HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	淡水魚4種の脂質の脂肪酸
Author(s)	太田, 亨; 山田, 実
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 26(3), 277-288
Issue Date	1975-12
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/23567
Type	bulletin (article)
File Information	26(3)_P277-288.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北 大 水 産 彙 報
26(3), 277–288. 1975.

淡水魚4種の脂質の脂肪酸

太 田　　亨*・山 田　　実*

Fatty Acids of Four Fresh-Water Fish Lipids

Tōru ŌTA* and Minoru YAMADA*

Abstract

The fatty acid composition of neutral lipids from four fresh-water fish (kokanee: *Oncorhynchus nerka*, masu salmon: *Oncorhynchus masou*, char: *Salvelinus leucomaenis*, sweet smelt: *Plecoglossus altivelis*) was investigated in detail by thin-layer chromatographic and gas-liquid chromatographic analyses. Furthermore, the fatty acid composition of neutral lipids from sweet smelt was compared with that of algae, as a major diet for sweet smelt.

It was found that there were about 60 fatty acids, having 12 to 22 carbon atoms as component fatty acids of fresh-water fish lipids.

Iso and anteiso branched-chain fatty acids, multibranched-chain fatty acid (3, 7, 11, 15-tetramethylhexadecanoic acid), unsaturated branched-chain fatty acid (7-methyl-6-hexadecenoic acid) and polyunsaturated odd-numbered fatty acids were detected as minor components.

The fatty acids of sweet smelt lipids contained higher amounts of C_{16} polyenoic fatty acids than those of three other fresh-water fish lipids, and were similar to those of algae lipids.

緒　　言

淡水魚と海産魚の脂質を構成する脂肪酸に関する研究はすでに行われており[1-4]，両者を比較すると一般に淡水魚では C_{16}, C_{18} 酸が多く，これに対し海産魚では C_{20}, C_{22} 酸が多い。また飽和酸量は両者に大きな相違はないが，モノエン酸は淡水魚では 16:1 が多いのに対し，海産魚では 20:1, 22:1 が多いこと，ポリエン酸は海産魚では 20:5, 22:6 が高含量であるのに対し，淡水魚では 18:2ω6**, 18:3ω3 が多く含まれることが知られている。

Ackman[5] は淡水魚脂質の脂肪酸組成を求めて海産魚の脂肪酸組成と比較した結果，淡水魚で C_{18} 酸が多いことは必ずしも海産魚との差異を示す特徴とはならないこと，また，総ジエン酸と総テトラエン酸の含量は海産魚の約2倍であり，さらに総トリエン酸量も淡水魚脂質に多いことなどから，海産魚脂質にみられるような 20:5 や 22:6 への鎖長延長は淡水魚の場合，いつでも起こるとは限らないと述べている。また Ackmanら[6] は淡水魚脂質中の分枝鎖脂肪酸について検討し，Iso, Anteiso 型の分枝鎖脂肪酸が海産魚脂質と同じ割合で存在すること，さらに多分枝鎖脂肪酸の 4, 8, 12-Trimethyltridecanoic acid, 2, 6, 10, 14-Tetramethylpentadecanoic acid, 3, 7, 11, 15-Tetramethylhexadecanoic

* 北海道大学水産学部魚油化学講座
(*Laboratory of Chemistry of Fish Oil, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

** 炭素数: 二重結合数　ω メチル基側から数えて最初にあらわれる二重結合の位置

acid や，分枝鎖モノエン酸である 7-Methylhexadecenoic acid などの存在を明らかにした。

著者ら[7] はすでにワカサギ内蔵油トリグリセリド構成脂肪酸について調べ，約 50 種の脂肪酸を検出したが，本報ではヒメマス，ヤマベ，エゾイワナおよびアユなど 4 種の淡水魚を試料として脂質構成脂肪酸を詳しく調べた結果，微量成分を含め約 60 種の脂肪酸を同定，定量することができた。これらのなかにはいままで日本産淡水魚脂質中で確認されていなかった多分枝鎖脂肪酸，分枝鎖モノエン酸および奇数炭素鎖ポリエン酸なども含まれる。さらにアユ脂質については他の淡水魚脂質とは異なった脂肪酸組成を持つことがわかったので，アユが餌としてとる藻類の脂質構成脂肪酸についても調べ，食餌脂質との関係も併せて検討した。

実験方法

試料: 実験に供した淡水魚は北海道支笏湖で捕獲したヒメマス: Kokanee (*Oncorhynchus nerka*)，北海道南部の河川で捕獲したヤマベ：Masu salmon (*Oncorhynchus masou*)，エゾイワナ：Char (*Salvelinus leucomaenis*) および富山県神通川で捕獲したアユ: Sweet smelt (*Plecoglossus altivelis*) の 4 種である。各試料魚は捕獲後，体長，体重を測定し，筋肉部より Bligh and Dyer法[8] で脂質を抽出した。試料魚の捕獲時期，性，平均体長，平均体重を表 1 に示す。

脂肪酸メチルエステルの不飽和度による分画: 脂質をケイ酸: セライト 545(2:1W/W) を吸着剤とするカラムクロマトグラフィーで中性脂質と複合脂質に分画した。中性脂質より常法に従がい脂肪酸を調製し，さらに BF_3-メタノール溶液で脂肪酸をメチルエステル化した。脂肪酸メチルエステルの不飽和度による分画は薄層クロマトグラフィー (TLC) で行った。すなわち，Morris[9]，Gedam ら[10] の方法に準じてホウ酸および硝酸銀を含浸した薄層プレート (吸着剤 WAKOGEL B-10, 厚さ 0.5 mm, 20×20 cm) を調製し，窒素気流中 110°C で 90 分活性化した後，脂肪酸メチルエステル (100-400 mg) をプレート 1 枚につき約 50 mg 定量的にバンド状にスポットして，5% 酢酸エチル-n-ヘキサン溶液で展開した (展開距離 14 cm)。展開後 0.1% ジクロルフルオレセインエタノール溶液を噴霧して分離状態を確認し 5 分画にわけた。各分画をかきとり，5% 塩酸メタノール溶液を加えた後エーテルを用いて脂肪酸メチルエステルを抽出，捕集した。

水素添加: 脂肪酸メチルエステルの水素添加は脂肪酸メチルエステルを n-ヘキサンに溶解し，ラネーニッケル触媒下，水素ガスを通じて行った。

ガスクロマトグラフィー (GLC): 脂肪酸メチルエステルの分析は，柳本製 G80-FP 型ガスクロマ

Table 1. *Body length, body weight and lipid content in flesh of fresh-water fish.*

Species	Locality	Date collected	Sex*1	Body length (cm)	Body weight (g)	Lipid content (%)
"HIMEMASU" (*Oncorhynchus nerka*)	L. Shikotsu	June 4, '72	F	22.1	149	7.0
"YAMABE" (*Oncorhynchus masou*) A	Nakanosawa	June 3, '68	F.M	10.4	12	4.6
B	R. Yude	Oct. '68–Feb. '69	F.M	11.0*2	13	2.2
"EZOIWANA" (*Salvelinus leucomaenis*)	R. Ōno	May 10, '73	M	19.3	96	1.3
"AYU" (*Plecoglossus altivelis*)	R. Jinzū	June 29, '72	F	15.9	61	4.6

*1 F-Female, M-Male

*2 Total length

トグラフを使用し図2に示す条件で行った。各成分の同定は標準物質との比較，炭素数と相対保持時間 (18:1=100.0) の対数値との直線関係および Separation factor[11] などによって行い，脂肪酸の組成比は各分画の成分ピーク面積を半値巾法で求め相対面積比較法で算出した後，さらに表2に示す各分画の回収率から重量%として表した。

ガスクロマトグラフィー・質量分析 (GC-MS): 脂肪酸のなかで分枝鎖脂肪酸の同定は GLC による標準物質 (Applied Science 社 BC Mix-L, BC Mix-1) との比較のほかに，GC-MS 法による分析でも行った。機器として日立製ガスクロマトグラフ質量分析計 (RMU-6MG) を使用した。分析条件は図3に示すとおりである。

結果および考察

構成脂肪酸: 図 1a, 1b に脂肪酸の炭素数と相対保持時間の対数値との直線関係を示す。脂肪酸メチルエステルの TLC 分析で得た各分画のうち飽和酸区分 (Fr. 1) には C_{12}-C_{22} の直鎖脂肪酸のほかに C_{14}-C_{18} の Iso, Anteiso 型分枝鎖脂肪酸が存在した (図2)。これらの分枝鎖脂肪酸の中で Iso 18:0 と同定した成分ピーク (ECL値[12] 17.5) のマススペクトルは，図3に示すように Iso 18:0 に基因する m/e 298 のピークが認められるほかに m/e 326 のピークが検出された。分子量 326 の脂肪酸メチ

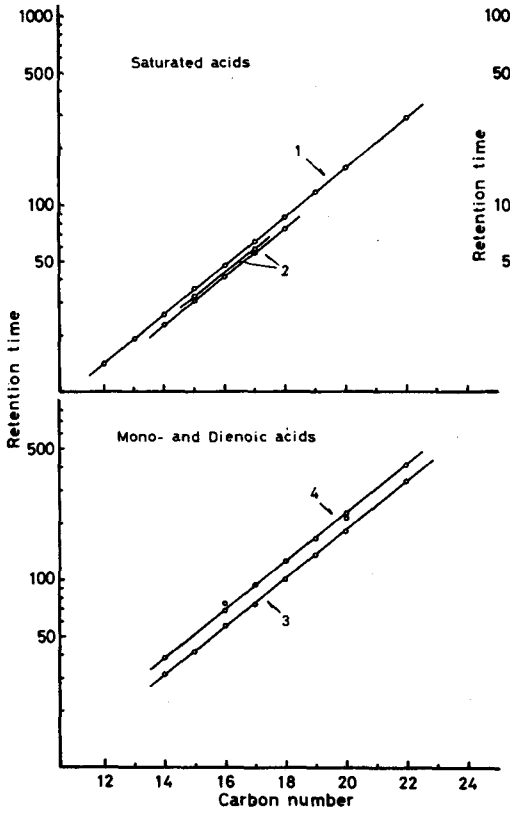

Fig. 1a.

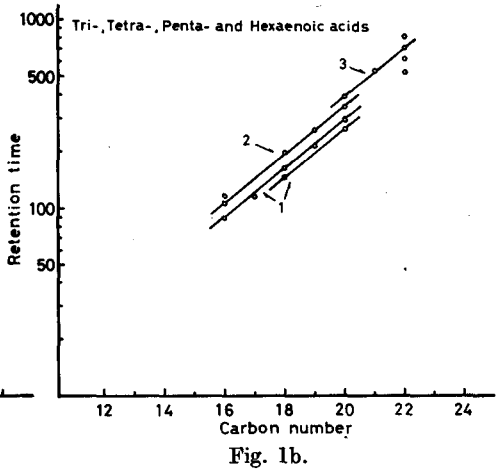

Fig. 1b.

Fig. 1a. Semilog plot of the retention times of saturated, monoenoic and dienoic fatty acid methyl esters vs. the number of carbon atoms. 1– Straight chain acid, 2–Branched chain acid, 3–Monoenoic acid, 4–Dienoic acid

Fig. 1b. Semilog plot of the retention times of tri-, tetra-, penta- and hexaenoic fatty acid methyl esters vs. the number of carbon atoms. 1–Trienoic acid, 2–Tetraenoic acid, 3–Pentaenoic acid

Table 2. *Recovery of fatty acid methyl esters of each fraction by argentation thin-layer chromatography.*

Fraction	Number of double bonds	Recovery (%)				
		"HIMEMASU"	"YAMABE" A	"YAMABE" B	"EZOIWANA"	"AYU"
1	0	30.4	28.6	29.2	24.8	32.0
2	1	31.5	32.7	32.8	37.2	27.9
3	2	8.7	7.1	11.8	7.0	6.3
4	3	8.5	8.3	11.5	12.0	13.9
5	4-6	20.9	23.3	14.7	19.0	19.8

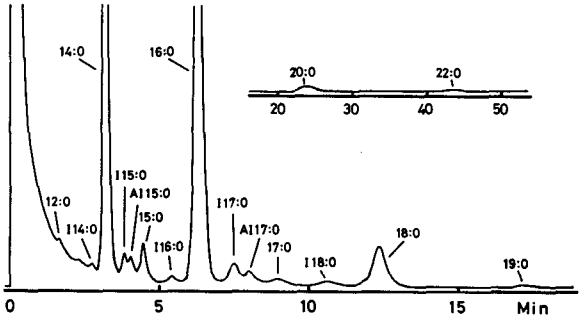

Fig. 2. Gas chromatogram of fatty acid methyl esters of Fr. 1 from argentation thin-layer chromatography.
I-Iso, AI-Anteiso
Operating conditions of GLC: Column 10% DEGS on Chromosorb W AW (80–100 mesh) 1.5 m×4 mm i.d. 170°C and 185°C, Carrier gas N_2 0.8 kg/cm², Detector (FID) H_2 20 ml/min, Air 800 ml/min, Attenu. 1/8–1/32, Sens. 10^{-1}

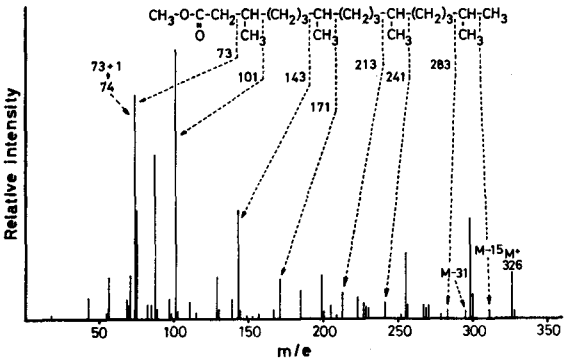

Fig. 3. Mass spectrum of fatty acid methyl ester having ECL value of 17.5 of Fr. 1 from argentation thin-layer chromatography.
Operating conditions of GC-MS: Hitachi RMU-6MG
Column 5% DEGS 1 m×3 mm i.d. 140–200°C (5°C/min), Carrier gas He 1.6 kg/cm², Separator temp. 280°C, Injector temp. 250°C, Ionizing voltage 20 eV, Accelating voltage 3.2 kV (m/e max. 1500), Ion source temp. 180°C

ルエステルとしては直鎖の 20:0 があるが，DEGS カラムを使用した GLC の分析条件では直鎖 20:0 が Iso 18:0 と同じ保持時間を持つことは考えられず，したがって直鎖脂肪酸以外の脂肪酸が混在していることが推察される。佐野[13] はナガスクジラ皮油脂肪酸メチルエステルの PEGA カラムを用いた GLC 分析で，3, 7, 11, 15-Tetramethylhexadecanoic acid の存在を明らかにした。この多分枝鎖脂肪酸の ECL 値は 17.5 で，Iso 18:0 の ECL 値 17.6 と近似している。図3に示したマススペクトルでは m/e 101 の大きなピークが顕著に検出され，また m/e 143, 171, 213 および 241 のピークが存在し，さらに m/e 283(M-43)，311(M-15) のピークも検出され佐野[13] や SenGupta ら[14] の結果と類似のマススペクトルを示している。したがって，飽和酸区分で検出される ECL 値 17.5 の成分ピークには Iso 18:0 のほかに多分枝鎖脂肪酸である 3, 7, 11, 15-Tetramethylhexadecanoic acid (Phytanic acid) が存在するものと考えられる。

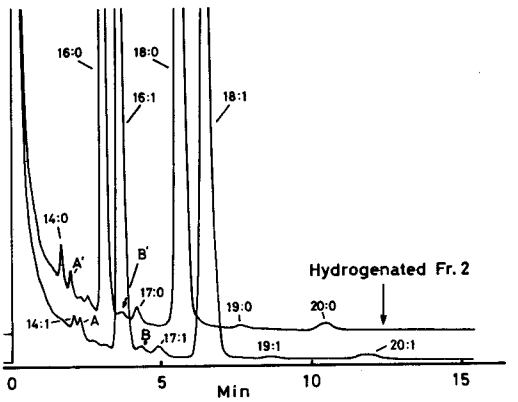

Fig. 4. Gas chromatograms of fatty acid methyl esters of Fr. 2 from argentation thin-layer chromatography and its hydrogenated product.

モノエン酸区分 (Fr. 2) には図4に示すように直鎖モノエン酸以外の成分 A, B が検出された。これらの ECL 値は A: 14.9, B: 17.1 であり，水素添加後のGLC 分析では A′ (ECL 値 14.5) および B′ (ECL 値 16.5) となった。ピーク A 成分はモノエン酸区分で検出されることや，水素添加後の ECL 値および GC-MS 分析の結果から C_{15} の分枝鎖モノエン酸と推定されたが，分枝メチル基および二重結合の位置は明らかにできなかった。なおピーク A 成分は試料魚のうちヒメマス脂質のみに検出される脂肪酸であり，その構造についてはさらに検討中である。ピーク B 成分は 16:1 と 17:1 の間に検出され，さらに水素添加後 (B′) 16:0 と 17:0 の中間に検出されることから分枝鎖モノエン酸と考えられる。佐野[15] はさきの多分枝鎖脂肪酸と同じくナガスクジラ皮油脂肪酸中 PEGA カラムによる GLC 分析で ECL 値 16.9 の脂肪酸を単離し，これを 7-Methyl-6-hexadecenoic acid と同定した。この分枝鎖モノエン酸は水素添加後の ECL 値が 16.4 であり，ピーク A 成分の GLC 分析における挙動と類似している。さらにピーク B, B′ 成分のマススペクトルをみると (図5)，ピーク B の M^+ は m/e 282 で，m/e 115, 155, 167(M-115) および m/e 138 のピークが強く検出され，水素添加後のピーク B′ の M^+ は m/e284 で，また m/e 129, 157 のピークが存在する。このようなマススペクトルは佐野が同定した Methyl 7-methyl-6-hexadecenoate のマススペクトル[15] とほぼ一致しており，以上の結果からモノエン酸区分で検出される ECL 値 17.1 の脂肪酸は 7-Methyl-6-hexadecenoic acid と推定した。

ポリエン酸中 16:2, 20:2, 18:3, 20:3, 16:4 および 20:5 などについては，ワカサギ内臓油トリグリセリド構成脂肪酸の分析結果[7] と同様に二重結合の位置の異なる脂肪酸を検出した。また 16:3 についてはクロマトグラムの状態から 16:3ω4 のほかに 16:3ω3 も存在することが推定できたが，今回の GLC 分析条件では両者が完全に分離せず定量はできなかった。

表3に淡水魚4種の中性脂質を構成する脂肪酸の含量を示す。構成脂肪酸として微量成分を含めると約 60 種の脂肪酸が存在した。各脂肪酸の定量値については，表3に示したように得られた組成から算出したヨウ素価と Wijs 法で測定した脂肪酸メチルエステルのヨウ素価とに大きな差異がないこ

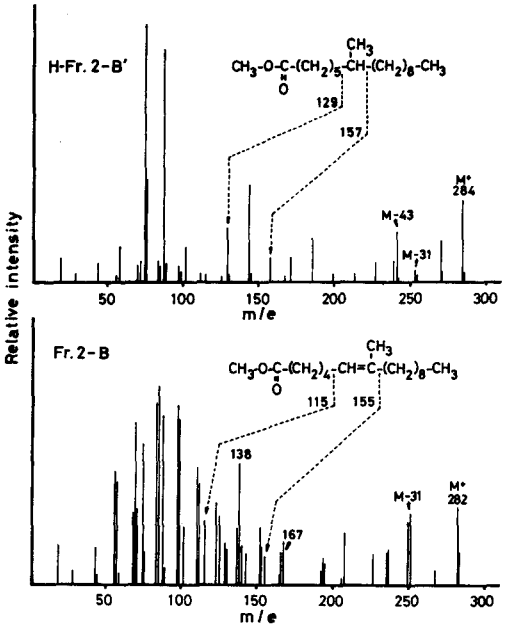

Fig. 5. Mass spectra of fatty acid methyl esters having ECL value of 17.1 (B) and its hydrogenated product (B′ ECL value 16.5).

とから，ほぼ正しい値を示していると考えられる。

分枝鎖脂肪酸量は Ackmanら[6] の結果と比較すると，Iso 型が Anteiso 型より含量が多いという傾向は類似しているが，ヒメマスを除いてやや少ない値となり（表4），また分枝鎖モノエン酸（7-Methyl-6-hexadecenoic acid）量も 0.41-0.80% に対し Trace-0.2% と低い値を示した。

微量脂肪酸として上述の分枝鎖脂肪酸のほかに，17:2, 19:2, 17:3, 19:3, 19:4 および 21:5 などの奇数炭素鎖ポリエン酸が存在した。奇数炭素鎖ポリエン酸は海産魚脂質中に広く分布し，特にボラ（*Mugil cephalus*）脂質中には高含量存在することが明らかにされている[16][17]。また淡水魚脂質においても 19:4, 21:4 および 21:5 が検出されており[5][7]，本実験の結果を併せて考えると奇数炭素鎖ポリエン酸は魚類脂質中に広く含まれる脂肪酸であると思われる．

表3に示した淡水魚4種の中性脂質の脂肪酸組成は，すでに報告されている淡水魚脂質の脂肪酸組成[2-5] と同様に海産魚脂質の脂肪酸組成と比較して 16:1, 18:2ω6 および 18:3ω3 が多く，20:1, 22:1 および 22:6ω3 が少量である。しかし同じ淡水魚間でもその組成に若干の差異があり，またヤマベで認められるように同一魚種でも 18:2ω6 や 18:4ω3 などの含量に違いがある。このような組成の差異は表4に示した脂肪酸比からも明らかであるが，特にアユの場合は他の魚種および新間らが行ったアユの脂肪酸組成の分析結果[18] と比較して C_{16} のポリエン酸量に大きな相違が認められる。淡水魚脂質中の C_{16} のポリエン酸量については，Ackmanら[5] が 16:2ω4 0.99-1.79%，16:3ω4 0.98-1.84%，16:4ω1 Trace-0.85% と報告しているが，アユでは 16:2ω7 0.8%，16:2ω4 3.4%，16:3ω4 6.4%，16:4ω3 1.5%，16:4ω1 1.2% といままで報告されている含量より多い値を示している。

ヒメマスは餌として主に動物プランクトンを，ヤマベ，エゾイワナは水生昆虫を摂取するなど食性が動物食であるのに対し，アユは河川で岩石に付着する藻類を摂取して生長する魚で，その食性はヒ

Table 3. *Fatty acid composition of neutral lipids from flesh of fresh-water fish* (*wt.* %).

Fatty acid	"HIMEMASU"	"YAMABE" A	"YAMABE" B	"EZOIWANA"	"AYU"
		Saturated acids			
12:0	Tr*1	0.3	0.4	0.6	Tr
13:0	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
Iso 14:0	0.1	Tr	Tr	0.1	Tr
14:0	8.5	6.3	2.9	4.0	6.9
Iso 15:0	0.5	0.2	0.4	0.5	0.3
Anteiso 15:0	0.5	Tr	Tr	Tr	Tr
15:0	0.9	0.2	0.4	0.4	0.3
Iso 16:0	0.2	0.1	0.2	0.1	Tr
16:0	14.0	17.1	18.5	14.3	22.0
Iso 17:0	0.8	Tr	0.2	0.4	0.2
Anteiso 17:0	0.5	Tr	0.2	0.1	0.1
17:0	0.4	0.3	0.7	0.6	0.4
Iso 18:0*2	0.2	—	Tr	Tr	Tr
18:0	2.3	3.8	4.7	2.9	1.4
19:0	Tr	Tr	0.1	0.2	Tr
20:0	0.2	0.3	0.2	0.3	Tr
22:0	Tr	0.2	0.2	0.4	—
Total	29.1	28.8	29.1	24.9	31.6
		Monoenoic acids			
14:1	0.3	0.3	0.6	1.0	0.1
A*3	0.2	—	—	—	—
15:1	0.1	0.1	0.2	Tr	Tr
16:1	11.8	13.5	8.5	14.3	18.9
B*3	0.2	Tr	0.2	Tr	—
17:1	0.3	0.2	0.4	0.3	0.2
18:1	19.2	18.4	24.3	20.3	8.4
19:1	0.2	Tr	0.3	0.3	0.2
20:1	0.4	0.3	0.9	0.6	0.3
22:1	Tr	Tr	0.2	0.2	Tr
Total	32.7	32.8	35.6	37.0	28.1
		Dienoic acids			
14:2 ?	—	0.1	Tr	0.1	—
16:2ω 7	0.2	0.2	0.1	0.2	0.8
16:2ω 4	0.9	1.6	0.6	1.3	3.4
17:2ω 5?	0.1	0.1	0.1	Tr	Tr
18:2ω 6	7.4	5.0	10.0	5.2	2.0
19:2ω 5?	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
20:2ω 9	Tr	Tr	0.1	0.1	Tr
20:2ω 6	0.2	0.1	0.5	0.2	0.1
22:2ω 6	Tr	—	0.1	0.1	—
Total	9.0	7.2	11.7	7.3	6.4
		Trienoic acids			
16:3ω 4*3	0.2	1.1	0.2	1.1	6.4
17:3ω 5?	Tr	—	0.1	—	—
18:3ω 6	1.0	0.2	0.1	0.2	0.5
18:3ω 3	4.7	5.7	9.7	9.7	7.3
19:3ω 5?	Tr	—	0.1	0.1	Tr

Table 3. Continued

Fatty acid	"HIMEMASU"	"YAMABE" A	"YAMABE" B	"EZOIWANA"	"AYU"
20:3ω6	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2
20:3ω3	—	0.3	0.5	—	0.2
Total	6.3	7.5	11.1	11.5	14.6
Tetra-, Penta-, Hexaenoic acids					
16:4ω3	0.1	0.2	Tr	0.2	1.5
16:4ω1	0.1	0.3	0.1	0.5	1.2
18:4ω3	5.5	7.7	0.7	4.9	1.5
19:4ω5?	—	—	—	—	0.1
20:4ω6	2.4	0.6	1.6	1.1	0.4
20:4ω3	1.8	2.4	0.5	1.5	0.6
22:4ω6	0.5	0.3	0.4	0.3	0.5
20:5ω3	4.3	7.1	3.7	6.2	8.5
21:5ω2?	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
22:5ω6	0.4	0.2	0.3	0.2	Tr
22:5ω3	1.2	1.3	0.9	1.8	1.7
22:6ω3	6.5	3.5	4.3	2.5	2.5
Total	22.8	23.6	12.5	19.2	18.5
Unknowns	0.1	—	0.1	—	0.9
Iodine value					
Wijs method	154.1	148.8	126.1	—	145.7
Calculated from composition	148	151	129	149	146

*1 Trace (less than 0.05%)
*2 Includes 3,7,11,15-tetramethylhexadecanoic acid
*3 A-Branched 15:1, B-7-Methyl-6-hexadecenoic acid
*4 Includes 16:3ω3

メマス，ヤマベ，エゾイワナと異なり植物食である。このような魚種における食性の相違は当然，脂質構成脂肪酸にも影響を与えるものと思われる。

アユと藻類の脂質構成脂肪酸の比較： アユを捕獲した神通川より藻類（主に珪藻 *Melosira varians*[19]）を採集し，魚類の場合と同様の方法で脂質を抽出した。脂質含量は湿重量に対し 0.5% であった。表5に藻類中性脂質の脂肪酸組成を示す。Ackmanら[20] は海産の藻類（植物プランクトン）12 種の脂肪酸を調べ種による差異を検討した結果，珪藻類，緑藻類などで C_{16} のポリエン酸を多く含有すると報告している。また Katesら[21] は珪藻の脂肪酸を分析して，淡水種，海産種いずれも 16:3 量が多く，特に淡水種の *Navicula pelliculosa* では 18.3%（モル%）と高含量であることを明らかにしている。表5に示した藻類の脂肪酸組成は C_{16} 酸が全体の 57% を占め，その中でも 16:3ω4 が 5.3% と含量が多く，さらに 20:5ω3 も 9.1% と高い値を示すなど Kates らの結果と類似の傾向を示している。アユの脂肪酸組成と比較すると，C_{16} のポリエン酸量が多く，また 18:1 量が少ないなど互いに近似の値を持ち，数種の脂肪酸比も類似している（表4）。このようなことから，アユ脂質が他の淡水魚とは異なった脂肪酸組成を示すのは食餌脂質の影響を受けた結果と考察できる。

以上のように魚類脂質の構成脂肪酸は食性によって影響を受け，淡水魚の中でも組成に差異が認められる。勿論，魚類の脂質成分はたんに食餌となる生物脂質に支配されるばかりでなく，魚が生長，

Table 4. *Fatty acid chain length composition and several ratios of fatty acids in neutral lipids of fresh-water fish and algae*[*1].

	"HIMEMASU"	"YAMABE" A	"YAMABE" B	"EZOIWANA"	"AYU"	Algae
	Fatty acid chain lengths (%)					
Straight chain acids						
C_{12}	Tr[*2]	0.3	0.4	0.6	Tr	0.2
C_{13}	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
C_{14}	8.8	6.7	3.5	5.1	7.0	4.1
C_{15}	1.0	0.3	0.6	0.4	0.3	0.5
C_{16}	27.3	34.0	28.0	31.9	54.2	57.4
C_{17}	0.8	0.6	1.3	0.9	0.6	0.5
C_{18}	40.1	40.8	49.5	43.2	21.1	23.2
C_{19}	0.4	0.1	0.7	0.7	0.4	0.3
C_{20}	9.7	11.3	8.4	10.4	10.3	10.9
C_{21}	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
C_{22}	8.6	5.5	6.4	5.5	4.7	1.5
Branched chain acids	3.2	0.3	1.2	1.2	0.6	0.6
Unknowns	0.1	—	0.1	—	0.9	0.9
	Ratios					
16:0 as % of saturated acids	48.1	59.4	63.6	57.4	69.6	76.7
16:0/16:1	1.2	1.3	2.2	1.0	1.2	1.0
16:1/18:1	0.6	0.7	0.4	0.7	2.3	6.8
18:2+18:3/Poly-enoic acids	0.3	0.3	0.6	0.4	0.3	0.4
$\Sigma\omega3/\Sigma\omega6$	2.0	4.3	1.5	3.5	6.4	5.2

*1 Mainly diatom (*Melosira varians*)
*2 Trace

成熟する生活史の過程でも生理的な影響を受けて変化するものと思われる。これらについてはすでにヤマベを試料とした実験で一部考察したが[22-24]，さらにヒメマス，アユについても生活史における脂質成分の変動に関し検索中である。

要　　約

ヒメマス，ヤマベ，エゾイワナ，アユなど4種の淡水魚を試料として中性脂質を構成する脂肪酸を詳しく調べ，また，アユについては食餌となる藻類脂質の構成脂肪酸と比較して次の結果を得た。

1) 淡水魚脂質構成脂肪酸として微量成分を含めて約60種の脂肪酸を検出した。これらのなかにはIso, Anteiso型分枝鎖脂肪酸や日本産淡水魚脂質でまだ確認されていなかった多分枝鎖脂肪酸 (3, 7, 11, 15-Tetramethylhexadecanoic acid) 不飽和分枝鎖脂肪酸 (7-Methyl-6-hexadecenoic acid) などが含まれる。その他奇数炭素鎖ポリエン酸も微量成分として存在した。

2) 淡水魚4種の脂質構成脂肪酸は海産魚脂質の脂肪酸組成と比較すると，16:1, 18:2ω6 および 18:3ω3 量が多く，20:1, 22:1 および 22:6ω3 量が少ないなどいままでに知られている淡水魚脂質の脂肪酸組成と類似のパターンを示すが，特にアユでは C_{16} 酸量が全体の 54.2% を占め，そのなかで

Table 5. *Fatty acid composition of neutral lipids from algae*[*1] (*wt.* %).

Saturated acids	
12:0	0.2
13:0	Tr[*2]
Iso 14:0	Tr
14:0	3.9
Iso 15:0	0.3
Anteiso 15:0	0.1
15:0	0.4
Iso 16:0	Tr
16:0	22.7
Iso 17:0	0.2
Anteiso 17:0	Tr
17:0	0.2
Iso 18:0[*3]	—
18:0	1.4
19:0	Tr
20:0	0.2
22:0	—
Total	29.6
Monoenoic acids	
14:1	0.2
A[*4]	—
15:1	0.1
16:1	23.0
B[*4]	Tr
17:1	0.2
18:1	3.4
19:1	Tr
20:1	Tr
22:1	—
Total	26.9
Dienoic acids	
14:2 ?	—
16:2ω7	0.9
16:2ω4	2.6
17:2ω5?	Tr
18:2ω6	2.8
19:2ω5?	0.1
20:2ω9	0.1
20:2ω6	0.2
22:2ω6	—
Total	6.7
Trienoic acids	
16:3ω4[*5]	5.3
17:3ω5?	0.1
18:3ω6	0.8
18:3ω3	13.8
19:3ω5?	0.1
20:3ω6	0.2
20:3ω3	0.3
Total	20.6
Tetra-, penta-, hexaenoic acids	
16:4ω3	1.5
16:4ω1	1.4
18:4ω3	1.0
19:4ω5?	0.1
20:4ω6	0.5
20:4ω3	0.3
22:4ω6	0.7
20:5ω3	9.1
21:5ω2?	Tr
22:5ω6	Tr
22:5ω3	0.4
22:6ω3	0.4
Total	15.4
Unknowns	0.9
Iodine value calc. from composition	148

[*1] Mainly diatom (*Melosira varians*)
[*2] Trace (less than 0.05%)
[*3] Includes 3,7,11,15-tetramethylhexadecanoic acid
[*4] A–Branched 15:1, B– 7–Methyl–6–hexadecenoic acid
[*5] Includes 16:3ω3

16:2ω7 0.8%, 16:2ω4 3.4%, 16:3ω4 6.4%, 16:4ω3 1.5%, 16:4ω1 1.2% と他の淡水魚と異なり C_{16} のポリエン酸が高含量であった。

3) アユが餌として摂取する藻類脂質の脂肪酸組成はアユ脂質と同様に C_{16} のポリエン酸量が多く，

含量も互いに近似している。

4) 淡水魚脂質間における脂肪酸組成の相違は，魚類の食性と密接に関連すると思われる。

本研究を行うにあたり，試料採取に御協力いただいた北海道立水産孵化場，寺尾俊郎博士，富山県農林水産部水産課，川崎賢一氏，マススペクトルの測定に御尽力いただいた日立製作所応用開発課，秋森伯美氏に謝意を表します。

文　　献

1) Lovern, J.A. (1953). Der Ursprung der Eigenart der Fette bei Fischen. *Fette. Seifen. Anstrichmittel.* **55**, 425–430.
2) Yamada, M. (1972). New observations on the lipids of aquatic origin. *Mem. Fac. Fish. Hokkaido Univ.* **19**, 35–136.
3) Gruger, E. H. Jr., Nelson, R. W. and Stansby, M. E. (1964). Fatty acid composition of oils from 21 species of marine fish, freshwater fish and shellfish. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **41**, 662–667.
4) 新間弥一郎・田口偕子 (1964). 魚類背肉中のコレステロール量と脂肪酸組成について. 日本水産学会誌 **30**, 179–188.
5) Ackman, R.G. (1967). Characteristics of the fatty acid composition and biochemistry of some fresh-water fish oils and lipids in comparison with marine oils and lipids. *Comp. Biochem. Physiol.* **22**, 907–922.
6) Ackman, R.G. and Hooper, S.N. (1970). Branched-chain fatty acids of four fresh-water fish oils. *Ibid.* **32**, 117–125.
7) 太田　亨・山田　実 (1969). ワカサギの脂質に関する研究-I. ガスクロマトグラフィーによる内臓油トリグリセライド構成脂肪酸の検索. 日本水産学会誌 **35**, 1138–1147.
8) Bligh, E. G. and Dyer, W. J. (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* **37**, 911–917.
9) Morris, L. J. (1962). Separation of higher fatty acid isomers and vinylogues by thin-layer chromatography. *Chem. and Ind.* 1238–1240.
10) Gedam, P. H., Subbaram, M. R. and Aggarwal, J. S. (1971). Consecutive chromatographic techniques in the component fatty acid analysis of sardine oil. *Fette. Seifen. Anstrichmittel.* **73**, 748–753.
11) Ackman, R.G. (1963). An analysis of separation factors applicable in the gas-liquid chromatography of unsaturated fatty acid methyl esters on a polyester substrate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **40**, 564–567.
12) Miwa, T. K. (1963). Identification of peaks in gas-liquid chromatography. *Ibid.* **40**, 309–313.
13) 佐野吉彦 (1966). ガスクロマトグラフィーによる南氷洋産鯨油の研究 (第5報). 鯨油構成脂肪酸 3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン酸の同定. 油化学 **15**, 456–460.
14) SenGupta, A. K. und Peters, H. (1966). Isolierung und Strukturaufklärung polyverzweigter Fettsäuren aus Fischöl. *Fette. Seifen. Anstrichmittel.* **68**, 349–360.
15) 佐野吉彦 (1967). ガスクロマトグラフィーによる南氷洋産鯨油の研究 (第8報). ナガスクジラ皮油中の 7-メチル-6-ヘキサデセン酸. 油化学 **16**, 605–610.
16) Sen, N. and Schlenk, H. (1964). The structure of polyenoic odd- and even-number fatty acid of mullet (*Mugil cephalus*). *J. Am. Oil Chem. Soc.* **41**, 241–247.
17) Schlenk, H. and Sand, D.M. (1967). A new group of essential fatty acids and their comparison with other polyenoic fatty acids. *Biochem. Biophys. Acta.* **144**, 305–320.
18) 新間弥一郎・田口偕子 (1964). 天然および養殖アユの脂肪酸組成について. 日本水産学会誌 **30**, 918–925.
19) 富山県水産試験場 (1970). 神通川漁場環境保全基礎調査報告書 1–94.
20) Ackman, R. G., Tocher, C. S. and Mclachlan, J. (1968). Marine phytoplankter fatty

acids. *J. Fish. Res. Bd. Canada.* **25**, 1603–1620.

21) Kates, M. and Volcani, B. E. (1966). Lipid compoenets of diatoms. *Biochim. Biophys. Acta.* **116**, 264–278.

22) 太田 亨・山田 実 (1971). サクラマス *ONCORHYNCHUS MASOU* の脂質. 第1報 変態時期におけるサクラマス幼魚の脂質含量および脂肪酸組成の変動とそれらにおよぼす光の影響について. 北大水産彙報 **22**, 151–158.

23) 太田 亨・山田 実 (1974). サクラマスの脂質-II. 河川で生活するサクラマス幼魚の筋肉脂質の季節的変動. 日本水産学会誌 **40**, 699–706.

24) 太田 亨・山田 実 (1974). サクラマスの脂質-III. 降海時期における河川残留型および降海型サクラマス幼魚の脂質組成の相異. 同誌 **40**, 707–713.