HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	マッコウ鯨脊髄の脂質：第Ⅰ報 ロウとグリセライドとの分別
Author(s)	羽田野, 六男; 座間, 宏一; 申, 鉉渉 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 17(4), 207-214
Issue Date	1967-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23291
Type	departmental bulletin paper
File Information	17(4)_P207-214.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

マッコウ鯨脊髄の脂質

第I報　ロウとグリセライドとの分別

羽田野六男・座間宏一・申　鉉渉・五十嵐久尚

Lipids from Spinal Cord of Sperm Whale

I. Fractionation of wax and glyceride from the sperm spinal cord

Mutsuo HATANO*, Kōichi ZAMA*, Hyonsobb SHIN**
and Hisanao IGARASHI*

Abstract

Fractionations of original mixture oil obtained from the spinal cord of the sperm whale were performed by means of the following four methods, namely,
(1) solvent fractionation by various organic solvents,
(2) urea adduct method,
(3) elution chromatography using the mixture of silica gel and celite as adserbent,
(4) fractional distillation under reduced pressure,
and their results were compared with each other.

Comparing these results with each other, it has become clear that the solvent fractionation and urea adduct method were not good for separating the wax and glyceride fractions.

On the other hand, the elution chromatography and fractional distillation method seemed to have given almost complete results.

緒　言

マッコウ鯨油は古くから多くの研究者によって性状，成分組成についてかなり詳細な研究がなされ，その結果，ヒゲ鯨油，魚油などがグリセライドが主成分であるのとは異なり，ロウが主成分でその他少量のグリセライドを含むことが知られている。

マッコウ鯨脳油については鯨ロウ（Spermaceti）といわれるロウが特に多く，生理化学上はもちろんのこと工業的利用上からも興味がもたれているが脳と深い関係にある脊髄の脂質については未だ研究がなされていないので，著者らはこの脊髄の脂質，特にアセトン可溶性脂質について系統的な検索を行なった。その結果，脳油と同様ロウがその主成分であり，その他グリセライドが若干含まれていることが判明した，

したがってこれら両成分を分別することはマッコウ鯨脊髄油の利用の上からも重要な問題であると考えられる。本報ではこの点について検討を行ないその結果を報告する。

* 北海道大学水産学部食品化学第一講座
** 北海道大学理学部有機化学第二講座

実験および結果

実験法は，沃素価は Wijs 法，グリセロールの定量は Blix 法，ステロールの定性は Liebermann-Burchard 反応，定量はジギトニン沈殿法によった。使用した溶剤はすべて和光純薬製一級試薬を精製し再蒸留を行なったものを用いた。

試料: 1958 年 8 月 9 日から 9 月 5 日までの間に北海道釧路沖南東 250 マイルの海域で捕獲したマッコウ鯨の脊髄を用いた。

試料の調製: Fig. 1 に示すごとく 8 頭分の脊髄 14.42 g を 1.5 倍量のアセトンで 2 回抽出，抽出液よりアセトンを留去，エーテルで抽出，エーテル抽出物をさらにアセトンで処理し褐色粘稠性液体のアセトン可溶性脂質 2.91 kg (20.2%) を得た。このものの性状は Table 1 に示す。

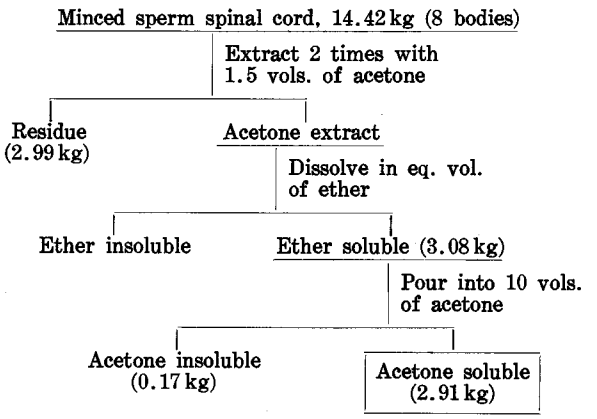

Fig. 1. Extraction of lipids from spinal cord of sperm whale

Table 1. Properties of acetone-soluble lipid

Appearance, at room temperature	Brownish viscous liquid
Yield from fresh tissue, %	20.2
n_D^{20}	1.4630
d_4^{23}	0.8838
Sap. no.	141.1
Acid no.	19.4
Iod. no.	79.1
Glycerol, %	4.29
Unsaponifiable matter, %	41.57
Total sterols in unsaponifiable matter, %	16.61

この結果からみて普通の油脂（トリグリセライドとして）のグリセロール量は約 12% であるので，この脂質のグリセライド量は約 30% と見なされ残りの約 70% はロウよりなるものと考えられる。

溶剤による分別

篠崎ら[1] によるロウの有機溶剤に対する溶解性試験の報告と，御園生ら[2] によるヌカロウ油からイソプロパノールを用いてロウを分離している例から有機溶剤による分画を検討した。即ち試料油各

5.0 g に各種溶剤を室温で等量，2 倍量，3 倍量，5 倍量と加えて溶解させ，5°，0°，−5°，−20°C に 2 時間放置後，生じた沈殿をガラスフィルターを用いて吸引濾別し，可溶部（上澄液）と不溶部（沈殿）とに分別，Table 2 に示す結果を得た。

Table 2. Fractionation of original mixture, 5.0 g, by various organic solvents at varying temperatures

Temp.	Solvent Volume	Fraction	Yield %	n_D^{20}	Sap. no.	Acid no.	Iod. no.	Liebermann-Burchard reaction
Isopropanol*								
5°C	15 ml	Soluble	86.1	1.4663	127.7	11.7	78.3	+
		Insoluble	13.9	solid	220.4	12.1	70.3	+
0°C	15 ml	Soluble	91.7	1.4668	135.1	11.5	80.3	+
		Insoluble	8.3	solid	—	10.7	70.6	+
−5°C	15 ml	Soluble	83.3	1.4678	130.2	11.1	82.0	+
		Insoluble	16.7	1.4664	195.8	11.3	70.4	+
−5°C	25 ml	Soluble	70.2	1.4671	118.8	12.7	80.1	+
		Insoluble	29.8	1.4658	198.6	3.5	70.9	+
Methanol								
10°C	10 ml	Soluble	8.2	1.4734	—	15.0	152.4	+
		Insoluble	91.8	1.4672	133.3	8.6	72.6	+
0°C	10 ml	Soluble	10.8	1.4724	—	16.2	114.8	+
		Insoluble	89.2	1.4664	136.7	6.4	74.8	+
−20°C	10 ml	Soluble	10.4	1.4723	—	12.6	127.8	+
		Insoluble	89.6	1.4665	139.2	7.0	73.4	+
Acetone**								
−5°C	10 ml	Soluble	12.3	1.4980	224.6	10.3	79.5	+
		Insoluble	87.7	1.4671	128.8	8.5	72.6	±
−20°C	15 ml	Soluble	12.4	1.4686	226.6	10.0	81.3	+
		Insoluble	87.6	1.4666	128.2	8.1	70.8	±
n*-Hexane**								
−20°C	15 ml	Soluble	92.5	1.4669	139.4	11.2	80.4	+
		Insoluble	7.5	solid	—	12.0	59.0	+
Benzene								
		Original mixture is very soluble in an equal volume of benzene at 10°, 0° and −5°C, but sparingly soluble in 3 volumes at −20°C						

* Freely soluble in an eq. vol. of isopropanol at 10°C, but almost insoluble in 5 vols. at −20°C

** Very soluble in 2 vols. of acetone at 10°, 5° and 0°C

*** Fairly soluble in 2 vols. of *n*-hexane at 10°, 5° and 0°C

均一相系反応の尿素付加による分別

桜井ら[3]はマッコウ鯨脳油のロウとグリセライドの分別法としては尿素水溶液による不均一相系反応では分離効果はあまり良くないと報告しているので，阿部ら[4][5]によるメタノールを溶剤とする均

一相系反応による尿素付加法を適用した。この方法および結果は Fig 2. と Table 3 に示す。

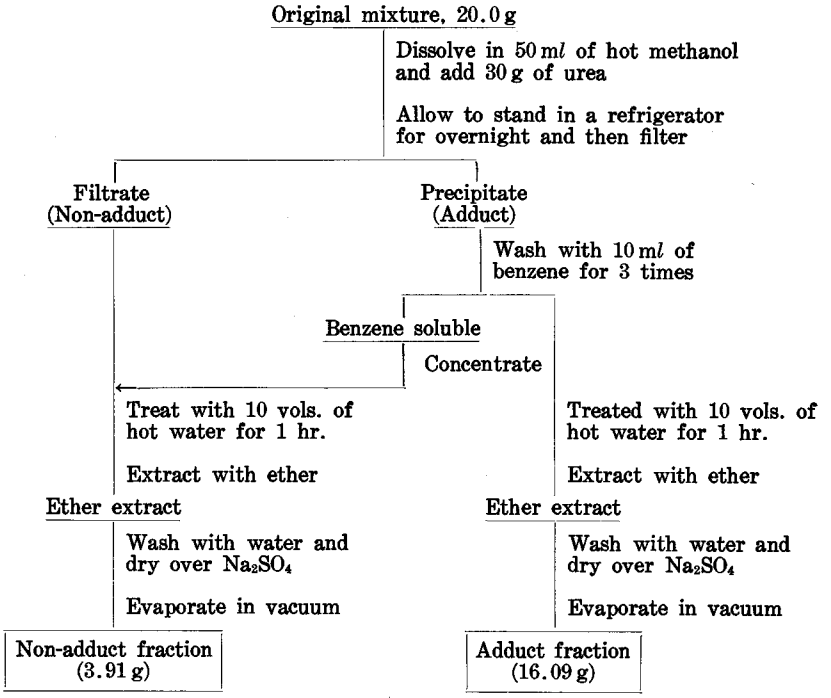

Fig. 2. Fractionation of original mixture by the urea adduct method

Table 3. Properties of adduct and non-adduct fractions after fractionation by the urea adduct method

Fraction	Yield %	n_D^{20}	Sap. no.	Acid no.	Iod. no.	Glycerol %	Liebermann-Burchard reaction
Adduct	80.4	1.4655	126.7	7.0	70.3	2.73	+
Non-adduct	19.6	1.4679	200.5	70.4	82.9	10.76	+

溶出クロマトグラフィーによる分別

立石ら[6][7]はマッコウ鯨脳油と皮油を溶出クロマトによって，ロウとグリセライドとの分別を行ない良好な結果を得ているので，この方法を適用し分別を行なった。即ちシリカゲル（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 220°C，4 時間活性化を行ない，その 860 g を *n*-ヘキサンとともにカラムに充塡，吸着柱（5×132 cm）を調製した。次に試料油 150.0 g を *n*-ヘキサン 150 ml に溶解，前記カラムに注入し，*n*-ヘキサン 2500 ml，10% ベンゼン-*n*-ヘキサン 2500 ml，20% ベンゼン-*n*-ヘキサン 3000 ml，ベンゼン 5000 ml，30% メタノール-ベンゼン 3500 ml でもって順次溶出を行なった。溶出液は 100 ml 宛採取し溶剤留去後，重量ならびに特数を測定した。これらの結果は Fig. 3 と Table 4 に示す。

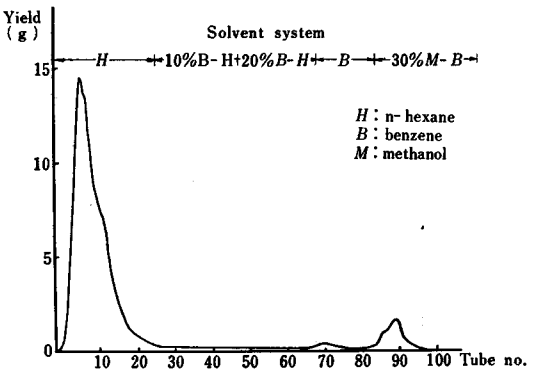

Fig. 3. Fractionation of original mixture on silica gel-celite column
The eluate was collected in 100 m*l* fractions

Table 4. Properties of eluates separated by means of silica gel-celite column chromatography

Eluate fraction	Eluent	Tube no.	Yield		n_D^{20}	Sap. no.	Acid no.	Iod. no.	Glycerol %	Liebermann-Burchard reaction
			g	%						
1	*n*-hexane	1~23	131.50	87.5	1.4655	129.1	0.8	71.3	2.83	−
2	10% benzene-*n*-hexane	24~45	2.61	1.7	solid	123.6	—	93.3	3.48	+
3	20% benzene-*n*-hexane	46~65	2.47	1.7	solid	115.2	—	138.0	4.99	+
4	benzene	66~78	3.20	2.1	solid	107.7	—	130.6	5.60	+
5	benzene	79~88	3.15	2.1	1.4706	208.0	—	68.1	10.22	+
6	30% methanol-benzene	89~98	7.37	4.9	solid	200.3	—	65.1	9.03	+
Recovery			150.30	100.0						

減圧分留による分別 (1)

辻本[8]はマッコウ鯨脳油の一部が減圧下にて蒸留されることを発見して以来，マッコウ鯨脳油[9]，皮油[10]，ゴンドウ鯨脳油[11]を減圧蒸留しており，ゴンドウ鯨脳油よりは Cetyl isovalerate のロウを単離している。この方法を適用することによりロウが留出し，グリセライドとの分別が可能であると考えた。即ち試料油 50.0 g を減圧下 (2 mmHg) で分留を行なった結果については Table 5 に示す。

Table 5 の結果より，留出物はケン化価が低い値を示し，いずれもロウよりなるものと考えられるが，Liebermann-Burchard 反応が陽性であることからも一部のステロールエステルも留出されてくるようである。残留分 (17.2%) のグリセロール量は 11.93% の値を示し，グリセライドの濃縮物であることが推定された。しかしながら酸価が全留分にわたって非常に高い値を示しているのは，高温 (浴温 250~350°C) による熱分解のために酸性物質を生じたためであると考えられる。

減圧分留による分別 (2)

次に残留分として残るグリセライドをメタノールでエステル基交換を行なうことによって，メチルエステルとし減圧分留を行なうと，ロウに比べて沸点の低いメチルエステルが先に留出し，続いてロ

Table 5. Fractional distillation of original mixture, 50.0 g, under reduced pressure

Distillate fraction	B.P. °C /2 mmHg	Yield		n_D^{20}	Sap. no.	Acid no.	Iod. no.	Liebermann-Burchard reaction
		g	%					
1	192～200	1.6	3.2	1.4589	149.9	98.4	58.5	+
2	200～240	1.4	2.8	1.4646	138.0	85.3	76.7	+
3	240～260	3.1	6.2	1.4690	114.1	31.8	77.8	+
4	260～270	5.5	11.0	1.4672	115.9	17.1	78.0	+
5	270～275	9.6	19.2	1.4644	121.2	19.7	76.4	+
6	275～280	9.7	19.4	1.4642	126.4	29.1	78.2	+
7	280～	8.6	17.2	1.4636	155.1	77.2	77.0	+
8*	Residue	10.5	21.0	1.4800	187.1	12.9	74.5	+

* Included 11.93% glycerol

ウが留出してくるものと考え試料油のエステル基交換を行なった。エステル基交換反応をすることにより，一部のロウも当然エステル基交換は受けるが，その量は少量であり問題とはならない程度であると考え，試料油 51.0 g に 1.5% 硫酸-メタノール 50 ml を加え 1.5 時間還流，メチル化を行なった。得られたメチル化試料油（48.0 g）の性状は，n_D^{20} 1.4654，ケン化価 151.6，酸価 1.3，沃素価77.9，グリセロール量 2.60% であった。この結果メチル化試料油中のグリセライド量は処理前のものと比べ，約1/2量に減少していることが見られた。次にこの 47.0 g を全く前述と同じ条件で減圧分留を行ない，Table 6 に示す結果を得た。

Table 6. Fractional distillation of methylated original mixture, 47.0 g, under reduced pressure

Distillate fraction	B.P. °C /2 mmHg	Yield		n_D^{20}	Sap. no.	Acid no.	Iod. no.	Liebermann-Burchard reaction
		g	%					
1	153～165	1.2	2.6	1.4476	182.9	2.7	48.0	−
2	165～170	2.7	5.7	1.4524	157.0	3.0	65.7	−
3	170～205	1.4	3.0	1.4576	150.1	5.0	86.8	−
4	205～250	2.5	5.3	solid	130.7	5.2	85.2	+
5	250～262	3.1	6.6	solid	117.4	4.3	84.8	+
6	262～275	9.9	21.1	solid	113.4	2.5	78.5	+
7	275～280	11.0	23.4	1.4639	118.0	7.2	77.4	+
8	280～	5.2	11.1	1.4649	207.6	2.4	77.8	+
9*	Residue	10.0	21.3	1.4698	200.8	3.1	70.9	+

* Included 5.06% glycerol

考　　察

マッコウ鯨脊髄油のロウとグリセライドとの分別について溶剤分画法，均一相系尿素付加法，溶出クロマトグラフィー，減圧分留法などの方法を適用し検討を行なった。

溶剤分画法については，イソプロパノールと *n*-ヘキサンによる場合は可溶部にロウが，不溶部にグリセライドが濃縮されるような結果をみたが，しかしアセトンとメタノールでは逆に可溶部にグリセライド，不溶部にロウが濃縮されるようではあるが，いずれにしてもこの方法では満足な分別は行なわれなかった。

均一相系尿素付加法ではロウが付加物をつくるようではあるが，この方法においても完全なる分別は行なわれなかった。

溶出クロマトにおいては *n*-ヘキサンで溶出される区分 (87.5%) はケン化価，グリセロール量よりみて，そのほとんどがロウであり，次にベンゼン系溶剤で溶出される区分は少量ではあるが，その化学的性状からみてグリセライドとステロールを含んでいるようである。最後の区分は黄色の固体を含む褐色油状物質であり，グリセライドの他にステロール，色素などを含んでいることが推定された。この方法ではロウの分別には比較的満足する結果を得たが，ロウ成分の分子量，不飽和度の相違による分別は行なわれないことも認められた。

減圧分留法によるとロウは留出されるが，また一部のステロールエステルも留出されるようである。グリセライドは残留分として留出されない。しかしながらこの方法では高温による熱分解をうけ酸性物質を生ずることが認められた。次に試料油中のグリセライドをエステル基交換反応によってメチルエステルとしてから分留を行なうと，前留分の方にグリセライドに由来するメチルエステルが留出し，続いてロウが留出してくるようである。また全留出物の酸価が低い値を示すことよりして熱分解をうけるものは主としてグリセライドであろうことが推定されるが，この点さらに検討を要するものと考えられる。エステル基交換反応中，グリセライドと一部のロウとがエステル基交換を受けるものと考えられるが，この条件を再検討することにより，ロウを完全に減圧分留で分別することも可能であると思われる。なおこの方法ではロウの分子量と不飽和度の相違による分別がある程度可能であることが認められた。

要　約

マッコウ鯨脊髄油のロウとグリセライドの分別法として，溶剤分画法，尿素付加法，溶出クロマトグラフィー，減圧分留法，試料油中のグリセライドをメタノリシスによりメチル化してから減圧分留を行なう方法などについて行ない分別状態を検討した。その結果溶出クロマトグラフィーと減圧分留法とが比較的よく両成分を分別することが認められた。

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る。

(本論文の一部は，昭和 36 年 11 月　日本水産学会北海道支部大会で講演発表を行なった。)

文　献

1) 篠崎侑一・安達信一 (1938). 農化 **14**, 1135～1143.
2) 御園生晃・陳　介武・桑田　勉 (1957). 油化学 **6**, 203～208.
3) 桜井　洸・藤原正雄 (1958). 工化 **61**, 569～572.
4) 阿部芳郎・渡辺昭一郎 (1956). 油化学 **5**, 349～351.
5) ———・——— (1957). 同　誌 **6**, 267～269.
6) 立石悌三郎・藤原正雄・桜井　洸 (1958). 工化 **61**, 1580～1582.

7) 立石悌三郎・藤原正雄・桜井 洸 (1958). 同誌 **61**, 1583～1585.
8) 辻本満丸 (1920). 東工試 **15**, 1～80.
9) 辻本満丸・小柳半二 (1937). 工化 **40**, 391～395.
10) ――― ・ ――― (1937). 同誌 **40**, 694～696.
11) ――― ・ ――― (1937). 同誌 **40**, 590～592.