報 文

トコフェロールの酸化防止効果向上に関する研究 (第21報)

高リノール型マーガリンに効果的な相乗剤

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***

* 財団法人日本食品油脂検査協会 (〒103 東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

** 月島食品工業株式会社 (〒134 東京都江戸川区東葛西 3-17-9)

*** 日本大学理工学部 (〒101 東京都千代田区神田駿河台 1-8)

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

Effective Synergists on High Linoleic Margarine

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, 〒103)** Tsukishima Foods Industrial Company, Ltd.
(3-17-9, Higashikasai, Edogawa-ku, Tokyo, 〒134)*** Faculty of Science and Technology, Nihon University
(1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 〒101)

The effects of several synergists along with a mixed tocopherols concentrate (m-Toc) on the oxidative deterioration of a high linoleic margarine were compared with those of phenolic antioxidants. The margarine was prepared with blended vegetable oils, mainly safflower oil, whose levels of linoleic and oleic acids were 54.8 and 19.6% to the total fatty acids, respectively. Stability of the margarine against oxidative deterioration was evaluated based on changes in the peroxide value and vitamin A and β -carotene content during storage at 20°C.

1) On oxidation of high linoleic margarine, each tested amino acid except L-proline (Pro) enhanced the effect of m-Toc in the order of L-histidine (His)>L-cystine (Cys)>L-tryptophane (Trp)>glycine. The addition of His or Cys along with m-Toc was the most effective and comparable to that of dibutylhydroxytoluene (BHT) alone. In contrast, L-ascorbyl stearate (AS) and Pro lessened the effect of m-Toc.

2) The effects of synergists along with m-Toc on the stability of vitamin A or β -carotene in the margarine were essentially the same as those on oxidation. The effect of His along with m-Toc, in particular, was superior to that of BHT alone.

3) Amino acids, such as His, Cys or Trp, clearly showed protective effects on the loss of Toc, particularly α -Toc in the margarine, but no effect was observed in AS. BHT and *t*-butylhydroquinone were also somewhat effective.

1 緒 言

マーガリンのような乳化型の油脂食品では、油脂に難溶の物質でも水相への添加でそれ自体の酸化防止効果や

前報：油化学，38，78（1989）

油相に溶解したトコフェロール (Toc) との相乗効果が評価できる利点がある。しかし、乳化型油脂での効果は金属イオンなどの水溶性成分の影響もあるので、油脂単独の場合とは異なるものと思われる。これらの観点から、さきにマーガリンに対する Toc と合成酸化防止剤

の効果を比較するとともに効果的な Toc の相乗剤を検索した¹⁾。t-ブチルヒドロキノン (TBHQ) 及び没食子酸プロピルはそれ自身強い酸化防止効果を示すとともに混合 Toc 濃縮物 (m-Toc) の効果を著しく向上させ、また L-アスコルビン酸ステアレート (AS) の m-Toc との併用も効果的であった。さらに m-Toc の相乗剤として 19 種のアミノ酸について検討²⁾し、L-ヒスチジン (His) の相乗効果がもっとも大きいことを報告した。これらはいずれも豚脂で調製したマーガリンを用いたが、最近のマーガリン類はほとんどが純植物性で、高リノール型の製品も多く出回るようになってきた^{3), 4)}。Toc の酸化防止効果は動物油脂と植物油とで異なるので^{5), 6)}、高リノール型マーガリンに対する Toc の酸化防止効果及び相乗剤との併用効果は前報^{1), 2)}とは異なる結果を示すと予想される。

そこで、高リノール型マーガリンを調製し、これまでに比較的效果が認められた数種の相乗剤と Toc との併用効果について比較検討した。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

マーガリンの原料油脂には、サフラワー油 70%、硬化パーム核油 15%、硬化なたね油 10% 及び硬化綿実油 5% を配合したものを用いた。この配合油脂の一般性状及び脂肪酸組成は Table-1 のとおりである。なお、この油脂自体に Toc が総 Toc として 30.7 mg/100 g (α : 26.9, β : 0.5, γ : 3.3, δ : 0.0) 含まれていた。

m-Toc 並びに他の酸化防止剤及び相乗剤として使用したジブチルヒドロキシトルエン (BHT), TBHQ, AS, クエン酸 (CA), His, L-プロリン (Pro), L-シスチン (Cys), グリシン (Gly), L-トリプトファン (Trp) 及びマーガリンの副原料はいずれも前報^{1), 2)}と同種のものである。

2.2 マーガリン

マーガリンの基本的配合割合及び調製方法は前報¹⁾と同じで、ビタミン A 及び β -カロテンはそれぞれ試料 100 g 当たり 6 000 国際単位 (レチノールのパルミチン酸エステルとして添加) 及び 0.5 mg を添加した。

マーガリンへの m-Toc 及び他の酸化防止剤の添加量は 0.02%, 相乗剤の添加量は 100 ppm とした。なお、

AS の場合はさらに CA 50 ppm を添加した試料並びに Trp の場合は 200 ppm を添加した試料も調製した。

2.3 方法

マーガリン試料は前報¹⁾と同様の保存試験を行ったが、保存温度は Table-1 に示すように原料油脂の融点と比較的低いので 20°C とした。その酸化安定性は過酸化価 (POV)⁷⁾、ビタミン A⁸⁾ 及び β -カロテン⁹⁾ の経時変化から評価した。

酸化防止剤及び相乗剤は前報^{1), 2), 10)}と同様の方法で経時的に分析した。

3 結果及び考察

3.1 高リノール型マーガリンに対する m-Toc と相乗剤の併用効果

高リノール型マーガリンに m-Toc 単独並びに AS, AS+CA, His, Pro, Cys, Gly 及び Trp と併用添加した試料の 20°C 保存試験における POV の経時変化を Fig.-1 に示す。なお、比較のため BHT 及び TBHQ 添加試料を付記し、AS+CA 添加試料は m-Toc 添加試料、Pro 添加試料は AS 添加試料及び Cys 添加試料は Trp 200 ppm 添加試料とほぼ同様の变化を示すので省略した。一切無添加試料はほぼ直線的に POV が上昇し、6 か月後に約 100 に達した。これに m-Toc を加えると POV の上昇がやや抑制された。これは高リノール型マーガリン自体に原料油脂由来の Toc が含まれるが、そのほとんどは α -Toc のため、 δ -Toc 主体の m-Toc の添加でその効果が表れたのであろう。この効果は BHT 及び TBHQ より低く、BHT>TBHQ $\approx$ m-Toc の順であった。m-Toc と相乗剤の併用では、AS は m-Toc の効果をむしろ低下させたが、さらに CA を加えるとその低下が回復することを示した。豚脂で調製したマーガリン¹⁾では効果的であった AS が、高リノール型では逆に m-Toc の効果を低下させたのは、リノール酸水準が非常に高いことから起こる急速な過酸化物生成に伴い極めて速やかに分解されたためであろう。しかし、さらに CA を加えて回復したことから、食塩などの副原料由来の微量金属イオンによる影響もあるように思われる。なお、サフラワー油添加の極度硬化パーム核油のオープン試験¹⁰⁾でも、添加 AS が急激な過酸化物生成で速やかに分解するため、全く酸化防止効

Table-1 General property and fatty acid composition of high linoleic margarine oil.

SV	IV	mp (°C)	Fatty acids (%)			
			F ₀	F ₁	F ₂	F ₃
197.6	110.2	23.1	24.1	20.5	54.8	0.3

F₀: Saturated.

F₁: Mono-unsaturated.

F₂: Di-unsaturated.

F₃: Tri-unsaturated.

Fig.-1 Effects of antioxidants and several synergists along with the mixed tocopherols concentrate on the oxidation of the high linoleic margarine during the storage at 20°C.

果及びTocの効果向上を示さなかった。アミノ酸との併用では、Proを除き、いずれもm-Tocの効果を上させた。その併用効果を10か月後で比較すると、His>Cys>Trp>Glyの順であり、とくにHis及びCysとの併用はBHT単独に匹敵する効果を示した。His及びTrpが相乗効果を示すことは前報²⁾と一致した。また、Trpの添加量が200ppmになると明らかに効果が増すことを示した。しかし、豚脂で調製したマーガリン²⁾では効果があったProは、m-Tocの効果をもろく低下させた。これは原料油脂の違い、とくにリノール酸水準の違いによるものと思われ、この場合は過酸化生成に伴う分解産物がm-Tocに影響を及ぼすのかもしれない。

高リノール型マーガリンの20°C保存中におけるビタミンAの残存率をTable-2に示す。酸化防止剤単独では、BHTがビタミンAの安定化にもっとも効果的であり、10か月後でも67.4%の残存率を示した。m-Tocと併用したアミノ酸では、10か月後の残存率で比較するとHis>Cys>Trpの順で、とくにHis及びCysはBHT単独の場合よりむしろ効果的であった。また、Gly

もやや残存率を向上させることを示した。しかし、ASはむしろm-Tocの効果を下させたが、さらにCAを加えることで回復した。これらの結果はPOV抑制効果の場合とはほぼ一致した。

β-カロテンの残存率の場合はTable-3に示すように、一般にビタミンAの場合より残存率が低い、ほぼ同様の結果を示した。

3・2 Toc及び相乗剤の残存率

20°C保存5か月後の高リノール型マーガリンにおけるToc及び相乗剤の残存率をTable-4に示す。α-Tocは酸化防止剤無添加試料で66.6%残存するのに対し、m-Toc、BHT及びTBHQ添加試料ではそれぞれ88.7、100及び85.5%残存した。10か月後になると、無添加試料で完全に消失するが、m-Toc、BHT及びTBHQ添加試料ではそれぞれ9.0、51.8及び28.1%残存した。これらの結果はBHT及びTBHQがα-Tocの保護効果があることを示している。m-Tocと相乗剤の併用では、AS及びProとの併用は、m-Toc単独の場合より残存率が低下し、10か月後になると無添加試料と同様にα-Tocが消失した。しかし、ASにさらにCAを加

Table-2 Effects of antioxidants and several synergists along with the mixed tocopherols concentrate on the stability of vitamin A in the high linoleic margarine during the storage at 20°C.

Antioxidant added (%)	Synergist added (ppm)	Remnant (%)		
		5 m	7 m	10 m
No addition	No addition	83.8	60.3	18.4
m-Toc ^a 0.02	No addition	90.7	74.2	45.4
"	AS ^b 100	84.2	62.2	25.1
"	AS 100+CA ^c 50	88.1	73.3	46.7
"	Pro ^d 100	79.1	58.7	31.2
"	Gly ^e 100	87.4	80.9	57.8
"	Trp ^f 100	89.0	82.7	63.3
"	" 200	90.6	84.0	71.4
"	Cys ^g 100	89.5	85.5	70.4
"	His ^h 100	88.5	85.2	77.8
BHT ⁱ 0.02	No addition	93.4	86.1	67.4
TBHQ ^j 0.02	"	85.8	69.8	46.2

a : Mixed tocopherols concentrate.

b : L-Ascorbyl stearate.

c : Citric acid.

d : L-Proline.

e : Glycine.

m : Months.

f : L-Tryptophane.

g : L-Cystine.

h : L-Histidine.

i : Dibutylhydroxytoluene.

j : *t*-Butylhydroquinone.

Table-3 Effects of antioxidants and several synergists along with the mixed tocopherols concentrate on the stability of β -carotene in the high linoleic margarine during the storage at 20°C.

Antioxidant added (%)	Synergist added (ppm)	Remnant (%)		
		5 m	7 m	10 m
No addition	No addition	72.3	53.8	19.4
m-Toc 0.02	No addition	78.5	61.2	48.2
"	AS 100	74.0	55.3	24.1
"	AS 100+CA 50	82.0	65.2	44.4
"	Pro 100	73.0	53.8	30.1
"	Gly 100	82.6	68.9	55.6
"	Trp 100	80.9	73.7	63.3
"	" 200	83.4	78.0	70.5
"	Cys 100	85.9	75.8	70.4
"	His 100	86.8	79.2	71.2
BHT 0.02	No addition	85.2	79.6	77.5
TBHQ 0.02	"	86.4	74.8	58.1

For abbreviations, see Table-2.

えると、m-Toc 単独の場合とはほぼ同様の水準まで回復した。一方、アミノ酸では His, Cys 及び Trp (200 ppm) との併用で 90~100% 残存し、10 か月後でも 70 % 以上の高い残存率を示し、BHT 単独の場合よりも

α -Toc の保護効果が高かった。リノール酸を基質とした実験¹¹⁾で α -Toc は BHT や L-アスコルビン酸、パルミテートとの共存で完全に保護され、アミノ酸の共存はやや劣るが同様の効果を示すと報告されている。しか

Table-4 Remnant ratios of tocopherols, antioxidants and synergists in the high linoleic margarine at 5 months after storage at 20°C.

Antioxidant added (%)	Synergist added (ppm)	Remnant (%)			
		Tocopherol			Antioxidant or synergist
		α -	γ -	δ -	
No addition	No addition	66.6	85.7	—	—
m-Toc 0.02	No addition	88.7	91.1	100	—
"	AS 100	73.9	95.6	100	0*
"	AS 100+CA 50	92.6	100	100	0*
"	Pro 100	70.2	95.7	100	66.7
"	Gly 100	93.6	100	100	61.6
"	Trp 100	93.1	97.8	100	37.0
"	" 200	100	100	100	37.3
"	Cys 100	96.2	97.8	100	36.1
"	His 100	90.2	95.7	100	44.6
BHT 0.02	No addition	100	—	—	92.3
TBHQ 0.02	"	85.5	—	—	21.0

* : For AS at 1 month.

For abbreviations, see Table-2.

し、本実験ではBHTより上述の3種のアミノ酸のほうが効果的であり、これは非水系と乳化系の違いによるものであろう。また、この3種のアミノ酸との併用では γ -及び δ -Tocは10か月後でもほとんど消費されなかった。これらの結果から、アミノ酸の効果は金属キレート化作用¹²⁾もあるが、過酸化ラジカルとの反応性が同族体ではもっとも高い¹³⁾ α -Tocでも残存率が高くなったことから、Tocの分解を阻止することによりその効果を示すものと考えられる。

一方、ASは保存の1か月以内に消失し、本実験の条件ではASの分解が速やかとなったとした前述の推察を裏付ける結果を示した。

m-Tocと併用したアミノ酸の5か月後の残存率は前報²⁾とほぼ一致した。アミノ酸間で比較すると、m-Tocとの相乗効果が認められないかまたは弱いPro及びGlyでは高いのに対し、効果的であったHis、Cys及びTrpでは低い傾向が認められ、上述のラジカル除去作用により、これらのアミノ酸が分解減少したことを示した。

BHT及びTBHQの残存率は5か月後でそれぞれ92.3及び21.0%であり、以後TBHQは消失するのに対し、BHTは10か月後でも51.8%残存していた。豚脂で調製したマーガリンの保存試験¹⁾においてTBHQは消失に伴い褐色化が進み、本実験でも5か月後から褐色化が強くなった。しかし、Fig-1に示したようにPOV上昇の抑制効果が弱かったことから乳化型でもリノール酸の割合が高い場合ではTBHQはあまり

効果的ではないようである。

以上の結果は、高リノール型マーガリンにおいてもm-Tocとアミノ酸の併用効果が比較的大きく、とくにHis及びCysとの併用はBHT単独に匹敵することから、酸化防止剤としてのTocの効果的利用に最適であると推論した。

〔平成元年(1989)1月10日受理〕

文 献

- 1) 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, **35**, 449 (1986)
- 2) 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, **36**, 861 (1987)
- 3) 兼松 弘, 丸山武紀, 新谷 勲, 栄食誌, **37**, 188(1984)
- 4) 小日山正剛, 丸山武紀, 兼松 弘, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学, **36**, 594 (1987)
- 5) W.M. Cort, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **51**, 321 (1974)
- 6) M.E. Dougherty Jr., *Cereal Foods World*, **33**, 222 (1988)
- 7) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法”, 2. 4. 12. 86
- 8) 農林省告示第522号, 昭和29年7月28日: 最終改正農林水産省告示第923号, 昭和60年6月22日
- 9) 丸山武紀, 牛草寿昭, 兼松 弘, 新谷 勲, 今村正男, 食衛誌, **18**, 489 (1977)
- 10) 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, **38**, 72 (1989)
- 11) S.R. Husain, J. Cillard, P. Cillard, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 109 (1987)
- 12) J. Cillard, P. Cillard, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **63**, 1165 (1986)
- 13) 五十嵐脩, 栄養学雑誌, **45**, 189 (1987)