- 4) 高尾, 富山, 農化, **27**, 737, 741 (1953); 山田, 北大水産研彙, **3**, 86 (1954); 辻野, 中村, 農化, **28**, 56 (1954)
 5) 足立, 本誌, **8**, 103 (1959)
 6) 外山, 山本, 本誌, **2**, 195, 250 (1953); その他

- 7) 松田, 工化, **45**, 412 (1942)
 8) 本誌, **4**, 53 (1955); 吉田, 中塚, 大島, 科工, **30**, 77 (1956)
 9) 井上, 野田, 本誌, **1**, 136 (1952)

キンメダイ油について

露木英男*・成瀬宇平*・松本太郎**

Studies on the Alfonsin Oil

Hideo TSUYUKI, Uhei NARUSE and Tarō MATSUMOTO

I. 緒 言

キンメダイ (*Beryx splendens* Lowe) は相模湾, 大島沖などで冬期漁獲される深海魚で体長 40 cm に達する。この魚は白身の食用魚で東京, 神奈川などではキンメまたはキンメダイといっている。体色は美紅色であるが腹部は銀白色を呈し, 眼は大きく虹彩は金色である。

キンメダイ油に関する 従来の文献をみると, 辻本¹⁾および鷺見²⁾による肝油の収量, 一般性状およびビタミン A, D 濃度に関する研究があるのみで, 脂肪酸組成や複合脂質に関する研究は見当たらない。そこで著者らはキンメダイよりアセトン可溶性脂肪および複合脂質を抽出し, 前者の脂肪酸組成ならびに後者の簡単な性状を調べたのでここに報告する。

II. 実験およびその結果

1. 試料油

本実験において用いた原料魚は表-1 に示すとおりで, 昭和 34 年 3 月 25 日未明, 神奈川県小田原市の約 2 マイル沖合で釣漁業により漁獲した 10 尾のキンメダイ (*Beryx splendens* Lowe) ♀ である。

表-1 試料魚

体 重 (g)	体 長 (cm)	全 長 (cm)	体 高 (cm)	体 幅 (cm)	肥 満 度 (g/cm ³)
385~511	24.9 ~28.3	32.4 ~34.6	9.1 ~10.6	3.5 ~5.0	0.0220 ~0.0281
平均 448	" 26.5	" 33.3	" 10.0	" 4.7	" 0.0241

2. 脂質の抽出および分別

原料魚は漁獲後直ちに冷蔵して 6 hr 後に実験室で処理した。すなわち, 生鮮試料を摩砕して含有脂質の溶剤抽出を行なったが, 試料の処理法の概略は 図-1 に示す

* 日本大学農獣医学部水産学科 (東京都世田谷区下馬 3 の 49)
 Department of Fisheries, Faculty of Agriculture and Veterinary, Nihon University

** 日本大学工学部工業化学科 (東京都千代田区神田駿河台 1 の 8)
 Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Nihon University

図-1 試料より各種脂質の分別抽出

とおりである。なお, 脂質抽出液などの溶剤留去, 濃縮のような操作はすべて減圧下, 窒素ガス気流中で行なった。

生鮮試料(4480 g)から採取した各種脂質の収量は表-2のとおりである。

表-2 各種脂質の収量

脂 質	アセトン 可溶性脂肪	粗レシチン	粗ケファ リン	粗スフィ ンゴ脂質
収 量 (g)	247.0	26.7	6.5	5.0
生鮮試料に対する割合 (%)	5.51	0.60	0.15	0.11

(a) アセトン可溶性脂肪の調製

生鮮キンメダイ 4480 g (10 尾) を 5 倍量のアセトンで 5 回、室温で抽出しアセトン可溶部 257.5 g を得た。

また、試料のアセトン抽出残分を 5 倍量の 95% エタノールで 5 回抽出して得た抽出物を前述のアセトン可溶部 34.3 g と合一し、この合一物を 2 倍量のアセトンで 2 回抽出を行ない、247 g のアセトン可溶性脂肪および 39.7 g のアセトン不溶物を得たが、後者はそれ以後の実験に供した。

(b) 複合脂質の調製

前述のアセトン不溶物 39.7 g を少量のエーテルから大量のエタノールにより沈殿を繰り返してエタノール可溶性脂質 26.7 g とエタノール不溶性脂質 8.0 g に分けた。前者は粗レシチン区分としてその後の精製に供した。後者および試料魚のエタノール抽出残分を石油エーテルで抽出したもの 4.2 g を合一し、これを少量のクロロホルムから石油エーテルで沈殿して石油エーテル可溶性脂質 6.5 g (粗ケファリン区分) を得た。石油エーテル不溶部 3 g および原料魚の石油エーテル抽出残分を 5 倍量の熱エタノールで 5 回抽出し、抽出液を口過後、口液を氷冷して析出する沈殿物 5 g (粗スフィンゴ脂質区分) を得た。

3. アセトン可溶性脂肪

キンメダイのアセトン可溶性脂肪の性状を表-3 に示す。ただし、ヨウ素価はウィイス法によった。

表-3 アセトン可溶性脂肪の性状

外 観 (15°C)	d_4^{15}	n_D^{30}	酸 価	ケン 化 価	ヨ ウ 素 価	不ケン 化物含 有率 (%)	不ケン化物 外 観 (15°C)	ヨウ 素 価
赤 橙 色 不透明液	0.9217	1.4768	3.7	185.6	134.7	0.94	黄色不透明固体	82.7

つぎにアセトン可溶性脂肪 200 g を常法によりケン化し、不ケン化物をエーテルで除いた後、混合脂肪酸 168.5 g (中和価 194.8, ヨウ素価 143.2, 採取率84.3%) を得た。この混合脂肪酸 160 g をとり 鉛塩・アルコール法³⁾により 119.8 g の固体酸および 38.6 g の液体酸に分別し、さらに 100 g の液体酸をリチウム塩・アセトン法⁴⁾により 72.4 g の低度不飽和酸および 25.5 g の高度不飽和酸に分別した。この結果は表-4 に示すとおりである。つぎに前記 3 群の脂肪酸をそれぞれ常法⁵⁾によりメチルエステル(表-4)とし、E.H.P. 分留塔⁶⁾により減圧

表-4 各種脂肪酸およびメチルエステルの性状

脂 肪 酸	混合脂肪酸 に対する割合 (%)	中和価	ヨウ素価	メチルエステル	
				ケン化価	ヨウ素価
固体脂肪酸	24.4	205.8	11.6	196.1	10.1
低度不飽和酸	55.9	193.9	137.9	185.3	133.0
高度不飽和酸	19.7	182.1	316.3	173.9	307.9

精密分留を行ない、各留分のケン化価およびヨウ素価を測定した。得られた結果は表-5, 6, 7 に示すとおりである。Hilditch の方法⁷⁾により各留分のケン化価およびヨウ素価からキンメダイのアセトン可溶性脂肪の脂肪酸組成を算出したが、得られた結果を表-8 に示す。

なお、混合脂肪酸調製の際に得られた不ケン化物は

表-5 固体酸メチルエステルの分留

留 分	%	沸 点 (°C/3.5 mmHg)	ケン化価	ヨウ素価
S-1	3.81	~158	216.2	0.4
S-2	9.38	158~160	213.1	1.1
S-3	16.62	160~161	210.0	2.8
S-4	12.88	161~163	206.4	4.0
S-5	10.31	163~167	201.6	5.2
S-6	5.06	167~177	194.8	6.9
S-7	12.56	177~187	189.1	10.6
S-8	14.38	187~194	181.2	16.4
S-9	6.62	194~197	176.7	20.8
S-10	3.19	197~	170.5	29.8
S-11	5.19	残留物*	164.3	36.5

* 残留物のエーテル抽出物のケン化価およびヨウ素価

表-6 低度不飽和酸メチルエステルの分留

留 分	%	沸 点 (°C/2 mmHg)	ケン化価	ヨウ素価
LU-1	4.22	~154	204.8	64.6
LU-2	20.42	154~159	201.5	86.1
LU-3	18.78	159~160	198.7	108.7
LU-4	6.35	160~161	196.4	111.7
LU-5	5.48	161~163	192.2	122.1
LU-6	0.52	163~165	188.0	128.3
LU-7	4.52	165~169	183.4	134.6
LU-8	7.68	169~173	179.9	137.2
LU-9	6.18	173~177	177.3	140.0
LU-10	9.80	177~182	176.5	144.9
LU-11	3.67	182~184	175.3	147.4
LU-12	3.47	184~185	173.1	150.3
LU-13	1.02	185~187	171.5	155.9
LU-14	1.03	187~189	169.3	161.8
LU-15	0.88	189~191	166.1	167.7
LU-16	0.87	191~192	164.2	177.5
LU-17	5.95	192~193	163.0	182.4
LU-18	2.32	193~195	162.8	189.5
LU-19	1.86	195~197	161.5	194.0
LU-20	0.48	197~199	160.5	199.5
LU-21	1.32	199~	158.0	202.1
LU-22	3.18	残留物*	156.1	208.3

* 残留物のエーテル抽出物のケン化価およびヨウ素価

表-7 高度不飽和酸メチルエステルの分留

留 分	%	沸 点 (°C/1 mmHg)	ケン化価	ヨウ素価
HU-1	9.80	~158	200.9	220.8
HU-2	11.10	158~160	193.2	255.3
HU-3	10.50	160~178	179.3	283.8
HU-4	12.75	178~182	175.1	301.0
HU-5	13.20	182~189	169.2	308.4
HU-6	12.65	189~193	165.7	333.2
HU-7	4.90	193~197	161.8	344.7
HU-8	8.55	197~203	157.4	356.3
HU-9	6.75	203~207	155.6	377.9
HU-10	4.30	207~	154.3	398.0
HU-11	5.50	残留物*	153.0	279.7

* 残留物のエーテル抽出物のケン化価およびヨウ素価

表-8 キンメダイのアセトン可溶性脂肪の脂肪酸組成(計算値)

脂 酸 肪	固 体 酸 (24.40%)	低度不飽 和酸 (55.90%)	高度不飽 和酸 (19.70%)	計 (100%)
飽和酸:				22.52
ミリスチン酸	1.27	—	—	1.27
パルミチン酸	10.55	0.81	—	11.36
ステアリン酸	6.29	0.18	—	6.47
アラキジン酸	2.86	—	—	2.86
ベヘニン酸	0.56	—	—	0.56
不飽和酸:				77.48
C ₁₄	0.08 (-2.0H)	—	—	0.08 (-2.0H)
C ₁₆	0.59 (-2.0H)	7.23 (-2.0H)	1.08 (-4.7H)	8.90 (-2.9H)
C ₁₈	0.93 (-2.0H)	21.91 (-3.2H)	3.73 (-5.6H)	26.57 (-3.6H)
C ₂₀	1.16 (-2.0H)	17.55 (-3.7H)	5.83 (-8.5H)	24.54 (-4.7H)
C ₂₂	0.11 (-2.0H)	6.92 (-7.3H)	6.09 (-8.8H)	13.12 (-6.0H)
C ₂₄	—	1.30 (-10.0H)	2.97 (-10.3H)	4.27 (-10.2H)

1.82 g で、ジギトニンにより測定したステリン含量は 19.67% であった。

4. レシチン、ケファリン、スフィンゴ脂質

キンメダイの粗レシチン区分(エタノール可溶性脂質) 26.7 g を 400 cc の エタノールに溶解し、もはやこれ以上、沈殿が生じなくなるまで塩化カドミウムのエタノール飽和溶液を加え(200 cc を要した)、一夜氷室に放置後、吸引口を通してレシチンの塩化カドミウム複塩 34.7 g (湿量)を得た。外観は淡カッ色固体(20°C)であった。これをクロロホルム 400 cc に溶解し、等容の 30% エタノールと振とうして塩化カドミウムを除き、クロロホルム層から粗レシチン 21.0 g を得た。これをエタノールに溶解して 3% の濃度とし、アルミナカラム(3×50 cm)を通し、エタノールで溶出して溶出部より精製レシチン 10.3 g を得た。表-9 にレシチンの収量、性状を示す。

つぎに前記粗ケファリン区分(石油エーテル可溶区分) 4.2 g を少量のエーテルに溶解し、さらに 10 倍量(重

量)の無水エタノールで 1 回沈殿させ、生成した沈殿をクロロホルム/メタノール(2:1)に溶解し、Folch らの洗浄⁹⁾を 2 回行なった後、溶媒を留去し、石油エーテルで繰り返し抽出を行ない、石油エーテル可溶性脂質としてケファリン 1.3 g を得た。ケファリンの収量および性状を表-9 に示す。

さらに前記の粗スフィンゴ脂質区分 5 g をクロロホルム/メタノール(2:1)の溶液で 30 倍に希釈し、Folch らの洗浄⁹⁾を 2 回行ない、溶媒を留去後、残留物のアセトン抽出により可溶物を除き、さらにエーテル抽出で可溶物を除いてスフィンゴ脂質 1.8 g を得た。この性状を表-9 に示す。

なお、前記 3 種の複合脂質の一般性状を測定する際、リンの定量は Beveridge & Johnson 法⁹⁾により、窒素の定量はマイクロケルダール法により、コリンの定量は Glick 法¹⁰⁾により行なった。

表-9 レシチン、ケファリン、スフィンゴ脂質の性状

複合脂質	収 量		リン (%)	窒素 (%)	コリン (%)	ヨウ素価 (ウィイ ス法)	窒 素 / リ ン	コ リ ン / リ ン	コ リ ン / 窒 素
	g	mg/1 g 生鮮魚体							
レシチン	10.3	2.3	3.90	1.74	14.42	96.7	0.99	0.94	—
ケファリン	1.3	0.3	4.05	1.83	—	70.2	1.00	—	—
スフィン ゴ脂質	1.8	0.4	2.03	2.66	8.38	—	2.86	—	0.36

III. 考 察

表-8 に示したようにキンメダイのアセトン可溶性脂肪の脂肪酸組成は飽和脂肪酸 22.52% (ミリスチン酸 1.27%, パルミチン酸 10.55%, ステアリン酸 6.29%, アラキジン酸 2.86%, ベヘニン酸 0.56%) および不飽和脂肪酸 77.48% {C₁₄(-2.0 H) 0.08%, C₁₆(-2.9 H) 8.90%, C₁₈(-3.6 H) 26.57%, C₂₀(-4.7 H) 24.54%, C₂₂(-6.0 H) 13.12%, C₂₄(-10.2 H) 4.27%} となる。

これをみれば明らかなように全脂肪酸の $\frac{3}{4}$ 強が不飽和脂肪酸であって、飽和脂肪酸は全脂肪酸の $\frac{1}{4}$ 弱に当たる。個々の脂肪酸についてみると C₁₈ 不飽和酸群(-3.6 H) および C₂₀ 不飽和酸群(-4.7 H) はそれぞれ全脂肪酸の 25% 前後であってその含有率はきわめて高く、両者を合わせると全脂肪酸の 50% を超える。そのほか、C₂₂ 不飽和酸群(-6.0 H) およびパルミチン酸の含有率が高く(13.12% および 11.36%)、これに反し C₁₄ 不飽和(-2.0 H) およびベヘニン酸の含有率はコン跡程度である(0.08% および 0.56%)。ミリスチン酸、アラキジン酸および C₂₄ 不飽和酸群(-10.2 H) の含有率も比較的低い(1.27%, 2.86% および 4.27%)。したがって一般にキンメダイ脂肪は C₂₀ を中心とし、C₁₈ および C₂₂ を含む不飽和脂肪酸群の含有率が高く、飽和酸ではパルミチン酸の含有率が多いといえる。

つぎに複合脂質であるが、表-9 にそれらの収量を示し

た。すなわち、生鮮魚体 1g よりレシチンは 2.3 mg, ケファリンは 0.3 mg, スフィンゴ脂質は 0.4 mg 得られたわけで、複合脂質の主成分はレシチンであり、ケファリンおよびスフィンゴ脂質の含量ははるかに少ないといえる。

IV. 総 括

(1) キンメダイ (*Beryx splendens* Lowe) 脂質成分の研究を行なった。3 月に漁獲したキンメダイの生鮮魚体 1g に含まれる脂質の量はアセトン可溶性脂肪が 55.1 mg, レシチンが 2.3 mg, ケファリンが 0.3 mg, スフィンゴ脂質が 0.4 mg であった。また、アセトン可溶性脂肪には 0.94% の不ケン化物が含まれ、その 19.67% がステリンであった。

(2) キンメダイのアセトン可溶性脂肪を常法によりケン化して混合脂肪酸を得、さらにこの混合酸を鉛塩・アルコール法およびリチウム塩・アセトン法により固体酸、低度不飽和酸、高度不飽和酸の 3 群に分別し、それぞれをメチルエステルとし、E.H.P. 分留塔により精密減圧分留を行なった。分留によって得られた各留分のケン化価およびヨウ素価からキンメダイ油の脂肪酸組成を算出したが、得られた結果はつぎのとおりであった。

飽和脂肪酸 22.52% (ミリスチン酸 1.27%, パルミチン酸 10.55%, ステアリン酸 6.29%, アラキジン酸 2.86%, バヘニン酸 0.56%)。

不飽和脂肪酸 77.48% [$C_{14}(-2.0\text{ H})$ 0.08%, $C_{16}(-2.9\text{ H})$ 8.90%, $C_{18}(-3.6\text{ H})$ 26.57%, $C_{20}(-4.7\text{ H})$ 24.54%, $C_{22}(-6.0\text{ H})$ 13.12%, $C_{24}(-10.2\text{ H})$ 4.27%]。

(3) キンメダイの複合脂質の主成分はレシチンであり、ケファリンおよびスフィンゴ脂質の含量はきわめて少なかった。(昭和 34 年 11 月 30 日受理)

文 献

- 1) 辻本, 小柳, 東工試, **15**, 47 (1932)
- 2) 鷺見, 川上, 理研彙報, **12**, 1401 (1933)
- 3) T.P. Hilditch, "The Chemical Constitution of Natural Fats" Third Edition Revised, p. 574-6 Chapman and Hall Ltd., London (1956)
- 4) 辻本, 工化, **23**, 272 (1920)
- 5) T.P. Hilditch, "The Chemical Constitution of Natural Fats" Third Edition Revised, p. 575 Chapman and Hall Ltd., London (1956)
- 6) H.E. Longenecker, *J. Soc. Chem. Ind.*, **56**, 199 T (1937)
- 7) T.P. Hilditch, "The Chemical Constitution of Natural Fats" Third Edition Revised, p. 609-19 Chapman and Hall Ltd., London (1956)
- 8) J. Folch, I. Ascoli, A. Lees, J.A. Meath, F.N. Le Boron, *J. Biol. Chem.*, **191**, 833 (1951)
- 9) J.M.R. Beveridge, S.E. Johnson, *Can. J. Res. Sec. E.*, **27**, 159 (1949)
- 10) D. Glick, *J. Biol. Chem.*, **156**, 643 (1944)

ノ ー ト

各国マーガリン, ショートニング市場製品の 分析とその考察 (第 1 報)

欧 州 製 品 に つ い て

中沢君敏*・新谷 助*・横山素子*

Chemical Analysis and its Study of Margarine and Shortening in Various Countries. I.

European Products

Kimitoshi NAKAZAWA, Isao NIYA and Motoko YOKOYAMA

1. 緒 言

マーガリンが 1869 年フランスで Mège Monriès によ

* 財団法人 全日本マーガリン協会 (東京都中央区日本橋通 2-3) Japan Margarine and Shortening Makers Association Foundation

り発明されたとき、牛脂から分離したオレオオイルを牛乳で乳化して作られた¹⁾。ついで中性豚脂も多く用いられたが、当時はいまだ硬化油はなくほかに適当な融点を持つ脂肪は存在しなかった。これら牛脂、豚脂はおもにアメリカから供給され、20 世紀初頭まで全盛を極めたが、その後ヤシ油がこれに代わり欧州²⁾においても、アメリカ³⁾