鯨油色素に関する研究—X. 着色度と油脂に添加した Hemin 開裂との関係

向 井 克 憲

(大阪府立大学)

Studies on the Pigments of Whale Oil—X. Relation between Coloration of Oil and Degradation of the Hemin Added to the Original Oil.

Katsunori MUKAI

In the previous paper, the author reported that the color of whale oil is increased by the addition of hemin, also he had come to conclusion that the color of oil is caused by the splitting of porphyrin ring during the course of boiling of blubber.

The author assumed that the splitting of porphyrin ring is not attributed to proteinous matters, but it may be caused by peroxides which yielded in whole oil by atmospheric oxygen.

In order to prove this assumption, the author carried out the experiments using whale oil which contained no proteinous matters.

As shown in Table 1—3, the results of experiments were entirely identical as expected, i. e. the color of whale oil is related to the amounts of peroxides and, when oil contains many quantities of peroxides, the coloration of oil becomes higher than that of low peroxide value oils.

著者は第9報¹⁾で脂肪皮に Hemin を添加して、煮取法を行うと、Hemin が開裂し、Pyrrole 性物質を生成すると同時に油脂の色度が増加することを見たが、この場合 Hemin の開裂は油脂成分によって促進されるのであろうと予想した。

今回は皮組織を含め鯨油を試料として実験を行い、煮取操作中に Hemin を開裂せしめる物質は、予想通り、脂肪皮組織中の蛋白成分に恐らく無関係で、むしろ自酸化化によって油脂中に生じた過酸化物質化合物に重大な関係を持つていることを確認したのでその次第を茲に報告する。

実験及び結果

1) Hemin の添加量と処理後の油脂の色度、鉄、窒素及び Pyrrole 環物質量との関係

Table 1 に示すような性状の予め脱色した油脂に結晶 Hemin を Table 2 に示す割合で、可及的均一に添加し、その 100 g に対して、同量の水を用い煮取と同じ条件で加熱すると油層と水層の他に、なお器壁に附着した褐色の樹脂状物質が得られた。この油層について、色度、鉄、窒素及び Pyrrole 環物質量を定量した。結果は Table 3 に示す如くである。なお色度は第3報²⁾、鉄は第4報³⁾と同じ方法で、窒素は Micro-DUMAS 法、Pyrrole 環物質量は第7報⁴⁾で述べたと同じ方法で定量し、過酸化物質は LEA⁵⁾の変法で定量し油脂 1g に要する 0.01 N-Na₂S₂O₃ 液の cc 数で現わした。

Table 3 から Hemin 添加量の多いものほど、処理後の油脂の色度はもとより、鉄及び窒素、Pyrrole 環物質量も共に多いことが判る。

2. Hemin 開裂に及ぼす過酸化物質及び遊離酸の影響

Table 1 に示した性状の油脂を常法により苛性ソーダで遊離酸を除去したものを α 、外山⁶⁾の方法に従って毎時 10 l. の割合で窒素を送入しながら油脂を湯浴上で徐々に加熱し約 1 時間後に 90~100°C となし、

Table 1. Characteristics of the decolorized whale oil which contained no proteinous matter (primary oil).

Acid value	6.8	Peroxide value *	2.85
Sapon. value	181	Sp. gr. d_{15}^{15}	0.9217
Iodine value (WIS)	102	Coloration	2°

* 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in c.c. per lg. oil

Table 2. Secondary oil samples prepared by subdividing the primary oil (cf. Table 1), showing the amounts of crystalline hemin added to each of them before re-boiling.

Sample note	<i>a</i> -Hm	<i>b</i> -Hm	<i>c</i> -Hm
Hemin added (mg%)	1	10	100

Table 3. Showing the amounts of iron, nitrogen and pyrrolic compounds found in re-boiled secondary oil-samples together with their coloration..

Sample note	<i>a</i> -Hm	<i>b</i> -Hm	<i>c</i> -Hm
Coloration	13°	19°	23°
Iron (mg%)	0.32	0.47	0.85
Nitrogen (mg%)	51.2	75.4	95.5
Pyrrolic compound	1.9×10^{-6}	2.1×10^{-6}	4.5×10^{-6}

引続いて5時間過酸化物を分解したものを *a'* とし、遊離酸を除去すると共に過酸化物をも分解したものを *a''* とする。

これら各試料油の酸価及び過酸化物価を示せば Table 4 の如くである。これら *a*, *a'*, *a''* の油脂に 100 mg% の Hemin を添加し、別に Hemin を添加しない同一油脂を対照油とし、その各 100 g 宛に対し等量の水を用い窒素気流中で煮取法の条件で加熱処理し、処理後の油脂の色度を測定すると同時に、未開裂のまま残存する Hemin 量を定量した。結果は Table 5 の如くである。

尚 Hemin 定量は処理後の油層、水層及び樹脂状物質を濾過し、濾紙上の残査を先ずベンゾールで洗滌して脱脂した後、50%醋酸、95%酒精、エーテルの順に洗滌し、夫々に可溶性物質を除去し、残査をピリジンに溶解せしめ、別に調製した既知濃度の Hemin ピリジン溶液を標準として、Duboscq の比色計で比色定量した。

Table 4. Characteristics of another group of secondary oil-samples, having a particular relation to their free fatty acid- and peroxide- contents.

Sample note	<i>a</i>	<i>a'</i>	<i>a''</i>
Acid value	0.2	6.9	0.2
Peroxide value	2.59	0.16	0.15

Table 5. The disruption of added hemin affecting the coloration of oil preparations (obtained from the samples given in Table 4).

Sample note	Without hemin-addition			With hemin added by 100 mg%.		
	<i>a</i>	<i>a'</i>	<i>a''</i>	<i>a</i>	<i>a'</i>	<i>a''</i>
Coloration	2°	1.5°	1.5°	21°	6°	4°
Unsplit hemin (%)	—	—	—	58.6	93.1	93.0

Table 4, 5 から供試油の酸価は Hemin の開裂にも色度の増加にもあまり関係なく、主としてこれに関与する因子は過酸化物価の大小であることが判る。

3) 自働酸化程度を異にする油脂に Hemin を添加して煮取処理した際に生ずる油脂性状の変化

Table 1 に示した性状の油脂に 80°C で乾燥空気を吹込んで自働酸化せしめ、処理前のものを I, 50 時間処理のものを II, 100 時間処理のものを III, とし、これらの油脂に結晶 Hemin の各 100 mg ずつを添加し、別に対照として Hemin を添加しない油脂の各 100 g に対し、水 100 g を使用して煮取の場合と同一条件で加熱を行い、処理後の油脂に就き Hemin 無添加対照区を I' II' III' とし、Hemin 添加区を I'' II'' III'' として各々について酸価、沃素価、過酸化物価及び色度を測定し、同時に I'' II'' III'' の各油脂について窒素、鉄及び Pyrrole 環物質を定量し、更に処理後未開裂の Hemin を定量した結果は Table 6 の如くである。

Table 6. Influence of hemin-addition on the characteristics of differently autoxidized oils.

Sample note	Original autoxidized oil			Prepared autoxidized oil (I, II, III.)					
	I	II	III	Without hemin-addition			With hemin added by 100 mg %		
				I'	II'	III'	I''	II''	III''
Acid value	6.8	15.8	22.1	13.4	21.7	37.4	81.8	109.9	137.5
Iodine value	101.8	79.9	61.4	100.6	73.2	58.0	90.3	75.9	53.6
Peroxide value	2.85	7.54	12.51	1.26	3.27	5.21	1.00	0.75	0.54
Coloration	2°	6°	11°	12°	68°	125°	23°	184°	320°
Iron (mg%)	—	—	—	—	—	—	0.85	1.40	1.51
Nitrogen (mg%)	—	—	—	—	—	—	95.5	119.4	167.2
Pyrrolic matter content	—	—	—	—	—	—	4.2×10^{-6}	1.4×10^{-5}	5.0×10^{-5}
Split degree of added hemin(%)	—	—	—	—	—	—	47.1	59.8	77.5

Table 6 から Hemin を添加しない対照区では、処理前のものより油脂の色度、酸価は高く、沃素価、過酸化物価は低くなっているが、Hemin を添加したものでは、対照区に比して、この傾向が一層強く表われており、対照区も Hemin 添加区も共に色度、酸価の上昇率及び沃素価、過酸化物価の減少率は酸化処理時間の長いもの程著しい。次に Hemin 添加区の Hemin 開裂率及び窒素、鉄ならびに Pyrrole 環物質量はどれも酸化処理時間の長いもの程多いことが判る。

尚脱色油について GRINSTIN⁷⁾ 及び神前⁸⁾ の方法で、Porphyrin 核の検出を行つたが、Porphyrin 核の存在は認められなかつた。

結 果 の 考 察

以上の実験結果を綜合するに、油脂に Hemin を添加して加熱すると油脂の色度が高まるが、その程度は油脂の酸化処理時間が長く、Hemin の添加量の多いものほど著しく、Hemin の開裂率及び開裂に伴つて生ずると考えられる Pyrrole 環物質の生成量ならびに油脂中の鉄、窒素含有量もこれに比例している。ところで前報で報告した様に Porphyrin 核は単に水と加熱したのみでは開裂せず、過酸化物を分解し去つた油脂では Hemin の開裂率も着色度も著しく低いことなどから考えて、Porphyrin 核の開裂には主として過酸化物が関与すると考えられるが、この点については目下更に詳細に研究中である。

自働酸化油を煮取の条件で加熱するだけで着色度が高められ、しかも自働酸化処理時間の長いものほど著しく、一方過酸化物を分解し去つた油脂でも遊離酸が存在する時には色度が高まることから見て、煮取油の色度の増加する原因の一つには重合に基く着色もあるものと考えられるが、この点については別の機会に研究する。

以上のことから Porphyrin 核物質を含む原料から淡色の油脂を得るには採油原料中の油脂が可及的に酸化していないものを選ぶことが望ましいと考えられる。

摘 要

自働酸化油に結晶 Hemin を添加して煮取法の条件で処理し、次のことを知つた。

1) Hemin の添加量多く、自酸化程度の高いものほど、油脂の色度は高く、Hemin の開裂率も Pyrrole 環物質、鉄、窒素含有量も増加する。

2) Hemin の開裂には油脂中の過酸化物が特に関係するよう見える。

終りに御指導賜った浪速大学岩狭教授、実験に御助力頂いた井上良雄、梶本五郎、橋本皓の諸氏、研究材料を恵与された藤井一禎氏に深謝する。

尙本研究を行うに当り研究費の一部は農林省水産技術試験研究費によつて支払われた。

文 献

- 1) 向井克憲：本誌，21，190 (1955).
- 2) 向井克憲： // 19，912 (1953).
- 3) 向井克憲： // 20，136 (1954).
- 4) 向井克憲： // 20，610 (1954).
- 5) Adam BANKS：J. Soc. Chem. Ind., 56, 13T (1937).
- 6) 外山修之：工化誌，58，52 (1955).
- 7) CRINSTIN M. J. Biol. Chem., 167, 515 (1947).
- 8) 神前武和：最新医学，4，97 (1947).