



Title	柔魚油の脂肪酸について
Author(s)	山田, 実
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 5(1), 86-93
Issue Date	1954-05
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22851">http://hdl.handle.net/2115/22851</a>
Type	bulletin (article)
File Information	5(1)_P86-93.pdf



[Instructions for use](#)

# 柔魚油の脂肪酸について\*

山 田 実

(北海道大学水産学部魚油化学教室)

## Fatty Acid Constituents of Squid Oil

Minoru YAMADA

Faculty of Fisheries, Hokkaido University

### Abstract

The author studied on the fatty acids of squid (*Ommastrephes sloani pacificus* STEENSTRUP) oil and the following results were obtained.

(1) The mixed fatty acids prepared from squid oil had neutralisation value 188.8 and iodine value 193.3.

The yield of ether-insoluble brominated fatty acids was 77.81%.

(2) The contents of solid and liquid acids in mixed fatty acids estimated by lead salt alcohol method were 23.5% with iodine value 18.2 and 76.5% with iodine value 241.7 respectively.

(3) Highly unsaturated acids by lithium salt acetone method were found to be contained to the amount of 38.4% of total mixed fatty acids and they had neutralisation value 168.5, iodine value 338.2, and  $n_D^{20}$  1.4966.

(4) The contents of methyl esters of saturated acids in mixed acid methyl esters were 24.5—26.0%.

(5) It has been estimated that mixed fatty acids consist of saturated acids roughly 25%, acids of oleic acid series below 24%, and acids of higher unsaturation than those of oleic acid series above 51%.

(6) Saturated acids contained palmitic acid in the largest quantity. Next to this, stearic and myristic, and a little arachidic and behenic acid have been found.

(7) Among acids of oleic acid series,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{22}$  and  $C_{24}$  acids have been found.

(8) From among acids of higher unsaturation than those of oleic acid series,  $C_{18}H_{28}O_2$ ,  $C_{18}H_{30}O_2$  and  $C_{22}H_{34}O_2$  have been found. It has been deduced that the following acids exist in the mixed fatty acids, namely,  $C_{20}H_{32}O_2$ ,  $C_{22}H_{36}O_2$  and  $C_{24}H_{38}O_2$ .

スルメイカ (*Ommastrephes sloani pacificus* STEENSTRUP) は北海道に於ては鱈に匹敵する漁獲高を有しその85—90%は北海道南部に集中してゐる。その内臓とくに肝臓から得られる油は乾性油資源の不足を補うため戦後とくに大量に採取されるようになり、その生産額は年々増加の傾向を示し、現在では2万ドラムを生産し重要な油脂資源としての地位を占めつゝある。

スルメイカの脂肪酸についてはすでに辻本及木村<sup>1)</sup>の研究が発表されている。同氏は中和価188.6、沃素価185.2の混合脂肪酸を得、そのエーテル不溶性臭化物の収量は76.29%、同臭素含量71.37%で鉛塩エーテル法により固体酸22.6% (沃素価14.1)、液体酸77.4% (沃素価247.7) に分別した。リチウム塩アセトン法による高度不飽和酸の収率は41.3% (中和価176.5、沃素価372.1、 $n_D^{20}$  1.4953) であり、更に脂肪酸メ

\* 昭和27年11月7日日本油脂化学協会名古屋油脂討論会に於て発表

チルエステルを分溜してパルミチン酸の存在を見てゐる。また鈴木<sup>2)</sup>はイカ油に臭素を添加して得た臭化物を溶剤で分別し、そのグリセライド構成脂肪酸としてゾーマリン酸、リノレン酸、ステアリドン酸、ステアリドン酸の異性体、及アラキドン酸を得たと報告している。

著者<sup>3)</sup>はさきに主として北海道産のスルメイカ油の多数の試料についてその性状を明かにしたが、同時にその代表的試料の一つについて脂肪酸組成を検索したので次にその結果について報告する。

尙最近高尾・富山<sup>4)</sup>及辻野<sup>5)</sup>が同じくイカ油の脂肪酸につきその研究結果を発表した。高尾、富山両氏は脂肪酸としてミスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキドン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、ガドレイン酸、ドコセン酸、 $C_{20}H_{32}O_2$ 、 $C_{20}H_{30}O_2$ 、 $C_{22}H_{34}O_2$ 、 $C_{22}H_{32}O_2$ 、 $C_{24}H_{38}O_2$ 、カプリン酸、ラウリン酸、テトラデセン酸、 $C_{18}H_{28}O_2$ 、 $C_{18}H_{30}O_2$ 、 $C_{22}H_{36}O_2$ の存在を報告し、また辻野氏は飽和脂肪酸として $C_{14}H_{28}O_2$ 、 $C_{16}H_{32}O_2$ 、 $C_{18}H_{36}O_2$ 、 $C_{20}H_{40}O_2$ 、 $C_{22}H_{44}O_2$ 、オレイン酸列の酸として $C_{16}H_{30}O_2$ 、 $C_{18}H_{34}O_2$ 、 $C_{20}H_{38}O_2$ 、 $C_{22}H_{42}O_2$ 、また高度不飽和酸として $C_{18}H_{30}O_2$ 、 $C_{18}H_{28}O_2$ 、 $C_{20}H_{32}O_2$ 、 $C_{22}H_{36}O_2$ 、 $C_{22}H_{34}O_2$ の存在を報告している。

## 実 験 の 部

### 供試油の性状

実験に供した油は昭和26年8月函館近海に於て漁獲したスルメイカの内臓より鯨釜にて加熱採油したものでその特数等第1表の如くである。

Table 1. Properties of squid oil

Color	Reddish orange
Ref. index $n_D^{20}$	1.4820
Specific gravity $d_4^{20}$	0.9267
Acid value	16.8
Sapon. value	184.9
Iodine value	195.9
Unsap. matter (%)	4.28

Table 2. Properties of mixed fatty acids

Color	Yellow inclining slightly to orange
Melting point	27—31°C
Neut. value	188.8
Iodine value	193.3
Ether-insol. brominated fatty acids (%)	77.81

Table 3. Properties of solid and liquid acids

	Solid acids	Liquid acids
Yield (%)	23.5 (diff.)	76.5
Neut. value	203.6	185.5
Iodine value	18.2	241.7
Ref. index $n_D^{20}$	—	1.4815
Melt. point	53—55°C	—

### 脂 肪 酸

前記試料より製取した混合脂肪酸の性状は第2表に示す。

混合脂肪酸を鉛塩アルコール法によつて固体酸と液体酸に分別した結果は第3表の如くである。固体酸中に含まれる不飽和酸の平均沃素価を80として計算すると固体酸は約18%存在することになるが、鉛塩アルコール法により海産動物油の混合脂肪酸から得られる固体酸は多くの場合可成り大きい沃素価を示し、一方ミスチン酸、ラウリン酸の様な飽和酸はアルコール不溶性塩として完全には沈澱しない。殊に酢酸鉛の使用量を少くして固体酸の沃素価が僅少になるように操作すると之等の飽和酸は若干液体酸中に残存する傾向がある。著者<sup>3)</sup>はさきに油脂グリセライド中の三飽和グリセライドの定量法として Hilditch<sup>6)</sup>により行われた方法を飽和酸の定量に応用した。即ち供試油の混合脂肪酸をメチルエステルとなし之をアセトン溶液中で過マンガン酸カリで酸化し、不飽和酸メチルを完全に酸性物質としたのち之を未変化の飽和酸メチルより分離し、飽和酸メチルを定量するのである。本混合脂肪酸について行つた結果は第4表の如くである。

中性エステル中に存在する未変酸化の不飽和酸メチルをオレイン酸メチル(I.V. 85.7)と仮定、これより計算すると飽和酸メチルの量は24.5—26.0%となる。(混合脂肪酸中の飽和酸及不飽和酸は

Table 4. Saturated acids

Exp. No.	1	2
Saturated methyl esters (%)	27.21	26.78
I.V. of sat. methyl esters	8.4	2.7

夫々その平均C数が異なるため飽和酸と不飽和酸の含量比は飽和酸メチルと不飽和酸メチルのそれとは若干異なつて来る。併しその差はわずかであつて、飽和酸の平均C数を17、不飽和酸のそれを20、不飽和度を $F_3$ とすれば、飽和酸の含量は飽和酸メチルの含量より約0.1%少いだけである。) 以上の結果を総合すると飽和酸の全量は約25%と

推定して大きなあやまりはないものと思われる。次に混合脂肪酸よりリチウム塩アセトン法により高度不飽和酸(アセトン可溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸)を分離したところ、中和価168.5、沃素価333.2、 $n_D^{20}$  1.4966なる脂肪酸38.4%を得た。こゝに得たアセトン可溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸及び原混合脂肪酸の沃素価より計算するとアセトン不溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸の沃素価は103.0となり、この中には飽和酸及びオレイン酸列の酸以外にオレイン酸列より不飽和度の高い酸を可成り多量に含むものと考えられる。もしアセトン可溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸がオレイン酸列の酸を混入していないものとするれば原混合脂肪酸中に存在するオレイン酸列よりも不飽和度の高い脂肪酸の沃素価は333.2もしくはそれ以下である。その平均沃素価を333.2とし飽和酸の量を25%、オレイン酸列の酸の沃素価を80-90として計算するとオレイン酸列の酸は全脂肪酸中23.3-24.3%となる。

結局全脂肪酸中

飽和酸	大約	25%
オレイン酸列の酸	〃	25%もしくはそれ以下
オレイン酸列よりも不飽和度の高い酸	〃	50%もしくはそれ以上

と推定することが出来る。

#### 混合脂肪酸メチルエステルの分溜

次に原混合脂肪酸(不鹼化物を含む)をメチルエステルとなし(その酸価0.6、鹼化価182.9、沃素価180.8  $n_D^{20}$  1.4676) その700gを2回に分ち分溜して第5表の如く区分した。

Table 5. Fractional distillation of fatty acid methyl esters

Fraction No.	Distillation temp. °C/5mmHg	Sapon. value	Iodine value	Ref. index $n_D^{20}$	Yield(g)
I <sub>1</sub>	-172	211.2	66.5	1.4483	40.0
II <sub>1</sub>	-172	209.0	68.9	1.4493	23.1
I <sub>2</sub>	172-180	203.6	74.3	1.4495	18.9
II <sub>2</sub>	172-180	202.6	78.5	1.4497	54.8
I <sub>3</sub>	180-186	196.3	92.5	1.4522	35.2
II <sub>3</sub>	180-186	197.6	100.1	1.4535	23.4
I <sub>4</sub>	186-200	193.2	116.8	1.4558	39.2
II <sub>4</sub>	186-193	192.2	121.9	1.4572	53.6
I <sub>5</sub>	200-207	188.0	157.6	1.4612	48.8
II <sub>5</sub>	193-200	184.3	179.1	1.4655	53.5
I <sub>6</sub>	207-221	179.6	216.5	1.4708	57.3
II <sub>6</sub>	200-207	178.8	219.1	1.4715	19.0
I <sub>7</sub>	207-214	170.5	266.0	1.4795	56.0
II <sub>7</sub>	221-235	168.7	268.1	1.4814	49.2
I <sub>8</sub>	214-221	161.9	279.3	1.4880	35.2
II <sub>8</sub>	221-226 (2mm)	144.2	242.8	1.4937	5.0
I <sub>R</sub>	Residue	152.7	234.8	1.5045	61.4(diff.)
II <sub>R</sub>	Residue	137.8	192.7	1.5216	25.4(diff.)

この結果から概測するにC<sub>14</sub>酸もつとも多量でC<sub>22</sub>酸、C<sub>16</sub>酸、C<sub>22</sub>酸之に次ぐものようである。

### 溜分の検索

#### (1) 粗溜分 I<sub>1</sub>, II<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> の検索

粗溜分 I<sub>1</sub> (S.V. 211.2), II<sub>1</sub> (S.V. 209.0), I<sub>2</sub> (S.V. 208.6) の合計 71g を更に精溜して第 6 表の如き結果を得た。

Table 6. Rectifying fractional distillation of fractions I<sub>1</sub>, II<sub>1</sub>, and I<sub>2</sub>

Fraction No.	Distillation temp. °C/5mmHg	Sap. value	Iodine value	Ref. index n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Yield(%)
III <sub>1</sub>	-168	217.8	39.8	1.4440	43
III <sub>2</sub>	168-174	208.6	47.7	—	27
III <sub>3</sub>	174-180	199.8	65.3	1.4493	10
III <sub>R</sub>	Residue	188.3	150.3	1.4629	20(diff.)

Table 7. Rectifying fractional distillation of fraction III<sub>1</sub>

Fraction No.	Distillation temp. °C/2.5mmHg	Sap. value	Iodine value	Ref. index n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Yield(%)
IV <sub>1</sub>	-130	231.2	39.6	1.4437	31
IV <sub>2</sub>	130-137	222.0	20.4	1.4410	28

i) 溜分 III<sub>1</sub> は C<sub>14</sub>酸及 C<sub>16</sub>酸の混合物と考えられるのでその 22.6g を更に分溜して第 7 表の如く区分した。溜分 IV<sub>1</sub> は大体に於て C<sub>14</sub>酸よりなるものと考えられるが鹼化すれば暗赤色に着色する。沃素価、屈折率共にやゝ高く試料の加熱鹼化により生じた分解生成物を含むものようである。之を鹼化して不鹼化物を分離、得たる脂肪酸 5.6g に 80% アルコール 50c.c. を加へて溶解し氷冷析出する結晶を再結し次の結果を得た。

第 1 結晶	中和価 234.9	融点 (°C)	49.7-50.3
第 2 結晶	中和価 240.8	融点 (°C)	48-49
第 3 結晶	中和価 242.4	融点 (°C)	49-50

第 2 結晶及第 3 結晶の中和価及融点は何れも ミリスチン酸 (中和価 245.8, 融点 53.5°-54°C) のそれに近接する。この結晶と ミリスチン酸との混合物の融点は両者の中間にあり、之等結晶は ミリスチン酸を主成分とするものと認められる。また第 3 結晶を分離したときの濾液を濃縮、結晶を析出させたところ中和価は 241.7 であつて C<sub>14</sub>以下の酸は認められなかつた。

次に IV<sub>1</sub> 及 IV<sub>2</sub> より 80% アルコールで析出する結晶を分離除去したものを鉛塩アルコール法で処理して液体酸を分離した。このものは中和価 226.2, 沃素価 95.3, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4611 (ゾーマリン酸 中和価 220.7, 沃素価 99.8) であつてその中和価は C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (中和価 248.0) よりも著しく低くむしろ C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (中和価 220.7) に近い。中和価より見て C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> は多少存在するかと思われるが其量は極めて微量であり、大部分は C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> であると認められる。併し試料僅少のためゾーマリン酸かどうかは精査し得なかつた。

ii) 溜分 III<sub>2</sub> は大部分 C<sub>16</sub>酸よりなるものと考えられる。鹼化して得た脂肪酸 12.8g に 85% アルコール 200c.c. を加えて溶解し 14°C で析出する結晶 (A) を濾別、濾液を氷水中で冷却したところ結晶 (B) が析出したので之を除去、濾液はアルコールを除去して脂肪酸 (C) を得た。(A) 及 (B) は合計 5.7g あり之を 95% アルコールより再結するに中和価 219.4, 融点 59.5-60°C であつた。之を更に再結をくりかえし中和価 218.9, 融点 62°-62.5°C の結晶を得た。パルミチン酸 (中和価 219.0, 融点 62-62.5°C) と混融するも融点不変であつた。よつてこの脂肪酸はパルミチン酸であることを単離確認した。

#### (2) 粗溜分 I<sub>3</sub>, II<sub>2</sub>, II<sub>3</sub> の検索

粗溜分 I<sub>3</sub> (S.V. 196.3, I.V. 92.5), II<sub>2</sub> (S.V. 202.6, I.V. 78.5) 及び II<sub>3</sub> (S.V. 197.6, I.V. 100.1)

を更に精溜して第8表の如き結果を得た。

Table 8. Rectifying fractional distillation of fractions I<sub>3</sub>, II<sub>2</sub>, and II<sub>3</sub>

Fraction No.	Distillation temp. °C/5mmHg	Sap. value	Iodine value	Ref. index n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Yield(%)
V <sub>1</sub>	150—161	214.7	40.2	1.4449	23
V <sub>2</sub>	161—166	205.5	49.5	1.4468	26
V <sub>3</sub>	166—176	199.1	72.8	1.4501	22
V <sub>4</sub>	176—186	187.3	140.6	1.4599	15
V <sub>R</sub>	Residue	179.8	252.2	1.4842	8

溜分V<sub>3</sub>はC<sub>16</sub>酸及C<sub>18</sub>酸より成るものと考えられる。鹼化して得た脂肪酸18.8gに95%アルコール150c.c.を加えて溶解し氷冷析出する結晶を分離し、濾液より得た脂肪酸を鉛塩アルコール法で処理しアルコール可溶性鉛塩を生ずる脂肪酸5.9gを得た。之をリチウム塩となし50%アルコールに不溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸0.6g及可溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸4.5gに分離した。後者は中和価195.0、沃素価133.5、n<sub>D</sub><sup>20</sup>1.4671でC<sub>18</sub>酸を主成分としわずかにC<sub>20</sub>酸を含むものの如くである。この脂肪酸にエーテル溶液中で臭素添加を行ったところエーテル不溶性臭化物約21%を得た。このものの臭素含量は63.93%であつて、之を加熱すると210°C附近より漸次暗色を帯び220°Cにて完全に黒変する。このエーテル不溶性臭化物を熱ベンゾール50倍容にて処理し、熱ベンゾール不溶性臭化物65.9%、同可溶性臭化物34.1%に分別した。前者はその臭素含量69.83%で215—220°Cで分解する。この熱ベンゾール不溶性臭化物はその全部がC<sub>18</sub>酸の臭化物とはみとめ難いが、その臭素含量によるとC<sub>18</sub>酸の臭化物としてはC<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>（臭素含量69.83%）を含有する。また熱ベンゾール可溶性臭化物の臭素含量は65.56%で加熱すれば205°Cで分解する。此の臭化物にはC<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>の外C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>（臭素含量63.23%）を含有するものと認められる。エーテルに可溶な臭化物は之を石油エーテルで処理し不溶性臭化物0.4gを得た。臭素含量は59.00%で六臭化物の外四臭化物が若干存在するものようであるが詳細は明かでない。

(3) 粗溜分I<sub>4</sub>, I<sub>5</sub>, II<sub>4</sub>, II<sub>5</sub>の検索

粗溜分I<sub>4</sub> (S.V. 193.2, I.V. 116.8), I<sub>5</sub> (S.V. 183.0, I.V. 157.6), II<sub>4</sub> (S.V. 192.2, I.V. 121.9), II<sub>5</sub> (S.V. 184.3, I.V. 179.1)の合計170gを更に精溜し第9表の結果を得た。

Table 9. Rectifying fractional distillation of fractions I<sub>4</sub>, I<sub>5</sub>, II<sub>4</sub>, and II<sub>5</sub>

Fraction No.	Distillation temp. °C/5mmHg	Sap. value	Iodine value	Ref. index n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Yield(%)
VI <sub>1</sub>	—150			1.4549	1
VI <sub>2</sub>	155—167			1.4492	13
VI <sub>3</sub>	167—175			1.4499	17
VI <sub>4</sub>	175—180	200.2	88.3	1.4519	16
VI <sub>5</sub>	180—185	191.5	120.6	1.4568	20
VI <sub>6</sub>	185—191	183.4	166.3	1.4533	11
VI <sub>7</sub>	191—200			1.4702	5
VI <sub>8</sub>	195—200			1.4757	4
VI <sub>9</sub>	195—200 (3mm)			1.4823	3
VI <sub>R</sub>	Residue			1.5201	10(diff.)

i) 溜分VI<sub>4</sub>はC<sub>18</sub>酸及C<sub>20</sub>酸の混合物と考えられる。之を鹼化して脂肪酸23.8gを得た、その中和価205.2、沃素価90.8、之を鉛塩アルコール法で処理し液体酸を分離したところ中和価193.7、沃素価140.8、n<sub>D</sub><sup>20</sup>1.4667なる脂肪酸10.1gを得た。C<sub>18</sub>酸及C<sub>20</sub>酸を含むものの如くである。このものより50%アルコール不溶性リチウ

塩を生ずる脂肪酸を分離した。その中和価 199.8, 沃素価 91.9,  $n_D^{20}$  1.4601 であつて中和価, 沃素価, 共にオレイン酸 (中和価 198.8, 沃素価 89.9) のそれに近接する。ヘズラ法によつて酸化しその生成物を再結するに, 中和価 176.5, 融点 132—133°C であり, オレイン酸より得られるデオキシステアリン酸 (中和価 177.3 融点 136°C) に殆んど一致する。

ii) 溜分 VI<sub>5</sub> より脂肪酸 27g を得、之をリチウム塩アセトン法にて繰返し二度処理し高度不飽和酸を分離し, 中和価 174.7, 沃素価 233.7,  $n_D^{20}$  1.4910 なる脂肪酸 2.1g を得た。中和価より見るに C<sub>20</sub> 酸及 C<sub>22</sub> 酸よりなるものと推定される。この脂肪酸にエーテル中で臭素添加を行いエーテル不溶性臭化物を得た。その臭素含量は 67.99% で加熱するに 220°C で着色しはじめ 230°C 附近にて分解する。その臭素含量より見れば C<sub>20</sub> 酸としては C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (臭化物の臭素含量 67.76%) を含むものようである。

iii) 次に溜分 VI<sub>6</sub> より脂肪酸 15.2g を得た。95% アルコール 30c.c. を加へ氷冷析出する固体酸 0.5g を分離, 残部を鉛塩アルコール法で処理し固体酸 2.8g を得、両者を合して再結晶し, 中和価 202.4, 融点 66—66.5°C の脂肪酸を得た。再結晶をくりかへすに中和価 196.9, 融点 68—68.7°C となつた。大部分は ステアリン酸 (中和価 197.4, 融点 69.5—70°C) で之にパルミチン酸が混在するものようである。Twitchell<sup>(7,8)</sup> の融点降下法によりこの結晶中のステアリン酸及びパルミチン酸を定量したところ, 前者は約 83%, 後者は約 5% であつた。この結果から云つてステアリン酸の存在確実である。

95% アルコールに可溶性鉛塩を生ずる脂肪酸は 9.5g 得られその中和価 191.1, 沃素価 184.5,  $n_D^{20}$  1.4749 であつた。このものをリチウム塩とし 50% アルコールで処理し, 不溶性塩を生ずる脂肪酸 1.9g 及可溶性塩を生ずる脂肪酸 6.2g を得た。50% アルコールに不溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸は中和価 188.0, 沃素価 104.7,  $n_D^{20}$  1.4625 で、之に水素添加を行い水素加成物を 95% アルコールより再結せしめた。このものの中和価は 184.8, 融点 57—58°C で Twitchell の融点降下法によりこの結晶中のアラキジン酸及ステアリン酸を定量したところ前者は約 50%, 後者は約 45% であつた。従つて以上の結果から見て水素添加前の原脂肪酸中には C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> の外 C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (中和価 180.8, 沃素価 81.8) を含有する。

50% アルコールに可溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸は中和価 184.1, 沃素価 201.7 で之をリチウム塩アセトン法により処理したところ中和価 165.7, 沃素価 292.7,  $n_D^{20}$  1.4966 なる酸が 1.7g 得られた。中和価の著しく低いのは不飽和物の混入によるものと考えられたので不飽和物の分離を行つたのちエーテル溶液中にて臭素添加を行いエーテル不溶性臭化物 97.66% を得た。このものの臭素含量は 70.43% であつた。更に脱臭素を行つて得た脂肪酸は中和価 168.2, 沃素価 372.6 であつて C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (中和価 169.8, 沃素価 334.2, 臭化物の臭素含量 70.76%) のそれに殆んど一致し該酸を含有すること確実である。

#### (4) 粗溜分 I<sub>6</sub>, II<sub>6</sub>, I<sub>7</sub>, II<sub>7</sub> の検索

粗溜分 I<sub>6</sub> (S.V. 179.6, I.V. 216.5), II<sub>6</sub> (S.V. 178.8, I.V. 219.1), II<sub>7</sub> (S.V. 170.5, I.V. 266.0), I<sub>7</sub> (S.V. 168.7, I.V. 268.1) の合計 174.7g を更に精溜して第 10 表の結果を得た。

Table 10. Rectifying fractional distillation of fractions I<sub>6</sub>, II<sub>6</sub>, I<sub>7</sub>, and II<sub>7</sub>

Fraction No.	Distillation temp. °C/5mmHg	Sap. value	Iodine value	Ref. index $n_D^{20}$	Yield(%)
VII <sub>1</sub>	—150			1.4726	(0.3)
VII <sub>2</sub>	150—185			1.4641	7
VII <sub>3</sub>	185—190	187.4	165.3	1.4635	6
VII <sub>4</sub>	190—195	186.1	187.2	1.4668	18
VII <sub>5</sub>	195—200	181.6	221.7	1.4726	22
VII <sub>6</sub>	200—205	177.0	247.7	1.4782	15
VII <sub>7</sub>	205—210	172.2	256.8	1.4814	9
VII <sub>8</sub>	210—215			1.4854	8
VII <sub>9</sub>	210—215 (2.5mm)			1.4904	1
VII <sub>R</sub>	Residue			1.5216	14(diff.)

i) 溜分Ⅶ<sub>6</sub>は主としてC<sub>20</sub>酸より成るものと考へられる。之より脂肪酸21.9gを得、鉛塩アルコール法により固体酸と液体酸に分別した。固体酸の収量は1.3g、之を95%アルコールより再結し、中和値173.9、融点62.5—63°Cの結晶を得た。Twitchellの融点降下法によりアラキジン酸及びベヘニン酸を定量したところ夫々約52%及び約23%であつてアラキジン酸が存在するがその外ベヘニン酸も存在する。

液体酸は収量19.2gで中和値170.5、沃素値249.5、 $n_D^{20}$  1.4387であつた。之をリチウム塩アセトン法で処理しリチウム塩の沈澱を濾別し、濾液よりはアセトンに可溶性なるリチウム塩を生ずる脂肪酸9.2gを分離した。またリチウム塩の沈澱は50%アルコールにて処理して、50%アルコール不溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸2.2g及び50%アルコール可溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸5.2gに分別した。

50%アルコール不溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸は中和値173.5、沃素値80.2、 $n_D^{20}$  1.4623、之に水素添加を行い水素加成物を95%アルコールより再結したところ中和値175.7、融点66°Cの結晶を得た。Twitchellの融点降下法によりアラキジン酸及びベヘニン酸を定量した結果は夫々約52%及び約33%であつた。この結果から見ると水素添加前の原脂肪酸中にはC<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>(中和値180.8、沃素値81.8)の外C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>(中和値165.8、沃素値75.0)を含有することが推定される。

次にアセトン可溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸は中和値170.4、沃素値333.9、 $n_D^{20}$  1.5048であつた。之を再びリチウム塩アセトン法で処理して得たものは中和値169.8、沃素値349.3、 $n_D^{20}$  1.5022であつた。之にエーテル溶液中で臭素を添加し133.7%のエーテル不溶性臭化物を得た。之を熱ベンゾールで処理して得た熱ベンゾール不溶性臭化物は加熱するに215°C附近で黒変し、その臭素含量は70.56%であつてC<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>(中和値169.8、沃素値334.2、臭化物の臭素含量70.76%)の存在明かであるが沃素値のやゝ低い点より見てC<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>(中和値163.8、沃素値305.6、臭化物の臭素含量55.80%)が存在することが推定される。

ii) 溜分Ⅶ<sub>8</sub>より得た脂肪酸3.3gを鉛塩アルコール法で処理し固体酸を分離した。再結晶するに中和値160.0融点59°Cの不純な結晶を得たが微量のため精査しえなかつた。

液体酸は中和値163.5、沃素値254.9で大体C<sub>22</sub>酸より成るものと考えられる。その5.5gをリチウム塩アセトン法で処理しリチウム塩の沈澱を濾別し、この沈澱を50%アルコールで処理し、50%アルコール不溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸を分離した。このものは収量1.7g、中和値164.6、沃素値82.7、 $n_D^{20}$  1.4637であつた。水素添加し、水素加成物を95%アルコールから再結すると中和値158.1、融点71.4°CでありTwitchellの融点降下法によつてベヘニン酸(中和値164.9)を定量した結果は約63%であつた。従つて中和値より見てこの結晶中にはテトラコサン酸(中和値152.3)の存在明かである。よつて水素添加前の原脂肪酸中にはC<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>の外C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>(中和値153.4、沃素値69.3)の存在が推定される。

#### (5) 粗溜分Ⅱ<sub>8</sub>の検索

粗溜分Ⅱ<sub>8</sub>(S.V.161.9, I.V. 279.3)を更に精溜し210°C—215°C(5mmHg)の溜分を取り脂肪酸7.4gを分取した。中和値166.6、沃素値229.3、 $n_D^{20}$  1.4388であつて之をリチウム塩アセトン法で処理し中和値159.9、沃素値335.2、 $n_D^{20}$  1.5109なる脂肪酸2.2gを得た。その一部をエーテル溶液中で臭素添加して得たエーテル不溶性臭化物は臭素含量63.83%、之を熱ベンゾールで処理し熱ベンゾール不溶性臭化物を分離したところその臭素含量は69.94%であつた。又一部に水素添加を行つて得た水素加成物を95%アルコールより再結したものは中和値149.2、融点75—76°Cであつてこの中にはC<sub>21</sub>酸の外C<sub>20</sub>酸も若干含有されるものと推定される。従つて原脂肪酸中にはC<sub>21</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>(中和値156.6、沃素値354.2、臭化物の臭素含量69.05%)の存在が推定され、その外C<sub>20</sub>酸も存在することが考へられる。

### 要 約

以上柔魚油の脂肪酸につき研究した結果を要約すると次の如くである。

- (1) 混合脂肪酸は中和値188.8、沃素値193.3、エーテル不溶性臭化物の収量77.81%であつた。
- (2) 鉛塩アルコール法により固体酸23.5% (沃素値18.2) 液体酸76.5% (沃素値241.7) に分別した。
- (3) 高度不飽和酸(アセトン可溶性リチウム塩を生ずる脂肪酸)の量は全脂肪酸の33.4%で、その中和

値168.5, 沃素価333.2,  $n_D^{20}$  1.4966であつた。

- (4) 混合脂肪酸メチルエステル中の飽和酸メチルの量は24.5-26.0%である。
- (5) 全脂肪酸中, 飽和酸は大約25%, オレイン酸列の酸は約25%もしくはそれ以下, オレイン酸列より不飽和酸の高い酸は約50%もしくはそれ以上と推定することができる。
- (6) 飽和酸としてはパルミチン酸もつとも多量に存在し, その他ステアリン酸, ミリスチン酸之につき, アラキジン酸, ベヘニン酸も微量存在する。
- (7) オレイン酸列の酸としては  $C_{16}H_{32}O_2$ ,  $C_{18}H_{34}O_2$ ,  $C_{20}H_{38}O_2$ ,  $C_{22}H_{42}O_2$  及び  $C_{24}H_{46}O_2$  の存在が知られる。
- (8) オレイン酸列よりも不飽和度の高い酸は,  $C_{18}$ 酸としては  $C_{18}H_{32}O_2$ ,  $C_{18}H_{30}O_2$  存在し,  $C_{20}$ 酸としては  $C_{20}H_{36}O_2$  の存在が推定され, また  $C_{22}$ 酸としては  $C_{22}H_{38}O_2$  存在し, その他  $C_{22}H_{36}O_2$  が存在するものようである。また  $C_{24}$ 酸としては  $C_{24}H_{38}O_2$  の存在が推定され, 更に  $C_{26}$ 酸が存在するかも知れない。

本実験の遂行にあたり終始御懇篤な御指導を賜つた名古屋大学工学部応用化学教室外山修之教授に深謝の意を表す。また本実験の一部を担当された名古屋大学工学部応用化学教室外山研究室水田政輝氏に対し厚く感謝する。

#### 文 献

- (1) 辻本満丸・木村包介 (1927). 東工試報 22 (12), 73.
  - (2) 鈴木文助 (1929). P. I. A. 5, 269.
  - (3) 山田実・高井英子・水田政輝・外山修之 (1953). 油脂化協 2, 149.
  - (4) 高尾正保・富山新一 (1953). 農化 27, 737.
  - (5) 辻野勇 (1954). 農化 28, 56.
  - (6) Hilditch, T. P. & Lea, C.H. (1927). *J. Chem. Soc.* 3106.
  - (7) Twitchell, E. (1914). *J. Ind. Eng. Chem.* 6, 564.
  - (8) ——— (1917). *Ibid.* 9, 581.
- 尚 Twitchell の融点降下法については外山修之 (1927). 東工試報 22 (11), 27 参照.