ビタミンA強化マーガリンの酸化 防止に関する研究 (第2報)

On the study of the antioxidant for vitamin
A enriched margarine. II.

(昭和27年7月18日受理)

森 高 次 郎・内 藤 幸 次
(Takajiro Mori) (Koji Naito)

小 澤 康 郎・見 坊 寛
(Yasuro Ozawa) (Hiroshi Kenbo)

緒 論

著者等は第1報¹⁾において、Margarine の栄養強化のために添加される Vitamin A を保護する抗酸化剤として、単用としては N. D. G. A. が最も有効であり、2種の抗酸化剤の組合せでは α -Tocopherol (0.01%) + Citric acid (0.01) か α -Tocopherol (0.01) + Vitamin C (0.02) が有効であることを報告した。その後引き続き各種の合成抗酸化剤の效力を試験中であつたが、従来 Margarine の風味と組織の改善のために加えられる牛乳成分が Vitamin A の保存に著しく有効である事を発見した。即ち Margarine に脱脂乳、酸酵脱脂乳、バターミルク、クリーム、及び純バター脂肪を加えて Vitamin A の保存性を試験した。同時に第1報において有効であつた α -Tocopherol と Citric acid 及び Ascorbic stearate を組合せ、これに新しく Propyl-gallate と Thiodipropionic acid を追加して比較試験を行つたところ、バター脂肪以外の乳成分が最も有効であることを認めたのでここに成績の概要を報告する。

試験材料及び試験方法

試験材料：Margarine 原料の配合割合は鯨硬化油 78.0%，椰子油 7.5%，落花生油 14.5%。色素は Yellow OB 及び AB の混合で香料は Diacetyl を主成分とする合成香料 (Diacetyl として 1/10 萬)。乳化乳は加えず、局方食鹽を用い、水は水道水を用いた。Vitamin A は 1g 100,000 I. U. のものを Margarine 1g 中 1,000 I. U. になる如く添加した。

乳成分の調製方法：脱脂乳は 63°C 30 分殺菌したものの。酸酵脱脂乳は 90°C 30 分殺菌した脱脂乳に Streptococcus cremoris 及び S. citrovorus の混合 starter を加え 21°C、24 時間酸酵して酸度 0.61% となつたもの。

クリームは脂肪率 35%，酸度 0.15% のものを 85°C で 10 分殺菌したもの。バターミルクは前記クリームよりバターを分離したもので脂肪約 1% を含む。バター脂肪はバターを 37~40°C で溶融し遠心機で脂肪のみを分離したものである。

抗酸化剤：N. D. G. A., α -Tocopherol, Ascorbic stearate については既報の通り。Propyl-gallate は輸入品、Thiodipropionic acid は岐阜薬大赤木教授の合成したものである。

製造方法：第1報参照。乳成分の添加割合は脱脂乳、酸酵乳及びバターミルクでは通常の Margarine の水分と同量。(この場合 Margarine 中の蛋白質及び乳糖含量は天然バターの約 2 倍となる。) バター脂肪は Margarine 脂肪の 5%，クリームはその脂肪が Margarine の脂肪の 5% になる如くに加え水分の不足は共に蒸留水で補つた。必要な食鹽量はこれに溶解し原料脂肪を加えて Emulsion とした。

防黴剤：乳成分を添加した場合は黴が繁殖し易いから防黴剤を加えるのが常法であるが、Margarine に防黴剤を加えることは本邦では未許可であつて防黴剤の研究は之とは別に進行中であるので、本実験では 1 例を除いては防黴剤を加えなかつた。加えた 1 例は Na-benzoate (0.1%) である。

貯蔵方法：1/2 封度型とし、硫酸紙及びカルトンで包装し、25°C の定温器中に貯蔵した。分析試験には 1/2 封度全量を供試した。

試験方法：Vitamin A は Beckman Spectrophotometer を用いて測定し、Peroxide value は Iodometry によつた。詳細は第1報参照。

試験成績及び考察

試験成績は第1表及び第2表の通りである。Vitamin

A は製造直後の単位を 100 として百分率で表した。
Peroxide value は試料の関係で 2 週後及び 5 週後のみ測定した。

第 1 表 ビタミン A 残存率

	製造直後	2 週間	5 週間	8 週間	12 週間
1 無 添 加	100	34.2*	5.3*	0*	—
2 脱 脂 乳	100	99.0	101.0 [△]	93.1 [△]	—
3 酸 酵 脱 脂 乳	100	88.2	85.8 [△]	83.2 [△]	85.1 [△]
4 酸 酵 脱 脂 乳 Na-benzoate (0.1%)	100	101.7	96.2	80.0 [△]	64.8 [△]
5 バ タ ー ミ ル ク	100	106.1	9.51 [△]	72.3 [△]	58.6 [△]
6 ク リ ー ム	100	98.0	87.8 [△]	88.0 [△]	91.0 [△]
7 バ タ ー 脂 肪 (5 %)	100	61.8*	27.9*	0*	—
8 N. D. G. A (0.1 %)	100	107.7	55.5	0*	—
9 Propyl-gallate (0.01 %)	100	96.4	59.5	23.0	0
10 Propyl-gallate (0.01) Ascorbic stearate (0.01)	100	104.2	82.5*	59.6*	15.9*
11 Propyl-gallate (0.005) Ascorbic stearate (0.005)	100	64.7	42.9*	11.6*	0*
12 Propyl-gallate (0.005) Citric acid (0.005)	100	74.5	49.6*	26.7*	0*
13 α -Tocopherol (0.01) Citric acid (0.01)	100	94.3	44.1*	0*	—
14 α -Tocopherol (0.005) Citric acid (0.005)	100	62.0	26.2*	0*	—
15 α -Tocopherol (0.001) Citric acid (0.005)	100	69.7	11.8*	0*	—
16 α -Tocopherol (0.005) H_3PO_4 (0.005)	100	22.3	6.3*	0*	—
17 Thiodipropionic acid (0.01)	100	67.1	7.8*	0*	—

備考 ×黄色より深紅色に變つたもの。
△微の繁殖したもの。

第 2 表 Peroxide Value の變化

	製造直後	2 週間	5 週間
1 無 添 加	2.00	18.10	28.35
2 脱 脂 乳	1.35	1.70	2.20
3 酸 酵 脱 脂 乳	1.55	2.15	3.95
4 酸 酵 脱 脂 乳 Na-benzoate (0.1%)	1.45	1.70	2.95
5 バ タ ー ミ ル ク	1.55	2.30	3.30
6 ク リ ー ム	1.30	1.75	2.25
7 バ タ ー 脂 肪 (5 %)	2.05	12.65	38.70
8 N. D. G. A (0.01%)	0.90	0.40	5.70
9 Propyl-gallate (0.01)	1.05	1.00	4.70
10 Propyl-gallate (0.01) Ascorbic stearate (0.01)	0.90	0.30	2.20
11 Propyl-gallate (0.005) Ascorbic stearate (0.005)	1.15	4.95	14.20
12 Propyl-gallate (0.005) Citric acid (0.005)	1.15	5.45	14.95
13 α -Tocopherol (0.01) Citric acid (0.01)	2.20	5.80	14.20
14 α -Tocopherol (0.005) Citric acid (0.005)	1.95	6.85	12.85
15 α -Tocopherol (0.001) Citric acid (0.005)	1.75	6.50	10.70
16 α -Tocopherol (0.005) H_3PO_4 (0.005)	1.75	10.80	40.10
17 Thiodipropionic acid (0.01)	1.70	4.80	11.95

(1) 乳成分(バター-脂肪を除く)の抗酸化力は極めて顯著で、酸酵脱脂乳、クリーム添加のものは 12 週後においてなお 85 % 以上の Vitamin A を残存する。脱脂乳添加のものは 12 週では試料不足のため測定できなかったが恐らく同等の效力があるものと推定される。微の發生のため多少の微臭はあるが、酸化臭や肝油臭(Vitamin A を多量に加えた Margarine は酸化が進行するにつれて肝油臭が發生する)を全然感じない。抗酸化劑としての効果は N. D. G. A. 及び Propyl-gallate より勝れている。

(2) バター-脂肪添加のものは他の乳成分添加のものに比し著しく悪く無添加のものより僅かにより程度である。從來バター-脂肪は酸化され難いといわれ、El-Rafey 等はその原因を脂肪中の微量の α -Tocopherol と Lecithin にあることを實驗しているが、我々の實驗結果ではその作用は非常に弱いため、バター-脂肪添加によつて他の脂肪を保護することが困難なることを認めた。

(3) N. D. G. A., Propyl-gallate 0.01%, α -Tocopherol + Citric acid は 0.01 % で有効であるが乳成分に比しかなり劣る。

(4) その他の抗酸化劑は概して成績は不良であつた。之は効果が不定であるか、量的に不足した爲かである。Thiodipropionic acid は 0.01 % では効果は殆んど

認められない程度である。

(5) 乳成分の顕著な抗酸化作用が何に原因するかは、この試験のみでは明らかでないが、クリーム添加のものが最も勝れている事と、これと同程度のバター脂肪を含んだものが殆んど効果のないことから、抗酸化作用はクリーム中の Non-fat fraction にある事は容易に推定出来る。しかしこの作用が Non-fat fraction の各 Component が有する抗酸化作用の爲か又はそれ等の総合的效果であるかは明らかでなく、この點更に追試験を要する。

(6) 乳成分を添加したものは3~5週間から黴が生える。Margarine の製造工程、包装、貯蔵中に黴の侵入を完全に遮断することは不可能であるから、乳成分を添加したものには同時に適當な防腐劑を加える必要がある。本試験で Na-benzoate を 0.1 % 加えたものは3週間位黴の發生の遅延を示したが未だ完全ではない。Vitamin A の残存率からみると、Na-benzoate を加えた場合、酸酵脱脂乳の抗酸化力は多少少くなる傾向を示して居るが、Na-benzoate が Pro-oxidant として働くか、Na-benzoate を加えないものにおいて黴の發生が抗酸化的に働くかは不明である。

(7) 乳成分を添加したものと合成抗酸化劑を添加したものと比較すると、同一の Vitamin A 減少を來した場合前者の Peroxide value の方が後者のそれよりかなり高い。換言すれば同一の Peroxide value の上昇を來した場合 Vitamin A の減少は前者の方が後者のそれより少い。この點 Peroxide が發生して Vitamin A を破

壞するという從來の説の検討を要する。

要 約

(1) Margarine の風味と組織の改良のために加えられる牛乳成分が Margarine の Vitamin A の酸化に如何なる影響を與えるかを試験し、同時にその効果を他の合成抗酸化劑と比較した。

(2) 乳成分のうちクリーム、脱脂乳、酸酵脱脂乳が最も勝れ、バターミルクは幾分劣るが N. D. G. A. (0.01 %) 及び Propyl-gallate (0.01 %) より勝れている。

(3) バター脂肪には抗酸化力は殆んど効められない。

(4) 前回有効と認められた α -Tocopherol と他の Synergist との組合せでは濃度 0.01 % 以下では効果は非常に弱い。Thiodipropionic acid は 0.01 % では効果が認められない。

(5) 乳成分を添加したものは黴が生え易いから適當な防腐劑を必要とする。

この研究は文部省の科學試験研究費の補助を受けて行つたものであり記して深謝の意を表する。

文 献

(1) 森、小澤、内藤、見坊：第1報、栄養と食糧 4 (3) 105 (1951).

(2) El-Rafey M. S., Richardson G. A., and Henderson J. L: J. Dairy. Sci., 29, 807 (1944).

(東京大學農學部 農林省技術研究所)

パントテン酸缺乏鼠に於ける糖代謝と副腎皮質機能

生後15日の鼠を7~15匹ずつの群に分け、或る群には完全な食餌を、或る群にはパントテン酸缺乏食を5週間にわたつて投與し、5週間後にストレス——20,000呎の高さに相當する減壓——を2時間負荷し、ストレスを加えないものと、肝グリコーゲン、血糖、副腎重量、副腎ビタミンC含量について比較検討した。

正常の鼠は、この様なストレスによつて、肝グリコーゲン含量は増加(97 mg % から 832 mg % へ)し、血糖も増加(65 mg % から 146 mg % へ)するが、缺乏鼠にあつては反應が極めて弱い(肝グリコーゲンは178 mg % から 202 mg % へ、血糖は67 mg % から 113 mg % へ夫々僅かに増加)。

又、副腎の重量は缺乏食を投與した方が大(正常 23 mg/體重 100g, 缺乏 28 mg/體重 100g)であるが、副腎中Cの含量は逆に少ない(正常 40/mg %, 缺乏 332 mg %)。

缺乏鼠に對して、ストレスを加える前にACE(副腎皮質抽出液)を投與すると糖代謝は正常値に近づく(肝グリコーゲンは242 mg % から 632 mg % へ、血糖は150 mg % から 332 mg % へそれぞれ増加)が、DOCAを投與してもこの様な効果は見られない。

これらの事から、パントテン酸缺乏は副腎皮質の機能を減退せしめ、遂には解剖學的な變化にまで導びくことが理解される。

B₂ 缺乏によつても生體内の糖代謝に同様の變化があらわれるが、この場合は B₂ 0.1 mg を投與すれば完全に正常に復するのに對し、パントテン酸缺乏の場合は、缺乏狀態が進むと恢復能力が失なわれてしまう點に特徴がある。

L. S. Hurley. A. F. morgan: J. B. C., 195 583 (1952)
(小池)