トゴットメバルのアセトン可溶性脂質について*

露木 英男・成瀬 宇平

(1962 年 12 月 8 日受理)

THE ACETONE-SOLUBLE LIPID OF *SEBASTODES JOYNERI*

Hideo TSUYUKI and Uhei NARUSE**

The characteristics of the acetone-soluble lipid contained in "TOGGOTOMEBARU", *Sebastes joyneri*, were studied. The lipid contained in ten fresh sample fish was extracted with acetone immediately after catch. The acetone-soluble lipid was obtained in the yield of 2.24% from the fresh fish. The lipid had the characteristics as given in Table 2.

The mixed fatty acids, prepared from the acetone-soluble lipid by alkali-hydrolysis, were separated into three portions, solid, unsaturated and highly unsaturated acids, with a combination of lead salt-ethanol and lithium salt-acetone methods and their methyl esters were fractionated as usual through the modified E.H.P. column.

According to calculation of HILDITCH, the component fatty acids of the acetone-soluble lipid are shown in Table 7. The paper chromatography indicated the presence of myristic, palmitic, stearic, arachidic, zoomaric, oleic, linoleic and linolenic acids.

トゴットメバル, *Sebastes joyneri* (Fig. 1), はメバル科に属する比較的小型の魚であつて、内湾に多

Fig. 1. TOGGOTOMEBARU, *Sebastes joyneri*.

* 本研究の要は昭和 37 年度日本水産学会秋季大会 (長崎大学) において発表した。

** 日本大学農獣医学部水産化学教室 (Lab. Fish. Chem., Coll. Agr. and Vet. Med., Nihon Univ., Tokyo, Japan).

く生息し、成魚は体長 20 cm 以上に達する。魚体は橙赤色であつて 5 条の黒褐色横帯がある。本種はいそ魚であつて春期の産卵期には沿岸に現われ、冬は深層へ移動する。日本各地で産するが、南日本にやや多い。鮮魚は食用に供するが、すこぶる美味である。トゴットメバル油に関する既往の文献は見当たらないが、同じ科に属するメバル、*Sebastes inermis* についての東¹⁾の研究がある。すなわち、メバル肝油の含有率、一般性状をメバル科に属する他の魚種と比較研究したものである。メバル科に属する他の魚種すなわちバラメヌケ *Sebastes macrochir*, マメヌケ *Sebastes flammeus*, オサガ *Sebastes iracundus* などについては各魚油の性状の魚種別、季節別および体内各部位による変化についての研究¹⁾もある。しかし前述のようにトゴットメバルの脂質については未だ研究されていないので、著者らは本種のアセトン可溶性脂質について研究した。

実験および結果

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、窒素気流中で行なつた。ヨウ素価は WIJS 法、窒素はマイクロケルダール法、リンは BEVERIDGE and JOHNSON の方法²⁾、エタノールアミンおよびセリンは LEVINE and CHARGAFF の方法³⁾、コリンは GLICK の方法⁴⁾、イノシットは BÖHM and PICHARZ の方法⁵⁾により測定した。

1. 試料魚 試料魚は昭和 36 年 4 月 24 日、小田原市沿岸で漁獲した 10 尾 (2586 g) のトゴットメバルであり、それらの体重、体長、体幅および肥満度は Table 1 に示すとおりである。

Table 1. Size of sample fish.

Sample fish	Body weight (g)	Body length (cm)	Body width (cm)	Degree of fatness (g/cm ³)
Range	171—431	23.5—32.0	7.0—9.5	0.0085—0.0149
Average	285.6	26.8	8.0	0.013

2. アセトン可溶性脂質 試料魚は魚獲後直ちに冷蔵し、4 時間後に実験室で次のように処理した。すなわち全魚体を細切してから乳鉢内で磨砕し、5 倍量のアセトンで 5 回室温で抽出してアセトン抽出部とアセトン抽出残分に分けた。次に後者のアセトン抽出残分を 5 倍量の 95 % アルコールで 5 回抽出して得た抽出物を前述のアセトン抽出部と合一し、さらにこの合一部を 5 倍量のアセトンで 3 回抽出を行ない、アセトン可溶部およびアセトン不溶部を得た。このようにして得たアセトン可溶部をエーテルで抽出した。このエーテル抽出物に 5 倍量のアセトンを加えて 3 回抽出を行ない、アセトン可溶性脂質を得た。その性状は Table 2 に示すとおりである。

Table 2. Characteristics of acetone-soluble lipid*.

Yield			Acid value	Sapon. value	Iodine value	Unapon. matter (%)
g	%**	n _D ²⁰				
57.87	2.24	1.4760	2.7	184.6	144.1	2.41
Phosphorus (%)	Nitrogen (%)	Choline (%)	Ethanolamine (%)	Serine (%)	Inositol (%)	Sterol*** (%)
0.03	0.01	0.01	trace	trace	trace	15.97

* Sample fish $\xrightarrow{\text{Acetone extract}}$ $\xrightarrow{\text{Residue}}$ $\xrightarrow{\text{Ethanol extract}}$ $\xrightarrow{\text{Acetone extract}}$ $\xrightarrow{\text{Ethyl-ether extract}}$ $\xrightarrow{\text{Acetone extract}}$ (Acetone-soluble lipid)

** % of acetone-soluble lipid in fresh fish.

*** % of sterol in unsaponifiable matter by digitonine method.

Table 3. Properties of fatty acids and their methyl esters.

Acids	Yield (%)	Neutralization value	Iodine value	Methyl ester	
				Sapon. value	Iodine value
Solid fatty acids	16.24	206.6	8.3	196.5	7.6
Lowly unsaturated fatty acids	45.61	196.9	96.9	188.7	92.5
Highly unsaturated fatty acids	38.15	182.5	286.2	174.6	281.8

3. 脂肪酸 アセトン可溶性脂質 55.0 g を常法により 2*N*-KOH アルコール液でケン化し、不ケン化物をエーテルで除去後、混合脂肪酸（中和価 193.9, ヨウ素価 156.2）を得た。次にこの混合脂肪酸を鉛塩アルコール法⁶⁾ およびリチウム塩アセトン法⁷⁾ によつて固体酸、低度不飽和酸および高度不飽和酸に分別し、それぞれの性状を測定した (Table 3)。さらにこれら 3 種の脂肪酸（固体酸、低度不飽和酸、高度不飽和酸）をそれぞれ 1 g ずつ保存し、残余を常法⁶⁾ によりメチルエステルとした。各メチルエステルの特性は Table 3 に示すとおりである。次にこれらのエステルをそれぞれ E.H.P. 分留塔⁹⁾（塔長 60 cm）を用いて精密に減圧分留し、各留分のケン化価およびヨウ素価を測定した (Table 4~6)。

HILDITCH の方法¹⁰⁾ により各留分のケン化価およびヨウ素価から試料油の脂肪酸組成を算出したが、得ら

Table 4. Fractional distillation of methyl ester of saturated fatty acids.

Fraction	Yield		B.p. (°C/3.5mmHg)	Saponification value	Iodine value
	(g)	(%)			
S-1	1.04	14.85	—157	216.1	0.2
S-2	1.64	23.42	157—163	210.5	0.7
S-3	1.01	14.42	163—175	200.9	3.3
S-4	1.28	18.28	175—190	187.6	6.2
S-5	1.12	16.00	190—	175.4	13.9
S-6	0.91	13.00	Residue	167.2	26.1
Total	7.00	100.00			

Table 5. Fractional distillation of ester of lowly unsaturated fatty acids.

Frac- tion	Yield		B.p. (°C/2mmHg)	Sapon. value	Iodine value
	(g)	(%)			
LU-1	1.25	6.94	—155	213.4	33.2
LU-2	1.42	7.88	155—158	203.5	59.8
LU-3	2.19	12.16	158—160	194.9	73.4
LU-4	2.35	13.05	160—163	188.6	79.7
LU-5	2.84	15.77	163—166	186.1	86.1
LU-6	2.33	12.38	166—175	182.8	94.8
LU-7	2.04	11.33	175—181	177.3	106.3
LU-8	1.55	8.61	181—192	175.2	116.5
LU-9	1.38	7.66	192—	173.7	121.1
LU-10	0.75	4.22	Residue	168.5	143.7
Total	18.00	100.00			

Table 6. Fractional distillation of methyl ester of highly unsaturated fatty acids.

Frac- tion	Yield		B.p. (°C/1mmHg)	Sapon. value	Iodine value
	(g)	(%)			
HU-1	1.03	6.86	—158	202.2	117.5
HU-2	1.26	8.40	158—163	193.3	125.1
HU-3	1.85	12.33	163—170	186.1	245.2
HU-4	2.44	16.26	170—189	178.9	272.7
HU-5	2.86	19.06	189—195	172.6	299.3
HU-6	2.67	17.80	195—200	160.0	330.3
HU-7	1.95	13.00	200—	158.3	337.1
HU-8	0.94	6.29	Residue	157.4	284.4
Total	15.00	100.00			

Table 7. Component acids of sample oil.

Acids	Solid (15.55%)	Lowly unsat. (51.12%)	Highly unsat. (33.33%)	Total (100%)
Saturated:				21.52
Myristic	1.04	0.57		1.66
Palmitic	5.88	4.17		10.05
Stearic	3.51	3.44		6.95
Arachidic	2.51	0.31		2.82
Behenic	0.04			0.04
Unsaturated				78.48
C ₁₄		0.23 (-2.0 H)		0.23 (-2.0 H)
C ₁₆	0.51 (-2.0 H)	4.40 (-2.0 H)	5.33 (-2.1 H)	10.23 (-2.0 H)
C ₁₈	0.13 (-2.0 H)	19.94 (-2.2 H)	3.91 (-4.9 H)	23.98 (-2.6 H)
C ₂₀	0.18 (-2.0 H)	17.04 (-2.6 H)	12.29 (-6.8 H)	30.51 (-4.5 H)
C ₂₂	0.70 (-2.0 H)	1.02 (-3.0 H)	4.86 (-7.1 H)	6.58 (-5.8 H)
C ₂₄			6.95 (-9.8 H)	6.95 (-9.8 H)

Table 8. *R_f* value of 2,4-dinitrophenyl hydrazone of component saturated acid acetal ester.

Acids	Myristic	Palmitic	Stearic	Arachidic
Standard	0.37	0.31	0.24	0.14
Sample	0.35	0.32	0.23	0.16

Paper: Toyo No. 2 (40×40 cm),

Moving phase: Methanol-acetic acid-alcohol (10:2:1),

Stationary phase: Tetralin, Ascending at 20°C.

Table 9. *R_f* value of mercuric acetate complexes of methyl ester of component lowly unsaturated fatty acids.

Acids	Zoomaric	Oleic	Eicosenoic	Erucic	Linoleic	Linolenic
Standard	0.27	0.16	0.09	0.05	0.52	0.71
Sample	0.29	0.17	0.11	0.05	0.50	0.73

Paper: Toyo No. 2 (40×40cm),

Moving phase: 90% methanol-Acetic acid-Tetralin (30:1:3),

Stationary phase: Tetralin, Ascending at 20°C.

Table 10. *R_f* value of 2, 4-dinitrophenyl hydrazone of hydrogenated component highly unsaturated acid acetal ester.

Acids	Myristic	Palmitic	Stearic	Arachidic	Behenic
Standard	0.37	0.31	0.24	0.14	0.12
Sample	—	—	0.24	0.16	0.11

Method is the same as in Table 8.

れた結果は Table 7 に示すとおりである。

次に井上らの方法¹¹⁾によりモノブROMアセトンで固体酸のアセトールエステルを合成し、さらにその固体酸エステルをエタノールに加温溶解し、これに、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをとかけた2*N*-HCl メタノール温溶液のやや過量を加えて放冷し、少量の水を加えて析出するアセトールエステルの2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをろ別し、それを2%ベンゼン溶液としてペーパークロマトグラフィーを行なった (Table 8)。

また低度不飽和酸を常法によりメチルエステルとし、これに野田らの方法¹²⁾によりメタノール溶液中で酢酸第二水銀を付加し、この付加物に逆相ペーパークロマトグラフィーを行なった (Table 9)。

最後に高度不飽和酸を水添して得られた飽和酸を前述の固体酸と同じように、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとしてペーパークロマトグラフィーにより検索し、ス

テアリン酸、アラキジン酸およびベヘニン酸の存在を認めた (Table 10)。

考 察

Table 2 より明らかなように、トゴットメバルのアセトン可溶性脂質は微量のリン脂質を含んでいると考えられるが、大部分は非リン脂質であると推察される。また酸価が低いので遊離酸は少なく、不ケン化物含有率が低いのでグリセリドが大部分であると思われる。トゴットメバルのアセトン可溶性脂質の脂肪酸組成 (計算値) は高度真空分留法によれば、Table 7 に示すとおりである。この結果をみれば明らかなように、 C_{20} 不飽和酸が最も多くて 30 % を越え、次が C_{18} 不飽和酸の約 24 % である。 C_{16} 不飽和酸およびパルミチン酸はそれぞれ 10 % である。 C_{24} 高度不飽和酸および C_{22} 高度不飽和酸はそれぞれ 6~7 % であつて両者を合わせると 14 % 弱である。アラキジン酸とミリスチン酸はそれぞれ 1~3 % できわめて少ない。ベヘニン酸、 C_{14} 不飽和酸はコン跡程度である。なお、ペーパークロマトグラフィーによつて、トゴットメバルのアセトン可溶性脂質にはミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、エイコセン酸、エルミン酸、リノール酸、リノレン酸の存在が推定された。

総 括

1) トゴットメバルのアセトン可溶性脂質について研究した。この脂肪酸組成は飽和酸 21.52 % (ミリスチン酸 1.66 %, パルミチン酸 10.05 %, ステアリン酸 6.95 %, アラキジン酸 2.82 %, ベヘニン酸 0.04 %) および不飽和酸 78.48 % (C_{14} 酸 (-2.0 H) 0.23 %, C_{16} 酸 (-2.0 H) 10.23 %, C_{18} 酸 (-2.6 H) 23.98 %, C_{20} 酸 (-4.5 H) 30.51 %, C_{22} 酸 (-5.8 H) 6.58 %, C_{24} 酸 (-9.8 H) 6.95 %) である。

2) ペーパークロマトグラフィーによれば、トゴットメバルのアセトン可溶性脂質にはミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、エイコセン酸、エルシン酸、リノール酸、リノレン酸が含まれているものと思われる。

本研究を行なうにあたり、種々御懇切な御指導を賜つた農学博士塩谷明雄教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 東 秀雄: 水産副産物の化学的研究 (水産社, 東京), p. 112 (1942).
- 2) J. M. R. BEVERIDGE and S. E. JOHNSON: *Can. J. Res., Sec. Sec. E.*, **27**, 159 (1949).
- 3) C. LEVINE and E. CHARGAFF: *J. Biol. Chem.*, **192**, 465 (1951).
- 4) D. GLICK: *J. Biol. Chem.*, **158**, 643 (1944).
- 5) P. BÖHM and G. PICHAZ: *Z. physiol. Chem.*, **298**, 110 (1954).
- 6) T. P. HILDITCH: "*The Chemical Constitution of Natural Fats*" 3rd Ed. Revised, p. 574 (1956).
- 7) 辻本満丸: 工化, **23**, 272 (1920).
- 8) T. P. HILDITCH: "*The Chemical Constitution of Natural Fats*" 3rd Ed. Revised" p. 575 (1956).
- 9) H. E. LONGENECKER: *J. Soc. Chem. Ind.*, **56**, 199T (1937).
- 10) T. P. HILDITCH: "*The Chemical Constitution of Natural Fats*" 3rd Ed. Revised, p. 609 (1956).
- 11) 井上吉之・平山 修・野田万次郎: 油化学, **5**, 16 (1956).
- 12) 野田万次郎・平山 修・井上吉之: 農化, **30**, 106 (1956).