報 文

トコフェロールの抗酸化効果向上に関する研究 (第 3 報)

モノグリセリドのクエン酸, リンゴ酸, 及びコハク酸
エステルとの相乗効果兼松 弘*・青山 稔*・丸山武紀*・新谷 勲*・
塚本正人**・東海林 茂**・松本太郎**

* 財団法人日本食品油脂検査協会 (東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

** 月島食品工業株式会社 (東京都江戸川区東葛西 3-17-9)

*** 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台 1-8)

Studies on the Improvement of Antioxidant Effect of Tocopherols. III.

Synergistic Effect of Monoacylglyceryl Citrate, Malate, and Succinate

Hiromu KANEMATSU*, Minoru AOYAMA*, Takenori MARUYAMA*,
Isao NIIBA*, Masato TSUKAMOTO**, Shigeru TOKAIRIN**, and
Taro MATSUMOTO**** Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation
(3-27-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo)

** Tsukishima Foods Industrial Company, Ltd. (3-17-9, Higashikasai, Edogawa-ku, Tokyo)

*** Faculty of Science and Technology, Nihon University (1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

The synergistic antioxidant effect of tocopherol (Toc) and monoacylglyceryl citrate, malate, and succinate in lard and palm oil was investigated by the oven test at 60°C and the AOM test. The antioxidant effect of these esters was also studied.

1) The results of the oven test indicated that monoacylglyceryl citrate (MGC) showed little antioxidant effect in the lard, while no effect was observed in the palm oil.

2) In the oven test, it was indicated that MGC controlled an increase of POV in the initial stage of the induction period of lard added Toc of 0.01% or less, and contributed to further increase in the antioxidant effect of Toc. However, the effect was reduced by adding MGC together with Toc of 0.02% or more. On the other hand, Toc in the palm oil was not affected by the addition of MGC.

3) In the case of the AOM test, MGC was useless for improvement of the antioxidant effect of Toc.

4) Monoacylglyceryl malate and succinate in the lard showed little antioxidant effect, and also indicated increase in the antioxidant effect of Toc as well as MGC.

1 緒 言

食用油脂に対するトコフェロール (Toc) の抗酸化効果を向上させることを目的としてさきにクエン酸などの多塩基有機酸 (以下多塩基酸と称する) との相乗性について検討し, これらは Toc の抗酸化効果に影響を及ぼ

さないことを報告したり。その際媒体として用いたモノグリセリドはそれ自身豚脂の酸化抑制にやや効果のあることを見いだした。

このモノグリセリドの多塩基酸エステル (以下多塩基酸モノグリセリドと略す) はベーカリー用, 畜肉製品, アイスクリュー, ドレッシングなどの乳化剤として使用され, パン, ケーキ, チョコレートなどの加工食品の品

注) 第 1 報, 第 2 報: 油化学, 32, 475, 695 (1983)

質、物性改良に有効とされている^{2)~5)}。モノグリセリドのクエン酸及びリンゴ酸エステル（以下それぞれクエン酸モノグリセリド、リンゴ酸モノグリセリドと略す）は油脂の酸化防止剤及びフェノール性酸化防止剤の相乗剤として有効であると報告されており、また米国ではクエン酸モノグリセリドがその目的で使用されている^{2),5)}。しかし Toc の抗酸化性に及ぼす多塩基酸モノグリセリドの効果についての報告はほとんど見当たらない。

そこで、本報では前報¹⁾に引き続いて Toc の抗酸化効果に対する多塩基酸モノグリセリドの Toc との相乗性及びそれ自身の抗酸化性について検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

基質及び Toc は前報^{1),6)}と同じ豚脂、パーム油及び合成 α -Toc (dl - α -Toc)、天然濃縮 Toc (m -Toc) 製品を使用した。

多塩基酸モノグリセリドはクエン酸モノグリセリド、リンゴ酸モノグリセリド〔以上太陽化学工業（株）製〕及びモノグリセリドのコハク酸エステル（以下コハク酸モノグリセリドと略す；Eastman Chemical Products, Inc. 製）の計3種の製品を使用した。これらはいずれも食品添加物適合品又はそれに相当するもので基準油脂分析試験法⁷⁾により測定した性状は Table-1 のとおりである。

Table-1 General properties of monoacylglyceryl citrate, malate, and succinate.

Organic acid esters of monoglyceride	AV	SV	IV	mp (°C)
MGC ^a	52.3	302.5	0.7	58.0
MGM ^b	39.1	275.6	0.6	58.4
MGS ^c	101.2	358.5	1.2	65.5

a : Monoacylglyceryl citrate b : Monoacylglyceryl malate
c : Monoacylglyceryl succinate

2.2 試料の調製

dl - α -Toc 及び m -Toc の添加量は前報¹⁾と同様に豚脂へは 0.005~0.05% パーム油へは 0.05~0.10% とした。これらの Toc 添加油脂に各多塩基酸モノグリセリドをそれぞれ 10~100 ppm となるように溶解し、Toc 単独添加のものを対照として酸化安定性試験用試料とした。

多塩基酸モノグリセリド自身の抗酸化性を調べるため Toc 無添加油脂にそれぞれ同じ割合となるよう溶解した。

2.3 方法

各試料の酸化安定性試験は前報²⁾と同じ手法の小ビーカーにあらかじめ 1g ずつひょう取する方法による 60°C

オープン試験、並びに基準油脂分析試験法による AOM 試験⁷⁾を行い、過酸化価値(POV) 30 及び 100 に達する時間で評価した。

3 結果及び考察

3.1 オープン試験による クエン酸モノグリセリドの dl - α -Toc との相乗性

0.005, 0.02% の dl - α -Toc 添加及び無添加豚脂に 10ppm のクエン酸モノグリセリドを加えた試料の POV の経日変化を Fig.-1 に示す。0.005% の dl - α -Toc 添加試料にクエン酸モノグリセリドを加えると誘導初期に POV の上昇が抑制され dl - α -Toc の抗酸化効果が向上することを示した。しかし Toc 無添加試料でも、クエン酸モノグリセリド添加で同様な抑制効果を示し、それ自身豚脂に対し酸化効果のあることを示すことから、クエン酸モノグリセリドは dl - α -Toc の抗酸化効果を相乗的というよりむしろ相加的に向上させると考えられる。一方、0.02% の dl - α -Toc 添加の場合は逆に POV 上昇が速やかとなり、 dl - α -Toc の効果を減少させることを示した。つぎにクエン酸モノグリセリドの添加量による影響を 0.005, 0.01% の dl - α -Toc 添加及び無添加試料で調べた結果を Table-2 に示す。0.005 及び 0.01% の dl - α -Toc 添加試料はともに 10 ppm の添加で抗酸化効果が向上するものの添加量が増加してもそれ以上の向上はほとんど示さなかった。これに対し無添加試料は添加量の増加とともに抗酸化効果がわずかながらさらに向上する傾向を示した。しかしこの効果は増加量に比例するほど大きなものではなく、この点は前報¹⁾のモノグリセリドと同様であった。

0.05, 0.10% dl - α -Toc 添加及び無添加パーム油にク

Fig.-1 Effect of citric monoacylglyceryl citrate (MGC) on oxidation of lard with and without dl - α -tocopherol by the oven test at 60°C.

Table-2 Effect of the added amount of monoacylglycerol citrate on the oxidation of lard with and without *dl*- α -Tocopherol by the oven test at 60°C.

<i>dl</i> - α -Tocopherol added (%)	MGC ^a added (ppm)	POV		
		10 d	20 d	30 d
0	0	200	—	—
0	10	70	290	—
0	50	65	284	—
0	100	53	240	—
0.005	0	15	290	—
0.005	10	10	89	291
0.005	50	9	108	—
0.005	100	9	95	—
0.01	0	22	288	—
0.01	10	13	89	301
0.01	50	15	91	294
0.01	100	13	90	290

a : Monoacylglycerol citrate

Table-3 Effect of monoacylglycerol citrate on the oxidation of palm oil with and without *dl*- α -tocopherol by the oven test at 60°C.

<i>dl</i> - α -Tocopherol added (%)	MGC ^a added (ppm)	POV		
		10 d	20 d	30 d
0	0	8	22	45
0	10	6	27	49
0.05	0	8	27	51
0.05	10	8	30	53
0.10	0	9	30	56
0.10	10	9	31	55

a : Monoacylglycerol citrate

エン酸モノグリセリドを加えた場合の結果を **Table-3** に示す。Toc 無添加ではクエン酸モノグリセリド添加試料は無添加試料と比較して 10 日後の POV はほとんど差がなく、20 日以後では逆にわずかながら高くなる傾向がみられた。0.05 及び 0.10% の *dl*- α -Toc 添加の場合はクエン酸モノグリセリドを加えても全期間中 POV に変化がみられなかった。この結果からクエン酸モノグリセリドはパーム油に対するそれ自身の抗酸化効果も *dl*- α -Toc の抗酸化効果の向上も示さないと考えられる。

3.2 オープン試験による クエン酸 モノグリセリドの *m*-Toc との相乗性

0.005~0.05% の *m*-Toc 添加豚脂にクエン酸モノグリセリドを加えた場合の結果を **Table-4** に示す。0.005 及び 0.01% の *m*-Toc 添加試料にクエン酸モノグリセリドを加えると抗酸化効果が向上するもののその添加量を増加してもそれ以上の変化を示さなかった。それに対

し 0.02 及び 0.05% の *m*-Toc 添加の場合は逆に抗酸化効果が減少することを示した。これらの結果は *dl*- α -Toc の場合とほぼ一致した。豚脂に対し抗酸化効果を示したクエン酸モノグリセリドがパーム油に対してその効果を示さなかったのは、さきに報告した α -Toc⁹⁾ の場合と同様にその効果が油脂の性状に依存するためと思われる。0.01% 以下の添加水準で *dl*- α -Toc 及び *m*-Toc の抗酸化効果はクエン酸モノグリセリド添加で相加的に向上するので、保存する場合には比較的低濃度の Toc をある程度有効に使用するのに適した添加剤と考えられる。なお *m*-Toc 添加パーム油にクエン酸モノグリセリドを加えた場合も *dl*- α -Toc で示したと同様に全期間 POV に差がなかった。

Table-4 Effect of monoacylglycerol citrate on the oxidation of lard with the mixture of *d*-tocopherols by the oven test at 60°C.

Mixture of <i>d</i> -tocopherols added (%)	MGC ^a added (ppm)	POV		
		10 d	20 d	30 d
0.005	0	33	180	—
0.005	10	14	93	294
0.005	50	13	88	314
0.005	100	9	80	255
0.01	0	25	117	343
0.01	10	11	53	189
0.01	50	11	55	193
0.01	100	9	48	188
0.02	0	10	20	52
0.02	10	15	46	135
0.05	0	14	34	54
0.05	10	21	55	113

a : Monoacylglycerol citrate

3.3 AOM 試験による クエン酸 モノグリセリドの Toc との相乗性

0.005~0.05% *dl*- α -Toc 添加 及び 無添加豚脂とそれらにクエン酸モノグリセリドを加えた試料の結果を **Table-5** に示す。*dl*- α -Toc の有無に関係なく各試料の AOM 値はいずれもクエン酸モノグリセリドの添加によってほとんど変化がみられなかった。これらの結果はクエン酸モノグリセリドが AOM 条件では豚脂の酸化防止及び *dl*- α -Toc の抗酸化効果の向上にはほとんど役に立たないことを示している。

つぎに 0.005~0.05% の *m*-Toc 添加豚脂の場合を **Table-6** に示す。POV 30 の AOM 値でみると、*m*-Toc の添加量に関係なくその抗酸化効果はクエン酸モノグリセリドを加えても変化がなかった。また POV 100 の AOM 値でも 0.02% 以上の *m*-Toc 添加の場合にやや違いがあるもののクエン酸モノグリセリドを添加しても *m*-Toc の抗酸化効果の向上はほとんど認められな

Table-5 Effect of monoacylglyceryl citrate on the oxidation of lard with and without *dl*- α -tocopherol by the AOM test.

<i>dl</i> - α -Tocopherol added (%)	MGC ^a added (ppm)	Hours to reach each POV	
		30	100
0	0	2	3
0	10	2	4
0.005	0	14	15
0.005	10	14	16
0.01	0	19	20
0.01	10	19	20
0.02	0	20	23
0.02	10	21	24
0.05	0	17	24
0.05	10	17	25

a : Monoacylglyceryl citrate

Table-6 Effect of monoacylglyceryl citrate on the oxidation of lard with the mixture of *d*-tocopherols by the AOM test.

Mixture of <i>d</i> -tocopherols added (%)	MGC ^a added (ppm)	Hours to reach each POV	
		30	100
0.005	0	14	16
0.005	10	14	17
0.01	0	19	24
0.01	10	19	24
0.02	0	23	30
0.02	10	23	34
0.05	0	22	38
0.05	10	22	41

a : Monoacylglyceryl citrate

かった。クエン酸モノグリセリドの抗酸化機構は不明であるが、AOM 試験の温度 (97.8°C) は保存安定性試験としてやや高すぎるため、この条件では油脂は自動酸化とともにある程度熱酸化⁸⁾をも受けると思われ、この違いが 60°C オープン試験で認めた豚脂に対するクエン酸モノグリセリドの抗酸化効果を AOM 試験では認めなかった一因と推察される。

3.4 クエン酸、リンゴ酸及びコハク酸モノグリセリドの Toc との相乗性の比較

0.005 及び 0.02% の *m*-Toc 添加並びに無添加豚脂にリンゴ酸及びコハク酸モノグリセリドを加えた場合

Table-7 Comparison of effects of monoacylglyceryl malate and succinate on the oxidation of lard with and without the mixture of *d*-tocopherols by the oven test at 60°C.

Mixture of <i>d</i> -tocopherols added (%)	Organic acid esters of mono-glyceride added (ppm)	POV		
		10 d	20 d	30 d
0	MGM ^a 10	71	285	—
0.005	10	17	96	304
0.02	10	16	42	130
0	MGS ^b 10	76	295	—
0.005	10	15	99	275
0.02	10	15	49	138

a : Monoacylglyceryl malate

b : Monoacylglyceryl succinate

のオープン試験の結果を **Table-7** に示す。これらを **Table-4** と比較すると、いずれの場合もあまり大きな相異がみられなかった。従ってクエン酸、リンゴ酸及びコハク酸モノグリセリドの Toc の抗酸化効果に対する影響はいずれもほぼ同様であり、また油脂に対する抗酸化性も同様であることを示している。これに対し綿実サラダ油を用いた AOM 試験によりリンゴ酸モノグリセリドのプロピルガレートとの相乗効果がクエン酸モノグリセリドより優れているとの報告^{2), 5)}がある。しかし 60°C オープン試験と AOM 試験の違い、さらに Toc とプロピルガレートは抗酸化剤としての性質が異なること及び本報の豚脂及びパーム油のように油脂の種類によっても異なる結果を示すことから本報の結果と矛盾するとは考えられない。

終わりにのぞみ分析に協力を得た(財)日本食品油脂検査協会の塩原悦子、猪狩雅世の両君に深謝する。

(昭和 58 年 8 月 16 日受理)

文 献

- 1) 兼松 弘, 青山 稔, 丸山武紀, 新谷 勲, 塚本正人, 東海林茂, 松本太郎, 油化学, **32**, 695 (1983)
- 2) 戸田義郎, 油化学, **19**, 1007 (1970)
- 3) J.B. Lauridsen, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 400 (1976)
- 4) C.C. Tseng, *Cereal Chem.*, **52**, 629 (1975)
- 5) 日高 徹, 渡辺高夫, 戸田義郎編, “食品乳化剤と乳化技術, 衛生技術会(東京)(1979), p. 165
- 6) 兼松 弘, 青山 稔, 丸山武紀, 新谷 勲, 塚本正人, 東海林茂, 松本太郎, 油化学, **32**, 475 (1983)
- 7) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法”, 2.3.4.2-71; 2.4.1-71; 2.4.3.1-71; 2.4.5.1-71; 2.4.12-71
- 8) 太田静行, “食用油脂”, 学建書院(東京)(1977), p. 41