



Title	マッコウ鯨脊髄の脂質：第 報 ロウとグリセライドの脂肪酸とアルコールの組成
Author(s)	羽田野, 六男; 座間, 宏一; 渡辺, 宏; 五十嵐, 久尚
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 17(4), 215-228
Issue Date	1967-03
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/23292
Type	bulletin (article)
File Information	17(4)_P215-228.pdf



[Instructions for use](#)

マッコウ鯨脊髄の脂質

第 II 報 ロウとグリセライドの脂肪酸とアルコールの組成

羽田野六男・座間宏一・渡辺 宏・五十嵐久尚

Lipids from Spinal Cord of Sperm Whale

II. Fatty acid and fatty alcohol composition of wax and glyceride from the sperm spinal cord

Mutsuo HATANO*, Kōichi ZAMA*, Hiroshi WATANABE**
and Hisanao IGARASHI*

Abstract

The acetone-soluble lipid obtained from the sperm spinal cord appears to consist of a mixture of waxes, glycerides and sterol esters, the constituents of the first ones being preponderate (about 72% of the acetone-soluble lipid).

This lipid was fractionated by a silica gel-celite column into three fractions, Fraction A (wax A), Fraction B (wax B), and Fraction C (glycerides containing free fatty acids and sterols).

Fraction A and B were fractionated by distillation to yield 11 and 6 fractions, respectively, from which acid and alcohol fractions were separated by the saponification, and then identified by gas liquid chromatography.

Fraction C was refractionated, by means of chromatographic separation with a silica gel-celite column, and also treated by the same procedure as mentioned above.

The composition of the acids and alcohols of waxes was found to be straight chain from C₁₀ to C₂₂, and general similarity was observed between both acids and alcohols.

Fraction A and B contain octadecenoic, hexadecenoic, palmitic, arachidic, and myristic acids for the most part, and mainly octadecenol and hexadecanol.

Fraction C contains mainly octadecenoic, hexadecenoic, palmitic, eicosenoic, myristic, and docosenoic acids, and also a large amount of cholesterol.

緒 言

著者らは前報¹⁾において、マッコウ鯨脊髄油中のロウとグリセライドとの分別法について検討した結果、実験室的方法としては *n*-ヘキサン、ベンゼン、メタノールによる溶出クロマトグラフィーが最も効果的であることを認めた。しかしこの方法では分子量と不飽和度の相違による分別は行なわれないが、一応この方法によってロウとグリセライドとに分別し、さらにロウを減圧分留法によって分

* 北海道大学水産学部食品化学第一講座

** 宮城県水産加工研究所

子量と不飽和度の相違による分画を試み系統的な検索を行なった。その結果二、三の興味ある事実が認められたので報告する。

実験および結果

試料および分析法: 試料としては前報¹⁾において用いたマッコウ鯨脊髄油を用いた。沃素価などの測定法は全て前報同様であるが、脂肪酸およびアルコールの組成は常法にしたがい試料油をケン化し、脂肪酸と不ケン化物(アルコール)とに分け、前者はジアゾメタンによりメチルエステルとし、後者は無水酢酸によってアセテートとし、日立 KGL-2 型ガスクロマトグラフにより定性、定量を行なった。

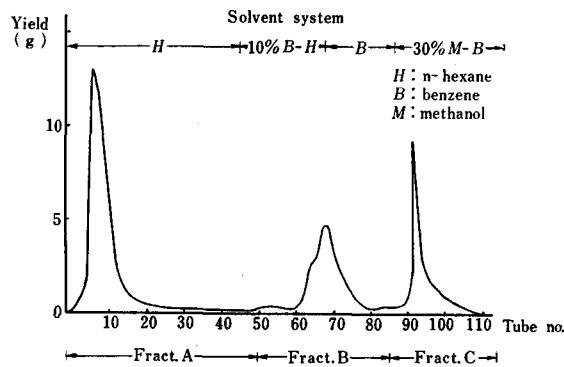


Fig. 1. Fractionation of the sperm spinal cord oil on silica gel-celite column
The eluate was collected in 100 ml fractions

Table 1. Properties of eluates separated by means of silica gel-celite column chromatography

Eluate fraction	Original* mixture	Fract. A	Fract. B	Fract. C
Tube no.		1~50	51~85	86~107
Yield g	150.0	84.1	43.9	23.2
Yield %	100.0	54.2	28.6	17.2
Appearance	Brownish Viscous liq.	Pale yellow liq.	Yellow liq.	Brownish Viscous liq.
n_D^{20}	1.4630	1.4624	1.4698	—
Sap. no.	141.1	129.0	144.6	182.7
Acid no.	19.4	0.9	2.6	64.9
Iod. no.	79.1	73.3	63.1	97.8
Glycerol, %	4.3	0.4	0.6	6.6
Unsaponifiable matter, %	41.6	51.8	30.0	28.6
Total sterols in unsaponifiable matter, %	16.6	5.6	8.3	94.4

* See Fig. 1 and Table 1 of preceding report¹⁾

ガスクロマトグラフィー (G.L.C.) の条件としては, Diethylene glycol adipate polyester カラム 3m, カラム温度は脂肪酸の場合は 210°C, アルコールの場合は 240°C, He 流速は 30~60 ml/min である。

Table 2. Properties of fatty acids and fatty alcohols prepared from each eluate fractions

	Fract. A		Fract. B		Fract. C	
	FA	Alc	FA	Alc	FA	Alc
n_D^{20}	1.4573	1.4636	1.4567	1.4758	1.4652	1.4756
Neutr. no.	204.5	—	223.5	—	205.5	—
Acetyl no.	—	184.0	—	190.7	—	134.5
Iod. no.	81.2	61.7	63.5	69.2	70.4	82.4

Abbreviations are used as follows: FA, fatty acids; Alc, fatty alcohols

Table 3. Fatty acid and alcohol composition of Fract. A, B and C, (%)

$C_n:m$	Fract. A		Fract. B		Fract. C	
	FA	Alc	FA	Alc	FA	Alc
10:0	0.3	—	3.9	1.4	0.3	—
11:0	—	—	1.2	0.9	—	—
12:0	1.6	—	5.4	1.8	2.0	—
12:1	—	—	0.5	1.4	—	—
13:0	1.0	—	tr.	1.2	—	—
14:0	7.0	1.6	10.3	4.2	7.2	2.0
14:1	3.1	—	1.9	3.0	2.4	—
14:2	—	—	1.3	2.2	—	—
15:0	0.5	0.8	0.8	1.4	0.6	1.3
16:0	7.4	30.4	20.7	17.6	12.8	27.9
16:1	17.3	5.5	9.6	8.7	13.3	5.7
16:2	2.1	1.5	10.8	5.0	1.9	2.2
17:0	1.2	1.7	2.2	1.9	—	3.5
18:0	1.3	6.0	4.6	11.0	5.0	4.4
18:1	33.5	47.9	14.2	14.9	34.6	45.3
18:2	1.3	1.8	4.8	5.2	1.7	2.1
19:0	0.2	—	0.3	1.2	0.3	—
20:0	16.7	2.8	—	3.6	—	3.5
20:1	—	—	4.7	2.2	10.8	—
20:2	—	—	—	5.8	—	2.1
20:4	5.5	—	2.8	5.4	0.6	—
22:1	—	—	—	—	6.5	—
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

The abbreviations are used the same as the legend of Table 2.

[1] 溶出クロマトグラフィーによるロウとグリセライドとの分別:

シリカ・ゲル (関東化学製, クロマト用) とセライトの混合物 (2:1, 重量比) を 130°C, 20 時間活性化したもの 1kg を直径 4.7cm, 長さ 150cm のカラムに充填, 吸着柱 (4.7×127cm) を調製し, *n*-ヘキサンで洗滌後, 試料油 150.0g を *n*-ヘキサン 200ml に溶解してカラムに注入, 次いで *n*-ヘキサン (4300ml), 10% ベンゼン-*n*-ヘキサン (2000ml), ベンゼン (2000ml), 30% メタノール-ベンゼン (3300ml) で溶出を行ない, 溶出液は各 100ml 宛採取した。この結果は Fig. 1 と Table 1 とに示す。

Table 1 の結果より, Fract. A は不ケン化物量が 51.8% と高い値を示し, さらにグリセロール量も 0.4% と非常に低い値を示している。このことよりみてもこの区分はほとんどがロウよりなるものと考えられる。Fract. B は不ケン化物量が 30.0% であり, さらにその中のステロール含量は

Table 4. Fractional distillation of Fract. A (50.0 g) under reduced pressure

Distillate fraction	B.P. °C /2 mmHg	Yield		n_D^{20}	Sap. no.	Iod. no.	Sap. equiv.
		g	%				
A-1	152~265	2.5	5.0	1.4691	132.4	63.1	423.7
A-2	265~275	2.9	5.8	1.4644	108.8	65.4	515.6
A-3	275~280	3.9	7.8	1.4623	109.6	66.5	511.9
A-4	280~285	2.6	5.2	1.4623	108.2	67.1	518.5
A-5	285~290	3.2	6.4	1.4623	107.6	69.6	521.4
A-6	290~295	6.8	13.6	1.4603	107.0	80.7	524.3
A-7	295~317	6.2	12.4	1.4636	106.0	74.0	529.3
A-8	317~322	9.4	18.8	1.4634	105.8	75.6	530.3
A-9	322~323	8.0	16.0	1.4633	105.1	81.1	533.8
A-10	323~	1.6	3.2	1.4634	104.6	83.3	536.4
A-11	Residue	2.4	4.8	1.4680	104.5	89.1	536.9

Table 5. Properties of fatty acids and fatty alcohols prepared from each distillate fractions

Distillate fraction	Fatty acid				Fatty alcohol		
	n_D^{20}	Neutr. no.	Iod. no.	Methyl ester, n_D^{20}	Acetyl no.	Iod. no.	Acetate, n_D^{20}
A-1	1.4585	233.2	68.2	1.4500	191.3	54.4	1.4762
A-2	1.4564	226.8	68.0	1.4482	191.1	54.6	1.4573
A-3	1.4573	221.5	70.5	1.4490	189.8	55.2	1.4516
A-4	1.4581	213.4	72.1	1.4498	189.8	58.1	1.4507
A-5	1.4583	212.7	75.7	1.4499	189.8	54.9	1.4516
A-6	1.4621	200.1	78.3	1.4523	188.7	75.6	1.4522
A-7	1.4587	202.4	78.6	1.4518	188.1	66.9	1.4516
A-8	1.4600	186.0	78.8	1.4523	187.3	63.5	1.4495
A-9	1.4610	186.2	81.9	1.4540	185.9	76.0	1.4502
A-10	1.4635	185.8	76.7	1.4573	185.2	56.0	1.4573
A-11	1.4797	183.4	75.7	1.4734	185.2	79.0	1.4669

Table 6. Composition of main component fatty acids in each distillate fractions, (%)

C _n :m	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	Total in all fractions	Fract. A
12:0	5.5 (0.2)	8.0 (0.4)	5.8 (0.4)	4.2 (0.2)	3.6 (0.2)	3.8 (0.5)	1.4 (0.1)	0.4 (0.0)	0.6 (0.0)	0.9 (0.0)	1.3 (0.0)	(2.0)	1.6
14:0	10.8 (0.5)	13.5 (0.8)	13.4 (1.0)	12.1 (0.6)	12.0 (0.8)	9.3 (1.3)	6.4 (0.8)	4.1 (0.8)	1.6 (0.3)	1.2 (0.0)	2.6 (0.2)	(7.0)	7.0
14:1	2.8 (0.2)	7.1 (0.4)	10.3 (0.8)	5.8 (0.3)	5.4 (0.4)	2.0 (0.3)	1.8 (0.2)	1.4 (0.3)	0.4 (0.1)	— (—)	— (—)	(3.0)	3.1
16:0	11.9 (0.6)	7.1 (0.4)	6.7 (0.5)	9.5 (0.5)	9.9 (0.6)	10.3 (1.4)	9.5 (1.2)	9.1 (1.7)	4.8 (0.8)	3.9 (0.1)	5.6 (0.3)	(7.9)	7.4
16:1	19.7 (1.0)	23.7 (1.3)	23.7 (1.8)	25.4 (1.3)	23.2 (1.4)	23.7 (3.2)	20.5 (2.5)	17.4 (3.2)	9.6 (1.5)	4.6 (0.1)	7.8 (0.4)	(17.7)	17.3
18:0	1.2 (0.1)	0.8 (0.1)	0.8 (0.1)	0.5 (0.0)	0.8 (0.1)	0.7 (0.1)	0.6 (0.1)	0.8 (0.2)	0.9 (0.2)	0.8 (0.1)	1.4 (0.1)	(1.2)	1.3
18:1	30.2 (1.6)	22.5 (1.4)	23.9 (2.0)	27.5 (1.5)	28.3 (1.9)	31.6 (4.4)	36.3 (4.6)	38.4 (7.3)	37.7 (6.1)	26.6 (0.8)	19.5 (1.2)	(32.9)	33.5
20:0	9.0 (0.5)	7.4 (0.5)	6.5 (0.5)	7.5 (0.4)	8.1 (0.6)	10.1 (1.4)	14.6 (1.9)	16.6 (3.1)	27.5 (4.4)	33.4 (1.1)	26.6 (1.6)	(16.0)	16.7
20:4	2.6 (0.1)	2.8 (0.1)	1.7 (0.1)	1.7 (0.1)	2.0 (0.1)	2.3 (0.3)	4.0 (0.5)	5.2 (1.0)	10.4 (1.6)	23.1 (0.7)	23.0 (1.3)	(5.9)	5.5

The numbers in parentheses show percentage in total fatty acid of Fract. A

Fatty acids of C₁₀:0, C₁₃:0, C₁₅:0, C₁₆:2, C₁₇:0 and C₁₈:2 also exist, but small amounts

Table 7. Composition of component fatty alcohols in each distillate fractions, (%)

C _n :m	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	Total in all fractions	Fract. A
14:0	5.0 (0.3)	4.2 (0.2)	3.2 (0.2)	2.6 (0.1)	2.4 (0.1)	2.0 (0.3)	1.4 (0.1)	1.0 (0.2)	0.8 (0.1)	0.6 (0.0)	1.0 (0.0)	(1.6)	1.6
15:0	2.9 (0.1)	1.4 (0.1)	1.0 (0.1)	1.1 (0.1)	1.0 (0.1)	1.0 (0.1)	0.6 (0.1)	0.6 (0.1)	0.3 (0.0)	0.2 (0.0)	0.3 (0.0)	(0.8)	0.8
16:0	38.3 (1.9)	41.9 (2.4)	35.4 (2.7)	38.1 (1.9)	38.5 (2.4)	33.7 (4.5)	33.6 (4.1)	30.5 (5.7)	25.8 (4.1)	22.8 (0.7)	24.6 (1.4)	(31.8)	30.4
16:1	7.2 (0.4)	6.8 (0.4)	7.2 (0.6)	6.7 (0.4)	7.0 (0.5)	5.9 (0.8)	5.1 (0.6)	5.4 (1.0)	3.7 (0.6)	4.3 (0.1)	2.8 (0.1)	(5.5)	5.5
16:2	2.6 (0.1)	1.5 (0.1)	2.0 (0.1)	1.7 (0.1)	1.6 (0.1)	1.9 (0.2)	1.8 (0.2)	1.6 (0.3)	1.4 (0.2)	2.0 (0.1)	1.4 (0.1)	(1.6)	1.5
17:0	1.9 (0.1)	1.5 (0.1)	2.0 (0.2)	1.7 (0.1)	1.6 (0.1)	1.6 (0.2)	1.8 (0.2)	1.4 (0.3)	1.5 (0.2)	1.5 (0.1)	tr. (0.0)	(1.6)	1.7
18:0	1.9 (0.1)	1.6 (0.1)	2.8 (0.2)	2.4 (0.2)	2.5 (0.2)	3.0 (0.4)	5.5 (0.7)	4.2 (0.8)	3.8 (0.6)	8.8 (0.3)	10.2 (0.6)	(4.2)	6.0
18:1	36.6 (1.8)	38.7 (2.2)	42.6 (3.3)	42.4 (2.2)	42.8 (2.7)	47.6 (6.5)	46.2 (5.7)	50.8 (9.6)	57.1 (9.1)	53.1 (1.8)	51.5 (3.0)	(47.9)	47.9
18:2	0.7 (0.0)	1.1 (0.1)	2.8 (0.2)	1.7 (0.1)	1.4 (0.1)	1.9 (0.2)	2.0 (0.2)	1.9 (0.3)	2.6 (0.4)	1.5 (0.1)	3.4 (0.2)	(1.9)	1.8
20:0	2.9 (0.1)	1.3 (0.1)	1.0 (0.1)	1.6 (0.1)	1.2 (0.1)	1.2 (0.2)	2.0 (0.3)	2.6 (0.5)	3.0 (0.5)	5.2 (0.3)	5.0 (0.3)	(2.6)	2.8

The numbers in parentheses show percentage in total fatty alcohol of Fract. A

8.3% でケン化物中の大部分はアルコールよりなるものと考えられ、またグリセロール量 (0.6%) からも考えあわせてそのほとんどがロウであると考えられる。Fract. C は酸価が 64.9% と高い値を示しているが、このことは遊離脂肪酸含量の高いことを示し、さらにケン化物 (28.6%) 中のステロール量が 94.4% と非常に高いことからしてもステロールエステルの存在も考えられ、またグリセロール含量からもこの区分には相当量のグリセライドも含まれることが推定される。

Fract. A, B および C の構成脂肪酸とアルコールの組成: 各溶出区分を常法にしたがいケン化後、脂肪酸とアルコールとに分別し、それぞれの性状と G.L.C. による組成の検索を行なったが、その際ピーク面積比の重量比に対する補正係数については、水産油脂のごとき多成分のものでは極めて小さく定量値にはほとんど影響しないとい藤、福住ら²⁾ が報告している。それ故ピーク面積比をもって重量組成比と見なして計算を行なった。これらの結果については Table 2, 3 に示す。

[2] Fract. A の検索:

Fract. A の減圧分留と各留分の脂肪酸およびアルコールの性状: 前記カラムクロマトによって分画された Fract. A の 50.0g を減圧度 2mmHg で分留を行ない Table 4 に示す結果を得た。

この結果、沸点の上昇にともないロウの分子量 (ケン化当量) と不飽和度の増加が認められた。次

Table 8. Distribution of component fatty acids
(All results are given as m

Fract.		C _n :m							
		10:0	12:0	13:0	14:0	14:1	15:0	16:0	16:1
A-1	FA	0.2	0.7	0.1	1.2	0.3	0.0	1.2	1.9
	Alc	—	—	—	0.6	—	0.3	4.0	0.7
A-2	FA	0.3	1.1	0.1	1.8	0.9	0.1	0.8	2.7
	Alc	—	—	—	0.6	—	0.2	5.0	0.8
A-3	FA	0.3	1.1	0.1	2.3	1.8	0.1	1.0	3.7
	Alc	—	—	—	0.6	—	0.2	5.7	1.2
A-4	FA	0.1	0.5	0.1	1.4	0.7	0.1	1.0	2.6
	Alc	—	—	—	0.3	—	0.2	4.1	0.7
A-5	FA	0.0	0.6	0.1	1.7	0.8	0.1	1.2	2.9
	Alc	—	—	—	0.3	—	0.2	5.1	1.0
A-6	FA	0.6	1.3	0.0	2.8	0.6	0.2	2.7	6.3
	Alc	—	—	—	0.7	—	0.3	9.5	1.6
A-7	FA	0.0	0.4	0.0	1.7	0.5	0.1	2.3	5.0
	Alc	—	—	—	0.4	—	0.1	8.6	1.3
A-8	FA	0.1	0.2	0.0	1.7	0.6	0.2	3.3	6.5
	Alc	—	—	—	0.5	—	0.2	11.8	2.1
A-9	FA	0.4	0.2	0.0	0.6	0.2	0.0	1.5	3.0
	Alc	—	—	—	0.3	—	0.1	8.5	1.3
A-10	FA	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	2.3	3.0
	Alc	—	—	—	0.0	—	0.0	1.5	0.3
A-11	FA	0.3	0.2	0.1	0.3	0.0	0.1	0.6	0.9
	Alc	—	—	—	0.1	—	0.0	3.0	0.3
Total in all fractions	FA	2.4	6.4	0.6	15.6	6.4	1.0	17.9	38.5
	Alc	—	—	—	4.4	—	1.8	66.8	11.3
Fract. A	FA	0.9	4.0	2.3	15.3	6.8	1.0	14.5	34.0
	Alc	—	—	—	3.8	—	1.6	62.2	11.4

* Wax is derived from the following equation:

には各留分をケン化して得た脂肪酸とアルコールの性状は Table 5 に示す。

各留分の G.L.C. による脂肪酸とアルコールの組成: 各留分の脂肪酸とアルコールの組成を G.L.C. によって求めた結果は Table 6 と 7 に示す。

各留分における脂肪酸とアルコールの分布状態: ロウ 1 モルは次のごとく $R_1COOH + R_2OH = R_1CO \cdot OR_2 + H_2O$, 脂肪酸とアルコール各 1 モルよりなるので, Table 6 と 7 に示した重量組成比をモル組成比に換算し脂肪酸とアルコールの分布状態を検討した結果については Table 8 に示す。

この結果から各留分の脂肪酸とアルコールのモル % の値がまったく等しいことからしても Fract. A はロウよりなることが認められる。また低沸点留分 (A-1, A-2, …A-6) には脂肪酸およびアルコールはともに炭素数の小さいものよりなるロウが留出し, 高沸点留分 (A-7, A-8, …A-10) および残留分 (A-11) には炭素数の大きい脂肪酸とアルコールよりなるロウが存在するという傾向が認められた。

[3] Fract. B の検索:

Fract. B の減圧分留と各留分の脂肪酸およびアルコールの性状: 前記カラムクロマトによって分離された Fract. B の 20.0 g を Fract. A の場合と同様にして減圧分留を行ない (Table 9), さ

and fatty alcohols in each distillate fractions
moles per 100 g of Fract. A)

16:2	17:0	18:0	18:1	18:2	19:0	20:0	20:4	Total	Wax*
0.2	0.1	0.1	2.7	0.1	0.0	0.7	0.2	9.7	9.9
0.3	0.2	0.2	3.4	0.1	—	0.2	—	10.0	
0.2	0.1	0.1	2.3	0.1	0.0	0.7	0.3	11.6	11.6
0.2	0.2	0.2	4.2	0.1	—	0.1	—	11.6	
0.3	0.2	0.1	3.3	0.2	0.0	0.8	0.2	15.5	15.5
0.3	0.3	0.2	4.1	0.2	—	0.1	—	15.5	
0.2	0.2	0.1	2.5	0.1	0.0	0.6	0.1	10.3	10.3
0.2	0.2	0.2	4.1	0.2	—	0.1	—	10.3	
0.3	0.1	0.1	3.2	0.2	0.0	0.9	0.2	12.4	12.5
0.2	0.2	0.3	5.1	0.1	—	0.2	—	12.7	
0.6	0.3	0.2	7.6	0.1	0.0	2.2	0.5	26.0	26.4
0.5	0.5	0.7	12.1	0.5	—	0.3	—	26.7	
0.6	0.3	0.1	8.0	0.2	0.0	2.9	0.8	22.9	23.5
0.5	0.4	1.2	10.7	0.5	—	0.4	—	24.1	
0.8	0.5	0.3	12.8	0.6	0.2	5.0	1.5	34.3	35.4
0.6	0.5	1.5	17.8	0.7	—	0.8	—	36.5	
0.5	0.5	0.2	10.7	0.6	0.1	7.0	2.7	28.2	29.6
0.5	0.4	1.2	17.0	0.8	—	0.8	—	30.9	
0.1	0.0	0.1	1.5	0.1	0.0	1.7	1.2	10.3	8.2
0.2	0.1	0.5	3.1	0.1	—	0.3	—	6.1	
0.0	0.5	0.2	2.0	0.6	0.0	2.5	2.2	10.5	10.8
0.2	0.0	1.1	5.6	0.3	—	0.5	—	11.1	
3.8	2.8	1.6	56.6	2.9	0.3	25.0	9.9	191.7	193.6
3.7	3.0	7.5	89.3	3.8	—	3.9	—	195.5	
4.2	2.2	2.3	59.3	2.3	0.4	26.7	9.1	185.3	188.4
3.0	3.3	8.8	89.3	3.5	—	4.6	—	191.5	

$$\text{Wax (m mol)} = \frac{1}{2}(\text{fatty acid} + \text{fatty alcohol}) \text{ m mol}$$

Table 9. Fractional distillation of Fract. B (20.0 g) under reduced pressure

Distillate fraction	B.P. °C /2 mmHg	Yield		n_D^{20}	Sap. no.	Iod. no.	Sap. equiv.
		g	%				
B-1	184~200	1.0	5.0	1.4586	122.7	69.7	475.2
B-2	200~213	2.1	10.5	1.4559	120.4	73.1	466.0
B-3	213~216	5.5	27.5	1.4557	119.8	68.2	468.3
B-4	216~218	1.7	8.5	1.4551	108.9	62.8	515.2
B-5	218~226	2.0	10.0	1.4612	101.0	61.2	555.5
B-6	Residue	7.7	38.5	—	101.9	54.8	550.6

Table 10. Properties of fatty acids and fatty alcohols prepared from each distillate fractions

Distillate fraction	Fatty acid				Fatty alcohol		
	n_D^{20}	Neutr. no.	Iod. no.	Methyl ester, n_D^{20}	n_D^{20}	Iod. no.	Acetate, no.
B-1	solid	233.8	47.4	1.4451	1.4696	94.7	1.4681
B-2	solid	233.5	39.6	1.4426	1.4615	113.8	1.4621
B-3	solid	231.6	37.8	1.4416	1.4614	105.0	1.4620
B-4	solid	232.0	36.2	1.4420	1.4622	110.2	1.4632
B-5	solid	222.1	37.7	1.4461	1.4704	104.5	1.4721
B-6	solid	213.9	59.5	1.4720	1.4851	72.0	1.4863

Table 11. Composition of main component fatty acids in each distillate fractions, (%)

Cn:m	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	Total in all fractions	Fract. B
12:0	9.2 (0.5)	8.7 (0.9)	6.9 (1.9)	7.9 (0.7)	4.3 (0.4)	2.7 (1.0)	(5.4)	5.4
14:0	20.5 (1.0)	15.5 (1.6)	14.4 (4.0)	13.4 (1.1)	9.9 (1.0)	4.0 (1.5)	(10.2)	10.3
14:1	4.8 (0.3)	3.4 (0.4)	3.1 (0.9)	2.1 (0.2)	1.6 (0.1)	— (—)	(1.9)	1.9
16:0	17.0 (0.9)	19.9 (2.1)	22.8 (6.3)	23.2 (2.0)	27.3 (2.7)	17.8 (6.8)	(18.9)	20.7
16:1	14.6 (0.7)	15.5 (1.6)	13.2 (3.6)	11.6 (1.0)	8.7 (0.8)	4.5 (1.7)	(9.4)	9.6
16:2	1.6 (0.1)	1.9 (0.2)	2.2 (0.6)	2.6 (0.2)	4.3 (0.4)	24.5 (9.4)	(10.9)	10.8
18:0	0.9 (0.0)	1.5 (0.2)	2.0 (0.5)	2.3 (0.2)	6.3 (0.6)	7.9 (3.1)	(4.6)	4.6
18:1	16.6 (0.8)	17.2 (1.8)	19.5 (5.4)	16.8 (1.4)	14.2 (1.4)	8.6 (3.3)	(14.1)	14.2
20:1	3.3 (0.2)	3.9 (0.4)	3.6 (1.0)	4.0 (0.3)	5.7 (0.6)	5.8 (2.2)	(4.7)	4.7
20:4	1.6 (0.1)	1.5 (0.2)	1.9 (0.5)	1.9 (0.2)	3.7 (0.4)	3.9 (1.5)	(2.9)	2.8

The numbers in parentheses show percentage in total fatty acid of Fract. B
Fatty acids of C10:0, C11:0, C12:1, C13:0, C14:2, C15:0, C17:0, C18:2 and C19:0 also exist, but small amounts

Table 12. Composition of main component fatty alcohols in each distillate fractions, (%)

C _n :m	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	Total in all fractions	Fract. B
12:0	4.6 (0.2)	3.0 (0.3)	2.5 (0.7)	1.5 (0.1)	1.6 (0.2)	0.6 (0.2)	(1.7)	1.8
14:0	8.6 (0.4)	3.9 (0.4)	2.7 (0.7)	3.2 (0.3)	4.1 (0.4)	5.0 (1.9)	(4.1)	4.2
14:1	5.8 (0.3)	3.5 (0.4)	2.6 (0.7)	3.5 (0.3)	3.9 (0.4)	2.4 (0.9)	(3.0)	3.0
16:0	13.1 (0.7)	15.0 (1.6)	17.7 (4.9)	10.7 (0.9)	16.2 (1.6)	20.8 (8.0)	(17.7)	17.6
16:1	7.3 (0.4)	6.9 (0.7)	7.8 (2.1)	7.7 (0.7)	10.5 (1.0)	9.8 (3.8)	(8.7)	8.7
18:0	10.9 (0.5)	16.0 (1.7)	10.0 (2.8)	11.0 (0.9)	12.5 (1.2)	9.9 (3.8)	(10.9)	11.0
18:1	15.3 (0.8)	19.0 (2.0)	15.1 (4.1)	12.3 (1.1)	21.1 (2.1)	12.6 (4.9)	(15.0)	14.9
20:0	3.9 (0.2)	4.1 (0.4)	4.6 (1.3)	6.0 (0.5)	3.6 (0.4)	2.1 (0.8)	(3.6)	3.6
20:2	2.0 (0.1)	4.0 (0.4)	5.6 (1.5)	8.2 (0.7)	4.6 (0.5)	6.7 (2.6)	(5.8)	5.8

The numbers in parentheses show percentage in total fatty alcohol of Fract. B

Fatty alcohols of C₁₀:0, C₁₁:0, C₁₂:1, C₁₃:0, C₁₄:2, C₁₅:0, C₁₆:2, C₁₇:0, C₁₈:2, C₁₉:0, C₂₀:1 and C₂₀:4 also exist, but small amounts

に各留分から得られた脂肪酸とアルコールの性状を Table 10 に示す。

各留分の G.L.C. による脂肪酸とアルコールの組成: Fract. A の場合と同様その組成を求めた結果は Table 11 と 12 に示す。

各留分における脂肪酸とアルコールの分布状態: Fract. A の場合と同様にして計算をした結果は Table 13 に示す。

この結果からも Fract. B はその主成分がロウであり, Fract. A と比較するならば Fract. B の脂肪酸は飽和酸含量が約 50% と比較的多いことが認められたが, その他の傾向については Fract. A の場合とまったく同様であった。

[4] Fract. C の検索

Fract. C の再クロマトグラフィー: 前記カラムクロマトグラフィーによって分画された Fract. C 15.5 g を n-ヘキサンに溶解し, 前述と同様 120°C, 8 時間活性化を行なったシリカゲル-セライト (2:1, 重量比) 140 g のカラム (吸着柱 3.0×60.0 cm) に注入, n-ヘキサン 400 ml, 10% ベンゼン-n-ヘキサン 300 ml, ベンゼン 400 ml, 30% メタノール-ベンゼン 400 ml で溶出を行ない, Fig. 2. と Table 14 に示す結果を得た。

この結果より, Subfract. C-1 は酸価が 2.9 と低いことより遊離脂肪酸含量も少く, また不ケン化物量 (20.0%) と比較的小さいのでロウの外にグリセライドが著量に含まれているものと推定される。Subfract. C-2 は酸価も 35.1 と比較的高いことより遊離脂肪酸がかなり含まれ, さらに不ケン化物中のステロール量も多いことよりしてステロールエステルの存在も推定された。

Subfract. C-1 と C-2 の G.L.C. による脂肪酸とアルコールの組成: Subfract. C-1 および C-2 を常法通り処理を行ない, 脂肪酸とアルコールとに分別し (Table 15), G.L.C. によって脂肪酸組成

Table 13. Distribution of component fatty acids
(All results are given as m

Fract.		C _n :m	10:0	11:0	12:0	12:1	13:0	14:0	14:1	14:2	15:0	16:0
B-1	FA		0.8	0.0	1.2	0.0	0.0	2.3	0.5	0.2	0.0	1.7
	Alc		0.5	0.2	0.6	0.2	0.1	1.0	0.7	0.4	0.2	1.4
B-2	FA		1.8	0.3	2.3	0.1	0.0	3.6	0.8	0.2	0.1	4.1
	Alc		0.8	0.3	0.9	0.4	0.3	1.0	0.8	0.4	0.4	3.3
B-3	FA		3.2	1.0	4.8	0.2	0.1	8.7	1.9	0.6	0.5	12.2
	Alc		1.8	1.3	1.8	2.0	1.1	1.8	1.6	1.3	1.2	10.1
B-4	FA		1.7	0.4	1.7	0.2	0.0	2.5	0.4	0.2	0.1	3.9
	Alc		0.4	0.2	0.4	0.5	0.3	0.7	0.7	0.4	0.2	1.9
B-5	FA		1.5	0.3	1.1	1.7	—	2.1	0.3	0.2	0.3	5.3
	Alc		0.0	0.3	0.4	0.4	0.1	1.0	0.9	0.6	0.2	3.4
B-6	FA		2.0	2.2	2.6	0.4	—	3.4	—	1.5	0.5	13.4
	Alc		0.7	0.2	0.6	0.5	0.8	4.5	2.2	2.1	0.9	16.6
Total in all fractions	FA		11.0	4.2	13.7	2.6	0.1	22.6	3.9	2.9	1.5	40.6
	Alc		4.2	2.5	4.7	4.0	2.7	10.0	6.9	5.2	3.1	36.7
Fract B.	FA		11.3	3.2	15.5	1.3	0.0	22.5	4.2	2.9	1.6	40.4
	Alc		4.4	2.6	4.8	3.7	3.0	9.8	7.0	5.2	3.1	36.2

* Wax is derived from the following equation:

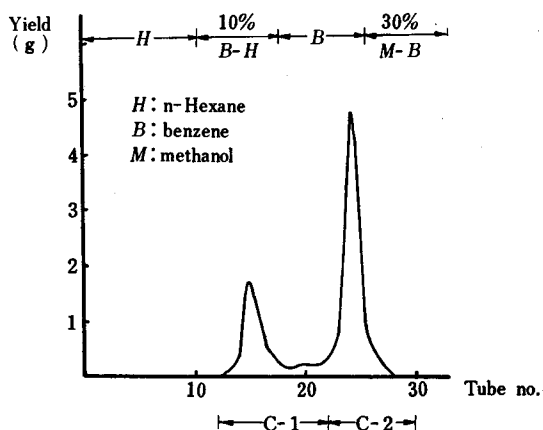


Fig. 2. Refractionation of Fract. C on silica gel-celite column
The eluate was collected in 50 ml fractions

(Table 16) とアルコール組成 (Table 17) とを求めた。なおアルコールの組成は不ケン化物量, ステロール含量およびグリセロール量を考慮して計算を行なった。

Subfract. C-1 と C-2 における脂肪酸とアルコールおよびステロールの分布状態: Table 16, 17 の結果より計算を行ない, その分布状態を検討した結果は Table 18 に示す。

この結果から, Fract. C には若干のロウの他にグリセライド, 遊離脂肪酸, ステロールエステル等が存在することが認められた。

[5] ステロールの検索

and fatty alcohols in each distillate fractions
moles per 100 g of Fract. B)

16:1	16:2	17:0	18:0	18:1	18:2	19:0	20:0	20:1	20:2	20:4	Total	Wax*
1.5	0.1	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	—	0.3	—	0.2	10.3	10.4
0.8	0.5	0.2	1.0	1.5	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	10.4	
3.2	0.4	0.2	0.3	3.2	0.2	0.0	—	0.7	—	0.2	21.7	21.6
1.5	1.4	0.4	3.1	3.7	0.5	0.2	0.7	0.1	0.7	0.6	21.5	
7.1	1.2	0.7	1.0	9.6	0.4	0.2	—	1.6	—	0.8	55.8	55.9
4.5	4.0	1.5	5.0	7.8	1.1	0.7	2.1	0.6	2.6	2.2	56.1	
2.0	0.5	0.2	0.3	2.6	0.1	0.1	—	0.5	—	0.2	17.6	17.2
1.4	1.5	0.4	1.7	2.0	0.4	0.4	0.8	0.5	1.2	0.9	16.9	
1.7	0.8	0.2	1.1	2.5	0.3	0.1	—	0.9	—	0.6	21.0	20.4
2.2	0.7	0.3	2.3	4.0	0.4	0.0	0.6	0.3	0.8	1.0	19.9	
3.4	18.6	2.6	5.3	5.9	7.5	—	—	3.6	—	2.5	75.4	75.7
7.9	2.3	0.8	7.0	9.1	7.2	0.5	1.3	2.0	4.4	4.4	76.0	
18.9	21.6	3.9	8.0	25.3	8.5	0.4	—	7.6	—	4.5	201.8	201.3
18.3	10.4	3.6	20.1	28.1	9.8	2.0	5.9	3.6	9.9	9.2	200.9	
18.8	21.4	4.0	8.1	25.1	8.5	0.5	—	7.6	—	4.6	201.5	200.4
18.0	10.4	3.7	20.3	27.9	9.8	2.1	6.0	2.1	9.8	9.3	199.2	

$$\text{Wax (m mol)} = \frac{1}{2}(\text{fatty acid} + \text{fatty alcohol}) \text{ m mol}$$

Table 14. Properties of Subfract. C-1 and C-2

Eluate fraction	Fract C*	Subfract. C-1**	Subfract. C-2	Loss
Tube no.		13~23	24~28	
Yield g	15.5	5.0	9.7	0.8
Yield %	100.0	32.2	62.5	2.3
Appearance	Brownish viscous liq.	Yellow liq.	Brownish liq.	
n_D^{20}	—	1.4646	1.4892	
Sap. no.	182.7	164.3	207.0	
Acid no.	64.9	2.9	35.1	
Iod. no.	97.8	84.2	74.3	
Glycerol, %	6.6	—	—	
Unsaponifiable matter, %	28.6	13.4	38.8	
Total sterols in unsaponifiable matter, %	94.4	62.7	99.6	

* See Fig. 1 and Table 1

** The yield in Tube no. 1~12 was observed to be none

Subfract. C-2, 1.0 g をケン化して得た不ケン化物を5倍量の熱メタノールに溶解し、冷蔵庫中 overnight 放置して析出する白色針状結晶を吸引濾別、濾別した結晶をメタノールから再結晶を行ない、LIBERMANN-BURCHARD 反応陽性、融点 146-147°C の結晶 0.5 g を得た。またこのものの無水エタノール溶液の紫外部における吸収を測定したが、極大吸収を示さなかったため、このステロールのほとんどがコレステロールであり共役ステロールは存在しないものと考えられる。

Table 15. Properties of fatty acids and fatty alcohols prepared from Subfract. C-1 and C-2

	Subfract. C-1		Subfract. C-2	
	FA	Alc	FA	Alc
n_D^{20}	solid	solid	solid	solid
Neutr. no.	206.0	—	210.1	—
Acetyl no.	—	151.6	—	133.5
Iod. no.	66.9	62.7	67.0	82.2

* Contained a large amount of sterol

Table 16. Fatty acid composition of Subfract. C-1 and C-2, (%)

$C_n:m$	C-1	C-2	Total in all sub-fractions	Fract. C
10:0	— (—)	0.4 (0.2)	(0.2)	0.2
12:0	1.5 (0.3)	2.1 (0.8)	(1.1)	1.2
14:0	10.3 (2.2)	5.1 (1.9)	(4.1)	4.3
14:1	1.2 (0.2)	3.2 (1.2)	(1.4)	1.4
15:0	0.5 (0.1)	0.6 (0.2)	(0.3)	0.3
16:0	13.4 (2.9)	12.5 (4.7)	(7.6)	7.6
16:1	13.4 (2.9)	13.4 (5.1)	(8.0)	7.9
16:2	1.3 (0.2)	2.6 (1.0)	(1.2)	1.1
18:0	3.7 (0.8)	6.0 (2.3)	(3.1)	3.0
18:1	34.3 (7.3)	35.0 (13.4)	(20.7)	20.6
18:2	1.3 (0.3)	2.4 (0.9)	(1.2)	1.0
19:0	— (—)	0.5 (0.2)	(0.2)	0.2
20:1	12.5 (2.7)	10.0 (3.8)	(6.5)	6.4
20:4	— (—)	1.0 (0.4)	(0.4)	0.4
22:1	6.5 (1.4)	6.8 (2.6)	(4.0)	3.9
Total	100.0 (21.3)	100.0 (38.7)	(60.0)	59.5

The numbers in parentheses show percentage in total fatty acid of Fract. C

Table 17. Fatty alcohol composition of Subfract. C-1 and C-2, (%)

$C_n:m$	C-1	C-2*	Total in all sub-fractions	Fract. C
14:0	0.9 (0.0)	—	(0.0)	0.0
15:0	0.1 (0.0)	—	(0.0)	0.0
16:0	29.7 (0.5)	—	(0.5)	0.5
16:1	3.3 (0.1)	—	(0.1)	0.1
16:2	1.5 (0.0)	—	(0.0)	0.0
17:0	2.0 (0.0)	—	(0.0)	0.1
18:0	4.2 (0.1)	—	(0.1)	0.1
18:1	52.5 (0.8)	—	(0.8)	0.7
18:2	1.0 (0.0)	—	(0.0)	0.0
20:0	3.9 (0.1)	—	(0.1)	0.1
20:2	0.9 (0.0)	—	(0.0)	0.0
Total	100.0 (1.6)	—	(1.6)	(1.6)

* Subfract. C-2 contained a large amounts of sterol, but a trace amount of fatty alcohol. The numbers in parentheses show percentage in total fatty alcohol of Fract C

Table 18. Distribution of component fatty acids, fatty alcohols and sterol in Subfract. C-1 and C-2
(All results are given as m moles per 100 g of Fract. C)

Fract. Cn:m	C-1		C-2		Total in all subfractions		Fract. C	
	FA	Alc	FA	Alc	FA	Alc	FA	Alc
10:0	—	—	1.2	—	1.2	—	1.2	—
12:0	1.5	—	4.0	—	5.5	—	6.0	—
14:0	9.4	0.0	8.4	—	17.8	0.0	18.8	0.0
14:1	0.9	—	5.3	—	6.2	—	6.2	—
15:0	0.4	0.0	0.8	—	1.2	0.0	1.2	0.0
16:0	11.4	2.1	18.3	—	29.7	2.1	29.6	2.1
16:1	11.4	0.4	20.0	—	31.4	0.4	31.0	0.4
16:2	0.8	0.0	3.9	—	4.7	0.0	4.3	0.0
17:0	—	0.0	—	—	—	0.0	—	0.4
18:0	2.8	0.4	8.1	—	10.9	0.4	10.5	0.4
18:1	25.8	3.0	47.4	—	73.2	3.0	72.9	2.6
18:2	1.1	0.0	3.2	—	4.2	0.0	3.6	0.0
19:0	—	—	0.7	—	0.7	—	0.7	—
20:0	—	0.3	—	—	—	0.3	—	0.3
20:1	8.7	—	12.2	—	20.9	—	20.6	—
20:2	—	0.0	—	—	—	0.0	—	0.0
20:4	—	—	1.3	—	1.3	—	1.3	—
22:1	4.1	—	7.7	—	11.8	—	11.5	—
Sterol	—	6.3	—	56.5	—	62.8	—	62.8
Total	78.3	6.2*	142.5	—	220.8	6.2*	219.4	6.2*

* No sterol showed in this value

考 察

マッコウ鯨脊髄油成分の系統的な検索を行なった。まずシリカゲル・カラムクロマトによりロウ区分 (Fract. A と B) とグリセライド, 遊離脂肪酸およびステロールエステルよりなる区分 (Fract. C) とに大別し, それぞれの性状と組成を検討した。

その結果, Fract. A と B はロウであり, また不ケン化物量を考慮してこのロウの構成する主な脂肪酸含量を計算するとオクタデセン酸 24.9%, ヘキサデセン酸 14.5%, パルミチン酸 14.3%, アラキジン酸 9.5%, ミリスチン酸 8.4% となる。同様にして主なる構成アルコール量を計算するとオクタデセノール 39.8%, ヘキサデカノール 26.9%, オクタデカノール 7.0%, ヘキサデセノール 5.9% となり, これらのものがロウの主成分であることが判明した。また立石ら⁹⁾によるマッコウ鯨脳油ロウの脂肪酸組成と比較すると, 組成において若干の相違が見られるがロウとグリセライドとの比率は脳油に類似している。

非ロウ区分である Fract. C については, その脂肪酸はオクタデセン酸, ヘキサデセン酸, パルミチン酸, エイコセン酸, ミリスチン酸, ドコセン酸等が主成分であり, その他不ケン化物成分のほと

んどがステロール (94.4%) であることよりして、この区分にはステロールエステルがかなり著量に含有され、ステロールと結合している以外の脂肪酸はグリセライドまたは遊離脂肪酸であることが推定された。なおステロールについて検索した結果、コレステロールであり共役ステロールの存在は認められなかった。

またロウとグリセライドとの比率については、グリセロール量より計算して 72:28 であった。

次にロウを減圧分留することによって各種ロウの単体 (例えば *Cetyl palmitate*, *Cetyl oleate* 等) に分別しようと試みたが、予想に反し単離することは出来なかった。しかし減圧分留による各留分は沸点の上昇にともない、分子量と不飽和度は増加する傾向が認められたが、全留分にわたって C_{10} , C_{11} , C_{12} 酸のごとき低級酸と C_{20} 酸のごとき高級酸とが共存しているということは分留操作上の欠陥と考えるよりも、これらの脂肪酸と結合しているアルコールと密接な関係があると考えべきである。即ち脂肪酸の炭素数 ($FA \cdot C_n$) とアルコールの炭素数 ($Alc \cdot C_m$) とにおいて、 $FA \cdot C_n > Alc \cdot C_m$ または逆の $FA \cdot C_n < Alc \cdot C_m$ の場合においても、 $FA \cdot C_n + Alc \cdot C_m = Wax \cdot C_{n+m} = constant$ の関係が成り立てば、そのロウ ($Wax \cdot C_{n+m}$) の分子量はもちろんのこと、ケン化価などの化学的性状も等しくなり、またその物理的性状である沸点、融点、比重、屈折率などについても飽和ロウの例⁴⁾ からみてもほぼ等しくなるという事実から考えて、同一沸点付近の留分の混合ロウは、その留分の平均分子量に近い値を示すためではないかと考えられる。

要 約

マッコウ鯨脊髄油をロウとグリセライド、遊離脂肪酸、ステロールを含む区分とに分画し、それぞれの性状と組成について検索を行なった。ロウにおいては脂肪酸としてオクタデセン酸、ヘキサデセン酸、パルミチン酸、アラキジン酸、ミリスチン酸などが、アルコールとしてはオクタデセノールとヘキサデカノールが主なる構成成分であり、非ロウ区分では脂肪酸としてオクタデセン酸、ヘキサデセン酸、パルミチン酸、エイコセン酸、ミリスチン酸、ドコセン酸などが主成分でその他コレステロールも存在することが判明した。

さらにロウを構成する脂肪酸とアルコールとの結合分布状態についても推論を行なった。

本実験の試料の採取に御協力をいただいた日本水産株式会社伊丹工場入江恂主任に厚く感謝の意を表す。(本論文の一部は、昭和 39 年 9 月日本水産学会北海道支部大会において講演発表を行なった。)

文 献

- 1) 羽田野六男・座間宏一・申鉉渉・五十嵐久尚 (1967). 本誌 **17**, 207-214.
- 2) 伊藤祐隆・福住一雄 (1962). 工化 **65**, 1963-1968.
- 3) 立石悌三郎・藤原正雄・桜井洗 (1958). 同誌 **61**, 1580-1582.
- 4) 日本油化学協会編 (1958). 油脂化学便覧. p. 78-81 東京; 丸善.