

マサバ、ゴマサバ硬化油中の脂肪酸について

宮原 昭二郎

Studies on the Fatty Acid in Hardened Mackerel Oil

Shojiro MIYAHARA

概 要

マサバ (*Pneumatophorus japonicus japonicus*, ヒラサバ) およびゴマサバ (*Pneumatophorus japonicus tapeinocephalus*) の筋肉より採集した油について、その構成成分の一端を知るために、諸性状をしらべ、またその硬化した油の脂肪酸をとり、非極性溶媒(石油炭化水素)を固定相とし、極性溶媒(メタノール、アセトン、石油炭化水素の混合物など)を移動相とするペーパークロマトグラフィーによりしらべた結果、マサバ硬化油はC₁₄、C₁₆、C₁₈の脂肪酸がその主成分であり、ゴマサバ硬化油についてはC₁₆、C₁₈、C₂₀の脂肪酸がその主成分であることがわかった。

実 験

1. 油 脂 の 採 取

原料魚より煮取法および抽出法によって油脂を採取した。即ちマサバ(17例)およびゴマサバ(15例)について、各々その新鮮筋肉をとり約3倍量の水を加えて1時間煮沸したのち、静置して上部の油脂分をとり、遠心分離によって沈澱を取除いたもの(煮取法)、或いは新鮮筋肉をとり約1/10量のエタノールを加えてすりつぶし、湯浴上で約70°Cにおいて時々攪拌しながら1時間乾燥し、そのままソックスレー脂肪抽出器に入れ、エーテルで1時間抽出した後エーテルを追出したもの(抽出法)を供試油脂とした。これらの各物理的・化学的性状は表1および表2の通りであった。

2. 油 脂 の 硬 化

上記の供試各魚油をとり、魚油量の0.2%のパラジウム黒²⁾、1気圧の水素を用い、180°Cにおいて、水素を吸収しなくなるまで(60~70分)硬化を行なった。

3. 脂 肪 酸 の 分 離 (ケン化)

上記硬化油2mℓを30%苛性カリ1.5mℓ、エタノール1.5mℓを用いて充分ケン化し、ケン化後石ケンに20mℓの水を加えて約20分間湯浴上で加熱し、冷却後稀硫酸(1:4)を加えて酸性となし再び湯浴上で加熱して、油状の透明な脂肪酸を分離させ、石油エーテル(沸点55°C以下)にて捕集し、のち石油エーテルを追出して脂肪酸をとった。

4. 脂 肪 酸 の ペ ー パ ー ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー

4. 1. 標準脂肪酸のペーパークロマトグラフィー

方法は井上ら³⁾の方法とほとんど同じであるが、一部の試薬が同法と異っているものを用いた。即ち使用濾紙は2×40cmの東洋濾紙No.50とし、原点は濾紙の先端より5cmのところとした。上記濾紙を石油炭化水素(市販ケロセンの140~170°Cの溜分をとり、濃硫酸で着色しなくなるまで反覆洗滌後、中和し、水で洗滌、脱水、蒸溜したもの、以下同じ)に充分浸漬した後、別の乾燥濾紙間に挟んで軽く圧搾して余剰の石油炭化水素をとり、標準脂肪酸(C₄~C₂₂の飽和酸、東京化成製品で、融点、沸点、屈折率、比重、中和価が文献値と一致するもの)の10%石油炭化水素溶液約0.01mℓを手早く原点に滴下し、直ちに硝子鐘内で下降

表1 マ サ バ 筋 肉 油

番号	体長 (cm)	体重 (g)	採油法	採油率 (%)	採油日	比重 (20°C)	屈折率 (20°C)	酸価	ケン化価	ヨウ素価 (注c)	備考
1	33	999	抽出法	12	1956.8.2	0.9314	1.4808	3.0	191	168	注a
2	31	837	"	12	1956.8.2	0.9310	1.4906	3.5	191	169	"
3	31	827	"	12	1956.8.2	0.9316	1.4810	3.2	189	168	"
4	29	691	"	11	1956.8.2	0.9318	1.4812	3.0	192	170	"
5	29	680	"	11	1956.8.2	0.9312	1.4806	3.8	189	168	"
6	29	677	"	11	1956.8.2	0.9310	1.4809	3.0	191	167	"
7	33	990	煮取法	9	1956.8.2	0.9316	1.4911	4.0	189	165	"
8	31	860	"	9	1956.8.2	0.9308	1.4808	4.0	189	166	"
9	29	685	"	9	1956.8.2	0.9310	1.4810	4.5	190	166	"
10	29	680	"	9	1956.8.2	0.9314	1.4810	4.2	189	166	"
11	27	551	"	8	1956.8.2	0.9316	1.4810	4.0	188	164	"
12	—	—	"	6	1956.8.17	0.9310	1.4808	13.4	197	153	注b
13	—	—	"	6	1956.8.18	0.9298	1.4797	16.5	193	159	"
14	—	—	"	6	1957.3.6	0.9290	1.4794	10.6	194	160	"
15	—	—	"	6	1957.3.7	0.9300	1.4801	8.6	187	162	"
16	—	—	"	7	1957.7.20	0.9291	1.4794	7.4	189	156	"
17	—	—	"	7	1957.7.21	0.9306	1.4808	9.5	184	162	"

注 a): 魚獲場所, 五島灘大ガマ島沖合, 漁獲後8時間以内に採油
 b): 魚獲場所不明, 佐世保市内にて購入し, 直ちに採油, 原料1~3尾
 c): ウィイス法¹⁾による。

表2 ゴ マ サ バ 筋 肉 油

番号	体長 (cm)	体重 (g)	採油法	採油率 (%)	採油日	比重 (20°C)	屈折率 (20°C)	酸価	ケン化価	ヨウ素価 (注c)	備考
18	34	1,090	抽出法	13	1956.8.2	0.9294	1.4795	2.3	186	153	注a
19	32	913	"	12	1956.8.2	0.9294	1.4794	2.6	188	155	"
20	30	743	"	10	1956.8.2	0.9296	1.4795	3.6	188	155	"
21	29	680	"	10	1956.8.2	0.9296	1.4796	3.0	187	153	"
22	32	906	煮取法	9	1956.8.2	0.9293	1.4796	6.7	185	151	"
23	29	700	"	9	1956.8.2	0.9298	1.4796	6.7	187	153	"
24	29	671	"	9	1956.8.2	0.9300	1.4801	6.5	186	151	"
25	29	664	"	9	1956.8.2	0.9293	1.4796	6.3	186	151	"
26	—	—	"	7	1956.8.18	0.9294	1.4794	10.2	186	153	注b
27	—	—	"	7	1956.8.18	0.9280	1.4792	12.6	183	159	"
28	—	—	"	6	1957.3.8	0.9293	1.4793	9.6	185	160	"
29	—	—	"	6	1957.3.8	0.9299	1.4789	9.8	187	158	"
30	—	—	"	7	1957.7.23	0.9302	1.4801	13.8	185	151	"
31	—	—	"	7	1957.7.24	0.9326	1.4812	4.3	184	157	"
32	—	—	抽出法	10	1957.7.24	0.9309	1.4810	5.4	185	161	"

注 a, b, c): 表1と同じ。

法により展開する。展開剤はメタノール3+石油炭化水素1或いはメタノール3+アセトン1+石油炭化水

素1を用いた。移動相の先端は原点より30~33cmのところとした。また展開は常に $19 \pm 2^\circ \text{C}$ の室内で行なった。

展開終了後直ちに発色液 (0.2% ブロムクレゾールグリーンアルコール溶液をアルコールカリにより弱アルカリ性 (青色, pH 7~8) としたもの) を噴霧すれば脂肪酸は青地に黄色のスポットとなって現出する。その結果および石油炭化水素で処理しない濾紙を用い、同様に展開した場合の結果を表3に示した。

表3 標準脂肪酸の Rf 値

酸名	(慣用名)	固定相：石油炭化水素		固定相：水 (濾紙未処理)	
		展開剤 I	展開剤 II	展開剤 I	展開剤 II
butanoic acid	(酪酸)	0.78	0.81	0.90	0.91
hexanoic a.	(カプロン〃)	0.74	0.79	0.88	0.91
octanoic a.	(カプリル〃)	0.68	0.76	0.88	0.88
decanoic a.	(カプリン〃)	0.62	0.69	0.87	0.88
dodecanoic a.	(ラウリン〃)	0.55	0.61	0.81	0.85
tetradecanoic a.	(ミリスチン〃)	0.47	0.52	0.77	0.82
hexadecanoic a.	(パルミチン〃)	0.38	0.44	0.63	0.66
octadecanoic a.	(ステアリン〃)	0.20	0.33	0.43	0.51
eicosanoic a.	(アラキン〃)	0.14	0.21	0.38	0.40
docosanoic a.	(ベヘン〃)	0.11	0.14	0.31	0.33

注：展開剤 I はメタノール3 + 石油炭化水素1

展開剤 II はメタノール3 + アセトン1 + 石油炭化水素1

4. 2. 硬化魚油脂肪酸のペーパークロマトグラフィー

実験3によって得た脂肪酸の10%石油炭化水素溶液について 実験4, 1 と同様のペーパークロマトグラフィーを行なった結果を表4および表5に示した。また表3と比べて、存在する脂肪酸を表6に示した。

表4 マサバ硬化油脂肪酸の Rf 値

番号	固定相：石油炭化水素		固定相：水 (濾紙未処理)	
	展開剤 I	展開剤 II	展開剤 I	展開剤 II
1	0.10~0.15, 0.22~0.49	0.15~0.21, 0.30~0.55	0.30~0.76	0.30~0.80
2	0.20~0.47	0.29~0.55	0.50~0.76	0.50~0.85
3	0.10~0.15, 0.24~0.47	0.14~0.21, 0.30~0.54	0.30~0.76	0.30~0.80
4	0.23~0.48	0.29~0.55	0.50~0.76	0.50~0.85
5	0.10~0.15, 0.20~0.47	0.14~0.21, 0.29~0.55	0.29~0.76	0.30~0.80
6	0.10~0.15, 0.20~0.47	0.15~0.21, 0.29~0.55	0.29~0.76	0.30~0.80
7	0.20~0.47	0.31~0.55	0.30~0.76	0.34~0.80
8	0.20~0.47	0.30~0.55	0.31~0.76	0.32~0.80
9	0.21~0.46	0.31~0.55	0.35~0.76	0.34~0.80
10	0.23~0.46	0.32~0.55	0.33~0.77	0.34~0.80
11	0.21~0.47	0.31~0.55	0.30~0.76	0.30~0.80
12	0.21~0.47	0.31~0.55	0.50~0.76	0.50~0.80
13	0.20~0.49	0.31~0.56	0.30~0.77	0.34~0.80
14	0.23~0.38	0.32~0.54	0.50~0.76	0.50~0.80
15	0.24~0.42	0.33~0.55	0.51~0.77	0.50~0.85
16	0.21~0.47	0.33~0.55	0.50~0.76	0.50~0.84
17	0.21~0.48	0.33~0.55	0.50~0.77	0.51~0.84

注：展開剤 I はメタノール3 + 石油炭化水素1

展開剤 II はメタノール3 + アセトン1 + 石油炭化水素1

表5 ゴマサバ硬化油脂肪酸のRf値

番号	固定相：石油炭化水素		固定相：水（濾紙未処理）	
	展開剤 I	展開剤 II	展開剤 I	展開剤 II
18	0.10~0.49	0.15~0.55	0.30~0.80	0.31~0.82
19	0.11~0.49	0.15~0.55	0.30~0.80	0.33~0.83
20	0.14~0.48	0.15~0.55	0.31~0.80	0.31~0.82
21	0.11~0.47	0.15~0.54	0.30~0.78	0.30~0.80
22	0.10~0.49	0.14~0.54	0.30~0.80	0.30~0.82
23	0.15~0.47	0.20~0.48	0.40~0.69	0.40~0.70
24	0.15~0.47	0.19~0.49	0.39~0.69	0.39~0.70
25	0.14~0.47	0.20~0.48	0.40~0.76	0.39~0.80
26	0.14~0.46	0.21~0.48	0.39~0.77	0.39~0.80
27	0.15~0.46	0.17~0.48	0.38~0.68	0.40~0.71
28	0.15~0.46	0.20~0.47	0.39~0.67	0.39~0.71
29	0.15~0.46	0.20~0.47	0.39~0.68	0.39~0.72
30	0.15~0.46	0.21~0.47	0.39~0.76	0.39~0.79
31	0.15~0.47	0.21~0.47	0.40~0.68	0.40~0.72
32	0.11~0.49	0.15~0.50	0.30~0.78	0.30~0.82

注：展開剤Iはメタノール3+石油炭化水素1，
展開剤IIはメタノール3+アセトン1+石油炭化水素1。

表6 マサバ、ゴマサバ硬化油の脂肪酸組成

番号	マサバ硬化油				番号	ゴマサバ硬化油			
	固定相：石油炭化水素		固定相：水			固定相：石油炭化水素		固定相：水	
	展開剤 I	展開剤 II	展開剤 I	展開剤 II		展開剤 I	展開剤 II	展開剤 I	展開剤 II
1	C14~22	C14~22	C14~22	C14~22	18	C14~22	C14~22	C12~22	C14~22
2	C14~18	C14~18	C14~18	C12~18	19	C14~22	C14~22	C12~22	C14~22
3	C14~22	C14~22	C14~22	C14~22	20	C14~20	C14~22	C12~22	C14~22
4	C14~18	C14~18	C14~18	C12~18	21	C14~22	C14~22	C14~22	C14~22
5	C14~22	C14~22	C14~22	C14~22	22	C14~22	C14~22	C12~22	C14~22
6	C14~22	C14~22	C14~22	C14~22	23	C14~20	C14~20	C16~20	C16~20
7	C14~18	C14~18	C14~22	C14~22	24	C14~20	C14~20	C16~20	C16~20
8	C14~18	C14~18	C14~22	C14~22	25	C14~20	C14~20	C14~20	C14~20
9	C14~18	C14~18	C14~20	C14~22	26	C14~20	C14~20	C14~20	C14~20
10	C14~18	C14~18	C14~22	C14~22	27	C14~20	C14~22	C16~20	C16~20
11	C14~18	C14~18	C14~22	C14~22	28	C14~20	C16~20	C16~20	C16~20
12	C14~18	C14~18	C14~18	C14~18	29	C14~20	C16~20	C16~20	C16~20
13	C14~18	C14~18	C14~22	C14~22	30	C14~20	C16~20	C14~20	C14~20
14	C16~18	C14~18	C14~18	C14~18	31	C14~20	C16~20	C16~20	C16~20
15	C16~18	C14~18	C14~18	C12~18	32	C14~22	C14~22	C14~22	C14~22
16	C14~18	C14~18	C14~18	C12~18					
17	C14~18	C14~18	C14~18	C12~18					

注：表4, 5の値が表3の中間の値をしめすものは近い方をとった。また2つの値の平均値をしめすときは両方ともとった。展開剤は表3と同じ。

このようにマサバ硬化油，ゴマサバ硬化油の脂肪酸を展開した場合，そのスポットは拡散して隣接するスポットと連続し帯状となることが多く，各々独立したスポットが見られるのは僅か二，三の例にすぎなかった。しかし，表3と比較してそのスポットのRf値から，相当する脂肪酸を知ることが出来た（表6）。即ち，マサバ硬化油については，ほとんどすべての例にC₁₄，C₁₆，C₁₈の脂肪酸が含まれ，僅かにC₁₂，C₂₀，C₂₂の脂肪酸を含む例があること，ゴマサバ硬化油については，C₁₆，C₁₈，C₂₀の脂肪酸は全例中に含まれ，一部にC₁₂，C₁₄，C₂₂の脂肪酸を含む例があることがわかった。

またマサバ硬化油においてはC₁₄，C₁₆，C₁₈の脂肪酸に相当するスポットが，ゴマサバ硬化油においてはC₁₆，C₁₈，C₂₀の脂肪酸に相当するスポットが，極めて顕著に現われ，従ってこれらの脂肪酸が主成分をなしていることがわかった。

終りに実験に助力された崎山直樹君に謝意を表す。

文 献

- 1) 日本油化学協会編，油脂化学便覧，P.341，丸善（1958）
- 2) 八坂，宮原，田端：本誌，7，93（1958）
- 3) 井上，野田：農化26，634（1952），同27，50（1953）