

魷魚內臟油精製試驗

賴永順·王文政·蔡慧君

Study on the Refining of Squid Viscera Oil

Yun-Shun Lai, Wen-Cheng Wang and Huey-Jine Chai

The refining conditions of squid viscera oil were investigated. The optimum condition of neutralization was by using the 4 N NaOH solution. The oil recovery of refining when the AV of crude oil was 31.12 was about 68%.

For the decolourization, best efficiency was got when the 10% of silicagel and active clay mixture (100 : 36) was added. The colour of squid oil would to near the colour of commercial salad oil when the addition quantity was increased to more than 30%.

For the wintering, the oil which dissolved in n-hexane and after incubated in a -10°C freezer for 2-3 days and filtrated, the content of saturated fatty acid was decreased to a minimum level and the winterized oil would never occurred any cloudy in appearance (5°C). The quality of treated oil did not affected by this this kind of treatment.

前 言

筆者等曾就魷魚內臟之有效利用提出報告⁽¹⁾，此等技術已轉移民間業者，開始實際生產，而重點放在養蝦飼料原料上，即以自家消化分離的內臟油，因含有 C20:5W3 (EPA) 之不飽和脂肪酸，對於養魚被公認為最適的飼料用油，而魚溶漿經分析及實地試驗，含有促進草蝦攝食氨基酸，可代替魷魚粉，在養蝦飼料配製上，可減輕成本，提高養殖效益。

惟魷魚油因含有 10% 以上的 EPA，如經精製頗有可能成為成人病（例如心臟病、高血壓、腦血管障礙）預防的健康食品⁽²⁾⁻⁽⁶⁾，雖然在實驗室可以利用管柱層析法來分離，并濃縮 EPA⁽⁷⁾⁻⁽⁸⁾，但鑑於工作效率及需要大量的溶劑頗不合經濟，因之本試驗乃探討適合工業生產的精製方法，並已得到預期的成果，茲將所得結果報告如后。

材料與方法

一、材料：

(一)魷魚內臟油：屏東縣海峰漁牧場出品之養殖用油，自魷魚內臟消化液經過濾，超高速遠心分離後所抽取。

(二)氫氧化鈉，活性白土，矽膠，正己烷及各測定方法所使用之化學藥品均係市販特純級試藥，其中矽膠之粒度需先調整為 60 mesh 後使用。

二、方法：

(一)測定：

1. 酸價、碘價、過氧化物價皆依常法測定。
2. 色度：利用東京電色公司所出品 TC-1500 MC 型色差計 (color and color difference meter) 測定。
3. 脂肪酸：原油經甲脂化後以氣相層析儀測定，氣相層析管柱為 15% DEGS/chromosorb，以熒光 (FID) 檢測，層析條件列如表 1 所示。

表 1 脂肪酸分析之氣體層析條件

Table 1 Conditions of gas chromatography for the analysis of fatty acid ester

項 目	Item	數量/單位	Quantity / unit
氮氣流速	N ₂ gas flow	30 ml / min	
氫氣流速	H ₂ gas flow	30 ml / min	
空氣流速	air gas flow	300 ml / min	
熒光溫度	FID Temperature	240°C	
注射溫度	Injector Temperature	240°C	
管柱初溫	Column initial temperature	50°C, 2 min	
管柱升溫	Column program speed	20°C / min	
管柱終溫	Column final temperature	190°C, 80 min	

(二)試驗：原油經由圖 1 所示各步驟進行精製，各精製過程，試驗設計如下：

1. 脫酸：以不同濃度之氫氧化鈉溶液，分別滴入攪拌中的原油，並控制在一定的時間和攪拌速度，然後比較中和油的收量，氫氧化鈉之添加量，以理論值為標準。
2. 脫色：魷油脫色過本三丸曾報告以活性白土做脫色劑，可脫色至如一般魚油的程度，唯經試驗並不理想，因此參考衣卷、飯田、新聞諸氏之矽膠色層分析法⁽⁹⁾，加以改變，另考案出一新的方法，此法係以矽膠 (100 分) 加入活性白土 (35.5 分) 混合後，再加入已脫酸的中和油中，脫色劑添加量的比例，依次為 10、15、20、25、30%。在室溫下攪拌 2 小時，然後以離心機 (3000 rpm / 20 分) 分離，所得脫色油以色差計測定，以資比較。
3. 冬化：利用正己烷為溶劑，先將油溶解後，移入 -10°C 的凍結櫃，俟脂肪酸結晶析出後過濾，而後在減壓狀態下收回溶劑，測定脂肪酸組成，及觀察在冬季溫度 (5°C 左右) 下之油脂情形。

結果與討論

脫酸過程經使用 1 - 10 N 氫氧化鈉中和原油，經試驗不同濃度之氫氧化鈉對中和後原油之收率，結果如表 2 所示，原油酸價 31.12 mg / ℓ，中和至酸價 0.21 mg / ℓ 時，以 4 N 中和者收率之 67.38%，較其他各組為高。而中和過程原油之收率隨濃度之升高而增大，及至 4 N 後反呈減少之傾向，由是項試驗結果得知，為要提高收油量，各種油均有其特殊條件⁽⁹⁾，因魷魚內臟油缺乏

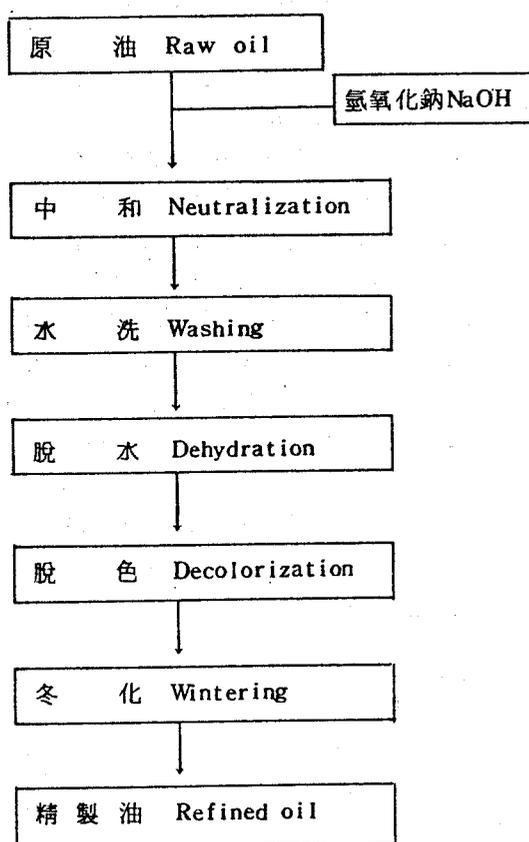


圖 1 魷內臟油精製流程

Fig. 1 Flowsheet of refining of squid viscera oil

表 2 魷內臟油中和時，鹼液濃度對油*收率之影響

Table 2 Effect of concentration of NaOH on the yield of squid oil* during neutralization.

鹼液濃度 Concentration of NaOH	油收率 Yield of oil
1.	43.56
2.	52.97
3.	65.53
4.	67.38
5.	66.56
6.	64.77
7.	62.26
8.	52.88
9.	40.00

* 原油酸價為 31.12 mg/g，經中和後酸價降低至 0.21 mg %。

* The AV of raw oil was 31.12 mg %，neutralized oil was 0.21 mg/g.

是項資料，故脫酸看起來很簡單，但仍需從頭做起，以了解其最適條件。

脫色過程使用中和油，脫色劑添加 10% 時 L、a、b 分別為 70.0，9.3，87.5，與 10 倍稀釋原油之 70.3，5.3，38.3 比較已有明顯之改變，唯脫色劑之添加量需 30% 左右，魷內臟油之色度才會達到市售之魚油健康食品如日製之シーアルバ或美製之Max EPA 成品。

脫色劑用量多少影響魷內臟油之色澤，不同用量對魷色澤之影響，列如表 3 所示。就色差而言，如用量 25%，20%，15%，10% 分別與 30% 比較，其數值分別為 0.1，17.2，25.2，47.0。10% 脫色效果尚差，唯其濃度如達 25%，則脫色效果不再有顯著之差異，如 25% 與 30% 色效果相近，其間色差僅有 0.1。經 30% 脫色劑脫色後之魷內臟油，在色相上與沙拉油近似，a/b 值分別為 -0.17，-0.16，明度 L 值分別為 87.5，90.1。若與原油 a/b，0.15，L 70.3 比較，則色相由暗紅而變為淺黃，此等測定結果列如表 4。至於不同用量之脫色劑處理所得內臟油在色度 a、b 及明度 L 的變化，則如圖 2 所示，10% 脫色油偏於紅色，隨濃度升高，則色調逐漸變為黃紅色，明度亦由暗而變為明亮。

表 3 脫色劑 * 使用量對魷內臟油色度之影響

Table 3 Effect of quantity of decolorizing reagent * used on the color of squid viscera oil

脫色劑用量 Decolorizing reagent used (%)	色 度 Color			色 差 Color-color difference				色 相 Hue	
	L	a	b	△L	△a	△b	△E	a/b	$\sqrt{a^2+b^2}$
	30	86.3	-5.9	46.1	-	-	-	-	-0.13
25	83.5	-4.6	51.4	-2.8	1.3	5.3	6.1	-0.09	51.61
20	78.3	-1.4	60.6	-8.0	4.5	14.5	17.2	-0.02	60.62
15	76.9	0	68.7	-9.4	5.9	22.6	25.2	0	68.17
10	70.0	9.3	87.5	-16.3	15.2	41.4	47.0	0.11	87.99

* 脫色劑：矽膠：活性白土 = 100 : 36

Decolorizing reagent : Silica gel : active clay = 100 : 36

經 -10°C 冬化後，在冬季的溫度 5°C 下，魷內臟油即不會發生結晶之混濁現象，其脂肪酸之組成，以氣體層析儀分析，結果如圖 3，若與原油，脫酸油或脫色油比較，則飽和脂肪酸在冬化後，有明顯之降低，而不飽和脂肪酸則有升高之趨勢，各脂肪酸之百分比含量則計算如表 5。本法以天然保健食品之加工為原則，故全部過程概以物理的方法為主，而一般食品廠仿製亦無困難。

類似以水產油脂為保健食品，如美製之Max EPA，50 粒膠丸，每粒 1000 mg，價格約折台幣 4400 元，日製如日本水產kk，シーアルバ，180 粒，每粒 300 mg，價格折台幣約 1000 元，足見其經濟價值相當高。

又目前本省成人病患相當多，依統計民國 71 年，高血壓的罹患率，18 歲以上約為 10%，為

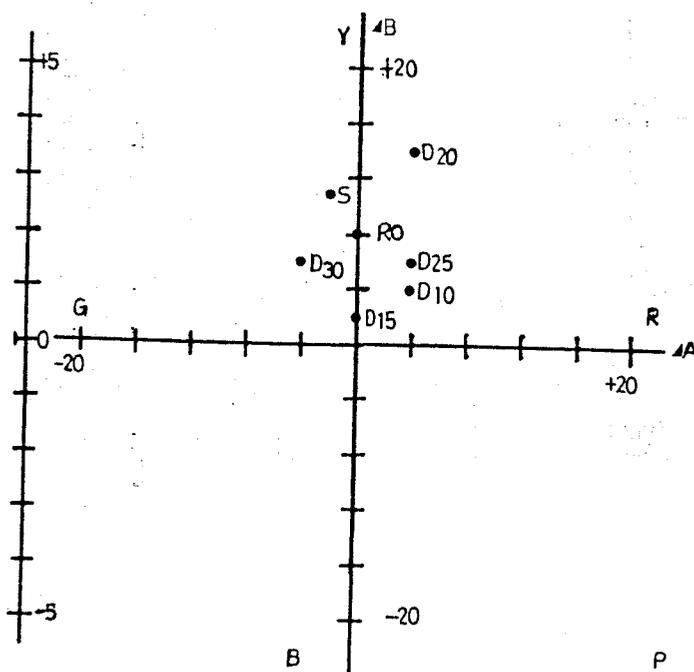


圖 2 脫色劑對魷內臟油色度之影響

Fig. 2 Effect of decolorizing reagent on the color of squid viscera oil.

S : salad oil. 沙拉油 D30-D10 : The decolorizing reagent used, 30 : 30 %. 脫色劑用量 RO : Raw oil 原油

表 4 脫色魷內臟油與粗原油，沙拉油及水之顏色比較

Table 4 Comparison on the color of decolorized squid viscera oil with raw oil, salad oil and water.

項 目 Item	色 度 Color			色 差 Color-color difference				色 相 Hue	
	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE	a/b	$\sqrt{a^2+b^2}$
水 H ₂ O	90.4	-0.2	5.3	-	-	-	-	-0.06	3.30
沙拉油 Salad oil	90.1	-2.0	12.5	-0.3	-1.8	9.2	9.4	-0.16	12.66
稀釋 10 倍原油 Diluted raw oil	70.3	5.3	38.3	-20.1	5.5	35.0	40.7	0.15	38.66
30% 脫色油 Decolorized oil	87.5	-5.9	34.3	-2.9	-5.7	31.1	31.8	-0.17	34.90

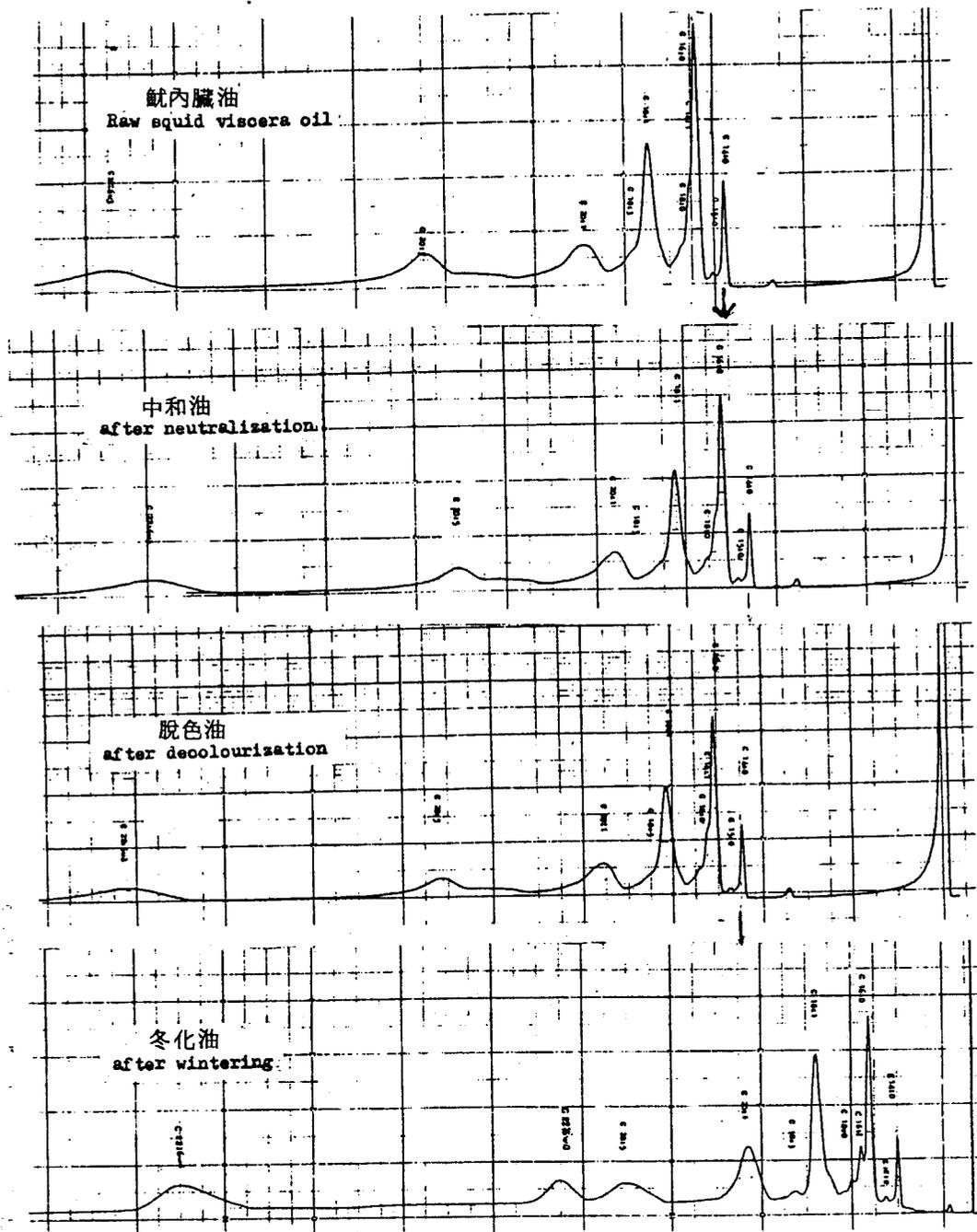


圖 3 魷內臟油精製時脂肪酸層析圖

Fig. 3 The Gas-liquid chromatogram of fatty acid of squid viscera oil during refining

表5 魷魚精製過程脂肪酸之變化
Table 5 Changes in fatty acid content of squid oil during refining

脂肪酸種類 Kind of fatty	原油 Raw oil	中和油 neutralization	脫色油 Decolourization	冬化油 Wintering
C 14 : 0	4.66	2.50	3.46	3.66
C 15 : 0	0.85	1.50	1.10	1.17
C 16 : 0	20.31	18.0	15.26	15.95
C 16 : 1	6.37	6.00	3.85	6.41
C 18 : 0	4.12	5.51	4.93	5.02
C 18 : 1	20.20	19.50	20.09	19.64
C 18 : 3	5.46	6.00	8.35	10.10
C 20 : 1	11.64	15.50	17.61	15.16
C 20 : 5	10.58	13.00	14.63	14.11
C 22 : 6	15.23	11.50	12.47	11.63
飽和脂肪酸 Saturated	27.84	27.78	24.62	25.08
單 烯 酸 Monoenoic	35.54	41.41	41.33	40.07
多 烯 酸 Polyenoic	36.61	30.81	34.04	34.84

預防腦血管疾病，心臟病、高血壓，此種產品值得推廣，如此不僅對國民健康有所貢獻，而魷魚加工副產物的利用率及價值也將顯著的提高。

摘 要

本試驗係探討魷魚內臟油精製之最適條件，經試驗結果，中和原油時以4N NaOH溶液為最佳，添加量較理論值多10%，其收率為67%。

經洗滌脫水後之中和油，以矽膠和活性白土混合物（1：0.36）為脫色劑，添加量達10%，即有效果，如以美、日貨品為標準，則添加量以30%為宜。

脫色油以正己烷溶解後，移入-10°C 冷凍櫃，俟結晶析出後過濾，再於減壓下驅除溶劑，如斯可降低飽和脂肪酸的含量，於冬天（5°C）不致呈現濁或析出結晶，此法不僅可大量處理，因大部份係物理的作用，可保持其天然狀態。

参考文献

1. 賴永順、吳素珠、陳主惠 (1983). 魷廢棄物之利用。台灣省水產試驗所試驗報告, 35, 211 - 220.
2. Dyerberg J., Bang H.O. and Stoffersen E. (1978). Eicosapentaenoic acid and prevention of thrombosis and atherosclerosis. *The LANCET*, 15, 117 - 119.
3. 熊谷朗 (1982). 天然EPA の驚異。千曲秀山版, 東京。
4. 熊谷朗、平井愛山、濱崎智仁、寺野隆、田村泰 (1981). 血栓と食事。治療學, 7 (1), 55 - 60.
5. Needleman P., RAZ A., Minkes S.M., Ferrendelli J.A. and Sprecher H. (1979). Trien prostaglandins: Prostacyclin and thromboxane biosynthesis and unique biological properties. *Proc. Natl.*
6. 熊谷朗、寺野隆、濱崎智仁、平井愛山 (1981). EPA と動脈硬化。醫學と藥學, 6 (3), 545 - 550.
7. 衣卷豐輔、飯田遙、新間脩子 (1970). 脂質の抽出法ならびに抽出した脂質の分離法の検討。東海水研報, 61, 27 - 41.
8. Teshima S.I., Kanaiawa A. and Tokiwa S. (1978). Separation of polyunsaturated fatty acids by column chromatography on a silver nitrate impregnated silica gel. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 44 (8), 927.
9. 松井宣也、山下普三 (1974). 食用油脂。近代工業化學講座, 天然工業化學工, 朝倉書局, 東京。