ノ ー ト

トコフェロールの酸化防止効果向上に関する研究 (第9報)

クエン酸イソプロピル及びフェノール性酸化防止剤との相乗性

青山 稔*・丸山 武紀*・兼松 弘*・新谷 勘*

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. IX.

Synergistic Effect of Isopropyl Citrate and Phenolic Antioxidants

Minoru AOYAMA*, Takenori MARUYAMA*, Hiromu KANEMATSU*, Isao NIIYA*

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. (3-17-19, Higashikasai, Edogawa-ku, Tokyo)

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

The synergistic antioxidant effects of tocopherol (Toc), isopropyl citrate (IPC) and certain phenolic antioxidants on lard and palm oil were investigated by the oven and AOM tests. The antioxidant effects of IPC were compared with those of the phenolic antioxidants in the same manner.

1) IPC and guaiac resin (GR) had little antioxidant effect on lard or palm oil, but the other antioxidants had considerable efficiency in the order of nordihydroguaiaretic acid (NDGA) > propyl gallate (PG) $\cong$ tertiary butyl hydroquinone (TBHQ) > dibutyl hydroxy toluene (BHT) on lard, and TBHQ > PG > NDGA > BHT on palm oil.

2) TBHQ remarkably enhanced the antioxidant effects of a mixture of Tocs (m-Toc) and *dl*- α -Toc on lard, and particularly hindered any increase in POV in the induction period. Synergistic effects on lard resulted by the addition of PG along with m-Toc, but such effects brought about by the addition of any other combination were either the summation of that for each component or less. Besides, efficiency on palm oil by the addition of any antioxidant along with Toc became lower than that by the addition of antioxidant only.

3) As in the case of citric acid previously described [Yukagaku, **32**, 695 (1983)], IPC enhanced the antioxidant effects of Toc on lard containing 4.4 ppm of iron. Thus, IPC may act as a metal deactivator in this system.

1 緒 言

昭和 58 年 8 月の食品衛生法施行規則の一部改正¹⁾により新しく 11 品目の食品添加物が追加され、そのうちクエン酸イソプロピル (IPC) は酸化防止剤として、油脂及びバターに 0.1 g/kg 以下の使用基準で許可された。IPC は 蒸留綿実油 に対しそれ自体酸化防止効果がないが、トコフェロール (Toc) との併用で相乗効果があるとの報告²⁾があり、FAO/WHO 食品規格委員会の勧告国

前報: 油化学, **34**, 554 (1985)

際食品規格³⁾でも油脂の酸化防止相乗剤としてその使用が認められている。しかし、実際に使用するには、その効果を他の使用可能な酸化防止剤と比較したデータが必要と考えられる。

本研究の主題の一つである *dl*- α -Toc, すでにその効果について報告^{4), 5)}したエリソルビン酸, L-アスコルビン酸及びそのステアリン酸エステル⁶⁾の外, 食用油脂への使用が法的に可能な酸化防止剤にはジブチルヒドロキソトルエン (BHT), グアヤク脂 (GR), ノルジヒドログアヤレチック酸 (NDGA), ブチルヒドロキシアニソール

ル (BHA) 及び没食子酸プロピル (PG) があり、またわが国では認められていないが米国などでは許可されている *t*-ブチルヒドロキノン (TBHQ) がある。これらフェノール性酸化防止剤の効果については数多くの報告^{9)~12)}がある。また、PG と BHA, BHT のように単独使用より併用のほうが効果的な例^{7), 10)~12)}があることから、これらには Toc との相乗効果が期待できる。

そこで、Toc の酸化防止効果向上に関する研究の一環として前報^{4), 5), 13)}同様のオープン試験及び AOM 試験により IPC 並びに事実上使用禁止¹⁴⁾の BHA を除く上述のフェノール性酸化防止剤の Toc との相乗性について検討し、併せて IPC 自体の酸化防止効果をそれらフェノール性酸化防止剤と比較、検討した。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

基質の豚脂及びパーム油並びに *dl*- α -Toc 及び天然濃縮 Toc (*m*-Toc) は前報^{4), 5), 13)}と同じものを使用した。

IPC は磐田化学 (株) 製、GR 及び NDGA は半井化学薬品 (株) 製、BHT 及び PG は和光純薬工業 (株) 製、TBHQ は Eastman Chemical International Co. 製の食品添加物適合品またはそれに相当するものを使用した。

2.2 試料の調製

豚脂及びパーム油への Toc 添加量は前報^{4), 5), 13)}どおりとし、また他の酸化防止剤の場合は使用基準が GR 1 g/kg, BHT 0.2 g/kg, その他 (TBHQ を除く) 0.1 g/kg であるが同一水準で比較するためいずれも 0.01% (0.1 g/kg) とした。このようにして Toc 添加及び無添加油脂に各酸化防止剤を加えた試料をそれぞれ調製した。

さらに、IPC はクエン酸の油性誘導体なので酸化促進性金属含有油脂では Toc との相乗効果が期待しうることから、さきの報告¹⁵⁾の場合と同様に 4.4 ppm の鉄含有豚脂に 0.02% の *m*-Toc 及び 0.01% の IPC またはいずれか一方をそれぞれ添加した試料を調製した。

2.3 方 法

各試料の酸化安定性は前報^{4), 5), 13), 15)}と同じ手法の小ビーカーにあらかじめ 1 g ずつひょう取する方法による 60°C オープン試験の過酸化価物 (POV)¹⁶⁾の経日変化並びに AOM 試験¹⁶⁾により POV が 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 IPC 及びフェノール性酸化防止剤の Toc との相乗性

0.02% の *m*-Toc 添加及び無添加豚脂に 0.01% の

IPC 及び各フェノール性酸化防止剤を加えた試料の POV 経日変化を Fig.-1 に示す。Toc 無添加試料に IPC または GR を加えてもほとんど変化がみられないが、他のフェノール性酸化防止剤の場合は 0.02% の *m*-Toc より優れた抑制効果を示し、それらの効果は NDGA > PG $\geq$ TBHQ > BHT の順であった。これらの試料に *m*-Toc を加えると、NDGA では POV をむしろ上昇させる傾向がみられ、IPC, GR 及び BHT ではほぼ相加的な効果しかみられなかったが、PG 及び TBHQ では優れた相乗効果を示した。しかし、PG 添加試料は TBHQ の場合ほど明りような誘導期を示さないことから、*m*-Toc との併用試料の POV は 60 d 後まで TBHQ のほうが低かったが、それを過ぎると逆転して PG のほうが低くなる傾向を示した。一方、*dl*- α -Toc との併用の場合は Table-1 に示すように、IPC 及び GR は *dl*- α -Toc の抗酸化力増強にはあまり効果がなく、また BHT, NDGA 及び PG ではそれら自体の効果が *dl*- α -Toc 添加でむしろ低下する傾向を示すが、TBHQ では *dl*- α -Toc とも優れた相乗効果を示した。TBHQ は Toc 添加及び無添加試料とも誘導期において POV 上昇を非常に強く阻止し、これは Toc や他の酸化防止剤とは異なる特徴である。また、これは TBHQ の酸

Fig.-1 Effects of isopropyl citrate and phenolic antioxidants on the oxidation of lard with and without the mixture of *d*-tocopherols by the oven test at 60°C.

化防止作用の機序が Toc とは異なることを示唆し、そのため相乗効果を示したと考えられる。一方、PG は BHA、BHT との併用で相乗作用を示す¹²⁾ことが知られており、本実験でも m-Toc との相乗効果が認められたのは、分子内に 3 個のフェノール性ヒドロキシル基を有し、その酸化防止機構が Toc や他のフェノール性酸化防止剤とは異なるためかも知れない。しかし、PG は誘導期での POV の上昇阻止能力が TBHQ より弱いことから、*dl*- α -Toc の場合は m-Toc 添加試料より速やかな POV 上昇を十分に阻止できないため結果として相乗

効果を示さなかったものと推察される。

0.05% の m-Toc 添加及び無添加パーム油に各酸化防止剤を加えた場合の結果を **Table-2** に示す。m-Toc 無添加では、IPC 及び GR の効果はほとんどみられないが、他の酸化防止剤の場合は TBHQ, PG>NDGA>BHT の順に効果を示した。これらの試料に m-Toc を加えると、いずれの場合もむしろ POV の生成が促進される傾向がみられ、相乗効果は認められなかった。なお、豚脂の場合と同様にパーム油でも TBHQ は誘導期において POV の上昇を非常に強く阻止した。

Table-1 Effects of isopropyl citrate and phenolic antioxidants on the oxidation of lard with and without *dl*- α -tocopherol by the oven test at 60°C.

<i>dl</i> - α -Tocopherol added (%)	Antioxidant added (%)		POV					
			10 d	20 d	30 d	40 d	60 d	100 d
0	0		73	267	—	—	—	—
0	BHT ^a	0.01	5	13	102	—	—	—
0	PG ^b	0.01	0	4	6	59	225	—
0	NDGA ^c	0.01	0	3	4	11	29	—
0	GR ^d	0.01	37	199	—	—	—	—
0	IPC ^e	0.01	74	282	—	—	—	—
0	TBHQ ^f	0.01	0	0	0	66	211*	—
0.02	0		24	145	—	—	—	—
0.02	BHT ^a	0.01	10	30	126	224	—	—
0.02	PG ^b	0.01	4	8	14	86	227*	—
0.02	NDGA ^c	0.01	5	17	30	121	—	—
0.02	GR ^d	0.01	23	99	208	—	—	—
0.02	IPC ^e	0.01	23	134	269	—	—	—
0.02	TBHQ ^f	0.01	0	0	0	6	127	—

a : Dibutylhydroxytoluene

d : Guaiac resin

* : Obtained at 50 d

b : Propyl gallate

e : Isopropyl citrate

c : Nordihydroguaiaretic acid

f : *t*-Butyl hydroquinone

Table-2 Effects of isopropyl citrate and phenolic antioxidants on the oxidation of palm oil with and without the mixture of *d*-tocopherols by the oven test at 60°C.

Mixture of <i>d</i> -tocopherols added (%)	Antioxidant added (%)		POV					
			10 d	20 d	30 d	40 d	60 d	120 d
0	0		4	15	33	54	140	—
0	BHT [*]	0.01	2	8	17	25	48	—
0	PG	0.01	1	3	6	8	13	39
0	NDGA	0.01	3	7	11	16	26	—
0	GR	0.01	5	21	33	46	76	—
0	IPC	0.01	7	17	33	51	138	—
0	TBHQ	0.01	0	0	0	0	0	61
0.05	BHT [*]	0.01	3	11	19	33	67	—
0.05	PG	0.01	1	4	8	11	18	—
0.05	NDGA	0.01	3	9	15	22	40	—
0.05	GR	0.01	6	22	45	48	70	—
0.05	IPC	0.01	9	23	42	76	171	—
0.05	TBHQ	0.01	0	0	1	2	3	—

* : For abbreviations see **Table-1**.

3.2 AOM 試験による ケエン酸イソプロピル及びフェノール性酸化防止剤の Toc との相乗性

Toc 無添加並びに 0.02% の *dl*- α -Toc 及び *m*-Toc 添加豚脂に 0.01% の IPC 及び GR を加えた試料の AOM 試験による結果を Table-3, PG 及び TBHQ の場合を Fig.-2, BHT 及び NDGA の場合を Fig.-3 に示す。Toc 添加及び無添加とも、IPC 及び GR 添加による効果は全くみられなかった。Toc 無添加の場合の他のフェノール性酸化防止剤の効果は NDGA>PG>TBHQ>BHT の順であり、オープン試験の場合とほぼ一致した。また *m*-Toc あるいは *dl*- α -Toc との併用でも、オープン試験の場合と同様に TBHQ が *m*-Toc 及び *dl*- α -Toc と、PG が *m*-Toc と明確な相乗効果を

Table-3 Effects of isopropyl citrate and guaiac resin on the oxidation of lard with and without the mixture of *d*-tocopherols or *dl*- α -tocopherol by the AOM test.

Tocopherol added (%)	Antioxidant added (%)	Hours to reach each POV	
		30	100
0	0	5	6
0	GR* 0.01	7	8
0	IPG 0.01	5	6
<i>m</i> -Toc	0.02	27	39
	GR 0.01	27	40
	IPC 0.01	27	40
<i>dl</i> - α -Toc	0.02	24	26
	GR 0.01	24	27
	IPC 0.01	24	27

m-Toc: Mixture of *d*-tocopherols

dl- α -Toc: *dl*- α -Tocopherol

*: For abbreviations see Table-1.

Fig.-2 Effects of propyl gallate and tertiary butyl hydroquinone on the oxidation of lard with and without the mixture of *d*-tocopherols or *dl*- α -tocopherol by the AOM test.

示したが、その他の場合は相加的もしくはそれ以下の効果しか示さなかった。

Toc 無添加パーム油に、0.01% の各酸化防止剤を加えた場合は Fig.-4 に示すように IPC 及び GR はほとんど効果を示さないが、他の酸化防止剤は TBHQ>PG>NDGA>BHT の順に効果を示した。

なお *m*-Toc 添加豚脂の場合、オープン試験で PG 添加試料の POV 曲線は TBHQ のそれと中間で逆転したが、PG は熱安定性が悪い¹²⁾ため AOM 試験ではその逆転がみられなかったと思われる。また、AOM 試験でも TBHQ 添加試料はいずれも他の酸化防止剤の場合より明りょうな誘導期を示し、その段階で POV の上昇を非常に強く阻止することを示した。なお、これらの試料に *m*-Toc を加えても、その効果はオープン試験と同様にほとんど示さないと思われるが新酸化防止剤に指定された IPC の効果をさらに明確にするため、その 0.01% を 0.05% の *m*-Toc 及び *dl*- α -Toc 添加パームに加えた場合について試験した。その結果は、Table-4 に

Fig.-3 Effects of dibutylhydroxytoluene and nordihydroguaiaretic acid on the oxidation of lard with and without the mixture of *d*-tocopherols or *dl*- α -tocopherol by the AOM test.

Fig.-4 Effects of isopropyl citrate and phenolic antioxidants on the oxidation of palm oil by the AOM test.

Table-4 Effect of isopropyl citrate on the oxidation of palm oil with the mixture of *d*-tocopherols or *dl*- α -tocopherol by the AOM test.

Tocopherol added (%)	Isopropyl citrate added (%)	Hours to reach each POV	
		30	100
0	0.01	50	73
<i>dl</i> - α -Toc	0.05	33	60
	0.01	36	62
m-Toc	0.05	35	86
	0.01	43	94

dl- α -Toc : *dl*- α -Tocopherolm-Toc : Mixture of *d*-tocopherols**Table-5** Effect of isopropyl citrate on the oxidation of lard containing iron (III) (4.4 ppm) with and without the mixture of *d*-tocopherols by the oven test at 60°C.

Mixture of <i>d</i> -tocopherols added (%)	Isopropyl citrate added (%)	POV		
		10 d	20 d	30 d
0	0	166	—	—
0	0.01	153	—	—
0.02	0	57	210	—
0.02	0.01	19	50	146

示すように m-Toc と併用した場合 POV 100 に達する時間が IPC または m-Toc 単独の場合よりやや延長されたのみであった。

3・3 金属含有油脂における IPC の相乗性

油脂の酸化促進性金属として鉄を添加した豚脂（鉄含量：4.4 ppm）を基質とし、0.02% の m-Toc 添加及び無添加基質に 0.01% の IPC を加えた試料のオープン試験による結果を **Table-5** に示す。IPC を Toc 無添加基質に加えても明確な抑制効果はみられなかったが、m-Toc 添加基質に加えると POV の上昇は著しく抑制され、この場合は IPC が m-Toc の酸化防止効果を相乗的に向上させることを示した。またその POV 上昇傾向は鉄無添加で IPC 及び m-Toc 添加量の等しい場合 (**Fig.-1** 参照) にほぼ一致した。

従って IPC はさきに報告した クエン酸¹⁵⁾と同様の金

属不活性化作用により Toc の抗酸化力の低下を防止するので、フライ食品など他の食品素材や器具から金属の移行が予想される二次加工用油脂の酸化防止には有効と考えられ、さらに油溶性なので添加が容易な利点がある。また TBHQ は合成酸化防止剤^{7), 12)}として米国などでは許可されており、豚脂において Toc との併用で抜群の効果を示し、しかも Toc の欠点である誘導期での POV 上昇を非常に強く阻止することからその使用許可が望まれ、それにより Toc はさらに有効に使用できると考えられる。

終わりに分析に協力を得た(財)日本食品油脂検査協会塩原悦子、館野朱美の両君に深謝する。

(昭和60年4月10日受理)

文 献

- 1) 厚生省令第36号, 昭和58年8月27日
- 2) 益山新六, 油化学, **14**, 692 (1965)
- 3) FAO/WHO 食品規格委員会勧告, “国際食品規格”, 国際食糧農業協会 (1977) P 油-5
- 4) 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, **33**, 361 (1984)
- 5) 青山 稔, 丸山武紀, 兼松 弘, 新谷 勲, 塚本正人, 東海林茂, 松本太郎, 油化学, **34**, 123 (1985)
- 6) W.M. Cort, J.W. Scott, M. Araujo, W.T. Mergens, M.A. Cannalunga, M.O. Osadca, H. Harley, D.R. Parrish, W.R. Pool, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 174 (1975)
- 7) 太田静行, 日下兵衛, 油化学, **28**, 747 (1979)
- 8) D.F. Buck, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 275 (1981)
- 9) M.A. Augustin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 105 (1983)
- 10) M.M. Ahmad, S. Al-Hakim, A.A.Y. Shehata, *Fette Seifen Anstrichm.*, **85**, 479 (1983)
- 11) A.K. Kiritsakis, C.M. Stine, L.R. Dugan Jr., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1286 (1983)
- 12) 梶本五郎, “抗酸化剤の理論と実際”, 三秀書房 (1984) p. 29
- 13) 青山 稔, 丸山武紀, 兼松 弘, 新谷 勲, 塚本正人, 東海林茂, 松本太郎, 油化学, **34**, 554 (1985)
- 14) 厚生省環境衛生局長通達, 環食化第19号, 昭和57年5月10日; 厚生省告示第136号, 昭和57年8月2日
- 15) 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)
- 16) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法”, 2.4.12-71; 2.4.28.1-81