短縮しうる。

4) メタノール以外の溶媒としては、ベンゼン-メタノール、エタノールおよび *n*-ブタノールなどが適当である。また塩酸の代わりに硫酸あるいは塩化ナトリウムを使用しても変化はない。

5) 回収した脂肪酸は、それを脱離する場合のメタノールの濃度により、脂肪酸そのまま、またはそのエステルとして得られる。

おわりに 本研究を行なうに当たって終始御懇切な御指導と御鞭撻とをいただいた 当場長 緑川 林造博士ならびに 試料を提供された 北光製油 K.K. に厚く感謝する。なお油脂のイオン交換樹脂精製法における 樹脂の再生については特許出願中である。

(昭和34年4月17日受理)

文 献

- 1) 井上, 鎌田, 本誌, **8**, 100 (1959)
- 2) 井上, 本誌, **8**, 402 (1959)
- 3) M.G. Chasanovet *al*, U.S. 2,771,480; C.A., **51**, 3163 (1957)

植物油の酸化変敗に影響する揮発性 カルボニルについて

熊 沢 恒*

On Cleavage Carbonyls Affecting Vegetable Oils' Deterioration

Hisashi KUMAZAWA

はじめに

食用油脂およびその加工食品の変敗, 臭味の戻りに関係のある揮発性成分については, 数多くの報告があり, その中でも大豆油については Chang ら¹⁾, Johnson ら²⁾ Kawahara ら³⁾ がその揮発性成分を分離しており, 綿実油については Berry ら⁴⁾ が油脂精製工程で増加または減少するカルボニルを測定して, 高分子アルデヒドの分解によって低分子の飽和, 不飽和カルボニルが生成し, これが変敗臭の原因となることを述べ, Sidwell ら⁵⁾ は臭味の戻りおよび揮発性カルボニルについて大豆油と綿実油を比較しているほか, この種の研究はアメリカで多く行なわれている。

著者は油脂の酸化変敗の進行に伴って生成するカルボニル化合物の量, 飽和, 不飽和カルボニルの比率の変化および揮発性カルボニルが油脂の酸化変敗に及ぼす影響を検討した。

カルボニル類の定量に関しては従来多くの報告があるが, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液をアルコールリで呈色させる方法が比較的多く, Jones ら⁶⁾ はこの方法で呈色の最大吸収が飽和カルボニルでは 430~434 m μ 不飽和カルボニルでは 456~459 m μ にあるとし, Henick ら⁷⁾ もヘキサナール, クロトンアルデヒドを標準物質として酸化油脂中のカルボニルの測定を行な

い, 飽和は 432 m μ , 不飽和は 460 m μ に最大吸収があることを述べている。また Gaddis ら⁸⁾ は酸化変敗によって生じる種々のカルボニル類をクロマトで分離し, モノカルボニル類では飽和 434 m μ , 不飽和 460 m μ , ジカルボニル類は 480 m μ にそれぞれ最大吸収があるが, ジカルボニルは酸化変敗が進行しても, その生成量はきわめてわずかでほとんどはモノカルボニルであることを確認している。筆者も Henick ら⁷⁾ の測定法を基礎にしてカルボニル類について試験した結果これらの測定値と一致し, 酸化変敗した油脂中の総カルボニルおよび飽和, 不飽和カルボニル量を測定する可能性を確かめたのでこの方法を採用した。

本報では酸化変敗によって生成した揮発性カルボニルの濃縮を受けた新鮮な大豆油および綿実油が, どれほど酸化速度に影響されるか, またどのような状態の揮発性カルボニルが最も酸化変敗を促進するかなどを試験した結果について報告する。

実験と考察

本実験に使用した大豆油は過酸化物質価 1.2, カルボニル量 0.134 m mol/10 g, 飽和カルボニル 86.7%, 不飽和カルボニル 13.3%, 脱酸綿実油 (脱色脱臭工程を經ていない) は過酸化物質価 9.1, カルボニル量 0.090 m mol/10 g, 飽和 26.6%, 不飽和 73.4% で前者は飽和カルボニルが多く, 後者は不飽和カルボニルが多い。

これらの原油 10 g に 98°C で 50 cc/min の空気吹き

* 名古屋市衛生研究所 (名古屋市中村区名瀬町4の6)
Nagoya Municipal Hygienic Laboratory

表-1 原油の酸化速度

時 間 (hr)	大 豆 油*			棉 実 油		
	POV	>CO	f _o %	POV	>CO	f _o %
2	2	0.144	86.7	24	0.146	66.7
4	7	0.166	86.7	43	0.218	73.4
6	13	0.203	86.7	57	0.295	73.4
8	36	0.326	80.0	93	0.452	80.0
10	67	0.467	80.0	127	0.646	80.0
12	156	0.923	73.4	213	1.163	73.4
14	247	1.494	73.4	322	1.350	66.7
16	338	2.086	73.4	423	1.730	60.0
18	394	2.515	66.7	507	1.993	46.7
20	422	3.051	60.0			
22	439	3.466	60.0			

注 POV は過酸化価値, >CO はカルボニル量 m mol/10 g
f_o は飽和カルボニル (不飽和は省略)

* 市販品で抗酸化剤を含む

込み⁹⁾を行なって酸化させた結果を 表-1 に示す。

これによると酸化油臭発生以後は次第に不飽和カルボニルが増加する。また綿実油に比べて大豆油はカルボニルの増加量が多い。大豆油では 12 hr (カルボニル 0.923) ですでにアルデヒド臭を認め、試料は著しく黄カッ色に着色し、14 hr で脱色を始めるとともに、以後粘度の急上昇をみた。綿実油では 10 hr (カルボニル 0.646) でごくわずかなアルデヒド臭を認めるとともに、著しい着色があり、14 hr で脱色して粘度を高めたことは大豆油と同様であった。

両試料ともに 10 hr 以後に揮発性カルボニルを生成し始めるので、つぎの方法で以後の実験を進めた。

1) 大豆油は 10 hr から 20 hr まで、綿実油は 10 hr から 18 hr までに生成する揮発性カルボニルの量および組成を調べる。

2) 大豆油では 10~14 hr, 10~16 hr, 10~18 hr, 10~20 hr の間に揮発するカルボニルを原油に濃縮し、この濃縮原油に同様な空気吹き込みを行なって酸化速度を比較する。

3) 10 hr 空気を吹き込んで酸化させた大豆油、綿実油 (基本試料と名付ける) から発する揮発性カルボニルを 10~12 hr (ただし大豆油は 10~14 hr) 12~14 hr, 14~16 hr, 16~18 hr, 18~20 hr (大豆油のみ) と時間を区切って揮発性カルボニルのほぼ同じ量を原油に濃縮し、この濃縮油に同様な空気吹き込みを行なって酸化速度を比較し、揮発性カルボニルが酸化変敗に及ぼす影響に選択性があるかどうか調べる。

各試料油からの揮発性カルボニルの捕集法は、すでに 98°C で 50 cc/min の空気を 10 hr 吹き込んで酸化させた各油 (基本試料) 10 g を試料管 1 本に入れて 98°C の恒温ソウに入れ、これに新しい原油 10 g を入れた捕集用試料管 3 本を直結し、この捕集用試料管 3 本は 2°C に

氷冷して捕集した揮発性カルボニルが揮散するのを防ぎながら、同様に 50 cc/min の空気吹き込みを行なう⁹⁾。この場合問題になるのは、捕集用の原油も同時に 50 cc/min の空気吹き込みを受けるが、この時捕集用原油も酸化が進むのではないかということである。この点を検討するために、各原油を 2°C で 50 cc/min の空気吹き込みを連続 10 hr 行なったが、過酸化価値もカルボニル量も変化せず、またこれらの原油を再び 98°C で同様な空気吹き込みを行なっても原油の酸化速度と変らなかったので、この捕集法の可能であることを確かめた。

大豆油の基本試料 (すでに 10 hr 酸化した試料) 10 g を 98°C の湯センに入れ、これに捕集用試料管 A, B, C の 3 本を直結して 2°C に冷却し、50 cc/min の空気を吹き込んで 10~14 hr, 10~16 hr, 10~18 hr, 10~20 hr の間に揮発するカルボニルを濃縮した。この操作を 3 回ずつ繰り返した結果を 表-2 に、また綿実油は基本試料

表-2 大豆油の濃縮カルボニル

時間 (hr)		捕集管 A		捕集管 B		捕集管 C	
		>CO	f _o %	>CO	f _o %	>CO	f _o %
10 } 14	No. 1	0.149	86.7	0.139	86.7	0.135	86.7
	2	0.148	86.7	0.140	86.7	0.134	86.7
	3	0.143	86.7	0.140	86.7	0.134	86.7
10 } 16	No. 1	0.153	93.3	0.149	93.2	0.135	86.7
	2	0.150	93.3	0.150	93.2	0.134	86.7
	3	0.152	93.3	0.148	93.2	0.136	86.7
10 } 18	No. 1	0.177	80.0	0.148	93.3	0.140	86.7
	2	0.180	80.0	0.147	93.2	0.135	86.7
10 } 20	No. 1	0.184	86.7	0.165	93.2	0.153	86.7
	2	0.179	80.0	0.174	86.7	0.151	86.7
	3	0.201	80.0	0.162	93.2	0.146	86.7

注 >CO はカルボニル量 m mol/10 g

f_o は飽和カルボニル

表-3 綿実油の濃縮カルボニル

時間 (hr)		捕集管 A		捕集管 B		捕集管 O	
		>CO	f _o %	>CO	f _o %	>CO	f _o %
10 } 12	No. 1	0.103	33.3	0.098	33.3	0.090	26.6
	2	0.101	33.3	0.100	33.3	0.092	26.6
	3	0.106	40.0	0.094	26.6	0.089	26.6
12 } 14	No. 1	0.104	33.3	0.100	33.3	0.091	26.6
	2	0.108	40.0	0.095	26.6	0.093	26.6
	3	0.104	33.3	0.098	33.3	0.090	26.6
14 } 16	No. 1	0.105	40.0	0.097	33.3	0.089	26.6
	2	0.120	46.7	0.095	26.6	0.087	26.6
	3	0.104	40.0	0.099	33.3	0.088	26.6
16 } 18	No. 1	0.106	46.7	0.095	33.3	0.090	26.6
	2	0.099	40.0	0.099	40.0	0.097	33.3
	3	0.106	46.7	0.097	33.3	0.090	26.6

注 >CO はカルボニル m mol/10 g, f_o は飽和カルボニル

表-4 揮発性カルボニル濃縮試料の酸化変敗への影響 (大豆油)

時間 (hr)	原 油			No.10の4			No.10の6			No.10の8			No.10の10		
	POV	>CO	f _o %	POV	>CO	f _o %	POV	>CO	f _o %	POV	>CO	f _o %	POV	>CO	f _o %
4	7	0.166	86.7	6	0.162	86.7	8	0.172	86.7	20	0.237	80.0	25	0.265	80.0
8	36	0.326	80.0	46	0.359	80.0	51	0.397	80.0	71	0.516	73.4	110	0.625	73.4
12	156	0.923	73.4	177	1.016	73.4	192	1.136	73.4	214	1.180	66.7	305	1.343	60.0
16	338	2.086	73.4	351	2.176	73.4	373	2.208	73.4	386	2.382	60.0	430	2.538	53.3
20	422	3.051	60.0	436	3.174	60.0	456	3.462	60.0	492	3.924	53.3	471	4.391	46.7

注 POV は過酸化価値, >CO はカルボニル量 m mol/10 g, f_o は飽和カルボニル

10 g に捕集管 (原油 10 g 入り) 3本を直結し, 同様に 2 hr 空気を吹き込み, 終了後捕集管だけを取り代えてさらに 2 hr 空気を吹き込み, このようにして 18 hr までの揮発性カルボニルの濃縮を繰り返し 3 回行なった結果を表-3 に示す。

表-2, 表-3 からそれぞれの時間の揮発性カルボニル量の概略を算術平均によって求めると, 大豆油 10 g からは, 10~14 hr では 0.019 ミリモル, 14~16 hr で 0.015 ミリモル, 16~18 hr で 0.026 ミリモル, 18~20 hr で 0.039 ミリモルとなり, 綿実油 10 g からは 10~12 hr で 0.011 ミリモル, 12~14 hr で 0.012 ミリモル, 14~16 hr で 0.012 ミリモル, 16~18 hr で 0.011 ミリモルとなり, 大豆油が時間とともに増加し, またその量も多いのに対し, 綿実油の揮発性カルボニルは各時間平均しており, その量も大豆油より少ない。

つぎに大豆油の基本試料から揮発するカルボニルを大豆原油に濃縮した試料の酸化速度を原油と比較してみた。すなわち表-2 で得た捕集管の試料を各時間ごとに一つにまぜ合わせて 10~14 hr の濃縮試料 (表-4 中 No. 10の4) 10~16 hr の濃縮試料 (表-4 中 No. 10の6) 10~20 hr の濃縮試料 (表-4 中 No. 10の8) 10~20 時間の濃縮試料 (表-4 中 No.10の10) をつくり, これらの試料 10 g に同様に 98°C で 50 cc/min の空気を吹き込んで酸化させ, その影響を比較した。結果は表-4 のとおりである。

表-4 によれば, 揮発性カルボニルの濃縮量が多いほど, 酸化変敗速度が大きくなっている。また濃縮時間の長い試料 (No. 10の8, No. 10の10) は不飽和カルボニルの増加が多いことなどを示している。

しかしこれらは単に濃縮したカルボニルの量的な原因か, あるいは経時による揮発性カルボニルの質的な問題を含むかは明らかでない。この問題の検討と合わせて, 揮発性カルボニルのうち, どれが最も酸化変敗に影響するかを調べるためつぎの実験を行なった。

すなわち大豆油 および 綿実油の基本試料 (すでに 10 hr 酸化してある試料) から揮発するカルボニルを時間を区切って捕集し, しかもこれらが酸化変敗に及ぼす影響をできるだけ正確に比較するために, 各区分時間の捕

集カルボニル量をほぼ一定にした。ただし大豆油では捕集用の試料が欠乏したので, 別にロットの異なる大豆油を使用せざるをえなかったが, 基本試料は従来の大豆油を使用できたので実験に支障をきたすことはなかった。なお新しい捕集用大豆油は過酸化価値 1.0, カルボニル 0.097 m mol/10 g, 飽和 73.4 %, 不飽和 26.6 % で以前の試料よりカルボニル量は少ないが不飽和カルボニルが多くなっている。

濃縮の時間区分は大豆油は 10~14, 14~16, 16~18, 18~20 hr, 綿実油は 10~12, 12~14, 14~16, 16~18 hr で, 濃縮の要領は大豆油の場合は, 捕集用大豆油 60 g を捕集用三角フラスコに入れて 2°C に冷却し, これにあらかじめ 10 hr 酸化してある試料 10 g を入れた試料管 3本を直結して 98°C で 50 cc/min の空気を 4 hr 吹き込み, 終了後試料管 3本を取りはずし, 再び 10 hr 酸化してある試料 10 g 入りの試料管 3本を前と同じ捕集用三角フラスコに直結し, 同様に 4 hr 空気を吹き込む。この操作を 4 回繰り返し, 計 12 本の 10 g 入り 10 hr 試料から揮発するカルボニルを, 60 g の大豆原油に濃縮して, まず 10~14 hr の間に揮発するカルボニルの濃縮試料を得た。つぎに 14~16 hr の揮発性カルボニル濃縮試料は, 14 hr 酸化してある試料各 10 g を 3本の試料管に取って 98°C の湯セン中に入れ, これに捕集用大豆油 60 g を入れた三角フラスコを 2°C に保ちながら 50 cc/min の空気を 2 hr 吹き込み, 前回同様 14 hr 酸化してある試料合計 12 本から揮発するカルボニルを 60 g に濃縮して 14~16 hr の濃縮試料を得た。全く同様な操作により 16~18 hr の濃縮試料をうるためには, 16 hr 酸化試料 5本から, また 18~20 hr の濃縮試料を得るためには, 18 hr 酸化試料 5本から, それぞれ捕集用大豆油 60 g に濃縮した。

綿実油の場合も操作は大豆油と同様で, 10, 12, 14, 16 hr 酸化させてある各試料 (10 g 入り) 30 本から捕集用綿実油 100 g に濃縮した。

これらの各油, 各時間の濃縮カルボニルの実測値および, 実測値から計算した揮発性カルボニル量を表-5 に示す。

表-5 によると揮発性カルボニル発生初期には, 大豆油ではほとんどが飽和カルボニルであるのに対し, 綿実

表-5 濃縮試料のカルボニル

		測 定 値			計 算 値		
		総 >CO	f ₀ %	f ₁ %	総 >CO	f ₀ %	f ₁ %
大豆油	原油	0.097	73.4	26.6			
	10~14	0.131	80.0	20.0	0.034	100	0
	14~16	0.128	80.0	20.0	0.031	100	0
	16~18	0.133	73.4	26.6	0.036	73	27
	18~20	0.130	73.4	26.6	0.033	73	27
綿実油	原油	0.090	26.6	73.4			
	10~12	0.122	33.3	66.7	0.032	53	47
	12~14	0.125	33.3	66.7	0.035	50	50
	14~16	0.128	40.0	60.0	0.038	70	30
	16~20	0.123	40.0	60.0	0.033	75	25

注 >CO はカルボニル量 m mol/10 g

f₀ は飽和, f₁ は不飽和

油では飽和,不飽和が約同量生成している。これは各原油の初めの組成(大豆油では飽和 86.7%, 不飽和 13.3% 綿実油では飽和 26.6%, 不飽和 73.4%)に影響されていると思われるが, 酸化変敗が進行した後期では, 両試料とも飽和, 不飽和カルボニルの組成は, ほぼ類似している。このように時間を区分して揮発するカルボニル化合物を濃縮した試料の酸化変敗に差があるかどうかを調べるため, 再びこれらの濃縮試料に 98°C で 50 cc/min の空気を吹き込んで酸化速度を原油と比較したものを表-6(大豆油), 表-7(綿実油)に示す。なお捕集用大豆原油 60 g および 綿実油 100 g は, 2°C であるが連続 16 hr および 20 hr にわたって 50 cc/min の空気吹き込みを受けているので, 再び大豆油 60 g, 綿実油 100 g

に 2°C で 16 hr および 20 hr 50 cc/min の空気を吹き込んだ後, 98°C で 50 cc/min の空気酸化を行なって各原油と比較したが, 変化を認めなかった。

表-6, 表-7 の結果によれば, 1) 両試料ともに各時間濃縮試料の酸化変敗速度の大きさにほとんど差を認めない。すなわち酸化の初期に生じる揮発性カルボニルでも, 酸化が大きく進行したときに生じる揮発性カルボニルと同様に油脂の酸化促進に影響している。2) 各試料ともに酸化油臭が発生し, 試料に著しい着色が起こる時期から次第に飽和カルボニルが減少し始め, 不飽和カルボニルが増加してくる。3) 表-6, 表-7 および 表-4 に見るように, 濃縮した揮発性カルボニルは最初の 98°C の 2 hr でそのほとんどが揮発するようであるが, 残存するわずかな量が原油の酸化変敗にかなり影響している。

む す び

大豆油, 綿実油の酸化変敗によって生じる揮発性カルボニル化合物の量および飽和, 不飽和カルボニルの混合割合の経時変化, およびこれらの揮発性カルボニルを濃縮した試料が, 酸化変敗にどのように影響するかを調べた。

大豆油では変敗初期の揮発性カルボニルはほとんど飽和であり, 綿実油では変敗初期には飽和, 不飽和がほぼ同量であったが, 後期には両試料ともに, 飽和約 70%, 不飽和約 30% の割合を示した。また大豆油の揮発性カルボニルは経時とともに増大したが, 綿実油は変化が少なかった。酸化変敗に及ぼす影響は, わずかな揮発性カ

表-6 大豆油揮発性カルボニル区分捕集試料の酸化変敗速度の比較

時間 hr	原 油			10~14 hr 濃縮			14~16 hr 濃縮			16~18 hr 濃縮			18~20 hr 濃縮		
	POV	>CO	f ₀ %	POV	>CO	f ₀ %	POV	>CO	f ₀ %	POV	>CO	f ₀ %	POV	>CO	f ₀ %
4	4	0.124	86.7	4	0.137	86.7	6	0.134	86.7	6	0.132	80.0	5	0.135	80.0
8	33	0.279	80.0	49	0.359	80.0	44	0.342	80.0	45	0.341	80.0	43	0.328	80.0
12	143	0.790	73.4	186	1.094	73.4	177	0.998	73.4	165	0.912	66.7	162	1.002	66.7
16	295	1.693	73.4	392	2.173	60.0	388	2.201	60.0	385	2.105	66.7	364	1.978	60.0
20	330	2.376	66.7	517	2.937	53.3	489	2.979	53.3	485	2.874	60.0	489	2.812	53.3

注 POV は過酸化価, >CO はカルボニル量 m mol/10 g, f₀ は飽和カルボニル

表-7 綿実油揮発性カルボニル区分捕集試料の酸化変敗速度の比較

時間 (hr)	原 油			10~12 hr 濃縮			12~14 hr 濃縮			14~16 hr 濃縮			16~18 hr 濃縮		
	POV	>CO	f ₀ %	POV	>CO	f ₀ %	POV	>CO	f ₀ %	POV	>CO	f ₀ %	POV	>CO	f ₀ %
2	24	0.146	66.7	42	0.155	46.7	41	0.151	46.7	42	0.149	46.7	41	0.156	46.7
4	43	0.218	73.4	66	0.251	60.0	61	0.210	60.0	65	0.216	60.0	62	0.236	53.3
6	57	0.295	73.4	95	0.336	60.0	86	0.262	60.0	82	0.257	60.0	96	0.327	60.0
8	93	0.452	80.0	128	0.458	66.7	127	0.426	66.7	120	0.410	66.7	133	0.432	66.7
10	127	0.646	80.0	232	0.852	66.7	196	0.838	66.7	207	0.834	66.7	220	0.841	60.0
12	213	1.163	73.4	353	1.293	60.0	325	1.270	60.0	327	1.259	60.0	338	1.286	60.0
14	322	1.350	66.7	479	1.652	53.3	413	1.627	53.3	415	1.598	53.3	452	1.566	53.3
16	423	1.730	60.0	524	2.270	40.0	487	2.082	46.7	483	2.109	46.7	516	2.133	46.7
18	507	1.993	46.7												

注 POV は過酸化価, >CO はカルボニル量 m mol/10 g oil, f₀ は飽和カルボニル

ルボニル量でもかなり大きく、特に酸化変敗初期に生成する揮発性カルボニルでも、酸化が大きく進んだ時期に生成する揮発性カルボニルと同様に、油脂の酸化速度に大きく影響することが注目された。

本実験に当たって種々御指導を賜った外山修之教授、御便宜をいただいた林隆夫氏はじめ吉原製油株式会社、当研究所長川端純一氏をはじめ食品化学試験室の諸氏、および直接実験に御助力された中野若子氏に深く感謝する。

文 献

- 1) S.S. Chang, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 251 (1953)

- 2) O.C. Johnson, F.A. Kummerow, *ibid.*, **30**, 316 (1953)
- 3) F. Kawahara, H.J. Dutton, *ibid.*, **29**, 372 (1952)
- 4) N.W. Berry, A.A. McKerrigan, *J. Sci. Food Agric.*, **9**, 693 (1958)
- 5) C.G. Sidwell *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 603 (1954)
- 6) L.A. Jones *et al.*, *Anal. Chem.*, **28**, 191 (1956)
- 7) A.S. Henick *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 88 (1954)
- 8) A.M. Gaddis *et al.*, *Food Research*, **24**, 283 (1959)
- 9) 熊沢, 本誌, **8**, 405 (1959)

イカ油の研究(第4報)

ドコサペンタエン酸(イワシ酸)の構造

足 立 明 巳*

Cuttle-Fish Oil. IV.

Structure of Docosapentaenoic Acid (Clupanodonic Acid)

Akemi ADACHI

緒 言

ドコサペンタエン酸は魚油、肝油、鯨油、海草などに広く分布し、最もしばしば検出される高度不飽和脂肪酸であり、イワシ油¹⁾、カツオ油²⁾などから単離されその構造に関しては最初辻本⁴⁾によって研究されたが、その後外山、土屋⁴⁾の研究によりイワシ油中のドコサペンタエン酸は4, 8, 12, 15, 19-ドコサペンタエン酸であることがわかり、辻本⁵⁾によってイワシ酸と命名されている。松田⁹⁾によるとカツオ油中のドコサペンタエン酸も4, 8, 12, 15, 19-ドコサペンタエン酸であるとわかり、また P. Baudart⁷⁾ はサメの一種 *carcharodon carcharias* からドコサペンタエン酸を単離、構造を研究し、同じ構造であることを確かめた。しかし井上、佐藤⁸⁾ はイワシ酸に三重結合を持つ下式を提出した。

イカ油脂肪酸中におけるドコサペンタエン酸の存在は最近数氏⁹⁾によって報告されているが、まだ単離されて構造は決定されていない。著者は本研究第2報において単離したドコサペンタエン酸メチルエステルをアセトン溶液で過マンガン酸カリウムで酸化し、酸化分解生成物を検索した。その結果コハク酸モノメチルエステル、プ

ロピオン酸、マロン酸、コハク酸を認めたので、本酸の分子の両端は $=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ で、その間に $=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$, $=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ が存在し、外山、土屋のイワシ酸構造研究結果と一致し、イカ油脂肪酸中のドコサペンタエン酸も4, 8, 12, 15, 19-ドコサペンタエン酸すなわちイワシ酸であると確認された。著者の測定したイワシ酸メチルエステルの赤外線吸収曲線には4.7 μ 付近に $-\text{C}\equiv\text{C}-$ による吸収を認めないので、井上、佐藤の提出した構造式はやはり誤りである。

実 験

1) 試料 本研究に用いたドコサペンタエン酸メチルは本研究第2報¹⁰⁾に記載した、屈折率 (n_D^{25}) 1.4948, 比重 (d_4^{25}) 0.9283, 分子屈折 (MR_D) 108.20 ($\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_2$, CH_3F , 計算値 107.74), ケン化価 163.2 (計算値 162.9) ヨウ素価 (ウィイス) 367.2 (計算値 368.4) のものである。

このドコサペンタエン酸メチルおよびこれを11%水酸化カリウム-グリコール, 180°C, 25 min の条件でアルカリ異性化した生成物の紫外線吸収スペクトルをエタノール溶媒で測定した¹¹⁾。おもな波長における吸光係数および吸収曲線を示すと表-1, 図-1, および図-2のとおりであった。

図-1 は 233 m μ , 270 m μ および 315 m μ に吸収極

* 近畿大学理工学部(大阪府布施市小若江) Faculty of Science and Engineering, Kinki University