鰵油中の高度不飽和酸の研究 (第 18 報)

アルカリ異性化した 5 種の高度不飽和酸の紫外外部吸収スペクトルの測定

外 山 修 之*・山 本 勉*

The Highly Unsaturated Acids in Sardine Oil.XVIII.

Ultraviolet Absorption Measurements of Alkali-

Isomerized Highly Unsaturated Acids.

Yoshiyuki Toyama, Tsutomu Yamamoto

油脂中の非共軛ポリエチレン系不飽和酸成分をアルカリで異性化した後、その紫外外部吸収スペクトルを測定する分光分析は近來盛に研究されているが、リール酸、リノレン酸及びアラキドン酸はこの分光分析によつてほぼ正確に定量出来る¹⁾。リノレン酸よりも不飽和度の高い非共軛酸の分光分析に関してはアラキドン酸に就て Beadle 及び Kraybill²⁾, Holman 及び Burr³⁾, Potter 及び Kummerow⁴⁾, Herb, Riemenschneider 及び Donaldson⁵⁾ 等の研究がある。また Herb 等^{6), 7)} は更にアラキドン酸と共にエイコサペンタエン酸及びドコサペンタエン酸に就ても研究した。但しこれらの研究に於ける高度不飽和酸はいずれも牛副腎のフォスファチドから分離したものであつて、魚油中の高度不飽和酸に就ては未だ発表をみない。上記の文献によるとアラキドン酸及び更に不飽和度の高い酸に就てはアルカリ異性化の際の条件によつて異性化後の紫外外部吸収スペクトルは著しく影響され、前記 Herb 等の研究によるとこれらの高度不飽和酸の場合にはリノール酸等の場合に従来用いられている 1.3 N KOH-グリコール (6.5~6.6% KOH-グリコール) で異性化してもそれぞれテトラエン、ペンタエンに特有な吸収は比較的小であつて、アルカリ濃度が増大するにつれて特有吸収は大となり、21% KOH-グリコールを使用すれば、180°C、15 分で最大吸収が得られる。

著者は本研究に於て鰵油から分離したヒラゴ酸、モロクチ酸、エイコサテトラエン酸及び鰵酸に就てそれ等のアルカリ異性化によつて得た共軛酸の紫外外部吸収スペクトルを測定し、その結果を上記牛副腎から分離した高度不飽和酸に就て発表された結果と比較した。

1. 供試高度不飽和酸の製取

ヒラゴ酸 本研究第 15 報⁸⁾ の表-4 に記載した最低溜分 (~190°C/15 mmHg) をとり、これを更に分溜して少量の初溜分及び後溜分を除き鹼化価 212.0、沃素価 283.6 なる溜分を捕集し、これを鹼化して下記性状を有

するヒラゴ酸を収得した。またこのヒラゴ酸の水素加合物としてパルミチン酸を確認した。 d_4^{20} 0.9331, n_D^{20} 1.4795, 分子屈折 76.15 ($C_{16}H_{26}O_2F_3$ の計算値, 76.22),

図-1 原試料

H: ヒラゴ酸, M: モロクチ酸, ET: エイコサテトラエン酸, EP: エイコサペンタエン酸, C: 鰵酸

図-2 ヒラゴ酸

a 21% KOH-グリコール, 180°C, 15 分
b 11% KOH-グリコール, 180°C, 30 分
c 6.5% KOH-グリコール, 180°C, 45 分

* 名古屋大学工学部応用化学教室

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University

図-3 モロクチ酸

- a 9.5% KOH-グリコール, 180°C, 45 分
 b 11% KOH-グリセリン, 180°C, 45 分
 c 4.5% KOH-グリコール, 180°C, 45 分

図-4 エイコサテトラエン酸

11% KOH-グリセリン, 180°C, 45 分

図-5 エイコサペンタエン酸

- a 21% KOH-グリコール, 180°C, 15 分
 b 11% KOH-グリコール, 180°C, 30 分
 c 6.5% KOH-グリコール, 180°C, 45 分

中和価 223.6 (計算値 224.1), 沃素価 299.6 (計算値 304.2)。

モロクチ酸 本研究第15報に記載した溜分Bの脂肪酸から分離したもので次の如き性状を有する。 d_4^{20} 0.9270, n_D^{20} 1.4913, 分子屈折 86.40 ($C_{18}H_{32}O_2$ の計算値 84.99), 中和価 202.6 (計算値 203.0), 沃素価 366.2 (計算値 367.3)。

エイコサテトラエン酸 本研究第17報⁹⁾に記載したもので次の如き性状を有する。 d_4^{20} 0.9266, n_D^{20} 1.4916, 分子屈折 95.26 ($C_{20}H_{32}O_2$ の計算値 94.23), 中和価 183.9 (計算値 184.3), 沃素価 334.1 (計算値 333.5)。

エイコサペンタエン酸 上記エイコサテトラエン酸を分離した際の高度不飽和酸メチルエステル溜分 (200~205°C/1 mmHg) に近接した溜分を集めて鹼化価 175.9, 沃素価 363.1 なる溜分約 70 g を取得した。その脂肪酸をアセトン溶液に於てソーダ塩として分別沈澱し低沃素価の部分を除いて高沃素価の部分を集め、これを再びメチルエステルとなして分溜し、前溜分及び後溜分を除いて鹼化価 17.4, 沃素価 388.0 なる溜分 21.9 g を捕集し、その脂肪酸を更にアセトン溶液に於てソーダ塩として分別沈澱し、最後に濾液部の脂肪酸として下記性状のエイコサペンタエン酸 8.8 g を取得した。またこのエイコサペンタエン酸の水素加成物として融点 75~76°C, 中和価 177.6 なるアラキジン酸 (中和価計算値 179.4) を確認した。 d_4^{20} 0.9367, n_D^{20} 1.5012, 分子屈折 94.96 ($C_{20}H_{30}O_2$ の計算値 93.88), 中和価 185.7 (計算値 185.5), 沃素価 412.3 (計算値 419.7)。

図-6 鯨酸

- a 21% KOH-グリコール, 180°C, 15 分
 b 11% KOH-グリコール, 180°C, 30 分
 c 6.5% KOH-グリコール, 180°C, 45 分

鯨酸 上記エイコサテトラエン酸及びエイコサペンタエン酸を分離した際に得た高度不飽和酸メチルエステルの後溜分を集めて再溜し、215~218°C/約 3 mmHg, 鹼化価 164.3, 沃素価 370.3 なる溜分 6.5 g を捕集した。その脂肪酸をアセトン溶液に於てソーダ塩として分別沈澱し、最後に鯨酸として下記性状を有する部分 2.1 g を取得した。またこの鯨酸の水素加成物として融点 79~80°C, 中和価 166.5 なるベヘニン酸 (中和価計算値 164.7) を確認した。 d_4^{20} 0.9360, n_D^{20} 1.5028, 分子屈

折 104.2 ($C_{22}H_{34}O_2F_5$ の計算値 103.1), 中和価 170.0 (計算値169.8), 沃素価 381.5 (計算値384.0)。

上記 5 種の高度不飽和酸の中でヒラゴ酸及びモロクチ酸の製取には臭素添加-脱臭素をそれぞれ 2 回づゝ行つたから、これ等 2 種の高度不飽和酸は製取に際して或る程度幾何異性化を起したかもしれない。エイコサテトラエン酸、エイコサペンタエン酸及び鯊酸の製取には臭素添加-脱臭素を行わなかつたから、これ等 3 種の高度不飽和酸は臭素添加-脱臭素に伴う幾何異性化を起したおそれがない。

2. アルカリ異性化

異性化に用いたアルカリ液 (KOH-グリコール及び KOH-グリセリン) は大体 American Oil Chemist's Society 規定の方法¹⁾ によつて製取した。異性化には内径 3 cm, 長さ 20 cm, の試験管にアルカリ液 5.5 g を入れ、試験管のコルク栓を通して挿入したガラス管により試験管内に絶えず乾燥窒素を送入した。次に試験管を 180°C の油浴中に置き、10 min 後試験管を油浴から取出しコルク栓をはづして試料 0.0500 g を加えた。再びコルク栓をして試験管を 30 sec 乃至 1 min よく振り、内容物が透明均等になつたことを確かめてから油浴中に静置した。また試料を加えない空試験管を同特に行つた。所定時間経過した後、試験管を油浴から取出し冷後、内容物をエタノールで稀釈して 500 cc となし、次にその 5 cc をとつて更にエタノールで 50 cc に稀釈した。このエタノール溶液に就て Beckmann DU 型分光光度計で紫外外部吸収スペクトルを測定した。

異性化のアルカリ液として 11% KOH-グリセリンを用いた場合には窒素送入をしなかつた。またモロクチ酸及びアラキドン酸に就て 11% KOH-グリセリンを用いた場合にはアルカリ液 11 g に対し試料 0.1000 g を加えて異性化した後、温湯で稀釈し、稀塩酸で石鹼を分解し脂肪酸を一旦石油エーテルで捕集し、脂肪酸のエタノール溶液に就て紫外外部吸収スペクトルを測定した。

表-1

原 試 料	波長 mμ	比吸収 係 数	共軛成分(%)
ヒラゴ酸	233	3.32	デ エ ン 2.76
	268	0.90	トリエン 0.01
モロクチ酸	233	3.55	デ エ ン 2.96
	268	1.01	トリエン 0.14
	316	0.16	テトラエン 0.04
エイコサテトラエン酸	233	5.28	デ エ ン 4.41
	268	2.95	トリエン 0.26
	316	0.53	テトラエン 0.01
エイコサペンタエン酸	233	7.08	デ エ ン 5.92
	268	3.53	トリエン 0.13
	316	0.48	テトラエン 0.04
	346	0.15	ペンタエン —
鯊酸	233	6.53	デ エ ン 5.46
	268	4.07	トリエン 0.17
	316	0.48	テトラエン 0.06
	346	0.10	ペンタエン —

ール溶液に就て紫外外部吸収スペクトルを測定した。

3. 実験結果及びその考察

異性化前の原試料並びに異性化後の各試料の比吸収係数を示すと 図-1~6 の通りである。また異性化前の原試料に就てデエン、トリエン、テトラエンの極大吸収に相当する各波長に於ける比吸収係数及び共軛成分含量を示すと 表-1 の通りである。共軛成分は American Oil Chemist's Society 規定の方法によつて算出した。但しテトラエンの場合には該法の 308, 315, 322 mμ の比吸収係数の代りにそれぞれ 310, 316, 322 mμ の比吸収係数を採用した。これ等の算出法が本実験の場合に正しく適用出来るかどうかは疑問で、算出結果からは極く大体の共軛成分含量を推知し得るに過ぎない。

図-2 によるとヒラゴ酸のアルカリ異性化はアルカリ濃度が大なるほど共軛化の程度が大となり、殊にトリエン共軛の生成量が顕著に増加する。図-3 のモロクチ酸、図-5 のエイコサペンタエン酸、図-6 の鯊酸の場合も同様で、アルカリ濃度が大なるほど共軛化の程度が大となり、殊にモロクチ酸の場合はトリエン、テトラエン、またエイコサペンタエン酸及び鯊酸の場合はテトラエン、ペンタエンの生成量が顕著に増加する。本実験の範囲内では前記 Herb 等が発表した通り 21% KOH-グリコール、180°C, 15 min の条件で異性化すると、それぞれ原試料の非共軛二重結合の数に相当するポリエン共軛の部分の吸収が最も顕著に現われる。

11% KOH-グリセリン、180°C, 45 min. の異性化はモロクチ酸及びエイコサテトラエン酸以外にヒラゴ酸、エイコサペンタエン酸、鯊酸に就ても行つたが、その結果

表-2

異性化した試料	波長 mμ		比吸収係数	
	著者	Herb 等	著者	Herb 等
エイコサテトラエン酸 (アラキドン酸)	235	233	63.1	55.0
	270	268	46.0	46.8
	316	315	22.9	20.3
エイコサペンタエン酸	235	233	59.0	39.4
	270	268	54.6	41.2
	316	315	75.0	82.4
	348	346	87.8	87.5
鯊酸 (ドコサペンタエン酸)	235	233	60.1	43.5
	270	268	48.7	46.0
	316	315	53.2	56.9
	349	346	39.3	50.4

備考 (1) エイコサテトラエン酸の異性化には著者は 11% KOH-グリセリン、180°C, 45 min. で窒素を通さなかつたが、Herb 等は窒素を通した。エイコサペンタエン酸及び鯊酸の場合は共に 21% KOH-グリコール、180°C, 15 min. で窒素を通した。

(2) 各共軛に相当する極大吸収の波長は著者の測定したものと Herb 等の測定したものと僅かではあるが相違している。

は 6.5%KOH-グリコール, 180°C, 45 min. の異性化の結果と大差が無いから図示することは省略した。

エイコサテトラエン酸, エイコサペンタエン酸, 鯊酸に就て著者の得た結果とこれに対応する高度不飽和酸に就て前記 Herb 等が得た結果を比較すると表-2の通りである。これによると両者の測定結果は若干相違し, エイコサペンタエン酸に就てはペンタエンに相当する吸収は両者等しいがデエン, トリエンに相当する吸収は著者の得た結果の方が大で, テトラエンに相当する吸収は著者の得た結果の方が小である。また鯊酸の場合には著者の得た結果の方がデエンが大でペンタエンが小である。これ等の相違が如何なる理由によつて生じたか明白でないが, 両者の原試料の純度, 構造の相違, 或は異性化条件の些少の相違によるものと思われる。

次にエチレン結合の数が等しいエイコサペンタエン酸と鯊酸とを比較すると同じ条件 (21%KOH-グリコール使用) で異性化した場合にエイコサペンタエン酸の方が鯊酸よりもテトラエン, ペンタエンに相当する波長に於ける吸収が大である。またエイコサテトラエン酸とモロクチ酸とを比較するとモロクチ酸は臭素添加-脱臭素を行つて製取したに拘らず同じ条件 (11%KOH-グリセリン使用) で異性化した場合にモロクチ酸の方が共軛化の程度が大である。以上の例からみるとエチレン結合の数が等しい脂肪酸では炭素数の小なる脂肪酸の方がアルカリに依る共軛化の程度が大であるように思われる。しかしヒラゴ酸とリノレン酸¹¹⁾とを比較すると表-3の通りで, 同じ条件で異性化するとデエンの生成量はヒラゴ酸が大であるが, トリエンの生産量は 21%KOH-グリコールを用いた場合リノレン酸の方が却つて大であるか

表-3

	波長 mμ	比吸光係数	
		ヒラゴ酸	リノレン酸
11%KOH-グリセリン	233	61.8	58.6
	268	51.3	48.6
21%KOH-グリコール	233	75.6	47.5
	268	78.9	90.5

(備考) 11%KOH-グリセリンの場合, ヒラゴ酸は窒素を通さなかつた。

ら, 一概に炭素数の小なる脂肪酸の方が共軛化の程度が大であるとは云えない。おそらく非共軛エチレン結合の相対的位置の相違によつて共軛化に難易があるものと思われる。

総 括

鯊油から分離したヒラゴ酸, モロクチ酸, エイコサテトラエン酸, エイコサペンタエン酸及び鯊酸をアルカリで異性化し, 紫外吸収スペクトルを測定した。

共軛化の程度は使用するアルカリの濃度が増すにつれて大となり, 殊に原試料のエチレン結合の数に相当する共軛ポリエンの生成量が顕著になる。異性化の条件として Herb 等が発表した 21%KOH-グリコール, 180°C, 15 min. なる条件は上記の高度不飽和酸の場合にも適当であることを認めた。

エチレン結合の数が等しい脂肪酸では同じ条件で異性化した場合に炭素数の小なる脂肪酸の方が共軛化の程度が概して大であるが, これが通則であるとは云えない。非共軛エチレン結合の相対的位置によつて共軛化に難易があるものと思われる。(昭和 28 年 5 月 14 日受理)

文 献

- 1) The American Oil Chemist's Society, "Official and Tentative Methods", Cd 7-48.
- 2) B. W. Beadle and H. R. Kraybill, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1232 (1944).
- 3) R. T. Holman and G. O. Burr, *Arch. Biochem.*, **19**, 474 (1948)
- 4) G. C. Potter and F. A. Kummerow, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **27**, 190 (1950)
- 5) S. F. Herb, R. W. Riemenschneider and J. Donaldson, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **28**, 55 (1951)
- 6) S. F. Herb, L. P. Witnauer and R. W. Riemenschneider, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **28**, 505 (1951)
- 7) S. F. Herb and R. W. Riemenschneider, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **29**, 456 (1952)
- 8) 外山修之, 山本勉, 本誌, **2**, 108 (1953)
- 9) 外山修之, 山本勉, 本誌, **2**, 193 (1953)
- 10) 前出, 1)。
- 11) 前出, 7)。

正 誤

本誌 Vol. 2, No. 4, 含油量の少い柔魚肝臓並に柔魚油煮取粕からのエーテル抽出油に就て

153 頁第 2 欄表-2 の比重
同 上 の 沃 素 価
154 頁 第 2 欄 6 行目

誤
 d_4^{25}
155.5
から 250 g

正
 d_4^{20}
188.5
250 g から