サメ肝油不鹼化物の簡易定量法

Simplified Determination of Non-saponifiable
Matter in Shark Liver Oil

東 秀 雄・衣 卷 豊 輔

Hideo HIGASHI and Toyosuke KINUMAKI

Authors designed a new method in which non-saponifiable matter content is indirectly obtained by the determining technique of saponification and acid values.

If

A_1 is the weight of fatty acids that compose glycerides,

A_2 is the weight of fatty acids that compose esters,

A_3 is the weight of free fatty acids,

G is the weight of glycerol that composes glycerides,

Al is the weight of alcohols that compose esters,

W_1 is the weight of water produced in glycerides formation,

W_2 is the weight of water produced in esters formation,

H_y is the weight of hydrocarbons,

then the non-saponifiable fraction, a % may be represented with a equation (1).

Also fatty acid content in tested oil, b % and that in the mixture of fatty acids and non-saponifiable matter, c % may be represented with equations (2) and (3). From these, equation (7) is obtained.

When b and c are be calculated from data of titration, a is easily obtained.

Authors' results are shown in Table II compared with that by the usual method.

昭和 25 年 5 月、農林物資規格法が制定され、水産物に就ても必要な検査規格が新に設けられることになった。水産動物油に就ては、従来検査所で検査されている事項として色沢、酸価、夾雑物の三者があるが、サメ肝油は、他の一般魚油（イワシ油、ニシン油等）と性状、用途など著しく異なる爲、採集地に於てサメ肝油と一般魚油を簡単に識別することが要望されている。

サメ肝油の性状は、サメの種類、産地、漁期等により大なる差異があり、夫々のサメ肝油を識別する方法は簡単でないが、不鹼化物含量を測定することにより試料油が一般魚油のみよりなるか、あるいはサメ肝油が混入されているかを判別することは出来る。しかるに従来一般に行われている不鹼化物含量の定量法は操作が繁雑で、現在の検査所の施設、人員をもつて行うことは困難である。

故に検査所に於て現在行っている酸価の測定技術をもつて、不鹼化物の含量を定量することが出来たならば、検査所の施設、人員を拡充しないですむ。我々はこのような考えにより脂肪酸の含量を、鹼化価、酸価測定と同様な方式で算出し、それより間接的に不鹼化物含量をみちびきたすことを考案した。

供試油脂中の不鹼化物含量を a % とすれば a は次式によりあらわされる。

$$a = \frac{Al + Hy}{A_1 + G - W_1 + A_2 + Al - W_2 + Hy + A_3} \times 100 \quad (1)$$

ただし

A_1 : グリセリドを構成している脂肪酸の量。

A_2 : パチルアルコール、ステロール、ビタミン A 等のアルコールとエステル

(昭和 25 年 8 月 15 日受理)

東海区水産研究所業績 B 才 35 号 (印刷費著者所属機関負担)

を構成している脂肪酸の量。

A_3 : 遊離の脂肪酸の量。

G : 脂肪酸と結合しグリセリドを構成しているグリセリンの量。

Al : 脂肪酸と結合してエステルを構成しているアルコールの量。

W_1 : 脂肪酸とグリセリンよりグリセリドの出来るとき生ずる水の量。

W_2 : 脂肪酸とアルコールよりエステルの出来るとき生ずる水の量。

Hy : 炭化水素の量。

次に供試油脂中の脂肪酸含量を $b\%$ とすれば、 b 次式によりあらわされる。

$$b = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{A_1 + G - W_1 + A_2 + Al - W_2 + Hy + A_3} \times 100 \quad (2)$$

また鹼化後、酸で分解して得た脂肪酸と不鹼化物との混合物中に含有される脂肪酸含量を $c\%$ とすれば、 c は次式によりあらわされる。

$$c = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{A_1 + A_2 + Al + Hy + A_3} \times 100 \quad (3)$$

(1) 及び (2) 式の分母を d であらわせば

$$(1) \text{ より } Al + Hy = ad/100 \quad (4)$$

$$(2) \text{ より } A_1 + A_2 + A_3 = bd/100 \quad (5)$$

(4), (5) を (3) に代入すれば

$$\begin{aligned} c &= \frac{bd/100}{ad/100 + bd/100} \times 100 \\ &= \frac{b}{a+b} \times 100 \quad (6) \end{aligned}$$

(6) より

$$a = b/c \times 100 - b \quad (7)$$

すなわち不鹼化物含量 a は b 及び c がわかれば算出出来る。

しかるに b は供試油脂を鹼化価測定の場合と同様に、油脂約 2g を精秤し、1/2 N. アルコール性 KOH で鹼化し、フェノールフタレンまたはチモールフタレン等を指示薬とし 1/2 N. HCl で滴定し、同時に試料をいれざるものにつき空試験を行えば b は次式により計算出来る。

$$b = \frac{(\text{空試験滴定値} - \text{試料滴定値}) \times \frac{\text{HCl の規定度}}{1000} \times \text{脂肪酸の平均分子量}}{\text{供試油脂量}} \times 100$$

また鹼化後 b の試験に使用した試料にさらに HCl をくわえ、脂肪酸と不鹼化物との混合物を浮上させ、これを熱蒸溜水で Cl の反応のなくなる迄洗滌し、上層の油状物を分離し Na_2SO_4 で脱水、その後一部をとり、酸価測定の場合と同様に、アルコール・エーテルにとかし 1/10 N. KOH で滴定すれば次式により c を算出出来る。

$$c = \frac{\text{試料滴定値} \times \frac{\text{KOH の規定度}}{1000} \times \text{脂肪酸の平均分子量}}{\text{供試脂肪酸・不鹼化物混合物の量}} \times 100$$

b 及び c を求めるにあたって問題になるのは脂肪酸の平均分子量をいくつにするかであるが、サメ肝油については諸研究者の結果より計算してみるとオ 1 表のごとくなり、大体 295 位の値を採用するのが適当と思われる。(ヘラツノザメ、クロコザメ等についてはやゝ高き値 305 位を採用するのがより良いように思われるが、これらは通常不鹼化物含量多く、30% をこす場合が多いので分子量を 295 とにしても大きな相違を示すことがないと考えた)。

Table 1. Average molecular weight of shark liver fatty acids

Species	Average neutralisation values	Average molecular weight
<i>Carcharinus japonicus</i>	210 (1)*	267.1
<i>Sphyrna zygaena</i>	191.1 (2)	293.6
<i>Scoliodon walbeekmi</i>	190.4 (2)	294.6
<i>Lamna cornubica</i>	189.6 (1)	295.9
<i>Squalus suckleyi</i>	189.8 (13)	295.6
<i>Cetorhinus maximus</i>	182.5 (6)	307.4
<i>Deania eglantina</i>	178.0 (6)	315.2
<i>Dalatias atromarginatus</i>	183.2 (5)	306.2
<i>Etmopterus pusillus</i>	186.3 (13)	301.1

*Figures indicate the numbers of data used in calculation.

さて以上に述べた方法により、平均分子量 295 として算出した不鹸化物含量の値と普通の魚油不鹸化物定量法²²によって得た値とを比較したのが表 2 である。

ヨゴレブカ肝油 (*Carcharinus* sp.) の場合を除き両者が大体一致するを見る。ヨゴレブカ肝油はやゝ特殊な肝油で固体脂を甚だ多量に析出している所より、 C_{16} , C_{18} 等の分子量低き固体酸を含有することが多い上に不鹸化物含量も少いのでこのような誤差を生じたものであろう。普通のサメ肝油で不鹸化物含量 5% 以上のものについて適用すれば、本法は妥当な値を与えるものと思う。尚また将来各種サメ類肝油脂肪酸の平均分子量がより多数求められるならばこの方法の精度もさらに向上するであろう。

Table 2. Comparison of results obtained by the proposed method with those obtained by the usual method.

Species	Proposed method	Usual method
<i>Etmopterus pusillus</i> liver oil	40.9 %	39.2 %
<i>Chimaera barbouri</i> liver oil	34.5	33.3
<i>Squalus suckleyi</i> liver oil	14.5	14.0
<i>Prionace glauca</i> liver oil	11.6	9.9
<i>Squalus brevirostris</i> liver oil	7.1	7.2
<i>Carcharinus</i> sp. liver oil	-0.9	3.2

** 供試油脂を秤量後 2N アルコール性 KOH で鹸化し、初め 150cc、ついで 100cc のエーテルで 4 回抽出する。エーテル液は 10% アルコールにて作れる 2N KOH で 4 回洗滌後、10% HCl で酸性となし、つぎに Cl⁻ の反応のなくなる迄洗滌する。エーテル溶液は脱水後、エーテルを蒸発し去り不鹸化物を秤量する。この不鹸化物をアルコールに溶かし 1/10N KOH で滴定し、残留する脂肪酸をオレイン酸とし算出し先に得た不鹸化物量より差引き眞の不鹸化物量となしこれより不鹸化物含量を算出する。