HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	スケトウタラ肝油中の炭化水素
Author(s)	辻野, 勇
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

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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^{-3}mm) 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$C_{29}H_{48}$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($C_{18}H_{32}$)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$C_{13}H_{14}$，$C_{14}H_{16}$に相当する液体を得ている。また上野・小森[7]はn_D^{20} 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つている。ウバ鮫肝油のこの留分については先に報告[8]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%内外なのにくら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^{-3}mm 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 1056 g を用い 100 g づつをケン化し，エーテル抽出により合計 196 g 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留去すると更に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追出し淡黄色の液体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，P_2O_5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（$C_{27}H_{56}$）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.	Bioling 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_D^{15} 1.4510，n_D^{20} 1.4496。更に発煙硫酸及び濃硫酸で振ると n_D^{15} 1.4460，n_D^{20} 1.4448となる。恐らくプリスタン（n_D^{15}1.4410，n_D^{20} 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。石油エーテルを追出すと1～3は溶出物ないが，4は白色の結晶をまえじた無色の液体，5以下は無色透明の液体が得られるがn_Dが近似してい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$C_{30}H_{50}$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 0.417g 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 0.195g 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
$C_{30}H_{50}$・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；$C_{18}H_{32}$・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

1) 辻本 (1906). 工化 **9**, 953—958.
2) 中宮・川上 (1927). 理研報 **6**, 644—680.
3) 中宮 (1935). 理研報 **14**, 720—730.
4) Drummod, J. C. *et al.*, (1925). *Biochem. J.* **19**, 1047—1067.
5) ————————, (1929). *Biochem. J.* **23**, 274—291.
6) 川上 (1933). 理研報 **12**, 845—852.
7) 上野・小森 (1935). 工化 **38**, 831—885.
8) 辻野・菊池 (1953). 農化 **27**, 437—489.