トコフェロール誘導体の熱安定性とシネルギストとの関連 Relationship between Heat Stability of Tocopherol Derivatives and Synergist

(昭和45年4月1日受理)

梶 本 五 郎* 吉 田 弘 美* 三 宅 佐 和 子*
(Goroh Kajimoto) (Hiromi Yoshida) (Sawako Miyake)

Antioxidative action of α - and δ -tocopherols and mixture of these and also BHA added to lard with or without various synergists was compared after heating the oil at 160°C from 1 to 8 hr.

Judging from the 75% decomposition of these antioxidants, the heat stability of BHA was the worst and mixture of tocopherols was the best, and relative period for this decomposition was as follows: BHA 1 hr. α -tocopherol 2.5 hr., δ -tocopherol 3.8 hr. and mixture of these tocopherols 4.2 hr.

The antioxidative activity showed the same tendency with lard added these antioxidant with or without the synergist, when the oils were employed for the frying of chinese noodles.

油脂あるいはそれを含む食品を長く貯蔵しているといやな臭いが発生し、食用に耐えなくなる。それは油脂が変質したためである。

油脂がこのように変質を起こすと食味が悪くなるだけでなく、栄養価は低下し、ついには毒性を呈するようになる。したがって、変質油の毒性問題は国民の健康維持増進の上からも重要な問題といえる。このことから、変質防止の必要性はいうまでもない。

従来、変質防止対策については、各種の観点から研究されており、その1つに酸化防止剤が使用されている。

ところで、近年各種の合成添加物が食品衛生の立場から問題になっており、生体への作用がほとんど明白にされていないので、天然物に切替えられつつある。

天然の酸化防止性物質としてはトコフェロール(Tco), NDGA, ゴシボール, セザモール, フラボン誘導体, 没食子酸誘導体, コーヒー酸誘導体, オキシ脂肪酸類, 各種香辛料類, アスコルビン酸, レシチン, 核酸塩基, 生理的活性物質など数多くあげられているが、実用的に使用されているものは2, 3にすぎず、それらのうち、Tcoは生体内の作用も明白で、一般的に用いられている。

Tco および他の酸化防止剤も同じであるが、油脂の酸敗防止に役立っているが、その効力は油脂の種類、遊離脂肪酸量、精製度合(天然酸化防止剤の残存量)、添加量、測定時の温度などにより相違する。ことに添加量が多いとむしろ酸敗促進作用¹⁾²⁾が起り、全く相反する結果をみることもある。したがって、Tcoの使用にあ

り、酸化防止作用を十分発揮出来る条件にもっていくことが必要で、いわゆる適性使用である。もちろん、Tcoの適性使用を見出すべく種々検討されており³⁾⁴⁾、またTco誘導体と酸化防止性^{5)~7)}についても研究されている。

酸化防止剤の抗酸化機構は、すでに定説になっているごとく、微量に生じたラジカルを捕えて酸化の連鎖反応を停止せしめるもので、同時に自らも変化し、その作用を失ってしまう。しかしながら酸化防止剤の作用は、シネルギストの添加によりその作用は持続することが出来る。したがって、従来、シネルギストに関する研究も多く、益山⁸⁾, Loury⁹⁾, Vahlteich¹⁰⁾, Privett¹¹⁾, Columbic¹²⁾などの詳細な報告がある。それらの研究報告から、Tcoにはリン酸、ついでクエン酸などが最も良いシネルギストといえる。

このように、Tcoおよびシネルギストに関する研究は多いが、油脂はフライ物、揚げ菓子などに多く用いられ加熱時の熱安定性¹³⁾¹⁴⁾と同時にシネルギストの選択が問題になる。しかし、これらに関する研究は少ない¹⁵⁾。

そこで今回、加熱時のTco誘導体の熱安定性とシネルギストとの関連について実験を行なったので、それらの結果を報告する。

実験方法

1. 試料およびその調製

1) 試料油

酸化防止剤およびシネルギスト無添加の豚脂(植田製油株式会社提供物)を用いた。

* 神戸学院大学栄養学部

その性状は、過酸化価 (PO. V, 0.8 meq/kg), 酸価 (A. V, 0.03), カルボニル価 (CO. V, 1.5 meq/kg), 沃素価 51.9, ケン化価 195.2 である。

2) 酸化防止剤

Tco として, Tco 混合物 (mix-Tco, 純度 80%), δ -Tco (純度 100%), dl- α -Tco (α -Tco, 純度 90%) の 3 種をえらび, いずれもエーザイ株式会社製品である。

また, 比較試験に合成酸化防止剤 BHA を用い, それぞれをアルコールにて溶解し, 2% 濃度のものを調製した。

3) シネルギスト

一般的に用いられているクエン酸, リン酸, その他アラボアスコルビン酸, ソルビット, ヘキサメタリン酸ソーダ, ウルトラリン酸 (御幣島化学製品) などをえらび再蒸留水にて溶解し, 1% 濃度のものを調製した。

なお, ウルトラリン酸とは, NaOH と H_3PO_4 のモル比 1:2 の比で混合し, 700°C で数時間加熱して得られるもので, $M_2O/P_2O_5 < 1$ の範囲のものをウルトラ領域の縮合リン酸といわれるものである。

シネルギストは, それぞれ豚脂に 0.0025~0.01%, Tco および BHA は 0.02~0.1% になるよう添加混合した。

2. 酸化防止剤添加油の加熱

1) 径 2.3 cm の 100 ml 用試験管 (AOM 測定用) に Tco, BHA およびシネルギストを添加した豚脂 20 ml を 160°C 油浴中にて加熱した。

2) 径 26 cm の鉄鍋に Tco および BHA を 0.02% になるよう添加した豚脂を 500 g ずつ入れ, 160°C で加熱した。

3. 酸化防止性試験

1) AOM 装置を用い, Tco およびシネルギストを添加した豚脂を 63°C および 98°C, 通気 2.2 ml/分/本の割合で自動酸化させ, 経時的に試料をとり出し, PO. V, CO. V を測定した。

2) 加熱した豚脂については, 加熱直後の CO. V と重量法¹⁰⁾ および AOM 装置で自動酸化させ, 酸化防止性を測定した。

4. Tco および BHA の定量

加熱時間と各 Tco の残存量を求めるため迅速が要求されたので, 今回は酸化法を用いた。すなわち, mix-Tco, δ -Tco, α -Tco の添加油およびその加熱油を 100 mg 秤取し, ケン化後, ケン化物について, エメリー・エンゲル試薬にて発色, 520 m μ における吸光値を測定した。

各 Tco の含量は, あらかじめ作製した検量線より油脂 1 g に対して γ 量として算出した。

BHA の定量は Angline^{17) 18)} の方法に準じ油脂中の

BHA の定量を行なった。すなわち, BHA 添加油 10 g について水蒸気蒸留を行ない, 得られた留液を 2,6-dichloroquinonechloride にて発色, 620 m μ で吸光度を測定し, 検量線と比較し求めた。

5. Tco 添加油で調製した即席麺の保存性

mix-Tco, α -Tco および BHA を 0.02% になるようそれぞれ添加し, シネルギストとしてクエン酸およびウルトラリン酸をそれぞれ 0.0025% 添加した豚脂 500 g にて, 生中華麺を 180°C にて 1 分間揚げ, 即席麺を調製した。

別に, Tco および BHA 添加豚脂を 160°C で 2 時間加熱後, その油脂にて同様, 即席麺を調製した。

即席麺を室内に放置し, 放置日数とエチルエーテル抽出油の PO. V, A. V, CO. V を測定した。

なお, 今までの酸敗度を求める試験に PO. V, CO. V, A. V を測定することにより評価出来ることを知った¹⁹⁾。

実験結果および考察

1. 加熱時の Tco の酸化防止性とシネルギストの関係
加熱に先立ち, 未加熱の予備実験で Tco に対するシネルギストとして相乗効果の高いものは, クエン酸, リン酸, ウルトラリン酸, ソルビット, アラボアスコルビン酸などで, 添加量は, Tco で 0.02%, シネルギストは 0.0025% であることを確かめた。

そこで, 100 ml 容試験管に Tco および BHA をそれぞれ 0.02%, 上記の各シネルギストを 0.0025% になるよう添加混合した豚脂 20 ml を 160°C にて, 1~5 時間加熱し, それぞれ加熱後, 63°C で自動酸化させ, 経時的に PO. V, CO. V を測定した。

その結果は, 第 1 表のとおりである。

なお, 表中の色調で, + の記号は, 加熱前の豚脂の色調を一, 加熱後, 色調の濃いものほど + の記号をました。

対照油では加熱時間が長くなるほど PO. V, CO. V は著しく高くなり, いわゆる酸敗する。

Tco を添加した場合, さらにシネルギストを添加した場合, いずれも対照に比べ PO. V, CO. V は低い。ただし対照油のように加熱時間と劣化度合との差は出ていない。むしろ加熱した豚脂ほど PO. V, CO. V の低いものもある。いずれにせよ, 試験管使用で 5 時間程度の加熱では Tco の分解も少なく, そのため PO. V, CO. V も低いものと思われる。それら Tco の残存量について後述するが, フライ鍋加熱に比べ損失は少なかった。

シネルギストでは, リン酸, ウルトラリン酸などを添加したものは, 他に比べわずかではあるが PO. V, CO. V は低い。

第1表 加熱時のシネルギストの種類と酸化防止性

自動酸化時間(hrs)		0	7	30	42	48		58	
試 料	加熱時間(hrs)	色調	PO. V	PO. V	PO. V	PO. V	CO. V	PO. V	CO. V
対 照	0	—	4.0	8.8	12.4	15.0	10.5	28.0	16.6
	2	++	5.8	17.5	64.4	105.7	29.9	239.0	64.5
	5	++	12.0	130.0	337.0	417.0	103.6	836.0	207.7
mix-Tco	0	—	3.2	7.2	9.0	9.5	9.0	10.8	9.7
	2	++	3.0	6.5	8.2	9.0	8.5	8.1	8.9
mix-Tco ク エ ン 酸	0	—	2.3	3.8	5.8	4.6	4.4	4.8	8.3
	2	++	2.6	4.0	5.0	4.8	5.5	4.9	10.6
	5	++	2.8	3.4	3.8	4.1	9.2	12.6	15.2
mix-Tco リ ン 酸	0	—	2.4	2.9	4.8	3.9	5.1	3.9	2.1
	2	+++	3.0	4.8	5.5	4.6	4.4	4.8	8.5
	5	+++	3.9	4.1	5.0	5.4	7.6	9.7	10.1
mix-Tco ウルトラリン酸	0	—	2.8	4.6	6.2	4.9	5.5	3.8	4.9
	2	++	3.3	3.6	5.0	5.0	5.2	4.7	6.2
	5	++	3.5	3.7	4.1	4.8	8.7	6.9	9.9
mix-Tco ソ ル ビ ッ ト	0	—	2.6	5.3	8.2	9.8	8.0	9.3	4.4
	2	++	2.1	3.5	4.5	5.0	6.6	4.8	7.2
	5	++	3.4	4.8	6.5	7.1	6.9	8.8	10.2
mix-Tco アラボアスコルビン酸	0	—	2.8	2.7	4.6	4.2	4.8	3.7	5.0
	2	+++	3.5	6.0	6.3	6.1	9.2	6.0	10.1
	5	+++	5.7	6.9	7.6	8.0	9.8	9.2	11.9
B H A	0	—	3.0	6.2	7.1	8.3	8.6	9.4	10.3
	2	++	2.8	5.3	5.6	6.2	8.9	6.7	10.6
B H A ク エ ン 酸	0	—	2.0	4.3	4.8	5.2	4.2	5.6	8.6
	2	++	2.0	4.1	4.5	5.0	4.0	5.1	5.1
	5	++	3.6	4.7	6.2	6.6	4.7	6.9	6.0
B H A リ ン 酸	0	—	2.0	5.0	5.5	5.5	4.7	5.6	9.1
	2	+++	2.1	5.1	5.4	5.6	5.4	4.0	5.0
	5	+++	3.0	5.3	6.2	7.9	7.2	6.4	6.1
B H A ウルトラリン酸	0	—	2.1	2.3	3.5	3.7	4.0	6.1	4.2
	2	++	3.0	3.2	3.6	3.8	4.1	4.4	4.6
	5	++	3.7	3.9	4.5	4.9	4.8	5.6	5.6
B H A mix-Tco	0	—	3.4	6.6	8.8	9.0	6.9	9.1	7.0
	2	++	2.3	4.2	6.7	7.2	6.6	5.2	6.5
	5	++	6.2	7.3	9.1	8.8	7.9	14.4	12.2

Tco とリン酸の混合は、加熱により着色する欠点がある。おそらく、Tco は還元性のクマロンとなり、過酸化化物と複合体を形成するためと考えられる。

アラボアスコルビン酸は難溶で、かつ加熱により沈澱凝固する。

ソルビット添加油は、冷却にともない白濁、凝固しやすい。おそらく、加熱によりソルビットが膨潤し、白濁凝固を速めるものと思われる。

以上の諸点などから考察し、加熱油に対しては、Tco のシネルギストとしては、ウルトラリン酸、クエン酸などが望ましく、着色しても差しかえのないものは、リ

ン酸の使用もわるくない。

BHA も Tco 同様、加熱しても PO.V, CO.V の増加量は少ない。今まで、BHA では短時間加熱にて飛散および分解すること確かめているが¹³⁾、試験管使用では空気との接触面積も少ないので、飛散しがたいものと考えられる。あるいは、自動酸化させた場合、対照油では加熱するほど劣化し、PO.V, CO.V も高くなるが、Tco BHA あるいはシネルギストを添加した場合、以下のような反応が起こるのではないかと推測している。それは油脂の自動酸化機構は定説になっているごとく、不飽和脂肪酸では二重結合の隣りの α -メチレン基の水素がラ

第2表 δ-Tco および α-Tco 添加油の加熱と各シネルギストの効果

自動酸化時間 (hrs)		20	45	55	
試 料	加熱時間 (hrs)	PO. V	PO. V	PO. V	CO. V
対 照	0	6.7	15.9	25.0	13.2
	2	10.3	66.3	146.0	55.1
	5	66.2	374.1	716.5	162.9
δ-Tco	0	6.8	10.4	10.3	7.8
	2	4.3	7.1	6.5	7.4
	5	8.7	12.6	19.9	13.6
δ-Tco クエン酸	0	2.5	5.3	4.7	5.2
	2	3.0	4.9	4.9	5.7
	5	3.1	4.0	10.2	7.0
δ-Tco リ ン 酸	0	3.3	4.3	3.9	2.9
	2	4.5	4.8	3.5	2.5
	5	3.6	5.0	8.6	4.9
δ-Tco ウルトラリン酸	0	5.3	5.4	5.1	4.0
	2	3.0	4.6	4.7	3.5
	5	4.0	4.8	5.9	4.2
α-Tco	0	9.5	13.5	16.6	4.9
	2	8.1	11.8	10.8	7.2
	5	14.7	21.9	36.2	17.7
α-Tco クエン酸	0	4.2	7.1	9.9	7.2
	2	4.1	7.2	8.6	9.7
	5	6.2	8.2	10.2	11.8
α-Tco リ ン 酸	0	4.0	4.2	4.4	3.6
	2	3.9	6.3	5.2	4.1
	5	4.2	6.1	7.2	6.1
α-Tco ウルトラリン酸	0	5.9	8.7	10.1	6.9
	2	4.1	7.3	7.8	3.4
	5	4.2	5.6	8.7	4.9

ジカル反応的に引き抜かれ、フリーラジカルが出来、その部に分子状酸素が付加し、パーオキサイドが出来、連鎖反応が進行していく。加熱した場合、α-メチレン基の水素が熱力学的に引き抜かれて、フリーラジカルが出来直ちに Tcoあるいはシネルギストなどと付加反応し、一時的に安定になるのではないかと考えている。それらについてはさらに検討したい。

加熱時にはシネルギストとして、ウルトラリン酸、リン酸などが適していたので、他の Tcoについて同結果が得られるか否かについて検討してみた。

その結果は、第2表のとおりである。

なお、δ-Tco、α-Tco、各シネルギストの添加量、加熱条件、自動酸化条件は前実験と同様である。

クエン酸、リン酸、ウルトラリン酸など、いずれも酸化防止性には差はほとんどないが、加熱した場合、mix-Tco 同様、ウルトラリン酸の方がやや酸化防止性が高い。δ-Tco と α-Tco では δ-Tco の方が PO.V、CO.V が低く、熱安定性が高いものと思われる。

2. 鉄鍋使用と加熱時のTco誘導体の酸化防止性

フライ物は鉄鍋にて行なわれるので、ついで鉄鍋に Tco 誘導体および BHA の 0.02% と一般に用いられるクエン酸を 0.0025% 添加した豚脂を 500g ずつ入れ、160

第3表 加熱時間と Tco 誘導体の酸化防止性

自動酸化時間 (hrs)		5	10	15	20		加熱直後 CO. V (meq/kg)	重量法 (5%重量増 加するまで の日数)
試 料	加熱時間 (hrs)	PO. V	PO. V	PO. V	PO. V	CO. V		
対 照	0	6.1	30.7	225.4	398.6	46.2	5.0	12
	1	60.5	388.0	487.1	570.6	88.0	16.1	9
	3	256.6	498.6	492.6	501.0	115.4	25.0	7
	5	266.4	525.1	548.2	532.9	127.5	29.6	6
	8	290.0	515.8	556.4	551.3	149.6	46.9	3
B H A ク エ ン 酸	0	5.2	8.0	19.9	32.7	10.0	5.0	50
	1	8.8	16.3	27.2	27.3	30.0	6.5	22
	3	182.0	434.7	518.2	574.7	101.5	26.9	8
	5	264.1	464.4	515.9	535.1	106.8	35.6	6
	8	259.9	504.1	576.1	559.3	142.2	38.9	3
mix-Tco ク エ ン 酸	0	5.4	10.3	15.6	24.6	10.7	5.0	50
	1	9.2	15.5	34.7	32.5	27.1	11.3	33
	3	10.4	22.9	59.5	200.2	89.0	20.8	20
	5	19.0	191.2	440.3	499.4	104.2	30.7	17
	8	115.8	344.2	555.1	581.7	125.0	35.6	12
δ-Tco ク エ ン 酸	0	5.1	9.1	23.4	34.0	17.2	5.0	47
	1	9.5	18.8	35.9	46.7	32.0	10.8	33
	3	17.8	135.3	383.4	484.5	78.8	17.4	19
	5	56.1	471.8	575.5	584.6	101.4	27.6	16
	8	281.1	480.2	589.9	601.3	132.8	35.7	11
α-Tco ク エ ン 酸	0	7.1	20.4	31.8	59.6	26.6	5.0	45
	1	9.3	16.5	40.2	289.7	73.4	13.2	30
	3	9.0	99.5	292.1	460.4	128.3	22.3	16
	5	228.0	458.9	581.3	554.9	117.6	40.4	15
	8	278.7	471.5	574.1	559.2	136.2	48.6	9

°C にて 1～8 時間加熱し、加熱直後の CO. V と重量法による酸敗度測定および AOM 装置にて自動酸化 (98° C) させ、PO. V, CO. V を経時的に測定した。

それらの結果は、第 3 表のとおりである。

未加熱での酸化防止性は $BHA > \text{mix-Tco} > \delta\text{-Tco} > \alpha\text{-Tco}$ の順であるが、加熱した場合、加熱直後の CO. V はいずれも加熱時間が長くなるほど高くなっているが、その増加割合は、対照油が最も多く、 mix-Tco 、 $\delta\text{-Tco}$ は少ない。 BHA は 1 時間加熱では低いが、それ以上では急激に高くなっている。重量法で求めた場合も同様の傾向を示している。

加熱後、自動酸化させた場合、加熱時間が長くなるほど、いずれも PO. V, CO. V の増加量は多いが、その増加傾向は BHA は短時間加熱 (3 時間) にて急激に増加し、ついで $\alpha\text{-Tco}$ 、 $\delta\text{-Tco}$ で、 mix-Tco は 5～8 時間加熱でも PO. V は低い。

したがって、 mix-Tco は他に比べ、熱安定性が高いのと、酸化防止力が大きいため、加熱油の安定度が高く BHA は酸化防止性に富むが、熱安定性が弱いため、加熱油の安定度が低いものと考えられる。

なお、試験管使用の加熱に比べ、PO. V の増加量に著しく多い。おそらく、鉄鍋容器の方が空気との接触面積広く、また、金属による触媒作用により豚脂そのものの劣化が大きいため、 BHA 、 Tco の飛散および分解も多いためであろう。

ついで、それらの点を確認するため、残存量を測定する。

3. 加熱による Tco 誘導体および BHA の損失について

実験方法 2 の 1), 2) の方法、すなわち試験管および鉄鍋を使用し、 Tco 誘導体および BHA を 0.02% 含む豚脂を 160°C にて加熱し、経時的に測定試料を秤取して、それぞれの残存量を測定した。

その結果は、第 1 図のとおりである。

フライ鍋使用では、加熱により最も損失量の多いのは BHA で、ついで $\alpha\text{-Tco}$ の順で、 mix-Tco と $\delta\text{-Tco}$ はほとんど差がないようである。

試験管の場合は鉄鍋使用に比べ損失量は非常に少ない。おそらく、空気との接触面積少なく、かつ金属による分解促進作用²⁰⁾がないためであろう。それぞれの損失傾向は、鉄鍋使用の場合と同じである。したがって、鉄鍋に比べ損失が少なかったことから、油脂の安定性が高かったといえる。

加熱による残存量と酸化防止性を考察した場合、 BHA が最も酸化防止性に富むも加熱により急減するため、酸化防止性は著しく低下し、 Tco は BHA に比べ酸化防止

第 1 図 加熱による Tco 誘導体および BHA の損失量

性は劣るが、熱安定性が高く、鉄鍋使用でも 1 時間加熱で約 60%，3 時間加熱では 70% 内外の損失で、残存量からみると、添加量が 0.007～0.01% (加熱前は 0.02%) にあたり、この程度の濃度でも十分酸化防止性を示すこと、また、0.01 と 0.02% ではほとんど酸化防止性に差がないことなど予備実験で確かめた。したがって 3 時間までの加熱では、それほど安定性が低下しないといえる。

Tco 誘導体のうちでは、 $\alpha\text{-Tco}$ が最も損失量多く、かつ酸化防止性も低い。 mix-Tco は最も熱安定性が高く、したがって、酸化防止力も大である。

4. Tco 添加油で調製した即席麺の保存性

Tco の添加は豚脂の安定性を高め、また加熱による損失も少なく、熱安定性の高いことを知った。

ついで、 Tco あるいは BHA を添加した豚脂で調製した即席麺について検討した。

Tco として mix-Tco と $\alpha\text{-Tco}$ 、シネルギストとしてウルトラリン酸とクエン酸をえらび、添加量は前者を 0.02%，後者は 0.0025%，豚脂の加熱条件および即席麺の調製方法は、実験方法 5 のとおりである。

その結果は、第 4 表のとおりである。

対照即席麺に比べ、 BHA および Tco を添加したものは、いずれも即席麺の抽出油の PO. V, A. V, CO. V 共に低い。すなわち、酸敗防止性が認められる。

BHA と mix-Tco ではほとんど差がなく、 $\alpha\text{-Tco}$ と mix-Tco では、わずかに mix-Tco の方が効果が高い。シネルギストではクエン酸よりウルトラリン酸の方が酸化防止性が高い傾向にある。

Tco および BHA の添加油を 2 時間加熱後、その油脂で調製した即席麺の保存性は未加熱時の調製即席麺に比べ、抽出油の PO. V, A. V, CO. V はいずれも高い。加熱処理による豚脂のいたみと Tco 、 BHA の減少結果と思われる。しかし、対照に比べ、 Tco を添加したものは抽出油の性状も低く、また、 $\alpha\text{-Tco}$ より、 mix-Tco の

第 4 表 Tco および BHA 添加油で調製した即席麺の保存性

加熱時間 (hrs)	放置日数 (日) 抽出油の性状 試料	25			50			70		
		PO. V	A. V	CO. V	PO. V	A. V	CO. V	PO. V	A. V	CO. V
0	対 照	14.0	0.13	18.9	36.0	0.33	31.6	76.2	0.41	55.1
	BHA クエン酸	5.0	0.12	16.1	7.0	0.18	19.2	12.9	0.22	22.1
	α -Tco クエン酸	7.0	0.12	16.0	9.9	0.20	18.6	16.6	0.30	26.6
	mix-Tco クエン酸	5.9	0.13	15.0	8.6	0.20	13.5	11.1	0.30	16.9
	mix-Tcoウルトラリン酸	5.0	0.14	12.3	7.5	0.29	13.1	10.6	0.27	17.5
2	対 照	18.5	0.25	30.8	44.2	0.55	42.3	83.3	0.55	72.2
	BHA クエン酸	16.9	0.23	29.0	46.0	0.50	45.6	76.2	0.56	69.7
	α -Tco クエン酸	12.6	0.23	25.2	27.7	0.45	40.0	48.0	0.55	57.3
	mix-Tco クエン酸	11.2	0.21	23.5	14.9	0.42	30.7	15.6	0.51	34.9
	mix-Tcoウルトラリン酸	6.1	0.26	28.9	10.2	0.45	26.2	13.6	0.49	32.4

方が低い。BHA の添加は、ほとんど対照と変わらず、第 1 図に示すごとく、短時間にて飛散および分解したため効果がないものと考えられる。このことから、当然かもしれないが、揚げ物はその揚げ油の酸敗度合の傾向とよく一致することがわかる。

要 約

1. 100 ml 容試験管に Tco および BHA をそれぞれ 0.02% 含む豚脂を 180°C、油浴中で 1～5 時間加熱し、加熱後、AOM 装置にて自動酸化させ、その安定度を比較すると、いずれも対照に比べ、PO. V, CO. V は低く、安定性を高めている。ことに Tco にリン酸あるいはウルトラリン酸などのシネルギスト添加は、酸化防止性が高い。

2. Tco 誘導体および BHA を 0.02% 添加した豚脂をフライ鍋中で加熱し、その酸化度合を測定すると、mix-Tco が最も酸化度が低く、ついで、 δ -Tco, α -Tco, BHA の順であった。

3. 加熱による損失は、BHA が最も多く、ついで α -Tco, δ -Tco, mix-Tco の順である。

4. Tco および BHA をそれぞれ添加した豚脂で調製した即席麺の保存性は、BHA および mix-Tco を添加したものが保存性に富み、シネルギストでは、クエン酸よりウルトラリン酸の方がやや効果が高い。

添加油を 160°C で 2 時間加熱後、その油脂で調製した即席麺の保存性は、未加熱油で調製した即席麺に比べ保存性は劣るが、対照に比べ、Tco を添加したものは、いくらか酸敗防止効果があり、中でも mix-Tco が最も効果が高く、逆に BHA を添加したものは、ほとんど防止効果は得られなかった。

終りに臨み貴重な試料を提供していただいたエーザイ株式会社ならびに植田製油株式会社に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Dufraisse, Ch.: *Traite de Chimie Organique de Grignard*, 11, 1147 (1964)
- 2) Paquot, C., Mercier, J.: *Rev. Fr. Corps. Gras*, 11, 487 (1961)
- 3) Frankel, E. N. et al.: *Fette-Seifen Anstrichmittel*, 61, 1036 (1959)
- 4) Dugan, L. R., Kraybill, H. R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 33, 527 (1956)
- 5) Griewahn, J., Daubert, B. F.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 25, 26 (1948)
- 6) Moore, R. N., Bickfoad, W. G.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 29, 1 (1952)
- 7) 津郷友吉, 菅野長右門: 栄養と食糧, 22, 587 (1969)
- 8) 益山新六: 油化学, 14, 692 (1965)
- 9) Loury, M.: *Rev. Fr. Corps. Gras*, 13, 747 (1966); *ibid.*, 14 (1967)
- 10) Vahlteich, H. W. et al.: *J. Food Technology*, January, 6 (1954)
- 11) Privett, O. S. et al.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 31, 321 (1954); *ibid.*, 31, 226 (1954)
- 12) Columbic, C., Mattill, H. A.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1279 (1941)
- 13) 梶本五郎: 食品工誌, 14, 72 (1967)
- 14) 梶本五郎: 家政誌, 20, 90 (1969)
- 15) Evans, C. D.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 36, 73 (1959)
- 16) 湯木悦二: 第 17 回製油研究会資料, p. 1 (1964)
- 17) Anglin, O., Mahon, J. H., Chapman, R. A.: *J. Agr. Food Chem.*, 4, 1018 (1956); *ibid.*, 5, 137 (1957)
- 18) 梶本五郎ら: 食品工誌, 13, 411 (1966)
- 19) 梶本五郎ら: 食品工誌, 12, 527 (1965); 13, 28 (1966)
- 20) Evans, C. D.: *J. Agr. Food Chem.*, 7, 438 (1959)