

# キビナゴ脂質の脂肪酸組成

## Fatty Acids Composition of the Lipids from *Spratelloides japonicus* (Kibinago).

櫛 笥 隆 弘 ・ 松 元 益 子

Takahiro KUSHIGE ・ Masuko MATSUMOTO

[Received September 29, 1979]

The report determined the fatty acid composition of the lipid from *Spratelloides japonicus* (Kibinago).

The fish examined contained 2.0% of lipid, and A. V., S. V. and I. V. of the lipid were 16.7, 197.8 and 185.7 respectively.

In the total lipid, phospholipid was 45.4%. Simplelipid and glycolipid were 48.1% and 6.5% each.

The major fatty acids of the lipid were  $C_{22:6}$  (25.8%),  $C_{16:0}$  (22.5%),  $C_{20:5}$  (11.2%) and  $C_{18:1}$  (7.3%). The lipid contained a high percentage of  $C_{22:6}$  in comparison with the other fish lipids. In the lipid there was a ratio of four polyenes to one monoene. The ratio was not usual in the other fish lipids.

The main fatty acid  $C_{22:6}$  had a tendency to exist as a component of phospholipid. The  $C_{26:0}$  was detected in glycolipid, and  $C_{20:5}$  was in simple and phospholipid. It was recognized that  $C_{23:0}$ , rare acid in the other fishes, presented in phospholipid and glycolipid. The phospholipid fraction was rich in polyunsaturated fatty acids in comparison with other fractions.

The integral figure of the fatty acid composition of *Spratelloides japonicus* was classified into the Tuna type.

### 緒 言

キビナゴ (*Spratelloides japonicus*) はウルメイワシ科に属し、南日本に多く産する外洋性の魚である。全国的には丸干しとしてよく知られているが、鹿児島では近海でよく取れるため、郷土料理として天ぷら、串焼き、なます等に用いられ、特に刺身として好んで生食されているのが特色である。

魚類脂質の特長として、動脈硬化に効力のある高度不飽和酸が多く含まれていることはよく知られており、獣肉類と比較するとコレステロール値も低く、また近年、魚類が動物性たん白質の<sup>1)</sup>栄養供給源として再評価されようとしている。そこで著者らは前報のカツオ節<sup>1)</sup>について、本報では、未だ分析例をみないキビナゴ脂質の構成脂肪酸に関して、その分析を試みたので結果を報告する。

## 実 験 方 法

### 1. 脂質の抽出

実験に用いたキビナゴは、4月下旬、鹿児島市内の小売店より購入したもので、体長は約7 cm、1尾あたりの平均重量は7.0 gである。頭部、内臓、背骨を除去した可食部100 gを試料とし、<sup>2)</sup>図1に示した方法によって全脂質を抽出した。Folchのクロロホルム・メタノール(2:1)混液で脂質抽出を2回おこなった後、さらにクロロホルム・メタノール(1:2)混液で1回抽出した。全抽出液より溶媒を除去して得られた残渣をクロロホルム溶媒となし、0.5%塩化ナトリウム溶液で洗浄して非脂質成分を除去したのち、常法によって全脂質を得た。

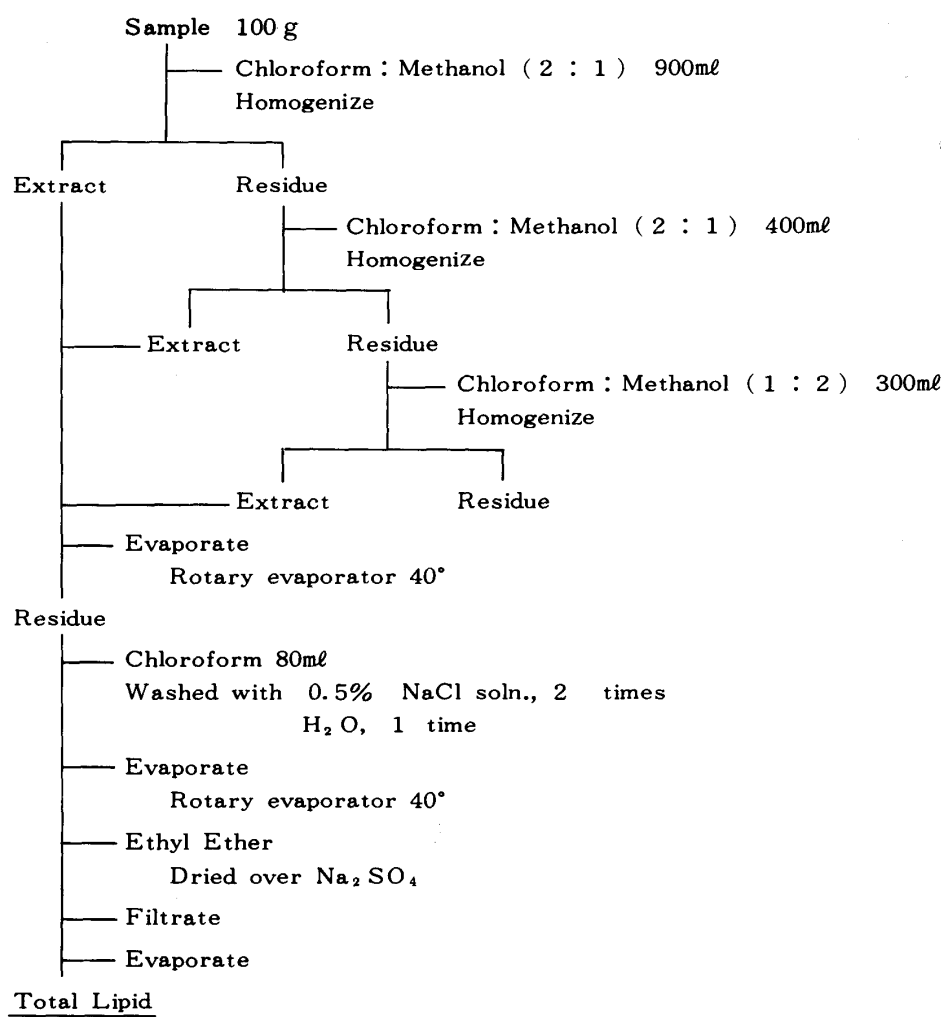


Fig. 1 Extraction of the Lipid

## 2. ヨウ素価, 酸価およびケン化価

ヨウ素価は Wijs 法で, その他はそれぞれ常法によった。

## 3. 脂質のケイ酸カラムクロマトグラフィー

全脂質を Rouser<sup>3)</sup> らのケイ酸カラムクロマトグラフィー法により分画した。Mallinkrodt ケイ酸, 100mesh, 10 g を 25mm×7 cm カラムとし, 約 150mg の試料脂質を精秤したものをクロロホルム溶液としてカラムに注入し, クロロホルム 200ml, アセトン 500ml, およびメタノール 250ml で順次溶出して, 単純脂質, 糖脂質およびリン脂質の 3 分画を得た。各脂質分画の定性試験は, ニンヒドリンとアンスロン試薬による呈色法でおこなった。

## 4. ケン化, エステル化および水添

脂質に 10% 水酸化カリウム・メタノールを加えて, 80° で 2.5 時間加熱し, 常法によってケン化した。不ケン化物は石油エーテルで除去した。エステル化はジアゾメタン法<sup>4)</sup>によった。不飽和脂肪酸の水添はラネーニッケルを触媒として, Swern<sup>6)</sup> らの方法によっておこなった。

## 5. ガスクロマトグラフィー

得られた脂肪酸メチルエステルは, 日立 063 型ガスクロマトグラフにより分析した。分析条件は, 充填剤: PEG S, カラム: 3 mm×200 cm ステンレス, カラム温度: 185°, キャリヤガス: ヘリウム, 入口圧: 0.8 kg/cm<sup>2</sup> であった。脂肪酸の同定は, 標準物質の比保持時間と炭素数との関係, および H. H. Hofstetter<sup>7)</sup> らの ECL を用いておこない, また不飽和酸の確認には水添法を用いた。定量は各ピークの重量法によった。

## 結 果 と 考 察

### 1. 脂質含量と性状

キビナゴの脂質含量は可食部について 2.0% であった。酸価とケン化価も第 1 表に示したように, 他の魚類のものと類似していた。ヨウ素価は, やや大きい値であったが, 魚類の分類ではキビナゴと同じ科に属するウルメイワシとは差異がなかった。

TABLE I Lipid Content and the Chemical Properties

	Lipid content	A. V.	S. V.	I. V.	References
	%				
<i>Spratelloides japonicus</i> (Kibinago)	2.0	16.7	197.8	185.7	
<i>Etrumeus micropus</i> (Urumeiwashi)	2.7 <sup>c</sup>	1.5	181.3	188.9	a
<i>Ilisha elongata</i> (Hira)		2.0	172.6	179.8	a
<i>Scomber japonicus</i> (Masaba)	4.0 <sup>c</sup>	0.3~27	186~197	136~178	b
<i>Trachurus japonicus</i> (Maaji)	3.5 <sup>c</sup>	3.3~15	188~194	136~155	b

( ) ..... Japanese name

a ..... Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No.512 1 (1967).

b ..... 日本油化学協会編, “油脂化学便覧” 丸善, 東京 (1971).

c ..... 科学技術庁資源調査会編 “日本食品成分表” 医歯薬出版, 東京 (1976).

## 2. 脂質の分画

全脂質をケイ酸カラムクロマトグラフィー法で分画した際の分離状況を図2に示した。各脂質分画の分離は良好であり、本実験で4回溶出をおこなったが、再現性は極めて高い。全脂質の分画結果は第2表に示した。単純脂質、糖脂質およびリン脂質の比率はそれぞれ48.1%、6.5%および45.4%であった。

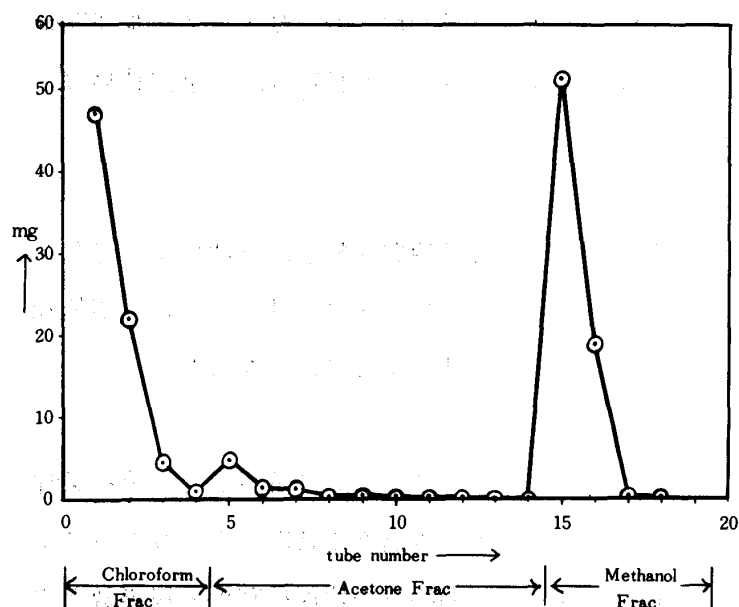


Fig. 2 Silicic acid column chromatography of the lipid

Column : 25mm × 7 cm  
 Absorbent : Silicic acid (Mallinkrodt, 100 mesh) 10 g  
 Eluents : Chloroform 200ml Acetone 500ml Methanol 250ml

TABLE II Lipid Fractions

Simple lipid	Glycolipid	Phospholipid
48.1 %	6.5 %	45.4 %

Tests of coloring reaction .....ninhydrin and anthrone reagents

全脂質のうちでリン脂質の占める割合が45%もあることは、リン脂質が細胞構造や生理活性物質の主要構成要素の一種であり、特に不安定な脂質であること、またキビナゴが生食されていることなどから栄養学的にも興味をもたれる。他の魚については、リン脂質のデータが得られず比較できなかった。

## 3. 全脂質の脂肪酸組成

脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラフィー分析の結果を図3および第3表に示した。魚類の脂質は構成脂肪酸が複雑多岐で、特に種々の高級脂肪酸や高度不飽和酸を含んでいるため分析が困難である。本実験では、尿素処理法や不飽和数の差による分画などの前処理を除外して

ガスクロマトグラフィー分析をおこなうことによって、良好な分離が得られたので、定量的誤差を減少できた。ただし、ピークの同定には水添法や薄層クロマトグラフィーによる不飽和度の差による分離等を用いて確認した。

全脂質の構成脂肪酸では22:6が25.8%で最も多く、ついで16:0, 20:5, 18:1の順で、それぞれ22.5%, 11.2%および7.3%であった。これらの脂肪酸が主要成分である点は一般魚類と類似しているが、22:6が著しく多いことが特徴である。第3表に示したように、生物学的分類ではキビナゴと異った科に属しているマサバやマアジと比較した場合も、同じ科に属しているウルメイワシと比較した場合も、いずれも22:6が著しく多かった。

TABLE III Fatty Acid Composition of the Lipids from *Spratelloides japonicus* (Kibinago) and Other Fishes

	<i>Clupeida</i> (Nishin-Moku)			<i>Percida</i> (Suzuki-Moku)	
	<i>Dussumieriidae</i> (Urumeiwashi-Ka)		<i>Clupeidae</i> (Nishin-Ka)	<i>Scombridae</i> (Saba-Ka)	<i>Carangidae</i> (Aji-Ka)
	<i>Spratelloides japonicus</i> (Kibinago)	<i>Etrumeus micropus</i> (Urumeiwashi) <sup>a</sup>	<i>Ilisha elongata</i> (Hira) <sup>a</sup>	<i>Scomber japonicus</i> (Masaba) <sup>a</sup>	<i>Trachurus japonicus</i> (Maaji) <sup>a</sup>
	%	%	%	%	%
12:0		0.2	0.1	0.1	0.2
13:0		tr	0.1	0.1	tr
14:0	3.5	6.0	5.7	4.4	5.8
15:0	0.5	1.6	1.9	1.2	0.7
16:0	22.5	16.6	15.7	17.4	17.5
16:1	4.1	8.4	9.0	7.1	10.1
16:2			—	—	tr
17:0	1.9	1.4	1.3	2.9	tr
17:1		0.9	0.8	0.9	0.7
18:0	6.3	7.0	3.5	6.4	5.0
18:1	7.3	11.0	17.7	23.9	16.5
18:2	1.7	1.1	1.4	2.1	1.1
18:3	2.0	2.4	3.0	5.4	tr
18:4		2.2	2.1	1.2	1.8
19:0					
19:1		1.4	1.4	0.8	0.5
20:0	0.4	1.6	tr	1.2	1.0
20:1		—	0.8	—	7.5
20:2		tr	tr	—	—
20:3	3.1	1.5	1.3	1.1	—
20:4		0.8	0.7	0.5	1.0
20:5	11.2	10.7	8.3	5.8	7.6
21:0	1.0				
21:1		0.4	0.4	0.8	tr
22:0		tr	tr	0.2	0.5
22:1		2.5	1.0	4.0	10.4
22:2		—	—	—	—
22:3		0.5	tr	tr	tr
22:4		tr	1.1	tr	tr
22:5		2.0	2.0	1.6	1.7
22:6	25.8	18.1	17.7	11.0	8.5
23:0	7.6				
24:1	tr	2.3	2.1	tr	1.7
24:2	1.1				
saturated	43.7	34.4	28.3	33.9	30.7
monoene	11.4	26.9	33.2	37.5	47.4
polyene	44.9	39.3	37.6	28.7	21.7

a) Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No.512 1 (1967)

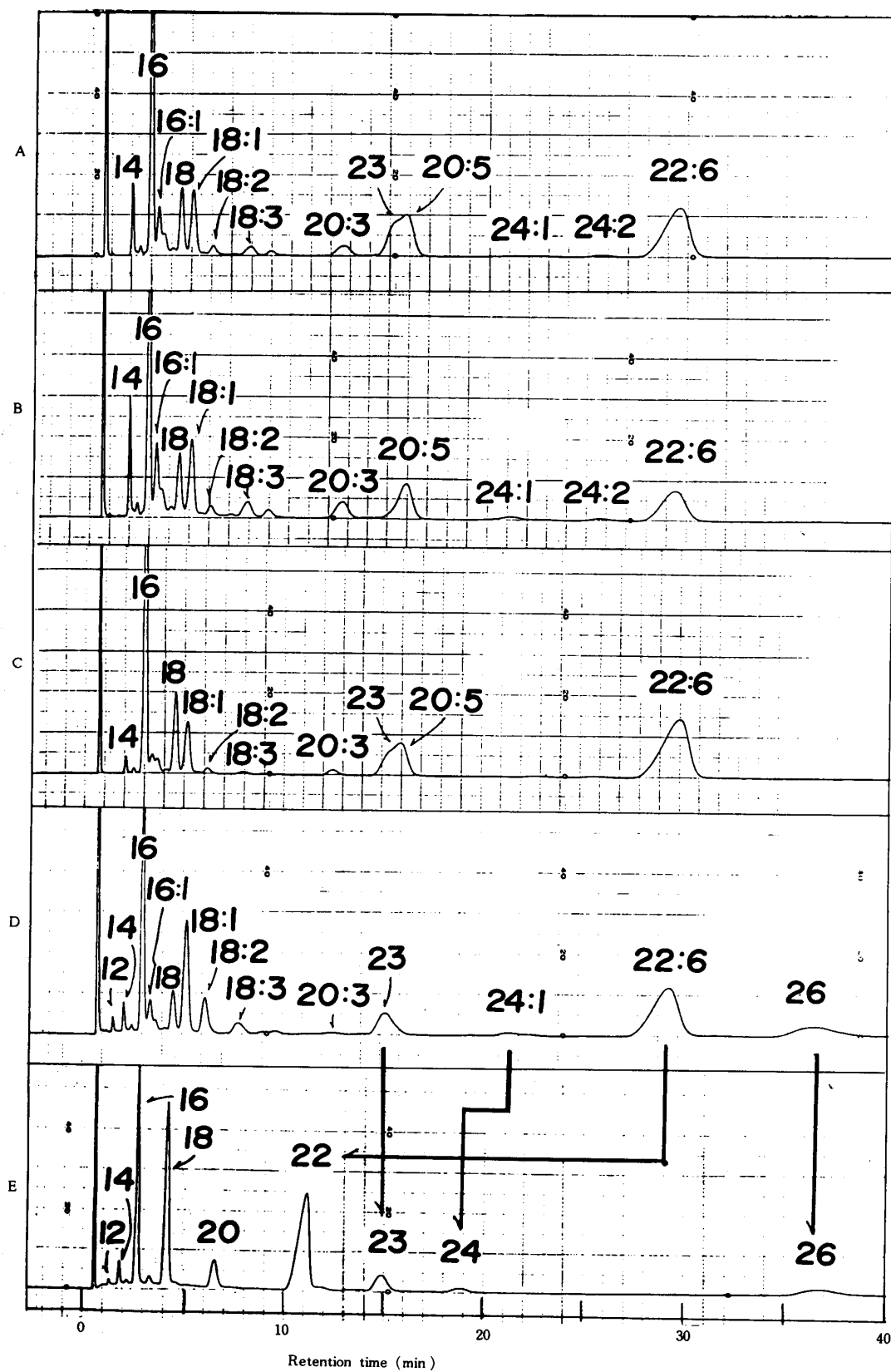


Fig. 3 Gaschromatograms of fatty acids methyl esters

A-----Total lipid B-----Simple lipid C-----Phospholipid D-----Glycolipid  
E-----Glycolipid (Hydrogenated)

Analytical condition : Hitachi-063-gaschromatography, Ionization detector,  
PEGS- 3mm×200cm-Stainless steel column, 200°, Helium, 0.8kg/cm<sup>2</sup> (Inlet)

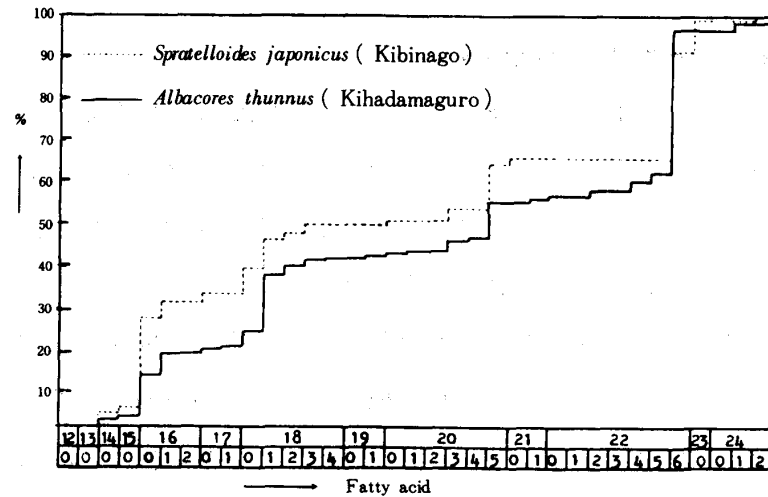
#### 4. 単純，糖およびリン脂質の脂肪酸組成

第4表にみられるように，16：0，18：1，20：5，22：6等は全脂質の場合と同様に各脂質に共通して主要成分となっているが，全脂質においては，主要構成脂肪酸であった22：6は単純脂質に少なく，複合脂質，特にリン脂質の形態として多く存在する結果が得られた。また一般の魚類に多くみられる20：5は，単純脂質とリン脂質には認められたが，糖脂質には認められなかった。他の魚類にはあまり例のない23：0が糖脂質とリン脂質の構成脂肪酸となっており，これは単純脂質には存在しなかった。なお26：0と推定される脂肪酸が糖脂質に認められた。これらのガスクロマトグラムは図3に示したが，水添後のピーク移動の様子は糖脂質のもののみを例示した。図中の矢印で示したようなピークの移動が，水添後のサンプルにおいておこなわれたことはピーク面積などから明らかで，同定の困難だった23：0，24：1，22：6および26：0などが確認された。

飽和脂肪酸に対する不飽和脂肪酸の量比を比較すると，キビナゴと同じ科のウルメイワシや他の科に属するヒラ，マサバ，マアジ等よりもいくぶん飽和脂肪酸が多いが，目立った差異は認められない。しかし，モノエン酸に対するポリエン酸の比率を他の魚と比較してみると著しく大きく，このことは同じ科に属するウルメイワシと比べても明らかである。また，単純脂質や糖脂質の場合と比較すると，リン脂質を構成している不飽和酸はポリエン酸の形態をとる傾向が大きいことが認められた。

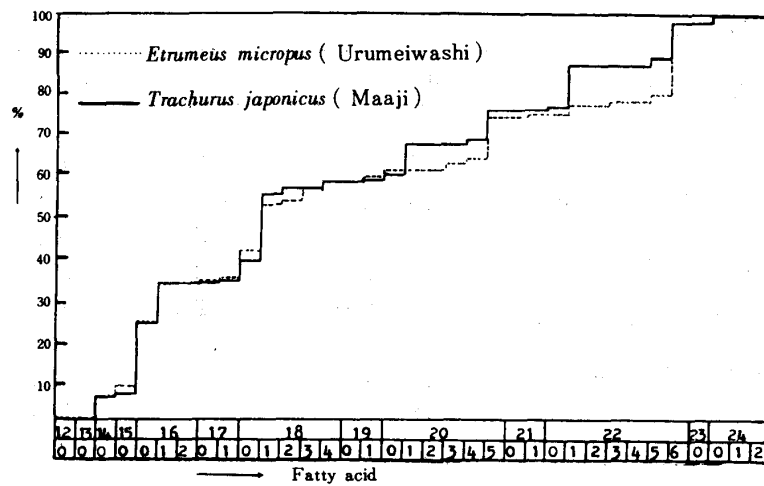
TABLE IV Fatty Acid Composition of Simple, Glyco-, and Phospholipid

Fatty acid	Simple lipid	Glycolipid	Phospholipid
	%	1.0 %	%
12：0			
14：0	5.7	1.8	1.1
15：0	1.2	0.8	0.5
16：0	23.4	18.2	28.0
16：1	6.4	3.1	2.1
17：0	2.9	1.5	1.7
18：0	6.3	4.8	8.0
18：1	9.0	13.2	6.5
18：2	2.6	5.3	1.3
18：3	3.8	2.6	1.0
20：0	0.9		
20：2		0.6	
20：3	4.8	1.0	1.6
20：5	11.9		9.6
21：0	2.0	0.5	
22：6	16.0	26.5	32.9
23：0		8.0	5.7
24：1	1.6	2.0	
24：2	1.5	tr	tr
26：0		9.1	
saturated	42.4	45.7	45.0
monoene	17.0	18.3	8.6
polyene	40.6	36.0	46.4



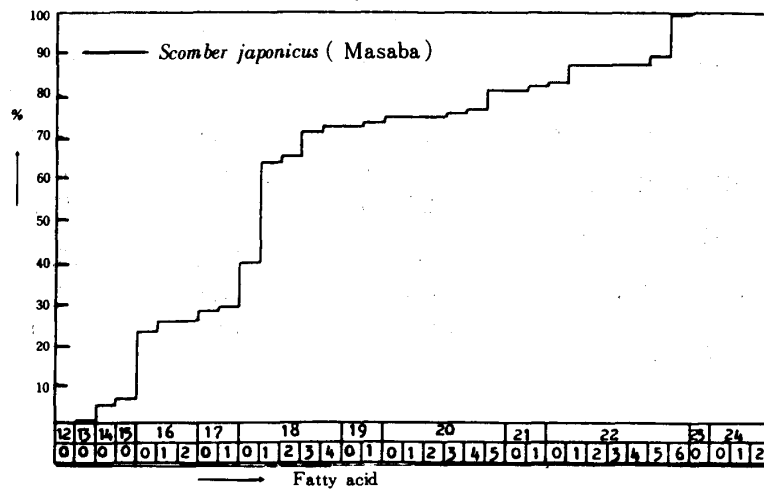
A Tuna type

*Tunnus alalunga* (Binnagamaguro), *Albacores thunnus* (Kihadamaguro), *Makaira nigricans mazara* (Kurokawakajiki), *Hemiramphus saiori* (Sayori).



B Horse mackerel type

*Trachurus japonicus* (Maaji), *Cololabis saira* (Sanma), *Dasyatis akajei* (Akaei), *Ilisha elongata* (Hira), *Ammodytes personatus* (Ikanago).



C Mackerel type

*Scomber japonicus* (Masaba), *Döderleinia berycoides* (Akamutsu), *Trichiurus lepturus* (Tachiuo), *Lamprologus regius* (Mandai), *Pampus argenteus* (Managatsuo).

Fig. 4 Integral figure of the fatty acid composition

8) 上田らは脂肪酸積算図を用いて、魚油の脂肪酸組成には、3つの型があると報告している。これを図4に示した。Aは22:6酸がきわめて多いマグロ型、Bは16:0, 16:1, 18:1, 20:1, 20:5, 22:1および22:6酸が著しく多量に存在するマアジ型、Cは16:0と18:1酸が特に多いマサバ型である。これらの積算図にキビナゴの脂肪酸組成を当てはめてみると、マグロ型にほぼ近いものと思われた。生物学的分類からは同じウルメイワシの積算図とも異っていた。

## 要 約

- (1) キビナゴの脂質含量は2.0%、酸価、ケン化価、ヨウ素価は各各16.7, 197.8および185.7であり他の魚と類似していた。
- (2) 全脂質のうちでリン脂質の占める割合が45%もあり、単純脂質、糖脂質はそれぞれ48.1%, 6.5%であった。
- (3) 全脂質の構成脂肪酸では16:0, 18:1, 20:5, 22:6等が主要成分であった。特に22:6は25.8%もあり、他の魚と比較して著しく多かった。モノエン酸に対するポリエン酸比は約4倍で、他の魚に比較して大きな値を示した。
- (4) 全脂質において主要成分であった22:6は、複合脂質、特にリン脂質の形態として存在している割合が多かった。一般の魚類にみられる20:5は、単純脂質またはリン脂質として存在していた。他の魚類にはあまり例をみない23:0が糖脂質とリン脂質で認められ、26:0が糖脂質で認められた。また不飽和酸のうちで高度不飽和酸の占める割合は、リン脂質画分でもっとも大きい値を示した。
- (5) 脂肪酸積算図ではキビナゴはマグロ型に属した。

本研究は昭和53年第25回日本栄養改善学会において発表した。

## 文 献

- 1) 櫛笥隆弘・松元益子：鹿児島県立短期大学研究年報, 5, 20 (1976).
- 2) J. Folch, M. Lees, and G. H. S. Stanley : *J. Biol. Chem.*, 226, 497 (1957).
- 3) G. Rouser, G. Kritchevsky, A. Yamamoto, "Lipid Chromatographic Analysis" ed. by G. V. Marinetti, Marcel Dekker, New York, Vol. I, P. 99 (1967).
- 4) H. Schlenk and J. L. Gellerman : *Anal. Chem.*, 32, 1412 (1960).
- 5) H. Adkins, H. R. Billica : *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 695 (1948).
- 6) D. Swern, G. N. Billen, T. W. Findley, and J. T. Scanlan : *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1786 (1945).
- 7) H. H. Hofstetter, N. Sen, and R. T. Holman : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42, 537 (1965).
- 8) 上田正：水産大学校研究業績 No.512, 1 (1967).