

ノート

ヘビ油の組成

大城博伸^{*}, 西銘宣仁^{*}, 加藤時信^{**}

Components of Snake Oils

Hironobu OHSHIRO^{*}, Gijin NISIME^{*}, Tokinobu KATO^{**}

^{*}Okinawa Regional Customs Laboratory

2-11-1 Minatomachi, Naha-Shi, Okinawa-Ken, 900 Japan

^{**}Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

The oils of six snake species and imported snake oils were investigated by gas chromatography for their triglycerides composition, fatty acid composition and sterol composition.

The oils were extracted according to the procedure of Folch et al. Appearance of oils of snakes was almost yellowish brown liquid with some solids, but Naia Naja Kaouthia and Bungarus Fasciatus were semi-solids.

Certain major triglycerides were found to be of acyl carbon number of 52, 50 and 54, and they indicated maximum peak of 52.

Fatty acid composition of snake oils were studied by GLC and saturated acid (C₁₄, C₁₆, C₁₈), odd-number fatty acid (C₁₅, C₁₇), poly unsaturated acid (C_{22.5}, C_{22.6}) were detected.

Main fatty acid of snake oils were oleic acid (32.5 ~ 39.6%), palmitic acid (19.7 ~ 27.5%) followed by C_{18.2}, C₁₈, C_{16.1}, C_{18.2} and C_{14.0} acids.

The unsaponifiable matter in the snake oils were studied by GLC for the sterol composition. The majority in sterol was cholesterol, and campesterol and -sitosterol were contained a little .

- Received May 30, 1987 -

*沖縄地区税関輸入総括部門 〒900 沖縄県那覇市港町2-11-1

**大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

1 緒 言

へび油は主に台湾、タイ国から輸入され、その用途は油を直接、カプセルに詰めて健康食品として飲用に供したり、やけど、切り傷等の治療用、いわゆる塗りぐすりとして販売されている。

輸入されるへび油の外観は、淡黄かっ色透明液体の中に結晶化した油脂が一部混在している状態のものが多いが、なかには、ペースト状のものもある。

輸入へび油の製造方法については明らかでないが、国内、例えば奄美大島ではハブの頭部を切除した後、皮を剥ぎ、水で煮、浮き出た油を取り、脱酸、脱色、脱臭の行程を経てハブ油を得ている¹⁾。また、沖縄のある業者はハブの体内貯蔵油脂（腹部の一部に存在する脂肪の固まり）のみを取り出し、ハブ油を得ている。

へび油として輸入申告されたものの中には、植物油そのものであったり、植物油が相当量添加されていた事例があり、分析の結果により関税率表分類が変更される場合がある。

へび油に関する報告^{1)・2)}は非常に少なく、特にグリセリド組成についての報告は見当らない。そのため、税関においてへび油を鑑定する場合には、へび油の独特な匂い（不快臭）又は過去の分析結果等を参考しながら総合的に判断している。しかし、最近輸入されたへび油の中には匂いが殆どないものがあり、また、過去の分析事例のなかには性状がかなり異なるものや、脂肪酸組成に差異がみられるものがある。

ここでは、へび油鑑定の基礎的資料に供するため実際にへび油を採取し、その性状、トリグリセリド組成、構成脂肪酸組成及びステロール組成について検討し、若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

試料として下記に示した6種のへび及び輸入へび油を用いた。へび類は玉泉洞觀光株及び沖縄県公害衛生研究所ハブ支所から入手したもので、いずれも体長1m前後、体重250～600gのもので、死後直ちに冷凍し、3日～2ヶ月経過したもの用い、これらを標準へび油とした。

1.ムラサキハブ(*Trimirisurus Purpuriomaculatus*)

2. キイロアマガサヘビ (*Bungarus Fasciatus*)
3. タイコブラ (*Naja naja kaouthia*)
4. ラッセルクサリヘビ (*Vipera russelli*)
5. ハブ (*Trimeresurus Flavoviridis*)
6. アカマタ (*Dinodon Semicarinatum*)

2.2 装置及び実験方法

2.2.1. 油脂の抽出方法

試料の頭部、尾部及び内臓の一部を切除した後、体部を細かく刻み、ミキサーで破碎し、クロロホルム：メタノール(2:1 v/v)混液を用い Folch³⁾らの方法により油脂を抽出した。抽出法の概略を Fig. 1 に示した。

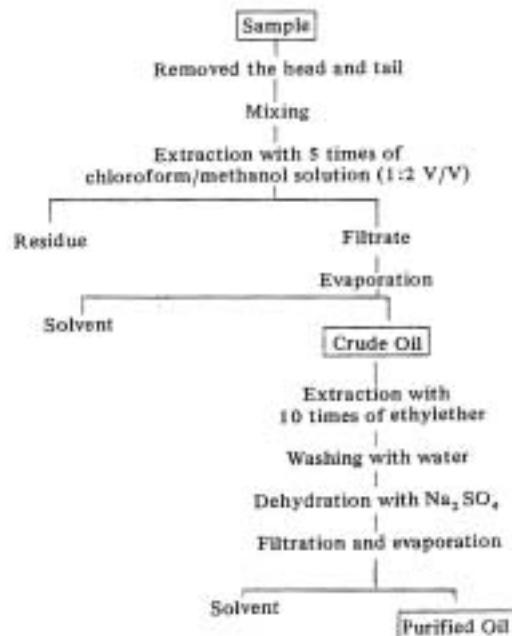


Fig. 1 Preparation of the snake oil

2.2.2 トリグリセリド組成

上記で得られた油脂をクロロホルムに溶解し、ガスクロマトグラフ（以下、GLC という）に直接注入した。

GLC の条件は次のとおりである。

装置：島津製作所 GC - 7A 型

カラム：3% DEXSIL 300GC/Chromosorb W AW

(80～100 メッシュ), 3mm × 0.2m (ガラスカラム)

ノート へび油の組成

カラム温度 : 230 ~ 360 °C /min 升温
検出器 : FID

2.2.3 脂肪酸組成

油脂を 1N エタノールカリでけん化後、エチルエーテルで脂肪酸を抽出し、三フッ化ホウ酸メタノール法⁴⁾によりメチルエステル化を行い、脂肪酸メチルエステルを調製した。脂肪酸の同定は G. R. JAMIESON⁵⁾の ECL 表及び HITACHI M - 80B 型質量分析計で行い、含有率は脂肪酸メチルエステルの相対面積百分率で求めた。

GLC の条件は次のとおりである。

カラム : 15% DE0S/Chromosorb W AW DMCS (80 ~ 100 メッシュ), 3mm × 2m (ガラスカラム)

カラム温度 : 190 °C 定温

2.2.4 ステロール組成

ステロール類の確認は、分離等の調製を行わずに、不けん化物を直接 GLC に注入することによって行った。

カラム : 5% Silicon OV - 101 / Uniport HP, (80 ~ 100 メッシュ), 3mm × 2m (ガラスカラム)

カラム温度 : 300 °C 定温

ステロールの同定は前述の質量分析計で行った。

3 結果及び考察

3.1 へび油の含油量と一般性状

6 種類のへびから得られた油脂の一般性状と含油

量を Table 1 に示した。

含油量は 2 ~ 15% で種類によって比較的大きな幅を持っているが、これは、体内貯蔵油脂の含有量及び肥満度の違いにより変動するものと考えられる。けん化価及びヨウ素価はそれぞれ 184 ~ 197, 78 ~ 106 であり、特に固有の値を示すものはなかった。性状は黄かっ色やや粘ちような液体の中に結晶化した油脂が一部混在している状態のものが多いが、タイコブラ、ムラサキハブの場合はペースト状を示していた。なお、輸入へび油と標準に用いたへび油の性状を比較した場合、標準のへび油は結晶化した油脂が比較的多い傾向にあった。

3.2 トリグリセリド組成

タイコブラ及びハブのトリグリセリドのガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。いずれもアシル基炭素数 52 を最大ピークとし、C₅₀, C₄₈, C₅₄ の順に見かけ上のピーク高さは小さくなっている。C₄₆ 以下にも明瞭な一連のピーク群がみられ、また、C₅₆ にも小ピークがみられた。

一方、アカマタ、ムラサキハブ、ラッセルクサリヘビ、キイロアマガサヘビ及び輸入へび油のガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した。いずれもアシル基炭素数 52 を最大ピークとしているのは共通しているが、C₅₀, C₄₈, C₅₄ の見かけ上のピーク高さはそれぞれ異っており、C₅₀ と C₅₄ のピーク高さはムラサキハブ、キイロアマガサヘビにおいては前者が、アカマタにおいては後者が、ラッセルクサリヘビにおいてはほぼ同様

Table 1 Properties of snake oil

Sample	Yield of oil (%)	S.V.	I.V.	Appearance
MURASAKI HABU (<i>Trimeresurus flavoviridis</i>)	2.4	191	92	Light Brown some solid
KIROYAMAGASA HEBI (<i>Bungarus Fasciatus</i>)	10.2	185	88	Yellowish Brown liquid with some solid
TAI KOBURA (<i>Naja naja Kaouthia</i>)	6.9	197	78	Yellowish White semi solid
RASSERU KUSARI HEBI (<i>Vipera Russellii</i>)	14.7	184	106	Yellowish Brown liquid with some solid
OKINAWA HABU (<i>Trimeresurus Purpuriomaculatus</i>)	4.8	190	91	Yellowish Brown liquid with some solid
AKAMATA (<i>Dinodon Semicarinatum</i>)	3.2	189	97	Yellowish Brown liquid with some solid

S.V. : Saponification Value

I.V. : Iodine Value (w/w)

度と様々であった。また、C₄₆以下の小ピーク群も明瞭なものと、そうでないものがあった。なお、本来、組成比を比較する場合には面積比等で行うことが望ましいが、ここではトリグリセリドの相互分離が良好でなかつたため、見かけ上のピーク高さであって比較検討した。

この実験でへび類のトリグリセリド組成がいずれもアシル基炭素数52を最大ピークとしているが、C₅₀、C₅₄のピーク高さの順位はへびの種類により異なっていることがわかった。

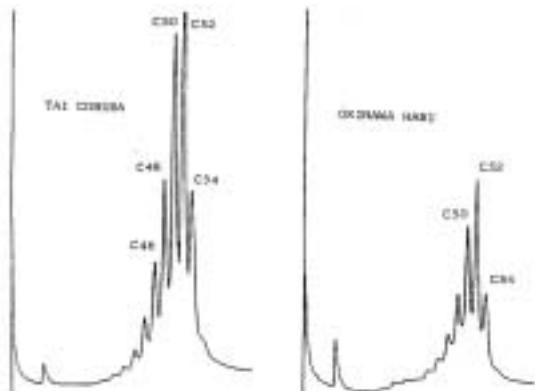


Fig. 2 Gas chromatogram of triglycerides of snake oils

Column : DEXSIL 300 GC 3% 3mm × 20cm

Column temp. : 230 ~ 360 6 /min

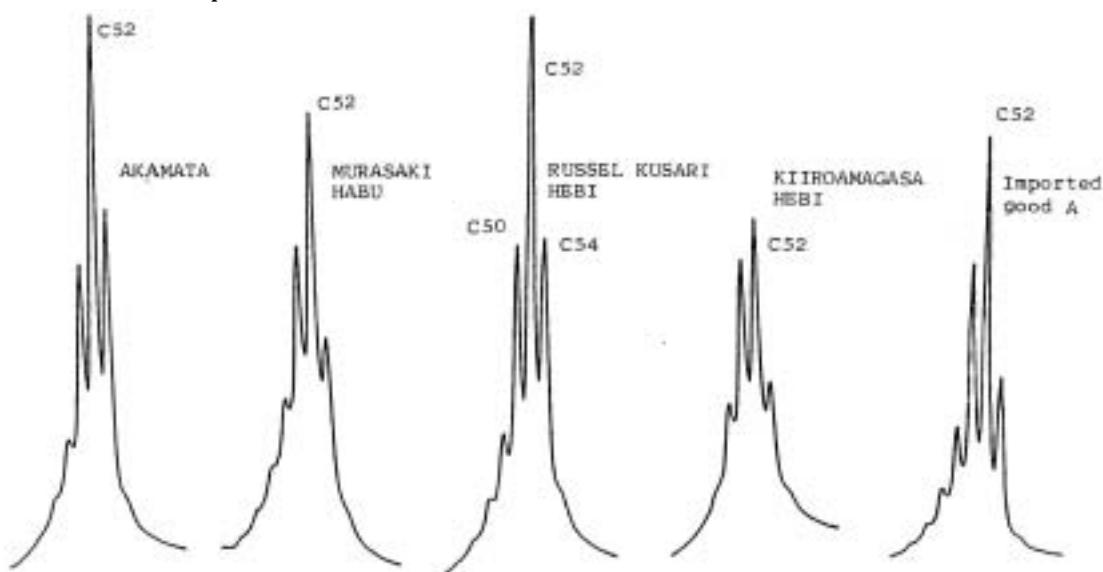


Fig. 3 Gas chromatograms of triglycerides of snake oils
Condition of gas chromatograms are cited in Fig. 2

3.3 脂肪酸組成

2.2.1で得られた油脂の脂肪酸組成を測定する前に、当該油脂と体内貯蔵油脂の脂肪酸組成の相違を検討した。すなわち、へび油の製造方法が明らかでないことから、前述したような製造方法によって脂肪酸組成にどの程度の相違があるかを検討した。

クサリヘビ及びハブの部位による脂肪酸組成の変動をTable 2に示した。表からわかるように、全体から抽出した油脂と体内貯蔵油脂の脂肪酸組成には顕著な差はみられなかった。これはへび油の大部分は体内貯蔵油脂に由来しており、従って、全体から抽出した油脂の場合でもその大部分は体内貯蔵油脂であり、全体として脂肪酸組成は体内貯蔵油脂に近づき、結果として、両者の間に差異がなくなるものと考えられた。

なお、全体から抽出した油脂は特有の不快臭を有しているが、体内貯蔵油脂の場合はその臭いがほとんど感じられなかった。

Fig. 4にハブ油の脂肪酸メチルエステル化物のガスクロマトグラムを示した。図に示されるように、オレイン酸を主体とし、パルミチン酸、リノール酸を多く含有しており、C₁₀、C₁₂の低級脂肪酸、C₁₅、C₁₇の奇数炭素脂肪酸の他、図には示していないがドコサペンタエン(C_{22:5})、ドコサヘキサエン(C_{22:6})の高度不飽和脂肪酸が確認された。

6種類のへび油の脂肪酸組成をTable 3に示した。

ノート へび油の組成

いずれのへび油もオレイン酸(32.5~39.7%), パルミチン酸(19.7~27.5%)を多く含んでいる。種別間の脂肪酸含有酸(19.7~27.5%)を多く含んでいる。種別間の脂肪酸含有量の変動は比較的大きく、特にリノール酸(8.7~20.8%)においては顕著であったが、含有量の順位の変動は少なかった。

一方、輸入へび油の脂肪酸組成をTable 4に示した。各脂肪酸含有率等は標準へび油と同様の傾向を示しているが、オレイン酸については輸入へび油の含有率が標準のものに比べ高い傾向にあった。

Table 2 Fatty acid composition of total oils in the whole body and preserved lipids of the abdominal region

	RUSSEL KUSARI HEBI		OKINAWA HABU	
	A	B	A	B
C 16	20.3	20.2	20.8	21.0
C 18	5.3	5.1	9.3	9.5
C 18:1	34.6	35.2	35.3	34.8
C 18:2	20.8	20.0	14.4	13.9
C 18:3	4.8	3.8	2.2	2.0

A : Whole body

B : Preserved lipids

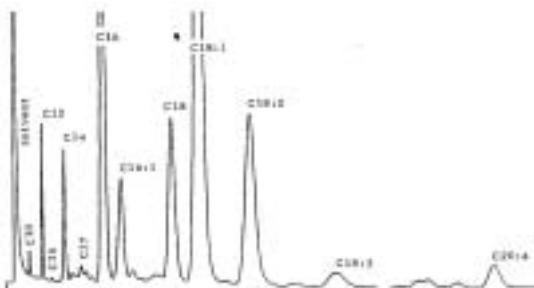


Fig. 4 Gas chromatograms of fatty acid methylester from oil of OKINAWA HABU (*Trimeresurus Flavoviridis*)
Column : DEGES 20% 3mm × 2m
Column Temp. : 190

Table 4 Fatty acid composition of imported snake oils

	A	B	C	D	E
C 14	1.9	4.8	2.3	0.8	2.2
C 16	24.2	26.1	27.0	23.8	21.9
C 16:1	4.4	4.6	7.7	3.9	7.8
C 18	5.8	9.4	5.6	5.4	7.8
C 18:1	47.7	43.1	39.6	52.3	43.8
C 18:2	12.9	9.6	13.4	11.4	12.8
C 18:3	2.3	1.3	2.5	2.0	2.0

Table 3 Fatty acid composition of snake oils

Sample Fatty acid	TAJ KOBURA	KIIRO AMA	RUSSELU KU SARI	MURASA- KI HABU	OKINAWA HABU	AKAMATA
C 10	0.4	Tr	Tr	Tr	0.1	Tr
C 12	2.1	Tr	0.2	0.1	1.6	0.2
C 14	4.0	1.4	1.3	1.2	2.3	1.0
C 14:1	Tr	1.1	Tr	0.1	0.2	0.1
C 15	0.2	0.9	0.3	0.7	0.4	0.2
C 16	27.5	26.2	20.3	22.7	20.8	19.7
C 16:1	3.6	8.6	5.3	5.6	4.6	3.6
C 17	0.3	1.3	0.5	1.1	0.7	0.5
C 18	7.9	8.5	5.3	9.5	9.3	8.4
C 18:1	32.8	32.5	34.6	39.5	35.3	39.7
C 18:2	12.9	9.2	20.8	8.7	14.4	18.2
C 18:3	2.2	3.6	4.8	2.4	2.2	3.3
C 20	0.4	0.7	0.4	0.5	0.4	0.4
C 20:2	1.3	0.6	0.6	1.0	1.0	0.5
C 20:4	2.3	2.2	3.9	4.6	4.3	2.9
C 22	0.5	0.6	0.4	0.5	0.4	0.4

3.4 ステロール組成

標準に用いた沖縄産ハブ及びタイコプラのステロールのガスクロマトグラムをFig. 5に示し、そのマススペクトルはFig. 6に示す。

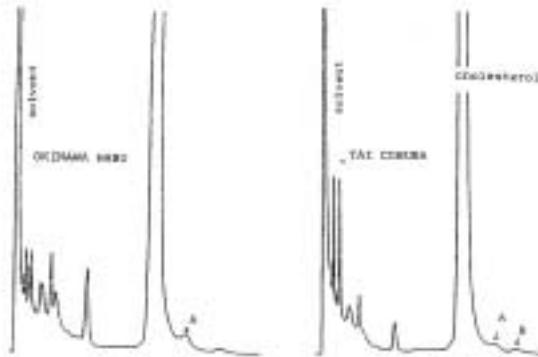


Fig. 5 Gas chromatograms of sterol of snake oils

A : campesterol

B : - Sitosterol

Column : Silicon OV-101 3mm × 2m

Column Temp. : 300

へび油中のステロール類としてコレステロールが大部分を占めているが、カンペステロール、-シトステロールなどの植物性ステロイドも微量確認された。これらの植物ステロイドの存在は、食餌に由来するものかどうかは明らかにできなかった。

