東京湾産シャコの脂質組成について

菊地 嶺*・原口明郎**・前沢伸和***

(1966 年 3 月 4 日受理)

LIPID COMPONENTS OF SQUILLA IN TOKYO BAY

Ryo KIKUCHI*, Akio HARAGUCHI**
and Nobukazu MAEZAWA***

Recently, abnormally colored squillae, *Squilla oratoria*, the body color of which are yellowish gray instead of purplish brown, are found frequently among the catches in Tokyo Bay. The cause of discoloration seems to be ascribed to the environmental sea water which has been polluted strongly by coastal industries.

Some chemical natures and composition of lipid of the discolored squillae were compared with those of normal squillae, and the following results were obtained:

1. Any difference in the lipid content, refractive index of the lipid, and neutralization value of fatty acids could not be observed between the two samples. The lipid of the discolored sample, however, showed higher saponification and iodine values and lower content of unsaponifiable matters as compared to those of normal one.

2. Fatty acids in discolored sample contained less amount of $C_{12:0}$, $C_{14:1}$, $C_{22:5}$ and more $C_{18:4}(?)$, $C_{20:2}(?)$, $C_{24:1}$ fatty acid than the normal, although a further confirmation seems to be necessary.

3. No significant difference in carotenoid content was observed between the two samples.

4. Lipid in discolored sample contained far less cholesterol than the normal. As regards the content of 7-dehydrocholesterol, however, no significant difference was found between the two samples.

近年東京湾において漁獲されるシャコのうち、シャコ固有の紫褐色の色調が退色し黄灰色のものが多く出現するようになった。この黄灰色のシャコは白シャコとよばれ市場において歓迎されないため、漁業者は経済的に打撃をうけているが、いまだに対策は講じられていない。

元来、シャコは汚染海水に強く、東京湾の内奥部のごとき汚染のはなはだしい水域にも相当に棲息しているため、かかる水域における漁獲物としては、次第に重要度が高まっている。

漁業者の談を総合すると、退色のいちじるしいシャコは概して人口密集地帯に近く、汚染度の高い水域に出現しているようであり、シャコの退色個体は正常個体に比し一般に小型のものが多く、また退色個体出現の頻度は産卵期である6月より以前に多いともいわれている。ただし、これらはいずれも実際の調査にもとづくものではなく、今のところ確実な情報ではない。しかし、これらの点から考えてみても、条件の悪い底

* 東海区水産研究所 (Tokai Reg. Fish. Res. Lab., Kachidoki, Chuo-ku, Tokyo, Japan) 東海区水産研究所業績B第449号

** 神奈川県水産試験場 金沢分場 (Kanazawa Branch, Kanagawa Pref. Fish. Sta., Kanazawa-ku, Yokohama)

*** 日本大学農獣医学部 (The College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Tokyo)

Table 1. Samples of squillae, caught in May, 1964 at Koyasuhama, Kanagawa Pref.

Body color of the sample	Number of squillae	Total weight g	Average body weight g
Normal (Purplish brown)	21	968.0	46.1
Abnormal (Yellowish gray)	21	973.2	46.3

Table 2. Oil content and properties of the lipids from squillae.

Sample	Oil content %	Refractive index	Saponification value	Iodine value	Neutralization value	Unsaponifiables %
Normal	1.52	1.4769	156.2	140.5	170.8	9.37
Abnormal	1.53	1.4769	159.8	146.8	169.5	9.04

質、濁度の高い海水などのため、生活機能に何らかの異常をきたすことが退色の原因ではないかと想像されるが、従来シャコの脂質組成についての報告が、あまりみられないので、正常個体と退色個体の脂質組成を比較してみた。その結果を報告する。

また、生体中の脂質成分は、その生物の生活機能の正常、異常を反映することは、福田ら¹⁾のスッポン体油、東ら²⁾のニジマス体油における報告からもすでに明らかであり、その他ニジマス、ウナギなどの養殖関係の報告、談話などの類にも数多くみられる。

実験結果および考察

試料 昭和 39 年 5 月、神奈川県小安浜で水揚げされたものの中から、正常個体、退色個体それぞれ 21 尾を選び実験に供した。Table 1 に重量、平均体重を示した。

試料をそれぞれ水洗した後、チョッパーにかけて細切し、アセトンで脱水後、エーテル抽出をおこない、アセトン抽出物とエーテル抽出物とをあわせて溶剤を留去し、得た脂質について、以下の実験をおこなった。

脂質の特徴 得られた脂質について屈折率、ヨウ素価、ケン化価、不ケン化物含量および脂肪酸の中和価を常法により測定した。Table 2 にみられるように、含油率、油の屈折率、混合脂肪酸の中和価においては両試料間に差はないが、ケン化価、ヨウ素価は退色個体が高く、不ケン化物含量は退色個体が高いことが目立っている。漁業者の談によると、退色個体は正常個体に比し、一般に油っこい食味をもつといわれるが、本試料に関する限りでは、含油率には差がみられなかった。

脂肪酸組成 脂肪酸組成をガスクロマトグラフィーによって検した結果を Table 3 に示す。退色個体は正常個体よりも C_{12:0}、C_{14:1}、C_{22:5} が少なく、C_{18:4}(?)、C_{20:2}(?)、C_{24:1} が多い点が目立っているが、これらの点は今後さらに検討を要すると考えられる。

カロチノイド組成 両試料の可視部吸光曲線は Fig. 1 に示すごとく、アスタキサンチンに相当する 465 ~ 470 mμ

Table 3. Fatty acid composition of the lipids from squillae.

Fatty acid	Normal %	Abnormal %
C _{12:0}	0.7	0.5
C _{14:0}	6.3	5.8
C _{14:1}	2.0	1.4
C _{15:0}	1.4	1.4
C _{15:1}	0.7	0.6
C _{16:0}	15.1	14.3
C _{16:1}	11.5	10.2
C _{17:0}	2.7	2.6
C _{17:1}	2.0	2.0
C _{18:0}	4.6	5.1
C _{18:1}	17.1	16.8
C _{18:2}	1.9	2.1
C _{18:3}	1.0	1.1
C _{18:4} (?)	0.6	1.0
C _{20:1}	3.9	4.6
C _{20:2} (?)	0.6	0.8
C _{20:4}	2.9	3.3
C _{20:5}	10.5	10.4
C _{22:5}	2.5	1.6
C _{22:6}	10.8	12.2
C _{24:1}	1.1	2.3

(石油エーテル中) に単一の極大がみられる。次に平尾および菊地ら³⁾ がキンギョの色素についておこなった方法に準じて、カロチノイドのクロマト分離をおこない、Table 4 の結果を得た。これらのうち量的に多いものを示せば Table 5 の通りである。すなわち、両試料ともカロチノイドは大部分アスタキサンチンか

Fig. 1. Absorption curve of the oil from squillae.
Measured in petroleum-ether solution.

Table 4. Chromatographic separation of the carotenoids from squillae.

Fraction number	Eluents; mixing proportions of petroleum-ether: ethyl ether.	Absorption maxima observed in petroleum-ether. (mμ)							
		Normal				Abnormal			
1	10 : 0	420	446	472		387	(420)*	445	472
2	10 : 0		447	480			(420)		(473)
3	9.5: 0.5	(386)	(421)	(446)		396	422	448	
4	9.5: 0.5		(420)	447		(395)	(422)	446	(479)
5	9 : 1	(395)	(420)	(444)				453	
6	8 : 2	(395)	(421)	(443)		396	(419)	(442)	
7	8 : 2	(396)		(442)		396	419	440	(470)
8	7 : 3	(402)		(450)				454	
9	5 : 5	(400)		(443)	(471)	(396)			
10	3 : 7	(400)		(441)	(470)	(400)	(420)	(443)	(472)
11	0 : 10		421	445	471		(421)	445	472
12	Ether containing acetic acid 3%					(396)	(419)	(445)	(476)
13	"								464
14	"			466					466
15	"			469					466
16	"			465					460
17	"								468

* Figures in parentheses represent an approximate one because of lack of absorption maxima.

Table 5. Carotenoid content in squillae on wet bases.

Sample	Carotenoid in oil		Amount of carotenoid per individual of samples		Astaxanthin Lutein-like pigment
	Lutein-like pigment $\mu\text{g/g}$	Astaxanthin $\mu\text{g/g}$	Lutein-like pigment μg	Astaxanthin μg	
Normal	4.8	167	3.5	117	33.4
Abnormal	7.6	157	5.4	111	20.6

らなり、かつ少量のルテイン様黄色色素をふくんでいる。退色個体は黄色色素がやや多く、アスタキサンチンがやや少なく、これが退色個体が正常個体に比して黄色つぼくみえる一因であろう。しかし1尾当りのカロチノイド総量は両試料間にほとんど差がない。この点から考えて、シャコの退色個体が正常個体に比していちじるしく白つぼくみえるのは、カロチノイド色素の欠亡によるものではなく、別種の色素の欠亡によるものと考えられる。

ステロイドの分画 不ケン化物を冷メタノール処理して析出する不溶物を集め、さらにメタノールによる再結を繰り返して混合ステロイドを得た。混合ステロイドの含量は Table 6 に示すごとく退色個体は正常個体に比しいちじるしく少ない。次にジギトニン沈澱法によりコレステロールを定量したところ、コレステロール含量は正常個体においては不ケン化物に対し 87.30%, 混合ステロイドに対し 90.89% であるのに、退色個体においてはそれぞれ 52.77, 76.56% であり、いちじるしい差が認められた。

Table 6. Steroid content of squillae.

Sample	Steroid		Cholesterol		7-Dehydrocholesterol	
	in oil %	in unsaponifiables %	in unsaponifiables %	in steroid %	in unsaponifiables %	in steroid %
Normal	9.00	96.05	87.30	90.89	0.82	0.86
Abnormal	6.23	68.92	52.77	76.56	0.75	1.09

Fig. 2. Absorption curve of the steroid from squillae. Measured in ethyl alcohol solution.

また、混合ステロイドの紫外部吸収曲線は Fig. 2 に示すごとく 272, 282 および 294 $m\mu$ (EtOH 中) に顕著な吸収極大を有し、7-デヒドロコレステロールの $E_{1\%}^{1cm}$ (281.5 $m\mu$) = 308⁴⁾ より計算すると表に示すごとき値となり、7-デヒドロコレステロールにおいては、正常個体、退色個体間に大きな差は認められず、混合ステロイド中に 7-デヒドロコレステロールの占める割合が退色個体において僅かに高いこととなる。

要 約

東京湾におけるシャコの退色個体の脂質を正常個体のそれと比較して次の知見を得た。

1. 退色個体は含油率、油の屈折率、混合脂肪酸の中和価においては正常個体と差異はないが、ケン化価は僅かに高く、ヨウ素価はかなり高く、不ケン化物含量はやや低かつた。
2. カロチノイド含量については退色個体、正常個体間に特に差はみられなかつた。
3. 退色個体は正常個体よりもコレステロール含量がいちじるしく低いが、7-デヒドロコレステロールの含量には差がなかつた。

本実験について終始御懇篤なる御指導をいただいた東海区水産研究所平尾秀一先生化学研究室長に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 福田博業・黒木 陽: 本誌, **26**, 1123~1127 (1960).
- 2) 東 秀雄・金子徳五郎・石井清之助・増田 績・杉橋孝夫: 本誌, **30**, 778~785 (1964).
- 3) 平尾秀一・菊地 嶺・田口脩子: 本誌, **29**, 371~381 (1963).
- 4) M. GLOVER, J. GLOVER and R. A. MORTON: *Biochem. J.*, **51**, 1~9 (1952).