Liquid Smoke の抗酸化性について (第1報)

白樫の liquid smoke から抗酸化性物質の製取

井 上 良 雄*・岩 狭 与 三 郎*・向 井 克 憲*

獣魚肉の加工に古くから適用されているくん煙の機構はつまびらかでないが、これによって製品の油脂変敗が著しく抑制されることは周知のことである。既往の報告^{1)~6)}から、この効果はおそらく、くん煙中に存在する抗酸化性物質によるものと考えられるが、その化学構造や作用機構については不明の点が多い。

よって著者らは、有効物質の検索を行なうとともに油脂変敗抑制の面から、くん煙機構の解明を目的として本研究を企画した。

本報では、まず、白樫材から製取した liquid smoke について有効成分を調べた。その結果、wood vinegar 部よりも wood tar 部が有効であり、さらにこの wood tar 部から四塩化炭素、石油エーテル、メタノールと順次処理して、すぐれた抗酸化力を有する油状物を製取したので、これらのしだいをここに報告する。

実 験

1. 乾留による liquid smoke の採取

(1) 供 試 樫

白樫おが屑(九州産)を100℃で3時間乾燥したもの。

(2) 装 置

冷却装置を付した、ガス加熱式4ℓステンレス製フラスコ型乾留装置。

(3) 乾 留 法

試料1kgを装入し、乾留時間は5時間、最初は炎を弱く、徐々に強め、最後は乾留釜を赤熱して留出物を採取した。

(4) 結 果

liquid smoke の得量は550g、残渣(炭化物)は230gであった。

2. wood vinegar と wood tar の分別およびその

抗酸化力

(1) wood vinegar と wood tar の分別

i) 試料: 前実験で得た liquid smoke

ii) 分別法: 容量1ℓの枝付フラスコおよび油浴を用いた。乾留物550gを常圧下で蒸留し、140℃を境に wood vinegar と wood tar に分別した。つぎに wood vinegar は三田村製回転式蒸発器装置で50℃、水銀柱20mm下で濃縮し、窒素ガスを充填冷所に保存した。

iii) 結果: 分別物の得量および外観はつぎのごとくである。wood tar の得量は110gで黒色であり、wood vinegar は440g(濃縮物64g)かっ色粘稠で酸性を呈し、酢酸臭を有した。

(2) 分別物の抗酸化力

i) 試料: 前実験で得た wood vinegar と wood tar。

ii) 抗酸化力測定法: 著者らの既往報告の測定法⁶⁾で、試料0.4mgを鯨油に添加し、鯨油乳化液-ヘモグ

1. 無添加 2. wood vinegar
3. wood tar

第1図 wood vinegar と wood tar の酸素吸収抑制効果

* 大阪府立大学農学部農芸化学教室(大阪府堺市大仙町1065)

Antioxidant Activity of Liquid Smoke. Part I. Extraction of effective matter from oak wood. YOSHIO INOUE, YOSABURO IWASA and KATSUNORI MUKAI.

ロビン系における酸素吸収から、その誘導期の長さを測定した。

iii) 結果: 測定結果は第1図に示した。図に示すごとく、wood tar の抗酸化力は130分、wood vinegar は60分で wood tar の抗酸化力がすぐれていることがわかる。抗酸化力の低い wood vinegar については、別の機会に研究することとして、今後は wood tar について実験を進めることにする。

3. Wood tar の溶剤分別と抗酸化力

(1) wood tar の溶剤分別

- i) 試料: 前実験で得た wood tar。
- ii) 溶媒: エーテル、石油エーテル、クロロホルム、メタノール、四塩化炭素、エタノール、およびベンゼンの7種。
- iii) 抽出法: 試料10g、抽出は室温、抽出は総てその溶媒について、50ml ずつで5回、分液漏斗で抽出を繰返した。抽出物は窒素ガスを通じながら溶剤を留去後減圧乾燥し、窒素ガスを充填暗冷所に保存した。
- iv) 結果: 各溶剤の抽出量および外観は第1表のごとくであった。なお石油エーテル、クロロホルムには抽出されなかった。抽出量はエタノールにもっとも多く、メタノール、エーテル、ベンゼンの順に減少し、四塩化

第2図 wood tar 溶剤分別物の酸素吸収抑制効果

第1表 wood tar から各種溶剤可溶物の得量と外観

抽出溶剤	得量(g)	外観
メタノール	7.9	黒かっ色粘稠
エタノール	7.8	"
エーテル	5.6	"
ベンゼン	4.7	"
四塩化炭素	1.9	"

炭素がもっとも少なく、外観はいずれも黄かっ色粘稠であった。

(2) wood tar 溶剤分別物の抗酸化力

- i) 試料: 第1表の各可溶物5種
- ii) 抗酸化力判定: 前実験と同様
- iii) 結果: 測定結果を第2図に示した。各試料ともいずれも抗酸化力を有するが、四塩化炭素可溶物がもっとも抗酸化力がすぐれ、誘導期120分を示した。つぎにベンゼン、エーテル、エタノール各可溶物の順で、メタノール可溶物がもっとも劣ることがわかった。

以上の結果から抗酸化力のもっともすぐれている四塩化炭素可溶物について実験を進め、他の可溶物については別の機会に研究する。

4. 四塩化炭素可溶物の石油エーテル、メタノール処理と抗酸化力

- (1) 試料: 前実験で得た四塩化炭素可溶物
- (2) 分別法: 試料10gをまず石油エーテル可溶物(A)と不溶物(B)とに分別した。つぎにAをメタノールに溶解し、0°Cに放置すると白色無定形の沈殿物が生じた。これを冷所で濾過し、沈殿物(A-2)とメタノール部(A-1)に濾別した。沈殿物は、冷メタノールで洗条後減圧乾燥し、窒素ガスを充填して、暗冷所に保存した。
- (3) 抗酸化力判定: 前実験と同様
- (4) 結果: 処理物の得量、外観、および抗酸化力は、第2、3表のごとくであった。まず、第2表から、四塩化炭素可溶物を石油エーテル処理することによって得たAおよびBの得量は、Bのほうがやや多かった。しかしこの得量に反して抗酸化力は、Aが240分であるの

第2表 四塩化炭素可溶物の石油エーテル処理物の得量と抗酸化力

試料記号	分別物	得量(g)	外観	抗酸化力(誘導期, 分)
A	石油エーテル可溶物	4.5	かっ色油状物	240
B	" 不溶物	5.5	黒かっ色油状物	60

第3表 石油エーテル可溶物 (A) のメタノール処理物の得量と抗酸化力

試料記号	分別物	得量 (g)	外 観	抗酸化力(誘導期, 分)
A-1	メタノール可溶物	4.2	赤かっ色粘稠油状物	300
A-2	“ 不溶物	0.3	白色ロウ状物	45

に対して, Bはわずかその1/4であった。すなわちAは四塩化炭素可溶物の2倍の抗酸化力を有することになる。このことは, 四塩化炭素可溶物の抗酸化性物質のほとんどがA (石油エーテル可溶物) に移行することを意味するものと解釈される。

つぎにAをメタノール処理して得た A-1 および A-2 の得量は第3表のごとくであり, 白色ロウ状物質を除くことにより A-1 の抗酸化力は, 前述のAよりもさらに高められた。

以上のことから, 四塩化炭素可溶物を石油エーテル, メタノールと順次処理することにより, その有効成分が A-1 へと移行し, 次第に純化されたものと考えられる。ここに得た赤かっ色粘稠液 (A-1) は, 青色のケイ光を発し, 上記各種有機溶剤に易溶であり, 一部は水に溶け

て酸性を呈する。また, くん製品特有の臭気を有し, しかも, フェノール反応が陽性であった。著者らは, この A-1 についてさらに実験を進めることにする。

以上本研究で行なわれた実験経過および分別物の得量を表示すると第4表のごとくである。白樫おが屑 1 kg からすぐれた抗酸化力を有する A-1 の得量は 8.9 g であった。

要 約

白樫の liquid smoke から抗酸化性物質を製取する目的で実験を行なった。

(1) liquid smoke から 140°C を境に蒸留分別した wood tar は wood vinegar よりも抗酸化力のはるかに大であった。

(2) wood tar からの各種有機溶剤に可溶性物質について, それぞれの抗酸化力を検したところ, 四塩化炭素可溶物がもっともすぐれていた。

(3) 四塩化炭素可溶物を石油エーテル, そして, メタノールと順次処理することにより, さらに強力な抗酸化力を有する画分となし得た。この物質はフェノール反応が陽性であり, しかも, くん製品特有の臭気をもっていた。

本研究に当たり白樫おが屑を提供された宮脇製作所に対して深謝する。

文 献

- 1) LEA, C.H.: *J. Soc. Chem. Ind.*, **52**, 57 (1933).
- 2) SMITH, F.H., BRADY, D.E. and COMSTOCK, R. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 1206 (1945).
- 3) BANKS, A.: *J. Sci. Food Agr.*, **1**, 28 (1950).
- 4) WATTS, B.M. and FAULKNER, M.: *Food Technol.*, **8**, 158 (1954).
- 5) 梶本五郎: 栄養と食糧, **13**, 44 (1960).
- 6) 井上良雄・橋本 皓・向井克憲: 食品工誌, **10**, (10), 399 (1963).

(1963年5月9日受理)

第4表 Liquid Smoke の分別工程