

鰹節脂質の構成脂肪酸

The Component Fatty Acids of the Lipid
from Dried Bonito (Katsuobushi)

櫛 筒 隆 弘 ・ 松 元 益 子

Takahiro KUSHIGE ・ Masuko MATSUMOTO

(昭和52年1月14日受理)

The dried bonito examined contained 2.8% of lipids, in which the I.V. was slightly decreased and A.V. considerably increased as compared with the lipids from bonito. The content of simple lipid was 63.5% and that of conjugated lipid was 36.6%.

In the simple lipid, the main fatty acids were $C_{16:0}$ (34.9%), $C_{22:6}$ (16.7%), $C_{18:1}$ (16.3%) and $C_{18:0}$ (12.5%). Saturated acid was 55.4% and unsaturated was 44.6%.

In the case of the conjugated lipid, the main acids were $C_{16:0}$ (24.3%), $C_{18:1}$ (21.4%), $C_{22:6}$ (14.6%) and $C_{18:0}$ (10.8%) in the decreasing order. Saturated acid was 43.6% and unsaturated was 56.4%.

The high content of unsaturated acids ($C_{18:1}$, $C_{22:1}$ and $C_{22:4}$) and the low content of saturated ($C_{14:0}$, $C_{16:0}$ and $C_{18:0}$) were observed in the conjugated lipid as compared with the simple lipid.

There was no remarkable difference between the fatty acids composition of the lipid from dried bonito and that from bonito with the exception of the decrease of unsaturated acid in the lipid from dried bonito.

結 言

鹿児島県のカツオ節生産量は多く、例えば昭和49年度においては12,284トンであり、全国生産量17,500トンの70.2%を占めており、県の重要産業の一つに数えられよう。日本は従来、世界第一位の魚類消費国であり、また食料不足時代をむかえて魚類の栄養供給源としての価値が評価されつつあるとき、カツオ節生産の本県にしめる意義もまた少なくないものと思われる。一方、近年増加の傾向にある動脈硬化症に予防作用があるとされ

ている多価不飽和脂肪酸が獣肉などと比較すると魚類脂質中に非常に多く含まれており、魚類の食品価値が再認識されようとしている。

以上の事柄などを勘案して、著者らは未だ報告をみないカツオ節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 : 地元産(枕崎市, 51年6月加工)の本節1本310gを完全に削り、1時間風乾後、60°の乾燥器中で3時間乾燥した後、Folch¹⁾の方法に準じてクロロホルム-メタノール(2:1)混液で全脂質を抽出した。

2. 脂質の分画 : 全脂質をRouser²⁾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。Mallinckrodtケイ酸, 100 mesh, 10gを25mm×7cm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150ml, アセトン600ml, およびメタノール200ml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。

3. 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。

4. ケン化, エステル化および水添 : 既報³⁾とほぼ同様, 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5%塩酸性メタノール法により, 80°で2.5時間脂肪酸を加熱処理した。不飽和脂肪酸の水添はラネーニッケルを触媒⁴⁾としてSwernらの方法⁵⁾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:DEGS, カラム:3mm×200cm・ステンレス, カラム温度:185°, キャリヤガス:ヘリウム, 入口圧:0.8kg/cm²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.Hofstetter⁶⁾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

カツオ節1本310gより得た半乾燥試料185gのうち, 50gより抽出された全脂質量は2321gであった。カツオ節の脂質含量としては, 2.77%になる。全脂質の性状は第1表に示したようであった。これをカツオ油に関しての文献値^{7,8)}と比較すると, カツオ油の酸価が1.5~2.6であるのに対してカツオ節では6.4であり, 著しく大きな値になっている。ヨウ素価ではカツオ油の場合は200前後であるのに対してカツオ節のそれは166に減少し

ている。ケン化価については変わりはない。

TABLE I. Lipid Content and the Chemical Property

	Lipid content	A. V.	S. V.	I. V.
Dried bonito (Katsuo - bushi)	2.77%	63.7	196.5	165.6
Bonito (Katsuo)	1.7%*	1.5~2.6**	182~197**	189~220**

* J. Iyoda and S. Noguchi

** Yushikagaku - binran

2. 全脂質のケイ酸カラムクロマトグラフィー

第1図に全脂質のケイ酸カラムクロマトグラフィーの結果を示した。ケイ酸カラム 25 mm × 7 cm 1本につき試料脂質約 150 mg を精秤して供した。数回の溶出によりほぼ同様の結果を得たが、これらの平均値を第1図に示した。溶出後の試料回収率は 94.1% であった。カラムクロマトグラフィーによる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 63.5%、3.9% および 32.7% であり、糖脂質が少量であった。以下の実験には糖脂質とリン脂質とを複合脂質として用いた。

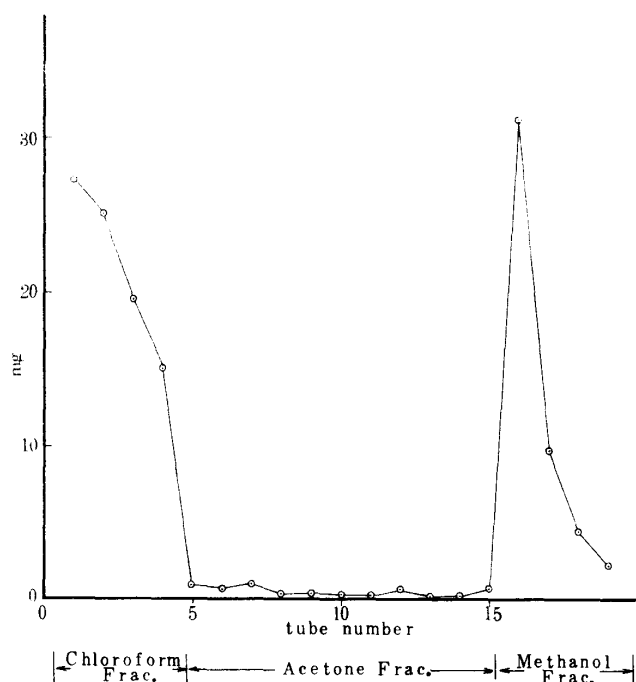


Fig. 1 Silicic acid column chromatography of the lipid.

Column : 25 mm × 7 cm

Absorbent : Silicic acid (Mallinckrodt, 100 mesh) 10 g

Eluents : Chloroform 150 ml. Acetone 600 ml. Methanol 200 ml.

の結果を得たが、これらの平均値を第1図に示した。溶出後の試料回収率は 94.1% であった。カラムクロマトグラフィーによる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 63.5%、3.9% および 32.7% であり、糖脂質が少量であった。以下の実験には糖脂質とリン脂質とを複合脂質として用いた。

3. 脂肪酸の同定と定量

単純脂質および複合脂質の構成脂肪酸はガスクロマトグラフィー法によって分析した。単純脂質においては 18 のピークが、また複合脂質においては 22 のピークが検出された。第3表は保持時間の短いピークから順に番号をつけて各ピークの比保持時間を示したものである。標準物質より得た比保持

TABLE II. Lipid Fractions

Lipid	Simple lipid	Glycolipid	Phospholipid
2.77%	63.5%	3.9%	32.7%
		Conjugated lipid 36.6%	

TABLE III. Relative Retention Time of Fatty Acid Methyl Esters

Peak	Standard	Simple-lipid	Conjugated-lipid	Assumed fatty acid
1	0.33 (14:0)	0.35	0.36	14:0
2		0.47	0.47	15:0
3	0.58 (16:0)	0.58	0.58	16:0
4	0.68 (16:1)	0.71	0.70	16:1
5		0.78	0.79	17:0
6	1.00 (18:0)	1.00	1.00	18:0
7	1.14 (18:1)	1.16	1.16	18:1
8	1.43 (18:2)	1.47	1.45	18:2
9		1.75	1.76	20:0
10	1.88 (18:3)	1.95	1.94	18:3, 20:1
11		2.29	2.26	21:0
12		—	2.47	20:2
13	3.06 (22:0)*	—	2.97	18:6, 22:0
14		3.26	3.23	20:3, 22:1
15		3.81	3.81	
16		4.09	4.09	
17		4.27	4.25	20:5, 23:1
18		—	5.29	22:3
19		5.82	5.85	24:1
20		6.29	6.32	22:4
21		—	7.19	22:5, 24:2
22	8.29 (22:6)*	8.10	8.06	22:6

* NIH standard

時間と炭素数との関係より各ピークの脂肪酸を推定したが、ピーク10, 13, 14, 17, 21のように二種類の脂肪酸が推定されるものや、標準物質としてテトラエンおよびペンタエンの保持時間が得られなかったことなどから推定困難なピークが存在したので、それらに関してにはさらに水添法やH.H.Hofstetter⁶⁾らの標準物質による Equivalent Chain Length

Value(ECL値)を参照して脂肪酸を同定した。第4表に示したように実験値と標準物質のECL値の値とはほとんど一致がみられた。ピーク10についてはECL値より18:3と推定されるが、20:1の混在もあり得る。ピーク14のECL値は22:1の方に近く、著者らは22:1としたが、20:3の可能性も残されている。マナガツオの構成脂肪酸には20:3が14%、22:1が2.7%存在するとの報告⁹⁾もある。ピーク12,18および21についても各各2種の脂肪酸が考えられるが、どちらも炭素数、不飽和数共にかわりがないので、20:2,22:3および22:5と同定された。

TABLE IV. Equivalent Chain Lengths of the Peaks on Gas-Liquid-Chromatogram

Peak	ECL of Simple lipid	ECL of Conjugated lipid	H.H.Hofstetter	
			Fatty acid	ECL
⋮				
4	16.75	16.71	16:1 ω 7	16.55
⋮				
7	18.52	18.53	18:1 ω 9	18.51
8	19.39	19.34	18:2 ω 6	19.30
⋮				
10	20.39	20.38	{ 18:3 ω 3 20:1 ω 9	{ 20.40 20.44
⋮				
12	21.24	21.24	{ 20:2 ω 6 20:2 ω 7	{ 21.36 21.17
13	21.87	21.90		
⋮				
14	22.24	22.21	{ 20:3 ω 6 22:1 ω 9	{ 22.13 22.28
⋮				
17	23.21	23.19	20:5 ω 3	23.45
⋮				
18	23.98	23.98	{ 22:3 ω 9 22:3 ω 6	{ 23.73 23.94
19	24.32	24.34	24:1 ω 9	24.27
20	24.60	24.61	22:4 ω 6	24.58
⋮				
21	25.08	25.08	{ 22:5 ω 6 22:5 ω 3	{ 24.97 25.38
22	25.51	25.49	22:6 ω 3	26.03

4. 単純脂質と複合脂質の構成脂肪酸

単純脂質の脂肪酸組成では16:0が34.9%の大きい比率を示した。その他主要な脂肪酸は22:6が16.7%、18:1が16.3%、18:0が12.5%等であった。飽和脂肪酸は55.4%、モノエン酸は21.8%、ポリエン酸は22.8%であった。複合脂質の場合は最多脂肪酸が16:0の24.3%で、その他18:1が21.4%、22:6が14.6%、18:0が10.8%の順に

多かった。飽和脂肪酸，モノエン酸およびポリエン酸は各各43.6%，31.2%および25.2%であった。単純，複合両脂質のいずれにおいても，脂肪酸組成の主成分は16:0であり，これについて18:1，22:6および18:0が多く，これらの脂肪酸だけで前者においては80.4%，後者においては71.1%になる。

TABLE V. Fatty Acid Composition of Simple and Conjugated Lipids

Fatty acid	Simple lipid	Conjugated lipid	References	
			Bonito* (Katsuo)	Pomfret** (Managatsuo)
	%	%	%	%
14:0	2.6	1.5	3.3	3.4
15:0	1.2	0.6	1.4	1.0
16:0	34.9	24.3	16.7	17.0
16:1	3.2	1.9	5.5 ^(16:2) 1.5	9.0
17:0	3.2	2.5	3.0	1.9
18:0	12.5	10.8	6.8	6.9
18:1	16.3	21.4	14.4	27.5
18:2	1.2	1.1	3.1	2.0
20:0	0.6	0.3	1.6	—
18:3(20:1)	0.9	1.1	2.0 ^(20:1) 2.1	2.2 ^(20:1) 3.8
21:0	0.4	1.0	1.6	
20:2	0	0.4		0.3
22:0	0	1.2	2.2	0.2
22:1	2.3	5.2	2.4	2.7 ^(20:3) 1.4
20:5	4.0	3.5	5.0	3.4
22:3	0	1.6	5.6	0.5
24:1	trace	2.7	2.0	
22:4	trace	2.1		0.6
22:5	0	0.9		3.0
22:6	16.7	14.6	19.9	11.9
others	trace	1.3		0.5
saturated	55.4	43.6	36.6	
monoene	21.8	31.2	26.4	
polyene	22.8	25.2	37.1	

* by J. Iyoda

** by T. Ueda

一般に魚類の飽和脂肪酸は 16:0 が主成分で不飽和脂肪酸ではモノエンが多く、高度不飽和脂肪酸のうちでは 20:5, 22:6 が主成分をなす場合が多いが、本実験に用いたカツオ節の場合にも例外ではなかった。カツオ油の脂肪酸⁷⁾と比較すると、ほぼ同様な組成を示しているが、16:0 と 18:0 がカツオ節において大きな比率を示している。その他カツオに比べて飽和脂肪酸の割合が多く、不飽和脂肪酸の割合が小さい。伊予田⁷⁾らは魚体の特定部位から得た脂肪酸組成は一尾の可食部全体を代表し得るが、季節による含油量の増減と不飽和脂肪酸の増減はほぼ一致する傾向があると報じており、魚体と節との脂肪酸組成の相違を節製造工程による影響のみとは速断し得ないことは述べるまでもない。単純脂質と複合脂質との関係では、主として 18:1, その他 20:3, 22:4 等が複合脂質に多く、主として炭素数 18 以下の飽和酸が単純脂質に幾分多い傾向が認められた。

要 約

- (1) カツオ節の脂質含有率は 28% であり、酸価, ケン化価, ヨウ素価は各各 63.7, 196.5 および 165.6 であった。カツオと比較するとヨウ素価は幾分減少し、酸価は著しく大きくなっていた。
- (2) 全脂質のうち、単純脂質が 63.5%, 複合脂質が 36.6% であった。複合脂質の大部分はリン脂質で糖脂質は微量であった。
- (3) 単純脂質の脂肪酸組成は 16:0 が 34.9% で主成分をなし、22:6 (16.7%), 18:1 (16.3%), 18:0 (12.5%) の順であった。飽和酸は 55.4%, 不飽和酸は 44.6% であった。
- (4) 複合脂質の脂肪酸組成は 16:0 が 24.3% で最も多く、18:1 (21.4%), 22:6 (14.6%), 18:0 (10.8%) の順であった。飽和酸と不飽和酸は各各 43.6% および 56.4% であった。
- (5) 18:1, 22:1 および 22:4 などの不飽和酸が単純脂質よりも複合脂質に多く、14:0 16:0, 18:0 などの飽和酸が単純脂質の方に多い傾向がみられた。
- (6) 両脂質とも、カツオ油と比較すると脂肪酸組成に顕著な差違はみられないが、16:0 と 18:0 量の比率が大きく、不飽和酸の比率が全般に小さいことが認められた。

文 献

- 1) J. Folch, M. Lees, and G. H. S. Stanley: *J. Biol. Chem.*, **226**, 497 (1957).
- 2) G. Rouser, G. Kritchevsky, A. Yamamoto, "Lipid Chromatographic Analysis", ed. by G. V. Marinetti, Marcel Dekker, New York, Vol. I, P. 99 (1967).
- 3) 楠筈隆弘・脇阪淑子: 鹿児島県立短大紀要, 自然科学篇 **27**, 35 (1976).

- 4) H. Adkins, H. R. Billica : *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 695 (1948).
- 5) D. Swern, G. N. Billen, T.W. Findley, and J.T. Scanlan : *J. Am. Chem. Soc.*, **67** 1786 (1945).
- 6) H.H. Hofstetter, N. Sen, and R. T. Holman : *J. Am. Oil Chem. Soc.* , **42** , 537 (1965).
- 7) 伊予田潤子・野口駿：家政学雑誌, **23**, 452 (1972).
- 8) 油脂化学便覧編集委員会：油脂化学便覧, 日本油化学協会編, P.5, 丸善, 東京 (1971).
- 9) 上田正：水産大学校研究業績 №512, 1 (1967).