

## 九州西方海域産小型歯鯨類の研究—Ⅺ—

イルカ脳油のアルコール成分について

金津良一・福原忠信

Studies on the Little Toothed Whales in the West  
Sea Area of Kyusyu—Ⅺ—

On the fatty alcohols of head oils from a porpoise and some dolphins

Ryoiti KANAZU and Tadanobu FUKUHARA

By means of gas-liquid chromatography, we investigated the compositions of unsaponifiable matters of head oils from a porpoise, *Neomeris phocaenoides* and dolphins, *Langenorhynchus obliquidens*, *Prodelphinus spp.* so-called "Hasinaga-iruka" and "Madara-iruka".

These unsaponifiable matters contain three principal components, temporarily named A, B and C.

"A" component is cetylalcohol; "B" and "C" components are supposed to be methyl-pentadecanol and methyl-tetradecanol respectively.

As for dolphins, "B" component is prominent and considered to be a characteristic of their head oils.

## まえがき

鯨類の油に含まれるアルコール成分については、マッコウ鯨油についての報告が多く、最近にはガスクロマトグラフイー(以下 GLC と略記)による森ら<sup>1)</sup>の詳細な報告がある。またツチ鯨およびアカボウ鯨についても佐伯ら<sup>2)</sup>および五十嵐ら<sup>3)</sup>の報告がある。

しかし小型歯鯨についてのこの種の研究は少ないようである。

当教室においては先に<sup>4)</sup>オキゴンドウクジラについて不けん化物のアセテートを分留することによってアルコール成分の定量を行なったが、今回は GLC によって4種のイルカについて、脳油中に含まれるアルコール類の検索を行ない、二三の知見を得たので報告する。

## 実験の部

## 1. 試料および実験の方法

試料：吻の短いイルカ (porpoise), スナメリ *Neomeris phocaenoides*, 吻の長いイルカ (dolphin), カマイルカ *Langenorhynchus obliquidens*, ハンナガイルカ *Prodelphinus sp.*, およびマダライルカ *Prodelphinus sp.* の脳油を採取し供試した。

カマイルカの他は長崎魚市場に水揚げされたものであり、カマイルカは下関水族館で飼

育中に死亡したものである。

採油はアセトン抽出<sup>5)</sup>と煮取法によった。前報<sup>4)</sup>に従って製法の差異による油の特性の差異は殆んどないものと考えた。

実験方法：常法に従ってけん化した脳油から不けん化物を抽出してGLCを行なった。GLCの充填剤はシリコンオイルDC 550/セライト545およびトウイン#60/ダイアソリドMで、前者を遊離アルコールの後者をアセテートの分離に用いた。

装置は熱伝導型検出方式のもので、最高温度は200°C、ただし、200°Cでは温度の調節がやむを得なく、クロマトグラムに部分的な伸縮がみられたが、分離は良かったので、200°Cにおいて使用し、炭素数16までのものについて検索した。

## 2. 実験の経過および結果

試料に用いた脳油の特性をTable 1に示す。

Table 1. Properties of head oils.

Head oil of	Appearance	Density (D <sub>4</sub> <sup>20</sup> )	Index of Refraction (N <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	Acid Value	Saponification Value	Iodine Value	Unsaponifiable Matter %
<i>Neomeris phocaenoides</i>	light yellow	0.9362	1.4341	0.21	298	40.4	2.2
<i>Langenorrhynchus obliquidens</i>	yellow	0.9468	1.4398	4.76	273	61.3	6.6
<i>Prodelphinus</i> sp. (Hasinaga-iruka)	yellow	0.9277	1.4405	0.25	254	91.0	3.4
<i>Prodelphinus</i> sp. (Madara-iruka)	light yellow	0.9291	1.4397	0.05	264	67.4	4.1

不けん化物は沃素価10~25の半固形のものであるが、そのクロマトグラムをFig. 1に示す。

これらのクロマトグラムにはいずれも3個の主要なピークが存在するので、既知のアルコールを試料に混入してしらべた。その結果Aのピークはセチルアルコールであることが分かった。

BおよびCのピークはセチルアルコールおよびミリスチルアルコールの間に位し、試料を混合した場合でも主要なピークは常に3つであるため、これらの試料は共通してセチルアルコールのほかC<sub>14</sub>~C<sub>16</sub>に相当する2種類のアルコールを主要成分として含むものと考えた。

試料が充分でないため混合試料を用いてBおよびCのピークに相当する成分(以後B成分あるいはC成分と略記)についてしらべた。すなわち試料に対して尿素を1.5、メタノールを3の割合に加えて直鎖の飽和アルコールの大部分を尿素付加物として除いた後、さらにろ液に尿素を5、メタノールを20の割合になるまで加え、生じた尿素付加物から試料を回収した後、アセチル化を行なった。このアセチル化物のクロマトグラムをFig. 2に示す。この物質をアセチル化するまえは水酸基価は225、沃素価は15.7、比旋光は $[\alpha]_D^{20} = -1.3$ で、微黄褐色の液体であった。

次に標準物質としてC<sub>14</sub>~C<sub>17</sub>のアルコールのアセテートの等量混合物のクロマトグラ

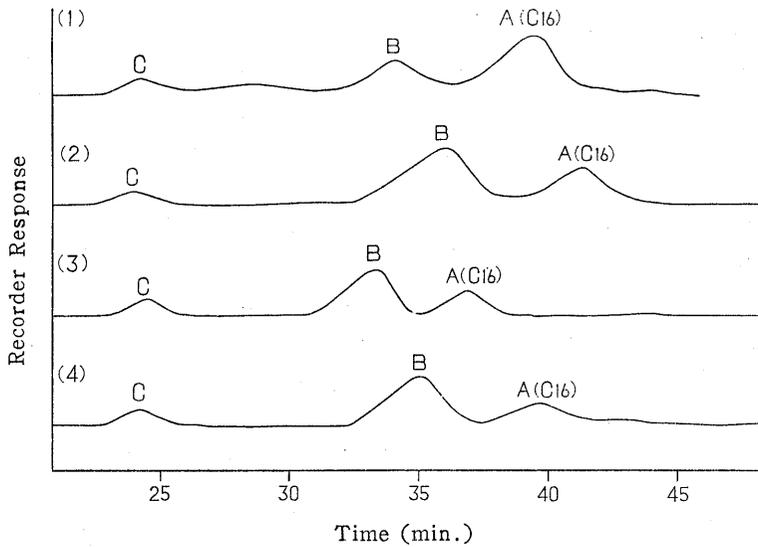


Fig. 1. Chromatograms of unsaponifiable matters of head oils from *Neomeris phocaenoides* (1), *Prodelphinus* spp. so-called "Hasinaga-iruka" (2), "Madara-iruka" (3), *Langenorrhynchus obliquidens* (4). Conditions: Column temp. 200°C; flow rate of helium gas 40 ml/min. for (1), (2), (4) and 60 ml/min. for (3). Identifications: A cetylalcohol, B and C unknown alcohols.

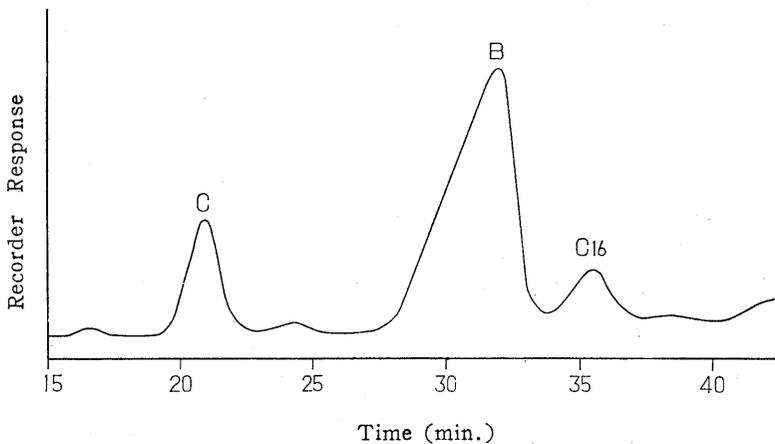


Fig. 2. Chromatogram of acetylated unsaponifiable matter obtained from a urea-adduct. Conditions: Column temp. 200°C; flow rate of helium gas 60 ml/min. Identifications as in Fig. 1.

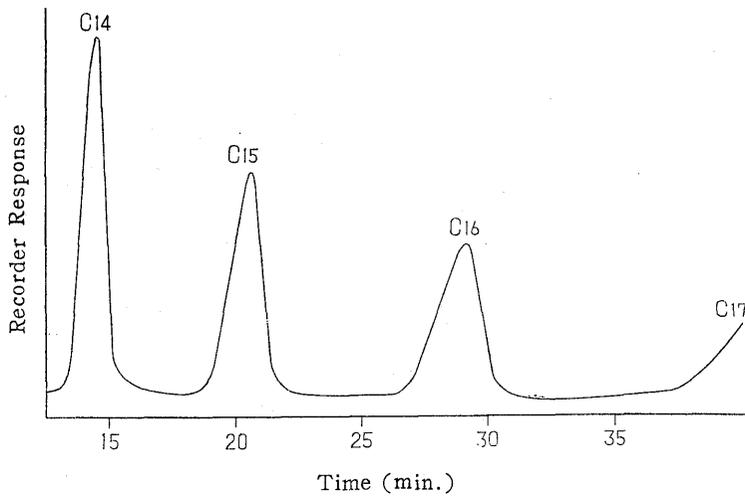


Fig. 3. Chromatogram of standard substances of acetylated alcohols. Conditions and identifications as in Fig. 2.

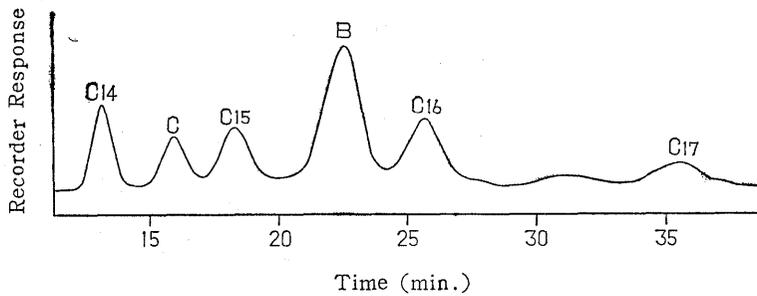


Fig. 4. Chromatogram of a mixture of substances shown in Figs. 2 and 3. Conditions and identifications as in Fig. 2.

ムを Fig. 3 に示す。

前記2者の混合したもののクロマトグラムを Fig. 4 に示す。

### 考 察

オキゴンドウクジラで先に<sup>4)</sup>行なった実験では、C<sub>16</sub>以下のアルコールの、不けん化物全体に対する比率は90%以上であったが、今回はイルカの種類も異なっており、GLCを長時間行なった場合、分離は充分でないがC<sub>16</sub>のピークより後の方にも別のピークが認められるためC<sub>17</sub>以上の成分も存在する。

しかしC<sub>16</sub>以下の範囲では、スナメリにおいてはセチルアルコールは過半量を示し、カマイルカ、ハンナガイルカおよびマダライルカにおいては、B成分は過半量を示すから、これらの成分はそれぞれのイルカの脳油において特徴的な成分と考えられる。このことは前者のスナメリが porpoise で、後の3者が dolphin である点に興味がある。

渡辺・千原ら<sup>6)</sup>および KNIGHT ら<sup>7)</sup>によれば、尿素付加物をつくるものには直鎖飽

和のもの以外にメチル基を1個含むものおよび  $C_{20}$  に近いもので、二重結合が1個のもの例えばオレイルアルコールやエライジアルコール等があげられている。しかし付加物をつくる親和力にはかなり相違があるようで、加える尿素が少ない場合には直鎖の飽和物から付加物をつくってゆく傾向がある。Fig. 2 に示した物質は第1回の尿素付加によりセチルアルコールのほか直鎖の飽和物の過半は尿素付加物として除かれ、第2回の尿素付加によりコレステロールのほか2個以上の不飽和のものや複雑な側鎖を有するものは大部分ろ液として除かれたものと考えられる。

Fig. 2 に示した物質の水酸基価が225であることは、 $C_{16}$  および  $C_{17}$  のアルコールの水酸基価の理論値がそれぞれ約231および218であることおよび  $C_{17}$  に相当する多量の成分の予想が困難であることから  $C_{16}$  に相当するものが主成分であることを示すものであり、沃素価が15.7であるから主成分は飽和である。以上の理由からB成分を  $C_{16}$  のメチルの側鎖1個を有する飽和アルコールと考える。

C成分については1個の二重結合をもつアルコールであることも考えられるが、Fig. 4 より retention time を計算した場合、C成分と  $C_{15}$  の飽和アルコールの retention time 比はB成分とセチルアルコールの retention time 比にほぼ等しいことからC成分はB成分に似た、すなわちメチル基の側鎖を有する  $C_{15}$  の飽和アルコールと考える。

なお、オキゴンドウクジラ<sup>4)</sup> では、 $C_{14} \sim C_{16}$  に相当する不飽和のものは、2%以下であった。

BおよびC成分中の不斉炭素の証明には更に実験を必要とするが、Fig. 2 に示した物質が  $[\alpha]_D^{20} = -1.3$  に対し、同様にして得られた他の試料では、 $[\alpha]_D^{20} = -0.7$ 、水酸基222であったことおよびこれらの旋光の符号がコレステロールと同一であることより考えればその存在はかなり否定的である。なおスナメリ脳油の不けん化物中のコレステロールを比色法ではかったところ、その含有率は約14%であった。

マッコウ鯨油については森ら<sup>5)</sup> によって側鎖を有するアルコールの存在が報告されており、その他脂肪酸を含めて<sup>6)</sup> 鯨類油脂には奇数炭素や側鎖を有する分子の存在があげられているが、主要成分として側鎖を有しかつ奇数の炭素をもつアルコールを考えることはやはり異例と思われるから充分な試料を得た上で更に検討したい。

## 要 約

ガスクロマトグラフイーによって、スナメリ、カマイルカ、ハシナガイルカおよびマダライルカの脳油不けん化物中に含まれるアルコール成分を検索して次の結果を得た。

すなわち、上記の各試料には何れにも3つの主要成分が存在し、そのうちの1はセチルアルコールであり、他の2は炭素数16 (B成分) および炭素数15 (C成分) で、ともにメチル側鎖をもつ飽和アルコールと推定した。

物の突出したイルカで側鎖  $C_{16}$  アルコール (B成分) はその脳油の特徴と考える。

おわりに、この研究ではイルカの入手査定解剖について本学部水江助教授に、ガスクロマトグラフイーについては本学部宮原助教授に御指導をお願いした。また標準物質のアルコールのアセチル化物は日本水産株式会社の森幹男氏から恵贈せられたものである。併せて深謝の意を表します。なおこの研究費の一部は文部省科学研究費によるものである。

## 文 献

- 1) 森 幹男・岩切泰子・小沢昭夫・柴田繁子：日水誌, **30**, 161~169 (1964).
- 2) 佐伯誠道・方士珍・森高次郎：日水誌, **24**, 578~580 (1958).
- 3) 五十嵐久尚・座間宏一・石垣 明：日水誌, **18**, 493~496 (1953).
- 4) 清水千秋・福原忠信：本誌, No. **10**, 25~37 (1961).
- 5) DAMBERGS, N. : *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **13**, 791~795 (1956).
- 6) 渡辺得之助, 千原秀昭：岩波講座現代化学 VII. H. 包接化合物, p.3 (1956).
- 7) KNIGHT, H. B., WITTNAUER, L. P., JOSEPH, E., and SWERN, D. : *Anal. Chem.*, **24**, 1331~1340 (1953).
- 8) 佐野吉彦・鮎川大之助・村瀬公子：日本農学大会水産部会演講 (1964).