

始

3

(工業化學雜誌第三八編第十一冊)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第一五七號

養殖虱目魚の油脂成分に就て

加 福 均 三

畑 忠 太

Report of the Department of Industry, Government Research Institute,
Formosa, Japan.

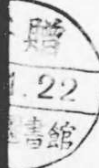
No. 157

On the Fatty Oil of *Chanoschanos* (Forsk.)

By K. Kafuku and C. Hata

(Reprinted from the Journal of the Society of Chemical
Industry, Japan. Vol. 38, No. 11)

1935



養 殖 虱 目 魚 の 油 脂 成 分 に 就 て

加 福 均 三 ・ 畑 忠 太

虱目魚（さばひい）は學名 *Chanos chanos* (Forsk.)、虱目魚科 (Chanidae)、虱目魚屬 (*Chanos*) に屬し麻虱魚（まさば）或は海草魚（はいつあうひい）と稱し熱帯亞熱帶性の魚にして太平洋の熱帯亞熱帶地方の沿岸に産し、比律賓、爪哇、スマトラ等の諸島に盛に養殖せらる。

臺灣に於ては地勢上西海岸一帯淺海にして海埔地多く從て各種養殖業は古より發達し、曾てはその生産高漁獲高を凌駕せる狀勢にありしと云はれ、虱目魚は即ち此の鹹水養殖魚を代表するものにしてその沿革も古く今より 260 年前所謂鄭氏時代に行はれしものの如く、昭和 7 年度の産額 189 萬圓 140 萬斤に達す。3 月下旬臺東附近より恒春沿岸に現はれ漸次北進する魚苗を採捕して漁夫より養殖者の手に移し蓄養池より飼養池にて養成され、越年して 1 尾 300~500g として市場に出る。而してこれが餌料は大豆粕、米糠其他の油脂類にして、凡て植物質にて天然餌料に於ても肥料によりて發生する藍藻類を主として動物餌料を殆ど取らず、これらの見地よりしてその包藏油脂の成分にかなり興味を感じらるるものなり。

油脂はこれを體、肝臓、肝臓抜き内臓の 3 部分に分ち清水にて煮出して油を溶出せしめ採取したり。概して其の性狀鯊油に相似し、不飽和物は 1~4% 各部分とも殆どその組成を等しくしコレステロール、セラキルアルコールを主體とし脂肪酸は固體酸 26~28%、液體酸 74~72% にして何れもミリスチン、パルミチン、テトラデセン、ヘキサデセン（ゾーマリン）の各酸を主成分として高度不飽和酸として $C_{18}H_{34}O_2$ を含有し、他にステアリン、オレイン、リノール、リノレニン各酸の少量又は微量を含有す。ビタミン A の呈色反應は肝臓油最も顯著にして内臓油之れにつき體油は陰性なり。

實 験 の 部

試料 臺南市上鯤鯓の養魚池にて養殖せる 2 年生虱目魚にして 27 尾の重量 12.9kg、即ち 1 尾平均 480g なり。先づ内臓を取り出し更に肝臓を分取す。その割合次の如し。

體	11800g	肝臓抜き内臓	550g	肝 臓	320g
---	--------	--------	------	-----	------

採油及油の性狀 體はこれを 2 つ割とし他はそのまま何れも清水を加へて煮沸し溶出する油をくみ取り殘液はエーテルにて抽出す。その收量及び性狀次の如し。

	收 量	收 率	性 狀
體 油	220g	1.8%	淡橙色 30°C にて透明なる液狀、惡臭無し
内 臓 油	25g	4.5%	淡黃色 30°C にて液狀、嫌惡すべき惡臭あり
肝 油	96g	30.0%	淡黃色 30°C にては液狀を呈するも、28°C に至れば漸次固體脂析出す、惡臭無し

油の性質 各油の性質次の如し。

	比重(d_4^{20})	屈折率(n_D^{20})	酸 價	鹼化 價	沃 素 價	不鹼化物
體 油	0.8927	1.4616	0.76	197.70	96.01	0.96%
内 臟 油	0.8959	1.4591	16.78	192.26	95.19	3.92%
肝 油	0.8966	1.4596	15.77	190.29	94.99	1.92%

ビタミン A の呈色反應 硫酸によりて體油は赤褐色、内臟油は赤赤紫色、肝油は赤紫色を呈し、ベンゾール溶液に酸性白土を添加するに體油は殆ど反應無く、内臟油は僅かに暗紫色、肝油のみ青藍色を呈しビタミン A の存在を認め得。

成 分 の 検 索

不鹼化物 不鹼化物の含量各部共に僅少にして石鹼液よりエーテル抽出して脂肪酸部と分離したるものは體油、内臟油は共に 20°C にて液状、肝油のみ少量の結晶を析出するも 22°C に至れば液状に混和す。これらの屈折率を検するに體油(n_D^{20}) 1.4580、内臟油 1.4581、肝油 1.4578 と殆ど相似するを以て個々に検索するの損失をさけ全部合して試みたり。その性質次の如し。

屈折率(n_D^{20})	1.4580	比 重 (d_4^{20})	0.8987
-------------------	--------	--------------------	--------

コレステロールの定量 リーベルマン反應に於て紅色より暗紅色、暗綠色を経て褐色となりステロール類特有の呈色を興ふ。故にコレステロールを定量する目的を以て 0.8g をとり 70% 酒精 20cc にて温處理して放冷するに無色柱狀融點 137~139°C の結晶 0.24g を得。無水酒精より再結晶して融點 145~146°C、即ちコレステロールなり。次にこれを濾別したる酒精溶液より酒精を追い出し更に 90% 酒精の少量にとかし 1% デギトニンの酒精溶液を過剰に加へ放置後結晶を濾集しデギトニッド 0.28g を得。即ちこの兩者より計算して不鹼化物中のコレステロールは 38.5% に相當す。

ステロール抜き不鹼化物 茲に於て全不鹼化物 5g を同様にデギトニッドとしてステロールを除き所謂ステロール抜き不鹼化物の検索をなす。その性質次の如し。

屈折率(n_D^{20})	1.4565	沃 素 價	56.34
-------------------	--------	-------	-------

20°C にて液状にして 2 倍量のアセトン溶液として冷却し固體アルコールを分離せんと試みしも、アセトン溶液は 5°C にて尚液状にして室温にて處理し得べき固體部を分取し得ず。こゝに於て常法に依り之を醋化す。アセチル化物は黄赤色の液状にして

屈折率(n_D^{20})	1.4566	沃 素 價	48.61	鹼化 價	228.36
-------------------	--------	-------	-------	------	--------

これおそくセラキラルアルコールならんとす。因に辻本・外山兩氏(本誌、大正 11, 25, 1)によるセラキラルアルコールのアセチル化物の性質は次の如し。沃素價 64.8, 鹼化價 263.2。而して稍諸價の低きは他に微量の飽和アルコールを含有するものと見るべし。

脂 肪 酸

1) 體油 不鹼化物を分離したる混合脂肪酸は淡黄色 30°C にて固體にして融點 38°C、中和價 207.21, 沃素價 96.77, これを鉛鹽アルコール法にて分離して固體酸 28.6%。固體酸は融點 56°C、中和價 219.8, 液體酸は中和價 204.6, 沃素價 120.8, n_D^{20} 1.4589, 臭素添加によりエーテル不溶性多臭化物 8.86% を興へ 240~245°C にて分解熔融す。即ち高度不飽和酸の若干を含有し假りに鱈酸として計算すれば 2.7% に相當す。

混合脂肪酸メチルエステルの分溜及検索 混合脂肪酸 98g を 3% 鹽酸性メチルアルコール 150g とエーテル 150g の混合液にて 10 時間煮沸反應せしめ炭酸バリウムにて中和し溶劑を追ひ出して分溜す。

溜 分	b. p./mm	收 量(g)	n_D^{20}	鹼化 價	沃 素 價
1	~160°C	1.5	1.4380	—	—
2	160~165	6.3	1.4400	214.03	34.49
3	165~170	23.7	1.4422	209.39	45.04
4	170~175	6.7	1.4427	209.82	45.32
5	175~180	13.5	1.4480	224.72	88.36
6	180~195	22.5	1.4522	222.43	110.21
7	残 液	14.7	1.4709	211.92	142.73

其の性状よりこれを考慮して相似たる溜分 1, 2 及 3, 4 は各々合して全部を 5 溜分とし、鹼化して酸に返へし液固兩酸を分離して検索を試みたり。先づ各溜分より分離したる液固兩酸の性質は次の如し。

固 體 酸			液 體 酸			
融點(°C)	中 和 價	收量(g)	溜 分	收量(g)	$n_D^{18.5}$	沃 素 價
57~58	236.9	2.0	1	4.2	1.4560	53.14
60~61	229.0	6.0	2	21.4	1.4562	60.16
54~55	224.4	2.8	3	10.1	1.4570	84.59
54~55	216.3	2.4	4	17.3	1.4599	119.31
55~56	209.7	1.2	5	12.4	1.4810	150.26

固體酸 溜分 1 はその中和價より見て C_{18} 以下の酸の存在すること明かなり。即ちこれを酒精にて分別結晶するに 融點 54~55°C、中和價 243.68 としてミリスチン酸を確認し得たり。溜分 4 より同様に融點 58~60°C、中和價 218.69 としてパルミチン酸を、更に溜分 5 よりは 融點 61~62.5°C、中和價 204.74, 融點 62~63°C、中和價 202.39 としてステアリン酸の存在を認め得。

液體酸 各 2g づつをとり臭素添加したる結果は溜分 1 は結晶臭化物を興へず 2 より四臭化物 0.05g, 3 より 0.1g, 4 よりは多臭化物 0.1g, 四臭化物 0.12g, 5 よりは多臭化物 0.6g を興ふ。Hazura 法による酸化の結果は 1 より融點 113~114°C、中和價 198.3 なる水酸化酸を、2 よりは 融點 121~122°C、中和價 194.8, 3 より融點 124~125°C、中和價 186.3, 4 より融點 123~124°C、中和價 183.7 なる水酸化酸を興へ、5 よりは水に不溶性酸化物として淡黄色粘稠性の物質少量を得たるも濾集し得ず。これらの諸結果を綜合して之を考ふるに、本液體酸は C_{18} より C_{16} にわたる各酸を含有し他に高度不飽和酸の若干を存することを推知し得たれば、これが精査を試みんため溜分にあづからざりし混合脂肪酸より新に分離したる液體酸 20g につき次の如き検索を試みたり。

臭素添加 酸 20g をエーテル溶液として臭素添加を行ふ。

1) エーテル不溶性多臭化物 11g、このもの 165°C 附近より漸次着色し 200°C に至りて灰褐色となり 238°C にて分解熔融す。アルコール、エーテル、四鹽化炭素、ベンゾールに共に難溶なり。先づこれより六臭化物を分離するためベンゾールと熱處理す。

a) ベンゾール可溶分 收量 0.25g, 融點 158~160°C 四鹽化炭素より再結晶して 175~177°C、Br% 62.86 ($C_{18}H_{30}O_2Br_6$ として 63.32%) 六臭化ステアリン酸と混融して融點の降下を見ず。

b) ベンゾール不溶分 收量 0.8g, 175°C 附近より漸次灰色化し 230°C にて收縮し 248°C にて分解熔融す。Br% 70.23 ($C_{18}H_{28}O_2Br_6$ として 69.85%)。

即ち高度不飽和酸は分溜の結果に於ても知らるる如く多量には存在せず、而してその相當溜分の中和價の高き點及臭化物の熔融状態並に臭素含量より $C_{18}H_{28}O_2$ なること殆ど疑ひを入れず。

2) エーテル可溶, 石油エーテル不溶性臭化物として 0.1g の結晶を得, 酒精と處理して融點 112~113°C, 四臭化ステアリン酸と混融して融點の降下を見ず, 微量ながらも原酸のリノール酸なることを證明し得。

液状臭化物を與へる酸 上記結晶臭化物を分離したる液状臭化物 24g を 80cc のメチルアルコール, 20g の亜鉛末と混じこれに 50cc の 5*N* 鹽酸性メチルアルコールを滴加して還元を行ひ, メチルエステルとして取り出し更に鹼化し鹽酸にて分解して酸を再生す。斯くして得し酸 8g を Hazura 氏鹼化を行ひしに水に不溶性酸 6.8g を得。石油エーテルにて洗ひ無水アルコールにて分別結晶するに次の如し。

收量 (g)	融點 (°C)	中和價	銀鹽の Ag%	收量 (g)	融點 (°C)	中和價	銀鹽の Ag%	
1	0.08	167~170	165.9	24.13	6	0.10	113~114	191.8
2	0.09	153~155	176.3	26.66	7	0.75	115~116	185.7
3	0.34	125~126	185.1	8	0.10	110~111	198.9	
4	2.20	123~125	195.2	27.10	9	0.12	96~98	212.4
5	1.05	110~113	185.5	10	0.03	91~93	213.1	

即ちこれにより 1 は四オキシステアリン酸 (計算 Ag% 23.71, 中和價 161.2, 融點 175°C) にして, 2 は二オキシステアリン酸 (計 Ag% 25.49, 中和價 177.3, 融點 131°C) に少量の四オキシ酸を混在し, 4 は二オキシパルミチン酸 (計 Ag% 27.30, 中和價 194.79, 融點 121°C), 9 は二オキシミリスチン酸 (計 Ag% 29.38, 中和價 215.76, 融點 119°C) なり。即ちこれに於て原酸はリノール酸, オレイン酸, ヘキサデセン酸 (ゾーマリン酸), 及テトラデセン酸にして就中ヘキサデセン酸最も多量なることを知る。

斯くして虱目魚體油を構成する脂肪酸は固體酸としてはミリスチン酸, パルミチン酸を, 液體酸としてはヘキサデセン (ゾーマリン) 酸を主成分とし他にステアリン, テトラデセン, オレイン, リノール, リノレニンの各酸の少量並に高度不飽和酸として $C_{18}H_{30}O_2$ を含有するものと考へらる。

2) 肝油 液固兩酸の割合は 73.3 : 26.7 に相當す。固體酸は中和價 220.9, 融點 54~56°C にして 8g につき分別結晶の結果は中和價 241.59, 融點 54~55°C としてミリスチン酸を, 中和價 218.5, 融點 58~59°C としてパルミチン酸を分離證明し更に中和價 204.9, 融點 59~60°C と不純ながらもステアリン酸の存在をも推知し得たり。

液體酸は 23°C にて透明なる黄褐色の液狀にして n_D^{20} 1.4655, 中和價 209.4, 沃素價 119.9 なり。30g をメチルエステルとして分溜の結果は次の如し。

溜分	b p/mm	收量 (g)	n_D^{20}	d_4^{20}	鹼化價	沃素價
1	162~172°C	6.5	1.4505	0.8761	213.45	85.19
2	172~182	6.0	1.4514	0.8737	222.46	75.52
3	182~190	10.5	1.4591	0.8791	209.61	123.40
4	190~210	4.5	1.4708	0.8989	193.07	171.07

茲に於て溜分 1, 2 を合して酸に返へすに中和價 216.51, 沃素價 92.1, n_D^{20} 1.4581 なり。その 3g をとりて鹼化するに水に不溶性結晶酸 2.3g を得。酒精にて分別結晶して a 融點 120~121°C, 中和價 194.23, b 融點 119~120°C, 中和價 196.74, c 融點 97~98°C, 中和價 199.19 となる。即ち a, b は二オキシパルミチン酸にして, c はこれに二オキシミリスチン酸を混ざるものと見るべきなり。斯くして原酸のヘキサデセン (ゾーマリン) 酸, 及テトラデセン酸なることを證明し得。溜分 3 は同様に鹼化して融點 126~128°C, 中和價 176.01, 融點 121~123°C, 中和價 176.19 及 融點 98~99°C, 中和價 188.07 に分別す。前者は二オキシステアリン酸にして後者はこれに二オキシパルミチン酸を混ざるものなり。即ち原酸のオレイン酸, ヘキサデセン酸なること

を證し得。只その沃素價の稍高き點よりより不飽和度高き酸の存在を思はす故にこれを檢索せんとし 3g をとり臭素添加を試みたるに微量の融點 112~113°C の所謂石油エーテル不溶性四臭化物を得, リノール酸の存在を知るを得たり。溜分 4 はこれを臭素添加して生ずる結晶臭化物につき檢索を試みたり。始めに得たる結晶は 140°C 附近より着色し始め 245°C に到りて分解するを認めたり。これをベンゾールと處理して次の如く分別せり。

a) ベンゾール可溶分 極微量にして融點を檢する程度なれど融點 168~170°C を示しおそらく六ブロムステアリン酸ならんとす。

b) ベンゾール不溶分 220°C に到りて灰色化し 243~245°C にて分解熔融す。試みに體油よりの八臭化物と混融して融點の降下を見ず。

斯くの如くして肝油脂肪酸は殆ど體油と等しくミリスチン, パルミチン, ゾーマリン, オレインの各酸と少量のステアリン, テトラデセン, リノール, リノレニン酸及び高度不飽和酸として $C_{18}H_{30}O_2$ よりなるものとす。

3) 肝臓抜き内臓油 液固兩酸の割合は固體酸 27.3%, 液體酸 72.3% にして前者は中和價 221.88, 融點 53~56°C, 後者は中和價 218.90, n_D^{20} 1.4680, d_4^{20} 0.9294, 沃素價 92.63 なり。固體酸は分別結晶によりミリスチン, パルミチン, ステアリンの各酸を, 液體酸は鹼化及臭素添加によりゾーマリン, オレイン, リノール, リノレニンの各酸並に $C_{18}H_{30}O_2$ を確證し得たり。尙テトラデセン酸はこれを檢知し得ず。

摘 要

1 虱目魚は臺灣の養殖魚を代表するものにして體に 18%, 肝臓に 39%, 内臓 (肝臓抜き) に 4.5% の油脂を含み各部油脂の性質は等しく鰵油に似たる所多し。

2 脂肪酸は固體酸 28%, 液體酸 72% 前後にして前者はミリスチン, パルミチン兩酸を主とし少量のステアリン酸を混在し, 後者はゾーマリン酸最も多量にテトラデセン, オレイン之につきリノール, リノレニンの少量をも含み高度不飽和酸としては $C_{18}H_{30}O_2$ を含有するものの如し。

3 不鹼化物は 1~4% 内外にしてコレステロール, セラキルアルコールを主成分とす。

4 ヴィタミン A の呈色反應は肝油最も顯著なり。

終りに本研究資料虱目魚につき御助力を仰ぎたる臺南水産試験支場長青木超雄氏に深甚の謝意を表す。

ON THE FATTY OIL OF CHANOSCHANOS (FORSKAL)

By Kinzo Kafuku and Chuta Hata

(RECEIVED AUGUST 12, 1935)

Chanoschanos (Forsk.) is a fish indigenous to tropical waters of the Western Pacific. It is raised in fish farms along the coast of the Philippines, Java, Sumatra and Formosa. In Formosa, baby fish weighing 2~3 g are caught in March and fed till September when they grow to weigh 300~500 g.

The sample was separated into 3 parts—viz., the body, the liver, and the intestinals other than liver. They were decocted with water in an open pan, the yields of fatty oils amounting to 1.8%, 30% and 4.5% respectively. They represented a great similarity to herring oil in their properties. The main characteristics of these oils are as follows:

	d_4^{20}	n_D^{20}	Acid V.	Sap. V.	Iod. V.	Unsap. matter (%)
Body	0.8927	1.4616	0.76	197.70	96.01	0.96
Liver	0.8966	1.4596	15.77	190.29	94.99	1.92
The Intestinals other than liver	0.8959	1.4591	16.78	192.26	95.19	3.92

The chief ingredients proven are: myristic acid, palmitic acid, stearic acid, zoomaric acid, tetradecenoic acid, oleic acid, linolic and linolenic acids, and a highly unsaturated acid of the composition $C_{18}H_{28}O_2$. The unsaponifiable portion, which amounted to about 1~4%, consisted chiefly of cholesterol and selachyl alcohol. The colour reaction for vitamin A was vivid in the case of liver oil, but not in other oils.

[DEPARTMENT OF INDUSTRY, GOVERNMENT RESEARCH INSTITUTE, FORMOSA, JAPAN]

終