



Title	ミズタコ肝臓の脂質：第2報 アセトン可溶性脂肪物質の低級脂肪酸について
Author(s)	羽田野, 六男; HATANO, Mutsuo
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 9(3), 215-217
Issue Date	1958-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23044
Type	departmental bulletin paper
File Information	9(3)_P215-217.pdf



ミズタコ肝臓の脂質

第2報 アセトン可溶性脂肪物質の低級脂肪酸について

羽 田 野 六 男

(北海道大学水産学部水産化学第一講座)

Lipids from the Liver of *Octopus dofleini*

II. On the lower fatty acids of acetone-soluble lipid

Mutsuo HATANO

Abstract

The lower saturated and monoethylenic fatty acids of the acetone-soluble lipid from the liver of *Octopus dofleini* were studied.

Paper chromatography of 2,4-dinitrophenylhydrazides of the saturated acids showed the existence of caprylic, capric, and lauric acids.

The lower monoethylenic acids were fractionated into C₁₀-, C₁₂-, and C₁₄- acids.

Permanganate oxidation of methyl esters of the acids indicated the presence of 3-decenoic, 4-dodecenoic (linderic), and 5-tetradecenoic (physeteric) acids.

結 言

スルメイカ (*Ommastrephes sloani pacificus*) 肝臓脂質の構成脂肪酸については数多くの詳細な報告があるが、低級脂肪酸に関するものは余り多くはない。小幡ら¹⁾がスルメイカ肝油の揮発性脂肪酸として蟻酸、醋酸、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸、カブロン酸、ベラルゴン酸を認め、足立ら²⁾は低級脂肪酸としてカブリン酸とラウリン酸の存在を認め、カブロン酸とカブリン酸を推定している。又高尾ら³⁾もスルメイカ内臓油よりカブリン酸、カブリン酸、n-オクテン酸を夫々単離確認している。

又同一綱に属するミズタコ (*Octopus dofleini*) 肝臓脂質の構成脂肪酸については既に松本ら⁴⁾と著者⁵⁾が報告しているが、未だ低級脂肪酸については研究がない。

著者は今回前報⁵⁾で推定した低級脂肪酸溜分を検索し、飽和酸としてカブリン酸、カブリン酸、ラウリン酸、不飽和酸として3-デセン酸、4-ドデセン酸(リンデル酸)、5-テトラデセン(抹香酸)の存在を確認したので報告する。

実験及び結果

実験操作については前報⁵⁾とほぼ同様であり、沃素価は Wijs 法によつた。

試料としては前報に於ける脂肪酸のメチルエステルを分溜して低級脂肪酸を含むエステルと考えられる溜分を実験に供した。

低級脂肪酸メチルエステルの分溜

前報 Table 8 の溜分 LU-1 (鹼化価241.9, 沃素価63.6), LU-2 (鹼化価222.0, 沃素価67.2), Table 9 の溜分 HU-1 (鹼化価294.9, 沃素価87.9) 及び HU-2 を 2.5mmHg で精溜し沸点120°の溜分 (鹼化価264.9, 沃素価139.9) を合せ、その6.7g を分溜し Table 1 の結果を得た。

Table 1. Fractional distillation of the methyl esters of lower fatty acids

Fraction no.	B.P. °C / 3mm. Hg	Yield		Sapon. no.	Iodine no.
		g.	%		
1	- 90	1.4	20.9	302.5	48.6
2	90 - 145	0.7	10.4	270.4	86.3
3	145 - 155	0.9	13.4	253.6	86.9
4	155 - 160	0.9	13.4	240.2	88.2
5	160 - 175	0.8	11.9	229.4	125.3
6	Residue	2.0	29.9	—	—

Table 2. Properties of the lower fatty acids

Fraction no.	Refractive index, n_D^{20}	Neutralization no.	Iodine no.
1	1.4605	327.1	42.4
2	1.4622	289.9	87.0
3	1.4560	270.8	88.6
4	1.4555	255.3	84.2
5	1.4531	243.6	105.4

低級飽和脂肪酸の検索

各溜分は刺激性のある芳香を有するもので、この一部を夫々常法により鹼化して得た脂肪酸の性状は Table 2 に示す。次に各溜分の脂肪酸をチオニールクロライドにて酸塩化物とし、ピリジン中で2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと反応させて脂肪酸のジニトロフェニルヒドラチッドを生成せしめ、こ

れをペーパークロマトグラフィー⁹⁾により検索した。即ち脂肪酸誘導体のベンゼン溶液を試料とし、濾紙はテトラリンを噴霧した東洋濾紙 No 2 を用い、展開剤は90%メタノール、醋酸及びテトラリン (10:2:1) で上昇法により30°Cで展開し、発色は0.5N-アルコール性 KOH を噴霧して行つた。その結果溜分-1にはカプリル酸 (R_f 値 0.73)、とカプリン酸 (R_f 値 0.66)、溜分-2から-5までにラウリン酸 (R_f 値 0.58) を認めた。

低級不飽和脂肪酸の検索

各溜分-1、-2及び-5は夫々C₁₀、C₁₂、C₁₄酸に該当する溜分なので、これらの溜分のエステルをアセトン溶液中にてKMnO₄で処理し不飽和酸メチルを完全に酸化分解した後、Na₂CO₃水溶液を加えて分解生成物(酸性物質)を中和してエーテル抽出によつて飽和酸メチルを除き、水溶液をH₂SO₄酸性にして水蒸気蒸溜を行い溜出液を10%NaOH水溶液に捕集した。この溶液を少量に濃縮後再びH₂SO₄酸性にしてエーテルに移し、エーテル抽出液は飽和食塩水で水洗、乾燥、溶剤を溜去して分解生成物中の一塩基性酸を得、これを上記同様に2,4-ジニトロフェニルヒドラチッドにしてペーパークロマトグラフィー⁹⁾により検索した。その結果溜分-1の分解生成物の一塩基酸としてはヘプタン酸 (R_f 値 0.78) を認め、本溜分は鹼化価及び脂肪酸の中和価よりC₁₀酸に該当するものと考えられるので、この溜分の不飽和酸は3-デセン酸と推定された。溜分-2に於いても同様にカプリル酸 (R_f 値 0.73) を認め、本溜分の脂肪酸はC₁₂酸に該当し4-ドデセン酸(リンデル酸)と推定された。又溜分-5に於いてはペラルゴン酸 (R_f 値 0.69) を認め、本溜分はC₁₄酸に該当するので、この不飽和酸は5-テトラデセン酸(抹香酸)であることが推定された。

考 察

ミズタコ肝臓アセトン可溶性脂肪物質の低級脂肪酸について、飽和酸としてはカプリル酸、カプリン酸とラウリン酸をペーパークロマトグラフィーによつて確認した。不飽和酸としてはKMnO₄酸化による分解生成物の一塩基性酸のみをペーパークロマトグラフィーにより確認し、これよりC₁₀、C₁₂、C₁₄不飽和酸の構造を

推定した。その結果3-デセン酸、4-ドデセン酸（リンデル酸）、5-テトラデセン酸（抹香酸）の存在は確実に考えられる。

3-デセン酸は未だ天然物より分離された例はなく Hexylparaconic acid の蒸溜物より分離されただけである。4-ドデセン酸は植物種子油に見られるが未だ水産動物油脂には認められずなかならず頭足類の内臓脂質に於いても始めてである。5-テトラデセン酸は水産動物油脂よりしばしば見出されているが、頭足類の内臓脂質に於いては始めてである。これら低級モノエチレン酸が存在することは高尾ら³⁾が同一綱に属するスルメイカの内臓油にn-オクテン酸を認めているので恐らく間違いないと考えられるが、これらは肝臓の脂質代謝生産物であるか、又は高度不飽和酸の分溜中に分解された二次的なものであるかは不明である。

総 括

ミズタコ肝臓アセトン可溶性脂肪物質の低級飽和脂肪酸としてカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸を認め、不飽和脂肪酸としては3-デセン酸、4-ドデセン酸（リンデル酸）、5-テトラデセン酸（抹香酸）の存在を認めた。3-デセン酸は天然物中より分離した例はなく、又リンデル酸も水産動物油脂より分離した例は未だない、同様に抹香酸も下等動物の頭足類油脂より分離した例もない。

本実験に当り終始御懇篤なる御指導を賜った恩師五十嵐久尚教授、座間宏一助教授に深く感謝すると共に実験に御便宜を下さつた片田宗男、野田俊夫両氏に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 小幡弥太郎・俣野景典 (1953). 油脂化協 2, 112.
- 2) 足立明己・平尾子之吉 (1956). 油化学 5, 58.
- 3) 高尾正保・富山新一 (1954). 農化 28, 335.
- 4) 松本太郎・曾根博・新谷助 (1956). 油化学 5, 58.
- 5) 羽田野六男 (1958). 北大水産彙報 9, 207.
- 6) Inoue, Y. & Noda, M. (1955). *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan.* 19, 214.