

(臺灣總督府中央研究所有機工業化學科研究室) (昭和 9 年 5 月 30 日受理)

からすみ鱈の卵巣油

加福 均三・畑 忠太

からすみ鱈の成熟卵巣を鹽浸乾燥したる所謂からすみ(鱈子)に就て囊に辻本満丸氏(本誌, 昭和 8, 36, 1616)は之をエーテルにて抽出し 32% の脂油を得, 其檢索結果を報告せられしが, 氏の結果によれば油の 40% は不鹼化性にして主としてセチルアルコールより成り, 他にコレステロール, オクタデセノール及び少量のオクタデシルアルコール及ヘキサデセノールを含有し, 可鹼化分中には高度不飽和酸若干を含むと認められたり。

著者等は恰之と時を同じうして生鱈數尾を入手したるを以て其成熟卵巣を取出し得, 之をエーテルにて抽出し粗脂肪若干を得たるを以て直ちに其成分の檢索を行ひたるが, 其結果辻本氏の報文に報告せられしセチルアルコール, ヘキサデセノール, オクタデセノール以外にテトラデカノールを不鹼化物より證明し, 又可鹼化物中にパルミチン酸, ミリスチン酸, ヘキサデセン酸(ゾーマリン酸), オレイン酸等の存在を確め得, 尙其他に $C_{18}H_{30}O_2$ 及高度不飽和酸 $C_{18}H_{28}O_2$, $C_{20}H_{30}O_2$, $C_{22}H_{32}O_2$ 等が存在するらしきことを推知し得たるを以て次に之を報告す。

實驗之部

油の性状 生卵巣 565g をエーテルにて型の如く抽出し油 79.6g を得。此收率 14.2% なり。此油は稍赤褐色を帯び 20°C に於て完全に透明なる液狀を呈し且一般魚油の如き悪臭を有せず。17°C に冷却すれば徐々に結晶を析出するも此結晶は容易にアセトンに溶解す。即ちフォスファチド類の含量はあまり大ならず。次に辻本氏のカラスミ油と其性質を對照すれば

	d_4^{20}	n_D^{20}	酸價	鹼化價	沃素價 (ウイイス)	ロザン價	不鹼化物
生卵巣油	0.8848	1.4696	5.83	130.31	119.72	82.90	45.1%
辻本氏カラスミ油	0.8818	1.4695	16.0	130.1	130.6	—	40.6

成分の檢索 試料の損失を最少限度に止めんが爲從來の文獻に鑑み次の方法によりたり。即ち不鹼化物に就てはステロールを先づヂギトニッドとして分離し蠟アルコール部をアセトンに對する溶解度の差によりて液體部と固體部に分別し各々を鹼化分溜し各溜分の性質を測定したる上鹼化してアルコールに復歸せしめ固體アルコールは融點を測定し液狀のものは水素添加を行ひて後之を檢したり。脂肪酸の部分は鉛鹽アルコール法にて固體酸と液體酸とを分別し固體酸は分別再結晶により又液體酸は臭素化合物及其酸化生成物を檢し其大體を窺ひ殘部を更にメチルエステルとして分溜し各溜分を精査す。

a) 不鹼化物 油 55.5g を 2N 酒精加里 200cc にて鹼化し酒精を溜去後水 500cc を加へ 300cc, 200cc, 100cc のエーテルにて逐次抽出し抽出液をまとめて稀アルカリ水にて 2 回洗滌振盪し最後に蒸溜水にて洗滌したる結果不鹼化物 25g を得。此者は淡橙黄色の固體にして融點 41~42°C, n_D^{60} 1.4426, d_4^{60} 0.8233, 沃素價 38.26 なり。

ステロールの定量 以上の諸性質よりステロール及固體アルコールの存在を推測し得るを以て先づステロールを定量す。即ち其 5.2g を酒精溶液とし 1% のヂギトニンの酒精溶液を加へたるにステロールのヂギトニッド沈澱を得。此操作を反復しヂギトニッド 2.05g を得。Windaus に隨ひて計算するにステロール含率 9.57%

となる。

固体アルコール及液体アルコール ステロールを分離したる残渣 20g を 3 倍量のアセトンにて潤し吸引濾過し結晶を數回氷冷アセトンにて注意して洗滌後乾燥し濾液は之を濃縮して析出する結晶につき上の如き操作を繰返し固体アルコール 11.5g を得たり。此者は融點 47~49°C を呈し再結晶を繰返すときは融點 48~49°C となる。此融點はセチルアルコールの融點に一致するも更に之を醋化し分溜して確證を得んと試みたり。即ち此者 9g をとり 3 倍量の無水醋酸と煮沸して醋化したる上之を 12mm 壓下に分溜したり。

溜分	沸點(12mm)	d_4^{20}	n_D^{20}	鹼化價	收量(g)
1	185°C迄	0.8628	1.4432	196.34	1.5
2	185~190°C	0.8625	1.4436	195.94	4.1
3	190~195°C	0.8621	1.4440	195.37	2.4
4	195°C以上	—	1.4450	193.58	0.4
5	残 渣	—	—	—	0.3

蒸溜物は何れも 20°C に於て無色透明の液体にして 17°C に於ては (2), (3), (4) は結晶となれども (1) は液状に留る。残渣 は暗褐色 20°C に於て固体なり。各溜分より回收したる アルコールは (1) よりは融點 44~45°C のものを, (2) よりは融點 45~46°C のものを, (3) よりは融點 46~47°C のものを得, (4) より得たるものは融點 48~48.5°C なり。之をメチルアルコールより再結晶するに何れも融點 49~49.5°C の鱗片状結晶となる。此結果より推斷するに本油に含有せらるゝ固体アルコールは主としてセチルアルコールにしてオクタデセノールは存在するとしても甚だ微量なり。

固体アルコールと分離したる液体アルコールのアセトン溶液はアセトン溜去後常温にては濃稠なる黄褐色の液状を呈し其性質次の如し。 d_4^{20} 0.8641, n_D^{20} 1.4651, 沃素價 86.74。

之も前と全く同様に醋化して分溜したるに次の諸溜分を與へたり。

溜分	沸點(12mm)	n_D^{22}	沃素價	鹼化價	收量(g)
1	175°C迄	1.4461	48.50	203.3	0.8
2	175~185°C	1.4478	68.11	193.6	1.7
3	185°C以上	1.4524	87.94	186.8	0.7
4	残 渣	—	—	—	0.3

(1) は沸點低くして鹼化價大なると同時に沃素價甚小なり。而して鹼化後析出するアルコールは 17°C に於て蠟状を呈するを見ればアセトンに可溶なる低級飽和アルコールを混有すべく恐らくはテトラデカノールなるべし。(2) 及 (3) は之を鹼化してアルコールを捉へ其 1.38g を用ひてパラヂウム黒による沃素添加を行ひたるに 18°C, 763mm に於て沃素 111cc を吸収し沃素附加體 1.5g を得たり。此者の融點 53~54°C にして 95%アルコールより再結晶するときは融點 56~57°C を呈しオクタデカノール (融點 57~58°C) に一致す。原物質は故にオクタデセノールなり (假定による計算沃素量 114cc/760mm)。残渣は固体にして主としてコレステロールより成る。又斯くしてパチルアルコール及セラキルアルコールは檢出し得ず。恐らく存在せざるべし。

b) 脂肪酸 不鹼化物を分離したる混合脂肪酸は 20°C に於て帶黄褐色の透明なる液状にして微に不快臭あり。

d_4^{20} 0.8985, n_D^{20} 1.4679, 沃素價 162.90, ロダン價 95.31, 中和價 194.83, 平均分子量 287.86

尙ウィイス氏液にて微濁し高度不飽和酸の存在を知る。

固體酸の檢索 混合脂肪酸 25g より鉛鹽アルコール法にて分離したる固體酸は 3.6g にして約 14.4% に相當す。融點 52~53°C, 中和價 214.30, 沃素價 9.20。

本酸にはその沃素價の示す如く尙微量の液體酸を混在すると思はるゝも試料の損失をおそれこれ以上分離を行はず無水酒精にて分別再結晶を行ひて次の如く大別するを得たり。(1) 融點 54~54.5°C, 中和價 237.5 (2) 融點 53~54°C, 中和價 229.2, (3) 融點 59~60°C, 中和價 218.5, (4) 融點 54~55°C, 中和價 221.5, 尙更に再結晶を繰返して (1) より融點 54~55°C, 中和價 242.62, (3) より融點 59~60°C, 中和價 218.63 を得、前者はミリスチン酸 (融點 54~55°C, 中和價 245.81) にして後者はパルミチン酸 (融點 60~61°C, 中和價 218.92) なり。而して C_{14} 以下の酸及 C_{18} 以上の酸は檢出し得ず。

液體酸の檢索 液體酸は中和價 194.66, d_4^{15} 0.9039, n_D^{15} 1.4716, 沃素價 182.16, ロマン價 110.62 にして臭素添加の結果エーテル不溶性結晶臭化物は 55% を得。此者は 250°C 附近より黒變凝縮し漸次炭化しつゝ 300°C に至るも熔融せず高度不飽和酸の多臭化物とみるべし。臭素含量 70.26% にしてこれを $C_{22}H_{34}O_2Br_{10}$ とし計算して 16.5% に相當す。但し $C_{22}H_{34}O_2Br_{10}$ の計算臭素含量 70.76% なり。尙多臭化物を分離せる可溶性臭化物よりは四臭化物に相當するものを得ず。

次にアルカリ性溶液に於て過マンガン酸加里にて酸化を試みし結果は試料に對し 46% の水に不溶性なる結晶酸化物を得。融點 115~117°C, 中和價 191.51, 更に無水酒精にて再結晶して融點 123~124°C, 中和價 195.06 の大部分と少量の融點 117~119°C, 中和價 185.97 の兩酸に分別し得たり。前者は二オキシパルミチン酸 (融點 124~125°C, 中和價 194.89) にして後者はこれと二オキシステアリン酸 (融點 130~131°C, 中和價 177.3) の共晶物なるべし。又六オキシ及びそれ以上の酸を檢索せんとこれらを分離したる水溶液より常法により中和し濃縮して硫酸加里の結晶を除去し酸にて分解して微量なれどもエーテル不溶性の結晶を得たり。精製することは能はざりしも 210°C 附近にて分解するを確めたれば恐らく六オキシステアリン酸或は八オキシベン酸 (眞島, 岡田兩氏, 日化, 大正 3, 35, 35) 其他高度不飽和酸の酸化生成體なるべし。

液體酸メチルエステルの分溜 更にこれを確認せんため 7g をとりメチルエステルとして分溜す。

溜分	沸點(3.5mm)	n_D^{15}	沃素價	鹼化價	收量(g)
1	140~152°C	1.4555	117.1	204.5	1.5
2	152~162°	1.4580	138.9	198.9	1.8
3	162~175°	1.4745	256.7	192.1	2.8
4	175° 以上	1.5021	285.3	165.4	0.6

本分溜の結果より考察すればその諸性質より C_{14} 以下の酸は存在せざるべく溜分 (1) は正しく C_{18} 酸 (辻本滿丸氏, 本誌, 大正 10, 24, 42; 外山修之氏, 本誌, 大正 12, 26, 597; *Chem. umschau.*, 1924, 31, 221) を主成分とするものとみるべく, 溜分 (2) は C_{18} 酸及 C_{18} 列のより不飽和なる酸との混合溜分と推定され, 溜分 (3) に至りて屈折率, 沃素價の急激に増大せるは恐らく高度不飽和酸の混在に起因するものにして, 而も沸點の稍々低きは C_{18} 乃至 C_{20} 列酸を主成分とするものと考へらる。溜分 (4) は蒸溜残渣なるを以てこの中には不變化酸及び若干の固體酸等も混在すべしと考へざるべからず, 爲に沃素價低きに過ぐる傾あるも屈折率, 鹼化價等よりして C_{22} 列高度不飽和酸の存在を思はしむ。(辻本氏鱈油 (本誌, 大正 12, 26, 1013) より $C_{22}H_{38}CO_2CH_3$ の特数は鹼化價 165, n_D^{50} 1.4940 なり)。之を要するにこの分溜の結果よりすれば各成分は未だ充分に單離せられ居らざるも再度分溜による損失をおそれ, 溜分 (1), (2) は酸化により (3), (4) は臭素添加により證明せんとせり。

溜分 (1), (2) の検索 鹼化して酸に返し 1.7g を得その 1.3g をとり酸化して水に不溶性水酸化酸 1.25g を得。無水酒精にて分別結晶して次の如し。(1) 融點 124.5~125°C, 中和價 195.01, (2) 融點 107~108°C, 中和價 190.71, (3) 融點 124~125°C, 中和價 175.93。

尙 (1) は銀鹽を作りこれより銀を定量せしに 27.34% (計算數 $C_{16}H_{32}O_4Ag$ 27.30%) となりニオキシバルミチン酸に一致し、又この事實は外山氏が鯨油 (本誌, 大正 14, 28, 99) その他の魚油より Bull 氏が鱈肝油 (H. Bull, *Ber.*, 1906, 39, 3570) より分取し酸化したる結果と一致し、原酸はゾーマリン酸 ($C_{16}H_{30}O_2$) なることを知る。更に結晶 (3) はニオキシステアリン酸なることに疑ひなく原酸のオレイン酸なるべきを想像し得。而して四オキシ酸及びそれ以上のものを與へず。

溜分 (3), (4) の検索 同じく酸に返し臭素添加をなしエーテル不溶性臭化物をベンゾールと處理してこれを可溶部と不溶部に分別せり。

1. ベンゾール可溶部 120°C 附近より凝縮し始め 175°C にて分解熔融す。Br 67.10%

2. ベンゾール不溶部 230°C に至り灰色化し 260°C 附近より漸次黒變するも 300°C に至るも熔融せず。

Br 72.03%

即ち此結果より (1) は恐らく六臭化物 ($C_{18}H_{30}O_2Br_6$, Br 63.3%) 及八臭化物 ($C_{18}H_{28}O_2Br_8$, Br 69.8%) の混合物なるべく、(2) はその臭素含量より C_{20} 酸 ($C_{20}H_{30}O_2Br_{10}$, 72.56%) 及 C_{22} 酸 ($C_{22}H_{34}O_2Br_{10}$, 70.76%) の混合とみるべし。

摘 要

以上本實驗の結果を總括摘要すれば次の如し。

(1) からすみ鱈生卵巢には約 14% の油を含有す。

(2) 不鹼化物は 45% を占めその中蠟アルコールは主としてセチルアルコール及オレインアルコールよりなり、其他に少量のテトラデカノールを含み尙微量のオクタデカノール、ヘキサデセノールの存在をも考へらる。

(3) 不鹼化物中のコレステロールは 9.57% に相當す。

(4) 脂肪酸中固體酸は 14.4% にしてバルミチン酸、ミリスチン酸の兩酸よりなる。

(5) 液體酸中オレイン酸列の酸としてゾーマリン酸 ($C_{16}H_{30}O_2$) の著量と他にオレイン酸存在す。

(6) リノール酸列酸は檢出し得ず。 $C_{18}H_{30}O_2$ の微量存在するが如し。

(7) 高度不飽和酸は脂肪酸に對して約 17% を占め $C_{18}H_{28}O_2$, $C_{20}H_{30}O_2$, $C_{22}H_{34}O_2$ の各酸よりなるものの如し。

之を要するに從來魚の卵巢油に就て研究されたるもの少しと雖も本油に於ける如く多量の不鹼化物殊にセチル、オレインアルコール等を含み又高度不飽和酸を含有するは興味ある事實なりと信ず。

尙本採油に附隨して鱈肝臟油を取りたり。含油率 3.3% にして次の如き性質を有せり。參考の爲に附記す。

d_4^{20} 0.9692, n_D^{20} 1.4551, 酸價 2.88, 鹼化價 135.52, 沃素價 84.94, ロダン價 77.67。

終にのぞみ本研究材料につき便宜を與へられたる臺灣總督府殖産局技師與儀喜宣氏に謝意を表す。