- 49) W. Marasich, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 220 (1957)
 50) 石井, 本田, 醸酵技術, **29**, 222-5 (1951)
 51) M. Antila, *C.A.*, **48**, 4141 (1954)
 52) H. Schmidt, *Fette u. Seifen*, **58**, 821 (1956)
 53) H. Schmidt, *Neue Verpackung*, **10**, (1) 32-3

- (1957)
 54) G. Wode *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 606 (1957)
 55) J.B. Brown, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 98-102 (1956)

ビ タ ミ ン と 抗 酸 化 剤

勝 井 五 一 郎*

Vitamins and Antioxidants

Goichirō KATSUI

油脂は空気中の酸素により容易に酸敗するが、ビタミンA、カロチン、ビタミンD、E、Fなども同様に空気中の酸素により常温でたやすく酸化され、その生理的効果を失うばかりでなく、ときには酸化により生じた物質が有毒で生体に強い害を及ぼすことがあるので、これらの酸化防止については留意され、酸化防止剤あるいは防止法が研究され、また利用されてきた。

I. ビタミンA

肝油中には天然に抗酸化性物質が存在しているためビタミンAはかなり安定である。しかしこれを分子蒸留してビタミンAの濃縮を行うとき、おのおのの抽留極大**が異なるので得られたビタミンAの濃縮油の安定度は原油より劣る。また製剤化するときは当然空気との接触の機会が多くビタミンAの安定度は低下する。それで酸化を防止するために資料を容器に充填したり、不活性ガス充てんを行うとか、あるいはシャ(遮)光などの方法がとられてきた。しかしビタミンAの酸化機構が明らかになるに及んで抗酸化剤が取り上げられ、今日ではビタミンA製剤には必ず何らかの抗酸化剤が添加されている状態である。

1. ビタミンA酸化防止剤の効力試験

抗酸化剤の効果の判定方法は一定でなく、各人各様の方法を採用している。これは同一の抗酸化剤でも試験対照が異なるとその効果に差がある場合がしばしばあるためである。たとえばケルセチンは豚脂、綿実油に対し有効な抗酸化剤とされているが¹⁾、ビタミンAに対してはほとんど効果は認められない²⁾。それゆえにビタミンAに用いる抗酸化剤は一応ビタミンAを用いてきめる必

要がある。一般にビタミンAに対し行われている試験方法にはつぎのものがあ

a) ビタミンA油に抗酸化剤を添加して測定する方法³⁾

径約3cmの小型シャーレに抗酸化剤を含有していないビタミンA油を正確に1gひょう(秤)取し、これに試料を0.1%添加してよく混和する。別に比較用としてビタミンA油のみのものおよび標準抗酸化剤を加えたものを作り、これらの小型シャーレをフタ付の大型シャーレにおさめ30~40°Cの恒温器中におき、ときどきビタミンA量を三塩化アンチモン法で測定して次式によって抗酸化力を算出する。著者はこの方法を用いて抗酸化剤を選択してきた。

$$\text{抗酸化力} = \frac{\text{試料を添加したもののビタミンA量が50\%となる日数}}{\text{空試験のビタミンA量が50\%となる日数}}$$

この場合標準抗酸化剤を用いるのはビタミンA油の品質の判定と、数次にわたって行った実験成績の比較対照を行うためである。

b) カロチンまたはビタミンAを溶媒で希釈し、これに酸化防止剤を添加して測定する方法

Bickoffら⁴⁾はカロチンを鮫物油、豚脂、ヤシ油などで希釈し、これに試料を加えカロチン量が20%失われる時間を求めて抗酸化力を測定しているが、表-1のように希釈に用いる溶媒によってその成績に大きな変化があ

表-1 カロチンの20%が失われる時間 (hr)

試料	溶媒	鮫油	豚脂	ヤシ油
無添加		2	3.5	0.5
ピロガロール		155	136	74
4-エチル-PG		185	75	97
2,6-ジエチル-PG		162	39	75
4-ベンゾイル-PG		240	40	5

PG: 没食子酸プロピル

* エーザイ株式会社研究部 (東京都文京区竹早町)
 Research Laboratories of Eisai Co. Ltd.

** 解析蒸留において留出油中の目的物の濃度が極大に達する温度。

るので、この点注意を要する。

c) ロ紙法

桜井⁵⁾らは肝油を精製乾燥ベンゼンに溶解し、これに試料を添加したのち、ロ紙片に任意の個数を滴下しベンゼンを蒸発したのち 40°C に保存し、ときどきビタミン A を測定してビタミン A が消失する時間を求め無添加のものと比較して抗酸化力を算出しているが、この方法は測定が短時間で終る利点がある一面、抗酸化力が従来 a) により測定した値と一致しないことがときとしてあることが欠点である。これはベンゼンに溶解した肝油と試料のロ紙上での拡散速度が異なるため滴下した中心部と周辺部でビタミン A の消失時間に差があり判定が困難なのが原因である。この点については小川⁶⁾は肝油と試料をベンゼンに溶解し、これに一定面積のロ紙を浸せきしロ紙全面に肝油と試料を同一濃度に付着させた上で試験するように改良している。

d) 固形物で希釈したビタミン A を用い測定する方法

河合⁷⁾はビタミン A 油をデンプンで希釈し、これに試料を加え 30°C に保存してときどきビタミン A 量を測定し、ビタミン A が 50% 減少する時間を求めて抗酸化力を算出している。著者はこの方法について検討したが希釈に用いる基材によってビタミン A の酸化に遅速があり、ときとして従来の a) の方法で得た成績と一致しないことが認められた⁸⁾。したがってこの点十分注意を要する。

2. 抗酸化剤

ビタミン A に対しては戦後 NDGA が用いられたが、高価であるため最近では BHA, BHT などがもっぱら使用されており、またこれらに没食子酸エステル類が混用され、あるいはこれにクエン酸、アスコルビン酸などが添加されて使用されている。つぎにビタミン A と関係の深い抗酸化剤ならびに著者の合成した抗酸化剤のうち、一、二の強力なものについて記す。

a) NDGA (nordihydroguaiaretic acid)

NDGA (I) はアメリカ西南部に育成する creosote bush から抽出されたものでつぎの構造を有し抗酸化力はきわめて強い。

著者はこれに類するヒドロキノン-NDGA (1,4-ビス-(2,5-ジオキシフェニル)-2,3-ジメチルブタン) (II) お

よびヒドロキノン-ヘキサストロール (3,4-ビス-(2,5-ジオキシフェニル)-ヘキサン) (III) を合成したが、これ

らは NDGA よりも強力な抗酸化力を示した。

しかしこれと同じような構造をもつレゾルシン-NDG A (IV) や *p*-クレゾール-NDGA (V) は NDGA に比し著しく抗酸化力の劣ることを認めた⁹⁾。

これらの抗酸化力を比較すると表-2のとおりである。

b) BHA (butylhydroxyanisol)

BHA は NDGA と異なり合成品で抗酸化剤としてきわめてすぐれており、2-*tert*-ブチル-4-オキシアニソール (I) と 3-*tert*-ブチル-4-オキシアニソール (II) の混合物で (II) の方が抗酸化力ははるかにすぐれている。一般には (II) を 90% 以上含むものが使用されている。

c) BHT (di-*tert*-butylhydroxytoluene)

BHT もきわめて強い抗酸化剤で価格も低廉であるので最近次第に利用されてきた。

ただしこのものは酸化が進むと強い黄色に着色する欠点がある。

d) Antioxidant 2246 (2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-*tert*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン)

この物質は American Cyanamide Co. から発売されたもので、抗酸化力は NDGA に勝るとも劣らない¹⁰⁾。また毒性も NDGA より弱い¹¹⁾。

e) 没食子酸エステル

表-2 NDGA および関連化合物の抗酸化力

表中の数値は A の mg%, すなわち試料 100 g 中の A の mg 数を示す。

試 験 日 数		0	5	10	12	15	20	25	30	35	40	45
試	料											
ヒドロキノン-NDGA		1560	1560	1560	1560	1560	1320	1120	1000	840	560	500
ヒドロキノン-ヘキサストロール		1560	1560	1560	1560	1560	1320	1120	1000	840	560	500
レゾルシン-NDGA		1560	1560	1360	1200	900	300					
p-クレゾール-NDGA		1560	1560	160								
NDGA		1560	1560	1560	1560	1440	1200	840	580	460	340	
無 添 加		1560	1560	120								

没食子酸エステルとして用いられているものには没食子酸プロピル, 没食子酸イソアミル, 没食子酸オクチル, 没食子酸ドデシルなどがある。これらはいずれも強い抗酸化性を示すが, 微量の鉄または鉄塩の存在によりそれ自身変色し, 製品の色調を害する欠点をもっている。

f) トコフェロール

植物油中には広くトコフェロールが分布しており, 酸化防止の役割を果たしている。トコフェロールには $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ などあり, その生理的効果 (抗不妊性効果) は α 型が最も強くその比は 100 : 30 : 20 : 1 であるといわれているが, 抗酸化力はこれと逆に $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ である。

トコフェロールの抗酸化力は先に記した各種の抗酸化剤に比し劣るが, 添加物を着色しない点, 毒性のほとんどない点に利点があるので強化食品や着色を特にきらう製剤に利用されている。また最近ビタミンA濃縮油に1%以上の高濃度に添加すると強い抗酸化力を示し誘導期間も他のものより長い長所が見出され利用されている。

g) その他の抗酸化剤

ケルセチン, ジヒドロケルセチンはほとんど抗酸化力をもたないが, 3'-アミノ-4'-オキシフラボノールがわずかに抗酸化力をもち¹²⁾, K_5 は抗酸化力がほとんどないが K_5 は相当強力であり¹³⁾, ゴマ油中のセザモール, 綿実油中のゴシポールも強い抗酸化力を示すが, これらはビタミンAの酸化防止剤として一般には使用されていない。

3. 抗酸化剤のビタミン B₁ 分解作用

耐熱性ビタミン B₁ 分解因子の作用を有しているものにフラボノイド化合物があり, その側鎖の 3, 4 位に水酸基を置換したものが最もビタミン B₁ の分解能が大で, 天然からはケルセチン, イソケルセチンを得たと長谷川¹⁴⁾が報告している。一方松川¹⁵⁾, 川上¹⁶⁾が耐熱因子のモデルとしてフェノール類に着目し, 一価フェノールは分解能を有しないが, o-および p-位に水酸基を有する二価フェノールが著しい分解能を示すことを明らかにした。これから判断するとフェノール系抗酸化剤は当然ビタミン B₁ 分解を行うことが推定される。実際 NDGA, ヒドロキノン-NDGA, ヒドロキノン-ヘキサストロール, イソアミルヒドロキノン, ヒドロキノンなど構造の近い

ものについて B₁ 分解能を試験したところ¹⁷⁾, 表-3のとおり NDGA, ヒドロキノン-NDGA, ヒドロキノン-ヘキサストロール, ヒドロキノンは等モルではほぼ同一のビタミン B₁ 分解能をもち, イソアミルヒドロキノンはヒドロキノンのほぼ 1/2 の分解能を持っていた。これらの物質のビタミン B₁ 分解力の差は, 一般に抗酸化力の増大にあずかると考えられるフェノール核に導入されたアルキル基に関連するもので, その導入によりビタミン B₁ 分解作用が低下する。

表-3 NDGA および関連化合物のビタミン B₁ 分解力

抗 酸 化 剤	ビタミン B ₁ 分解力 (%)
N D G A	100
ヒドロキノン-NDGA	98
ヒドロキノン-ヘキサストロール	96
イソアミルヒドロキノン	52
ヒドロキノン	98

これらの抗酸化剤の抗酸化力は等濃度ではほとんど等しいとみてよい。

また BHA, ビタミン K₅, ゴシポール, ジイソオイゲノールについてビタミン B₁ 分解能を試験したところ¹⁷⁾, BHA は抗酸化力が強く等濃度でヒドロキノンとひっ敵する力を持っているがビタミン B₁ 分解力は非常に弱い。抗酸化力では BHA のつぎに位するゴシポール, ビタミン K₅ はビタミン B₁ 分解力では BHA よりも強い。また抗酸化力の最も弱いジイソオイゲノールがビタミン B₁ 分解力が非常に強力であった。この4試料をみるとビタミン B₁ 分解力と抗酸化力は相反していた。

BHA が抗酸化力が強くビタミン B₁ 分解力の弱いのはフェノール水酸基の一つがメトキシとなり核にアルキル基が導入されているためで, NDGA と同様に説明される。ビタミン K₅, ゴシポール, ジイソオイゲノールも同様の理由から説明できる。

なお BHT についても実験を行ったが溶解性が低いため測定できなかった。

抗酸化剤の利用に当って, この点留意せねばならぬものとする。

4. 抗酸化剤の毒性

表-4 体 重 表 (体重の単位 g)

試料	ネズミ 番号	性	試料 (mg/day)							
			1				5		10	20
			飼育日数							
			開始	5	12	15	20	25	30	35
Antioxidant 2246	1	♂	34	39	56	69	79	97	106	105
	2	♀	53	70	83	87	89.5	100	101.5	104
	3	♂	34.5	50	66	81	94	113	123	125
	4	♀	51	75	89.5	103	108	125	136	138
	平均		43.1	58.5	73.6	85.0	92.6	108.8	116.6	118.0
NDGA	5	♂	35	47.5	58	68	77	91	102.5	108
	6	♀	36.5	42.5	56	67	76	70*		
	7	♂	34.5	42.5	56	66	74	86.5	75.5	78
	8	♀	51	69	78	85.5	91.5	109	118.5	112
	平均**		40.2	53.0	64.0	73.2	80.8	95.5	98.8	99.3
ピロガロール	9	♂	36	48	59.5	76	84.5	96.5	99.5	100
	10	♀	33	41	59.5	68.5	73	86	89	86
	11	♂	35	50	64	78	74	80	86	89
	12	♂	27	39	50	51	58.5	64	62	64
	平均		32.8	44.5	58.3	68.4	72.5	81.6	84.1	84.8
無添加	13	♂	53	76	88	95	106	119.5	130	138
	14	♀	52	61.6	75	86.5	89	100.5	115	124
	平均		52.5	68.8	81.5	90.8	97.5	110.0	122.5	131.0

* 21日目死亡, ** No. 6 を除いたものの平均値

抗酸化剤の毒性についてはあまりにも考慮が払われることが少ないようである。著者が Antioxidant 2246, NDGA, ピロガロールをネズミに投与してその成長に及ぼす影響を調べたところ表-4のような成績を得た。このわずかの動物実験によって正確な判定は下せないが、毒性のあることは十分理解できるはずであるから使用に当ってはその種類と使用量に注意せねばならぬ¹¹⁾。

II. カロチン, その他のビタミン

カロチンについてはビタミン A と全く同様とみてよい。これの防止はビタミン A に準じて行えばよいわけである。

ビタミン D は常温で空気により酸化されるが、これについては詳細な研究がなく不活性ガスを用いて酸化を防止することが行われている程度である。しかし最近トコフェロール添加により十分防止ができることが報告されているから、その利用を考えるべきである。

ビタミン E についてはビタミン A の酸化防止剤としての研究が多く、それ自体の酸化防止についてはあまり考えられていない。しかしビタミン E の酸化物はその生理効果を失い、また有毒な作用を生ずることも考えられる

ので、その他の抗酸化剤の利用を考えるべきである。またビタミン F はリノール酸, リノレン酸などの不飽和脂肪酸であるから当然自動酸化をするから、これの防止は抗酸化剤の添加により行われるわけであるが、油脂中ではトコフェロール, セザモール, その他の天然抗酸化性物質がこれの酸化を防止している。

III. 結 び

ビタミン A, カロチン, ビタミン D, E, F などは常温で空気酸化を受けて次第にその効果を失うばかりでなく、毒性の強い分解生成物を生じることもあるので、これらの酸化防止は重要な問題であり、これの防止には種々の抗酸化剤が使用されている。

抗酸化剤の使用に当ってはその目的によって、それに適した強力なものを選ぶのはもちろんであるが、そのほかにそれ自体の毒性, ビタミン B₁ に対する反応性についても十分考慮が払われねばならない。

(昭和 33 年 4 月 1 日受理)

文 献

- 1) Kurth, Chen, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**,

- 433 (1951)
- 2) 勝井, ビタミン, **6**, 69 (1953); 勝井, 飯島, ビタミン, **9**, 19 (1955)
- 3) 勝井, ビタミン, **10**, 58 (1956)
- 4) Bickoff, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 65 (1951), Bickoff *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 51, 445 (1952)
- 5) 桜井, 田辺, 薬学, **1**, 88 (1947)
- 6) 小川, 太幡, 私信
- 7) 河分, *et al.*, 薬学, **72**, 553 (1952); **75**, 275 (1955)
- 8) 勝井, ビタミン, **6**, 910, 923 (1953)
- 9) 勝井, 久山, ビタミン, **4**, 422 (1951)
- 10) 勝井, 久山, 坂本, ビタミン, **7**, 962 (1954)
- 11) 勝井, 深野, ビタミン, **7**, 966 (1954)
- 12) 勝井, ビタミン, **6**, 69 (1953)
- 13) 勝井, ビタミン, **6**, 71 (1953)
- 14) 長谷川, ビタミン, **8**, 415, 421 (1955)
- 15) 松川, 川上, 第68回B総合研究委員会記事(1954)
- 16) 川上, ビタミン, **7**, 1069 (1954)
- 17) 勝井, ビタミン, **12**, 515 (1957)

セ ッ ケ ン の 変 敗

野 中 正 夫

Rancidity of Soap

Masao NONAKA

セッケンの変敗は, 不飽和油脂を原料とする繊維セッケンでは, 古くから注意をひいていたが¹⁾, 一般には研究されることが少なかった。しかし, 戦後の油脂事情から原料面に相当制限を受け, セッケンの変敗に大きな関心が払れるようになった。そして次第に変敗防止が実用化されてきて, わが国でもセッケンの抗酸化剤 (たとえば Sopanax, EDTA のような) の製造や輸入が, ある程度行われるようになった。

セッケンの変敗については, 先に富山が他誌²⁾に詳しく述べているので, 筆者は研究業績を紹介するより, むしろ実際製造上の見地から少し述べることにしたい。

セッケンの変敗とは…………

セッケンの変敗ということは, セッケンの表面に特異な性質の変化の起ることである。その第一の徴候は, ニオイの変化である。さらに変敗が進むと着色してくる。セッケンのニオイの初めの変化は新鮮なニオイの消失である。それが進むと, セッケンの全表面に次第に, あるいは急に拡がり, 色が変わってきて, 黄色のハン点が生じ, あるいは全面暗色となり発汗することもある。このように変敗により外観がそこなわれ, 不快な臭気が生じて, 商品価値を低下させるので, セッケンの品質保持上重要な問題である。強く変敗したセッケンを試験すると, アルカリと結合していない酸性物質を著量に含んでいる。したがってセッケンの変敗は, 酸性物質の生成に関連することがよく知られている。すなわち酸敗により起るものと考えられる。

酸性物質の生成はつぎのように起るものとされている。

る。

- a) 未ケン化脂肪の加水分解
- b) 不飽和化合物の酸化
- c) 微生物の生物的過程

c)についてはセッケンの変敗に関してあまりよく研究されていないが, 他の二者は既に古くから研究の対象となっていて, これらが互いに強く影響し合い, セッケンの急激な変敗の因をなしている。

油脂の酸敗については, その反応機構も数多くの研究が行われたが, セッケンについては未だ多く研究されていない。この二つの場合油脂とセッケンとは, 酸敗の原因となる化合物が同じであるから, 油脂に行われた研究結果が, 大部分セッケンにも適用できるものと考えられている。

セッケン中の遊離脂肪が長い間に水とアルカリの作用により加水分解されて脂肪酸を生成し, 脂肪酸は油脂, セッケンより酸化されやすく, 急激に酸敗してセッケンを変敗に導く。

セッケン中の不飽和化合物として考えられるのは, 脂肪酸, 未ケン化物質, 香料, 過脂肪剤などである。これらの物質による酸素吸収は, その条件によっては急激なこともあり, 緩慢なこともある。不飽和脂肪酸の酸化過程については, 多くの研究で明らかにされていて, オキシ酸が生成されることはよく知られているが, 原料油脂中のオキシ酸は普通のセッケンでは塩析操作で廃液中に移行するのでごく少量しか存在しない。しかし, セッケン製品となつてからは, 脂肪の場合と同様の過程を経るものと考えられる。また, 天然の油脂には天然の抗酸化