

## 九州西方海域産小型歯鯨類の研究— XVIII

## イルカ脳油中の高級側鎖脂肪酸— 2

金津良一・森井秀昭・福原忠信

Studies on the Little Toothed Whales in the West  
Sea Area of Kyushu - XVIIIAbout higher branched chain fatty acids in head oil of  
little toothed whale — 2

Ryoichi KANAZU, Hideaki MORII and Tadanobu FUKUHARA

A higher branched chain fatty acid was separated from head oils of little toothed whales, and it was identified as 12-Methyl-tridecanoic acid from its neutralization value, iodine value, melting point, melting point of its amide, and its absorption spectrum

前報<sup>1)</sup>ではイルカ油脂, 特に脳油中に多量の高級飽和側鎖脂肪酸が含まれること, しかもその大部分は iso 型であることをカスクロマトクラフィーの結果から推定したか, 今回はその中でも比較的多量に含まれている 12-Methyl-tridecanoic acid の分離同定を行なったので報告する。

なおこの研究を行なうにあたり, 赤外線分析をお願いした東京大学清水千秋氏に深謝の意を表します。

## 実験および結果

**試料油** 長崎市魚市場より得たスナメリ (*Neomeris phocaenoides*), ハノナカイルカ (*Prodelphinus* sp) マタライルカ (*Prodelphinus* sp) およびハセイルカ (*Delphinus capensis*) の頭骨上部脂肪組織から煮取法によって採油, これらを混合して試料脳油約 1 kg をを得た。試料油はスナメリ油か約半分て, その他はそれぞれほぼ等量含まれる。

**脂肪酸メチルエステルの調製およびその水素添加物のGLC** 試料油を常法により加水分解後不けん化物を除き, 得られた脂肪酸に 5 倍量の 2% 硫酸メタノールを加え逆流冷却器を付して 3 時間加温してメチルエステルとした。

その一部をとり前報<sup>1)</sup>と同様にして得られた水素添加物のカスクロマトグラムを Fig 1 に, カスクロマトグラムより計算した脂肪酸組成を Table 1 に示した。

Fig 1 および Table 1 における直鎖脂肪酸以外のピークの記号は前報<sup>1)</sup>と同一の記号で示した。14:0 Br は 12-Methyl-tridecanoic acid と思われる。

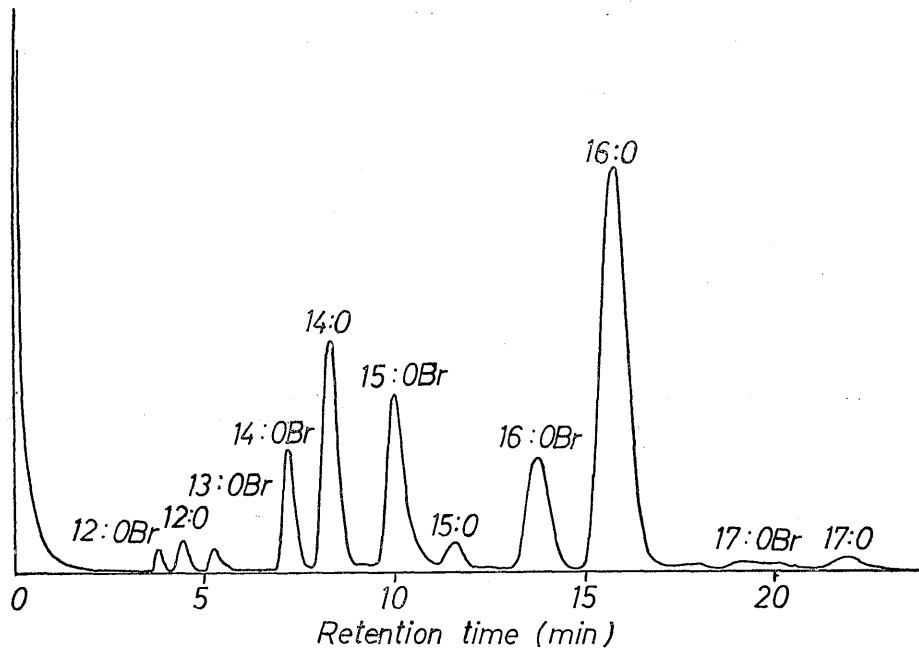


Fig. 1. Gas-liquid chromatogram of the hydrogenated methyl ester of fatty acids in head oils of little toothed whales.

Peaks beyond 17:0 are cut.

Column : 5mm×4m, copper spiral tubing; 5% EGA on sillan-treated fire brick; 195°C

Detector : Hydrogen flame ionization system; H<sub>2</sub>, 30ml/min.

Carrier gas : He, 10ml/min.

Table 1. The composition of hydrogenated higher fatty acids in head oils of little toothed whales.

Fatty acids	%
12:0Br	0.3
12:0	0.6
13:0Br	0.5
14:0Br	5.0
14:0	10.5
15:0Br	10.6
15:0	1.5
16:0Br	9.3
16:0	38.4
17:0Br	0.7
17:0	1.0
18:0	16.8
20:0	2.0
22:0	2.0

See Fig. 1

**側鎖脂肪酸の分離** 前述の方法で調整された脂肪酸のメチルエステルについて分別蒸留をくり返して、14:0Brに相当する部分を濃縮したのち、エステルを加水分解して脂肪酸を回収し、得られた脂肪酸について分別結晶および尿素分別を行ない、さらに脂肪酸をイソプロピルエステルとしたのち尿素分別を行なって直鎖脂肪酸を除き、再度加水分解して脂肪酸を回収、低温再結により精製を行なった。

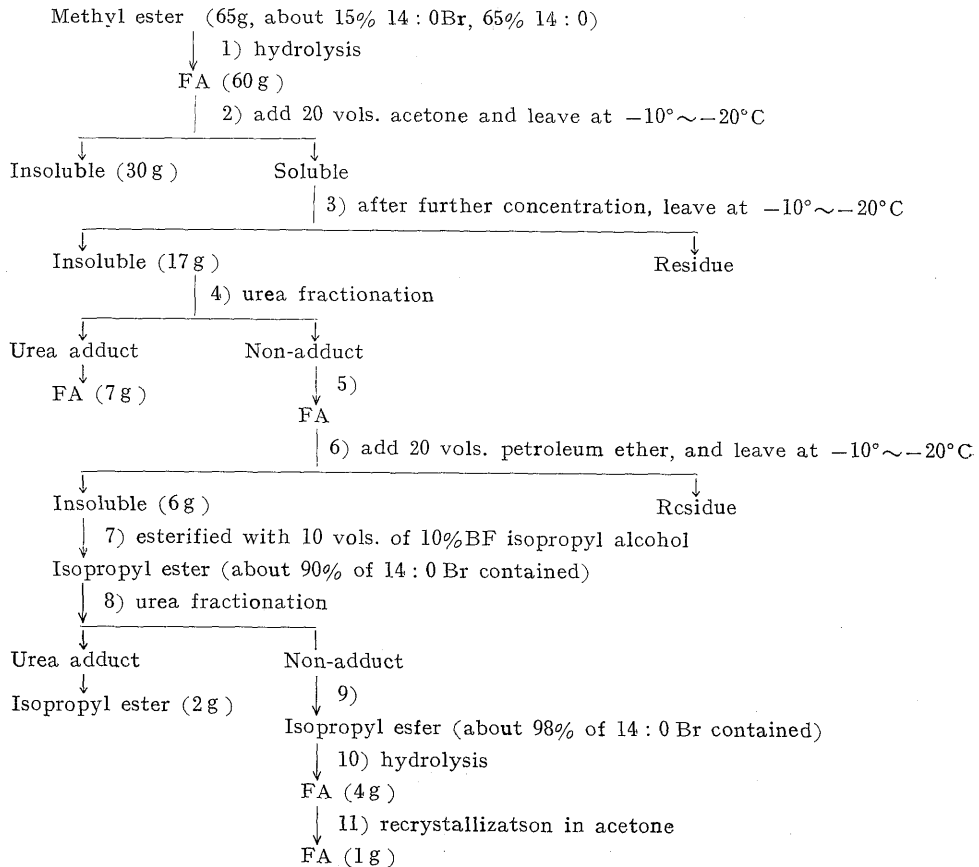
分別蒸留は最初 Widmar のカラムにより、約 2 mmHg において、110°~140°C で留出する部分を集め、つぎにステンレス、ヘリクスを充填した 2 cm×30cm の分留管を用いて分留をくり返し、14:0 Br, 15%, 14:0, 65%, 不飽酸その他 20% にほぼ相当するものを得て分離の試料とした。

尿素分別は ABU—NASR ら<sup>2)</sup>の方法によつて脂肪酸またはイソプロピルエステルを約 10 倍容のメタノールとかし、最初はほぼ等量の尿素を加えて生じた付加物を吸引ろ過して除いたのち、以後は少量ずつ尿素を加え、付加物の生成およびろ過を 3~4 回反復した。

脂肪酸を 50 倍容のアセトンにとかし、-20°C で数回再結晶を行ない融点がほぼ一定のもの約 1 g を得た。

分別蒸留後より再結晶までの操作を Table 2 に示した。

Table 2. Scheme for the separation of a higher branched chain fatty acid.



分離した脂肪酸の物理、化学的性質 上の方法で分離精製した結晶の性質を次ぎの方法で測定、その結果を Table 3 および Fig. 2 に示した。

- 1) 沃素価: Wijs 氏法
- 2) ミリスチン酸との等量混合物の融点: 精製したミリスチン酸の等量を加えて混合物の融点を測定
- 3) アマイドの融点: 試料に塩化チオニルを加え、酸塩化物を生成させたのち、低温で濃アンモニヤ水を滴加してアマイドとし、アルコールを用いて精製を行なった。得られたアマイドについて融点を測定。アマイドの収量約80%。

Table 3. Characteristics of the separated fatty acid and of 12-Methyl-tridecanoic acid.

Acids	Neutralization value	Iodine value (Wijs)	M. P. (°C)	M. P. of equi-wt. mixture with myristic acid (°C)	M. P. of amide (°C)
Separated fatty acid	245.5	trace	53.5~53.7	40.0~40.5	108.3~108.5
12-Methyl-tridecanoic			53.4~53.6 <sup>3)</sup>	40.2~41.0 <sup>4)</sup>	108.1~108.3 <sup>3)</sup>

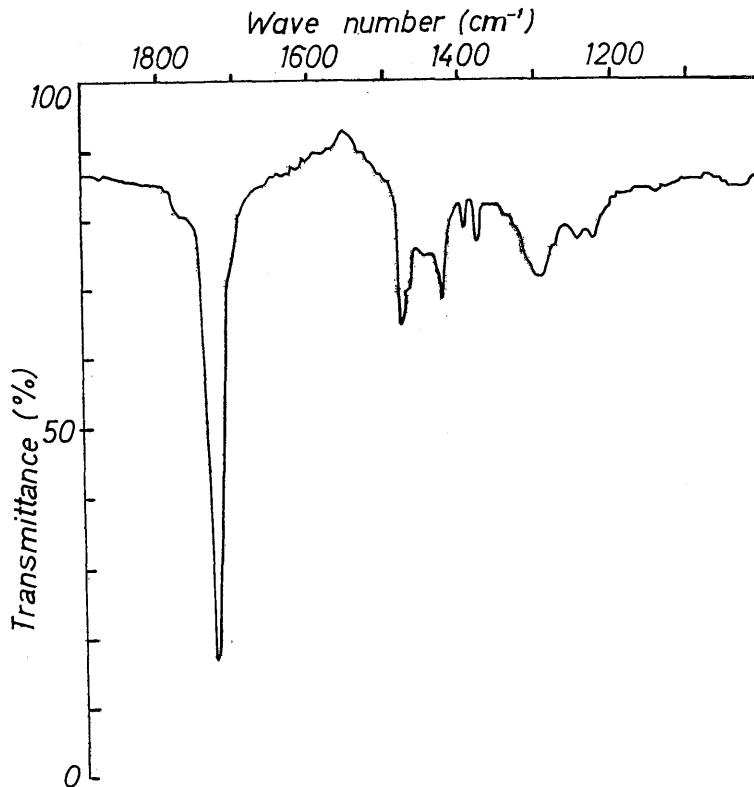


Fig. 2. Infrared absorption spectrum of the separated fatty acid (presumably 12-Methyl-tridecanoic).

4) 赤外線吸収曲線：四塩化炭素1%溶液として測定した。

Table 2 に示されるように、中和価および灰素価より、分離された脂肪酸は炭素数14の飽和脂肪酸に相当し、融点その他は既往の 12-Methyl-tridecanoic acid の文献値<sup>3, 4)</sup>とほぼ一致する。

赤外線吸収曲線に示されるように、 $1380\text{cm}^{-1}$ 付近のタブレットおよび $1170\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収はイソプロピル基を示すものとされている<sup>5)</sup>。

以上の結果より分離した脂肪酸を12-Methyl-tridecanoic acid と同定する。

### 要 約

イルカ脳油より高級側鎖脂肪酸を分離し、中和価、灰素価、融点、アマイトの融点および赤外線吸収曲線より12-Methyl-tridecanoic acid と同定した。

### 文 献

- 1) 金津, 森井, 福原 本誌 **28**, 167~171 (1969)
- 2) A. M. ABU-NASR, W. M. POTTS, and R. T. HOLMAN *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **61**, 16~20 (1950)
- 3) E. W. HOGUEN, D. ILSE, D. A. SUTTON and J. P. DE VILLIERS *J. Chem. Soc.* 98~102 (1953)
- 4) R. P. HANSEN, E. B. SHORLAND and N. J. COOKE *Biochem. J.* **58**, 358 (1954)
- 5) 日本化学会 実験化学講座続 5, P. 3, 丸善 (1965)