ナガズカ卵の脂質—I.

アセトン可溶性脂質

羽田野六男・座間 宏一・五十嵐久尚

(1964 年 2 月 26 日受理)

EGG LIPIDS OF NORTHERN BLENNY—I*
ACETONE-SOLUBLE LIPID

Mutsuo HATANO, Kōichi ZAMA and Hisanao IGARASHI**

The acetone-soluble lipid was obtained from the egg of northern blenny, *Stichaeus gri. gorjewi* HERZENSTEIN.

The constituent of fatty acids and alcohols from the separated acetone-soluble lipid was estimated by gas chromatography.

The results obtained showed high contents of palmitic, palmitoleic, oleic, docosenoic and docosapentaenoic acid (15.9, 13.6, 19.9, 10.9 and 14.4%, respectively), and about 73% of the total fatty acid were unsaturated.

Also the presence of small amounts of octadecanol, octadecenol and eicosenol were found in addition to 74.4% of cholesterol in the unsaponifiable matter.

ナガズカはタウエガジ科に属しわが国北方海域に広く分布する食用魚であるが、その卵巣によつて最近しばしば食中毒を起こし食品衛生上注目されている。

この食中毒原因物質について坂井ら¹⁾は磷脂質に深い関係を有するものであらうと推定し、一方浅野ら²⁾は Dinogunellin と命名されるリポ蛋白質であると報じているが、いずれも脂質と極めて密接な関係のあるものと考えられている。

著者らはこの原因物質と脂質との関連性をみるためにナガズカ卵の脂質成分について検索を行なつたが、本報ではアセトン可溶性脂質の脂肪酸とアルコールの組成について報告する。なお該画分の動物試験結果については別報にて報告する。

実験および結果

実験方法： 抽出液の溶剤溜去、濃縮などの操作はすべて減圧下 N_2 ガス気流中で行ない、沃素価は WIJS 法、ステロールはジギトニン法によつて測定した。脂肪酸およびアルコールの検索はガスクロマトグラフィー³⁾によつて行なつた。

試料： 1962 年 4 月 23 日と 5 月 11 日に北海道森町沿岸にて漁獲されたナガズカの卵巣の成熟したものの 614 葉、45.67 kg を用いた。

アセトン可溶性脂質の分離： ナガズカ卵巣から卵巣壁を除去した卵を磨碎し、その 42.0 kg を 3 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、エーテル抽出物をさらに 10 倍量のアセトンで処理し黄色粘稠性液体のアセトン可溶性脂質 1160 g (生鮮試料 1 kg より 25.3 g) を得た。

脂肪酸： アセトン可溶性脂質 100 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 70.5 g

* 昭和 37 年 11 月 日本水産学会秋季大会 (長崎) にて講演。

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

Table 1. Properties of acetone-soluble lipid, mixed fatty acids and mixed methyl esters.

	Acetone-soluble lipid	Mixed fatty acids	Mixed methyl esters
n_D^{20}	1.4896	1.4802	1.4706
Acid no.	5.2	—	1.4
Sapon. no.	170.1	—	187.1
Neutr. no.	—	196.3	—
Iodine no.	218.8	256.7	235.0
Unsaponifiable matter, %	11.25	—	—
Total sterols in unsaponifiable matter, %	74.38	—	—

Table 2. Fatty acid composition of acetone-soluble lipid (%).

C _n :m*	
C _{12:0}	0.2
C _{14:0}	3.0
C _{15:0}	0.7
C _{16:0}	15.9
C _{17:0}	2.2
C _{18:0}	3.8
C _{20:0}	1.1
Total saturated acid	26.9
C _{14:1}	1.0
C _{16:1}	13.6
C _{16:2}	3.3
C _{18:1}	19.9
C _{18:2}	1.7
C _{18:3}	0.3
C _{20:1}	4.6
C _{20:2}	0.2
C _{20:3}	1.2
C _{20:4}	0.5
C _{22:1}	10.9
C _{22:2}	tr
C _{22:3}	tr
C _{22:4}	0.7
C _{22:5}	14.4
C _{22:6}	0.7
Total unsaturated acid	73.0

* Chain length and double bond are indicated and identified on the basis of the relative retention times.

The condition of gas-liquid chromatography was as follows: column length 3 m (4 mm i.d.); temp. 209°C; stationary phase 25 % diethylene glycol adipate polyester; He flow rate 20 ml/min.

Table 3. Alcohol composition of unsaponifiable matter (%).

C _n :m*	Total alcohol fraction	Unsaponifiable matter
C _{14:0}	1.0	0.3
C _{15:0}	tr	tr
C _{16:0}	5.3	1.4
C _{17:0}	0.5	0.1
C _{18:0}	35.9	9.2
C _{20:0}	1.4	0.4
C _{24:0}	3.3	0.8
Total saturated alcohol	47.4	12.2
C _{14:1}	1.3	0.3
C _{16:1}	3.5	0.9
C _{16:2}	2.1	0.5
C _{18:1}	14.1	3.6
C _{18:2}	1.7	0.4
C _{20:1}	14.4	3.7
C _{20:2}	4.1	1.1
C _{22:1}	7.8	2.0
C _{24:1}	3.5	0.9
Total unsaturated alcohol	52.5	13.4
Cholesterol	—	74.4

* Chain length and double bond are indicated and identified on the basis of the relative retention times.

The condition of gas-liquid chromatography was as follows: column length 3 m (4 mm i.d.); temp. 212°C; stationary phase 25 % diethylene glycol adipate polyester; He flow rate 15 ml/min.

を得、この脂肪酸の 10 g を塩酸メタノールでエステル化し 9.6 g のメチルエステルを得た。これらの性状は Table 1 に示す。次にこのメチルエステルをガスクロマトグラフィーにより検索を行ない Table 2 に示す結果

を得た。

不鹼化物： 混合脂肪酸調製の際に得られた粗不鹼化物を再鹼化し黄色軟質固体の不鹼化物 11.0 g を得た。これをそのまま 10 倍量の熱メタノールで処理しさらに同様な操作を 2 回繰り返えし、白色固体部 9.0 g と黄色液体の汙液部 2.0 g とに分別した。

固体部をメタノール、アセトンから再結晶を行ない **LIEBERMANN-BURCHARD** 反応陽性, m. p. 146.0~147.0°C の白色針状結晶を得た。この結晶の無水エタノール溶液の紫外部における吸収を測定したが極大吸収を示さなかつたので、この不鹼化物に含まれるステロールのほとんどがコレステロールで共役ステロールは存在しないものと考えられる。

汙液部の濃縮物はアセチル価 185.5, 沃素価 99.7 で **LIEBERMANN-BURCHARD** 反応陽性を示し、このアセチル化物は n_D^{20} 1.4644, 沃素価 74.0 であり、このものをガスクロマトグラフィーによつて検索し Table 3 に示す結果を得た。

考 察

ナガズカ卵のアセトン可溶性脂質を分離しその脂肪酸組成をガスクロマトグラフィーにより検索した結果、その組成は飽和酸 26.9 %, 不飽和酸 73.1 % で不飽和酸含量が著るしく高い。飽和酸としてはパルミチン酸 15.9 %, 不飽和酸としてパルミトオレイン酸 13.6 %, オレイン酸 19.9 %, ドコセン酸 10.9 %, ドコサペンタエン酸 14.4 % が主な構成脂肪酸となつている。その他わずかながら奇数酸の存在も認められた。この傾向は先に著者らが行なつたスケトウダラ卵⁴⁾のそれと類似するが個々の脂肪酸含量の相違は種族の相違によるものと考えられる。

不鹼化物はコレステロール含量 (74.4 %) が非常に高く共役ステロールは存在しない。その他アルコールとしてはオクタデカノール 9.2 %, オクタデセノール 3.6 %, エイコセノール 3.7 % などであり, C_{24} アルコール, 奇数炭素アルコールも若干存在するがこれらのことは卵脂質の構成分として非常に興味深い。

要 約

ナガズカ卵アセトン可溶性脂質を分離しその脂肪酸および不鹼化物について検討した。

脂肪酸組成は飽和酸 26.9 %, 不飽和酸 73.1 % でパルミチン酸, パルミトオレイン酸, オレイン酸, ドコセン酸, ドコサペンタエン酸が主な構成脂肪酸となつている。

不鹼化物成分は主としてコレステロール (74.4 %) よりなり, その他オクタデカノール, オクタデセノール, エイコセノールが主な構成アルコールである。

本実験遂行にあたり試料の採取に御援助下さつた北海道立森保健所所長坂正紀氏と林功氏に厚く謝意を表す。

文 献

- 1) 坂井 稔・木村喬久・信濃晴雄・絵面良男・坂 正紀・林 功: 食品衛生研究, **12**, 53 (1962).
- 2) ASANO, M., and ITOH, M.: *Tohoku J. Agr. Res.* **13**, 151 (1962).
- 3) 高間浩蔵・羽田野六男・座間宏一・五十嵐久尚: 北大水産彙報, **14**, 31 (1963).
- 4) 五十嵐久尚・座間宏一・片田宗男: 農化, **30**, 568 (1956).