九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

水産製品の脂質酸化指標としてのC_22:6酸減少率

庄野, 寿彦
九州大学農学部

豊水, 正道
九州大学農学部

https://doi.org/10.15017/23083

出版情報：九州大學農學部學藝雑誌. 26 (1/4), pp.233-239, 1972-03. 九州大學農學部
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

九大農学芸誌 (Sci. Bull. Fac. Agr., Kyushu Univ.)
第26巻 第1-4号 233-239 (1972)

水産製品の脂質酸化指標としての$C_{22:6}$酸減少率

庄野寿彦・豊水正道

Decrease rate of $C_{22:6}$ acid as an index to oxidative deterioration of lipids in fish products

Toshihiko Shono and Masamichi Toyomizu

緒　　言

水産脂質は，ドコサヘキサエン酸（$C_{22:6}$酸）のような高度不飽和脂肪酸を含有するため，陸上動植物脂質に較べて酸化されやすく，水産物の品質保持上，その脂質酸化が大きな問題となる．従来より脂質酸化の測定には過酸化物価（POV），チオバルビツール酸価（TBA 価）あるいはカルボニル価などが定量されている．すなわち，Dyer and Fraser (1959) は低温貯蔵中のタラ肉の，猿谷ら (1963) は魚粉脂質の POV を，Castell ら (1966) は凍結貯蔵タラ肉脂質の TBA 価を測定した．さらに，Koning and Silk (1963), Yu and Sinnhuber (1967) は魚油の酸化を POV と TBA 価とで評価し，また，豊水ら (1963) は凍結乾燥魚肉の脂質変化を POV, TBA 価ならびにカルボニル価で論議した．しかし，これら酸化指標は不安定な酸化中間生成物を対象とするために酸化初期でのみ有効であろうが，これらの値と脂質酸化との相関は，試料成分や貯蔵条件によつてもかなり異なり，必ずしも酸化過程を正確には表現しえない．

著者らは，脂質酸化指標としてガスクロマト法 (GLC) による$C_{22:6}$酸減少率の測定を提唱し，この測定法を用いて POV および TBA 価と比較，検討しながらマアジ脂質，魚粉および凍結乾燥魚肉脂質の酸化過程を論議した．また，脂質酸化生成物が$C_{22:6}$酸減少率の測定に与える影響について検討し，さらに，鋭敏な酸化指標として極性脂質の$C_{22:6}$酸減少率が有効であることを示した．

実　験　方　法

試料　a）マアジ抽出脂質：新鮮なマアジ *Trachurus japonicus* の普通肉から Folch ら (1957) の方法で抽出した．b）魚粉：マアジ普通肉ホモジネイトを倍量の沸騰水中に投入し，煮熟水が再沸騰した後20分間加熱した．煮熟後冷却し，遠心分離し，沈澱物を 110°C で3時間加熱乾燥した．脂質含量 5.6%．c）凍結乾燥魚肉：マアジ普通肉ホモジネイトを凍結後，20時間で乾燥した．脂質含量6.8%．d）セライトと混和したマアジ脂質：6.6g のマアジ普通肉抽出脂質をエチルエーテルに溶かし，王水処理した 100g の Celite 535 (Johns-Manville 製) に均一に混ぜ合わせた後，溶媒を除去した．e）酸化マアジ脂肪酸メチルエステル：マアジ抽出脂質を5%塩酸メタノールでメチル化し，4 mm Hg で減圧蒸留した．えられたメチルエステルを 30°C で 30時間攪拌しながら酸化させ，POV 620 m. eq./kg の酸化マアジ脂肪酸メチルエステルを調製した．

試料の貯蔵と脂質の抽出　魚粉，凍結乾燥魚肉およびセライトと混和したマアジ脂質を一定温度に貯蔵し，試料を一定期日ごとにとり出し，Folch ら (1957) の方法で粗脂質を抽出した．

脂質酸化測定法　a）GLC による$C_{22:6}$酸減少率：脂質を A.O.C.S.法 (1969) でメチル化し，昇温 GLC によつて$C^{*}_{22:6}$酸の減少率を測定した．脂肪酸の同定には，等温 GLC (180°C) を行ない，Hofstetter ら (1965) の equivalent chain length を用いた．$C_{22:6}$酸減少率の測定は，脂質酸化において酸化されない$C_{16:0}$酸を基準とし，これに対する$C_{22:6}$酸の比率をガスクロマトグラムのピーク面積から半値幅法によつて求め，次式によつて算出した．

$$C_{22:6}\text{ 酸減少率 (\%)} = \left(1 - \frac{{}_{t}C_{22:6}/{}_{t}C_{16:0}}{{}_{o}C_{22:6}/{}_{o}C_{16:0}}\right)\times 100$$

GLC の操作条件は，検出器；HFID，カラム；10% DEGS, 2 m，カラム温度；150→200°C, 4°C/min, 試料気化室温度；300°C である．b）POV: Chapman

and Mackay の ferric thiocyanate 法（1949）により行なつた．POV は 520 mμ での吸光度を m.eq. of peroxide per Kg. of lipid で表わした． c）TBA 価：Turner ら（1954）の方法に準じて行なつた．1 g の脂質が TBA と反応して生ずる呈色物質を 10 ml のイソアミルアルコール：ピリジン混液（2：1）で抽出したときに相当する 538 mμ での吸光度で酸化度を表わした．

カラムクロマト法による脂質分画 a）酸化脂肪酸メチルエステルの分画：50 g のケイ酸を 40 ml の 20 % MeOH in benzene で乳鉢中で十分にねつた後，100 ml の 2% MeOH in benzene を速やかに混和して作成したカラム（24×260 mm）に約 200 mg の酸化脂肪酸メチルエステルを注加し，2% MeOH in benzene で未酸化エステル，ハイドロパーオキサイドおよび酸化2次生成物を溶出する Frankel ら（1961）の方法によつた． b）簡易カラムクロマト法による脂質酸化生成物の除去：5 g のケイ酸に2% MeOH in benzene を混和して作成したカラム（12×110 mm）に約 30 mg の酸化脂肪酸メチルエステルを注加し，25 ml の2% MeOH in benzene で未酸化エステルを溶出した． c）非極性脂質と極性脂質との分画：1 g のケイ酸にクロロホルムを混和して作成したカラム（9×32 mm）に約 30 mg のメチル化前の抽出脂質を注加し，40 ml のクロロホルムで非極性脂質を，引続き 40 ml のメタノールで極性脂質を溶出した．

結　　果

1. $C_{22:6}$ 酸減少率，POV および TBA 価による脂質酸化の比較

マアジ抽出脂質を 40°C でスターラーを用いて攪拌しながら酸化させ，その過程中における $C_{22:6}$ 酸減少率，POV および TBA 価の経日変化を Fig. 1 に示す．$C_{22:6}$ 酸の減少は9日目まで僅小であつたが，それ以降は次第に大となり，21 日目の減少率は 15%であつた．これに対し，POV は9日目まで明瞭に増加し，その後も漸増したが，TBA 価は 9 日目をピークに下降し，16日目以降には再び急激に増加した．酸化脂質と魚肉成分とが反応する可能性のある魚粉および凍結乾燥魚肉の 30°C 貯蔵における $C_{22:6}$ 酸減少率および POV の経日変化を Fig. 2 に示す．この結果から明らかなように，$C_{22:6}$ 酸減少率は魚粉でも凍結乾燥魚肉でも日時の経過とともに徐々に増加し，魚粉での酸化は凍結乾燥魚肉での酸化よりも明らかに著しかつた．ところが，POV の経日変化は初期においてのみこの傾向を示したが，5 日以降ではこの傾向も不明確であり，抽出脂質における TBA 価の変化と同じような不規則性を示した．これらは POV および TBA 価が不安定な酸化中間生成物の定量に基づくためと推察される．これに対し，$C_{22:6}$ 酸減少率の変化，特に初期変化は小であつたが，長期間の酸化過程を正確に表現した．

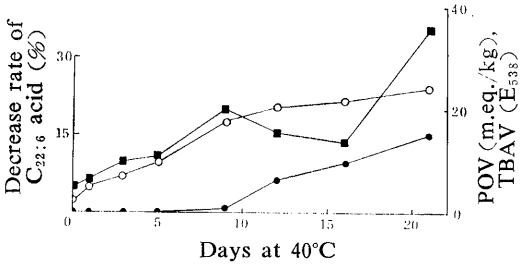

Fig. 1. Changes in decrease rate of $C_{22:6}$ acid, POV, and TBAV of extracted lipids (jack mackerel) during oxidation.
●——● Decrease rate of $C_{22:6}$ acid.
○——○ POV.
■——■ TBAV.

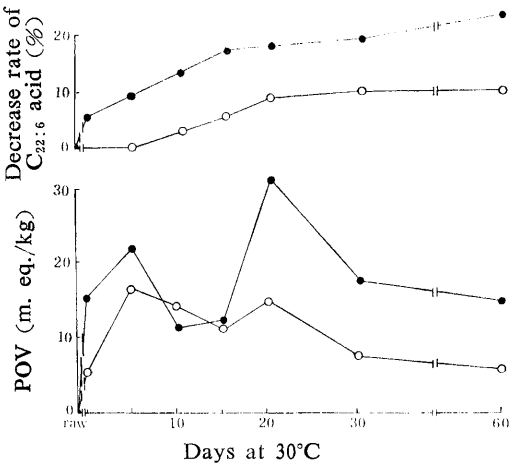

Fig. 2. Changes in decrease rate of $C_{22:6}$ acid and POV of lipids in fish meal and lyophilized fish muscle (jack mackerel) during their storage.
●——● Fish meal.
○——○ Lyophilized fish muscle.

2. 脂質酸化生成物が GLC による $C_{22:6}$ 酸減少率測定に与える影響

$C_{22:6}$ 酸減少率はガスクロマトグラム上の $C_{16:0}$ 酸に対する $C_{22:6}$ 酸のピーク面積比から計算したものであるから，脂質酸化の進行した試料では，その酸化生

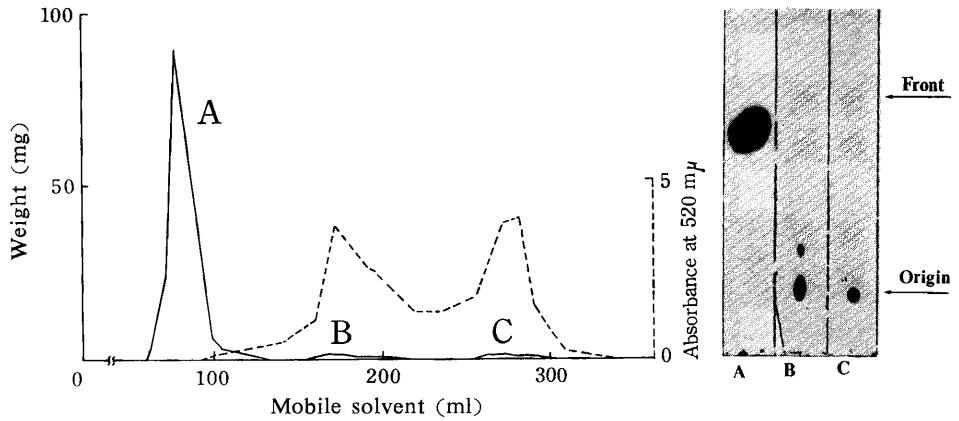

Fig. 3. Chromatographic fractionation of oxidized methyl ester.
A : methyl ester, B : hydroperoxide, C : secondary products. Silicic acid column : 24×260 mm (50 g). Immobile solvent : 20% MeOH in benzene. Mobile solvent : 2% MeOH in benzene. Sample : 206 mg of oxidized methyl ester (jack mackerel), POV 620 m.eq./kg.
—— Weight, ····· Peroxide.
Silica gel thin layer : 0.25 mm. Developing solvent : petroleum ether/ethyl ether 90/10.

成物がこれらいずれの脂肪酸のピーク面積に影響を与えても，正確な $C_{22:6}$ 酸減少率は測定されない．それ故，脂質酸化生成物としてハイドロパーオキサイドと二次生成物とを用い，GLC におけるこれらの保持時間（R.t.）と $C_{16:0}$ 酸および $C_{22:6}$ 酸の R.t. とを比較検討した．酸化マアジ脂肪酸メチルエステルを Fig. 3 に示すように，未酸化マアジ脂肪酸メチルエステル（A），ハイドロパーオキサイド（B）および酸化二次生成物（c）の3画分に分画した．酸化前のメチルエステル，分画前の酸化メチルエステル，再分画ハイドロパーオキサイド画分およびC画分のガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す．Fig. 3 に示したB画分の薄層クロマトグラムには二次生成物の大きなスポットが出現しているので，B画分のみは再クロマト法によつて分画直後に GLC を行なつた．酸化マアジ脂肪酸メチルエステルでは，酸化前の脂肪酸メチルエステル（Fig. 4-1）に存在しない鋸状のピークが出現した（Fig. 4-2）．再分画によつて調製したハイドロパーオキサイド画分および C 画分では，Fig. 4-3，Fig. 4-4 に示すように，$C_{22:6}$ 酸の R.t. と一致するピークは認められなかつたが，R. t. の短かい鋸状の小ピークが認められ，$C_{16:0}$ 酸の R.t. に一致するピークは皆無とはいえなかつた．それ故，酸化マアジ脂肪酸メチルエステルから酸化生成物を除去するために，2% MeOH in benzene を溶出剤とする簡易ケイ酸カラムクロマト法を考案した．酸化生成物の除去を示すカラムクロマトグラムと酸化生成物を除去したメチルエステルの薄層クロマトグラムを Fig. 5 に示す．30°C 貯蔵における魚粉，凍結乾燥魚肉およびセライトと混和した脂質から脂質を抽出してメチル化

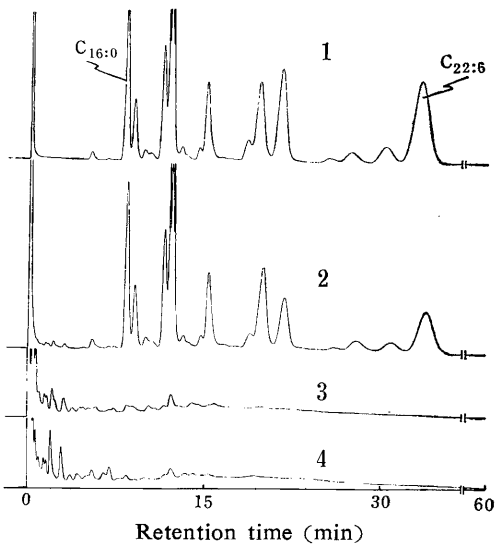

Fig. 4. Gas chromatograms of 1) methyl ester (jack mackerel) before oxidation, 2) methyl ester after oxidation, 3) hydroperoxide, and 4) secondary products.

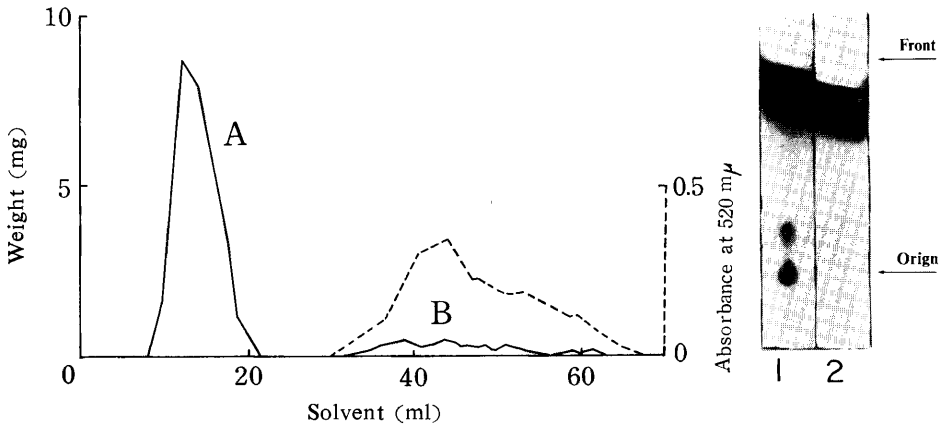

Fig. 5. Chromatographic isolation of unoxidized methyl ester from oxidized methyl ester.

Silicic acid column: 12×110 mm (5g). Eluant: 2% MeOH in benzene. Sample: 36mg of oxidized methyl ester (jack mackerel), POV 73 m.eq./kg. A: methyl ester B: oxidized products.

—— Weight, ····· Peroxide.

Silica gel thin layer: 0.25 mm. Developing solvent: petroleum ether/ethyl ether 90/10. 1: Before convenient chromatography. 2: After convenient chromatography.

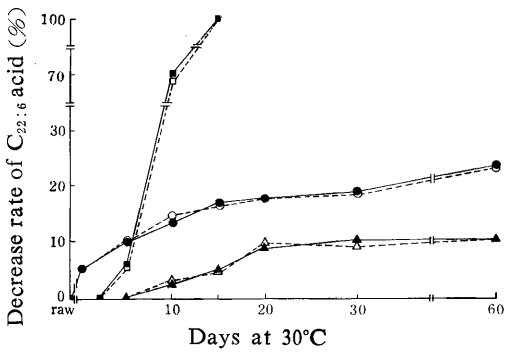

Fig. 6. Similarity in decrease rates of $C_{22:6}$ acid of treated and untreated lipids of fish meal, lyophilized fish muscle and lipids supported on Celite (jack mackerel) during their storage.

●——● Fish meal.
▲——▲ Lyophilized fish muscle.
■——■ Lipids supported on Celite.
····· treated by convenient column chromatography.
—— untreated.

後，本法により酸化生成物を除去した脂肪酸メチルエステルと無処理のものとについて $C_{22:6}$ 酸減少率を測定し，酸化生成物が $C_{22:6}$ 酸減少率の測定を妨害するか否かを検討した結果が Fig. 6 である．魚粉でも，凍結乾燥魚肉でも同様な $C_{22:6}$ 酸減少率がえられたのみでなく，$C_{22:6}$ 酸減少率が 10 日目で 70%，15日目では 100%であつたセライトと混和した脂質でも酸化生成物による妨害は認められなかつた．

3. 極性脂質における $C_{22:6}$ 酸減少率

$C_{22:6}$ 酸減少率は脂質酸化により漸増し，脂質が単独で存在する場合でも，乾燥魚肉中に存在する場合でも脂質酸化の指標として有効であることを示したが，この経日変化は緩慢であつた．$C_{22:6}$ 酸減少率を脂質

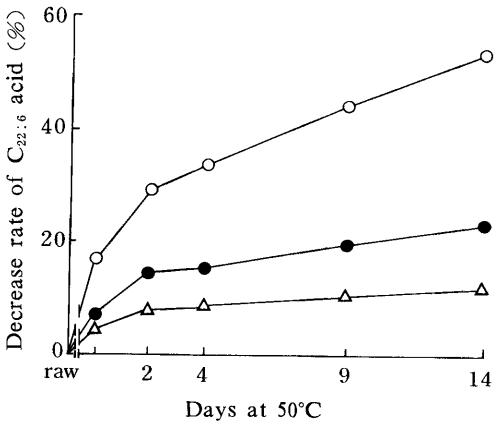

Fig. 7. Changes in decrease rate of $C_{22:6}$ acid of whole, non-polar, and polar lipids in fish meal (jack mackerel).

●——● Whole lipids.
△——△ Non-polar lipids.
○——○ Polar lipids.

酸化の指標とするためには，$C_{22:6}$ 酸の酸化による減少率が大である脂質画分を対象とし，この減少率を測定することが得策であろうと考えた．このために，50°C に貯蔵した魚粉を試料とし，脂質を非極性脂質と極性脂質とに分画し，両画分と分画前の全脂質における $C_{22:6}$ 酸減少率を経日的に測定した結果が Fig. 7である．すなわち，非極性脂質での減少率は小であるのに対し，極性脂質でのそれは最も大であり，全脂質での $C_{22:6}$ 酸の減少は極性脂質を構成している $C_{22:6}$ 酸の減少に大きく起因していることが明らかとなつた．それ故，極性脂質での $C_{22:6}$ 酸減少率は，全脂質でのそれよりも酸化過程を鋭敏に示した．

考　　察

ハイドロパーオキサイドや TBA 反応物質は不安定であり，これらが魚肉中に存在する場合には，Narayan ら（1964），Roubal and Tappel（1966），Buttkus（1967）および Crawford ら（1967）が指摘しているように，魚肉成分と反応する．このために，従来から脂質酸化指標として広く用いられている POV および TBA 価は，水産物の貯蔵中における脂質酸化の指標となり難い．それ故，著者らは脂質構成脂肪酸中最も酸化されやすいと考えられる $C_{22:6}$ 酸の減少に着目した．$C_{22:6}$ 酸絶対量の測定は煩雑であるので，飽和脂肪酸の中でも含量の高い $C_{16:0}$ 酸を基準脂肪酸とし，これに対する $C_{22:6}$ 酸の比率をガスクロマトグラムから求め，酸化過程中の $C_{22:6}$ 酸減少率を測定した．その結果，POV および TBA 価によつては不明であつた長期間に亘る脂質の酸化を $C_{22:6}$ 酸減少率で明らかにしえた．さらに，極性脂質の $C_{22:6}$ 酸減少率の経日変化は，非極性脂質および全脂質に較べて大で，酸化の進行を鋭敏に示すことを明らかにした．しかし，生肉の極性脂質では，$C_{16:0}$ 酸および $C_{22:6}$ 酸の変化に加水分解酵素も関与するので，生肉の脂質酸化の評価に極性脂質の $C_{22:6}$ 酸減少率を適用できない．

著者らの提唱した $C_{22:6}$ 酸減少率の測定では，酸化脂質を対象とするので，酸化生成物が $C_{16:0}$ 酸および $C_{22:6}$ 酸のピーク面積に与える影響を考慮せねばならない．Morrison（1963）は BF_3・メタノール処理によつてリノール酸メチルエステルハイドロパーオキサイドが共役トリエンに変化することを極大吸収波長の測定から推論した．また，Morris ら（1960）および Morrison and Smith（1964）は，リノール酸メチルエステルハイドロパーオキサイドが，GLC 中に共役トリエンとなり，R.t. の長いピークになつて出現することを指摘した．しかし，本研究では，BF_3・メタノール法によつて酸化魚油をメチル化し，GLC を行なつたが，ハイドロパーオキサイドおよび二次生成物のいずれからも共役酸は検出されなかつた．他方，Frankel ら（1961）はダイズ油脂肪酸メチルエステル，Horvat ら（1966）および天野（1968）はリノール酸メチルエステルの自動酸化物から，GLC により，8—ホルミルオクタン酸メチルの特に大きなピークを検出しているが，酸化マアジ脂肪酸メチルエステルの酸化生成物からは，大きなピークは検出されず，鋸状の小ピークが $C_{22:1}$ 酸に相当する R.t. まで出現したのみであつた．しかし，これら酸化生成物ピークが，ガスクロマトグラム上の $C_{16:0}$ 酸ピーク面積を過大にしては真の $C_{22:6}$ 酸減少率を求めえない．著者らは，GLC の前処理として，これら酸化生成物を簡易，迅速に除去できるケイ酸カラムクロマト法を考案し，この簡易カラムクロマト法を用いて酸化生成物除去を行なつた．しかし，$C_{22:6}$ 酸減少率が 70 %の試料でも，$C_{22:6}$ 酸減少率に有意の差を認めえなかつた．よつて，$C_{22:6}$ 酸減少率測定において，酸化生成物が GLC に与える影響を無視できるものと結論した．

セライトと混和した脂質は魚粉および凍結乾燥魚肉と同一のマアジ魚群からの脂質であるにもかかわらず，その酸化は急激であつた．また，魚粉脂質の酸化について，外山ら（1964）は魚粉製造工程の加熱乾燥過程で，過酸化物価の増加を指摘している．著者らも製造工程において，5 %の $C_{22:6}$ 酸減少率を認めた．魚粉脂質は酸化されやすく，$C_{22:6}$ 酸の残存は期待され難いと考えがちであるが，30°C 貯蔵で 60 日を経過しても $C_{22:6}$ 酸減少率は 23 %であつた．その理由としては，Evans ら（1958）および Cooney ら（1958）が指摘しているように製造工程時の加熱中および貯蔵中の化学変化による抗酸化性物質の生成も考えられる．凍結乾燥魚肉は脱水により組織が脆弱な多孔質構造となるため酸素との接触面積が拡大され，脂質は酸化されやすいと考えられるが，30°C 60日間貯蔵でも，$C_{22:6}$ 酸減少率は僅か 10 % に過ぎなかつた．このように，貯蔵中における $C_{22:6}$ 酸の減少率から脂質酸化の実態を推測しうることも本法の特長の一つである．

要　　約

脂質酸化指標としてガスクロマト法（GLC）によ

り $C_{22:6}$ 酸減少率を測定することを提唱し，この測定法を用いてマアジ脂質，魚粉および凍結乾燥魚肉脂質の酸化過程を POV, TBA 価と比較，検討した．

1．脂質酸化過程を正確に表現しえたのは $C_{22:6}$ 酸減少率で，POV ならびに TBA 価は酸化の初期でのみ有効であつた．

2．脂質加水分解酵素が関与しない試料では，極性脂質の $C_{22:6}$ 酸減少率が，全脂質あるいは非極性脂質の $C_{22:6}$ 酸減少率よりも鋭敏な酸化指標であつた．

3．$C_{22:6}$ 酸減少率測定において，脂質酸化生成物が GLC に与える影響を無視できた．

引 用 文 献

A. O. C. S. Method Ce 2-66 1969 Preparation of methyl esters of long-chain fatty acids. Official and tentative methods of J. Am. Oil Chemists' Soc. Third edition.

天野立爾 1968 油脂の変敗に関する研究．第3報 不飽和脂肪酸メチル自動酸化物のチオバルビッール酸価とアゼライン酸半アルデヒドメチル（8-ホルミルオクタン酸メチル）の生成量について．食衛誌 9：205-209.

Buttkus, H. 1967 The reaction of myosin with malonaldehyde. J. Food Sci. 32：432-434.

Castell, C. H., B. A. Moore, P. M. Jangaard, and W. E. Neal 1966 Oxidative rancidity in frozen stored cod fillets. J. Fish. Res. Bd. Canada 23：1385-1401.

Chapman, R.A., and K. Mackay 1949 The estimation of peroxides in fats and oils by the ferric thiocyanate method. J. Am. Oil Chemists' Soc. 26：360-363.

Cooney, P. M., J. E. Hodge, and C. D. Evans 1958 Development of color in fats stabilized with amino-hexose-reductones. J. Am. Oil Chemists, Sic. 35：167-171.

Crawford, D. L., T. C. Yu, and R. O. Sinnhuber 1967 Reaction of malonaldehyde with protein. J. Food Sci. 32：332-335.

Dyer, W. J., and D. I. Fraser 1959 Proteins in fish muscle. 13. Lipid hydrolysis. J. Fish. Res. Bd. Canada 16：43-52.

Evans, C. D., H. A. Moser, P. M. Cooney, and J. E. Hodge 1958 Amino-hexose-reductones as antioxidants. 1. Vegetable oils. J. Am. Oil Chemists' Soc. 35：84-87.

Folch, J., M. Lees, and G. H. SloaneStanley 1957 A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. J. Biol. Chem. 226：497-509.

Frankel, E. N., C. D. Evans, D. G. McConnell, and E. P. Jones 1961 Analyses of lipids and oxidation products by partition chromatography. Fatty acid hydroperoxides. J. Am. Oil Chemists' Soc. 38：134-137.

Frankel, E. N., J. Nowakowska, and C. D. Evans 1961 Formation of methyl azelaaldehydate on autoxidation of lipids. J. Am. Oil Chemists' Soc. 38：161-162.

Hofstetter, H. H., N. Sen, and R. T. Holman 1965 Characterization of unsaturated fatty acids by gas-liquid chromatography. J. Am. Oil Chemists' Soc. 42：537-540.

Horvat, R. J., W. H. McFadden, H. Ng, R. E. Lundin, W. G. Lane, and A. D. Shepherd 1966 Identification of methyl octanoate derivatives from autoxidized methyl linoleate by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance and Infra-red spectroscopy. Nature 211：298-299.

Koning, A. J., and M. H. Silk 1963 The 2-thiobarbituric acid reagent for determination of oxidative rancidity in fish oils. J. Am. Oil Chemists' Soc. 40：165-169.

Morris, L. J., R. T. Holman, and K. Fontell 1960 Alteration of some long-chain ester during gas-liquid chromatography. J. Lipid Res. 1：412-420.

Morrison, W. R. 1963 The free fatty acids of wheat flour. Their role in simple flour-water mixtures. J. Sci. Fd. Agric. 14：245-251.

Morrison, W. R., and L. M. Smith 1964 Preparation of fatty acid methyl ester and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol. J. Lipid Res. 5：600-608.

Narayan, K. A., M. Sugai, and F. A. Kummerow 1964 Complex formation between oxidized lipids and egg albumin. J. Am. Oil Chemists' Soc. 41：254-259.

Roubal, W. T., and A. L. Tappel 1966 Polymerization of proteins induced by free-radical lipid peroxidation. Arch. Biochem. Biophys. 113：150-155.

猿谷九万・稲葉伝三郎・外山健三・野村 稔・山本正樹・小山茂生 1963 魚粉の飼料効果に関する影響—I 魚粉の酸化と飼料効果について．日水誌 29：948-952.

外山健三・河戸義宣・荒井玄斎・猿谷九万 1964 フィッシュミールの油脂について—I. ブラウンミールの製造過程中における油脂の酸化と酸化防止剤の効果．日水誌 30：831-836.

豊水正道・松村義夫・富安行雄 1963 凍結乾燥魚の脂質酸化と蛋白変性とについて．日水誌 29：854-859.

Turner, E. W., W. D. Paynter, E. J. Montie, M. W. Bessert, G. M. Struck, and F. C. Olson 1954 Use of the 2-thiobarbituric acid

reagent to measure rancidity in frozen pork. Food Technol. 8: 326-329.
Yu, T. C., and R. O. Sinnhuber 1967 An improved 2-thiobarbituric acid (TBA) procedure for the measurement of autoxidation in fish oils. J. Am. Oil Chemists' Soc. 44: 256-258.

Summary

The methods most commonly used for determining oxidative deterioration of lipids in fish products are the peroxide value (POV), the carbonyl value, and the 2-thiobarbituric acid value (TBAV). However, these tests are not always effective because they are based on the quantitative analyses of unstable oxidative products, which are also liable to react with components of fish products.

In order to elucidate oxidative deterioration of lipids in fish meal and lyophilized fish muscle during storage, the authors advocate that it is more effective to measure the peak area ratio of $C_{22:6}$ to $C_{16:0}$ acids on gas chromatogram and to calculate decrease rate of $C_{22:6}$ acid as follows:

$$\text{Decrease rate of } C_{22:6} \text{ acid } (\%) = \left(1 - \frac{{}_tC_{22:6}/{}_tC_{16:0}}{{}_oC_{22:6}/{}_oC_{16:0}}\right) \times 100$$

Decrease rate of $C_{22:6}$ acid, POV and TBAV were measured for extracted lipids, fish meal and lyophilized fish muscle of jack mackerel (*Trachurus japonicus*) during the progress of oxidative deterioration of lipids.

The results obtained are summarized as follows:

1. The changes in decrease rate of $C_{22:6}$ acid was more closely related with oxidative deterioration of lipids than those of POV and TBAV, because both POV and TBAV were liable to vary considerably with the composition of the samples and the conditions of oxidation (Figs. 1, 2).

2. In case of samples such as fish meal that lipids hydrolysis could be disregarded due to the inactivation of enzymes by the heating process, the decrease rate of $C_{22:6}$ acid of polar lipids was more available as an index for oxidative deterioration of lipids than those of non-polar and whole lipids (Fig. 7).

3. Oxidative products of lipids had no significant influence on GLC while determining the decrease rate of $C_{22:6}$ acid (Fig. 6).