

脂質の酸化—Ⅱ*

綿実油メチルエステルの自動酸化について

上 田 正

Oxidation of Lipids-II.

Effect of Autoxidation on the Fatty Acids of the Cotton Seed Oil

By

Tadashi UEDA

The fatty acid composition of the cotton seed oil and the change of its composition in autoxidation were studied with gas-liquid chromatography (GLC) by apparatus shown in Fig. 1.

The results obtained are shown in Table 3 and Figs. 2,3,4,8, and 9, and may be summarized as follows;

1. Iodine value of lipid was decreased with absorption of oxygen but acid value was increased.
2. Fatty acid composition of cotton seed oil was as shown in Table 3. With absorption of oxygen, only octadecadienoic acid which is the chief component of sample was decreased, and the other fatty acid probably was not oxidized during this experiment.
3. Oxidized products of octadecadienoic acid corresponded to C_8 and C_8 or C_9 on their retention time in GLC. These oxides seemed to be acids or carbonyl compounds.

前報において、空気吹込み酸化が鮫肝油脂肪酸組成にどのように影響するかを検討した¹⁾。しかし空気吹込みによる酸化方法で行なったために酸化分解物の捕収が正確にできず、分解物の炭素数および量について言及することができなかつた。本報においては特に酸化に際し、酸化分解物の揮散を防ぐ方法を採用し、酸化により減少する脂肪酸および増加する酸化分解物などを定量し自動酸化について検討した。なお試料油としては脂肪酸組成の複雑な魚油を避け組成が単純でしかもオクタデカジエン酸を多量に含む綿実油を用いた。

実 験 方 法

α) 試料油； 日本興油工業株式会社より提供された精製綿実油を用いた。この試料油を常法によりケン化し、混合脂肪酸を得た。これを塩酸1%メタノール溶液でエステル化^{2) 3)}し綿実油混合脂肪酸メチルエステルを得た。試料油およびそのメチルエステルの性状は第1表に示すとおりである。

* 水産大学校研究業績 第453号, 1965年8月10日受理
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No.453
Received Aug. 10, 1965

Table 1. Properties of the cotton seed oil and its methyl ester.

Samples	Acid value	Saponification value	Iodine value	Peroxide value (mol eq./kg.)
Cotton seed oil	0.03	185.4	121.1	—
Its methyl ester	1.2	—	120.1	3.1

- b) 酸価, ケン化価およびヨウ素価の測定 ; 常法により行なった。ただしヨウ素価は WIJS 法によった。
 c) 過酸化物価の測定 ; 前報と同一方法³⁾により行なった。
 d) 構成脂肪酸の同定および定量 ; 前報¹⁾同様ガスクロマトグラフィーを用いた。同定および定量法は豊水・富安の方法⁴⁾に従った。本報におけるガスクロマトグラフィーの条件は第2表に示すとおりである。

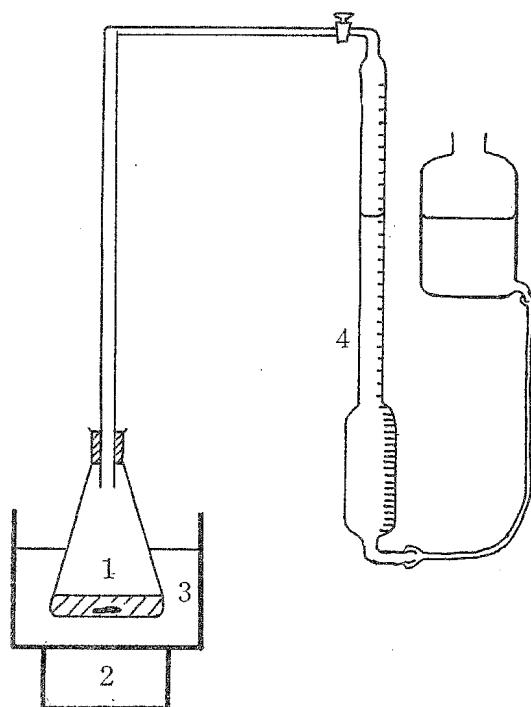


Fig. 1. Apparatus for autoxidation.

- 1 sample
- 2 magnetic stirrer
- 3 water bath
- 4 gas burette

Table 2. Conditions for gas-liquid chromatographic analysis

Apparatus : SHIMADZU GC-1B type

Liquid phase : Diethylene glycol succinate polyester (10%, W/W) on 60 to 80 mesh Shimalite-W

Column : 4 mm diameter, 3 m length

Column temperature : 200°C

Detector : Hydrogen flame ionization detection system

Detector temperature : 217°C

Carrier gas : N₂ gas, flow rate 60 ml/min. pressure 1.0 kg/cm²

Flow rate of hydrogen gas : 48 ml/min.

Flow rate of air : 1.57 l/min.

d) 酸化方法および吸収酸素量 ; 第1図に示した密閉装置を用い、35~40°C で自動酸化を行なった。吸収酸素量の測定は毎回の酸化終了後装置を室温に約1時間放置し、酸化前後の量の差から減少した空気量を測定し、これをそのまま酸素量とみなした。なお室温、気圧より酸素量を標準状態に換算し試料油 1g 当りの吸収酸素量を [ml/g] で表示した。その後装置から酸化させた試料油約 5g をとり、これを分析に供し、残りの試料油は次の酸化を続けた。なお装置内の空気の酸素圧はすでに低下しているので新しい空気を装置内に入れ変えた。

実験結果および考察

a) 試料油の性状変化 ; 自動酸化による試料油メチルエステルの性状の変化を第2, 3および4図に示した。

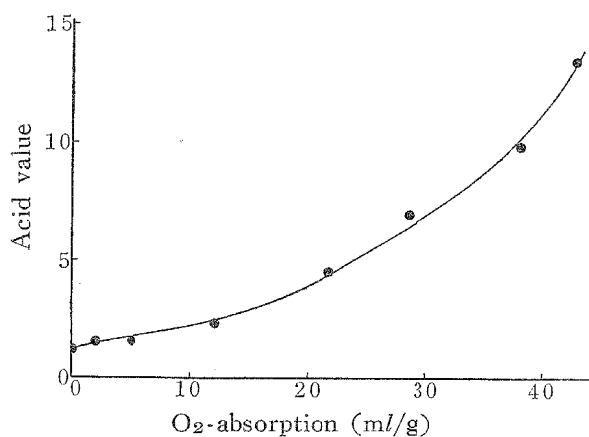


Fig. 2. Change of acid value of cotton seed oil with oxygen absorption.

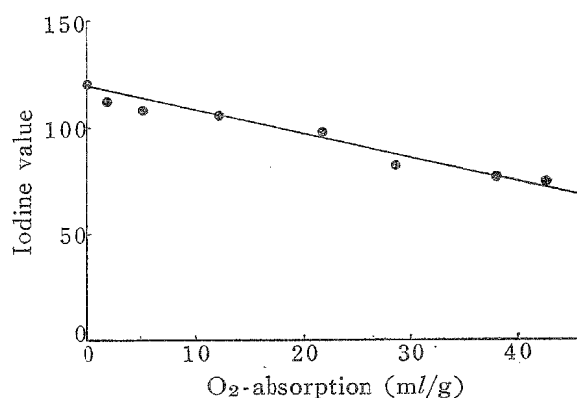


Fig. 3. Change of iodine value of cotton seed oil with oxygen absorption.

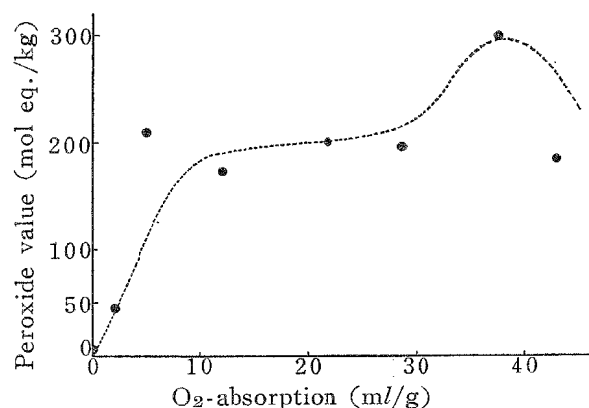


Fig. 4. Change of peroxide value of cotton seed oil with oxygen absorption.

酸価は吸収酸素量の増加に伴い漸増する傾向がある。このことは酸化分解物中に遊離酸かまたは半アルデヒドをかなり含むことを意味している。ヨウ素価は吸収酸素量が増加するに従いほとんど直線的に減少している。これは脂肪酸の二重結合が消失することを意味している。過酸化値は酸化反応温度が低いためかなり大きい値に達している。しかし本実験のガスクロマトグラフの分析条件では過酸化物を検出できなかった。これはガスクロマトグラフの分析が高温において行なわれるため過酸化物やヒドロパーオキドが分解されるのではないかとのおそれも含んでいる。しかし例えば酸素吸収量が 42.6 ml/g の時における試料メチルエステルのヨウ素価 (75.8) と、その時の脂肪酸組成から計算されるヨウ素価 (73.1) と余り差がないので分析中の高温による過酸化物の分解はほとんど起こらないと考えられる。

b) 試料油の脂肪酸組成； 試料油の脂肪酸組成およびその酸化による変化を第3表に示した。

Table 3. Variation of fatty acid components (%) by effect of autoxidation on the fatty acids (methyl ester) of the cotton seed oil.

Component of fatty acid	Absorption of Oxygen (O ₂ ml/g)										
	0.0	0.1	0.4	1.0	1.9	5.0	12.0	21.6	28.4	37.9	42.6
C 6:0				trace	trace	0.4	1.0	2.7	2.9	3.9	4.0
C 8:0	trace	0.1	0.2	0.5	0.5	0.8	1.8	3.2	3.8	3.7	3.8
C 10:0	trace	trace	trace	0.1	0.1	0.2	0.6	0.9	1.2	1.2	1.0
C 11:0			trace	trace	trace	trace	0.2	0.6	0.5	0.6	0.5
C 12:0	trace	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.4	0.5	0.5	0.6	0.5
C 13:0			trace	trace	trace	trace	0.1	0.4	0.4	0.4	0.4
C 13:1			trace	0.3	0.2	0.3	0.6	0.9	0.8	0.6	0.4
C 14:0	0.9	1.0	1.2	1.3	1.5	1.5	2.1	2.5	2.4	2.6	2.5
C 15:0	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	0.5	0.7
C 16:0	20.3	19.7	19.8	20.6	21.5	21.9	22.6	23.5	26.5	30.0	30.5
C 16:1	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0
C 17:0	0.3	0.5	0.5	0.6	0.6	0.8	1.0	2.6	2.7	0.5	1.6
C 17:1	0.3	0.3	0.6	0.5	0.5	0.4	0.6	1.0	0.4	3.8	3.7
C 18:0	3.1	3.0	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	4.3	4.5	4.6	4.7
C 18:1	18.1	18.0	18.4	18.6	18.3	18.3	18.5	19.9	20.6	21.7	21.6
C 18:2	53.5	53.5	51.1	49.4	48.9	47.8	42.9	32.4	29.1	19.9	19.2
C 20:0	0.7	0.7	0.5	0.5	0.7	0.6	0.6	0.8	0.6	1.1	1.1
C 20:1	1.1	1.1	1.5	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.0	1.1	1.2
C 22:0	trace	0.2	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.5
C 22:1	1.0	1.0	1.0	1.2	1.3	0.5	0.9	1.0	0.9	0.9	1.5

綿実油の構成脂肪酸はオクタデカジェン酸が主体をなし総脂肪酸量の 53.5% をしめている。ヘキサデカン酸が 20.3%, オクタデセン酸が 18.1% で、これら3種の脂肪酸が 91.9% をしめている。なおヘプタデカン酸およびヘプタデセン酸が少量ながら試料油中に含まれている。奇数酸が魚油中に存在することはすでに多くの報告があるが植物油については少ない。この場合奇数酸が天然に存在したか、あるいは二次的に生成したかの点について考えてみると、おそらくヘプタデカン、ヘプタデセン酸は天然に存在しているのではなかろうと推察される。第3表において、酸素の吸収に伴い、炭素数 17 以外の別の奇数酸が出現してくる。これは多分脂肪酸の酸化分解に伴い二次的に生成したものと考えられる。ヘプタデカン酸およびヘプタデセン酸の場合には、これらの酸を生成する母体になる脂肪酸が見当たらないが、第8および第9図から C_{17:1} 酸のピークが増大していることからこの2種の奇数酸は天然に存在していないものと考えらる。すなわち、その量に変化しない脂肪酸のガスクロマトグラムのピーク面積は増大したり、また減少したりすることは余りないからである。

c) 自動酸化による脂肪酸組成の酸化

本試料が自動酸化を受け、その結果、最も影響されるものは 53.5% 含有されているオクタデカジェン酸である(第5図)。吸収酸素量に対しほとんど直線的に減少してくる。このことは自動酸化によりオクタデ

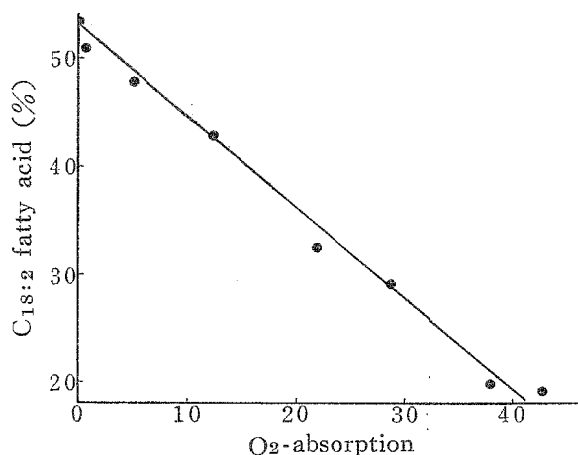


Fig. 5. Change in content of C_{18:2} fatty acid with oxidation.

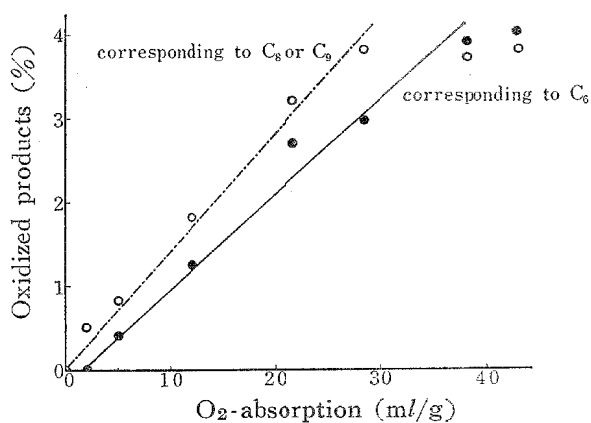


Fig. 6. Increasing of decomposition products by oxidation.

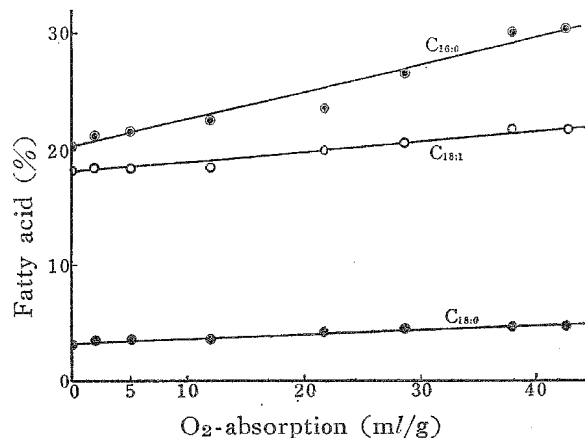


Fig. 7. Change in contents of C_{16:0}, C_{13:1} and C_{18:0} fatty acid with oxidation.

カジェン酸が最も酸素の攻撃を受け易く、酸化分解してしまうことを示している。また酸素の吸収に伴い、最初は全く存在しなかった化合物 (C_6 および C_8 または C_9 相当の保持時間をもつ物質) のピークが出現してくる (第9図)。これは酸化されたオクタデカジェン酸の分解生成物と推察される。これら分解生成物

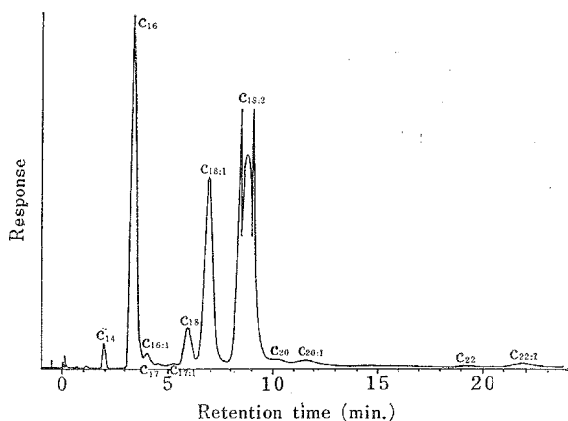


Fig. 8. Gas-chromatogram of cotton seed oil (methyl ester) before oxidized.

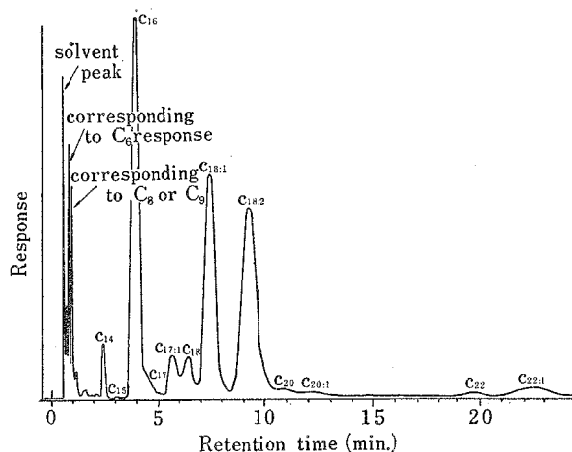


Fig. 9. Gas-chromatogram of cotton seed oil (methyl ester) after oxidized (42.6ml/g O_2 -absorption).

は多分遊離酸かまたはカルボニル化合物であろう。第2図に示された酸価の増加は主としてこれら酸化分解生成物に因があるものと思われる。酸価から計算すると分解生成物の約30%はカルボキシル基をもっているようである。カルボニル試験は本実験では行なわなかったため、はっきり言及できないが残りのものがおそらくカルボニル化合物であろうと推察される。

第7図にヘキサデカン酸、オクタデカン酸およびオクタデセン酸含量の酸素吸収量に対する変化を示したが、これは酸素吸収に伴いわずかずつ増加の傾向にある。このことはガスクロマトグラフ分析で脂肪酸組成変化を追求した場合の典型的な例である。すなわち、ある2種の脂肪酸が減少した場合、減少しなかった脂肪酸の相対値 (%) が増加する。この傾向はオクタデカジェン酸以外の脂肪酸にある。

オクタデカジェン酸が酸化により減少した量は 33% であったが、そのため新しく生成した化合物 (C_6 , C_8 または C_9 相当のもの) は約8%に過ぎない。このほか溶剤ピークと重なる為に定量し得なかった C_4 相当の化合物が当然生じているはずであるが (第9図)、この量もやはり3~4%前後のものと思われる。すなわちオクタデカジェン酸の減少量とその分解生成物と思われる化合物の総量は一致しなかった。これは前に言及した量的に余り変化のなかった他の脂肪酸が相対的に増加したためと考えられる。

結 論

綿実油メチルエステルの脂肪酸組成ならびにそれらの自動酸化による影響をガスクロマトグラフィーから検討した。その結果次のことが推論される。

1. 酸素吸収に伴いヨウ素価は直線的に減少し酸価は増加する。
2. 試料油の脂肪酸組成は第3表に示すとおりである。主成分であるオクタデカジェン酸は酸化に伴い直線的に減少してくる。その間二重結合1個の脂肪酸は酸化され難い。
3. オクタデカジェン酸の減少にともない低級の分解生成物が生成してくる。これらのガスクロマトグラフ分析における保持時間は C_6 , C_8 または C_9 に相当する。そしてこれらのものは、おそらくカルボン酸あるいはカルボニル化合物であろう。

4. 本綿実油中に C_{17} の奇数酸を認めた。これは天然に含有されているものかどうかははっきりしない。また酸化の進行に伴い出現する他の奇数酸はおそらく、第二次的なものと考えられる。

最後に実験に協力していただいた溝田忠門君に謝意を表します。

文 献

1. 上田 正・藤田悠紀夫・桑野敏一, 1965 : 本報告 14, 21.
2. 白井 浩・吉家和彦, 1962 : 油化学, 11, 551.
3. METCALFE, L. D. and A.A. SCHMITZ, 1961 : *Anal. Chem.*, 33, 363.
4. 豊水正道・富安行雄, 1962 : 日水産, 28, 526.
5. IVERSON, J. L., D. FIRESTONE and W. HORWITZ, 1963 : *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 46, 718.
6. PRIVETT, O.S. and M.L. BLANK, 1962 : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 465.
7. 石井義郎, 1958 : 脂質化学, 1, 共立出版.
8. DAHLE, L. K. and R.T. HOLMAN, 1961 : *Anal. Chem.*, 33, 1960.