サケ・マス類の脂質—II.

マス肝臓レシチン

座間 宏一・羽田野六男・五十嵐久尚

(1961 年 9 月 27 日受理)

LIPIDS OF SALMONOID FISHES—II.

LECITHIN FROM LIVER OF SALMON, *ONCORHYNCHUS MASOU*.*

Kōichi ZAMA, Mutsuo HATANO and Hisanao IGARASHI**

Lecithin was isolated from liver of salmon, *Oncorhynchus masou*, through a cadmium chloride complex and further purified by the alumina adsorption technique. The results obtained in this experiment are shown in Table 1.

Composition of the component fatty acids of lecithin presented in Table 4 shows a difference between the component fatty acid of lecithin and that of acetone-soluble lipid from liver of salmon.

陸上動物肝臓が磷脂質に関する研究の対象として用いられているが、魚類肝臓はほとんどその対象とはされていなかったが、わずかにブリ肝臓について露木ら¹⁾の報告がみられる。著者らは前報²⁾において、マス *Oncorhynchus masou* 肝臓アセトン可溶性脂質の性状、特にその脂肪酸組成について報告したが、本報ではアセトン不溶性脂質中主としてレシチンについて報告する。なお、ケファリン画分については次報に述べる。

実験および結果

分析法: P は FISKE・SUBBAROW 法, N は Micro KJELDAHL 法, コリンは BEATTIE 法³⁾, グリセリンは BLIX 法⁴⁾, アルデヒドは WITTENBERG⁵⁾ らの方法, 沃素価は WIJS 法によつて行なつた。

粗レシチンの調製: 試料の調製に当たり、抽出液の濃縮、溶剤留去などの操作はすべて減圧下炭酸ガス気流中で行なつた。試料の処理は概略前報²⁾ Fig. 1 のごとくして行なつた。すなわち、アセトン不溶、エーテル、エタノール可溶画分のエタノール溶液に飽和 CdCl_2 水溶液を沈澱の生じなくなるまで加え、氷室に一夜放置後遠心沈澱し、粗レシチン CdCl_2 複化合物 257g (湿量) を得た。この複化合物を 600 ml のクロロホルムに溶解、等量の 30% エタノールを加え、激しく振盪し脱 CdCl_2 をすることを十数回くり返して得たレシチン-クロロホルム溶液よりクロロホルムを留去し粗レシチン 145g を得た。

粗レシチンのアルミナ・クロマトグラフィー: 粗レシチン 100g を 95% エタノール 3.5l に溶解、一夜氷室に保ち析出する不純物を遠心除去後、アルミナ・カラム (Merck 製アルミナ、400°C 3時間活性、900g, アルミナ柱 5×56 cm) を通過させ、さらに 95% エタノールで溶出し精製を行ない Table 1 に示す結果を得た。

* 昭和 35 年 日本水産学会秋季大会(仙台)にて講演; 水産動物磷脂質に関する研究—第 24 報 (Studies on the Phosphatide of Aquatic Animals—XXIV.)

** 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。

Table 1. Composition of lecithin before and after passage over aluminum oxide.

Fraction†	Eluent,	ml	Yield, g	P %	N %	Cho- line %	Gly- cerine %	Iodine no.	N* P	Choline/P*	Glycerine/P*
Original sample added to column	—	—	—	3.50	1.69	14.39	10.46	107.8	1.06	1.05	1.00
1	95% ethanol,	1000	0.7	2.01	0.87	—	—	76.2	0.95	—	—
2	"	500	1.5	3.46	1.64	14.15	11.10	116.5	1.04	1.04	1.07
3	"	"	5.0	3.48	1.64	14.21	11.10	116.3	1.04	1.04	1.07
4	"	"	5.6	3.49	1.64	14.25	11.06	111.3	1.04	1.04	1.06
5	"	"	6.2	3.64	1.66	14.40	11.30	110.8	1.00	1.01	1.04
6	"	"	7.0	3.60	1.65	14.36	11.16	111.0	1.01	1.01	1.04
7	"	"	6.2	3.63	1.63	14.22	11.36	110.3	0.99	1.00	1.05
8	"	"	5.0	3.28	1.62	14.09	10.81	111.7	1.11	1.09	1.10
9	"	"	2.9	3.53	1.66	14.35	11.06	112.9	1.04	1.03	1.05
10	"	"	1.3	3.44	1.67	14.49	10.68	111.3	1.07	1.07	1.04
11	"	"	1.1	3.39	1.67	14.52	11.03	108.3	1.08	1.09	1.09
12	"	"	1.0	3.61	1.94	—	—	80.7	1.19	—	—
13	"	"	0.8	3.60	1.86	—	—	98.5	1.02	—	—
14	"	"	0.7	3.50	1.91	—	—	86.9	1.21	—	—
15	"	"	0.5	3.39	1.68	—	—	104.3	1.09	—	—
16	Hot 95% ethanol,	2000	3.5	3.41	1.66	14.10	—	102.6	1.08	1.05	—

* Molar ratio † The content of aldehyde in fraction 2-11 is observed a trace.

Table 2. Fractional distillation of the mixed methyl esters of lecithin.

Fraction	B.p. °C/ 1.5 mmHg	Yield		Sapon. no.	Sapon. equiv.	Iodine no.	Refractive index, n_D^{20}
		g	%				
1	~174	2.7	13.5	216.5	259.2	59.3	1.4493
2	174~180	2.9	14.5	211.2	265.7	81.5	1.4528
3	180~185	2.0	10.0	208.3	269.4	125.2	1.4591
4	185~191	3.5	17.5	199.1	281.8	171.9	1.4670
5	191~201	2.8	14.0	182.3	307.8	240.9	1.4791
6	201~205	2.2	11.0	165.6	338.8	270.9	1.4861
7	205~	1.3	6.5	160.5	349.6	235.3	1.4853
8	Residue	2.6	13.0	159.1	352.7	150.1	1.5017

レシチンの脂肪酸: Table 1 の結果より Fract. 2~11 はほぼ純粋なレシチンと考えられるゆえ, これらの兩分を合し, その 45g を 2N-KOH エタノール溶液と 1 時間還流加水分解を行ない, 混合脂肪酸 (中和価 198.0, 沃素価 149.8) 25g を得た。この 24g を常法通り H_2SO_4 -メタノールでエステル化し, メチルエステル (鹼化価 190.8, 沃素価 147.4, n_D^{20} 1.4747) 22g を得た。このエステル 20g を精密に分留し, Table 2 の結果を得た。

各留分エステルをそれぞれ 20 倍量のアセトンに溶解, 10 倍量の $KMnO_4$ を加え, さらに 2~4 時間還流し不飽和エステルを酸化した。アセトンを留去した後水を加えて SO_2 でマンガン化合物を還元, エーテ

Table 3. Saturated and unsaturated esters of the fatty acid of lecithin.

Fraction	Saturated ester			Unsaturated ester				
	Yield, %	Sapon. equiv.	C _{no.} of acid	Yield, %	Sapon. equiv.	Iodine no.	C _{no.} of acid	Unsaturation, -H
1	51.5	257.8	15.1	48.5	260.8	122.3	15.5	2.5
2	47.1	263.0	15.5	52.9	268.1	154.1	16.1	3.3
3	24.2	267.1	15.8	75.8	270.1	165.0	16.2	3.5
4	21.1	279.4	16.6	78.9	282.3	217.9	17.2	4.8
5	9.5	—	18.0?	90.5	307.8	240.9	19.1	5.8
6	0	—	—	100.0	338.8	270.9	21.3	7.2
7	0	—	—	100.0	349.6	235.3	21.7	6.0
8	0	—	—	100.0	352.7	150.1	21.9	3.8

Table 4. Fatty acid composition of lipids from liver of salmon, *O. masou* (%).

Fraction	C _n				Unsaturated†					
	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄
Lecithin*	5.1	13.7	2.4	—	1.6 (2.0)	24.5 (3.2)	15.2 (5.2)	12.6 (6.4)	24.9 (7.8)	—
Acetone-soluble lipid**	1.8	10.8	3.7	0.3	0.2 (2.0)	1.1 (2.0)	35.6 (3.7)	24.4 (6.4)	21.5 (7.2)	0.6 (?)

* Present study ** HATANNO, ZAMA and IGARASHI⁽²⁾.

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

ルで飽和エステルを抽出した。エーテル溶液は水洗後 K_2CO_3 溶液で洗い水洗、乾燥後エーテルを留去し、飽和酸メチルを得た。飽和酸メチルの収量、鹼化当量およびこれらより算出した不飽和酸メチルの数値を Table 3 に示す。これらの結果より各画分が相隣る偶数個の炭素数よりなるものとして、その組成を計算すると Table 4 のごとくなる。

考 察

マス肝臓より塩化カドミウム複塩法により粗レシチンを分離、さらにアルミナ・カラムクロマトグラフィーにより精製を行なった。かくて得られたレシチンは Table 1 に示すようにほぼ純粋なものと考えることができるが、ごく微量のアセタールリピドの混入が認められた。

一般にレシチン構成脂肪酸は飽和 C_{16} 酸、不飽和 C_{18} 酸の含量が大であることが知られているが、マス肝臓より得たレシチンの脂肪酸を HILDITCH の酸化法で定量した結果、飽和 C_{16} 酸、不飽和 C_{16} および C_{22} 酸の含量が大であり、また飽和 C_{14} 酸の含量も比較的多いという特異的な脂肪酸組成を示していることが認められた。

アセトン可溶性脂質の脂肪酸組成と比較すると Table 4 に示すように明らかな差異、すなわちアセトン可溶性脂質は不飽和 C_{18} , C_{20} 酸の含量が大なるのに反し、レシチンは飽和および不飽和の C_{16} 酸、不飽和 C_{22} 酸の含量が大である。また不飽和脂肪酸の平均不飽和度はレシチン構成脂肪酸のほうが大であることが認められて、この点肝臓の脂質代謝に関する機能およびレシチンの役割が直接グリセリド代謝には関与す

るというよりは、むしろ組織構成物質として重大であるという最近の学説などと考え合わせて興味ある問題である。

文 献

- 1) 露木英男・成瀬宇平：油化学，**10**, 474 (1961).
- 2) 羽田野六男・座間宏一・五十嵐久尙：本誌，**27**, 1001 (1961).
- 3) JANE, F., BEATTIE, R.: *Biochem. J.*, **30**, 1554 (1936).
- 4) BLIX, G.: *Mikrochim. Acta*, **1**, 75 (1936).
- 5) WITTENBERG, J. B., KOREY, S. R., SWENSON, F. H.: *J. Biol. Chem.*, **219**, 39 (1956).