マ グ ロ 筋 肉 の 脂 質—I. 普 通 筋 の ア セ ト ン 可 溶 性 脂 肪

五十嵐久尚・座間宏一・片田宗男
(北海道大学水産学部水産化学教室)

Lipids of the Muscle of Tuna, *Thunnus orientalis*—I.
Acetone-Soluble Lipid of the Ordinary Muscle,
Hisanao IGARASHI, Koichi ZAMA and Muneo KATADA

The acetone-soluble lipid was obtained in the yield of 5.14% from the ordinary muscle (free from the dark-colored muscle) of a tuna, *Thunnus orientalis*. This lipid had the properties as shown in Table 1. The composition of mixed fatty acids was found to be as shown in Table 9. The unsaponifiable matter contained 24.26% of sterols, consisting mainly of cholesterol, in which no detectable amount of provitamin D was found.

魚類の血合筋はこれまで肝臓の様な機能を有し、その成分も普通筋に対し大きな差異を示すことが報告されている。魚類筋肉の脂肪成分については LOVERN¹⁾ らによるマグロ、*Thunnus thynnus* 肉脂肪の脂肪酸成分、及びハドツク、*Gadus aeglefinus* とタラ *Gadus callarias* の肉脂肪；露木²⁾ によるブリ、*Seriola quinqueradiata* 肉各部の油脂の性状の研究が行われている。その他は粗脂肪の脂肪酸成分や一般性状についての報告が少数あるのみで、なかんづく血合筋の脂質成分の系統的な検索は全く行われていない。血合筋の粗脂肪が普通筋のそれよりも高い沃素価及びコレステリン含量を示すこと、血合筋の方がリポイド燐に富むことなどが報告されているので両者の脂質構成成分に差異のあることが推察される。

著者らはクロマグロ、*Thunnus orientalis* の同一個体から血合筋と普通筋を採取し、脂質成分をそれぞれ分離してその系統的な検索を行い、両者における成分の検討を試みているが、本報では血合筋と比較するためにまず普通筋から得られたアセトン可溶性脂肪の成分について報告する。なお血合筋のアセトン可溶性脂肪及び普通筋との比較検討については次報にゆづる。

実 験 及 び 結 果

脂質抽出液などの溶剤溜去、濃縮の如き操作はすべて減圧下 CO₂ 気流中で行った。沃素価は WIJS 法、Br は STEPANOW 変法³⁾、N はミクロケルダール法、P は LIEB 法、窒素塩基は LEVINE-CHARGAFF の方法⁴⁾ によった。試料として8月下旬に三陸沖で漁獲されたマグロ（体長 160 cm）の普通筋を用いた。

(1) アセトン可溶性脂肪の調製

魚体左側片身の血合筋に沿って前背部から後背部にわたって普通筋を採取、試料 5370 g を磨碎して3倍量のアセトンを加えて室温で振盪抽出し、圧搾して抽出液と残渣とに分けた。この操作を更に3回くりかえして脂肪の抽出を行つた。これらの抽出液を合してアセトンを溜去、残留物をエーテルで抽出した。エーテル溶液は水洗後乾燥してエーテルを溜去して残渣 288.0 g を得、これに約6倍量のアセトンを加えて分別を行い、この操作を数回くりかえしてアセトン可溶性及び不溶性の脂肪を得た。このようにして得たアセトン可溶性脂肪の収量は 276.2 g でその性状を Table 1 に示す。アセトン抽出残渣は 1960 g で、これはアセトン抽出物からのアセトン不溶性脂肪と共に燐脂質の検索に供した。これに関しては別報にのべる。

(2) 脂 肪 酸

前記のアセトン可溶性脂肪物質 260 g を常法通りアルコール性 KOH で鹼化し、不鹼化物をエーテルで

Table 1. Properties of Acetone-Soluble Lipid

Yield (from fresh tissue)	d_4^{25}	Acid no.		Sapon. no.	Iodine no.	
5.14 %	0.9449	13.9		184.4	142.7	
n_D^{20}	Unaponifiable matter	N	P	Choline	2-aminoethanol	Serine
1.4794	1.88 %	0.12%	0.30%	0.64 %	0.11 %	0.05 %

Table 2. Fractionation of the Mixed Fatty Acids

Fatty acid	Yield (%)	Neutr. no.	Iodine no.	Methyl ester	
				Sapon. no.	Iodine no.
Solid	31.2	211.5	18.0	200.9	16.3
Lower unsaturated	37.4	198.6	107.0	188.7	101.3
Higher unsaturated	31.4	183.9	363.6	174.9	345.0

Table 3. Fractional Distillation of the Methyl Esters of Solid Fatty Acids

Fraction	B. p. °C 3.5 mm Hg	Sapon. no.	Iodine no.	Yield (%)
S-1	-145	242.3	3.5	4.3
S-2	145-148	228.0	3.1	3.8
S-3	148-152	221.1	2.8	3.1
S-4	152-157	217.1	3.0	8.8
S-5	157-162	211.1	3.7	14.6
S-6	162-165	209.6	9.0	19.9
S-7	165-167	207.9	10.0	16.7
S-8	167-170	195.0	8.7	5.0
S-9	170-175	190.9	8.3	2.6
S-10	175-180	188.9	16.6	5.0
S-11	180-185	182.1	26.3	4.9
S-12	185-	174.6	15.9	5.2
S-13	Residue	166.7	81.0	6.1

Table 4. Fractional Distillation of the Methyl Esters of Lower-Unsaturated Fatty Acids

Fraction	B. p. °C/2mm Hg	Sapon. no.	Iodine. no	Yield (%)
LU-1	-131	258.2	28.8	2.1
LU-2	131-136	248.3	29.8	2.4
LU-3	136-141	235.0	30.4	2.7
LU-4	141-146	218.5	44.2	2.5
LU-5	146-150	209.5	76.8	7.7
LU-6	150-155	204.3	86.6	8.7
LU-7	155-160	193.1	90.2	6.9
LU-8	160-163	189.5	99.0	16.4
LU-9	163-165	188.1	101.5	17.8
LU-10	165-168	184.9	104.0	5.9
LU-11	168-173	178.1	115.6	3.7
LU-12	173-178	174.9	120.9	2.4
LU-13	178-183	174.6	135.7	6.8
LU-14	183-188	162.1	141.8	4.0
LU-15	188-	158.1	143.0	3.7
LU-16	Residue	148.7	146.5	7.0

抽出後混合脂肪酸 212 g (中和価 194.1, 沃素価 156.1) を得た。混合脂肪酸を鉛塩アルコール法で固体酸と液体酸に分別し、後者を更にリチウム塩アセトン法で低度及び高度不飽和酸に分別し、次にそれぞれを常法によりメチルエステルとした。この結果を Table 2 に示す。これらのエステルを減圧で精密に分溜して Table 3-5 の結果を得た。これらの溜分を鹼化して得た遊離酸から下記の如くに各個の脂肪酸を検索した。

飽和酸： 遊離脂肪酸を含水エタノールから再結して Table 6 の結果を得た。

Table 5. Fractional Distillation of the Methyl Esters of Higher-Unsaturated Fatty Acids

Fraction	B. p. °C/1mm Hg	Sapon. no.	Iodine no.	Yield (%)
HU-1	—159	223.6	163.2	0.9
HU-2	159—164	220.8	170.5	2.0
HU-3	164—169	209.8	203.6	4.9
HU-4	169—174	201.7	247.3	5.7
HU-5	174—179	192.3	289.0	9.9
HU-6	179—184	185.5	316.8	6.0
HU-7	184—189	178.0	344.1	12.2
HU-8	189—194	177.2	371.0	20.3
HU-9	194—199	167.3	404.4	20.4
HU-10	199—204	162.5	405.0	8.6
HU-11	204—	152.1	406.0	2.9
HU-12	Residue	148.1	292.5	6.2

Table 6. Saturated Acids

Fraction	Recrystallized acid		Identified acid
	M. p. °C	Neutr. no.	
LU-1	41.5—42.5	278.5	Lauric
S-2	53.0—53.5	245.5	Myristic
S-3	47.0—48.0	234.6	Myr. and Pal. (1:1)
S-5	61.2—61.8	218.8	Palmitic
S-8	54.2—55.0	204.5	Pal. and Ste. (3:7)
S-10	69.0—69.5	198.0	Stearic
S-12	72.0—73.0	180.2	Arachidic

モノエチレン酸：遊離脂肪酸の HAZURA 酸化により生じた水不溶性オキシ酸から石油エーテルで未変換酸を除き、含水エタノールから再結してオキシ酸を得た。この結果を Table 7 に示す。

高度不飽和酸：遊離脂肪酸をエーテル溶液とし、氷冷しつつ臭素化してエーテル不溶臭化物を得た。これを更に熱ベンゼンで処理して可溶性及び不溶性臭化物に分けた。この結果を Table 8 に示す。

Table 7. Monoethylenic Acids

Fraction	Free acid		Oxidized acid		Identified acid
	Neutr. no.	Iodine no.	M. p. °C	Neutr. no.	
LU-3	250.3	32.5	115.3—116.2	217.0	Dioxymyrisite
LU-5	221.1	79.8	121.0—121.8	195.3	Dioxypalmitic
LU-8	198.7	103.5	135.2—136.2	176.2	Dioxystearic
LU-13	181.2	142.5	124.5—125.5	161.5	Dioxyarachidic
LU-15	164.8	149.9	127.2—128.3	152.3	Dioxybehenic

Table 8. Polyethylenic Acids

Fraction	Free acid		Br content of bromides (%)			Component acid
	Neutr. no.	Iodine no.	Ether-insol.	Hot benzene-sol.	Hot benzene-sol.	
HU-3	222.0	210.3	64.2	—	—	Hexadecatrienoic
HU-5	202.3	300.6	66.0	64.1	69.5	{ Octadecatrienoic Octadecatetraenoic
HU-8	186.4	380.8	70.5	—	71.1	{ Eicosatetraenoic Eicosapentaenoic
HU-10	169.1	413.2	72.1	—	73.0	{ Docosapentaenoic Docosahexaenoic
HU-11	157.8	417.6	71.8	—	72.8	Tetracosahexaenoic

(3) 不鹼化物

混合脂肪酸調製に際して得られた不鹼化物は 4.8 g で、ジギトニンにより測定したステリン含量は 24.26% であった。不鹼化物を 25 倍量の熱メタノールに溶解後冷却して析出する固体部 1.7 g を濾別し、これをアセトンから 1 回結晶して純白のステリン状の結晶を得た。この m. p. 146.5—147.8°, LIEBERMANN-BURCH-

ARD 反応でコレステリンの反応を示し、無水エタノール溶液は 240—300 m μ で極大吸収を示さなかつたので不鹼化物に含まれるステリンは殆どがコレステリンで、共軛ステリンは存在しないものと考えられる。

考 察

Table 1 の結果からみると、このアセトン可溶性脂肪はコリン、2-アミノエタノール及びセリンを微量に含むことから少量のレシチン、ケファリンの如き磷脂質をも含むようであるが、大部分は非磷脂質であり、酸価が比較的高いこと及び不鹼化物含量の少いことからグリセライドと遊離脂肪酸が主成分と考えられる。

混合脂肪酸を検索した結果、 C_{12} — C_{20} の飽和酸、 C_{14} — C_{22} のモノエチレン酸、 $C_{16}H_{26}O_2$ 、 $C_{18}H_{30}O_2$ 、 $C_{18}H_{28}O_2$ 、 $C_{20}H_{32}O_2$ 、 $C_{20}H_{30}O_2$ 、 $C_{22}H_{34}O_2$ 、 $C_{22}H_{32}O_2$ 、 $C_{24}H_{36}O_2$ の存在を知つたが、各溜分毎に組成を計算して得た混合脂肪酸組成は提要 Table 9 の如くである。

Table 9. Approximate Composition of the Mixed Fatty Acids

Saturated acids (%)		Monoethylenic acids (%)		Polyethylenic acids (%)	
Lauric	1	Tetradecenoic	1	Hexadecatrienoic	1
Myristic	5	Hexadecenoic	8	Octadecatrienoic	7
				Octadecatetraenoic	
Palmitic	18	Octadecenoic	18	Eicosatetraenoic	14
				Eicosapentaenoic	
Stearic	4	Eicosenoic	5	Docosapentaenoic	9
				Docosahexaenoic	
Arachidic	2	Docosenoic	4	Tatracosahehexaenoic	3
Total	30	Total	36	Total	34

要 約

クロマグロの普通筋から得たアセトン可溶性脂肪の成分を検索した。脂肪酸としては C_{12} — C_{20} の飽和酸、 C_{14} — C_{22} のモノエチレン酸、 $C_{16}H_{26}O_2$ 、 $C_{18}H_{30}O_2$ 、 $C_{18}H_{28}O_2$ 、 $C_{20}H_{32}O_2$ 、 $C_{20}H_{30}O_2$ 、 $C_{22}H_{34}O_2$ 、 $C_{22}H_{32}O_2$ 、 $C_{24}H_{36}O_2$ が存在した。不鹼化物の 24.26 % がステリンで、その殆どがコレステリンと考えられる。

本研究は文部省科学研究総合研究 魚類の血合肉と普通肉の生化学的研究 の分担として行つた。

文 献

- 1) J. A. LOVERN *et al.* : *Biochem. J.*, **30**, 2023 (1936) ; **54**, 126, 128, 559 (1953) ; **55**, 686 (1953) ; **57**, 610 (1954) ; **62**, 99, 107 (1956).
- 2) 露木秀男 : 本誌, **22**, 490 (1956).
- 3) 木村和三郎 : 工化, **37**, 1310 (1934).
- 4) C. LEVINE, E. CHARGAFF : *J. Biol. Chem.*, **192**, 465 (1951).