



(日本化學會誌第五十四卷第四號別刷)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第九十六號

臺灣產鰹肝油鰹眼肉油
及鰹頭油に就て

加 福 均 三
池 田 鐵 作
加 藤 亮

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

No. 96.

On Fatty Oils from Different
Parts of Bonito Fish.

by

K. Kafuku
T. Ikeda
R. Katō

(Reprinted from the Journal of the Chemical Society of Japan
Vol. 54 No. 4 1933).

1933



始



臺灣產鰹肝油鰹眼肉油及鰹頭油に就いて

(昭和八年二月十七日受領 昭和八年四月廿五日印刷)

加 福 均 三 池 田 鐵 作 加 藤 亮

緒 言

鰹は我國海産物中其の産額第一位にある重要品にして節として内地年産額 242 萬貫 2236 萬圓にのぼり本嶋に於ても眞鰹惣田鰹節を合して 40 萬貫 250 萬圓にのぼる。本嶋沿海にて産する鰹を大別して眞鰹及び惣田鰹の二種とし、其の約 3 割は多脂肪鰹にして鰹節製造に不適當なり。多脂肪鰹を脱脂して節製造に適當ならしむる方法は從來本研究工業部にて研究しつつあり既に満足すべき結果を得たり。然るに本嶋に於ては鰹節製造の際の副産物たる頭部及び内臓の一部は之を煮熟して肥料に利用されつゝ在るも其の盛時にありては殆んど放棄され殊に肝臓は乾燥悪しく且煮熟の際全部形を失ひために他の部の乾燥上にも悪影響を及ぼすを以て肥料にも利用されず放棄されつつあり。故に廢棄物利用の一途として是等より油を採る事も興味ある問題として本實驗を行ひたり。本邦産鰹油に關する研究少なく著者等の知れる限りに於ては鰹油に關する辻本氏¹⁾の研究及び同氏著²⁾海産動物油あるのみ。然して市販品鰹油は魚肥を製するために一旦煮熟する際に採集したるものなり。各部分の油を別々採集研究したる例を聞かず。故に著者等は臺灣産鰹の節製造の際の副産物頭部、肝臓、眼肉に含まるゝ油脂を研究し其結果を報告す。本研究に使用したるものは臺灣の南

1) 辻本: 東京工業試験場報告, 第 6 回, 21 頁。 2) 辻本: 海産動物油, 218 頁。

海に産したる眞鯨にして昭和五年九月基隆八尺門臺灣總督府殖産局附属水産試験場基隆支場にて鯨節製造試験の廢物の中肝臟、頭部及び眼肉を採集して採油せり。眼肉とは眼部より水晶體を除けるものにして鯨の水晶體の利用研究のために水晶體試料を取去りたる殘部を指す。本研究は總督府殖産局の依頼によりて行ひたるものなり。材料採集に際して種々の便宜を與へられし殖産局水産課の與儀喜宣氏兒玉政治氏並びに水産試験所の諸氏に謝意を表す。

I 試料油の採油方法及收率

1. 鯨肝油 (A). 鯨肝臟生を其の儘エーテルにて抽出し採油したるもの。
2. 同上 (B). 鯨肝臟を同量の水と共に約 30 分間煮沸し然る後エーテルにて抽出し採油したるもの。
3. 鯨頭油. 鯨頭を同量の水と共に約 1 時間煮沸し然る後エーテルにて抽出を行ひ採油したるもの。
4. 鯨眼肉油. 鯨眼の水晶體を除きたる眼肉部をエーテルアルコールにて抽出し採油したるもの。各種油の收率次の如し。

1. 鯨肝油 (A)	3.24%	3. 鯨頭油	1.28%
2. 〃 (B)	3.84%	4. 鯨眼肉油	11.26%

本研究に就いて使用したる材料を單に煮沸或は壓搾によりては殆んど採油し得ざりしに依りエーテルにて採油したるものにして單なる煮沸等によりて浮べる油と異りエーテル可溶の有機質を含有する事多かるべし。其の點は通常に稱さるゝ魚油と多少異なれり。

II 試料の一般性狀

試料油中 1. は赤褐色を呈し他の 2, 3, 4. の油は暗褐色 (暗褐色を呈せるは熱のため分解に起因したるためならん) なる不透明の液體にして 20°C 附近に於て各種共一部固化す何れも魚油特有の腥臭を有す。是等の油につきビタミン A 含有の呈色反應³⁾とさるるものを試みたり。

油の種類	A. 酸性白土法	B. 硫酸法
鯨肝油 (A)	青藍色を呈す	紫色より褐色
〃 (B)	〃	〃
鯨頭油	反應なし	黄褐色
鯨眼肉油	〃	僅かに紫色後褐色

ビタミン A 及び其の他に對する酸性白土及び硫酸の呈色反應に就いては小林山本兩氏の研究報告あり以上の報告に依れば油とベンゼンに溶解して 100° 或は 200° に乾燥したる酸性白土に注射すれば接觸面に青藍色を呈すればビタミン A の存在なるべし且又油をベンゼンに溶解したるものに濃硫酸を加へたる際其接觸面に紫色を呈することに依りビタミン A の存在を示すと云ふ。然して是等の呈色反應の有無に依つて直ちにビタミン A の有無を決し得ざるは明かなり。故にビタミン A を含有する物質の示すものと同様な呈色反應を鯨肝油も呈せる事をたしかめたるにとどまる。故に確定は動物試験によらざるべからざるも鯨肝油中にもビタミン A を含む事は確定するもあやまちなからん。特數下の如し。

油の種類	比重 (d ₄ ²⁰)	屈折率 (n _D ²⁰)	酸價	鹼化價	沃素化 (ワイイス法)	不鹼化物
鯨肝油 (A)	0.9252	1.4803	80.12	172.77	132.56	11.37
〃 (B)	0.9221	1.4785	91.26	161.50	114.09	10.81
鯨頭油	0.9374	1.4795	12.97	203.47	118.07	2.39
鯨眼肉油	0.9303	1.4823	3.03	185.23	145.08	2.03

3) 大島: 水産化学實驗法, 280 頁. 4) 小林, 山本: 工業化学雜誌, 第 27 編 937 頁 (其一); 1060 頁 (其二).

不鹼化物は黄白色にして全部固化す。

III 脂肪酸

混合脂肪酸即ち不鹼化物を除去したる殘部は常溫 (20°) にて黄色固體なり特數次の如し。

油の種類	中和價	平均分子量	沃素價	エーテル不溶性多臭化物	臭化物含量
鯨肝油 (A)	192.7	291.1	60.7	26.6	66.8
〃 (B)	200.6	279.7	50.9	20.2	68.6
鯨頭油	208.0	269.7	56.1	10.7	71.4
鯨眼肉油	204.4	274.5	76.2	12.0	68.8

以上の特數にて示す如く混合脂肪酸の沃素價及び多臭化物の生成量著しく原油の沃素價に比して減少せるは同油に含有せる酸化され易き高度不飽和脂肪酸の一部酸化重合生成物に變ずるに依るべしと想像せらる。且つエーテル不溶性物質も相當生じたるを以て酸化酸及エーテル不溶性物質の量を測定せり結果より見れば不安定なる高度不飽和酸化酸を相當量含む。

油の種類	エーテル不溶性物質	酸化酸
鯨肝油 (A) より混合脂肪酸	8.2%	27.9%
〃 (B) より	9.4%	26.2%
鯨頭油より	6.5%	2.5%
鯨眼肉油より	8.3%	2.2%

次に鉛鹽エーテル法に依り液體酸と固體酸を分離するを得たり。割合次の如し。

油の種類	液體酸	固體酸
鯨肝油 (A) より得たる混合脂肪酸より	65.98%	34.02%
〃 (B) より	61.50%	38.50%
鯨頭油より得たる混合脂肪酸より	48.34%	51.65%
鯨眼肉油より得たる混合脂肪酸より	61.15%	38.85%

一般魚油に比し固體脂肪酸甚だ多し。次に液體酸及び固體酸の性質を測定したるに次の如し。

液體酸	比重 (d ₄ ¹⁵)	屈折率 (n _D ¹⁵)	中和價	平均分子量	沃素價 (ワイイス法)
鯨肝油 (A) より	0.9537	1.4921	166.30	337.3	143.9
〃 (B) より	0.9541	1.4922	164.38	341.2	114.1
鯨頭油より	0.9304	1.4826	181.04	309.8	98.7
鯨眼肉油より	0.9597	1.4827	173.66	323.4	61.8

以上の結果より是等の酸は C₂₀ 及び C₂₂ の酸なるべく思はるゝを以て Hazura^{5) 6)} 法に依り過満飽和加里にて酸化を行ひたり。鉛鹽エーテル法に依り肝油 (B) より分離せる液體酸 30 g を比重 1.27 の苛性加里溶液 36 cc に溶解し之を 1.5 l に稀釋し約 3° に冷却し置き良く攪拌しつゝ是に別に過満飽和加里 33 g を 1.5 l の水に溶解したるものを約 3 時間に加へ終りて 2 時間攪拌を繼續し一夜放置し後濾過せり二酸化滿飽の沈澱は温水中に浸出せり。濾液及び浸液を合し稀硫酸にて酸性となしたるに油液と混じて少量の結晶を析出したる一夜冷蔵庫中に放置したる後濾過し結晶を素焼板にて乾燥しエーテルにて振盪しエーテルに可溶性のものと比較的不溶性のものに分け別々に醋酸エーテルより再結晶を行ひて次の物質を得たり。

物質	融點	物質	融點
A. エーテル可溶性	123-124°	B. エーテル不溶性	122-123°

A, B を混融したるに 122-123° にて融解し融點降下を見ず結晶形も AB 共同一物なり元素分析を行ひたるも試料少許なるため確認し能はざりき。

然して融點 123-124° なる Oxy-誘導體を與ふる不飽和脂肪酸は未知のものに屬す。平均分子量及び沃素價より見て略 C₂₂ 不飽和鎖 2 個を有するもの即ち C₂₂H₄₀O₂F₂ なる脂肪酸を主成分とし之に不飽和度低き他の脂肪酸を混在する混合物なるべし。試料少にして檢索し能はず。

5) Hazura: J. Soc. Chem. Ind., (1888) 506. 6) 眞島, 岡田: 本誌, (大正三年) 33 頁.

肝油 (B) より得たる液體不飽和酸を全部使ひ果したるを以て肝油 (A) より得たる液體不飽和酸を用ひ高度不飽和酸の定量を行ひたり。其の方法の次の如し。

肝油 (A) 7g とり Na-エーテレート溶液 (95% アルコホル 11) に對し金屬ナトリウム 12g を溶解したるもの 25 cc を加へ酸化約 2 時間放置したる後乾燥エーテル 144.2 cc を添加し良く振盪せり然る後過濾し濾液を分液漏斗に入れ水と共に良く振盪す抽出水を別の分液漏斗に移し 2N 鹽酸 8 cc を加へエーテル 38 cc と共に振盪を反覆せり。抽出部を秤量せる二頸フラスコに入れ CO₂ を通じつゝエーテルを蒸發して秤量したるに 1.747 g にして 24.95% なり。尙此の高度不飽和脂肪酸は屈折率 (n_D²⁰) 1.5092、沃素價 195.2 なり。これも C₂₂H₄₀O₂F₂ に相當す。頭油より得たる液體酸は其の分子量並びに沃素價より考察して C₂₀ にして不飽和鎖 1 個を有するもの C₂₀H₃₈O₂F₁ に相當す。かくの如き酸を主成分とする混合物なるべし。眼肉油より得たる液體酸も其の性質より見て C₂₀H₃₈O₂F₁、C₂₂H₄₂O₂F₁ 等を主體とする混合物なるべし後二試料は少量なるためオキシ酸生成等を行ひ得ざりき。

固體脂肪酸。固體脂肪酸は黄白色にして性質次の如し。

油の種類	沸 點	融 點	中和價	平均分子量	沃素價
鯨肝油 (A) より	343-344 ⁷⁾ /760 mm	56-57 ⁹⁾	223.2	251.2	1.36
〃 (B) より	343-344 ⁷⁾	56-57 ⁹⁾	225.5	248.8	1.78
鯨頭油より	343-344 ⁷⁾	56-57 ⁹⁾	224.3	251.3	1.63
鯨眼肉油より	344-345 ⁷⁾	56-57 ⁹⁾	219.3	255.8	1.34

以上の結果より考察するにパルミチン酸に相當するも融點相違せるを以て肝油 (B) より得たる固體脂肪酸を Anschütz のフラスコを用ひ 2 回蒸溜を行ひ酢酸エーテルより 3 回再結晶を行ひたるに融點 61-62° のものを得。パルミチン酸に良く一致せるを得たり。全部蒸溜を行はざるも何れも恒数よりパルミチン酸なること疑なし。

パルミチン酸 CH₃(CH₂)₁₄COOH。融點 62°、分子量 256。

IV 不飽和物

濃橙色針狀結晶にして沃素價 (ウイイス法) 115.8 にしてエーテルによる結晶形より見て殆どコレステロールよりなるべく、呈色反應及びヂギトニン (Digitonin) に依るコレステロール試験次の如し。

呈 色	反 應	ヂギトニンに依るコレステロール試験
(1) 二酸化炭素溶液に硫酸	紅褐色より漸次血色	鯨肝油 (A) より得たる不飽和物
(2) 無水醋酸に硫酸	紫赤色より暗綠色	〃 (B)
(3) 三體化アンチモンク	汚小豆色	鯨頭油より
(4) ベンゼンと酸性白土	赤褐色	鯨眼肉油より

コレステロールの定量。鯨油中の不飽和物は Liebermann 氏呈色反應及びヂギトニン試験に依りて明瞭なる如く皆コレステロールを含有せり供試鯨油の全部に就き一スコレステロールの定量を行ふことは省略せし鯨肝油 (A) 及 (B) に就き行ひたる定量を其の一例として記載せんとす。

コレステロールの定量はヂギトニン法に依り行ひたり。⁹⁾

不飽和物を 95% のアルコホルに溶解し之に 90% のアルコホルに溶解せる 1% のヂギトニン溶液を加へ良く振盪し暫時放置せる後沈澱を濾過し 90% アルコホルにて良く洗滌し 105° に於て乾燥し秤量せり。

鯨肝油 (A) 72.86% (不飽和物に對し)

鯨肝油 (B) 86.57% (不飽和物に對し)

7) Buil: 辻本氏著, 海産動物油, 210 頁. 8) T. Panzer: *Zentbl.*, (1912), 504. A. Windaus: *Ber.*, (1909) 238.

コレステリールヂギトナイド (Cholesteryl Digitonide) を Lewkowitsch 氏⁹⁾ の方法に依りキシロールと處理しコレステロールを遊離するを得たり。エーテルより再結晶を行ひ融點 148° のものを得たり。

鯨肝油 (B) より得たる不飽和物 9.61 g をメタノールにて處理しコレステロール 8.32 g を得たり。此のコレステロールを用ひエステルを生成し證明せり。

コレステリルベンゾエート (C₂₇H₄₆O₂C₇H₆O) の生成。

Schultz¹⁰⁾ の方法に依り試料 5g を 20g の安息香酸無水物と共に封管に入れ 200° にて 35 時間熱したり。アルコホルにて處理しエーテルより再結晶を行ひ次の結晶を得たり。此のものは顯微鏡檢油に依り板狀結晶なり。

融 點		元素分析				
著 者		物質	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
150-151°	Schulze ¹¹⁾ Obermüller ¹²⁾ Bömer ¹³⁾ Menozi ¹⁴⁾ 著 者	0.1030 g	0.3148 g	0.0981 g	83.35	10.58
145.5°						
148.4°						
146°						
148-148.5°	著 者				83.26	10.21

コレステリルアセテートの生成

J. Lewkowitsch¹⁵⁾ 氏の方法にて行ひたり。コレステロール

2g とり 1g の無水醋酸と共に約 1 時間煮沸し濾過し温水にて良く洗滌し素焼板にて乾かしエーテルより 2 回再結晶を行ひ針狀結晶を得たり。

次に肝油 (B) よりメタノールにて處理しコレステロールと分離せるコレステロール抜き不飽和物 1.2g あり此のものは沃素價 (ウイイス法) 68.88 屈折率 (n_D²⁰) 1.4876 なり。コレステロール抜き不飽和物に對しては更に材料入手の上研究を行はんとす。

結 論

(1) 鯨肝油 (A) (B) 頭油及び眼肉油の特徴及び一般性狀に就き實驗を行ひたり。不飽和物は肝油中には 11% 内外にして其の他は 2% 含有せり。肝油は呈色反應顯著なるも頭油及び眼肉油等は呈色反應著しからず。

(2) 脂肪酸中上記四種の固體酸は殆どパルミチン酸 CH₃(CH₂)₁₄COOH なり又肝油より得たる不飽和酸は主成分として C₂₀H₃₈O₂F₂ の酸なるべく酸化に依りて融點 123-124° の二オキシ酸を得たり。高度不飽和脂肪酸は約 25% 有り。其の他頭酸及眼酸中の不飽和酸は主成分として C₂₀H₃₈O₂F₁ の酸を含有するならん。

(3) 不飽和物は殆どコレステロールにして肝油中には 80% 以上含有せり其の他の油中にも殆どコレステロール含有するならん。コレステロール抜き不飽和物の成分研究に就いては更に材料入手の上實驗せんとす。

(4) 海産動物油中肝油類は一般に不飽和物を含むこと多く就中鯨肝油及鯨頭油等が多量の不飽和物を含むことが従来の研究に依りて明かなるが鯨肝油の不飽和物の含有量は割合に少くも油中に含まるゝコレステロールの量に就いては未だ何等の報文を見ざるも著者等の研究に依りてはコレステロールは不飽和物の大部分を占むるを以て此の油はコレステロールの採集の好材料なるべく肝油利用の方面としては少留少きため到底經濟的なる採取困難なるべしと想像せらる。

(臺灣總督府中央研究所工業部)

9) J. Lewkowitsch: 'Chem. Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes,' Vol. I, 264. 10) Schultz: *Ber.*, 5, 1760; 6, 251, 571; *J. prakt. Chem.*, 115, 163. 11) J. Lewkowitsch: 'Chem. Tech. and Anal. of Oils Fats and Waxes,' Vol. I, 277. 12) Obermüller: *Z. physiol. Chem.*, 15 (1891), 42, 46. 13) J. Lewkowitsch: loc. cit. 14) Menozzi: *Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)*, [5], 12, 1, 130 (1891). 15) Lewkowitsch: *Ber.*, 66 (1892). 16) *Zentbl.* (1898), 1, 466, 638; (1922), 1, 225.

昭和8年5月5日印刷
昭和8年5月10日發行

臺灣總督府中央研究所
(臺北市幸町)

印刷人 松井方利
東京市深川區白河町四丁目壹番地一

印刷所 東京印刷株式會社
東京市深川區白河町四丁目壹番地一

IT5R-40

14. 24-2854



1200501157358

14 24
254

終