



Title	ミズタコ肝臓の脂質：第3報 不飽和成分について
Author(s)	羽田野, 六男; HATANO, Mutsuo
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 11(4), 218-221
Issue Date	1961-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/23113">https://hdl.handle.net/2115/23113</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	11(4)_P218-221.pdf



# ミズダコ肝臓の脂質

## 第3報 不鹼化物成分について

羽 田 野 六 男

(北海道大学水産学部水産化学教室)

### Lipids from the Liver of *Octopus dofleini*

#### III. On the Unsaponifiable Matter.

Mutsuo HATANO

#### Abstract

The unsaponifiable matter is composed 50.7 % of sterol, which consists mainly of cholesterol; it contains besides sterol such alcohols as tetradecanol, hexadecanol and octadecanol of the saturated series and tetradecenol, hexadecenol and octadecenol of the oleyl series, also such monoglycerylether as monoctadecylglycerylether and monoctadecenylglycerylether; the presence of a small amount of hydrocarbons is also presumed.

#### 結 言

軟体動物頭足綱の肝臓脂質の不鹼化物成分に関する研究は脂肪酸のそれに比してあまり多くはなく、スルメイカ (*Ommastrephes sloani pacificus*) について辻本<sup>1)</sup>、渡<sup>2)</sup>がコレステロール、ヘキサデカノール、オクタデセノール、キミルアルコール、バチルアルコール、セラキルアルコール等が存在することを認め、ヤリイカ (*Loligo bleekeri*) についても辻本<sup>3)</sup>がスルメイカとその構成成分が同一であることをみている。

同綱のマダコ (*Octopus vulgaris*) については辻本<sup>4)</sup>がスクアレンは存在しないことを認め、渡<sup>2)</sup>がバチルアルコールとコレステロールの他に一つのステロール性物質が存在することをみている。また松本<sup>5)</sup>はミズダコ (*Octopus dofleini*) にはコレステロール (59.1 %) とオクタデカールが存在することを報告している。

著者はミズダコ肝臓脂質について系統的検索を試み、前報<sup>6,7)</sup>ではアセトン可溶性脂質の脂肪酸組成について報告したが、本報ではその不鹼化物成分について検索を行い、コレステロールの他にテトラデカノール、テトラデセノール、ヘキサデカノール、ヘキサデセノール、オクタデカノール、オクタデセノールなどの脂肪族一価アルコールとバチル、セラキルアルコールなどのモノグリセリールエーテルを認め、炭化水素の存在を推定したので報告する。

#### 実験及び結果

不鹼化物成分の抽出、濃縮の如き操作は全て減圧下 CO<sub>2</sub> 気流中で行い、沃素価は Wijs 法、ステロール含量はジギトニン法によつて測定した。

試料としては前報<sup>6)</sup>において用いたミズダコ肝臓アセトン可溶性脂質 (Table 1) 1 kg を鹼化して得た粗不鹼化物を用いた。

##### (1) 不鹼化物成分の分割

アセトン可溶性脂質より混合脂肪酸を調製する際に得られた不鹼化物を 2 N エタノール性 KOH で再鹼化を行い、エーテル抽出、水洗、乾燥後、エーテルを溜去して鱗片状結晶を混じえた暗赤色軟質の固体の不鹼

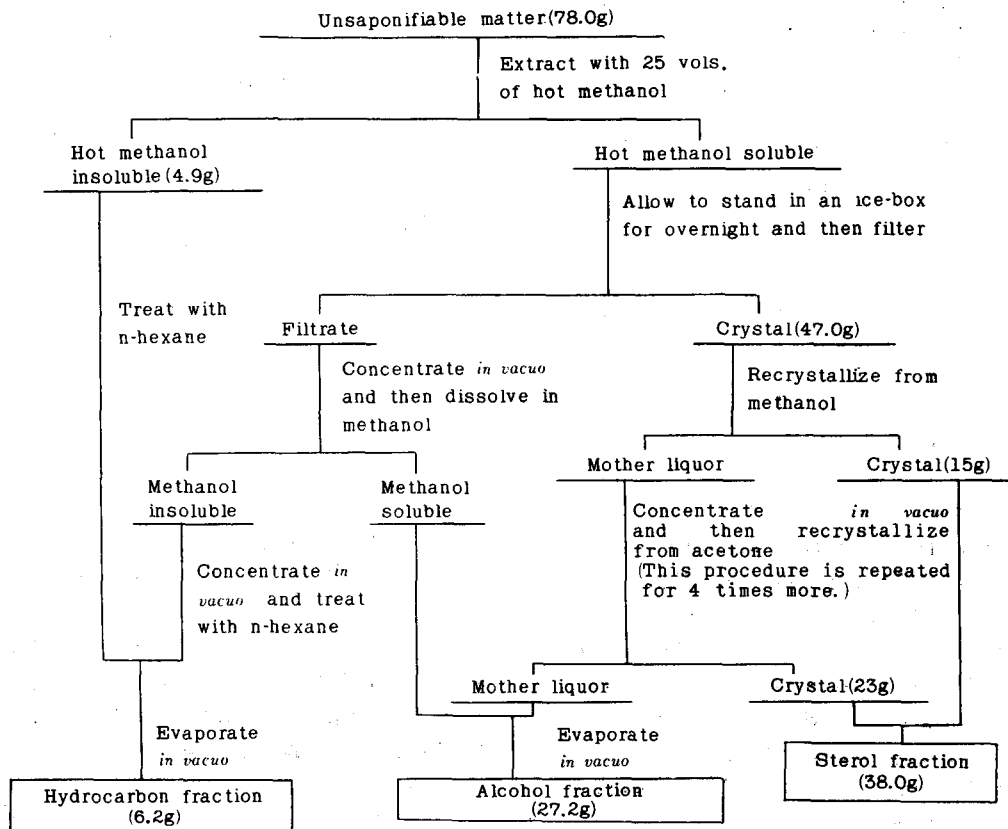
Table 1. Properties of acetone-soluble lipid from the liver of *Octopus dofleini*

Appearance	Dark brown liquid	Acid no.	77.3
Yield, % from fresh tissue	14.6	Saponification no.	174.9
Specific gravity, $d_4^{20}$	0.9323	Iodine no.	201.0
Refractive index, $n_D^{20}$	1.4833	Unsaponifiable matter, %	8.57

化物 78.0g を得た。このものはアセチル価 142.7, 沃素価 130.7, 融点 95—98°, ステロール含量は不飽和物中 50.70% であった。

この不飽和物を Fig. 1 に示す如く溶剤を用いて分割し, 各ステロール分割, アルコール分割及び非アル

Fig. 1. Fractionation of the unsaponifiable matter



コール (炭化水素) 分割に分割した。

## (2) ステロール

Fig. 1 に従って分割し, 白色針状結晶のステロール性物質 (融点 145—146°, Lieberman-Burchard 反応陽性) 38.0g を得た。これを無水エタノールを溶媒として紫外部 (240—300m $\mu$ ) における吸収を測定した結果, 共役ステロール ( $\Delta^5,7$ -ステロール) の吸収極大を示さず共役ステロールは存在しないことが認めら

れた。

この粗ステロールはアセトンから再結晶をくりかえして融点146—147°,  $[\alpha]_D^{15}$ -39.0 (CHCl<sub>3</sub>) のものを得た。これは大部分がコレステロール (文献値: 融点 148—149°,  $[\alpha]_D^{15}$ -39.5 (CHCl<sub>3</sub>)) と考えられる。なおこのものを確認するために一部を2倍量の無水酢酸と共に加熱してアセチル化し, 95%エタノール及びアセトンで再結晶を行い, 融点113—114°,  $[\alpha]_D^{15}$ -46.1 (CHCl<sub>3</sub>) のものを得た。このものの母液部濃縮物の融点は113—114°でありコレステロール酢酸エステル (文献値: 融点113—114°,  $[\alpha]_D^{15}$ -47.5 (CHCl<sub>3</sub>)) と一致した。また一部をピリジン溶液中でベンゾイルクロライドでベンゾイル化したものを95%エタノール, アセトンから再結晶をくりかえして融点 146—147°,  $[\alpha]_D^{15}$ -14.3 (CHCl<sub>3</sub>) のものと母液部濃縮物の融点 145—146° のものを得た。このものはコレステロール安息香酸エステル (文献値: 融点 147°,  $[\alpha]_D^{15}$ -14.0 (CHCl<sub>3</sub>)) と一致した。

(3) アルコール及びモノグリセリールエーテル

Fig. 1 の如くして得たアルコール割分 27.0g は赤橙色軟質固体を混じえた液体で, アセチル価 233.1, 沃素価 79.6, Lieberman-Burchard 反応陽性であった。このものをアセチル化してその 20g (アセチル化物の沃素価 62.0) を精密に分溜し Table 2 に示す結果を得た。

Table 2. Fractional distillation of the acetate of alcohol

Fraction no.	B. P. °C /1.5mmHg	Yield		Sapon. no.	Iodine no.	Refractive index, $n_D^{20}$	Lieberman-Burchard Reaction
		g	%				
1	-130	0.9	4.5	210.6	52.7	1.4587	-
2	130-180	0.7	3.5	200.7	55.1	1.4592	-
3	180-210	2.4	12.0	180.6	55.4	1.4605	-
4	210-220	5.2	26.0	216.7	56.2	1.4670	±
5	220-225	4.7	23.5	259.1	56.6	1.4672	+
6	225-237	2.7	13.5	201.2	96.3	1.4918	++
7	Residue	3.4	17.0	123.7	105.4	-	++

溜分1は鹼化価よりみてC<sub>14</sub>とC<sub>16</sub>アルコールアセチル化物よりなるものと考えられ, この溜分をラネーニッケルを触媒とし無水エタノール溶液中, 水素添加した生成物を鹼化して得た淡黄色結晶は融点 40—41°, アセチル価 206.9で, 80%メタノールより分別結晶を行い, 融点46—48°の結晶と融点30—34°の母液部濃縮物を得た。これらのものは少量のため精製不十分であったが恐らくテトラデカノール (融点38°, 理論アセチル価 219.0) とヘキサデカノール (融点 49°, 理論アセチル価 197.3) にそれぞれ該当するものと考えられる。従つて原溜分は沃素価の点から考えてテトラデセノール (理論アセチル価 220.7, 理論沃素価 119.6, アセチル化物の理論沃素価 99.8) とヘキサデセノール (理論アセチル価 198.8, 理論沃素価 105.7, アセチル化物の理論沃素価 89.9) も含まれていると考えられる。

溜分3は C<sub>18</sub>アルコールアセチル化物よりなるものと考えられ, 一部をアセトン溶液中で KMnO<sub>4</sub> 酸化して得た飽和アルコールアセチル化物を鹼化後エタノールより再結して得た結晶は, 融点 57—58°, アセチル価 179.0 であつた。また一部を水添したものを脱色炭で処理して飽和アルコールアセチル化物を得た。鹼化後エタノールより再結を行つて得た結晶は融点 57°, アセチル価 179.7で, それぞれオクタデカノール (融点58°, 理論アセチル価 179.6) に一致した。

従つて原溜分はオクタデカノールの他にオクタデセノール (理論アセチル価 180.8, 理論沃素価 94.6, アセチル化物の理論沃素価 81.8) よりなるものと思われる。

溜分5はバチル，セラキルアルコールとコレステロールの各アセチル化物よりなるものと考えられ，一部を  $\text{KMnO}_4$  酸化処理して得たものを鹼化し，エタノールより再結を行つた結晶は融点  $70-71^\circ$ ，アセチル価 259.8 であつた。また一部を水添，脱色炭処理したアセチル化物を鹼化して得た結晶をエタノールより再結をくりかえして融点  $68-70^\circ$ ，アセチル価 258.0 の結晶を得た。これらのものはそれぞれバチルアルコール（融点  $70-71^\circ$ ，理論アセチル価 261.9）であることを認めた。原溜分はバチルアルコールとセラキルアルコール（理論アセチル価 263.2，理論沃素価 74.2，アセチル化物の理論沃素価 59.5）とが混在しているものと考えられる。

溜分7をアセトンより再結をくりかえして融点  $137-139^\circ$ ，アセチル価 141.4 の結晶を得た。これはコレステロール（融点  $148^\circ$ ，理論アセチル価 131.0）に該当しているもので，原溜分はコレステロールの他にアルコール類が混在しているものと思われる。

#### (4) 非アルコール性物質（炭化水素）

Fig. 1 の如く分割して得た非アルコール性物質 6.2g を再鹼化し，石油エーテルで抽出した物質は褐色粘稠性の液体 (5.7g) でアセチル価 6.5，沃素価 80.2， $n_D^{20}$  1.5030 であつた。この結果アセチル価が非常に低い値を示していることより炭化水素が主成分であることが推定され，更に沃素価が 80.2 であることより不飽和炭化水素も含まれていることが推測された。

### 考察及び総結

ミズタコ肝臓アセトン可溶性脂質より不鹼化物を分離し，溶剤分割法によつて各割分に分割し，ステロールは誘導体を生成して確認し，アルコール類は分溜法によつて検索を行つた。

ステロールは不鹼化物中 50.7% を占める主成分であり松本ら<sup>5)</sup>の結果 59.1% とほぼ一致した。また紫外部吸収の結果からしても $\beta^5,7$ -ステロールの如き共役ステロールも認められず，コレステロールのみであつてその他<sup>2)</sup>の報告によるステロール性物質（アセチル化物の融点  $118^\circ$ ）の存在は本試料中には全く認められなかつた。

ステロール以外の脂肪族アルコールとしては，オクタデカノール，オクタデセノールの含量が比較的著量であり，次いでヘキサデカノール，ヘキサデセノールが存在し，その他テトラデカノール，テトラデセノールの存在も認められたが，その含量は極めて少いようであつた。

またバチルアルコール（モノオクタデシルグリセリルエーテル）とセラキルアルコール（モノオクタデセニルグリセリルエーテル）のグリセリルエーテルも著量に存在したが，キミルアルコール（モノセチルグリセリルエーテル）の存在は認められなかつた。

この傾向はスルメイカ，ヤリイカ，マダコ等の肝臓不鹼化物成分<sup>1)2)3)4)</sup>と比較的類似している。

そのほかにメタノール不溶の非アルコール性物質も存在し，これはアセチル価 6.5 という非常に低い値を示していることより恐らく炭化水素であろうと思われ，更に沃素価 80.2， $n_D^{20}$  1.5030 という比較的高い値を示していることより不飽和結合を有するものも含まれていることが推定された。これらは何れの機会に再検討したいと考えている。

本研究遂行に当り五十嵐久尚教授と座間宏一助教授の御指導御鞭撻に対して厚く感謝の意を表します。

### 文 献

- 1) 辻本満丸 (1914). 工化 17, 1300-1304.
- 2) 湊 颯 (1949). 薬誌 69, 98-101.
- 3) Tsujimoto, M. (1931). *Bull. Chem. Soc. Japan* 6, 289-293.
- 4) 辻本満丸・小林脩明 (1919). 工化 22, 1058-1064.
- 5) 松本太郎・曾根博・新谷助 (1956). 油化学 5, 58.
- 6) 羽田野六男 (1958a). 北大水産彙報 9, 207-214.
- 7) ——— (1958b). 同誌 9, 215-217.