サケ・マス類の脂質—I.

マス肝臓アセトン可溶性脂質

羽田野六男・座間 宏一・五十嵐久尚

(1961 年 9 月 27 日受理)

LIPIDS OF SALMONOID FISHES—I.
ACETONE-SOLUBLE LIPID FROM LIVER OF SALMON,
ONCORHYNCHUS MASOU.*

Mutsuo HATANO, Kōichi ZAMA and Hisanao IGARASHI**

The acetone-soluble lipid was obtained in the yield of 6.54% from liver of salmon, *Oncorhynchus masou*.

This lipid had the properties as shown in Table 1.

The composition of the fatty acids of the acetone-soluble lipid was as follows: saturated C_{14} 1.8, C_{16} 10.8, C_{18} 3.7, C_{20} 0.3, unsaturated C_{14} 0.2 (−2.0 H), C_{16} 1.1 (−2.0 H), C_{18} 35.6 (−2.7 H), C_{20} 24.4 (−6.4 H), C_{22} 21.5 (−7.2 H) and C_{24} 0.6%.

サケ・マス類肝油については LEA および TOLLE¹⁾, 大島ら²⁾, SCHMIDT-NIELSEN ら³⁾, 著者ら⁴⁾, またマスノスケ肝油については辻本ら⁵⁾の報告が見られる。著者らは水産動物臓器脂質成分の系統的な検索を行なっているが、本報ではマス肝臓アセトン可溶性脂質の性状、主としてその脂肪酸組成について述べる。なお複合脂質成分については次報にゆずる。

実験および結果

脂質抽出液の溶剤留去、濃縮などの操作はすべて減圧下炭酸ガス気流中で行ない、沃素価は WIJS 法によつて測定した。

試料: 1959 年 6 月北海道日高沖で捕獲、冷凍、運搬されたマス *Oncorhynchus masou* より解凍後摘出した肝臓 18.19kg を用いた。

アセトン可溶性脂質の分離: Fig. 1 に示すごとくマス肝臓を 3 倍量のアセトンで 6 回、室温で抽出、抽出液よりアセトンを留去、エーテルで抽出、エーテル抽出物をさらに 10 倍量のアセトンで処理し、アセトン可溶部 1090g を得た。

アセトン処理残渣を 3 倍量の 95% エタノールで 3 回、次いでエーテル抽出を行ない、これらの抽出物および前記アセトン抽出画分より得たアセトン不溶部を合し、計 391g の脂質を得た。このものを 5 倍量の $CHCl_3/MeOH$ (2:1) に溶解、FOLCH's washing⁶⁾を 3 回行ない、クロロホルム層をとり、乾燥後クロロホルムを留去、381g の脂質を得た。このものを等量のエーテルに溶解、その 6 倍量のアセトンで処理し、アセトン可溶部 101g、不溶部 280g を得た。前者は前記アセトン可溶部と合し、いわゆるアセトン可溶性脂質 (計 1191g) として本実験に用い、後者は複合脂質としてレンチンおよびケファリンの調製に用いた。

* 昭和 35 年 日本水産学会秋季大会 (仙台) にて講演。

** 北海道大学水産学部水産化学教室 (Lab. Fish. Chem., Faculty of Fisheries, Hokkaido Univ., Hakodate, Japan).

昭和 34 年度 文部省総合研究「水産生物脂質に関する研究」によつた。

Fig. 1. Extraction and fractionation of lipids from liver of salmon, *O. masou*.

アセトン可溶性脂質の性状は Table 1 に示す。

脂肪酸: アセトン可溶性脂質 792g を常法により鹼化, エーテルで不鹼化物抽出後, 混合脂肪酸 (中和価 183.1, 沃素価 195.1, n_D^{20} 1.4784) 604g を得た。この脂肪酸 160g を常法によりエステル化し 159g のメチルエステル (鹼化価 182.8, 沃素価 169.2, 酸価 2.4, n_D^{15} 1.4667) を得た。

このエステル 150g を精密に分留し, Table 2 に示す結果を得た。各留分エステルを 20 倍量のアセトンに溶解, 10 倍量の KMnO_4 を加え, 酸化後 2~4 時間還流して不飽和エステルを完全に分解, 酸性物質に変化させ, アセトン留去後水を加え, SO_2 を通じて過剰の酸化剤を還元し, エーテル抽出を行なつた。エーテル抽出液は水洗後 K_2CO_3 飽和水溶液で洗滌, 酸性物質を除去し, さらに水洗, 乾燥後エーテルを留去し定量的に飽和酸メチルを得た。飽和酸メチルの収量と鹼化当量を測定, これと原留分の鹼化当量, 沃素価から不飽和酸メチルの諸数値を算出し Table 3 に示す結果を得た。

Table 1. Properties of acetone-soluble lipid.

Appearance, at room temperature	Dark brown liquid
Yield from fresh tissue, %	6.54
Specific gravity, d_4^{15}	0.9418
Refractive index, n_D^{20}	1.4858
Acid no.	50.4
Saponification no.	177.6
Iodine no.	182.5
Unsaponifiable matter, %	10.04

Table 2. Fractional distillation of the mixed methyl esters of acetone-soluble lipid.

Fraction	B.p. °C/ 2mmHg	Yield		Sapon. no.	Sapon. equiv.	Iodine no.	Refractive index, n_D^{15}
		g	%				
1	145~156	2.5	1.7	219.9	255.2	43.9	1.4462
2	168~173	3.6	2.4	204.8	274.0	48.4	1.4476
3	173~176	3.2	2.1	202.2	277.5	60.1	1.4498
4	176~189	9.3	6.2	195.1	287.6	68.2	1.4518
5	189~193	12.6	8.4	194.5	288.5	75.7	1.4554
6	193~195	12.5	8.3	190.1	295.1	85.2	1.4548
7	195~200	6.8	4.5	189.8	295.6	94.7	1.4564
8	200~207	6.9	4.6	188.6	297.5	97.0	1.4568
9	207~208	14.0	9.3	187.2	299.8	107.8	1.4578
10	208~210	11.5	7.7	181.7	308.8	129.9	1.4614
11	210~213	10.1	6.7	180.1	311.5	139.1	1.4624
12	213~216	4.5	4.0	178.8	313.9	161.5	1.4659
13	216~221	3.9	2.6	178.5	314.4	194.7	1.4713
14	221~222	3.1	2.1	177.5	316.0	227.4	1.4763
15	222~232	2.6	1.7	177.1	316.8	245.1	1.4834
16	232~235	1.4	0.9	172.3	325.6	248.5	1.4842
17	235~240	9.3	6.2	167.9	334.2	249.6	1.4854
18	240~245	9.7	6.5	165.5	339.0	253.8	1.4866
19	245~250	3.8	2.5	164.5	341.1	244.4	1.4898
20	250~260	2.1	1.4	162.7	344.9	218.0	1.4909
21	260~	0.4	0.3	161.7	347.0	177.7	1.4990
22	Residue	16.2	10.9	159.0	352.9	122.8	—

考 察

脂肪酸組成の算出に当たつては各留分がそれぞれ近接する偶数個の炭素を有する 2 成分よりなるものとしまた Table 3 に示されるように Fract. 15 以下は飽和エステル量が微量にして全体より考えると無視されるため Fract. 15 以下の各留分は不飽和エステルよりなるものとして算出した結果は Table 4 に示す。なお LOVERN⁷⁾ の行なつた大西洋産サケ, *Salmo salar* 肝油脂脂肪酸組成を併記した。

Table 3. Saturated and unsaturated esters of acetone-soluble lipid.

Fraction	Saturated ester			Unsaturated ester				
	Yield, %	Sapon. equiv.	C _{no.} of acid	Yield, %	Sapon. equiv.	Iodine no.	C _{no.} of acid	Unsaturation, —H
1	50.2	248.6	14.4	49.8	261.7	88.2	15.5	2.0
2	46.2	254.6	14.7	53.8	290.5	90.1	17.6	2.1
3	45.6	261.1	15.3	54.4	291.2	110.5	17.7	2.5
4	40.2	267.8	15.8	59.8	300.8	114.0	18.4	2.7
5	35.5	271.8	16.1	64.5	297.7	117.4	18.2	2.8
6	30.0	277.6	16.5	70.0	302.7	121.7	18.5	2.9
7	26.3	279.8	16.7	73.7	301.3	128.5	18.4	3.1
8	24.8	282.4	16.8	75.2	302.5	129.0	18.5	3.1
9	19.5	285.0	17.0	80.5	303.3	133.9	18.6	3.2
10	7.7	293.8	17.7	92.3	310.1	140.7	19.1	3.4
11	7.6	304.9	18.5	92.4	312.1	150.5	19.2	3.7
12	5.2	309.8	18.8	94.8	314.1	170.4	19.4	4.1
13	5.2	311.2	18.9	94.8	314.6	205.4	19.5	5.1
14	5.2	312.9	19.0	94.8	316.2	239.9	19.7	6.0
15	3.5	—	>19.0	100.0	316.8	245.1	19.7	6.1
16	2.8	—	>19.0	100.0	325.6	248.5	20.4	6.4
17	0	—	—	100.0	334.2	249.6	21.0	6.6
18	0	—	—	100.0	339.0	253.8	21.4	6.8
19	0	—	—	100.0	341.1	244.4	21.5	6.6
20	0	—	—	100.0	344.9	218.0	21.7	5.9
21	0	—	—	100.0	347.0	177.7	21.8	4.9
22	0	—	—	100.0	352.9	122.8	22.1	3.4

Table 4. Fatty acid composition of acetone-soluble lipids (%).

Fish	C _n	Saturated				Unsaturated†				
		C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂
<i>Oncorhynchus masou</i>		1.8	10.8	3.7	0.3	0.2 (2.0)	1.1 (2.0)	35.6 (2.7)	24.4 (6.4)	21.5 (7.2)
<i>Salmo salar</i> *		2.7	10.9	1.6	—	0.7 (—)	12.3 (2.0)	32.8 (2.9)	25.8 (5.7)	13.2 (7.8)

† The numbers in parentheses are a measure of the unsaturation and indicate the number of atoms of hydrogen required to saturate the fatty acid.

* LOVERN, J. A.⁷⁾

この結果を比較すると、マス肝臓のものは *S. salar* のものに比し C₁₆ 不飽和酸が著るしく少なく C₂₂ 不飽和酸は比較的多い。また *S. salar* には検出されなかつた C₂₀ 飽和酸および C₂₄ 不飽和酸の存在も推定できる。

文 献

- 1) LEA, C. F., TOLLE, C. D.: *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 446 (1934).
- 2) 大島幸吉・春山久弥・奥田行雄: 水産学雑誌, **49**, 5 (1941).
- 3) SCHMIDT-NIELSEN, S., SCHMIDT-NIELSEN, S.: *Biochem. J.*, **23**, 1153 (1929).
- 4) 座間宏一・五十嵐久尚: 本誌, **19**, 1092 (1954).
- 5) 辻本満丸: 工化 **20**, 711 (1957).
- 6) FOLCH, J., ASCOLI, I., LEES, M., MEATH, J. A., LE BARON, F. N.: *J. Biol. Chem.*, **191**, 833 (1951).
- 7) LOVERN, J. A.: *Biochem. J.*, **31**, 755 (1937).