を示した。

体油と肝臓油あるいは内臓油とのあいだでは脂肪酸の種類にはその差がなく、これらの魚油の脂肪酸は C_{16} 酸, C_{18} 酸を主として $C_{12} \sim C_{22}$ 酸の飽和, 不飽和酸 ($C_{20}-F_9$, $C_{22}-F_9$ の中には高度不飽和酸も) が存在している。

これらの魚油の脂肪酸の中で C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} 酸 (C_{20} , C_{22} 酸では確定できなかったけれども, おそらく存在していることが期待される) において F_0 , F_1 酸列脂肪酸が共通的に存在し, $C_{18}-F_3$ 酸の存在が顕著でなくきわめて少量であることが共通している。

スズキ, ウミタナゴ, クロダイ油の不ケン化物中にス

テリン類が存在していた。

瀬戸内海産魚油の研究において 文部省奨励研究で昭和 37 年度助成金によって行なった。関係当局の方々の御厚意を深謝する。1962 年, 1964 年 11 月 日本油化学協会東海支部 (名古屋市) で講演。(昭和 42 年 3 月 15 日受理)

文 献

- 1) 上野, 浜田, 油化学, **11**, 526 (1962)
- 2) 上野, 浜田, 油化学, **11**, 630 (1962)
- 3) 浜田, 上野, 油化学, **14**, 191 (1965)
- 4) 浜田, 上野, 油化学, **15**, 30 (1966)
- 5) 土屋, 金子, 遠藤, 工化, **56**, 350 (1953)
- 6) 外山, 高井, 山田, 油化学, **2**, 11 (1953)
- 7) 土屋編 “実用油脂便覧” 改定版, 産業図書
- 8) 辻本, 小柳, 東工試, **27**, 51 (1932)
- 9) 辻本, 東工試, **26**, 39 (1931)

オキシ酸の金属封鎖作用と油脂酸化への影響

尾 藤 忠 旦・青 島 一 仁

名古屋工業大学工業化学科 (名古屋市昭和区御器所町)

The Effect of Hydroxycarboxylic Acid to Metal Blockade Action and Fat-Oxidation

Tadaaki BITO and Kazuhito AOSHIMA

Nagoya Institute of Technology (Gokiso-chō, Syōwa-ku, Nagoya)

Cupric oleate and various kinds of hydroxycarboxylic acid, or dicarboxylic acid, were added to olive oil and were kept at 50°C for 96 hours. Antioxidation effect for the oil was observed for citric, malic and tartaric acids.

Concurrent use of these hydroxycarboxylic acids with antioxidant gives far greater antioxidation effect than solitary use of the antioxidant.

Titration curves also proved that such acid as lactic and glycolic acids having weak metal blocking ability tended less in the chelate formation, and that the acid which has strong metal blocking power such as citric, malic, tartaric and oxalic acids was strong in the chelate formation tendency.

1 緒 言

種々のオキシ酸および参考のため 2~3 の二塩基酸, EDTA, アスコルビン酸などを用いてその金属封鎖作用を調べ, 油脂酸化への影響をみた^{1), 2)}。

2 実 験 の 部

試料にはオリブ油 (A.V. 0.4, S.V. 190.2, I.V. 80.1, P.O.V. 1.4 meq/kg) を用い, 添加剤はオレイン酸より複分解法にて製し, 精製 (ベンゼンにて 2 回抽出, 水にて 3 回洗浄し, ベンゼンを追い出し真空乾燥したもの) したオレイン酸銅 [Cu 10.04% (クッペロン法), ($C_{18}H_{33}O_2$)₂Cu としての計算値, Cu 10.14%], 7 種のオキシ酸, 4 種の二塩基酸, EDTA およびアスコルビン酸

でいずれも一級試薬を使用した。オキシ酸類は乳パチでできるだけ微粉末とし試料の一部と充分にかきまぜ混和してから残りの試料を加えてさらによくかきまぜた。

試料は 10 g をシャーレ (内径 10 cm, 深さ 2 cm) にとり, 恒温ソウまたは紫外線下に放置して一定時間ごとに 1 g ずつをとり Wheeler 法にて P.O.V. を測定した。

Table-1 はオリブ油 10 g にオレイン酸銅 0.01%, 添加剤 0.1~0.5% を加え, 50°C に保った場合で, クエン酸, リンゴ酸, 酒石酸, シュウ酸に酸化防止効果がみられる。

Table-2 はオレイン酸銅 0.1%, 50°C の場合で, くにクエン酸, シュウ酸が有効である。

Table-3 はオレイン酸銅を加えず, 25°C で紫外線

Table-1 P.O.V. of olive oil 10 g with cupric oleate 0.01% and acids etc (50°C).

Acids	Concentration (%)	P.O.V. (m eq/kg)			
		0	24	48	96 hr
Hydrocarboxylic acids	(Olive oil only)	1.7	13.8	30.3	80.2
	Blank	5.8	61.2	121.6	486.3
	Glycolic acid	0.5	5.8	44.2	61.2
	Lactic acid	0.5	5.8	25.4	43.3
	Malic acid	0.1	5.8	8.1	12.7
	Tartaric acid	0.1	5.8	8.4	14.2
	Citric acid	0.1	5.8	8.0	11.8
	Salicylic acid	0.1	5.8	56.8	100.3
	Tannic acid	0.1	5.8	61.7	114.5
Dicarboxylic acids	Oxalic acid	0.1	5.8	8.1	12.8
	Malonic acid	0.1	5.8	43.5	60.3
	Succinic acid	0.1	5.8	50.9	78.2
	Phthalic acid	0.1	5.8	25.0	41.1
	EDTA	0.1	5.8	30.4	64.0
	Ascorbic acid	0.1	5.8	46.4	90.2
					226.9

Table-2 P.O.V. of olive oil 10 g with cupric oleate 0.1% and acid (50°C).

Acids	Concentration (%)	P.O.V. (m eq/kg)			
		0	24	48	96 hr
(Olive oil only)		2.1	14.2	36.0	102.2
Blank		7.2	114.1	323.2	—
Malic acid	0.1	7.2	14.2	21.8	58.3
Tartaric acid	0.1	7.2	19.8	36.0	99.8
Citric acid	0.1	7.2	16.0	30.9	79.8
Oxalic acid	0.1	7.2	14.4	22.2	64.1
Ascorbic acid	0.1	7.2	68.0	136.6	336.4

Table-3 P.O.V. of olive oil 10 g with acid (ultraviolet irradiation) (25°C).

Acids	Concentration (%)	P.O.V. (m eq/kg)			
		0	24	48	96 hr
Blank		1.5	50.3	96.2	279.0
Malic acid	0.1	1.5	58.3	122.8	288.2
Tartaric acid	0.1	1.5	50.4	110.5	325.2
Citric acid	0.1	1.5	50.2	93.5	275.8
Oxalic acid	0.1	1.5	58.4	118.3	297.9
Ascorbic acid	0.1	1.5	14.0	31.8	95.1

(“Blacklight” 15 W) にて 40 cm の高さから照射したもので、この場合は前とは逆にオキシ酸、シュウ酸は効果なく、アスコルビン酸に効果がみられる。

Table-4 は酸化防止剤などを併用した場合で、オレイン酸銅 0.005% が添加してある。アスコルビン酸、ヒドロキノン、 α -ナフトール、ピロガロール (各 0.1% 添加) のいずれの場合も、オキシ酸、シュウ酸を加えたものの方が酸化防止力はきわめて大きい。

Table-4 P.O.V. of olive oil 10 g with cupric oleate 0.005% and antioxidant etc (50°C).

Acids and Concentration (%)	P.O.V. (m eq/kg)			
	0	24	48	96 hr
(Olive oil only)	2.2	14.4	36.7	103.1
Blank	7.0	56.1	103.7	290.2
Ascorbic acid (0.1)	5.8	17.0	29.4	50.8
“ + Malic acid (0.1)	5.8	6.1	7.1	8.3
“ + Tartaric acid (0.1)	5.8	6.1	8.2	12.3
“ + Citric acid (0.1)	5.8	6.1	7.0	8.1
“ + Oxalic acid (0.1)	5.8	6.4	8.4	14.8
Hydroquinone (0.1)	6.9	20.3	45.6	80.3
“ + Malic acid (0.1)	6.9	7.3	8.1	9.1
“ + Tartaric acid (0.1)	6.9	7.6	9.8	14.9
“ + Citric acid (0.1)	6.9	7.2	8.2	9.0
“ + Oxalic acid (0.1)	6.9	8.4	9.9	13.5
α -Naphthol (0.1)	6.8	22.7	50.8	94.1
“ + Malic acid (0.1)	6.8	9.8	16.3	22.7
“ + Tartaric acid (0.1)	6.8	14.6	19.2	26.8
“ + Citric acid (0.1)	6.8	8.9	15.4	24.1
“ + Oxalic acid (0.1)	6.8	14.1	18.3	25.9
Pyrogallol (0.1)	5.9	17.3	26.4	48.0
“ + Malic acid (0.1)	5.9	6.3	7.1	8.6
“ + Tartaric acid (0.1)	5.9	6.3	8.2	13.2
“ + Citric acid (0.1)	5.9	6.3	7.0	8.4
“ + Oxalic acid (0.1)	5.9	6.4	8.5	13.8

キレート化が起こると pH が低下することは Sch. warzenbach-Martell, Frost-Albert, Magrath らの研究で知られているので^{3), 4)}、キレート生成を知るためにつぎの実験を行なった。

Fig.-1~6 は電位差滴定によったものである (温度 20°C, pH メーター精度 ± 0.03 pH, ビュレット精度 ± 0.05 ml)。キレートを作らない Na⁺ (酢酸ナトリウム) を使用, 曲線 A) と、キレートを作ると考えられる Cu²⁺ (酢酸第二銅) を使用, 純分は Cu 34.96%, 曲線 B) を有機酸に加えた溶液に 0.01 M-水酸化カリウム溶液を滴下して滴定曲線を描いたものであり、タテ軸は pH、ヨコ軸は滴定する有機酸 1 mol 当たりの加えた塩基の当量数 a を示す。有機酸は 0.1 mol/l を 100 ml, 酢酸ナトリウム, 酢酸第二銅はともに 0.05 mol/l を 3 ml 用い pH の測定は甘コウ電極を基準にしてガラス電極を用いて行なった。

この曲線から、金属封鎖能力の弱い乳酸、グリコール酸はキレートを作る傾向は弱く、封鎖能力の強いクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、シュウ酸はキレートを作る傾向が強いことがわかる。

クエン酸はシネルギストとして知られているが、シネルギストは別にオキシ酸である必要はなく、キレートを作りやすく、金属イオンを捕捉しやすい有機酸であればよいと思われる。

Fig.-1 Titration curves of lactic acid with sodium acetate (A) or cupric acetate (B) by potentiometric titration.

Fig.-2 Titration curves of glycolic acid with sodium acetate (A) or cupric acetate (B) by potentiometric titration.

Fig.-3 Titration curves of malic acid with sodium acetate (A) or cupric acetate (B) by potentiometric titration.

Fig.-4 Titration curves of tartaric acid with sodium acetate (A) or cupric acetate (B) by potentiometric titration.

Fig.-5 Titration curves of citric acid with sodium acetate (A) or cupric acetate (B) by potentiometric titration.

Fig.-6 Titration curves of oxalic acid with sodium acetate (A) or cupric acetate (B) by potentiometric titration.

3 結 言

各種オキシ酸および二塩基酸のうち、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸およびシュウ酸に強い金属封鎖作用がみられた。これらの酸はそれ自身酸化防止作用はないが、油脂中の微量水分に溶解して、混入している金属と接し、キレート化合物を作って金属イオンを封鎖するものと思われる。よって、キレートを作りやすく、水にある程度

溶けやすい二塩基酸はシネルギストとして有効であると考えられる。
(昭和 41 年 12 月 26 日受理)

文 献

- 1) 浅原, 榎場, “油脂化学工業”, p.39 (1956), 日刊工業
- 2) 尾藤, 名工大学報, 10, 151 (1958)
- 3) A.E. Martell, M. Calvin, 金属キレート化合物(1958), 共立出版
- 4) 上野, キレート滴定法 (1956), 南江堂