

# 脂質の酸化—I.\*

## 鯨肝油の構成脂肪酸および空気吹込み酸化の影響について

上田 正・藤田悠紀夫・桑野紘一

### Oxidation of Lipids—I.

#### Effect of Air Blow Oxidation on the Fatty Acids of the Shark Liver Oil

By

Tadashi UEDA, Yukio FUJITA and Kōichi KUWANO

The effect of air blow oxidation on the fatty acids of the shark liver oil has been studied by gas-liquid chromatography (GLC). The results obtained are given in Tables 3 and 4, and may be summarized as follows:

1. The components of  $C_{20:4}$ ,  $C_{22:4}$ ,  $C_{22:5}$ ,  $C_{22:6}$ ,  $C_{22:7}$  acids were decreased by air blow oxidation.

2. Epoxides or hydroxy acids were not found in oxidized oil in the GLC analysis.

On the basis of these results, it was reasonably assumed that the decreasing in iodine value of the sample oil (Table 3) by air blow oxidation was due to decomposition of the poly-unsaturated fatty acids.

最近、ガスクロマトグラフィーの脂質への応用が盛んになり、脂質中の構成脂肪酸の分析<sup>1) 4)</sup>が広く行なわれている。また脂質の自動酸化については、その酸化の機構や酸化により生ずる中間生成物等の研究<sup>2) 6)</sup>は多数あるが酸化によって構成脂肪酸量がどのような影響をうけるかについての研究は少ない。本報においては、鯨肝油の構成脂肪酸の同定、定量およびその脂肪酸組成の空気吹込み（鯨肝油混合脂肪酸メチルエステル）による影響をガスクロマトグラフィーにより検討した。

### 実験方法

a) 試料油 下関市内の一煉製品業者より入手した新鮮な肝臓よりアルカリ消化法によって鯨肝油をえた。

---

\* 水産大学校研究業績 第438号, 1964年11月18日 受理  
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 438  
Received Nov. 18, 1964  
日本水産学会昭和39年度秋季大会において発表

この試料油を常法により鹼化し、不鹼化物を除去して混合脂肪酸をえた。これを塩酸1%メタノール溶液でエステル化<sup>4)</sup>10し、混合脂肪酸メチルエステルをえた。なお試料油およびそのメチルエステルの性状は第1表に示す通りである。

Table 1. Properties of the shark liver oil and its methyl ester.

	Acid value	Saponification value	Iodine value
Shark liver oil	0.12	196.8	118.7
Methyl ester	0.26	194.0	115.2

b) 酸価、鹼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) 過酸化価の測定 DAHLE, HOLMAN 等によって改良されたヨージメトリー法<sup>8)</sup>を用いた。すなわち、2%のチオグリコール酸オクチルを含むエタノール、酢酸、クロロホルム混合溶液中で、過酸化物とヨウ化カリウムよりヨウ素を遊離させ、このヨウ素をチオグリコール酸オクチルに結合させる。過剰のチオグリコール酸オクチルを標準のヨウ素液で滴定し、遊離されたヨウ素量より活性酸素の量を mol eq./kg の単位で求めて過酸化価とした。

d) カルボニル基数の測定 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン法<sup>7)</sup>によった。すなわちシナナムアルデヒドを標準物質として用い、試料のメチルエステル 1 kg 中のカルボニル基数をシナナムアルデヒドの mg 数で示した。吸光度の測定は平間製光電比色計を使用し 440 m $\mu$  の波長で行なった。なお本実験のカルボニル基数は試料中に残存しているカルボニル化合物を対照としたものである。

e) 構成脂肪酸の同定および定量 ガスクロマトグラフィー法を用いた。定量は半値巾法により各成分に相当するピーク面積を測定し、これより相対的な割合を求めた。

ガスクロマトグラフィー法による分析においては、魚油等の場合試料油メチルエステルのクロマトグラムのみでは成分の同定が困難なために、豊水・富安の方法<sup>5)</sup>に従い、水添試料<sup>9)</sup>および臭化物除去試料のクロマトグラムをあわせ検討した。装置およびガスクロマトグラフィー分析の条件は第2表に示す通りである。

Table 2. Conditions for gas-liquid chromatographic analysis.

Apparatus : SHIMADZU GC-1B type

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

Column : 4 mm diameter, 3 m length

Column temperature : 210°C

Detector : Hydrogen flame ionization detection system, detector temperature 240°C

Carrier gas : Nitrogen gas, flow rate 60 ml/min., pressure 1.1 kg/cm<sup>2</sup>

Flow rate of hydrogen gas : 48 ml/min.

Flow rate of air : 1.57 l/min.

f) 通気酸化処理 35°C で 0.5 l/min の乾燥空気を所定時間吹込んだ。

## 実験結果および考察

通気酸化による試料メチルエステルの性状変化を第3表に示した。この実験値は他の研究結果と同様に、酸化の進行と共に酸価、過酸化価およびカルボニル基数が増加し、ヨウ素価が減少していることを示している。

一般に過酸化価は酸化の進行と共に最大値に達したのち、酸化生成物の分解速度の増加にともない減少

してくるが、本実験においてもほぼ同様な結果を示している。過酸化値が最大値に達したところは、酸化開始後14~16日目頃と考えられる。すなわち14~16日目頃に過酸化物の生成速度と分解速度がほぼ一致したものと考えられる。

Table 3. Effect of air blow oxidation on shark liver oil (methyl ester).

Temperature : 35°C, rate of aeration : 0.5 l/min.

Duration (days)	Acid value	Iodine value	Peroxide value (mol eq./kg)	Number of Carbonyl group (mg Cinnamaldehyde equivalent/kg)
0	0.26	115.2	1.06	0.041
3	0.26	114.1	2.12	0.048
5	0.27	112.6	3.50	0.048
7	0.30	105.8	1.82	0.30
10	0.38	94.8	2.85	0.32
12	0.39	95.0	8.30	0.63
14	0.65	94.1	8.72	0.71
16	0.64	78.5	8.61	0.72
17	0.71	72.0	8.55	0.79

Table 4. Change of fatty acid composition of the shark liver oil by air blow oxidation.

Temperature : 35°C, rate of aeration : 0.5 l/min.

Component of fatty acid	Duration (days)		
	0	14	17
C <sub>12</sub> :0	0.16%	0.16%	0.51%
C <sub>12</sub> :1	0.04	0.06	0.29
C <sub>14</sub> :0	2.47	2.44	2.87
C <sub>15</sub> :0	1.07	0.80	1.47
C <sub>16</sub> :0	22.78	25.01	25.72
C <sub>16</sub> :1	16.32	15.32	17.40
C <sub>16</sub> :2	0.88	2.30	3.37
C <sub>18</sub> :0	6.52	7.03	7.44
C <sub>18</sub> :1	25.26	24.73	30.06
C <sub>18</sub> :2	2.55	1.74	2.65
C <sub>20</sub> :0	0.87	0.46	0.66
C <sub>20</sub> :1	2.16	1.81	2.32
C <sub>20</sub> :2	1.11	0.70	0.92
C <sub>20</sub> :6	3.38	2.64	1.35
C <sub>22</sub> :0	0.35	0.28	0.50
C <sub>22</sub> :1	2.11	1.75	1.36
C <sub>22</sub> :4	0.61	0.02	0.00
C <sub>22</sub> :5	0.55	0.75	0.00
C <sub>22</sub> :6	1.54	1.95	0.22
C <sub>22</sub> :7	8.00	8.64	1.74
C <sub>23</sub> :0	0.88	0.30	0.45
C <sub>24</sub> :0	0.35	1.05	0.40

鮫肝油の構成脂肪酸ならびに通気酸化による変化を示すと第4表の通りである。鮫肝油を構成する脂肪酸を量的に見た場合には、 $C_{16}$  酸と  $C_{18}$  酸が大半をしめている。また少量ながら  $C_{15}$  酸のような奇数酸をも含有している。所謂高度不飽和酸と云われる酸は  $C_{20}$  と  $C_{22}$  酸の中に含まれる。

現在、脂質の自動酸化の反応機構<sup>6)</sup>は次のように考えられている。すなわち不飽和結合の  $\alpha$ -メチレン基上の水素原子がラジカル反応によって除かれたのち酸素と結合して過酸化遊離ラジカルを生じる。次いでこの過酸化遊離ラジカルは他の不飽和基より新しい水素原子を奪いヒドロパーオキシドを生成する。しかもこれらの反応は連鎖的に起こる。なお実際の自動酸化におけるヨウ素価の減少はエポキシドとかオキシ酸の生成と云ふことで説明づけられている。

しかし本実験の結果では試料メチルエステルのヨウ素価 115.2 が72 付近に低下した通気17日目の試料のガスクロマトグラムの結果より、その構成脂肪酸の組成を見ると、高度不飽和酸である  $C_{20:6}$ ,  $C_{22:4}$ ,  $C_{22:5}$ ,  $C_{22:6}$  および  $C_{22:7}$  酸は大きく減少していることを示している。特に  $C_{22:4}$   $C_{22:5}$  酸はガスクロマトグラフィーで検出出来ない量まで減少している。なおエポキシドとかオキシ酸らしい別の新しいピークもガスクロマトグラムに現われていない。また  $C_{16:0}$ ,  $C_{16:1}$ ,  $C_{16:2}$ ,  $C_{18:0}$ , および  $C_{18:1}$  酸は増加している。 $C_{20:0}$   $C_{20:1}$ ,  $C_{22:0}$  および  $C_{22:1}$  酸の相対量には変化がなかった。

これらのことからヨウ素価の減少は高度不飽和酸の分解により起こるものではないかと考えられる。しかし高度不飽和酸がヒドロパーオキシドから直接に分解されるか、または一度オキシ酸とかエポキシドになり、その後分解されるのかは今後の研究をまたなければはっきりしない。

なお  $C_{16:0}$ ,  $C_{16:2}$   $C_{18:1}$  酸が特に増加しているが、これは高度不飽和酸が減少した結果、相対的にこれらの酸の割合が増加したものか、または高度不飽和酸の分解によってこれらの酸が生成されたため増加したものかはっきりしない。

## 要 約

1. ガスクロマトグラフィーにより、鮫肝油構成脂肪酸を同定、定量した。また通気酸化による構成脂肪酸の変化もあわせて検討した。その値は第3表に示す通りである。
2. 試料メチルエステルを通気酸化した場合、高度不飽和酸である  $C_{20:6}$ ,  $C_{22:4}$ ,  $C_{22:5}$ ,  $C_{22:6}$  および  $C_{22:7}$  酸は減少した。また本実験のガスクロマトグラフィー分析の条件ではエポキシドとかオキシ酸のような酸化により生成される新しい化合物のピークは認められなかった。このことより酸化による、試料油のヨウ素価の減少は高度不飽和酸の分解によるものと思われる。
3. 通気酸化により、 $C_{16:0}$ ,  $C_{16:2}$  および  $C_{18:1}$  酸の著しい増加が認められた。これは高度不飽和酸の分解の結果これらの酸が生成されたものか、または高度不飽和酸が減少したために相対的に増加したものかはっきりしない。

## 文 献

- 1) IVERSON, J. L., D. FIRESTONE and W. HORWITZ, 1963: *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **46**, 718.
- 2) PRIVETT, O. S. and M. L. BLANK, 1962: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 465.
- 3) 土屋知太郎・大久保修, 1952: 工化, **55**, 743.
- 4) 臼井 浩・吉家和彦, 1962: 油化学, **11**, 551.
- 5) 豊水正道・富安行雄, 1962: 日水産, **28**, 526.
- 6) 石井義郎, 1958: 脂質化学, **1**, 共立出版.
- 7) 光永新二・島村馬次郎, 1958: 油化学, **7**, 275.

- 8) DAHLE, L. K. and R. T. HOLMAN, 1961 : *Anal. Chem.*, **33**, 1960.
- 9) 中村 三男, 1937 : 工化, **40**, 442.
- 10) METCALFE, L. D. and A. A. SCHMITZ, 1961 : *Anal. Chem.*, **33**, 363.