魚油の変敗に関するポーラログラフ的研究—Ⅲ—

菊池 武昭・岡田 郁之助

(東京水産大学化学教室)

Polarographic Studies on the Rancid Fish-oil—Ⅲ—

Takeaki KIKUCHI and Ikunosuke OKADA

In the study of autoxidation of fats and oils, it is necessary to investigate the deterioration of fatty acids composed these fats and oils, because the oxidative rancidity largely depends upon the presence of unsaturated fatty acids.

In this report the following experiments are involved.

1. Polarographic observation of mixed fatty acid separated from fish oil.

From this experiment the polarographic wave having a half-wave potential of -1.9 V observed in oxidized mixed fatty acid as samely obtained in oxidized fats and oils.

2. Polarographic observation of oxidized unsaturated fatty acids.

The similar reduction wave observed in oxidized unsaturated fatty acid and separated carbonyl group. Therefore it is considered that the polarographic wave which was reduced at the potential of -1.9 V vs S.C.E. in oxidized oil is caused by the carbonyl compound produced during the oxidation.

緒 言

前報^{1,2)}迄著者等は油脂の酸化に従つて増加するポーラログラフ還元波を得、此の還元波の消長によつて油脂の変敗をポーラログラフ的に追求する可能性を認めた。

魚油は多くの脂肪酸より成り変敗生成物も脂肪酸に由来する事が多いと考えられるので、本報に於ては魚油より分離した混合脂肪酸酸化前後のポーラログラムの比較考察及び脂肪酸特に不飽和脂肪酸酸化前後のポーラログラムの比較考察した結果について述べる。

ポーラログラフ的に得られた油脂変敗関係物質が、その還元電位からアルデヒド又はそれに類似の物質である事が推定せられたので、酸化不飽和脂肪酸よりカルボニル化合物を分離して、ポーラログラフによつて追求した結果についても言及する。

実 験 の 部

1. 実験方法

使用したポーラログラフ及び電解液調製法は前報と同一のものである。

(a) 混合脂肪酸のポーラログラム

鯨油を試料とし常法により混合脂肪酸を分離し、此を濾紙に附着せしめて直射日光下で1月放置して酸化させたものをポーラログラムにとり、未酸化のものと比較した。支持塩には50倍量の0.1 N LiOHを使用した。此の場合濾紙より抽出に使用する溶媒の過酸化物カルボニル化合物の除去には充分注意した。

(b) 不飽和脂肪酸のポーラログラム

使用した不飽和脂肪酸はオレイン酸、リノール酸、リノレン酸であり、此等の中和価・沃素価は次の如くである。オレイン酸 (199.0, 90.0) リノール酸 (195.0, 151.2) リノレン酸 (197.1, 240.9)。此等の試料について、加温 (50°C) 通気、シャーレー中で直射日光下1月放置、濾紙に附着させて室温に1月放置により酸化し、酸化前後のポーラログラムを求めて比較考察した。

(c) 分離カルボニル化合物のポーラログラム

酸化不飽和酸の各々は Girard P 試薬³⁾ によつてカルボニル, 非カルボニルに分け, 各部分のポーラログラムを求めて比較考察した。抽出溶媒の過酸化物質, カルボニル化合物の除去には充分注意した。

(d) 酸化油脂, 脂肪酸, 分離カルボニルの赤外線吸収。

酸化鯨油, 酸化オレイン酸, リノール酸, リノレン酸及びその各々より分離したカルボニル化合物について赤外線吸収スペクトルを求め考察した。本項は工業試験所に依頼分析したものである。

2. 実験結果及び考察

(a) 鯨油より混合脂肪酸を分離し, その酸化前後のポーラログラムを求めた結果は第1図の如くである。

酸化混合脂肪酸には未酸化のものとは異なる -1.9 V 附近の還元波が得られ, その電位は前報に於て酸化油脂に得られた値と一致するところから, 酸化油脂に得られた -1.9 V の還元波は脂肪酸の酸化生成物による事が推定される。然し酸化油脂に現れる -1.9 V 附近の還元波を示す物質がすべて脂肪酸に由来するか否かは判断出来ない。

(b) オレイン酸, リノール酸, リノレン酸の酸化前後のポーラログラムは第2図の一部に示す如くである。酸化油脂及び酸化混合脂肪酸の場合と同様 -1.9 V に還元波を認めた。従つて酸化油脂中に観察された -1.9 V に生ずる還元波の一部は脂肪酸特に不飽和脂肪酸酸化生成物による事が判明した。酸化方法を変えて求めた結果は第2図と同様であるのでポーラログラムの記載を省略したが, 数度の実験中, 直射日光を受けたオレイン酸の場合数例特異な還元波(極大波)が観察されたので参考迄に図中に附加した。(第2図C) その発生理由は不明である。オレイン酸の自動酸化中, アゼライン酸ハーフアルデヒド, ヒドロキシ酸等の生ずる事が考えられるので試みに同一支持塩で此等のポーラログラムを求めた結果も図中に附加した。系統的な実験を行つていないので確とした事は云えぬが, アゼライン酸ハーフアルデヒドは油脂酸化中に生ずる -1.9 V 附近の還元波に類似する還元波が得られた。詳細は他の機会にゆずる。

飽和の脂肪酸の例として, パルミチン酸, ステアリン酸等についても同様な比較考察を行つたが -1.9 V 附近に酸化前後に於ける差異は考察し得なかつた。

(c) 酸化不飽和脂肪酸より Girard P 試薬によつて, カルボニル, 非カルボニルを分離し求めたポーラログラムの一部は第2図に示す如くである。リノール酸, リノレン酸, 鯨油について同様に試みた結果は纏めて第1表に示した。各試料より得られた中性カルボニル区に共通的に -1.9 V の還元波が観察せ

Fig. 1 Polarograms of mixed fatty acid separated from fish oil. A, oxidized mixed fatty acid; B, freshly prepared mixed fatty acid.

Fig. 2 Polarograms of oleic acid and related compounds in 0.1 N LiOH. A, oleic acid; B, C and D, oxidized oleic acid; E, acidic carbonyl compounds separated from oxidized oleic acid; F, neutral carbonyl compounds; G, non carbonyl compounds; H, hydroxy ketostearic acid; and I, azelaic half aldehyde.

Table 1. Polarographic reduction wave having a half-wave potential.
of -1.9 V vs S.C.E.

	oleic acid	linoleic acid	linolenic acid	whale oil
unoxidized	—	—	—	—
oxidized	+	+	+	+
neutral carbonyl	+	+	+	+
acidic carbonyl	+	±	±	±
non carbonyl	—	—	—	—

+, well defined wave ; —, no wave

られた。酸性カルボニル区はオレイン酸以外余り明瞭な還元波は得られなかつた。非カルボニル区に此の還元波が見出されぬので、酸化油脂中に -1.9 V の還元電位を示す物質の一部はカルボニル化合物による事が推定せられた。

(d) 上記の実験結果で酸化油脂中に未酸化油脂と異なるポーラログラフ還元波の生因はカルボニル化合物による事が推定されたが、参考として酸化鯨油、酸化オレイン酸、リノール酸、リノレン酸及び夫々より分離したカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを求めた。

4 種の酸化試料には共通的に $7.0, 5.8, 3.5\mu$ 附近に明瞭な吸収が現れ、同 4 試料より分離した中性カルボニル区には、鯨油、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸の場合、それぞれ $5.68, 5.81, 5.81, 5.82\mu$ に明瞭な吸収を認めた。此等の吸収は脂肪属アルデヒド、ケトン、酸の吸収に近く、実際に同一条件で 3 者の純物質について吸収を求めると、脂肪属アルデヒドが 5.80μ 附近、ケトン及び酸は 5.85μ であつたので、分離したカルボニル区は、アルデヒドを多く含むように考察したが、吸収値類似の物質が多く含まれている為、組成物質の分離確認は不可能であつた。此の結果より直ちに今迄述べて来たポーラログラフ波を示す物質が $-\text{CHO}$ 又は $-\text{CO}$ 基等によるという事は云えぬが、その可能性のある事は云えると思う。始めの目的であつたカルボニル組成の炭素数を推定するには、より多くのカルボニル化合物を分離し、更に此を分離して単一物質とした後考察する必要がある事が判つた。此は困難な点が多いので 2,4-Dinitrophenylhydrazin 誘導体とし、クロマトグラフ法で分離決定を試み、2, 3 のアルデヒドを得た。詳細は纏めて後の報告に述べる予定である。

摘 要

1. 鯨油を試料とし混合脂肪酸を分離し、その酸化前後のポーラログラムの比較考察より、油脂変敗生成物によると考えられる -1.9 V の還元波は脂肪酸に由来する事を推定した。
2. 酸化不飽和脂肪酸及び分離カルボニル区に -1.9 V の還元波を認め、油脂変敗生成物によると考えられる還元波はカルボニル化合物による事を推定した。
3. 参考として酸化鯨油、不飽和脂肪酸及び分離カルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを求めて考察した。

終りに本研究を行うに当り御懇篤な御指導を賜つた京都大学教授館勇博士、有益な御忠言を賜つた本学助教授野中順三九博士、実験の援助を頂いた岩本晴宏氏、赤外線吸収スペクトル分析を快よく引受けて下さつた工業試験所益子洋一郎氏に深甚の謝意を表する。此の研究費の一部は文部省科学研究費によつた。附記して謝意を表する。

文 献

- 1) 2) 菊池・岡田：本誌 22, 589 (1957) 1, 784
- 3) 例えば藤田：有機化合物確認法 上巻(養賢堂)昭 29