

硝酸銀含浸薄層クロマトグラフィーと ガスクロマトグラフィーの併用による ウニ生殖巣脂質の脂肪酸分析*

河 内 正 通

Gas Chromatographic Analysis of Fatty Acids in Non-polar Lipid of Sea-urchin
Gonad in Combination with Thin-layer Argentation Chromatography

By
Masayuki KŌCHI

The fatty acids from sea-urchin gonad showed severe overlappings of many peaks in gas-liquid chromatography on DEGS column. In this connection, thin-layer argentation chromatography was adapted preliminarily to fractionation of the mixed fatty acids according to the degree of unsaturation. And then the seven fractions obtained were applied to gas-liquid chromatography. The results obtained are as follows:

- 1) Thin-layer argentation chromatography was superior to urea-fractionation technique in the separation of fatty acid methyl esters into homologues according to their degree of unsaturation.
- 2) A total of 76 fatty acids was identified on the basis of chromatographic behavior. The major components were 14:0, 16:0, 18:1 ω 9, 20:1 ω 9, 20:3 ω 3 and 20:5 ω 3 acids, in addition to a positional isomer of 20:2 acid which was a characteristic of the gonad of sea-urchins.
- 3) A number of branched-chain fatty acids, polyunsaturated odd-numbered ones and positional isomers of unsaturated fatty acids, were found in trace or in small amount.

1. 緒 言

著者は、さきにウニ生殖巣脂質の脂肪酸分析でガスクロマトグラム上に2種以上の脂肪酸からなる混成ピークが多数存在することをみだし、試料メチルエステルのガスクロマトグラムのみから脂肪酸の正確な同

*水産大学校研究業績 第706号, 1973年11月16日 受理.

Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 706.

Received Nov. 16, 1973.

定ならびに定量を行なうことが困難であることを指摘した¹⁾。それゆえ、尿素付加分別法を併用して脂肪酸組成を分析したが、得られた分別結果は必ずしも良好でなかった¹⁾。

一方、尿素付加分別法と同様に不飽和度に基づく脂肪酸の分別法として、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) がある。この方法は、銀イオンが不飽和化合物と錯化合物をつくる原理を利用したもので、不飽和脂肪酸の分離、精製的手段として広く利用されている^{2~7)}。

本報では、硝酸銀 TLC をガスクロマトグラフィーの前処理的分別手段として利用することによって、ウニ生殖巣脂質の脂肪酸分析を行なった。その結果、混成ピークの成分脂肪酸をそれぞれ分離、確認することによって、詳細な脂肪酸組成を知ることができたので、ここに報告する。

2. 実験方法

2・1 材料：韓国産ムラサキウニ (*Anihocidaris crassispina*) の生殖巣に適量の食塩を加えて軽く脱水したのち、樽詰めとし、約 10 か月間冷蔵されたものを用いた。

2・2 試料脂質：ウニ生殖巣から抽出したアセトン可溶性脂質に 3 倍量のエチルエーテルを加えて室温で 3 回脂質を抽出した。得られた脂質に再び 5 倍量のアセトンを加えて非極性脂質を抽出し、これを試料脂質とした。

2・3 脂肪酸メチルエステルの調製⁸⁾：試料脂質に 10 倍量の 3% 塩化水素-メタノール溶液を加えて、65℃ で 4 時間還流し、脂肪酸メチルエステルを調製した。

2・4 メチルエステルの精製：シリカゲル TLC^{9,10)} を利用した。すなわち、シリカゲル G (メルク社製) の厚さ 600 μ のプレート (20×20cm, 110℃, 60 分間加熱活性化) にメチルエステル約 80 μ l を帯状にスポットし、石油エーテル-エチルエーテル-酢酸 (90:10:1) で展開した。風乾後、2', 7'-ジクロロフルオロセイン溶液を噴霧して紫外線下でバンドの位置を検出し、メチルエステル画分を分取した。これを試料メチルエステルとした。

2・5 硝酸銀 TLC による分画^{11,12)}：シリカゲル G 30g に 12.5% (W/V) 硝酸銀溶液 60ml を加えて、厚さ 600 μ のプレート (20×20cm) を作製し、110℃, 90 分間加熱して活性化した。このプレートに試料メチルエステル約 80 μ l を帯状にスポットし、*n*-ヘキサン-エチルエーテル-酢酸 (70:30:1) を用いて暗所で展開した。風乾後、2', 7'-ジクロロフルオロセイン溶液を噴霧して紫外線下でバンドの位置を検出し、7 画分に分画した。

2・6 メチルエステルの水素化：既報¹⁾と同様に白金黒を触媒として、試料メチルエステルを水素化した。

2・7 ガスクロマトグラフィー：ガスクロマトグラフィーの分析条件は既報¹⁾に準じた。すなわち、ジエチレングリコールコハク酸ポリエステル (DEGS) を液相とするカラムを使用し、カラム温度 190℃ で分析した。

2・8 脂肪酸の同定ならびに定量：脂肪酸の同定は標準脂肪酸の保持時間との比較または相対保持時間 (ステアリン酸メチルの保持時間を 1.00 とする) の対数と脂肪酸の炭素数との直線関係 (保持時間-炭素数直線)¹³⁾ を利用することによって行なった。また、不飽和脂肪酸の二重結合の位置の推定には End Carbon Chain (ECC すなわち ω)¹³⁾ や Separation Factor (SF)¹⁴⁾ を考慮した。

標準脂肪酸としては、市販の 12:0, 14:0, 15:0, 16:0, 18:0, 20:0, 22:0, 18:1 ω 9, 18:2 ω 6, 18:3 ω 3, 20:2 ω 6, 22:1 ω 9, イソ 14:0, イソ 16:0, イソ 18:0, イソ 20:0, アンテイソ 15:0, アンテイソ 17:0, アンテイソ 19:0 および アンテイソ 21:0 の各脂肪酸メチルを用いた。また、炭素数 18 以上の高度不飽和脂肪酸については、魚油中に存在している^{15~18)}, 18:4 ω 3, 20:3 ω 3, 20:4 ω 3, 20:5 ω 3, 22:5 ω 3 および 22:6 ω 3 の各脂肪酸メチルを標準物質として用いた。

脂肪酸の定量はピーク面積（半値幅法）比を求めることによって行ない、面積百分率をそのまま重量百分率として表示した。

3. 実験結果および考察

ウニ生殖巣非極性脂質の脂肪酸メチルエステルの硝酸銀 TLC によるクロマトグラムを第 1 図に示す。この図から明らかなように、試料メチルエステルは 10 個以上のバンドに分かれたが、隣接するバンドをあわせて 7 画分に分画した。すなわち、 R_f 値の大きな順に画分 1, 2, 3, ……とし、 R_f 値の最も小さなバンドと原点とをあわせて画分 7 とした。

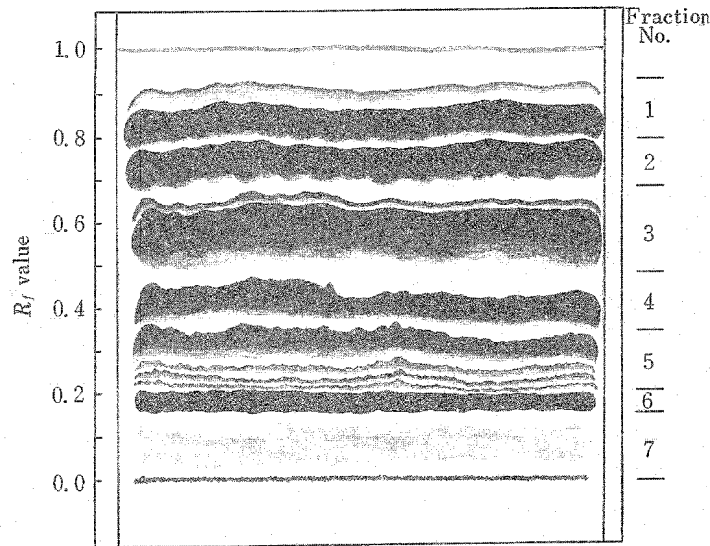


Fig. 1. Thin-layer chromatogram of fatty acid methyl esters on silica gel impregnated with silver nitrate.
Developer: *n*-hexane – ethyl ether – acetic acid
(70 : 30 : 1).

試料メチルエステルおよび硝酸銀 TLC で分画した各画分のメチルエステルのガスクロマトグラムを第 2 図に示す。試料メチルエステルのガスクロマトグラム上に得られたピークの数 は 29 であった。このうち、問題となるピークはピーク番号 12, 15, 20 および 21 であったので、図ではピーク番号 22 までのガスクロマトグラムを示してある。

ピーク 12 は硝酸銀 TLC の画分 4 を除く、すべての画分でピークとなって現われた。このうち、画分 1, 2 および 3 に現われるピーク A はいずれも同一保持時間を持つため、同一脂肪酸のピークと判断し、第 3 図の保持時間 – 炭素数直線から 17 : 1 酸と同定した。画分 1 では、このピークの後方に小さなピーク B が認められた。この小ピークは試料メチルエステル水素化物のガスクロマトグラム上にも存在し、相対保持時間がイソ 18 : 0 酸と一致したので、ピーク B をイソ 18 : 0 酸と同定した。画分 5 および 6 に現われるピーク C は主としてトリエン酸を含有する画分 5 中により多量に存在し、相対保持時間から 16 : 3 酸と推定されるが、トリエン酸 ($\omega 3$) を結ぶ直線上にのらず、ジエン酸 ($\omega 6$) とトリエン酸 ($\omega 3$) の両直線のほぼ中間に位置した。水産動物油中には、16 : 3 $\omega 4$ 酸以外に 16 : 3 $\omega 6$ 酸の存在が知られている¹⁵⁾。ポリエステルカラムに

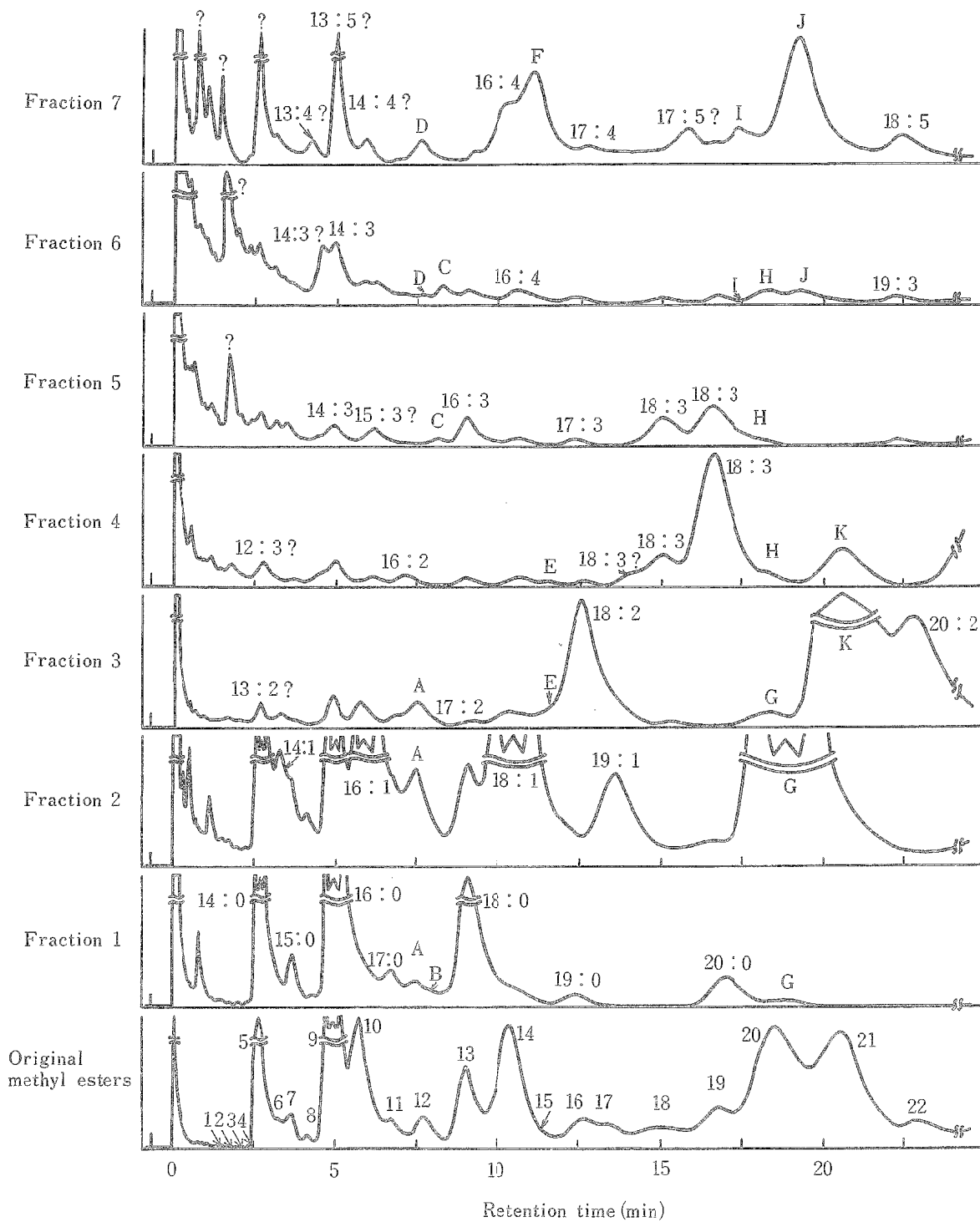


Fig. 2. Gas chromatograms of fatty acid methyl esters fractionated into homologues by thin-layer argentation chromatography.

おける ECC と保持時間との関係^{14, 19)} および 16:3 ω 4 酸に対する SF から、ピーク C を 16:3 ω 6 酸と同定した。ピーク 12 以外のピークでも、ジエン酸とトリエン酸の両直線のほぼ中間に位置する脂肪酸がいくつか認められた。これらの脂肪酸を結ぶと、16:3 ω 6 酸を含めて、トリエン酸 (ω 3) の直線にほぼ平行な直線 (第 3 図に破線で示す) が得られる。したがって、この直線上にのる脂肪酸をいずれもトリエン酸 (ω 6) と同定

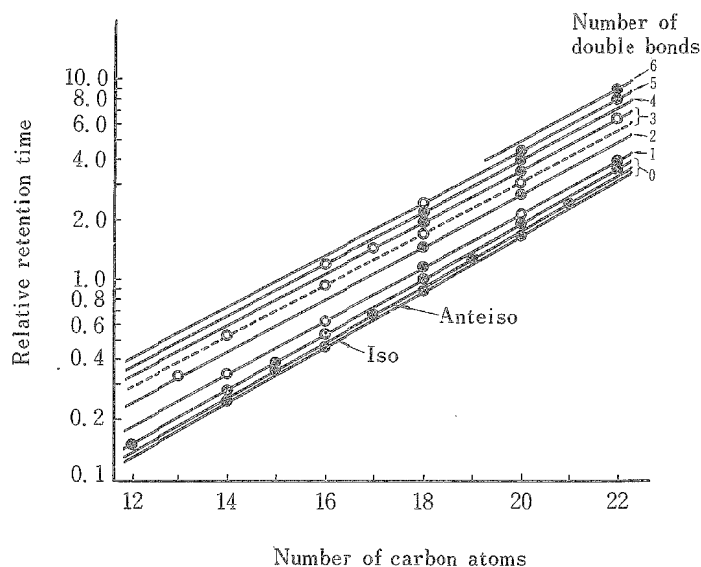


Fig. 3. Relative retention time plotted against the number of carbon atoms of fatty acids.

- : authentic methyl esters.
- : methyl esters separated from samples.

した。画分 6 において、16:3 ω 6 酸の前に存在し、画分 7 で明確なピーク D となって現われる脂肪酸は硝酸銀 TLC における挙動からテトラエン酸と推定される。しかしながら、保持時間-炭素数直線において、テトラエン酸 (ω 3) の直線のやや下位に位置した。これらのことから、ピーク D は 15:4 酸の二重結合の位置を異にする異性体すなわち 15:4 酸位置異性体であろうと推定した。したがって、ピーク 12 は 17:1, イソ 18:0, 16:3 ω 6 および 15:4 酸位置異性体の 4 種の脂肪酸からなる混成ピークであると考えられる。

ピーク 15 は硝酸銀 TLC の画分 3, 4 および 7 の 3 画分でピークとなって現われた。このうち、画分 3 および 4 で 18:2 ω 6 酸の直前に現われるピーク E はジエン酸と推定され、18:1 ω 9 酸または 18:2 ω 6 酸に対する SF から 18:2 ω 9 酸と同定した。画分 7 に現われるピーク F はテトラエン酸またはペンタエン酸と考えられるが、保持時間-炭素数直線において、テトラエン酸 (ω 3) およびペンタエン酸 (ω 3) の両直線の中間に位置した。水産動物油中には、16:4 ω 1 酸が広く分布することが知られている¹⁵⁾。ECC と保持時間との関係および 16:4 ω 3 酸に対する SF から、ピーク F を 16:4 ω 1 酸と同定した。したがって、ピーク 15 は 18:2 ω 9 および 16:4 ω 1 の 2 種の脂肪酸からなる混成ピークであると考えられる。

ピーク 20 は硝酸銀 TLC のすべての画分でピークとなって現われた。すなわち、画分 1, 2 および 3 におけるピーク G, 画分 4, 5 および 6 におけるピーク H, 画分 6 および 7 における 2 つのピーク I と J である。このうち、ピーク G および J は相対保持時間から、それぞれ 20:1 ω 9 酸および 18:4 ω 3 酸と同定された。一方、ピーク H はトリエン酸を多量に含有する画分に現われることから、19:3 酸と推定されるが、相対保持時間が 19:3 ω 3 酸および 19:3 ω 6 酸のいずれとも一致しなかった。また、試料メチルエステル水素化物

Table 1. Gas chromatographic identification and determination of fatty acids from sea-urchin gonad fractionated into homologues by thin-layer argentation chromatography.

Peak No.	Fatty acid	Relative retention time	Fraction No.							
			1	2	3	4	5	6	7	
1	12:0	0.15	0.2	0.1						
2	12:1	0.18	0.1	0.1						
3	13:0	0.21	0.1	Trace						
4	13:1	0.24	0.1	Trace						
5	14:0	0.28	18.2	5.3	0.7					
	12:3 ?	0.28				0.9	2.1	1.1		
	13:2 ?	0.33			0.3	0.3	2.4			
6	14:1 ω 7	0.34	0.1	0.8						
	15:0	0.35	0.8							
	12:4 ?	0.36						0.8	0.1	
7	13:3 ?	0.37				1.5	0.6			
	15:0	0.38	2.1	0.5						
	14:2 ω 9	0.39			0.2	0.2				
8	13:3 ?	0.41					Trace	0.4		
	13:4 ?	0.45						Trace	0.1	
	15:1	0.46		0.4						
9	Iso 16:0	0.47	0.4							
	14:3 ?	0.49				0.6	0.7	1.3		
	14:3 ω 6	0.52				1.1	1.9	1.5		
10	16:0	0.53	52.0	9.5	1.1					
	13:5 ?	0.55							1.0	
	14:4 ?	0.62						0.7	0.3	
11	16:1 ω 9	0.63	0.7	12.9	1.4					
	17:0	0.66	1.0							
	15:3 ?	0.67				0.6	3.1	0.6		
12	17:0	0.72	2.1	0.8						
	16:2 ω 7	0.74			0.4	0.8				
	15:4 ?	0.75						0.4	0.2	
13	17:1	0.81	1.2	1.6	1.0					
	Iso 15:4 ?	0.83						0.3	0.3	
	18:0	0.88	0.5							
14	16:3 ω 6	0.94				1.1	0.9			
	16:3 ω 4	0.99				6.4	0.5			
	18:0	1.00	12.7	1.8						
15	17:2 ω 8	1.01			0.2	Trace				
	16:4 ?	1.09						Trace	0.2	
	18:1 ω 9	1.14	1.6	18.5	1.2					
16	17:3 ?	1.18				0.8	1.1	0.3		
	16:4 ω 3	1.21						0.7	0.7	
	16:4 ω 1	1.26							1.0	
17	18:2 ω 9	1.34			1.4	0.4				
	19:0	1.37	1.5	0.5						
	17:4 ω 6	1.42						Trace	0.1	
18	17:3 ω 3	1.43					0.7	0.3		
	18:2 ω 6	1.44								
	19:1	1.52		2.7	12.0	0.4				
19	18:3 ?	1.60			1.1					
	18:3 ω 6	1.70				1.2				
	19:2 ?	1.70				3.1	8.9	0.4		
20	17:5 ?	1.72			0.3	Trace				0.4
	17:5 ?	1.85								0.2
	20:0	1.87	3.7	0.7						
21	18:3 ω 3	1.93				14.8	12.5	0.7		
	18:4 ?	2.00						Trace	0.5	
	20:1 ω 9	2.09	0.9	32.0	1.6					
22	19:3 ?	2.10				1.4	1.9	1.2		
	18:4 ω 3	2.20						1.2	2.2	
	20:2 ?	2.34			48.6	5.0				0.6
23	18:5 ω 3	2.44								
	19:3 ω 3	2.60					Trace	0.4		
	20:2 ω 6	2.60			15.1					0.1
24	19:4 ?	2.72						Trace		
	20:3 ω 9	2.81				15.1	3.1			
	19:4 ω 3	2.89						0.5		
25	21:1	2.91		4.5	Trace					
	20:3 ω 6	3.03								
	21:2 ?	3.16			1.0	19.2	2.0			
26	20:3 ω 3*	3.45				Trace				
	20:4 ?	3.70				33.5	50.6	67.7	0.3	
	22:1 ω 9	3.88		7.3	2.6			Trace	0.3	
27	20:4 ω 3	3.90						16.6	0.5	
	22:2 ω 9	4.33			9.8					
	20:5 ω 3	4.40								87.8
28	21:4 ω 5	5.18						Trace	1.1	
	21:5 ω 2	6.10							2.0	
29	22:3 ω 3	6.26					0.9			

Figures in fatty acid composition (the fourth column) indicate the percentage of total fatty acid methyl esters in individual fractions.

*May include 20:4 ω 6 acid.

のガスクロマトグラム上には 19:0 分枝鎖脂肪酸のピークは認められないことから、不飽和分枝鎖脂肪酸の存在は考えられない。これらのことから、ピーク H は 19:3 酸位置異性体であろうと推定した。ピーク I は、画分 6 および 7 に現われることからテトラエン酸と考えられ、相対保持時間から 18:4 酸と推定される。しかしながら、18:4 ω 3 酸または 18:3 ω 6 酸に対する SF からは 18:4 ω 6 酸とは考えられない。したがって、ピーク I は 18:4 酸位置異性体であろうと推定した。以上のことから、ピーク 20 は 20:1 ω 9, 18:4 ω 3, 19:3 酸位置異性体および 18:4 酸位置異性体の 4 種の脂肪酸からなる混成ピークであると考えられる。

ピーク 21 は既報¹⁾において、尿素付加分別の挙動から 20:2 酸異性体と推定した脂肪酸のピークに相当する。本実験においても、ジエン酸を多量に含有する画分 3 で最大のピーク K として現われた。しかも、この脂肪酸の含有量は画分 3 中に存在する全脂肪酸の約 50% にも達した。このピーク K は保持時間-炭素数直線において、モノエン酸(ω 9)とジエン酸(ω 6)の両直線のほぼ中間に位置するが、20:1 ω 9 酸または 20:2 ω 6 酸に対する SF から 20:2 ω 9 酸とは考えられない。一方、試料メチルエステルの水素化物のガスクロマトグラム上には 20:0 分枝鎖脂肪酸のピークは認められないことから、不飽和分枝鎖脂肪酸とは考えられない。したがって、ピーク 21 は 20:2 酸位置異性体であろうと推定した。

これら 12, 15, 20 および 21 のピークから、水産動物油について存在があまり報告されていないイソ 18:0 酸, 16:3 ω 6 酸, 18:2 ω 9 酸ならびに 15:4, 18:4, 19:3, 20:2 の各脂肪酸の位置異性体が同定または推定されたことはウニ生殖巣脂質の脂肪酸構成上興味深い。

前記以外のピークについても、硝酸銀 TLC で分画した各画分のガスクロマトグラムを参考にして混成ピークの成分脂肪酸の同定または推定を行なった。その結果を第 1 表に示す。この表から明らかなように、試料メチルエステルのガスクロマトグラム上に存在するピークの大部分は 2 種以上の脂肪酸からなる混成ピークであり、ウニ生殖巣非極性脂質の構成脂肪酸として総計 76 種類の脂肪酸が検出された。

さらに、第 1 表に基づき、硝酸銀 TLC で分画した各画分中に存在する脂肪酸の不飽和度を調べたのが第 2 表である。この表から明らかなように、硝酸銀 TLC で分画することにより、脂肪酸は不飽和度にしたが

Table 2. Percentage distribution of fatty acid methyl esters fractionated into homologues on the basis of the degree of unsaturation.

Degree of unsaturation	Fraction No.						
	1	2	3	4	5	6	7
0	95.3	19.2	1.8				
1	4.7	80.8	8.9				
2			89.3	7.1	2.4		
3				92.9	97.6	78.8	0.4
4						21.2	7.6
5							92.0

って分かれるので、各画分のガスクロマトグラム上に現われるピークの脂肪酸の不飽和度を容易に決定または推定することができる。しかも、この TLC による不飽和度に基づく脂肪酸の分別は尿素付加分別法¹⁾のそれよりも優れているので、混成ピーク中の少量または痕跡成分も確認することができる。すなわち、硝酸銀 TLC はガスクロマトグラフィーによる脂肪酸分析の前処理的分別手段として有効であると判断される。

つぎに、各脂肪酸の定量を行なった結果を第 3 表に示す。混成ピークについては、硝酸銀 TLC で分画した各画分のガスクロマトグラムから求めた成分脂肪酸の単独ピークの正確な保持時間および各画分における含有量を参考として作図を行ない、それぞれの成分脂肪酸の含有量を求めた。この表から明らかなように、おもな構成脂肪酸は 14:0, 16:0, 18:1 ω 9, 20:1 ω 9, 20:2 酸位置異性体, 20:3 ω 3 および 20:5 ω 3

Table 3. Fatty acid composition of non-polar lipid from sea-urchin gonad. (% of total fatty acid methyl esters)

Fatty acid	Hydrogenated	Unhydrogenated	Fatty acid	Hydrogenated	Unhydrogenated.
12:0	0.1	0.1	17:5 ?		Trace
12:1		Trace	17:5 ?		Trace
12:3 ?		0.1	Iso 18:0	0.1	0.2
12:4 ?		Trace	18:0	15.9	3.4
13:0	0.1	Trace	18:1 ω 9		5.7
13:1		Trace	18:2 ω 9		0.3
13:2 ?		0.1	18:2 ω 6		2.0
13:3 ?		0.1	18:3 ?		0.2
13:3 ?		Trace	18:3 ω 6		1.3
13:4 ?		Trace	18:3 ω 3		2.1
13:5 ?		Trace	18:4 ?		Trace
14:0	7.9	6.2	18:4 ω 3		0.7
14:1 ω 7		0.3	18:5 ω 3		Trace
14:2 ω 9		Trace	19:0	1.4	0.4
14:3 ?		Trace	19:1		0.7
14:3 ω 6		0.5	19:2 ?		Trace
14:4 ?		0.1	19:3 ?		0.3
Anteiso 15:0	0.4	0.4	19:3 ω 3		Trace
15:0	0.8	0.6	19:4 ?		Trace
15:1		Trace	19:4 ω 3		Trace
15:3 ?		0.3	20:0	43.7	1.1
15:4 ?		Trace	20:1 ω 9		9.9
15:4 ?		Trace	20:2 ?		9.9
Iso 16:0	0.2	0.2	20:2 ω 6		2.9
16:0	19.7	15.2	20:3 ω 9		1.5
16:1 ω 9		3.6	20:3 ω 6		1.0
16:2 ω 7		0.1	20:3 ω 3*		9.5
16:3 ω 6		0.2	20:4 ?		Trace
16:3 ω 4		0.6	20:4 ω 3		1.4
16:4 ?		Trace	20:5 ω 3		6.8
16:4 ω 3		Trace	21:0	2.2	—
16:4 ω 1		Trace	21:1		1.3
Anteiso 17:0	0.2	0.2	21:2 ?		0.1
17:0	0.9	0.6	21:4 ω 5		0.2
17:1 ?		0.5	21:5 ω 2		0.6
17:2 ω 8		Trace	22:0	6.4	—
17:3 ?		0.1	22:1 ω 9		2.9
17:3 ω 3		Trace	22:2 ω 9		3.5
17:4 ω 6		Trace	22:3 ω 3		Trace

*May include 20:4 ω 6 acid.

などの脂肪酸であった。このほか、分枝鎖脂肪酸、不飽和脂肪酸の位置異性体および高度不飽和奇数炭素鎖脂肪酸が多数存在した。

分枝鎖脂肪酸については、ネズミザメ筋肉油²⁰⁾、アラリイルカ油²¹⁾、タラ肝油²²⁾および鯨油^{23~26)}中に存在することが報告されている。本実験においても、硝酸銀 TLC の画分 1 または試料メチルエステル水素化物のガスクロマトグラムから少量ではあるが、イソ 16:0、イソ 18:0、アンテナイソ 15:0 およびアンテナイソ 17:0 酸の存在が確認された。

不飽和脂肪酸の位置異性体については、多数の水産動物油中に炭素数 16 および 18 のモノエン酸からテトラエン酸、炭素数 20 のモノエン酸からペンタエン酸、炭素数 22 のモノエン酸およびペンタエン酸などの存在が報告されている^{15~17, 27)}。しかしながら、ウニ生殖巣脂質中には、これら脂肪酸の位置異性体のほか、少量または痕跡成分として炭素数 13, 14, 17, 18 および 19 のトリエン酸、炭素数 16, 18, 19 および 20 のテトラエン酸、炭素数 17 のペンタエン酸の位置異性体の存在が推定された。このほか、20:2 酸位置異性体が約 10% 存在することは特に注目される。このような位置異性体が水産動物油のおもな構成脂肪酸となっているという報告は見当たらない。この脂肪酸の構造については、後報で述べる予定である。

高度不飽和奇数炭素鎖脂肪酸については、17:4, 19:4, 19:5, 21:4, 21:5 および 23:5 酸などの存在が一般に知られている^{22~24, 28~32)}。本実験でも 17:4, 17:5, 19:4, 21:4 および 21:5 酸が少量または痕跡量検出された。このうち、水産動物油中に広く分布すると考えられる 21:5 酸が最も多く、0.6% 含有されていた。

本実験の結果を既報¹⁾の尿素付加分別の結果と比較すると、ジエン酸およびトリエン酸の含有量がかなり多く、ポリエン酸の含有量がかなり少なかった。この差異は試料生殖巣の貯蔵条件ならびに供試脂質の相違などに基づくものであろうと推測される。

4. 摘 要

試料メチルエステルを硝酸銀 TLC によって、あらかじめ 7 画分に分画したのち、各画分をガスクロマトグラフィーで分析することによって、ウニ生殖巣非極性脂質の正確な脂肪酸分析結果を得た。

1. 試料メチルエステルを直接ガスクロマトグラフィーで分析して得られるクロマトグラム上に存在するピークの大多数は 2 ないし 4 種の脂肪酸からなる混成ピークであった。

2. ガスクロマトグラフィーによる脂肪酸分析の前処理としての不飽和度に基づく脂肪酸分別には、硝酸銀 TLC が尿素付加分別法よりも優れていた。したがって、混成ピーク中の少量または痕跡成分も検出することができた。

3. 構成脂肪酸として総計 76 種類の脂肪酸が検出され、そのうちおもな脂肪酸は 14:0, 16:0, 18:1 ω 9, 20:1 ω 9, 20:3 ω 3 および 20:5 ω 3 酸などであった。

4. このほか、20:2 酸位置異性体と推定される脂肪酸が約 10% 存在した。

5. 分枝鎖脂肪酸、不飽和脂肪酸の位置異性体および高度不飽和奇数炭素鎖脂肪酸が少量または痕跡量ではあるが、多数検出された。

本実験を実施するに当たって、御指導ならびに御校閲を賜った九州大学農学部 豊水正道教授に謹んで謝意を表します。

文 献

- 1) 河内正通, 1968: 本報告, 17, 9.
- 2) MARRIS, L. J., 1962: *Chem. & Ind.*, 1238.
- 3) BARRETT, C. B., M. S. J. DALLAS, and F. B. PADLY, 1962: *ibid.*, 1050.
- 4) PRIVETT, O. S., M. L. BLANK, and O. ROMANUS, 1963: *J. Lipid Res.*, 4, 260.
- 5) PRIVETT, O. S., M. L. BLANK, D. W. CODDING, and E. C. NICKELL, 1965: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 381.
- 6) PRIVETT, O. S., and E. C. NICKELL, 1966: *Lipids*, 1, 98.
- 7) MARRIS, L. J., 1966: *J. Lipid Res.*, 7, 717.
- 8) 高橋善弥太・田中 圭・深沢俊男, 1967: “脂質実験法”(蛋白質・核酸・酵素編集部編), p. 49, 共立出版, 東京.
- 9) 白井 浩, 1967: 油化学, 16, 641.
- 10) MANGOLD, H. K., 1964: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 762.
- 11) BARRETT, C. B., M. S. J. DALLAS, and F. B. PADLY, 1963: *ibid.*, 40, 580.
- 12) 佐野吉彦・村瀬公子, 1965: 油化学, 14, 104.
- 13) ACKMAN, R. G., 1963: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 558.
- 14) ACKMAN, R. G., 1963: *ibid.*, 40, 564.
- 15) ACKMAN, R. G., 1964: *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 21, 247.
- 16) ACKMAN, R. G., and R. D. BURGHER, 1965: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 38.
- 17) 高木 徹, 1960: 油化学, 9, 633.
- 18) 伊東祐隆・福任一雄, 1963: 油化学, 12, 278.
- 19) HOFSTETTER, H. H., N. SEN, and R. T. HOLMAN, 1965: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 537.
- 20) 宮原昭二郎, 1971: 日水誌, 37, 648.
- 21) 森井秀昭・金津良一, 1972: 日水誌, 38, 599.
- 22) ACKMAN, R. G., J. C. SIPOS, and C. S. TOCHER, 1967: *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 24, 635.
- 23) 佐野吉彦・村瀬公子, 1965: 油化学, 14, 104.
- 24) 佐野吉彦・鮎川大之助・村瀬公子, 1965: 油化学, 14, 171.
- 25) 佐野吉彦, 1966: 油化学, 15, 99.
- 26) 佐野吉彦, 1966: 油化学, 15, 140.
- 27) 太田 享・山田 実, 1969: 日水誌, 35, 1138.
- 28) ACKMAN, R. G., and R. D. BURGHER, 1964: *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 21, 319.
- 29) ACKMAN, R. G., and R. D. BURGHER, 1964: *ibid.*, 21, 367.
- 30) ACKMAN, R. G., and R. D. BURGHER, 1964: *ibid.*, 21, 469.
- 31) PRIVETT, O. S., 1968: “Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids” (R. T. HOLMAN ed.) IX, Part 3, p. 409, Pergamon Press, London.
- 32) SEN, N., and H. SCHLENK, 1964: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 241.