報 文

ガスクロマトグラフィーによる南氷洋産
鯨油の研究 (第 4 報)

シロナガスクジラ骨油中の分枝鎖脂肪酸の分析

佐 野 吉 彦

ミヨシ油脂株式会社研究所 (東京都葛飾区堀切 4-66-1)

Studies on the Antarctic Whale Oils by Gas-Liquid Chromatography
Using a Hydrogen Flame Ionization Detector. IV.
Analysis of the Branched-Chain Fatty Acids from Blue Whale Bone Oil

Yoshihiko SANO

Research Laboratory, Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd. (66-1, 4-Chōme, Horikiri, Katsushika-ku, Tokyo)

The author reports in the present paper the separation and tentative identification of non-urea-complex-forming multibranched-chain fatty acids as well as urea-complex-forming branched-chain ones of the iso, anteiso and of other series.

Blue whale bone oil was deacidified with a 20%-potassium hydroxide solution in *n*-hexane, followed by purification through a silicic acid column. The methyl esters, obtained by alkali-catalyzed methanolysis of the refined oil, were separated by silicic acid column chromatography and urea-complex fractionation. Each fraction was then analyzed by gas-liquid chromatography (GLC) on a polyester (PEGA) column before and after hydrogenation.

In order to separate the urea-complex-forming branched-chain fatty acids, some urea-complex-forming fractions separated as mentioned above were converted into isopropyl esters by a BF_3 -isopropyl alcohol reagent. The purified isopropyl esters and their hydrogenated products were separated by urea-complex fractionation. These fractions were analyzed by thin-layer, GLC and infrared spectrometry.

Isopropyl esters of the branched-chain fatty acid concentrated in the non-urea-complex-forming fractions were saponified to the free acids.

The infrared absorption spectrum of thus fractionated fatty acids suggested the existence of an isopropyl group as a doublet at near 1380 cm^{-1} , and consequently the presence of branched-chain fatty acids was corroborated. The branched-chain fatty acids having "fractional carbon numbers (FCN)"⁵⁾ of 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 on the PEGA column were found in the isopropyl ester of non-urea-complex-forming fraction.

The last two were tentatively identified to be iso and anteiso acids, respectively, according to the published data.

In addition, the component of ECL value 17.5 in the multibranched-chain fatty acid fraction was presumed as phytanic acid (3,7,11,15-tetramethylhexadecanoic acid) after comparison with dihydrophytol acetate synthesized from phytol.

1 緒 言

すでにイワシクジラおよびナガスクジラ皮油を詳細に分析し、それらが分枝鎖脂肪酸、高度不飽和奇数炭素鎖脂肪酸などの微量成分を含む多数の脂肪酸から構成され

ていることを報告した^{1), 2)}。また、前報²⁾でナガスクジラ皮油中に、多分枝鎖脂肪酸が存在することを報告したが、他種鯨油におけるその存在の有無を明らかにするために、シロナガスクジラ骨油をとりあげ、合わせて単分枝鎖脂肪酸の検討を行なった。

まずメタノリシスによりメチルエステルを調製し、このエステル中の着色物質および高度不飽和酸メチルを除去するために、ケイ酸カラムを用いた。分別は主として尿素付加法によって行ない、単分枝鎖脂肪酸を濃縮する方法として、イソプロピルエステルを調製し、イソプロピルアルコール中で、尿素付加分別を試みた。この際、尿素付加物を作らない区分に分枝鎖脂肪酸の濃縮をみた。

各分別区分を水素炎イオン化検出器を用いたガスクロマトグラフィーを用いて分析したところ、種々の単分枝鎖脂肪酸を検出した。また、分別区分の赤外線吸収スペクトルからも枝分れ構造が確認された。一方、尿素付加物を作らないメチルエステル区分からは、ナガスクジラの場合と同様に、多分枝鎖脂肪酸が検出され、このうち、ECL (equivalent chain length)³⁾ 値 17.5 の成分はフィートールと同一の枝分れ構造を有することを明らかにしたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

さきに主要な脂肪酸の組成分析を報告した⁴⁾ シロナグスクジラ骨油 28.5 g を、前報²⁾ とほぼ同様に脱酸精製したのち、メタノリシスを行ない、ついでその *n*-ヘキサン溶液をケイ酸 5 g を詰めたガラスろ過器を通して大部分の着色物質および遊離脂肪酸を除き、粗メチルエステル 25.7 g を得た。

2.2 薄層クロマトグラフィー (TLC)

各分別区分あるいは反応生成物を分析するために、前報⁴⁾ とほぼ同様行なったが、スポットの位置の確認には 1%-ヨウ素-メタノール 試薬を噴霧する方法を用いた。この方法を用いると、飽和化合物のスポットは発色後、室温で 1 hr 以内に消失するので飽和、不飽和の判断にある程度利用できる。

2.3 ガスクロマトグラフィー (GLC)

分析方法および条件は前報⁴⁾ とほぼ同様に行なったが、用いたカラムはかなり長時間使用し十分に安定したものである (Fig. -1 参照)。脂肪酸イソプロピルエステルおよび脂肪アルコール・アセテートはメチルエステルと同一条件のもとに GLC 分析した。

2.4 赤外線吸収スペクトル

日本分光 IR-S 型自記赤外分光光度計を用い、液膜法によった。

3 結 果

3.1 ケイ酸カラムクロマトグラフィーによる高度不飽和酸メチルの除去

メタノリシスにより得た粗メチルエステル中の着色物質などの不純物および高度不飽和酸メチルを除くためにケイ酸 (Mallinckrodt 社製, 100 mesh) 100 g を詰め

たカラム (内径 50 mm, ケイ酸層の厚さ 102 mm) を用いた。すなわち、粗メチルエステル 25.7 g を *n*-ヘキサン 25 ml に溶解し、上記カラムに加え、*n*-ヘキサンおよび 2%-エーテル含有 *n*-ヘキサンで展開した。200 ml ごとに分画し、各分別区分の GLC 分析を行ない、高度不飽和酸メチルを含まない区分 A (最初の 6 区分, 1.1 g) と区分 B (つぎの 4 区分, 9.3 g) とを分取した (Table-1 参照)。

Table-1 Methanolysis of the sample oil and fractionation of the resulting methyl esters by silicic acid column chromatography.

3.2 区分 A の尿素付加分別および GLC 分析

Table-2 Urea-complex fractionation of fraction A.

Fraction A (1.03 g)

Urea (1.0 g)
Methanol (10 ml)
ca. 15°C; 1 hr
→ A₁ (242 mg)
Urea (1.0 g)
ca. 15°C; 30 min
→ A₂ (513 mg)
Recovered
251 mg

Urea (250 mg)
Methanol (2.5 ml)
ca. 5°C; 3 hr
→ A₃ (183 mg)
Recovered
A₄ (58 mg)

The fractions A₁, A₂ and A₃ are urea-complex-forming, while fraction A₄ is non-urea-complex-forming.

区分 A (1.03 g) は Table-2 のように尿素付加分別を行ない 4 区分に分別し、ついで各区分を GLC 分析した。

区分 A₁ では、14:0, 15:0, 16:0 br, 16:1, 17:0 br, 17:1, 18:0 br, 18:1, 19:0 br, 19:1, 20:0, 20:1, 21:0, 21:1, 22:0, 22:1, 23:0, 23:1, 24:0, 24:1 が検出された。区分 A₂ では、23:0 が消失し、15:0 br が現われた。区分 A₃ では、17:0 br (6.8%) および 18:0 br (7.5%) が比較的に多く検出され、14:0, 15:0 br, 15:1, 16:0 br, 16:1, 17:0, 17:1, 18:0, 18:1, 19:1, 20:1, 22:1 のほか、ECL 値で 15.4, 16.3_s, 18.5_s, 18.7 の未知成分が存在した。尿素付加物を作りにくい

The figures of each peak denote the ECL values.
GLC conditions :

Apparatus Shimadzu gas chromatograph model GC-1B
Column 4 mm i.d. $\times$ 1.5 m, U-shaped stainless steel tubing; 10%-PEGA/Diabase B, 80-100 mesh; temp. 215°C
Detector Shimadzu hydrogen flame ionization detector HFD-1; H_2 40 ml/min; air 0.8 l/min; Sens. 100; Range 1.6 V
Carrier gas He 50-60 ml/min
Chart speed 5 mm/min

Fig.-1 Partial gas-liquid chromatograms of methyl ester fractions A_3 and A_4 .

区分 A_4 では、Fig.-1 に示すように、ECL 値 17.5 の成分が最も多く、ついで 18 : 1 で、ECL 値 16.2₅ および 16.5 の未知成分もかなり多く検出された。

3.3 区分 B の尿素付加分別および GLC 分析

区分 B (9.00 g) は Table-3 のように尿素付加分別を行ない、6 区分に分別した。その各分別区分を GLC 分析し、区分 B_1, B_2, B_3, B_4 では区分 A_1 および A_2 とほぼ同様な成分が検出された。Fig.-2 に区分 B_5 のガ

Fig.-2 Gas-liquid chromatogram of methyl ester fraction B_5 .

Table-3 Urea-complex fractionation of fraction B.

Fraction B (9.00 g)	スクロマトグラムと各成分の ECL 値とを示したが、この区分では、18 : 1 が約 70% で最も多くついで、16 : 1 (6.7%), 20 : 1 (4.5%), 14 : 0 (3.5%), 17 : 1 (2.7%), 19 : 1 (2.2%) の順であった。このほか少量の分枝鎖脂肪酸が認められた。区分 B_5 は尿素付加物を作りにくい区分であり、この中にはすでにナガスクジラ皮油で報告した ²⁾ ECL 値 17.5 の多分枝鎖脂肪酸を初め、多くの未知成分が検出された。
Urea (9.0 g) Methanol (9 ml) 15-18°C; 30 min → B_1 (1042 mg)	
Urea (8.0 g) ca. 15°C; 30 min → B_2 (2534 mg)	
Methanol saturated with urea (10 ml) 10-15°C; 30 min → B_3 (957 mg)	
Standing for 2 hr in a refrigerator → B_4 (1271 mg)	
Concentrated to 1/10 vol ca. 15°C; 30 min → B_5 (2475 mg)	
Recovered	

B_6 (88 mg)

All fractions except B_6 are 脂肪酸メチルエステルは尿素付加物を作ることが知られている⁵⁾ が、これをイソプロピルエステルに変えるならば尿素付加物を作りやすくなるものと予想される。そこで、分枝鎖脂肪酸を直鎖脂肪酸から分別する目的で、前述の区分 B_5 を用い、メチルエステルをイソプロピルエステルに変えてから尿素付加分別を試みた。

3.4 区分 B_5 イソプロピルエステルの調製と分別および GLC 分析

3.4.1 三フッ化ホウ素-イソプロピルアルコール試薬によるイソプロピルエステル化

区分 B_5 (2.22 g) を常法に従いケン化して脂肪酸 (B_{5a} 1.91 g) を得た。この脂肪酸 (1.46 g) を *n*-ヘキサン 2 ml に溶解し、 BF_3 -イソプロピルアルコール試薬^{注1)} 25 ml を加え、ろ紙を介してセンをし、50~55°C で 30 min 処理した。水 30 ml を反応液に加え、*n*-ヘキサンで抽出した。

以後、常法に従い、淡黄色の反応生成物 (B_5E_1) 1.44 g を得た。 B_5E_1 を TLC 分析したところ、イソプロピルエステルは約 50% 生成したのみであった。

そこで B_5E_1 (898 mg) に BF_3 -イソプロピルアルコール試薬 20 ml を加え、60°C 付近で 30 min 処理し、 B_5E_2 (904 mg) を得た。これにも未反応脂肪酸が検出されたが、再三同様に処理して B_5E_3 (878 mg) を得た。しかし、この方法では完全なエステル化は困難であることを認めた。

注1) BF_3 -イソプロピルアルコール試薬の調製：氷水で充分に冷却した無水イソプロピルアルコール 150 ml に市販の BF_3 -エーテル液 (森田化学工業 (株) 製) 50 g を加え、密センして冷蔵庫中に貯蔵する。

3・4・2 粗イソプロピルエステル中の脂肪酸の除去

B_5E_3 (870 mg) を *n*-ヘキサン 2 ml に溶解し、ケイ酸 2.0 g を詰めたカラムに加え、2%-エーテル含有 *n*-ヘキサン 80 ml で展開して着色物質を除き、展開液に 1%-フェノールフタレイン溶液を 1 滴加え、マグネチックスターでかきまぜつつ、20%-水酸化カリウム液を徐々に滴加し、ごくわずかに着色したとき滴加をやめた。ただちにケイ酸 5.0 g を詰めたガラスろ過器を用いてろ過し、ケイ酸層を 2%-エーテル含有 *n*-ヘキサンで洗浄した。溶媒を留去して、精製イソプロピルエステル (B_5E_{3p}) 545 mg を得た。一方、ゼリー状のセッケンを集め、2 *N*-塩酸で分解し、*n*-ヘキサン抽出を行ない、脂肪酸区分 (B_5E_{3a}) 208 mg を得た。これらの TLC 分析の結果、 E_5E_{3p} は脂肪酸を含まず、 B_5E_{3a} は大部分が未反応の脂肪酸からなることがわかった。 B_5E_{3a} (208 mg)

Table-4 Urea-complex fractionation of the purified isopropyl esters (B_5E_{3p}) and the hydrogenated products (SH) of the non-urea-complex-forming fraction S.

B_5E_{3p} (580 mg)	
Urea (0.6 g)	
<i>iso</i> -PrOH (6 ml)	
ca. 15°C; 1 hr	→ P (95 mg)
Urea (0.6 g)	
	→ Q (163 mg)
Urea (0.6 g)	
	→ R (143 mg)
Recovered	
S (139 mg)	
Hydrogenated	
SH (128 mg)	
(110 mg)	
Urea (120 mg)	
<i>iso</i> -PrOH (1 ml)	
15-20°C; 30 min	→ SH ₁ (20 mg)
Urea (ca. 200 mg)	
15-20°C; 30 min	→ SH ₂ (61 mg)
Urea (ca. 200 mg)	
ca. 3°C; overnight	→ SH ₃ (12 mg)
Recovered	
SH ₄ (8 mg)	
All fractions except S and SH ₄ are urea-complex-forming.	

中のエステルをケン化し、ついで BF_3 -メタノール試薬でメチルエステル化してメチルエステル (201 mg) を得た。これはわずかに着色していたので、ケイ酸 1.0 g を詰めたカラムを通して着色物を除き、TLC 分析結果からみて、純脂肪酸メチルエステル 191 mg を得た。この GLC 分析の結果は区分 B_5 に類似していた。

3・4・3 精製イソプロピルエステル (B_5E_{3p}) の尿素付加分別および GLC 分析

B_5E_{3p} (580 mg) をイソプロピルアルコール中、尿素付加分別を行ない、Table-4 に示すように、P, Q, R, S の 4 区分に分別した。

尿素付加物を作りにくい区分 S は *n*-ヘキサン溶液中、室温で白金黒触媒を用いて水素化し、水素化物 (SH) 128 mg を得た。この SH (110 mg) を 1 ml のイソプロピルアルコールに溶解し、尿素 120 mg を加え、加温溶解し、15~20°C の水中に 20 min 放置して尿素付加分別を行ない、さらに Table-4 のように分別を繰り返して 4 区分を得た。

区分 B_5E_{3p} を GLC 分析

したところ区分 B_5 とほぼ同様なガスクロマトグラムを得られたが、分離はやや悪いようである。また、主成分 18:1 について、イソプロピルエステルとメチルエステルとの保持時間の比は 1.17 となった。

区分 P, Q, R, および S を GLC 分析し、Fig-3 に示すように、区分 R に比較的多く分枝鎖脂肪酸と推定される成分が検出された。さらにこの区分には 16:1, 17:1, 18:1, 19:1, 20:1 などのモノエン酸が多量に存在する。

区分 S の水素化物 (SH) のガスクロマトグラムからわかるように、直鎖脂肪酸イソプロピルエステル以外に多くの成分が検出された。これを尿素付加分別した最初の区分 SH₁ および区分 SH₂ では、直鎖飽和脂肪酸が大部分を占め、ごくわずかに分枝鎖脂肪酸が認められるのみであった。この結果は分枝鎖脂肪酸イソプロピルエステルが尿素付加物を作りにくいであろうという最初の予想と一致した。

区分 SH₃ は約 3°C の冷蔵庫に一夜放置して生成した尿素付加物から得たイソプロピルエステルで、そのガスクロマトグラムを Fig-4 に示す。この図から、冷蔵庫中に一夜放置する条件では 15~20°C でほとんど付加物を作らなかった成分 (a~i) すなわち分枝鎖脂肪酸イソプロピルエステルは尿素付加物を作ることになることが判明した。尿素付加物を作らない区分 SH₄ では、Fig-4 のように、14:0, 16:0, 18:0 などは少量となり、その代わりに、区分 SH₃ で検出された成分 a~i は著しく増大した。

このほか、j~n の成分などが現われた。各成分の E

Fig-3 Gas-liquid chromatograms of non-urea-complex-forming isopropyl ester fraction S and its hydrogenated products (SH).

The figures in the parentheses denote the ECL values.

Fig.-4 Gas-liquid chromatograms of urea-complex-forming isopropyl ester fraction SH_3 and non-urea-complex-forming isopropyl ester fraction SH_4 .

CL 値を **Fig.-4** にカッコ内の数字で示した。

3.4.4 分枝鎖脂肪酸の確認

区分 SH_3 および SH_4 は直鎖以外の脂肪酸を多量に含むことがわかったので、量的に少ないこれらの区分を混合してから常法によりアルカリでケン化し、脂肪酸 (SH_a) 12 mg を得た。この脂肪酸 および混合イソプロピルエステルの赤外線吸収スペクトルを測定したところ、**Fig.-5** のように、 SH_a は典型的な脂肪酸の吸収を示し、しかも 1380 cm^{-1} 付近にダブルットがみられることから分枝鎖の存在が確認された。一方、イソプロピルエステルでは、 1110 cm^{-1} に強い吸収が現われたが、 1380 cm^{-1} 付近にはダブルットは認められなかった。

この分枝鎖脂肪酸区分 SH_a 5 mg を BF_3 -メタノール試薬を用いてメチルエステル化してメチルエステル 5 mg を得た。これを TLC 分析し、ごくわずかに不純物

A : the mixed isopropyl esters (SH_3 and SH_4)

B : their acids (SH_a)

The infrared analysis were made on thin films between rock-salt disks by using a twin-beam spectrophotometer model IR-S (Japan Spectroscopic Co., Ltd.).

Fig.-5 Infrared absorption spectra of the mixed isopropyl esters (SH_3 and SH_4) and their fatty acids (SH_a).

を認めたので、小型ガラスろ過器にケイ酸 300 mg を詰めたカラムで精製した。この精製メチルエステルを GLC 分析し、**Fig.-6** のようなガスクロマトグラムを得た。

分枝鎖脂肪酸としては、ECL 値で、13.6 (1.9%)、14.6(12.3%)、15.6(3.6%)、16.6(7.2%)、17.6(13.8

The figures of each peak denote the ECL values.

Fig.-6 Gas-liquid chromatogram of the concentrated fraction of branched-chain fatty acid methyl esters.

%), 19.6 (0.5%) のように“fractional carbon numbers”⁸⁾ (FCN と略記) で 0.6 の系が最も多い。また, 15.4, 16.4, 18.4 のように FCN が 0.4 の系および 16.2, 17.2 (4.6%), 18.2 (4.6%), 19.2 (1.6%), 20.2 (0.7%) の FCN 0.2 の系が認められる。このほか, 16.8 (5.2%), 18.8 (0.6%) の FCN 0.8 の系もあるようである。

3.5 多分枝鎖脂肪酸

の分取および同定

3.5.1 区分 B₆ 水素化

物の尿素付加分別および GLC 分析

3.3 に述べた尿素付加物を作りにくい区分 B₆ およびその水素化物 (B₆H) のガスクロマトグラムを Fig-7 に示す。

この区分の主成分は ECL 値 17.5 の成分であるが, 水素化しても保持時間に変化はみられない。これは前報²⁾で報告した多分枝鎖脂肪酸と同一物質と思われる。このほか, ECL 値 13.6, 14.3_s, 14.6, 15.6, 17.2 などの成分は飽和脂肪酸であり, ECL 値 16.2_s, 16.8, 18.2_s の成分は不飽和脂肪酸であることがわかる。また, 16.3 の成分が比較的によく検出された。

さらに, 水素化物 B₆H を -10°C で尿素付加分別を行ない, 尿素付加区分 B₆H₁ 33 mg と非付加区分 B₆H₂ 38 mg とに分別し, それぞれ GLC 分析を行なった。尿素付加区分 B₆H₁ は Fig-8 に示すように Fig-6 とほぼ同様なガスクロマトグラムが得られた。この区分には分枝鎖脂肪酸が比較的多量に検出された。尿素非付加区分 B₆H₂ では主成分として ECL 値 17.5 の成分が 53% を占め, ECL 値 16.2_s, 14.3_s の成分がそれぞれ 12%, 8% 存在した。これら 3 成分は多分枝鎖脂肪酸と推定される (Fig-9 参照)。

3.5.2 水素化アルミニウムリチウムによる区分 B₆H₂ の還元

区分 B₆H₂ 29 mg を無水エチルエーテル(金属ナトリウムにて脱水) 10 ml に溶解し, マグネチックスタラーでかきまぜながら, 水素化アルミニウムリチウム (Degussa Hanau 社製) 約 20 mg を含む無水エチルエーテル液約 2 ml を徐々に滴加した。20 min かきまぜてから水 15 ml を滴加し, さらに 2 N-塩酸 5 ml を加えると, 反応液は透明となり, エーテル層が分離してきた。これを分液漏斗に移し, 食塩水で洗い, 水洗, 脱水後溶

Fig-7 Gas-liquid chromatograms of methyl ester fraction B₆ and its hydrogenated products (B₆H).

Fig-8 Gas-liquid chromatogram of urea-complex-forming methyl ester fraction B₆H₁.

Fig-9 Gas-liquid chromatogram of non-urea-complex-forming methyl ester fraction B₆H₂.

媒を留去して生成物 (B_6H_{2h}) 25 mg を得た。TLC 分析の結果, B_6H_{2h} ではメチルエステルが検出されないことから還元はよく行なわれたものと思われる。

3.5.3 還元アルコール B_6H_{2h} のアセチル化および GLC 分析

還元アルコール B_6H_{2h} 24 mg を無水酢酸 10 ml に溶解し, 酢酸ナトリウム 約 30 mg を加え, マグネチックスタラーでかきまぜつつ 約 90°C で 2 hr 処理した。反応液を流水で冷却し, これに水 30 ml を加え, *n*-ヘキサンで抽出し, 以後常法に従い, ごく弱い特異臭を有するアセチル化物 B_6H_2Ac 25 mg を得た。この赤外線吸収スペクトルは典型的なアセートの吸収を示し, 3400 cm^{-1} 付近に OH の吸収はなく, **Fig.-10** に示すように, 1380 cm^{-1} 付近に分枝したメチル基による吸収としてダブルレットが認められた。このアセチル化物を通常の下条件下に GLC 分析したところ, **Fig.-11** のようなガスクロマトグラムが得られた。これは **Fig.-9** に示したメチルエステルに比べて, 分離がやや悪いようである。

A : the acetylated product (B_6H_2Ac)
B : dihydrophytol acetate

The analyses were made on thin films of the acetate.

Fig.-10 Infrared absorption spectra of the acetylated products (B_6H_2Ac) obtained from the alcohol (B_6H_{2h}) derived from B_6H_2 with $LiAlH_4$ and dihydrophytol acetate synthesized from phytol.

3.5.4 フィトールよりジヒドロフィトール・アセートの合成および GLC 分析

フィトール〔東京化成工業(株)製, 試薬特級〕2.9 g を無水酢酸 50 ml に溶解し, 酢酸ナトリウム 0.5 g を加え, 90°C 付近で窒素気流中, 2.5 hr かきまぜた。反応液を *n*-ヘキサンで抽出し, 粗アセチル化物 3.2 g を得た。これをケイ酸 5 g を詰めたカラムを用いて, *n*-

Fig.-11 Gas-liquid chromatograms of the acetylated products B_6H_2Ac and dihydrophytol acetate ($PACH_2$).

ヘキサンで展開溶出することにより着色不純物を除き, ごく淡色のアセチル化物 2.95 g を得た。ついで, 常法に従い尿素付加分別を行なって, 非付加区分として 2.74 g を得た。このアセチル化物を *n*-ヘキサン 20 ml に溶解し, 室温で白金黒 300 mg を触媒として 5 hr 水素化し, 水素化物 ($PACH$) 2.72 g を得た。これをケイ酸 5 g を詰めたカラム (内径 20 mm) を用いて分別し, *n*-ヘキサン展開区分として $PACH_1$ (857 mg) と $PACH_2$ (1223 mg) とを得た。これらの赤外線吸収スペクトルを測定したところ, 典型的なアセートの吸収を示し, 1380 cm^{-1} にダブルレットの吸収が認められる (**Fig.-10** 参照)。また, TLC 分析からも, $PACH_1$ にごくわずかに炭化水素が認められるのみで, $PACH_2$ には不純物は検出されなかった。

$PACH_2$ のガスクロマトグラムは **Fig.-11** のようにな

Table-5 Branched-chain fatty acids occurring in the antarctic blue whale bone oil.

Series	Monomethyl branched-chain		Multibranch-chain	Unknown	
	Iso acids	Anteiso acids			
FCN	0.6	0.8		0.2	0.4
ECL values	12.6	16.8	14.3,	17.2	12.4
	13.6	18.8	16.2,	18.2	14.4
	14.6		17.5	19.2	15.4
	15.6			20.2	16.4
	16.6				17.4
	17.6				18.4
	18.6				
	19.6				

Abbreviations : FCN, "fractional carbon numbers"

ECL, "equivalent chain length"

The ECL values were determined a methyl ester on the PEGA column described in **Fig.-1** (cf., **Fig.-6**, **Fig.-8** and **Fig.-9**).

り、ジヒドロフィートル・アセテートは ECL 値 17.5 の成分と保持時間が完全に一致した。

以上述べた 分枝鎖脂肪酸を一括表示すると **Table-5** のとおりであるが、これら各成分の単離はかなり困難のようである。なお、これら以外にもいくらかの分枝鎖脂肪酸と思われる成分が微量存在するようである。

4 考 察

動植物油脂中に分枝鎖脂肪酸が存在することについてはすでに多くの報告がある。著者らも鯨油についてイソ型と推定される成分および多分枝鎖脂肪酸の存在を報告した^{1), 2)}。本報では分枝鎖脂肪酸を確認するために、イソプロピルエステルの尿素付加分別法を試み、本文で述べたように、尿素付加分枝鎖脂肪酸メチルエステル含有区分をイソプロピルエステルに変え、尿素付加分別を行なうことにより、分枝鎖脂肪酸を濃縮した。また、その脂肪酸の赤外線吸収スペクトル分析から、 1380 cm^{-1} 付近にダブルレットの存在を認め、ここに分枝鎖脂肪酸を確認した。なお、この分枝鎖脂肪酸濃縮区分には多くの成分が存在したが、それらは“fractional carbon numbers” (FCN)⁶⁾ で、0.2, 0.4, 0.6, 0.8 の四つの系に大別できるようである (**Fig.-6** 参照)。このうち、比較的に存在量の多いものは、FCN 0.6 の成分で、これはさきにイソ型 (terminal isopropyl) と推定したが、E.C. Horning⁷⁾ および N. Nicolaides, T. Ray⁶⁾ のデータからみても、イソ型であると思われる。anteiso 型 (terminal 第二 butyl) はイソ型よりも保持時間が大きく、FCN で、0.7⁷⁾, 0.75⁶⁾, 0.8⁷⁾ の値が報告されている。GLC 分析条件いかによってもその値は多少異なることが予想されるので鯨油における FCN 0.8 の成分は anteiso 型であろう。

残る FCN 0.2 および 0.4 の成分については不明である。メチル分枝鎖の位置が保持時間にかなり影響することも知られている⁶⁾ ので、これらについては他日検討したい。

一般に分枝鎖脂肪酸メチルエステルにおいて、その分枝鎖の位置および分枝数が保持時間に関係し⁶⁾、分枝数

を増すに従って保持時間は小さくなる⁷⁾ ことが知られている。多分枝鎖脂肪酸メチルエステル区分に検出された ECL 値 14.3₆ および 16.2₆ の成分がどのような構造であるかは不明であるが、これについても他日さらに検討したいと思う。

多分枝鎖脂肪酸がナガスクジラ皮油中に存在する²⁾ ことはすでに報告したが、シロナガスクジラ骨油にも存在し、これはイワシクジラおよびマッコウクジラにも存在する⁸⁾ ようである。多分枝鎖脂肪酸メチルの濃縮区分を還元して得たアルコールのアセテートとジヒドロフィートル・アセテートを GLC により比較したところ、ECL 値 17.5 の成分の保持時間が完全に一致した。すなわち、それは分枝鎖の位置がフィートルと同一である C₂₀ の多分枝鎖構造を有するものと思われるが、目下さらに検討中であり、その詳細は次報にゆずることにした。

以上述べたように、シロナガスクジラ骨油は直鎖脂肪酸以外に微量成分として種々の分枝鎖脂肪酸を含むことが明らかになった。特に、多分枝鎖脂肪酸として牛酪脂中に発見された 3, 7, 11, 15-テトラメチルヘキサデカン酸⁹⁾ と同一物質と思われる成分が存在することは注目し得る興味ある事実である。

最後に試料油の調製に当たり、種々御尽力いただいた第 17 次日新丸船団の方々に対し、厚く謝意を表する。また、本研究の発表を許可された当研究所長 石川洋三博士に感謝いたします。

(昭和 40 年 11 月 10 日受理)

文 献

- 1) 佐野, 村瀬, 油化学, **14**, 104 (1965)
- 2) 佐野, 油化学投稿中
- 3) T.K. Miwa *et al.*, *Anal. Chem.*, **32**, 1739 (1960)
- 4) 佐野, 鮎川, 村瀬, 油化学, **14**, 171 (1965)
- 5) D. Swern, “Fatty Acids”, ed. by K.S. Markley, Part 3, p. 2309 (1964), Interscience Publishers
- 6) N. Nicolaides, T. Ray, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 702 (1965)
- 7) E.C. Horning, A. Karmen, G.C.S. Sweeley, “Gas chromatography of lipids”, in ‘Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids’, ed. by R.T. Holman, (1964) Pergamon Press
- 8) 佐野, 未発表
- 9) W. Sonneveld *et al.*, *J. Lipid Res.*, **3**, 351 (1962)