コイ卵の脂質—I. 油脂の成分について

五十嵐久尚・座間宏一・片田宗男

(1959年12月15日受理)

EGG LIPIDS OF A CARP, *CYPRINUS CARPIO*—I. FATTY OIL FROM CARP EGG

Hisanao IGARASHI, Kōichi ZAMA and Muneo KATADA*

The fatty oil was obtained as an acetone-soluble fraction from the lipids of carp egg. Composition of acids of the fatty oil presented in Table 4 was observed to have peculiarities to the depot fat of fresh-water fishes, while that of salmon egg had shown the marine-fish form. It is hence presumed that fatty acid constitution of the fatty oil in fish eggs are considerably affected by body depot fats.

The presence of n -C₁₈ alcohols and C₂₁ glyceryl ethers were found besides cholesterol in the unsaponifiable matter.

著者らは水産動物卵の脂質成分の研究として、アブラツノザメ卵¹⁾、スケトウダラ卵²⁾、タラバガニ卵³⁾、サケ卵⁴⁾のごとき海産のものについて得た結果を報告してきたが、これらと比較する意図で淡水魚であるコイ *Cyprinus carpio* の卵脂質成分の検索を行い、二、三の知見を得た。本報では卵の油脂(アセトン可溶性脂質)の成分についてのべ、レシチンについては次報にゆずる。

コイ卵油脂の脂肪酸組成は前記の海産動物卵の油脂のそれらと異り、C₂₂の高度不飽和酸含量がきわめて低く、C₁₈およびC₂₀の不飽和酸に富み、LOVERN⁵⁾のいわゆる淡水産魚類の体脂肪の型を示すことを知った。

実験および結果

脂質抽出液などの溶剤溜去、濃縮のごとき操作はすべて減圧下炭酸ガス気流中で行った。沃素価は Wijs 法、ステリンはジギトニン沈澱法、プロビタミンDは外山らの方法⁶⁾によった。試料は北海道大学水産学部七飯養魚場にて得たものを用いたが、これは特に投餌せず、飼育条件は天然コイと大差ないと考えられた。

(1) 油脂(アセトン可溶性脂質)の分離

試料の処理法は概略 Fig. 1のごとくである。コイ *Cyprinus carpio* の卵 1560 g を 5 倍量のアセトンで 4 回室温で抽出、抽出液よりアセトンを溜去、エーテルで抽出してエーテル可溶性脂質 69 g を得た。アセトン抽出した卵の残渣に 4 倍量のエタノールを加え、30 分間還流冷却器を附して加熱沸騰させ、熱時通過する操作をくりかえして合計 10 回抽出を行った。エタノール抽出液を合一しエタノールを溜去、残渣をクロロホルム/メタノール (2:1) で抽出し、FOLCH⁷⁾ の washing を 2 回行つたのち溶媒を溜去して脂肪状物質 28 g を得た。このようにして得た 2 種の脂質成分をそれぞれ少量のエーテルまたはクロロホルム/メタノール (2:1) に溶解し、約 6 倍量のアセトンで分別沈澱をくりかえして最後にアセトン可溶性脂質(油脂) 32.1 g およびアセトン不溶性脂質(磷脂質) 64.5 g を得た。この油脂の性状を Table 1 に示す。

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

Fig. 1. Extraction and fractionation of lipids from carp egg.

Table 1. Properties of fatty oil from carp egg.

Yield, % from fresh matter	2.06
Appearance, at room temperature,	dark red, liquid
Specific gravity, d_4^{20}	0.9683
Refractive index, n_D^{20}	1.4885
Acid number	12.9
Saponification number	167.6
Iodine number	123.6
Unsaponifiable matter, %	22.01
Total sterols, % in unsaponifiable matter	77.71
Provitamin D, % in total sterols	0.77

(2) 脂 肪 酸

油脂 30 g を常法により鹼化，エーテルで不鹼化物を抽出後，混合脂肪酸 19.4 g (中和価 202.3, 沃素価 150.7) を得た。これを常法によりメチルエステル (鹼化価 191.5, 沃素価 136.7) とし，この 17.4 g を精密に分溜して Table 2 の結果を得た。つぎに各溜分エステルを 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

を完全に酸化分解して酸性物質に変化せしめ，アセトンを溜去し，水を加えて亜硫酸ガスで過剰の酸化剤を還元しエーテルで抽出した。エーテル溶液は水洗後炭酸ナトリウム溶液で洗って酸性物質を除き，水洗，乾燥後エーテルを溜去して定量的に飽和酸メチルを得た。飽和酸メチルの収量と鹼化当量を測定，これらと

Table 2. Fractional distillation of the mixed methyl esters of fatty oil from carp egg.

Fraction	B.p. °C/2 mmHg	Yield		Sapon. no.	Sapon. equiv.	Indine no.
		g	%			
1	160~165	2.3	13.2	211.3	265.5	58.1
2	165~168	3.4	19.5	196.7	285.2	82.8
3	168~173	3.4	19.5	190.2	295.0	105.7
4	173~180	2.0	11.5	189.0	296.9	115.3
5	180~190	2.4	13.8	186.7	300.6	145.4
6	190~200	1.1	6.3	180.5	310.9	164.8
7	200~210	1.6	9.2	175.9	319.0	265.1
8	Residue	1.2	6.9	172.9	324.6	293.3

その原溜分の鹼化当量、沃素価から不飽和酸メチルの諸数値を算出した。この結果を Table 3 に示す。

Table 3. Saturated and unsaturated esters of the fatty oil 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	55.8	261.4	15.4	44.2	270.6	131.3	16.2	2.8
2	47.3	274.1	16.3	52.7	295.2	157.1	18.0	3.7
3	34.7	285.3	17.1	65.3	300.1	161.9	18.4	3.8
4	28.1	287.2	17.2	71.9	300.7	160.4	18.4	3.8
5	9.1	290.2	17.4	90.9	301.6	159.9	18.5	3.8
6	3.8	303.0	18.3	96.2	311.2	171.3	19.2	4.2
7	2.0	319.0	19.5	98.0	319.0	270.5	19.9	6.8
8	0.0	—	—	100.0	324.6	293.3	20.4	7.5

(3) 不 飽 化 物

油脂を鹼化した際に得た粗不飽化物を再鹼化、エーテル抽出して不飽化物 6.8g を得た。これを熱メタノール 250cc に溶解後冷却し、白色の結晶性析出物 4.6g を得た。これをアセトンから再結晶して m. p. 146~7°, LIEBERMANN-BURCHARD 反応でコレステリンの反応を呈する結晶を得た。メタノール上澄液およびアセトン結晶母液に含まれる部分を回収し、その 3.2g をアルミナカラム (2×40 cm, メルク製アルミナを 400°C に 2 時間加熱した) を用いクロマトグラフを行つた。溶媒は石油エーテル、石油エーテル/アセトン (5: 1), メタノール各 100cc を用い、6 画分を得た。主な画分は第 2 区分 (石油エーテル, 収量 2.1 g, アセチル価 168.2, 沃素価 128.4) と第 6 区分 (メタノール, 収量 0.8g, アセチル価 260.9, 沃素価 43.5) であつた。第 2 区分は LIEBERMANN-BURCHARD 反応陽性で、コレステリンを含むもののようであり、減圧蒸溜を行い b.p. 170~80° (5 mmHg) の油状物質 0.8g を得た。これを水素添加してエタノールから再結晶し、m.p. 55~6° オクタデカノールに該当する結晶を得た。原アルコールは *n*-C₁₈ アルコールが主成分と考えられる。第 6 区分を水素添加してエタノールから再結晶して m.p. 61~2°, アセチル価 258.5 のパチルアルコールに該当する結晶を得た。原区分はパチルアルコールにセラキルアルコールのごとき不飽和成分をまじえたものと考えられる。

考 察

Table 2, 3 の結果から算出した脂肪酸の組成を Table 4 に示す。なお比較のためにサケ卵油脂⁴⁾, コイ筋肉油脂⁵⁾ のそれらをも併記した。LOVERN⁵⁾ は海水産魚類の体脂肪が甲殻類プランクトンの油脂と同様の

Table 4. Fatty acid composition.

Fish	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>	Egg,* 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
Salmon, <i>Oncorhynchus keta</i>	Egg,** 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
Carp, <i>Cyprinus carpio</i>	Muscle,*** fatty oil	3.7	14.6	1.9	—	20.2	1.0	17.8	45.8 (3.2)	15.2 (6.9)	—	79.8

* Present study. ** Zama et al⁴⁾. *** Lovern.

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

傾向の組成を有し、ともに C_{22} 高度不飽和酸を 10% 以上含み、これに対して淡水産魚類の体脂肪は C_{22} 高度不飽和酸をほとんど含まず、緑藻類の油脂の組成に似ていることを報告してをり、Table 4 にあげたコイ筋肉油脂もその代表例の 1 つである。コイ卵油脂の脂肪酸組成をみると、 C_{23} 不飽和酸が僅かに 1.5% であり、著者らがさきに報告したサケ卵油脂⁴⁾ がいわゆる海水魚型の傾向を有するのに反してかなり顕著に淡水魚型の傾向を表わし、コイ筋肉油の方に近接していることが知られる。このことから魚体の蓄積脂肪は卵の形成に際して、あまり再合成の過程を経ることなく卵のグリセリドとして移行することが推測される。また不飽和成分は海産魚の卵と比較して特に異質なものととはみとめられない。

総 括

コイ卵油脂の脂肪酸と不飽和成分の組成を検索した。脂肪酸組成はいわゆる淡水魚の体脂肪型の傾向を有し卵油脂の脂肪酸組成は体脂肪からはばそのまま移行することが推論された。不飽和成分の大部分はコレステリンで、ほかに C_{18} アルコールと C_{21} グリセリンエステルが存在した。

本研究は文部省科学研究総合研究費により行つた。

文 献

- 1) 五十嵐久尙・座間宏一・片田宗男: 農化, **29**, 454 (1955); 本誌, **21**, 244 (1955).
- 2) 五十嵐久尙・座間宏一・片田宗男: 農化, **30**, 566, 568 (1956).
- 3) 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).
- 4) 座間宏一・片田宗男・五十嵐久尙: 本誌, **24**, 569, 739 (1958~9).
- 5) J. A. LOVERN: *Biochem. J.*, **26**, 1978 (1932); **28**, 1961 (1934); **29**, 847 (1935); **30**, 387 (1936); **31**, 755 (1937); **32**, 1214 (1938).
- 6) 外山修之・高木 徹: 日化, **75**, 1241 (1954).
- 7) J. FOLCH, I. ASCOLI, A. LEES, J. A. MEATH, F. N. LE BARON: *J. Biol. Chem.*, **191**, 833 (1951).