

日水研年報 (4): 317-324, 1958.

Ann. Rept. Jap. Sea Reg. Fish. Res. Lab. (4): 317-324, 1958.

サバ油の沃素価に関する研究— I.
サンプリング法および測定方法の吟味

佃 信 夫

**Studies on the Iodine Value of Mackerel Oil - I.
A Few Examinations of Sampling and Measurement**

BY

NOBUO TSUKUDA

Abstract

A few examinations of sampling and measurement were exercised for the quantitative analysis of the iodine value in the oil of mackerel (*Scomber japonicus*).

The results obtained are summarized as follows.

1. The oil contained in samples was extracted by cool ether after the samples had been dehydrated by sodium sulfate anhydride.
2. The iodine value was of very small difference by the various parts of muscle.
3. The iodine value of the sample soaked in a saturated salt solution for two or three weeks showed scarcely any change.
4. The iodine value showed a remarkable drop when the sample oil was left in the air.
5. Heating in order to take off ether and the variation in weight of sample oil from 0.05 g to 0.3 g had hardly any significant effect on the measurement of the iodine value.
6. The iodine value measured by Wij's method was higher than that measured by Rosenmund and Kuhuhenn's method.
7. At the time of measurement of the iodine value, the reaction time with halogen solution had to be regulated to hold constant.

I. 緒 言

対馬暖流開発調査研究の一環として、サバの化学的調査を日本海側各関係府県水試と協同で昭和28年度から昭和32年度迄の5カ年間実施し、その成分量等に関しては既に一部発表された。

サバ油の沃素価に関しては既に報告（深山，1938）もあるが系統的研究に乏しく、個体数や個体の生物学

的調査との関連性等においても不備な点が多い。

特に日本海側のサバの沃素価については資料が少なく、時期的な変化や年令別、地区別等については報告に接しない。

沃素価の変動については生物学的見地からも興味ある問題を含むものと思われるが、沃素価の測定に際し従来しばしば経験する事は、測定値のばらつきやサンプリングに関する基本的な概念の乏しい事であつた。したがつて沃素価の測定については資料の正確をきす必要上、試料の採取部位、試料および試油の貯蔵法、油脂抽出法、測定方法の差異、各測定法の実施上の要点等について、あらかじめその影響の有無をたしかめ、信頼出来る測定値としての必要条件を満足せしめる必要がある。

本報告においては上述の観点からサンプリング法及び測定方法に関して実験を行い、測定値のばらつきを可及的に小さくする事について、ほぼ満足すべき条件を規定する事が出来たのでその結果について述べる。

Ⅱ. 実験とその結果について

1. 油脂の抽出方法について

油脂の定量的抽出方法としては一般にソックスレー法が慣用されているが、連続拾数時間加熱が継続される関係上、高度不飽和酸の著量を含む油脂に対しては酸化の影響が著しく沃素価測定試油としては使用出来ない。したがつて一般に油脂抽出法としては、試料を無水硫酸ソーダで磨細して粉末とし、後エーテルを加えて攪拌し、油脂を溶解したエーテル層を濾別し、この操作を数回くり返して油脂を溶解した透明なエーテル部分を集め、エーテルを溜去して油脂を採取する方法が用いられる。この場合最後に減圧蒸溜をおこなう事によつて微量に存在するエーテルは完全に溜去される。

実験の結果を第1表に示す。第1表 a, b の結果からエーテル抽出を3回実施する事により含有脂質の約80%が抽出され、5~6回の抽出では90~97%が抽出された。したがつてこの方法によつて油脂の定量を実施する場合には少なくとも6~7回の抽出が必要とされる。

このさい含有脂質の溶解性に選択性が認められるか否かについて、第1表に示した沃素価から判断すると、区分1~3の間には著しい差はなく、この程度の差は試料中の全油脂の沃素価を実験誤差以上に変化せしめる程の影響はないようである。次に冷エーテル抽出油と最後に実施した区分3の温抽出油との差も少なく、温抽出油の量から考え、これが全体の油脂の沃素価を大きく変化させるものでない事も明らかである。つまり含有脂質がエーテルに溶解する際には融点の低い液体脂からのみ選択的に溶解するとは考えられないようである。

第 1 表 油脂の抽出方法の影響

a 試料の大量の場合

抽出方法 = 無水硫酸ソーダで粉末とし後ビーカー中にてエーテル抽出

試 料 = 塩蔵サバ 150g を使用 (体長 41.5cm 体重 930g 新潟, 巾着)

	エーテル抽出		抽出油量 (g)	抽出 (%)	沃 素 価 (wijs)	抽出中の温度 (°C)	抽出時間 分
	回数	エーテル量 c.c.					
1	I	300	19.1897	83.6	131.2	10	10
	II	150					10
	III	100					10
2	IV	150	2.5075	13.1	128.9	10	10
	V	150					10
3	VI	200	0.6402	3.3	136.4	50	20
	VII	200					60

b 試料が比較的小量の場合

抽出方法 = a に同じ

試料 = A 塩蔵サバ 30g (中サバ新潟, 巾着) B 塩蔵小サバ 30g (石川, 定置)

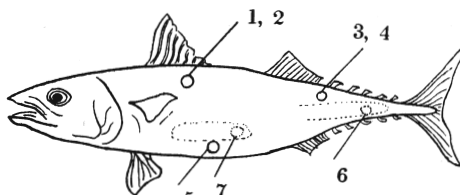
	エーテル抽出		抽出油量 (g)		抽出 (%)		沃素価 (wijs)		抽出中の温度 (°C)		抽出時間 (分)		
	回数	エーテル量		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
		A	B										
1	I	100	100	3.0230	0.3400	87.5	77.0	143.6	121.0	15	15	10	10
	II	50	50									10	10
	III	50	50									10	10
	IV	50	-									10	10
2	V	50	50	0.3415	0.061	9.9	13.8	129.6	119.5	15	15	10	10
	VI	50	50									10	10
3	VII	50	50	0.091	0.0405	2.6	9.2	135.8	124.4	50	50	20	20
	VIII	50	50									20	20

2. 魚体各部位別の差について

試料採取の際魚体各部の精肉に含有される脂肪の沃素価が部位により差があるものか否かが問題となる。例えば大サバについては小サバに比して脂肪含量も高く、常に一定部位から少量の試料肉を採取する事で沃素価の測定が出来る。しかし小サバでは肉質部が少ない上に脂肪の含量が著しく低いので、魚体中央部のみから試料を採取したのでは沃素価測定脂油に不足をきたす事も多い。

もし各部位別により差があるとすれば、大サバ油と小サバ油の沃素価の比較は困難となる。以上の理由から各部位の含有脂油の沃素価を測定した。第1図に試料採取部位を示す。

すでにサバの左右両体側の脂肪特徴には変化のない事(深山, 1936)が認められているが、第2表の結果から各筋肉部位の脂油では上層、下層、頭部、尾部、腹肉にはほとんど変化が認められない。ただし血合肉部のみは沃素価が高く、この事はサケ(五十嵐, 1957), プリ(露木, 1956), マグロ(深山, 1936)等について



第1図 試料採取部位

既に発表された事実と一致する。この原因は血合肉が普通筋とは異なる生理的要素を有するからである。また腹腔内蓄積脂肪も多少沃素価が精肉脂肪とは異なり、高い数値を示すようである。

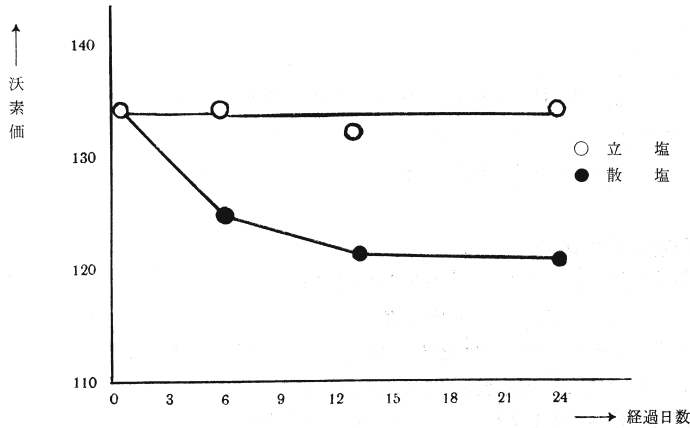
第2表 魚体各部位の差

	試料採取部位	沃素価(臭化ピリジン)	
1	魚体中央部~頭部の皮下脂肪層および精肉上層部	127.8 128.4	平均値 128.2
2	” ” の精肉内層部	128.6 129.6	” 129.1
3	魚体後半部の皮下脂肪および精肉上層部	128.7	” 128.7
4	” ” の精肉内層部	131.6	” 131.6
5	腹 肉	128.8 128.5	” 128.7
6	血 合 肉	138.8 139.2	” 139.0
7	腹 腔 内 脂 肪	132.2 134.1	” 133.2

3. 塩蔵中の変化

大サバを3枚に下し、半身を過飽和立塩漬とし、半身を散塩漬にして貯蔵し、所定の期日毎に採油して沃素価の測定を実施した。第2図に示す結果から、20日呈度の貯蔵では立塩漬の場合は変化がないが、散塩漬では沃素価は除々に低下し、油脂の着色、粘度の増加等酸化の影響が認められた。

深山(1936)によれば立塩漬されたサバの含有脂質の沃素価は塩蔵中に2%内外の減少を示すといわれているが、過飽和立塩漬とする事によつて、20日呈度の貯蔵期間ならば沃素価の変化を実験誤差範囲に止める事は可能のようである。



第2図 塩蔵中の変化

4. 加熱の影響

エーテルを溜去する際、加熱の操作が加えられるが、この操作が沃素価に与える影響について実験を行った。

105°Cに調節した恒温器中に0.2ccづつ採取したサバ油を放置し、所定時間毎に順次取り出し真空中で放冷して沃素価の測定に供した。第3表に示した結果からエーテル溜去の際の2~3時間呈度の加熱は重合反応および酸化反応を促進しない事を確認した。

第3表 加熱の影響

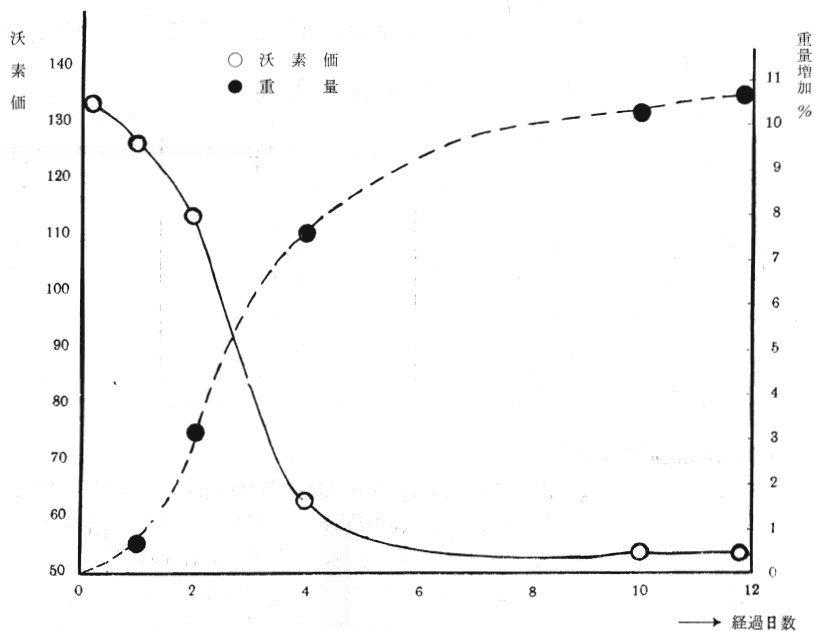
放置時間 (時)	試料重 (mg)	加熱後量 (mg)	± (mg)	素沃価 (臭化ピリジン)
0	166.2	-	-	130.0
0.5	165.6	164.4	-1.2	133.2
1	166.9	165.9	-1.0	130.2
2	171.0	169.2	-1.8	128.3
3	171.7	171.1	-0.6	130.7
4	167.7	166.4	-1.3	132.5

5. 空気中に油脂を放置した場合の変化

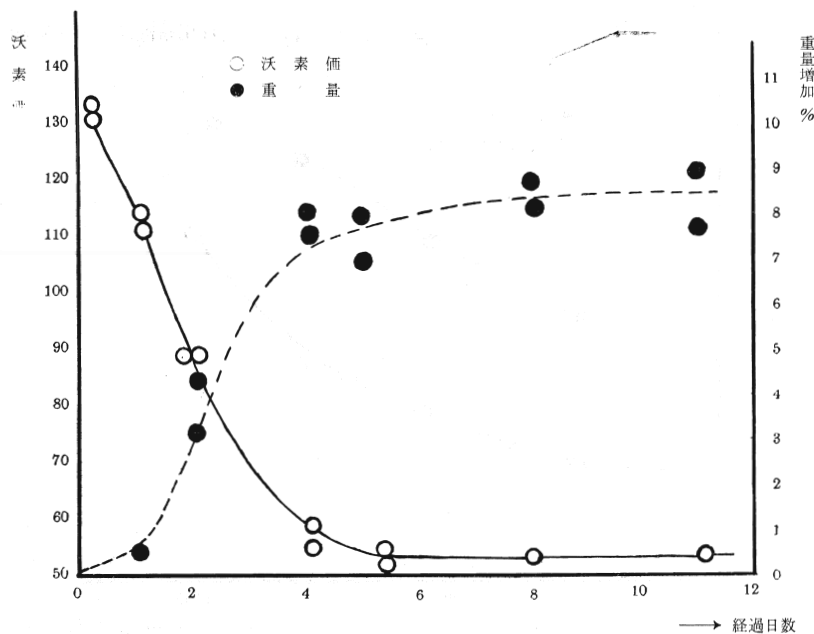
サバ油を0.2ccづつ採取し、20°Cおよび30°Cのふ卵器中に放置し、時々これを取り出して沃素価と重量の変化を測定した。第3図および第4図の結果から、沃素価は急激に減少し、これに反して重量は著しく増大する事が明らかである。

20°Cと30°Cとでは始めの3~4日では30°Cの方が稍変化が速やかであるが、双方共に4日間位で大部

分の酸化反応が完結するようで、それ以後の変化は非常に緩やかである。上記の結果から沃素価測定の際試油を空気との接触状態で放置する事は最も危険であり、酸化を防止するためには、真空の容器中か又は不活性ガス置換容器中に保存すべきであつて、このような取扱いを行つたサバ油については、一週間後も沃素価の変化は全く認められなかつた。



第 3 図 20°C 放置中の変化 (Wijs 氏法)



第 4 図 30°C 放置中の変化 (Wijs 氏法)

6. 採油量の影響について

魚油の沃素価測定の際の採油量に関して、既刊の実験法の記載に従えば、0.12~0.18g 等と規定しているようである。この事はハロゲンの過剰率との関係から測定値の正確をきすための処置であるが、サバ油の場合この規定が重要なものであるかどうかを知るために、50~300 mg の範囲で試油の量を変化せしめ、ハロゲン液は何れも 20cc として沃素価を測定した。

第 4 表の結果からハロゲンが過剰に保たれていれば、採油量は沃素価に影響しないものと思はれる。

第 4 表 試料の量の影響

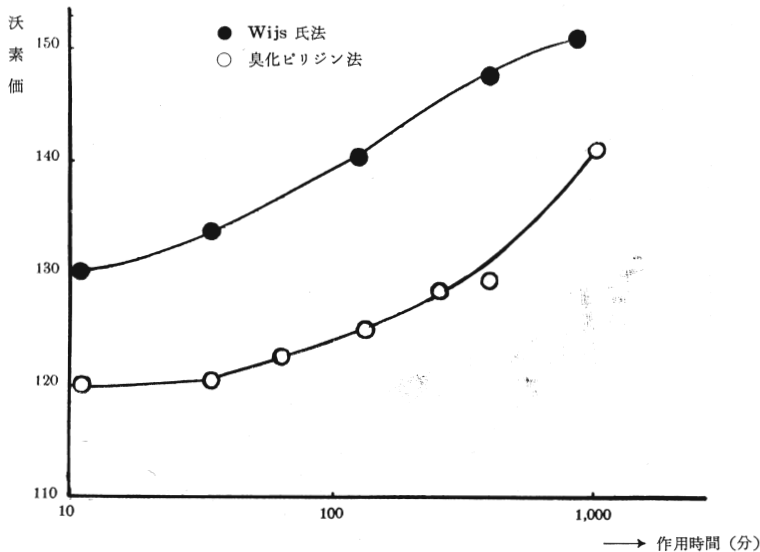
試料重 (mg)	沃素価 (臭化ビリジン)	ハロゲン吸収率 (%)	ハロゲン過剰率 (%)
57.3	128.5	16.5	83.5
113.7	127.4	30.9	69.1
167.9	128.3	48.2	51.8
220.8	126.7	62.6	37.4
266.6	128.2	76.3	23.7
317.5	127.7	90.7	9.3

7. ハロゲン液の作用時間について

ハロゲン液の作用時間については臭化ビリジン法では10分呈度、Wijs 法では1時間呈度の作用で反応はほとんど完結する(外山, 1925)との記載があるが、作用時間の差が沃素価に与える影響について知るためにこの実験を行った。すなわち多数の試料について測定を実施する際には、作用時間を一定にし得ない。又実用上は作用時間の短いほど良いのであるが、しかし誤差は可及的に小さくしなければならない。

実験の結果を第 5 図に示した。結果から明らかな事は沃素価は作用時間に比例して高くなる事である。この事実は Wijs 法も臭化ビリジン法も同様で、同じような曲線となつている。以上の結果から測定に際しては作用時間は常に一定に保持しなければならない。

最後に最も多く行はれる Wijs 法と臭化ビリジン法との比較を行った。作用時間は共に1時間であるが、



第 5 図 ハロゲン液作用時間の影響

Wijs 法は臭化ピリジン法より高い値を示すようである。この事から沃素価の測定値には測定方法の明示が必要であると共に、一連の測定を実施するには常に一定の方法を採用せねばならない。

第 5 表 Wijs 法と臭化ピリジン法の比較

各々作用時間は60分間

	沃素価 Wijs 法	臭化ピリジン法	供 試 油
沃 素 価	136.5	132.7	サバ腹腔内脂肪
	161.6	154.6	サバ肝油

Ⅱ. 実験結果の検討

上記の実験結果からサンプリングおよび測定法に関しては下記の方法を採用する事とした。この方法に準じて行つた測定値は、大体±1%の誤差範囲内にとどまるようである。

1. サンプリング

試料の採取部位は魚体中央部の背側筋とし、小サバでは魚体前部から尾部に至る迄の背側筋とした、またいづれの場合にも皮と血合肉は除去する。

試料の保存方法としては、2～3日の範囲内では魚体のまま冷蔵貯蔵し、長期にわたる場合には過飽和食塩溶液中に浸漬する。又抽出を完了した脂油については出来る限り速かに測定を完了する必要があるが、止むを得ず貯蔵を必要とする時には真空デシケーター内か不活性ガス中に保存する。

油脂の抽出法は試料を無水硫酸ソーダーと共に細磨脱水後、直ちに冷エーテル抽出を行い、この際硝子棒で充分攪拌し、エーテル層を乾燥濾紙（東洋濾紙 No. 5B が適当である）で濾別し、この操作を更に3～4回くり返し、油脂を溶解したエーテル層を集めてエーテルのみ加熱溜去して、最後に減圧蒸溜を行う事によつて微量に残存するエーテルを完全に除去する。エーテルの混在する場合の加熱には沃素価は割合安定であるから、100°C 10分程度の乾燥により微量のエーテルを除去する事もさしつかえないであろう。ただしこの際冷却にはやはり真空中又は不活性ガス中で行つた方が無難である。

2. 測定方法

測定方法は Wijs 法又は臭化ピリジン法により行う。

Wijs 法の場合は普通の実験書に記載された方法に従うが、臭化ピリジン法ではハロゲン液の濃度は約 $\frac{N}{5}$ とし、1～2ℓ を一度に作り、褐色瓶中に密栓して冷暗所に貯蔵し、必要の都度小出して使用に供する。使用液量は 20cc とする。採油量 0.12～0.2g の範囲内では 20cc のハロゲン液により、ハロゲン過剰率は大体50%以上になる。

作用時間は正しく60分とし、その間時々振盪して透明な液層とし、沃度加里により過剰のハロゲンを遊離後は、加水する事なくそのままチオ硫酸ソーダーによる滴定を実施する。又油脂の溶剤としては四塩化炭素を使用する。

Ⅵ. 摘 要

対馬暖流開発調査の一環として、日本海で漁獲されるマサバの体脂肪の調査を行つたが、その際実施された沃素価の測定のサンプリングおよび実験方法について吟味をした。

得られた結果の概要を以下にのべる。

1. 試料中に含有される油脂の抽出方法としては、試料を無水硫酸ソーダーで脱水した後、冷エーテル抽出を5～6回くり返す。
2. 魚体の各筋肉部位による差はほとんどみられないが血合筋は異つている。
3. 試料を飽和立塩漬にすれば2～3週間はほとんど変化がないようである。

4. 試油を空中に放置すれば、沃素価は著るしく減少するが、特に始めの3～4日間が著るしい。
5. エーテルを溜去する際の加熱および試油の採取量は沃素価に影響しないようである。
6. ウイス氏法は臭化ピリジン法よりも稍高い測定値を与える。
7. ハロゲン液の作用時間は常に一定に保持しなければならない。

文 献

- 五十嵐久尚 (1957). 日水会誌, 22 (12): 787-794.
露木秀男 (1957). 日水会誌, 22 (8): 490-494.
外山修之・上屋知太郎 (1925). 工業科学会誌, 28, 972
深山義道 (1936). 水産研究誌, 31 (9): 481-482.
深山義道 (1936). 水産研究誌, 31 (7): 376-377.
深山義道 (1938). 日水会誌, 7 (2): 107-108.