

卵黄油の脂質成分

石川 博 美

Lipid composition of yolk oil

Hiromi Isikawa

1. 緒 言

卵黄油は古くから我国に伝わる民間薬として伝わっており、近年の健康食品への関心の高さが、心臓病や虚弱体質、肝臓病に対する効果や、さらには養毛効果や血行促進効果としても注目をあつめているが、この卵黄油の化学的性状については不明な点が多く、とくに卵黄を高温で加熱調整する過程での脂質の変化など解明されていない部分が多い。

油脂の加熱による性状の変化については、以前から注目され多くの研究がなされている。油脂および脂肪酸の加熱による酸化および重合などこれらが起こる場合の構造変化は、多くの複雑な問題を含んでおり、また、加熱温度によってもその変化は異なっていると松尾¹⁾⁴⁾金田²⁾⁹⁾¹⁰⁾大田³⁾梶本⁵⁾⁶⁾ら多くの報告がある。

卵の成分および卵黄油の脂肪酸組成は、与える飼料によってもかなり異なってくるという報告⁷⁾もある。そこで今回は鶏卵から有精卵と無精卵の卵黄油を調整し、それらの比較・加熱調整した卵黄油と加熱しないで抽出により得た未加熱卵黄油との比較・さらには健康食品として市販されている4種の市販卵黄油について脂質成分および脂肪酸組成を調べ、比較検討したので報告する。なお、市販卵黄油を選択するにあたっては、自然食品コーナーに置かれているものや、自然食品を製造しているところから出しているもの、薬局にあるもの等を購入し、実験試料とした。

2. 実験方法

1) 試料および試料調整

試料としてはワーレン種の有精卵と無精卵を用いた。卵黄油の調整にあたっては、一般的な方法に従って一定量の卵黄のみを鉄製の鍋に入れ、中火で約40分間加熱しつづけ卵黄油を得た。卵黄油が出来る際に固形物が出来るがおそらく蛋白質であろうと考える。卵黄油の回収は傾斜法で行ない約75%前後の回収率であった。未加熱卵黄油についてはクロロホルム：メタノール（2：1， $\frac{1}{4}$ ）のホルビ溶媒を用いてFolch⁸⁾らの方法に準じて、抽出洗浄を繰り返しロータリーエバポレータにより濃縮し、総脂質を得た。市販の卵黄油についてはカプセル状のものと、液状のものがあり、カプセル状のものは、カプセルをカットし中の卵黄油だけを取り出し液状のものと同様に試料とした。また、市販の卵黄レシチン・大豆レシチン（和光純薬製）との比較も検討した。

2) 脂質分画

調整した加熱および未加熱卵黄油と市販の四種の卵黄油と比較試料であるレシチンについてアセトン分画を行なった。

すなわち、約100mgの脂質を含む試料溶液15mlを共栓試験管に入れ窒素気流下にて濃縮する。

これにアセトン 5 ml とメタノール性塩化マグネシウム 0.1 ml を混和し、約 1 時間以上氷冷する。全液を遠心分離して上澄を別の容器に移し、沈殿物（複合脂質）を冷アセトン 2 ml で洗い再び遠心する。以上の操作を 2 回繰り返して沈殿物からアセトンを除き、苛性カリを入れたデシケーター中で減圧乾燥を行ない乾燥後秤量する。上澄のアセトン溶液（単純脂質）もすべて合併し、沈殿物と同様、濃縮、乾燥し、それぞれの重量を測定し脂質を得た。

3) 脂質組成の測定

アセトン分画した脂質の分子種を調べるために薄層マロマトグラフィー（TLC）で確認後 TLC-FID 法（薄層クロマトグラフィー・水素炎イオン化検出器法）に用いて以下の条件で分析を行なった。固定相；ヤترون(株)製シリカゲル焼結石英ガラスロッド、水素流量；160 ml/min、空気流量；200 ml/min で行った。また、展開溶媒としては、一次展開溶媒、クロロホルム：メタノール：水（50：20：2.5, %v/v）二次展開溶媒、ヘキサン：ジエチルエーテル：ギ酸（65：7：0.15, %v/v）を用いて二次展開を行ない分子種の同定をした。

4) 脂肪酸組成の測定

脂肪酸組成は脂質分画した脂質をそれぞれ 5 % 塩酸・メタノール（%v/v）にて 100℃ で 1 時間以上加熱した後、メチルエステル化後、ガスクロマトグラフィー（GLC）にて分析を行なった。PACKARD-5690 型ガスクロマトグラフィーで、カラムはステンレスカラム（2.5 mm φ × 30）を用い、シリカゲル DB-23 を充填したものを使用した。カラム温度 230℃；FID 検出器温度 250℃；キャリアーガスはヘリウムで分析を行なった。

3. 実験結果および考察

1) 有精卵と無精卵との差異

TLC・FID 法により有精卵と無精卵および卵黄レシチン・大豆レシチンの分子種分析を行い比較した。Fig. 1 に示すように大豆レシチンと他の卵黄油および卵黄レシチンとは脂質区分に違いが見られた。つまり、大豆レシチンには複合脂質であるリン脂質（PL）が多く含まれているが、卵黄油と卵黄レシチンにおいては、単純脂質であるトリグリセライド（TG）が多く含まれており、いずれの卵黄油においても TG が主構成脂質であり、70% 前後含有されていた。しかし、有精卵と無精卵および卵黄レシチンにおいては、それぞれの間に差は認められなかった。

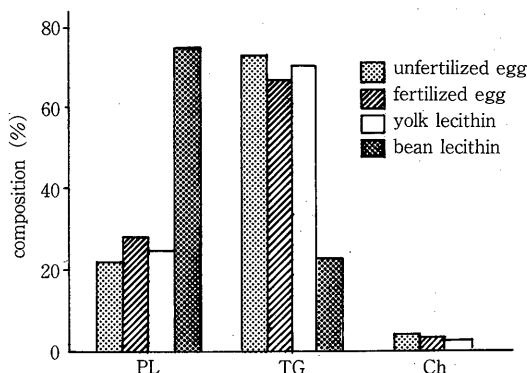


Fig.1 Lipid composition of yolk oil, yolk and bean lecithin.

脂肪酸組成についても Fig. 2 に示すように、有精卵と無精卵ではほとんど差が認められず主な構成成分は、パルミチン酸 (C₁₆:₀)、ステアリン酸 (C₁₈:₀)、オレイン酸 (C₁₈:₁)、およびリノール酸 (C₁₈:₂) であった。また、大豆レシチンにおいては、主な構成成分はリノール酸で約 57% 前後を占めており、次いでオレイン酸、パルミチン酸であった。

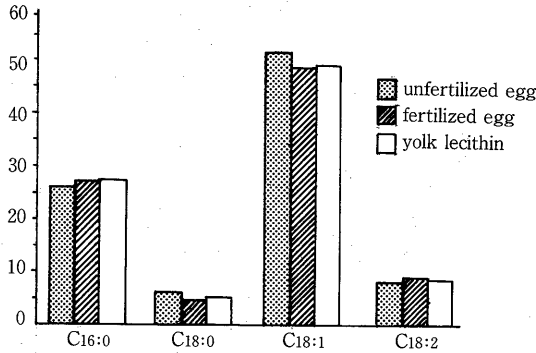


Fig.2 Fatty acid composition of simple lipid in yolk oil and yolk lecithin

2) 卵黄油の種類による収量とその脂質組成

それぞれの試料についてアセトン分画を行ないアセトン可溶部として単純脂質を、アセトン不溶部として複合脂質を得た。加熱および未加熱卵黄油の単純脂質区分と複合脂質区分についてその収量を Table. 1 に示した。未加熱卵黄油に比べ、加熱および市販の卵黄油の方が、アセトン

Table 1. Ratio of simple and complex lipid in several yolk oils

	Simple	Complex
commercial	86.5(%)	13.5(%)
heated	88.0	12.0
unheated	54.0	46.0
lecithin	75.0	25.0

不溶部、即ち複合脂質区分の収量が大変少なく、その収量は12%前後であった。これは、卵黄油を加熱することにより複合脂質つまり、リン脂質が何らかの型で熱分解や熱重合して減少したものと考えられる。脂質を加熱する場合、200℃前後と250℃以上ではその変化によほどの差異があること、酸化を伴う加熱の場合と空気を遮断した状態での加熱の場合の差違など考えられるのでこれら多くの事を考慮しつつ調整すべきであろう。

3) 加熱および未加熱卵黄油と市販卵黄油、卵黄レシチンの分子種分析

TLC・FID法により各種卵黄油の分子種分析を行なった結果を Table. 2 に示す。いずれの卵黄油においてもトリグリセライドが主な構成脂質で全体の50~80%以上を占めていた。また、コレステロール類については調整したものでは3~9%の含有量で加熱卵黄油に増加傾向が認められたが市販卵黄油においてはいずれの卵黄油も調整した卵黄油に比べ2~4倍量の高い値を示

Table 2 加熱及び抽出, 市販卵黄油, 卵黄レシチン, 大豆レシチンの分子種組成 (%)

試料	構成	PL	FA	TG	Chol	その他
(ワーレン種) 加熱 (有精卵) 抽出	加熱	2.0	1.1	80.7	8.9	7.3
	抽出	27.5	0.7	66.9	3.4	1.5
市販卵黄油 Y		3.4	1.3	51.7	40.4	3.2
市販卵黄油 M		1.9	2.8	61.0	26.8	7.5
市販卵黄油 N		3.8	1.1	74.6	18.8	1.7
市販卵黄油 U		1.1	3.4	59.7	30.3	5.5
卵黄レシチン		25.8	—	71.3	2.9	0
大豆		57.7	3.9	22.4	—	0

し、市販卵黄油にコレステロール類の含有量の高いことが認められた。コレステロールは食事中脂肪に飽和脂肪酸の割合が多いほどコレステロール濃度は高くなり、多価不飽和脂肪酸の割合が多いほど低くなる事はよく知られている。

複合脂質区分については Table. 3 に示すように加熱卵黄油と抽出卵黄油に大きな差がみられた。加熱卵黄油のホスファチジルコリン (PC) が抽出卵黄油に比べ1/3程度減少しており、ホスファチジルアミン (PE) については、加熱卵黄油の方が増加している。これは加熱することによりまずPCの脂肪酸部分が熱酸化を受け、共役ジエノンなどの不飽和カルボニル基を生じ、これがアルドール縮合により重合し¹¹⁾¹²⁾、減少したものと考えられる。

Table 3. 加熱及び抽出, 市販卵黄油, 卵黄レシチン, 大豆レシチンの複合脂質組成 (%)

試料	構成	PC	PE	PS	LPC	その他
(ワーレン種) 加熱油 (有精卵) 抽出油	加熱油	21.4	76.7	—	2.0	0
	抽出油	62.1	15.6	—	—	22.3
市販卵黄油 Y		28.6	62.8	0.8	0.8	7.0
市販卵黄油 M		12.4	84.4	0.7	0.7	1.8
市販卵黄油 N		72.6	11.8	2.6	4.8	8.2
市販卵黄油 U		17.6	76.5	2.3	2.3	1.3
卵黄レシチン		82.4	9.2	—	—	8.4
大豆レシチン		29.2	68.5	—	—	2.3

卵黄レシチンにおいては抽出卵黄油と同様の傾向を示した。市販卵黄油においては加熱卵黄油と同様の傾向を示したが、市販卵黄油 N については他の3種と違った傾向を示し、PCとPEが逆転しており、抽出卵黄油や卵黄レシチンと似たような傾向を示している。これは加熱する過程で生じた事か、あるいは与える飼料等によって生じたものかを検討する必要があると考えてい

る。

複合脂質組成においては加熱卵黄油と大豆レシチンが同様の傾向を示していた。

4. 加熱および未加熱卵黄油、市販卵黄油卵黄レシチンの脂肪酸組成

各試料をアセトン分画し、それぞれの脂質区分についてGLC分析を行ない構成脂肪酸組成を求めた。その結果を Table. 4 に示す。すべての卵黄油について主な構成成分は、ミリスチン酸 (C₁₄:₀) からドコサヘキサエン酸 (C₂₂:₆) までの9コの脂肪酸で構成されており、その内、単純脂質、複合脂質共にパルミチン酸 (C₁₆:₀)、ステアリン酸 (C₁₈:₂) が主な成分で、その中でもパルミチン酸とオレイン酸が全体の60%以上を占めていた。また、リノール酸、アラキドン酸、ドコサヘキサエン酸の多価飽和脂肪酸および高度不飽和脂肪酸が、加熱することにより減少する傾向が認められた。

また、アセトン可溶部にはオレイン酸が多く不溶部にはパルミチン酸が多い傾向が認められた。加熱卵黄油と市販卵黄油については当然の事ながら同様の傾向がみられた。

しかし、市販されている4サンプルについて脂質区分を Fig. 3 に示すように、サンプルNが他の試料に比べて違った値を示していることがわかる。また、複合脂質においても Fig. 4 に示

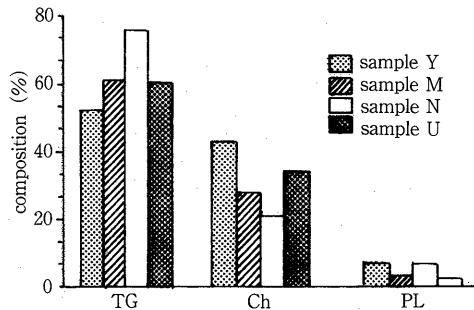


Fig.3 Lipid composition of simple lipid in commercial yolk oil

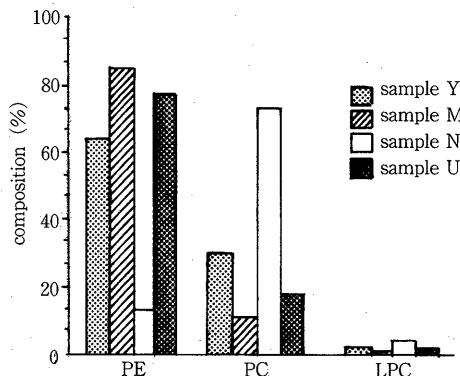


Fig.4 Lipid composition of complex lipid in commercial yolk oil

すように他の試料に比べホスファチジルエタノールアミンが少なくホスファチジルコリンが多く、他の三種のサンプルと違った値を示している事がわかる。これは他の三つの試料と異なり鶏に与える飼料を、一切添加物を加えない魚粉、トウモロコシ、牧草など天然、自然のものだけを与えているという事なので、それらの違いからか、あるいは調整する過程での温度の管理の違いからこのような結果が出たものと推測される。

また、脂肪酸組成については、それぞれ4サンプル共に Table. 4 に示すように、ほとんど同じような値を示しており差は認められなかった。複合脂質についても同様に差は認められなかった。

Table—4 加熱及び抽出卵黄油，市販卵黄油，卵黄レシチンの脂肪酸組成（％）

試料		成分	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{20:4}	C _{22:6}	その他
			ワレレン種	加熱卵黄油	アセトン可溶部	0.54	27.94	3.99	7.10	41.04	12.97	0
アセトン不溶部	1.11	41.27			1.93	19.47	25.28	5.35	0	1.13	0.94	3.52
抽出卵黄油	アセトン可溶部	0.87		31.04	0.96	16.10	22.87	11.23	0	3.86	8.73	4.34
	アセトン不溶部	0.59		30.28	1.06	15.03	24.15	10.41	0	4.20	7.80	6.48
市販卵黄油	Y	アセトン可溶部	0.42	25.97	3.10	7.94	41.39	15.61	1.07	2.13	0.71	1.66
		アセトン不溶部	0.42	40.00	1.30	23.29	22.64	6.82	0	1.65	1.41	2.47
	M	アセトン可溶部	0.72	23.90	5.54	6.12	42.01	12.40	0.46	2.60	0.56	5.69
		アセトン不溶部	0.45	35.26	0.50	15.17	23.44	9.39	3.28	4.12	5.62	2.77
	N	アセトン可溶部	0.38	22.74	3.47	7.18	41.67	16.28	1.01	1.67	1.11	4.49
		アセトン不溶部	0.37	31.59	1.06	19.59	22.41	10.27	0.44	3.05	5.65	5.57
	U	アセトン可溶部	0.50	25.17	4.10	7.59	42.79	11.39	0.43	2.24	0.13	5.66
		アセトン不溶部	0.55	34.85	2.21	17.37	28.85	5.95	1.01	2.20	1.19	5.82
卵黄レシチン	アセトン可溶部	0.53	24.45	1.00	5.90	51.50	12.70	0.70	0.20	0.38	2.64	
	アセトン不溶部	0.42	34.7	1.45	17.10	32.76	6.98	0.13	1.31	2.69	2.46	

以上の事から、各種卵黄油の脂質成分や脂肪酸組成を比較検討した結果、有精卵と無精卵ではほとんど差はみられなかった。

しかし、加熱卵黄油においては加熱調整処理により、コレステロールの増加傾向がみられ、ホスファチジルコリン（PC）の熱重合や熱分解による変化がうかがわれた。PCは分子中にリン酸基、コリン基という酸性基と塩基性基を有し、また加熱すると加水分解物を生ずるとともに熱分解物としてトリメチルアミンなども生成するため、加熱すると分解が多く起こりやすくなるものと考えられる。

また、脂肪酸においても多価および高度不飽和脂肪酸の減少傾向がみられた。卵黄油を加熱することにより複合脂質、特にリン脂質が先に述べたように熱分解、熱重合して新たな複合脂質を形成するものと考えられる。TLC・FIDにおいてRf値の面からのみ考察するならば加熱することによりホスファチジルコリンが熱分解して一部がホスファチジルエタノールアミンに移行したのではと考えられるが、金田氏⁹⁾¹⁰⁾らの報告によるとまだ解明されていない部分が多く、複雑な問題を多く含んでいるため今後の究明が必要と考える。今後、その構造を明らかにすると

共に、卵黄油の単純脂質や脂肪酸組成も加熱調整処理により変化し、与える飼料によっても影響を受けやすい事が推察されたので、今後、これらの変化を生体に対する影響との関係で検討していく必要があると考えている。

文 献

- 1) 松屋登：栄養と食糧、25、579 (1972)
- 2) 金田尚志：油化学、31、903 (1982)
- 3) 大田静行：油化学、12、436 (1963)
- 4) 松屋登：油化学、12、261 (1963)
- 5) 梶本五郎：栄養と食糧、42、313 (1989)
- 6) 梶本五郎：油化学、40、196 (1991)
- 7) G. cherlan and J. S. Sim. ; Lipi. DS, 27, 706 (1992)
- 8) Folch, J., Lees, M, and Sloane. Sanly, G. A. ; J. Biol. chem., 226, 497 (1957)
- 9) 金田尚志ら：油化学、25、842 (1976)
- 10) 富田文枝・金田尚志：油化学25、784 (1976)
- 11) 富田文枝・金田尚志：油化学23、777 (1974)
- 12) 富田文枝・金田尚志：油化学、23、782 (1974)