

海亀卵の栄養化学的研究（第5報）

脂肪の化学的性状と脂肪酸組成について

林　　ミ　キ　子

Nutritional Studies on Sea-turtle's Egg. V.
Chemical Constants of Fat and Composition of Fatty Acid

Mikiko HAYASHI

I 緒　　言

著者等は既報^{1,2)}において海亀卵が鶏卵と栄養学的に大体同価であることを、栄養および消化試験によって確かめ、また、そのビタミンAの含有量および調理・保存に際してのビタミンA量の変化などを報告したが、今回は海亀卵の脂質について実験し、そのうち、脂肪の化学的性状およびペーパークロマトグラフィーによる脂肪酸組成について結果を得たのでここに報告する。

II 実験材料および方法

A 実験材料

昭和39年7月26日に購入の海亀卵（採取後、1～2日経過し、同腹と推定される）50個、1625gより、卵白・卵黄1400gを取り出し、混和して60°Cで乾燥し、380gの乾燥試料を得た。それより、ソックスレー抽出器で、脂肪をエーテル抽出して、分析試料とした。120gの乾燥試料より29g（24.2%）の脂肪を得たが、淡黄かつ色、透明、やや粘性があり、海亀卵特有の臭を持っていた。

B 実験方法

(1) 脂肪の化学的性状

常法³⁾によって酸価、ケン化価、ヨウ素価を測定した。

(2) 混合脂肪酸の分離

抽出した脂肪をよく混和し、その0.9792gを100mlのなす型フラスコに移し、 $\frac{1}{2}$ N, KOHエタノール溶液15mlを加え、湯浴上で冷却器をつけて3時間煮沸してケン化し、第1図のようにして脂肪酸を分離した。すなわち、ケン化後、アルコールの大部分を留去し、150mlの温水を加えて内容物を溶解させ、生成した石ケン水溶液を分液漏斗に移して、冷却後、100mlのエーテルを加えて、不ケン化物を抽出し、液を完全に分層させる。石ケン液層を加温しつつ希硫酸（2N）を加えて酸性にし、脂肪酸を分離させ、冷却後にエーテルで抽出し、抽出液は洗液中に硫酸の反応がなくなるまで繰り返し水洗する。水洗後、無水硫酸ナトリウムを加えて一夜乾燥させてろ過し、ろ液からエーテルを留去して混合脂肪酸0.5383g（収率55.0%）を得た。この混合脂肪酸はうすい茶かつ色、粘性ある透

明な液体、海亀卵の臭は脂肪よりも弱くなっていた。

(3) 混合脂肪酸溶液の調製

得られた混合脂肪酸をベンゼンに溶解し、5%混合脂肪酸ベンゼン溶液とした。また、化学用大豆油を上述の方法でケン化し、混合脂肪酸を分離して同じく5%ベンゼン溶液とした。

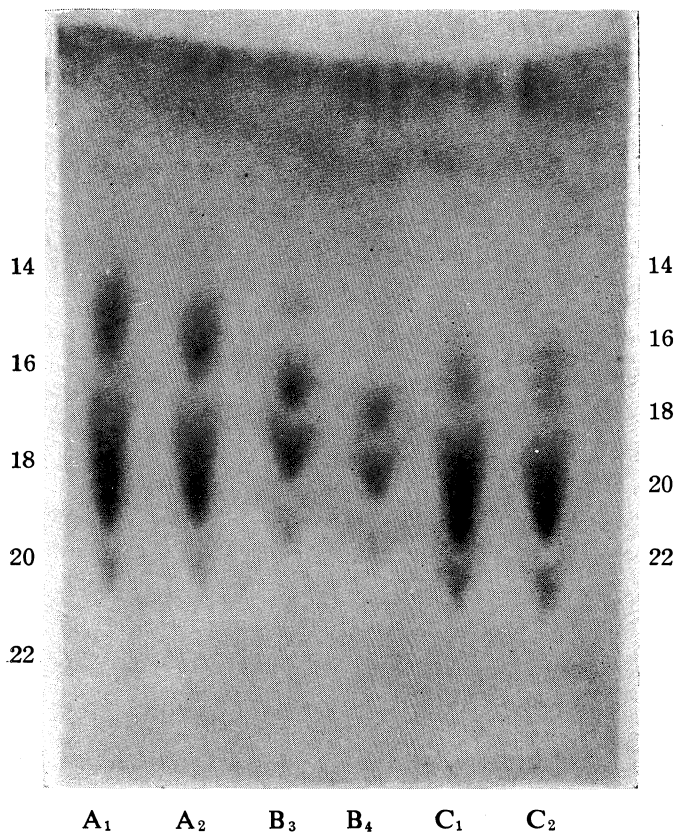
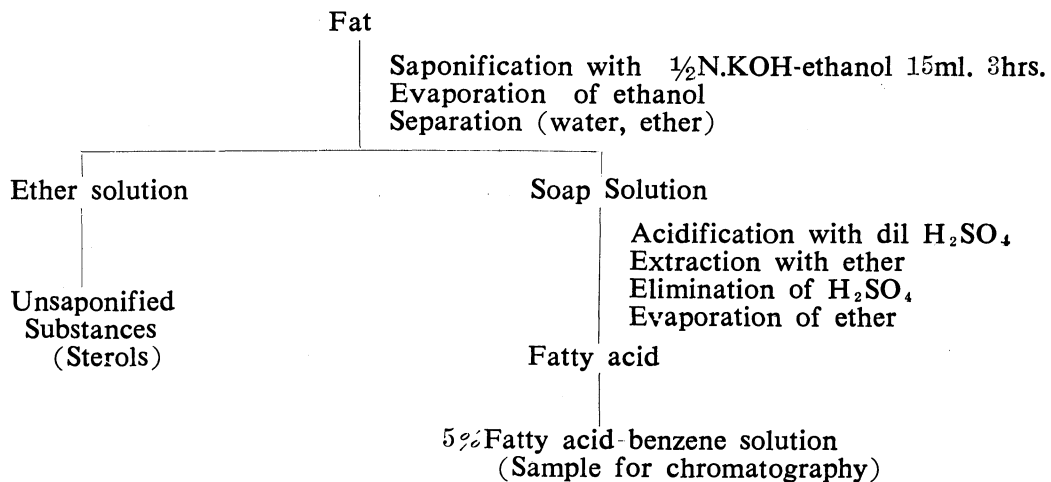


Figure 1. Chromatogram of Fatty Acids
 Indicator : Lead salt—Ammonium sulfide
 A : Soybean B&C : Sea-turtle's Egg
 A₁, C₁ : 0.01ml. A₂, C₂ : 0.0075ml.
 B₃ : 0.005ml. B₄ : 0.0025ml.

(4) 脂肪酸のペーパークロマトグラフィー
 平山, 井上氏⁴⁾らの方法によってペーパークロマトグラフィーによる検出を行なった。すなわち、東洋ろ紙 No. 50 (40×40cm) の下端より 5 cm の所に原線を引き、原線上、等間隔に大豆油脂肪酸と試料脂肪酸のベンゼン溶液をつける。試料の量は 0.0025~0.01 ml つけ、固定相としてデカリン 3 ml をろ紙に均一に噴霧する。展開溶媒として酢酸メチル—酢酸—水—デカリン (10 : 20 : 2 v/v 常温でデカリン飽和) を用いて室温で上昇展開させた。

展開 10~15 時間後、ろ紙を取り出し室温にて 20 分放置し、更に 80°C で 10 分乾燥して呈色を行なう。

乾燥したろ紙を 1% 酢酸鉛溶液に 35°C で 30 分浸漬した後、過剰の酢酸鉛を流水で 30 分洗い去り、室温にて 10 分間懸垂して水滴を切り 5% 硫化アンモニウム水溶液に 1 分浸漬し、流水で 5 分洗滌したのち室温で懸垂して乾燥

させる。得られたクロマトグラムは、白地に飽和酸は黒灰色、不飽和酸は黒かつ色のスポットとしてあらわれる。

また、乾燥したろ紙を0.2%過マンガン酸カリウム水溶液中に室温で5分浸漬してひきあげ、過剰の過マンガン酸カリウムを流水で20分洗い去り、室温で懸垂して乾燥させる。得られたクロマトグラムは、淡黄色地に茶かつ色のスポットとして不飽和酸のみが検出される。

III 実験結果および考察

海亀卵のエーテル抽出による脂肪は、淡黄かつ色、透明、やや粘ちような液体で海亀卵特有の臭が強い。脂肪の化学的性状は第1表の通りであって、酸価は小さく、遊離脂肪酸の少ないことが分り、これは鶏卵油と大体同じ値である。また、ケン化価、ヨウ素価も大体同じである。粗収率は66.0

Table 1. Constants of Fat

	Acid Value	Saponification Value	Ester Value	Iodine Value (WIJSS method)	Free Fatty Acid %	Mean Molecular Weight (as Triglyceride)
Sea-turtle's Egg Fat	1.0	200.0	199.0	90.8	0.50	841.24
Hen's Egg Fat	0.7~3	184~198	189.0	64~82	1.15	881.30

%で、ケン化によって得られた混合脂肪酸は淡黄かつ色で粘ちような液体、海亀卵特有の臭は弱くなっていた。全脂肪に対する混合脂肪酸の割合は55.0%であった。

ペーパークロマトグラフィによる脂肪酸の検出の結果は第2表の通りである。本法は平山、井上氏らの脂肪酸そのままを展開させる方法で、発色は硫化鉛法と過マンガン酸カリウム法を使い、 C_{10} ~ C_{30} の範囲の脂肪酸の展開に適する溶媒系を用いた。溶媒は酢酸メチル-酢酸-水-デカリン飽和であって、固定相としてデカリンを噴霧してある。Rf値が噴霧量、展開の温度、時間、距離などで変動するので、均一に各種脂肪酸の存在の確認されている大豆油脂肪酸を同時に展開して比較決定した。なお、平山、井上氏らの結果を参考として確認した(第2表)。硫化鉛法は展開した脂肪酸を鉛塩にしてから硫化アムモニウ

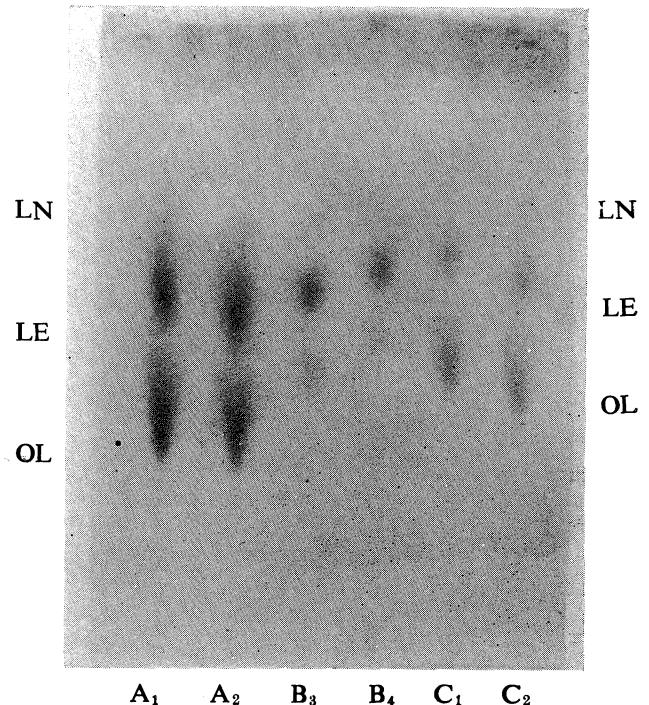


Figure 2. Chromatogram of Unsaturated Fatty Acids
Indicator : Potassium Permanganate
A : Soybean B&C : Sea-turtle's Egg
A₁, C₁ : 0.01ml. A₂, C₂ : 0.0075ml.
B₃ : 0.005ml. B₄ : 0.0025ml.
OL : Oleic acid, LE : Linoleic acid, LN : Linolenic acid

ムで発色させる方法であって、飽和酸は黒灰色、不飽和酸は黒かつ色に呈色するが、両者の重なった所も出てくる。この点は過マンガン酸カリウム法で不飽和酸(茶かつ色)のみを確認すればそれぞれの脂肪酸を検出することができる。飽和脂肪酸のみを求める実験は今回は実施しなかった。

第2表および第2・3図より分かるように、飽和脂肪酸としてはパルミチン酸、ステアリン酸を主としてミリスチン酸、アラキジン酸の存在が確認された。粟, 広津氏⁵⁾らの結果ではC₂₂~C₂₄の脂

Table 2. Rf Value of Fatty acids

Fatty acid	Number of Carbon Atom	Soybean	Sea-turtle's Egg	Results by HIRAYAMA & IUOUE	
		27°C 13hrs.	27°C 13hrs.	30°C	12hrs.
Myristic	14		0.64		
Palmitic	16	0.59	0.53		0.54
Stearic	18	0.42	0.42		0.45
Arachidic	20	0.28	0.30		0.37
Behenic	22				0.29
Lignoceric	24				0.22
Cerotic	26				0.15
Oleic	18	0.37	0.46		0.52
Linoleic	18	0.57	0.60		0.61
Linolenic	18	0.66	0.68		0.72

Solvent system: Methyl-acetate—Acetic acid—Water—Decaline (10/20/2 v/v saturated with Decaline)
Spraying volume of Decaline as a solid phase: 0.15g/100cm² of filter paper

脂肪酸の存在が大豆でも認められているが、本実験のクロマトグラムで確認できなかったのは、試料の量、展開や発色での温度などの諸条件の違いによるものと考えられる。ただし、クロマトグラム上にはっきりと出ないのでRf値は求められなかったが、相当する場所にそれらの微量の存在は推認された。不飽和脂肪酸としてはオレイン酸とリノール酸が多く、リノレン酸の存在も確認された。

IV 要 約

海亀卵の脂質について、その脂肪の化学的性状を常法によって測定し、また、ペーパークロマトグラフィによって脂肪酸の検出を行なった。得られた結果は次の通りであって栄養学的に優れていることが分かった。

- (1) 脂肪は淡黄かつ色、透明、やや粘ちような液体で海亀卵特有の臭をもっている。粗脂肪量は6.60%である。
- (2) 脂肪の酸価は1.0と低く、ケン価は200.0、ヨウ素価は90.8であった。
- (3) 混合脂肪酸の収率は55.0%で、外観は脂肪に似ているが、粘ちよう度を増し、臭がうすくなっていた。

- (4) 脂肪酸としては、飽和脂肪酸4種と不飽和脂肪酸3種の存在を確認した。また量的には飽和酸としてはステアリン酸、不飽和酸としてはオレイン酸、リノール酸が多く、その他にパルミチン酸、ミリスチン酸、アラキジン酸、リノレン酸が確認された。

付　　記

この研究は鹿児島県立鹿児島中央高等学校教諭、小牧敏郎氏の協力によるものである。

文　　献

- (1) 林ミキ子, 徳田和子; 日本家政学会九州支部 (1962)
- (2) 林ミキ子, 徳田和子, 小牧敏郎; 鹿児島大学研究紀要 15, 124~129 (1963)
- (3) 東京大学農学部農芸化学教室編, 実験農芸化学 下巻 436・437
- (4) 平山修, 井上吉之; 農化誌35, 138 (1961)
- (5) 粟高美, 広津祐基子; 大分大学学芸学部研究紀要 2, 15~22 (1963)

Summary

Concerning the nutritional studies on Sea-turtle's Egg, we determined chemical constants of fat in Sea-turtle's Egg by the usual method and detected fatty acid components by the paper-chromatographic analysis. Fat was extracted with ethyl-ether and fatty acids were prepared by saponification with $N/2$ potassium hydroxide-ethanol solution. The method of HIRAYAMA and INOUE was applied in the paper-chromatographic analysis to identify fatty acid.

The results are shown below; Consequently, the nutritional value of the fat in Sea-turtle's Egg is as high as that in a hen's egg.

(1) The fat has light yellow-brown colour, some viscosity, and characteristic odour and is transparent liquid. The crude yield of the fat is 6.60%.

(2) The chemical constants of the fat are shown in Table 1; Acid Value is 1.0, Saponification Value is 200.0, and Iodine Value is 90.8.

(3) The crude yield of the fatty acids is 55.0% and it has similar appearance to the fat, but slight increase in viscosity and a decrease in odour as compared with the fat.

(4) The results of the Paper-chromatographic analysis are shown in Table 2, Fig 1, and 2, that is, it is confirmed that palmitic, stearic, myristic, arachidic, oleic, linoleic, and linolenic acid are present. Among the above fatty acids, stearic acid as saturated fatty acid, and oleic and linoleic acid as unsaturated fatty acid are present in large quantity.