

ウニ塩辛に関する研究—VI.

生殖巣脂質の脂肪酸組成について*

河 内 正 通

Studies on “Uni-Shiokara”—VI.
Fatty Acid Composition of Lipid from Sea-Urchin Gonad*

By

Masayuki KŌCHI

The fatty acid composition of the lipid obtained from several kinds of sea-urchin gonad was determined by gas-liquid chromatography combined with urea fractionation techniques.

The results obtained are summarized as follows:

1. A total of 39 or 40 kinds of fatty acids was detected in the lipids, and the major components were $C_{14}:0$, $C_{16}:0$, $C_{18}:1$, $C_{18}:4$, $C_{20}:1$, $C_{20}:3$, and $C_{20}:5$ acids.
2. Eicosadienoic acid isomer inferred from the change of gas-chromatograms of each fraction obtained by urea fractionation presented in relatively large amounts (5.3-8.8%), and the acid was also one of the major components of the lipids.
3. The presence of the comparatively high percentage of $C_{14}:0$, $C_{18}:4$, $C_{20}:1$, and $C_{20}:3$ acids, and of a high proportion of long-chain acids nevertheless C_{22} polyunsaturated acids and more long-chain acids than C_{24} acid were absent, are noteworthy as compared with marine animal oils in general.
4. The differences in the fatty acid composition among the different species and sources of sea urchin were not significant.

ウニの呈味成分は小俣ら^{1)~4)}によって詳細に研究されているが、食味ならびに貯蔵中における酸化変質など、その品質に重大な影響をおよぼす脂質成分についての研究は少ない。

ウニ生殖巣はその種類または生息海域などによって、含油量⁵⁾がかなり異なり、また、その脂肪酸組成^{6)~9)}にも多少の差異が認められる。このため、各種の生殖巣を適当に配合して製造するウニ塩辛の品質管理ならびにその食品化学的研究を行なうには、まず各種のウニ生殖巣脂質の詳細な脂肪酸組成を明らかにすることが必要である。

そこで、下関地方において、塩辛原料として広く使用されている数種のウニ生殖巣脂質の脂肪酸組成を尿

*水産大学校研究業績 第539号, 1968年8月1日 受理.
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 539.
Received Aug. 1, 1968.

素付加分別法とガスクロマトグラフィーによって検索し、比較、検討を行なったので報告する。

1. 実験方法

1・1 試料；種類または生息海域を異にする第1表に示すようなウニ生殖巣を試料とした。これらはいずれも主漁期（6～9月）中に採捕したものである。このうち、北浦（下関市近辺の日本海沿岸地方）産ウニは新鮮な生殖巣を直ちに供試し、北海道および韓国産ウニは採取した直後、生殖巣に適当量の食塩を加えて軽く脱水したのち樽詰めとし、これを約2か月ないし12か月間冷蔵しておいたものを用いた。

Table 1. Specification of sea-urchin gonad used as raw materials.

Sample No.	Species	Source	Treatment
1	Bafun-uni (<i>Strongylocentrotus pulcherrimus</i>)	Kitaura	Shucked in fresh state
2	Murasaki-uni (<i>Anthocidaris crassispina</i>)*	Kitaura	Shucked in fresh state
3	Kitamurasaki-uni (<i>St. nudus</i>)	Hokkaido	Shucked and the gonad was salted prior to storage at 0—3°C for two months
4	Murasaki-uni (<i>A. crassispina</i>)*	Korea	Shucked and the gonad was salted prior to storage at 0—3°C for twelve months
5	Aka-uni (<i>Pseudocentrotus depressus</i>)	Korea	Shucked and the gonad was salted prior to storage at 0—3°C for twelve months

* Scientific name, *Heliocidaris crassispina* used in the previous papers should be depleted and corrected as *Anthocidaris crassispina*.

1・2 脂質の調製；ウニ生殖巣から前報¹⁰⁾にしたがって、アセトン・エーテル可溶性脂質を抽出した。この脂質のケン化価およびヨウ素価は第2表に示すとおりである。

Table 2. Properties of the lipids from sea-urchin gonad.

Sample No.	Saponification value	Iodine value
1	202.8	134.9
2	186.3	103.1
3	188.6	164.2
4	194.0	125.5
5	203.3	150.4

1・3 メチルエステル化；脂質をケン化し、不ケン化物を除いてから加水分解して混合脂肪酸を得た。これを3%塩化水素・無水メタノール溶液でメチルエステル化¹¹⁾して混合脂肪酸メチルエステルを調製した。

1・4 水素化；試料メチルエステル 1.0 gを*n*-ヘキサンに溶解し，白金黒を触媒として水素化¹²⁾した。

1・5 尿素付加分別；試料メチルエステル 15.0 gを無水メタノール 150 mlに溶解し，佐野らの方法¹³⁾にしたがって尿素付加分別した。すなわち，第3表のように主として7画分に分画したが，場合によっては濃縮を行わず5画分とした。

Table 3. Fractionation of fatty acid methyl esters as urea inclusion compounds.

Fraction No.	Reference
1	Crystallized compounds in the incubation at 15—20°C for three hours after the addition of 15 g of urea.
2	Crystallized compounds in the incubation at 15°C for three hours after the addition of 15 g of urea to the fraction obtained from removing fraction 1.
3	Crystallized compounds in the incubation at 15°C for three hours after the addition of 10 g of urea to the fraction obtained from removing fraction 2.
4	Crystallized compounds in the incubation at 15°C for three hours after the addition of 10 g of urea to the fraction obtained from removing fraction 3.
5	Crystallized compounds in the overnight incubation of the filtrate from fraction 4 at 0—1°C.
6	Crystallized compounds in the overnight incubation of the filtrate from fraction 5 at 0—1°C after the filtrate was concentrated to its a-half volume.
7	Crystallized compounds in the overnight incubation of the filtrate from fraction 6 at 0—1°C after the filtrate was concentrated to its one-third volume.

1・6 ガスクロマトグラフィー；第4表に示す条件によって行なった。同定ならびに定量は主として前報¹⁰⁾にしたがったが，さらに尿素付加分別法を併用して信頼性を高めた。すなわち，尿素付加分別の各画分のクロマトグラムの変化から，個々の脂肪酸メチルエステルの付加物形成の難易を判断し，また正確な保持時

Table 4. Conditions for gas-liquid chromatography.

Apparatus : SHIMADZU Model GC-1B Gas Chromatograph
Column dimensions : 300×0.4 cm i.d. stainless steel
Solid support : Shimalite W (60/80 mesh)
Stationary phase : Diethyleneglycol succinate polyester (10 : 90)
Temperatures : Column, 190°C ; Injection, 260°C ; Detector, 205°C
Carrier gas : Nitrogen ; Flow rate, 60 ml/min. ; Inlet pressure, 2.0 kg/cm ² ; Outlet pressure, atmospheric
Detector : SHIMADZU Hydrogen Flame Ionization Detector Model HFD-1
Flow rate of hydrogen gas : 48 ml/min.
Flow rate of air : 1.8 l/min.

間を求めて同定ならびに定量を行なった。

2. 実験結果および考察

ウニ脂質の脂肪酸メチルエステルは、いずれも魚油のそれとは著しく異なった特徴あるクロマトグラムを与えた。すなわち、保持時間約 50 分までにすべての成分が溶出し、 C_{22} の高度不飽和酸および C_{23} 以上の高級酸などのような保持時間の大きい脂肪酸に相当するピークは全然認められなかった。また、中級酸に相当するピークが多数出現した。その上、これらのピークの多くは、ほぼ同じ保持時間をもついくつかの脂肪酸が同時に溶出したと考えられる合成ピークであった。

したがって、試料メチルエステルのクロマトグラムのみから正確な同定ならびに定量を行なうことは困難であった。このため、試料メチルエステルを尿素付加分別して、その各画分をガスクロマトグラフィーによって分析した。

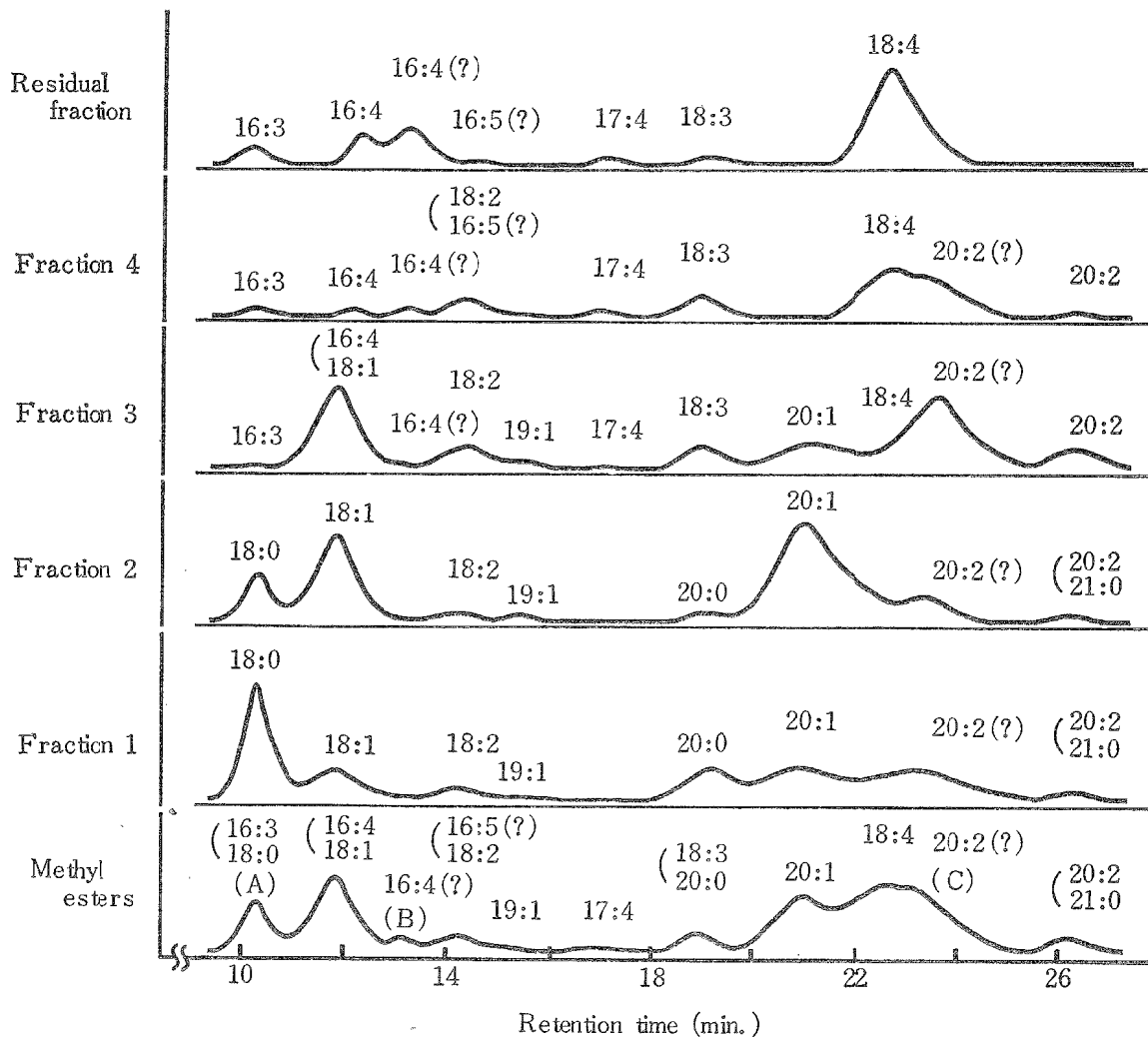


Fig. 1. Gas chromatograms of fatty acid methyl esters from *St. nudus* and of their fractions separated by urea fractionation.

北海道産キタムラサキウニ脂質の脂肪酸メチルエステルおよびこれを尿素付加分別した各画分のクロマトグラム的一部分を第1図に示す。この図から明らかなように、ピーク(A)は尿素付加分別の画分1と5でそれぞれ最大となる二つのピークを与えた。したがって、ピーク(A)はほとんど同じ保持時間をもつ二つの成分が重なって溶出した合成ピークであることが判明し、前者は $C_{18}:0$ 酸、後者は $C_{16}:3$ 酸と同定した。

同様に、他のピークについても尿素付加分別の各画分のクロマトグラムの変化を参考にして、総合的に判断し、同定を行なった。

ピーク(B)はこのようにしても、なお同定することができなかった。すなわち、このピークの保持時間はちょうど $C_{19}:0$ 酸に相当するが、尿素付加分別の変化から飽和酸ではなく、トリエン酸かテトラエン酸と考えられた。しかし、保持時間がこのピークに相当する酸は見当たらなかった。したがって、これは $C_{16}:4$ 、 $C_{16}:5$ 、 $C_{17}:3$ 酸の異性体または $C_{16}:4$ のオキシ酸のいずれかであろうと推定されるが、水素化試料の定量値から C_{17} 酸ではなく、 C_{16} 酸と考えられた。また、IVERSONら¹⁴⁾およびSCHLENK¹⁵⁾は分枝酸およびオキシ酸は直鎖酸に比べて尿素付加物を形成し難いことを認めているが、このピークの尿素付加分別の変化は $C_{16}:4$ 酸のピークのそれに類似していた。したがって、ピーク(B)に相当する脂肪酸は $C_{16}:4$ 酸のシス・トランスまたは不飽和結合の位置異性体^{16)~18)}のいずれかであろうと推定した。

この $C_{16}:4$ 酸異性体と推定される酸はキタムラサキウニのみで小さなピークとなって現われた。韓国産アカウニでは明らかなピークとなつては現われなかったが、尿素付加分別によって少量存在することが判明した。しかし、その他のウニではその存在は確認できなかった。

同様に、 $C_{20}:1$ 酸と $C_{20}:2$ 酸の間に二つの成分が明らかに重なって溶出したと考えられる変形ピークが出現した。この後のピーク(C)は尿素付加分別の画分1から現われ、画分3で最大となり、これに相当する脂肪酸は見当たらなかった。しかし、水素化試料の定量値、および尿素付加分別の変化が $C_{20}:2$ 酸のピークと類似していることなどから、これは $C_{20}:2$ 酸のシス・トランスまたは不飽和結合の位置異性体のいずれかであろうと推定した。

以上のようにして、同定または推定をし、定量を行なった各ウニ生殖巣脂質の脂肪酸組成は第5表に示すとおりである。いずれのウニ生殖巣脂質も39ないし40種類の脂肪酸から構成されており、そのおもな脂肪酸は $C_{14}:0$ 、 $C_{16}:0$ 、 $C_{18}:1$ 、 $C_{18}:4$ 、 $C_{20}:1$ 、 $C_{20}:3$ および $C_{20}:5$ 酸などであった。このほか、 $C_{20}:2$ 酸異性体と推定される酸を多量に含有し、これも主要な構成成分の一つであると考えられた。また、 C_{16} 、 C_{18} および C_{20} 酸にはいずれも不飽和度または構造を異にする多くの種類が存在し、特に C_{20} 酸含量は全体の35.8~42.7%にも達した。

上田ら¹⁹⁾は33種の魚油の脂肪酸組成を分析し、これをマグロ型、アジ型およびサバ型に大別しているが、ウニ生殖巣脂質はこのいずれの型にもあてはまらない。また、新間ら²⁰⁾は海産硬骨魚の構成脂肪酸の代表的なパターンを示しているが、これともかなり異なっている。一般にウニ生殖巣脂質は魚油と比べて、 $C_{16}:0$ 、 $C_{16}:1$ 、 $C_{18}:2$ および $C_{20}:5$ 酸含量は大差ないが、 $C_{14}:0$ 酸などの低級酸、 $C_{18}:4$ 、 $C_{20}:1$ および $C_{20}:3$ 酸含量は多く、 $C_{18}:0$ 、 $C_{18}:1$ および $C_{22}:1$ 酸含量は少なかった。しかも、魚油に普遍的に存在する C_{22} のポリエン酸および C_{24} 以上の高級酸を全然含有していなかった。

海産魚の卵巣^{21) 22)}はその魚肉脂質と比較的類似した組成をしている。このため、同じ生殖巣であってもウニ生殖巣の脂肪酸組成は魚卵のそれとはかなり異なつた。

海藻油の脂肪酸組成^{23) 24)}はその種類によって非常に異なっているが、ウニ生殖巣脂質はそのいずれともかなり相違した。しかし、海藻油はいずれもウニ脂質と同様に C_{22} 以上の高級酸をほとんど含有していない。しかも、ウニ脂質に比較的多量に含有される $C_{14}:0$ 、 $C_{16}:0$ 、 $C_{18}:1$ 、 $C_{18}:4$ 、 $C_{20}:3$ および $C_{20}:5$ 酸などのうちのある酸を特異的に多量に含有する種類がある。

このほか、貝^{25) 26)}およびプランクトン類^{27)~30)}などの脂肪酸組成ともウニ生殖巣脂質のそれはかなり異なつていた。

Table 5. Fatty acid composition of the lipid from sea-urchin gonad. (% of total fatty acid methyl esters)

Fatty acid	Sample No.					Fatty acid	Sample No.				
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
12:0	0.1	0.1	trace	0.1	trace	18:0	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3
12:4	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	18:1	5.8	6.5	4.6	7.3	6.1
13:1	0.1	trace	0.1	0.2	0.1	18:2	1.7	0.8	1.7	1.4	0.8
14:0	8.2	15.9	6.9	11.4	8.3	18:3	1.5	2.5	2.7	0.9	1.6
14:1	0.2	0.7	0.3	0.5	0.4	18:4	8.1	5.0	6.3	5.2	6.6
14:2	trace	trace	trace	trace	0.1	18:5(?)	1.6	0.4	1.3	0.7	0.8
14:3	0.1	trace	trace	0.1	0.2	19:1	0.2	trace	trace	0.2	0.1
14:4(?)	0.7	0.7	0.6	0.7	0.6	19:4	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7
15:0	0.3	0.3	0.2	0.4	0.2	20:0	5.2	2.3	3.0	2.4	2.8
15:1	0.1	trace	0.1	0.1	0.1	20:1	5.3	10.1	6.3	7.8	8.5
16:0	16.7	16.5	14.2	16.5	15.5	20:2(?)	5.5	8.8	6.7	8.0	5.3
16:1	3.0	4.1	4.9	4.6	4.5	20:2	0.2	0.9	0.3	0.8	0.8
16:2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	20:3	7.4	5.8	8.1	7.9	10.3
16:3	0.8	0.7	0.4	0.6	0.7	20:4	2.7	2.0	2.1	1.7	1.7
16:4	4.2	0.9	0.5	0.8	0.2	20:5	9.5	5.4	16.2	8.6	11.8
16:4(?)	—	—	0.6	—	0.2	21:0	trace	trace	0.3	trace	trace
16:5(?)	0.7	0.6	0.4	0.4	0.8	21:1	1.0	1.2	1.2	1.3	1.0
17:0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	22:0	1.2	0.6	0.9	1.3	1.1
17:1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	22:1	3.1	2.2	2.5	2.7	2.7
17:4	0.2	0.3	0.3	0.4	0.3	22:2	1.3	1.3	2.6	1.3	2.1

また、ウニ生殖巣脂質の主構成脂肪酸の一つである $C_{20:2}$ 酸異性体と推定される酸は、以上の海産動植物脂質についてはその存在がほとんど報告されていない。菊地ら³¹⁾が東京湾シャコで少量の $C_{20:2}$ 酸(?) の存在を報告しているが、その酸がこれに相当しているように推定される。

ウニは雑食性の傾向はあるが、一般に海藻類を主体とする草食性である。そのため、その脂質は食餌の影響をうけて海産動物油と海藻油のいずれとも異なる特徴ある脂肪酸組成をしているものと考えられる。

ウニの種類または生息海域などの相違による構成脂肪酸の種類およびその含量の顕著な差異は認められなかったが、各脂肪酸含量はそれぞれわずかに異なった。すなわち、北浦産バフンウニは他のウニに比べて、 $C_{16:4}$ 、 $C_{18:4}$ および $C_{20:0}$ 酸含量が多かった。特に $C_{16:4}$ 酸はこのウニではクロマトグラム上に明らかなピークとなって現われたが、他のウニではいずれも $C_{18:1}$ 酸のピークの後にショルダーとなって現われたに過ぎなかった。北浦産ムラサキウニは $C_{14:0}$ および $C_{20:1}$ 酸含量が多く、 $C_{20:5}$ 酸含量は少なかった。これとは反対に、北海道産キタムラサキウニは $C_{20:5}$ 酸含量が多く、 $C_{14:0}$ 酸含量は少なかった。韓国産アカウニは $C_{20:3}$ 酸含量がやや多かった。

構成脂肪酸を不飽和度または炭素鎖長によって大別し、その含量を比較すると第6表のとおりである。第5および6表から明らかなように、北浦産と韓国産のムラサキウニの脂肪酸組成は全般的にほぼ類似したが、その他のウニはそれぞれわずかに異なった。

東ら⁶⁾はメキシコ産のウニ、バフンウニ、北海道産ムラサキウニおよび山口産ムラサキウニの脂肪酸組成をガスクロマトグラフィーで分析し、メキシコ産のウニは他のウニに比べて組成がやや異なるが、国産のウニの組成は大体類似していることを明らかにした。

Table 6. Proportion of fatty acid methyl esters from sea-urchin gonad. (% of total fatty acid methyl esters)

Sample No.	Based on unsaturation				Based on chain length		
	Saturated acids	Monoenes	Dienes Trienes	Polyenes	C ₁₂ —C ₁₄ acids	C ₁₅ —C ₁₉ acids	C ₂₀ —C ₂₂ acids
1	33.9	18.9	18.7	28.5	9.5	48.1	42.4
2	38.0	24.9	20.9	16.2	17.6	41.8	40.6
3	27.8	20.2	22.7	29.3	8.1	41.7	50.2
4	34.6	24.8	21.2	19.4	13.1	43.1	43.8
5	30.3	23.7	22.1	23.9	9.9	42.0	48.1

しかし、ジエン酸以上の高度不飽和酸については詳細な分析を行っていない。この結果と本実験の結果とを比較すると、各脂肪酸含量などで多少の差異は認められるが、構成脂肪酸の全般的な傾向はほぼ類似していた。

三輪⁷⁾はエゾバフンウニについて同様にその脂肪酸組成を調べ、C₁₆酸は28%、C₁₈酸は38%、C₂₀酸は14%で、C₁₆酸とC₁₈酸で全脂肪酸の約70%を占めている。また、C₂₂以上の脂肪酸はほとんど含まれないと述べている。これは本実験の結果とかなり相違する。したがって、エゾバフンウニの組成は他のウニとはやや異なっているように考えられる。

露木ら⁹⁾は朝鮮産ムラサキウニのおもな構成脂肪酸として、本実験とはほぼ同様な酸をあげている。ただ本実験ではムラサキウニのみでなく、すべてのウニでその存在を全然認めなかったC_{22:5}酸を検出している点が相違している。しかし、その結果の詳細はまだ報告されていない。

一般にムラサキウニはバフンウニに比べて色沢は黄色で劣るが、生殖巣が大きく、美味である。ウニの味は主としてアミノ酸およびヌクレオチド類によることが知られているが⁴⁾、第6表から明らかのようにムラサキウニ脂質はバフンウニ脂質に比べて、低級な飽和酸が多く、高度不飽和酸が少ない。このような脂肪酸組成の相違が化学的な呈味だけでなく、物理的な味を含めた食味³²⁾に影響を与え、グリコーゲン³³⁾などとともにウニの味のまとめに役だっているように考えられる。

3. 摘 要

種類および生息海域の異なるウニ生殖巣脂質の脂肪酸組成を分析し、つぎの結果を得た。

1. ウニ生殖巣脂質は39ないし40種類の脂肪酸から構成され、そのおもなものは、C_{14:0}、C_{16:0}、C_{18:1}、C_{18:4}、C_{20:1}、C_{20:3}およびC_{20:5}酸などであった。
2. いずれのウニにもC_{20:2}酸異性体と推定される酸がかなり多量(5.3~8.8%)に含有され、この酸もその脂質の主要な構成成分の一つであった。
3. ウニ脂質は魚油に比べて、C_{14:0}、C_{18:4}、C_{20:1}およびC_{20:3}酸含量が多く、C_{18:0}、C_{18:1}およびC_{22:1}酸含量が少なかった。しかも、魚油に普遍的に存在するC₂₂の高度不飽和酸およびC₂₄以上の高級酸を含有していなかった。
4. ウニ脂質は海産動物油および海藻油のいずれとも異なる特徴ある脂肪酸組成をしていた。
5. ウニの種類または生息海域の相違による構成脂肪酸の種類およびその含量の顕著な差異は認められなかった。

文 献

- 1) 小俣 靖・小杉直輝・伊藤 武, 1962: 日水誌, **28**, 623.
- 2) 小俣 靖・江口 祝, 1962: 日水誌, **28**, 630.
- 3) 小俣 靖・向井 明・岡田勇三, 1962: 日水誌, **28**, 747.
- 4) 小俣 靖, 1964: 日水誌, **30**, 749.
- 5) 畑 幸彦・河内正通, 1960: 本報告, **9**, 53.
- 6) 東 秀雄ら, 1965: 栄養と食糧, **18**, 134.
- 7) 三輪勝利, 1966: 北水研報, **31**, 73.
- 8) 露木英男・望月 篤, 1966: 食品工業会誌, **13**, 380.
- 9) 露木英男・伊藤真吾, 1968: 昭和43年度水産学会年会講演要旨, 78.
- 10) 河内正通, 1968: 本報告, **16**, 95.
- 11) 中西武雄・中江利考, 1962: 農化, **36**, 361.
- 12) 豊水正道・富安行雄, 1962: 日水誌, **28**, 526.
- 13) 佐野吉彦・村瀬公子, 1965: 油化学, **14**, 104.
- 14) IVERSON, J. L., J. EISNER, and D. FIRESTONES, 1965: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 1063.
- 15) SCHLENK, H., 1954: "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids", **2**, Pergamon Press, London, p. 243.
- 16) LITCHFIELD, C., R. REISER, and A. F. ISBELL, 1963: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 302.
- 17) MIWA, T. K., 1963: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 309.
- 18) ACKMAN, R. G., and R. D., BURGHER, 1965: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 38.
- 19) 上田 正, 1967: 本報告, **16**, 1.
- 20) 新聞弥一郎・田口脩子, 1964: 日水誌, **30**, 179.
- 21) 五十嵐久尚・座間宏一, 1956: 農化, **30**, 568.
- 22) 羽田野六男・座間宏一・五十嵐久尚, 1964: 日水誌, **30**, 516.
- 23) 金田尚志・荒井君枝, 1964: 日水誌, **30**, 589.
- 24) 新聞弥一郎・田口脩子, 1966: 日水誌, **32**, 1037.
- 25) —————, 1964: 日水誌, **30**, 153.
- 26) 浜田 茂・上野誠一, 1968: 油化学, **17**, 39.
- 27) 鹿山 光・土屋靖彦・J. F. MEAD, 1963: 日水誌, **29**, 452.
- 28) 鹿山 光, 1964: 日水誌, **30**, 647.
- 29) 野中順三九・小泉千秋, 1964: 日水誌, **30**, 630.
- 30) 山田 実, 1964: 日水誌, **30**, 673.
- 31) 菊地 嶺・原口明郎・前沢伸和, 1966: 日水誌, **32**, 605.
- 32) 金田尚志, 1963: 油化学, **12**, 179.
- 33) 小俣 靖, 1967: 昭和42年度水産学会年会講演要旨, 108.