魚体成分の抗菌作用に関する研究—Ⅶ.

酸化魚油中の抗菌性物質の分別

豊 水 正 道

(九州大学農学部水産化学教室)

Studies on the Antibiotic Action of Fish Components—Ⅶ.

Fractionation of an Antibiotic Substance from Autoxidized Fish Oils

Masamichi TOYOMIZU

In the present work, the stability of the antibiotic autoxidized fish oils and the fractionation of an antibiotic substance have been studied, and the following results were obtained.

1) The antibiotic autoxidized fish oils are not stable to thermal treatment by which further oxidation is promoted. They are also unstable to alkaline treatment, but stable to ultraviolet radiation.

2) An antibiotic substance could not be fractionated by the vacuum or steam distillation. The urea segregation has been found to be a useful technique for the fractionation of it.

3) An antibiotic substance, contained in autoxidized fatty acids or methyl esters derived from shark liver oils, was concentrated into petroleum ether soluble fraction which do not form urea complex. Further purification was carried out by chromatography using activated charcoal and petroleum ether.

魚油が紫外線照射及びオゾン化により抗菌作用を現わし、この作用は過酸化物質と関係があることは既に報告され¹⁻³⁾、又最近不飽和脂肪酸の酸敗により生ずる抗菌作用は酸化により生ずる過酸化物質に基づくという主張がある^{4,5)}。一方 FERLIN 等⁶⁾は Tall oil-ethyleneoxide condensate をオゾン化して得た Polyethenoxy tallate ozonide が抗菌作用を示し、この抗菌性物質を蒸気蒸溜により分離して Pelargonic acid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (B.P. 250°C) であると報告し、更に油の酸化物からは Pelargonic acid が屢々検出されているので同氏等⁷⁾は酸敗油の抗菌作用は油の酸敗により生成する Pelargonic acid によると述べている。

著者等⁸⁾がイカ肝油を用いて行つた酸化条件と抗菌作用出現に関する実験結果によると、過酸化物質が大となるような低温における酸化では出現する抗菌力は小であり、100°C に於て Cu-stearate を M/100 になる如く添加して乾燥酸素吹込み下で 1.5~3.0 時間加熱した場合が酸化油の抗菌力は最大であつて、この時の過酸化物質は他の状態における酸化に比し決して大なるものではなく、過酸化物質と抗菌力との間には直接的な関係は認められなかつた。

本報では抗菌性酸化油の安定性を明かにした後、水蒸気蒸溜法及び減圧蒸溜法により抗菌性物質の分別を試みた処酸化魚油の抗菌性物質を分離し得なかつた。しかし尿素附加物による分別を行つたところ、高濃度の抗菌性油状物質を得たのでその結果を報告する。

実 験 の 部

I. 抗菌性酸化魚油の安定性

酸化魚油中の抗菌性物質を分離するに当り、操作を撰択する上にその物質の安定性を明かにすることが必要であると考え、先ず熱に対する安定度を酸化イカ肝油(抗菌力 1,000)を試料として試験した。その結果は Table 1. に示した如くであつて、抗菌性物質は明かに酸化過程に生ずる中間生成物であり更に酸化を進めるような条件下では不安定であつた。その他の場合では熱に対して比較的安定であつて特に減圧下及び炭酸ガス中では熱に対して安定であつた。又紫外線照射に対しても安定であつて石英水銀燈で 2 時間照射して

より酸化した是等の發化物(共に抗菌力 400)について分別を行つた。その結果尿素附加物からは試料 I—V を得、尿素附加物を作らぬ部分からは新鮮な未酸化の試料では石油エーテル可溶の試料 VI のみを、酸化した試料からは試料 VII 及びアセトン可溶部から脱水して得た試料 VIII を得た。各区分について収量及び沃素価を、酸化した試料では是等の外に過酸化価及び酸化の程度を知るために 230 m μ に於ける吸光係数を測定した。その結果は Fig. 2, 3. に示した。即ち新鮮サメ肝油脂肪酸及びそのメチルエステル (Fig. 2) では尿素附加物の生成状態は脂肪酸の場合とメチルエステルの場合とでは明かに異り、脂肪酸の場合では二重結合の多い部分は尿素附加物を作り難く、各区分は沃素価の順に配列し、沃素価の最も高い区分は尿素附加物を作らない区分 (VI) であつた。然るにメチルエステルの場合には沃素価の高い区分も尿素附加物を生成し、沃素価の最も高い区分は尿素附加物を作らない区分 (VI) ではなくて、4°C で析出した尿素附加物を形成する区分 (V) であつた。是等は ABU NASR 等の結果とよく一致している。

Fig. 2. Urea fractionation of fatty acids of shark liver oil and their methyl esters.

Numbers within bars refer to content (%) of fractions. Widths of bars indicate weigh's of fractions, heights indicate iodine values.

Fig. 3. Urea fractionation of fatty acids of autoxidized shark liver oil and their methyl esters.

Explanation of figure is the same as for Fig. 2, and circles indicate peroxide values (—○—) and log E_{230mμ} at 230 m μ (—●—).

然るに常法³⁾で酸化を行つた酸化脂肪酸及び酸化脂肪酸メチルエステル (Fig. 3) では前の場合と趣を異にし、尿素附加物生成の難易は酸化による影響が大であつて、酸の型であるか、メチルエステルの型であるかという差異の影響は殆ど現れず、新鮮な場合に比して酸化物では尿素附加物は生成し難く尿素附加物を作らない区分 (VI, VII) の収量が増大した。抗菌性物質は酸化脂肪酸でも酸化脂肪酸メチルエステルでも尿素附加物を生成しないで石油エーテルに可溶性の区分 (VI) のみに濃縮され、抗菌性物質の分別にはこの両者の間に難易はなく、収量は前者で 17.7%, 後者で 14.9% であつて抗菌力は共に 2,000 であつた。

このものは青褐色の液体油でこの儘の状態では不安定であり、これを石油エーテルに溶かし室温に放置すると重合物と思われる褐色の石油エーテル不溶物を析出するに伴い、抗菌力は漸減し、この現象は極少量のアノニアの添加により促進された。この点から抗菌性物質は油が酸化して生ずる重合体の Precursor であるとも考えられる。

尿素附加物を生成しない石油エーテル可溶の抗菌性油では抗菌性物質は石油エーテルから 85% エタノールに移行せず又活性アルミナによる Chromatography ではいづれの区分からも抗菌性物質は得られなかつた。これは吸着された抗菌性物質が溶出されないためと考えるよりも活性アルミナのアルカリ性反応のために抗菌性物質が不活性化されたと考える方が妥当であろう。

次に吸着剤として活性炭 Column (1.5

×13")を用い、酸化サメ肝油脂脂肪酸から尿素法により分別した試料(抗菌力2,000)3.6gを50ccの石油エーテル(B.P. 40°~70°C)にとかし、300ccの石油エーテルで溶出してChromatographyを行つて抗菌力3,000の微黄色の油状物質(沃素価245.6, 過酸化物質価28.4)1.7gを得た。この物質の化学的性質等については後報する。

摘 要

1. 抗菌性酸化魚油の安定性及び分別法について研究した。
2. 抗菌性酸化魚油は酸化を進めるような加熱及びアルカリ処理に対しては不安定であつたが、紫外線照射には安定であつた。
3. 抗菌性酸化魚油は減圧蒸溜及び水蒸気蒸溜によつては分別されなかつたが尿素法により分別された。
4. 抗菌性物質は尿素分別法によると酸化サメ肝油脂脂肪酸においても酸化サメ肝油脂脂肪酸メチールエステルにおいても尿素附加物を生成しない石油エーテル可溶部に濃縮され、この抗菌性物質は活性炭によるChromatographyで精製された。

終稿に当り終始懇篤なる御指導を賜つた富安教授に謝意を表する。

文 献

- 1) R. S. Harries, J. W. Punker & N. A. Milas: J. Bact., **23**, 429 (1932).
- 2) T. Harada: Bull. Chem. Soc. J., **9**, 192 (1934).
- 3) F. A. Stevens: J. Bact., **32**, 46 (1936).
- 4) N. G. Roth & H. O. Halvorson: J. Bact., **63**, 429 (1952).
- 5) H. O. Halvorson: Proc. Second Conf. Res. Am. Meat Inst., 51 (1950).
- 6) H. J. Ferlin, A. T. Baullund & J. V. Karabinos: J. Am. Oil Chem. Soc., **31**, 103 (1954).
- 7) J. V. Karabinos & H. J. Ferlin: *ibid.* **31**, 223 (1954).
- 8) 富安行雄・豊水正道・高橋喜久雄: 本誌, **18**, 530 (1953).
- 9) J. E. Coleman, H. B. Knight & D. Swern: J. Am. Chem. Soc., **74**, 4886 (1952).
- 10) D. Swern, J. E. Coleman, H. B. Knight, G. Ricciuti, C. O. Willits & C. R. Eddy: *ibid.* **75**, 3155 (1953).
- 11) F. Eengen: Ger. Patent Application O. Z. 12438 (1949).
- 12) 金田尚志・桜井寿恵・石井清之助: 本誌, **20**, 50 (1954).
- 13) A. M. Abu-nasr, W. N. Potts & R. T. Holman: J. Am. Oil Chem. Soc., **31**, 16 (1954).