



Title	スケトウタラ肝油中の炭化水素
Author(s)	辻野, 勇; TSUJINO, Isami
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 11(4), 222-224
Issue Date	1961-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23114
Type	departmental bulletin paper
File Information	11(4)_P222-224.pdf



スケトウタラ肝油中の炭化水素

辻 野 勇
(北海道大学水産学部水産化学教室)

Hydrocarbons in Pollack Live Oil

Isami TSUJINO

Abstract

A study has been made of the hydrocarbons in pollack liver oil. Squalene and heptacosane are the principal hydrocarbons.

Unsaponifiable matters (196g) obtained from low-boiling fraction (200–250°C/10⁻³mm) of molecular distillation, were dissolved in acetone to remove the most part of cholesterol (97.8g). The acetone soluble matters were treated with methyl alcohol and methyl alcohol insoluble fractions were separated by alumina column chromatography. From the non-adsorbed fractions (11.5g), thin plate crystals (0.20g), m. p. 57–58°C, were obtained, possibly heptacosane. Mother liquids were fractionated under reduced pressure followed by alumina column chromatography, as shown in Tables 2 and 3. Squalene (1.48g) was isolated in a pure state and identified as of squalene hexahydrochloride.

肝油中に存在する炭化水素については辻本¹⁾がスクアレンを発見して以来多くの研究が行われている。タラ科肝油中の炭化水素については中宮・川上²⁾が水素添加により、ノナコサンを分離し、原物質はC₂₉H₄₈のような不飽和化合物であるとし、また中宮³⁾は不飽和炭化水素ガドセン(C₁₈H₃₂)が存在すると報告している。しかしDrummond等⁴⁾⁵⁾はステリンを除去した不ケン化物より塩化水素加成物として不飽和炭化水素を分離しスクアレンであると報告している。一方川上⁶⁾は不ケン化物のメタノール不溶部よりナフタリン系と思われるC₁₃H₁₄, C₁₄H₁₆に相当する液体を得ている。また上野・小森⁷⁾はn_D²⁰ 1.4783の炭化水素を分離しているが詳細については研究していない。

近年肝油の分子蒸留が工業的規模で実施されているが、この際脱ガス操作と共に低沸点部の除去を行っている。ウバ鮫肝油のこの留分については先に報告³⁾したが、スケトウタラ肝油の場合も酸価及び不ケン化物含量が非常に高い。原油の不ケン化物含量が1%内外なのに比べこの留分は不ケン化物成分研究試料として好適である。著者は北海道肝油工業協同組合の好意によりこの留分を入手し、メタノール分別及びアルミナカラムクロマトグラフィーにより炭化水素を単離検索したので報告する。

実験及び考察

試料 : 東芝式 500kg分子蒸留装置(流下速度20kg/1時間)による200–250°C/10⁻³mmの留分。暗黒色の軟膏状固体。Table 1に示す特数を有する。

この試料1056gを用い100gづつをケン化し、エーテル抽出により合計196gの不ケン化物を得た。常温で固体、赤褐色。

Table 1. Properties of pollack liver oil

Acid value	114.5	Iodine value	147.1
Saponification value	156.6	Unsaponifiable matter	19.4%

コレステリンの分離：不ケン化物を2分しそれぞれアセトン 500cc より再結し、少量の冷アセトンで洗い mp141~143°C の結晶合計 69.9g を得た。アセトンより更に再結すると mp143~145°C を示し、また常法通りアセテートを作ると mp111~112°C を示すのでこの結晶はコレステリンと考えられる。上記の口液及び洗液は合一しアセトンを溜去すると更に 20.1g の粗コレステリンが得られる。

コレステリンを除去した黒色粘稠の残留物は再ケン化し、不ケン化物を集め放置すると粘稠液を含んだ結晶 7.8g を分離する。アセトンより再結すると mp142~143°C を示す。

メタノール処理：コレステリンを分離した粘稠な口液 85g をメタノール 100cc と加熱し、冷後メタノール不溶部を集め、更に同様にメタノール処理をくりかえし合計 600cc のメタノールで処理し可溶部 50.5g、不溶部 33.7g を得た。

アルミナクロマトグラフィー：メタノール不溶部 28g を石油エーテル (60°C以下) 200cc に溶解し、活性アルミナ (和光製) のカラム (30×570mm) を通し、次に石油エーテル 700cc で展開すると色素及びアルコールは4個のゾーンとなつて吸着される。カラムを通過した部分より溶剤を迫出し淡黄色の液体 11.5g を得る。冷却すると少量の結晶が析出する。

固体炭化水素 (ヘプタコサン) の分離：上記のカラム通過部は冷却しながら口過を行い mp46~50°C の白色薄板状結晶 0.20g を得た。アセトンより5回再結し、P₂O₅ 上で乾燥。分析の結果は炭化水素である事を示し、mpの文献値よりヘプタコサン (C₂₇H₅₆) であると考えられる。

試料	C%	85.02	H%	14.64	mp	57~58°C
C ₂₇ H ₅₆ として		85.26		14.73		59°C

スクアレンの分離：ヘプタコサンを分離した口液 9.5g は Table 2 に示すように分留した。

Table 2. Fractional distillation of liquid hydrocarbon

Fraction No.	Boiling point °C/1.5 mm	Yield g	n _D ¹⁵	Iodine value
1	117-175	1.20	1.4562	59.4
2	175-209	2.35	1.4862	201.7
3	210-220	4.80	1.4942	317.2
4	220	0.30	1.4960	292.7

留分1は冷却しても液状を保つ。メタノールと数回加熱して不溶部を集め、石油エーテル中で濃硫酸と無色になるまで振る。n_D¹⁵ 1.4510, n_D²⁰ 1.4496。更に発煙硫酸及び濃硫酸で振ると n_D¹⁵ 1.4460, n_D²⁰ 1.4448となる。恐らくプリスタン (n_D¹⁵ 1.4410, n_D²⁰ 1.4390) のような飽和液状の炭化水素が存在すると思われる。

留分2は常温で結晶をまじえた液体で、ヨウ素価より高度不飽和の炭化水素が混在すると考えられる。

留分3は留分2と同様結晶が析出しているが、口過によつて完全に取り除くことは出来ない。よつて4.3g を石油エーテルに溶解して不溶物を除き、アルミナカラム (25×200mm) を通し、石油エーテルで溶出し 20ccづつ分割した。

結晶性固体炭化水素は液体炭化水素よりも早くカラムを通過する。石油エーテルを迫出すと1~3は溶出物ないが、4は白色の結晶をまじえた無色の液体、5以下は無色透明の液体が得られるがn_Dが近似して同一物と考えられるので合一した。この結果を Table 3 に示す。

留分4は結晶が析出し、ヨウ素価より前記ヘプタコサンと高度不飽和炭化水素の混合物と思われる。留分5~21は分子量及びヨウ素価は C₃₀H₅₀ によく一致するのでスクアレンと思われる。

Table 3. Chromatographic separation of highly unsaturated fraction, using alumina

Fraction No.	Yield g	n_D^{14}	Iodine value	Molecular weight*
4	1.42	1.4820	251.1	—
5-21	1.48	1.4967	348.7	395
$C_{30}H_{50}$			371.1	410

* Benzol, cryoscopic method

更にこれを確認するため留分 5~21 0.417 g をエーテル中で冷却しながら乾燥塩化水素ガスを通し、白色結晶 0.195 g を得た。アセトンより 4 回再結したものは 108°C より融けはじめ 118°C で透明となる。

試料	C% 57.46	H% 8.87	Cl% 33.88
$C_{30}H_{50} \cdot 6HCl$ として	57.22	8.97	33.81

元素分析の結果もまたスクアレンであることを支持しており、ガドセン ($C_{18}H_{32}$, 分子量 248, ヨウ素価 307; $C_{18}H_{32} \cdot 3HCl$, C 60.39%, H 9.86%, Cl 29.74%) は検出出来なかつた。

総 括

スケトウタラ肝油中に存在する炭化水素について検索した。不ケン化物よりアセトン再結を行つてコレステリンを除き、メタノール処理、アルミナクロマトグラフィー及び減圧分留により 2 種の炭化水素を単離した。固体炭化水素 mp 57~58°C はヘプタコサンと思われ、液体炭化水素は分子量、ヨウ素価さらにハイドロクロライドの分析値よりスクアレンと決定した。このほかに微量の飽和液状の炭化水素も存在する。

本実験に当り御指導、御鞭撻を頂いた斎藤恒行教授、試料を提供して頂いた大沢清氏、実験に協力された望月英明氏、元素分析をお願いした大阪大学理学部有機微量分析室の各位に厚く感謝いたします。

文 献

- 辻本 (1906). 工化 9, 953—958.
- 中宮・川上 (1927). 理研報 6, 644—680.
- 中宮 (1935). 理研報 14, 720—730.
- Drummod, J. C. *et al.*, (1925). *Biochem. J.* 19, 1047—1067.
- , (1929). *Biochem. J.* 23, 274—291.
- 川上 (1933). 理研報 12, 845—852.
- 上野・小森 (1935). 工化 38, 831—885.
- 辻野・菊池 (1953). 農化 27, 437—489.