マグロ肝油の成分に就いて

富 山 哲 夫

(水産講習所)

The Chemical Composition of Tunny Liver Oil.

Tetsuo TOMIYAMA

SYNOPSIS

Except cod liver oil, little attention has been paid to the organ fat of fish. KAWAKAMI has colorimetrically determined vitamin-A content in tunny liver oil. The present paper deals with tunny liver oil, chiefly with its fatty acids and its vitamin-A content.

The sample oil was prepared by extraction of the liver dehydrated by anhydrous Na_2SO_4 with petroleum ether (Bp. $<50^\circ\text{C}$). Owing to the readiness of oxidation in air during the chemical treatment, the samples were treated in CO_2 atmosphere in so far as possible, and further the mixed fatty acids were divided into three groups:—namely first the highly unsaturated fatty acid group was separated by sodium salt acetone method, and next the lowly unsaturated group was separated by lead salt ether method from the saturated one. Then the individual fatty acids were fractionated by distilling their methyl esters in vacuo. For further details, the reader is referred to the attached table; the results obtained are summarised as follows:—

1). The fresh liver oil collected in spring was composed mainly of the following fatty acids; Oleic acid (30%), Clupanodonic acid (22%), Arachidonic acid (20%), Palmitic acid (19%), Stearic acid (7%), Myristic acid (5%) and a small quantity of Linolic acid.

2). By the animal experiment using albino rat, it was determined that about 9 mg. of this liver oil were the lowest quantity of doses to be given daily for curing A-avitaminosis. (The vitamin-A free diet used throughout the experiment is made up of 55% of starch, 20% of fat-free fish meal, 20% of olive oil, 5% of McCollum's salt mixture and 5 c.c. of oryzalin.)

緒 言

水産動物油の脂肪酸の研究は體脂に就いてのものが多く肝油に就いてのものは比較的少い。マグロの體脂に就いては岡田氏⁽¹⁾の研究があるが、その肝油の脂肪酸に就いての研究は未だ行はれて居ない。又マグロ肝油のビタミン A に関しては古く關根氏⁽²⁾の研究があるがその有效量を決定してない。最近川上氏⁽³⁾は多數魚類肝油に就き呈色反應により其含量を決定し、タラ肝油が 2.7—7.9 單位なるに反しマグロ肝油が 213.6 單位なる事を報告して居る。著者はマグロ肝油の脂肪酸を研究し、且其ビタミン A 含量を動物試験によつて決定した。勿論之等脂肪酸やビタミンの含量は季節・魚齡・雌雄等の因子により變化するであろうが以て其概要を推察する事が出来やう。

(1) 岡田郁之助：水産講習所研究報告：23, 105, 1932.

(2) 關根秀三郎：東京化學會誌 41, 426, 大正九年。

(3) 川上行藏：理研彙報 11, 1932.

實 驗 之 部

[I] 肝臓の一般成分

夏期捕獲後二週間冷凍せるホンマグロの肝臓の一般分析は表1に示す如くである。又50%アルコールに可溶部及び不溶部の窒素の形態は表2の如くである。

表 1

	新鮮物 100 分中		新鮮物 100 分中
水 分	72.6	粗 蛋 白	13.5
乾 物	27.4	粗 灰 分	0.6
粗 脂 肪	13.5	グリコーゲン	0.0

表 2

	約 50 % アルコール不溶部 (乾物の 72.2 %)		約 50 % アルコール可溶部 (乾物の 28.8 %)	
	H ₂ O-ash-free sample 100 分中	全窒素 100 分中	H ₂ O-ash-free sample 100 分中	全窒素 100 分中
全 窒 素	13.3		12.5	
純 蛋 白 窒 素	8.7		1.5	
ヒューミン窒素		6.0		1.6
アミド窒素		10.5		5.9
鹽基窒素		33.5		39.0
非鹽基窒素		48.5		53.6

[II] 油脂並に混合脂肪酸の調製とその一般性状

春期捕獲後一日経過したる肝臓を搗碎し無水硫酸ソーダにて脱水粉末とし、Bp. 50°C. 以下の石油エーテルにて浸出した。浸出液は無水硫酸ソーダにて脱水後 CO₂ の氣流の下に溶剤を除去し恒量となす。斯くして得たる油脂は黄褐色の液體で冬期には固體脂を少量分離し、其一般性状は表3に示す如くである。春期は肝臓の油脂含量多く、其收量は新鮮物の約 26 % に達した。不飽和度高く操作中酸化着色著るしきを以て、以下行ふ化學的操作は可及的乾燥炭酸瓦斯中にて行ふ事に努めた。

表 3

酸價	28.0	ライヘルト-マイス價	2.2
鹼化價	177.6	ボレンスキー價	0.5
エステル價	149.6	比重 (15°C.)	0.924
沃素價 (ウィース法)	175.7	不鹼化物	1.6 %
アセチル價	31.5	融點	28-29°C.
ヘーネル價	89.8		

油脂は常法に隨ひアルコール性苛性加里を加へ 60°C. にて約 40 分間鹼化し、石鹼液はエーテルにて不鹼化物を除去したる後之を硫酸にて分解し遊離せる脂肪酸をエーテルに移し、

之を数回水洗したる後無水硫酸ソーダにて脱水し、CO₂を通じつゝ減壓に溶剤を驅逐した。斯様にして得た混合脂肪酸は赤褐色で常溫に於て固體をなし、その一般性狀並に鉛鹽エーテル法にて固體と液體とに分離せる區分の特數は表4に示す通りである。

表 4

	混合脂肪酸	液體脂肪酸	固體脂肪酸
凝固點	29.0°C.	—	
融點	33~35°C.	—	51—54°C.
沃素價 (ウィース法)	191.5	240	12.7
中和價	188.8	182.3	210.3
平均分子量	297.0	307	266.8
ロダン價		122	
エーテル不溶臭化物		84.8 %	

[III] 脂肪酸の單離

混合脂肪酸を外山氏のソーダ鹽アセトン法⁽⁴⁾に依り先づアセトン可溶の高度不飽和酸ソーダ鹽を濾別し、不溶部は 50 % アルコールの少量に溫め溶解し過剰の NaOH を醋酸にて中和したる後 10 % 醋酸鉛の煮沸液に注加し鉛鹽とし、常溫にてエーテル可溶部と不溶部とに分別した。之等の區分は 20 % HCl で分解し遊離脂肪酸として石油エーテル (Bp. <50°C.) に移し減壓低溫で溶剤を驅逐し各遊離脂肪酸を調製した。

混合脂肪酸よりの收量は (1) 高度不飽和部 36 % (2) 低度不飽和部 33 % (3) 飽和部 31 % であつた。高度不飽和部と低度不飽和部の不飽和度並に平均分子量は次の如くである。

表 5

	高度不飽和部	低度不飽和部
中和價	178.1	191.0
平均分子量	315.2	293.8
沃素價*	356.0	155.5

(A) 高度不飽和部の檢索

脂肪酸 25 g. を HALLER の方法⁽⁵⁾により炭酸瓦斯氣流中にてメチルエステルとなし之を減壓割溫蒸溜して表6の如き結果を得た。

表 6

フラクション の番號	空氣浴 の溫度	蒸溜點		收量	沃素價	エステル價
		溫度 °C.	壓力 mm.			
1	190-200	120-144	0.4	2.2	169.6	200.8
2	200-215	160-173	1.0	4.2	272.4	184.5
3	220	185-193	1.5-2.0	2.8	339.0	176.4
4	227-230	197-205	2.0	6.0	362.1	168.5
5	235-240	205-210	2.0-2.5	7.0	374.0	164.7
殘渣				少量		

(4) 外山修之：工業化學會誌、28, 653, 962, 大正 14 年。

(5) Handbuch d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 6, S. 435.

上表の各区分の特数と下記の理論数とを比較するに

	沃素價	エステル價
$C_{18}H_{35}-4O_2-CH_3$	172.7	190.9
$C_{18}H_{35}-6O_2-CH_3$	260.8	192.2
$C_{20}H_{39}-8O_2-CH_3$	319.3	176.4
$C_{22}H_{43}-10O_2-CH_3$	369.0	163.1

即ち高度不飽和酸の約 60% は $C_{22}H_{43}-10O_2$ の鯊酸で他は $C_{20}H_{40}-8O_2$, $C_{18}H_{36}-4O_2$, ($C_{18}H_{36}-6O_2$?) なる脂肪酸より成る事を推定し得る。尙之を確かめる爲之等の区分をエーテル溶液に於て白金黒を觸媒として沃素にて還元して還元メチールエステル ($C_nH_{2n-1}O_2-CH_3$) となし、之より遊離酸 ($C_nH_{2n}O_2$) を分離し特数を測定して表 7 に示す如き結果を得た。

表 7

フラクション の番號	還元メチールエステル				遊離還元脂肪酸			
	鹼化價		融點 °C.		中和價		融點 °C.	
	實驗値	理論値	實驗値	理論値	實驗値	理論値	實驗値	理論値
(1)	198.3	188.3 ($C_{18}H_{35}O_2-CH_3$)	26-27	38	195.2	197.3	58	69.3
(2)	180.3		36-37		178.0		67-68	
(3)	172.5	172.0 ($C_{20}H_{39}O_2-CH_3$)	41-42	46-47	173.5	179.8	69-70	75
(4)	167.0		45-46		167.5		74-75	
(5)	160.9	158.5 ($C_{22}H_{43}O_2-CH_3$)	47-48	53-54	164.0	165.0	79-80	79-80

即ち (1) 区分に Stearic acid, (2) 及び (3) 区分は Arachidic acid, (4) 及 (5) 区分は Behenic acid に相當する不飽和酸より成る事が推定される。

(B) 低度不飽和部の檢索

a) 酸化法

脂肪酸 20 g. を HAZURA の酸化法により 3/4% $KMnO_4$ を用ひて酸化酸となす。之を石油エーテルで浸出し未變化の脂肪酸を除いて得た酸化酸は約 10 g. で更に之をエーテルにて 20 時間浸出し可溶部と不溶部とに分離した。

(1) エーテル可溶部—收量 4.5 g. 90% アルコールより二回、95% アルコールより一回再結した。mp. 118-119°C., 醋酸エチルより再結するも mp. に變化なし。不正六角板狀の結晶。其中和價は 175.7~177.6 (Dihydroxystearic acid としての中和價 177.3)

(2) エーテル不溶部—1 立の水と 1-3 時間宛 8 回煮沸す。收量は熱水可溶部 1.7 g. 熱水不溶部 1.0 g.。前者は 120°C. にて收縮し 166-170°C. にて熔融し大部分 90% アルコールに溶解す。

再結するに六角板狀の結晶, mp. 129-130°C. 其中和價は 175.0 (Dihydroxystearic acid としての中和價 177.3)。後者は熱 90% アルコールに溶解し、95% アルコール・醋酸エチル等より再結するに mp. 119°C. にて一定し中和價 174.6。即ちエーテル不溶部は 20 時間エ

ーテルにて浸出せしも尙残存せる Dihydroxystearic acid が大部分で, Tetrahydroxy, Hexahydroxy 存在するならんも少量にして精査する事が出来なかつた。

b) 臭化法

脂肪酸 4.2 g. を常法により處理して臭化物となす。

(1) エーテル不溶臭化物—收量 0.5 g. 其臭素含量は熱ベンゾールに不溶部に於ては 76.0 % 可溶部に於ては 71.0 % ($C_{22}H_{34}O_2Br_{10}$ としての理論數 70.76 %) 即鰵酸の Decabromide なる事を知る。

(2) エーテル可溶部—過剰の臭素及びエーテルを除き石油エーテルにて浸出したるに、一部白色沈澱となり他に膠質物が器壁に附着した。收量少く白色沈澱は mp. 113-115°C. で恐らくこの部は Linolic acid, Isolinolic acid の Tetrabromide ならん。

(3) エーテル並に石油エーテル可溶部—收量 4.2 g. 其臭素含量は 39 %, 中和價 120 (Oleic acid の Dibromide $C_{18}H_{34}O_2Br_2$ としての理理論數 36.18 % Br, 中和價 126.9)。即尙 Tetrabromide を混するが大部分 Dibromide なる事明らかである。

以上の結果よりこの低度不飽和脂肪酸區は大部分 Oleic acid で少量の Linolic acid と高度不飽和酸とより成る事を知る。

(C) 飽和脂肪酸の檢索

脂肪酸 20 g. を (A) 區分と同様方法にてメチルエステルとなし 2 回減壓剝溫蒸溜して表 8 に示す如き區分を得た。

表 8

第 1 回蒸溜	第 2 回 蒸 溜					
	空 氣 浴 の 温 度	蒸 溜 點		收 量	融 點 °C.	鹼 化 價
		温度 °C.	壓力 mm.			
I 區 分 { 0.8 mm. 136~147°C.	(1) 160	<140	2.0	0.4	16~19	228.5 } Myristic acid
	(2) 170	146~150	2.0	1.4	18~20	223.7 } theor. 231.8
	(3) 173~190	150~160	2.6	1.0	19~22	216.6
	(4) >190	160	3.0	1.7	26~27	206.7
II 區 分 { 0.8 mm. 150~155°C.	(1) 175	130	1.0	1.3	23~24	208.7 } Palmitic acid
	(2) 180~190	143~148	1.0	4.0	23~24	204.0 } theor. 207.8
	(3) 230	155	1.0	0.3	24	207.6
	(4)	殘 渣		0.8		195.1
III 區 分 { 1.0 mm. 160~168°C.	(1) 183	<140	2.0	0.6	24	202.3
	(2) 190	145~150	"	0.5	24	205.3
	(3) 190~200	155~160	"	0.4	27~28	199.1 } Stearic acid
	(4) 205	165~168	"	1.2	27~32	194.2 } theor. 188.3
	(5)	殘 渣		1.7	31~33	186.1
IV 區 分				少 量		

之等の區分より遊離脂肪酸を調製し、その融點・中和價を測定せる結果次の如くである。

表 9

區 分 番 號	融 點 °C.		中 和 價	
	實 驗 値	理 論 値	實 驗 値	理 論 値
I	(1) 49~50	53.7	242.6	245.8 Myristic acid $C_{14}H_{28}O_2$
	(2) 47		235.5	
	(3) 61~62		220.8	
	(4) 58~59		217.5	
II	(1) 61~62	62.5	217.3	218.9 Palmitic acid $C_{16}H_{32}O_2$
	(2) 62~63		215.1	
	(3) 57~58		213.5	
	(4) 57~60		193.0	
III	(1) —	72.0	—	197.3 Stearic acid $C_{18}H_{36}O_2$
	(2) 55~56		211.5	
	(3) 55~56		206.5	
	(4) 68~69		199.0	
	(5) 68~69		195.0	

即飽和脂肪酸區は大約 Palmitic acid (60%), Stearic acid (25%) 及び Myristic acid (15%) とより成る。

[IV] マグロ肝油のビタミン A 効力

局 方 澱 粉	55 g.
(95% アルコールにて数回 煮沸浸出し更にエーテル にて充分浸出せるもの)	
理 研 魚 肉 粉	20 g.
オ リ ー プ 油	20 g.
McCullum 鹽	5 g.
市販オリザニン	5 c.c.

上記の如き基本配合飼料を以て約40g.の白鼠を飼育し體重減じ眼疾現れた時、オリーブ油に20%の割にマグロ肝油(二月捕獲せるマグロの生肝臓を無水硫酸ソーダにて脱水しエーテルにて低温浸出して調製した)を混じ出来る限り經口的に與へ、殘部を飼料に混じて與へ治癒試験を行つた。右圖に示す如く理研鈴木研究室より分與された精製ビオステリンは1日1匹0.2mg.以上を與へれば完全に治癒しマグロ肝油は9mg.以上與へた時完全に治癒効

果があつた。

今回の試験に於て理研ビオステリンの多量を要したる事より考ふるに市販鰵肝油に近い效力ありと推定し得る、この事は三鹽化アンチモンの呈色反應が市販下田式肝油と略同程度なる事よりも確定される。

摘 要

(1) マグロ肝臓の一般成分を定量し、特にその脂肪酸を分離決定し更にそのビタミン效力を試験した。

(2) 春期油脂含量の多い場合の肝油の脂肪酸含量は大約次の通りである。

Oleic acid	30 %,	Clupanodonic acid	22 %,
Arachidonic acid	20 %,	Palmitic acid	19 %
Stearic acid	7 %	Myristic acid	5 %

少量の Linolic acid.

(3) 動物試験により此肝油のビタミン効力は 1 日 1 匹の白鼠に對し 9 mg. にて充分有效なる事を決定した。

終りに臨み御懇篤なる御指導を賜つた鈴木梅太郎、山川洵兩教授に深謝の意を表する。