魚油の油焼に関する研究—X.

野 中 順 三 九

(東京水産大学)

Studies on a Kind of Discoloration of Fish-oil —X.

Junsaku NONAKA

In this paper, on the ground of his experimental attainments as below, the author claims that the usual permanent discoloration of aero-oxidized oleic acid is nothing but the discoloration of acid carbonyl compounds, i. e., aldehydic- or ketonic-acids, as a constituent of the so-called oxidized acids born in the oleic acid.

Namely, to be mentioned in the first place, the author, fractionating the oxidized acids isolated from oleic acid having already suffered the advanced discoloration, found that the constituents which were strongly colored in dark brown belonged solely to the fraction of carbonylic property, while as for the color tone of the non-carbonylic fractions hydroxylic acids were colorless and the remainder were found to be but of light orangish yellow.

In providing another support for his assertion, the author fractionated on the other hand oleic acid which had been oxidized to some extent but remained still prior to discoloration into fractions consisting respectively of non-carbonyl compounds, neutral carbonyl compounds, and acid carbonyl compounds; he examined the color development of these fractions after the routine procedure and confirmed that only the acid carbonyl compounds were possible to yield stably colored materials.

Finally, by means of 2,4- dinitrophenylhydrazine it has been verified paper- chromatographically that azelaic acid half aldehyde and 9,10- diketostearic acid exist actually in the acid carbonyl fraction of oleic acid autoxidized in air. The details of the work, however, will be described in a succeeding paper.

著者は先に、変色を起して居る油脂から酸化酸を除去すると残余の区分が淡黄色に脱色される事から、油脂が変色を起す原因は主として酸化酸の生成によるものであらうと考えた。然しながら、酸化酸は酸化した油脂から得られる混合脂肪酸を沸点 30~60°C の石油エーテルに溶解し、之に不溶性の区分として分離したものであるから、その中には当然 -OH, -CHO, =CO 等の極性基をもつた物質が混在して居る筈であり、予想されるそれ等の物質の大部分は、純粋な状態では無色か黄色であつて褐色を呈する様なものは無い。従つて酸化酸が褐色を呈するのは、大部分の無色の物質が少量の眞の着色物質によつて汚染されて居るためであらうと考えられる。

そこで今回は、純オレイン酸から得られた酸化酸の分別と、オレイン酸の自効酸化生成物の内、着色物質の母体となり得る成分とに就て研究したので茲に報告する。

実験の部

1) オレイン酸から得られた酸化酸の分別.

空気を吹込みつつ、100°C で 50 時間酸化せしめたオレイン酸から常法により酸化酸を分離し、その 7 g を 100cc. のクロロフォルムに溶解し、10 分間水浴上で加熱し、室温に冷却してから -5°C の冷蔵庫中で一夜冷却し、析出した結晶を冷時速かに濾過して灰白色微粉状結晶 1.4g を得た。之を 90% アルコールから数回再結を繰返えして m.p. 131.5~132°C. 白色光輝ある小鱗片状結晶 0.16g を得た。Authentic 9,10-dihydroxystearic acid m.p. 132°C との混融で融点の降下なし、中和価 177.7, 理論値 177.4, trans-9,10- dihydroxystearic acid と判定する。90% アルコールから再結した母液は、一旦溶剤を除去してから 60% アルコールで再結を繰返えし、m.p. 93.5°C, 白色の微細結晶 0.96g を得た。Authentic 9, 10- dihydroxystearic acid m.p. 95°C と混融した時の融点 93.5~95°C, 中和価 177.5, よつて cis-9,10- dihydroxystearic acid と判定する。60% アルコールから再結した母液は、溶剤を除去した後 40% アルコールから再結し、m.p. 83°C 白色の結晶微量を得た。Authentic 10- hydroxystearic acid m.p. 84°C と混融した時の融点 83.5~84°C, よつて 10- hydroxystearic acid と判定する。

之等のオキシ酸を分離した残余の区分は、更にカルボニール区分と非カルボニール区分とに分別するため、その 2g を 50g の無水メタノールに溶解し、氷醋酸 5g と GIRARD の p 試薬¹⁾ 4g とを加え水浴上で 1 時間煮沸した後、6g の炭酸ソーダを含む水 250cc. 中に注加し、全体をエーテルで抽出し、橙黄色の非カルボニール化合物 1.6g を得た。エーテルで抽出した残余の水層に硫酸を加えてその強度を 2N 程度とし、エーテルを重層して一夜放置した後、よく振盪してエーテル層を分取し、水洗、脱水してエーテルを除去し赤褐色粘稠性のカルボニール化合物 0.28g を得た。

本実験に使用したオレイン酸、100°C 50 時間空気酸化したオレイン酸、及び、酸化酸から分離した非カルボニール区分の性状は第 1 表に示す如くであり、GRAF 氏²⁾ のヒドロキシルアミンによるアルデヒド、ケトン、酸無水物、エステル、ラクトン等の定性反応を、酸化酸のカルボニール区と非カルボニール区とに就て行つた結果は第 2 表に示す如くである。

Table 1. Properties of intact oleic acid, oxidized oleic acid prepared through 50 hours aeration at 100°C, and the non- carbonyl fraction contained in the oxidized acid isolated from the aerated oleic acid.

	Acid value	Sapon. value	Iodine value	Peroxide oxygen* ¹	Oxidized acid %	Hydroxy value	mol. wt. (Rast)* ²
Intact oleic acid	199.3	0	89.87	0	0	—	—
Aerated oleic acid	159.6	283.1	19.94	4.05	40.0	56.6	378.6
Non-carbonyl fraction in oxidized acid	134.3	240.1	23.31	—	—	127.5	411.8

*¹ 0.01N • Na₂S₂O₃ in cc., per 1g oil.

*² Camphor as solvent.

Table 2. GRAF test for carbonyl and non-carbonyl fractions in the oxidized acid isolated from the aerated oleic acid.

	Ketone	Aldehyde	Acid anhydride	Ester or lactone
Non-Carbonyl fraction	—	—	—	+
Carbonyl fraction	+	—	+	—

尙カルボニール区分に就て、インドール塩酸反応³⁾を行つたところアルデヒドアセタール又はアルデヒド重合体の存在する事が認められた。

2) 自酸化せるオレイン酸中の着色物生成因子.

前の実験に使用したと同一の純オレイン酸を濾紙に塗布し、23 日間室内散乱光線下で自酸化せしめた後エーテルで抽出し、非カルボニール区、中性カルボニール区及び酸性カルボニール区の三区に分別し、各区をアルカリと処理した時の変色の有無、次で之を酸で処理した時の脱色の有無を調べた。

カルボニール化合物の分離には、GIRARD の P 試薬と酸性亜硫酸ソーダ濃厚水溶液との両者を別個に試みたが、後者の場合は結晶性附加物のみでなく酸性亜硫酸ソーダの処理液全部を使用した。酸性カルボニール化合物の分離に際しては、全カルボニール化合物のエーテル溶液を重炭酸ソーダ水溶液で処理して酸性カルボニール化合物を水層に移行せしめて分液し、水層を硫酸酸性にして遊離する酸性カルボニール化合物を新たなエーテル層に採り、エーテル層を夫々飽和塩水で水洗した後無水芒硝で脱水し、減圧下でエーテルを駆除した。尙別に、此の実験に用いた酸化せるオレイン酸の一部を窒素気流中で 70°C に 14 時間加熱し、過酸化物態酸素量を零としたものに就ても同様の実験を試みた。

何れの場合も得られた非カルボニール区分は黄色乃至橙黄色を呈し過酸化物態酸素は事実上零と見做された。アルコール性加里を加えて加温すると橙赤色に変色を起すが、鉍酸を加えて酸性にもどすと元の色調にまで脱色される。中性カルボニール区分は橙色油状で明かにペタルゴン及びヘプチール・アルデヒド臭が感ぜられた。アルコール性加里を加えて加温すると赤褐色に変色するが、酸性にもどすと黄色にまで脱色される。アルコール性加里の代りに濃アムモニア水を用いてもほぼ同様の結果が得られるが、酸性にした時完全には脱色されず橙褐色の色調が残る傾向である。

酸性カルボニール区分は何れも橙黄色油状、室温で大部分が結晶として析出する。醋酸様の刺激性臭気強し。此の区分はアルカリはもとより、僅かな加熱、その他種々の試薬と極めて鋭敏に反応して不可逆的に暗褐色に変色し、酸性にして脱色されない。

結 果 の 考 察

実験 1 から、酸化酸は外観上均一な着色物質の様に見えるが、無色のオキシ酸や橙黄色の非カルボニール性重合脂肪酸が大部分を占め、真に褐色を呈するのはカルボニール区分であり、その量は酸化酸の 14 %程度に過ぎない事が判る。更に実験 2 の結果によれば、自酸化せる油脂中に生成されたカルボニール化合物の総てが変色の母体となる訳ではなくて、主として変色に関与する物質は酸性カルボニール化合物である事が判る。ところで已に報告した様に、³⁾ オレイン酸から誘導されると考えられるカルボニール酸の内、アゼライン酸ハーフアルデヒドや、9,10-デクトステアリン酸等はアルカリの作用により強く変色を起し、前者は酸性にもどしても脱色されず安定な着色物質を与えるけれども、アゼライン酸ハーフアルデヒドの低位同族体や 9,10-ヒドロキシ・デクトステアリン酸等にはこの性質が無い。従つて真に着色物質の母体となり得る物質は酸性カルボニール化合物の内の更に限られた一部の物質に過ぎないと考えられる。

実験 2 に於て、Peroxide number 50.3 の自酸化せるオレイン酸を酸性亜硫酸ソーダや GIRARD の P 試薬で処理した残余の非カルボニール化合物区分の Peroxide number は事実上零になつた。即ち此の場合カルボニール化合物の沈澱試薬は、現に生成されて居るカルボニール化合物と附加物を作るばかりでなく、同時にそこに存在した過酸化物をも還元的に分解したものと考えられる。過酸化物の還元分解に際してはカルボニール化合物の生成される公算が大きいが、もし本実験に於ても過酸化物が分解すると同時にカルボニール化合物が生成されて居るとするならば、此の新生したカルボニール化合物は過剰に存在するカルボニール沈澱試薬によつて沈澱せしめられている筈である。従つて茲に分離されたカルボニール区分の中には本来の自酸化の結果生成されたカルボニール化合物と、カルボニール沈澱試薬の作用によつて新生されたものとが共存する事になる。ところで、此の新生されたかも知れないカルボニール化合物が、天然の自酸化によつては生成されないで、過酸化物の還元的分解過程に於てのみ生成されるものであるとすると、此の実験結果を以て天然に起る油脂の変色機構を推論するのは危険である。そこで此の様な困難をさける意味から、何等試薬を加えず窒素気流中で 70°C に 14 時間加熱して過酸化物を分解し、あらかじめ

Peroxide number を零とした油脂について前と同じ実験を繰返した処、全く同様に変色の主体となる物質は、酸化カルボニール区分に偏在して居る事を認めた。従つてこれらの実験によつて分離された酸性カルボニール化合物は、天然の自働酸化に於て生成される酸性カルボニール化合物の組成と大差なきものと考えて差支えあるまい。

尙茲に分離された酸性カルボニール化合物の 2,4- dinitrophenylhydrazone を石油エーテル・氷醋酸混液を展開剤としてペーパークロマトグラフィーを行い、アゼライン酸ハーフアルデヒド及びデケト・ステアリン酸が実在する事を確認したがその詳細は続報で報告する。酸化酸から分離した非カルボニール酸は、中和価から算出した分子量が 417.8 でラスト法で測定した分子量 411.8 と比較的良好一致して居る。今分子量を仮に 412 としてそのヒドロキシル価 127.5 から一分子当りの -OH 基の数を計算して見ると 0.93 となる。そこで此のものが二塩基酸で、その内 90% が安定なラク톤を形成し得る -OH 基を 1 個もつて居ると考えると、

$$\text{中和価} \times 2 \times \frac{90}{100} = 240 \text{ (鹼化価の実測値 240.1)}$$

の式で示されるように鹼化価の計算値と実測値とが甚だよく一致する。この様な簡単な計算から此の物の構造を推論する事は多分に危険を蔵しては居るが、計算の結果から見ると、此の重合酸は単にオレイン酸 2 分子が重合したダイマーの様なものでは無い様に考えられる。

終りに御懇篤なる御指導と本校の御校閲を賜りたる東京大学教授農学博士森高次郎先生に深厚なる謝意を表す。尙本研究を行うに当り研究費の一部は農林省水産業技術試験研究費によつて支払われた事を附記する。

引用文献

- 1) Girard, Sandulesco : Helv. chim. Acta, **19**, 1095 (1936)
- 2) 船久保 : 有機化合物確認法, 上巻 (養賢堂) 昭. 29, P.339.
- 3) 藤 田 : 系統的有機定性分析 (共立出版) 昭. 28, P.99.
- 4) 昭和 27 年 9 月 日本水産学会例会に於て講演; 昭和 28 年度農林省水産技術試験研究成果業績に発表。