

サバ油の調理化学的变化について

清 野 多 紀 子

才 1 章 緒 論

サバは学名を *Scomber Japonicus Houttuyn* ¹⁾ とい、硬骨魚類サバ科科に属する。通常ゴマサバとマサバまたはホンサバの2種に分けられる。ゴマサバは腹に黒ゴマをまき散らした様な小さな黒点が散在している。又胴体が丸いので、名ゴマルサバとも呼ばれる。これに対してマサバは比較的ひらたいので、ヒラサバともいう。共に黒潮にのって海面近くを活発に泳ぐ活動魚で、春から夏にかけて北上し、冬南下する。

サバの一般成分は、Table-1 に示す如くであり、脂肪の含有量は4%であるが、これは雌雄、新古、季節などにより著しく異なる。秋サバと称する秋に獲れるマサバには、脂肪を15%も含有するものがあり、最も美味とされている。これはマサバは4~5月頃産卵するので夏は疲れているが、秋口には餌を食べて油がのり、元気を回復するからである。従って、夏の間だけはゴマサバの方が脂肪が多くて美味といわれる。

Table—1 サバの一般成分 ³⁾

	Cal	Water g	Protein g	Fat g	Sugar g	Ash g	Ca mg	P mg
生アバ	111	76.0	18.0	4.0	0.7	1.3	5	190
塩サバ	142	65.0	25.2	4.2	0.9	4.7	25	240

	Fe mg	Salt mg	V. A1. u	V. B1 mg	V. B2 mg	Naiacin mg	V. C mg	Refuse %
生サバ	1.8	136	50	0.15	0.20	8.0	3	46
塩サバ	7.0	3998	0	0.03	0.05	10.0	0	25

普通はマサバとゴマサバの2種に分けるがこれは単に産地が異なるだけで、同種のものであるという魚学者もある。⁴⁾

サバは「サバの生き腐れ」という程で、腐敗しやすいが、最も新鮮でかつ上等なものは横腹に1本薄い金色の筋が入っているものである。

我国の年間魚獲量は 268.442 t (1958年) で、千葉県、静岡県沖合、対馬海岸で多く魚獲する。サバは欧

米ではタイよりも上等な魚とされているが、日本においては、豊富にとれるため、あまり尊ばれない。しかし、塩焼、煮付、酢煮、味噌煮、道明寺蒸、ムニエル、シメサバ、サバ寿司、船場汁など調理方法も多数考案され、一般家庭用には欠かされない大衆的な魚である。⁵⁾

サバ油の一般性状については、辻本氏、日本油化学協会により、Table-2 に示す如く発表されている。⁶⁾

Table—2 サバ油の一般性状

	比重 (15°C)	屈折率 (20°C)	酸 価	鹼 化 価	沃 素 価	不鹼化物(%)
辻 本 氏	0.9301	1.4811	1.7	191.6	167.43	—
日本油化学協会	0.9299~0.9301	1.4764~1.4811	0.3~2.7	186~197	136~178	0.4~3.0

脂肪は調理によつての性質は大して変らないが、肉類や魚類のように脂肪組織のあるものは、加熱によつて脂肪の一部を分離損失することがある。強く加熱しすぎると、不飽和脂肪酸部に酸化分解が起つて、過酸

化物、酸、アルデヒドなどが出来て消化を害する。一旦酸化した油は、その後加速度的に変化が早くなり、又ビタミンAを酸化、失効させる。魚油の脂肪含有量はいろいろな事情によつて異なるが、その脂肪は不飽

和脂肪酸が多いため、乳脂や植物油、陸産動物油に比して、良質の油脂とは言い難い。

一般魚油の全脂肪酸中約20%が飽和脂肪酸で、その大部分はパルミチン酸である。ミリスチン酸、ステアリン酸がこれに次ぎ、ラウリン酸、ペーヘン酸などもわずかにある。揮発性脂肪酸では微量のカプロン酸、酪酸がある。残りの約80%は不飽和脂肪酸でそのうち最も多いのは、二重結合1個を有するオレイン酸である。その他二重結合1個を有するものには、デンセチン酸、ミリストオレイン酸、ゾーマリン酸、抹香酸、フィゼレオレイン酸、ガドレイン酸、ゴンドウ酸、鯨油酸、サメ油酸などがあり、二重結合2個のリノール酸系のはあまり見出されず、3個のものはヒラゴ酸、セゴリン酸があり、4個のものはモロクチ酸、アラキドン酸、5個のものはイワシ酸、ヒラガンラ酸、ニシン酸、シビ酸などがあり、6個のものはマクロ酸、7個のものはカツオ酸などがある。

一般魚油には以上の様な脂肪酸が見出されているが、サバ油の構成脂肪酸については、私の調べた限りでは発表されていなかった。

そこで私は、日本の日常家庭食品として、広く親しまれているサバについて、生の時と焼いた時では、その脂肪にどのような違いがあるかについて、研究を行なった。

第2章 実験の部

実験試料

一般性状の研究には昭和37年4月、5月に、又脂肪酸の検索のためには同年7月に京都中央市場より購入したマサバを使用した。

試料の調製

a. 生サバ油

サバの可食部を細かく切り三角フラスコに入れ綿栓した後、コッホ殺菌がまにて、30分間蒸し、冷後、乳鉢にてすりつぶし、再び三角フラスコに移し、約倍量のEtherを注ぎ、24時間放置後、Ether部分を濾過し、これに無水硫酸ナトリウムを入れ、24時間放置して脱水した後、Etherを蒸溜した。3回Ether抽出及び蒸溜をくり返した後、痕跡のEtherを減圧下にて除去した。こうして得た生サバ油は沈澱物が生じたので、吸引濾過してこれを除き生サバ油とした。

b. 焼サバ油

サバの可食部を、普通食事に用いる程度にアスベストの金あみ上で素焼した後、これを細かくほぐして、生サバ油の場合と同様にEther抽出法により得た油を吸引濾過して焼サバ油とした。

第1節 サバ油の一般性状

1 物理試験

1 外観

硬度、色相、臭気の三方面について行なった。結果はTable—3の如くである。

Table—3 外観

	生 サ バ 油			焼 サ バ 油		
	濾過前	濾 過 後		濾過前	濾 過 後	
		濾 液	濾 物		濾 液	濾 物
硬 度	液 体	(夏)液 体 (冬)粘濁流動体	ぶつぶつした 泥状のもの	液 体	(夏)液 体 (冬)粘濁流動体	殆んどなし
色 相	褐 色	黒褐色不透明	茶 色	褐 色	茶 色 透 明	黄 土 色
臭 気	魚 特 有 の 不 快 臭					

註) 1) 戸荊義次

末広恭雄共著; 食用動植物 254

内藤元男 (1960)

2) 朝日新聞; 続海の紳士録 8月24日 (1962)

3) 日本栄養士会; 食品標準成分表 37 (1960)

4) 多田鉄之助; 味の博物志 (1962)

5) 辻本満丸; 海産動植物油 239 (1918)

6) 日本油化学協会; 油脂化学便覧 17 (1958)

7) 岩田久敬; 食品化学要説 217 (1957)

2 比重⁸⁾

比重瓶の代用として10ccのメスフラスコを用いて測定した。

重クロム酸液で洗滌、乾燥後秤量したメスフラスコに、1度煮沸して測定温度20°Cよりも2°C低い温度に冷却した蒸溜水を満たし、ふたをしてオーバーフローさせ、恒温水槽に入れ、規定温度±0.2°Cになってか

ら30分間放置した後、蒸溜水の毛細管内の面を標線に正しく合わせ、乾燥した布で清拭後重量測定を行なった。

同時に供試油脂についても同様にして重量測定を行なった。

$$\text{比重} = \frac{A - B}{C - B}$$

但し、A = フラスコ + 試料の重量

B = フラスコの重量

C = フラスコ + 蒸溜水の重量

結果；生サバ油の比重 = 0.9151 (20°C)

焼サバ油の比重 = 0.9224 (20°C)

3 屈折率⁹⁾

Abbè氏屈折計により測定した。

結果；生サバ油の屈折率 = 1.4722 (40°C)

焼サバ油の屈折率 = 1.4714 (40°C)

以上比重並びに屈折率の測定結果は Table—4 に示す如くである。

Table—4 物理恒数表

	生 サ バ 油		焼 サ バ 油	
	実験結果	文献結果	実験結果	文献結果
比 重 (20°C)	0.9151	(15°C) 0.9301	0.9224	
屈折率 (40°C)	1.4722	(20°C) 1.4811	1.4714	

上表の如く比重は焼サバ油の方が大で、屈折率は生サバ油の方が大である。

II 化学試験

1 酸価¹⁰⁾

供試油脂 5g を中性の Alcohol-Ether 混液 (1 + 1) 40°C に溶解し、これに指示薬として、1% Phenol phtalein solution を加え、淡紅色を呈するに至るまで N/10-KOH で滴定した。油脂の色が茶色であるため、変色点が見分けにくいので、1% Phenol phtalein solution をしみこませた濾紙にガラス棒で油脂をつけて淡紅色になる点を見た。

$$\text{酸化} = \frac{A \times F \times 5.611}{\text{試料重量 (g)}}$$

但し、A = 滴定数 (cc)

F = N/10-KOH の力価係数

結果；生サバ油の酸価 = 6.84

焼サバ油の酸価 = 6.86

2 鹼化価¹¹⁾

供試油脂 5g に N/2-Alcohol性^{*1)} KOH50cc を加え、

逆流冷却器を付して、湯浴上で軽く沸騰する程度に約30分加熱し、完全に鹼化した。冷却後 1% Phenol phtalein solution 1 cc を加え、N/2-HCl にて紅色が消えるまで滴定を行なった。

同時に白試験を行なった。

$$\text{鹼化価} = \frac{(A - B) \times 28.05}{\text{試料重量 (g)}}$$

但し、A = 白試験滴定数 (cc)

B = 本試験滴定数 (cc)

結果；生サバ油の鹼化価 = 201.9

焼サバ油の鹼化価 = 177.8

3 沃素価——Wijs法¹²⁾¹³⁾

供試油脂 0.2g を 300cc の共栓三角フラスコに秤取し、精製四塩化炭素 10cc を加えて試料を溶解し、Wijo solution^{*2)} 25cc を加え、20~30°C の暗所に1時間放置後、10% KI 20cc を加え、1% 澱粉液を指示薬とし、N/10Na⁻thio sulphate solution^{*3)} で青色が消失するまで滴定した。

同時に白試験を行なった。

$$\text{沃素価} = \frac{(A - B) \times F \times 1.2691}{\text{試料重量 (g)}}$$

但し、A = 白試験滴定数 (cc)

B = 本試験滴定数 (cc)

F = N/10-Na₂S₂O₃ の力価係数

結果；生サバ油の沃素価 = 119.8

焼サバ油の沃素価 = 166.5

4 エステル価¹⁴⁾

(測定鹼化価——測定酸化) により求めた。

結果；生サバ油のエステル価 = 195.06

焼サバ油のエステル価 = 170.94

5 中和価¹⁵⁾

供試油脂 0.5g を正確に秤取し、中性 Alcohol^{*1)} 50cc 及び 1% Phenol phtalein solution 数滴を加え完全に試料を溶解し、これに指示薬の淡紅色が30秒続くまで N/10KOH にて滴定した。

$$\text{中和価} = \frac{A \times F \times 5.611}{\text{試料重量 (g)}}$$

但し、A = 滴定数 (cc)

F = N/10-KOH の力価係数

結果；生サバ油の中和価 = 2.69

焼サバ油の中和価 = 2.49

以上 化学試験の結果は Table—5 に示す如くである。

Table—5 化学恒数表

	生 サ バ 油		焼 サ バ 油	
	実験結果	文献結果	実験結果	文献結果
	6.84	1.7	6.86	
鹼化価	201.9	191.6	177.8	
沃素価	119.8	167.43	166.5	
エステル価	195.06	167.43	170.94	
中和価	2.69		12.49	

上表に示す如く酸価はわずかに焼サバ油の方が高く、焼くことによって酸価が1時的に促進されたと思われる。鹼化価は生サバ油の方が高く、沃素価は焼サバ油の方が高い。従って焼くことにより不飽和度が増したと考えられる。エステル価、中和価共に生サバ油の方が高い。

III その他の試験

1 粗脂肪中の沈澱物

生サバ油を Ether 抽出後、Ether を蒸溜して得た脂肪には15°C前後で茶色の沈澱物が生じた。吸引濾過して沈澱物と試料油とに分けた。濾物は生サバの方は茶色のぶつぶつした物であるが、焼サバ油の方は殆んどなく、わずかに黄土色のものが残った。これに Alcohol を加えて、湯浴上で加熱攪拌して溶解した後、冷蔵庫中に数日放置すると白色の結晶が析出した。これを濾別乾燥後 Alcohol に溶解して青色リトマス紙を浸したが、変化はなく従って有機酸ではないことが判明した。

2 粗蛋白質の定量¹⁶⁾

供試油脂の全窒素量をケルダール法によって定量し、全窒素量に6.25を乗じて粗蛋白質とする。

供試油脂3gを分解瓶に秤取し、少量の無水硫酸銅を加え、濃硫酸10cc程加え、ドラフトに入れ、小火で加熱した。あわが出なくなったら火力を強くし、分解が進むに従って濃硫酸を追加した。全量が25ccになるまで加えた。透明になった後、20分位煮沸し消化後、しばらく放冷した。冷後分解瓶に約2倍量の蒸留水を加え、ケルダールフラスコに注ぎ、次ぎに徐々に30% NaOH 15ccを加え、一方受器に N/10H₂SO₄20cc と Methyl red 2 滴を入れ、冷却器の先端が、H₂SO₄ solution に浸る様に装置して、蒸気を送り込み、H₂SO₄ solution が60cc になったら蒸溜を止め、3

分以内にN/10NaOH で滴定した。

同時に白試験を行なった。

全窒素量%

$$= \frac{(A - B) \times F \times 0.001401}{\text{試料重量 (g)}} \times 100$$

但し、A = 白試験の滴定数 (cc)

B = 本試験の滴定数 (cc)

F = N/10-NaOH の力価係数

結果はTable—6に示す如くである。

Table—6 粗蛋白質含有量

	生 サ バ 油	焼 サ バ 油
全窒素量 (%)	0.033	0.084
粗蛋白質 (%)	0.20	0.51

以上の結果から見て焼サバ油には N⁻ 化合物がやや多く溶解している事がわかった。

第2節 サバ油脂肪酸の検索

I 混合脂肪酸の調製¹⁷⁾

油脂100部に対しKOH30部を95% Alcohol 500部に溶かした溶液を作り、生サバ油150g、焼サバ油100gにそれぞれの割合に加え、逆流冷却器を付して、湯浴上で2時間加熱鹼化後 Alcohol を蒸溜して除き残留した石鹼を水に溶解し、Ether を加え分液漏斗中ではげしく振り混ぜ静置後、濁色薄黄色の上層不鹼化物と茶色透明の下層石鹼液とに分離させた。下層石鹼液に Ether を加え、更に1% Phenol phtalein solution を指示薬として1N-HClを加えて微酸性となし、分液漏斗中ではげしく振り混ぜ静置後、二層に分け、上層へ脂肪酸が移行した事を認めた。下層はぬきとり、Ether solution は洗液が酸性反応を呈さなくなるまで水で洗滌後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、大部分の Ether を蒸溜した後、減圧下にて痕跡の Ether を除去して、生サバ油からは茶色透明液体の混合脂肪酸110gを、焼サバ油からは赤色透明液体の混合脂肪酸74gを得た。従ってサバ油の脂肪酸含有量は約74%となる。

次いで脂肪酸の平均分子量¹⁸⁾、外観、比重、屈折率、酸価、鹼化価、沃素価、エステル価について測定し、Table—7に示す如き結果を得た。

Table—7 混合脂肪酸の一般性状

		生サバ油 混合脂肪酸	焼サバ油 混合脂肪酸
平均分子量		312	294
外 観	硬 度 (夏) (冬)	液 体 粘 稠 流 動 体	液 体 固 体
	色 相	黄 色	黄 土 色
	臭 気	不 快 臭	不 快 臭
比 重 (20°C)		0.9196	0.9263
屈折率 (40°C)		1.4681	1.4646
酸 価		160.27	180.37
鹼 化 価		211.78	204.77
沃 素 価		125.49	140.52
エ ス テ ル 価		51.51	22.40

上記の結果より、脂肪の時の測定結果と大体同じ傾向がみられた。すなわち比重は生サバ油混合脂肪酸の方が小であり、屈折率は生サバ油混合脂肪酸の方が大である。この関係は平均分子量が生サバ油混合脂肪酸の方が大であることを意味している。酸価及び沃素価は焼サバ油混合脂肪酸の方が高いということは脂肪について調べた時と同様、焼くことにより酸価促進され、又、不飽和度が増したと考えられる。鹼化価、エステル価は生サバ油混合脂肪酸の方が大で、これも脂肪の場合と同様である。

Ⅱ ポリエン酸の分離¹⁹⁾

—リチウム・セッケン・アセトン法—

一般に魚油にはポリエン酸を含有していると思われるので、これの分離を試みた。混合脂肪酸 1g につき Acetone 4 cc の割合で混合脂肪酸の Acetone solution を作り、次いで加熱し、熱いうちに LiOH の飽和水溶液²⁰⁾で中和した。5~6分煮沸還流させ、2時間放冷した。沈澱したリチウム・セッケンを吸引濾過し、少量の Acetone で容器及び沈澱を洗滌した。濾液を洗液に合せて大部分の Acetone を溜去後、分液漏斗に移し過剰の HCl でセッケンを分解するとポリエン酸が浮上す

Table—8 固定相と移動相の関係

固 定 相	移 動 相			
	Methyl alcohol (%)	Ethyl alcohol (%)	Acetic acid (%)	Acetone (%)
Ether-paraffin 20%	99 90			
Ether-paraffin 15%	99 90			
Ether-paraffin 10%	99 95 90 85 80	99 95 90 85	99 95	95
Ether-paraffin 5%	99 90			
Benzene-paraffin 10%	99 90			
Benzene-paraffin 5%	99 90			

るはずであるが、何も浮上しなかった。故に以後の脂肪酸の検索には混合脂肪酸のまま使用した。

Ⅲ Reversed Phase Paper Chromatography による脂肪酸の検出²⁰⁾²¹⁾

20) Journal of Chromatography Vol6. No. 3 264 (1961)

21) Journal of Chromatography Vol7. 507 (1962)

濾紙; 東洋濾紙 No. 50

固定相; 5%, 10%, 15%, 20%の各液体Paraffin-Ether solution 及び 5%, 10%の液体Paraffin-benzene solution

方法; 一次元上昇法

温度; 32~36°C

移動相; 99%, 95%, 90%, 85%, 80%, 70%の各々の Methyl alcohol solution

99%, 95

%, 90%, 80%の各々の solution

99%, 95

%の各々の Acetic acid solution

95% Acetone solution

発色剤 95% Ethyl alcohol の 0.2% S-diphenyl carbazide solution

操作; 一次元東洋濾紙 No. 50 に一樣に固定相の液をつけ30分間風乾した後下から5cmのところに Ether に溶かした試料及び standard を毛細管でつけ、よく乾かした後、移動相の液が濾紙の先端 1~2cm 浸るまで円筒に入れ栓をして、恒温器の中で展開した。展開液が Methyl alcohol 及び Ethyl alcohol の場合は10時間、Acetic acid 及び Acetone の場合は24時間展開し、濾紙の上から2cmの所まで上昇したら取り出し、溶媒を落すため流水で2度洗滌し、次いで0.5molの Acetic acid を含む 0.1% Mercuric acetate solution に15分間浸す。次ぎに過剰の Mercuric acetate solution を流水で45分間洗滌した後、これを取り出して風乾し、発色剤をかけ

ると紫色の spot が出る。

実験した固定相と移動相の関係は Table—8 に示す如くである。

上表のうち○印をつけたもの以外は殆んど spot ができなかった。

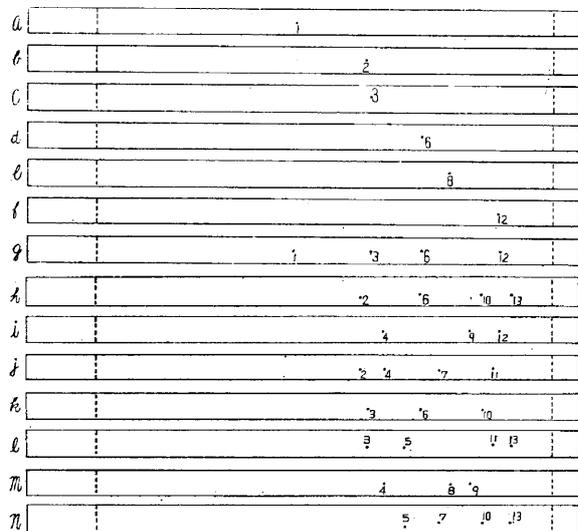
実験したうちで比較的良好な結果をえた10% Ether-paraffin の固定相により99%の Methyl alcohol で展開したものと 10% Ether-paraffin の固定相により 90% Methyl alcohol で展開したもの及び 10% Ether paraffin の固定相により 90% Methyl alcohol で展開したものの 3 例を表及び図で示すと次の如くである。

Table—9 Paper chromatography による脂肪酸の分離 (その I)

(固定相 10% Ether paraffin)
(移動相 99% Methyl alcohol)

spot 番号	試料Rf値		対照試験 Rf値	脂肪酸名
	生サバ油	焼サバ油		
①	0.52		0.51	stearic acid
②	0.58			oleic acid
③	0.60	0.62		palmitic acid
④	0.65	0.65		?
⑤		0.67		?
⑥	0.71	0.71	0.70	myristic acid
⑦	0.73			?
⑧		0.76	0.77	linoleic acid
⑨	0.78	0.78		?
⑩	0.82	0.83		?
⑪	0.85	0.85		?
⑫	0.87		0.87	linolenic acid
⑬	0.91	0.90		?

Fig—1 固定相 ; 10% Ether paraffin, 移動相 ; 99% Methyl alcohol solution による paper chromatogram



- a ; Stearic acid b ; Oleic acid
- c ; Palmitic acid d ; Myristic acid
- e ; Linolenic acid f ; Linolenic acid
- g ~ j ; 生サバ油 h ~ n ; 焼サバ油

Table—10

Paper chromatography による脂肪酸の分離 (その II)

(固定相 10% Ether paraffin 溶液)
(移動相 95% Methyl alcohol 溶液)

spot 番号	試料Rf値		対照試験 Rf値	脂肪酸名
	生サバ油	焼サバ油		
①		0.53		?
②	0.57	0.57	0.57	Oleic Acid
③		0.65		?
④	0.67	0.68		?
⑤	0.69	0.69	0.69	Myristic acid
⑥	0.77	0.78		?
⑦		0.81		?
⑧	0.83			?
⑨	0.85	0.84	0.85	Linolenic acid
⑩	0.89	0.89	0.88	Linolenic acid

Table—11

Paper chromatography による脂肪酸の分離 (その III)

(固定相 10% Ether paraffin 溶液)
(移動相 90% Methyl alcohol 溶液)

spot 番号	試料Rf値		対照試験 Rf値	脂肪酸名
	生サバ油	焼サバ油		
①	0.28			?
②	0.36			?
③	0.48	0.48	0.50	Stearic acid
④	0.56	0.56	0.56	Oleic acid
⑤	0.60	0.58	0.59	Palmitic acid
⑥	0.65	0.64		?
⑦	0.67	0.67		?
⑧	0.74	0.74		?
⑨	0.80	0.80	0.80	Linoleic acid
⑩	0.86	0.85		?
⑪	0.92	0.90		?
⑫	0.95		0.96	Linoleic acid

以上の 3 つの例をとり出して表示したが、その他固定相 ; 10% Ether paraffin solution, 移動相 ; 85% Methyl alcohol solution によるもの或いは、

固定相; 10% Benzen paraffin slution, 移動相; 99%又は95%の Methyl alcohol solution との組合せでも大体同じ様な結果であった。

固定相の Paraffin solution が 20%や 15% のもの及び, 移動相 Ethyl alcohol-solution, acetic aci Solution, acetone などのものは殆んど鮮明な spot ができなかった。

以上の結果より総合して生サバ油, 焼サバ油共に stearic acid, Palmitic acid, Oleic acid, Myristic acid, Linorleic acid, Linolenic acid の 6 種の脂肪酸と数種の不明の脂肪酸の存在を推定した。

第3節 不鹼化物の検索

1 不鹼化物の分離²²⁾

混合脂肪酸を調製した場合の上層不鹼化物を分液漏斗にとり, ether を加えてよく混和した後, 1% KOH を静かに加える。放置後完全に水層を分離させてこれを除き更に 1% KOH で 2 回洗滌した後, 蒸溜水で洗液がアルカリ性を呈さなくなるまで Ether 層を洗滌した。大部分の Ether を回収した後痕跡の Ether を減圧下で駆逐し, 乾燥させて, 黒褐色の不鹼化物を得た。

II 不鹼化物の定量²³⁾

供試油脂 5 gr を秤取し Alcohol 30cc 加えこれに conc. KOH 5 cc を加え, 内容物を混合した。次いで逆流冷却器を付けて, 20分間湯煎上で煮沸鹼化した。鹼化後30分間放置し冷後150ccの Ether を加え, 分液漏斗に移し, よく混合した後 1% KOH を加えてゆるくまわしながら振って放置し水層を除く。さらに 100 cc の 1% KOH で 2 回洗滌した後, 蒸溜水で洗液がアルカリ性を呈さなくなるまで ether 層を洗滌し, あらかじめ秤量した 25cc の三角フラスコに移し, Ether を蒸発させた後, 105°C の空気浴中で乾燥し, 恒量を求め, 総量からフラスコの重量を減じて, 不鹼化物量として試料に対する%を求めた。

結果; 生サバ油の不鹼化物=2.43%

焼サバ油の不鹼化物=2.25%

わずかに生サバ油の方が不鹼化物を多く含んでいる。

III Sterin の推定

1 Lieberman-burchard 氏反応²⁴⁾

少量の不鹼化物に無水酢酸 1 cc を加えて湯浴上で溶解し, 冷却後 conc. H₂SO₄ を滴加すると赤から次第に紫色となり, ついに暗緑色となった。

2 Salkowski 氏反応²⁵⁾

少量の不鹼化物を CHCl₃ 2 cc に溶解した後 2 cc の

conc. H₂SO₄ を加えて振盪放置すると CHCl₃ solution は赤茶色から次第に紫色となりついに褐色となった。

3 Digitonid の生成²⁶⁾

少量の不鹼化物を 90% Alcohol に溶解し, 1% Digitonin の 90% alcohol solution を加えて加温すると, 不溶性乳白色のものを生じた。一夜放置後濾過し沈澱物を取り, Ether で洗滌後, デシケーターで乾燥すると生サバ油不鹼化物は融点 227.5°C, 焼サバ油不鹼化物は融点 216.5°C なる Digitonid を生成した。

以上不鹼化物の呈色反応及び特異反応の結果より, サバ油の不鹼化物は Cholesterin なる事を推定した。

註)

8) 日本油化学協会; 油脂化学便覧 314 (1958)

9) 日本薬学会; 衛生試験法註解 40 (1957)

10) 日本薬学会; 衛生試験法註解 41 (1957)

11) 松山芳彦島崎通夫共著; 実験食品化学 95 (1955)

12) 松山芳彦島崎通夫共著; 実験食品化学 96 (1955)

13) 栄養学ハンドブック編集委員会 栄養学ハンドブック 94 (1961)

14) 同上

15) 日本油化学協会; 油脂化学便覧 338 (1958)

16) 日本油化学協会; 油脂化学便覧 289 (1958)

17) 日本油化学協会; 油脂化学便覧 376 (1958)

18) 東京大学農学部農芸化学教室; 実験農芸化学 342 (1952)

19) 日本油化学協会; 油脂化学便覧 378 (1958)

20) Journal of chromatography Vol. 6 264 (1961)

21) Journal of chromatography Vol. 7 507 (1962)

22) 日本油化学協会; 油脂化学便覧 129 (1956)

23) 松山芳彦島崎通夫共著; 実験食品化学 100 (1955)

24) 松山芳彦島崎通夫共著; 実験食品化学 101 (1955)

25) 同上

26) 日本油化学協会; 油脂化学便覧 381 (1958)

* 1) N/2 alcohol 性 KOH

約 40g の純 KOH をなるべく少量の水にとかし, これに 94% Alcohol を加えて 1 ℓ とし 1 日放置後, 沈澱を濾別して用いる。

* 2) ウィース液

ICl_3 7.9g 及び, 1 8.7g を各々別に温水酢酸に溶かした後, 混合して氷酢酸を追加して 1 ℓ としたものを。

* 3) チオ硫酸ナトリウムの力価標定

結晶 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 25g を水に溶解して 1 ℓ とし力価を決定する。すなわち 10% KI 10cc と conc. HCl 5 cc の混合物 25cc を正確に加え, 100cc の水で希釈後 1% 澱粉液を指示薬とし, 上記の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定する。

* 4) 中性 Alcohol

使用直前に 1% Phenol phthalein solution を指示薬として N/10-KOH で中和しておく。

* 5) 水酸化リチウムの飽和水溶液

約 4 規定

第 3 章 総 括

- 1 サバ油の一般性状試験として, 物理恒数及び化学恒数の測定を行なった結果, 比重はわずかに焼サバ油の方が大であり, 屈折率は生サバ油の方が大であった。酸価はわずかに焼サバの方が高く, 焼くことにより酸化されたものと思われる。鹼化価は生サバ油の方が高く, 沃素価は焼サバ油の方が高い。従って焼くことにより不飽和度が増したと考えられる。
- 2 粗製サバ油中の沈澱物はリトマス反応が酸性を示さないので, 有機酸ではない事が判明した。
- 3 サバ油中の窒素の含量は極くわずかであるが, 焼サバ油の方にやや多く溶解している事がわかった。
- 4 サバ油の一般性状について述べたことは混合脂肪酸の場合にもあてはまり, 平均分子量は生サバ油の混合脂肪酸の方が大で, これは一般性状の関係と一致している。
- 5 サバ油の構成脂肪酸の検索に際しては, まだ決定的方法が見出されていない Paper chromatography によつたため相当の期間を要したが, Journal of chromatography の 6 巻, 7 巻に C. V. Viswanathan と missmeera Bai により発表されている逆相 Paper chromatography をもとにして実験した結果, 固定相 :10% Ether paraffin solution 移動相:99%, 95%, 90% Methyl alcohol solution を用いたものが較的良好な結果をもたらした。これにより, Stearic acid, Oleic acid, Palmitic acid, Myristic acid, Linoleic acid, Linolenic acid, の 6 種の脂肪酸と数種の不明の脂肪酸の存在を推定

した。

- 6 サバ油の不鹼化物は Lieberman-Burcharcl 氏反応, Salkowski 反応等の呈色反応及び, Digitonid の生成の特異反応により Cholesterin なる事を推定した。

この研究にあたり, 種々懇切な御指導をいただきました平教授, 並びにいろいろお力添え下さいました研究室の方々に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 朝日新聞; 続海の紳士録 (1962)
- 戸荻義次 }
末広恭雄 } 共著; 食用動植物 (1960)
内藤元男 }
- 日本栄養士協会; 食品標準成分表 (1960)
- 多田鉄之助; 味の博物誌 (1962)
- 辻本満丸; 海産物油 (1918)
- 日本油化学協会; 油脂化学便覧 (1958)
- 岩田久敬; 食品化学要説 (1957)
- 日本薬学会; 衛生試験法註解 (1957)
- 栄養学ハンドブック編集委員会; 栄養学ハンドブック (1961)
- 松山芳彦 島崎通夫共著; 実験食品化学 (1955)
- 東京大学農学部農芸化学教室; 実験農芸化学上巻 (1952)
- 佐竹一夫; クロマトグラフィー (1955)
- Journal of Chromatography Vol. 6 (1961)
- Journal of Chromatography Vol. 7 (1962)
- 森高次郎 橋本芳郎 共著; 水産利用学 (1952)
- 岩本久敬; 食品化学 (1955)
- 有本邦太郎; 栄養綜典 (1954)
- 奥田譲 大谷武夫共著; 水産食品製造化学 (1950)
- 岩狭興三郎; 食物化学 (1953)
- 宮道悦男 島野武共著; 動植物成分 (1955)