ノ　ー　ト

動物体の角質化組織中の脂質
成分に関する研究 (第 2 報)

イワシクジラのケンの脂質成分

鈴木 信 弘*・三 橋 達 雄**

* 慶応義塾幼稚舎 (東京都渋谷区恵比寿)

** 東京学芸大学化学教室 (東京都小金井市貫井北町)

Studies on the Lipid Compositions in the Horny Tissues of Animals. II.

On the Lipid Compositions of the Tendon of Sardine-whale

(*Balaenoptera borealis* Lesson)

Nobuhiro SUZUKI* and Tatsuo MITSUHASHI**

* Keio Elementary (Yōchisha) School (Ebisu, Shibuya-ku, Tokyo)

** Tokyo Gakugei University (Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo)

Studies on the lipid compositions in the horny tissues have not been undertaken except on the crystal lens of tunny (*Thunnus thynnus orientalis*) and the scales of Kinmedai (*Beryx splendens* Lows) studied by authors.

This investigation was attempted to analyse the lipid components of the tendon of Sardine-whale as to the fatty acids and unsaponifiable matters. The lipids were obtained by extracting the tendon with ether, then treated with *n*-hexane. The yield was 2.3% to fresh tissue. The weight and the properties were as follows; reddish brown liquid, n_D^{20} 1.4791, I.V. 92.8, A.V. 5.2 and unsaponifiable matters 3.78%.

The fatty acid contents analysed by means of gas chromatography were as follows; $C_{12:0}$ =0.8, $C_{14:0}$ =5.7, $C_{16:0}$ =8.5, $C_{18:0}$ =5.2, $C_{20:0}$ =18.6, $C_{12:1}$ =1.3, $C_{14:1}$ =2.1, $C_{14:2}$ =0.4, $C_{16:1}$ =6.7, $C_{16:2}$ =0.8, $C_{18:1}$ =14.1, $C_{18:2}$ =3.8, $C_{18:3}$ =3.9, $C_{20:1}$ =16.3, $C_{20:2}$ =1.8, $C_{22:1}$ =10.0.

The fatty acid compositions obtained by means of spectrometric analysis were as follows; F_2 =3.6 (conj. 1.30), F_3 =1.5 (conj. 0.05), F_4 =1.3 (conj. 0.03), F_5 =0.4, F_6 =0.6.

The unsaponifiable matters were orange liquid containing 76.0% sterol (by Digitonin method). The main sterol of those is believed as cholesterol and the other sterol is $\Delta^{5,7}$ sterol (8.5%). The balance of the unsaponifiable matters seems higher alcohol and hydrocarbon.

1 緒 言

動物体の結締組織は硬タンパク質を主成分とし、細胞外で角質化した内部の中空な繊維性物質¹⁾から成り立っている。この繊維を結ぶ細胞基質の存在は、結締組織中の脂質の存在を示唆する。著者らはホンマグロの眼球水晶体²⁾、キンメダイのウロコ³⁾について脂質成分を検索し、これを実証した。今回はイワシクジラ (*Balaenoptera borealis* Lesson) のケンの脂質を検索したので報告する。

2 実験と結果

2.1 試料と脂質

試料は 1963 年 5 月 29 日、東経 144°7', 北緯 35°21' の地点で、大洋漁業の捕鯨船が捕獲し、ただちに冷凍保存したイワシクジラ (雌, 体長 13.5 m, 体重 21 t) のケン 710 g を用いた。これを細かく切りエーテルで抽出した。

このエーテル抽出物中のタンパク質のきょう雑物を *n*-ヘキサンで除き、赤カッ色の油状の脂質 16.5 g を

得た。

これは試料の2.3%にあたり, n_D^{20} 1.4791, I.V. 92.8, A.V. 5.2 である。エーテル抽出物をアセトンで処理し, アセトン可溶部と不溶部とに分別したが, アセトン不溶部はコン跡程度である。アセトン可溶部は赤カッ色の液状で n_D^{20} 1.4791, I.N. 91.6 である。

この中性油脂 15.5 g を常法によってケン化し, 不ケン化物をエーテルで抽出し定量した。

2.2 脂 肪 酸

中性油脂のケン化によって得られたセッケンを 18N-硫酸で遊離し, エーテル抽出によって得た混合脂肪酸は常温で黄カッ色軟固状, 収量 14.8762 g, 中性油脂の 96.0%, 流失点 23°C, n_D^{20} 1.4650, I.V. 86.2, N.V. 193.0 を示す。この一部 (2.0 g) をとり, 1% *p*-トルエンスルホン酸-無水メタノール溶液 6 ml を加え, 水浴上で 1.5 hr 還流加熱してメチルエステル化した³⁾。

その 1.1672 g にヨウ素価による計算量より約 20% 過剰の酢酸第二水銀 1.183 g を含むメタノール溶液 25 ml を加え, 室温で暗所に 160 hr 放置して酢酸第二水銀付加処理^{5)~6)}をした。

Plate: 5×20cm, Silica gel G
Solvent system: Benzene
Development: Distance 15cm
: Time 30min.
Spot I: Methyl esters of
saturated fatty acid
Spot II: Mercuric acetate
adducts of unsaturated fatty
acid esters

Fig.-1 TLC of methyl esters of mixed fatty acids treated with mercuric acetate.

このものの TCL は Fig.-1 に示すように飽和酸メチルは大きい R_f 値 (スポット I) を示し, 不飽和のもの酢酸第二水銀付加体は原点付近 (スポット II) に留

Table-1 Fatty acid compositions (%).

Saturated acid	Unsaturated acid
C ₁₂ 0.8	C _{12:1} 1.3
C ₁₄ 5.7	C _{14:1} 2.1
C ₁₆ 8.5	C _{14:2} 0.4
C ₁₈ 5.2	C _{16:1} 6.7
C ₂₀ 18.6	C _{16:2} 0.8
38.8	C _{18:1} 14.1
	C _{18:2} 3.8
	C _{18:3} 3.9
	C _{20:1} 16.3
	C _{20:2} 1.8
	C _{22:1} 10.0
	61.2

まるので, 酢酸第二水銀付加処理物全量をベンゼンに溶かし, 内径 20 mm のガラス管にシリカゲル 15 g を充テンしたカラムに注ぎ, ベンゼンで展開して, 飽和酸メチル部分の溶出がなくなったのち, マンゴルトの方法⁷⁾により 塩酸-メタノール (1:20) が不飽和酸メチルの酢酸水銀付加体を分解すると同時に不飽和酸メチル部分を溶出した。

このようにして分離し

た飽和酸メチルと不飽和酸メチルの含有率はそれぞれ 38.8 および 61.2% であり, それらについて日立の K. G.L.-2 B 形の装置で, ステレンス製カラム; ϕ 4mm×3 m, カラム温度 250°C, 液相; ポリジエチレングリコールサクシネート (30%), キャリヤーガス; ヘリウム, その流速; 30 ml/min の条件でガスクロマトグラムをとった。それらを重量法で解析した結果を Table-1 に示す。

なお, 同定にはラウリン, ミリスチン, パルミチン, ステアリン, オレイン, リノール, リノレン, アラキン, ベヘンの各脂肪酸のメチルエステルを標品としてその保持時間との比較によった。

別に, 混合脂肪酸の共役不飽和脂肪酸を知る目的で混合脂肪酸の紫外線吸収スペクトルを測定すると $k_{233}=0.518$, $k_{262}=0.510$, $k_{268}=0.554$, $k_{274}=0.518$, $k_{315}=0.286$ を示す。これらの値より O'Connor の式⁸⁾によって共役ポリエン酸含有率を算出すると共役ジエン酸 1.30%, 共役トリエン酸 0.05%, 共役テトラエン酸 0.03% を含有することが知られた。

また, ガスクロマトグラフィーでは解析したい高度不飽和酸を知る目的で混合脂肪酸 0.5 g を 21% 水酸化カリウムエチレングリコール中で窒素気流下に 180°C, 15 min 加熱の条件⁹⁾で異性化し, エタノール溶媒で紫外線吸収スペクトルを測定すると $k_{233}=3.69$, $k_{268}=2.40$, $k_{315}=1.25$, $k_{346}=0.50$, $k_{374}=0.18$ を示す。

これらの値を Hammond-Lundberg⁹⁾ の式に代入してポリエン酸含有率を算出すると, ペンタエン酸が C₂₀ の場合ジエン酸 3.6%, トリエン酸 1.5%, テトラエン酸 1.3%, ペンタエン酸 0.4% ヘキサエン酸 0.6% となる。

2.3 不ケン化物

不ケン化物は常温でダイダイ色液状物で, 収量 0.6238 g, 中性油脂の 3.8%にあたり, I.V. 99.5 を示す。また, ジギトニン法によるステリン含有率は 76.0% である。

このものの紫外線吸収スペクトルは 272, 282, 293 m μ に吸収極大を有し, $k_{276}=16.0$, $k_{282}=14.7$, $k_{290}=11.0$ を示す。

Plate: 5×20cm,
Silica gel G
Solvent system:
n-Hexane: Ether
(7: 3)
Development
: Distance 17cm
: Time 30min
(1) Sample
(2) Oleyl alcohol
(3) Cholesterol

Fig.-2 TLC of the unsaponifiable matters.

これらの値を Glover-Morton の式¹⁰⁾に代入して $d^{5.7}$ ステリンの含有率を求めると 8.5% である。このものの TLC を Fig.-2 に示す。

スポットⅡは比較に用いた市販のオレイルアルコールと R_f 値が近似し、スポットⅢはコレステリン (mp = 148°C) の R_f 値とほとんど一致し、スポットⅢ, Ⅳは硫酸噴霧による顕色の際、最初紅色を呈してステリンであることを示唆し、スポットⅣはスポットⅢより吸着能の大きいステリンであり、紫外線吸収スペクトルに表われた $d^{5.7}$ ステリンと考えられる。

そこで粗不ケン化物の全量 0.6194 g を n -ヘキサン 6 ml に溶かし、内径 2.5 cm のガラス管にシリカゲル 5 g を充テンしたカラムに注ぎ、 n -ヘキサン：エーテル(7 : 3)を展開剤として液体クロマトグラフィーを行ない、溶出量 200 ml ずつ 7 区分に分けた。

溶出区分Ⅰは黄色の液状で TLC におけるスポットは R_f 値が 1 に近いことより炭化水素と考えられる。溶出区分Ⅱは溶媒を留去後に残物がなく。溶出区分Ⅲはコン跡程度の黄色液状物で赤外線吸収スペクトルは 3400 cm^{-1} に幅広い吸収 ($-\text{OH}$)、 2920 cm^{-1} ($>\text{CH}_2$)、 1650 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{C}<$)、 1050 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$) を示し不飽和高級アルコールと考えられる。また、溶出区分Ⅳ～Ⅶは白色粉末状で、溶出区分ⅣとⅤの合一物をメタノールより一回再結晶したものは mp 145°C , I.V. 63.0, Lieber-

mann-Barchard 反応は紅色の消光時間が長く、紫外線吸収スペクトルは $211\text{ m}\mu$ より長波長部に吸収極大を持たず、赤外線吸収スペクトルは 3340 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$)、 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)、 840 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} ($\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$) を示し、コレステリン純品 (mp 148.0°C) のそれとまったく一致する。以上の結果より溶出区分ⅣとⅤはコレステリンであり、主ステリンと考えられる。

終わりに、試料を提供して戴いた大洋漁業株式会社の金子愛司氏に深く感謝する。

この研究の一部は 1967 年 4 月 1 日、日本化学会第 20 年会で講演した。
(昭和 44 年 6 月 24 日受理)

文 献

- 1) J.J. Kennedy, *Science*, **121**, 673 (1955)
- 2) 三橋, 鈴木, 日化第 15 年会講演要旨
- 3) 三橋, 鈴木, 東学芸大紀, **17** (4), 47 (1964)
- 4) 白井, 吉富, 油化学, **11**, 551 (1962)
- 5) E. Jantzen, H. Andreas, *Ber.*, **92**, 1427 (1955)
- 6) E. Jantzen, H. Andreas, *Angew. Chem.*, **70**, 656 (1958)
- 7) H.K. Mangold, R. Kammerck, *Chem. & Ind.*, **1961**, 1032
- 8) R.T. O'Connor *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 182 (1953)
- 9) E.G. Hammond, W.O. Landberg, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 433 (1953)
- 10) M. Glover, R.A. Morton, *Biochem. J.*, **51**, 1 (1952)

ギヤー油の耐荷重能に及ぼすアルコール モノリン酸エステル各種金属塩の影響

須賀 恭一*・渡辺 昭次*・宮重 昂**・森山 勝**

* 千葉大学工学部工業化学科 (千葉市弥生町)

** 蛇ノ目マシン中央研究所 (八王子市)

The Effect of Metallic Salts of Monoalkylphosphate on the Critical Antiwear Load

Kyōichi SUGA^{*1}, Shōji WATANABE^{*1}, Akira MIYASHIGE^{**2} and Masaru MORIYAMA^{**2}

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University (Yayoicho, Chiba)

** Research Center of Janome Sewing Machine Co., Ltd. (Hachioji, Tokyo)

Various metallic salts of monoalkyl phosphates were prepared. The effect of these salts on the critical antiwear load of gear oil was studied. Zinc salt of mono-oleylphosphate, and zinc, barium and tin salts of mono-2-ethylhexylphosphate showed excellent properties on antiwear test using Soda four ball machine.