



Title	貝類脂質
Author(s)	五十嵐, 久尚; IGARASHI, Hisanao; 座間, 宏一 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 12(3), 196-200
Issue Date	1961-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23138
Type	departmental bulletin paper
File Information	12(3)_P196-200.pdf



貝 類 脂 質

五十嵐 久尚・座間 宏一・高間 浩蔵

(北海道大学水産学部水産化学教室)

Fatty oil from Shell-fish

Hisanao IGARASHI, Koichi ZAMA and Kozō TAKAMA

Abstract

The fatty oil extracted from a clam, *Chlamys nipponensis* and a pecten, *Pecten yessoensis* had n_D^{20} 1.4889, 1.4851; acid no. 4.7, 10.8; saponification no. 186.8, 192.9; iodine no. 203.2, 226.5; unsaponifiable matter 33.4%, 5.28% and total sterols in unsaponifiable matter 15.09%, 4.92%, respectively.

The fatty acid composition of these oils was as follows: saturated, C₁₂ 0.1, 0.1%; C₁₄ 10.7, 6.0%; C₁₆ 8.9, 10.1%; C₁₈ 6.9, 5.6% and C₂₀ 1.6% trace; unsaturated, C₁₄ 2.8 (-2.0 H), 1.1% (-2.0 H); C₁₆ 14.8 (-3.6 H), 17.6% (-4.1 H); C₁₈ 19.5 (-4.8 H), 46.7% (-7.6 H); C₂₀ 23.9 (-8.8 H), 12.2% (-8.0 H) and C₂₂ 10.8% (-9.0 H), ———, respectively.

緒 言

軟体動物の脂質，とくに貝類の脂質の性状及びステリンを主とする不飽和物の性状については辻本¹⁾ら，外山²⁾⁻¹⁶⁾ら，上野¹⁷⁾ら，堀¹⁸⁾⁻²⁰⁾ら及び増本²¹⁾ら，J.A. Lovern²²⁾の報告がみられる。とくに外山らはアカザラ貝 (*Chlamys farrei nipponensis* の変型) の剥身赤外線乾燥物より得たエーテル抽出物を更にアセトン処理して脂質を得，その固体酸，エーテル不溶性臭化物，ポリエチレン酸の含量を測定し，上野らは白土精製を行ったホタテ貝 (*Pecten yessoensis*) 油の性状，ならびにその混合脂肪酸の性状を調べ臭化物含量の多いことより恐らくはイワシ酸及びその同族体酸のグリセライドを含有しているのではないかと推定している。著者らは北海道周辺に産する貝類の脂質を検索するに当り，アカザラ貝及びホタテ貝を入手し得たのでその脂質を数種の溶剤により系統的に分画を試み，別報²³⁾ではこれらの磷脂質の性状について報告したが，本報ではそれらのアセトン可溶性脂質の性状，とくに脂肪酸組成について述べる。

実 験

試料 1957年3月下旬，北海道上磯海岸で採取したアカザラ貝の剥身 4920 g (約 250 個分) 及び同年7月，北海道常呂で採取したホタテ貝の肝臓 3000 g (約 420 個分) を用いた。

分析法 沃素価は Wijs 法，不飽和物中のステリンはデギトニン沈澱法により測定した。

アセトン可溶性脂質の調製 試料調製に当り脂質抽出液等の溶剤の溜去，濃縮等の操作はすべて減圧下，炭酸ガス気流中で行った。概略は Fig. 1 に示す如く，夫々の試料磨砕物を 3 倍量のアセトンで室温抽出すること 4 回，アセトン抽出液を合一，濃縮後，エーテルに溶かし，これを 6 倍量のアセトン中に注入，氷室に保ちアセトン可溶性脂質と同不溶性脂質とに分画した。

脂肪酸組成の検索 先きに得たアセトン可溶性脂質を夫々常法通り苛性カリ・エタノール溶液で鹼

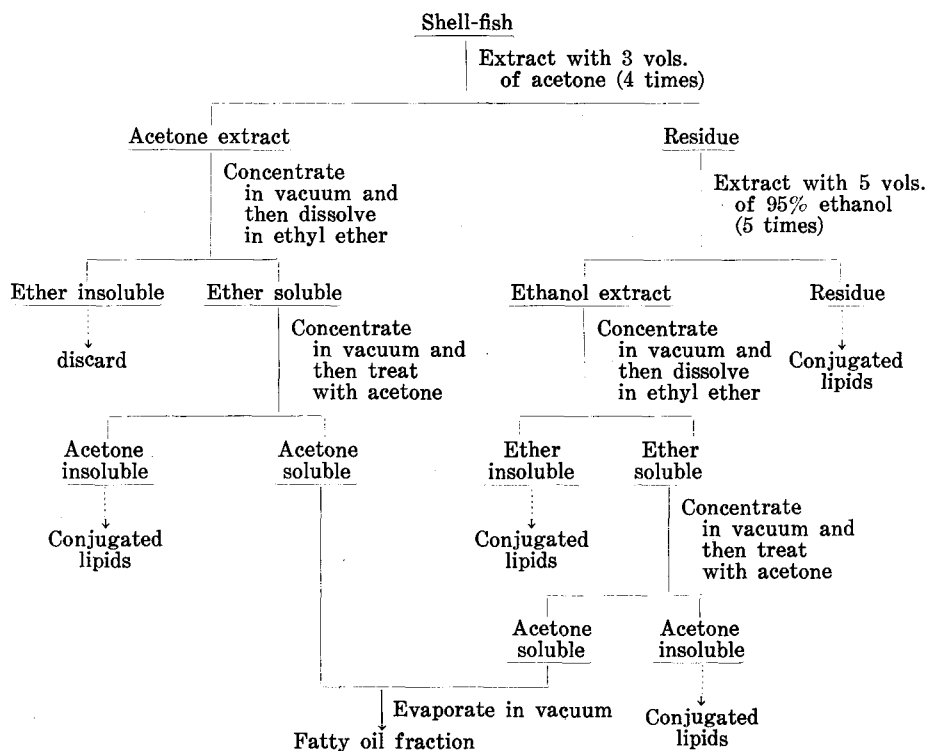


Fig. 1. Preparation of the fatty oil from the shell-fish

化し、不飽和物をエーテルで抽出除去し、混合脂肪酸を得た。この一部をとり、鉛塩エタノール法による液体酸、固体酸分別を行った。残りの混合脂肪酸は常法通りメチルエステルとし、精密に分溜を行った。分溜の結果得られた各溜分をその 20 倍量のアセトンに溶解し、10 倍量の過マンガン酸カリを加え注意深く酸化した後、約 2 時間加熱還流して不飽和酸メチルを完全に酸化分解して酸性物質に変化させた後、アセトン溜去後、少量の水を加えこれに亜硫酸ガスを通し過剰の過マンガン酸カリ及びマンガン酸化物を還元後、これをエーテル抽出 3 回行い抽出液を合し、水洗後、炭酸カリ水溶液と振り酸性物質をカリウム塩として除去した後、このエーテル溶液を数回水洗、乾燥し、エーテルを溜去して定量的に飽和酸メチルエステルを得た。

Table 1. Properties of acetone soluble lipides obtained from the shell-fish

	Chlamys (shell free)	Pecten (liver)
Refractive Index n_D^{20}	1.4889	1.4851
Acid no.	4.7	10.8
Saponification no.	186.8	192.9
Iodine no.	203.2	226.5
Unsaponifiable matter (%)	33.4	5.28
Total sterols % in unsaponifiable matter	15.09	4.92

結果及び考察

夫々の試料から調製したアセトン可溶性脂質の性状は Table 1 に示す。また、鹼化後得られた混合脂肪酸の性状については Table 2, 更に混合脂肪酸メチルエステルの分溜した結果を Table 3 (I) に

Table 2. Properties of mixed fatty acids and their methyl esters obtained from the acetone soluble lipides

	Chlamys (shell free)			Pecten (liver)		
	Neutr. no.	Sapon. no.	Iodine no.	Neutr. no.	Sapon. no.	Iodine no.
Mixed acid	198.2	—	209.7	205.0	—	236.4
Acid methyl ester	—	191.8	204.6	—	199.1	221.2

Table 3. (I) Fractional distillation of mixed fatty acids methyl esters

1. *Chlamys* (shell free)

Fraction	B. P. °C /3.5 mm Hg	Yield		Sapon. no.	Sapon. Equiv.	Iodine no.
		g	%			
1	-143	2.2	5.2	231.5	242.36	36.8
2	143-150	1.7	4.1	229.6	244.37	59.0
3	150-155	5.1	12.2	215.0	260.96	80.9
4	155-158	6.2	14.8	212.0	264.66	94.7
5	158-166	1.9	4.5	193.3	290.26	121.4
6	166-170	6.3	15.0	188.0	298.44	249.5
7	170-191	4.3	10.2	186.1	301.49	253.6
8	191-196	5.0	11.9	181.3	309.47	299.2
9	196-200	3.7	8.8	177.5	316.10	325.4
10	200-210	1.6	3.8	165.4	339.22	317.3
Residue	—	4.0	9.5	147.8	379.62	167.5

2. *Pecten* (liver)

Fraction	B. P. °C /3 mm Hg	Yield		Sapon. no.	Sapon. Equiv.	Iodine no.
		g	%			
1	-147	4.1	3.7	227.4	246.73	49.8
2	147-149	6.6	6.0	216.5	259.27	59.2
3	149-155	9.5	8.7	209.3	268.07	75.5
4	155-162	14.0	12.7	206.1	272.23	186.8
5	162-167	29.2	26.5	195.2	287.43	239.0
6	167-177	14.0	13.3	194.2	288.92	289.5
7	177-180	19.3	17.5	187.6	299.08	302.1
8	180-186	5.7	5.2	185.8	301.98	314.2
9	186-	1.4	1.3	184.5	304.11	326.6
Residue	—	5.6	5.1	175.3	320.06	184.7

示す。原溜分及び飽和酸メチルエステルの収量、鹼化当量及び沃素価より不飽和酸メチルエステルの収量、鹼化当量及び沃素価を求めると Table 3 (II) の如くなる。但し残溜分の不飽和酸エステルの鹼化当量は原溜分より得た脂肪酸の中和価より算出した鹼化当量を採用した。次に各溜分の飽和及び不飽和酸エステルが夫々相隣る偶数炭素数の脂肪酸よりなるものとして各溜分の脂肪酸組成を算出すると Table 4 の如くなる。なお、Table 4 に示す % は全脂肪酸エステル中の各脂肪酸エステルの % であるが近似的に全脂肪酸中の各脂肪酸の % と見て差支えない。

Table 3. (II) Saturated and Unsaturated methyl esters of the fatty oil

1. *Chlamys* (shell free)

Fraction	Saturated ester			Unsaturated ester				
	Yield (%)	Sapon. Equiv.	C _n of acid	Yield (%)	Sapon. Equiv.	Iodine no.	C _n of acid	Mean unsaturation, H
1	65.0	240.73	13.9	35.0	245.38	105.1	14.4	2.0
2	63.1	243.01	14.1	36.9	246.69	159.9	14.5	3.1
3	50.9	256.15	15.0	49.1	265.94	164.7	15.9	3.5
4	44.0	262.46	15.4	56.0	266.38	169.1	16.0	3.6
5	37.3	287.28	17.1	62.7	292.03	193.6	17.9	4.5
6	20.2	295.60	17.8	79.8	299.27	312.6	18.6	7.4
7	18.5	300.01	18.1	81.5	301.82	311.1	18.8	7.4
8	13.3	306.04	18.5	86.7	309.99	345.1	19.4	8.4
9	8.0	313.71	19.1	92.0	316.30	353.6	19.9	8.8
10	4.6	314.79	20.2	95.4	340.39	332.5	21.6	8.9
Residue	—	—	—	100.0	341.90*	—	21.7	—

* This saponification equivalent is calculated from neutral number 171.6.

2. *Pecten* (liver)

Fraction	Saturated ester			Unsaturated ester				
	Yield (%)	Sapon. Equiv.	C _n of acid	Yield (%)	Sapon. Equiv.	Iodine no.	C _n of acid	Mean unsaturation, H
1	55.6	241.49	13.9	44.4	253.18	111.9	14.9	2.2
2	54.3	252.58	14.7	45.7	269.21	129.5	15.9	2.7
3	48.6	262.81	15.4	51.4	273.04	146.9	16.4	3.2
4	24.1	266.00	15.7	75.9	274.21	246.9	16.6	5.3
5	16.7	283.40	16.9	83.3	288.23	286.9	17.7	6.5
6	13.6	288.01	17.3	86.4	289.06	335.1	17.9	7.6
7	12.5	294.23	17.7	87.5	299.77	345.2	18.7	8.2
8	8.2	296.81	17.9	91.8	302.45	342.3	18.9	8.2
9	2.3	299.70	18.1	97.7	304.21	334.2	19.0	8.0
Residue	—	—	—	100.0	315.50*	—	19.8	—

* This saponification equivalent is calculated from neutral number 191.9.

Table 4. Fatty acids composition of the shell-fish

	Saturated ester					Unsaturated ester				
	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂
Chlamys (shell free) %	0.1	10.7	8.9	6.9	1.6	2.8 (-2.0 H)	14.8 (-3.6 H)	19.5 (-4.8 H)	23.9 (-8.8 H)	10.8 (-9.0 H)
Pecten (liver) %	0.1	6.0	10.1	5.6	trace	1.1 (-2.0 H)	17.6 (-4.1 H)	46.7 (-4.6 H)	12.2 (-8.0 H)	

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

以上の結果から見ると、アカザラ貝剥身のアセトン可溶性脂質は飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸との組成比が大凡 3:7 であり、しかも C₁₈ 以上の高度不飽和酸が全体の約 54% を占めていることが明らかとなった。

一方、ホタテ貝肝臓のそれについて見ると飽和酸と不飽和酸との比が大凡 2:8 で C₁₈ 不飽和酸が約 47% を占めていることが明らかになった。

本報の終りに際し試料採取に当り御助力下さった北海道水産試験場、田中正午、猪川喜久男両氏に厚く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 辻本満丸・小柳半二 (1934a). 工化 37, 175-181.
- 2) ————— (1934b). 同誌 37, 181-217.
- 3) ————— (1934c). 同誌 37, 998-1001.
- 4) ————— (1935). 同誌 38, 270-273.
- 5) 外山修之・高木徹 (1953). 日化 74, 929-931.
- 6) Toyama, Y., Takagi, T. and Tanaka, T. (1953). *Bull. Chem. Soc. Japan* 26, 154-156.
- 7) 喜多稔・仲巖・外山修之 (1950). 日化 71, 21-22.
- 8) 外山修之・田中立夫 (1953). 同誌 74, 1016-1018.
- 9) —————・高木徹 (1954a). 同誌 75, 1238-1241.
- 10) ————— (1954b). 同誌 75, 1241-1243.
- 11) ————— (1955). 同誌 76, 240-243.
- 12) —————・田中立夫・前田雄男 (1955). 同誌 76, 1155-1159.
- 13) ————— (1956a). 同誌 77, 636-639.
- 14) ————— (1956b). 同誌 77, 756-759.
- 15) 高木徹・外山修之・前田雄男 (1957). 同誌 78, 88-92.
- 16) ————— (1957). 同誌 78, 93-96.
- 17) 上野誠一・久世信雄 (1931). 工化 34, 266-270.
- 18) 堀太郎・細田忠男 (1953). 日化 74, 515-518.
- 19) ————— (1954). 同誌 75, 1144-1146.
- 20) Hori, T. (1956). *Memoirs of the Faculty of Liberal Arts and Education Shiga Univ.* 5, 111-137.
- 21) 増本政次郎 (1941). 日化 62, 547-551.
- 22) Lovern, J.A. (1938). *Biochem. J.* 32, 1214-1224.
- 23) 座間宏一・羽田野六男・五十嵐久尚 (1960). 日水誌 26, 917-920.