

## 烏賊類加工廢料之利用研究

### 赤魷廢棄物之利用

賴永順·吳素珠·陳主惠

#### Utilization of Squids *Ommastrephes bartrami* from Viscera Separation of Visceral Oil and Fish Soluble.

Yung-Shun Lai, Su-Chu Wu and Jun-Huey Chen

The squid viscera contained about 36 % lipid. 20 % visceral oil can be separated by autolysis. This oil contained about 19 % of C20:5 fatty acid and about 24 % of C22:6 fatty acid. These fatty acids are essential to prawn.

The digested solution, which was separated from the oil, contained several kinds of amino acids such as glycine, alanine, valine, glutamic acid, and histidine. The squid visceral oil had no ink sack. These amino acids were good feeding activators for grass shrimp.

About 6 % skin meal, which contained 65 % of crude protein, was get from the skin of squid. The skin meal was one of the best feed for prawn.

The isolation of lysozyme from the ink of squid was also studied. 0.5 % isolated lysozyme could inhibit some kinds of microorganisms.

#### 前 言

本省的遠洋魷漁業發端於民國六十一年之試探性作業。當時只有一條船，全年的漁獲量只有七十五公噸。

至今已有十年的歷史。在此期間由於政府有關單位的適切輔導及漁民不斷努力，發展的很快，漁船的數量也由一艘增加至十二艘。漁獲量亦增加至叁萬公噸之譜，不但可以充分自給自足，尚有餘額須設法外銷。限因於漁價較國外產品高。（阿根廷魷魚產地價格約為新台幣 20 - 25 元/kg，日本的約為新台幣 30 - 40 元/kg），要加工外銷缺乏競爭力，因此計劃利用廢棄之內臟，（約為整條魷魚之 20 % 前後）加以利用一方面增加副產物收入，另一方面也可減少工廠排水造成水污染。

魷魚內臟經分析結果含油量相當高（約為 36 %），且高度不飽和脂肪酸含量也很高，極適合養蝦用飼料油及海水魚之飼料用油，因此實施魷魚內臟油對草蝦之攝餌促進效果試驗。另外抽油後之消化液經分析結果發現含有對草蝦有促進攝餌效果的氨基酸，如濃縮至 1/3 時其中有效氨基酸之含量幾近於魷魚粉，因此認可代替進口之高價魷魚粉，經試驗結果得到預期成效。此事實已引起南部飼料業者之重視，已有二家飼料廠使用此原料製成成品銷售，據業者面告養殖成果頗為理想，且可減少成本，另外也指導業者作抽油及魚精產品頗收到飼料製造商之賞識。依目前的魷魚漁獲量估計如全部內臟及

廢料加以利用，全年可收回約值新台幣陸仟萬元之副產收入。

以下就試驗情形提出報告，敬請斯業先進賜正。

### 材料與方法

魷魚內臟、魷魚墨汁、標準氨基酸、菌種及標準溶菌酶。

*Bacillus subtilis*, *Sarcina latea*, *Bacillus cereus*, *Var mycoides*, *Eschericia*

#### 一、溶菌酶的抽取，力價及抗菌力測定

##### 1 溶菌酶之抽取：依下記方法實施之。

墨汁  
↓  
5% NaCl - CH<sub>3</sub>OH  
↓ → 5% CH<sub>3</sub>COOH PH5.0  
攪拌 2hr  
↓  
遠心分離 ( 25min 3000 rpm )  
↓  
取上層液 ( 同樣方法做幾次 )  
↓ → 用 NaOH 調整 pH11.5 ( 取沈澱物 )  
再過濾  
↓  
用酒精洗到中性為止 → 真空乾燥。

##### 2 溶菌酶力價測定

先以標準溶菌酶測出標準曲線，再利用波長吸光度測定溶菌酶之力價。

##### 3 溶菌酶抗菌力測定。

a. 培養基：M-1, M-2, M-8, M-10

b. 菌種：*Bacillus subtilis*, *Sarcina latea*, *Bacillus cereus*, *Var mycoides*, *Eschericia*.

c. 方法：利用雙層抗生素測定法。

先把底層培養基取 10 ml 放入培養皿中加入 4 ml 種層。後放入皿個圓筒，再把溶菌酶放入圓筒中培養 18 - 24 hr 測量抑圈。

#### 二、魷魚內臟油之抽取及油脂的特效及成分測定方法。

##### 1 魷魚內臟油之抽取

魷魚內臟調整 pH 4.7，溫度 55°C 經一小時自家消化後殺菌半小時。遠心分離取出油脂。

##### 2 油脂測定：

(1) AV：稱取油脂樣品於 200 三角瓶中，加入酒精—乙醚之混合溶劑 50ml，使之溶解均勻，加入 2 - 3 滴指示劑氫氧化鉀溶液滴定之。並不斷地搖動三角瓶直至微紅色能續 30 秒為止。

(2) TBA：稱取油脂樣品放 50ml 三角瓶中加入四氯化碳 10ml 再加入 TBA 試劑 10ml，振盪 4 分鐘，萃取上層液，加熱沸騰 30 分鐘，於 530 μm 測定吸光度。

(3) IV：依正確稱取規定法測定樣品於 500 ml 有蓋三角瓶中加入 10 ml 氯仿溶解，以吸管加入

Hanus 液 25ml，放置暗處，並時常以搖動，經一小時後加入 10 ml 之 10% 碘化鉀溶液，搖勻再加入 100ml 之蒸餾水用硫代硫酸鈉溶液滴定至呈淡黃色後加入數滴澱粉指示劑，繼續滴定至藍色消失為終止。

### 三、攝餌促進效力測定

各種氨基酸，魷魚內臟抽出油及魷魚內臟消化液對草蝦之攝餌促進作用。在同一個條件下：（如同一定的溶器、比重、濃度、光度、溶氧量下）。以澱粉 5 g 加一定量試驗餌料測定誘引力多少。

### 四、脂肪分離法

1 TLC: 抽取油脂滴入 TLC 板於 (PE : E : ALc 82:18:1) 展開於 2' - 7' dichlorofluorescein 噴。

2 GC: 抽取油脂先於 Column 精製再脂化打入 GC 分析。

表 1 溶菌酶測定

Table 1 Test of lysozyme on antiorganisms

自裝樣品 sample	吸光度 absorbance	標準濃度 concentration
2 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.000	—
4 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.000	—
8 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.001	—
12 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.001	—
16 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.001	—
20 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.003	2.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$
1mg/ml	0.006	6.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$

表 2 標準溶菌酶與抽出活性溶菌酶比較

Table 2 Antimicrobial test of standard lysozyme and extractive sample lysozyme

species 菌種	lysozyme 溶菌酶	Sarcina lutea	Bacillus var my- coide	Bacillus subtilis	Eschericia coli
concentration 濃度					
standard	2 $\mu\text{g}/\text{ml}$	1.65 cm	1.65cm	1.65 cm	—
sample	2 $\mu\text{g}/\text{ml}$	—	—	—	—
sample	4 $\mu\text{g}/\text{ml}$	—	—	—	—
sample	8 $\mu\text{g}/\text{ml}$	—	—	—	—
sample	12 $\mu\text{g}/\text{ml}$	—	—	—	—
sample	16 $\mu\text{g}/\text{ml}$	—	—	—	—
sample	20 $\mu\text{g}/\text{ml}$	—	—	—	—

sample	1mg/ml	1.2 cm	1.1 cm	1.2 cm	—
sample	5mg/ml	1.2 cm	1.2 cm	1.2 cm	—
sample	50mg/ml	1.5 cm	1.5 cm	1.5 cm	—

### 結果與討論

由表 1.2 可知溶菌酶對菌種有特異性。對 *Sacina lutea* *Bacillus var mycoiale*, *Bacillus subtilis*。濃度為 1mg/ml 就有抑制菌種效用。對 *Eschericia coli* 菌就沒有效果。惟抽出溶菌酶之純度較低，約為 standard 之濃度的  $\frac{1}{1000}$  倍。

表 3 各種氨基酸對草蝦誘引力的測定

Table 3 Test of stimulatory activity of amino acid on grass shrimp

成分 components	濃度 concentration	攝餌頻度 (次/5min) frequency of biting/5 min	攝餌頻度 (次/hr) frequency of biting/hr	對蝦誘引 百分率 %	攝餌等級 feeding behavior
甘氨酸 glycine	30 mg	3	25	147	A
丙氨酸 alamine	30 mg	6	24	143	A
纈氨酸 valine	30 mg	4	23	133	A
麥氨酸 glutamic acid	30 mg	3	17	100	A
組氨酸 histidine	30 mg	2	19	111	A
魷魚內臟油 squid viscera oil	50 mg	4	17	119	A
不含墨汁消化液 no ink contained autoluzate	5 g	3	17	121	A
離氨酸 lysine	30 mg	3	12	74	B
精氨酸 arginine	30 mg	1	9	50	B
亮氨酸 leucine	30 mg	2	11	78	B
蛋氨酸 methionine	30 mg	1	2	14	C
苯丙氨酸 phenylalamine	30 mg	1	7	50	C
異亮氨酸 isoleucine	30 mg	0	3	21	C
含墨汁消化液 contain ink sack autoluzate	5 g	0	4	28	C
魷魚墨汁 squid ink	5 g	0	3	21	C

\* A : Table grass shrimp gathered around the sample and their feeding behaviors, such as pulling and biting of the sample were very active.

B : Table grass shrimp apparently bit the sample, but did not bite it off.

C : Table grass shrimp touched the sample but did not bite it.

由表 3 得知不同氨基酸對草蝦有不同的誘引作用。其中誘引效果最好的如 glycine, alamine, Valine, glutamic acid, histidine 及 squid viscera oil, no ink contained...等。對於 methionine phenylalamine, isoleacine 及 containe ink sack squide ink 效果不佳。

表 4 赤魷各部份的比率  
Table 4 Body ratio of squids

體 部	內 臟	皮	墨 汁	頭與腳部	鰭 部
body	viscera	skin	ink	head and armss	fin
37 %	15.92 %	1.89 %	1.28 %	32.05 %	9.09 %

表 5 赤魷內臟一般成份測定  
Table 5 Common components of squids

component 成 份 名 稱 name	水 份	粗 蛋 白	粗 脂 肪	灰 分
	moisture	crude protein	crude lipid	ash
赤魷內臟 squid viscera	53.53 %	6.54 %	36.09 %	1.25 %
放在工廠的赤魷內臟 squid viscera gathered in factory	62.69 %	14.51 %	20.97 %	1.31 %
赤魷內臟分解後的消化液 digested soln of squid viscera.	77.26 %	13.60 %	7.63 %	1.12 %

表 6 赤魷內臟油脂脂肪酸的測定  
Table 6 Fatty acid composition of squid oil

sample 樣 品 results 結 果	粗 製	精 製
	crude fatty acids	purified fatty acids
C14:0	1.45	2.15
C15:0	0.53	0.5
C16:0	12.02	11.66

C16:1	1.61	—
C17:0	—	—
C18:0	2.33	2.07
C18:1	20.50	22.1
C18:3	1.27	—
C18:4w3	0.64	—
C20:1	17.66	20.12
C20:5w3	19.02	18.84
C22:1	3.95	3.54
C22:5w3	0.99	1.03
C22:6w3	18.05	17.99

表7 氨基酸分析實驗

Table 7 Amino acid analysis data sheet

分析 Analytic results	Sample	北海赤魷內臟消化濃縮液	魷魚粉
	樣品	digested soln of viscera of squid ( <i>ommatrephes bartrami</i> )	squid powder
天門冬氨酸	aspartic acid	1.96	6.93
丁氨酸	threonine	0.91	3.06
絲氨酸	serine	0.91	3.14
麥氨酸	glutamic acid	2.64	10.85
脯氨酸	proline	0.51	1.70
甘氨酸	glycine	1.00	3.42
丙氨酸	alanine	1.05	3.65
胱氨酸	cystine	—	—
纈氨酸	valine	0.94	2.70
蛋氨酸	methionine	0.61	2.65
異亮氨酸	isoleucine	0.99	3.28
亮氨酸	leucine	1.56	5.79
酪氨酸	tyrosine	0.72	2.78
丙氨酸	phenylalanine	0.88	3.10
離氨酸	lysine	1.48	4.89
氨	ammonia	0.38	1.29
組氨酸	histidine	0.30	0.93
精氨酸	arginine	1.22	5.39

由表 4. 5. 得知魷魚廢棄物約佔 19 - 20 左右，每年漁獲量約有叁萬公噸。廢棄物估量由此可觀。其中赤魷內臟脂肪含量約佔 20 - 30 %。由表 6. 圖 4. 5. 6. 得知含有不飽和脂肪酸及 cholesterol 很高，其中不飽和脂肪酸含有 C18: 4w3, C20: 5w3, C22: 5W3, C22: 6w3... 等 w3 最爲水產飼料所必須品，cholesterol 是蝦脫殼時之補充品，所以可做爲水產飼料中的油脂添充劑。

由表 7. 得知赤魷內臟含有豐富的 Amino acid 及 peptide 約爲魷魚粉的 1/3 倍，因此認可代替進口之高價魷魚粉。

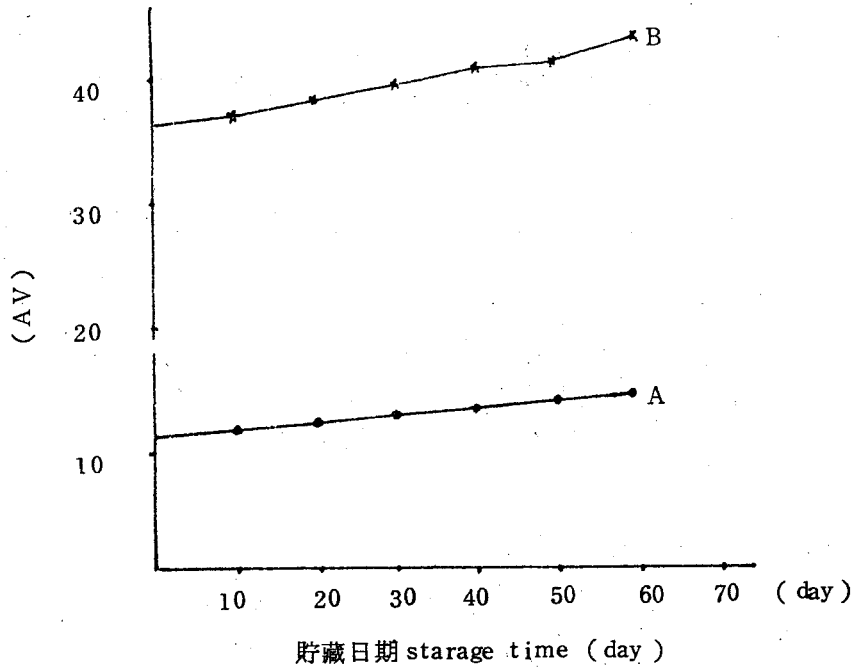


圖 1 赤魷內臟油貯藏中油脂 AV 變化

Fig 1 Change of acid value of squid viscera oil during storage.

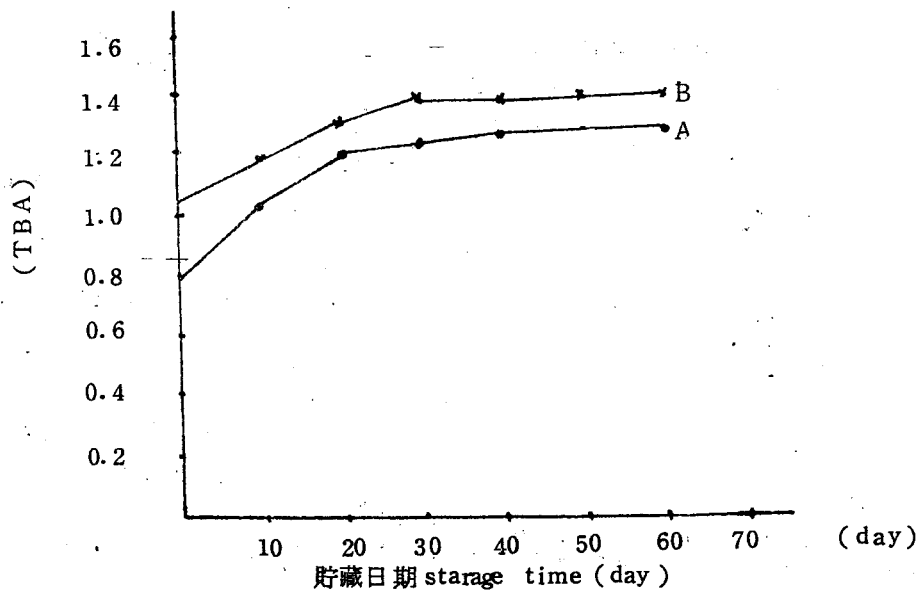


圖 2 赤魷內臟油貯藏中油脂 TBA 變化

Fig 2 Change of TBA-Value of squid viscera oil during storage.

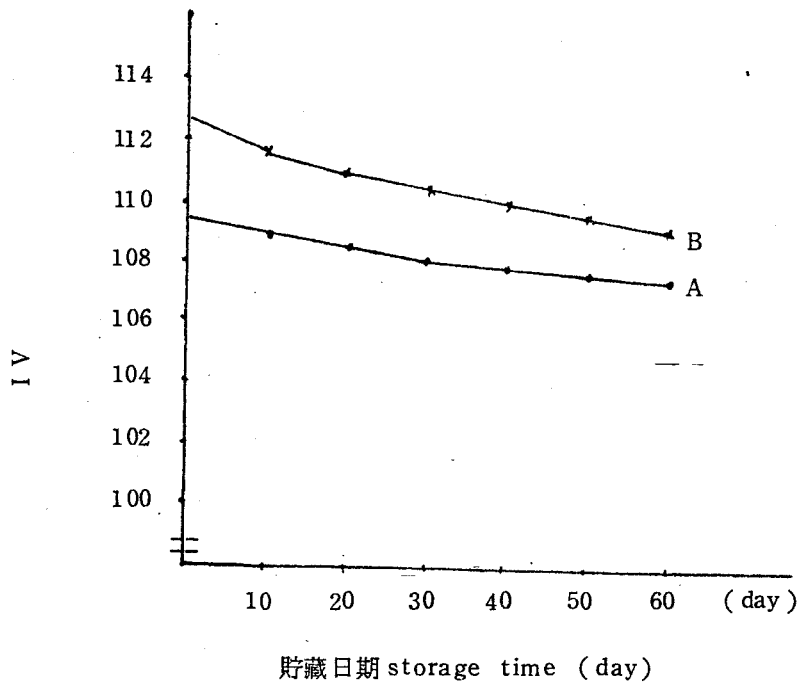


圖 3 赤魷內臟油貯藏中油脂 I.V 變化

Fig 3 Change of Iodine-Value of squid viscera oil during storage.

### 摘 要

一、魷魚內臟自家消化後油脂約佔 20—30%。含有不飽和脂肪酸 W 3 W 6 及 cholesterol 均是水產飼料所必須之油，只因肝臟中含有紅褐色色素，必須精製才能廣擴利用，目前只能用為飼料用油。其他消化液約佔 65—70% 所含 Amino acid 及 peptide 豐富，頗有促進草蝦攝餌作用。

二、抽取出來溶菌酶與標準溶菌酶比較。抽取之溶菌酶具有特異性，對某些菌種有抑制作用，對某些菌種沒有效果。惟所抽出的溶菌純度較低。約為標準溶菌酶之 1/1000，須要再純化。

三、草蝦對不同的氨基酸有不同反應作用，其中促進攝餌效果優良的有 glycine, alamine, valine, glutamic acid histidine, squid visera oil, no ink sack contained autoluzate 一等。至於適當量多少，最能促進攝餌行動必須再探討，擬候下年再執行。

### 參考文獻

- 1 日本水產學會 (1978, 4)。養魚和飼料脂質。
- 2 伊奈和夫 (1981)。植物蛋白質的配合飼料之利用。養殖 18(9)。
- 3 Shinya Fuke, Shoji Konosu and Kazuo Ina (1981) *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 47 (12), 1631.
4. Atsushi Moc Hizuk An Antiseptic Effect of Cuttlefish Int (1979) *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 45(11), 1401-1403.
5. In-Hslu Tung Report of the Institute of Fishery Biology of Ministry of Economic Affairs and National Taiwan University (1981) 3, 12 ~ 37



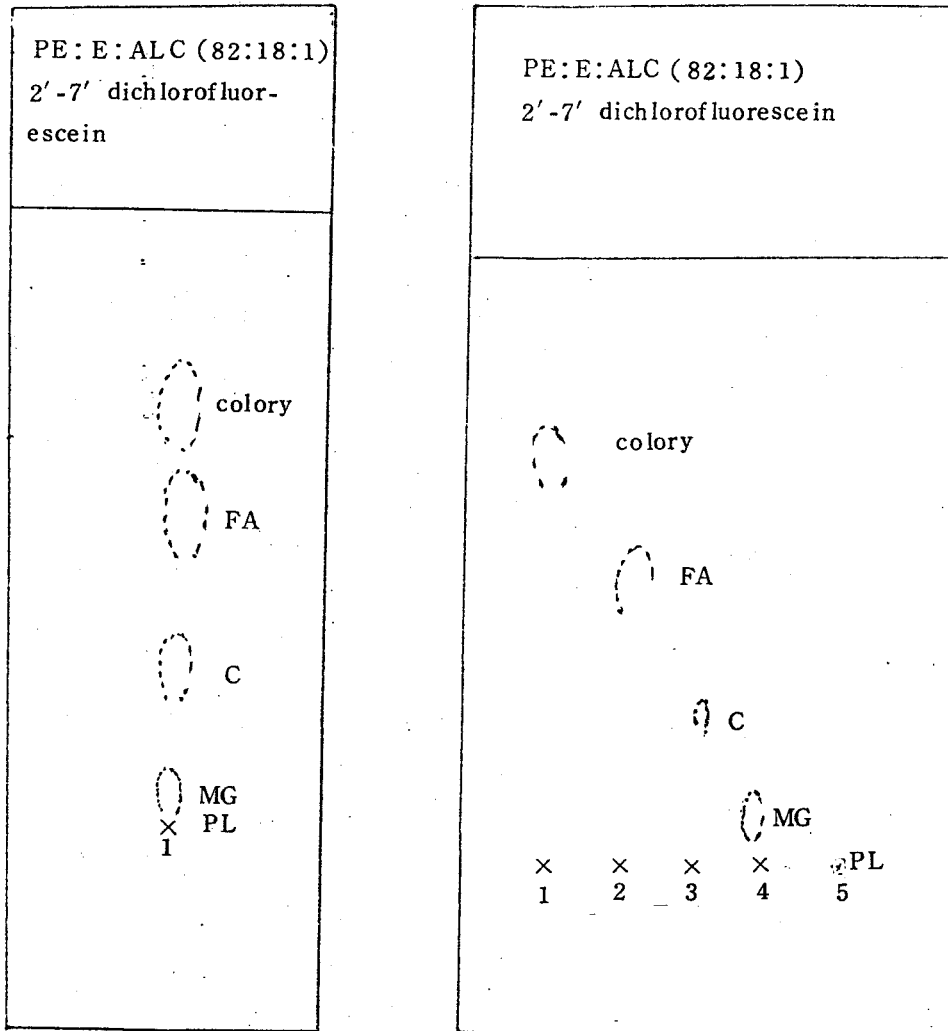


圖 4 T.L.C 測定赤魷油成份  
Fig 4 Thinlayer chromatogram of squid oil

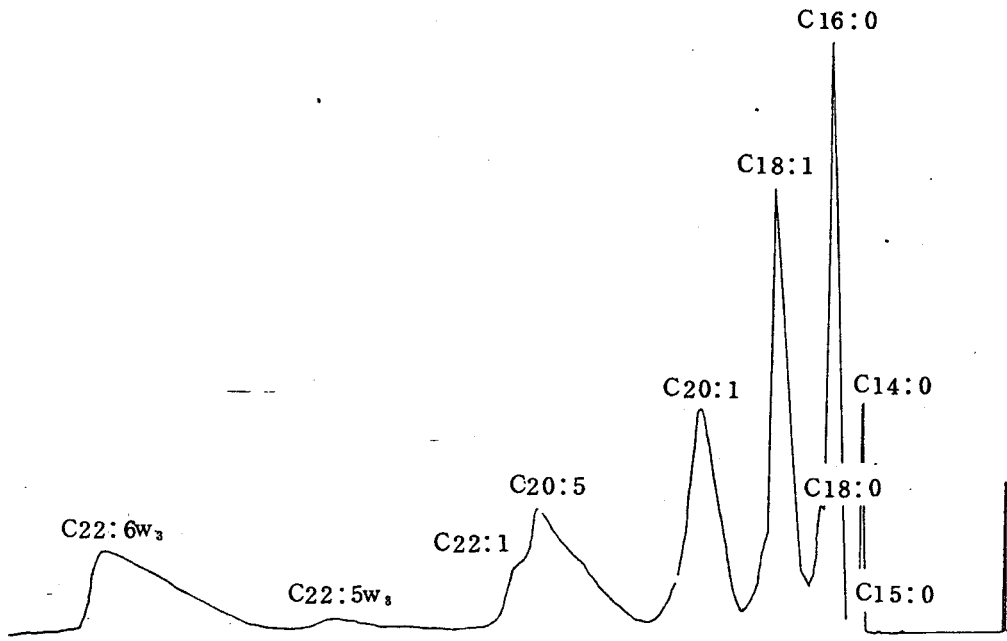


圖5 赤魷油之氣體色層分析圖  
Fig.5 Gas-chromatogram of crude squid oil

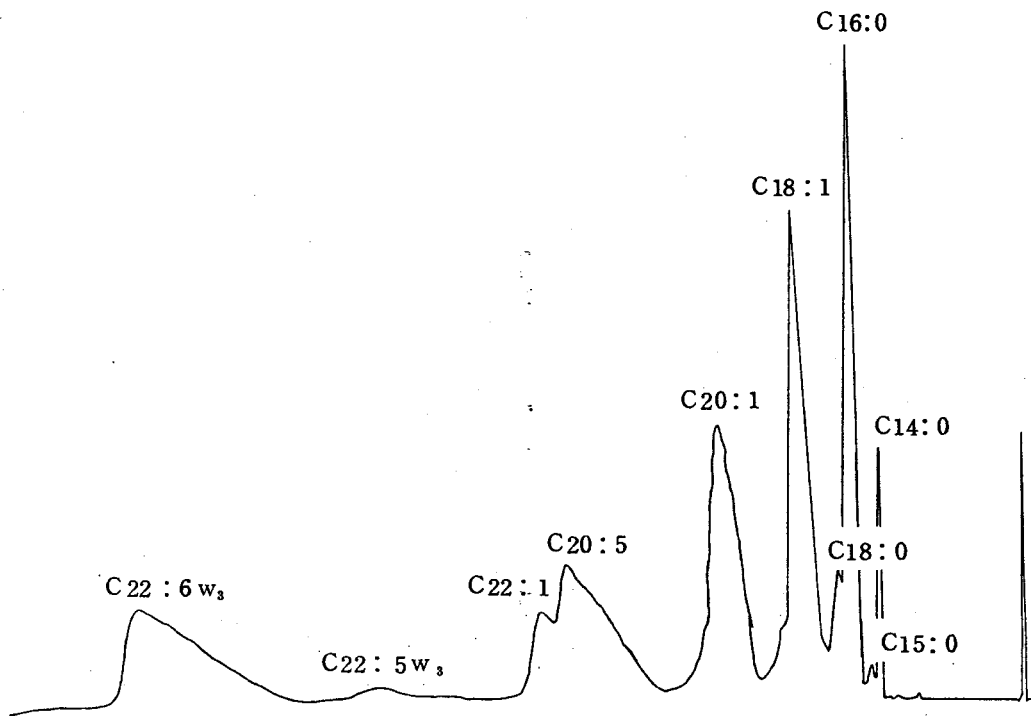


圖6 精製赤魷油的氣體色層分析圖  
Fig.6 Gas chromatogram of purified squid oil