

FISKERIDIREKTORATETS SKRIFTER

Serie Teknologiske undersøkelser

(Report on Technological Research concerning Norwegian Fish Industry)  
Vol. II. No. 13.

Published by the Director of Fisheries

---

VITAMINER I NORSK FISK

I.

*Nikotinsyre-, riboflavin-, pantotensyre-,  
vitamin B<sub>12</sub>- og vitamin A-innholdet i hel fisk og for-  
skjellige organer fra fersk sild (*Clupea harengus*)  
og makrell (*Scomber scombrus*).*

Av

OLAF R. BRÆKKAN OG ADA PROBST

*Summary in English*

1953

---

A.s John Griegs Boktrykkeri, Bergen



## Innledning.

Det foreligger i litteraturen spredte undersøkelser over vitaminer i norsk sild og makrell, men de fleste undersøkelser har vært foretatt på produkter av disse fisker, da særlig av sild.

SCHMIDT-NIELSEN (1928) undersøkte kippers biologisk på vitamin A og D og fant potensielle mengder. Samme forfatter (1930) undersøkte sildolje på nevnte vitaminer. Resultatene lar seg imidlertid vanskelig omregne til de enheter vi benytter i dag.

LUNDE, KRINGSTAD og VESTLY (1933) undersøkte vitamin A i fetsild og makrell. Med forbehold for benyttelse av faktor 85 for omregningen av de anførte blåverdier (B.V.), kan følgende omtrentlige verdier anføres: Fetsild: Total olje ca. 50—80, kjøttolje ca. 12, leverolje ca. 640, og olje fra øvrige innvoller ca. 640 I.E. vitamin pr. gram. Makrell: Total olje ca. 120, kjøttolje ca. 30—40, leverolje ca. 12000—18000 I.E. vitamin A pr. gram.

SCHMIDT-NIELSEN, FLOOD og STENE (1933, 1934) undersøkte blåverdien for leveroljer fra en rekke fiskearter. Med ovennevnte forbehold for omregningen til internasjonale enheter kan følgende verdier anføres: Sild-leverolje 3400—6000, og makrell-leverolje 6800—59000 I.E. vitamin A pr. gram.

LUNDE, ASCHEHOUG og KRINGSTAD (1937) undersøkte vitamin A og D i sild og brisling og produkter av disse fisker. Av deres resultater kan anføres: Sild-leverolje 3600—11000 og sildolje fra vintersild 90—150 I.E. vitamin A pr. gram.

LUNDE, KRINGSTAD og OLSEN (1938, 1939) undersøkte riboflavininnholdet i en rekke fiskearter og næringsmidler. Bestemmelsene ble foretatt etter såvel kjemiske som biologisk metode. Idet spredningen gir uttrykk for variasjonen av resultatene etter forskjellige metoder, kan følgende verdier anføres: Småsild 0,8—4,0, sildekjøtt 1,5—6,6, silde-rogn 3,85 og sildemelke 5,3  $\mu\text{g}$  riboflavin pr. gram.

KRINGSTAD og NÆSS (1939) bestemte nikotinsyre kolorimetrisk etter bromcyan-metoden, og fant for sildekjøtt 29  $\mu\text{g}$  pr. gram.

KRINGSTAD og THORESEN (1940) fortsatte undersøkelsene og av deres resultater kan anføres: Vårsild 35—40, silderogn 24, sildemelke 22, og småmakrell 72  $\mu\text{g}$  nikotinsyre pr. gram.

Av nyere undersøkelser foreligger en del resultater for sildemelindustriens produkter i Meldinger fra S.S.F. (1950, 1951), og etter avslutningen av det foreliggende arbeide kom der fra samme laboratorium (1952) følgende verdier for hel storsild: Nikotinsyre 29,8, riboflavin 2,13, pantotensyre 10,2 og vitamin B<sub>12</sub> 0,11  $\mu\text{g}$  pr. gram.

I det foreliggende arbeide meddeles resultatene av bestemmelser av nikotinsyre, riboflavin, pantotensyre, vitamin B<sub>12</sub> og vitamin A i hel fisk og forskjellige organer fra sild og makrell. Hensikten er foruten å bestemme totalverdiene å belyse fordelingen innen de forskjellige hovedorganer og å klarlegge om det foreligger variasjoner mellom de to kjønn. Videre er tatt med analyser av tørrstoff, fett, aske og protein (N x 6,25) for å belyse næringsverdien og gi data for vurderinger ved teknisk utnyttelse av råstoffene.

### Metoder.

*Prøvene* ble hentet ferske fra fiskerbåt. Hele kasser ble opparbeidet for å sikre gode gjennomsnittsprøver fra de forskjellige organer og kjønn. Hel fisk og kjøtt ble oppmalt på kjøttkvern. For å sikre homogenitet ble de kjørt flere ganger gjennom kvernen og til slutt ytterligere blandet ved omrøring av massen. De forskjellige organer ble homogenisert i en Waring Blendor. Mens analysene pågikk ble prøvene lagret på lukkede mørke glass i fryserom ved ca.  $\div 15^{\circ}$  C. Når porsjoner ble uttatt for avveining til analyse, ble prøvene smeltet og homogenisert på ny.

*Nikotinsyre* ble bestemt mikrobiologisk med *Lactobacillus arabinosus* som forsøksorganisme. Ekstraksjonen ble utført ved autoklaving med 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 30 min. ved 1 kg trykk. Veksten ble målt ved potensiometrisk titrering av den dannede melkesyre.

*Riboflavin* ble bestemt mikrobiologisk med *Lactobacillus casei*. Ekstraksjonen ble utført ved autoklaving med 0,1 n HCl i 15 min. ved 1 kg trykk, og pH innstilt på 4,5 for felning av fett og fettsyrer som ble fjernet ved filtrering. Veksten ble målt ved potensiometrisk titrering av den dannede melkesyre.

Syrestraksjon er alminnelig benyttet for ekstrahering av riboflavin ved analyser av dette vitamin, og inngår i flere offisielle metoder. Det viste seg imidlertid at ovenanførte ekstraksjonsmetode ga ekstrakter av såvel silde-melke som makrell-melke som ikke ga utslag ved den mikrobiologiske analyse. Mot slutten av forsøkene prøvde vi enzymatisk fordøyelse av disse prøver med papain + takadiastase, og det viste seg at

betydelige mengder riboflavin ble frigjort. Årsaken til den dårlige ekstraksjon med syre er formodentlig at melke inneholder så mange basiske bestanddeler at syren for en stor del blir nøytralisert og uten virkning. På den annen side var ekstraktene sure etter autoklaving, så noe vitamin burde vært frigjort. Vi hadde dessverre på dette tidspunkt brukt opp nesten alle prøver av melke, og har derfor kun fått med et par verdier for sildemelke. De øvrige verdier for syre-ekstraksjon av andre organer var godt reproducerbare, og skulle gi et riktig uttrykk for i all fall den relative fordeling av vitaminet.

*Pantotensyre* ble bestemt mikrobiologisk med *Lactobacillus arabinosus*. Ekstraksjonen ble utført ved fordøyelse med papain + takadiastase i 24 timer ved 37° C etterfulgt av 10 min. opphetning i damp for å inaktivere enzymene. For hver type prøve ble dessuten foretatt fordøyelse med alkalisk tarmfosfatase + kyllingleverensym. Denne ekstraksjonsmetode er fortrinnsvis anbefalt i literaturen, men da den ikke ga høyere verdier for pantotensyre enn papain + takadiastase fordøyelse, ble den kun benyttet som kontroll. Veksten ble målt turbidimetrisk etter 19 timer med Beckmann Spectrophotometer DU ved bølgelengde 660 m $\mu$ .

Metodene for niacin (nikotinsyre), riboflavin og pantotensyre er i hovedtrekk som beskrevet i «Methods of Vitamin Assay» (1951).

*Vitamin B<sub>12</sub>* ble bestemt mikrobiologisk med *Lactobacillus leichmannii* etter metode beskrevet av THOMPSON, DIETRICH og ELVEHJEM (1950). Under utprøving av metoden manglet vi cystein og erstattet denne aminosyre med cystin. Mediet ga utmerket vekst og reproducerbarhet, og vi har siden bibeholdt denne modifikasjon av metoden. Prøvene ble ekstrahert ved tilsetning av m/15 fosfatbuffer pH 5 + 1 ml 1 % KCN-oppl. pr. antatt 0,1  $\mu$ g vitamin B<sub>12</sub> i den avveide prøve. Videre ble autoklavert i 15 min. ved 1 kg trykk. Veksten ble målt turbidimetrisk etter 19 timers inkubering ved 37° C.

*Vitamin A* ble bestemt kromatografisk og faktor 1900 benyttet ved omregning av ekstinksjonen til internasjonale enheter. For vitamin A — fattige prøver ble BOLDINGH & DROSTs metode (1951) modifisert av BRÆKKAN & LAMBERTSEN (1952) benyttet. Hvor heller ikke denne metode ble ømfintlig nok, ble det uforsåpbare prøvd kvalitativt med Carr-Price antimontriklorid-reaksjon.

*Tørrstoff* ble bestemt ved tørring av avveide prøver i glasskåler i ovn ved 120° C til konstant vekt var oppnådd. De anførte verdier inkluderer fett.

*Fett* ble bestemt ved eter-ekstraksjon i Soxhlet av den tørrede prøve og omregnet på avveid våt prøve. Verdiene uttrykker altså eterekstraherbart fett.

*Aske* ble bestemt ved glødning av den tørrete prøve, først forsiktig på gassbluss og så i ovn ved 550° C til konstant vekt.

*Kvelstoff* ble bestemt ved vanlig makro-Kjeldahl, og omregnet til protein med faktor 6,25.

Alle analyser ble utført med paralleller, og alle mikrobiologiske bestemmelser bekreftet i gjentatte forsøk.

### Resultater og diskusjon.

Av praktiske grunner er resultatene for sild og makrell oppsatt og diskutert hver for seg.

*Sild.* Undersøkelsene ble gjennomført med tre serier prøver tatt henholdsvis 12/2, 22/2 og 26/2 1952. På denne tid var fisket størst, og hovedkvantumet ble oppfisket. Da de funne verdier for de enkelte prøver av samme organ ikke viste variasjoner av betydning, er for oversiktens skyld alle resultater oppført som gjennomsnittsverdier i tabell 1.

Resultatene viser at stor- og vår-sild er forholdsvis rike på de undersøkte vitaminer. Det fremgår videre at det ikke er variasjoner av betydning mellom verdiene for samme organer fra han- og hun-sild. De funne verdier svarer stort sett bra til de dels spredte resultater publisert fra tidligere undersøkelser.

Som ventet er leveren det vitaminrikeste organ, men bortsett fra vitamin A er konsentrasjonen av vitaminene i dette organ ikke så utpreget som hos pattedyr.

KRINGSTAD og medarbeidere (1.c.) fant ved kjemisk bestemmelse av nikotinsyre (niacin) noe høyere verdier for vårsild, rogn og melke, nemlig henholdsvis 35—40, 24 og 22  $\mu\text{g}$  pr. gram, mot henholdsvis 30, 20 og 14  $\mu\text{g}$  pr. gram i foreliggende undersøkelse. Da den benyttete mikrobiologiske metode med *Lactobacillus arabinosus* er anerkjent som en meget pålitelig analysemetode for nikotinsyre, har enten bromcyanmetoden gitt noe høyere verdier, eller forskjellen ligger i prøvene.

Riboflavin-innholdet er høyest i lever, men også de øvrige organer viser et bra innhold. Som innledningsvis nevnt under avsnitt metoder, lykkedes ikke frigjøring av riboflavin fra melke med syrehydrolyse. For noen enkeltprøver ble det med fordøyelse med papain + takadiastase funnet 1,5—1,9  $\mu\text{g}$  riboflavin pr. gram melke. Forsøksmaterialet er imidlertid ikke representativt nok til å dra en sikker slutning om riboflavin-innholdet i dette organ.

Pantotensyre er tidligere ikke underkastet noen omfattende undersøkelse bortsett fra hel sild. Resultatene viser at pantotensyre er forholdsvis jevnt fordelt på de forskjellige organer som er undersøkt, med de høyeste verdier for lever.

Vitamin B<sub>12</sub> viser også en forholdsvis jevn fordeling på de forskjellige organer, med klart høyest innhold i lever. Tar man imidlertid organenes vekt i betraktning, fremgår det at vitamin B<sub>12</sub>-innholdet i sildemel i vesentlig grad skriver seg fra andre innvoller og muskel.

Vitamin A er som innledningsvis nevnt, forholdsvis grundig undersøkt tidligere, men til dels med lite utviklete metoder. De foreliggende resultater viser at vitamin A er helt vesentlig koncentrert i lever og innvoller (pylorus). I kjøttet kunne bare påvises spor, mens rognen i gjennomsnitt holdt ca. 1,5 I.E. vitamin A pr. gram. I det uforsåpbare av melke kunne ikke påvises spor av vitamin A.

Etter avslutningen av dette arbeide kom det fra S.S.F. (l.c.) resultater for samme B-vitaminer i storsild fanget samme sesong. Overensstemmelsen mellom våre resultater og deres er uvanlig god (S.S.F.s verdier i parentes): Niacin 30,5 (29,8), riboflavin 2,6 (2,13), pantotensyre 9,3 (10,2) og vitamin B<sub>12</sub> 0,11 (0,11)  $\mu\text{g}$  pr. gram storsild.

*Makrell.* Prøvene av makrell ble tatt 3/5, 7/5 og 21/5 1952. De funne verdier i forskjellige prøver av samme organ viste ikke variasjoner av betydning, og kun gjennomsnittsverdier er oppført i den summariske oversikt i tabell 2. For hel fisk falt også verdiene for han- og hun-fisk nært sammen, og istedenfor inndeling i kjønn er anført verdiene for de enkelte prøver.

Sammenliknes resultatene med tilsvarende for sild, fremgår det at makrell er en vitaminrikere fisk.

Nikotinsyre er vanligvis relativt rikt forekommende i fisk, og resultatene viser at makrell er særlig rik på dette vitamin. Det er påfallende at makrellkjøtt i de foreliggende prøver viser et gjennomsnitt på 93,5  $\mu\text{g}$  pr. gram, mens tilsvarende verdi for leveren bare er 79  $\mu\text{g}$  pr. gram. Kringstad og Thoresen (l. c.) fant 72  $\mu\text{g}$  nikotinsyre pr. gram småmakrell, mot 63  $\mu\text{g}$  pr. gram stor makrell i foreliggende undersøkelse.

Riboflavin-innholdet er størst i lever og rogn, men også innvoller og kjøtt viser pene verdier. Som tidligere nevnt lykkedes ikke syre-ekstraksjon av melke. Ekstraksjon ved ensymfordøyelse med papain + takadiastase av en senere innhentet representativ prøve ga 2,2  $\mu\text{g}$  riboflavin pr. gram makrellmelke.

Pantotensyre viser stort sett samme verdier som for sild, bortsett fra lever og rogn. Overraskende er den høye verdi for rogn, 46  $\mu\text{g}$  pr. gram, mot 33  $\mu\text{g}$  pr. gram lever. Dette resultat lå imidlertid forholdsvis likt an for alle enkeltprøver. På den annen side er forsøksmaterialet ikke stort nok til å dra noen endelige konklusjoner med hensyn til dette forhold.

Vitamin B<sub>12</sub> forekommer rikere enn hos sild. Påfallende er at rognen også har en relativt høy verdi for dette vitamin sammenliknet med sild. Dette henger sikkert delvis sammen med modningsgraden.

LUNDE, KRINGSTAD og VESTLY påpekte makrell som en potensiell kilde for vitamin A. De foreliggende resultater bekrefter dette, og viser

at vitamin A er vesentlig konsentrert i lever og innvoller (pylorus). Kjøttet holder maks. 1 og rogn ca. 5 I.E. vitamin A pr. gram, mens det ikke var mulig å påvise vitamin A i det uforsåpbare av melke.

### Summary.

#### Vitamins in Norwegian Fishes. I.

*The contents of niacin, riboflavine, pantothenic acid, vitamin B<sub>12</sub> and vitamin A in the whole fish and different organs of herring (Glupea harengus) and mackerel (Scomber scombrus).*

Fresh samples of herring and mackerel were collected during respectively February and May 1952. The samples were minced or homogenized and stored at  $\pm$  15° C during the investigations.

Niacin, riboflavine and pantothenic acid were determined by microbiological assays according to procedures described in «Methods of Vitamin Assay» (1951). Pantothenic acid was extracted by digestion with papain + takadiastase, as these enzymes gave equal high values as alkaline phosphatase + chicken liver extract for the present samples. Vitamin B<sub>12</sub> was extracted at pH 5 in the presence of KCN and the activity on *Lactobacillus leichmannii* determined according to the method of THOMPSON, DIETRICH and ELVEHJEM (1950). Vitamin A was determined by chromatographic procedures.

The results are summarized in Tables 1 and 2, which have English subtitles.

Both fishes are potential sources of vitamins, mackerel being the richest, especially with regard to niacin and vitamin A.

### Litteratur.

- BOLDINGH, J., & DROST, J. R., *Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap*, 53, 1426 (1950). *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 28, 480 (1951).
- BRÆKKAN, O. R., & LAMERTSEN, G., *Tidsskr. Kjemi, Bergvesen & Metallurgi*, 2, 28. 1952.
- KRINGSTAD, H., & NÆSS, T., *Z. f. physiol. Chemie*, 260, 108. (1939).
- & THORESEN, F., *Nordisk Medicin*, 8, 2248. (1940).
- LUNDE, G., KRINGSTAD, H., & OLSEN, A., *Avh. Norske Vidensk. Akad. 1. Mat. Naturv. Klasse*, nr. 7, pp 51 (1938) *Z. f. physiol. Chemie*, 260, 141 (1939).
- LUNDE, G., KRINGSTAD, H., & VESTLY, K., *Tidsskr. Hermetikkindustri* 19, 305. (1933). *Meldinger fra S.S.F.* nr. 2, pp 9, nr. 3, pp 18 (1950); nr. 2, pp 23, nr. 4, pp 77 (1951); nr. 7, pp 129 (1952).
- Methods of Vitamin Assay*, Interscience Publishers, New York, (1951.)
- SCHMIDT-NIELSEN, S. & S., *D.K.N.V.S. Forhandlingar*, Bd. 1, nr. 15 (1928) Bd. 3, nr. 19 (1930).
- SCHMIDT-NIELSEN, S., FLOOD, Ø., & STENE, J., *Ibid.*, Bd. 6, nr. 38 (1938) Bd. 7, nr. 20 (1934).
- THOMPSON, H. T., DIETRICH, L. S., & ELVEHJEM, C. A., *J. Biol. Chem.*, 184, 175. (1950).



TABELL 1. Vitamininnholdet i forskjellige organer og hel fersk sild. (*Clupea harengus*).  
 TABLE I. The vitamin content of different organs and whole raw herring. (*Clupea harengus*).

Prøve av: <i>Sample of:</i>	Antall <i>Number</i>	Gj.sn. vekt. <i>Ave weight</i>	% tørr- stoff. <i>% dry matter</i>	% Fett <i>% Fat.</i>	% Aske <i>% Ash.</i>	% Protein <i>(N×6,25)</i>	Niacin <i>µg/g</i>	Ribo- flavin	Panto- tensyre	Vit.B <sub>12</sub> <i>µg/g</i>	Vit. A IE/g.
Hel sild . . . . . ♀	61	287	33,0	13,9	2,2	17,6	28	2,6	8,7	0,10	19
Whole herring . . . . . ♂	38	300	31,7	12,9	—	20,7	33	—	10,0	0,11	7
Gj.sn. ( <i>Ave.</i> ) . . . . .			32,4	13,4	2,2	19,1	30,5	2,6	9,3	0,11	13
Kjøtt. . . . . ♀			31,5	15,5	1,4	16,4	37	3,2	9,3	0,15	Spor.
Meat . . . . . ♂			33,3	14,0	1,3	14,7	41	3,4	9,7	0,12	(0—1)
Gj.sn. ( <i>Ave.</i> ) . . . . .			32,4	14,7	1,4	15,0	39	3,3	9,5	0,14	
Lever . . . . . ♀	177	1,6	23,5	2,0	1,7	18,4	44	6,8	21,0	0,47	610
Liver . . . . . ♂	114	1,7	23,0	1,6	1,5	—	56	7,9	—	0,30	—
Gj.sn. ( <i>Ave.</i> ) . . . . .			23,3	1,8	1,6	18,4	50	7,4	21,0	0,39	610
Melke ( <i>Hard roe</i> ). . .	102	45	29	5,1	3,8	22,7	18,8	(1,7)	14	0,07	—
Rogn ( <i>Soft roe</i> ). . . .	120	46	34,3	4,0	1,4	20,2	14,3	2,6	14,3	0,11	1,5
Rest innvoller Mix .	75	—	36,5	4,3	1,5	13,8	23	4,6	14,6	0,18	350
Rest intestines . . . . ♀	124	8	31,7	—	1,3	15,6	25,5	2,3	12,0	0,15	106
. . . . . ♂	76	6	34,7	3,7	1,4	14,0	28	2,0	13,5	0,15	275
Gj.sn. ( <i>Ave.</i> ) . . . . .			34,3	3,0	1,4	14,4	25,5	3,0	13,4	0,16	245

TABELL 2. Vitamininnholdet i forskjellige organer og hel fersk makrell. (*Scomber scombrus*).  
 TABLE 2. The vitamin content of different organs and whole raw mackerel. (*Scomber scombrus*.)

Prøve av: Sample of:	Antall Number	Gj.sn. vekt Ave. weight	% tørr- stoff % dry matter	% fett % fat	% aske % ash.	Protein (N×6,25)	Niacin µg/g	Ribo- flavin µg/g	Panto- tensyre µg/g	Vit. B <sub>12</sub> µg/g	Vit. A IE/g.
Hel fisk .....(3/5)	—	—	26	6,8	2,3	18,6	63	6,4	10,1	0,14	131
Whole fish ....(7/5)	31	420	26	6,1	2,3	18,2	62	6,4	10,4	0,14	75
..... (21/5)	31	475	26,2	5,8	2,2	17,8	63	4,3	11,7	0,13	86
Gj.sn. (Ave.) . . . . .			26,1	6,2	2,3	18,2	63	5,7	10,7	0,14	96
Kjøtt .....♂			26,2	5,0	1,5	20	94	3,6	9,7	0,10	Spor
Meat .....♀			25,8	5,2	1,2	19,2	93	3,5	10,9	0,13	
Gj.sn. (Ave.) . . . . .			26,0	5,1	1,3	19,6	93,5	3,6	10,3	0,12	Ca. 1
Lever .....♀	33	11,2	29,6	5,5	2,2	19,8	65	11,9	33,3	0,37	4035
Liver .....♂	49	5,9	30,9	9,9	1,6	19,8	92	10,7	33,2	0,66	5310
Gj.sn. (Ave.) . . . . .			30,2	7,7	1,9	19,8	79	11,3	33,3	0,52	4670
Melke (Hard roe) . . .	48	55,3	29,4	1,6	2,1	16,7	21	(2,2)	11,8	0,07	—
Rogn (Soft roe) . . . .	33	44,2	34,2	7,2	1,7	24,0	22	9,2	46	0,30	5
Rest innvoller . . . .♀	33	33,7	22,4	6,0	1,7	13,8	31	4,5	11,3	0,29	450
Rest intestines . . . .♂	49	32,4	22,0	4,8	1,6	14,4	26	4,6	11,8	0,31	380
Gj.sn. (Ave.) . . . . .			22,2	5,4	1,7	14,1	29	4,6	11,6	0,30	415