

ノート

脂肪酸モノエステルを主成分とするある種の深海魚油について

葉 山 良 子 , 門 坂 忠 雄 *

Studies on the Lipids of Some Particular Deep-Sea Teleost Fishes
with Special Reference to their Mono Esters

Yoshiko Hayama and Tadao Kadosaka*

*Osaka Customs Laboratory

4-10-3, Chikko, Minato-ku, Osaka-shi 552 JAPAN

The lipid composition of some deep-sea teleost fishes, *Hoplosthus atlanticus* is called “Hiuchidai” in Japan, *Lipidocybium flavobrunneum* which is called “Aburasokomutsu” and blubber oil of sperm whale were determined.

The lipid of *H. atlanticus* contained 95.6% or 96.5% of monoesters which consisted mainly of C_{30} to C_{48} with even chain-lengths. The major ester was of C_{38} .

The lipid of *L. flavobrunneum* contained 94.4% of monoesters which were characterized by predominance of C_{34} , and consisted of C_{30} to C_{44} .

While the muscle lipid of sperm whale contained 74.3% of monoesters in which C_{34} was dominant among the esters of C_{26} to C_{44} .

The head cavity lipid of sperm whale contained 81.9% of monoesters which consisted of C_{24} to C_{40} , and the chief component was C_{30} .

It was found that these lipids had the characteristic components of monoesters respectively then gas chromatography and thin layer chromatography were useful for the identification of these lipids.

1 緒 言

関税率表解説では、第 15 類に分類される油脂については「まっ香鯨油及びホホバ油を除いて、動物性又は植物性の油脂は、脂肪酸（パルミチン酸、ステアリン酸及びオレイン酸等）のグリセリンエステルである。」と定義しているが、まっ香鯨油以外にも一部の深海魚の脂質には、モノエステル（一価の脂肪酸アルコールと一価の脂肪酸からなるエステルで、一般にワックスエステル或は液状ろうと言われている。）を主成分と

するものがある。

昨今の捕鯨禁止運動などにより供給源に問題のある鯨油に変わる脂質として最近特に注目を集めているのが、オレンジラフィー油、別名ヒウチダイ油(*Hoplosthus atlanticus* の体油)である。ヒウチダイ油は、現在、化粧品、界面活性剤、潤滑油その他の工業用原料として用いられており、今後輸入の増加も予想される。モノエステルを主成分とする代表的な魚油として、ヒウチダイ油の外にアブラソコムツ油(*Lipidocybium flavobrunneum* の体油)やバラムツ油 (*Ruvettus pretiosus* の体油)

* 大阪税関輸入部分析部門 〒552 大阪市港区築港 4 - 10 - 3

が知られている。この二種の魚油の主成分であるワックス分を多量に摂取すると、下痢をひきおこし、食物中毒の原因となることから、これらの魚体は、食品衛生法上食用としての販売が規制されている。

関税率表分類上、これらの魚油の組成を明らかにして置く必要があることと、鯨油との区別も必要と考えられることから、これらの魚油と鯨油の組成、特に、モノエステルの組成について比較検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

オレンジラフィー油〔ヒウチダイ油〕(輸入品)

ヒウチダイ油 (標準品)^{*1}

アブラソコムツ油 (標準品)^{*1}

まっ香鯨皮油 (保存品)^{*2}

まっ香鯨脳油 (保存品)^{*2}

*1. 日本水産株式会社より入手した。

*2. 横浜税関より入手した。

2.2 装置及び実験方法

2.2.1 脂質クラスの組成

ガスクロマトグラフの測定

ガスクロマトグラフの装置：島津 GC - 7A

ガスクロマトグラフの条件：

カラム OV - 101, 3%, 3mmf × 20cm

カラム温度 200 ~ 360, 6 / min

流入口温度 380

キャリアガス He, 50ml/min

検出器 FID

ピークの同定は精製ホババ油を基準にした。

2.2.2 TLC によるモノエステルの分離

簿 層：シリカゲル F プレート (E. Merck 社, 厚さ 0.25cm)

展開剤：n - ヘキサン・ジエチルエーテル(9:1)

発色剤：ヨウ素蒸気

2.2.3 モノエステルを構成するアルコール組成

TLC のモノエステルのバンドをかき取り、このシ

リカゲルをガラス管 (パスツールペットに線栓をしたもの) につめ、ジエチルエーテルで溶出させた。溶出液をエステル化用フラスコにとり、減圧下ロータリーエバポレーターで溶剤を除いた。得られた分離物を N/2 水酸化カリウム・エタノール液でけん化した後、n - ヘキサンでけん化物を抽出し、ガスクロマトグラフィーにより分離を行った。

ガスクロマトグラフの装置：島津 GC - 7A

ガスクロマトグラフの条件：

カラム PEG - 20M5%, 3mmf × 200cm

カラム温度 100 ~ 250, 6 / min

流入口温度 260

2.2.4 モノエステルを構成する脂肪酸組成

2.2.3 によりけん化物を除いたけん化母液を塩酸々性とし、n - ヘキサンで抽出を行い脂肪酸部を得る。脂肪酸をジアゾメタン法によりメチルエステル化してガスクロマトグラフィーにより分離した。

ガスクロマトグラフの装置：島津 GC - 7A

ガスクロマトグラフの条件：

カラム DEGS, 15%, 3mmf × 200cm

カラム温度 200 定温

流入口温度 260

3 結果及び考案

3.1 特 性

各試料の特性を Table 1 に示す (十分な量がないものは測定可能な物理恒数のみ。)

Table 1 Characteristics of lipids

Characteristics/Sample	A	B	C	D	E
Refractive index at 20°C	1.4650	1.4645	1.4635	1.4660	1.4632
Iodine value(wijs method)	89.2	89.1	83.2		
Saponification value	109.1	108.7	111.4		
Acid value	0.8				

A Orange Rapy oil B Hiutidai oil

C Aburasokomutsu oil D Muscle oil of sperm whale

E Head cavity oil of sperm whale

3.2 脂質クラスの組成

各試料のガスクロマトグラムを Fig. 1 から Fig. 5 に示す。Fig. 6 に比較参考のためいわし油を掲げる。

Fig. 1 は、輸入されたヒウチダイ油(Orange Rapy Oil), Fig. 2 は、標準のヒウチダイ油のガスクロマトグラムで低沸点部(～320 付近まで)にモノエステルのピーク群、高沸点部にトリグリセリドのピーク群が出現する。ガスクロマトグラムの相対面積比から求めたモノエステルとトリグリセリドの構成割合は、輸入品で 96.5%と 2.2%, 標準品では、95.6%と 3.0%である。モノエステルの炭素鎖長範囲は、 C_{30} - C_{40} であり、いずれも C_{38} のピークを最強とする。

Fig. 3 は、アブラソコムツ油のガスクロマトグラムで、構成割合は、モノエステル 94.4%, トリグリセリド 2.4%及びその他からなり、モノエステルの炭素鎖長範囲は、 C_{30} - C_{44} であるが、 C_{34} のピークが極端に強い為、他のピークが相対的に弱くなりピーク数が少ないように見えるのが特徴である。

Fig. 4 はまっ香鯨皮油のガスクロマトグラムで、

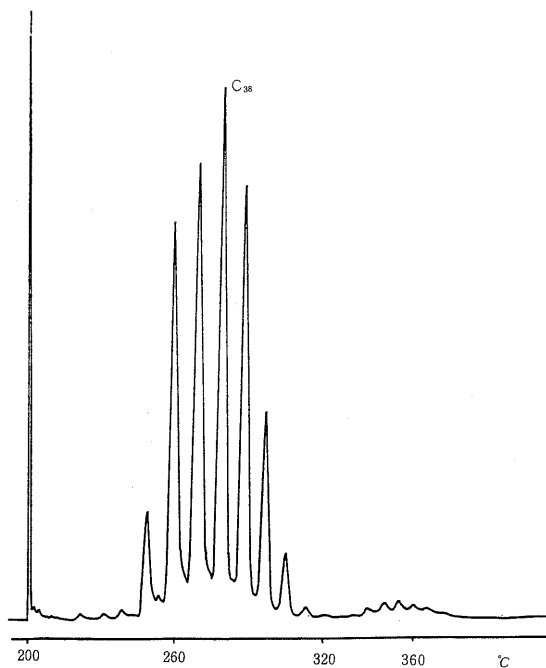


Fig. 2 Gas chromatogram of Hiutidai oil
GC conditions same as shown in Fig. 1

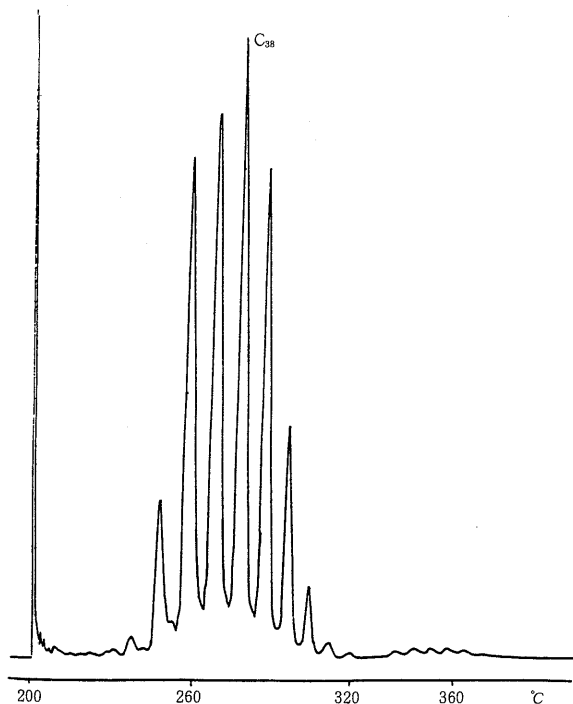


Fig. 1 Gas chromatogram of Orange Rapy oil
Column : OV-101 3% 3mm × 20cm
Temp. : 200-360 6 /min

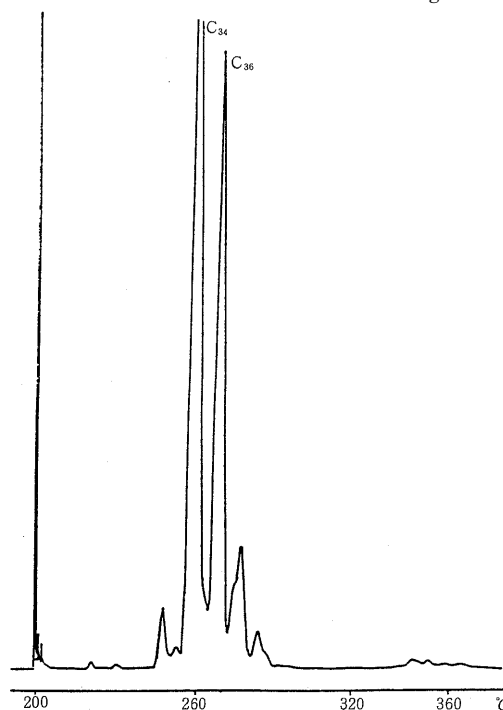


Fig. 3 Gas chromatogram of Aburasokomutsu oil
GC conditions same as shown in Fig. 1

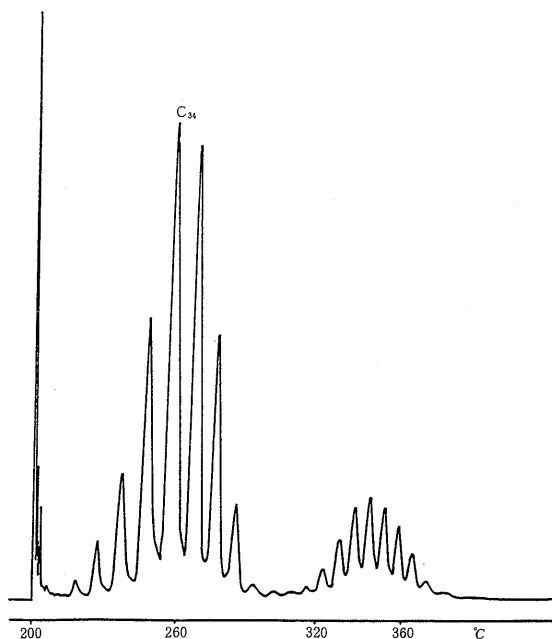


Fig. 4 Gas chromatogram of Muscle oil of sperm whale
GC conditions same as shown in Fig. 1

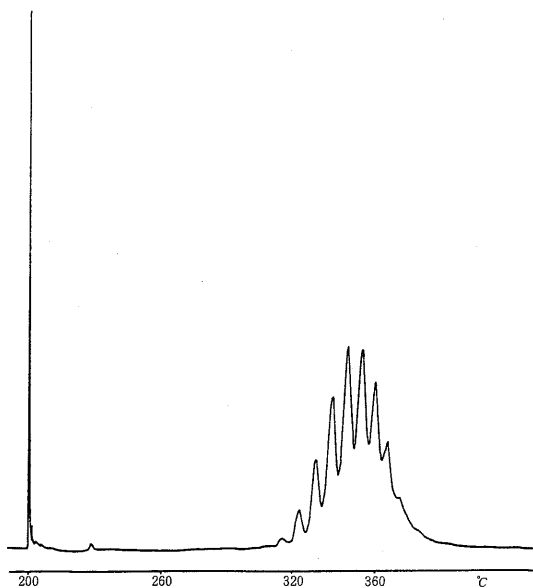


Fig. 6 Gas chromatogram of Sardine oil
GC conditions same as shown in Fig. 1

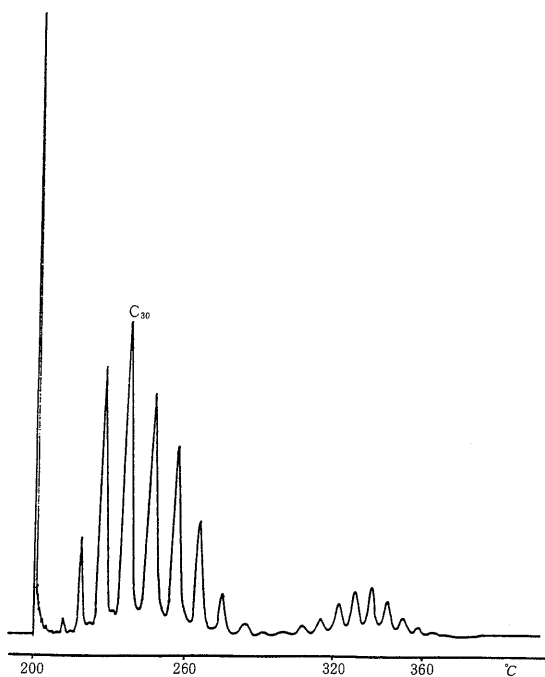


Fig.5 Gas chromatogram of Head cavity oil of Sperm whale
GC conditions same as shown in Fig. 1

構成割合は、モノエステル 74.3%，トリグリセリド 23.7%及びその他となっている。炭素鎖長範囲は、 C_{26} - C_{44} であり、最強ピークは C_{34} である。

Fig. 5 は、まっ香鯨脳油のガスクロマトグラムで、構成割合は、モノエステル 81.9%，トリグリセリド 16.5%及びその他となっている。炭素鎖長範囲は、 C_{24} - C_{40} で、皮油より低沸点側にあり、 C_{30} を最強ピークとする。Fig. 6 に参考としていわし油のガスクロマトグラムを掲げた。モノエステルは全く含まない。

3.3 薄層クロマトグラム

各試料及び参考としていわし油、ホホバ油等の TLC を Fig. 7 に示す。TLC において、モノエステルは先端に近い部分に分離される。ヒウチダイ油、アブラソコムツ油では、大部分がモノエステルで、トリグリセリドのスポットは極弱い。鯨油では、トリグリセリドのスポットもやや顕著に認められる。これに反し、いわし油では、モノエステルのスポットは全く認められず、ホホバ油では、トリグリセリドのスポットは殆ど認められない。

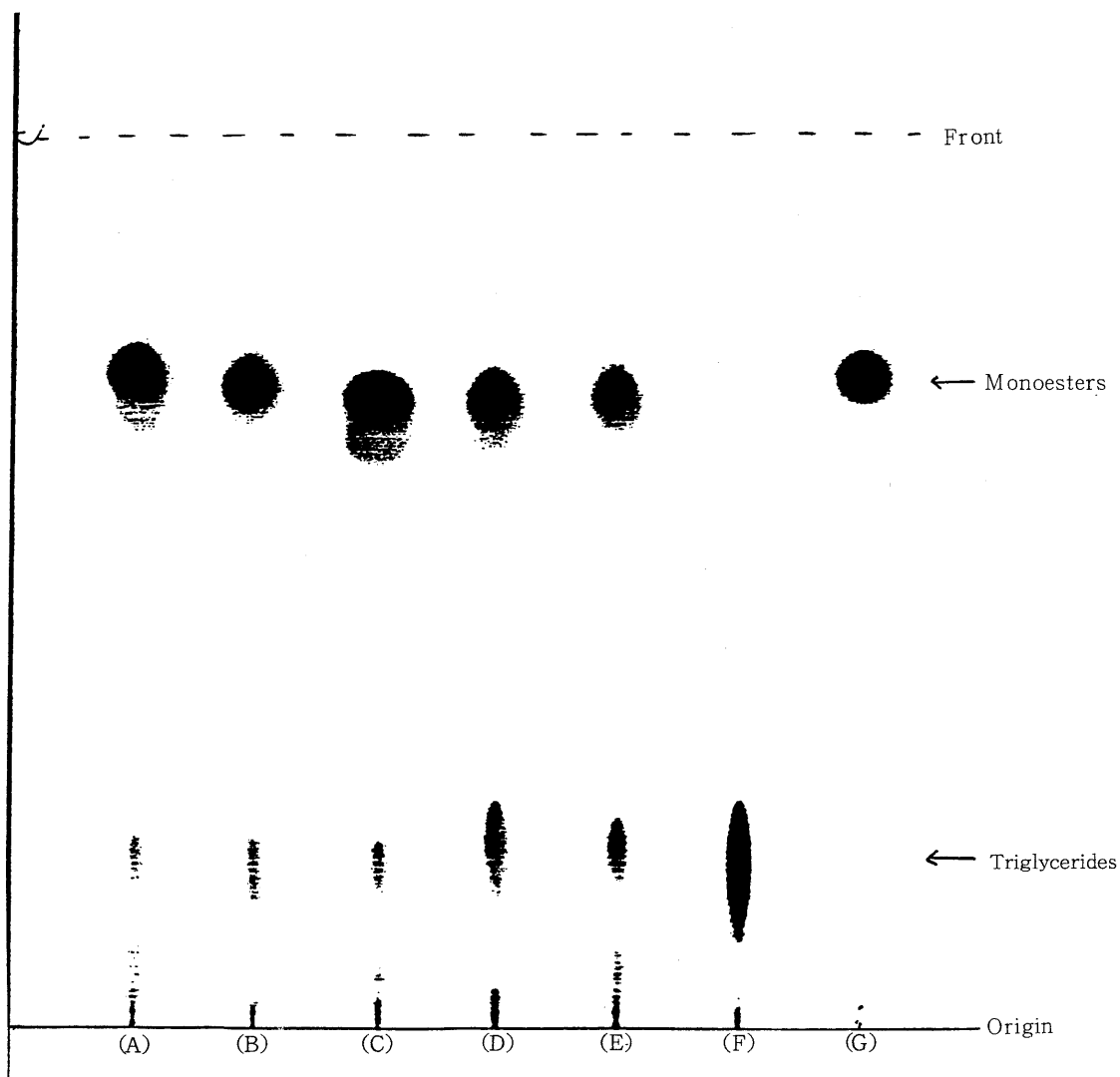


Fig. 7 Thin-layer chromatogram of lipids

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| (A) : Orange Rapy oil | (B) : Hiuchidai oil |
| (C) : Aburasokomutsu oil | (D) : Muscle oil of sperm whale |
| (E) : Head cavity oil of sperm whale | (F) : Sardine oil |
| (G) : Jojoba oil | |

3.4 モノエステルを構成するアルコールの組成
2.2.3により測定した各試料のガスクロマトグラムのピークの相対面積比から求めたアルコール部の構成割合を Table 2 に示す。

ヒウチダイ油では、 $C_{20:1}$ 、 $C_{22:1}$ 、 $C_{18:1}$ 等モノエンアルコールと $C_{16:0}$ が主成分である。アブラソコムツ油では、 $C_{16:0}$ が 50%以上でこれに $C_{18:0}$ を加えると飽和アルコールの占める割合は約 60%となる。またモノエンアルコールとして $C_{18:1}$ の含有率がかなり高い。また、まっ香鯨皮油では、 $C_{18:1}$ が最多で次が $C_{16:0}$ であるのに反し、脳油では、 $C_{16:0}$ が最多で $C_{18:1}$ がこれに次ぐ。皮油と脳油では、全く逆の現象を示し興味深い。

Table 2 Composition of fatty alcohols of monoesters in the lipids (%)

Components	Samples				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
$C_{14:0}$	2.4	2.6	2.2	3.2	7.0
$C_{15:0}$	0.6	0.8	0.8	0.9	1.5
$C_{16:0}$	21.9	23.9	50.9	27.1	43.0
$C_{16:1}$	0.9	0.9	1.4	8.0	5.8
$C_{16:2}$			1.9	1.6	1.4
$C_{17:0}$					
$C_{17:1}$			0.7	1.2	1.0
$C_{18:0}$	5.5	5.3	9.0	4.2	4.9
$C_{18:1}$	16.7	16.4	26.1	46.3	30.4
$C_{18:2}$	0.5	0.6			
$C_{20:0}$					
$C_{20:1}$	25.3	25.1	4.0	4.1	1.7
$C_{22:0}$					
$C_{22:1}$	18.1	16.5			
$C_{24:1}$	4.4	3.4			

(A) Orange Raphy oil

(B) Hiuchidai oil

(C) Aburasokomutsu oil

(D) Muscle oil of sperm whale

(E) Head cavity oil of sprm whale

3.5 モノエステルを構成する脂肪酸の構成

2.2.4により測定した各試料のガスクロマトグラムのピークの相対面積比から求めた脂肪酸の構成割合を Table 3 に示す。

ヒウチダイ油では、 $C_{18:1}$ が主成分で 50%以上、その外に $C_{16:1}$ 、 $C_{20:1}$ などモノエン酸が大部分を占め、通常の魚油に比較すると、高度不飽和酸は少ない。

アブラソコムツ油では、 $C_{18:1}$ が 80%以上で圧倒的

に多くその外は、 $C_{20:1}$ 、 $C_{22:6}$ 、が数%存在する程度で、他の脂肪酸の含有率は極めて低い。構成アルコールの組成も考え合わせると、エステルのガスクロマトグラムにおいて C_{34} のピークが極端に強いこともうなずける。

まっ香鯨皮油は、 $C_{18:1}$ が主成分で 27.7%であるが、 $C_{16:1}$ 、 $C_{20:1}$ 等モノエン酸の含有量が多い。脳油では、 $C_{10:0}$ ~ $C_{14:1}$ の脂肪酸が 55%と比較的低級の脂肪酸の含有率が高い。従ってエステルの炭素鎖長も短い傾向を示している。

Table 3 Composition of fatty acids of monoesters in the lipids

Components	Samples				
	A	B	C	D	E
$C_{10:0}$					4.3
$C_{12:0}$				3.0	16.4
$C_{12:1}$					4.6
$C_{14:0}$	1.3	1.3	0.1	6.3	12.6
$C_{14:1}$				3.2	17.0
$C_{16:0}$	1.0	2.0	0.5	7.2	7.7
$C_{16:1}$	13.5	11.5	1.8	19.4	14.0
$C_{17:0}$	0.7	0.7	0.6		0.6
$C_{17:1}$	1.2	2.0	1.8	1.0	0.7
$C_{18:0}$	0.2	0.5	0.5	0.8	0.9
$C_{18:1}$	54.5	51.5	82.5	27.6	13.6
$C_{18:2}$	1.9	1.7	0.9		
$C_{20:1}$	14.3	15.4	4.4	16.2	4.6
$C_{20:2}$	0.4	0.7			
$C_{20:4}$	6.5	7.1	1.1	5.3	1.1
$C_{20:5}$	1.0	1.0	0.7	0.8	
$C_{22:6}$	0.8	1.1	2.7	1.1	
$C_{24:1}$	1.1	1.1	0.5	0.4	

(A) Orange Raphy oil

(B) Hiuchidai oil

(C) Aburasokomutsu oil

(D) Muscie oil of sperm whale

(E) Head cavity oil of sperm whale

4 要 約

モノエステルを主成分とする特殊な魚油と鯨油の組成、特にモノエステルを構成するアルコールと脂肪酸について検討した。これらの脂質は、それぞれ特徴的な成分組成を有し、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー等を測定することより、容易に鑑別

ノート 脂肪酸モノエステルを主成分とするある種の深海魚油について

することができる。

終わりに、貴重な標準品を御提供頂いた日本水産株式会社中央研究所の小沢昭夫氏に感謝申し上げます。

文 献

- 1) M.Mori et al : Bull . Japan Soc . Sci . Fish., 32(2) , 730 - 736 (1966)
- 2) M.Mori et al : Bull . Japan Soc . Sci . Fish., 44(4) , 363 - 367 (1978)
- 3) K.Hayashi et al : Bull . Japan Soc . Sci . Fish., 46(4) , 459 - 463 (1980)