要 約

1. クロロフィルの存在しない *Chlorella regularis* 黄色株について、幼若白ネズミを用いて、たん白質の栄養価を検討し、真の消化率と生物価は、それぞれ次の値(%)を示した。噴霧乾燥クロレラ 88.6, 77.6; 脱色クロレラ 87.8, 80.7; 全細胞画分 88.7, 76.5; 不溶性画分 94.2, 88.2。この不溶性画分はカゼインに匹敵する栄養価を示した。

2. 従来、クロレラの消化率を改善するための有効な手段とされていた細胞壁破壊と脱色の操作を試みたが、本実験に供した試料ではそれらの効果が認められなかった。

終りに、試料を提供していただいた、ヤクルト本社中央研究所、遠藤寛氏、ならびにアミノ酸分析依頼をお引受けいただいた東京大学農学部農芸化学科分析センター山本洋司氏に感謝します。

文 献

- 1) 満田久輝, 河合文雄, 村上和雄, 鹿内健彦: 栄養と食糧, 12, 155 (1960)
- 2) 神立 誠, 保井忠彦: 栄養と食糧, 16, 318 (1964)
- 3) Cook, B.B.: *J. Public Health*, 52, 243 (1962)
- 4) Lubitz, J.A.: *J. Food Sci.*, 28, 229 (1963)
- 5) 神立 誠, 河口宏太郎: 必須アミノ酸研究, No. 25, 81 (1965)
- 6) 石井孝彦, 神立 誠, 亀高正夫: 栄養と食糧, 27, 103 (1974)
- 7) 奥村純市, 古屋 湜, 田先威和夫: 家禽会誌, 10, 4 (1973)
- 8) 山田幸二: 栄養と食糧, 27, 381 (1974)
- 9) Moore, S.: *J. Biol. Chem.*, 238, 235 (1963)
- 10) 三好 保: 四国医誌, 16, 453 (1960)
- 11) 神立 誠, 河口宏太郎: 必須アミノ酸研究, No. 37, 1 (1968)
- 12) 神立 誠, 河口宏太郎: 必須アミノ酸研究, No. 41, 1 (1969)
- 13) Spies, H.: *Anal. Chem.*, 20, 30 (1948)

(昭和50年10月31日受理)

アルカロイド塩法による有機酸の ペーパークロマトグラフィーについて

斉藤なつ江, 桂富美子, 三嶋正朋
大阪成蹊女子短期大学家政学科

Paper Chromatography of Organic Acids by their Alkaloid Salts

Natsue SAITO, Fumiko KATSURA,
Masatomo MIKAMO

Osaka Seiei Women's Junior College
Higashiyodogawa-ku, Osaka

An investigation was made for the better analysis of non-volatile organic acids in one dimensional ascending paper chromatography by employing their alkaloid salts.

Artificial mixture of organic acids (oxalic, malic, malonic, citric, glycolic, fumaric, and succinic acid), assumed to be widely contained in food stuff, were developed in alternating basic solvent systems at room temperature after modification to their alkaloid salts (brucine, cinchonine, quinine, and strychnine salt).

Satisfactory resolution was obtained using acid-base indicator mixed with alkaline permanganate solution as a detecting reagent.

(Received November 25, 1975)

有機酸のペーパークロマトグラフィーについては、多くの報告がある^{1)~4)}。しかし、従来の方法ではテーリングを起こし、分離度も良くないという欠点がある。著者らは、食品中に比較的多量に含まれると考えられる不揮発性有機酸をアルカロイド塩とし、塩基性溶媒で展開後、Jirina Paskov⁵⁾らの発色法を用いることにより、分離度の点で好結果を得た。またこの発色剤は、アルカロイド塩に適用しても有機酸の種類により特異的な色調を呈するため、判別に都合がよいことがわかったので報告する。

実験方法および結果

標品の有機酸として、グリコール酸、フマル酸、コハク酸、クエン酸、マロン酸、リンゴ酸およびシュウ酸を用いた。また、アルカロイド塩としては、ブルシン、シンコニン、キニーネ(和光純薬特級試薬)およびストリキニーネを用いた。ストリキニーネは、硫酸ストリキニーネ(和光純薬特級試薬)水溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、沈殿するものを用いた。有機酸アルカロイド塩調製法は、有機酸 5×10^{-5} モルを水 0.2 ml にとかし、これに沈殿が生ずるまでアルカロイドを加え、よく振って試料とした。

濾紙は、東洋濾紙 No. 51A を用いた。

展開剤は、(1) ピリジン:1-ブタノール:水=5:5:2, (2) 1-プロパノール:25%-アンモニア水=6:4, (3) エチルアルコール:25%-アンモニア水:水=80:5:

図 1. 有機酸シンコニン塩のペーパークロマトグラム
展開剤

展開剤	有機酸
1. ビリジン：1-ブタノール：
水=5：5：2	a グリコール酸
2. 1-プロパノール：25%-ア
ンモニア水=6：4	b フマル酸
3. エチルアルコール：25%-
アンモニア水：水=	c コハク酸
80：5：15	d クエン酸
4. 95%-エチルアルコール：
水：25%-アンモニア水=	e マロン酸
80：10：10	f リンゴ酸
5. メチルアルコール：水：
25%-アンモニア水=	g シュウ酸
80：10：10	
6. ビリジン：1-ペンタノール
：水=40：35：30	
7. アセトン：エチルアルコー
ル：1-ブタノール：2%-ア
ンモニア水=3：1：1：1	

図 2. 有機酸ストリキニーネ塩のペーパークロマト
グラム

展開剤 (1~7) および有機酸 (a~g) は図 1 と同
様である

図 3. 有機酸キニーネ塩のペーパークロマトグラム
展開剤 (1~7) および有機酸 (a~g) は図 1 と同
様である

図 4. 有機酸ブルシン塩のペーパークロマトグラム
展開剤 (1~7) および有機酸 (a~g) は図 1 と同
様である

15, (4) 95%-エチルアルコール：水：25%-アンモニア
水=80：10：10, (5) メチルアルコール：水：25%-アン
モニア水=80：10：10, (6) ビリジン：1-ペンタノール
：水=40：35：30, (7) アセトン：エチルアルコール：
1-ブタノール：2%-アンモニア水=3：1：1：1 の 7 種
類を用い、上昇法による 1 次展開 (室温) を行なった。

発色剤は、0.075% のブロムクレゾールグリーンおよ
び 0.025% のブロムフェノールブルーを含むアルコール
溶液と、0.5% の過マンガン酸カリウムおよび 1% の炭
酸ナトリウムを含む水溶液を 1：1 の割合で混合したも
のをを用いた⁵⁾。有機酸アルカロイド塩の発色スポットの
位置を図 1~4, R_f 値および呈色色調を表 1~4 に示
す。

表 1. 有機酸シンコン塩の各種展開剤 (1~7)¹⁾ による Rf 値および呈色

展開剤	1	2	3	4	5	6	7							
	<i>Rf</i> 値 ²⁾	色	<i>Rf</i> 値	色	<i>Rf</i> 値	色	<i>Rf</i> 値	色						
グリコール酸	0.32	桃色	0.51	桃色	0.43	黄赤紫色	0.57	淡赤紫色	0.74	淡赤紫色	0.28	赤桃色	0.43	淡桃色
フマル酸	0.23	青色	0.40	青色	0.26	淡青緑色	0.43	青色	0.73	青色	0.20	青色	0.22	青色
コハク酸	0.57	桃色	0.34	黄色	0.22	黄赤紫色	0.36	桃赤紫色	0.62	淡赤紫色	0.35	赤桃色	0.16	桃色
クエン酸	0.21	桃黄色	0.45	桃色	0.03	黄赤紫色	0.08	黄赤紫色	0.34	淡赤紫色	0.16	黄桃色	0.03	黄桃色
マロン酸	0.40	桃色	0.30	白色	0.11	黄赤紫色	0.20	桃赤紫色	0.45	淡赤紫色	0.34	赤桃色	0.10	桃色
リンゴ酸	0.26	淡桃色	0.33	桃色	0.16	黄赤紫色	0.29	黄赤紫色	0.59	淡赤紫色	0.19	淡桃色	0.13	黄桃色
シュウ酸	0.10	淡桃色	0.00	黄色	0.00	黄色	0.00	黄色	—	—	0.13	淡桃色	0.00	黄桃色

¹⁾ 展開剤 (1~7) は図 1 と同様である。 ²⁾ 同一溶媒で展開後 (3 回) の平均 Rf 値を示した。表 2. 有機酸ストリキニーネ塩の各種展開剤 (1~7)¹⁾ による Rf 値および呈色

展開剤	1	2	3	4	5	6	7							
	<i>Rf</i> 値 ²⁾	色	<i>Rf</i> 値	色	<i>Rf</i> 値	色	<i>Rf</i> 値	色						
グリコール酸	0.29	桃色	0.51	桃色	0.43	黄赤紫色	0.57	淡赤紫色	0.77	淡桃色	0.24	淡赤紫色	0.54	桃色
フマル酸	0.20	青緑色	0.44	青緑色	0.25	淡青緑色	0.38	青色	0.76	青色	0.14	青色	0.25	青色
コハク酸	0.59	桃色	0.43	桃色	0.19	淡赤紫色	0.32	淡赤紫色	0.69	淡桃色	0.47	黄赤紫色	0.27	桃色
クエン酸	0.22	淡黄色	0.25	黄桃色	0.03	黄赤紫色	0.06	桃黄色	0.39	淡桃色	0.11	黄色	0.09	黄白色
マロン酸	0.38	桃色	0.34	桃色	0.09	黄桃色	0.17	淡赤紫色	0.49	淡桃色	0.29	淡赤紫色	0.20	桃色
リンゴ酸	0.23	淡黄色	0.35	桃色	0.12	黄桃色	0.24	淡赤紫色	0.63	淡桃色	0.15	黄桃色	0.22	桃色
シュウ酸	0.08	桃色	—	—	0.00	青緑色	0.00	黄色	—	—	0.06	白黄色	0.00	黄桃色

¹⁾ 展開剤 (1~7) は図 1 と同様である。 ²⁾ 同一溶媒で展開後 (3 回) の平均 Rf 値を示した。

表 3. 有機酸キニーネ塩の各種展開剤 (1~7)¹⁾ による Rf 値および呈色

展開剤	1	2	3	4	5	6	7							
	<i>Rf</i> 値 ²⁾	色	<i>Rf</i> 値	色	<i>Rf</i> 値	色	<i>Rf</i> 値	色						
グリコール酸	0.33	桃色	0.52	桃色	0.45	黄赤紫色	0.52	淡赤紫色	0.80	淡桃色	0.25	淡赤紫色	0.48	桃色
フマル酸	0.22	青色	0.40	青色	0.24	淡赤紫色	0.39	青色	0.79	青色	0.14	青	0.23	青色
コハク酸	0.55	桃色	0.38	黄色	0.21	黄赤紫色	0.32	淡赤紫色	0.73	淡桃色	0.47	淡赤紫色	0.22	桃色
クエン酸	0.18	黄色	0.44	桃色	0.03	淡赤紫色	0.07	黄	0.45	淡桃色	0.12	黄赤紫色	0.07	黄白色
マロン酸	0.39	桃色	0.29	桃色	0.10	淡赤紫色	0.19	淡赤紫色	0.53	淡桃色	0.28	淡桃色	0.16	桃色
リンゴ酸	0.21	桃色	0.32	桃色	0.13	淡黄桃色	0.28	淡赤紫色	0.68	淡桃色	0.13	黄赤紫色	0.17	桃色
シュウ酸	0.09	桃色	0.00	黄色	0.00	青緑色	0.00	黄	—	—	0.07	黄白色	0.00	青白色

¹⁾ 展開剤 (1~7) は図 1 と同様である。²⁾ 同一溶媒で展開後 (3 回) の平均 Rf 値を示した。表 4. 有機酸プルシン塩の各種展開剤 (1~7)¹⁾ による Rf 値および呈色

展開剤	1	2	3	4	5	6	7							
	<i>Rf</i> 値 ²⁾	色	<i>Rf</i> 値	色	<i>Rf</i> 値	色	<i>Rf</i> 値	色						
グリコール酸	0.31	桃色	0.53	桃色	0.39	淡赤紫色	0.57	淡赤紫色	0.81	淡桃色	0.24	淡赤紫色	0.53	黄桃色
フマル酸	0.24	黄緑色	0.42	青緑色	0.21	青緑色	0.37	青色	0.79	青色	0.14	青色	0.28	青色
コハク酸	0.60	桃色	0.41	桃色	0.17	黄赤紫色	0.30	淡赤紫色	0.74	淡桃色	0.50	淡赤色	0.27	桃黄色
クエン酸	0.19	黄赤紫色	0.23	黄桃色	0.02	淡赤紫色	0.05	黄赤紫色	0.42	淡桃色	0.11	黄赤紫色	0.08	淡青白色
マロン酸	0.37	黄赤紫色	0.34	桃色	0.07	黄赤紫色	0.15	淡赤紫色	0.53	淡桃色	0.28	濃赤紫色	0.20	白黄色
リンゴ酸	0.21	黄赤紫色	0.36	桃色	0.11	淡黄桃色	0.22	淡赤紫色	0.67	淡赤紫色	—	—	0.19	桃色
シュウ酸	0.03	淡桃色	—	—	0.00	青緑色	0.00	黄色	0.52	淡黄色	0.07	黄赤紫色	0.01	淡黄色

¹⁾ 展開剤 (1~7) は図 1 と同様である。²⁾ 同一溶媒で展開後 (3 回) の平均 Rf 値を示した。

展開剤のうち、分離度の点で (3) および (4) がとくによい。また、(2), (3), (4), (5) および (7) の展開剤では、フマル酸とコハク酸が各アルカロイド塩にわたって *Rf* 値に近いが、発色後の色調により判別が可能である。

文 献

1) Stark, J.B., Gooban, A.E. and Owens, H.S.:

Anal. Chem., **23**, 413 (1951)

2) Isherwood, F.A. and Hanes, C.S.: *Biochem. J.*, **55**, 824 (1953)

3) Denison, F.W., Jr. and Phares, E.F.: *Anal. Chem.*, **24**, 1628 (1952)

4) Buch, M.L., Montgomery, R. and Porter, W.L.: *Anal. Chem.*, **24**, 489 (1952)

5) Pasková, J. and Mund, V.: *J. Chromatog.*, **4**, 1241 (1960)

(昭和 50 年 11 月 25 日受理)

グルコースとロイシンによる油中加熱 反応生成物の抗酸化性および トコフェロールとの相乗性について

加藤 博通*, 堀江 敏子**, 藤巻 正生*

* 東京大学農学部農芸化学科

** 福島県立安積女子高等学校

Antioxidant Activity of the Browning Oils Prepared from D-Glucose and L-Leucine and its Synergism with Tocopherols

Hiromichi KATO,* Toshiko HORIE,**
Masao FUJIMAKI*

* Department of Agricultural Chemistry,
The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo

** Fukushima Prefectural Asaka Girls'
High School, Koriyama, Fukushima

D-Glucose and L-leucine were reacted in corn oil or lard at 175°C for 5 min and filtered to remove insoluble materials. The antioxidative effects of thus prepared browning oils were tested for soybean oil, methyl linoleate, potato chips and cookies. As the results, the browning oils revealed the antioxidative effects, especially in the coexistence of tocopherols, indicating the synergism between tocopherols and fat-soluble browning reaction products.

(Received November 25, 1975)

アミノカルボニル反応生成物の抗酸化性については、安全性の高い抗酸化剤としての応用の見地から注目され、さかんに研究が行なわれている^{1)~5)}。しかしこれらの研究は、主として糖とアミノ酸とを水溶液中で反応させて得られる油脂に不溶ないし難溶性の生成物について調べられており、脂溶性の生成物についての実験は少ない。最近、伊藤ら⁶⁾はジヒドロキシアセトンと各種アミ

ノ酸とをコーン油中で加熱反応させ、その可溶区分の抗酸化性を報告している。著者らはこの方法を用いて、グルコースとロイシンとを油中で加熱褐変させて褐変油を調製し、これを油に直接添加し、効果を試験した。また、この褐変油をラードに添加して焼いたクッキーおよび大豆油に添加して揚げたポテトチップの安定性を調べた。さらに、褐変油とトコフェロールとの相乗作用についても検討した。これらの結果について報告する。

実 験 方 法

1) 褐変油の調製 D-グルコースと L-ロイシンを各 0.02 M 濃度になるように油に加え、攪拌しながら加熱した。加熱は油浴温度 210~230°C で行ない、試料温度が 175°C に達してからこの温度に 5 分間保持した。油としては、コーン油またはラードを用いた。この褐変油は市販ゴマ油相当の色を呈し、強い焙焼臭を有している。

2) ポテトチップの調製 バレイショは北海道産男爵で直径 6~10 cm のものを用い、できるだけ薄く切り (1 mm) 1% 食塩水で水洗い後、水切りして油の温度 180~200°C で 2 分間揚げた。

3) クッキーの調製 山口ら²⁾が行なった方法に準じて調製した。すなわち、原料配合は小麦粉 (薄力粉) 300 g, ラード 60 g, ショ糖 120 g, 食塩 1.5 g, 重炭酸ナトリウム 1.5 g, 炭酸アンモニウム 1.5 g, 水 60 ml である。トコフェロール添加区には天然トコフェロールミックス (エーザイ製) 20 mg, 褐変油添加区にはラードを 54 g とし、6 g の褐変油を加えた。これらをよく混合し、ドウを調製し、直径 3.5 cm, 厚さ 3 mm に型抜きし、天火で 190°C, 15 分焼いた。

4) 抗酸化性の測定方法 クッキー、ポテトチップはポリエチレン袋に入れ、50°C の定温器に保存した。毎日匂いをかいで、明らかに酸化臭が感じられた日を発臭日とした。

過酸化価 (POV) の測定は、前報の方法⁷⁾により行なった。また、カルボニル価 (CV) は熊沢の方法⁸⁾によ

* 〒 113 東京都文京区弥生 1-1-1

** 〒 963 郡山市長者 2-3-3