

北海道産水産物の未・低利用組織中の EPA・DHA 含量の比較

佐々木茂文・太田智樹

Comparison of EPA and DHA Contents among Unused Tissues of Fishery Products of Hokkaido

Shigefumi SASAKI and Tomoki OHTA

The contents of eicosapentaenoic acid (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA) in the tissues of fishery products in Hokkaido prefecture were investigated with open-tubular gas-chromatography.

The major components of fatty acids of the present samples were 14: 0, 16: 0, 16: 1(n-7), 18: 0, 18: 1(n-9), 18: 1(n-7), 18: 2(n-6), 18: 4(n-3), 20: 1(n-11), 20: 1(n-9), 20: 1(n-7), 20: 5(n-3), 22: 1(n-11,n-13), 22: 1(n-9), 22: 5(n-3) and 22: 6(n-3).

The liver of the Japanese flying squid is rich in EPA and DHA. The contents of EPA and DHA were more than 4g and 5g per 100g of wet tissues, respectively. Therefore, it is expected that Japanese flying squid liver will be useful from which to extract EPA and DHA.

Dyerberg ら¹⁾の疫学調査以来、高度不飽和脂肪酸、特にイコサペンタエン酸 (EPA) やドコサヘキサエン酸 (DHA) の栄養学的、医学的な生理活性について多くの報告がなされている。その結果、動脈硬化や心筋梗塞などの成人病の予防²⁾ や抗アレルギー作用あるいは学習能向上³⁾ などの面で EPA・DHA に対して大きな期待が寄せられている。このような中で DHA を利用した栄養補助食品や DHA 入り食品(ツナ缶, 卵, 味噌, キャンディー) が相次いで開発されている⁴⁾⁻⁷⁾。

EPA・DHA は水産物特有の成分で、通常、人間は水産物から摂取するのが普通である。マグロ・カツオ類の脂質は他の魚種に比較して DHA 含量が高く⁸⁾、特に脳、眼球周辺脂肪層に豊富に存在することから、DHA の抽出源として利用されている⁹⁾¹⁰⁾。

水産物を加工処理する過程で生ずる頭、内臓等の組織は食品原料としての利用価値が低いために家畜飼料あるいは土壌肥料の原料として一部利用されているが、それ以外の多くは産業廃棄物として処理されているのが現状であり、これらの有効利用が大きな課題となっている。本研究では北海道内の水産加工で大量に生じるシロサケの頭部、内臓、ホタテガイ中腸腺(ウロ)、スルメイカ肝臓(ゴロ)の EPA・DHA 量を明らかにして、EPA・DHA

の抽出原料としての可能性を検討した。

実験方法

1. 試料

試料は1992年に北海道内で水揚げされたシロサケ (*Oncorhynchus keta*, 6月釧路沖)の筋肉、えら、肝臓、眼球組織、スルメイカ (*Todarodes pacificus*, 9月浦河沖)の肝臓、ホタテガイ (*Patinopecten yessoensis*, 4月紋別外海産)の中腸腺を用いた。各試料は分析まで-135°Cで保存した。

2. 全脂質の抽出

試料より Bligh & Dyer¹¹⁾の方法に基づいて全脂質を抽出した。すなわち生鮮重量に対してクロロホルム1倍容、メタノール2倍容を加え、5,000 rpm で2分間、その後クロロホルム2倍容加えて1分間、さらに水1倍容加えて30秒間ホモジナイズした。得られたホモジネートを吸引ろ過して、残渣にクロロホルム2倍容を加え再度1分間ホモジナイズしてろ過した。それぞれ得られたろ液を合わせて分液ロートで1晩静置して分配し、得られた下層(クロロホルム層)を無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧濃縮して全脂質を得た。

3. 全脂質のケン化

各試料より得られた全脂質約 100 mg をスクリュウキャップ付き遠心沈殿管に取り、1 N KOH エタノール溶液 2 ml 加え窒素ガスで置換してブロックヒーターで 90°C、50 分間加熱してケン化を行った。反応終了後、水 6 ml 加えてジエチルエーテルで不ケン化物を抽出し、さらに 2 N 塩酸で弱酸性としたのち遊離脂肪酸をジエチルエーテルで抽出して水洗、脱水、濃縮乾固して遊離脂肪酸を得た。

4. 脂肪酸メチルエステル (FAME) の調製および精製

全脂質をケン化して得られた遊離脂肪酸約 80 mg をスクリュウキャップ付き遠心沈殿管に取り、7% BF₃-メタノール溶液 3 ml 加え、105°C で 15 分間加熱してメチルエステル化を行った。反応終了後、冷却して水約 5 ml 加え、n-ヘキサンで FAME を抽出し、水洗、脱水、濃縮乾固して FAME を得た。得られた FAME は薄層クロマトグラフィーで精製し、ガスクロマトグラフィー (GLC) に供した。

5. FAME の GLC 分析

精製した FAME の分析は水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ GC-14 A (島津製作所製) で行った。使用したカラムは SUPELCOWAX-10 (0.25 mm i.d. X 25 m, film thickness 0.25 μm, Supelco Japan) でカラム温度 200°C、注入口および検出器温度 250°C で、

キャリアーガスはヘリウム、流量 1 ml / 分、スプリット比 1 : 50 で分析した。ピーク面積および保持時間はクロマトパック C-R 6 A (島津製作所製) を使用して算出し、ピークの同定は金庭らの報告¹²⁾ に基づいて行った。

実験結果及び考察

1. 脂質含量と不ケン化物量

各試料の全脂質含量と不ケン化物量を Table 1 に示す。全脂質含量はシロサケ筋肉、えら、肝臓およびホタテガイ中腸腺は生鮮重量に対して 3.2% から 7.8% で

Table 1 Contents of lipids and unsaponifiables, fatty acids in samples

	TL*	UNS**	FA***
Chum salmon (<i>Oncorhynchus keta</i>)			
flesh	3.2	3.42	73.2
Gill	7.8	3.18	83.6
Liver	5.6	7.07	47.9
Retina orbital	22.3	2.79	71.5
Japanese flying squid (<i>Todarodes pacificus</i>)			
Liver	34.4	3.80	83.2
Scallop (<i>Patinopecten yessoensis</i>)			
digestive gland	4.7	8.90	29.1

* Total lipids(g/100g fresh samples).

** Unsaponifiables(mg/100mg total lipids).

*** Fatty acids were obtained by saponification(mg/100mg total lipids).

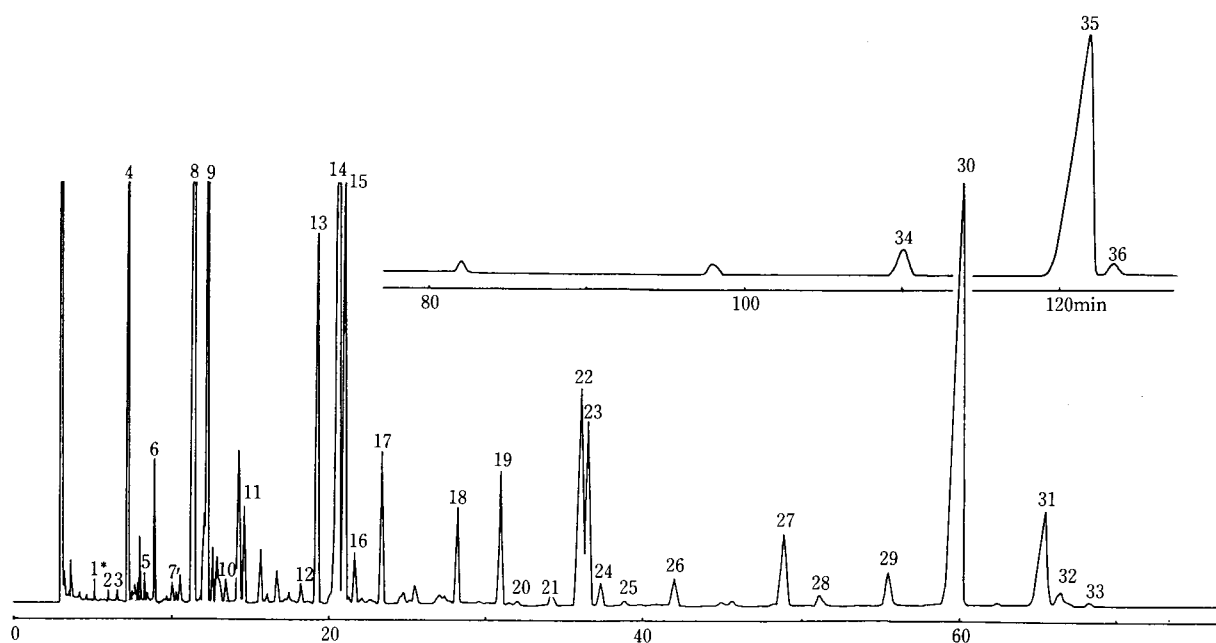


Fig. 1 Gas-chromatogram of fatty acid methyl esters of total lipids from the liver of the Japanese flying squid GLC: SUPELCOWAX-10(30m X 0.25mm i.d.), 200°C

* See Table 2

あったが、シロサケ眼球組織とスルメイカ肝臓はそれぞれ22.3%、34.4%と脂質含量が著しく高かった。

全脂質に対する不ケン化物量はシロサケ肝臓とホタテガイ中腸腺を除くと3%前後だったが、シロサケ肝臓とホタテガイ中腸腺は7.07%、8.90%で不ケン化物量が多かった。

2. 脂肪酸組成

各試料の全脂質から調製したFAMEのガスクロマトグラムをFig. 1に示し、脂肪酸組成をTable 2に示す。どの試料でも12:0から24:1(n-9)まで少なくとも50ピークが検出され、その内主要な36成分を同定した。

主要な脂肪酸(全体の3%以上)は14:0, 16:0, 16:1(n-7), 18:0, 18:1(n-9), 18:1(n-7), 18:2(n-6), 18:4(n-3), 20:1(n-11), 20:1(n-7), 20:4(n-6), 20:5(n-3), 22:1(n-11, n-13), 22:1(n-9), 22:5(n-3), 22:6(n-3)で、これらの脂肪酸がどの試料でも全体の80%以上を占め、以前の報告¹³⁾と類似していた。

シロサケ筋肉、肝臓、眼球組織はモノエン酸が全体の40%以上を占めていたが、シロサケえら、スルメイカ肝臓およびホタテガイ中腸腺は34.26%、28.48%、12.46%と低かった。全体に占めるポリエン酸の割合はシロサケ

Table 2 Fatty acid composition of total lipids in samples(wt%)

Peak No.	RRT*	Chum salmon				Squid	Scallop
		Flesh	Liver	Gill	Orbital	Liver	digestive grand
1	12:0	0.130	0.25	0.05	0.19	0.30	0.18
2	13:0	0.184	0.04	-	0.02	0.05	0.81
3	iso-14:0	0.219	0.02	-	-	0.03	0.00
4	14:0	0.261	5.87	1.91	4.13	6.15	7.20
5	iso-15:0	0.287	0.03	-	-	0.04	0.05
6	15:0	0.364	0.49	0.13	0.31	0.49	0.28
7	iso-16:0	0.432	0.08	0.04	0.12	0.08	0.08
8	16:0	0.522	15.32	9.69	14.39	14.38	12.04
9	16:1(n-7)	0.572	6.92	6.53	5.20	6.43	7.71
10	iso-17:0	0.605	0.22	0.20	0.18	0.23	0.69
11	17:0	0.711	0.40	0.17	0.20	0.44	0.74
12	iso-18:0	0.931	0.23	-	0.17	0.22	3.36
13	18:0	1.000	3.53	4.93	2.45	3.36	3.21
14	18:1(n-9)	1.100	20.92	27.54	17.43	18.81	2.67
15	18:1(n-7)	1.111	2.08	3.40	2.22	2.00	4.29
16	18:1(n-5)	1.146	0.66	0.54	0.46	0.61	0.19
17	18:2(n-6)	1.250	1.01	0.48	0.72	0.94	0.75
18	18:3(n-3)	1.545	0.84	0.26	0.06	0.85	0.56
19	18:4(n-3)	1.714	1.46	0.22	0.86	1.51	3.95
20	18:4(n-1)	1.775	0.21	0.22	-	0.23	0.49
21	20:0	1.910	0.15	0.09	0.08	0.13	-
22	20:1(n-1)	2.036	4.02	2.06	2.20	4.01	0.68
23	20:1(n-9)	2.063	2.12	1.64	1.67	1.99	0.48
24	20:1(n-7)	2.110	1.05	0.58	0.69	1.08	0.93
25	20:2(n-15)	2.194	0.13	0.12	-	0.13	0.14
26	20:2(n-6)	2.384	0.34	0.24	0.39	-	0.25
27	20:4(n-6)	2.802	0.38	0.91	0.08	0.34	1.18
28	20:3(n-3)	2.943	0.15	0.11	0.39	0.17	0.13
29	20:4(n-3)	3.220	1.06	0.81	0.16	1.12	0.37
30	20:5(n-3)	3.503	7.81	11.47	7.25	7.65	25.37
31	22:1(n-11,13)	3.860	4.29	1.31	1.79	4.38	-
32	22:1(n-9)	3.940	3.02	0.65	1.87	3.12	-
33	22:1(n-7)	4.017	0.17	0.10	0.13	-	-
34	22:5(n-3)	6.569	1.28	3.99	1.34	1.91	0.33
35	22:6(n-3)	7.256	6.39	12.00	11.90	7.36	5.54
36	24:1(n-9)	7.384	0.70	0.08	0.60	0.79	-
	Others		6.36	7.53	20.35	8.67	15.35
	Total Sat.**		26.63	17.21	23.15	25.90	38.84
	Total Mono**		45.95	44.43	34.26	43.22	12.46
	Total Poly**		21.06	30.83	23.15	22.21	33.17
	n-3/n-6***		13.66	20.76	27.45	16.07	68.00

* Relative retention time against the retention time of 18:0

** sat.: Saturated acids, Mono.: Monoenoic acids, Poly.: Polyenoic acids.

*** n-3: Fatty acids having n-3 structure, n-6: Fatty acids having n-6 structure.

肝臓, スルメイカ肝臓, ホタテガイ中腸腺では30%と高かった。

n-3/n-6比ではシロサケ筋肉, 眼球組織, スルメイカ肝臓では13前後だったが, シロサケ肝臓およびえらでは20を超えており, 特にホタテガイ中腸腺は68で著しく高く以前の報告¹³⁾¹⁴⁾と比較しても高かった。

今回分析した試料の中でホタテガイ中腸腺以外は脂肪酸組成が類似していたが, ホタテガイ中腸腺はEPAが25.37%含むがDHAは5.54%と少なく他の試料とは異なった組成であった。

3. EPA・DHA含量

全脂質含量, ケン化によって得られた脂肪酸量および脂肪酸組成の結果から算出したEPAとDHA量をFig.2に示す。試料100g中にシロサケ筋肉, えら, 肝臓, ホタテガイ中腸腺ではEPA・DHAともに1g以下であったが, シロサケ眼球組織ではEPA・DHAが約1.2gで, スルメイカ肝臓ではEPAが約3.7g, DHAが約5g含まれており, 他の試料と比較すると著しく高かった。したがってEPA・DHAの抽出源として有望と考えられた。

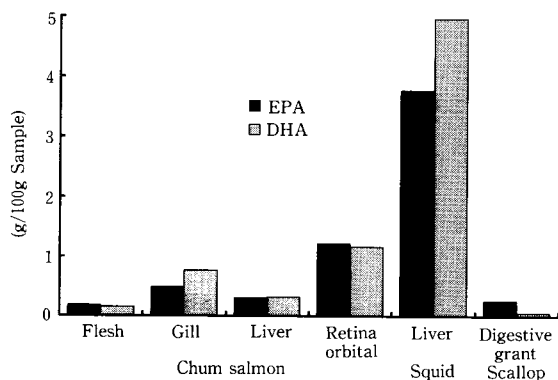


Fig. 2 EPA and DHA contents in unused tissues of fishery products of Hokkaido

要 約

北海道産水産物のうち代表的なシロサケ, スルメイカおよびホタテガイの加工処理過程で生じる未・低利用組織に含まれるイコサペンタエン酸 (EPA) およびドコサヘキサエン酸 (DHA) の量を毛細管ガスクロマトグラフィーで明らかにした。

スルメイカ肝臓にはEPAとDHAが多く, 肝臓100g当たりEPA約4g, DHA約5g含まれていた。したがってスルメイカ肝臓はEPA, DHAの抽出源として有望であると考えられた。

文 献

- 1) Dyerberg, J., Bank, H.O., Stoffer-son, E., Moncada, S. and Vane, J.R.: *Lancet* ii, 117(1978).
- 2) Kobatake, Y., Kuroda, K., Jinnouchi, H., Nishide, H. and Innami, S.: *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **30**, 357(1984).
- 3) Yamamoto, N., Saito, M., Moriuchi, A., Nomura, M. and Okuyama, H.: *J. Lipid Res.*, **28**, 144(1987).
- 4) 矢澤一良: *New Food Industry*, **34**, 37(1992).
- 5) 井上良計・三澤嘉久・近藤 寿: *New Food Industry*, **34**, 43(1992).
- 6) 丸山一輝: *New Food Industry*, **34**, 49(1992).
- 7) 米久保明得: *New Food Industry*, **34**, 55(1992).
- 8) 斎藤洋昭: *食品工業*, **36**, 33(1993).
- 9) 矢澤一良・影山治夫: *油化学*, **40**, 974(1991).
- 10) 矢澤一良: *New Food Industry*, **34**, 37(1992).
- 11) Bligh, E.G. and Dyer W.J.: *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911(1959).
- 12) 金庭正樹・板橋 豊・高木 徹: *日水誌*, **52**, 1681(1986).
- 13) 佐々木茂文・太田 亨・高木 徹: *日水誌*, **55**, 1655(1989).
- 14) 太田 亨・佐々木茂文・阿部 茂・高木 徹: *日水誌*, **56**, 323(1990).