深海産鮫類肝油の利用に関する研究—Ⅲ. 炭化水素中の Squalene 量の算出について

東 秀 雄・金子徳五郎・杉井麟三郎
(東海区水産研究所)

Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks—III.

The Determination of the Squalene Content in Hydrocarbons

Hideo HIGASHI, Tokugoro KANEKO and Kisaburo SUGII

FITELSON (1943) determined the iodine number of hydrocarbons by the ROSENKUND-KUNHNN method and calculated the squalene in hydrocarbons. We found, however, that the ROSENKUND-KUNHNN method could not take the constant iodine number of squalene or oils containing amounts of squalene. Then we compared this method with others such as of WILS, HANUS and KLEE-BENHAM, in regard to the relation of the halogen excess, reaction time and iodine number. In the next place, we examined whether squalene in hydrocarbons can be calculated from refractive index or specific gravity of hydrocarbons.

Experiment:

Squalene used for the experiment was prepared from the liver oil of the deep sea sharks, *Dalatis* sp.: extract the unsaponifiable matter from the liver oil of *Dalatis* to dissolve with petroleum-ether; pass through the column of alumina, remove petroleum-ether, distill the passed matter at 230~250°C/2mm.

The hydrocarbon thus obtained to be almost pure squalene. The characteristics of this squalene are as follows: refractive index n_D^{40} 1.4890, specific gravity d_4^{15} 0.8661, colorless and transparent. Theoretical iodine number of squalene is 371.1.

In addition the liver oils of a few species of sharks were used for the experiment.

a) We determined by the ROSENKUND-KUNHNN method iodine number of the squalen, the liver oils of *Dalatis* sp., *Centrosymnus owstoni* respectively, to examine the relation between these iodine numbers and halogen excess as indicated in Tables 1~7, and Figures 1~7. It is evident from these tables and figures that the iodine number falls in accordance with decrease of halogen excess.

b) The squalene has been sampled at seven intervals of time during hydrogenation of it, using RANEY-Ni as a catalyst. The following are refractive index of the samples.

Sample	Refractive Index 40°C.	Sample	Refractive Index 40°C.
a	1.4890	e	1.4563
b	1.4790	f	1.4558
c	1.4710	g	1.4498
d	1.4635		

Determine iodine number of the squalene by the ROSEN-MUND-KUHNHENN method to examine the relation between halogen excess and iodine number (Table 8 and Figure 8).

These results indicate that the lowering tendency of iodine number that follows decrease of halogen excess becomes slack in association with progress of the hydrogenation of the sample. This may be caused by some unstable factors which would disappear from the sample during the hydrogenation.

c) We studied the relation of halogen excess and the iodine number of squalene, using KLEE-BENHAM reagent improved from the ROSEN-MUND-KUHNHENN method (Table 9 and Figure 9). The results show that the iodine number lowers when the halogen excess is curtailed and that the iodine number gained from this test is much higher than the calculated value.

d) As indicated in Tables 10, 11, the iodine number obtained by the HANUS method fluctuates more remarkably than that by other methods, depending on the amount of halogen excess.

e) The iodine number which has been resulted from the WIJS method when reaction time is one hour and halogen excess is 50 % or over, approaches to the theoretical value (Table 12, Figure 12).

Under the conditions other than above the iodine number lowers when halogen excess is curtailed (Tables 13-15, Figures 13-15).

f) The method for calculating the squalene content from either the specific gravity or the refractive index of some hydrocarbons has been tested, but is has been given up because we found an error in the assumption made by us.

(I) 緒 言

著者等は前報に於て深海産鮫類肝油の炭化水素のアルミナ吸着法による定量法を吟味し、著者等の炭化水素定量法を定めた。

次いで著者等は炭化水素中の squalene 量を知る為、FITELSON¹⁾の方法により炭化水素の沃素価 (ROSEN-MUND-KUHNHENN 法) よりその中の squalene 量を算出せんとしたが、squalene の沃素価は ROSEN-MUND-KUHNHENN 法によつては一定の価を得難く従つて FITELSON 氏の炭化水素中の squalene 量の算出法は尙吟味を要することを見出した。

本報に於ては squalene, squalane を多く含む炭化水素或は肝油類の沃素価を ROSEN-MUND-KUHNHENN 法、WIJS 法、HANUS 法及び KLEE-BENHAM 法で測定した結果並に炭化水素の屈折率、比重より squalene を算出する方法の適否について吟味した結果を報告する。

(II) 実 験

(A) 沃素価測定法の吟味

上記の4つの沃素価測定法に就てハロゲン過剰率及び作用時間を種々に変更して沃素価を測定してその結果を比較した。過剰率は次の2通りで示した。

過剰率 A は従来から用いられている表現法で試料に吸収せられずに残存する過剰ハロゲン量を空試験に使用したハロゲン量で除した値を百倍したものである。

過剰率 B は KLEE-BENHAM 両氏によつて用いられた表現法で、試料に吸収せられずに残存する過剰のハロゲン量を空試験に使用したハロゲン量と吸収せられずに残存する過剰のハロゲン量との差で除した値を百倍したものである。

過剰率を変える為には試薬量は一定とし試料の量を増減した。

i) 試 料

(a) アイザメ肝油——駿河湾産のアイザメ *Dalatis sp.* 肝油を用いた。この肝油の不飽和化合物含有量は 91.08%, n_D^{40} 1.4810 である。この不飽和化合物は大部分 squalene である。

(b) ユメザメ肝油——駿河湾産のユメザメ *Centroscymnus owstoni* 肝油を用いた。この肝油の不飽和化合物含有量は 77.2%, n_D^{40} 1.4702 である。この不飽和化合物も大部分 squalene である。

(c) 粗オレイン酸エチル——棒油より鉛塩アルコール法で固体脂肪酸を大部分除去した液体混合脂肪酸をエチルエステルとして減圧蒸溜して採取したもので少量の飽和脂肪酸を含む。

(d) squalene——駿河湾産のアイザメの肝油より不飽和化合物をとり石油エーテル溶液となし、アルミナ column を通過せしめ通過物より石油エーテルを除きそれを減圧 (2 mm) 蒸溜して 230~250°C の溜分をとり供試 squalene とした。このものは無色透明で n_D^{40} 1.4890, d_4^{20} 0.8661 である。(squalene の元素値理論値は 371.1 である。)

(e) 還元した squalene——squalene を RANEY 触媒を使用して、還元程度の異なる還元物を作つて試料とした。

ii) ROSENMUND-KUHNHENN 法による元素価測定結果

測定液——ピリジン 16 g 及び濃硫酸 20 g を各々別々に冷却しつゝ純氷醋酸 40 cc 宛に溶解し両液を冷却しつゝ注意して混合する。別に臭素 16 g を氷醋酸 40 cc に溶解したものを上記混合液に加え氷醋酸を加えて 1 l とした。これは N/5 に相当している。この測定液を 25 cc, 四塩化炭素を 10 cc 用いて測定した。

a) アイザメ肝油の元素価測定結果

我々は多数の鯨肝油の元素価を測定した際アイザメ肝油について一定の価が得難いのでアイザメの肝油について過剰率を変じてその元素価を測定した。

その結果を Table 1 及び Fig. 1 に示す。

b) ユメザメ肝油の元素価

次にユメザメの肝油に就て同様の実験を行つた。この結果を Table 2, Fig. 2 に示した。

Table 1. Relation of excess reagent and iodine number of *Dalatis* liver oil (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
68.1	213.3	375.0
66.5	199.0	361.4
60.1	150.2	354.9
59.8	149.0	348.9
56.8	131.2	345.8
49.8	99.1	338.8
43.4	76.9	337.6
40.2	67.2	326.8
34.5	52.7	319.7
33.0	49.3	319.6
20.5	25.8	311.6

Note: $\text{Excess A} = \frac{a}{b}$, $\text{Excess B} = \frac{a}{b-a}$,

where 'a' represents the amount of halogen left unabsorbed to a sample, and 'b' halogen used in a blank test. The similar signs appearing in the forthcoming tables and figures read in the same purport.

Fig. 1. Relation of excess reagent and iodine number of *Dalatias* liver oil (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent).

Table 2. Relation of excess reagent and iodine number of *Centroscyrnus* liver oil (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent)

Excess A	Excess B	Iodine number
70.4	237.2	223.1
67.8	210.1	219.0
63.1	170.5	218.6
62.2	164.1	217.8
58.2	139.0	213.7
53.8	116.0	210.7
44.9	81.4	209.8
34.1	51.7	208.7
27.9	38.7	203.2

Fig. 2. Relation of excess reagent and iodine number of *Centroscyrnus* liver oil (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent)

これらの結果に見る如く squalene 含有量の多い肝油については普通に行われている ROSENKUND-KUHN-
HENN 法で沃素価を測定しても一定の値が得られない。

c) 粗オレイン酸エチルの沃素価

これらの肝油については ROSENKUND-KUHNHENN 法では過剰率の減少に伴いその沃素価は低下するが、我
我の沃素価測定の当否を検する為、棒油より得た粗オレイン酸エチルに就て同様の試験を行つた処次に示す
如き結果が得られた。即ち squalene を含有しない場合には一定の沃素価が得られることを確認した。

試 料	過剰率 A	Iodine number
1	80.9	75.6
2	64.7	75.9
3	45.1	75.7
4	27.6	76.1

d) squalene の沃素価

(1) 作用時間 15 分の時

N/5 試薬を用い作用時間を 15 として過剰率を種々に変えた時の結果を Tab. 3, Fig. 3 に夫々示した。

Table 3. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENKUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
80.5	414.0	385.3
76.2	320.0	382.7
68.1	213.0	374.4
65.3	187.5	371.5
52.9	112.3	368.9
51.0	103.7	367.0
46.6	71.2	364.1
32.5	48.2	343.8

Fig. 3. Relation of excess reagent of iodine number of squalene (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENKUND-KUHNHENN Reagent)

こゝに示されるように過剰率 (A) が 50% 以上でも、一定の値は得られない。

Tab. 4, Fig. 4 は夫々 N/10 の試薬を用いた時の結果を示しているがこれも同様で、一定の値は得られない。いずれも過剰率の減少に伴つて沃素価が低下するという傾向が見られる。

Table 4. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 15 min., N/10 ROSENMUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
87.5	639.0	378.0
77.8	351.0	357.9
71.1	245.7	346.9
63.8	176.3	344.8
54.6	120.3	344.8

Fig. 4. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 15 min., N/10 ROSENMUND-KUHNHENN Reagent)

(2) 作用時間 30 分の時

作用時間を 30 分として N/5, N/10 の試薬を用い測定した結果を夫々 Tab. 5, 6, Fig. 5, 6 に示す。

Table 5. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (reaction time, 30 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
86.8	656.0	405.9
84.3	536.0	403.8
79.8	395.5	403.8
78.9	373.5	403.8
70.3	235.4	403.8
60.9	155.7	397.7
58.8	142.0	397.3
56.5	129.5	394.7
52.0	103.3	389.5
51.4	105.7	389.3
44.7	80.6	380.3

Fig. 5. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Relation time, 30 min., N/5 ROSENKUND KUHNHENN reagent).

Table 6. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 30 min., N/10 ROSENKUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
78.8	373.0	367.4
60.8	155.2	362.7
59.6	147.6	356.6
51.0	104.2	349.7
47.4	89.9	349.5

Fig. 6. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 30 min., N/10 ROSENKUND-KUHNHENN reagent).

これも略々 15 分の時と同様に過剰率の減少に伴つて沃素価が低下する傾向を示している。

e) squalene と squalane の混合物

squalene と squalane (squalene を水素添加して沃素価 1 以下としたもの) を 100 g 中 81.8 g : 18.2 g の割合に混合したものを作つた。この混合物の沃素価の計算数は 327.3 である。このものゝ沃素価を N/5 の試薬を用いて作用時間 15 分として過剰率を変じて測定した処 Tab. 7 及び Fig. 7 に示すように squalene 単独の場合と同様に過剰率の減少と共に沃素価が低下して真の沃素価を掴むことは出来なかつた。

Table 7. Relation of excess reagent and mixture of squalene-squalane (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
61.8	161.7	341.6
57.2	133.7	334.0
47.8	19.2	325.7
43.8	78.0	317.3
40.5	68.1	317.0

(Calcd. I. no. 327.3)

Fig. 7. Relation excess reagent and mixture of squalene-squalane (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent).

f) squalene の水素添加物の沃素価

次に squalene を RANEY 触媒を用いて水素添加して水素添加の程度を異にした次の 7 種の部分水素添加物を得た。(水素添加の進行と共に屈折率は低下する。飽和化合物 squalane は n_D^{40} 1.4436 である)。

試験番号	屈折率(40°C)	試験番号	屈折率(40°C)
a	1.4890	e	1.4563
b	1.4790	f	1.4558
c	1.4710	g	1.4498
d	1.4635		

これらの試料につき夫々沃素価と測定した結果を Tab. 8, Fig. 8 に示した。

こゝに見られるように水素添加が進むに従つて、過剰率の減少に伴う沃素価の低下が少なくなつて来る。

Sample 5, 6, 7 になると過剰率 A 50% 以上の場合は略々一定した値が得られる。

即ち squalene の沃素価測定に於て異常な影響を与える因子は或る程度の水素添加により消失する。

iii) KLEE-BENHAM 法* による squalene の沃素価測定結果

試薬は KLEE-BENHAM 両氏の指示に従い、次の如く調製した。即ち氷醋酸 40 cc を 3 ケのフラスコにと

Table 8. Relation of excess reagent and iodine number of hydrogenated squalene
(Relation time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent).

a) n_D^{40} 1.4890 (Original)			b) n_D^{40} 1.4790		
Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.
76.2	320.0	385.3	80.4	409.0	324.0
68.1	213.0	371.5	70.7	241.0	322.0
52.9	112.3	368.9	76.8	210.0	316.3
51.0	103.7	367.0	57.5	135.2	307.6
45.2	82.3	356.2	49.3	97.1	301.2
35.5	55.0	345.8	42.7	74.5	292.0
32.5	48.2	343.8	29.9	42.5	283.9
17.1	20.6	330.8	25.1	33.6	275.6
6.4	6.9	321.7			
c) n_D^{40} 1.4710			d) n_D^{40} 1.4635		
Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.
84.8	550.0	279.2	80.7	417.0	201.9
80.5	412.5	266.9	72.8	267.0	264.2
75.1	300.5	264.3	68.0	212.5	203.5
70.4	237.8	258.3	63.2	172.2	202.7
61.5	159.4	251.0	57.4	134.3	200.9
50.5	103.7	245.5	53.4	114.8	193.2
42.8	74.7	237.7	46.9	88.6	192.3
34.8	54.6	229.0	43.5	77.0	188.4
			29.5	41.9	179.9
e) n_D^{40} 1.4563			f) n_D^{40} 1.4558		
Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.
74.3	289.0	131.5	74.4	291.0	119.8
48.5	94.1	131.1	63.9	176.8	119.3
36.8	58.2	128.9	56.4	129.2	118.8
26.7	36.4	121.6	43.4	76.7	114.2
20.1	25.1	114.4	37.8	60.9	111.9
10.8	12.1	110.2	31.4	45.7	108.0
			27.3	37.6	103.2
g) n_D^{40} 1.4495					
Excess A	Excess B	I. no.			
86.5	639.0	64.6			
81.9	452.7	61.9			
67.2	204.1	60.6			
65.4	188.3	59.8			
62.4	165.7	59.0			

* ROSENMUND-KUHNHENN 氏法の改良法。

Fig. 8 Relation of excess reagent and iodine number of hydrogenated squalene (Reaction time, 15 min., N/5 ROSEN-MUND-KUHNHENN reagent).

りその一つにピリチン 28.4 ± 2 g を徐々に加え、次のフラスコに 35.5 ± 2 g の濃硫酸を冷しながらとる。そして第2のフラスコの内容を第1のフラスコに冷却して加える。第3のフラスコに 28.35 g の臭素を加えてこれを先の2つの混合溶液に加えて全量を 3.5 l とする。試料を 10 cc の四塩化炭素に溶解し、試薬 50 cc を加え、これに触媒として 2.5% の醋酸第2水銀水醋酸溶液を 10 cc 加えて沃素価を測定した。

KLEE-BENHAM 両氏はこの方法は短い反応時間で正しい沃素価を得ると述べているが Tab. 9, Fig. 9 に示す如く squalene に於ては両氏の方法に従つて触媒を用いて測定しても一定の値は得られなかつた。

iv) HANUS 法による squalene の沃素価測定結果

測定液 RUPP 氏の簡便法により沃度 13.2 g を氷醋酸 1 l に溶解し、これに臭素 3 g を加えて調製した。

測定液 25 cc 四塩化炭素は 10 cc を用いた。

この結果は Fig. 10, 11, Tab. 10, 11 に示す如く、過剰率の量により沃素価が甚だしく変化し一定の沃素価を得がたい。

Table 9. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (N/10 ROSEN-MUND-KUHNHENN reagent+Catalyst of KLEE-BENHAM).

Reaction time, 1 min.			Reaction time, 5 min.			Reaction time, 15 min.		
Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.
75.2	303.2	426.0	76.0	316.0	417.4	70.8	241.7	405.9
56.0	127.3	422.6	59.5	146.7	416.8	60.2	151.0	394.3
44.3	79.3	403.7	47.5	91.9	395.3	55.4	124.3	380.9
38.0	61.3	398.9	45.8	84.7	394.1	47.6	90.6	360.6
			34.8	53.5	386.0

Fig. 9. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (N/10 Rosenmund-KUHNHENN reagent+catalyst of KLEB-BENHAM).

Table 10. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 min., N/5 HANUS reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
85.3	850	373.6
81.4	437	365.5
76.6	326	362.6
74.8	298	347.7
72.1	259	336.3
70.6	240	327.0
68.6	217	317.1
64.4	181	296.7
59.3	146	287.8
56.8	134	284.7
50.6	103	271.8

Table 11. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 hrs., N/5 HANUS reagent).

ExcessA	Excess B	Iodine number
76.1	303	452.3
72.4	262	392.3
69.7	230	343.6
64.8	179	304.8
63.5	170	295.2
61.5	158	271.6
59.7	148	246.7

Fig. 10. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 min., N/5 HANUS reagent).

Fig. 11. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 hrs., N/5 HANUS reagent).

v) WINS 法による squalene の沃素価測定結果

測定液——三塩化沃素 7.9 g 及び沃素 8.7 g を各別に氷醋酸に溶解して後混合し、氷醋酸を以て 1/ とした。測定液 25 cc, 四塩化炭素は 10 cc を用いた。

a) 作用時間 1 時間の場合

作用時間を 1 時間として測定した時の結果は Tab. 12, Fig. 12 に示す如く、今迄の結果の中では最も一定した値を得られた。実用的には最も用い易い方法であると考えられる。

Table 12. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 1 hr., N/5 Wijs reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
83.2	492	369.9
80.4	409	369.5
73.4	275	369.2
69.6	228	364.7
63.5	174	364.3
57.2	133	362.0
53.3	114	359.1

Fig. 12. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 1 hr., N/5 Wijs reagent).

b) 作用時間 2 時間及び 20 時間の場合

作用時間を 2 時間及び 20 時間として行つた場合の結果は Tab. 13, 14, Fig. 13, 14 に示したが 2 時間の場合は 1 時間の場合よりも過剰率の大小の差による沃素価の高低の差が大きい。20 時間の場合では、この傾向が更に甚だしい。

Wijs 法の場合作用時間 1 時間とした時、理論値に近く、それ以外の時は理論値から離れてしまうがその原因は不明である。

Table 13. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 2 hrs., N/5 Wijs reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
82.9	485	376.9
75.9	355	371.4
72.8	267	365.3
65.0	185	363.3
63.0	170	358.7
53.2	113.5	352.6
49.0	96.1	348.6

Fig. 13. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 2 hrs., N/5 Wijs reagent).

Table 14. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 hrs., N/5 Wijs reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
78.1	357	456.3
75.1	301	435.9
71.5	251	415.8
65.9	193	495.6
58.9	140	392.5
43.4	76.7	371.9

Fig. 14. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 hrs., N/5 Wijs reagent).

c) 作用時間を 5 分及び 30 分とし KLEE-BENHAM 法の触媒を用いた時
作用時間を 5 分及び 30 分として夫々 KLEE-BENHAM 氏の用いた醋酸第 2 水銀を触媒として用いた結果を Tab. 15, Fig. 15 に示した。

Table 15. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (N/5 Wijs reagent+Catalyst of KLEE-BENHAM).

Reaction time, 5 min.			Reaction time, 30 min.		
Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.
82.0	405.0	356.1	77.8	349.0	377.8
66.2	195.5	355.0	61.3	157.6	370.6
56.1	127.7	354.8	54.4	119.0	369.8
51.2	105.2	352.9	43.3	76.4	366.0
36.4	57.2	351.6	34.3	52.2	366.0

Fig. 15. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (N/5 Wijs reagent+catalyst of KLEE-BENHAM).

こゝに示される通り 5 分ではやゝ一定した値を得るが、理論値より低めである。30 分ではやゝ不定であるが理論値に近い値を得る。

上述の如く squalene の沃素価は一般の測定法によつては一定の値が得られないから、炭化水素の沃素価から、炭化水素中の squalene 量を算出することは現段階では問題である。次に我々は炭化水素の比重或は屈折率から squalene 量を算出することが可能か否かを吟味することにした。

(B) 深海産鰵類肝油より得た炭化水素の屈折率及び比重

我々は深海産鰵類肝油中の炭化水素を squalene 及び pristane のみより成ると仮定し、両者の比重及び屈折率を基礎として、供試炭化水素の比重或は屈折率より squalene 量を算出し得るか否かを検した。

i) 試料

(a) squalene——沃素価吟味の実験試料と同一のものである。

(b) pristane——東京市場にて求めたウバザメ *Cetorhinus maximus* 肝油を蒸溜して低沸点部をとる、アルミナ吸着法を行つて、その初期に通過する部分をとつた。

(c) ヘラツノザメ肝油——相模湾産のヘラツノザメ *Deania sp.* 肝油 3 種を用いた。これらの肝油が

ら前報の方法で炭化水素をとりこれを試料とした。

(d) ウバザメ肝油——上記 (b) と同じ肝油から前報の方法で得た炭化水素を用いた。

ii) squalene, pristane の比重及び屈折率

或る炭化水素が squalene と pristane のみより或るとすれば炭化水素の屈折率又は比重より炭化水素中の squalene 量を算出することが出来る筈である。試料とした squalene 及び pristane の屈折率と比重を夫々測定した結果を Tab. 16 に示す。これより Fig. 16 に squalene と pristane の屈折率、比重の座標を夫々 a, b を以て示しこれを結ぶ直線を引く。若しもある鯨肝油中の炭化水素が squalene と pristane のみより成るならば、その炭化水素の屈折率、比重の座標は ab 上にある筈である。事実 squalene 48.14%, pristane 51.86% の混合物を作りその屈折率及び比重を測定した結果は Tab. 16 に示す如くであり、Fig. 16 に於てこの屈折率及び比重の値より求めた c 点は線上にある。

Table 16. Refractive index and specific gravity of squalene and pristane.

Sample	Refractive index 40°C.	Specific gravity 15°C.
Squalene	1.4890	0.8661
Mixture	1.4580	0.8220
Pristane	1.4316	0.7837

Fig. 16. Refractive index and specific gravity of squalene and pristane.

ii) ヘラツノザメ肝油の炭化水素の比重と屈折率に就て

3種のヘラツノザメ肝油から夫々前報の方法で炭化水素をとり、その比重と屈折率を測定した結果を Tab. 17, Fig. 17 に示した。

図中の線 a, b は Fig. 16 に示した線である。図に見るように比重に較べて屈折率の値が高い。

iv) ウバザメ肝油の炭化水素の比重と屈折率に就て

ウバザメ肝油から同様の方法で炭化水素をとり、その比重と屈折率を測定した処、屈折率 n_D^{40} 1.4815, 比重 d_4^{15} 0.8297 であつた。これはヘラツノザメ以上に屈折率の値が比重に較べて高い。

v) ヘラツノザメ肝油, ウバザメ肝油の炭化水素の屈折率及び比重より squalene 量の算定

前記のヘラツノザメ肝油, ウバザメ肝油から得た炭化水素が仮りに pristane 及び squalene のみから成るとして比重と屈折率から夫々 squalene 含有率を求めた結果を Tab. 18 に示した。

表に見るように比重から計算した squalene 量と屈折率から計算した squalene 量とは相当に喰い違いがあり、ウバザメでは殊に甚しい。即ち炭化水素が squalene 及び pristane の2種のみから成つてい

Table 17. Refractive index and specific gravity of unsaponifiable matter of *Deania* liver oil.

Sample No.	Refractive Index 40°C	Specific Gravity 40°C
1	1.4872	0.8603
2	1.4875	0.8605
3	0.4882	0.8622

いう仮定は不都合である。

squalene 以外の炭化水素が既知の一つの炭化水素のみである以外は屈折率或は比重を測定してそれから squalene 量を算出することは不可能である。

Fig. 17. Refractive index and specific gravity of unsaponifiable matter of *Deania* liver oil.

Table 18. Squalene contents of unsaponifiable matter of *Deania* and *Cetorhinus* liver oil calculated by refractive index and specific gravity.

Sample	Squalene contents calculated by	
	Refractive index 40°C	specific gravity 15
<i>Deania</i> 1	96.9	93.0
<i>Deania</i> 2	97.4	93.2
<i>Deania</i> 3	98.6	95.3
<i>Cetorhinus</i>	86.9	55.9

(IV) 摘 要

炭化水素中の squalene の量を炭化水素の沃素価から算定する方法に就て検討した。squalene の沃素価は Wigs 法を用い作用時間を 1 時間とした場合は略一定した値を得られるが、FITELSON 氏の如く炭化水素の沃素価を ROSENMUND-KUHNBEHN 氏法で測定し、その沃素価より squalene を算出することは我々の吟味の範囲では一定の沃素価を得難いから、この方法により squalene 量を算出することは問題であろう。

炭化水素の屈折率或は比重から squalene 量を算出出来るか否かにつき検討したが、炭化水素の屈折率或は比重から squalene の量を算出することは出来なかつた。炭化水素中の squalene 量を算定するには他の方法につき考究せねばなるまい。

後 記

本稿を終るに当り文献を贈与された J. FITELSON 博士に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) I. FITELSON: *J. A. O. A. C.*, **26**, 499-506 (1943).
- 2) H. BENHAM and L. KLEE: *J. Ame. Oil Chemist's Soc.*, **27**, 127 (1950).