アブラザメの肝臓よりビタミン油の抽出に関する研究*

立野 新光・田中 晴夫

(九州大学農学部水産化学教室)

Studies on the Extraction of Vitamin Oil from the Liver of the Dogfish

Shinko TACHINO and Haruo TANAKA

The oils contained in the fresh liver of the dogfish, *Squalus suckleyi*, could be extracted in several fractions by applying the processes of freezing, autolysis and alkali-digestion.

When the liver was once frozen and then autolyzed for several hours at a normal temperature the greater part of the oil in the liver was easily released, but the vitamin A potency of the oil was lower than that of the oil which was extracted by digesting the whole liver with alkali.

The oil removed from the liver-residue was small in its amounts, but the potency of vitamin A was very high.

As vitamin A content in the liver-residue was gradually raised with the increase of the oil released from the liver, the high vitamin A potency oil could be extracted even from the low vitamin A content liver.

緒 言

水揚地からアブラザメの肝臓を容器に入れてビタミン工場に輸送したものの中で、容器の上部に油が浮上しているものと浮上しない肝臓の表面が変色しているものがある。この理由については久しくわからなかつたが、新鮮な肝臓を一旦凍結して後溶解したところ、油が分離し易くなり、分離した油のビタミンA単位が、肝臓全体をアルカリで分解して得た油の単位に比較して可成り低いことがわかつた。それ故に、肝臓から自然に浮上して来る油の量を人為的に増減せしめ浮上油を除去することによつて、ビタミンの単位の低い肝臓からでも或る程度単位の高い油を採る事が出来るのではないかと考えられる。

辻本¹⁾、東²⁾ はサメの肝臓の煮取粕からビタミンの単位の高い油が得られたと報告しているし、高田等³⁾ は魚類の肝臓を組織学的に研究して肝臓中にはビタミンA含有油粒と非含有油粒とが別々に夫々一定の配列をなしていることを明かにしているので、肝臓の油粒を出来るだけ別々に抽出することによつて同じ肝臓から低単位のビタミン油と高単位のビタミン油を得ることが出来る訳である。

著者等は此の問題についてアブラザメの肝臓を原料として研究し、所期の結果を得、且つこれに附随した二三の新事実を知つたので報告する。

実 験 及 び 考 察

1. 実 験 方 法

試料は日本海産のアブラザメ肝臓を用い、初め凍結室に於て一昼夜冷凍した後室温で融解せしめ、チョツパーにて細断し、攪拌均一にしたものから 100g ずつを数個の 200cc のビーカーに採取した。これを恒温

1953年3月30日受理(印刷費負担)

* 昭和26年5月6日、日本水産学会年次大会で講演発表

器中で、夫々の温度で一定時間自己消化を行い、浮上した油を採取し、沈降した肝臓残渣は等量の水を加えて pH 8.6 で苛性曹達で分解して採油し、各々の場合の油の歩留及び油のビタミン A の含有量を測定した。ビタミン A の単位はロビボンドのチントメーターを用いて測定し、米国薬局方単位 (U. S. P. U.) で表した。

2. 冷凍と自己消化

50~65% 程度の油を含有する肝臓は一度冷凍して融解すればそのままでも室温で 10~20% (肝臓に対して) の油が浮上 (Release) するが、チョツパーをかけて細断すると 30% 位の油が分離し、更に温度を適当に上げて自己消化を促進せしめるときは 50~58% の油が浮上分離する。之に反し冷凍しない新鮮な肝臓は室温で 20%, 温度を適当に上げて 30% 迄しか油が浮上分離しない。第 1 表はアブラザメ肝臓を白色のものと黒色のものと 2 種類に分け、40°C で試験した結果であるが、分離する油の量は白・黒によつて殆ど差が認められない。自己消化中の酸価の上昇も極めて僅かであるから、アルカリ精製の時著しく歩留を減ずることはないが、酵素の作用を無くするため浮上分離した油は一旦加熱して酵素を分解する必要がある。

Table 1. Influence of freezing on the autolysis of liver

Sample			Time of autolysis (hr) At 40°C			
			1	2	3	4
White liver (oil cont. 64.5%)	Frozen	Released oil %	38.5	47.6	57.0	57.4
		Acid value	0.63	0.68	0.68	0.73
	Unfrozen	Released oil %	13.0	18.5	20.0	20.3
		Acid value	0.60	0.60	0.60	0.65
Dark liver (oil cont. 60.0%)	Frozen	Released oil %	36.7	45.5	52.0	53.5
		Acid value	0.96	0.96	1.05	1.05
	Unfrozen	Released oil %	17.5	21.7	25.5	26.0
		Acid value	0.90	0.90	0.90	0.90

3. 自己消化の温度

肝臓の自己消化の適温については第 2 表の如く 30~60°C の範囲であれば何度でも差支がなく、その程度の温度では 3 時間で肝臓中の油の 90% 前後の油が浮上分離する。浮上する油のビタミン A 単位は温度が高くなり浮上油が増加するにつれて僅かながら高くなる傾向があるが、酸価には殆ど影響がない。20°C 以下では油の浮上が困難であり、70°C 以上では蛋白質が凝固して来る。

Table 2. Influence of temperature on the autolysis of liver

Conditions of autolysis		Liver A (oil cont. 69.8%)			Liver B (oil cont. 65.5%)		
Temp. (°C)	Time (hr)	Yield of released oil	V. A in oil U. S. P. U. /g	Acid value	Yield of released oil	V. A in oil U. S. P. U. /g	Acid value
12	24	22(%)	600	0.60	30(%)	38,000	0.90
20	24	31	600	0.60	35	33,000	0.90
30	3	50	600	0.60	37	39,000	0.90
40	3	52	650	0.60	59	40,000	0.90
50	3	52	650	0.65	59	40,000	0.90
60	3	52	650	0.65	59	40,000	0.95

Table 3. Fractional extraction of vitamin oil from liver

Sample	Kinds of oil	Whole liver			Time of autolysis (hr)											
					1				2				3			
		Yield of oil	V. A in oil U. S. P. U. /g	Liver value	Yield of oil	V. A in oil U. S. P. U. /g	Liver value	Acid value	Yield of oil	V. A in oil U. S. P. U. /g	Liver value	Acid value	Yield of oil	V. A in oil U. S. P. U. /g	Liver value	Acid value
Dogfish liver A (dark)	Released oil	(%)			(%)	39,000	10,710	0.80	(%)	38,700	18,190	0.80	(%)	40,000	23,200	0.82
	Unreleased oil					58,000	22,150	0.30		77,000	14,780	0.25		130,000	10,400	0.19
	oil															
	Total	64.5	50,000	32,200	66.7		32,860		66.2		32,970		66.0		32,600	
Dogfish liver B (dark)	Released oil				26.5	20,000	5,200	0.96	36.7	20,500	7,520	0.96	53.5	20,500	10,970	0.96
	Unreleased oil				33.5	39,400	13,200	0.29	23.3	50,300	11,700	0.20	7.7	107,000	8,030	0.26
	oil															
	Total	59.2	31,000	18,350	60.0		18,400		60.0		19,220		61.2		19,000	
Dogfish liver C (white)	Released oil				37.0	920	340	0.72	47.5	975	463	0.72	54.0	1,120	608	0.72
	Unreleased oil				23.0	6,400	1,470	0.25	13.5	10,000	1,450	0.18	7.8	16,000	1,248	0.20
	oil															
	Total	60.0	2,900	1,740	60.0		1,810		61.0		1,813		61.8		1,856	
Dogfish liver D (white)	Released oil				33.0	120	40	0.60	48.5	120	58	0.65	53.0	140	74	0.65
	Unreleased oil				31.3	770	238	0.30	15.0	1,530	229	0.25	11.5	1,780	205	0.27
	oil															
	Total	64.0	430	275	64.3		278		63.5		287		64.5		279	
Cod liver	Released oil				18.0	1,900	342	11.2	28.0	1,970	551	12.0				
	Unreleased oil				28.1	4,000	1,120	0.50	19.0	5,000	945	0.60				
	oil															
	Total	43.0	3,000	1,280	46.1		1,462		47.0		1,496					

4. 分別採油

以上の実験結果を基礎とし、第3表に示した4種の肝臓について冷凍細断後 40°C で自己消化し、1時間・2時間・3時間の3回夫々の状態を精査した。表中 A・B は黒色、C・D は白色の肝臓、Whole liver とは肝臓全体をアルカリ消化したもので、油の歩留及びビタミン A の単位を示し、Liver value は所謂肝臓価であつて、 $\text{Liver value} = \text{単位数} \times \text{歩留\%} \times \frac{1}{100}$ である。

自己消化が進み浮上油が増加するにつれて肝臓蛋白は次第にビーカー底部に沈降し、肝臓の油の大部分が分離した時は浮上油と共に流出することはない。分離浮上する油のビタミン A の単位は肝臓全体の油のビタミン A の単位より遙に低く、然もビタミン A の濃度の低い肝臓程浮上油の単位の低くなる割合が大きい。之に反しビタミン A 濃度の高い肝臓程その割合が比較的小さいのは、高濃度のビタミン油を含有する肝臓はその機能が旺盛で、蛋白消化酵素も強く肝臓蛋白が早く分解されて高濃度のビタミン油が浮上油中に出て来るためと思われる。自己消化の時間が長くなるにつれて浮上油の単位が僅ながら上昇する傾向があるが、酸価の上昇は殆ど見られないことは第1表の場合と同様である。

要するに、自己消化によつて肝臓から分離浮上する油のビタミン A の単位は、肝臓全体をアルカリ処理で抽出したものよりも遙に低く、然も浮上油の量が多くなつても単位は殆ど一定であるから、浮上油が多くなり肝臓残渣の含油量が少くなる程、残渣の油のビタミン A の濃度が高くなる。

例えば第3表試料 C の場合、肝臓全体をアルカリ分解によつて採油すれば 2,900 U. S. P. U./g, 60% (生肝臓に対し) の油が得られるが、この程度のビタミン A 濃度ではビタミン油としての価値はない。ところがこの肝臓を冷凍後1時間自己消化することにより、920 U. S. P. U./g の浮上油として 37% 除去することが出来、残渣からアルカリ分解によつて 6,400 U. S. P. U./g の油を 23% だけ採ることが可能となる。この程度の単位であればビタミン油として相当の価値があるからそれだけ有利になる。浮上油の量は自己消化の時間によつて増減出来るから、肝臓全体としての単位と浮上油の単位がわかれば、肝臓残渣から得られる油も略所望の単位とすることが出来る。自己消化3時間で浮上する油を全部除去する時は、その肝臓残渣から 16,000 U. S. P. U./g, 7.8% の油が得られる。黒色の 30,000 U. S. P. U./g 以上の油を含有する肝臓であれば、100,000 U. S. P. U./g 以上のビタミン油を採ることも困難ではない。尚マダラ肝臓についても同様の試験を行いアブラザメの場合と同様の結果を得た。

Table 4. Vitamin A concentration in the oils of liver residues

Kinds of oil		Liver A (oil cont. 64.5%, 50,000 U.S.P.U./g)			Liver B (oil cont. 59.2%, 31,000 U.S.P.U./g)			Liver C (oil cont. 60.0%, 2,900 U. S. P. U./g)			Liver D (oil cont. 64.0%, 430 U. S. P. U./g)		
		V. A in oil U.S.P.U./g	Y	Z	V. A in oil U.S.P.U./g	Y	Z	V. A in oil U.S.P.U./g	Y	Z	V. A in oil U.S.P.U./g	Y	Z
Released oil	(%) 50~90	39,300			20,000			1,000			130		
Oils of liver residue	(%) 50	60,700	1.23	1.54	42,000	1.35	2.10	4,800	1.65	4.80	730	1.69	5.60
	40	66,100	1.32	1.68	47,500	1.53	2.37	5,750	1.98	5.75	880	2.04	6.76
	30	75,000	1.50	1.91	56,700	1.83	2.84	7,340	2.53	7.34	1,130	2.62	8.70
	20	93,000	1.86	2.36	75,000	2.42	3.75	10,500	3.62	10.50	1,627	3.78	12.50
	10	149,000	2.92	3.71	130,000	4.20	6.50	20,000	6.89	20.00	3,000	6.97	23.00

$$Y = \frac{\text{V. A in oil of liver residue}}{\text{V. A of whole liver oil}} \quad Z = \frac{\text{V. A in oil of liver residue}}{\text{V. A of released oil}}$$

第3表では自己消化の各時間で浮上する油の量の割合が一定していないので、各試料から浮上する油の量と肝臓残渣から得られる油の量との比率が一定した場合の肝臓残渣中の油のビタミンAの単位を次の如く肝臓価の式に従つて計算し第4表のような結果を得た。

$$\text{浮上油の平均単位数} \times \text{浮上油の量}(\%) \times \frac{1}{100} + \text{肝臓残渣中の油の単位} \times \text{肝臓残渣中の油量}(\%) \times \frac{1}{100} \\ = \text{肝臓価}$$

(此の式に於て肝臓残渣中の油の単位だけが未知で他は全部測定によつて知られる)

この場合含油量には関係なく肝臓全体の油を 100 とし、浮上せしめる油の量を 50% から 90% に増加する時は、肝臓残渣から得られる油の量は 50% から 10% に減ずることとなり、それだけビタミンAが濃縮されることとなる。即ち第4表中A肝臓に於て浮上油 50%、肝臓残渣中の油量 50% の時は、残渣中の油のビタミンAの濃度は 60,700 U.S.P.U./g となり、夫々 90%、10% とする時は 146,000 U.S.P.U./g となる。又ビタミンAの濃縮される割合については、肝臓全体から抽出した平均単位に対する比率(Y)と、分離浮上した油の平均単位に対する比率(Z)を示した。肝臓中の油の 90% までは浮上油として分離出来るから第4表の残渣中の油 10% の場合を各々の試料について比較して見ると、高単位(A)肝臓では夫々 2.92 倍(Y), 3.71 倍(Z), 低単位(D)肝臓では 6.97 倍(Y), 23.00 倍(Z)となつてゐる。

5. 鮮 度 の 影 響

鮮度の低下した肝臓では以上による分別採油は余り効果がない。それは恐らく鮮度の下つた肝臓は組織が崩壊し、ビタミンA含有油粒と非含油粒との配列が混乱するためであると考えられる。第5表は相当古くなつた肝臓について行つた試験で、肝臓残渣中の油のビタミンA単位と浮上油のそれとの比率は余り著しくない。それ故に新しい肝臓程此の比率が大きくなるものと考えられる。

Table 5 Influence of degradation.

Sample	Kinds of oil	Yield of oil	V. A in oil u.s.p.u./g	Acid value
Liver I	Released oil	50.7	665	1.54
	Unreleased oil	14.1	819	0.22
	Total	64.8		
Liver II	Released oil	50.7	575	1.57
	Unreleased oil	10.8	820	0.15
	Total	61.5		
Liver III	Released oil	40.0	44,000	1.83
	Unreleased oil	18.2	47,000	0.18
	Total	58.2		

摘 要

新鮮なアブラザメ肝臓は之をアルカリ分解する前に、冷凍と自己消化の操作を行うことにより、ビタミンの濃度を異にする数種類のビタミン油を分別採油することが出来る。冷凍した肝臓は適温で数時間

自己消化すれば容易に油の大部分が分離浮上するが、冷凍しないものでは油の分離が困難である。浮上油のビタミンA単位は肝臓全体をアルカリ消化して採つた油より低く、自己消化の初めと終りとは殆ど一定している。それ故に肝臓残渣中の油のビタミンAの単位は浮上油が多くなる程高くなる。従つてビタミン油の原料として余り価値のない肝臓からでも、その油の一部を浮上油として除去することにより高単位のビタミン油を採ることが出来る。低単位の油を含む肝臓程分離油の単位が低く肝臓残渣に残る油の単位が高くなる。この操作中に酸価の上昇は殆ど起らない。

然し鮮度に基づき低下した肝臓の場合は、肝臓残渣中の油のビタミンA単位と浮上油の単位とは著しい相違がないので此の方法は応用しても余り効果がない。

文 献

- 1) 辻本: “肝油の研究” pp 283~285 (1936).
- 2) 東: “水産副産物の化学的研究” pp 133~134 (1942).
- 3) 高田・勝井: 脂溶性ビタミン総合委員会第三回会議研究報告 (1950).