魚油の油焼に関する研究—Ⅺ—

野 中 順 三 九

(東京水産大学)

Studies on a Kind of Discoloration of Fish-Oil—Ⅺ—

Junsaku NONAKA

As one of the preliminaries for answering the question around the presence of half aldehyde in autoxidized oil, the author has studied the application of paper-partition chromatography to 2,4-dinitrophenylhydrazones of acidic carbonyl compounds.

After testing a number of developing solvents, the author proposes in this paper the use of a mixture of hexane, glacial acetic acid, and xylene (5:1:3). This mixture is quite excellent in giving compact spots of the hydrazones. Though the R_f tends a little to fluctuate as it does in the case of neutral carbonyl compounds studied by other workers using various solvents, it has been ascertained that the identification can successfully be done with this new solvent if an authentic specimen of likely hydrazone is run in parallel with the sample to be known.

The R_f 's of 2,4-dinitrophenylhydrazones of some acidic carbonyl compounds, observed by using this solvent, are listed in Table 1.

著者は前報に於て、純粹に調製した各種カルボニル化合物のアルカリと酸に対する挙動と、その酸処理物の溶解性を調べた結果、half aldehyde 類を母体とするものの性状が酸化酸の性状に酷似して居る事を見、half aldehyde 類が酸化酸を着色して居る物質の母体の一つである可能性を論じた。然しながらこの様な推論は天然に自酸化した油脂中に half aldehyde の同族体が発見されなければ事実上無意味である。ところで half aldehyde 類は一般に中性アルデヒド以上に不安定であつて容易に酸化、重合するから、自酸化した油脂中では生成するとしても他の中性アルデヒドと同じ程度に蓄積される事は期待出来ない。事実 half aldehyde 中最も一般的で比較的多量に存在するであろうと予想される azelaic half aldehyde でさえも未だ自酸化油から分離証明された例を聞かない。

著者は自酸化せる油脂中の half aldehyde をペーパークロマトグラフィーによつて確認しようと考え、酸性カルボニル化合物のペーパークロマトグラフィーについて研究した。一般にカルボニル化合物のペーパークロマトグラフィーはその 2,4-dinitrophenylhydrazone に就て行つて居り、中性アルデヒド、ケトン類に就ては比較的多くの報告があるが¹⁾²⁾、酸性カルボニル化合物としては低級のケト酸 (pyruvic acid) に就て報告がある以外見当らない。CAVALLINI 等³⁾は pyruvic acid の 2,4-dinitrophenylhydrazone を buthyl alcohol, chyl alcohol 混液で展開し満足すべき結果を得たと云つて居るが、その写真を見ると Spot が巾広く広がつて居り、pyruvic acid 単独であればその同定に利用出来るであろうが、 R_f の近似した数種の物質が混合して居る時は殆んど利用出来そうもない。そこで compact な spot を与え、しかも分離能のよい展開溶剤を見出すべく努力した結果 hexane: glacial acetic acid: xylene=5:1:3 なる混合物がよく此の目的に合致する事を見出した。

本展開剤の特徴は compact な spot を与え且つ第1表に示す如く極めて分離能のよい事であるが、一方他の研究者等¹⁾が中性カルボニル化合物 2,4-dinitrophenylhydrazone に就て観察して居る様に毎回僅かながら R_f の変動をまぬかれ得ない欠点がある。然しながらその変動は僅少であるから authentic specimen を併用すれば実用上は差支えない。中性カルボニル化合物の 2,4-dinitrophenylhydrazone は本展開溶剤で展開すると濾紙上全面に流れて全く spot を与えない事も特徴の一つである。

前報第3表⁴⁾に記した酸性カルボニル化合物 2,4-dinitrophenylhydrazone を試料とし, 上記展開溶剤を用いて東洋濾紙製ペーパークロマトグラフィー用濾紙で 25°C に於て上昇法を行つた場合の R_f は第1表に示す如くである。

Table 1. R_f of 2,4-Dinitrophenylhydrazone of Acidic Carbonyl Compounds and Color of the Spot Developed by N/10 NaOH aq.

2,4-DNPH	R_f	Color
Pyruvic acid	0.41	O Y
Glyoxylic acid	0.07	O P
Succinic half aldehyde	0.44	P O
Glutaric half aldehyde	0.55	P O
Adipic half aldehyde	0.60	P O
Azelaic half aldehyde	0.63	P O
Sebacic half aldehyde	0.66	P O
9,10-Hydroxyketo stearic acid	0.75	O Y
9,10-Dikestotearic acid	0.52	O Y

Developing solvent: Hexane, Gracial acetic acid, xylene (5:1:3),
Temperature: 25°C.

O: Orange, P: Purple, Y: Yellow

本研究を行うに当り御懇篤なる御指導を賜りたる東京大学教授農学博士森高次郎先生に衷心より深厚なる謝意を表す。尙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) 尾上: 日化, **73**, 337 (1947).
- 2) RICE, R. G., G. J. KELLER, and J. G. KIRCHNER: *Analy. Chem.*, **23**, 194 (1951).
- 3) CAVALLINI, D., N. FAONTANI, and G. TOSCHI: *Nature*, **163**, 568 (1949); **164**, 792 (1949).
- 4) 野中: 本誌, **21**, 1244, (1956).