パフンウニ卵巣脂質について

Lipids of the Sea Chestnut Roe

(昭和42年5月7日受理)

畠山 繁 金田 尚志
(Shigeru Hatakeyama) (Takashi Kaneda)

Roe of the sea chestnut is one of favorite relishes among Japanese. Excessive eating of the roe, however, is believed to often cause nasal hemorrhage in which lipids of the roe probably participates as a stimulant. To cast a scientific light on the common belief relevant to the physiological phenomenon, composition of the lipids from mature ovaries of a sea chestnut, *Helicidaris crassispina*, has been determined.

The whole lipids were extracted with chloroform/methanol solution. The lipids were fractionated by column chromatography with activated silicic acid and stepwise elution, with increasing concentration of ethyl ether in n-hexane. Phospholipid components were separated in the same way but by the use of methanol/chloroform solutions. The components were identified by thin layer chromatography and chemical tests.

The results indicated that the whole lipids contained in the ovaries represented, on the wet weight basis, 9.8 per cent of the sample. Of the whole lipids approximately 70 per cent was phospholipids which consisted of lecithin (51.6%), cephalin (16.6%), sphingomyelin (13.6%), phosphoinositide and lysolecithin (both 9.1%). Upon analyzing fatty acids of each fraction by gas-liquid chromatography, it was found that more than one half of mixed fatty acids comprised C_{20} and C_{22} acids. In particular, lecithin was characteristically rich in $C_{22}:1$ acid (47.4%).

ウニは古くから珍味食品として日本人の食卓をかざってきたが、ウニを多量に食べると鼻血が出るといわれ、これはウニの脂質によるなどとされている。そこで、パフンウニの卵巣脂質の性状について調べた。

ウニの脂質については、最近、露木、望月¹⁾らがムラサキウニについて報告しているが、脂肪酸組成についての詳しい報告はなされていない。また外山、高木²⁾らはパフンウニの脂質の脂肪酸組成について調べているが、筆者らの得た結果はまったく異なったものであった。

実験方法および結果

1. 試料

三陸産パフンウニ(*Helicidaris crassispina*)卵巣

2. 試料より総脂質の抽出

Olcott³⁾ らが Bligh⁴⁾ らの方法に準拠して行った方法によった。すなわち、一定量の試料にクロロホルム：メタノール(2:1)混液3倍量を加え、2分間ブレンダーにかけホモジナイズし、さらに1倍量のクロロホルムおよび水を加えて1分間ホモジナイズをくりかえす。ホモジナイズしたものをろ過し、組織の残渣を1倍量のクロロホルムで再び抽出ろ過す。(ホモジナイズの際酸化を妨ぐた

めにハイドロキノンの結晶を加えた。)ロ液のクロロホルム層を取り出し、クロロホルムを減圧下で除去し、総脂質を得た。得られた総脂質の重量を測定したところ試料(wet weight)に対する重量%は9.8%であった。

3. ケイ酸カラムクロマトによる脂質の分別

総脂質はケイ酸カラムクロマトグラフィーによる分画を行った。使用したケイ酸は Mallinckrodt No. 2847 でこれを塩酸処理し、メタノールで5回洗ってから110°Cで4時間活性化した。本ケイ酸8~10gを長さ35cm、直径1cmのカラムに詰め、メタノール、アセトン、エーテル、ヘキサンを順次50mlずつ流した後、ヘキサンに溶かした総脂質を加えた。(ケイ酸1gに対し、脂質は約10mgとなるようにした。) ついで表1に示す溶媒を流し、各脂質を溶出分別した。またリン脂質に対しても同様の処理をしたケイ酸を用いカラムクロマトグラフィーを行った。すなわち Olcott ら³⁾の方法にない、クロロホルム・メタノール混合溶媒中のメタノールの割合を3, 12, 18, 25, 33, 50, 85%と順に増してゆき、リン脂質を溶出分別した。その溶出曲線は図1のごとくでその重量%は表2に示すごとくであった。なお図1において、25%区分および33%区分をレンチンとしたのは、

表1 カラムクロマトによるウニ卵巣脂質の分別

溶 媒	容量 (ml)	脂 質 名	重量 %
ヘ キ サ ン	50	炭 化 水 素	2.1
ヘキサン中3%エーテル	100	コレステロールエステル	4.9
〃 15% 〃	150	トリグリセライド	13.0
〃 30% 〃	150	コレステロール	7.5
エ ー テ ル	100	モノグリセライド	3.9
メ タ ノ ー ル	100	リン 脂 質	68.6

図1 リン脂質溶出曲線

表2 各リン脂質の重量パーセント

リ ン 脂 質 名	重量%
セ ファ リ ン	16.6
ホ ス ホ イ ノ シ タ イ ド	9.1
レ シ チ ン	51.6
ス フィ ン ゴ ミ エ リ ン	13.6
リ ゴ レ シ チ ン	9.1

薄層クロマトグラフィー(後述)を行なった際その Rf 値がほぼ同じ値を示したため、これは恐らく脂肪酸の差によると思われるが詳細については不明でなお検討を要する。

4. 薄層クロマトグラフィーによる脂質の確認

ケイ酸カラムクロマトグラフィーにより分別した各脂質を確認するため薄層クロマトグラフィーを行なった。使用したケイ酸はワコウゲル B-5、プレートは 20×20cm のものである。

(1) 中性脂質およびステロール類

中性脂質、ステロール類に対しては展開溶媒として、石油エーテル・エーテル・酢酸 (90:10:1) 混液を用いた。発色剤は重クロム酸・硫酸混液を使用した。このときの Rf 値は表3に示す通りである。(展開温度10℃)。

(2) リン脂質

クロロホルム・メタノール・水 (80:25:3) の混合溶媒を用いて展開し、発色剤としては、ニンヒドリン試薬、ドラーゲンドルフ試薬を使用した。(展開温度 10℃) こ

表3 中性脂質およびステロール類の Rf 値

脂 質 名	Rf 値
コレステロールエステル区分	0.88
トリグリセライド区分	0.58
天ぷら油 (トリグリセライド対照品)	0.57
モノグリセライド区分	0.07
〃 対照標品	0.06
コレステロール区分	0.34
〃 対照標品	0.31

表4 各リン脂質の Rf 値

リン脂質名	Rf 値	発 色 剤
12 % 区 分	0.92 0.16	ニンヒドリン発色
セファリン標品	0.82 0.24	〃
18 % 区 分	0.18	〃
25 % 区 分	0.43	ドラーゲンドルフ発色
レシチン 標 品	0.45	〃
33 % 区 分	0.50	〃
50 % 区 分	0.64	〃
85 % 区 分	0.14	〃
リゾレシチン標品	0.12	〃

* リン脂質の各区分は図1に示したものの。

の際の Rf 値は表4に示すとおりである。

5. 脂肪酸組成の検討

脂肪酸はメチルエステルとしたものを、そのままあるいはパラジウム黒を用い接触還元後ガスクロマトグラフィーを行い、同定し、表5に示すとき結果を得た。この際に使用したカラムは Chrom. W に D.E.G.S. 5% を被覆した 1.5 m のカラムである。また SE-30 の 0.75 m のカラムも用い検討した。

考 察

以上の結果より考察するに、ウニ卵巣脂質中リン脂質は総脂質の約70%をしめ、さらにリン脂質を分別した結果、レシチンがリン脂質全体の約50%を占めていることを認めた。脂肪酸組成は一般動植物油にくらべ極めて特異的で C₂₀ 以上の脂肪酸が全体の50%以上を占め、このことについては従来まったく報告されておらず、外山ら²⁾ の報告でも触れていない。とくにリン脂質は C_{22:1} 酸が半分近くを占めていることは非常に興味深い。またいずれも C_{20:8} 酸をかなりふくんでいた。こうした事実にはウニが海藻を食べ、海藻脂質が卵巣へ移行したためではないかと思われる。

総 括

バフンウニ卵巣脂質をカラムクロマトグラフィーを用

栄養と食糧

表5 各脂質の脂肪酸組成

脂 肪 酸	総 脂 質	トリグリ セライド	モノグリ セライド	コレステロー ルエステル	レシチン	スフィンゴ ミエリン
C14:0	8.7%	9.9%	9.2%	7.4%	0.6%	1.5%
C14:1	0.9	2.3	1.4	0.9	0.1	tr.
C14:2	0.5	—	—	0.7	0.1	—
C16:0	9.3	9.6	9.1	17.8	4.0	14.4
C16:1	6.8	5.9	6.4	5.2	0.4	7.0
C16:2	0.3	—	—	—	0.4	—
C18:0	1.9	1.7	0.9	2.1	1.1	1.5
C18:1	8.2	5.5	6.1	8.5	2.6	16.3
C18:2	1.7	2.5	2.1	2.5	tr.	16.0
C18:3	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
C20:0	2.6	tr.	tr.	tr.	7.5	tr.
C20:1	17.8	11.1	10.8	18.9	7.5	4.2
C20:2	1.5	15.5	14.7	1.3	4.0	5.7
? 。	7.2	—	—	—	—	8.5
C20:3	1.3	—	—	1.8	tr.	tr.
C20:4	10.4	8.3	7.2	4.4	9.0	11.9
C20:6	13.0	13.7	14.8	5.9	15.3	12.7
C22:0	—	—	—	—	—	—
C22:1	7.8	10.6	14.0	21.9	47.4	tr.
C22:2	—	—	—	—	—	—
C22:4	tr.	—	—	—	—	—
C22:6	tr.	—	—	—	—	—
C22:7	tr.	—	—	—	—	—

いて分別しつぎの結果を得た。

(1) 総脂質は生鮮原料中 9.8% であった。脂質中リン脂質が約70%を占め、トリグリセライドは13%程度であった。リン脂質中50%程度はレシチンであり、セファリン、スフィンゴミエリンがこれに次いだ。

(2) バフンウニ卵巣脂質の脂肪酸は極めて特異的で、炭素数20以上の脂肪酸が50%以上を占め、とくにリン脂質には C_{22:1} 酸が50% ちかくふくまれていた。

文 献

- 1) 露木, 望月: 日本食品工誌, **13**, 14 (1966)
- 2) 外山, 高木: 日化誌, **74**, 842 (1953)
- 3) C. Yvonne Shuster, J. R. Froines, and H. S. Olcott: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 36 (1964)
- 4) Bligh, E. G., and W. J. Dyer: *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911 (1959)
- 5) 薄層クロマトグラフィー (南山堂) (1960)

(東北大学農学部食糧化学科)