ドコサヘキサエン酸(DHA)

矢澤 一 良*

Docosahexaenoic Acid

Kazunaga YAZAWA*

DHA は近年その特異な生理活性が注目されるようになった高度不飽和脂肪酸の一種である¹⁾。

1. 製 法

DHA は合成がきわめて困難な脂肪酸であり、その分子構造は図1に示すように all-cis で二重結合を6個所有する炭素数22の脂肪酸である。したがってここでは合成法を述べることはできないので、天然物からの抽出・精製法について概要を述べる。

まず DHA 含有量の高い天然素材、例えばカツオ油、マグロ油等を使うことが必要となる。DHA はエチルエステルとした方が分離精製が簡単であるため、魚油エチルエステルを得る。分子蒸留等により C₂₂ 留分を得た後、尿素付加法により高度不飽和画分を得る。本工程で得られた純度80%以上のDHAエチルエステルは、さらに医薬品レベルまでに高純度化される。有機化合物に不飽和結合を有する場合、銀イオンはπ錯体を形成することが知られており、さらに二重結合度によりその錯体形成能に差が生じ、この性質を利用することにより、DHA は物理的性質の近似する EPA と分離することが可能となる。銀イオン交換粘土鉱物を用いたカラムクロマトグラフィー法²⁾、および硝酸銀溶液を用いた液-液分配法³⁾が知られているが、詳細は各論文を参照されたい。

DHA は医薬品開発に先立ち、食用油に精製されたものが機能性健康食品として普及してきている。純度は25~50%程度のグリセリド型の食用油は、通常の脱臭脱色工程を経た後、分子蒸留法や水蒸気蒸留法により特有の魚臭や不飽和化合物等の不純物を除去することにより得

られる。

前者の高純度 DHA は、ハリマ化成(株)および(株)資生堂が製造している。後者の食用 DHA 高含有油は、マルハ(株)、日本水産(株)、ハリマ化成(株)、日本油脂(株)、日本化学飼料(株)等十数社により供給されている。高純度品は高価であるため、需要はまだ少ないが将来医薬品として開発・大量生産される可能性が高い。食用油は年間数百トンレベルで生産されている。

2. 性 質

DHA は透明なすかに黄色を呈する油状物質であり融点は -44.5~-44.1℃、 $n_D^{25}=1.5017$ 、分子量は324 (C₂₂H₃₂O₂、化学構造は図1参照)、ヨウ素価446を示す。

赤外吸収スペクトルを図2に示す。紫外外部吸収は220~400 nm での特徴的な吸収はみられない。

酸化安定性が悪いので、保存は不活性ガス気流下が望ましい。また熱や紫外線照射により重合体やトランス型への変換も知られている。

cis - 4,7,10,13,16,19 - Docosahexaenoic Acid

Fig.1 DHA の化学構造

Fig.2 DHA の赤外吸収スペクトル

* (財)相模中央化学研究所 ()

* Sagami Chemical Research Center ()

3. 規格・用途

DHA 高含有食用油に関する規格としては平成 6 年 7 月 1 日に財団法人日本健康・栄養食品協会より“健康食品規格基準の公示”として発表されている。主な用途は機能性健康食品や食品添加物として、また石鹼等化成品や化粧品素材として開発されている。一方高純度 DHA は、将来の医薬品開発に向けて研究用として使用されている。

4. 取り扱い上の注意

酸化されやすいため、貯蔵、輸送上、酸素との接触を

なるべく避け、遮光、低温下で行われることが望ましい。DHA エチルエステル(純度 98%)のラットを用いた経口投与による LD₅₀ 値は 2.000 mg/kg 体重以上という数値を示しておりきわめて毒性の低い化合物といえる。

文 献

- 1) 矢澤一良, 影山治夫: 油化学, 40 (10), 202 (1991)
- 2) 山口道広ら: 油化学, 40 (10), 187 (1991)
- 3) 三澤嘉久, 近藤 寿: 酵素工学ニュース, 30 号, 19 (1993)

(平成 6 年 8 月 24 日受理)

第 53 巻第 1 号 予 定

巻 頭 言

植物とかかわって、そして今……………藤田 泰宏

総説および総合論文

カルベノイドを用いる高選択的 σ 骨格形成反応……………奥 彬
わらびの究極発癌物質の合成および DNA との反応……………山田 静之ら
カリックスアレーンの立体化学と認識機能……………荒木 孝司
生体触媒を用いる光学活性ヒドロキシ酸類の調製法……………須貝 威ら
フッ素を分子に組み入れる—合成ブロックの活用—……………宇根山 健治
電子移動における 14 族元素の β 効果とその有機電解合成への応用……………吉田 潤一

ケミカルス覚え書き

N-フルオロピリジニウム塩誘導体……………温井 和則

十字路

アンピフィリシティー……………奥 彬
Maxam-Gilbert マーカー……………山田 静之
カリックスアレーン……………荒木 孝司
Brown-Okamoto の置換基定数……………宇根山 健治

REVINDEX, 新しい合成ほか