

脂質の酸化—Ⅲ*

ナタネ油脂肪酸メチルエステルの自動酸化について

上 田 正

Oxidation of Lipids—III

Effect of Autoxidation on the Fatty Acid of the Rape Seed Oil

By

Tadashi UEDA

In the previous papers of this series^{1) 2)}, the author reported the changes of fatty acid composition caused by autoxidation with methyl esters of the shark liver and cotton seed oils. This paper deals with the fatty acid composition and its change on gas-liquid chromatogram during autoxidation of the rape seed oil. And the dependence of chemical properties of the methyl ester of sample oil was also studied on the extent of oxygen absorbed.

The results obtained may be summarized as follows:

1. Nineteen kinds of fatty acid were detected in the rape seed oil, and docosenoic acid was the major component (43.06%).
2. The amount of oxygen absorbed in oil increased as a sigmoid curve with autoxidation (Fig. 1).
3. The contents of octadecadienoic, eicosenoic, and docosadienoic acids decreased with absorption of oxygen, while the substances corresponding to odd-numbered fatty acids (C_{11} , C_{13} , and C_{15}) occurred on gas-liquid chromatogram (Fig. 12). But the docosenoic acid which had been the chief component of sample oil did not change in content during this experiment.

Although there are many studies³⁾ about the natural occurrence of odd-numbered fatty acids in fish oils, further experimentation is necessary to clear this possibility from the present investigation.

前報¹⁾において、綿実油脂肪酸メチルエステルの自動酸化における、構成脂肪酸の変化およびそれとともに性状変化した試料の分析結果を報告した。本報告では試料にナタネ油を用い、前と同様にメチルエステ

* 水産大学校研究業績 第479号, 1966年8月31日 受理
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 479
Received Aug. 31, 1966

ルとし、これを自動酸化させその性状変化を検討した。その結果は前報とほぼ同じであった。また同時に食用脂質の酸化の評価についても若干の知見を得たので報告する。

1. 実験方法

1-1 試料油；昭和40年度産なたねからアセトンおよびエーテルを溶媒とする抽出法でなたね油を採取し、常法により精製して精製なたね油を得た。これをケン化して混合脂肪酸を得、つぎに1%メタノール性塩酸でエステル化³⁾⁴⁾して、なたね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。

Table 1. Chemical properties of the rape seed oil and its methyl ester used for this experiment.

Samples	Acid value	Saponification value	Iodine value	Peroxide value (m-eq/kg)	Carbonyl number (mol-eq/kg)
Rape seed oil	0.34	163.1	102.7	10.0	0.36
Its methyl ester	1.21	159.6	101.3	10.0	0.59

1-2 酸価、ケン化価およびヨウ素価の測定；ヨウ素価は WIJS 法により、その他は常法によった。

1-3 過酸化物価の測定；前報と同一方法⁵⁾により行ない O_2 -m.eq./Kg で表わした。

1-4 カルボニル数の測定；HENICK 法に準じた光永、島村らの方法⁶⁾によった（シナムアルデヒドとして moleq./Kg）。

1-5 構成脂肪酸の同定および定量；前報と同様にガスクロマトグラフィーで行ない、同定および定量は豊水、富安の方法⁷⁾に従った。なお本実験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。

1-6 酸化方法および吸収酸素量の測定；前報¹⁾と同様に行なった。

Table 2. Condition 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 system : Hydrogen flame ionization detection system

Detector temperature : 215°C

Carrier gas : N_2 gas, flow rate 60 ml/min., pressure 1.0 kg/cm²

Flow rate of hydrogen gas : 48 ml/min.

Flow rate of air : 1.5 l/min.

2. 実験結果および考察

2-1 試料メチルエステルの酸素吸収；本実験の酸化条件で自動酸化させた場合、試料メチルエステルの吸収酸素量は酸化日数にともない、S字型曲線を描いて増加した（第1図）。これは明らかに自動酸化に

初期段階（誘導期）のあることを示している。すなわち、酸素の吸収は酸化開始から10日目ごろまでは少ないが、20日目ごろから急に増加し、そして、35日以後から少し減少した。この減少は後述するようにオクタデカジエン酸量が酸化により減少したためであると考えられる。

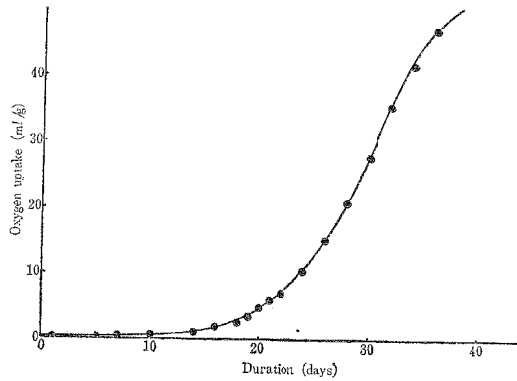


Fig. 1. Dependence of the autoxidation time on amount of absorbed oxygen in methyl ester of the rape seed oil at 35°C.

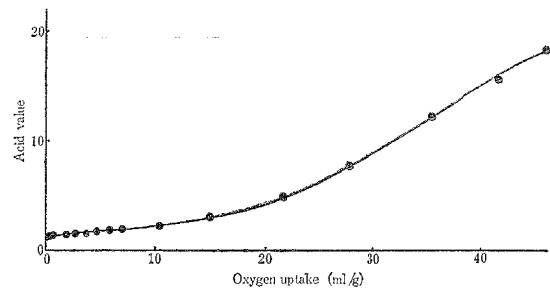


Fig. 2. Change of acid value of the rape seed oil (methyl ester) with oxygen uptake.

2-2 試料メチルエステルの性状変化

2-2-1 酸価の変化；酸価は吸収酸素量に対しゆるやかなS字型曲線的な関係を示している。酸価は酸素吸収量が10 ml/g（酸化開始後24日目）を越えるころから漸増している。酸価の増加は、もちろん遊離脂肪酸の増加を示すのであるが、この場合、エステル結合（メチル）からの分解と考えるよりも不飽和部位からの開裂により新しい遊離脂肪酸が増加するものと考えた方が妥当である。酸化の初期に酸価の急激な増加が認められないのは、不飽和脂肪酸の不飽和部位からの分解がまだ起こっていないか、または分解しても酸にまで二次酸化を受けていないからであると考えられる。

2-2-2 ヨウ素価の変化；ヨウ素価は酸素の吸収にともない、ほとんど直線的に減少を示している（第3図）。酸素吸収量が2 ml/g（酸化開始後15日目）まではヨウ素価の減少はあまり目立たない。ヨウ素

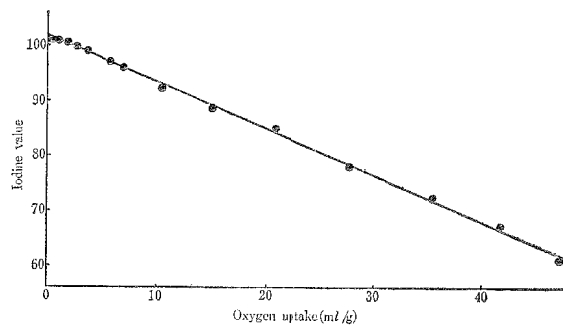


Fig. 3. Change of iodine value of the rape seed oil (methyl ester) with oxygen uptake.

価の減少が吸収酸素量に対してほとんど直線的な関係を示すことから、酸化度を評価するパラメーターとして酸素吸収量を考えると、ヨウ素価の測定によりどの程度酸素吸収があったかが判断できる。

2-2-3 ケン化価の変化；ケン化価は第4図に示すように酸素吸収量とともに増加する。これは酸価

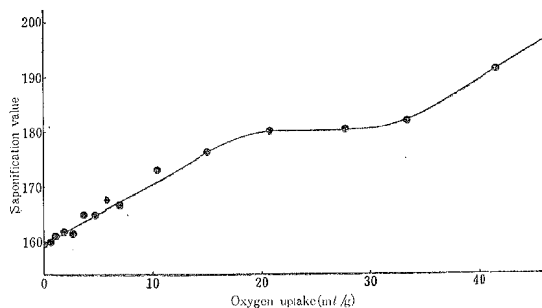


Fig. 4. Change of saponification value of the rape seed oil (methyl ester) with oxygen uptake.

の増加の場合と類似の傾向を示している。このケン化価の増加は、原試料エステルの酸化分解による低分子化および新しく生じた遊離酸のためと考えられる。

2-2-4 カルボニル数の変化；酸化にともないカルボニル数は第5図に示すようにほぼ直線的に増加

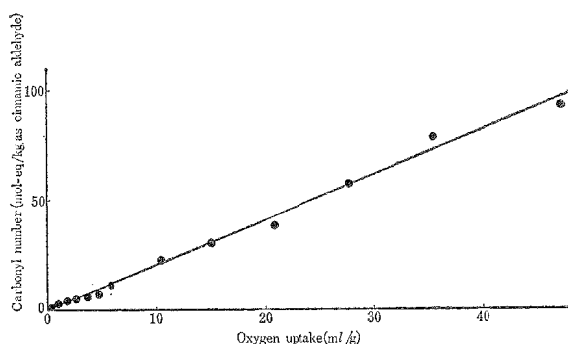


Fig. 5. Change of carbonyl number of the rape seed oil (methyl ester) with oxygen uptake.

した。このことから分解生成物中にカルボニル化合物が存在することは明白であるが、本実験のガスクロマトグラフィーではどのような化合物が生成したかは、はっきりしなかった。しかし酸素吸収量に対し直線的な関係を示すところから、酸化度を評価するパラメーターとしては重要なものである。

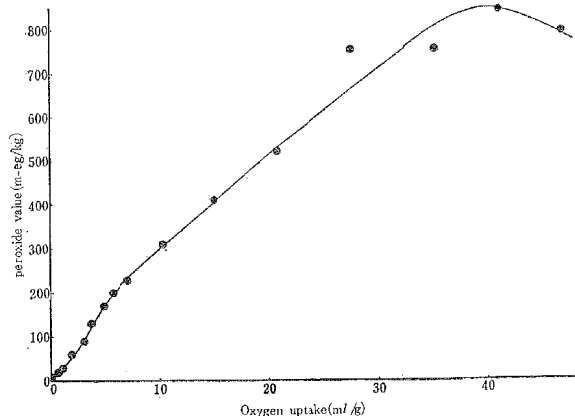


Fig. 6. Change of peroxide value of the rape seed oil (methyl ester) with oxygen uptake.

トグラフィーではどのような化合物が生成したかは、はっきりしなかった。しかし酸素吸収量に対し直線的な関係を示すところから、酸化度を評価するパラメーターとしては重要なものである。

2-2-5 過酸化値の変化；第6図に過酸化値の変化を示す。酸素吸収量が41ml/g付近で最大値840 O₂-m. eq./Kgを示している。これは酸化がおだやかに行なわれたために過酸化物の生成が多かったものと思われる。過酸化値をもって酸化の程度を評価することは、脂質の初期酸化を検討するには最もよい方法と考えられる。しかし酸化の進行したものについて評価する場合にはあまり適当なものといえない。

2-3 酸化による脂肪酸組成の変化

2-3-1 ナタネ油の脂肪酸組成；ナタネ油構成脂肪酸の主体をなすものは、ドコセン酸 (C_{22:1}) で

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

Component of fatty acid	Absorption of oxygen (O ₂ ml/g)										
	0.0	0.30	0.59	1.83	3.59	10.37	20.80	27.76	35.39	41.67	46.95
Corresponding to C ₈	0.18	0.04	0.12	0.11	0.20	0.41	0.86	0.97	1.39	1.19	1.59
Corresponding to C ₆	0.08	0.12	0.06	0.27	0.11	0.41	0.98	0.82	1.91	1.72	1.74
Corresponding to C ₈	0.06	0.03	0.04	0.08	0.11	0.19	0.35	1.56	2.26	2.35	2.64
C ₁₀	trace	trace	trace	0.06	0.11	0.24	0.54	0.87	0.95	1.16	0.63
C ₁₁	0.17	0.12	0.13	0.22	0.24	0.44	0.79	1.07	1.14	1.58	1.38
C ₁₂	0.00	trace	trace	0.06	0.08	0.22	0.54	0.79	0.92	1.21	1.41
C ₁₃	0.00	0.00	trace	trace	0.06	0.14	0.22	0.15	0.21	0.23	trace
C ₁₃ :1	0.00	0.00	trace	trace	0.06	0.34	0.56	0.69	0.70	0.70	0.63
C ₁₄	0.06	0.09	0.12	0.18	0.24	0.34	0.56	0.69	0.70	0.70	0.63
C ₁₄ :1	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	0.12
C ₁₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.30	0.38	0.46	0.66
C ₁₅ :1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.20	0.27	0.32	0.39
C ₁₆	3.11	2.86	3.03	2.99	3.33	3.36	3.39	3.80	3.90	4.20	4.35
C ₁₆ :1	0.29	0.46	0.54	0.40	0.40	0.41	0.66	0.74	0.68	0.84	1.02
Corresponding to C ₁₇ :1 or C ₁₆ :2	0.06	0.22	0.27	0.30	0.33	0.54	1.24	1.77	2.57	2.77	2.94
C ₁₈	1.34	1.40	1.41	1.34	1.34	1.44	1.81	2.10	2.15	2.42	2.34
C ₁₈ :1	12.96	12.26	12.56	12.70	13.21	13.76	12.85	13.08	13.23	13.88	13.38
C ₁₈ :2	12.88	12.11	12.24	12.34	11.82	10.12	7.07	5.96	4.02	2.91	2.22
C ₂₀	1.06	1.36	1.62	1.44	1.31	1.44	1.66	1.67	1.91	2.10	2.01
C ₂₀ :1	17.73	17.01	16.60	16.67	16.16	14.27	11.93	11.41	11.00	10.32	10.02
C ₂₀ :2	1.13	2.04	1.83	1.26	1.27	0.86	1.79	2.13	1.32	1.79	1.65
C ₂₂	1.03	1.88	1.49	1.02	0.89	0.86	1.73	1.79	1.35	1.86	2.01
C ₂₂ :1	43.06	41.50	41.85	43.52	43.40	44.26	42.36	41.86	42.73	40.82	40.49
C ₂₂ :2	1.85	3.17	2.63	1.83	2.21	2.35	2.73	2.62	0.47	trace	trace
C ₂₄ :1	0.51	1.16	1.38	1.08	1.05	1.08	2.26	1.08	1.32	1.72	1.83
C ₂₂ :1 (OH)?	2.33	1.99	2.02	2.00	2.01	2.01	2.00	2.05	2.09	2.05	2.04

43.06%を占めていた。エイコセン酸 ($C_{20:1}$)、オクタデセン酸 ($C_{18:1}$) および オクタデカジエン酸 ($C_{18:2}$) がそれぞれ 17.73%, 12.96%, および 12.88% であり、以上 4 種の脂肪酸で 86% 以上を占めている (第 3 表)。なお $C_{17:1}$ 酸 (奇数酸) の存在が痕跡程度ではあるが認められた。しかしこれは天然に存在したのかあるいは試料調製中に第 2 次的に生じたものか、はつきりしなかった。また $C_{22:1(OH)}$ なるオキシ酸に相当すると考えられる化合物の存在も認めた (第 11 図)。ガスクロマトグラフィーにおけるカラム温度を $180^{\circ}C$ にした場合このものは $C_{22:1}$ 酸とはつきり分離し二つのピークになった。

2-3-2 酸化による構成脂肪酸の変化；酸化にともない減少した酸は、オクタデカジエン酸 ($C_{18:2}$)、エイコセン酸 ($C_{20:1}$)、およびドコサジエン酸 ($C_{22:2}$)、であった。このうち $C_{18:2}$ 酸および $C_{20:1}$ 酸は酸素の吸収がはじまるとすぐに減少しはじめている (第 7 図)。とくに $C_{18:2}$ 酸は、ほぼ直線的に減少し

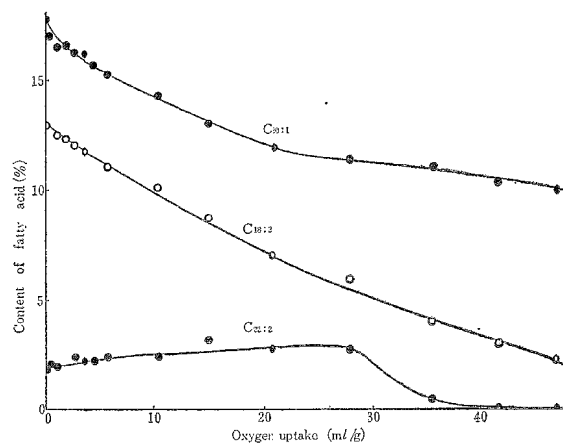


Fig. 7. Effect of autoxidation on the contents of octadecadienoic acid, eicosenoic acid, and docosadienoic acid.

ている。これは前報¹⁾における綿実油中の $C_{18:2}$ 酸と全く同じ結果を示した。 $C_{22:2}$ 酸は酸素吸収量が 28 ml/g 付近までは減少せず、こののち急に減少している。

$C_{20:1}$ 酸 (モノエン酸) が $C_{22:2}$ (ジエン酸) よりも早く分解しはじめたことは前報の綿実油の場合にはなかった。一般に脂質中の二重結合の数が増加するに従いその酸化速度は急激に増大するものであるが、この実験では特異な現象を示した。酸化により増加した酸、あるいは新しく生成した物質 (本報告では t_R の相当する酸として表示した) は、 $C_3, C_6, C_8, C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{13:1}, C_{14}, C_{15}, C_{15:1}, C_{16:1}$, および $C_{17:1}$ (水素

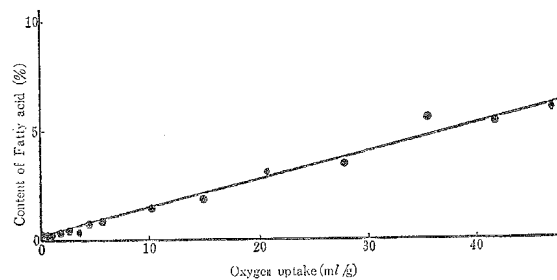


Fig. 8. Increase of decomposition products of which carbon number was less than 10 by autoxidation.

化により t_R が C_{16} 位置に移動した) などであった。これらの増加したものは、高級不飽和酸の分解によって

生じたカルボン酸、カルボニル化合物などであると考えられる。このうち、 C_{10} 以下のものの総量、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、および $C_{17:1}$ に相当する物質についての第8、9および10図に示した。

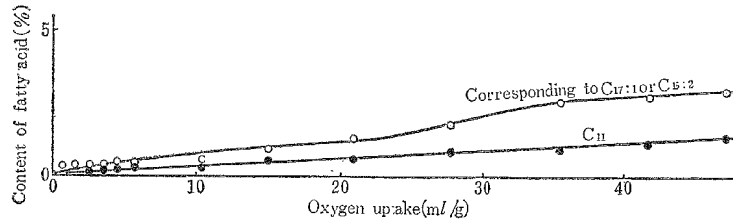


Fig. 9. Change of fatty acids contents (C_{11} and substance which was corresponded to $C_{16:2}$ or $C_{17:1}$) with autoxidation.

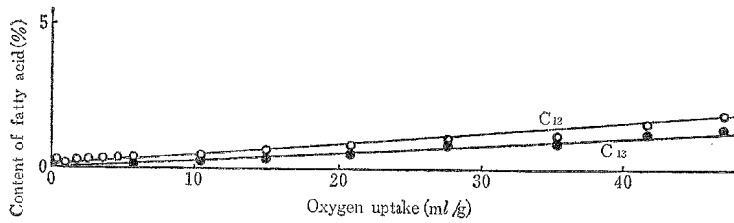


Fig. 10. Change of fatty acid contents (C_{12} and C_{13}) with autoxidation.

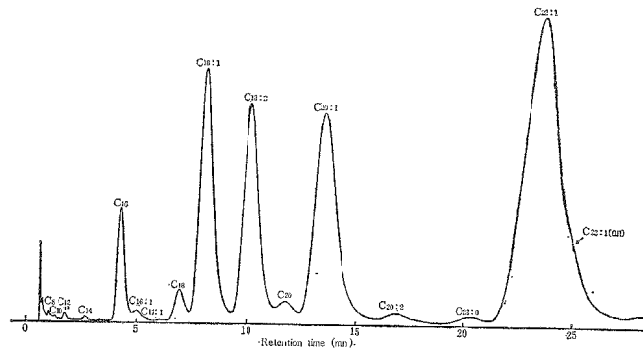


Fig. 11. Gas-liquid chromatogram of the rape seed oil (methyl ester) before autoxidation.

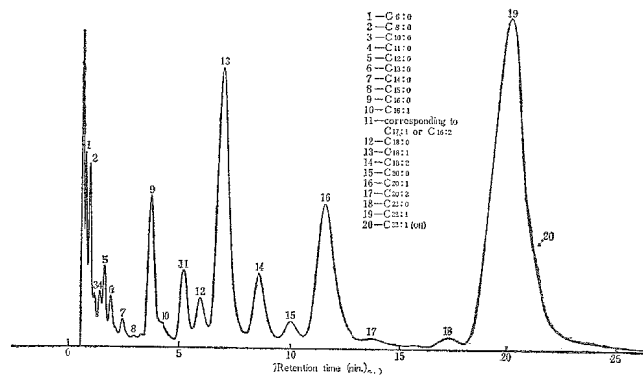


Fig. 12. Gas-liquid chromatogram of the rape seed oil (methyl ester) after autoxidation ($15.0 \text{ ml-O}_2/\text{g-sample}$).

これらの図から明かなように、脂肪酸含量の増加と酸素吸収量とは直線的な関係を示している。 t_R が $C_{17}:1$ に相当する物質は、水素化により C_{17} 酸の位置に移動せず、 C_{16} の位置に移動した。このことからおそらくこの物質は炭素数16のカルボニル化合物またはオキシ酸のようなものと推定される。また C_{11} , C_{13} , C_{15} などの奇数炭素数のものは、水素化によりその t_R に変動がなかった (第 11, 12, および 13 図)。

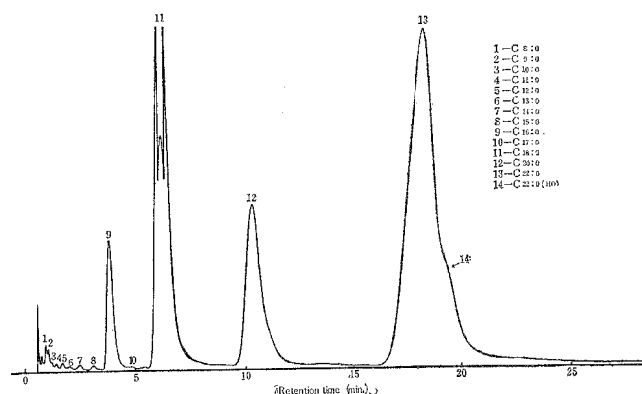


Fig. 13. Gas-liquid chromatogram of hydrogenated sample prepared from oxidized methyl ester of the rape seed oil (15.0 ml-O₂/g-sample).

現在、魚油の構成脂肪酸に関する研究⁸⁾において奇数酸が少量ながら存在することが認められており、また著者の実験結果からもその存在が認められた。しかしながらはたして天然に存在しているものであるか、あるいは試料油の採取およびエステル化中に生成したものであるか、検討の余地があるものと思われる。魚油のように高度不飽和酸を多量含むものについては、特に注意せねばならないと思われる。

3. 結 論

ナタネ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により検討した。なお同時に試料エステルの化学的性状も測定した。その結果次のことが推論される。

1. ナタネ油の構成脂肪酸の主体は、従来の分析結果のようにドコセン酸 (エルカ酸?) で 43.06 % を示した。その他 18 種の構成脂肪酸が見出された (第 3 表)。
2. 自動酸化にとまない、酸素吸収量は反応時間とともに S 字型曲線に従って増加した。
3. 自動酸化により $C_{18}:2$, $C_{20}:1$ および $C_{22}:2$ 酸の含有量は減少したが、特に $C_{13}:2$ 酸の減少割合が著しかった。
4. $C_{18}:9$, $C_{22}:2$, $C_{20}:1$ 酸の分解にとまない C_{11} , C_{13} , C_{15} などの奇数酸に相当すると考えられるものの生成を認めた。このことは脂質の構成脂肪酸研究においては注意しなければならない事柄と考えられる。
5. 酸素の吸収量をもって酸化の程度を評価する場合には、酸価、ケン化価、ヨウ素価、およびカルボニル数はそのパラメーターとして考えることができると思う。過酸化物質価の測定によって評価する時は、酸化の初期には良好な手段であるが、酸化がある程度進行した脂質に対しては不適当であると考えた。最後に実験に協力していただいた前野誼広君に謝意を表します。

文 献

- 1) 上田 正, 1965: 本報告, 14, No. 2, 1.

- 2) 上田 正・藤田悠紀夫・桑野紘一, 1965: 本報告, **14**, 21.
- 3) 白井 浩・吉家和彦, 1962: 油化学, **11**, 551.
- 4) METCALFE, L. D. and A. A. SCHMITZ, 1961: *Anal. Chem.*, **33**, 363.
- 5) DAHLE, L. K. and R. T. HOLMAN, 1961: *Anal. Chem.*, **33**, 1960.
- 6) 光永新二・島村馬次郎, 1958: 油化学, **7**, 275.
- 7) 豊水正道・富安行雄, 1962: 日水産, **28**, 526.
- 8) 例えば
GRUGER, E. H. JR., R. W. NELSON and M. E. STANSBY, 1964: *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **41**, 662.