- 10) S. Bergstrom, R.T. Holman, *Nature*, **161**, 55 (1948)
- 11) J. Fugger, J.A. Cannon, K T. Zilch, H J. Dutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 285 (1951)
- 12) O.S. Privett, C Nickell, W E Tolberg, R F. Paschke, D.H. Wheeler, W.O. Lundberg, *ibid.*, **31**, 23 (1954)
- 13) 福住, 伊東, 中西, 本誌, **12**, 89 (1963)
- 14) 福住, 伊東, 旗智, 本誌, **12**, 348 (1963)
- 15) E.G. Hammond, W.O. Lundberg, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 433, 438 (1953); A O.C.S. Official Method Cd-7-58 (revised 1959)
- 16) O.S. Privett, W.O. Lundberg, C. Nickell, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 17 (1953)
- 17) K. Adams, R.W. Auxier, *Off Digest*, **322**, 669(1951)
- 18) L R. Dugan, B W. Beadle, A S. Henick, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 681 (1949)
- 19) 宮川, 野水, 本誌, **9**, 464 (1960)
- 20) R.G. Sinclair, A F. McKay, G.S. Myers, R N. Jones, *J. Am. Chem Soc.*, **74**, 2578 (1952)
- 21) J.E. Jackson, R F Paschke, W. Tolberg, H.M. Boyd, D.H. Wheeler, *J Am Oil Chemists' Soc.*, **29**, 229 (1952)
- 22) R.G. Sinclair, A F McKay, R.N. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2570 (1952)

ナタネ油の酸化により生成する 揮発性不飽和モノカルボニル化合物

鈴木 義 仁・武 内 次 夫

名古屋大学工学部工業分析化学教室 (名古屋市中区不老町)

Identification of Volatile Unsaturated Mono-carbonyl Compounds evolved from Oxidation of Rape-seed Oil

Yoshihito SUZUKI and Tsuguo TAKEUCHI

Institute of Techno-analytical chemistry, Faculty of Engineering,
Nagoya University (Furo-chō, Chikusa-ku, Nagoya)

Abstract

The refined rape-seed oil was oxidized with dried air at 96°C, for 12~24 hr. The volatile carbonyl compounds evolved were caught in two traps of 2,4-dinitrophenylhydrazine solution. Hydrazone compounds were then passed through alumina column with benzene to collect only mono-carbonyl compounds. C₆- and C₈-unsaturated carbonyl compounds in this monocarbonyl compounds were separated with preparative paper-chromatography and re-crystallized. The constituents of these compounds were investigated by U.V., I.R.-spectra and paper-chromatography of oxidation product with ozone. As a result;

- 1) The constituents of C₆-unsaturated carbonyl compounds were C₆^{4:2}, C₆^{4:3} and C₆^{4:4}.
- 2) The constituents of C₈-unsaturated carbonyl compounds were C₈^{4:2}, C₈^{4:4} and trace of C₈^{4:5}.

1 緒 言

ナタネ油に乾燥空気を送入し, 96±1°C に加熱して酸化させると, 酸化の過程において種々のカルボニル化合物が生成し, 特に酸敗臭の強く発現する時期には不飽和カルボニル化合物の生成量が増大することはすでに報告¹⁾した。

Hoffmann²⁾ は大豆酸敗油から揮発性臭気物として 3-シス-ヘキセナール, 2,4-ヘプタジエナール, 2,4-デカジエナールなどの不飽和カルボニル化合物の存在を報告³⁾している。著者の研究でも³⁾ ナタネ油の脱臭の際の悪臭物として不飽和カルボニル化合物の存在を指摘した。

本報では, ナタネ油を酸化させた際の不飽和カルボニ

ル化合物の発生量の多い酸化時期に揮発してくるカルボニル化合物を 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (以下 2,4-DNPH と略記する) 誘導体として捕集した。クロマトグラフ法, 再結晶法を用いて不飽和カルボニル化合物を分離した。得られた不飽和カルボニル化合物の 2, 4-DNPH について紫外線吸収スペクトル, 赤外線吸収スペクトルを測定した。またオゾン分解を行なって, 不飽和カルボニル化合物を切断し, 分解物の紫外線吸収スペクトルおよびペーパークロマトグラフィーによる同定を行なった。

以上の方法によって, ナタネ油を酸化したとき生成する不飽和カルボニル化合物について検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試料として用いたナタネ油

実験に供したナタネ油は昭和 36 年度本邦産ナタネ油であって、その性状はつぎのようであった。酸価(0.10)ケン化価(174.8), ヨウ素価(101.1), 過酸化価(0.0), 屈折率 n_D^{20} (1.4748), 比重 d_4^{20} (0.9080), ヨウ素価はウィイス法, 過酸化価は Wheeler 法で測定した。

2.2 酸化装置および捕集

ナタネ油 50 g を 200 cc 容の三つ口フラスコに入れ, 温度計, 空気送入口および廃気口を取り付けた。96±1°C の恒温浴中にフラスコを 60° 傾け乾燥空気を流量計を付して 3 cc/g・min の速度で送入口より吹き込んだ。廃気口には 2,4-シニトロフェニルヒトランシンの塩酸酸性溶液を入れたカルボニル化合物捕集用のトラップ 2 個連結した。

前報¹⁾で述べたように酸化時間 12~24 hr の間に発生するカルボニル化合物中で不飽和カルボニル化合物の占める量が最も多かった。そこで酸化時間 12~24 hr で生成し, 揮発してくるカルボニル化合物を捕集した。カルボニル化合物を捕集したトラップは減圧下で溶液を留去し, 濃縮したのちベンゼンで繰り返し抽出した。ベンゼン抽出液を水洗したのち脱水ボウ硝で乾燥させた。このベンゼン溶液はアルミナカラム (2.0×40 cm) 中でベンゼンで展開し, フラクションコレクターでモノカルボニル化合物の 2,4-DNPH に相当する部分を集めて試料とした。

酸化時間 24 hr 経過したときのナタネ油の性状はつぎのようであった。酸価(2.35), ケン化価(188.5), ヨウ素価(90.9), 過酸化価(313.6)。

注) 過酸化価は酸化時間 18 hr 前後で最大になり, その後は減少する。

2.3 捕集物の紫外線吸収スペクトル

酸化時間 12~24 hr の間に発生したカルボニル化合物の 2,4-DNPH のモノカルボニル化合物部分の紫外

図-1 捕集物の吸収スペクトル (ベンゼン溶液)

線吸収スペクトルは図-1 のようであった。

図-1 より明らかなように, 不飽和カルボニル化合物が共存するため 312 mμ 付近に吸収曲線に“谷”が現われ, 飽和カルボニル化合物の吸収極大波長は (358 mμ) 不飽和カルボニル化合物 (373 mμ) の存在によって変形され, 見掛け上からは 362 mμ 付近に吸収の極大を示した。

358 mμ と 373 mμ の吸光度から酸化時間 12~24 hr の間に発生した揮発性カルボニル化合物中の飽和カルボニル化合物量を求める⁴⁾と表-1 のようであった。

表-1 揮発性カルボニル化合物中の飽和カルボニル化合物量

揮発性モノカルボニル化合物量 (m mol)	飽和カルボニル化合物量 (m mol)	不飽和カルボニル化合物量 (m mol)	飽和カルボニル化合物 (%)
4.068	2.14	1.93	52.7

* ナタネ油 50 g より発生した揮発性モノカルボニル化合物

2.4 捕集物の炭素数別分離

捕集物のモノカルボニル化合物部分をベンゼンに溶かして 5 mg/cc 程度の濃度としてペーパークロマトグラフィーを行なった。すなわち, 東洋濾紙 No. 50 (2×40 cm) の下端より 7 cm のところに試料のベンゼン溶液をマイクロピペット (ペーパークロマト用) で付着させた。ろ紙に対して石油炭化水素 bp 140~170°C (以下 P と略記する。) を 0.08~0.10 g/100 cm² 噴霧し, メタノール (M): P=20:3 の混合展開剤を用い 30°C の恒温室中で上昇法により 6 hr 展開した。既知アルデヒドの 2,4-DNPH の混合試料を調整し同一装置内で同時に展開し R_F 値を求めた⁵⁾。

その結果 $C_2, C_4, C_6, C_8, C_{10}$, と C_5, C_7, C_9 の R_F 値に一致するスポットを与えた。 C_4, C_6, C_8 に相当するスポットが最も多く, 斑点の色から C_6, C_8 の部分に不飽和カルボニル化合物が存在することが推察された。

そこで C_6, C_8 の区分を得る目的で多重クロマト装置を用いて揮発性モノカルボニル化合物中の C_6, C_8 に相当する R_F 値の部分と分離した。すなわち, 前記の試料のベンゼン溶液を東洋濾紙 No. 50 (4×40 cm) の下端より 7 cm の所に帯状に付着させた。固定相として P を噴霧したのち重ね合わせて, 約 2 cm の厚みとし二枚の厚いガラス板でハサミ付けて固定した。前記の条件で展開操作を行なったのち装置内よりとり出し風乾した。分離した C_6, C_8 部分の斑帯を切り取りそれぞれ別個にベンゼンで繰り返し抽出した。以上の操作を繰り返し C_6, C_8 部分を分離濃縮した。減圧下で抽出液のベンゼンを留去したのち C_6, C_8 部分をそれぞれアルミナカラム (2.0×40 cm) 中に移し入れ, 初め n -ヘキサンで展開し, 次第に n -ヘキサン-ベンゼン混液中のベンゼン量を増加させながら混合溶媒で展開した。 C_6, C_8 部分をそれぞれつぎ

の3つの区分に分割した。 C_6 は留出順に C_6-1 , C_6-2 , C_6-3 , C_8 は同様に C_8-1 , C_8-2 , C_8-3 とした。

C_6-1 , および C_8-1 は紫外線吸収スペクトルを測定したところほとんど飽和カルボニル化合物の2,4-DNPHであった。

C_6-2 と C_6-3 および C_8-2 と C_8-3 は紫外線吸収スペクトルを測定したところ、いくぶんの飽和カルボニル化合物を含んでいるが大部分が不飽和カルボニル化合物であることがわかった。

C_6-2 と C_6-3 および C_8-2 と C_8-3 とは紫外線吸収スペクトルに差がなかったので同一組成と推定して両区分のものを合して、アルコールより再結晶を行なった。

すなわち、 C_6-2 と C_6-3 とを合したものについて溶媒を留去したのち90%含水エタノールに加熱して溶解させ、エタノールを留去し濃縮し冷却した。生じた赤紅色の粒状沈殿を含水エタノールで冷時に洗浄した。このものについて紫外線吸収スペクトルを測定した結果を図-2に示した。

同様に操作して得られた C_8 部分について紫外線吸収スペクトルを測定した。

前報⁵⁾の報告したように、脂肪酸のアルカナール2,4-DNPHはベンゼン溶液中で358 $m\mu$ に、モノエンナール-2,4-DNPHは373 $m\mu$ に、ジエンナール-2,4-DNPHは390 $m\mu$ に吸収スペクトル曲線の極大が存在し、モノエンナール-2,4-DNPHは312 $m\mu$ に、ジエンナール-2,4-DNPHは325 $m\mu$ に吸収スペクトル曲線の極小“谷”があった。またこれらの波長においては、モル濃度と吸光度とは直線の関係がありBeerの法則に従っ

○印は C_6-2 と C_6-3 を合したものの紫外線吸収スペクトル
△印はエタノールより上記のものを再結晶を繰り返して得られた赤紅色沈殿

図-2 C_6 部分の吸収スペクトル

た。

表-2は C_6 および C_8 の不飽和部について、340 $m\mu$, 358 $m\mu$, 373 $m\mu$, 390 $m\mu$ および 400 $m\mu$ の吸光度から既知物質について求めた検量線図⁵⁾より算出した結果を示した。

表-2 C_6 , C_8 部分の組成

	飽和カルボニル化合物 (%)	モノエンカルボニル化合物 (%)	ジエンカルボニル化合物 (%)
C_6 部分赤紅色沈殿	0.9	42.7	56.4
C_8 部分 "	2.8	25.2	72.0

2.5 赤外吸収スペクトル

2.4で得た C_6 および C_8 部分の赤紅色沈殿をヒョウ取し、四塩化炭素溶液として赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を図-3に示した。

1) ヘキサナール-2,4-DNPH 2) ヘキサ-2-エナール-2,4-DNPH 3) ヘキサ-2,4-ジエナール-2,4-DNPH
4) C_6 部分の赤紅色沈殿 5) C_8 部分の赤紅色沈殿
島津赤外分光光度計 IR-2 型, KRS, 0.2mm セル, CCl_4 溶液, 3), 4), 5) いずれも飽和溶液

図-3 赤 外 線 吸 収 ス ペ ク ト ル

既知アルデヒドの 2,4-DNPH の赤外線吸収スペクトルをも測定し図-3 に示した。図-3 は赤外線吸収スペクトルを簡略化したものであって、吸収の存在する波長と吸収の強さを図式的に示している。

図-3 の 12~14 μ は溶媒として用いた四塩化炭素の吸収のために、この付近の吸収は現われていない。図-3 より明らかなように、不飽和結合に起因する吸収波長以外はまったく同様な吸収スペクトル曲線であって、不飽和カルボニル化合物の $-C=C-$ に基づく吸収は 6 10 μ 付近のヘンゼン核の $-C=C-$ の大きな強い吸収の“Shoulder”となって 5 9~6 0 μ に現われた。モノエンアルデヒドは 5 95 μ に、シエンアルデヒドは 5 90 μ に存在した。また鎖状のヒニル基 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) の吸収である 10 12~10 20 μ 付近のものは、モノエンアルデヒドは 10 12 μ に“Singlet”として、シエンアルデヒドは 10 12 μ と 10 20 μ に“Doublet”として存在した。

C₆ 部分および C₈ 部分はいずれも、既知アルデヒドの 2,4-DNPH の吸収スペクトル曲線と類似しており、脂肪族不飽和アルデヒドの 2,4-DNPH であると推察した。カルボニル化合物の赤外線吸収スペクトルについてはさらに検討を行ない報告する予定である。

2.6 オゾン分解

不飽和カルボニル化合物の 2,4-DNPH も一般の不飽和化合物と同様にオゾン化空気で酸化すると容易に分解して、飽和カルボニル化合物生成する⁹⁾。

そこで、2.4 で得た C₆ および C₈ 部分の 2,4-DNPH の赤紅色沈殿約 20 mg をはかり取り四塩化炭素 20 cc に溶かした。この黄色溶液を反応管に入れ、氷水で冷却し、オゾン化空気を送入した。オゾン化が進行すると 2,4-DNPH の黄色溶液の着色が消失して無色溶液となった。既知不飽和アルデヒドの 2,4-DNPH を同様に四塩化炭素溶液とし、オゾン酸化を行なった。黄色の 2,4-DNPH の着色が消失すればオゾン化は完全であることを確かめた。反応終了後、減圧下で注意して四塩化炭素を留去したのち水 5 cc と硫酸第一鉄の結晶を加え還元分解した。分解液はエーテル抽出したのち、抽出液に 2,4-シニトロフェニルヒドラシンの塩酸性アルコール溶液を加え、分解して生じたアルデヒドを 2,4-DNPH とした。還元冷却器を付して 60°C に 30 min 加温したのち、減圧下で溶媒を留去し、ベンセンで繰り返し抽出して 2,4-DNPH のヘンゼン溶液とした。この溶液は前述 2.2 のアルミナカラムを用いてモノアルデヒドの 2,4-DNPH に相当するフラクションを集めた。このものの赤外線吸収スペクトルは図-4 のようであった。

2.7 オゾン分解物のペーパークロマトグラフィー

2.6 の操作を行なって得た、モノアルデヒドの 2,4-DNPH に相当する区分を濃縮し 5 mg/cc 程度のベンゼ

図-4 オゾン分解によって生成したアルデヒドの 2,4-DNPH の吸収スペクトル

図中 C₂, C₄, C₆, C₈ はそれぞれ既知物質の斑点の位置を示した。
I C₆ 部分のオゾン分解物アルデヒド 2,4-DNPH
II C₈ " " " "

図-5 オゾン分解物のパピログラム

ン溶液とし東洋濾紙 No 50 (2×40 cm) に付着させた。P を固定相として、M P(20 3) で展開した。展開終了後装置内より取り出して風乾した。島津分光光度計付属装置にロ紙片を巻きつけ、370 mμ の波長における吸光度を測定した。ロ紙片は原線 (試料を付着した点) から上昇方向に 2 mm 間隔で移動させた。その結果を図-5 にパピログラムとして示した。

3 結果と考察

ナタネ油に空気を送入して酸化すると 96±1°C の条件の下では 12~24 hr の間に揮発してくるカルボニル化合物中で不飽和カルボニル化合物の占める割合が最高となった。そこでこの酸化時期に揮発してくるカルボニル化合物を 2,4-DNPH として捕集し、フラクションコレクターでモノカルボニル化合物部分を集め紫外線吸収スペクトルを測定した。紫外線吸収スペクトルの結果から揮発カルボニル化合物中の不飽和カルボニル化合物量を求めると表-1 のようであって約 47% が不飽和カルボニル化合物であった。

またペーパークロマトグラフィーを行なって炭素数別の分離を行なったところ C₄, C₆, C₈ のカルボニル化合物か他の鎖長のものに比して多く存在した。特に C₆, C₈

部分には不飽和カルボニル化合物が多かった。多重クロマト装置を用いて C_6 , C_8 部分を分離抽出した。不飽和カルボニル化合物相互の分離をカラムクロマトグラフィーを用いて行なったが完全分離はできなかったので再結晶を繰り返して不飽和カルボニル化合物を濃縮した。オゾン分解および赤外線吸収スペクトルの試料とした不飽和カルボニル化合物の 2,4-DNPH は表-2 のものであった。

赤外線吸収スペクトルの結果は既知アルデヒドの 2,4-DNPH とほとんど一致した。同種類のアルデヒドであると推察できる。

オゾン分解を行なった結果は図-4 のようであって、図-2 に示したオゾン分解前の吸収スペクトル曲線とはまったく異なり、358 $m\mu$ に吸収曲線のピークのある飽和アルデヒドの 2,4-DNPH に一致した。オゾン分解によって不飽和アルデヒドは完全に分解して飽和アルデヒドを生成したものと推察した。

オゾン分解物のペーパークロマトグラフィーを行ない、分離した斑点について 370 $m\mu$ における吸光度を測定した。図-5 の結果から明らかなように C_6 部分から C_6 , C_4 , C_3 および C_2 の飽和アルデヒドがオゾン分解によって生成した。また C_8 部分からは C_8 , C_6 , C_4 と僅少の C_3 が生成した。分解生成物中の C_6 および C_8 に相当するアルデヒドは、それぞれ C_6 および C_8 部分にオゾ

ン分解前から存在した飽和アルデヒドであると推察した(表-2 参照)。

紫外線吸収スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルの結果とオゾン分解生成物のパピログラムから、 C_6 部分の不飽和カルボニル化合物は n -ヘキサエナール、 n -ヘキサ-3-エナール および n -ヘキサ-2,4-ジエナールであり、 C_8 部分の不飽和カルボニル化合物は n -オクタ-2-エナール、 n -オクタ-2,4-ジエナールと僅少の n -オクタ-5-エナールであると考えた。

ナタネ油を酸化した場合臭気の強く発現する時期にこれらの不飽和カルボニル化合物の生成量の多いことは興味がある。これらの不飽和アルデヒドはナタネ油の構成不飽和酸の分解から生成するものと考えるがいずれの酸からの生成物であるかは本報で明らかにすることはできなかった。

本報告の一部は日本化学会第 15 年会で講演した。

(昭和 38 年 3 月 30 日受理)

文 献

- 1) 鈴木, 丸田, 本誌, **11**, 282 (1962)
- 2) G. Hoffmann., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 31 (1961)
- 3) 鈴木, 丸田, 山梨大学芸研, **12**, 141 (1961)
- 4) 丸田, 鈴木, 工化, **64**, 229 (1961)
- 5) 鈴木, 丸田, 山梨大学芸研, **13**, 140 (1962)
- 6) G. Hoffmann., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 1 (1961)

広島県産ヒロシマナ種子油および レンゲソウ種子油について

上野 誠 一*・浜田 茂**

* 近畿大学 (布施市)

** 福山電波工業高校 (広島県福山市)

On the Hiroshimana and Astragalus sinicus Oils from Some Japanese Vegetable

Seiichi UENO* and Shigeru HAMADA**

* Kinki University (Fuse-city)

** Fukuyama Denpakogyo High School (Fukuama-city)

Abstract

(A) Hiroshima Rape Seed Oil.

The seeds of *Brassica pekinensis* R. or Hiroshima rape, indigeneous in Hiroshima district of Japan, were blackish brown in colour, and contained 36.6% of yellow colored oil. The oil had the following characteristics: d_4^{25} 0.9078, n_D^{25} 1.4698, A.V. 3.06, S.V. 173.2, I.V. (wijs) 104.4, unsaponifiable matter 1.38%.

The fatty acids were composed of 57.8% of solid acids (mainly myristic, palmitic, and behenic), and 41.7% of liquid acids (mainly tsuzuic, zoomaric, oleic, gadoleic, and an acid having different constitution of ordinary erucic acid). Phytosterol was isolated from the unsaponifiable matter.

(B) Chinese milk-vetch seed oil.

The Chinese milk-vetch seed oil obtained from *Astragalus sinicus*, L. was investigated and pro-