

## 6 水産物のビタミンEに関する研究

### I 魚介類のE含量

Studies on Vitamin E in the Marine Products

I Vitamin E Content in Fishes and Shells

北海道立衛生研究所 (所長 中村 豊)

技師 内藤 幸次

技師 女鹿 晃道

Eは天然の抗酸化剤の一つとして植物油に多く含まれ、植物油が動物油脂よりも酸化されにくい一因となっている。一方、魚油にも未知の抗酸化成分が含まれており、この有効成分はアルカリによつて破壊されることが明らかにされている。すなわち粗肝油より精製肝油を製造するために通常アルカリ精製を行つているが、肝油中の抗酸化成分はアルカリによつて破壊されてしまうため精製肝油のAの安定度は粗肝油のそれより劣ることが発表されている<sup>1)</sup>。また肝油を分子蒸溜すると脱ガス溜分、すなわちAの溜分以前にこの抗酸化成分が抽溜されてくる。これらの従来の研究より肝油中に存在する抗酸化成分の少なくとも一つがTocopherolであろうことが想像されるが、事実Brownが数種の魚類肝油のE含量を測定し、100g中に18~54mgも含有することを述べ<sup>2)</sup>、また海藻類の油脂にもかなりのEが含まれていることが発表されている<sup>3)</sup>。

水産油脂のE含量を測定した研究がこれまでほとんど行われなかつたのは水産油脂に種々のE定量妨害物が存在するためであり、これらの妨害物は何等かの手段で取り除かなければならない。この定量妨害物を除去する方法としてアルミナ<sup>4)</sup>、またはFloridin<sup>5)</sup>を吸着剤とするクロマトグラフ法、85%硫酸で分解する方法<sup>6)</sup>等が用いられ、最近では微量のEを測定する目的でシリコン樹脂を吸着した濾紙<sup>7)</sup>、あるいは水酸化カルシウムを吸着した濾紙<sup>8)</sup>を用いるペーパークロマト法が発表されている。しかし肝油の如くAが非常に多く、Eが少ないものではクロマトグラフによつてこれを分離することは困難であり、また85%硫酸でAやカロチノイドを分解しても同時に脂肪が酸化分解されるので、この酸化物を何等かの手段で除かなければならない。著者らは硫酸およびアルコール処理によつてE定量妨害物がほとんど除去できることを認めたので、数十種の魚介類の各組織のE含量を測定した。

魚類では他の脂溶性ビタミンと同様に肝臓、幽門垂に多く、白身の魚の筋肉油脂には赤身の魚のそれよりEは多く、油焼けとE含量が密接な関係があるのではないかとの推定を得た。また水産動物でもEが産卵に関係しているのではないかとの知見も得た。Eは貝類、甲殻類、ウニ等の油脂にも含まれ、広く水産物油脂に分布していることを認めたのでここに報告する。

### 実 験

#### I 試料より油脂の抽出

試料は新鮮なものを使用し、各組織別に解体後秤量、乳鉢で磨砕してから無水芒硝を加えてよく

混和し、エーテル抽出を行なつた。エーテル抽出物をもつて含油率とし E の測定に使用した。

## II E の定量法

E はアルカリ性では特に酸化され易いので鹼化は窒素ガス気流中で行われているが、著者らはハイドロキノンを使用して鹼化中の E の酸化を防止した。また水産油脂には A、カロチン等 E 定量の妨害となる物質が多いので、比色定量するのに先だつて硫酸およびアルコールで妨害物を除いた。定量法の概要は次の如くである。

1) 鹼化 試料油 0.2~0.5g を精秤後アルコール 20cc, 50% KOH 1.5cc, ハイドロキノン 0.2g を添加してから湯浴上で 15 分間鹼化し (鹼化時間が長いと E は酸化破壊される), 冷後約 20cc の蒸留水を加えて分液ろ斗に移し, 精製石油エーテルで常法の如く不鹼化物を抽出し, 石油エーテル溶液をアルカリ性なくなるまで水洗を繰返した。

2) 定量妨害物の除去 不鹼化物の石油エーテル溶液に 75% 硫酸を加えて激しく振盪すると, 不鹼化物中の A またはカロチンは分解されて青色となり酸層に移行する。酸層を流去して再びこの操作を繰返す, 更に油脂の酸化分解物やその他の硫酸による分解物を除くために 60~70% アルコールで石油エーテル層を洗滌し, 硫酸のなくなるまで 4~5 回アルコール洗滌をしてから石油エーテル溶液を芒硝で脱水し, 石油エーテルを減圧下に溜去した。

3) 比色定量 石油エーテルを溜去した残渣に Emmerie-Engel 法<sup>5)</sup>により FeCl<sub>3</sub> と  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dipyridyl を加え, 生ずる赤色を光電管比色計により 500m $\mu$  の吸光度を測定し, これより E 含量を算出した。

この定量法では 75% 硫酸処理によつて E 呈色妨害を除去し, 更に硫酸処理で生じた油脂の酸化物をアルコールで除くことに主力をおいたが, この処理法による E の回収率は第 1 表に示す如くである。すなわち dl- $\alpha$ -Tocopherol と A-palmitate (共に輸入品) とを混合して硫酸処理を行わずに比色定量すると, 見掛けの E は添加した E よりも相当高く測定される。また酸化した E を硫酸, アルコール処理を行うと E 酸化物が除去されるので真の E は見掛けの E より相当低く測定される。クロマトグラフで精製した E, あるいは Tocopherylaetate を鹼化した  $\alpha$ -Tocopherol に A を加えて上記の処理を行うと E の回収率は 99.5% 以上で, 少なくともこの操作によつて定量妨害物の A, E 酸化物は完全に除去できることがわかつた。

第 1 表 75% 硫酸処理による E の回収率

試料	添加 E (r)	添加 A (I.U.)	回収 E (r)	回収率 (%)
硫酸処理せず	360	21.5	420	116.5
"	449	45.0	550	118.3
酸化した $\alpha$ -Tocopherol	455	—	420	92.3
"	581	—	510	87.8
精製 $\alpha$ -Tocopherol	195	—	195	100.0
"	195	70.3	194	99.5
"	290	—	290	100.0
"	421	70.3	420	99.6

\* 添加 A は輸入せる合成 A-palmitate。

この定量法によつて肝油中の E 含量および回収試験を行つた結果は第 2 表に示す如くで、回収率は全操作を通じて 95% 以上であつた。

第 2 表 肝油中の E 含量と回収率

試料	E 含量 (r/g)	添加 E (r/g)	再検 E (r/g)	再検率 (%)
スケソ肝油	473	112	563	96.4
"	473	112	567	97.0
スケソビタミン油	714	204	874	95.1
"	714	204	896	97.7
"	714	204	881	96.0

### 実験結果並びに考察

魚介類各組織の E 含量は第 3 ~ 7 表に示す如くである。なお一部の魚類の内臓、あるいは筋肉油 (第 4 表参照) は上記の定量法により  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Dipyridyl}$  試薬を加えても赤色とならず、橙色ないし橙黄色 (試薬だけでは黄色となる) を呈したが、 $500\text{m}\mu$  の吸光度より E 量として算出した。橙黄色となる油脂はいずれも計算上の E 含量は少ないが、果してこの原因が前記の定量操作によつて除去できない妨害物によるものか、あるいは E 含量が低いのか、全く存在しないで不純化物中の他の成分が試薬によつて着色しているのかもしれない。この点はペーパークロマトグラフによる分析で追及する予定である。

第 3 表および第 4 表に示す如く魚類では肝臓に最も高く、次いで幽門垂に多い。しかしスケソ、アブラコ、カナガシラ、サバでは逆に幽門垂油の方が肝油よりも多い。測定した範囲内では肝油 1 g 中キチヂの  $260r$  を最低にチカの  $3,950r$  が最高で、概して  $1,000r$  前後の E を含有するものが多い。肝臓あるいは幽門垂を除いた内臓の油ではチカを除いてはいずれも E 含量は低い。すなわち魚類臓器で E は A と同様に肝臓、幽門垂に蓄積されるものと考えられる。肝油中の A 含量は魚種により数 10 単位から 40 万単位とその変動は著しく大きい、E の魚種による変動は比較的小さいようである。

筋肉油の E 含量は含油率の低い白身の魚に多く、赤身の魚には少ない傾向がある。白身の魚でもキンキンの如く含油率の高いもの、ホツケやメヌケの如く干物にしても油焼けを生じ易い魚種では

第 3 表 魚類肝臓の E 含量 (浦河産, 3 日採集)

魚種	含油率 (%)	油中の E (r/g)	肝臓中の E (mg/100g)
ハモ	5.59	993	5.55
ソイ	11.23	2,736	30.73
オヒヨウ	2.16	668	1.44
アブラガレイ	21.91	800	17.54
ナメタガレイ	17.24	819	14.11
メヌケ	37.06	1,059	39.24
カスベ	22.84	1,280	29.22

第4表 魚類各組織のE含量

魚名 (産地, 採集月)	組織名	含油率 (%)	油中のE ( $\gamma$ /g)	組織のE (mg/100g)
キチヂ (釧路 3月)	肝臓 筋肉	6.11	260	1.59
		17.70	130	1.83
ヒラメ (小樽 3月)	肝臓 筋肉	16.63	1,310	21.82
		0.51	1,600	0.82
ニシン (稚内 3月)	肝臓, 幽門垂 筋肉 卵巣	3.29	4,390	14.45
		7.41	560	4.16
		1.65	640	1.06
タラ (小樽 3月)	肝臓 幽門垂	13.61	1,760	24.30
		3.78	1,260	4.76
スケソ (釧路 4月)	肝臓 幽門垂	57.35	470	27.10
		3.05	2,030	6.18
ホツケ (余市 3月)	肝臓 幽門垂 筋肉	8.72	875	7.65
		1.76	1,520	2.70
		0.66	415	0.27
メヌケ (浦河 3月)	肝臓 幽門垂 筋肉	29.67	985	29.30
		16.46	105	1.65
		1.30	590	0.77
チカ (浦河 3月)	肝臓 幽門垂 筋肉	1.99	3,950	7.89
		23.26	395	9.39
		0.85	1,560	1.33
ハタハタ (古平 4月)	肝臓 幽門垂 筋肉	7.16	2,625	18.80
		2.19	1,570	3.41
		0.98	1,480	1.45
コウナゴ (積丹 7月)	内臓 筋肉	22.90	450	10.36
		3.45	1,180	4.08
アブラコ (積丹 7月)	肝臓 幽門垂 筋肉	20.50	1,240	25.44
		49.26	2,630	129.50
		2.19	1,260	27.66
トゲウオ (積丹 7月)	内臓 筋肉 卵巣	1.42	2,420	3.44
		0.75	1,720	1.29
		3.16	1,330	4.20
ウミタナゴ (積丹 7月)	肝臓 内臓 筋肉	10.58	355	3.75
		20.46	295	6.02
		2.97	615	1.82
ヤナギノマイ (小樽 6月)	肝臓 内臓	47.14	1,890	89.10
		8.18	120	0.99

魚名 (産地, 採集月)	組織名	含油率 (%)	油中のE (r/g)	組織のE (mg/100g)
	筋肉	0.70	730	0.51
カナガシラ (小樽 6月)	肝臓	7.18	730	5.22
	幽門垂	5.91	1,375	8.18
	内臓*	1.55	1,290	2.00
	筋肉	1.45	350	0.51
サンマ (積丹 6月)	肝臓	7.14	330	2.32
	内臓	16.50	515	8.50
	卵巣	1.46	2,280	3.22
	白子	0.81	1,110	0.90
	普通肉	9.55	155	1.48
	血合肉	27.88	190	5.30
アザ (本州 4月)	肝臓	5.70	1,705	9.72
	幽門垂	5.64	750	4.22
	普通肉	0.79	595	0.47
	血合肉	5.02	1,510	7.58
サバ (小樽 6月)	肝臓	13.50	940	12.70
	幽門垂	2.88	1,875	5.44
	内臓	2.00	195	0.39
	普通肉	0.85	510	0.43
	血合肉	13.69	230	3.12
マイワシ (函館 6月)	内臓	7.00	750	5.26
	卵巣	1.86	77	0.14
	白子	1.40	2,085	2.92
	普通肉	3.88	750	2.92
	血合肉	24.43	140	3.35
サケ (釧路 4月)	普通肉	1.01	1,790	1.82
	血合肉	9.20	385	3.54
マス (釧路 6月)	普通肉	11.56	270	3.13
	血合肉	38.70	220	8.47
ブリ (秋田 4月)	普通肉	6.41	405	2.60
	血合肉	9.97	875	8.80
フナ (太美 6月)	内臓	4.06	1,150	4.69
	筋肉	1.91	470	0.87
ヤマメ (積丹 7月)	内臓	7.25	600	4.37
	筋肉	2.50	695	1.74
ウグイ (積丹 7月)	内臓	5.30	485	2.57
	筋肉	0.75	1,080	0.81

\* 肝臓(幽門垂)を除いた内臓。

Eは少ない。赤身の魚で普通肉と血合肉とに分けて分析した結果では、含油率は常に血合肉に多いが、油中のE量は必ずしも普通肉の方が高いとは限らない。

産卵期のサンマ、マイワシの生殖巣油脂のE含量はマイワシの卵巣を除いては他のどの組織の油よりも高い。マイワシの卵巣に少ないのは卵巣の萎縮状態からして産卵後期のためと考えられる。同様の傾向は第6表に示すヒラガニでも見られ、受精卵、未成熟卵とも他の組織よりE量は高い。胎生のガヤで親魚と幼魚のE含量を比較したものは第5表に示す如くで、親魚の肝臓、幽門垂の含油率は幼魚のそれとほとんど変わらないが、E含量は親魚の方が著しく少ない。筋肉ではEはほとんど消費されないが、産卵によつて幽門垂、肝臓の順にEが消費されていくらしい。前述のカニでも肝油のEは筋肉油の13%に過ぎないのは産卵中のためではないかと考えられる。Eが水産動物でも産卵に密接な関係があることはこれらの測定結果より容易に推定できる。

第5表 魚体の大小による各組織のE含量 (ガヤ—胎生, 積丹, 7月)

	親 魚		幼 魚	
	含 油 率 (%)	油 中 の E (r/g)	含 油 率 (%)	油 中 の E (r/g)
肝 臓	15.60	156	14.80	831
幽 門 垂	32.70	—	38.70	748
筋 肉	0.93	755	1.60	856
胎 児	22.40	357	—	—

第6表 水産動物のE含量

名 称 (産地, 採集月)	組 織 名	含 油 率 (%)	油 中 の E (r/g)	組 織 中 の E (mg/100g)
シ バ エ ビ (増毛 6月)	肝 臓	22.70	1,165	25.70
	筋 肉	8.07	382	3.08
ヒ ラ ガ ニ (積丹 7月)	肝 臓	49.30	189	9.31
	筋 肉	0.41	1,390	0.57
	受 精 卵	4.07	3,254	13.25
ム ラ サ キ ウ ニ (積丹 7月)	未 成 熟 卵	3.75	3,175	11.91
	卵 巣	6.01	2,566	15.42
パ フ ン ウ ニ (積丹 7月)	内 臓	1.86	2,167	4.03
	筋 肉	4.15	3,407	14.14
シ ヤ コ (小樽 6月)	卵 巣	4.15	3,407	14.14
	内 臓	6.20	805	4.98
	筋 肉	1.41	1,310	1.83
イ カ (積丹 7月)	卵 巣	4.92	1,290	6.45
	肝 臓	41.65	910	37.86
ナ マ コ (小樽 6月)	筋 肉	1.13	1,910	2.55
	内 臓	2.00	2,270	4.54
ナ マ コ (小樽 6月)	筋 肉	0.19	1,360	0.27
	筋 肉	0.19	1,360	0.27

エビ、ウニ等にも E は存在し、特にウニの内臓はその大部分が餌料の海藻であり、このものに E が多いのは貝類の各組織の油中に相当高い E を含むことと考え合せて、水産動物の E 資源が海藻に由来するのではないかと推定される。この点は近く追及する予定である。

第7表 貝類各組織の E 含量

貝名 (産地, 採集月)	組織名	含油率 (%)	油中の E (r/g)	組織中の E (mg/100g)
ホツキ貝 (白老 4月)	肝臓	7.50	1,668	12.51
	筋肉	0.21	7,780	1.66
	柱	0.12	6,860	0.80
カキ (厚岸 4月)	肝臓	3.49	2,255	7.88
	筋肉	2.02	750	1.51
	柱	0.31	7,450	2.39
アカ貝 (秋田 4月)	肝臓	5.28	760	4.03
	筋肉	0.21	4,820	0.86
	柱	0.28	4,000	1.13
イガイ (積丹 7月)	内臓	0.95	6,780	6.41
	筋肉	0.33	3,610	1.21
	柱	0.23	6,750	1.57
メグリツブ (積丹 7月)	肝臓	10.70	4,460	47.80
	内臓	1.34	3,130	4.19
	筋肉	0.17	6,180	1.05
アブラ貝 (積丹 7月)	内臓	0.77	2,750	2.12
	筋肉	0.45	2,590	1.17
	柱	0.66	2,790	1.84
ヨメガカサ (積丹 7月)	内臓	13.05	3,000	39.14
	筋肉	0.22	4,375	0.99

## 要 旨

水産油脂には種々の E 定量妨害物質が存在するが、これらの妨害物質は比色定量する際、硫酸、アルコール処理によつてほとんど除去できることを認めた。主として北海道産の数十種の魚介類の各組織の E 含量を測定して次の知見を得た。

- 1 魚類では肝油に最も多く、次いで幽門垂油に多い。肝油中の E 量は魚種により高低はあるもその変動は比較的小さく、概して 1g 中 1,000r 前後である。
- 2 魚の筋肉油にも E は存在するが、一般に含油率の低い白身の魚は赤身の魚より高い。
- 3 E は水産動物でも産卵に関係あるらしく、産卵期の生殖巣には他のどの組織の油脂よりも多く含まれる。産卵により幽門垂、肝臓の E は消費される傾向がある。
- 4 貝類の含油率は低い、その油中の E は魚類に比しかなり高い。

本実験を行うに当り、種々の御協力を頂いた赤城幾代技師に謝意を表する。

## 文 献

- 1) 上野, 曾根, 渡辺: 第 42 回脂溶性ビタミン研究委員会で発表, ビタミン, 11, 249 (1956)
- 2) J. Brown: *Nature*, 171, No. 4, 357, 790 (1953)
- 3) F. Brown: *Chemistry & Industry*, 174 (1953)
- 4) 勝井, ビタミン, 11, 490 (1956)
- 5) A. Emmerie, C. Engel: *Rec. trav. chim.*, 58, 283 (1939)
- 6) W. E. Parrer, W. D. MacFarlane: *Can. J. Research*, (Sect. B) 13, 405 (1940)
- 7) J. A. Brown: *Anal. Chem.*, 25, 774 (1953)
- 8) 勝井, 片折: 第 9 回日本ビタミン学会で発表 (1957)