ステロールの油脂抗酸化性とマーガリンに対する應用

Studies on the Protective Effect on the Oxidation of Fat

by some Sterols and the Application to Margarine

(昭和 29 年 3 月 22 日受理)

齋 藤 彦 次 郎

(Hikojiro Saito)

有 馬 哲 生

(Tetuo Arima)

齋 藤 耀

(Akira Saito)

緒 言

油脂の抗酸化剤としてはハイドロキノン系のものが主要なもので、これに関しては従来多数の化合物に就て研究されている。そのうち nor-dihydroguaiarctic acid (NDGA) 及び butylhydroxyanisol (BHA) の抗酸化性に優るものは少ない。没食子酸プロピルエステル、プロトカネキン酸エチルエステルなども有効性が認められているが、實用上未だ NDGA には及ばない。ハイドロキノン系以外に従来實用されるものに cholesterol がある。これら抗酸化剤の油脂變敗防止の作用機構に就ては未だ推定の域を出ないが、一説としてこれら化合物が酵素を吸収して安定な中間體をつくり易く、従つて油脂の酸化をうける期間を延長するといわれる。従つて cholesterol などのステロール類の有効性も妥當と考えられる。ergosterol は光化學酸化により安全な ergosterol-peroxyde をつくり、又 biological oxidation により -diol 或は -triol を生ずる¹⁾。その抗酸化性は従来知られていないので、この油脂抗酸化性の基礎實驗を行い、NDGA と比較した。又マーガリンに cholesterol, ergosterol, その他の抗酸化劑を添加して、變敗の經日變化を試験した。

I. エルゴステロール類の油脂抗酸化性

實驗方法：純ナリーブ油 (酸價 0.7, 沃度價 71, けん化價 192, 過酸化度 5.5) 150 g を内容 500 cc. のエレンマイヤーフラスコに採り、これに一定量のステロール類を溫時溶解する。これに濃硫酸中を通した乾氧空気を吹きこみつつ (1 分間 200~300 cc.), 所定溫度の恒温浴中に加熱した。一定時間毎に油脂試料 5 g を採りその恒數を測定した。豫備實驗により通氣加熱 6~30 時間程度では酸價, けん化價には殆ど變化なきことをみたので、以後は過酸化度 (以下 POV と略記す) のみの測定を行つた。POV はわが國ではナレイン酸メチルの重量増加測定法が採られているが、米國で常用せられる Wheeler 氏法²⁾によつた。即ち油脂 1 g を精秤, 氷醋酸+クロロホルム (3:2) 20 cc. に溶かし, 沃度カリ飽和溶液 0.3 cc. を加え振盪し, 1 分後 30 cc. の水を加

えて遊離沃度を 0.002 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定し酵素のミルモルで表わした。

實驗結果：

(1) $85 \pm 5^\circ\text{C}$ に於ける變化

酸價：實驗結果は第 1 表の如くであつた。

第 1 表

エルゴステロール 添 加 量 (%)	酸 価				
	5 時 間後	10 時 間後	14 時 間後	20 時 間後	30 時 間後
0	0.76	0.87	0.80	1.28	2.30
0.1	0.63	0.70	—	2.22	—
0.3	0.62	0.47	0.82	1.52	1.93
0.5	0.66	0.37	0.67	1.18	1.85

けん化價：實驗結果は第 2 表の如くであつた。

第 2 表

エルゴステロール 添 加 量 (%)	けん 化 価				
	5 時 間後	10 時 間後	14 時 間後	20 時 間後	30 時 間後
0	190	—	198	197	216
0.1	190	201	—	206	—
0.3	189	195	194	208	200
0.4	203	—	189	199	207

POV：實驗結果は第 3 表の如くであつた。

第 3 表

エルゴステロール 添 加 量 (%)	POV				
	5 時 間後	10 時 間後	14 時 間後	20 時 間後	30 時 間後
0	30	79	47	95	140
0.1	36	73	—	—	—
0.3	29	73	48	95	130
0.5	29	34	23	85	165

(2) $90 \pm 5^\circ\text{C}$ に於ける變化

酸價：實驗結果は第 4 表の如くであつた。

第 4 表

エルゴステロール	酸 價				
添 加 量 (%)	5 時 間 後	10 時 間 後	20 時 間 後	30 時 間 後	
0	0.43	0.16	1.67	2.88	
0.1	0.53	0.19	1.33	1.98	
0.3	0.30	0.29	1.38	2.06	
0.5	0.40	0.58	1.46	2.49	

沃素價：實驗結果は第 5 表の如くであつた。

第 5 表

エルゴステロール	沃 素 價				
添 加 量 (%)	5 時 間 後	10 時 間 後	20 時 間 後	30 時 間 後	
0	88	85	77	71	
0.1	83	83	75	62	
0.3	91	84	79	67	
0.5	91	92	83	64	

POV：實驗結果は第 6 表の如くであつた。

第 6 表

エルゴス テロール 添加量(%)	POV					
	1 時 間 後	2 時 間 後	5 時 間 後	10 時 間 後	20 時 間 後	30 時 間 後
0	4.8	—	31.4	11.2	168	190
0.1	4.5	10.0	34.6	86.2	142	—
0.3	5.8	—	20.8	89.6	157	—
0.5	6.0	5.8	17.0	79.7	164	187

(3) $97 \pm 2^\circ \text{C}$ に於ける沃素價の變化

實驗結果は第 7 表の如くであつた。

第 7 表

添 加 物	添加量(%)	400 分加熱後沃素價
無 添 加	0	80.48
N D G A	0.1	78.98
"	0.3	81.04
"	0.5	82.61
エルゴステロール	0.1	79.41
"	0.3	73.58
"	0.5	84.40
NDGA + コレステロール	0.1+0.1	77.79

(4) エルゴステロール添加油脂の通氣加熱 ($93 \pm$

3°C) による POV の變化

實驗結果は第 1 圖に示す如くであつた。

第 1 圖

(5) 抗酸化劑、ステロール類添加油脂の通氣加熱 ($93 \pm 3^\circ \text{C}$) による POV の變化

實驗結果は第 2 圖に示す如くであつた。

第 2 圖

II. マーガリンの抗酸化試験

使用マーガリンの原料配合割合は次の如くである。

油分……81% (32° 硬化油……25%, 36° 硬化油……30%, 24° 精製ヤシ油……5%, ラード……25%, 綿實白絞油……15%)

水 分……17%

鹽 分……2%

大豆レシチン……0.1%

ビタミソ油……2 万単位/ポソド

マーガリンは製造後直ちに小分けし、その 100 g を熔融状態 (上昇融點より 3~5°C 高温) で抗酸化劑及びステロールを添加した。これをガラス容器中室温に放置し、酸價及び POV の経日變化を測定した。その結果酸價は 177 日後も大なる變化はなかつた。POV の變化は第 8 表に示す如くであつた。

第 8 表

抗 酸 化 劑	製造 直後	POV				
		14日	28日	40日	70日	177日
無添加 (褐色デシケーター — 中遮光)	3.5	2.7	6.7	7.1	13.4	32.4
無 添 加 (遮光せず)	3.1	4.6	7.5	11.9	29.9	119.6
N D G A 0.01%	2.5	2.4	3.1	7.7	9.9	83.1
没食子酸プロピル 0.01%	2.5	3.7	6.3	9.9	18.5	76.7
プロトカテキン酸エチル 0.01%	2.4	3.7	5.3	8.0	30.0	69.2
高砂香料製品 T* 0.01%	2.2	4.0	5.7	8.4	22.3	98.4
cholesterol 0.01%	2.8	5.0	9.3	15.3	20.9	109.6
ergosterol 0.01%	3.3	2.9	7.3	9.7	24.3	126.2

* 没食子酸プロピル + プロトカテキン酸エチル + クエン酸

III. 結論及び要約

(1) オリーブ油に ergosterol を添加して通氣加熱した結果は酸價、けん化價は 30 時間後も殆ど變化なく、沃素價は 20 時間までは殆ど變化なく、30 時間後には少しく減少した。この時 ergosterol の添加の有無、添加量による影響は認められなかつた。

(2) ergosterol 添加による過酸化度 (POV) の變化は添加量に影響なく、約 2 時間の誘導期を経て、その後は一様に急激に POV の増加が認められた。

(3) ergosterol, ergosteryl acetate, cholesterol は油脂抗酸化性認められなかつた。NDGA は高温 30 時間加熱では 0.3% 添加では有効性少く、0.5% 添加では有効であつた。NDGA 0.1% + クエン酸 0.1% 及び hydroquinone 0.3% 添加では更に有効と認められた。

(4) マーガリンに對する各種抗酸化劑の有効性を POV の経日變化より試験した結果 ergosterol, cholesterol は無効で NDGA が最も有効であつた。抗酸化劑無添加でも遮光保存すれば NDGA 0.01% 添加よりも安定であつた。従つて油脂の變敗には空氣の存在よりも光線による影響即ち紫外線による影響の方が大きいものと考えられる。

文 献

- (1) 大島, 吉原, 永水, 有馬: 農化, 25, 53 (1951). 大島, 吉原, 有馬: 農化, 25, 344 (1952).
- (2) 島津嘉男: ビタミン學會年會報告 (昭和 27 年 4 月).
- (3) Oil and Soap, 9, 89 (1932).
(大阪學藝大學榮研・化研)

會 務 報 告

次 期 會 頭 變 更

次期會頭として決定せられました吉村壽人氏は本年 8 月外遊されましたので、

京都大學醫學部教授 井上碩氏
に御願ひいたすことになりました。

第 9 回 榮 養 ・ 食 糧 學 會 總 會 豫 告

昭和 30 年の第 9 回總會は第 14 回日本醫學會總會を兼ねて次の次第で開催の豫定であります。

日時 4 月 2 日 午前 一般演題 午後 特別講演
4 月 3 日 午前 一般演題
4 月 4 日 午前 一般演題

場所 京都市京都大學

なお、日本醫學會總會の特別講演として次の講演が豫定されて居ります。日時未定

日本人の榮養 (シンポジウム)

1. 日本人の榮養の現況

國民榮養調査成績

大磯 敏雄

發育期榮養

詫摩 武人・近藤 正二