鱈 幽 門 垂 の 脂 質

平 尾 秀 一 衣 卷 豊 輔

Lipides of Pyloric Caeca of Cod (*Gadus macrocephalus* Tilesius)

SHUICHI HIRAO and TOYOSUKE KINUMAKI

Lipides of pyloric caeca contain large amounts of vitamin A. So, various works on vitamin A of the lipides have been reported by many investigators. But we have very little knowleges about the nature of lipides of pyloric caeca. From such a point of view, authors studied lipides of pyloric caeca of cod (*Gadus macrocephalus*).

Our experiments are as follows :

1. Preparation of lipides.

Chopped pyloric caeca are heated under reduced pressure to remove greater part of water of this tissue. Then alcohol and excess benzene are added and distilled. By such treatment, water remained is distilled out as triazotropic mixture (alcohol-benzene-water). Lipides are obtained after removing excess benzene.

2. Properties and composition of lipides.

Analytical data of the lipides are shown in Table I.

Composition of the lipides is shown in Table II.

Lipides of cod pyloric caeca are characterized by the following points.

a) Large amounts of free fatty acids and small amounts of neutral fats are remarkable. It is due to the fact that the neutral fats of original lipides had already undergone considerable autolysis.

b) Large amounts of unsaponifiable matters, vitamin A, sterol and phosphatide are also remarkable. It is probably characteristic of lipides of pyloric caeca, comparing its data with that of liver oil (unsap., ca. 1 %; vitamin A, ca. 10,000 U. S. P. units; phosphatide, trace).

3. Properties and composition of fatty acids.

Analytical data of fatty acids of the lipides are shown in Table III. Further, studies of fatty acids composition are performed. Results obtained are shown in Table IV, V and VI. These data indicate that the fatty acids composition of the lipides is analogous to that of cod liver oil.

4. Unsaponifiable matter.

The diagram of Table VII. illustrates the scope of the work. Properties of each fraction, are also shown in this diagram. From the data of each fraction, it is supposed that unsaponifiable matter of the lipides are composed of cholesterol (ca. 40 %), vitamin A (ca. 30

%), substance containing a conjugated double bond like vitamin D (ca. 10 %), higher alcohols and hydrocarbon (ca. 20 %). Authors obtained an unsaturated alcohol as anthraquinone β -carboxylate (m. p. 133—134°C). Free alcohol recovered from this ester melts at ca. 24°C and its iodine value is 143. The crystal of this ester is shown in Fig. 1. Further investigation of this alcohol was not pursued.

幽門垂とは硬骨魚類に特有な腸の附属器官であるが、これより抽出した脂質は多量のビタミンAを含有し魚種によつては肝油よりもビタミンAの濃厚なものであるので近年ビタミンA資源として注目されるに至つた。従つて各種魚類幽門垂のビタミンAに関しては、Edisbury 等及び Lovern 等の研究¹⁾を初めとし、本邦産の魚類についても、勝井氏²⁾、平井氏³⁾等の研究がある。然しながらその脂質の成分に関しては殆ど研究されていず報告⁴⁾も少ない。

著者等は以上の点にかんがみて、タラ (*Gadus mactorephalus* Tilesius) 幽門垂脂質の成分について実験したが、その結果を茲に報告する。

実 験

I 試料の調製

1948年12月乃至49年1月に互つて北海道大学高岡研究室より小樽漁船組合に依頼して集めた塩蔵タラ幽門垂(食塩を20%混入すと云う)を原料とした。抽出開始時には原料はほぼ完全に原形を保つていた。原料が多く、水分含量も高いので抽出は東氏の三元共沸混合物を使用する方法⁵⁾によつた。即ち原料をチョッパーにてひき、減圧蒸溜して大部分の水分を除き、これに無水アルコールと過剰のベンゾールを加えて蒸溜すると、原料中の水分は三元共沸混合物として溜出する。ついでベンゾール部を分ち、ベンゾールを溜去すると原料中の脂質は黒褐色の油として得られる。此者は10°C附近で半固状、味は非常に苦い。原料に対する脂質の含量は約1.42%であつた。

II 試料脂質の性状

試料の一般分析結果を第1表に示す。表中沃素価は臭化ビリヂン法、アセチル価はBenedikt及びUltzer氏法、ビタミンA含量は分光法並びに比色法、ステリン含量は不鹼化物に対してデギトニン法、磷含量は池田氏の比色法⁶⁾により、他は常法により測定した。

第1表 タラ幽門垂脂質の性状
Table. I. Properties of lipides of cod pyloric caeca

屈折率 Ref. I	n_D^{40} 1.4888	不 鹼 化 物 Non-sap.	19.3 %
酸 価 A. V.	100.4	ビ タ ミ ン A Vitamin A	211,700 U. S. P. units
鹼 化 価 Sap. V.	142.9	ス テ リ ン Sterol	7.7 %
沃 素 価 I. V.	196.4	アセトン不溶物 Acetone Insoluble M.	3.3 %
アセチル価 Acet. V.	7.02	磷 Phosphorus	0.16 %

第1表の結果より試料の成分組成を出してみると第2表となる。この表の遊離脂肪酸は酸価と混合脂肪酸の中和価より、アルコールエステル及び其他の不鹼化物は試料の不鹼化合物含量、アセチル価から後述の分析結果を考慮に入れて算出した。磷脂質はアセトン不溶物が3.3%であり、又別に磷含量より $C_{42}H_{84}O_9$ PNなるレシチンと仮定して算出した値が4.0%になる事による。中性脂肪は他の総ての合計を100%より引いたものである。

又、この表の遊離脂肪酸、結合脂肪酸の合計は約77%となり、別に鹼化価より計算した総脂肪酸量75

第 2 表 タラ幽門垂脂質の成分組成
Table. II. Composition of lipides of cod pyloric caeca

中 性 脂 肪	Neutral fats	12 %	(結合脂肪酸 Combined fatty acids 11 %)
遊 離 脂 肪 酸	Free fatty acids	53 %	53 %
ア ル コ ー ル エ ス テ ル	Esters of alcohols	26 %	(" 11 %)
エステル以外の不鹼化物	Unsaponifiable matter other than esters	5 %	
磷 脂 質	Phosphatides	4 %	(" 2 %)
合 計 Total		100 %	総脂肪酸 77 % Total of fatty acids

% とほぼ一致する。

第1表, 第2表に見る如く, 試料は遊離酸多く, 中性脂肪は少い。これは原料が採取後塩蔵して時日を経た為, その間に幽門垂のリパーゼによる分解作用を受けたものと考えられる。又, 不鹼化物が多く, ビタミンA, ステリン, 磷脂質含量が高い*。この磷脂質含量の高い事は, 抽出にアルコール・ベンゾール共沸混合物を使用した事も多少関係していると考えられるが, ステリン含量の高いことと共に幽門垂脂質が所謂貯蔵脂肪でなくて組織脂肪であることを示すものであろう。

■ 脂肪酸の性状

試料脂質を2N アルコール性カリで鹼化し, 不鹼化物をエーテルで抽出除去した後, 石鹼液を稀塩酸で分解し, 分離した脂肪酸をエーテルで抽出し, エーテル抽出液を洗滌後エーテルを溜去して混合脂肪酸を得た。第3表に脂肪酸の一般性状を示す。表中 固体酸は 鉛塩アルコール法により, 高度不飽和酸は ナトリウム塩アセトン法を 3 回繰返して分離した。附表は 比較の為に他の研究者が タラ肝油脂肪酸に対して 得た結果を示す。⁷⁾

第 3 表 タラ幽門垂脂質脂肪酸の性状
Table. III. Properties of fatty acids of lipides of cod pyloric caeca

		收 量 Yield.	中和価 N. V.	沃素価 I. V.	屈 析 率 Refr. I.
混 合 脂 肪 酸	Mixed fatty acids	— %	193.2	190.0	n ⁴⁰ 1.4661
固 体 脂 肪 酸	Solid " "	15.6	212.2	10.5	
液 体 脂 肪 酸	Liquid " "	84.4	180.3	233.5	
高度不飽和酸	Highly unsaturated " "	ca. 12.5	164.7	335	

附 表 タラ肝油脂肪酸の性状
Accessory Table. Properties of fatty acids of cod liver oil

混 合 脂 肪 酸(外山)	Mixed fatty acids	—	193.6	163.2	1.4652
固 体 脂 肪 酸(")	Solid " "	14.5	216.2	15.6	
液 体 脂 肪 酸(")	Liquid " "	85.5	188.1	179.5	
高度不飽和酸(吉田)	Highly unsaturated " "	27.6	164.6	326.7	リチウム塩アセトン法

* 普通, タラ肝油は不鹼化物 1% 内外, ビタミン A 10,000 U. S. P. U 内外, ステリン 0.5 %, 内外, 磷脂質は痕跡程度である。

第3表並びに附表を比較して見るに幽門垂脂質の脂肪酸は肝油の脂肪酸と殆んど同様である事がわかるが更にこの点を確かめる為固体脂肪酸、液体脂肪酸を夫々メチルエステルとなし、分溜し各溜分について分析した。

固体脂肪酸についての結果を第4表に、液体脂肪酸についての結果を第5表に示す。第4表、第5表をもととして Hilditch の計算法⁸⁾により脂肪酸の組成を算出したものが第6表である。

第4表 固体脂肪酸メチルエステル溜分の性状
Table. IV. Properties of methylester-fractions of solid fatty acids

	収量 Yield (g)	沸点 B. P. /press. (mmHg)	鹼化価 Sap. Value	沃素価 Iodine Value	純脂肪酸メチルの鹼化価 Sap. V. of methylester of pure fatty acid.
Fr. 1	2	13 / 3 mm	225.3	4.71	ミリスチン酸メチル Myristate (C ₁₄) 231.59
Fr. 2	2.4	138~45° / "	216.5	3.55	
Fr. 3	4	145~50° / "	215.5	34.0	パルミチン酸メチル Palmitate (C ₁₆) 207.57
Fr. 4	3.7	150~2° / "	202.8	22.1	
Fr. 5	0.6	152~3° / "	198.2	29.7	ステアリン酸メチル Stearate (C ₁₈) 188.07

第6表 脂肪酸の組成 (%)
Table. VI. Composition of fatty acids

	飽和酸 Saturated acids			不飽和酸 Unsaturated acids					合計 Total
	ミリスチン酸 Myristic	パルミチン酸 Palmitic	ステアリン酸 Stearic	C ₁₆ -2 H	C ₁₈ -3.4 H	C ₂₀ -6.2 H	C ₂₂ -9.8 H	C ₂₄ -8.5 H	
固体酸 Solid acids	5.0	8.2	0.9	0.1	1.0	0.4	—	—	15.6
液体酸 Liquid acids	2.4	3.9	0.1	12.9	36.0	19.5	7.6	1.8	84.4
全脂肪酸 Total fatty acids	7.4	12.1	1.0	13.0	37.0	19.9	7.6	1.8	100.0

第6表より明かであるが、飽和酸はパルミチン酸の多量とミリスチン酸及び少量のステアリン酸とより成り、不飽和酸は C₁₈ 酸最も多量で以下 C₂₀, C₁₆, C₂₂, C₂₄ 酸の順に少くなる。

以上の結果はタラ幽門垂脂肪酸の組成がタラ肝油とほぼ同様である事を示している。

IV 不鹼化物の性状

不鹼化物を第7表に示すごとく操作して各成分に分離した。原不鹼化物(U.)は赤褐色固体でその性状は表に示した如くである。これをアセトンに溶解し約 -10°C に冷却し、析出物(不鹼化物に対し 47.6%)を濾別した。このものを表の図式の如く操作して得た最終物質(P-3)は、

融点 112.3°C (未補正), 鹼化価 130.8 で之はコレステリン・アセテートの

融点 114.4~114.8°C, 鹼化価 130.96 と一致するからコレステリン アセテートと断定した。別に原不鹼化物のステリン含量をデギトニン法で定量した所、42.1% となつた。従つてアセトンより析出する物質は殆んどコレステリンより成る。

アセトンに溶解する部分(F)は濃赤褐色の甚だ粘稠な油状物である。これをベンゾールに溶解し、無水マレイン酸を加えて炭酸ガス気流中で加熱し、ビタミンAのSbCl₃による青い呈色の消失するに至らした。ベンゾール除去後アルコール性カリで鹼化し、エーテルで抽出するとマレイン酸非作用部(不鹼化物に対し 13.8%)を得る。

第7表 不飽化物成分分離法

Table, VII. Diagram showing scope of separation of unsaponifiable matter components

Table. V. Properties of methyl ester-fractions of liquid fatty acids

第 1 回 蒸 溜 1st distillation				再 溜 Redistillation							脂肪酸の紫外部吸収極大の位置と高さ Ultra-violet absorption max. and its intensity of fatty acid							備 考 Remarks
	収 量 Yield	浴 温 Bath temp.	沸 点 B. P. /press.		収 量 Yield	沸 点 B. P. /press.	メチルエステル I. V. of methyl ester	メチルエステル Sop. V of methyl ester	脂 肪 酸 中 和 価 N. V. of fatty acid	メチルエステル 屈 折 率 Refr. I. of methyl ester	232~ 236m μ	258m μ	270~ 272m μ	280~ 282m μ	300~ 304m μ	314~ 318m μ	348m μ	
Fr. 1	4.7 ^{g.}	215 ^{C°}	180/9mm ^{°C/mmHg}	Fr. 1-1	1.95 ^{g.}	129~35/2.5 ^{°C/mmHg}	121.1	200.1	215.5	1.4542	16.3	—	4.9	—	—	—	—	常温で固状 Solid at room temp.
				Fr. 1-2	2.45	136~44/3.5	89.9	197.5	210.8	1.4502	17.7	—	6.5	—	—	(3.2)	—	同 上 " " " "
Fr. 2	5.45	215	185~8/9mm	Fr. 2-1	1.38	146~51/3.5	101.5	200.8	213.8	1.4488	11.8	—	3.2	—	—	1.1	—	固 体 Solid
				Fr. 2-2	1.05	152~10/3.5	106.2	201.5	214.2	1.4488	17.1	—	6.6	—	—	2.6	—	同 上 "
				Fr. 2-3	1.66	161~6/3.5	127.6	196.2	208.2	1.4538	22.6	—	7.4	—	—	3.8	2.4	常温で固体析出 Solid is separated at room. temp.
				Fr. 2-4	1.08	167~74/3.5	172.1	191.3	203.8	1.4632	48.6	—	18.3	(17.0)	(9.7)	8.9	—	液 状 Liquid
Fr. 3	6.4	220	190~200/9mm	Fr. 3-1	2.38	155~60/3.5	138.1	195.7	207.0	1.4576	12.7	—	3.0	—	(1.5)	1.3	—	0°にて軟膏状 Paste at 0°
				Fr. 3-2	0.84	161~6/3.5	108.5	189.9	202.5	1.4588	19.6	—	4.6	4.2	2.7	23.0	—	同 上 " " "
				Fr. 3-3	1.39	167~74/3.5	175.5	186.4	197.1	1.4623								0°にて液状 Liquid
				Fr. 3-4	1.58	175~84/3.5	259.0	182.7	195.3	1.4776	95.4	—	26.8	24.9	15.2	13.4	—	同 上 "
Fr. 4	4.25	220	205~10/9mm	Fr. 4-1	0.88	174~80/4	159.2	188.5	199.9	1.4612	35.7	—	11.8	(11.3)	8.4	7.7	—	0°にて軟膏状 Paste at 0°
				Fr. 4-2	0.76	180~5/4	178.5	184.9	196.5	1.4627	46.6	—	16.6	(15.4)	11.8	10.1	—	同 上 " " "
				Fr. 4-3	1.13	185~92/4	202.9	182.7	194.2	—	52.8	—	17.6	(15.4)	8.3	7.4	—	0°で液状 Liquid at 0°
				Fr. 4-4	1.19	192~8/4	273.0	173.8	184.7	—	40.9	—	13.6	—	6.9	6.3	—	同 上 " " "
Fr. 5	6.55	220	210~8/9mm	Fr. 5-1	0.89	~180/3.5	254.1	178.6	189.5	1.4733	34.0	—	11.8	—	4.0	3.3	—	0°C 固体析出 Solid is separated at 0°
				Fr. 5-2	1.49	182~8/3.5	289.0	171.9	185.5	1.4788	113.5	—	39.7	(37.3)	24.8	23.2	—	液 状 liquid
				Fr. 5-3	2.01	189~98/3.5	294.1	166.8	178.5	1.4863	112.5	—	42.1	(38.2)	23.8	22.2	13.2	同 上 "
				Fr. 5-4	2.16	198/3.5	307.7	161.0	174.5	1.4877	95.6	—	40.3	(36.2)	19.6	17.7	7.8	同 上 "
Residue				Fr. 6-1	0.6	178~88/4mm	291.2	143.3	157.5	1.4881	81.8	43.4	45.8	40.2	17.4	14.1	4.8	同 上 "

共軛二重結合を有する物質より成るマレイン酸作用部 (R) は不飽和物の 38.6% となる。別にビタミン A の測定値から算出した不飽和物に対するビタミン A 含量が 28.8% となることよりマレイン酸作用部は主としてビタミン A であることがわかる。ビタミン A 以外にビタミン D 等もこの部に入るであろう。

マレイン酸非作用部 (U. R) は褐色の油状物であるが、このものゝ中に混入する微量のステリンをデグニソ法により除いた後、高度真空で蒸溜して得た溜分は橙黄色の粘稠なる油状物 (D) である。このものにベンゼン溶液中でピリチンの存在の下に Anthraquinone β -carboxylic acid の塩化物を作用させエステル化した後、未反応の試薬を除いたものは、アセトンで数回再結後融点 $133\sim 134^{\circ}\text{C}$ の黄色針状結晶 (C—

第 1 図 タラ幽門垂脂質不飽和物より得たアルコールのアントラキノン β -カルボン酸エステルの結晶 (アセトンより再結)

Fig. 1. Anthraquinone β -carboxylate an alcohol obtain from unsap of lipides of cod pyloric caeca. (Recrystallized from acetone.)

2) として得られた。この結晶の写真を第 1 図に示す。この結晶より分離したアルコール (A) は融点約 24°C 、沃素価 143 の油状物である。試料が微量となりエステルの飽和価の測定に失敗した為分子量は算出出来なかつた。このアルコールはその性状から見て新アルコールであるかも知れない。

結晶を分離した残り (N) は表に示した如き性状の油状物で、沃素価、アセチル価の低い所から恐らく飽和炭化水素とオレインアルコールの如き不飽和アルコールとの混合物より成るのであろうがこれについては精査出来なかつた。

摘 要

1. 幽門垂脂質の脂肪酸はミリスチン酸 (7.4%)、パルミチン酸 (12.1%)、ステアリン酸 (1.0%) 及び C_{16} (—2H, 13%), C_{18} (—3.4H, 37%), C_{20} (—6.2H, 19.9%), C_{22} (—9.8H, 7.6%), C_{24} (—8.5H, 1.8%), の不飽和酸より成る。

2. 不飽和物は約 40% のコレステリン, 30% のビタミン A, 約 10% のビタミン D 等 A 以外の共軛二重結合を有する物質, 約 20% の高級アルコールと炭化水素とより成る。

終りにのぞみ、終始懇切な御指導を賜つた東博士、原料蒐集の労をとられた北海道大学高岡研究室の各位ならびに測定量の労をとられた東京大学教養学部長島氏に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) J. R. Edisbury, R. A. Morton, G. W. Simpkins and J. A. Lovern : Biochem. J., **32**, 118, (1938) J. A. Lovern, R. A. Morton and J. Ireland. Biochem. J., **33**, 325, (1939). J. A. Lovern and R. A. Morton : Biochem. J., **33**, 330, (1939).
- 2) 勝井五一郎 : 醸酵工学, **24**, 16, (1946); 同書, **24**, 121, (1946); 同書, **26**, 174, (1948); 同書, **26**, 177, (1948); 同書, **26**, 352, (1948); 同書, **27**, 32, (1949); ビタミン, **1**, 7, 13 (1949); 同書, **1**, 7, 30 (1949).
- 3) 平井正夫 : 水産加工, **1**, 1, 24 (1950).
- 4) マグロ幽門垂脂肪酸組成に関して J. A. Lovern : Biochem. J., **30**, 11 (1936) がある。

- 5) 東 秀雄 : 魚粉及び魚油. 117 頁, (1949).
- 6) 池田長生 日化, 昭 26, 72 卷, 23 頁.
- 7) 外山修之 : 工化, 大 15, 29, 624 及び吉田正信 : 農化, 昭 13, 14, 277.
- 8) T. P. Hilditch : The chemical constitution of natural fat, 2 nd ed. p. 505 (1949).