報 文

ミンク鯨油の性状成分について

上野 誠一*・松島 健児*

On the Composition of the *Balaenoptera*
act-rostrata Lacépède Oil

Sei-ichi UENO and Kenji MATSUSHIMA

ミンク鯨は一名コイワシクジラ (Lesser Rorqual, Piked Whale) *Balaenoptera act-rostrata* Lacépède と称し、ナガス鯨科に属する。本科中の最小種で、体長 8~10 m, ナガス鯨の幼児に似ているが、胸ヒレ背面の白色横帯の鮮在が特徴である。南北両半球に分布し、わが国でも多少捕獲される。

この実験の試料は北海道産である。

試用したミンク鯨油は淡黄色透明の液体でつぎの性状を有した。

d_4^{15} 0.9270 n_D^{20} 1.4725 酸価 6.7

ケン化価 190.3 ヨウ素価 (ウィイス法) 145.2

油より得た総脂肪酸および不ケン化物の性状はつぎのとおりである。

総脂肪酸 92.9%, 中和価 191.3

ヨウ素価 (ウィイス法) 143.2

不ケン化物の性状はつぎのとおりである。

n_D^{20} 1.4688 ヨウ素価 (ウィイス法) 120.1

アセチル価 218.4

固体脂肪酸および液体脂肪酸の分離

上記のようにして製収した総脂肪酸を常法鉛塩アルコール法により、固体酸および液体酸を分離した結果は表-1 のとおりである。

表-1

	収量 (g)	収率 (%)	中和値	ヨウ素価 (ウィイス法)	融点 (°C)
固体酸	63	16.4	213.5	12.4	46.7~49.5
液体酸(1)	281	73.5	186.1	146.3	
(2)	22	5.7	195.6	111.6	

このときの実験損失量 4.4%

液体酸は橙黄色、固体酸は白色であった。上表中液体酸(1)は第1回沈殿のときの母液、(2)は再沈殿の際の母液より収得した液体酸である。以後の検索には液体酸(1)を用いた。

液体酸(1)および固体酸をそれぞれメチルエステル

とし、固体酸および液体酸の検索を行った。

固体酸の検索

上記の固体酸をメチルエステルとし、37 g のメチルエステルを得た。これをクライゼン型蒸留フラスコで減圧蒸留を行った結果は表-2 のとおりである。

表-2

留分番号	留出温度 (°C)	圧力 (mmHg)	収量(g)	ケン化価	ヨウ素価 (ウィイス法)
(1)	132~158	8	7.9	233.1	1.4
(2)	159~162	8	16.0	218.0	0.2
(3)	163~167	8	7.5	202.9	5.9
(4)	168~	8	3.7	182.6	21.3
残サおよび損失			1.9		

このなかの留分(2)をラーデンプルグ型蒸留フラスコでさらに減圧蒸留し表-3 の結果を得た。

表-3

留分番号	留出温度 (°C)	圧力 (mmHg)	留出量 (g)	ケン化価	ヨウ素価 (ウィイス法)	融点 (°C)
(2)-1	151~160	9.0	6.8	216.8	2.1	21.0~23.2
(2)-2	161~172	9.0	7.2	211.8	1.2	26.3~27.0
(2)-3	173~	9.0	1.2	186.7	5.1	22.2
残サ			0.6			

上表の固体酸メチルの各留分をケン化後、酸で分解し70~80%エタノールより数回再結晶させ融点を測定し、また混融試験を行った結果は表-4 のとおりである。

表-4

留分番号	再結晶後の融点 (C ₁₆ 融点)	再結晶後の中和価	混融試験	
			C ₁₆	C ₁₈
(1)	54.5~58.2 (64.0)	219.9	61.5~64.5	67.8~71.5
(2)-2	59.5~61.6 (64.0)	220.9	58.6~62.3	
(3)	54.5~58.5	213.1	58.2~58.4	
(4)	54.3~63.5	184.5		59.6~67.0

* 近畿大学理工学部 (大阪府布施市小若江)
Kinki University, Faculty of Science and Technology

液体酸メチルの分留

上記のようにして得た液体酸(1)メチルの一部 130 g を減圧蒸留した結果を 表-5 に示す。

表-5

留分番号	留出温度 (°C)	圧 力 (mmHg)	収量(g)	ケン化価 (ウイイ ス法)	ヨウ素価 (ウイイ ス法)
(1)	~159	6	24.2	214.4	110.9
(2)	160~169	"	18.3	206.4	112.4
(3)	170~179	"	31.4	199.8	160.7
(4)	180~188	"	23.1	—	134.2
(5)	189~194	"	18.9	189.7	187.7
(6)	194~	"	1.5	179.3	202.1
残サおよび損失量			12.6		

液体酸の検索

臭化法 液体酸(1)のメチルエステル 46.9 g を5倍量のエーテル溶液とし、氷冷下において臭素滴下法により臭素化を行った。沈殿した六臭化物以上を別したロ液は過剰の臭素をチオ硫酸ナトリウム液で洗浄し、よく水洗ののち、エーテルを留去し残留物を石油エーテル(沸点 46°C 以下)で処理し、可溶性の二臭化物(および微量の飽和酸)を、不溶性物四臭化物と分別した。

エーテルに不溶性沈殿である六臭化物以上の高度不飽和酸臭化物は、白色の沈殿であるが、これを熱ベンゼンで処理し、溶解した六臭化物を分別口過した。これら各臭化物の性状は 表-6 に示したとおりであった。

表-6

臭 化 物	収量 (g)	状態	色	融点(°C)	臭素 (%)	加熱試験
二臭化物 (石油エー テル可溶性)	54.8	液体	黒カッ 色	—	39.9	50°Cで 黒変
四臭化物 (エーテル可 溶性)	93.0	アメ状	カッ色	50~53	60.6	100°C で変色
六臭化物 (熱ベンゼン 可溶性)	27.0	固体	淡黄色	130~132	67.1	比較的 安定
八臭化物以上 (熱ベンゼン 不溶性)	13.2	固体	白色	225~240 (分解 黒変)	69.8	安定

臭素(%)はカリウス氏法によった。

脱臭素 上記のようにして得た四つの臭化物をそれぞれ同量の亜鉛末と15倍量のメタノール中で5Nメタノール性塩酸を滴下しながら逆流冷却器をつけて軽く煮沸させ数時間脱臭反応を行った。この際、低度の臭化物では比較的簡単に脱臭素されたが、不飽和度の高い脂肪酸の臭化物では反応が非常におそく、特に八臭化物では反応がすこぶる困難であった。よって亜鉛末にアルコール性塩酸の反応物を吸引口別し、ロ液からは常法に従い

脱臭素物を収得し、一方口紙上の残サはさらに5倍量の氷酢酸と同量の亜鉛末をもって処理し、20 hr 反応させたのちろ過し、ロ液より減圧下で氷酢酸を除去したのちエーテル抽出を行い脱臭素物を得た。脱臭素の反応条件、収率は 表-7 のとおりである。

表-7

試 料 臭化物	脱臭素法	反応 時間 (hr)	処理量 (g)	脱臭素 物収量 (g)	収率(%)
二臭化物	亜鉛末-メタ ノール塩酸	3	548	203.4	61.7
四臭化物	"	3	91	27.7	77.4
六臭化物	"	5	25	6.4	78.0
八臭化物	"	10	129	2.3	5.9
八臭化物	亜鉛末、氷 酢酸	20	(129)	18.1	46.2
					計 52.1

またこのようにして得た脱臭素物の性状は 表-8 のとおりである。

表-8

脱臭素物	色相	屈折率 n_D^{20}	ケン化価 (ウイイ ス法)	ヨウ素価 (ウイイ ス法)	液体酸* 分布率
モノエン系列	赤橙	1.4580	187.3	103.3	79.3
ジエン系列	赤橙	1.5009	190.8	194.7	8.9
トリエン系列	黄橙	1.4934	204.1	248.8	2.2
テトラエン系 列以上	赤カッ	1.4893	171.4	301.6	9.5

* 臭化物収量および臭素含量より計算

上表においては(飽和および)モノエン系列の脱臭素物のヨウ素価がかなり高く、しかも後記するように、相当量の飽和酸を混有している。よってオレイン酸よりもさらに高い不飽和度の脂肪酸を混有しているものと見なしよう。

石油エーテル可溶性臭化物から採取した不飽和酸の検索

上記のように石油エーテル可溶性臭化物より得た脂肪

表-9

留分番号	留出温度 (°C)	圧力 (mm Hg)	収量 (g)	屈折率 n_D^{20}	ケン 化価	ヨウ素価 (ウイイ ス法)
(1)	~146	7	8.1	1.4453	243.4	57.1
(2)	147~156	7	13.7	1.4492	209.4	77.9
(3)	157~166	6.5	6.2	1.4518	203.0	89.5
(4)	167~176	6.5	12.3	1.4549	194.9	100.1
(5)	177~185	6.5	12.6	1.4569	188.0	123.2
(6)	186~194	6.5	14.9	1.4588	177.9	108.7
(7)	195~207	6.5	22.7	1.4606	174.0	100.8
(8)	209~	6.5	2.0	1.4676	168.9	109.5
残サおよび損失			7.5			

表-10

留分番号	収 量 (%) (g)	融 点 (°C)	中和価	ヨウ素価 (ウィイ ス法)	再 結 晶 物					
					融点 (°C)	中和価	混 融 試 験			
							C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	
固 体 酸	(1)	2.5(17.7)	41.0~43.7	224.1	4.0	46.0~47.4	246.8	45.7~51.0	45.0~53.0	47.5~53.8
	(2)	4.8(19.8)	33.5~43.0	221.0	13.9	50.5~56.5	229.9		55.8~60.5	50.5~56.2
	(3)	2.3(21.4)	42.5~53.4	218.4	27.9	55.5~59.2	229.9		57.0~61.0	52.0~59.3
	(4)~(8)	11.1(9.2)	22.0~35.3	173.6	71.3	50.6~54.8	167.6			51.0~60.5
液 体 酸	(1)	10.4(82.3(差))		232.4	62.2					
	(2)	18.3(80.2(差))		212.6	98.6					
	(3)	7.9(78.6(差))		205.0	109.5					
	(4)~(8)	107.9(90.8(差))								

酸メチルを分別蒸留に付して 表-9 の結果を得た。

以上の数値より明らかなように、石油エーテル可溶性臭化物より得た脂肪酸のなかには、相当量の飽和酸とモノエン以上の不飽和酸を混有している。よって前者を鉛塩アルコール法により、ジエンまたはそれ以上の不飽和酸をバリウム塩ベンゼン法によって分離し、オレイン酸系列酸を採取した（後記する）。すなわち留分（1），（2），（3）および（4）~（8）を合一して、これより固体酸を分離した。このようにして得た固体酸、液体酸の性状は 表-10 のとおりである。

上記のようにして得た液体酸を合一しバリウム塩として 95%アルコール少量を含んだベンゼンより再結晶させ、不溶性および可溶性のバリウム塩に分け、それぞれよ

表-13

留分番号	留出温度 (°C)	圧力 (mm Hg)	収量 (g)	屈折率 n_D^{20}	ケン 化価	ヨウ素価 (ウィイ ス法)
1'	~186	12	8.7	1.4510	224.6	86.1
2'	189~199	12	5.4	1.4520	220.4	95.4
3'	200~214	11	3.2	1.4502	211.2	120.6
4'	176~185	6.5	14.9	1.4542	194.1	105.6
5'	186~199	6.5	26.0	1.4572	193.6	104.0
6'	200~211	6.5	11.0	1.4620	178.2	124.1
7'	212~219	6.5	6.4	1.4641	175.6	124.0
8'	220~	6.5	3.9	1.4680	175.7	118.0
残サおよ び損失			8.1			

表-11

	収量 (g)	屈折率 n_D^{20}	ケン 化価	ヨウ素価 (ウィイ ス法)
ベンゼン可溶性バリウム塩より得た脂肪酸メチル	93.6	1.4602	200.1	113.2
ベンゼン不溶性バリウム塩より得た脂肪酸メチル	32.5	1.4522	187.6	79.6

表-12

留分番号	留出温度 (°C)	圧力 (mm Hg)	収量 (g)	屈折率 n_D^{20}	ケン 化価	ヨウ素価 (ウィイ ス法)
1	~177	11	2.5	1.4390	225.2	45.6
2	178~188	11	5.0	1.4422	209.0	61.8
3	189~198	11~12	3.9	1.4446	192.5	69.9
4	199~208	12	17.5	1.4531	183.3	88.2
5	209~219	12	7.1	1.4557	174.0	85.2
6	220~228	12	9.5	1.4562	170.4	86.6
7	229~	12	1.8	1.4577	224.9	81.4
残サおよ び損失			3.7			

り脂肪酸を収得しついでメチルエステルとし分別蒸留に付した。各メチルエステルの収量、性状を 表-11 に示す。

ベンゼン不溶性バリウム塩より得た脂肪酸メチルの分留結果は 表-12 のとおりであり、またベンゼン可溶性バリウム塩より得た脂肪酸メチルの分留結果は 表-13 のとおりである。

蒸留の最後の留分のケン化価は値が少し高く出ているが、これはしばしば経験することである。以上各留分のうち定数の近似しているものを合一してエライジン化試験を行った結果を 表-14 に示す。

表-14

留分番号	融 点 (°C)	中和価	ヨウ素価 (ウィイ ス法)
4	44.8~47.2		
5+6	42.5~45.5	193.9	
1'+2'	37.5~42.1		
3'	—*		
4'+5'	—*		
6'+7'	43.5~46.6	180.6	75.8

* 固化せず

石油エーテル不溶性臭化物の検索

石油エーテル不溶性臭化物より亜鉛末とメタノール性塩酸により脱臭素して得た脂肪酸メチルの分留結果を表-15に示す。

表-15

留分番号	留出温度 (°C/ 7mmHg)	収量 (g)	比重 d_4^{15}	屈折率 n_D^{20}	ケン 化価	ヨウ素価 (ウイイス法)
1	156~190	3.3	0.9140	1.4690	193.3	209.9
2	191~205	3.9	0.9358	1.4806	180.1	208.1
3	206~218	2.8		1.4878	172.1	210.2
残サおよび損失		10.0				

以上においてケン化価は C_{18} ~ C_{22} の酸に相当し、ヨウ素価はジエンとトリエンの中間にある。

ベンゼン可溶性臭化物よりの脂肪酸メチルは少量のため分留を行えなかった。

つぎにベンゼン不溶性多臭化物より亜鉛末と酢酸で脱臭素して得た脂肪酸メチルを 10^{-3} mm Hg の高度真空において分留した結果は表-16のとおりである。

表-16 の留分 (1) の紫外外部吸収を測定し 図-1 の曲

表-16

留分 番号	留出* 温度 (°C)	圧力 (mm Hg)	収量 (g)	n_D^{20}	d_4^{15}	ケン 化価	ヨウ素 価 (ウイイス法)
1	127~142	10^{-3}	3.6	1.4818	0.9255	188.7	318.4
2	142~165	10^{-3}	5.3	1.4895	0.9273	178.6	335.4
3	165~188	10^{-3}	1.0	1.4964		170.9	334.8
残サおよび損失			5.6				

* 蒸留器内液温を示す。

図-1

線を得た。

以上のようにして得た各留分をエタノールを溶媒としてラネーニッケル (川上研究所製) を触媒として常温で 9~32 hr, 振とうして水素添加を行い, 白色ないし淡黄色の固体脂肪酸エステル得た。このもののケン化価, ヨウ素価ならびにこれをケン化後酸分解して得た脂肪酸を 75% エタノールより三回再結晶して得た白色結晶の融点を表-17に示す。

表-17

試料	ケン 化価	ヨウ 素価 (ウイイス法)	融点 (°C)	混 融 試 験		
				C_{16}	C_{18}	C_{22}
ジエン酸留分 (1)	191.3	8.9	63.5 ~64.5	54.3 ~57.5	62.5 ~65.6	64.1 ~69.4
(2)	183.0	10.9	71.0 ~71.5		62.8 ~64.8	69.0 ~76.4
(3)	169.7	25.8	75.6 ~79.0			75.5 ~77.6
トリエン酸	173.5	32.2	66.4 ~74.8		61.2 ~67.5	68.4 ~72.5
テトラエン酸留分 (1)	187.2	4.6	62.8 ~64.5	55.8 ~59.2	63.4 ~67.0	67.8 ~74.9
(2)		4.5	68.5 ~69.0	57.5 ~57.8	61.8 ~62.7	73.1 ~76.9
(3)	164.4	17.7	85.0 ~88.6			69.7 ~77.6

以上よりジエン酸留分 (3) およびテトラエン酸留分 (2) は C_{22} 酸に当り, その他のジエン酸留分 (1) を除く以外のものは大体 C_{22} に近似する。よって C_{22} 酸の存在を確認する。

総 括

ミンク鯨油中の脂肪酸は, 飽和酸はおもに C_{16} , C_{18} 酸よりなる。これより分子量の大きいものも少量は現存する。液体酸はおもにモノエン, ジエン, トリエン, テトラエン酸よりなる。ペンタエン酸以上のものもあるであろうが微量と考える。ジエン酸では C_{18} , C_{20} , C_{22} の存在が考えられる。テトラエン酸では C_{16} , C_{18} , C_{22} の存在が考えられる。 C_{20} も存在するであろう。トリエン酸では C_{18} , C_{20} 酸の存在が考えられる。 (C_{16}) も多分存在するであろう。

付記 吸収スペクトルは土屋知太郎博士の厚意により測定したものである。

(昭和 33 年 2 月 3 日受理)