

数種貝類の脂質の脂肪酸組成について*

河 内 正 通

Fatty Acid Composition of Lipids from Some Marine Shellfishes

By
Masayuki KŌCHI

The fatty acid composition of the muscular and visceral lipids of five species of marine shellfish was determined in detail by gas-liquid chromatography, after preliminary fractionation of the fatty acid methyl esters according to unsaturation by argentation thin-layer chromatography. The results obtained are as follows:

- 1) Forty seven to fifty five kinds of fatty acid were found in each lipid examined, and the major components were respectively 16:0, 18:1, 20:5 and 22:6 acids in bivalvia, and 16:0, 18:1, 20:4 ω 6, 20:5 and 22:5 acids in gastropoda.
- 2) The muscular lipids showed, as compared with the visceral lipids, a high percentage of 22:6 acid in bivalvia and of 22:5 acid in gastropoda, and a low percentage of 18:1 and 18:2 acids in the former and of 14:0 acid in the latter.
- 3) The lipids from bivalvia showed a high percentage of 22:6 acid, and a low percentage of 20:4 ω 6 and 22:5 acids as compared with the lipids from gastropoda.
- 4) The percentage of total branched chain fatty acids in the shellfish lipids was higher than in the other marine animal lipids.
- 5) Isomeric eicosadienoic acid previously found in the sea-urchin gonads was detected in all of the lipids examined. The amount of the acid in these shellfishes was, however, much smaller than in the sea-urchin gonads.

1. 緒 言

貝類脂質の脂肪酸組成に関しては、いくつかの研究¹⁻⁷⁾があるが、これらの研究はいずれも筋肉脂質のおもな構成脂肪酸を調べたものである。よって、著者は二枚貝2種および腹足類3種について、筋肉と内臓脂

* 水産大学校研究業績 第735号, 1975年1月20日 受理.

Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 735.

Received Jan. 20, 1975.

質の脂肪酸組成を硝酸銀含浸シリカゲル薄層クロマトグラフィー（硝酸銀TLC）とガスクロマトグラフィー（GLC）によって詳細に調べ、脂質の構成脂肪酸に筋肉と内臓、また二枚貝と腹足類の間でどのような相違があるかを比較検討した。得られた結果をここに報告する。

2. 実験方法

2・1 試料：下関市吉見町付近の沿岸で採取した二枚貝（Bivalvia）2種すなわちマテガイ Razor clam（*Solen strictus*）およびカガミガイ Venus shell（*Phacosoma japonica*）、腹足類（Gastropoda）3種すなわちクロアワビ Abalone（*Nordotis discus*）、サザエ Top shell（*Batillus cornutus*）およびオオコシタカガンガラ Tegula（*Omphalius pfeifferi carpenteri*）を用いた。試料の採取時期、使用個体数、殻長または殻径、筋肉および内臓の重量は第1表に示してある。

Table 1. Description of the sample examined.

Common name	Japanese name	Season	Number of individuals	Average size (cm)	Total weight (g)	Stripped shellfish			
						Muscle		Viscera	
					Weight (g)	Yield (%)	Weight (g)	Yield (%)	
Razor clam	Mategai	Dec.	330	8.7*	1600	590	36.9	140	8.8
Venus shell	Kagamigai	Dec.	72	5.2*	2413	319	13.2	130	5.4
Abalone	Kuroawabi	Jan.	17	8.0*	966	382	39.5	166	17.2
Top shell	Sazae	Jan.	18	5.3**	1564	264	16.9	260	16.6
Tegula	Ookoshitakagangara	Nov.	135	3.4**	2400	197	8.2	201	8.4

* Shell length

** Shell diameter

2・2 脂質の抽出：筋肉および内臓にそれぞれ20倍量のクロロホルム-メタノール（2：1）混液を加え、FOLCHら⁸⁾の方法に従って脂質を抽出した。

2・3 脂肪酸分析：前報⁹⁾と同様に、脂質から5%塩化水素-メタノール法によって調製した脂肪酸メチルエステルを第2表に示してある条件下でGLC分析し、相対保持時間（ステアリン酸メチルの保持時間

Table 2. Conditions for gas-liquid chromatography.

Apparatus:	SHIMADZU Gas Chromatograph Model GC-5A
Column dimensions:	300×0.3cm i.d. stainless steel
Solid support:	Shimalite W (60/80 mesh)
Stationary phase:	Diethylene glycol succinate polyester (10:90)
Temperatures:	Column 190°C, injection and detector 260°C
Carrier gas:	Nitrogen at 30ml/min
Detector:	SHIMADZU Hydrogen Flame Ionization Detector Model FID-5
Sample size:	0.1 to 0.2 μl
Analysis time:	Approximately 7.9 min to methyl octadecanoate

を1.00とする), End carbon chain, Separation factorおよびEquivalent chain length (ECL) 値¹⁰⁾から脂肪酸を同定した。なお, 試料メチルエステルの20%硝酸銀TLCによる分画および白金黒を触媒とする水素化を行ない, 僅少量成分を検出するとともに分析精度をたかめた。

3. 実験結果および考察

筋肉および内臓の脂質含量は第3表に示してある。貝類の脂質含量は一般に少なく, 筋肉で1~2%, 内臓で2~3%であったが, オオコシタカガンガラ内臓では約5%であった。

Table 3. The lipid content of shellfish.

Species	Lipid content (%)	
	Muscle	Viscera
Razor clam	1.3	2.5
Venus shell	1.2	2.3
Abalone	1.1	2.7
Top shell	1.7	3.4
Tegula	1.7	4.8

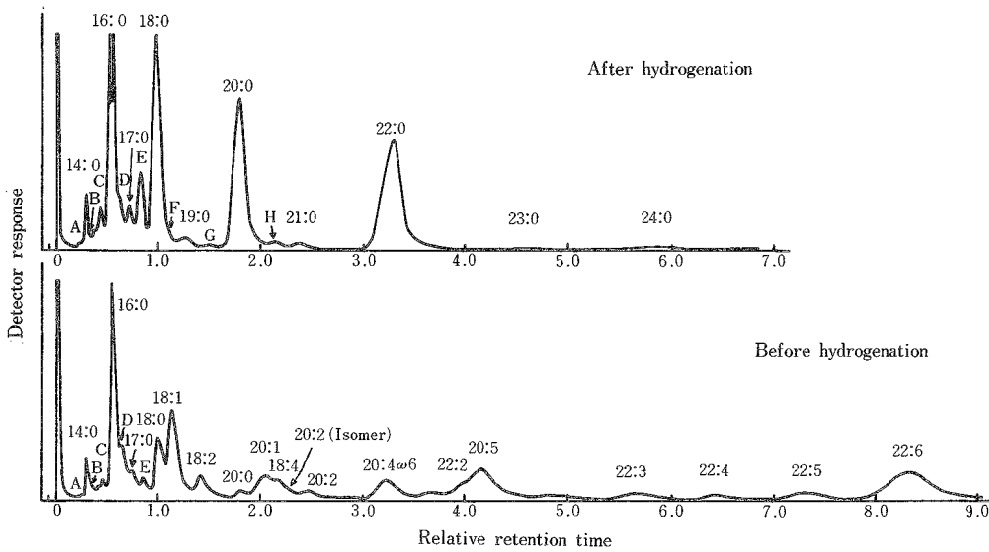


Fig. 1. Gas-liquid chromatograms of fatty acid methyl esters from muscular lipid of razor clam.

マテガイ筋肉脂質のメチルエステルの水素化前後のガスクロマトグラムを第1図に示す。水素化物のクロマトグラム上で, 14:0と16:0, 16:0と18:0, 18:0と20:0, 20:0と22:0酸の大きなピークの間, それぞれ2~3個のピークが存在した。このうち, 1つは飽和奇数炭素鎖脂肪酸のピークであるが, 他は飽和直鎖脂肪酸のピークではない。これらのピークA~Hは水素化を繰り返しても減少しないこと, およびシリ

カゲルTLCによって不純物を除去したのち、GLC分析しても減少しないことから、いずれも飽和分枝鎖脂肪酸のピークと推定した。ピークDおよびHを除く、他のピークのECL値は第4表に示すように、イソ型またはアンテイソ型の標準飽和分枝鎖脂肪酸のECL値とほぼ一致した。したがって、ピークA、C、E およびGをそれぞれイソ14:0、イソ16:0、イソ18:0 およびイソ20:0 酸、ピークBおよびFをアンテイソ

Table 4. Equivalent chain lengths (ECL) of authentic branched chain fatty acid methyl esters and the esters (A-H) appeared on chromatogram after hydrogenation (cf. Fig. 1).

Authentic esters			Examined esters	
		ECL	Symbol	ECL
Iso	14:0	13.48	A	13.48
Anteiso	15:0	14.58	B	14.55
Iso	16:0	15.47	C	15.43
—	—	—	D	16.47
Anteiso	17:0	16.66	—	—
Iso	18:0	17.55	E	17.51
Anteiso	19:0	18.74	F	18.70
Iso	20:0	19.57	G	19.53
—	—	—	H	20.52
Anteiso	21:0	20.74	—	—

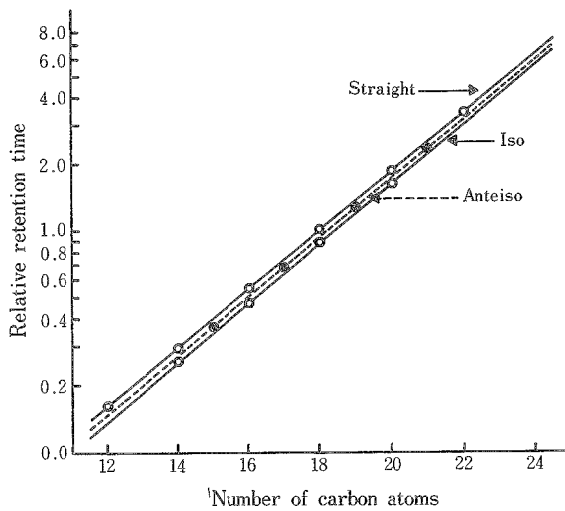


Fig. 2. Relative retention time plotted against the number of carbon atoms of fatty acid.

15:0 およびアンテイソ19:0 酸と同定した。また、ピークDおよびHは第2図の相対保持時間—炭素数直線でイソ型の分枝鎖脂肪酸を結ぶ直線上に存在することから、それぞれイソ17:0 およびイソ21:0 酸と同定した。しかしながら、ピークEは試料メチルエステルでは1.9%、その水素化物では5.4%であったので、イソ18:0 酸のほかに炭素数18のイソ型不飽和分枝鎖脂肪酸の存在が推定された。試料メチルエステルのクロマト

Table 5. Fatty acid composition of the lipids from shellfish.

Fatty acid	(%)									
	Razor clam		Venus shell		Abalone		Top shell		Tegula	
	Muscle	Viscera	Muscle	Viscera	Muscle	Viscera	Muscle	Viscera	Muscle	Viscera
12:0	Trace	0.1	Trace	Trace	Trace	0.1	Trace	0.1	Trace	0.1
13:0	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	0.1	Trace	Trace	Trace	0.1
Iso 14:0	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—	Trace	0.1	0.1	0.1
:0	1.8	2.1	0.7	2.4	3.0	6.3	1.6	4.7	1.8	5.9
:1	0.2	0.2	0.2	0.2	Trace	0.3	0.3	0.6	0.1	0.4
:3 ω6 ?	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	0.8	0.2	0.1	Trace	Trace
Anteiso 15:0	0.3	0.6	0.1	0.4	—	—	Trace	Trace	0.3	0.4
:0	0.7	0.6	0.4	0.5	1.0	1.1	2.6	1.9	1.1	1.0
Iso 16:0	1.7	1.1	1.4	0.8	1.8	1.2	0.5	0.3	1.6	1.1
:0	16.3	12.3	18.2	16.1	21.9	23.1	23.3	18.9	20.0	23.8
:1 ω7	1.2	2.1	0.5	2.9	0.9	0.9	1.2	1.3	1.8	4.2
:2 ω4	0.2	0.1	Trace	Trace	Trace	0.2	0.2	0.8	Trace	Trace
:3 ω4	0.2	0.1	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	0.8	Trace	Trace
:4 ω3	Trace	1.3	0.2	0.1	0.1	0.1	Trace	Trace	Trace	Trace
Iso 17:0	2.7	1.8	2.6	2.2	—	—	Trace	Trace	2.2	1.1
:0	2.7	2.2	2.5	1.9	1.3	1.4	2.2	1.6	3.6	2.1
:1	0.1	0.2	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	0.4	Trace	0.4
Iso 18:0	1.9	1.7	2.7	1.4	2.0	2.3	3.4	2.3	5.0	3.8
:0	3.5	2.9	0.3	2.5	4.5	3.1	1.8	1.8	1.3	3.4
Iso :1	3.5	3.0	5.0	3.3	0.4	—	3.4	1.4	2.4	—
:1 ω9	10.6	16.5	8.2	14.8	12.0	10.2	8.0	12.1	9.1	15.0
:2 ω6	3.2	7.1	1.7	4.3	1.3	2.1	3.4	2.6	2.5	2.5
:3 ω6	0.3	0.7	0.3	0.5	0.1	0.3	0.2	0.4	0.3	Trace
:3 ω3	1.1	1.7	1.0	1.7	2.8	4.1	1.6	1.8	1.5	2.2
:4 ω3	2.5	2.1	3.3	2.2	1.0	2.6	0.5	1.3	1.2	0.7
Anteiso 19:0	0.5	0.4	0.5	0.4	—	—	—	—	—	—
:0	0.2	—	Trace	0.4	—	—	—	0.3	Trace	—
:1	0.2	0.2	Trace	Trace	Trace	0.2	0.2	Trace	Trace	0.4
:5 ?	0.3	0.4	0.6	0.1	0.7	0.6	0.6	0.6	1.2	0.5
Iso 20:0	0.3	0.2	0.6	0.4	0.4	0.6	0.5	0.5	0.5	0.4
:0	0.1	0.3	Trace	0.3	0.5	0.8	0.3	0.4	0.3	0.7
:1 ω9	4.4	5.4	3.1	4.7	3.7	4.7	1.7	4.2	2.6	4.0
:2 Isomer	1.1	1.2	0.8	1.1	0.4	1.1	0.4	1.0	0.5	1.0
:2 ω6	1.5	1.7	1.6	1.2	0.3	0.5	0.3	0.6	0.4	0.4
:3 ω9	Trace	0.5	—	—	—	—	—	—	0.3	0.4
:3 ω6	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.6	0.3	0.4
:4 ω6*	4.0	3.4	3.7	2.7	8.7	7.6	11.3	12.5	9.0	4.9
:4 ω3	0.6	0.2	0.5	0.7	1.3	0.8	1.2	0.7	0.2	0.7
:5 ω3	7.0	5.3	10.7	9.8	8.8	9.3	5.6	7.3	7.5	5.8
Iso 21:0	0.3	0.6	0.7	0.6	0.4	0.4	0.3	0.3	0.5	0.5
:0	Trace	—	—	—	Trace	—	Trace	—	—	—
:1 ω9?	Trace	—	—	—	0.2	0.3	Trace	—	Trace	—
:2 ω7?	0.2	0.3	—	—	0.4	0.3	Trace	0.5	0.4	0.3
:3 ω6?	—	Trace	0.3	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2	Trace	0.2
:5 ω2	0.7	0.4	0.7	0.5	—	—	0.8	0.6	0.3	0.3
Iso 22:0	—	—	—	—	—	—	Trace	0.2	—	—
:0	Trace	—	0.7	0.3	—	0.2	0.2	Trace	—	—
:1 ω9	0.3	1.0	0.3	0.5	0.3	0.4	1.0	0.4	0.7	0.2
:2 ω6	4.1	3.9	4.2	4.3	4.9	4.2	3.9	3.3	5.2	4.1
:3 ω6	0.6	0.8	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	0.5	0.3

* Includes a small amount of 20:3 ω3 acid.

Table 5. -(Cont'd)

Fatty acid	Razor clam		Venus shell		Abalone		Top shell		Tegula	
	Muscle	Viscera	Muscle	Viscera	Muscle	Viscera	Muscle	Viscera	Muscle	Viscera
22:3 ω 3	0.9	0.5	1.0	0.4	2.3	1.2	4.1	2.7	1.0	0.3
:4 ω 3	1.0	0.9	1.0	0.6	0.4	Trace	0.7	0.5	1.1	0.5
:5 ω 3	2.1	1.5	2.3	1.5	9.3	5.0	8.9	4.2	7.1	3.3
:6 ω 3	14.0	8.3	15.1	9.8	0.4	Trace	0.9	0.7	2.3	1.4
Anteiso 23:0	—	0.7	0.6	Trace	—	—	—	—	0.6	—
:0	Trace	0.3	—	—	—	—	0.5	0.7	0.6	—
:2 ω 6?	—	—	—	—	Trace	0.2	—	—	—	—
:3 ω 6?	—	—	0.5	0.5	—	Trace	—	—	—	—
Iso 24:0	—	—	—	—	0.4	—	0.4	—	—	0.3
:0	0.5	0.5	0.6	0.3	0.6	—	0.4	0.6	0.8	0.4
:1	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
Iso 25:0	—	—	—	—	—	—	0.4	Trace	—	—
:0	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—
26:0	—	—	—	—	0.6	—	—	—	—	—

グラム上で、この不飽和分枝鎖脂肪酸が重なって溶出していると考えられるピークは、量的にみて、18:0 または18:1 酸のピーク以外には存在しない。WOLFE ら¹¹⁾は淡水産ザリガニから18:1 分枝鎖脂肪酸を検出し、相対保持時間が1.01であると報告している。硝酸銀 T L C で分画した飽和酸とモノエン酸を含有する画分のガスクロマトグラム上には、18:0 および18:1 酸の大きなピークが存在するため、イソ18:1 酸のピークを確認することはできなかった。また、ジエン酸を含有する画分には、イソ18:2 酸のピークは存在しなかった。このことからして、問題の炭素数18のイソ型不飽和分枝鎖脂肪酸はイソ18:1 酸であると考えられる。

マテガイの筋肉脂質と同様にして、マテガイの内臓脂質、その他の貝類の筋肉と内臓脂質の脂肪酸組成を分析した。得られた結果を第5表に示す。これら貝類脂質から構成脂肪酸として47~55種類の脂肪酸が検出された。そのうちおもな脂肪酸は、マテガイの筋肉脂質では16:0、18:1、20:5 および22:6 酸であり、内臓脂質では16:0、18:1、18:2、20:1、20:5 および22:6 酸であった。筋肉と内臓脂質を比較すると、18:1、18:2 および22:6 酸の含有率に差異が認められた。すなわち、筋肉で22:6 酸、内臓で18:1 および18:2 酸がより高かった。カガミガイのおもな構成脂肪酸は、筋肉脂質では16:0、イソ18:1、18:1、20:5 および22:6 酸であり、内臓脂質では16:0、18:1、20:5 および22:6 酸であった。筋肉と内臓脂質の間には、マテガイと同様な差異が認められた。これからして、マテガイとカガミガイの筋肉または内臓脂質の脂肪酸組成はそれぞれ類似していることがわかる。

腹足類に属する3種の貝における筋肉または内臓脂質の脂肪酸組成はまたそれぞれ類似し、筋肉脂質のおもな構成脂肪酸は16:0、18:1、20:4 ω 6、20:5 および22:5 酸であり、内臓脂質のそれは16:0、18:1、20:4 ω 6 および20:5 酸であった。筋肉と内臓脂質を比較すると、14:0 および22:5 酸の含有率に明らかな差異が認められた。すなわち、筋肉で22:5 酸、内臓で14:0 酸がより高かった。

つぎに、二枚貝と腹足類の筋肉脂質の脂肪酸組成を比較すると、20:4 ω 6、22:5 および22:6 酸の含有率に明らかな差異が認められた。すなわち、二枚貝で22:6 酸、腹足類で20:4 ω 6 および22:5 酸がより高かった。新間ら¹⁾も貝類筋肉脂質について同一傾向を認めている。内臓脂質でも全く同様な傾向が第5表で認められたが、筋肉脂質ほど顕著でない。

植物性プランクトン¹²⁾をおもな餌料としている二枚貝の脂質で20:5 および22:6 酸、海藻^{13~15)}をおもな餌料としている腹足類の脂質で20:4 ω 6 および20:5 酸の含有率が高いのは、いずれも餌料脂質に直接

由来していると考えられるが、腹足類で海藻脂質に含有されていない22:5 酸の含有率が比較的高く、水産動物脂質に普遍的に分布する22:6 酸の含有率が低いのは特異的である。このことは、貝類における脂肪酸の生合成を考える上で興味深い。

また、近年分枝鎖脂肪酸が多数の水産動物脂質から検出されているが、一般にその含有率は低い。しかしながら、森井ら¹⁶⁾はアラリルカ油でイソ型の分枝鎖脂肪酸の含有率が著しく高いことを報告している。貝類脂質では、上田⁷⁾がアサリ脂質から炭素数14, 16および18の分枝鎖脂肪酸を検出している以外には、分枝鎖脂肪酸の存在についての報告は見あたらない。

しかしながら、本研究の結果、貝類脂質から多数の分枝鎖脂肪酸が検出された。すなわち、イソ 16:0、イソ18:0、イソ20:0 およびアンテイン21:0 酸が供試したすべての脂質中に見出され、このほか9種類の飽和または不飽和分枝鎖脂肪酸が一部の脂質から検出された。これらの分枝鎖脂肪酸の総含有率は、筋肉脂質で5.4~14.3%、内臓脂質で4.5~10.2%であった。特に、クロアワビおよびオオコシタカガンガラの内臓を除く他の脂質でイソ 18:1 酸の存在が推定され、含有率がマテガイとカガミガイの筋肉および内臓、サザエの筋肉脂質で3%以上に達したことは注目すべきである。

また、著者¹⁷⁾がウニ生殖巣脂質中に約7%存在することを指摘している20:2 酸位置異性体が供試したすべての貝類脂質中からも検出されたが、含有率は低かった。また、脂質含量を考慮しても、貝類中のこの位置異性体含量はウニ生殖巣に比べて非常に少ない。

4. 摘 要

二枚貝（マテガイ、カガミガイ）および腹足類（クロアワビ、サザエ、オオコシタカガンガラ）の筋肉ならびに内臓脂質をメチル化し、硝酸銀TLCで分別したのち、GLC分析することによって脂肪酸組成を詳細に調べ、比較検討した。

1. 貝類脂質から構成脂肪酸として47~55種類の脂肪酸が検出された。
2. 二枚貝脂質のおもな構成脂肪酸は16:0, 18:1, 20:5 および22:6 酸であった。また、筋肉と内臓脂質を比較すると、18:1, 18:2 および22:6 酸の含有率に差異が認められ、筋肉で22:6 酸、内臓で18:1 および18:2 酸がより高かった。
3. 腹足類脂質のおもな構成脂肪酸は16:0, 18:1, 20:4 ω6, 20:5 および22:5 酸であった。また、筋肉と内臓脂質を比較すると、14:0 および22:5 酸の含有率に明らかな差異が認められ、筋肉で22:5 酸、内臓で14:0 酸がより高かった。
4. 二枚貝と腹足類の脂質を比較すると、20:4 ω6, 22:5 および22:6 酸の含有率に明らかな差異が認められ、二枚貝で22:6 酸、腹足類で20:4 ω6 および22:5 酸がより高かった。
5. 多数の分枝鎖脂肪酸が検出され、それらの総含有率は、筋肉脂質で5.4~14.3%、内臓脂質で4.5~10.2%であった。
6. 20:2 酸位置異性体がすべての貝類脂質中から検出された。しかしながら、その含量はウニ生殖巣に比べて非常に少なかった。

最後に、ご指導ならびに本報のとりまとめにあたりご助言をいただいた九州大学農学部 豊水正道教授に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 新聞弥一郎・田口脩子, 1964: 日水誌, **30**, 153.
- 2) GRUGER, E. H. JR., R. W. NELSON, and M. E. STANSBY, 1964: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 662.
- 3) 浜田茂・上野誠一, 1968: 油化学, **17**, 39.
- 4) 浜田茂・上野誠一, 1968: 油化学, **18**, 478.
- 5) 林賢治・山田実, 1971: 日本水産学会 秋季大会講演要旨集, p. 113.
- 6) 林 陽, 1971: 油化学, **20**, 726.
- 7) 上田正, 1974: 日水誌, **40**, 949.
- 8) FOLCH, J., M. LEES, and G. H. SLOANE STANLEY, 1957: *J. Biol. Chem.*, 226, 497.
- 9) 河内正通, 1973: 本報告, **22**, 95.
- 10) HOFSTETTER, H. H., N. SEN, and R. T. HOLMAN, 1965: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 537.
- 11) WOLFE, D. A., P. VENKATA RAO, and D. G. CORNWELL, 1965: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 633.
- 12) ACKMAN, R. G., and C. S. TOCHER, 1968: *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **25**, 1603.
- 13) 林賢治・黄田茂・加藤和昭・山田実, 1974: 日水誌, **40**, 609.
- 14) 金田尚志・荒井君枝, 1964: 日水誌, **30**, 589.
- 15) 新聞弥一郎・田口脩子, 1966: 日水誌, **32**, 1037.
- 16) 森井秀昭・金津良一, 1972: 日水誌, **38**, 599.
- 17) 河内正通, 1968: 本報告, **17**, 9.