報 文

マッコウ鯨油の利用 (第5報)
尿素付加物によるマッコウ鯨皮油の分別

渡 辺 昭 一 郎*・阿 部 芳 郎*

Utilization of Sperm Oil. V.

Separation of Sperm Blubber Oil by the Urea Adduct Method.

Shōichirō WATANABE and Yoshirō ABE

I. 緒 言

マッコウ鯨脳油を尿素付加により 2 回連続的に分別を行ない、飽和エステル成分に富むロウ油およびグリセリド成分が大部分を占めるグリセリド油を得て、それぞれの脂肪酸組成、アルコール組成を求めた結果を報告したが^{1), 2)}, マッコウ鯨皮油の場合にも脳油のときよりも尿素を多量に使用し、不均一状態で分別することによりケン化価から見て同じ程度に濃縮されたロウ油、グリセリド油を得ることができる。これら濃縮部の脂肪酸組成とアルコール組成について検索を行なった結果についてつぎに述べる。なお本報では同時に副生する中間油のそれについても記載する。

II. 実験材料および実験

1. 実験材料

用いたマッコウ鯨皮油は 1951~1952 年漁季に南氷洋で捕獲された鯨から得た油でその定数は IV 80.6, SV 127.2, AV 0.5, グリセリン含量から計算したグリセリド含有量は約 21% である^{**}。また溶媒は前報²⁾と同じように処理したもの、尿素は市販一級品を乳鉢にてすりつぶし 25 メッシュのふるいにかけたものを用いた。

2. 実験

イ) ロウ油およびグリセリド油の分別

マッコウ鯨皮油 600 g に尿素 600 g, メタノール 900 cc を加え常温 (20~25°C) で 1 min 約 200 回転のかくはん装置をつけて 1 hr かきまぜて尿素付加を行ない、生じた付加物をロ別する。沈殿はベンゼン 300 cc にて 2 回洗浄してから 10 倍量の水を加えて加熱分解、エーテルで油層を抽出し、エーテル溶液を 3 回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後エーテルを留去し、恒量と

してロウ油の試料とする。収量 190 g, その定数を表-1 に示した。

一方付加物をロ別したときのロ液および洗液はそれぞれ炭酸ガス気流中で溶媒を留去してから合し、尿素付加物と同様に処理して IV 89.3, SV 33.6 の油を 410 g 得た。この油 400 g に尿素 600 g, メタノール 900 cc を加え前と同様な条件で分別を行ない、その付加物から IV 82.3, SV 113.6 の不飽和エステルに富む中間油 240 g が、また非付加部からグリセリド分に富むグリセリド油 160 g が得られた。これらの定数は表-1 のとおりである。

表-1 各分別油の性質と収量

分別油	収量 (g)	* 収率 (%)	IV **	SV	*** グリセ リン含 量(%)	グリセ リド含 量(%)
ロウ油	190	32	56.7	111.5	コン跡	—
グリセリド油	160	27	98.9	163.1	5.63	62.1
中間油	240	40	82.3	113.6	0.81	7.7

* 原料に対する収率, ** ウィイス氏法による。

*** 過ヨウ素酸ナトリウム法による。

ロ) 各分別油の分解

分別したおのおの油を常法により水酸化カリウム-アルコール溶液中にてケン化し、脂肪酸と不ケン化物とに分け、脂肪酸は常法によりメチルエステルとし、ほとんどアルコールよりなる不ケン化物は無水酢酸を加えてアセチル化物とし、それぞれ再び尿素により分別を行なった。すなわち 185 g のロウ油をケン化、分解し、脂肪酸 100 g (IV 65.8, NV 208.1) と不ケン化物 78 g (IV 38.4, AcV 186.1) を得た。脂肪酸約 98 g から 105 g のメチルエステル (IV 62.8, SV 198.0) を得、この 95 g に尿素 200 g, メタノール 400 cc を加えて分別を行なった。不ケン化物はその 75 g を 2 倍量の無水酢酸と砂浴上で 2 hr 加熱して 85 g のアセチル化アルコール (IV 33.1, SV 185.9) を得た。この 80 g に尿素 100 g, メタノール 150 cc を加えて分別を行なった。グリセリド油 160 g から脂肪酸 120 g (IV 94.3, NV 203.0) と不ケン化物 31 g

* 慶大工学部 (東京都小金井市)
Keiō Gijuku University

** 皮油の場合には脳油のときと異なり古い油では尿素付加物の生成、分離がよく行なわれない。

(IV 102, AcV 181.0) を得た。脂肪酸 100 g をメチルエステル (IV 90.5, SV 193.5) とし, その 100 g に尿素 150 g, メタノール 300 cc を加えて分別を行なった。不ケン化物はその 30 g を用い, 前と同じ条件でアセチル化を行ない, アセチル化アルコール (IV 87.5, SV 180.5) 34 g を作りこの 32 g に尿素 32 g, メタノール 48 cc を加えて分別を行なった。また中間油 110 g から脂肪酸 58 g (IV 86.7, NV 202.4) と不ケン化物 49 g (IV 68.5, AcV 184.1) を得た。脂肪酸 60 g から 65 g のメチルエステル (IV 81.7, SV 196.5) を得, この 60 g に尿素 50 g, メタノール 75 cc を加えて分別を行なった。また不ケ

表-2 各分別油から得たメチルエステルおよびアセチル化アルコールの尿素分別油の性質および収量

	付 加 部			非 付 加 部		
	収量 (g)	IV	SV	収量 (g)	IV	SV
脂肪酸メチル エステル						
ロウ油	59	49.5	198.7	31	78.1	197.1
グリセリド油	42	64.1	192.0	56	108.4	194.7
中間油	14	55.0	197.0	43	90.9	195.2
アセチル化ア ルコール						
ロウ油	35	16.3	190.2	43	46.0	182.5
グリセリド油	10	64.5	181.6	22	96.7	179.6
中間油	11	29.8	190.1	28	71.8	182.8

表-3 各分別油の減圧蒸留

a) ロウ油脂肪酸メチルエステルの分留
(1) 尿素付加部

留分	蒸 留 温 度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~140°C/ 3.5 mmHg	4.3	12~14	18.1	235.2
2	140~150	6.7	16	27.4	208.5
3	150~160	11.9	16~18	37.1	201.2
4	160~170	6.6	18	56.3	187.1
5	170~180	8.7	18~20	66.5	181.9
6	180~190	5.0	20	72.8	171.5
7	190~195	2.6	20~22	74.4	168.0
8	残 留	2.7			

(2) 尿素非付加部

留分	蒸 留 温 度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~140°C/ 3.5 mmHg	3.0	12~14	50.6	236.4
2	140~155	4.1	16	70.5	206.9
3	155~165	8.5	16~18	77.8	191.5
4	165~175	5.8	18~20	80.7	180.2
5	175~183	3.1	18~20	90.3	176.0
6	残 留	1.7			

b) グリセリド油脂肪酸メチルエステルの分留
(1) 尿素付加部

留分	蒸 留 温 度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~140°C/ 3.5 mmHg	1.6	14	27.0	232.9
2	140~150	1.9	14~16	37.9	214.9
3	150~160	10.3	16~18	46.3	199.1
4	160~170	8.1	18	62.3	188.4
5	170~180	7.3	18~20	74.3	180.4
6	180~190	4.3	20	75.1	175.6
7	190~196	3.2	20~22	78.2	164.9
8	残 留	2.5			

(2) 尿素非付加部

留分	蒸 留 温 度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~140°C/ 3.5 mmHg	1.8	14	75.1	231.6
2	140~150	1.8	14~16	85.3	213.0
3	150~160	11.7	16~18	90.9	192.1
4	160~170	10.1	18~20	94.4	176.4
5	170~180	12.9	20~22	100.0	168.8
6	180~190	7.0	22	114.5	160.8
7	190~197	4.3	22	138.3	160.2
8	残 留	3.0			

c) 中間油脂肪酸メチルエステルの分留
(1) 尿素付加部

留分	蒸 留 温 度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~150°C/ 5 mmHg	2.6	14~16	28.4	226.8
2	150~160	3.6	14~16	35.5	210.3
3	160~170	3.7	16~18	46.2	196.4
4	170~185	2.0	18~20	64.8	181.9
5	185~195	1.1	20	73.3	172.9
6	残 留	0.6			

(2) 尿素非付加部

留分	蒸 留 温 度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~140°C/ 5 mmHg	2.3	14~16	73.8	230.2
2	140~160	3.5	14~16	77.2	210.8
3	160~165	4.7	16~18	82.8	203.0
4	165~170	9.0	16~18	88.4	195.8
5	170~175	4.4	18	91.5	189.6
6	175~186	16.5	18~20	100.2	180.2
7	残 留	2.1			

d) ロウ油アルコールアセチル化物の分留
(1) 尿素付加部

留分	蒸 留 温 度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~165°C/ 3.5 mmHg	3.0	16	7.6	195.7
2	165~175	16.3	16~18	13.1	188.8
3	175~180	3.0	16~18	14.0	182.9
4	180~185	3.1	18~20	31.0	173.6
5	残 留	0.7			

(2) 尿素非付加部

留分	蒸留温度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~165°C/ 3.5 mmHg	2.0	16	20.9	196.0
2	165~175	10.0	16~18	32.7	186.7
3	175~180	9.8	16~18	44.3	181.9
4	180~185	4.3	18	57.9	179.4
5	185~191	4.2	18~20	69.0	170.0
6	残 留	1.0			

e) グリセリド油アルコールアセチル化物の分留

(1) 尿素付加部

留分	蒸留温度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~165°C/ 3.5 mmHg	2.3	16~18	51.5	189.4
2	165~175	6.2	18~20	70.2	177.6
3	175~180	0.5	18~20		
4	残 留	0.7			

(2) 尿素非付加部

留分	蒸留温度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~165°C/ 3.5 mmHg	2.1	16~18	81.3	183.0
2	165~175	6.3	16~18	85.5	181.3
3	175~185	10.2	18~20	96.1	180.5
4	残 留	1.3			

f) 中間油アルコールアセチル化物の分留

(1) 尿素付加部

留分	蒸留温度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~165°C/ 5 mmHg	1.7	14~16	18.7	198.9
2	165~175	6.5	16~18	26.9	191.3
3	175~182	2.2	16~18	32.1	184.5
4	残 留	0.6			

(2) 尿素非付加部

留分	蒸留温度	収量 (g)	炭素数	IV	SV
1	~170°C/ 5 mmHg	1.1	16	57.7	197.1
2	170~175	3.5	16~18	61.8	186.5
3	175~180	5.9	16~18	65.3	184.7
4	180~185	6.1	16~18	72.2	183.5
5	185~190	7.7	16~18	81.7	181.6
6	190~193	1.8	18	90.5	179.7
7	残 留	1.6			

表-4 各分別油の脂肪酸およびアルコール組成

1) 脂肪酸組成

炭素数	ロウ油			グリセリド油			中間油		
	飽和成分 (%)	不飽和成分 (%)		飽和成分 (%)	不飽和成分 (%)		飽和成分 (%)	不飽和成分 (%)	
		-2H	-4H		-2H	-4H		-2H	-4H
12	0.9	0.3	—	—	—	—	—	—	—
14	6.6	2.7	—	2.6	2.4	—	4.5	4.2	—
16	11.0	10.0	—	4.5	7.4	—	8.2	19.9	—
18	13.3	31.5	—	5.4	25.5	1.4	2.5	32.7	6.4
20	1.3	21.0	0.4	2.0	24.5	5.0	1.0	12.8	7.8
22	—	1.3	—	1.0	6.6	10.9	—	—	—
計	33.1	66.8	0.4	16.4	66.4	17.3	16.2	69.6	14.2

2) アルコール組成

炭素数	ロウ油			グリセリド油			中間油		
	飽和成分 (%)	不飽和成分 (%)		飽和成分 (%)	不飽和成分 (%)		飽和成分 (%)	不飽和成分 (%)	
		-2H	-4H		-2H	-4H		-2H	-4H
14	コン跡	コン跡	—	コン跡	コン跡	—	0.3	コン跡	—
16	33.9	7.5	—	1.8	3.6	—	17.2	17.7	—
18	26.8	23.9	—	4.2	77.5	7.0	11.9	51.9	0.5
20	2.0	5.9	—	0.3	5.6	コン跡	0.5	コン跡	—
計	62.7	37.3	—	6.3	86.7	7.0	29.9	69.6	0.5

ン化物 40 g からアセチル化物 45 g (IV 63.8, SV 184.3) を作り、この 40 g に尿素 40 g, メタノール 60 cc を加えて分別を行なった。おのおのの分別の結果は表-2 に示す。

ハ) 減圧蒸留

各分別油を減圧のもとで 20 cm の分留塔を付して分留を行なった。その結果を表-3 に示す。

表-3 の結果をもとにして Hilditch の方法で各脂肪酸および各アルコールの含有量を計算すると表-4 のようになる。

表によればロウ油脂肪酸の約 1/3 が飽和酸で、ステアリン酸、パルミチン酸が多く、残りの約 2/3 の不飽和酸中多く含まれるのはオレイン酸でエイコサモノエン酸がこれについて多い。飽和酸、不飽和酸の含有比は脳油の尿素分別によって得られた、相当するロウ油中の飽和酸、不飽和酸のそれと逆な関係にあり、さらに C₁₄ 以下の飽和酸含有量がきわめて少ない点が異なっている。

アルコールは飽和成分が約 2/3 を占めており、飽和アルコールとしてはセチルアルコール、オクタデシルアルコールが特に多い。不飽和成分としてはオレイルアルコールが多く含まれている。脳油の場合は飽和成分が約 90% に近く、またセチルアルコールが約 65% 含まれているのに比べ皮油の場合は不飽和成分が多く、またオクタデシルアルコールが多い。

一方グリセリド油中には飽和酸が少なく、不飽和酸としてはオレイン酸がきわめて多く含まれ、また二重結合 2 個の酸もオクタデカジエン酸、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸が含まれ、特にドコサジエン酸が多い。脳油の場合には飽和、不飽和両成分の比が 1:3 であるのに比べ、皮油の場合には 1:5 になっており、また含有脂肪酸としてはエイコサモノエン酸が多く含まれており、また飽和酸としてはエイコサン酸、ドコサン酸がわずかながら存在している。

アルコール組成では含有成分の傾向は脳油の場合とほとんど同様でオレイルアルコールが特に多く含まれ、オクタデカジエノールも存在する。ただし飽和、不飽和両成分の比が脳油のときには 2:7 であるのに比べると皮油の場合には、はるかに不飽和成分が多く 1:9 になっている。

中間油の脂肪酸は約 70% が二重結合 1 個の不飽和脂肪酸であり、飽和酸はロウ油のそれの約半分である。特にオレイン酸の含有量が大きく、ついでヘキサデセン酸が多い。これらの組成はロウ油の場合とほとんど似た傾向を示している。

アルコールの飽和、不飽和両成分の比はロウ油の場合と逆の関係を示し、約 70% が不飽和成分である。そのうちオレイルアルコールが過半を占めており、他はヘキサデセノールが多い。飽和成分ではヘキサデシルアルコールが多い。

皮油は全体として脳油に比べ不飽和成分に富むが、これをロウ油とグリセリド油とにケン化価をもとにして脳油と同じ程度に濃縮した場合に、ロウ油の方がはるかに不飽和化されることが以上の分別結果からわかる。これは皮油の不飽和エステル含有量が大きい上に、分別にあたってより多量の尿素を使用して付加を行なったため、不飽和エステルが尿素と付加物を作ったためと考えられる。

III. 総 括

1) マッコウ鯨皮油を連続的に 2 回、尿素を用いて分別を行ない、グリセリド濃度が約 74% のグリセリド油とグリセリド成分をほとんど含まず、比較的飽和エステル含量の多いロウ油と、不飽和エステルに富む中間油を得た。

2) ロウ油、グリセリド油、中間油をケン化して脂肪酸およびアルコールとに分け、それぞれをメチルエステルおよびアセチル化アルコールとし、さらに尿素により飽和、不飽和成分に分け減圧蒸留を行なった。

3) 脂肪酸組成では、ロウ油は脳油を分別して得たと

きに比べ飽和、不飽和両成分の比が逆で 1:2 であり、ヘキサデセン酸、オクタデセン酸、オレイン酸、エイコサモノエン酸が多く含まれ、グリセリド油は脳油の場合よりさらに不飽和成分が多く、オレイン酸、エイコサモノエン酸が多く含まれ、またジエン酸も脳油の場合より多く含まれ、特にドコサジエン酸が多い。中間油はロウ油と似た組成を示しているが、飽和成分がやや少ない。

4) アルコール組成ではロウ油、グリセリド油ともに脳油の場合より不飽和成分が多く含まれ、ロウ油中にはヘキサデシル、オクタデシル、オレイルアルコールが多く含まれる。グリセリド油にはオレイルアルコールが特に多く含まれ、またオクタデカジエノールも脳油の場合より多く存在している。中間油はロウ油の組成と逆の組成を示し、グリセリド油に似ており、オレイルアルコールが 52%、ついでヘキサデシルアルコール、ヘキサデカモノエノールが多く含まれている。

終りにのぞみ御鞭撻いただいた梅沢純夫、土屋知太郎両先生に深謝の意を表する。なお研究費は昭和 32 年度文部省自然科学研究費を使用し、試料のマッコウ鯨皮油は共和油脂株式会社より御恵贈いただいた。併記して感謝する次第である。(昭和 32 年 10 月、名古屋にて日本油化学協会講演会発表)(昭和 33 年 12 月 12 日受理)

文 献

- (1) 渡辺, 阿部, 本誌, **5**, 349 (1956)
- (2) 渡辺, 阿部, 本誌, **6**, 269 (1957)

訂 正

マッコウ鯨油の利用 (第 4 報), 本誌, **6**, 267 (1957) 中の文献のうち,

- 1) 阿部, 渡辺, 本誌, **3**, 164 (1954) を
- 1) 阿部, 渡辺, 昭和 28 年 10 月, 日本油脂化学協会秋季講演会発表に訂正いたします。

イカ油の研究 (第 2 報)

ドコサトリエン酸, ドコサテトラエン酸, ドコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸の分離

足 立 明 巳*

Cuttle-Fish Oil. II.

Isolation of Docosatrienoic Acid, Docosatetraenoic Acid, Docosapentaenoic Acid and Docosahexaenoic Acid

Akemi ADACHI

1. 緒 言

ドコサトリエン酸, ドコサテトラエン酸, ドコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸は魚油, 肝油などに存在するようである。イカ油脂脂肪酸中におけるこれら脂

肪酸の存在については, 最近高尾, 富山¹⁾はドコサペンタエン酸 (6.2%), ドコサヘキサエン酸 (4.4%), ド

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