まつこう鯨の脑袋, 皮および肉の脂質の組成*

森 幹男・斎藤俊夫・渡辺良子・中西愛乃

(1965 年 6 月 14 日受理)

COMPOSITION OF LIPIDS IN THE HEAD CAVITY, BLUBBER
AND MEAT OF A SPERM WHALE

Mikio MORI, Toshio SAITO, Yoshiko WATANABE and Yoshie NAKANISHI**

The acetone-soluble lipids were obtained from the head cavity, blubber and meat of a sperm whale and fractionated into hydrocarbons, waxes, glycerides and polar substances by column chromatography (Tables 1~3). Fatty alcohols of waxes and fatty acids of both waxes and glycerides were analyzed by gas-liquid chromatography, respectively (Tables 4~6).

The waxes fraction amounts to 79.4 % in head cavity oil, 85.5 % in blubber oil and 60.4 % in meat oil, suggesting the overall presence of waxes in the sperm whale body. The alcohol or fatty acid compositions of waxes and glycerides are found to be considerably different according to the part of a body.

Alcohols in waxes of head cavity are characterized by the high concentration of cetyl alcohol exceeding 50 % and a series of alcohols having less carbon atoms in a small quantity. Waxes from blubber and meat oils are similar in the alcohol composition, in which oleyl alcohol is dominant.

In each test oils, the pattern of fatty acids composing waxes shows some similarity to those composing glycerides. Abundance of fatty acids having comparatively less carbon atoms and less double bonds in head cavity oil and occurrence of higher fatty acids in meat oil, especially highly unsaturated ones in waxes, are noticeable.

前報¹⁾において市販まつこう鯨油をカラムクロマトグラフィーによりワックスとグリセライドに分別し、その脂肪酸組成を分析した結果を報告した。このとき試料としたものは通常皮油と呼ばれるもので、ブラバー(皮脂層)、骨、内臓より採取した混合油である。なお、まつこう鯨油では通常脳油と皮油が区別されているが、脳油と呼んでいるものは厳密には脳袋とスイカ(ミズドコともいう)から得た混合油である。これまでまつこう鯨油をワックスとグリセライドに分別して、分別蒸留法によりその脂肪酸組成を求めた例はいくつかあるが^{2)~4)}、ほとんどの研究がこのような混合油である脳油あるいは皮油を試料としている。

筆者らは今回まつこう鯨の各組織より実験室的に油を分離して各組織の脂質の特徴を調べてみた。すなわち、同一鯨体の脳袋、背部のブラバーおよび肉よりそれぞれ油を溶剤抽出法で採取し、前報とほぼ同様にカラムクロマトグラフィーによりワックスとグリセライドを分別し、ガスクロマトグラフィー(以下 GLC と略記)によりアルコールと脂肪酸の組成を求めた。以下その結果を報告する。

実験ならびに結果

1. 試料

1964 年 6 月 14 日、金華山沖 170 マイルで捕獲された体長 14.6 m の雄のまつこう鯨 *Physeter mac-*

* 本報の要旨は、昭和 40 年 4 月、日本水産学会年会において発表した。

** 日本水産株式会社 中央研究所 (Central Research Laboratory of Nippon Suisan Co. Ltd., 637, Shimotakaido-2, Suginami-ku, Tokyo, Japan).

rocephalus を試料とした。捕獲後約 24 時間目に解体された鯨体から、脳袋の中心部の油、背部のブラバ
 および肉を採取した。脳袋油は -20°C の冷凍室に、ブラバーと肉はただちに凍結して同じ冷凍室に入れ
 て実験開始まで保存した。

2. 試料油の調製

脳袋油は加温して乾燥ろ紙でろ過後、6 倍量のアセトンを加えたが、不溶物を認めなかつたので溶剤を減
 圧下で留去して脳袋油試料とした。皮油は黒色の表皮を除いたブラバーを短ざく型の薄片に切り、まず 3 倍
 量のアセトンで 5 回抽出した。ついで抽出液を合せ、減圧下でアセトンを留去して得た油状物をエーテルで
 抽出した。エーテルを留去して得た
 脂質に 6 倍量のアセトンを加えた
 が、不溶物はなかつたので溶剤を留
 去して皮油試料 (収率 47.5%) とし
 た。肉油はチョッパーで細断した肉
 を同量のアセトンで 5 回抽出し、以
 後皮油の場合と同様に処理した。エ
 ーテル可溶性脂質に 6 倍量のアセト
 ンを加え、一夜放置後アセトン不溶
 物 (収率 0.13%) を除き、アセト
 ンを留去して肉油試料 (収率 5.85
 %) とした。

このようにして得た試料油の一般
 的な性状を Table 1 に示す。

3. ワックスとグリセライドの分別

上記試料はそれぞれカラムクロマトグラフィーにより炭化水素、ワックス、グリセライド、極性物質に分
 別した。方法は前報¹⁾と同様で、第 1 回目のクロマトグラフィーで分離の悪かつた区分は再クロマトグラフ
 ィーでさらに分画したが、silica gel と celite 545 の混合比を 4:1 に、また展開溶剤の混合比を適宜変
 えて行なつた。ただ、肉油のワックスとグリセライド混合区分の第 3 回目の分別は薄層クロマトグラフィー
 (以下 TLC と略記) によつた。すなわち、200×200 mm のガラス板 7 枚に厚さ 1 mm の silica gel の薄
 層を作り、1 枚当たり試料約 100 mg を帯状に塗布し、*n*-ヘキサン-エーテル (9:1) で展開した。紫外線照
 射によつて検出した各バンドをかきとり、エーテルで抽出して各フラクションを得た。各流出区分の純度を

Table 1. Properties of oils from a sperm whale*.

	Head cavity	Blubber**	Meat**
Specific gravity d_4^{30}	0.8658	0.8625	0.8731
Refractive index n_D^{30}	1.4531	1.4596	1.4612
Acid value	0.12	0.46	2.45
Saponification value	140.5	118.1	133.2
Iodine value	49.6	84.1	78.1
Unsaponifiables %	44.5	45.6	31.2
Glycerol %	1.74	1.10	2.83

* Place of catch, 170 miles off KINKAZAN; Date of catch, June 14, 1964; Body length, 14.6 m; Sex, male.

** Obtained from the inter-shoulder region.

Table 2. Fractionation of the sample oils by column chromatography*.

(a) Head cavity oil (19.9171 g)

Solvents	ml	Yield g				Yield %	Remarks
		1st.	2nd.**	3rd.**	Total		
n-Hexane	240	0.0100	—	—	0.0100	0.05	Hydrocarbons
"	570	15.6677	—	—	15.8185	79.42	Waxes
n-Hexane-Benzene (8:2)	400						
Benzene	170						
"	50	0.3368	—0.3152	—0.1508	3.2060	16.10	Glycerides
"	1180	2.8119	—0.2529	—0.1412			
Benzene-Methanol (6:4)	750	0.3911	—0.0954	—	0.0954	0.48	Polar substances
Total		19.2175			19.1299	96.05	

(b) Blubber oil (20.0879 g)

Solvents	ml	Yield g				Yield %	Remarks
		1st.	2nd.**	3rd.**	Total		
n-Hexane	170	0.0098			0.0098	0.05	Hydrocarbons
"	440						
n-Hexane-Benzene (8:2)	200	-17.1669					
" (6:4)	400						
Benzene	150				-17.1703	85.48	Waxes
"	900	2.2696	-0.0034				
Benzene-Methanol (6:4)	560	0.2589	-1.7690		1.7690	8.81	Glycerides
			-0.1063		0.1063	0.53	Polar substances
Total		19.7052			19.0554	94.87	

(c) Meat oil (23.0266 g)

n-Hexane	225	0.0537			0.0537	0.23	Hydrocarbons
"	215						
n-Hexane-Benzene (9:1)	150	-12.0759					
" (8:2)	200						
" (6:4)	400		-1.5885	-0.2391	-13.9035	60.38	Waxes
" (")	200	4.0133	-0.6824***	-0.4244			
Benzene	1025	5.3025	-1.5313	-0.0421	-7.2582	31.52	Glycerides
Benzene-Methanol (8:2)	400		-0.1307		1.0153	4.41	Polar substances
" (6:4)	200	0.8425					
Total		22.2879			22.2307	96.54	

* Column: 600×25 mm, silica gel-celite 545 (2:1) activated at 250°C for 4 hrs.

** Fractionated by repeated chromatography in a similar way.

*** Fractionated by thin-layer chromatography using a solvent system: n-hexane-diethyl ether (9:1).

調べた TLC の条件は前報記載のとおりである。

このような方法でワックスとグリセライドをほぼ純粋に分別することができた。分別の結果をまとめると Table 2 のとおりである。

4. ワックスとグリセライドの性状

上記のように分離したワックスとグリセライドの性状を Table 3 に示す。

Table 3. Properties of waxes and glycerides.

	Waxes			Glycerides		
	Head cavity	Blubber	Meat	Head cavity	Blubber	Meat
Specific gravity d_4^{30}	0.8478*	0.8567	0.8589	—	—	0.9038
Refractive index n_D^{30}	1.4482*	1.4585	1.4598	1.4599	1.4638	1.4639
Acid value	0.11	0.16	0.49	0.78	—	4.05
Saponification value	127.9	106.4	108.8	213.1	—	184.4
Iodine value	46.9	83.8	78.1	58.6	77.5	71.7
Glycerol %	0.02	0.02	0.09	—	—	9.03

* Estimated at 40°C.

ワックスは常法により酒精カリと 1.5 時間加熱ケン化し、エーテル抽出によりアルコールを得た。一方、石ケン液は稀塩酸で分解、エーテルで抽出して脂肪酸を得た。グリセライドについても酒精カリと 1 時間加熱ケン化し、同様に処理して脂肪酸を得た。このようにして得たアルコールと脂肪酸の性状を Table 4 と 5 に示す。

Table 4. Properties of alcohols from waxes.

	Head cavity	Blubber	Meat
Yield %	54.0	50.8	46.6
Refractive index n_D^{30}	1.4450*	1.4535	1.4551*
Acid value	1.15	1.41	1.78
Iodine value	33.1	77.1	57.5
Hydroxyl value	229.7	217.0	208.4

* Estimated at 40°C.

Table 5. Properties of fatty acids from waxes and glycerides.

	Waxes			Glycerides		
	Head cavity	Blubber	Meat	Head cavity	Blubber	Meat
Yield %	46.4	49.4	51.3	87.1	87.0	87.2
Refractive index n_D^{30}	1.4456	1.4538	1.4560	1.4454	1.4543	1.4551
Neutralization value	256.8	201.5	198.1	231.1	198.0	201.2
Iodine value	54.1	85.0	91.7	60.9	83.1	71.4

5. アルコールと脂肪酸の組成

アルコールと脂肪酸は常法によりそれぞれアセテートとメチルエステルに導き、GLC によつて組成を求めた。なお、ピーク面積は半値幅法によつて求め、既報⁸⁾の相対感度により補正を行なつた。結果を Table 6 に示す。

考 察

これまで工業的に製造されたまつこう鯨の脳油と皮油については、かなり詳しくその組成が調べられている。今回、脳袋、皮および肉からそれぞれ溶剤抽出によつて採油してその性状を調べたが、脳袋と皮から得た油は工業的に製造された脳油あるいは皮油とはアルコール、脂肪酸組成が若干異なっている。これはさきに述べたように工業的に製造された脳油と皮油は二、三の異なつた組織を一緒にして採油した混合油であるためと思われる。

前報で調べた工業的な皮油¹⁾と本実験のブラバーのみから得た皮油の結果を比較すると、三の相違がみられる。本実験の皮油はワックス含量が多く、またワックスとグリセライドの脂肪酸組成が非常に似ていることが前報の皮油と著しく異なっている。

まつこう鯨の体の部位によつて脂質の組成と性状が著しく異なることは、これまでの混合油の分析結果からも十分予想されたが、今回の実験でより一層明確になつた。とくに肉の油については恐らくこれが最初の分析例で、ワックスがやはり主成分であり、組成上脳袋油や皮油とは著しい相違を示すことがわかつた。なお、生肉のワックス含量は約 3.5% であつた。

ここで分析した脳袋油、皮油それに肉油を相互に比較してみるとつぎの点が目立つ。まず、ワックスを構成するアルコールの組成をみると皮油と肉油はおおむねその組成が似ており、オレイルアルコールが主成分

Table 6. The composition of alcohols and fatty acids obtained from waxes and glycerides (wt %)*.

	Alcohols from waxes			Fatty acids from waxes			Fatty acids from glycerides		
	Head cavity	Blubber	Meat	Head cavity	Blubber	Meat	Head cavity	Blubber	Meat
C _{6:0}	0.1								
C _{7:0}	0.1								
C _{8:0}	0.2								
C _{9:0}	0.1		0.9	0.1			trace		
C _{9:1}		0.1							
C _{10:0}	0.1			8.3	0.1	0.2	2.3	0.1	trace
C _{10:1}				0.5			0.1		
C _{11:0}	0.1			0.4	trace		0.1	0.1	
C _{11:1}				trace		trace	0.1		
C _{12:0}	0.2			21.5	0.9	0.7	10.6	1.0	0.9
C _{12:1}				8.1	0.3	0.2	1.9	0.2	
C _{12:2}							0.4		
C _{13:0}	0.1			0.8	0.1	0.1	0.3	0.1	trace
C _{13:1}				0.5	0.1	0.8	0.3	trace	trace
C _{14:0}	11.1	2.3	1.0	15.0	4.9	5.1	18.0	3.7	6.7
C _{14:1}	0.8	0.2	0.1	17.6	0.6	0.8	8.3	0.3	0.7
C _{14:2}					2.8		3.8	2.0	
C _{15:0}	1.2	0.5	0.4	0.9	0.4	0.8	0.9	0.4	0.5
C _{15:1}	0.3	0.1	0.1	0.5	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1
C _{16:0}	54.4	17.6	29.9	4.6	6.2	5.6	13.2	9.1	12.4
C _{16:1}	5.9	9.2	2.6	12.7	19.8	6.7	19.3	18.7	5.8
C _{16:2}	1.7	1.3	1.3	1.0	1.6	1.9	1.2	1.9	2.8
C _{17:0}					0.3		0.5	0.2	
C _{17:1}	1.3	1.2	1.0		0.6	0.8	0.4	0.8	0.7
C _{18:0}	3.2	3.2	8.8	0.2	0.7	1.2	0.9	1.3	2.6
C _{18:1}	17.2	57.9	45.1	5.6	32.0	24.8	14.2	31.4	26.8
C _{18:2}		0.9	0.5		0.9	1.6	0.7	1.2	1.4
C _{18:3}						0.5			0.3
C _{19:1}			0.4			0.5			0.3
C _{20:0}			0.5			0.3			0.2
C _{20:1}	1.9	5.5	7.4	1.7	19.5	31.1	2.1	15.2	19.0
C _{20:2}						0.5			
C _{20:3}						0.3			
C _{20:5}						1.2			
C _{21:1}						0.3			
C _{22:0}						0.3			
C _{22:1}					8.0	11.0	0.1	12.1	18.1
C _{22:5}						1.0			
C _{22:6}						1.0			
C _{24:1}						0.5			0.7

* GLC conditions: App. HITACHI KGL-2A; 2 m column packed with C-22 fire brick (60~80 mesh) containing succinate polyester of diethylene glycol; column temp. 220°C; injector temp. 300°C; flow rate of helium gas 30 ml/min; bridge current 150 mA; recorder sens. 3 mV; chart speed 5 mm/min.

となつているのに対し脳袋油ではセチルアルコールが過半を占め、C₁₈以下の炭素数の少ないアルコールが少量ではあるが多数みられるのは大きな違いである。なお、セチルアルコールとオレイルアルコールを除けば脳袋油でテトラデカノールが、皮油でヘキサデセノールが、肉油でオクタデカノールとエイコセノールがやや多いのが目立っている。

ワックスを構成する脂肪酸の組成には顕著な差が認められる。脳袋油では炭素数の少ない飽和の脂肪酸に傾いているが、皮油と肉油、とくに肉油では炭素数の多い不飽和の脂肪酸にその組成が傾いている。また、肉油ではリノレン酸、C₂₀およびC₂₂の高度不飽和酸がみられ、ヒゲ鯨の脂肪酸組成に似ている。

グリセライドを構成する脂肪酸とワックスを構成する脂肪酸は同一組織のもの間にはかなりの類似性がみられる。しかし、脳袋油ではグリセライドに不飽和酸の含量がやや多く、皮油では不飽和酸がワックスにやや多いこと、とくに肉油ではワックスに高度不飽和酸がみられるのにグリセライドにはまったくみられないことは著しく異なる点である。このように肉油では高度不飽和酸がグリセライドとしてではなく、ワックスとして存在することはまづこう鯨の脂質代謝の特異性を示すものとして興味がある。

要 約

1. まづこう鯨の脳袋、皮および肉から油を分離し、カラムクロマトグラフィーによりワックスとグリセライドをほぼ純粋に分別し、GLCによりアルコールと脂肪酸の組成を求めた。
2. ワックスは脳袋油には 79.4%，皮油には 85.5%，肉油には 60.4% 含まれ、肉にもかなりのワックスが存在することがわかった。
3. ワックスのアルコール組成は脳袋油ではセチルアルコールが約半分を占め、オレイルアルコールがこれについているが、少量の炭素数の少ないアルコールが数多くみられた。皮油と肉油はともに似た組成を示し、オレイルアルコールが主成分で、このアルコールとセチルアルコールの関係が脳袋油の場合の逆になっていた。
4. ワックスとグリセライドの脂肪酸組成を比較すると一つの組織内ではかなりの類似性がみられるが、組織別にはまたかなりの相違がみられた。脳袋油では両者ともに比較的炭素数の少ない飽和酸に傾いているが、グリセライドにやや不飽和酸が多い。皮油では両者よく似ており、不飽和酸はワックスにやや多い。肉油は炭素数の多い脂肪酸に富み、かつワックスの脂肪酸には高度不飽和酸が認められた。

終りに、校閲を賜わった東京大学橋本芳郎教授ならびに本研究の発表を許可された当中央研究所長藤井久博士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 森 幹男・斎藤俊夫・渡辺良子：本誌，**31**，448 (1965).
- 2) 渡辺昭一郎・阿部芳郎：油化学，**5**，349 (1956).
- 3) 渡辺昭一郎・阿部芳郎：油化学，**8**，151 (1959).
- 4) 桜井 洸・藤原正雄：工化，**61**，569 (1958).
- 5) 藤井 久・大倉俊一・永田光男：日水研報，**8**，24 (1957).
- 6) 立石悌三郎・藤原正雄・桜井 洸：工化，**61**，1580 (1958).
- 7) 立石悌三郎・藤原正雄・桜井 洸：工化，**61**，1583 (1958).
- 8) 森 幹男・岩切泰子・小沢昭夫・柴田繁子：本誌，**30**，161 (1964).