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 22 報)

コーヒー酸ブチルの相乗効果

青山 稔*・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. XXII.

Synergistic Effect of Butyl Caffeate

Minoru AOYAMA*, 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)

Synergistic antioxidant effects of butyl caffeate (BC) and mixed tocopherol concentrate (m-Toc) on lard and palm oil were investigated by the oven test at 60°C and AOM test. The antioxidant effect of BC was also studied. BC was synthesized from caffeic acid and *n*-butyl alcohol, and its purity was found to be 94.5% by HPLC.

1) On lard, BC showed strong antioxidant effect, and synergistically enhanced that of m-Toc in the oven and AOM tests. These effects were more pronounced than those of caffeic acid reported previously [Yukagaku, 37, 606 (1988)].

2) On palm oil, BC showed definite antioxidant effect, while no synergistic effect with m-Toc could be detected.

3) The addition of BC prevented the oxidative deterioration of Toc in lard and palm oil.

1 緒 言

油脂の酸化防止剤は、合成品が消費者に忌避されるので、天然物に切り替えられている。また、油脂加工食品の多様化が進み、マーガリン類に包含される風味ファットスプレッドや香味油のように香辛料などの風味原料を加えた製品が出回るようになってきた。これらの風味原料には油脂の酸化防止に有効な天然物質の存在が知られている¹⁾ので、さきに香辛料²⁾及びコーヒー豆抽出成分³⁾のトコフェロール (Toc) との相乗性及びそれら自

体の酸化防止性について検討した。それらのうちでコーヒー豆のエタノール抽出成分、とくにその構成成分であるコーヒー酸はそれ自体優れた油脂酸化防止剤として利用可能なことを報告したが³⁾、コーヒー酸 (3',4'-ジヒドロキシケイ皮酸) は油脂に極めて難溶のため、モノグリセリドを媒体とする手法を用いても混和可能な添加量には限界がある。一方、コーヒー酸の誘導体にも酸化防止効果があることが知られている¹⁾。

そこで、コーヒー酸の油溶性を高めることにより、その実用化を図ることを目的として、*n*-ブチルエステルを調製し、その Toc との相乗性及びそれ自体の酸化防

前報 : 油化学, 38, 427 (1989)

止性について検討した。

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混合トコフェロール濃縮物 (m-Toc: 総 Toc, 59.7 g/100 g, 組成: α , 11.2%; β , 0.9%; γ , 25.6%; δ , 62.3%) は前報^{2), 3)}と同種のものを使用した。なお, 豚脂は Toc を含まず, パーム油は 6.8 mg/100 g の α -Toc のみを含んでいる。

コーヒー酸 *n*-ブチルエステル (BC) はコーヒー酸 1 g に対して 10% 硫酸混合 *n*-ブチルアルコール 10 mL 及び 硫酸ナトリウム (無水物) 10 g を加え沸騰水浴中で 30 min 反応させた後, 硫酸ナトリウムを汙別した。ついで水洗及び脱水後, 窒素ガスを通して溶媒を留去し, 灰白色の粉末を得た。この物質は後述の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で測定した結果 94.5% の BC を含有していた。なお, この物質に 2 N 水酸化カリウム水溶液を加え, 沸騰水浴中で 30 min 加熱後酸性にしたものについて, HPLC 法及びガスクロマトグラフィーで分析した結果, コーヒー酸と *n*-ブチルアルコールがほぼ 1:1 (モル比) 生成したので, この物質はコーヒー酸ブチルであると確認した。

2.2 試料の調製

m-Toc の添加量は純分として豚脂には 0.02%, パーム油には 0.05%, BC はコーヒー酸の場合³⁾と同モル濃度となるように 33 及び 133 ppm とした。こうして m-Toc 添加及び無添加油脂に BC を加えた試料を調製した。

2.3 方 法

試料の酸化安定性は前報³⁾と同様のあらかじめ 1 g ずつはかりとる方法の 60°C オープン試験による過酸化価 (POV)⁴⁾の経日変化及び AOM 試験⁴⁾で POV が 30 及び 100 meq/kg に達する時間で評価した。

各試料に含まれる Toc は前報²⁾と同じ条件の HPLC 法で分析した。試料中の BC は, 試料 1 g にアセトニトリル 2 mL を加え加温混合し, 静置後分取したアセトニトリル層を検液とし, HPLC 法による分析を行った。HPLC 条件は, カラム: Fine Sil C 18-10, 4.6×200 mm; 移動相: 水・アセトニトリル (60:40 vol/vol), 1.0 mL/min; 検出器: UV 吸光光度計 (320 nm) である。

3 結果及び考察

3.1 オープン試験による BC の Toc との相乗性

0.02% の m-Toc 添加及び無添加豚脂に 33 及び 133 ppm の BC を加えた試料の 60°C オープン試験での POV の経日変化を Fig.-1 に示す。Toc 無添加豚脂に 33 ppm の BC を加えると POV の上昇は著しく抑制さ

Fig.-1 Effect of butyl caffeate on the oxidation of lard with and without the mixed tocopherols concentrate by the oven test at 60°C.

Table-1 Effect of butyl caffeate on the oxidation of palm oil with and without the mixed tocopherols concentrate by the oven test at 60°C.

Mixed tocopherols concentrate (%)	Butyl caffeate added (ppm)	POV (meq/kg)		
		10 d	20 d	30 d
0	0	7.4	18.2	30.2
0	33	6.2	15.5	23.6
0	133	4.9	11.5	17.4
0.05	0	8.1	21.0	33.8
0.05	33	6.2	16.2	26.1
0.05	133	4.5	11.6	19.9

れ, 添加量を 133 ppm に増すとその効果はさらに大きくなり, 30 d 後でもわずかな POV 上昇にすぎなかった。また, BC 添加試料は明りょうな誘導期を示した。m-Toc 添加豚脂では, 33 ppm の添加で BC は m-Toc の効果を相乗的に向上させたが, 133 ppm の添加では, BC 自体の強い効果で 30 d 経過してもまだ誘導期中のため, m-Toc との併用効果はみられなかった。これらの結果は基本的に前報³⁾のコーヒー酸の場合と同じであり, とくに 33 ppm の BC の効果は同モルのコーヒー酸の場合にはほぼ一致した。従ってコーヒー酸の酸化防止性及び Toc との相乗性はブチル化に影響されないと考えられる。

0.05% m-Toc 添加及び無添加パーム油に BC を加えた場合の結果を Table-1 に示す。Toc 無添加パーム油に, 33 ppm の BC を加えると弱いながら POV 上昇抑制効果を示し, その効果は添加量が増すと大きくなる傾

向がみられた。しかし、さらに m-Toc を加えても、その主成分である γ -及び δ -Toc がパーム油に対しほとんど無効のため⁵⁾、上述の効果にはほとんど変化がみられなかった。

3.2 AOM 試験による BC の Toc との相乗性

0.02% m-Toc 添加及び無添加豚脂に BC を加えた試料の AOM 試験による POV の経時変化を Fig.-2 に示す。m-Toc 無添加豚脂に BC を加えるとオープン試験の場合と同様に明らかに POV 上昇抑制効果を示し、その効果は添加量が増すと大きくなることを示した。さらに、m-Toc 添加豚脂に加えるとそれらの効果が相乗的に向上することを示した。また、前報³⁾の 100 ppm のコーヒー酸添加試料の場合と比較すると POV 30 meq/kg に達するまでの時間は、前報ではコーヒー酸単独添加で 14 h 延長されたのに対し、同モルの BC 単独添加で 37 h 延長された。m-Toc との併用の場合は、前報では 10 h 延長されたのに対し、同モルの BC 添加で 41 h 延長された。この延長効果は、油脂に難溶のコーヒー

For the marks and lines, see Fig.-1

Fig.-2 Effect of butyl caffeate on the oxidation of lard with and without the mixed tocopherols concentrate by the AOM test.

Table-2 Effect of butyl caffeate on the oxidation of palm oil with and without the mixed tocopherols concentrate by the AOM test.

Mixed tocopherols concentrate (%)	Butyl caffeate added (ppm)	Time to reach POV (h)	
		30 meq/kg	100 meq/kg
0	0	49	86
0	33	59	91
0	133	78	102
0.05	0	45	88
0.05	33	55	93
0.05	133	68	105

酸がブチルエステル化でその溶解性が著しく改善され、その効力を充分発揮できたためと推測した。

0.05% m-Toc 添加及び無添加パーム油に BC を加えた試料の AOM 試験で POV 30 及び 100 meq/kg に達する時間を Table-2 に示す。パーム油では BC の添加で m-Toc 添加及び無添加ともほぼ同程度に AOM 時間が延長された。また、前報³⁾の 100 ppm のコーヒー酸添加の場合と比較すると、POV 30 meq/kg に達するまでの時間は、前報では m-Toc との併用及びコーヒー酸単独添加の場合のいずれも 7 h 延長されたが、同モルの BC の単独添加で 29 h、m-Toc との併用では 23 h 延長され、パーム油でもコーヒー酸より溶解性に優れた BC が効果的であった。

3.3 Toc 及び BC の残存率

m-Toc 添加及び無添加豚脂に BC を加えた試料を

Table-3 Remnant ratios of tocopherols, and butyl caffeate added to lard with and without the mixed tocopherols concentrate after storage in the oven at 60 °C, for 30 d.

Mixed tocopherols concentrate (%)	Butyl caffeate added (ppm)	Remnant (%)			
		Tocopherol			Butyl caffeate
		α	γ	δ	
0	0	—	—	—	—
0	33	—	—	—	1.0
0	133	—	—	—	78.9
0.02	0	0	0	4.9	—
0.02	33	0	0	76.1	4.4
0.02	133	72.7	92.5	100	81.9

Table-4 Remnant ratios of tocopherols, and butyl caffeate added to palm oil with and without the mixed tocopherols concentrated after storage in the oven at 60 °C, for 30 d.

Mixed tocopherols concentrate (%)	Butyl caffeate added (ppm)	Remnant (%)			
		Tocopherol			Butyl caffeate
		α	γ	δ	
0	0	39.7*	—	—	—
0	33	60.2*	—	—	71.5
0	133	77.9*	—	—	83.6
0.05	0	37.7	86.0	95.8	—
0.05	33	58.8	90.4	100	69.0
0.05	133	76.6	90.7	100	81.5

* : Tocopherols contained in the palm oil was α -form by 6.8 mg/100 g.

60℃オープンに30 d 保存した後、Toc 及び BC を分析した結果を Table-3, パーム油を用いた場合を Table-4 に示す。m-Toc 添加豚脂では、BC 無添加試料は添加量に対し、4.9%の δ -Toc しか残存しなかったが、これに33 ppm の BC を加えると76.1%まで増加した。さらに、133 ppm の BC を加えると δ -Toc は100%、分解が速やかな α -Toc⁶⁾でさえ70%以上残存し、BC が Toc の分解を防止する作用のあることを示した。一方、BC の残存率は m-Toc 添加及び無添加豚脂のいずれでも33 ppm を加えた試料は5%未満、133 ppm の場合は約80%であり、m-Toc との併用で BC の分解は阻止されないことを示した。

m-Toc 無添加パーム油でも、それ自体に含まれる α -Toc の残存が BC の添加で増加することを示した。m-Toc 添加パーム油では、BC 無添加試料の α -, γ -及び δ -Toc の各残存率はいずれも豚脂の場合より高かったが、BC の添加でさらに高くなった。一方、BC の残存率は、いずれの場合も豚脂の場合より高いことを示したが、m-Toc と併用してもほとんど変化がみられず、豚脂の場合と同様に m-Toc は BC の分解を阻止しなかった。

コーヒー酸は油脂に難溶で、モノグリセリドと併用してもその溶解には高温で長時間を要する欠点がある。これに対し、BC は比較的低温で速やかに溶解するので、工業的な実用化には極めて効果的である。また、BC はそれ自体優れた油脂酸化防止剤として作用し、さらに m-Toc の効果を著しく向上させるので、酸化防止剤としての Toc の有効利用に効果的な相乗剤であると推測した。

〔平成2年(1990年)6月21日受理〕

文 献

- 1) 益山新六, 油化学, 19, 675 (1970)
- 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, 37, 92 (1988); 37, 271 (1988); 37, 356 (1988)
- 3) 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, 37, 606 (1988)
- 4) 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
- 5) 兼松 弘, 青山 稔, 丸山武紀, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学, 33, 241 (1984)
- 6) 五十嵐脩, 栄養学雑誌, 45, 189 (1987)