 3, 4 を混合したものを 25 g を塩酸を触媒とし

けた内容量 20 cc の蒸溜フラスコに仕込み、精密分溜を行つた成績は Table 7 に示す通りである。

Table 5 で得た Fr 2 を再精溜して Table 6 に示すような

Table 8. Properties of *n*-Octenoic Acid from Cuttle Fish Oil.

	Observed	Calculated
Refractive Index n_D^{20}	1.4369	—
Specific Gravity n_4^{20}	0.9357	—
Molecular Refractive M_R	39.64	39.76
Neutralization Value	395.1	393.4
Iodine Value	177.0	178.6
Boiling Point °C/mmHg	80~81/2	—

た本脂肪酸を白金触媒下に水素添加して飽和脂肪酸を調製し、その性状を測定した結果中和価 389.4, 屈折率 n_D^{20} 1.4284 でカプリル酸の理論中和価 389.2, 屈折率文献値 n_D^{20} 1.4282 と良く一致した。此の飽和脂肪酸の融点は 16.0~16.5° でカプリル酸の文献値 16.5° とほぼ一致し、且椰子油より得た純カプリル酸との混融試験を行つたが融点は降下しなかつた。更に此の飽和酸より常法に依り調製した銀塩の銀含有量は 38.57

% でカプリル酸銀塩の銀含有量 38.61% に良く一致した。

以上の実験成績より上記に於て単離した不飽和脂肪酸は *n*-オクテン酸なる事明である。

n-オクテン酸は従来いかなる油脂にもその存在が認めて居らないものであつて、この *n*-オクテン酸が本研究に依り柔魚内臓油中に始めて、その存在が単離確認された事は、生化学的にも興味ある事実である。

III. 総 括

柔魚内臓油よりアルカリ触媒下のエタノーリシス反応に依りエチルエステルを調製し、このエミールエステル 1100 kg より分別蒸溜に依り低沸点溜分を分離し、この溜分のバリウム塩を調製し、次いでバリウム塩を水溶性バリウム塩と不水溶性バリウム塩に分別した。

不水溶性バリウム塩よりの脂肪酸の精密分溜並に再結晶により、カプリル酸及びカプリン酸の存在を単離確認した。水溶性バリウム塩よりの脂肪酸より臭化エステル法に依り不飽和脂肪酸を分離し、この不飽和脂肪酸の精密分溜に依り得た炭素数 8 の脂肪酸は、その分子屈折、中和価、並にその水素添加物がカプリル酸なる事より *n*-オクテン酸なる事を確認した。本 *n*-オクテン酸は柔魚内臓油より新に発見された新低級不飽和脂肪酸である。

本研究に於て終始御指導を賜つた北海道大学小幡教授に厚く感謝の意を表します。また本研究の発表を許可されたライオン油脂株式会社専務取締役竹井俊郎氏に厚く御礼申し上げます。

(1) 辻本：工化，24，41 (1921).

(4) 登：工化，43，250 (1940).

(2) HILDITCH and LOVERN：J. Soc. Chem. Ind., 47, 105 T (1928).

(5) 高尾，富山：農化，27，737 (1953).

(3) 登：工化，43，128 (1940).

(6) STEDMAN Canadian J. Research, 15, 383 (1937).

Summary

We found that caprylic acid, capric acid and new *n*-octenoic acid were present in cuttle fish oil as its lower fatty acid constituents.

Caprylic acid and capric acid were obtained by fractional distillation and recrystallization of saturated acid obtained from water insoluble Ba-salt made of 360 g lower fatty acid ethyl ester, prepared by fractional distillation of 1100 kg cuttle fish oil ethyl ester.

New *n*-octenoic acid was obtained by fractional distillation of unsaturated acid obtained by brom ester method from lower fatty acid made of water soluble Ba-salt, and we confirmed that new unsaturated acid was *n*-octenoic acid by its properties as shown in the table and the fact that its hydrogenated product was caprylic acid.

微生物のフェノールスルファターゼの検出法とその酵素の多様性

原田篤也，河野啓一，八木一文 (大阪大学産業科学研究所)

昭和 28 年 12 月 21 日 受 理

The Methods of Examination of Phenolsulphatases in Microorganisms
and the Complexity of the Enzymes.

By Tokuya HARADA, Keiichi KÖNO and Kazufumi YAGI

(Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka Univ.)

著者の一人は前報告⁽¹⁾で尿インデカンを経質として使用するリグニン呈色法が、尿インデカン分解の検出即ち