

九州西方海域産小型齒鯨類の研究—II

ハンドウイルカ，オキゴンドウクジラおよび
ハナゴンドウクジラの脂肪酸組成について

清水 千秋・福原 忠信

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

About the Compositions of the Fatty Acids of Oils
from *Tursiops sp.*, *Pseudorca sp.*, and *Grampus sp.*

Chiaki SHIMIZU and Tadanobu FUKUHARA

The quantitative compositions of fatty acids in the blubber oils and head oils of *Tursiops sp.* (Hando Iruka), *Pseudorca sp.* (Okigondo Kuzira) and *Grampus sp.* (Hanagondo Kuzira) were determined (Table 7a, 7b and 7c). In this analysis, fatty acids were previously fractionated to the liquid and solid acids by the Urea adduct-MeOH method¹⁾ before fractional distillations (Table 2a, 2b and 2c). After the fractional distillations, the number of double bond of the methyl ester of unsaturated fatty acids were estimated by the paper chromatography of their mercuric compounds²⁾.

On the fatty acids of their blubber oils, the saturated and unsaturated acids were about 20% and 80% respectively, and about 80% of them are C₁₆, C₁₈ and C₂₀ acids. On the *Pseudorca sp.* and *Grampus sp.*, the fatty acids of C₁₆ dominate (about 40%), and on *Tursiops sp.* the fatty acids of C₁₈ are main part (about 34%).

The saturated fatty acids of their head oils are about 75% of *Tursiops sp.* and *Pseudorca sp.*, but are 52% of *Grampus sp.*, and the unsaturated fatty acids of one double bond are about 20% of the former and about 50% of the latter.

The saturated fatty alcohols are about 92% of the unsaponifiable matter and 85% of them is hexadecanol in the head oil of *Pseudorca sp.* (Table 9).

緒 言

日本近海には多種類のイルカが生息しているが、イシイルカ以外は利用価値が低いのであまり研究されておらず、したがってその分類にも多くの疑点があり、油脂の組成も断片的な報告がある程度である。私達は各種イルカの油脂を比較研究し、その特性を明らかにすると共にイルカ類の類縁関係を求める参考資料の一助とする目的で本研究を始めた。

実 験 方 法

試 料

冬期長崎県下で捕獲されたハンドウイルカ (*Tursiops sp.*), オキゴンドウクジラ (*Pseudorca sp.*) およびハナゴンドウクジラ (*Grampus sp.*) の皮油および脳油を煮取法で採油し, Table 1a, 1b, 1c に示すような油脂を得た.

Table 1a. Chemical properties of the oils of *Tursiops sp.*
female 304 cm.

	Blubber	Head
Appearance	yellow	light yellow
Acid value	2.82	0.83
Sapon. value	197.1	295.0
Iodine value (Wijs)	144.3	17.6
n_D^{20}	1.4772	1.4512
Unsapon. matter	1.05%	15.95%
iodine value	147.9	15.34

Table 1b. Chemical properties of the oils of *Pseudorca sp.*
female 450cm.

	Blubber	Head
Appearance	yellow	light yellow
Acid value	1.36	0.25
Sapon. value	185.8	272.5
Iodine value (Wijs)	120.2	17.8
n_D^{20}	1.4765	1.4500
Unsapon. matter	4.69%	22.12%
iodine value	92.5	11.78

Table 1c. Chemical properties of the oils of *Grampus sp.*
male 219cm.

	Blubber	Head
Appearance	yellow	light yellow
Acid value	4.18	1.33
Sapon. value	199.5	298.5
Iodine value (Wijs)	152.3	34.68
n_D^{20}	1.4768	1.4553
Unsapon. matter	1.26%	6.55%
iodine value	135.1	19.6

イルカ類の脳油は マツコウクジラのように 油嚢をもっていないので脳油のある部分の出来るだけ中心部から採油した。煮取法による採油率は脳油で95%以上、皮油では 80% 程度である。なお残存油脂をアセトンおよびエーテルで抽出し、煮取法で採油した 油脂と特数を比較した結果、両者間にはほとんど差が認められなかつた故、両者の組成は同一とみなし煮取油のみを供試した。

脂肪酸および不鹼化物の組成

上記の試料油脂を常法で鹼化後、不鹼化物をのぞいた遊離脂肪酸を尿素付加法¹⁾で個体酸および液体酸に分け、その各々をメチルエステルにし沃素価を測定した結果を Table 2a, 2b, 2c に示す。

Table 2a. Chemical properties of the methyl ester of mixed fatty acids of *Tursiops sp.*

	Blubber	Head
Solid fatty acids	17.6%	48.0%
iodine value	63.5	11.8
Liquid fatty acids	82.4%	42.0%
iodine value	157.0	25.5

separated by the Urea adduct-MeOH method

fatty acid : urea : MeOH 1:0.5:3 (blubber oil)

1:1.5:3 (head oil)

Table 2b. Chemical properties of the methyl ester of mixed fatty acids of *Pseudorca sp.*

	Blubber	Head
Solid fatty acid	16.0%	60.0%
iodine value	46.6	11.7
Liquid fatty acids	84.0%	40.0%
iodine value	137.4	29.8

separated by the Urea adduct-MeOH method

fatty acid : urea : MeOH 1:0.5:3 (blubber oil)

1:1.5:3 (head oil)

Table 2c. Chemical properties of the methyl ester of mixed fatty acids of *Grampus sp.*

	Blubber	Head
Solid fatty acids	19.5%	66.0%
iodine value	51.8	30.65
Liquid fatty acids	80.5%	34.0%
iodine value	132.2	89.5

separated by the Urea adduct-MeOH method

fatty acid : urea : MeOH 1:0.5:3 (blubber oil)

1:1.5:3 (head oil)

なお尿素付加体生成は皮油（高沃素価）²では脂肪酸1，尿素0.5，メタノール3の重量比で，また脳油（低沃素価）では脂肪酸1，尿素1.5，メタノール3の重量比で混合して加熱溶解した後，室温に3時間以上放置して結晶部，液体部を分離し，結晶部には8倍量の温湯を加えて分離した脂肪酸をエーテル抽出して個体酸を得，他方液体部はメタノールを減圧溜去後前同様処理して液体酸を得た。

以上のようにして得た皮油および脳油の個体酸および液体酸をニクロム線を巻いた長さ25cmのWidmer columnを使用し，温度調節を行ない炭酸ガスを通じながら2mmHg圧で1分間3~4滴の溜出速度で分溜し，各溜分について収量，屈折率，沃素価および鹼化価を測定してTable 3a~6cに示すような結果を得た。

Table 3a. Fractional distillation of the methyl ester of solid fatty acids of blubber oil of *Tursiops sp.*

Pressure 2 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
125	1.11	1.4412	19.0	229.0
140	2.89	1.4420	16.1	220.5
145	1.96	1.4445	20.4	211.6
150	5.40	1.4458	22.7	206.4
153	2.53	1.4482	40.8	200.0
155	2.73	1.4505	51.8	195.5
160	2.29	1.4523	55.3	189.6
165	1.29	1.4542	73.6	186.0
170	1.57	1.4599	114.0	179.5
	21.77			

Table 3b. Fractional distillation of the methyl ester of solid fatty acids of blubber oil of *Pseudorca sp.*

Pressure 2 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
140	1.33	1.4400	10.3	230.0
146	1.06	1.4430	23.3	219.8
155	5.02	1.4444	25.3	205.0
160	5.12	1.4470	41.8	201.4
165	4.06	1.4505	57.0	191.6
180	2.03	1.4550	82.2	184.0
r	1.79	1.4669	146.5	151.3
	<hr/> 20.41			

Table 3c. Fractional distillation of the methyl ester of solid fatty acids of blubber oil of *Grampus sp.*

Pressure 3.5 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
148	0.45	1.4420	25.3	245.7
156	2.39	1.4430	26.8	219.8
162	3.54	1.4441	27.4	212.1
170	2.08	1.4455	30.0	208.0
174	2.40	1.4477	39.1	199.5
180	2.04	1.4501	52.6	193.1
184	1.59	1.4520	57.5	186.5
192	1.54	1.4551	85.1	181.0
r	2.48	1.4775	206.0	164.2
	<hr/> 18.51			

Table 4a. Fractional distillation of the methyl ester of liquid fatty acids of blubber oil of *Tursiops sp.*
Pressure 2 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
120	1.63	1.4408	40.8	244.5
130	2.92	1.4438	42.3	234.0
138	7.08	1.4455	50.7	220.8
143	7.05	1.4486	70.6	212.4
150	8.82	1.4510	75.3	206.0
155	10.31	1.4526	76.3	201.5
160	8.30	1.4536	85.1	198.0
161	12.30	1.4556	92.1	194.5
164	4.42	1.4567	118.0	191.0
168	9.51	1.4575	112.6	189.9
175	6.94	1.4612	142.5	187.2
180	4.03	1.4671	178.0	182.2
188	6.68	1.4749	240.5	176.0
190	7.43	1.4821	295.3	171.4
195	4.35	1.4861	326.5	170.9
198	5.45	1.4890	335.0	166.4
200	1.73	1.4895	324.5	166.0
r	3.62	1.4970	277.5	160.5
	112.57			

Table 4b. Fractional distillation of the methyl ester of liquid fatty acids of blubber oil of *Pseudorca sp.*
Pressure 3 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
133	1.49	1.4404	40.3	250.5
139	3.95	1.4443	51.4	230.0
145	10.08	1.4448	63.9	216.1
150	9.70	1.4495	79.0	209.6
154	12.83	1.4510	82.4	204.8
157	10.73	1.4526	87.9	199.0
163	8.74	1.4548	101.8	195.4
165	6.00	1.4561	113.2	193.4
166	13.40	1.4573	121.3	190.5
171	4.34	1.4578	121.9	188.0
177	4.02	1.4632	159.4	184.0
185	5.22	1.4720	240.8	177.8
189	5.07	1.4772	268.6	174.9
192	7.57	1.4832	307.1	169.7
195	2.60	1.4870	323.2	168.8
200	2.55	1.4872	333.0	168.2
r	4.98	1.4931	275.3	152.0
	113.27			

Table 4c. Fractional distillation of the methyl ester of liquid fatty acids of blubber oil of *Grampus sp.*
Pressure 3 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
139	2.42	1.4421	52.4	239.3
147	8.54	1.4453	54.6	224.5
153	6.19	1.4460	62.1	213.3
155	8.96	1.4505	72.9	209.0
157	5.99	1.4514	75.0	204.8
165	4.12	1.4527	88.1	202.5
170	6.88	1.4544	106.1	197.1
173	7.35	1.4568	107.1	193.0
178	6.61	1.4598	128.2	189.0
187	3.27	1.4670	187.8	181.5
192	4.31	1.4771	257.0	175.8
197	4.12	1.4834	277.0	171.4
200	3.84	1.4880	329.0	169.0
202	6.97	1.4933	358.0	167.0
205	2.56	1.4955	359.0	164.6
r	2.71	1.5090	269.0	152.2
	<hr/> 94.84			

Table 5 a. Fractional distillation of the methyl ester of solid fatty acids of head oil of *Tursiops sp.*
Pressure 2 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
110	1.01	1.4370	4.7	241.0
127	3.07	1.4390	7.0	227.4
128	8.51	1.4396	7.4	223.0
130	5.93	1.4400	8.6	219.7
132	9.74	1.4401	8.7	219.0
133	3.46	1.4409	9.3	215.2
136	8.02	1.4423	14.4	211.2
141	2.85	1.4430	20.3	209.0
145	3.57	1.4449	23.1	204.1
150	2.78	1.4470	32.2	200.3
155	1.26	1.4495	52.6	199.5
	<hr/> 50.20			

Table 5b. Fractional distillation of the methyl ester of solid fatty acids of head oil of *Pseudorca sp.*

Pressure 2 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
120	0.91	1.4361	2.8	244.8
125	5.45	1.4390	4.6	226.1
130	10.42	1.4400	6.2	222.4
135	10.22	1.4407	9.8	219.0
137	8.82	1.4410	10.8	214.8
140	8.61	1.4420	13.0	214.4
143	10.78	1.4431	26.2	209.2
146	8.00	1.4459	31.9	204.2
155	2.16	1.4490	45.9	197.1
160	0.98	1.4515	60.9	194.0
r	—			
	66.35			

Table 5c. Fractional distillation of the methyl ester of solid fatty acids of head oil of *Grampus sp.*

Pressure 3 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
125	1.99	1.4360	6.5	257.5
141	4.10	1.4389	10.2	237.1
146	9.24	1.4412	17.4	226.1
148	13.69	1.4431	21.3	220.0
149	14.38	1.4450	33.9	216.5
151	14.75	1.4456	37.1	202.1
154	12.30	1.4465	42.9	201.5
157	11.40	1.4480	53.5	200.6
163	8.08	1.4500	64.6	200.0
166	9.73	1.4536	78.0	193.8
170	3.18	1.4556	97.2	193.3
r	4.40	1.4661	130.0	137.5
	107.24			

Table 6a. Fractional distillation of the methyl ester of liquid fatty acids of head oil of *Tursiops sp.*

Pressure 2 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
113	1.48	1.4340	7.0	262.5
128	3.78	1.4376	10.8	232.0
131	16.80	1.4397	10.2	219.5
132	10.47	1.4405	13.3	216.0
133	9.36	1.4416	19.7	215.6
140	2.04	1.4441	26.9	210.4
145	2.93	1.4488	68.1	203.0
148	1.74	1.4525	73.5	198.7
150	1.12	1.4540	86.0	193.0
r	6.06	1.4639	95.8	149.6
	55.78			

Table 6b. Fractional distillation of the methyl ester of liquid fatty acids of head oil of *Pseudorca sp.*

Pressure 2.5 mm. Hg., Widmer column 25cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
110	0.78	1.4319	3.8	266.5
125	1.68	1.4363	4.4	245.2
130	2.54	1.4387	6.8	233.0
135	4.29	1.4392	8.7	224.7
138	7.89	1.4404	10.2	222.3
138	10.44	1.4411	12.1	219.5
139	3.75	1.4418	22.3	218.0
145	5.18	1.4426	29.9	214.2
150	2.81	1.4459	45.6	210.0
156	2.51	1.4499	76.4	205.2
160	1.51	1.4519	80.2	205.0
163	1.15	1.4537	89.3	192.0
r	3.46	1.4616	90.4	146.2
	47.99			

Table 6c. Fractional distillation of the methyl ester of liquid fatty acids of head oil of *Grampus sp.*

Pressure 2.5 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
110	2.50	1.4330	7.6	266.0
123	5.90	1.4361	14.7	249.0
127	6.75	1.4390	15.4	233.8
145	6.43	1.4410	23.9	229.0
149	11.18	1.4450	48.9	227.5
153	11.25	1.4500	74.2	208.6
160	5.88	1.4550	113.2	201.2
165	3.34	1.4640	167.5	182.5
r	3.05	1.4885	349.0	165.7
	56.28			

これら各溜分の特数から含有脂肪酸の炭素数および二重結合数を算出して Table 7a, 7b, 7c に示すような結果を得た。特に沃素価の高い溜分は井上氏の方法²⁾で混合不飽和脂肪酸の醋酸水銀付加物を PPC 法で分離し飽和脂肪酸の量および二重結合数を決定した。

Table 7a. Compositions of the fatty acids of oils from *Tursiops sp.*

Number of carbon		10	12	14	16	18	20	22	24	Total
Blubber oil	Number of double bond	0	0.3	5.0	11.1	3.0				19.4
		1	0.2	3.5	20.5	22.0	5.5	1.0		52.7
		2				7.4				7.4
		3				1.6				1.6
		4					14.7			14.7
		5							4.1	4.1
Total			0.5	8.5	31.6	34.0	20.2	5.1		%
Head oil	Number of double bond	0	0.1	1.6	31.1	40.0	1.0			73.8
		1			7.9	9.7	2.7			20.3
		2								
		3								
		4								
		5								
Total		0.1	1.6	39.0	49.7	3.7				%

Table 7b. Compositions of the fatty acids of oils from *Pseudorca sp.*

Number of carbon		10	12	14	16	18	20	22	24	Total	
Blubber oil	Number of double bond	0		0.4	3.8	14.0	2.4			20.6	
		1		0.2	3.4	27.1	17.4	2.6	1.9	52.6	
		2					6.8			6.8	
		3									
		4						12.8	2.8		15.6
		5							0.8	3.6	4.4
Total			0.6	7.2	41.1	26.6	15.4	5.5	3.6	%	
Head oil	Number of double bond	0		1.2	34.5	42.8	0.9			79.4	
		1			2.4	12.9	2.5		2.7	20.5	
		2									
		3									
		4									
		5									
Total			1.2	36.9	55.7	3.4		2.7		%	

Table 7c. Compositions of the fatty acids of oils from *Grampus sp.*

Number of carbon		10	12	14	16	18	20	22	24	Total
Blubber oil	Number of double bond	0		0.3	4.3	13.5	2.6		0.7	21.4
		1		0.2	3.2	25.9	15.0	5.5		49.8
		2					5.3			5.3
		3					1.6			1.6
		4						6.3		6.3
		5							13.7	1.9
Total			0.5	7.5	39.4	24.5	11.8	14.4	1.9	%
Head oil	Number of double bond	0	0.3	3.0	20.3	23.6	5.5			52.7
		1		0.1	6.5	24.3	9.4	0.2		40.5
		2					2.3			2.3
		3								
		4								
		5							1.8	
Total		0.3	3.1	26.8	47.9	17.2	0.2	1.8		%

Table 1b で明らかなようにオキゴンドウクジラの脳油は不鹸化物が多く、しかもその主成分は高級アルコールと考えられる故、その組成を知るために不鹸化物を常法でアセテートに導き、前同様減圧蒸溜して Table 8 に示すような結果を得た。この特数から不鹸化物中の高級アルコールの炭素数および二重結合数を算出して Table 9 に示すような結果を得た。

Table 8. Fractional distillation of acetate of fatty alcohols in the unsaponifiable matter of head oil of *Pseudorca sp.*
Pressure 2.5 mm. Hg., Widmer column 25 cm.

Boiling point °C.	Yield g.	n_D^{20}	Iodine value	Sapon. value
145	1.09	1.4410	6.17	204.0
150	10.48	1.4410	5.43	203.9
152	6.69	1.4410	3.67	203.5
153	8.28	1.4412	3.7	203.0
154	9.52	1.4417	4.8	202.5
156	9.70	1.4419	1.6	201.2
156	9.76	1.4420	0.9	199.5
157	8.82	1.4425	7.5	199.0
158	3.55	1.4429	13.0	198.3
161	5.70	1.4439	17.1	196.8
168	3.91	1.4455	29.9	193.3
r	5.33	1.4629	92.8	186.0
	82.83			

Table 9. Composition of the fatty alcohols in the unsaponifiable matter of head oil of *Pseudorca sp.*

Number of carbon		14	16	18	Total
Number of double bond	0	13.8	78.6		92.4
	1	1.6			1.6
	2			6.0	6.0
Total		15.4	78.6	6.0	%

実験結果の考察

煮取法で採油したイルカ類の油脂は Table 1a, 1b, 1c に示すように皮油にくらべて脳油は酸価、沃素価が低く、反対に鹼化価、不鹸化物量が高い。したがって Table 2a, 2b, 2c に示すように皮油は液体酸が多いが脳油には少ない。これらの関係は既往の齒鯨類についての報告と大体一致している。Table 3a~6c の分溜結果から皮油および脳油中の脂肪酸を炭素数、二重結合数で分別すると Table 7a, 7b, 7c に示すようになる。

皮油では各イルカ共に飽和脂肪酸が約20%前後、二重結合1個の脂肪酸が約52%前後であるが、オキゴンドウクジラ、ハンドウイルカでは二重結合4個の脂肪酸が15%前後、二重結合5個の脂肪酸が4%強であるのに反してハナゴンドウクジラでは前者が6%強、後者が15%強となっている。また各イルカ共に炭素数16, 18, 20の脂肪酸が全脂肪酸の80%前後をしめているが、特にオキゴンドウクジラ、ハナゴンドウクジラでは炭素数16の脂肪酸が40%前後で主部分をなしているのに反し、ハンドウイルカでは炭素数18の脂肪酸が34%で主部分をなしている。

オキゴンドウクジラおよびハンドウイルカの脳油脂肪酸は飽和脂肪酸が75%をしめているが、ハナゴンドウクジラでは52%にすぎない。また二重結合1個の脂肪酸が前者で約20%、後者で約40%をしめている。各イルカ共に炭素数14, 16の脂肪酸が80%以上をしめているが、特に炭素数16の脂肪酸が50%前後で主部分をなしている。

オキゴンドウクジラ脳油の不飽和化合物の組成をしらべた結果 Table 9 に示すように92%以上が飽和アルコールでその内ヘキサデカノールが78%をしめている。

本研究を行なうに当りイルカの入手ならびに種の査定について御教示いただいた本学部水江助教授に深謝する。なお本研究の一部は文部省科学研究費で行なつた。併せて謝意を表する。

文 献

- 1) W. T. ZIMMERSHIED, et al ; *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1, 300 (1950)
- 2) Y. INOUE, et al ; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 32, 132 (1955)