コイ卵の脂質—II.

レシチンについて

五十嵐久尚・座間宏一・片田宗男

(1960年6月28日受理)

EGG LIPIDS OF A CARP, *CYPRINUS CARPIO*—II—
LECITHIN FROM CARP EGG*

Hisanao IGARASHI, Kôichi ZAMA and Muneo KATADA**

Lecithin was isolated from carp egg; yield 2.40%, P 3.90%, glycerol 11.41%, choline 14.82%, and iodine no. 117.2.

Composition of the component fatty acids of lecithin presented in Table 3 showed to be not so much different from those of salmon or hen eggs. It can therefore be supposed that the fatty acid composition of animal egg-lecithins is less affected by the body depot fats while those of fatty oils in eggs depend on their body fats.

前報¹⁾においてコイ卵の油脂の成分について報告したが、本報にてはレシチンについて得た結果をのべる。レシチンの構成脂肪酸の組成は油脂のそれとは異なり、C₂₂の高度不飽和脂肪酸の含量が高く、海産魚類の卵レシチンとあまり差のない性状を示した。

実験および結果

試料、脂質抽出操作は前報にのべたものと同様である。沃素価は WIJS 法、N はマイクロケルダール法、P は FISKE・SUBBAROW²⁾、グリセリンは BLIX³⁾、コリンは GLICK⁴⁾の方法によりそれぞれ測定した。

(1) レシチンの分離

コイ卵 1560g をアセトンで抽出、残渣を熱エタノールで抽出した。抽出物をそれぞれアセトンで分別し、アセトン可溶性脂質(油脂) 32.1g およびアセトン不溶性脂質 64.5g を得た。アセトン不溶性脂質を 10 倍量の 95% エタノールに溶解、少量の不溶物を除き、上澄液に塩化カドミウムのエタノール飽和溶液をもちや沈澱が生じなくなるまで加えて氷室に 1 夜放置した。次いで沈澱を吸引し別し、乾燥して磷脂質の塩化カドミウム複塩 71g を得た。この複塩を 1ℓ のクロロホルムに溶解、等容の 30% エタノールと振盪して塩化カドミウムをエタノール層に移す操作をくりかえして完全に塩化カドミウムを除いた。クロロホルム溶液からは溶媒を溜去して遊離磷脂質 50g を得、これを 95% エタノールに溶解して 3% 溶液とした。この溶液を 3 等分し、そのおのおのをアルミナカラム (3×40 cm, メルク製アルミナを 400°C に 2 時間加熱した) を通過せしめたのち少量のエタノールで溶出、流下液を合一してエタノールを溜去、減圧で乾燥して精製レシチンを得た。収量 37.5g (生鮮物より 2.40%)。

(分析結果) P 3.90%, N 1.87%, コリン 14.82%, グリセリン 11.41%, 沃素価 117.2, N/P 1.06, コリン/P 0.97, グリセリン/P 0.98。

* 水産動物磷脂質に関する研究—XXII. (Studies on the Phosphatide of Aquatic Animals—XXII.)

** 北海道大学水産学部水産化学教室 (Fac. Fish., Hokkaido Univ., Hakodate).

(2) レシチンの構成脂肪酸

レシチン 32.5g を 2N 水酸化カリウム・エタノール溶液と 1 時間還流して加水分解し、脂肪酸 19.6g を得た。これは中和価 201.3, 沃素価 172.9 を示した。次いで脂肪酸をメチルエステル (鹼化価 190.5, 沃素価 162.8) とし、その 18.2g を精密に分溜して Table 1 の結果を得た。これらの各溜分エステルを 20 倍量のアセトンに溶解, 10 倍量の過マンガン酸カリウムを加え 2~4 時間還流して不飽和エステルを酸化した。アセトンを溜去したのち水を加えて亜硫酸ガスでマンガン化合物を還元し, エーテルで飽和エステルを抽出した。エーテル溶液は水洗後炭酸ナトリウム溶液で洗い, 水洗, 乾燥後エーテルを溜去して飽和酸メチルエステルを得た。飽和酸メチルエステルの収量, 鹼化当量およびこれらより算出した不飽和酸エステルの諸数値を Table 2 に示す。次に Table 1 および 2 から計算して得られた コイ卵レシチンの脂肪酸の組成を Table 3 に示す。

Table 1. Fractional distillation of the mixed methyl esters of lecithin from carp egg.

Fraction	B. p., °C/2 mmHg	Yield		Sapon. no.	Sapon. equiv.	Iodine no.
		g	%			
1	140~150	2.3	12.6	211.7	265.1	45.7
2	150~155	2.3	12.6	201.0	279.1	49.1
3	155~159	2.3	12.6	196.6	285.4	64.5
4	159~164	2.1	11.6	191.3	293.3	90.5
5	164~170	1.2	6.6	186.7	300.4	129.6
6	170~180	1.9	10.4	185.3	302.9	195.3
7	180~190	1.9	10.4	180.3	311.3	271.7
8	190~200	1.7	9.4	170.9	328.4	329.2
9	200~210	0.8	4.4	170.7	328.8	336.5
10	Residue	1.7	9.4	168.9	332.3	332.9

Table 2. Saturated and unsaturated esters of the fatty acid of lecithin from carp egg.

Fraction	Saturated ester			Unsaturated ester				
	Yield, %	Sapon. equiv.	C no. of acid	Yield, %	Sapon. equiv.	Iodine no.	C no. of acid	Unsaturation, - H
1	59.7	260.5	15.3	40.3	271.8	113.4	16.3	2.4
2	52.2	271.7	16.1	47.8	287.2	102.8	17.4	2.3
3	45.5	278.6	16.6	54.5	291.2	118.4	17.7	2.7
4	41.5	286.6	17.2	58.5	298.0	154.7	18.2	3.6
5	19.6	293.1	17.6	80.4	302.2	161.2	18.5	3.8
6	15.4	294.6	17.7	84.6	303.2	230.8	18.7	5.5
7	9.4	303.1	18.3	90.6	312.1	299.9	19.5	7.4
8	6.3	320.3	19.6	93.7	330.0	351.3	20.9	9.1
9	3.1	322.3	19.7	96.9	329.0	347.2	20.8	9.0
10	0	—	—	—	332.3	332.9	21.0	8.7

Table 3. Fatty acid of lecithin from carp egg.

Saturated, %					Unsaturated, %*				
C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	Total	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	Total
2.6	17.7	8.1	0.8	29.2	7.1 (2.2)	29.1 (3.2)	24.2 (8.0)	10.4 (9.8)	70.8

* The numbers in parentheses are a measure of the unsaturation and indicate the number of atoms of hydrogen required to saturate the fatty acid.

考 察

考察を加えるにあたり、比較のために前報¹⁾のコイ卵の油脂の脂肪酸組成およびさきに著者らにより報告されたサケ卵⁵⁾、RIEMENSCHNEIDERらの行なつたニワトリ卵⁶⁾の結果をとりまとめて Table 4 に示した。これにより明らかなように油脂(グリセリド部)の脂肪酸組成はコイでは LOVERN⁷⁾のいわゆる淡水魚体脂肪の型をあらわし、C₂₂の高度不飽和酸をほとんど含まない。サケ卵油脂は LOVERN⁷⁾による海水産魚類体脂肪の分布を示して約 10% の C₂₂ 高度不飽和酸(平均不飽和度はペンタエン酸)を含み、ニワトリ卵ではいわゆる陸上動物脂の組成を示しており、トリエン以上の不飽和酸をほとんど含まない。このように卵のグリセリド部の脂肪酸の組成の型は動物の種によりはなはだしく異り、その傾向は親である動物間の相違に平行している。すなわち卵のグリセリド部の脂肪酸組成は母体の蓄積脂肪の脂肪酸組成との間にははなはだしいへだたりがみとめられない。このことから蓄積脂肪が分解→再合成の段階を経ずに卵に移行することが推測される。しかしながらレシチンの構成脂肪酸の組成をみるとこの3種の卵レシチンの間の差は母体の蓄積脂肪および卵油脂においてみとめられた相違に比較すればきわめて微々たるものであつて、特に卵レシチンがいづれも C₂₂の高度不飽和酸をかならず 10% 以上含んでいることおよび約 30% 以上の飽和酸を含むことなどの共通点が見出される。この意義についてはここで明らかにすることはいまだ不可能であるが、著者ら⁸⁾がさきにカニ卵の発生過程において卵脂質中の高度不飽和酸が選択的に消費されることをみとめたことなどからして、発生中の脂質代謝ないしエネルギー代謝においてこのような分布形態をとっている脂肪酸混合物を必要とする段階があるものと考えられる。

Table 4. Fatty acid composition of egg lipids.

Animal	Fraction	Saturated, %					Unsaturated, %†					
		C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	Total	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	Total
Carp, <i>Cyprinus carpio</i> *	Fatty oil	2.2	17.8	8.1	0.2	28.3	—	5.2 (2.7)	40.0 (3.7)	25.0 (7.0)	1.5 (8.0)	71.7
	Lecithin	2.6	17.7	8.1	0.8	29.2	—	7.1 (2.2)	29.1 (3.2)	24.2 (8.0)	10.4 (9.8)	70.8
Salmon, <i>Oncorhynchus keta</i> **	Fatty oil	4.8	11.1	3.5	0.5	19.9	0.2 (2.0)	13.2 (2.5)	36.2 (3.0)	20.1 (8.5)	10.4 (10.0)	80.1
	Lecithin	3.5	21.6	8.7	—	33.8	—	5.9 (2.3)	35.6 (3.2)	12.2 (8.6)	12.5 (10.1)	66.2
Hen***	Fatty oil	0.7	25.2	7.5	—	33.4	—	3.3 (2.0)	61.0 (2.3)	—	2.3 (10.0)	66.6
	Lecithin	—	31.8	4.1	—	35.9	—	—	50.8 (2.3)	—	13.3 (10.0)	64.1

* Present Study. ** ZAMA, KATADA and IGARASHI⁵⁾. *** RIEMENSCHNEIDER, ELLIS and TITUS⁶⁾.

† The numbers in parentheses are a measure of the unsaturation and indicate the number of atoms of hydrogen required to saturate the fatty acid.

総 括

コイ卵のレシチンの性状，特に構成脂肪酸の組成について検討し，この結果をサケ卵およびニワトリ卵の脂質の脂肪酸組成と比較した。油脂（グリセリド部）の脂肪酸の構成は淡水魚，海水魚，トリの体脂肪についての一般的な数値をそれぞれ示した¹⁾のに反し，レシチンの脂肪酸組成は動物の種類によつてもはなはだしい差異を示さないことが知られた。

本研究は文部省科学研究総合研究費により行なつた。

文 献

- 1) 五十嵐久尙・座間宏一・片田宗男：本誌，**26**，326 (1960).
- 2) FISKE, C. H., SUBBAROW, Y. C.: *J. Biol. Chem.*, **81**, 629 (1929).
- 3) BLIX, G.: *Mikrochim. Acta*, **1**, 75 (1937).
- 4) GLICK, D.: *J. Biol. Chem.*, **156**, 643 (1944).
- 5) 座間宏一・片田宗男・五十嵐久尙：本誌，**24**，569, 739 (1958~9).
- 6) RIEMENSCHNEIDER, R. W., ELLIS, N. R., TITUS, H. W.: *J. Biol. Chem.*, **126**, 255 (1938).
- 7) LOVERN, J. A.: *Biochem. J.*, **26**, 1978 (1932); **28**, 1961 (1934); **29**, 847 (1935); **30**, 387 (1936); **31**, 755 (1937); **32**, 1214 (1938).
- 8) 五十嵐久尙・座間宏一・片田宗男：本誌，**22**，358, 363 (1956); 農化，**31**，4, 8 (1957).