



Title	海産サケ科魚類の筋肉脂質中におけるプリスタンの存在
Author(s)	猪上, 徳雄; Inoue, Norio; 細川, 優子 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 23(4), 209-214
Issue Date	1973-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23485
Type	departmental bulletin paper
File Information	23(4)_P209-214.pdf



海産サケ科魚類の筋肉脂質中におけるプリスタンの存在

猪上徳雄*・細川優子*・秋場 稔*

Pristane in Salmon Muscle Lipid

Norio INOUE*, Yuko HOSOKAWA* and Minoru AKIBA*

Abstract

The existence of pristane, 2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecane, in the hydrocarbon fraction of salmon muscle lipid was determined by gas-liquid chromatography and infrared spectrophotometry. Pristane was detected in the hydrocarbon fractions isolated from the muscle and plankton in the stomach of red salmon, *Oncorhynchus nerka*. This compound was also found in both the meat and the oil portions of canned red salmon, canned meats of silver salmon, *O. kisutch*, and chum salmon, *O. keta*, and muscle of pink salmon, *O. gorbuscha*, with a strong predominance over the range from n-tetradecane to n-octadecane. Pristane was shown as a minor component in the hydrocarbon fractions isolated from the muscles of rainbow trout, *Salmo gairdnerii*, carp, *Cyprinus carpio*, sea bream, *Priacanthus macracanthus* and kokanee, the landlocked form of *O. nerka*.

プリスタン (2, 6, 10, 14-テトラメチルペンタデカン) は動物プランクトンのコペポード *Calanus* sp. に比較的多量 (脂質の 1~3%) に含有されている^{1),2),3)}。また、イワシ鯨皮油⁴⁾、ウバザメの不ケン化物⁵⁾、およびサメ肝油⁶⁾中にプリスタンの存在することが報告されている。プリスタンが動物プランクトンに含まれていることから、サメ肝油およびクジラ油などにも含まれていることは、これらの魚族がプリスタンを体内に含有する動物プランクトンあるいはそれらを食餌とした小魚類などを摂取したことによるものと考えられている²⁾。

Avigan and Blumer⁷⁾は Phytol-U-¹⁴C を使用して、コペポード (2種の *Calanus*) を飼育し、プリスタンが体内でフィトールから変換されることを認めている。このようにしてプランクトン体内に含有されるプリスタンは、Blumer ら²⁾の食物連鎖の考えからすると、他の魚類などの体内に蓄積されてゆくことが推定される。したがって *Calanus* 属等のプリスタンを含有する動物プランクトンを餌料として摂取する機会のある海産サケ科魚類⁸⁾の体脂質中にプリスタンの存在することが予想され、この点について検討を行なった結果、その存在を確認し得たので以下に報告する。

実験試料および方法

昭和46年ベーリング海にて採取されたベニサケ (*Oncorhynchus nerka*) の筋肉、肝臓およびこのベニサケ胃中の混合プランクトン、またベニサケ罐詰製品中の浮上油ならびにカラフトマス (*O. gorbuscha*) 筋肉、ギンサケ (*O. kisutch*) およびシロサケ (*O. keta*) の罐詰肉を試料とし、またヒメマス (landlocked form of *O. nerka*)、ニジマス (*Salmo gairdnerii*)、コイ (*Cyprinus carpio*) およびキントキダイ (*Priacanthus macracanthus*) の各筋肉を対照試料とした。

* 北海道大学水産学部食品製造学講座

(Laboratory of Marine Food Technology, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

標準物質として n-テトラデカン, n-ヘキサデカン, n-ヘプタデカン, n-オクタデカンおよび 2, 6, 10, 14-テトラメチルペンタデカン (プリスタン) を使用した。

各試料約 15g を 3 倍量のクロロホルム-メタノール (2:1, v/v) で 4 時間抽出し、濾過後、その残渣について前同様に再抽出 (16 時間) を行なった。両抽出液を 0.05% 食塩水で洗浄し、クロロホルム層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒をロータリー・エバポレーターで留去した。

ケン化: ベニサケ筋肉 500g および肝臓 75g よりクロロホルム-メタノール (2:1, v/v) で抽出した脂質 (それぞれ 31g および 4.7g) を Schlunegger の方法⁹⁾ にしたがってケン化を行なった。

ケイ酸カラムクロマトグラフィー: 10g のケイ酸 (Davison Chemical Co., 100~200 メッシュ) を 120°C, 24 時間活性化後, n-ヘキサンを混和し, カラムを作成した。保持容量の 2 倍量の n-ヘキサンのカラムを洗浄後, n-ヘキサンに溶解した試料をカラムに注加し, 保持容量の 2 倍量の n-ヘキサンで溶出した。溶媒を減圧留去し, 薄層クロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーに供した。

薄層クロマトグラフィー: ワコーゲル B-O でプレート (20×20cm) を作成し, 105°C で 30 分間活性化後, n-ヘキサン-ベンゼン (1:1, v/v) で予備展開して使用した。ケイ酸カラムクロマトグラフィーによって得た試料をスポットし, n-ヘキサンで展開後, 炭化水素区分を集め, n-ヘキサンで溶出した。溶媒を留去し, ガスクロマトグラフィーに供した。

モレキュラー・シーブス 5A による n-アルカンの吸着: O'Connor らの方法¹⁰⁾ により炭化水素区分を直鎖と側鎖の各成分に分けた。ベニサケ筋肉より分離した炭化水素区分を 15ml のイソペンタンに溶解し, モレキュラー・シーブス 5A を 5g 加え共栓付三角フラスコ中で一夜放置 (時々攪拌する) した。濾過後, 濾液に新たにモレキュラー・シーブス 5A を 5g 加え, 同様に一夜放置し濾過を行なった。両濾液を合わせ, イソペンタンを蒸発させ, 赤外吸収スペクトルおよびガスクロマトグラフィーに供した。

ガスクロマトグラフィー: カラム (φ 3mm, 2m, ステンレス製) の充填剤として 1.5% SE-30 (Chromosorb W, 60~80 メッシュ) を使用し, 島津ガスクロマトグラフ GC-4APF (検出器は FID) を用いた。検出温度は 100°C から 200°C まで 4°C/min の昇温で行なった。キャリアガスとしてヘリウムを使用し, 流量は 35ml/min, 検出レンジ 0.8V, 感度 10³MΩ で行なった。

臭素化: 薄層クロマトグラフィーによって集めたベニサケ筋肉炭化水素区分を 3ml のジエチルエーテルに溶解し, 臭素化を行なった。

赤外吸収スペクトル: 日本分光自記赤外分光光度計モデル DS-301 型を使用した。モレキュラー・シーブス 5A により n-アルカンを除いた区分を試料として使用した。

実験結果および考察

ベニサケ筋肉より分離した炭化水素区分についてのガスクロマトグラムを Fig. 1 に示した。保持時間 16 分付近に大きなピークが認められ, これと同様のピークはベニサケ胃中の混合プランクトン, ベニサケ鱒詰の浮上油, ギンサケ鱒詰肉, シロサケ鱒詰肉およびカラフトマス筋肉の炭化水素区分についても同じ位置に主ピークとして認められた。これらのピークは相互に保持時間が等しいことから, ガスクロマトグラフィー的には同一の物質と推定された。一方, ニジマス, コイおよびキントキダイの各筋肉の炭化水素区分では, このものの存在は推定されたが主ピークとしては認められなかった (Fig. 2)。また, ベニサケの河川型であるヒメマス筋肉においてもニジマス等と同様であった (Fig. 2)。ベニサケなど海産サケ科に認められた上記の主ピークは, n-ヘプタデカンに近い保持時間を示すが, n-ヘプタデカンなど 4 種の n-アルカンとベニサケ筋肉炭化水素区分を混合してガスクロマトグラフィーを行なった結果 Fig. 3 に示したように n-ヘプタデカンとは異なることが明らかであった。また,

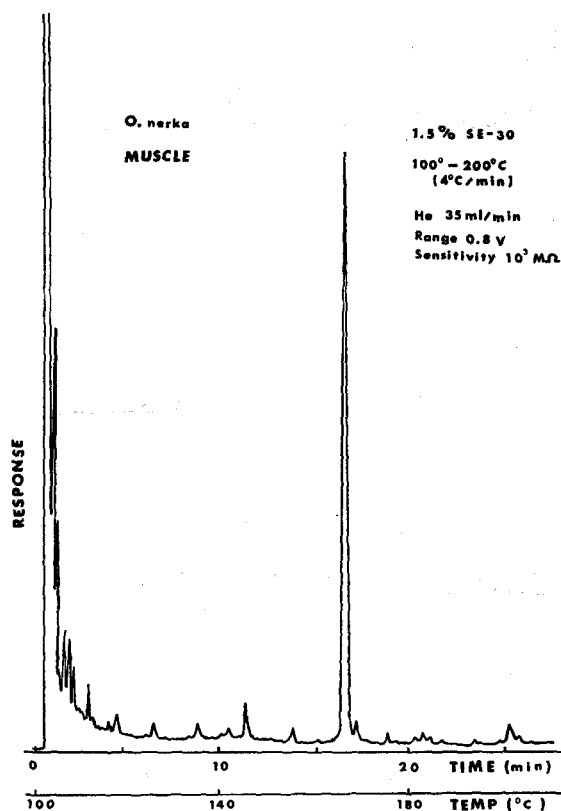


Fig. 1. Gas-liquid chromatogram of hydrocarbons isolated from the muscle of red salmon, *O. nerka*.

肝臓より得た不ケン化物中の炭化水素区分についても同様であった。このような海産サケ科に認められた炭化水素区分の主ピークはモレキュラー・シーブス 5A には吸着されず、また、臭素化を行っても保持時間に変化が認められなかったことから側鎖のある飽和炭化水素であると推定された。また、ガスクロマトグラフィーによる溶出位置および赤外吸収スペクトル (Fig. 4) の結果から 2, 6, 10, 14-テトラメチルペンタデカン (プリスタン) と確認された。すなわちプリスタンのガスクロマトグラフィーによる保持時間は 16.2 分でありベニサケ筋肉より分離した炭化水素区分の主ピークの保持時間と一致し、両者を混合したガスクロマトグラム (Fig. 5) では 1 つのピークとして現われた。赤外吸収スペクトル (Fig. 4) の結果からは、プリスタンの赤外吸収スペクトルに認められる 1380 cm^{-1} および 1370 cm^{-1} にダブルット吸収帯が、また 1150 cm^{-1} 付近に shoulder を伴い 1170 cm^{-1} に吸収帯が存在し¹¹⁾、両者はよく一致した。以上の結果より、海産サケ科のベニサケ、ギンサケ、シロサケおよびカラフトマス筋肉より抽出した炭化水素区分に認められた主ピークをプリスタンと確認した。

前記したようにプリスタンはコペポードによってフィトールから誘導されると考えられ⁷⁾、食物連鎖に関連して、プリスタンを体内に含有するコペポードなどを餌料とした魚類では、プリスタンを筋肉や肝臓などに蓄積するものと予想される。魚類体脂質について従来プリスタンの存在は確認されていなかったが、今回、ベニサケ筋肉および肝臓より分離した炭化水素区分に主ピークとしてプリスタ

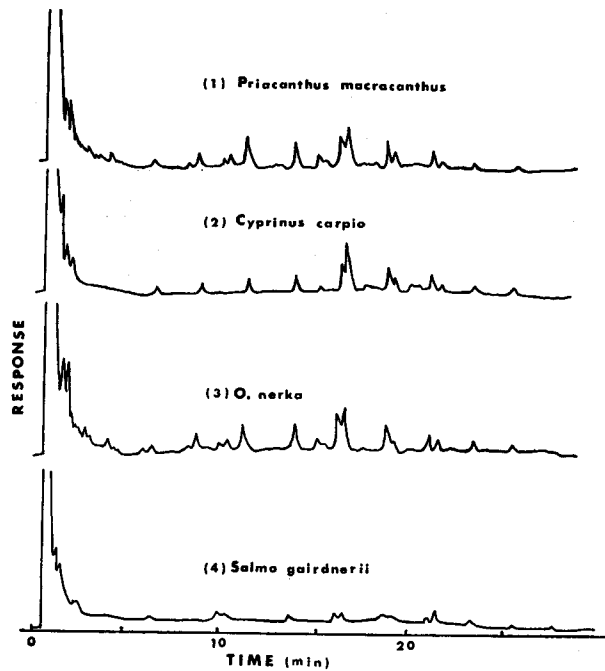


Fig. 2. Gas-liquid chromatograms of hydrocarbons isolated from the muscle of (1) sea bream, *P. macracanthus*, (2) carp, *C. carpio*, (3) kokanee, the landlocked form of *O. nerka* and (4) rainbow trout, *S. gairdnerii*.

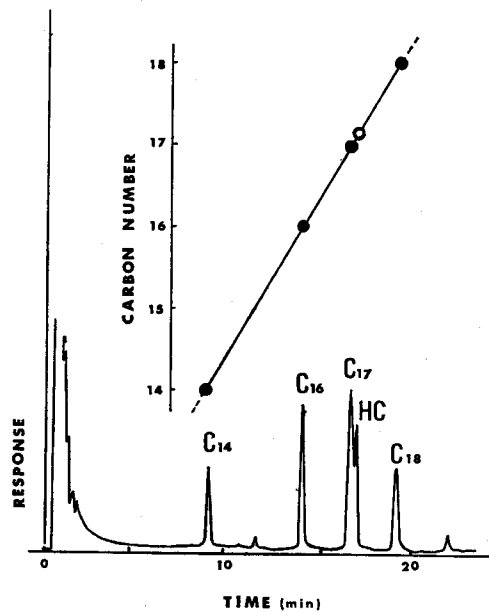


Fig. 3. Gas-liquid chromatogram of hydrocarbons, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ and $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ and the hydrocarbon fraction (HC) of red salmon, *O. nerka*. The number of each peak represents the chain lengths. HC: The hydrocarbon peak of red salmon.

猪上ら：魚類筋肉脂質中のプリスタン

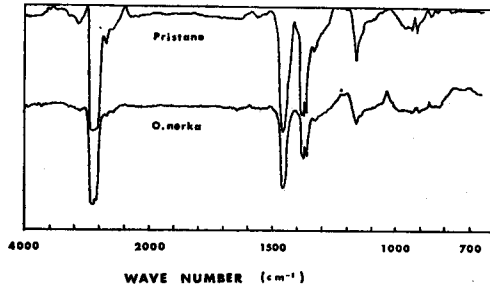


Fig. 4. Infrared absorption spectra of pristane standard and the hydrocarbon fraction of red salmon, *O. nerka*, after treating by molecular sieving.

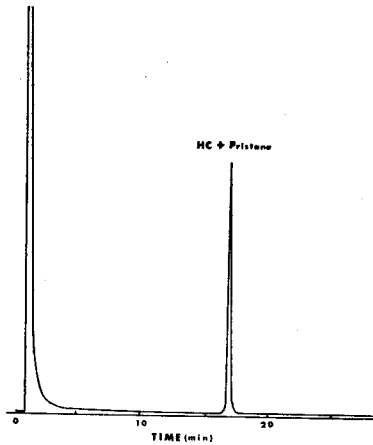


Fig. 5. Gas-liquid chromatogram of mixture of pristane and the hydrocarbon fraction (HC) of red salmon after treating by molecular sieving.

ンの存在を認め、その胃中のプランクトンより分離した炭化水素区分にも同様に検出され、ベニサケの河川型であるヒメマスでは主ピークとして認められなかったことは食餌の差によることを示唆しているものと思われる。

要 約

ベニサケなど海産サケ科筋肉脂質中におけるプリスタンの存在について検討した。その結果ベニサケ筋肉および肝臓、ベニサケ胃中の混合プランクトン、ベニサケ罐詰の浮上油、ベニサケ罐詰肉、シロサケおよびギンサケ罐詰肉、およびカラフトマス筋肉の炭化水素区分にガスクロマトグラフィーおよび赤外吸収スペクトルによりプリスタンの存在を認めた。以上の結果に対し、ニジマス、コイおよびキントキダイ筋肉の炭化水素区分では、その存在は推定されたが主成分としては認められず、またベニサケの河川型であるヒメマス筋肉においても同様であった。

終りにのぞみ、本報告の御校閲と御助言を賜わった本学部魚油化学講座山田実教授および食品製造実習工場主任元広輝重助教授に謝意を表す。

文 献

- 1) Blumer, M., Mullin, M.M. and Thomas, D.W. (1963). Pristane in zooplankton. *Science*, **140**, 947.
- 2) Blumer, M., Mullin, M.M. and Thomas, D.W. (1964). Pristane in the marine environment. *Helgol. Wiss. Meeresunters.*, **10**, 187-201.
- 3) 山田 実 (1971). 魚類・プランクトンの脂質, 油化学, **20**, 716-725.
- 4) 橋本哲太郎・間室秀夫 (1967). イワシ鯨皮油の不ケン化物: プリスタンおよびスクワレンの存在. 油化学, **16**, 657-661.
- 5) Gershbein, L.L. and Singh, E.J. (1969). Hydrocarbons and alcohols of basking shark and pig liver lipids. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 34-38.
- 6) Kayama, M., Tsuchiya, Y. and Nevenzel, J.C. (1969). The hydrocarbons of shark liver oils. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **35**, 653-664.
- 7) Avigan, J. and Blumer, M. (1968). On the origin of pristane in marine organisms. *J. Lipid Res.*, **9**, 350-352.
- 8) Motohiro, T. (1962). Studies on the petroleum odour in canned chum salmon. *Mem. Fac. Fish., Hokkaido Univ.*, **10**, 1-65.
- 9) Schlunegger, Urs. P. (1972). Distribution patterns of n-alkanes in human liver, urine and sweat. *Biochem. Biophys. Acta*, **260**, 339-344.
- 10) O'Connor, J.G., Burow, F.H. and Norris, M.S. (1962). Determination of normal paraffins in C₂₀ to C₃₂ paraffin waxes by molecular sieve adsorption: Molecular weight distribution by GLC. *Anal. Chem.*, **34**, 82-85.
- 11) Bendoraitis, J.G., Brown, B.L. and Hepner, L.S. (1962). Isoprenoid hydrocarbons in petroleum: Isolation of 2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecane by high temperature gas-liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **34**, 49-53.