豚脂及び石鹼に対する各種抗酸化剤の作用

吉 川 薫*・野 中 正 夫*

Studies on Antioxidants for Lard and Soap.

Kaoru Yoshikawa・Masao Nonaka

緒 言

抗酸化剤に就ては、近年油脂、食品、ビタミン等について種々研究され、その種類は非常に多く、フェノール系、含窒素、含硫黄物質等合成抗酸化剤が著しく擡頭して来た。又石鹼の分野に於ても戦後の油脂事情から原料面が相当制限を受け、石鹼の変敗に重大な関心が払われるようになった。

従来、変敗防止に有効な抗酸化剤の多くはそれぞれの化合物の系列に就てのみ検討され、系列を異にする化合物間の比較を行つた研究が少いように見受けられる。そこで油脂及び石鹼の抗酸化剤として認められている多くの物質の中約 30 種を選び、合成品又は市販品を油脂及び石鹼に加え、その変敗度を試験した。

実 験 の 部

1. 試 料

A. 抗酸化剤

1. チオ硫酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 市販品。
2. 珪酸ソーダ (Na_2SiO_3) 無水物の市販品、分析結果 Na_2O 28.4%, SiO_2 61.3%, 水不溶分 1.07%
3. マレイン酸 市販品、再結晶後の融点 129.5~130°C。
4. クエン酸 市販品、更結晶後融点 151.5~152.5°C
6. Thymol 市販品、再結晶後融点 50.5~51°C
6. Sustane 1-F 米国 U.O.P 会社製、3-t-Butyl-及び 2-t-Butyl-4-Hydroxylanisole の混合物。
7. Sustane 3-F Sustane 1-F 67%, Propyl gallate 20%, クエン酸 13% の混合物。
8. β -Naphthol 市販品、融点 120~121°C
9. α -Naphthol 市販品、融点 95~96°C
10. p-Nonyl phenol 米国 Jefferson Chemical CO. 製、分子量 215, ヒドロキシル価 253, 沸点 293~297°C n_D^{20} 1.513 比重 20/4°C 0.950
11. p-Lauryl phenol⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ ラウリン酸 (融点 44.5°C 中和価 281.2, 沸点 145~6°C/4 mm,) から得

られる。ラウリン酸クロライドを 40~45°C にてフェノールと反応させて得たフェニールラウレート、融点 23°C。沸点 207~209°C/14 mm. これを塩化アルミニウムに依り Fries 転位を行つて p-hydroxy-phenyl-Undecyl-Ketone を得る。融点 67~71°C。更にこれを亜鉛アマルガム、塩酸で還元して融点 63.5~64°C の p-Lauryl-phenol を得た。

12. Lauryl phenol⁽⁶⁾ (o-, p-混合物) ラウリルアルコール (沸点 143.5~144.5°C/15 mm, アセチル価 242.5) とフェノールを無水塩化亜鉛の存在で 175~185°C で 16 乃至 20 hr 反応し、200~204°C/12 mmHg 溜分の Lauryl phenol を得る。

13. 6-t-Butyl-m-cresol 米国 Koppers Co. 製、沸点 114°C/12 mm。

14. Hydroquinone 市販品、再結晶後の融点 170~170.5°C。

15. Anthraquinone 市販品、融点 284~287°C

16. N. D. G. A (Nordihydroguaiaretic Acid) 米国よりの輸入品。

17. Ethyl gallate⁽⁷⁾ 没食子酸 (無水物融点 238~239°C) をエタノールに溶解し、冷却しつゝ乾燥塩酸ガスを通じ、飽和後一夜放置、温浴にて 4 hr 温め、放冷後更に塩酸ガスを飽和し、洗滌後炭酸バリウムにて中和し、クロロフォルム溶液より再結晶して製した。融点 154~155°C。

18. n-Propyl gallate⁽⁸⁾ 没食子酸とプロピルアルコール (沸点 97°C) を 98% 硫酸の存在で 4 hr 煮沸し、過剰のプロピルアルコールを蒸溜後、アルコール性ソーダで中和、ベンゾール溶液より再結晶して得た。融点 146~146.5°C。

19. Iso-amyl gallate 前者と同方法で製した。融点 145°C。

20. Lauryl gallate⁽⁹⁾ 没食子酸 (0.15 モル) とラウリルアルコール (0.3 モル) を混じ、有機性溶剤としてニトロベンゼン (0.15 モル)、アニソール (2.9 モル) を用い、ナフタレン- β -スルホン酸 (融点 89~90.5°C) を触媒とし、油浴中にて約 20 hr 還流冷却器下で生成する水を連続的に除去しつゝ煮沸反応せしめ、反応後、水蒸気蒸溜に依り溶剤及びラウリルアルコールを溜出せし

* ミツワ化学研究所 (東京都墨田区寺島町八の一〇四) Mitsuwa Chemical Laboratory

め、残留物をベンゼン、石油エーテル混液より再結晶し融点 96.5~97°C の Lauryl gallate を得た。(C. 67.36 %, H. 8.69%)。

21. Ethylenediamine tetrasodiumacetate, 米国 Bersworth Chem Co. 製の “Versene” を用いた。

22. Dietholene triamine⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ エチレンジクロライド (沸点 83~84°C, n_D^{20} 1.4440) とアンモニア水を加圧釜中にて 150~160°C, 8.5~9 atm, 反応 1 hr にて酸性の反応生成物を得る。水分を精溜後、残留物を苛性ソーダで中和し、析出する食塩を吸引濾過後、母液を精溜すれば沸点 101~105°C/25 mm, n_D^{20} 1.4854 の本品と更に高分子のポリエチレンポリアミンが得られる。

23. Triethlenye tetramine 沸点 157~160°C/25 mm, n_D^{20} 1.4982

24. Tetraethylene pentamine 沸点 205~208°C/25 mm, n_D^{20} 1.5070

25. Triethanol Amine 市販品を精溜, 沸点 277~279°C/150 mm, n_D^{20} 1.1238

26. O-Toluybiguanide O-トルイジン塩酸塩に極く少量の水を加え、熔融状態 (90°C) に於てジシアンジアミド (融点 204~204.5°C) と反応せしめ水にて溶解した後、苛性ソーダで中和、析出する鱗片状結晶を水溶液より再結晶し、融点 145~146°C の目的物を得た。

27. β, β' -Thiodipropionic acid⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ エチレンクロロヒドリン (沸点 126~127°C, n_D^{20} 1.4420) とシアン化ソーダとを 45~50°C にて反応させて得たエチレンシアンヒドリンをチオニクロライドと氷冷下にて処理すれば β -クロルプロピオニトリル (沸点 173~4°C) を得る。これを脱水エーテルに溶解し、無水硫化ソーダの存在にて無水メチルアルコールを滴加、15~20°C にて反応せしめて得た β, β' -ジシアンジエチルスルフィド (融点 24°C) を 5 倍量の濃塩酸にて還流冷却下に 4 hr 煮沸し、放冷後析出した結晶を分離、水溶液より 2 回再結晶し融点 129~129.5°C, 酸価 631.2 の β, β' -Thiodipropionic acid を得た。

28. Thiourea 市販品, 融点 178~179°C

29. NN'-Diphenyl thiourea 市販品を 2 回再結晶, 融点 153~153.5°C

B. 油脂 新鮮な豚脂肉を湯浴で溶出して得た豚脂を用いた。その一般性状を表-1 に示す。

表-1 油脂の性状

性状 試料 油脂	融 点 (上昇点) °C	酸 価	鹼化価	沃素価	過酸化 物 価
1*	30.3	0.46	195.5	75.1	0.78
2*	30.0	0.64	193.6	79.1	0.26

* 1 には抗酸化剤 0.05%, 2 には 0.01% を配合した。

C. 石鹼 塩析石鹼生地を用いた。その性状は水分, 26.3% 遊離脂肪酸 0.25% (オレイン酸として) 遊離アルカリ 0, 不鹼化物 0.35% 脂肪酸融点 38°C, 中和価 217.4, 沃素価 41.6。

II. 油脂の酸化防止

油脂の酸敗を単に過酸化物価のみで判断するのは万全とは思われぬが、従来の研究から最も有力な因子であることは間違いないので、一応過酸化物価を以て比較した。試料油脂 20 g に前項に記した抗酸化剤を 0.05% 又は 0.01% 配合し (アルコール溶液にして加えた), 湯浴にて 80°C に加温しつつ径 2 cm の試験管を用い、油高約 7 cm, 下部より毛細管を通じて乾燥空気を 2 l/hr の速度で微細に分散せしめて、吹込み, 2 hr 毎に増加する過酸化物の生成量を過酸化物価で比較した。

過酸化物価⁽¹⁵⁾は次のようにして測定した。1~2 g の試料油脂を 20~40 cc のクロロホルムと氷醋酸の 1:1 混合液に溶解し, 50% の沃化カリ水溶液 1 cc を加え 30 sec 攪拌後, 100~200 cc の水を加え, 遊離した沃素を澱粉溶液を指示薬として 0.01 N チオ硝酸ソーダ規定液にて滴定し, 1 g に対する 0.01 N チオ硫酸ソーダ規定液の cc 数を以て過酸化物価を表わした。

試料油脂に抗酸化剤を 0.05% 又は 0.01% 配合した場合の時間の経過に伴い増加する過酸化物価を、図-1.2 に示す。

図-1 抗酸化剤 0.05% 配合時の過酸化物価の変化

図-2 抗酸化剤 0.01% 配合時の過酸化価の変化

更に豚脂に対して硼酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の 0.05 モル緩衝溶液を 1/4 重量加えて豚脂との接触面の pH を 9 位にし、振盪回数 150~160 r.p.m ストローク 9 Cm の振盪機により 80°C で酸化せしめ、増加する過酸化価を測定したが同様の結果しか得られなかつた。フェノール系物質はいづれも硼酸ソーダ溶液を黄褐色乃至茶褐色に着色した。但し 8 時間経過後、Hydroquinone は過酸化価 6.30, N.D.G.A は 3.42 を示し、抗酸化性が前実験に比し減少しているのが認められた。

III 石鹼の酸化防止

石鹼の変敗は変色のみでなく臭気も著しく悪化するが、その判定は更に一層難いので主として変色度を観察した。

試料石鹼生地に各種抗酸化剤を 0.01% 又は 0.05% 配合 (アルコール溶液として添加した) したものを小片 (4×3×1 cm) に切り、距離 8 cm, 温度 38~40°C にて紫外線照射を行いそれらの変敗度を測定した。変敗の度合は紫外線照射 10 hr 後に於て抗酸化剤を添加しない場合の変色度を (++++) にて表示し、無添加生地よりも激しい変色を現わすものは (×) の記号を用いた。酸化促進剤として $n/30$ 酢酸銅水溶液⁽¹⁶⁾ を被照射体の表面に塗布し、散光下室内にて 6 ヶ月自然放置 (1952. 9 月 20 日~1953. 3 月 20 日) した結果についても同じ記号で表示した。その結果は表-2 に示した。この結果は視覚に訴えて表わしたものであるが或程度の確実性を得る目的で 3~4 人の平均値を示した。

考 察

1 油脂に対する抗酸化剤の影響

1. フェノール系物質 Sustane 1-F, 3-F, Hydroquinone, N.D.G.A., Alkyl gallate は 0.01, 0.05% 添加にて何れも優れた抗酸化性を示し、その中でも Sustane 3-F が最も優れている。Alkyl gallate は 0.01% の場合、図-2 より明かな如く 8 hr 以後は過酸化価が殆ど上昇しないのは他の特質と異なる所である。又 Sustane 1-F は 0.01% 添加に於ては、0.05% の場合と異り直線的に過酸化価が上昇している。アルキルフェノールは前述のものより劣るが良好な抗酸化性を示している。

2. アミン系物質 アミン系物質は時間の経過に伴い次第に淡褐色乃至褐色を呈し、その中でも Diethylene triamine Tetraethylene pentamine は 0.05% 配合の場合は 2 hr 後に於て褐色を呈し、同時に過酸化価が急激に減少し、その後漸次増加の傾向を示す。これはエチレンアミンと過酸化物とが化学反応を起して呈色物質を生成する為過酸化価が減少し、未反応エチレンアミンの減少に伴い過酸化価が次第に増加するものと考えられる。又 0.01% 配合の場合は上述のような現象は現われず、時間の経過に従い過酸化価が上昇した。O-Toluybiguanide は 0.01, 0.05% いづれも良好な抗酸化性を示すが着色の恐れがある。実用的には、油脂着色の原因となる為不適当である。

3. 含硫黄系物質 $\beta\beta'$ -Thiodipropionic acid はフェノール系物質より劣るが、割合に誘導期間が長い。Thiourea, NN'-Diphenyl thiourea は 2 hr 後は急激に過酸化価が上昇し、無添加油脂と殆ど同じ酸敗度を示し黄褐色に変色する。

4. 有機酸 マレイン酸は単独では殆ど抗酸化性を示さない。これは他の抗酸化剤の Synergist として用いられる時、水素供与体として役立つものと思われる。

II 石鹼に対する抗酸化剤の影響

表-2 に示した結果より考察すれば、紫外線照射により、チオ硫酸ソーダ、珪酸ソーダ、マレイン酸、クエン酸 6-t-Butyl-m-cresol, Anthraquinone Ethylenediamine 系物質、O-Toluybiguanide, $\beta\beta'$ -Thiodipropionic acid は変色少く優れた抗酸化性を示すが、6-t-Butyl-m-cresol はクレゾール特有の不快臭が残る故不適当である。6 ヶ月放置後、珪酸ソーダ、Alkyl phenol, 6-t-Butyl-m-cresol, Ethylene diamine tetrasodiumacetate, Triethanol Amine, $\beta\beta'$ -Thiodipropionic acid は良い抗酸化能を示している。この二方法を比較すれば、珪酸ソーダ、6-t-Butyl-m-cresol, Ethylenediamine tetrasodiumacetate, $\beta\beta'$ -Thiodipropionic acid はいづれも両試験に於て優れているが、6-t-Butyl-m-cresol, Ethylenediamine tetrasodiumacetate は或濃度以上の量の添加により長期間抗酸化性を保持するものと推察される。又 Alkyl phenol は紫

表-2

試料 番号	抗 酸 化 剤	紫 外 線 照 射				6 ヶ 月 自然放置		備 考
		5 hr		10 hr		配合率%		
		配合率%		配合率%				
		0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	
0	無 添 加	冊	冊	++++	++++	++++	++++	
1	チ オ 硫 酸 ソ ー ダ	++	冊	++	冊	++	×	0.05%で黒味を帯びる
2	珪 酸 ソ ー ダ	++	++	++	++	冊	冊	変色少い
3	マ レ イ ン 酸	++	冊	++	冊	++++	++++	
4	ク エ ン 酸	++	++	++	++	×	++++	
5	Thymol	++	冊	冊	++++	++++	++++	
6	Sustane 1-F	++	冊	冊	冊	×	×	黄褐色に変色
7	Sustane 3-F	++	×	×	×	×	×	茶褐色に変色
8	β -Naphthol	++	×	++++	×	×	×	赤褐色を帯びる
9	α -Naphthol	冊	×	++++	×	×	×	同 上
10	<i>p</i> -Nonyl phenol	++	++++	冊	×	×	×	黄褐色に変色
11	<i>p</i> -Lauryl phenol	++	×	++	×	++	冊	
12	Lauryl phenol (<i>o</i> -, <i>p</i> -)	++	冊	冊	++++	++	冊	
13	6-t-Buthyl-m-cresol	++	++	++	++	×	++	変色少いがクレゾール臭強
14	Hpdroquinone	++++	×	×	×	×	×	表面が茶褐色に変色する
15	Anthraquinone	++	++	++	++	×	×	濃黄色に変色
16	N. D. G. A.	×	×	×	×	×	×	全体が茶褐色に変色する
17	Ethyl gallate	++++	×	×	×	×	×	同 上
18	<i>n</i> -Propyl gallate	++++	×	×	×	×	×	同 上
19	Iso-Amyl gallate	++++	×	×	×	×	×	同 上
20	Lauryl gallate	++++	×	×	×	×	×	同 上
21	E. D. T. S. A.	++	++	++	++	×	冊	変色少い
22	Diethylene triamine	++	++	++	++	×	×	長期間に於て茶褐色に変色
23	Triethylene tetramine	++	++	++	++	×	×	同 上
24	Tetraethylene pentamine	++	++	++	++	++++	×	同 上
25	Triethanol amine	++	++++	冊	×	++	冊	
26	O-Toluybiguanide	++	++	冊	冊	++++	×	
27	$\beta\beta'$ -Thiodipropionic acid	++	++	++	++	冊	冊	変色少い
28	Thiourea	冊	×	冊	×	×	×	黄褐色に変色
29	NN'-Diphenyl thiourea	冊	++++	++++	×	×	×	同 上

外線照射には余り効果を示さないが、長期間自然放置した場合は良い抗酸化性が認められる。尚エチレンジアミン系物質は長期間放置すると茶褐色に変色し、特に配合率の高い場合は着色度が激しい。これは変敗に依つて生じた過酸化化物との反応により生じた呈色物質に関係があるのではないかと思う。次に水酸基を2ヶ以上有するフェノール系物質が、石鹼に添加すると同時に茶褐色に着色するのは、水酸基がアルカリ及び熱により変色し、又 alkyl gallate は鉄イオンにより非常に鋭敏に黒変する性質を持つている為と思う。着色と抗酸化性とは観点が異なるが、着色するものは実用的には不適當である。

以上は石鹼生地に就ての結果であつて、市販石鹼の場

合は香料や添加剤により別個の反応で着色乃至発臭するので、実用的には個々に就て考慮する必要がある。

油脂、石鹼を通じて各抗酸化剤をみるに、油脂に有効なもの必しも石鹼に有効でなく、誘導期間は短いが変敗速度が遅いもの、或はその反対のもの等種々異つた過程を示すので、これらを用いるには、それぞれの特徴を熟知することを要し、又は併用して特長を發揮せしめることが必要であらう。

総 括

1. 抗酸化剤として認められている多くの化合物から、油脂及び石鹼に適した抗酸化剤を選び、油脂は過酸

化物価、石鹼は紫外線照射及び6ヶ月自然放置後の変色によつて、酸化防止能を測定した。

2. 豚脂には、Alkyl gallate, N.D.G.A. Hydroquinone, B.H.A 及び B.H.A, Alkyl gallate 混合物が非常に優れた抗酸化性を示す。アミン系物質は油脂を着色せしめ、特にエチレンジアミン類では一時的に過酸化化物価の減少が現れ、他の抗酸化剤と異なる現象が見られる。含硫黄化合物は、 $\beta\beta'$ -Thiodipronic acid の他は抗酸化性が殆どなかった。

3. 石鹼には、珪酸ソーダ、 $\beta\beta'$ -Thiodipropionic acid, Ethylenediimine tetrasodiumacetate がよい抗酸化性を示す。エチレンジアミン系物質は紫外線照射では変色が少いが、長期間にはアミン特有の着色を示す。フェノール系物質は何れも淡黄褐色乃至茶褐色に着色するが、これは変敗現象ではなく水酸基の化学的变化に依り着色するものと推定される。

終りに臨み、発表を許可されたミツワ化学研究所長江崎平八氏に深謝する。尙本研究中、絶えず御指導及び御配慮下さった小平博士に感謝する。(昭和28年4月9日受理)

文 献

- (1) H.E. Bell, J.E. Driver, *J. Chem. Soc.*, 835 (1940)
- (2) R.C. Hunston, T.Y. Hsieh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 439 (1936)
- (3) W.E. Backmann, M.C. Klötzel, *Org. Syn.*, **2**, 57
- (4) Dohme, Cox, Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1688 (1926)
- (5) Hard, McNamer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 104 (1937) *F. P.* 790, 447
- (7) W.C. Christiansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1360 (1926)
- (8) J. Clarke, R. Robinson, J.C. Smith, *J. Chem. Soc.*, 129, 2649 (1927)
- (9) J.C. Cowan, W.C. Ault, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **63**, 2003 (1947)
- (10) A.L. Wilson, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 367 (1935)
- (11) Grogins, *Unit Processes in Org. Syn.*, 342
- (12) E.C. Kendall, *Org. Syn.*, **1**, 251
- (13) O.L. Brady, L. Klein, *J. Chem. Soc.*, 127 888 (1925)
- (14) W. Nekrassow, *J. Pr. Chem.*, **117**, 212, (1927)
- (15) 上野, 岡村, 油脂実験法(第三版) p. 682
- (16) F. Wittka, *Seifensieder-Ztg.*, **54**, 795 (1927)

分子蒸留による油溶性ビタミンの研究(第3報)

米胚芽油より分子蒸留によるトコフェロールの濃縮に就て

小森三郎*・西村洋一*・安田耕作*

Studies on Oil Soluble Vitamins by Molecular Distillation. (III)

On the Concentration of Tocopherol from Rice Germ Oil.

Saburo Komori, Yōichi Nishimura, Kōsaku Yasuda

最近食品中のビタミンAに対する防酸化剤或は各種油脂の酸敗防止の問題は内外を問わず論議され、数多くの合成剤、天然品の効力が検討されているが、トコフェロールはその無害性の点で最も安全な防酸化剤である⁽¹⁾。著者等は先に⁽²⁾米糠油からトコフェロールの濃縮について報告したが、今回米胚芽油が「わかもと」製剤の副産物として安価に入手し得ることを知り、試料の寄贈を受けたので本実験を行つた。米胚芽油は優れた天然トコフェロール資源として知られている⁽³⁾が遊離脂肪酸の含有量も大である。トコフェロール、パルミチン酸及びステアリン酸の分子蒸留による抽出極大は夫々145~147°C⁽⁴⁾ 108° 及び 118°C⁽⁵⁾ であるから分界効果のよくない分子蒸留のみによつては両者を経済的に分離することは困難

であつた。米胚芽油は米糠油に比して、酸価が低いので、まづアルカリ精製によつて脱酸した。脱酸を不活性ガス中で行うことによつて脱酸油のトコフェロール含量を原油と大差ない程度に保持し得たので、この脱酸油の分子蒸留を行つて、高濃度トコフェロール濃縮物を得た。かくして米胚芽油はトコフェロール資源として良好なことを確認した。

実験の部

(1) 原料米胚芽油 「わかもと」抽出廃油で、抽出後約6ヶ月を経過したもの。実験期間中は脱ガスし、真空中に保存してその変質をさけた。供試油は酸価, 31.9 けん化価 187.2, よう素価, 119.5, トコフェロール濃縮 2.5 mg/g。

(2) 蒸留装置 前報⁽⁶⁾記載の蒸発面積 200 cm² の実験室用流下式分子蒸留装置を使用し、真空度は常に

* 大阪大学工学部応用化学科(大阪市都島区東野田町)
Applied Chemical Section, Department of
Technology, University of Osaka