魚油の油焼に関する研究—XIII.

野 中 順 三 九

(東京水産大学)

Studies on a Kind of Discoloration of Fish-Oil—XIII.

Junsaku NONAKA

In concluding the present series of works under the same title, the author intends to verify the presence of half aldehyde in autoxidized oil, for he has already arrived at the conviction that, if half aldehyde is permitted to be born when oil is autoxidized, the coloring of so-called oxidized acid is naturally traced back at least partially to the coloring of such aldehyde.

Now, the presence of half aldehyde in autoxidized oil has proved definite from the experimental data shown in Table 1. These results lead to the conclusion that at least part of the characteristic color of oxidized acid, accordingly also the main coloring matter of discolored oil, springs from half aldehyde formed in the oil.

Diketostearic acid and neutral aldehydes, whose existence are now also conclusive from the table, brown likewise when treated by base, but the color thus developed readily fades away on subsequent acidification. Therefore, these carbonyl compounds are not to be responsible for the permanent color of oxidized acid, even if they may participate in the basic discoloration such as often observed on fish oil.

筆者は前報までの報告に於て、自酸化せる油脂に塩基性物質が作用した時起る変色は主として油脂中に形成されたカルボニル化合物に起因するものであり、就中ハーフアルデヒド類は変色を起した油脂中の主要着色区分である酸化酸の着色に重要な関係を有するであろうと推論して来た。本報告に於ては自酸化せる油脂中にハーフアルデヒド類が実在するや否やを検すると共に、広くカルボニル化合物の検索を行ったので其結果を茲に報告する。

実 験 の 部

1. 供試油

供試油としてはオレイン酸、リノレイン酸及び新鮮なイワシ油の3種を選び、之等を濾紙面に塗布し室温散乱光線の下で30日間自酸化させた後 peroxide free のエーテルで抽出し、減圧下にエーテルを駆除し更に窒素気流中で70°Cに15時間熱し peroxide を完全に破壊したものをを用いた。尚オレイン酸とリノレイン酸は日本油脂株式会社佃研究所から分与されたものを更に研究室で再溜して使用したものであり、オレイン酸は中和価 199.3、沃素価 89.87、リノレイン酸は中和価 206.8、沃素価 262.9 であった。

2. 実験方法

供試油はそれぞれその一半を酸性亜硫酸ソーダ濃厚水溶液で、他の半分を GIRARD-P 試薬¹⁾で処理してカルボニル化合物を抽出し、両試薬によつて抽出したカルボニル化合物は之を合してエーテル溶液とし、重炭酸ソーダ水溶液で処理して中性カルボニル化合物区分と酸性カルボニル化合物区分とに分ち、各区分を別個に 2,4-dinitrophenylhydrazine の濃硫酸・アルコール溶液で処理して 2,4-dinitrophenylhydrazone とした。

中性カルボニル化合物の 2,4-DNPH は CHANG 等²⁾の方法に従つてそのクロロホルム溶液を常法によつて活性化したアルミナ、シリカゲル (1:2) カラムの上部に吸着せしめ、石油エーテルでよく洗い次に石油エーテル中のエーテルの含有量を徐々に増加しつつ展開、溶出し毎回この処理によつて得られる相当す

る区分を合し、再結してその m. p. と窒素含有量とを測定し authentic specimen のそれ等と比較した。

酸性カルボニル化合物の 2,4-DNPH はそのクロロフォルム溶液を 100°C に加熱して脱水した以外特に活性化処理を行わないシリカゲル・カラムの上部に注下吸着せしめ、石油エーテルでよく洗った後石油エーテルにエタノールを加えて順次その濃度を上げて展開し、充分展開したならば半乾燥状態に於てカラムを圧出して各バンドを切断し、毎回この処理を行って得られる相当する各バンドを合して氷醋酸又はクロロフォルムで溶出し、前報³⁾にのべた方法でペーパークロマトグラフィーを行い、その *Rf* を authentic specimen のそれに対比し同定した。尙 azelaic half aldehyde 2,4-DNPH のみはオレイン酸を試料とし、ペーパークロマトグラフィーで之に相当する *Rf* を与える区分 65 回分を合して再結し m. p. を測定すると共に元素分析を行った。

3. 実験結果

確認出来たカルボニル化合物は第1表に示す如くであるが、尙他に分別はされたが量が少いため決定出来なかつたもの或は authentic specimen が無いため同定出来なかつたものが中性、酸性両カルボニル化合物区分を通じて多数存在した。

Table 1. 2,4-Dinitrophenylhydrazones (2,4-DNPH) of Carbonyl Compounds isolated from Autoxidized Oils.

Authentic carbonyl compds. 2,4-DPPH	m. p.; Color; N%	Carbonyl Compd. found in autoxidized		
		Oleic acid	Linolenic acid	Sardine oil
Acetaldehyde	163.5~164.5°C; Y; N: 25.0 %	—	159~162°C; Y; N: 24.86 %	160~163°C; Y; N: 25.18 %
Propionaldehyde	155°C; Y; N: 23.52 %	152~154°C; Y; N: 22.79 %	153~154°C; Y; N: 23.43 %	—
Oenanthaldehyde	105°C; Y; N: 18.9 %	103~105°C; Y; N: 18.89 %	102~104.5°C; Y; N: 18.96 %	102~104°C; Y; N: 18.86 %
Peralgonaldehyde	106°C; Y; N: 17.4 %	104~106°C; Y; N: 17.42 %	105~106°C; Y; N: 17.36 %	—
Caprinaldehyde	105.5°C; Y; N: 16.65 %	—	101~104°C; Y; N: 16.62 %	—
Crotonaldehyde	192.5°C; R; N: 22.4 %	—	189~192°C; R; N: 22.38 %	188~192°C; R; N: 22.37 %
Azelaic halfaldehyde		+	+	+
Sebacic halfaldehyde		—	?	+
Diketostearic acid		+	+	+

+ means positive existence

O: Orange, R: Red, Y: Yellow

*

	m. p.	mixed m. p.	Color	C %	H %	N %
Authentic specimen	120°C		OY	51.1	5.69	15.9
Sample	117~120°C	117~120°C	OY	51.19	5.54	15.6

4. 結果の考察

先に自効酸化した油脂中にハーフアルデヒドの同族体が存在するならば、それらは酸化酸を着色して居る物質の母体の一つであらうと推論したが、実験の結果は第1表に示す如く、供試油は何れも自効酸化によつて azelaic 又は sebacic half aldehyde 等のハーフアルデヒド類を生成する事が確認された。従つて酸化酸の着色物質、更に広く云えば変色せる油脂中の主要着色物質がハーフアルデヒド類を母体とする事は確実である。

多くの脂肪族中性アルデヒド及び diketostearic acid も又検出されて居るが、之等は前報でのべた様に塩基性物質の作用により変色はするが酸性にすると脱色してしまう。従て之等の物質は酸化酸の着色成分に

なる事はあり得ないが他の研究者等⁴⁾が予想して居る様に自酸化せる油脂をアルコール性カリで鹼化する際の着色或は更に広く云えば一般に自酸化せる油脂に塩基性物質を作用させた時起る変色には前記ヘーフアルデヒド等と共に関与して居る事も又確実である。

精製した無色の脂肪酸或はその誘導体は貯蔵中にしばしば黄色に着色する。著者はこの黄色物質の研究は行なかつたけれども、crotonaldehyde が天然に空气中で黄色に着色する性質を有して居り、しかも之が自酸化した油脂中に存在する事から考えて、先にのべた黄色化の現象には crotonaldehyde が関与して居る可能性が大きいと信ずる。

油脂の変色は上記カルボニル化合物以外の物質或は著者が主として研究した所とは全く別の機構によつても起り得るであろうが、少くとも著者の研究した範囲内で魚油の変色機構を要約すれば次の如くである。即ち魚油が変色を起すための第一次要因が或程度以上自酸化を起す事であると云う事は、結局自酸化によつて油脂中にカルボニル化合物が生成する事が必要なのであつて、カルボニル化合物が生成する様な条件に於ては当然各種低級脂肪酸類も生成すると考えられるから、此の様な意味から第一次要因を満すと云う事はとりもおさず油脂が酸敗を起す事であると云い得る。次にこの酸敗を起した油脂に塩基性物質を作用させるとカルボニル化合物の大部分は構造不明の着色物質に変化するため変色現象が起るのであつて、その際ヘーフアルデヒド類を母体とする着色物質は所謂 FABRION の酸化酸区分に入つて変色せる油脂中の主要着色物の一員をなすものである。多くの水産製品の油脂の変色機構に於ける第二次因子が主としてアムモニアトリメチルアミン等の揮発性塩基窒素化合物であろう事は特に附言するまでもない事である。

以上を以て一応此の表題の下に行われた一連の研究を終るに当り、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、並びに有益なる御助言を賜りたる東海区水産研究所右田博士、北海道大学教授小幡博士、故宮崎大学教授大谷博士の諸先生に衷心より謝意を表す。又元素分析は東京大学農学部微量分析室及び科学研究所有機微量分析室で行つて頂いたものであつて厚く御礼申上げる。

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) CHANG, S. S., and KUMMEROW, F. A.: *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **30**, 251 (1953).
- 3) 野中: 本誌, **21**, 1218, (1956).
- 4) ELM, A. C.: *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 593 (1932); MILAS, N. A.: *Chem. Rev.*, **10**, 350 (1932); 小幡, 他: 本誌, **17**, 13 (1952).