



Title	魚粕乾留成分に関する研究-1
Author(s)	斎藤, 恒行; SAITO, Tsuneyuki; 横山, 彰 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 5(1), 73-77
Issue Date	1954-05
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22849">https://hdl.handle.net/2115/22849</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	5(1)_P73-77.pdf



# 魚粕乾留成分に関する研究—1—

齋藤恒行・横山 彰・松岡芳隆

(北海道大学水産学部水産化学教室)

## Studies on Components in Dry Distillation Products of Some Fish-scrap (1)

Tsuneyuki SAITO, Akira YOKOYAMA and Yoshitaka MATSUOKA  
Faculty of Fisheries, Hokkaido University.

### Abstract

The antioxidant activities of dry distillates of fish-scrap were studied for Vitamin A in fish liver oil.

The results may be summarized as follows.

- (1) Distillation product over 300°C, Fraction IV, was considerably effective.
- (2) The components were separated from Fraction IV effectively by fractional distillation under reduced pressure. Among them, the highest boiling point distillate (at 440—470°C) was most effective and its activity was about 1/3 of that of hydroquinone.
- (3) When Fraction IV was dissolved in ether and extracted with sulfuric acid and with alkali, sulfuric-acid-extracted material was most effective and its activity was about 1/3 of that of hydroquinone.

From the results of estimation of peroxide value the activity of sulfuric-acid-extracted material was found to be superior to that of N D G A.

### 緒 論

魚粕乾留生成物に関する研究としては高岡・阿部<sup>1)</sup>が北海道産鱈粕を乾留し、各種温度に於ける分留タールの酸性部、塩基性部、中性部の含有量及びタールの酸、アルカリに対する溶解度に基づく報告があるに過ぎない。動物性タールの抗酸化性に関する報告は未だ無いが大谷等<sup>2)</sup>は木タールのビタミンA酸化防止力に就て報告し、木タール160°C迄の留分に於て100~120°Cの留分が鱈肝油に対し効力最も強しとしている。森・内藤<sup>3)</sup>は280°C近辺の高沸点部に有効留分の存在を認め、有効留分を酸、アルカリで分離し苛性カリ抽出部即ちフェノール部が最も有効で hydroquinone の効力と大差無しと報告している。hydroquinone はその毒性の為実用化されていないが、Bickoff<sup>4)</sup>を除き酸化防止力の強いものの一つである事は多数の研究者により認められている処であるので本研究に於ても屢々対照抗酸化剤として使用した。其他合成品の抗酸化性に関する研究は数多いが実用化されているものは少い。桜井・田辺<sup>5)</sup>によると一価フェノールではcarvacrol, thymol が二価フェノールでは hydroquinone, thymo-hydroquinone が三価フェノールでは gallic acid ester が強力な効力を有し、勝井等<sup>6)</sup>は hydroquinone NDGA, isoamylhydroquinone が NDGAに勝る事を報告している。Bittentender<sup>7)</sup>は glycerolmonogallate dipalmitate 及び glycerolmonogallate monofatty acid が効力あり生理的に無害であると報告している。天然物中の抗酸化剤としては tocopherol が古くより知られ  $\alpha < \beta < \gamma$  の順に効力が大であり<sup>8)</sup>、Moore<sup>9)</sup>により  $\alpha$  tocopherol が生体内に於てもビタミンAの破壊を防止する事が認められた。 $\alpha$  tocopherol 及びNDGA は広く実用化されて居り近年に至り抗酸化剤の相乗作用が研究され、Gisvold等<sup>10)</sup>は ascorbylpalmitate が NDGA の効力を強める事を報告している。最近田村等<sup>11)12)</sup>

は数種の  $w, w'$ -bis-(3,4-dihydroxyphenyl) alkane 類を合成して NDGA と比較し,  $\alpha, \zeta$ -bis-(3,4-dihydroxyphenyl) butane が最も顕著な抗酸化性を有する事を報告している。又  $\alpha, \varepsilon$ -bis-(3,4-dihydroxyphenyl) propane 及び  $\alpha, \zeta$ -(3,4-dihydroxyphenyl) hexane も NDGA に勝る抗酸化性を有する事を明らかにしている。

### 実 験 之 部

著者等は北海道産鱈粕及び鰯粕を鉄製レトルト (一回の魚粕処理量約150g) により乾留して得られるタールを試料とした。乾留状態は毎回多少の差はあるが、魚粕の種類による差は認められず唯々留出物の収量に差が認められた。之等留出物を留出状態により四つの fraction に分離した。第一表は魚粕150gを使用した乾留生成物の収量及び留出温度を示す。

Table 1. Outline appearance in dry distillation products of some fish-scrap

Fraction	Herring-meal		Sardine-meal		Temperature (°C)
	Yield (g)	Yield to sample (%)	Yield (g)	Yield to sample (%)	
I	14.0	9.3	17.0	11.3	~200
II	23.0	15.3	11.0	7.3	200~260
III	17.0	11.3	10.5	7.0	260~300
IV	20.0	13.3	16.5	11.0	300~

Fraction I : 黄色水溶液, アンモニア臭, 腐敗臭

Fraction II : 黒褐色半流動性, 刺戟臭強烈, 結晶性物質析出

Fraction III : 黒褐色半流動性, 刺戟臭, 結晶性物質析出

Fraction IV : 黒褐色流動性, 刺戟臭, 結晶性物質少量析出

fraction II~IV に析出する白色結晶性物質は鱈粕に少く鰯粕に多い。該結晶は定性試験より炭酸アンモンにして、抗酸化力は negative である。

次に各留分に析出する結晶を機械的に除き、水とエーテルで抽出し、残余の結晶其他水溶性物質を可及的に除き、エーテル可溶性のタールのみを分取し、エーテルを蒸発乾燥して抗酸化試験を桜井変法<sup>6)</sup>に準拠して行つた。使用肝油は鰹肝油19,100i.u. 実験温度60°C, 対照抗酸化剤として hydroquinone を用ひた。本実験より鱈粕及び鰯粕タールのエーテル可溶部は共に留分IVが抗酸化性最も強く、タール0.2%添加では hydroquinone の  $T/1.8$  に対し留分IVは鱈粕、鰯粕共に1.2を示し、魚種による効力の差は認められなかつた。又タール0.5%添加では共に1.5を示した。

上述の如く魚種による効力の差は認められず又鱈粕試料少量の為、以後鱈粕タールに就てのみ実験を行つた。

上記実験より留分IVが比較的抗酸化性を示す事を認めたので、更に鱈粕タール留分IVに就て実験を進めた。即ち鱈粕1.5kgを乾留して留分IV190gを得た。之を減圧蒸留 (沸点80~470°C13mmHg) により留出物の性状によつて七つの fraction に分離し、抗酸化試験<sup>7)</sup>を行つた。その結果0.2%添加では hydroquinone の  $T/1.8$  に対し留分7 (沸点440~470°C13mmHg, 収量: 9g, 原タールに対する収量: 47.4%) は1.5を示す。即ち前回の鱈粕留分IV0.5%添加の効力と留分7 0.2%が一致する事から、分留により相当抗酸化性の高まつた事を認めた。

ついで鱈粕タール留分IV及び之を分留して得られる留分7の添加肝油に就きビタミンA破壊状態を Peckmann spectrophotometer により、之と併行して肝油に対する抗酸化性を Wheeler法<sup>11)</sup>の Peroxide value によつて測定した。使用せる肝油は鰹肝油27,500i.u. 実験温度50°C, 対照抗酸化剤として hydroquinone 及

び市販NDGAを用いた。この結果は第二表に示す如くである。

Table 2. Relations between the destruction of Vitamin A and the increase of peroxide value by addition of dry distillation products to shark liver oil

Kinds of sample and its addition (%)	Days		Initial		After 5 days		After 10 days		After 15 days		V. A. Reduced ratio (%)
	V.A., P.V. (%)	V.A. (i.u.)	P.V.	V.A. (i.u.)	P.V.	V.A. (i.u.)	P.V.	V.A. (i.u.)	P.V.		
Control (liver oil alone)		27,500	19.9	3,490	65.0	3,410	68.0	3,130	71.5	88.6	
N D G A 0.2		25,000	17.5	19,200	24.3	9,180	39.6	2,870	60.9	88.5	
Hydroquinore 0.2		25,000	19.5	21,000	18.5	16,200	17.9	13,900	19.3	44.4	
Fraction IV 0.2		25,000	22.6	10,800	33.0	3,930	43.5	3,940	61.4	84.2	
Fraction IV 0.5		25,000	19.4	15,200	19.8	6,080	23.0	4,700	45.8	81.2	
Fraction 7 0.2		25,000	20.9	1,900	29.9	4,640	42.4	4,000	52.6	84.0	

V.A. : Vitamin A P.V. : Peroxide value, millimoles per Kg of oil

各試料は表記添加量の10倍量を添加し、120°Cに10時間加温し、完全に溶解させた。留分IV及び7は加温後30分で完全に溶解した。無添加肝油は温度処理をせず、以上の如くにして調製せる試料を夫々真空デシケーターに一夜放置後50°Cに調節してビタミンA, Peroxide valueを測定した。

第2表の如く留分IV及び7のビタミンA抗酸化性が認められた。その酸化防止力はhydroquinoreには及ばないが、NDGAより稍々弱く、5日目に於ける留分IVの0.5%添加と留分7の0.2%添加の効力は15日目に於けるhydroquinoneの0.2%の効力と略々一致す。即ち留分7はhydroquinoreの1/5程度の効力と思はれる。又0.5%添加の留分IVは肝油に対する抗酸化性がNDGAより秀れている事が判る。ビタミンA減少状態とPeroxide value増加との関係は無添加の時のみ比例的で、抗酸化剤添加の場合は全く比例的関係は見られない。hydroquinone添加の場合はビタミンAの減少にかゝらずPeroxide valueは寧ろ減少の傾向にある。

以上の結果は桜井変法<sup>5)</sup>による予備試験と略々一致している。

次に有効留分の酸、アルカリによる分離を留分7に就て行ふべきであつたが、試料の関係上留分IVに就て分離を試みた。

留分IV150gを同量の温湯にて洗滌し、炭酸アンモン其他水溶性物質を除去後、同量のエーテルに溶解し、之を10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液で数回振盪抽出す。抽出液に氷片を入れ、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にて酸性後NaClで塩析、析出せるタールをエーテルで分取し、sat. NaCl水で洗滌後エーテルを無水芒硝で脱水し、エーテル除去して得られるタールを炭酸ソーダ抽出部とする。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>不溶部分は10%KOHで振盪抽出し、苛性カリ抽出部を得、KOH不溶解部分は10%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で振盪抽出し、硫酸抽出部を得、以上三部を完全に抽出せる残液のエーテルを除去して中性部を得る。

炭酸ソーダ抽出部：酸性物質、褐色高粘性、芳香性。

苛性カリ抽出部：フェノール性物質、黒褐色非流動性、クレゾール臭。

硫酸抽出部：塩基性物質、暗赤褐色高粘性、飴状物質、苦味。

中性部：アルデヒド、ケトン、酸エステル、黒褐色非粘性、悪臭。

中性部は粘性を有しない臭気ある液体にして分別前の臭気は殆んどこの部分に移行せるものの如し。之等各部の成分に就ては目下検索中である。

この四つの留分を桜井変法<sup>5)</sup> Beckmann spectrophotometerによるビタミンA測定、Wheeler法<sup>13)</sup>によるPeroxide valueの測定結果から硫酸抽出部(収量:11.0g, 原タールに対する収量:7.3%)が最も効

力が強く前回の留分7同様 hydroquinone の $\frac{1}{2}$ 程度の効力を示した。Peroxide value の増加状態は硫酸抽出部が留分7よりもビタミンAの減少に比し著しく増加を防止した。

尚硫酸抽出部のアルコール稀薄溶液をフェノールを展開剤としてペーパークロマトグラフを行つた処 ninhydrin 反応陽性の四つの spots が得られた。之は乾留に際し遊離になつたアミノ酸或はその decarboxylation により生じたアミン類がタール中に混在した為と考へられる。之に就ては目下研究中である

更に抗酸化性を示す硫酸抽出部 5g を精製する目的で第一図<sup>(4)</sup>に示す装置で Air bath により分留を行つた分留に際し bumping 防止の為、Glass wool をタールに浸漬して行つた。蒸留残渣はクロロホルムにて抽出後、溶剤を蒸発して回収した。第三表はこの結果を示す。

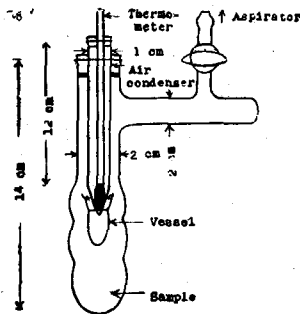


Fig. 1. Microdistillation apparatus by air bath

Table 3. Appearance in the extracted fraction of sulfuric acid by microdistillation

Fraction	Distillation ( $^{\circ}$ C) temperature		Yield (g)
	Bath temperature	Inside temperature of cooler	
A	140 ~ 200	40 ~ 120	1.0
B	200 ~ 260	120 ~ 155	2.2
C	260 ~ 320	155 ~ 200	0.5
D	Residue		1.0

この蒸留によつて分留前の悪臭は殆んど消失した。各留分の抗酸化性を桜井<sup>5,6)</sup> 変法で測定した結果、タール0.2%添加では留分Aは $T/0.8$ で却つて酸化を促進し、留分Bは1.2を示し、留分C及びDは1.9で分留前より稍々効力が強い。之は tocopherol の場合添加量 0.03~0.1% が適量でそれ以上になると酸化を促進すると Bailey等<sup>15)</sup> が言つている如く、或程度純化された分留タールの添加量が多過ぎ満足な結果が得られなかつたものと考へられる。之に就ては Beckmann spectrophotometer による本試験によつて確かめたいと考へている。然し乍ら硫酸抽出部の高沸点部に有効成分の存在する事は認められた。

### 要 約

魚粕乾留タールに就き、肝油中のビタミンAに対する抗酸化性を追究した結果

(1) 乾留温度 $300^{\circ}$ C以上の留分が比較的効力を示す。  
 (2) 次に $300^{\circ}$ C以上の留分を減圧蒸留して得られる最高沸点部 $440\sim 470^{\circ}$ Cが最も強く hydroquinone の $\frac{1}{2}$ 程度の効力を示した。

(3) 更に該留分をエーテルに溶解し酸、アルカリによる分離を行つて得られる硫酸抽出部が最も効力が強く hydroquinone の $\frac{1}{2}$ 程度の効力を示した。又 Peroxide value の結果から硫酸抽出部は肝油に対する抗酸化性が相当強く、NDGAより遙かに強力で hydroquinone に稍々劣る程度で短期間内では hydroquinone より強力な結果を示した。

(4) 硫酸抽出部の $260^{\circ}$ C以上の高沸点部に有効成分が存在する事が認められた。

終りに当り Beckmann spectrophotometer によるビタミンA測定に対し種々御便宜を賜つた北海道油脂協会の各位に厚く感謝致します。

### 文 献

- (1) 高岡・阿部 (1943). 日水誌 11, 188.
- (2) 大谷・安藤・薄井 (1933). 日水誌 7, 217.

- (3) 森・内藤 (1951). 食糧栄養学会誌 4, 179.
- (4) Bickoff (1951). *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 28, 65.
- (5) 桜井・田辺 (1947). 薬学 1, 88.
- (6) 勝井・久山 (1952). ビタミン 5, 33.
- (7) Bittenbender (1950). *Com. Fish. Rev.* 12, (2), 1.
- (8) Olcott & Emerson (1938). *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1008.
- (9) Moore (1940). *Biochem. J.* 34, 1321.
- (10) Gisvold & Rogers (1948). *J. Am. Pharm. Assoc.* 37, 232.
- (11) 田村・大熊 (1954). 農化 28, 1.
- (12) 田村・大熊・大久保 (1954). 農化 28, 24.
- (13) Wheeler (1932). *Oil and Soap*. 9, 89; *C. A.* 26, 3123.
- (14) 高木 (1948). 薬誌 68, 118.
- (15) Oliver & Bailey (1944). *Oil and Soap*. 21, 188.