

ヨウ素化けい卵の研究——(第3報)

稲垣清二郎, 柴田承二*, 太田裕子*, 奥山徹*

Determination Iodine Content in Iodinated Eggs—(Ⅲ)

Seihiro Inagaki, Shoji Shibata*, Yuko Ota*, Toru Okuyama*

緒 言

稲垣は1972年以来ヨウ素化けい卵中のヨウ素の定量法を研究し1973年12月その定量法は決定したが, そのヨウ素がどのような化合物であるかは不明であった。ただヨウ素は卵白になく卵黄のみに存在することを知ったので, 恐らく不飽和脂肪酸を有する脂肪, レシチンのような磷脂質類に吸収されるものと予想していたが, それを確認する方法は不明であった。都合のよいことに, 1975年に東大薬学部教授の柴田承二博士が定年退職で明治薬科大学の生薬学教授に転任されたので, 早速ヨウ素卵中のヨウ素化合物の研究を依頼したのである。生薬学教室に柴田教授を始めとして助教授で大学からスイスのSchmidt教授のもとに留学して帰国された奥山徹博士にも依頼し, 太田裕子助手の熱心なる実験にて昨年4月に完成したので本年の本誌に謝意を表して第3報として発表する。

ヨウ素化けい卵については筆者らの一人稲垣はすでに本研究の動機, けい卵中のヨウ素定量法などについて詳細に報告した。¹⁾²⁾ その中で, けい卵は熱湯にて約15分間加熱して茹卵となし卵黄と卵白に分けた後それぞれについてヨウ素の定量を行った所, ヨウ素は卵白には認められず卵黄にのみ存在することを明らかにすることができたが, そのヨウ素がどのような形で存在しているかについては明らかにできなかった。²⁾ そこで今回はヨウ素化けい卵中のヨウ素がどのような形で存在しているのかを明らかにするために以下の実験を行った。すなわち今回は産卵後4~5日経過したヨウ素化けい卵を茹卵とすることなしに卵白と卵黄に分け, それぞれについてヨウ素の存在を調べた所卵白と卵黄に約1:2の割合で存在していることが明らかとなった。そこで卵黄中のヨウ素について詳しく検討した結果, 全卵黄中中性脂質に54%,

lecithin に12%であり中性脂質と lecithin に最も多く存在していることが明らかになった。

実 験

試料の調製——産卵後4~5日経過したヨウ素化けい卵の殻を除き卵白と卵黄に分けそれぞれについて, a)全脂質の調製 b) 中性脂質の調製 c) lecithin の調製を行ったが, ここでは卵黄に関してのみ記載することにする (Chart 1 参照)。

1 全脂質の分離

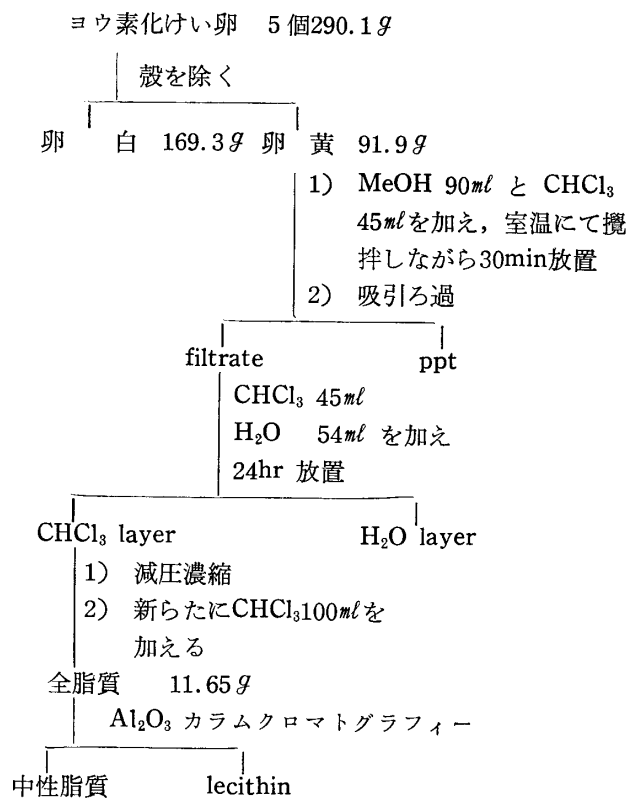


図1. ヨウ素化けい卵の分離精製

*明治薬科大学 Meiji College of Pharmacy

(290.1g) から卵黄91.9gを得る。これに MeOH90ml と CHCl₃ 45ml を加え攪拌しながら室温にて30min 放置、吸引ろ過しろ液と沈澱物とに分ける。得られたろ液に CHCl₃ 45ml と水54ml を加え24hr 放置後 CHCl₃ 層と水層に分け、CHCl₃ 層を減圧濃縮し、乾燥後新たに CHCl₃ 100ml を加えこれを全脂質とする。つぎに全脂質重量を知る目的で以下の測定を行う。

重量測定方法：CHCl₃ 溶液0.2ml を重量既知の時計皿 2個に入れ溶媒を蒸発乾固して秤量し、その平均値を 100ml 中の重量に換算する。以後重量測定は同様の方法で行う。

上記の重量測定方法に従い測定し、全脂質重量11.65g /CHCl₃ 100ml

2 中性脂質ならび lecithin の分離——全脂質溶液 48ml (8g 相当) を 1% CHCl₃ 溶液とし、Al₂O₃ カラムクロマトグラフィーを行う。CHCl₃、次に CHCl₃-MeOH 混液を溶出させ、CHCl₃-MeOH=60:1 の溶出画分を減圧濃縮後、新たに CHCl₃ 100ml に溶かしその 0.5ml をとって上記の方法に従い重量を測定し、中性脂質 2.95g /CHCl₃ 100ml を得る。

次に CHCl₃-MeOH=3:2 の溶出画分を上記同様に処理後重量測定を行い lecithin 0.28g /CHCl₃ 50ml を得る。

以上のようにして調製した全脂質、中性脂質ならびに lecithin のそれぞれの検体について以下の方法に従いヨウ素の定量を行う。

定量操作：第 8 改正日本薬局方の乾燥甲状腺末定量法を準用する。試料の CHCl₃ 溶液として lecithin 5ml、中性脂質 2ml を正確に秤りルツボ内にて溶媒を蒸発させる。無水炭酸カリウム 7g を混合し、さらにその上に 10g の無水炭酸カリウムをのせる。これをマッフル中 690°25 分間持続させる。冷後ルツボの内容物を蒸発皿に入れる。ルツボには水 20ml を入れ加熱沸騰させ蒸発皿に移す操作を 3 回くり返す。蒸発皿を直火にて加熱沸騰させ内容量 500ml の三角コルベンに入れる。蒸発皿に水 50ml を入れ加熱沸騰しフラスコに入れる。この操作を 4 回くり返しフラスコの全液量を約 300ml とする。

この液に新たに調製した臭素試液 7ml および約希リン酸 (1→2) 40ml を徐々に加えて煮沸し、200ml となるまで加熱を続ける。フラスコの内壁を水で洗いさらに 5 分間煮沸を続ける。冷後フェ

ノール溶液 (1→20) 5ml を加え再びフラスコの内壁を水で洗い込み、5 分間放置したのちこれに希リン酸 2ml およびヨウ素カリウム試液 5ml を加え直ちに遊離したヨウ素をデンプン試液を指示薬とした 0.01N チオ硫酸ナトリウム液で滴定する。同時に空試験を行い補正する。

0.01N チオ硫酸ナトリウム液 1ml = 0.2115mg
(factor = 1.0622)

実験結果

ヨウ素けい卵 1 個あたりの成分量——全卵黄重量、中性脂質重量ならびに lecithin 重量はつぎのような結果を得る。

全卵黄重量：91.9/5 = 18.38g

中性脂質重量：91.9/5g の卵黄中 8g を使用し中性脂質 2.95g を得る。そこで卵黄 1 個分へ換算するとつぎのようになる。

$$8 : 2.95 = 11.65 = x$$

$$44.2 : x = 91.9/5 : y$$

$$y = 91.9/5 \times 29.5 \times 11.65/8 \times 1/44.2 = 1.7864g$$

lecithin 重量：上記同様にして lecithin 0.28g を得る。そこで lecithin 重量を卵黄 1 個分へ換算するとつぎのようになる。

$$91.9/5 \times 0.28 \times 11.65/8 \times 1/44.2 = 0.1696g$$

以上の計算から明らかなように全卵黄重量 18.38g、中性脂質重量 1.7864g、lecithin 重量 0.1696g を得る。

全卵黄中、中性脂質ならびに lecithin 中のヨウ素含量——全卵黄、中性脂質ならびに lecithin についてヨウ素の定量を行いつぎのような結果を得る。

表1. 全卵黄中のヨウ素含有量

実験回数	試料量 (g)	滴定量 (ml)	ヨウ素量 (t × 0.2115 × 1.0622) (mg/1g)
1	5	1.25	0.0562
2	1	0.35	0.0786
3	1	0.40	0.0899
平均値	—	—	0.0749mg/1g

表2. 中性脂質のヨウ素含有量

実験回数	試料量 (ml)	滴定量 (ml)	ヨウ素量 (mg/2ml)
1	2	0.125	0.0292
2	2	0.10	0.0225
3	2	0.10	0.0225
平均値	—	—	0.4189mg/1g (試料 2 ml = 中性脂質 0.059 g)

表3. lecithin のヨウ素含有量

実験回数	試料量 (ml)	滴定量 (ml)	ヨウ素量 mg / 5 ml
1	5	0.10	0.0225
2	5	0.15	0.0337
3	5	0.10	0.0225
平均値	—	—	0.9363mg/1g (試料 5 ml = lecithin 0.028 g)

各試料から得られたヨウ素量を卵黄 1 個当りに換算するとつぎのような結果が得られる。

全卵黄中のヨウ素量

$$0.0759 \text{ mg} \times 18.38 = 1.3767 \text{ mg} / \text{1個}$$

中性脂質中のヨウ素量

$$0.4189 \text{ mg} \times 1.7864 = 0.7483 \text{ mg} / \text{1個}$$

lecithin 中のヨウ素含量

$$1.9363 \text{ mg} \times 0.1696 = 0.1588 \text{ mg} / \text{1個}$$

つぎにヨウ素化けい卵を卵白と卵黄に分けた後、全卵黄ならびにその卵黄から分離された中性脂質と lecithin について卵黄中の成分比と卵黄中のヨウ素含量比を見てもつぎのなうな結果が得られた。

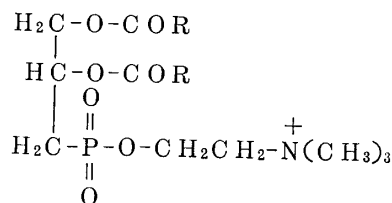
表4. 卵黄中の中性脂質と lecithin の含量比

卵黄	卵黄中の成分比	卵黄中のヨウ素含有量比
全卵黄	18.38 g / 1個 100%	1.38 mg / 1個 100%
中性脂質	1.78 g / 1個 9.7%	0.75 mg / 1個 54%
lecithin	0.17 g / 1個 0.9%	0.16 mg / 1個 12%

以上のことから明らかなようにヨウ素化けい卵中のヨウ素は脂質に多く存在しており(66%), 中でも中性脂質に最も多いことが明らかとなった。さらに、中性脂質と lecithin の重量比が10:1 であるのに比べそれぞれの

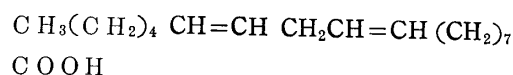
ヨウ素含有量比は10:2 かであることから考えて、卵黄中のヨウ素は lecithin に中性脂質の約倍量含まれていることが確認された。しかし、lecithin は下式のような化合物の混合物であり、ヨウ素がこれら lecithin ならびに中性脂質の不飽和部分に結合していると考えられるものの、詳細については明らかにできなかった。

lecithin (diacyl-L-3-glycerolphosphorylchlorin)



Rとして以下のような化合物が結合している。

linoleic acid 55%



linolenic acid 4%

$\text{C H}_3(\text{C H}_2\text{CH}=\text{CH})_3 \text{ C H}_2(\text{C H}_2)_6 \text{ C O O H}$
oleic acid 9.8%

$\text{C H}_3(\text{C H}_2)_7 \text{ CH}=\text{CH}(\text{C H}_2)_7 \text{ C O O H}$
stearic acid 4%

$\text{C H}_3(\text{C H}_2)_{16} \text{ C O O H}$
palmitic acid 11.7%

$\text{C H}_3(\text{C H}_2)_{14} \text{ C O O H}$
その他のアルキル基

考 察

今回は前報と異なりヨウ素化けい卵を茹卵とすることなしに卵白と卵黄に分けそれぞれについてヨウ素の存在を調べたところ、ヨウは卵白と卵黄の両方に存在していることが明らかとなった。このことは茹卵とした検体ではヨウ素が卵黄にしか認められなかったとする前報の結果と異なるわけで興味ある事実と思われる。

謝 辞

本研究のヨウ素の定量を行うに当り御指導をいただきました東大薬学部衛生化学・裁判化学教室の野島庄七教授、西島正弘先生に感謝致します。

- 1) 第1報: 稲垣清二郎, 駒沢女子短期大学「研究紀要」6, 1 (1972)
- 2) 第2報: 稲垣清二郎, 山口恭子, 駒沢女子短期大学「研究紀要」7, 1 (1973)