

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtlichsinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß der Gonadenentwicklung auf die Relation der ungesättigten Fettsäuren im Depotfett von Ostseeheringen *)

VON HELMUT MEYER

Der Fettgehalt des Herings unterliegt sehr erheblichen jahreszeitlichen Schwankungen und hängt hauptsächlich von dem jeweiligen Reifezustand der Gonaden und in geringerem Maße von der Menge und Qualität der aufgenommenen Nahrung ab. Auch andere biologische Merkmale, z. B. Alter, Zeitpunkt der Laichreife, sowie Umweltbedingungen können eine Rolle spielen.

Gleichzeitig mit den laufenden Änderungen des Fettgehaltes treten jahreszeitliche Schwankungen in der Zusammensetzung des Fettes auf. Für den englischen Hering ist dieses durch eine Arbeit von LOVERN (1938) über die Kettenlänge der Fettsäuren und deren durchschnittliche Höhe der Ungesättigtheit erwiesen. Während die langkettigen Säuren einen verhältnismäßig schwach ungesättigten Charakter erkennen lassen, sind die niederer Kettenzahl stark ungesättigt. Diese Abweichungen scheinen mit den Fettgehaltsänderungen in engem Zusammenhang zu stehen. Eine Trennung der ungesättigten Fettsäuren nach der Zahl der Doppelbindungen wurde von LOVERN nicht durchgeführt. Im Gegensatz dazu befaßt sich die vorliegende Arbeit ohne Berücksichtigung der Kettenlänge nur mit dem Verhältnis der einzelnen ungesättigten Fettsäuren, unterschieden nach der Anzahl der Doppelbindungen. Mit den chemischen Untersuchungen sind gleichzeitig biologische Analysen verbunden, um aufzuzeigen, inwieweit Beziehungen zwischen biologischen und chemischen Merkmalen im Verlauf eines Reifezyklus bestehen.

Die Beschränkung der Untersuchungen auf die Beziehung zwischen Gonadenreifung und Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Fettes geht auf folgende Überlegung zurück. Der Einfluß der Gonadenreifung auf den Fettgehalt des Fleisches ist durch zahlreiche Untersuchungen (LOVERN u. WOOD 1937—38; LÜCKE 1947; LÜHMANN 1952, 1953) an verschiedenen Heringsrassen erwiesen. Da die Schwankungen nicht durch Verlagerung des Fettes im Körper zustande kommen (LÜCKE 1947, 1954), liegt es nahe, sie zu Änderungen im Energiebedarf des Organismus in Beziehung zu setzen. Die Ausbildung der Geschlechtsprodukte erfordert unter allen Lebensvorgängen den größten Energieaufwand. Der Wert des Depotfettes als Energielieferant ist von seiner chemischen Zusammensetzung abhängig, weil der Energieinhalt der einzelnen Fettsäuren verschieden ist. Deshalb ist hier nur der Einfluß der Gonadenreifung auf die Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Fettes untersucht. Bei gelegentlich auftretenden Unebenheiten in den Kurvendarstellungen sind auch andere biologische Merkmale zur Erklärung herangezogen.

Es waren mehr als tausend chemische Einzelanalysen erforderlich, um die sich ständig ändernden Beziehungen zwischen dem Gehalt der einzelnen ungesättigten Fettsäuren einerseits und den biologischen Faktoren andererseits genügend zu erkennen. Während bei der biologischen Untersuchung seit langer Zeit bewährte Methoden genügen, müssen für die chemische Analyse neue Verfahren angewandt werden.

*) Gekürzte Fassung einer Dissertation, die mit Unterstützung der Herren Prof. Dr. H. NETTER (Direktor des Instituts für physiologische Chemie und Physikochemie) und Prof. Dr. R. KÄNDLER (Vorstand der Fischereibiologischen Abteilung des Instituts für Meereskunde) angefertigt wurde.

Bei den untersuchten Heringen handelt es sich um frische Ware aus Kutteranlandungen am Kieler Seefischmarkt und um Wadheringe. Sie stammen meist aus Fängen in der Kieler Bucht. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungsproben vom 9. 2. und 9. 3. aus dem Fischereigebiet bei Arkona (Rügen), sowie vom 18. 5., 9. 6. und 4. 11. aus der Kieler Förde, als Fänge aus der Kieler Bucht am Markt fehlten.

Bei der biologischen Untersuchung sind die Fische in Herbstheringe und Frühjahrs-heringe, letztere außerdem in die beiden Größengruppen unter 25 cm und über 25 cm Länge unterschieden. Von jedem einzelnen Fisch sind die Größe, das Körper- und Gonadengewicht, der Reifezustand nach HEINCKE (BÜCKMANN 1929), der prozentuale Anteil der Gonaden am Körpergewicht und das Alter bestimmt.

Für die chemische Untersuchung sind von den Heringen nur die abgehäuteten Filets verwendet. Das Zerkleinern des Fleisches und das Vermischen dieser Masse zu einem homogenen Brei erfolgt unter Kohlendioxyd im Starmix. Der Wassergehalt der Untersuchungsprobe errechnet sich aus dem nach vier Stunden Trocknung bei 105°C entstehenden Gewichtsverlust. Bei den stets durchgeführten Doppelbestimmungen liegt der Fehler nie über 0,15, meistens unter 0,05%. Nach den Feststellungen mehrerer Autoren (BRANDES u. DIETRICH 1952, 1953, 1954; LÜHMANN 1953) stehen der Wasser- und der Fettgehalt in enger linearer Beziehung. Da für die vorliegenden Untersuchungen über die Zusammensetzung des Heringsfettes eine genaue Bestimmung des Fettgehaltes nicht erforderlich ist, genügt es, diese Korrelation auszunutzen und nur die Bestimmung des Wassergehaltes durchzuführen, aus dem nach der Formel $F\% = 89,55 - 1,11 W$ der Fettgehalt berechnet werden kann.

Zum Extrahieren des Öles aus dem Fleischbrei muß zuvor der größte Teil des Wassers aus dem Untersuchungsmaterial entfernt werden. Nach mündlichen Angaben von Herrn Professor Dr. KAUFMANN (Münster) ist für ein Entziehen des Wassers in der Kälte bei biologischem Material angetrockneter Gips gut geeignet. Unter Anwendung dieses einfachen Verfahrens ist der Heringsbrei mit einem von der Fluka (Schweiz) hergestellten Gips (Bezeichnung „Universal-trocknungsmittel“) getrocknet. Das Öl wird aus dem getrockneten Untersuchungsmaterial auf kaltem Wege mit Petroläther (30 bis 50°C Siedepunkt) extrahiert, das Petroläthergemisch mit Natriumsulfat getrocknet und der Petroläther in der Kälte durch Absaugen im Vakuum entfernt. Der verwendete Petroläther muß rückstandsfrei destilliert sein. Alle verwendeten Reagentien sind mit sauerstofffreiem Stickstoff gesättigt, und die Trocknung und Extraktion geschehen in Kohlendioxydatmosphäre. Durch die bei dem Absaugen des Petroläthers erforderliche Siedekapillare strömt sauerstoffreicher Stickstoff. Muß das Öl bei Parallelversuchen kurze Zeit aufbewahrt werden, bleibt es in Petroläther gelöst; denn das mit Stickstoff angereicherte Petroläther-Ölgemisch zeigt eine bessere Haltbarkeit als das reine Öl in gleicher Atmosphäre.

Regelmäßig ist von jeder Ölprobe die Jodzahl nach HANUS bestimmt, um den durchschnittlichen Gehalt des Öles an ungesättigten Fettsäuren zu ermitteln. Von vielen Proben ist der Gehalt an Unverseifbarem festgestellt. Die lichtabsorbierenden Eigenschaften des Unverseifbaren sind in der Beschreibung der spektralphotometrischen Messungen behandelt. Bei den zuletzt untersuchten Proben ist für die Betrachtung der Molekulargewichte der Fettsäuren die Verseifungszahl bestimmt. Die Untersuchungsmethoden für die Jodzahl, die Verseifungszahl und das Unverseifbare sind in den „Einheitsmethoden der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung“ beschrieben. Die angegebenen Fett-Kennzahlen sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

Die Bestimmung der Polybromidzahl erfolgt in bekannter Weise nach den DGF-Einheitsmethoden. Nur ist die in der Vorschrift angegebene warme Verseifung auf kaltem Wege durchgeführt und die vorgeschriebene Nutsche zur Abtrennung der Polybromide in der Kälte durch die aus der Abb. 1 (Tafel 14) ersichtliche Apparatur

ersetzt (nach einem Entwurf von Frau Dr. SCHNEIDER). Nach dem Entbromieren lassen sich die getrennten Fettsäuren weiter untersuchen.

Um das Verhältnis der einzelnen ungesättigten Fettsäuren, unterschieden nach der Anzahl der Doppelbindungen, festzustellen, sind spektralphotometrische Messungen zu Hilfe genommen.

Bei Betrachtungen über die Lichtabsorption der ungesättigten Fettsäuren spielt die Stellung der in ihnen enthaltenen chromophoren Doppelbindungen (PESTEMER 1941) eine Rolle. Je nach Lage der Doppelbindungen in den Molekülen unterscheiden sich zwei Säuretypen, die Konjuen-Fettsäuren und die Isolen-Fettsäuren. In den Konjuen-Fettsäuren stehen die Doppelbindungen in Nachbarschaft (konjugierte Doppelbindungen), in den Isolen-Fettsäuren sind die Doppelbindungen durch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen getrennt. Während die Konjuen-Fettsäuren in meßbaren Bereichen des ultravioletten Gebietes des Spektrums eine Absorption zeigen, entfällt dieses für die Isolen-Fettsäuren.

Die ungesättigten Fettsäuren des Heringsöles setzen sich mit verschwindend geringen Ausnahmen aus Vertretern der Isolen-Fettsäuren zusammen und sind somit einer direkten Lichtabsorptionsmessung unzugänglich. Um die Isolen-Fettsäuren messen zu können, müssen diese in Konjuen-Fettsäuren verwandelt werden. Dies gelingt in anschließend zu besprechender Weise mit überschüssigem Kaliumhydroxyd. Das Umwandeln der Isolen-Fettsäuren wird als Isomerisierung bezeichnet. Die so umgewandelten Isolen-Fettsäuren zeigen in der Spektralanalyse gleiches Verhalten wie die ihnen entsprechenden Verbindungen der Konjuen-Fettsäuren.

Die Stärke der Lichtabsorption bei bestimmten Wellenlängen hängt ab von der in der Lösung enthaltenen Menge an Konjuen-Fettsäuren. Für diese Säuren hat das von LAMBERT-BEER angegebene Gesetz volle Gültigkeit, nach dem die Lichtabsorption des untersuchten Stoffes von der Konzentration und der Schichtdicke abhängig ist. Die Formulierung von LAMBERT-BEER lautet:

$$\epsilon' = \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{d} \cdot \log \frac{I_0}{I}$$

Dabei ist ϵ' der spezielle Extinktionskoeffizient, c gibt die Konzentration in gr/100 ml Lösung (in amerikanischen Arbeiten häufig gr/1000 ml Lösung), d die Schichtdicke in cm und $\log \frac{I_0}{I}$ die Extinktion an (I_0 bedeutet die Intensität des eintretenden Lichtstromes, I die Intensität des austretenden Lichtstromes). Bei Lichtabsorptionsmessungen ist es möglich, entweder für ein vorgegebenes Intensitätsverhältnis $\frac{I_0}{I}$ und die Schichtdicke d die zugehörige Wellenlänge zu messen (Spektrographische Methode) oder bei vorgegebener Wellenlänge und der Schichtdicke d das entsprechende Intensitätsverhältnis $\frac{I_0}{I}$ zu ermitteln (Spektrophotometrische Methode).

Für die Lichtabsorptionsmessungen des Heringsöles ist die spektrophotometrische Methode gewählt und hierzu das Zeiss-Spektralphotometer benutzt. Dabei ist eine Abtrennung der Fettsäuren aus dem Glycerin-Verband unnötig, weil das Glycerin bei der Untersuchung nicht stört. Hingegen müssen zur Bestimmung des speziellen Extinktionskoeffizienten — wie vorhergehend erläutert — für die notwendigen spektralphotometrischen Messungen die Isolen-Fettsäuren in Konjuen-Fettsäuren verwandelt werden.

Die Isomerisierung des Öles geschieht nach folgender Methode: Zur Herstellung der Isomerisierungsflüssigkeit wird im Vakuum destilliertes Glykol unter Einleiten von

sauerstoffreiem Stickstoff im Ölbad auf 180°C erhitzt, auf 150°C abgekühlt, mit einer für eine 21%ige Lösung berechneten Menge fester Kaliumhydroxydplättchen p.a. versetzt, abermals unter gleichen Bedingungen 5 Min. im Ölbad bei 180°C gehalten und sofort abgekühlt. Die Isomerisierungsflüssigkeit darf nach dieser Behandlung nicht gefärbt sein und wird in einer braunen, mit eingeschlifften Glasstopfen verschlossenen Flasche im Eisschrank aufbewahrt. Die Lösung hält sich unter den angegebenen Bedingungen mehrere Wochen.

Für die Isomerisierung werden vier Proben von 8—10 mg des Heringsöles auf Quarztellerchen von 8 mm Durchmesser und 1 mm Dicke auf einer Mikroanalysenwaage eingewogen — eins davon für den Blindversuch — und in Quarzreagenzgläsern von 20 ml Inhalt je 10 ml der Isomerisierungsflüssigkeit einpipettiert. Die Reagenzgläser werden zunächst in einem Heizbad auf annähernd 180°C erwärmt und kommen darauf in ein mit einer Toleranz von $\pm 1^\circ\text{C}$ auf 180°C gehaltenes Ölbad. Das Vorwärmen ist erforderlich, um die Temperatur des zweiten Ölbad es nicht durch das Einbringen der sonst kalten Reagenzgläser zu verändern. In die durch Umschütteln genau eintemperierten KOH-Glykol-Lösungen der Reagenzgläser werden die auf den Quarztellerchen eingewogenen Ölproben geworfen und 4 Minuten (nach abgestoppter Zeit) erhitzt. Als Schutzgas bei dem Erhitzen dient sauerstofffreier Stickstoff. Die Proben werden schnell abgekühlt und mit optisch reinem Methanol, das durch Kochen mit KOH und Zink und anschließendem Abdestillieren gewonnen ist, als Verdünnungsmittel in bereitstehende Meßkolben übergespült. Die Größe der Meßkolben richtet sich nach der für die spektralphotometrischen Messungen notwendigen Verdünnung. Die Proben werden ca. 12 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, filtriert und im Vergleich zum Blindversuch, der eine etwaige Absorption der Reagentien ausschließen soll, im Spektralphotometer der Logarithmus des Intensitätsverhältnisses $\frac{I_0}{I}$ gemessen.

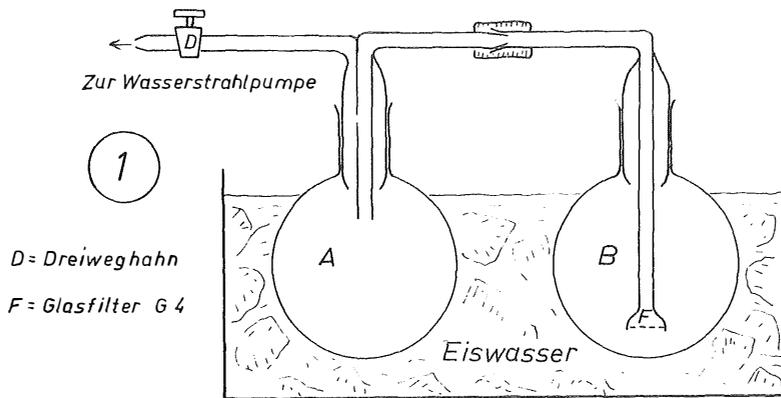
Aus den ermittelten Werten $\log \frac{I_0}{I}$ kann durch Einsetzen in die Lambert-Beersche Gleichung unter Berücksichtigung der jeweiligen Einwaage, der entsprechenden Verdünnung und der Schichtdicke der spezielle Extinktionskoeffizient ϵ' für jede gemessene Wellenlänge berechnet werden.

Die graphische Darstellung von ϵ' in Abhängigkeit von der Wellenlänge ergibt die Absorptionskurve für das untersuchte isomerisierte Öl (Tafel 14, Abb. 2). Zu beachten und zu prüfen ist bei einer derartigen Darstellung, ob außer den isomerisierten Fettsäuren noch andere Faktoren das Absorptionsverhalten beeinflussen. In Frage kommen der Gehalt an bereits in dem natürlichen Öl enthaltenen Konjuen-Fettsäuren und das im Öl als Begleitsubstanz vorhandene Unverseifbare. Diese Überlegung ist für jede durchgeführte Untersuchung angestellt. Der Gehalt an Konjuen-Fettsäuren und Unverseifbarem kann durch direkte Messung (Blindwertmessung) des in Hexan gelösten Öles ermittelt werden. Die Werte sind ebenfalls in Abb. 2 eingetragen. Es zeigt sich, daß selbst bei der verhältnismäßig groß gewählten Darstellung ein Auftragen der Werte kaum möglich ist. Lediglich in der Nähe der Wellenlänge 233 $\mu\mu$, weit geringer bei 270 $\mu\mu$, ist das Bild der Absorptionskurve überhaupt zu erkennen, da in den anderen Bereichen nur eine Markierung auf der Nulllinie erfolgt. Das Verhältnis zwischen den speziellen Extinktionskoeffizienten aus der Absorptionskurve der Konjuen-Fettsäuren einschließlich des Unverseifbaren und denen der isomerisierten Fettsäuren

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 14)

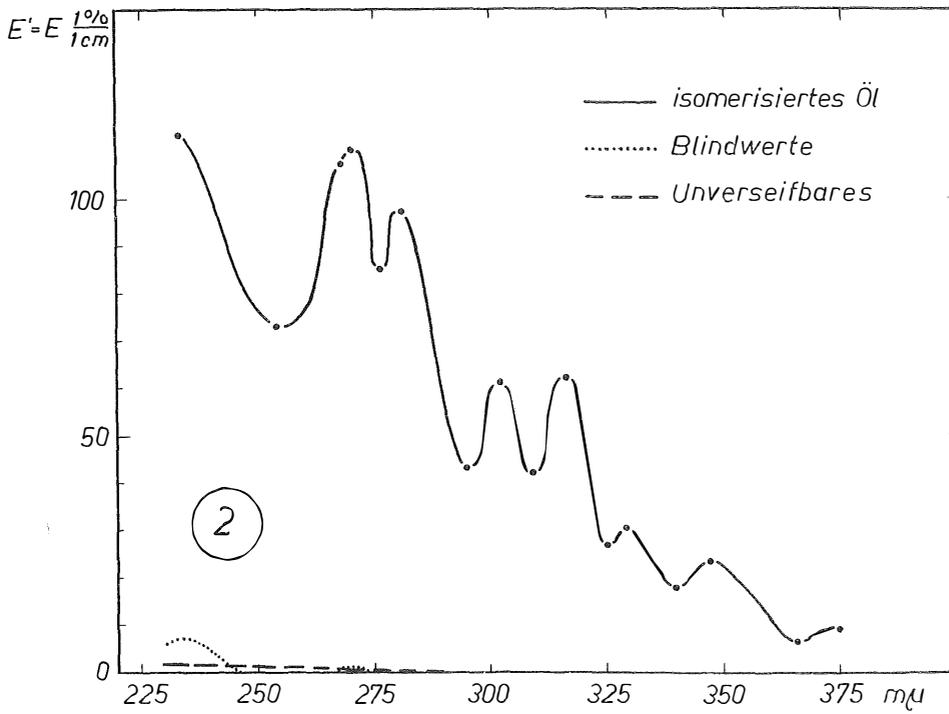
Abb. 1: Apparatur zur Abtrennung von Polybromiden.

Abb. 2: Absorptionskurven von isomerisiertem und nichtisomerisiertem Öl und Unverseifbarem.

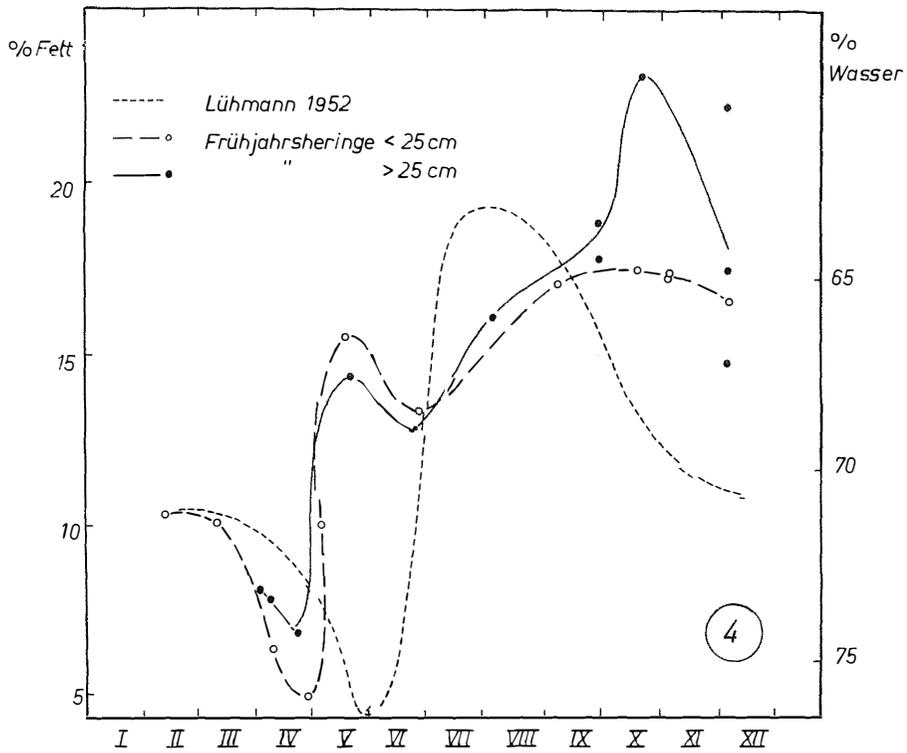
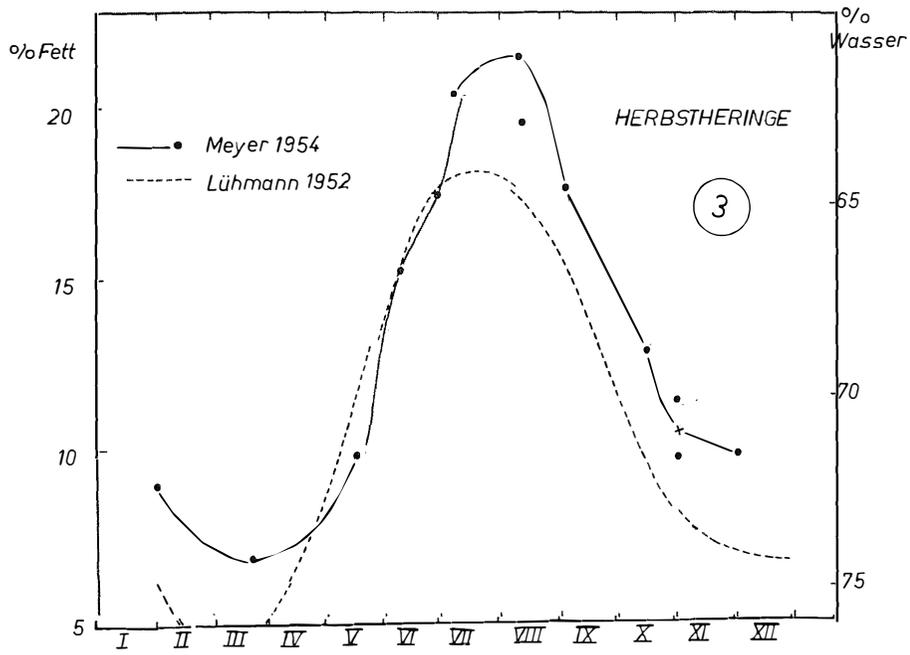


D = Dreiweghahn

F = Glasfilter G 4



Tafel 14



Tafel 15

läßt sich zahlenmäßig besser ausdrücken als graphisch darstellen. Im Durchschnitt beträgt es bei der Wellenlänge 233 m μ 4%, bei 268—270 m μ 1% und sinkt bei höher gelegenen Wellen auf Werte von unter 0,1% ab. Damit muß die eingangs dieser Betrachtungen gestellte Frage verneint werden, ob die natürlichen im Heringsöl vorkommenden Konjuen-Fettsäuren und das Unverseifbare auf die Messung der isomerisierten Fettsäuren einen entscheidenden Einfluß ausüben.

Ganz andere Verhältnisse ergeben sich aber bei einem gealterten oder nicht mit genügenden Vorsichtsmaßnahmen gewonnenen Öl. Der spezielle Extinktionskoeffizient kann in diesem Falle um mehr als das Zehnfache ansteigen. Es ist deshalb wichtig, sich durch Kontrollen mit Hilfe der Blindwertmessungen von der Sorgfalt der Ölgewinnung und dem Frischzustand (HOLMAN u. GREENBERG 1954) des Öles zu überzeugen.

Aus den Lichtabsorptionsmessungen des vom Öl abgetrennten Unverseifbaren geht hervor, daß der Anteil des Unverseifbaren an den Blindwerten (Konjuen-Fettsäuren und Unverseifbares) des natürlichen Öles $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{100}$, bezogen auf das reine Unverseifbare, betragen kann. Der Betrag ändert sich in dem Maße, wie der Gehalt des Unverseifbaren im Öle schwankt.

Nach der Betrachtung der Faktoren, die die Absorptionswerte der isomerisierten Fettsäuren beeinflussen können, ist es möglich, die Absorptionskurven näher zu untersuchen. Voraussetzung für eine derartige Untersuchung ist die Kenntnis über die Absorption der reinen Fettsäuren. Wie aus dem größten Teil des umfangreichen Schrifttums (MITCHELL 1943; KAUFMANN 1950; HERB 1952, 1953; O'CONNOR 1952; HAMMOND 1953; HOLMAN 1954) zu ersehen ist, haben Fettsäuren mit

2 Doppelbindungen ein Maximum bei der Wellenlänge von 233 m μ ,

3 Doppelbindungen Maxima bei 233 und 268 m μ ,

4 Doppelbindungen Maxima bei 233, 268, 279, 301 und 315 m μ ,

5 Doppelbindungen Maxima bei 233, 268, 279, 301, 315, 333 und 352,5 m μ ,

6 Doppelbindungen Maxima bei 233, 268, 279, 301, 315, 333, 352,5 und 374 m μ .

Wie aus dieser Aufstellung zu erkennen ist, läßt sich aus der Lichtabsorptionskurve eines untersuchten Stoffes feststellen, welche Arten von ungesättigten Fettsäuren vorliegen.

Die von mir untersuchten Fettsäuren des Heringsöles zeigen Maxima bei folgenden Wellenlängen: 233, 268, 270, 281, 302, 316, 329, 347 und 375 m μ . Es ergeben sich unter Berücksichtigung der Literaturangaben (KLENK u. BONGARD 1952) geringe Verschiebungen der Maxima, die wahrscheinlich darauf beruhen, daß in den untersuchten Fetten verschiedene isomere Fettsäuren vorgelegen haben.

Die gefundenen Absorptionsmaxima zeigen, daß im Heringsöl ungesättigte Fettsäuren vorkommen, die bis zu 6 Doppelbindungen enthalten. Wie aus der Arbeit von LOVERN (1938) zu ersehen ist, haben diese Fettsäuren eine verschiedene Kettenlänge. Die Höhe des speziellen Extinktionskoeffizienten für ein Wellenlängenmaximum hängt von der Konzentration der jeweiligen Säure und ihrer Kettenlänge ab. Für die von mir untersuchten ungesättigten Fettsäuren sind die Kettenlängen unbekannt und auch schwer zu bestimmen, weil bei Fettsäuren mit der gleichen Anzahl Doppelbindungen verschiedene Kettenlängen auftreten. Deshalb kann aus der Höhe des speziellen Extinktionskoeffizienten kein prozentualer Anteil einer bestimmten ungesättigten Fettsäure errechnet werden. Da es mir bei der Auswertung der Untersuchungsergebnisse nicht auf den absoluten Gehalt, sondern auf etwaige Veränderungen ankommt, werden einfach die Verhältnisse, die zwischen der Höhe der einzelnen Absorptionsmaxima bestehen, betrachtet. Für diese Verhältnissberechnungen sind die für die Fettsäuren mit 2—6 Doppel-

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 15)

Abb. 3: Jahreszeitliche Veränderungen des Fett- und Wassergehaltes der Herbstheringe.

Abb. 4: Jahreszeitliche Veränderungen des Fett- und Wassergehaltes der Frühjahrsheringe.

bindungen charakteristischen Absorptionsmaxima gewählt, zusammengezählt, gleich hundert gesetzt und das anteilige Verhältnis der Absorptionsmaxima berechnet. Der Berechnung liegen folgende Absorptionsmaxima zu Grunde:

- 233 m μ für Fettsäuren mit 2 Doppelbindungen,
- 270 m μ für Fettsäuren mit 3 Doppelbindungen,
- 316 m μ für Fettsäuren mit 4 Doppelbindungen,
- 347 m μ für Fettsäuren mit 5 Doppelbindungen,
- 375 m μ für Fettsäuren mit 6 Doppelbindungen.

Auswertung der Untersuchungsergebnisse

Wie einleitend ausgeführt ist, soll untersucht werden, ob und inwieweit die Zusammensetzung des mehrfach ungesättigten Anteiles des Depotfettes der Ostseeheringe durch biologische Einflüsse, insbesondere durch die Reife der Gonaden, beeinflußt wird. Dort ist auch bereits darauf hingewiesen, daß durch Untersuchungen von LOVERN (1938) für den englischen Hering Beziehungen zwischen jahreszeitlichen Schwankungen in der Zusammensetzung des Fettes und Änderungen in der Höhe des Fettgehaltes festgestellt sind. Durch wiederholte Reihenuntersuchungen ist bei verschiedenen Heringsrassen weiterhin nachgewiesen worden, daß die jahreszeitlichen Schwankungen im Fettgehalt überwiegend durch den Ablauf der Gonadenreifung bedingt sind. Diese Beziehung wird durch die vorliegenden Untersuchungen sowohl für die Herbstheringe als auch für die Frühjahrsheringe der Ostsee erneut bestätigt (Abb. 3—4, Tafel 15, u. Tab. 1). Da 1954, bedingt durch die kühlen Sommertemperaturen, der Gang der Fettgehaltsänderungen zeitlich von der Norm abweicht, sind in den Abbildungen 3 und 4 die von LÜHMANN (1953) im Jahre 1952 ermittelten Werte, die als normal gelten können, zum Vergleich eingezeichnet (gestrichelte Linie).

Bei den Herbstheringen (Tab. 1a und Abb. 3 auf Tafel 15) zeigt sich der Einfluß der Gonadenentwicklung auf den Fettgehalt eindeutig. Ende März wird bei den Reifestadien II/III mit 7% der niedrigste Wert festgestellt. Im Mai und Juni finden die ausgehungerten Heringe offensichtlich reichliche Nahrung vor und füllen unter allmählichem Heranreifen der Gonaden ihre Fettreserven auf. Im Juli/August wird bei den Reifegraden IV/V mit 20—22% der höchste Fettgehalt gefunden. Bei der fortschreitenden Reifung, die auch in dem stark ansteigenden Anteil des Gonadengewichtes am Körpergewicht ihren Ausdruck findet, setzt bei Erreichen des Reifegrades V der Verbrauch des gespeicherten Fettes ein, da der Energiebedarf nicht mehr aus der Nahrung allein gedeckt werden kann. Infolgedessen sinkt der Fettgehalt bis zu dem Stadium II (Ruhestadium) im Dezember auf Werte um 10% ab.

Der Vergleich der Fettgehaltskurve von LÜHMANN für 1952 mit der von 1954 gefundenen läßt erkennen, daß in diesem Jahr infolge der niedrigeren Temperaturen während des Sommers die Gonadenreifung langsamer verläuft und dadurch die Periode der Fettspeicherung verlängert wird.

Bei den Frühjahrsheringen ist der Einfluß der Gonadenentwicklung auf den Fettgehalt ebenfalls deutlich erkennbar, wobei jedoch infolge der anders gelagerten Laichzeit eine beträchtliche Phasenverschiebung zu bemerken ist, sofern die Fänge vom 18. 5. unberücksichtigt bleiben, die nicht wie sonst aus der Kieler Bucht, sondern aus der Kieler Förde stammen, wo durch die anormale kurze Hitzewelle im Frühjahr verursacht, günstigere Umweltbedingungen einen höheren Fettgehalt zur Folge haben. Am Ende des Winters stehen die Frühjahrsheringe auf dem Reifestadium V. Hinsichtlich der Änderung des Fettgehaltes zeigen sich zwischen den beiden Größengruppen gewisse, jedoch nur graduelle Unterschiede. Im März und April sinkt der Fettgehalt durch das weitere Reifen der Geschlechtsprodukte bei den älteren Frühjahrsheringen

Tabelle 1
Beziehungen zwischen dem Reifezyklus und dem Wasser- und Fettgehalt
bei Ostseeheringen im Verlauf eines Jahres

Versuch Nr.	Datum 1954	Anzahl	Reifegrad	Gonaden- anteil %	Wassergehalt % (bestimmt)	Fettgehalt % (berechnet)
a) Herbstlaicher						
1	1. 2.	8	II	1,0	72,3	9,2
4	23. 3.	10	II/III	1,0	74,3	7,0
12	18. 5.	14	II/III	1,0	71,6	10,0
14	9. 6.	10	II/III	1,3	66,8	15,3
18	29. 6.	4	III	2,0	64,8	17,5
21	13. 7.	4	III/IV	5,4	62,1	19,7
24+25	17. 8.	4	III/V	7,9	61,1	22,0
26	7. 9.	2	IV	4,6	64,6	17,7
31+33	19. 10.	20	VI/VII	14,5/1,5	68,7	13,2
38+39	4. 11.	14	VII/II	1,4	71,0	10,7
41+43	3. 12.	26	VII/II	1,0	71,5	10,2
b) Frühjahrslaicher unter 25 cm Länge						
2	9. 2.	20	V	11,8	71,1	10,5
3	9. 3.	10	V	11,9	71,3	10,3
6	6. 4.	6	IV/V	8,1	74,7	6,6
9	26. 4.	20	VI	19,4	75,9	5,3
10	4. 5.	20	VI/VII	13,0	71,4	10,2
11	18. 5.	20	VI/VII	8,7	66,5	15,6
15	22. 6.	14	VII/II	1,0	68,5	13,4
27	7. 9.	8	II	0,9	65,2	17,0
34	19. 10.	4	III/IV	2,8	64,8	17,5
36+37	4. 11.	12	III/V	7,7	64,9	17,4
46	3. 12.	3	IV/V	11,7	65,6	16,6
c) Frühjahrslaicher über 25 cm Länge						
5	30. 3.	16	V	17,4	73,2	8,2
7	6. 4.	8	V	14,0	73,4	8,0
8	21. 4.	20	VI	21,6	74,3	7,3
13	18. 5.	12	VI/VII	11,5	67,6	14,4
16	22. 6.	12	VII/II	1,6	69,0	12,9
23	3. 8.	12	II	0,8	66,0	16,2
28+30	29. 9.	4	II/III	1,9	64,0	18,3
32	19. 10.	8	III	2,6	59,7	23,1
42, 44+45	3. 12.	13	IV/V	10,4	64,2	18,2

auf 7% und bei jüngeren bis auf 5% ab. Bereits in der Zeit des Laichens im Mai und Juni steigt der Fettgehalt an, während die Gonaden erst am Ende des Sommers wieder stärker zu wachsen beginnen. Diese Fettspeicherung dauert bis Ende Oktober und erreicht bei den älteren Tieren Werte von 23%, bei den jüngeren um 17%. Im November und Dezember sinkt der Fettgehalt bei den älteren Frühjahrsheringen stärker ab als bei den jüngeren Frühjahrsheringen, während bei den letzteren die Gonadenreifung etwas schneller verläuft. Die graduellen Unterschiede zwischen den beiden Größen-
gruppen beruhen einerseits auf einer stärkeren Fettspeicherung und andererseits auf einem etwas langsameren Wachsen der Gonaden der älteren Frühjahrsheringe.

Der unterschiedliche Verlauf der Fettgehaltskurven für die Frühjahrsheringe des Jahres 1952 gegenüber 1954 offenbart erneut den großen Einfluß der Wassertemperatur auf die Gonadenreifung und Fettspeicherung, der bereits bei den Herbstlaichern Erwähnung fand.

Die dargestellten Verhältnisse in den Depotfettveränderungen im Verlauf des Jahres treffen für die weitaus überwiegende Zahl der untersuchten Heringe zu. Die Untersuchungsergebnisse, die nicht dem Kurvenverlauf entsprechen, konnten unberücksichtigt bleiben, da sie durch einzelne Tiere, z. B. Nachzügler beim Laichen hervorgerufen sind, deren abweichendes Verhalten auch abweichende Fettgehalte bedingen. An einem Beispiel möge dieses gezeigt sein. Ende Juni ist das Laichen der älteren Frühjahrsheringe beendet, und die Gonaden befinden sich bereits im Ruhezustand (Stadium II). Zusätzliche Energieleistungen sind daher nicht mehr erforderlich, und die Heringe beginnen wieder mit der Fettspeicherung. Ein einzelner älterer Frühjahrshering hatte jedoch zu dieser Zeit (29. 6.) erst den Reifegrad VI erreicht. Da auf dieser Stufe der Reife noch ein laufender Energiezuschuß erforderlich ist, lag auch der Fettgehalt bei diesem Fisch um 12% niedriger als bei den übrigen Frühjahrsheringen.

Nachdem aufgezeigt ist, welche engen Beziehungen zwischen den alljährlich sich wieder holenden Änderungen des Fettgehaltes und dem Reifungsvorgang der Gonaden bestehen, sollen im folgenden die Zusammensetzung des Fettes im Verlauf eines Jahres untersucht und deren Änderungen ebenfalls auf ihre Beziehung zur Gonadenreifung geprüft werden. Von besonderem Interesse ist dabei das Verhalten der mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Sie kommen in dem Fett der Fische in erheblichen Mengen vor. Ob sie für diese die gleiche Bedeutung wie bei den höheren Wirbeltieren haben, erscheint fraglich. Bei letzteren konnte bisher eine Synthese der höher ungesättigten Fettsäuren im Körper nicht nachgewiesen werden, und das Fehlen der mehrfach ungesättigten Fettsäuren in der Nahrung führt daher zu Mangelschäden, die durch Verabfolgung kleiner Mengen dieser Säuren in Kürze behoben werden können (CHEVALLIER 1951; GRANDEL 1953; THOMASSON 1953; HANSEN 1954; WIESE 1954). Bei den höheren Wirbeltieren haben demnach die hoch ungesättigten Fettsäuren essentiellen Charakter. Für den Hering läßt sich dies schon deshalb nicht nachweisen, weil in seiner Nahrung stets ausreichende Mengen ungesättigter Fettsäuren enthalten sind (LOVERN 1935, 1936). Ein Mangel an diesen Verbindungen kann daher kaum auftreten und auch bei geringen Depotfettmengen ist ihr Anteil verhältnismäßig hoch (LOVERN 1938).

Die Frage des essentiellen Charakters der hoch ungesättigten Fettsäuren bei Fischen kann im Rahmen dieser Arbeit auch dahingestellt bleiben. So wie die Menge des Depotfettes durch den jeweiligen Energiebedarf für die Gonadenentwicklung bestimmt wird, ist auch hinsichtlich der Zusammensetzung des Depotfettes anzunehmen, daß den Bedürfnissen des Energiehaushaltes die entscheidende Bedeutung zukommt.

Die hoch ungesättigten Fettsäuren sind energieärmer als solche niederer Ungesättigtheit. Es liegt daher nahe, daß bei der Fettspeicherung letztere als die energiereicheren Verbindungen bevorzugt werden. Bei einer Vermehrung des Depotfettes müßte insbesondere eine Anreicherung der weniger ungesättigten Fettsäuren erfolgen. Bei einer Inanspruchnahme des Depotfettes andererseits müßten diese stärker herangezogen werden als die höher ungesättigten Fettsäuren, der Anteil der weniger ungesättigten Fettsäuren an der Zusammensetzung des Depotfettes also absinken. Der vermutete Zusammenhang kann infolgedessen dadurch eine Nachprüfung erfahren, daß ermittelt wird, in welcher Weise sich das Verhältnis von niedriger zu höher ungesättigten Fettsäuren bei den Veränderungen des Fettgehaltes verschiebt. Demnach genügt es, für eine solche Untersuchung fortlaufend die Relationen festzustellen, die zwischen den Fettsäuren mit verschiedener Anzahl der Doppelbindungen (verschiedenem Grad der Ungesättigtheit) bestehen. Diese Ergebnisse sind dann im Zusammenhang mit den Veränderungen des Fettgehaltes zu betrachten.

Zur Bestimmung der Relationen der verschieden ungesättigten Fettsäuren zueinander sind am isomerisierten und zur Prüfung des Frischezustandes (Blindwerte) am nicht

isomerisierten Öl spektralphotometrische Messungen durchgeführt worden und in Tabelle 2 die aus den gefundenen Absorptionswerten errechneten speziellen Extinktionskoeffizienten der betreffenden Wellenlängen zusammengestellt. Die Beobachtungen sind wiederum in den drei unterschiedenen Gruppen — Frühjahrslaicher unter 25 cm, solche über 25 cm und Herbstlaicher — geordnet. Hervorzuheben ist, daß durch die spektralphotometrischen Untersuchungen auch das Vorhandensein einer sechsfach ungesättigten Fettsäure festgestellt ist, so daß also auf diese Weise insgesamt fünf verschieden ungesättigte Säuren nachgewiesen und verfolgt werden können.

Tabelle 2
Spektralphotometrische Messungen an isomerisiertem Öl von Ostseeheringen im Verlaufe eines Jahres

Versuch Nr.	Datum 1954	Reifestadium	Spezielle Extinktionskoeffizienten der Wellenlängen (m μ)					Blindwerte (m μ)		Jodzahlen
			233	270	316	347	375	233	270	
a) Frühjahrslaicher unter 25 cm Länge										
2	9. 2.	V	189	161	117	68	22	8	2	132,8
3	9. 3.	V	203	169	121	75	32	10	—	131,8
6	6. 4.	IV/V	173	184	103	49	15	8	2	120,0
9	26. 4.	VI	151	156	76	29	12	7	1	112,1
10	4. 5.	VI/VII	202	231	94	33	12	9	1	133,1
11	18. 5.	VI/VII	220	266	88	27	9	7	—	143,4
15	22. 6.	VII/II	237	312	103	34	7	8	—	135,5
27	7. 9.	II	238	366	16	3	1	7	2	159,0
34	19. 10.	III/IV	165	274	80	12	2	8	1	186,8
36	4. 11.	IV/V	136	206	67	8	2	8	—	186,7
37	4. 11.	III/IV	178	298	106	32	10	7	—	192,5
46	3. 12.	IV/V	179	212	75	28	7	6	1	136,0
b) Frühjahrslaicher über 25 cm Länge										
5	30. 3.	V	142	156	82	32	8	7	1	125,3
7	6. 4.	V	123	143	81	40	12	9	3	121,1
8	21. 4.	VI	113	110	62	23	9	7	1	108,5
13	18. 5.	VI/VII	216	226	96	34	10	12	1	133,4
16	22. 6.	VII/II	191	245	81	19	5	10	3	130,6
23	3. 8.	II	223	291	84	20	7	7	1	145,9
28	29. 9.	II	133	229	71	6	—	8	—	154,6
30	29. 9.	II/III	114	197	53	7	1	8	2	152,4
32	19. 10.	III	193	281	84	15	4	9	—	188,9
42	3. 12.	V	189	245	95	31	9	6	—	142,0
44	3. 12.	IV	257	287	87	13	1	6	—	179,9
45	3. 12.	IV/V	244	255	107	40	13	11	1	—
c) Herbstlaicher										
1	1. 2.	II	185	167	101	65	20	7	1	140,6
4	23. 3.	II/III	135	109	90	51	11	5	—	115,0
12	18. 5.	II/III	173	191	81	22	7	7	—	130,0
14	9. 6.	II/III	226	267	96	24	8	6	—	144,3
18	29. 6.	III	246	386	106	33	6	7	1	139,8
21	13. 7.	III/IV	208	327	89	21	6	8	1	144,1
24	17. 8.	III	180	266	87	14	6	10	1	181,9
25	17. 8.	IV/V	178	243	74	15	4	9	2	137,0
26	7. 9.	IV	208	261	75	6	3	6	—	192,4
31	19. 10.	VI/VII	137	191	49	4	—	8	1	171,6
33	19. 10.	VII	123	185	46	9	3	7	—	151,6
38	4. 11.	VII/II	138	204	66	11	7	9	1	—
39	4. 11.	II	163	196	63	16	5	7	1	150,0
41	3. 12.	VII/II	137	194	67	20	5	9	1	157,7
43	3. 12.	II	141	172	73	24	8	8	1	148,7

Die den folgenden Betrachtungen zugrundegelegten, aus den speziellen Extinktionskoeffizienten errechneten Verhältniszahlen der fünf untersuchten, verschieden ungesättigten Fettsäuren sind in Tabelle 3 zusammengefaßt und nochmals in Abb. 5—7 (Tafel 16 u. 17) im Verlauf des Jahres graphisch dargestellt. Die Tabellenwerte und Kurven geben das jeweilige Verhältnis der für die einzelnen Fettsäuren charakteristischen Absorptionsmaxima zur Gesamtsumme der für die übrigen Fettsäuren charakteristischen Maxima wieder.

Tabelle 3.

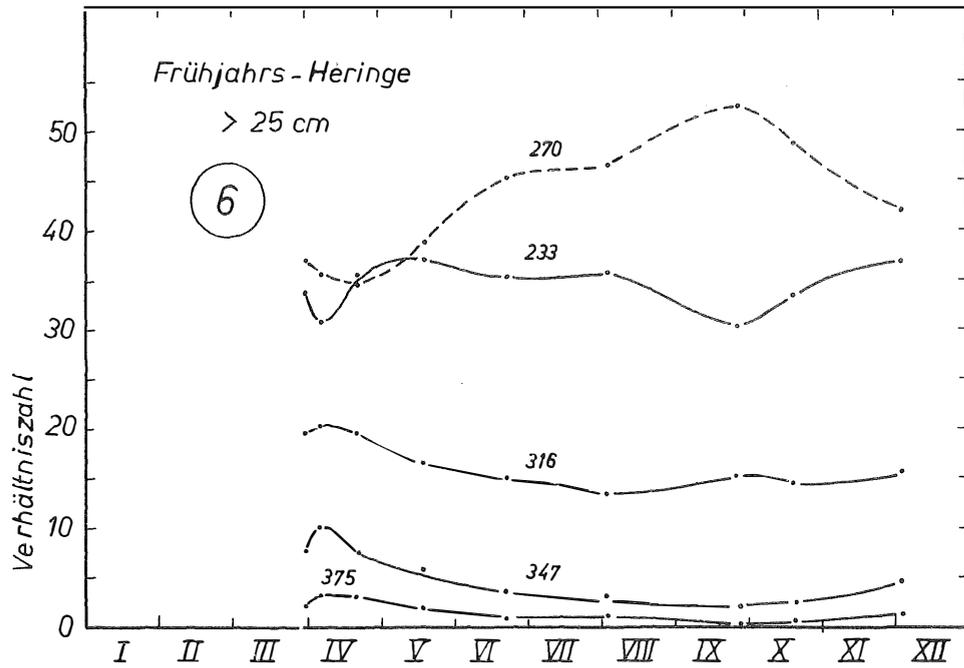
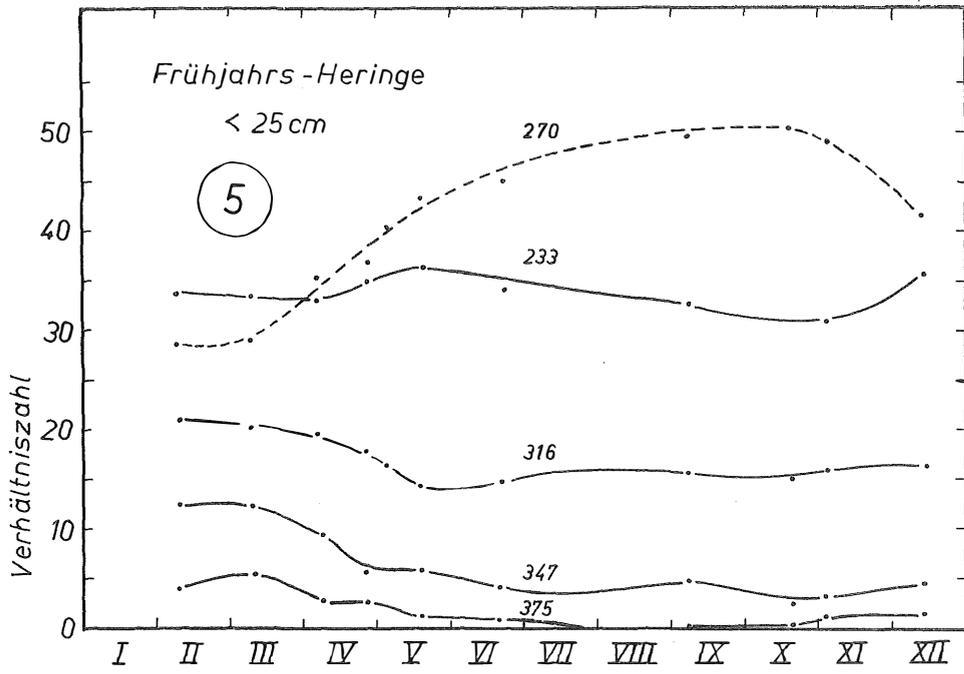
Verhältniszahlen der für die mehrfach ungesättigten Fettsäuren im Heringsöl vorkommenden Absorptionsmaxima bei Ostseeheringen im Verlaufe eines Jahres (Summe der Absorptionsmaxima = 100)

Versuch Nr.	Datum 1954	Verhältniszahlen für die Wellenlänge von ($m\mu$)				
		233	270	316	347	375
a) Frühjahrslaicher unter 25 cm Länge						
2	9. 2.	33,9	28,8	21,0	12,2	3,9
3	9. 3.	33,8	28,2	20,2	12,5	5,3
6	6. 4.	33,0	35,1	19,7	9,4	2,9
9	26. 4.	35,6	36,8	17,9	6,8	2,8
10	4. 5.	35,3	40,4	16,4	5,8	2,1
11	18. 5.	36,1	43,6	14,4	4,4	1,4
15	22. 6.	34,2	45,0	14,9	4,9	1,0
27	7. 9.	32,2	49,6	15,6	2,5	0,1
34	19. 10.	31,0	51,4	15,0	2,3	0,4
36+37	4. 11.	30,1	48,3	16,6	3,8	1,2
46	3. 12.	35,7	42,3	15,0	5,6	1,4
b) Frühjahrslaicher über 25 cm Länge						
5	30. 3.	33,8	37,1	19,5	7,6	2,0
7	6. 4.	30,7	35,7	20,2	10,2	3,0
8	21. 4.	35,6	34,7	19,6	7,2	2,9
13	18. 5.	37,1	38,8	16,5	5,8	1,7
16	22. 6.	35,3	45,3	15,0	3,5	0,9
23	3. 8.	35,7	46,6	13,4	3,2	1,2
28+30	29. 9.	30,4	52,4	15,1	2,0	0,1
32	19. 10.	33,5	48,7	14,6	2,6	0,6
42, 44+45	3. 12.	36,7	42,1	15,5	4,5	1,3
c) Herbstlaicher						
1	1. 2.	34,4	31,0	18,8	12,1	3,7
4	23. 3.	34,1	27,5	22,7	12,9	2,8
12	18. 5.	36,5	40,3	17,1	4,6	1,5
14	9. 6.	36,4	43,0	15,5	3,9	1,3
18	29. 6.	31,7	49,7	13,6	4,3	0,8
21	13. 7.	32,0	50,3	13,7	3,2	0,9
24+25	17. 8.	33,6	47,7	15,0	2,7	0,9
26	7. 9.	37,7	47,3	13,4	1,2	0,6
31+33	19. 10.	34,8	50,3	12,7	1,8	0,4
38+39	4. 11.	34,6	46,0	14,9	3,1	1,4
41+43	3. 12.	33,0	43,5	16,7	5,2	1,5

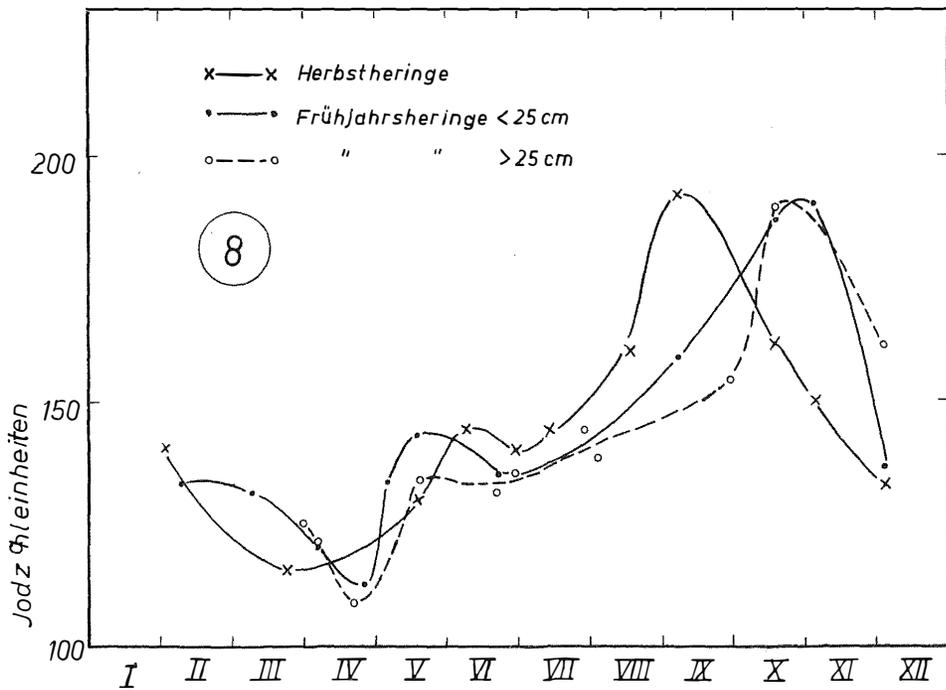
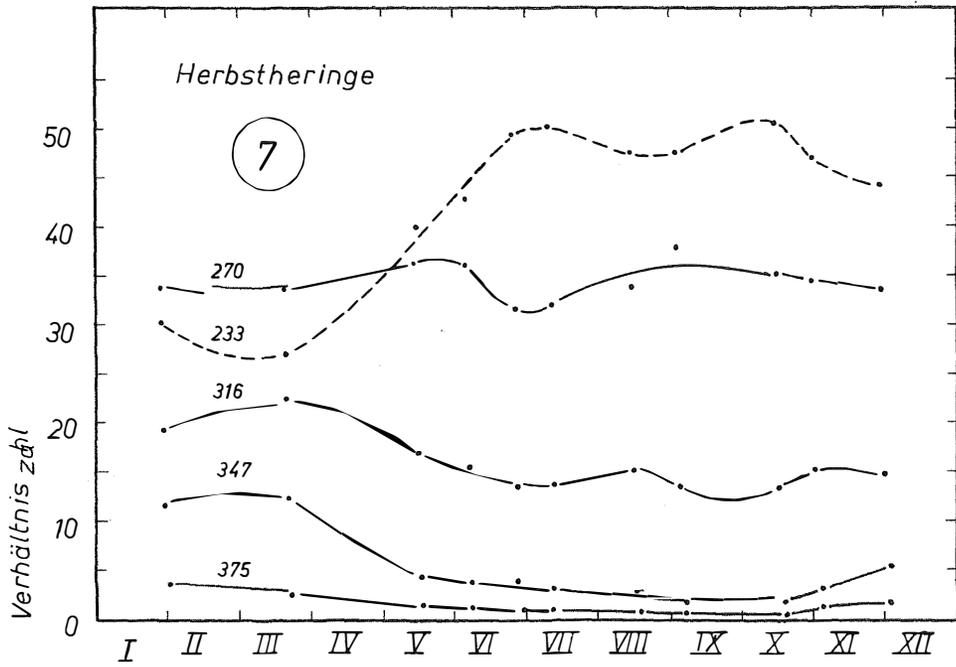
Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 16)

Abb. 5: Verhältniszahlen der Extinktionskoeffizienten für die ungesättigten Fettsäuren bei Frühjahrs-heringen < 25 cm.

Abb. 6: Verhältniszahlen der Extinktionskoeffizienten für die ungesättigten Fettsäuren bei Frühjahrs-heringen > 25 cm.



Tafel 16



Tafel 17

Bei Betrachtung der Verhältnisse bei den Frühjahrslaichern unter 25 cm Länge (Abb. 5, Tafel 16) fällt besonders der abweichende Verlauf der mit $270\text{ m}\mu$ bezeichneten Kurve auf, die das Verhältnis des Absorptionsmaximums der dreifach ungesättigten Fettsäuren zu den Maxima der übrigen Fettsäuren ausdrückt. Die Kurve steigt, wenn die Kurven der höher ungesättigten Fettsäuren fallen, und sie fällt, wenn diese ansteigen. Hierdurch wird es möglich, über den Anteil der dreifach ungesättigten Fettsäuren an der Gesamtmenge der übrigen ungesättigten Fettsäuren bestimmtere Aussagen zu machen. Wie schon in der Besprechung der Untersuchungsmethodik erwähnt ist, beeinflusst bei spektralphotometrischen Messungen eine höher ungesättigte Fettsäure regelmäßig die Werte der Fettsäuren mit einer geringeren Anzahl von Doppelbindungen. Je größer die Anzahl der verschiedenen ungesättigten Fettsäuren wird, desto stärker wirken sich die gegenseitigen Beeinflussungen bei der Messung aus. Wenn jedoch nach dem Kurvenbild der Abb. 7 nur die Werte der bei $270\text{ m}\mu$ absorbierten Lichtmenge steigen, während die Absorption bei den höheren Wellenlängen zurückgeht, kann der Anstieg nur auf einer Zunahme des Anteiles an dreifach ungesättigten Fettsäuren beruhen, die bei $270\text{ m}\mu$ ihr letztes charakteristisches Absorptionsmaximum haben. Der Anstieg kann nicht etwa durch die höher ungesättigten Fettsäuren hervorgerufen sein, denn deren Anteil an der Fettzusammensetzung ist, wie sich aus der Absorption bei den höheren Wellenlängen ergibt, ja gerade im Fallen begriffen. Entsprechendes gilt für den umgekehrten Fall, wenn die für $270\text{ m}\mu$ gefundenen Werte fallen, während die Werte bei höheren Wellenlängen steigen. Die Kurve besagt also, daß bis zum Oktober die Änderungen in der Zusammensetzung des Fettes darauf beruhen, daß sich laufend das Verhältnis zugunsten der dreifach ungesättigten Fettsäuren verschiebt. Von diesem Zeitpunkt ab fällt die Kurve, während die anderen Kurven ansteigen. Die Verhältnisse verschieben sich dabei zum Nachteil der dreifach ungesättigten Fettsäuren. Das Verhalten der zweifach ungesättigten Fettsäuren entspricht nur während eines kleinen Zeitraumes im April dem der dreifach ungesättigten Fettsäuren. Obgleich die zweifach ungesättigten Fettsäuren eine noch energiereichere Verbindung darstellen als die dreifach ungesättigten, läßt sich eine Vergrößerung ihres Anteils bei steigendem Fettgehalt nicht feststellen. Diese Erscheinung kann vielleicht damit erklärt werden, daß dem Hering in seiner Nahrung keine ausreichenden Mengen an zweifach ungesättigten Fettsäuren angeboten werden, so daß eine Speicherung nicht möglich ist (LOVERN 1935).

Bei Berücksichtigung des biologischen Geschehens ergeben sich somit folgende Zusammenhänge: Während des Aufbaues des Depotfettes verläuft die Veränderung in der Zusammensetzung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren derart, daß eine Verschiebung zugunsten der schwächer ungesättigten Verbindungen entsteht, obwohl das in der Nahrung vorkommende Fett stärker ungesättigten Charakter hat (LOVERN 1936). Für die zur Gonadenausreifung erforderlichen Energien werden also aus dem Depotfett besonders diejenigen Fettsäuren entnommen, die vorher bevorzugt gespeichert wurden.

Die für die jungen Frühjahrsheringe unter 25 cm Länge festgestellten Beziehungen zwischen dem Grad der Ungesättigtheit der einzelnen Fettsäuren und dem jeweiligen biologischen Zustand zeigt sich in gleicher Weise bei den älteren Frühjahrsheringen über 25 cm (Tab. 3b und Abb. 6 auf Tafel 16). Auch bei ihnen kommt es während der Fettspeicherung im Depotfett zu einer Vermehrung der schwächer ungesättigten Fettsäuren, und unter dem Einfluß der Gonadenentwicklung setzt eine rückläufige

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 17)

Abb. 7: Verhältniszahlen der Extinktionskoeffizienten für die ungesättigten Fettsäuren bei Herbstheringen.

Abb. 8: Jodzahlen des Heringsöles bei Frühjahr- und Herbstheringen.

Veränderung ein. Entsprechend dem etwas weiter vorgeschrittenen Reifezustand der älteren Tiere liegt der Höhepunkt der Kurve von 270 m μ etwas früher (September statt Oktober). Das kurzfristige Ansteigen des Gehaltes der zweifach ungesättigten Fettsäuren im Frühjahr ist hier ebenso zu beobachten wie bei den jungen Tieren (Abb. 5).

Beim Betrachten der Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Depotfettes in Abhängigkeit von der Gonadenentwicklung zeigt sich bei den Herbstheringen (Tab. 3c und Abb. 7 auf Tafel 17) das gleiche Verhalten wie bei den Frühjahrsheringen.

Wie bei den Fettgehaltsuntersuchungen beschrieben, hat der Hering im Herbst abgelaicht und beginnt im Frühjahr, ungehindert durch das geringe Wachstum der Gonaden, mit der Fettspeicherung. Entsprechend dem Verhalten der Frühjahrsheringe erfolgt während dieser Zeit auch bei den Herbstheringen die bevorzugte Anreicherung der dreifach ungesättigten Fettsäuren in dem Depotfett: Das bei den Frühjahrsheringen in dieser Periode vorkommende kurzfristige Ansteigen der zweifach ungesättigten Fettsäuren tritt bei dem Herbsthering wesentlich deutlicher in Erscheinung. Mit dem Aufhören der Fettspeicherung fällt der Anteil der dreifach ungesättigten Fettsäuren, erfährt vor dem eigentlichen Laichen wie bei den Frühjahrsheringen noch einen Anstieg (hier ebenfalls deutlicher ausgeprägt), um dann bei Beginn des Laichens der Heringe endgültig abzufallen.

An dem vorliegenden Material konnte somit bei den Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Depotfettes in Abhängigkeit von der Gonadenentwicklung ein übereinstimmendes Verhalten der Herbst- und Frühjahrsheringe gezeigt werden. Deshalb verwundert es nicht, wenn gleichzeitig gefangene Tiere einer Laichform, aber mit verschiedenem Reifegrad, eine unterschiedliche Zusammensetzung des Fettes haben, die jeweils den geschilderten Verhältnissen entspricht. Am 3. Dezember sind weibliche Frühjahrsheringe über 25 cm Länge mit dem Reifegrad IV und IV/V untersucht.

Tabelle 4
Verhältniszahlen der Absorptionsmaxima bei Frühjahrslaichern
der Reife IV und IV/V

Versuch Nr.	Datum 1954	Reife- stadium	Wellenlänge (m μ)				
			233	270	316	347	375
44	3. 12.	IV	39,8	44,5	13,5	2,0	0,2
45	3. 12.	IV/V	37,0	38,7	16,2	6,1	2,0

Wie ersichtlich, findet sich bei den Heringen mit niederem Reifegrad ein höherer Anteil an dreifach ungesättigten Fettsäuren. Einschließlich der anderen ungesättigten Fettsäuren tritt hier die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung des Depotfettes von der Gonadenreife deutlich hervor.

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Depotfettes und dem Reifezyklus: In der ersten Zeit der Gonadenreife ist es dem Hering bei genügendem Nahrungsangebot möglich, Fett zu speichern. Dabei verändert sich dessen Zusammensetzung durch eine starke Vermehrung der dreifach ungesättigten Fettsäuren unter Verlust der höher ungesättigten Verbindungen. Mit Beginn des stärkeren Wachstums der Gonaden hört die Fettspeicherung auf; zur Beschaffung der bei der fortschreitenden Reife zusätzlich erforderlichen Energiemengen wird das Depotfett angegriffen. Hierbei werden bevorzugt die dreifach ungesättigten Fettsäuren entzogen. In allen Fällen tritt zu Beginn der Fettspeicherung kurzfristig auch eine Zunahme der zweifach ungesättigten Fettsäuren ein.

Die eingangs ausgesprochene Vermutung, daß es sich bei der Veränderung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren im Heringsfett um ein energetisches Problem handelt,

steht mit den aufgefundenen Beziehungen nicht im Widerspruch. Sie ist jedoch durch sie nicht als erwiesen anzusehen. Tatsächlich ist der Unterschied in der Lieferung von energiereichem Phosphat (ATP) bei der Oxydation von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren nicht gravierend: Eine gesättigte C₂₀-Säure liefert maximal, vom Energieverbrauch für die Aktivierung bei der Verbrennung abgesehen, 170 ATP-Molekeln, während eine sechsfach ungesättigte Säure gleicher C-Atom-Zahl 158 bereitstellen kann. Es bleibt unsicher, ob dieser energetische Gesichtspunkt ausschlaggebend sein kann. Man kommt aber beim Hineinbeziehen der Erfahrungen über die Geschwindigkeit der Bildung von ungesättigten Fettsäuren zu grundsätzlich ähnlichen Schlußfolgerungen. Wahrscheinlich kommt nämlich in den Versuchsergebnissen die Tatsache besonders deutlich zum Ausdruck, daß die ungesättigten Fettsäuren im allgemeinen langsamer gebildet und langsamer angegriffen werden als die bei der Fettsynthese zunächst aufgebauten gesättigten. Das würde bedeuten, daß der eigentliche Fettstoffwechsel, welcher ja in erster Linie energetischen Zwecken dient, hauptsächlich im Wandel der gesättigten Fettsäuren besteht, so daß diese auch schneller als die ungesättigten umgesetzt werden.

Tabelle 5

Verhältniszahlen der Absorptionsmaxima bei juvenilen und geschlechtsreifen Ostseeheringen und im Flomenfett während der Fettspeicherung

Versuch Nr.	Datum 1954	Reifestadium	Verhältniszahlen für die Wellenlängen von (m μ)				
			233	270	316	347	375
a) Frühjahrslaicher (F)							
35	4. 11.	I	28,6	51,5	16,0	3,3	0,6
37	4. 11.	III/IV	28,5	47,8	17,0	5,1	1,6
36	4. 11.	IV/V	32,4	49,2	16,0	1,9	0,5
b) Herbstlaicher (H)							
40	3. 12.	I	33,4	47,9	14,3	3,6	0,7
41 + 43	3. 12.	VII/II	33,0	43,5	16,7	5,2	1,5
c) Flomenfett							
17a	29. 6.	II (F)	32,7	48,0	15,2	3,5	0,7
21a	13. 7.	III/IV (H)	33,6	51,6	13,9	0,9	—
29a	29. 9.	V (H)	34,8	42,6	11,5	6,5	4,7
40a	3. 12.	I	35,8	41,5	14,7	5,5	2,5

Die Untersuchungen mußten der Aufgabenstellung dieser Arbeit entsprechend auf das Depotfett der Muskulatur der geschlechtsreifen Heringe konzentriert werden, um durch eine größere Zahl von Versuchen die biologischen Schwankungen zu verringern. Nur gelegentlich konnten Analysen von juvenilen Heringen und von anderen Fettdepots durchgeführt werden. Wegen der Vielzahl der mit jeder Analyse verbundenen Einzeluntersuchungen waren mehr Versuche arbeitsmäßig nicht zu bewältigen.

In Tabelle 5a und b sind Untersuchungsergebnisse an juvenilen Heringen wiedergegeben und zum Vergleich entsprechende Werte älterer Tiere gleicher Fangzeit hinzugefügt. Diese wenigen Zahlen lassen die Vermutung aufkommen, daß die noch nicht geschlechtsreifen Tiere mit dem Reifegrad I einen noch höheren Anteil an dreifach ungesättigten Fettsäuren haben als ältere Artgenossen.

Während der Speicherung des Fettes in der Muskulatur lagert der Hering zur Zeit reichlichen Nahrungsangebotes auch in der Eingeweidehöhle bedeutende Mengen von Fett als Flomen ab. Bei Inanspruchnahme der Fettreserven wird dieses Fett zuerst resorbiert. Tabelle 5c zeigt Ergebnisse aus Untersuchungen aus vier verschiedenen Stadien. Erfasst wurden der Beginn und der Höhepunkt der Fettspeicherung, der Beginn

der Abmagerung und das juvenile Stadium. Auch im Flomenfett sind zur Zeit der Fettspeicherung die dreifach ungesättigten Fettsäuren angereichert.

Die mitgeteilten Untersuchungsergebnisse zeigen, daß es bei weiteren Untersuchungen über die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Depotfettes wichtig ist, besonders das Verhalten der zwei- und dreifach ungesättigten Fettsäuren zu verfolgen, und daß es genügt, von den höher ungesättigten Fettsäuren nur den Gesamtanteil (die Polybromidzahl) zu bestimmen. Für eine quantitative Bestimmung der zwei- und dreifach ungesättigten Fettsäuren erscheint das in der chemischen Methode beschriebene Verfahren (S. 152 u. 153) besonders vorteilhaft. Leider war es aus arbeitstechnischen Gründen nicht möglich, diese Bestimmung neben den spektralphotometrischen Untersuchungen laufend durchzuführen.

Wie weit der schwankende Gehalt der ungesättigten Fettsäuren die durchschnittliche Ungesättigtheit des Öles beeinflußt, läßt sich aus den laufend durchgeführten Untersuchungen der Jodzahl ersehen (Tabelle 2). Dabei sind wieder charakteristische Unterschiede zwischen den Herbstheringen und den Frühjahrsheringen festzustellen, die durch die zeitlichen Unterschiede im Reifezyklus verursacht werden und bei graphischer Darstellung der Jodzahlen klar hervortreten (Abb. 8 auf Tafel 17). Die höheren Jodzahlen für das Fett der Frühjahrsheringe im Mai sind offensichtlich durch den Fangplatz bedingt. Auf die parallelen Auswirkungen wurde bereits bei den Fettgehaltsänderungen hingewiesen (s. S. 156). Ähnliche Beziehungen wie bei dem Hering lassen sich aus den Jodzahlbestimmungen anderer Autoren bei dem Pilchard herauslesen (BLACK and SCHWARTZ 1950).

Auffallend ist der große Schwankungsbereich der Jodzahlen von 107,0—192,5. Der Vergleich der Jodzahlen mit den aus den spektralphotometrischen Messungen errechneten Verhältniszahlen scheint zu zeigen, daß einem größeren Anteil mehr als dreifach ungesättigter Fettsäuren eine niedrigere und einem geringen Anteil eine höhere Jodzahl entspricht. Eine Erklärung für die erheblichen Änderungen der Jodzahl wäre, daß diese nur durch Zu- und Abnahme der zwei- und dreifach ungesättigten Fettsäuren wesentlich bestimmt werden. Die durchgeführte Auswertung der spektralphotometrischen Messungen gibt nur das Verhältnis der ungesättigten Fettsäuren zueinander wieder. Sie zeigt aber deutlich, daß die dreifach ungesättigten Fettsäuren die Jodzahl zu beeinflussen vermögen.

Die in den letzten Monaten bei Heringen mit verschiedenem Reifegrad durchgeführten Bestimmungen der Verseifungszahl des Fettes ergeben überraschend geringe Unterschiede (186—208). Die durchschnittliche Kettenlänge der Fettsäuren beträgt ungefähr 18 C-Atome. Bei dem Auftreten stärker ungesättigter Fettsäuren verlängert sich die Kette bis auf beinahe 20 C-Atome. Die bereits von J. A. LOVERN (1938, S. 680) festgestellte Eigenart des Heringsfettes („An abnormally high content of C_{22} acids, unusually unsaturated C_{16} and C_{18} acids and unusually saturated C_{20} and C_{22} acids are considered as characteristic features of the fats of the species.“) zeigt sich bei dem Vergleich der Jodzahlen mit denen der Verseifungszahlen. Ein Fett mit hoher Verseifungszahl (kürzere Kettenlänge der Fettsäuren) hat eine hohe Jodzahl (stärker ungesättigt) und umgekehrt.

Auch durch diese zusätzlich durchgeführten Untersuchungen findet die festgestellte Beziehung zwischen der Gonadenentwicklung und der Zusammensetzung des Depotfettes eine weitere Bestätigung. Die Ergebnisse an Ostseeheringen stehen in guter Übereinstimmung mit den von J. A. LOVERN bei dem englischen Hering erzielten Resultaten.

Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungen befassen sich mit dem Verhältnis der einzelnen ungesättigten Fettsäuren, unterschieden nach der Anzahl der Doppelbindungen und ohne Berücksichtigung der Kettenlänge des Depotfettes von Ostseeheringen. Die chemischen Analysen sind in etwa monatlichen Abständen an Proben der in der Kieler Bucht heimischen Saisonrassen der Frühjahrslaicher und Herbstlaicher zusammen mit biologischen Untersuchungen durchgeführt worden, um die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung des Fettes, der Gonadenentwicklung und den Änderungen des Fettgehaltes im Verlaufe eines Jahres aufzuzeigen. Zur Feststellung eines etwaigen Alterseinflusses wurden die Frühjahrslaicher in 2 Größengruppen, unter und über 25 cm Länge, geschieden.

Die Ermittlung des Fettgehaltes der enthäuteten Heringsfilets erfolgte auf indirektem Wege durch Bestimmung des Wassergehaltes, da beide Größen in enger linearer Beziehung zueinander stehen. Das Öl wurde unter Vermeidung des Zutrittes von Sauerstoff gewonnen und isomerisiert, um es der spektralphotometrischen Messung zugänglich zu machen. Zur Ergänzung wurde regelmäßig die Jodzahl bestimmt.

Die aus dem Schrifttum bekannten engen Beziehungen zwischen der Gonadenentwicklung und den Fettgehaltsänderungen wurden erneut bestätigt. Es zeigte sich aber ein gegenüber früheren Feststellungen am Ostseehering verspäterer Ablauf der Veränderungen infolge der kühlen Witterung in den Sommermonaten des Untersuchungsjahres.

Es wurden 2—6fach ungesättigte Fettsäuren festgestellt, für deren Bestimmung die Absorptionsmaxima bei 233, 270, 316, 347 und 375 $m\mu$ dienten. Die Berechnung von Relativzahlen für diese Absorptionsmaxima ergab Aufschlüsse über die Änderungen in den Mengenverhältnissen der verschiedenen ungesättigten Fettsäuren zueinander und ließ Zusammenhänge mit der Gonadenentwicklung und den Änderungen des Fettgehaltes deutlich werden. Bei sämtlichen untersuchten Gruppen von Ostseeheringen zeigte sich, daß der Anteil der dreifach ungesättigten Fettsäuren bei steigendem Fettgehalt zunimmt und bei sinkendem Fettgehalt abnimmt.

Die vergleichende Betrachtung der Gonadenentwicklung und der Veränderungen in der Relation der ungesättigten Fettsäuren zueinander spricht dafür, daß ihr Anteil durch den Energiehaushalt bestimmt wird. Während der Fettspeicherung werden bevorzugt schwächer ungesättigte, energiereichere Fettsäuren eingelagert, die dann bei der Gonadenreifung wieder bevorzugt entnommen werden.

Literaturverzeichnis

BANKS, A.: Die Entwicklung der Ranzigkeit in kaltgelagerten Heringen. Der Einfluß einiger Antioxydantien. J. Sci. Food Agric. 3, 250 (1952). — BLACK, M. M., and SCHWARTZ, H. M.: South African Fish Products. XXX. Seasonal Changes in the Composition of the Pilchard (*Sardina ocellata* Jenyns) J. Sci. Food Agric., 1, 182—185 (1950). — BRANDES, C. H., DIETRICH, R.: Beitrag zur Methodik der absoluten Fettbestimmung in Lebensmitteln, insbesondere im Hering. Deutsche Lebensmittelrundschau, Jg. 48 (1952). — BRANDES, C. H., DIETRICH, R.: Zur Methodik der absoluten Fettbestimmung im Hering. Veröffentlichungen des Instituts für Meeresforschung in Bremerhaven, 1 (1952). — BRANDES, C. H., DIETRICH, R.: Zusammenfassende Betrachtungen über den Fett- und Wassergehalt im eßbaren Anteil des Herings. Fette und Seifen 55, 533 (1953). — BRANDES, C. H., DIETRICH, R.: Über die Bestimmung des Fettgehaltes im ganzen, unausgenommenen Hering auf Grund der Korrelation Fett und Wasser. Fette und Seifen 56, 495 (1954). — BÜCKMANN, A.: Die Methodik fischereibiologischer Untersuchungen an Meeresfischen. In: Abderhalden, Handbuch der biol. Arbeitsmethoden. Abt. IX, Teil 6, Heft 1. Berlin und Wien 1929. — CHEVALLIER, A., BURG, C., WAGNER, R.: Veränderungen der Fettsäuren mit vier Doppelbindungen im Organismus hungernder Ratten. Compt. rend. soc. biol. 144, 1396 (1950); J. Amer. Oil Chem. Soc. 28, 449 (1951). — CHEVALLIER, A., MANUEL, S., ROUILLARD, J.: Der Gehalt der Erythrozyten des Blutes normaler ausgewachsener

Menschen an ungesättigten Fettsäuren. *Compt. rend. soc. biol.* **145**, 924 (1951). — O'CONNOR, R.T., STANSBURY, M. F., DAMARÉ, H. G., STARK jr., S. M.: Eine Studie über die spektro-photometrische Methode zur Bestimmung poly-ungesättigter Fettsäuren in Baumwollsaatölen und ein Vergleich mit chemischen Methoden. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **29**, 461 (1952). — DEUEL JR., H. J., GREENBERG S. M., ANISFELD, L. u. MELNICK, D.: Die Wirkung der Fettmenge auf den allgemeinen Ernährungszustand. 8. Mitt. Der Gehalt von Margarine, Hartfetten, Butter u. Cottonöl an essentiellen Fettsäuren, mit einer neuen biologischen Methode bestimmt. *J. Nutrit.* **45**, 535 (1951). — DGF-Einheitsmethoden, C—IV, 6 (1952); dass.: Fette und Seifen **55**, 365, 517 (1953). — GRANDEL, F.: Die Bedeutung der essentiellen hoch ungesättigten Fettsäuren und/oder deren Ester für die zusätzliche diätische Anwendung bei Geschwulstkrankheiten. *Hippokrates* **24**, 661 (1953). — GREENBERG, S. M., CALBERT, C. E., DEUEL JR., H. J., BROWN, J. B.: Die Wirkung der Fettmenge der Nahrung auf den allgemeinen Ernährungszustand. 7. Mitt. Vergleich der Fähigkeit von Arachidonsäure und Linolensäure, den Bedarf an essentiellen Fettsäuren bei der Ratte zu liefern. *J. Nutrit.* **45**, 521 (1951). — HAMMOND, EARL G., and LUNDBERG, W. O.: The Alkali Isomerization of a Methyl Docosahexaenoate and the Spectral Properties of Conjugated Fatty Acids. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **30**, 433 (1953). — HAMMOND, EARL G., and LUNDBERG, W. O.: A Methyl Docosahexaenoate: Its Isolation and Characterization. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **30**, 438 (1953). — HANSEN, A. E., WIESE, H. E.: Essentielle Fettsäuren und die menschliche Ernährung. II. Der Serum-Spiegel ungesättigter Fettsäuren bei unterernährten Säuglingen und Kindern. *J. Nutrit.* **52**, 367 (1954). — HERB, S. F., und RIEMENSCHNEIDER, R. W.: Der Einfluß der Alkali-Konzentration und anderer Faktoren auf die durch Ultraviolett-Absorptions-Messungen bestimmte Konjugation natürlicher poly-ungesättigter Säuren. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **29**, 456 (1952). — HERB, S. F., und RIEMENSCHNEIDER, R. W.: Spectrophotometric Micromethod for Determining Polyunsaturated Fatty Acids. *Anal. Chem.* **25**, 953 (1953). — HOLMAN, R. T., und GREENBERG, S. H.: Stoffwechsel der Polyenfettsäuren. VII. Einfluß von oxydierten Linolsäureestern. *Arch. Biochem. Biophys.* **49**, 49 (1954). — KAUFMANN, H. P., BALTES, J., VOLBERT, F., und BROCKHAUSEN, K.: Fette und Seifen **52**, 210 (1950). — KLENK, E., BONGARD, W.: Die Konstitution der ungesättigten C₂₀- u. C₂₂-Fettsäuren der Glycerinphosphatide des Gehirns. *Hoppe-Seyler* **291**, 104 (1952). — LANG, K., u. O. RANKE: Stoffwechsel und Ernährung. Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950. — LEHMANN, G.: Der respiratorische und der Gesamtumsatz. *Handbuch Biochem., Erg.-Werk*, Bd. 2. 1934. — LEHNARTZ, E.: Physiologie der Ernährung. In: Stepp, W., Ernährungslehre. Berlin 1939. — LOVERN, J. A.: The Fats of some Plankton Crustacea. *Biochem. J.* **29**, 847 (1935). — LOVERN, J. A.: Fat Metabolism in fishes. IX. The fats of some aquatic plants. *Biochem. J.* **30**, 387 (1936). — LOVERN, J. A., and WOOD, H.: Variations in the chemical composition of Herring. *Mar. Biol. Assoc. J.* **22** (1937—38). — LOVERN, J. A.: Fat Metabolism in Fishes. XIII. Seasonal Changes in the Composition of Herring Fat. *Biochem. J.* **32**, 676 (1938). — LÜCKE, FR.: Der Seefisch als Nahrungsmittel. Die Fischwoche, Heft 19—22 (1947). — LÜCKE, FR.: Fischindustrielles Taschenbuch. 4. Aufl. Braunschweig 1954. — LÜHMANN, M.: Jahreszeitliche Schwankungen im Fettgehalt der Ostseeheringe. *Die Fischwirtschaft* **4** (1953). — MEAD, J. F., STEINBERG, G., u. HOWTON, D. R.: Stoffwechsel von essentiellen Fettsäuren. *J. Biol. Chem.* **205**, 683 (1954). — MEYER, H.: Vergleichende Untersuchungen über die Ausbildung des Fettgewebes und die Menge des Fettes im Fleisch des Heringes. Diplomarbeit, Hamburg 1952. — MEYER, H.: Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß der Gonadenentwicklung auf die Relation der ungesättigten Fettsäuren im Depotfett von Ostseeheringen. Dissertation Kiel 1955. — MITCHELL, J. H., KRAYBILL, H. R., ZSCHEILE, in *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 1 (1943). — PESTEMER, M.: Absorptionsspektren von Fetten und Ölen im Ultraviolett. *Fette und Seifen* **48**, 178 (1941). — RADHAKRISHNA RAO, M. V.: Vitamin A und essentielle Fettsäuren beim Hervorrufen von Hautschäden der Ratte. *Current Sci.* **22**, 207 (1953). — THOMASSON, H. J.: Biological standardization of essential fatty acids (a new method). *Spec. reprint of Intern. Rev. of Vit.-Res.* **25**, 1 (1953). — WIESE, H. F., GIBBS, R. H., HANSEN, A. E.: Essentielle Fettsäuren und die menschliche Ernährung. I. Der Serum-Spiegel ungesättigter Fettsäuren bei gesunden Kindern. *J. Nutrit.* **52**, 355 (1954).