[Nippon Nôgeikagaku Kaishi Vol. 54, No. 7, pp. 541~544, 1980]

トリオースレダクトン・モノアニル類 のラードに対する抗酸化性

小幡 斉, 水口博正, 徳山 泰
(関西大学工学部教養化学科)

昭和 55 年 2 月 25 日 受 理

Antioxidative Effect of Triose Reductone-Monoanils on Lard

Hitoshi OBATA, Hiromasa MIZUGUCHI and Tai TOKUYAMA
Department of Chemistry, Faculty of Engineering,
Kansai University, Suita, Osaka 564

Triose reductone (TR) of enediol type reductone and five kinds of triose reductone-monoanils (enaminol type reductones) were prepared and their activities for stability on lard were compared by modified active oxygen method (AOM) procedure to examine the correlation between the chemical structure and antioxidant property. The order of reductone activity was *p*-nitroaniline-reductone > *p*-aminoacetophenone-reductone > *p*-aminobenzoic acid-reductone > methyl *p*-aminobenzoate-reductone > *p*-chloroaniline-reductone > TR > L-ascorbic acid (AH₂). The combination of AH₂ and 2(3)-butyl-4-hydroxyanisole (BHA) was observed to have slight antioxidative properties in lard, but the combinations of triose reductone-monoanils and BHA were not observed. The kinetic plot for the biomolecular rate period was linear. The AOM hours of triose reductone-monoanils were directly proportional to Hammett's value, except for *p*-nitroaniline-reductone.

(Received February 25, 1980)

緒 言

L-アスコルビン酸 (AH₂) は、通常の抗酸化剤に対する典型的な相乗剤とされている。また、その実用性は広く認められている。Evans ら⁽¹⁾は、抗酸化剤としてアミノヘキソースレダクトンの使用を試みている。山口⁽²⁾、桐ヶ谷⁽³⁾は、還元糖とアミノ酸との反応生成物が油脂に抗酸化性の効果のあることを報告している。さらに、著者ら⁽⁴⁾によって、グルコースの分解生成物であるトリオースレダクトン (TR) とアミノ酸との反応生成物が植物油に抗酸化性を有することを報告した。しかし、TR と芳香族アミノ類との縮合物 (モノアニル) のパラ位の置換基と抗酸化性との関係についての報告はない。そこで、著者らは 5 種のパラ位に置換基をもつトリオースレダクトン・モノアニル類および 2 種のエンジオール型レダクトンを用い、ラードを基質として active oxygen method (AOM) の変法⁽⁵⁾により、トリオースレダクトン・モノアニル類の置換基と抗酸化性との関係を調べる

とともに、トリオースレダクトン・モノアニル類によるラードの酸化反応速度の変化を調べたので報告する。

実 験 方 法

1. 抗酸化剤 TR は、Euler ら⁽⁶⁾の方法によって合成した。トリオースレダクトン・モノアニルであるパラアミノ安息香酸-レダクトン (PAA)、パラアミノ安息香酸メチル-レダクトン (PAM)、パラアミノアセトフェノン-レダクトン (PAP)、パラクロアニリン-レダクトン (PCA)、パラニトロアニリン-レダクトン (PNA) などは、Angier⁽⁷⁾、Cocker⁽⁸⁾、そして Euler ら⁽⁹⁾の方法によって合成したものを使用し、その純度は元素分析、融点によって確認し、その結果を Table I に示した。

BHA (2-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシアニゾールと 3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシアニゾールとの混合物) は、市販品をそのまま使用した。AH₂ は市販品の局方をそのまま用いた。

2. 基質 ラードは豚肉の脂肪部分を細分し、油浴

Table I. Triose Reductone-monoanils

$$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(\text{OH})(\text{H})-\text{CHO}$$

R=COOH, *p*-Aminobenzoic acid-reductone (PAA)

R=COOCH₃, Methyl *p*-aminobenzoate-reductone (PAM)

R=COCH₃, *p*-Aminoacetophenone-reductone (PAP)

R=Cl, *p*-Chloroaniline-reductone (PCA)

R=NO₂, *p*-Nitroaniline-reductone (PNA)

Reductone	mp (°C)	C(%)		H(%)		N(%)	
		Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.
PAA	207	58.04	57.97	4.18	4.38	6.34	6.76
PAM	221	60.02	59.73	5.02	4.98	6.44	6.33
PAP	205	63.97	64.39	5.05	5.31	6.48	6.83
PCA	198	54.55	54.68	3.94	4.05	6.75	7.09
PNA	209	51.74	51.92	4.09	3.85	13.47	13.46

中 (130°C) で抽出し、濾過後、冷蔵庫に保存したものを使用した。そのラードは、酸価 0.43, ケン化価 193, ヨウ素価 65, 融点 47.5°C, 過酸化物質価 (POV) 1.8 であった。

3. 抗酸化力の測定 トリオースレダクトン・モノアニルは、基質中における濃度が 9.0×10^{-4} M になるように秤取りし、他の抗酸化剤はそれと同等のモル数だけ秤取りして通気管に入れ、精製したエタノール 3.0 ml を加えて溶液とし、対照は 3.0 ml のエタノールのみを入れる。つぎに、20 g のラードを入れ、AOM 変法に準じて $110 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の油浴中に保持し、これに 2.33 ml/sec の流速で洗浄した空気を通じて、ラードを酸化させる。その後、過酸化物をクロロホルムで抽出し、POV を測定した。POV が 100 になるまでの時間をもって AOM 価とした。

実験結果と考察

1. ラードに対するトリオースレダクトン・モノアニルの抗酸化性

ラードに対する 2 種のエンジオール型レダクトンと、5 種のトリオースレダクトン・モノアニルの抗酸化性についての AOM 値と阻害率 (IR) を Table II に示す。ラードに対して、AH₂ と TR とともにほとんど抗酸化性は認められなかったが、他の 5 種のトリオースレダクトン・モノアニルは抗酸化性が認められた。エンジオール型レダクトンに比べて、エナミノール型レダクトンのほうが抗酸化性の効果が大きいことがわかり、著者ら⁽⁴⁾の

Table II. Antioxidant Activities of Reductones in Lard at 110°C

Antioxidants ^a	AOM ^b	IR ^c
Control	1.4	—
AH ₂	1.4	0.00
TR	1.6	0.01
PCA	9.1	0.27
PAM	11.5	0.35
PAA	12.0	0.37
PAP	12.6	0.39
PNA	13.1	0.41
BHA ^d	29.8	1.00

^a Antioxidant was added to lard in concentrations of 9.0×10^{-4} M.

^b Hours to reach peroxide value of 100 milliequivalents per kilogram under AOM conditions.

^c Inhibition ratio (IR) = $L_x - L_c / L_s - L_c$ where L_c is the AOM hours of control lard, L_s the hours of lard treated with the standard antioxidant, L_x the hours of lard treated with an antioxidant to be compared with the standard.

^d Mixture of 3-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole and 2-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, taken as the standard antioxidant.

Fig. 1. Peroxide Accumulation Curves of Lard Containing Antioxidants. Concentrations of reductones are shown in Table II. □, control; ■, TR; ●, PCA; ○, PAM; ○, PAA; ○, PAP; ○, PNA.

アミノ酸と TR との縮合物と類似した結果が得られた。7 種のレダクトンについての POV 値の時間経過を Fig. 1 に示す。図から明らかなように、エナミノール型レダクトンであるトリオースレダクトン・モノアニル類の添加は、ラードの安定性に大きく影響していることがわかる。しかし、エンジオール型レダクトンは、ほとんどラードの安定性に影響を与えなかった。

レダクトン類のラードに対する抗酸化性の序列は、PNA > PAP > PAA > PAM > PCA となり、電子供与性基よりは電子吸引性基のほうが抗酸化性の効力大きいことがわかった。そこで、パラ位の置換基定数⁽¹⁰⁾ (Ham-

Fig. 2. Relation between the AOM Hours of Reductones and Hammett's Value (σ_p). ●, PCA; ○, PAM; ◐, PAA; ◑, PAP; ○, PNA.

Fig. 3. Effect of Concentration of PNA on the Rate of Peroxide at 110°C in Lard. (1) Control, (2) 0.005 wt%, (3) 0.011 wt%, (4) 0.019 wt%.

Fig. 4. Peroxide Plot for the Bimolecular Decomposition. $\ln(Y/(1-Y)) = K_b \cdot t$. K_b , overall bimolecular rate constant; Y , peroxide value; t , hour; □, control; ●, PCA; ○, PAM; ◐, PAA; ◑, PAP; ○, PNA.

mett 則) σ_p と AOM 値との関係を調べた結果を Fig. 2 に示した。図から明らかなように、PNA 以外はパラ位の置換基定数 (σ_p) と AOM 値との間に比例関係が成り

Table III. Synergistic Effects of Reductones on Antioxidative Combinations in Lard

Antioxidants	Conc. (wt %)	AOM	
		Control	BHA ^a
Control	—	1.4	4.0
AH ₂	0.032	2.3	6.0
	0.064	3.1	6.7
PNA	0.005	5.2	4.8
	0.011	8.8	8.6

^a BHA was added to lard in concentrations of 0.0015 wt %.

Table IV. Effect of Reductones When Bimolecular Decomposition Predominates

Antioxidants	Lard rate constants K_b (hr ⁻¹)
Control	1.24
PAA	1.33
PCA	1.34
PAM	1.34
PAP	1.36
PNA	1.38

The overall bimolecular rate constant (K_b) can be calculated from the formula of Fig. 4.

立った。つぎに、ラードに対して比較的強い抗酸化性の効力を示した PNA を用いて、添加濃度の影響を調べた結果を Fig. 3 に示した。図から明らかなように、PNA の濃度に比例して抗酸化性の効力も増大した。従来、代表的なレダクトンである AH₂ は、抗酸化剤に対する相乗剤とされている。そこで、BHA に対する相乗効果を AH₂ と PNA について調べた結果を Table III に示した。表から明らかなように、AH₂ は BHA に対して相乗効果を示しているが、PNA には相乗効果が認められなかった。

2. トリオースレダクトン・モノアニル類によるラードの安定性

Maloney⁽¹¹⁾ と Karel⁽¹²⁾ の油脂の自動酸化反応速度式を適用して、トリオースレダクトン・モノアニル添加によるラードの酸化反応の初期段階および後期段階の反応速度を検討した。初期段階においては、1 分子反応の式を適用したが、直線関係は認められなかった。しかし、後期の段階については、Fig. 4 に示したように、2 分子反応の式を用いて直線関係が得られ、レダクトン添加区はいずれも、無添加に比較して傾きがわずかに大きくなることがわかった。また、Fig. 4 からトリオースレ

ダクトン・モノアニル添加によるラードの酸化の反応速度定数を計算した結果を Table IV に示した. 表から明らかなように, トリオースレダクトン・モノアニル添加の 2 分子反応速度定数 (K_b) はほとんど同じ値を示し, 無添加の K_b 値に比べて多少大きい値を示した.

要 約

グルコースの分解生成物である TR を用いて 5 種のトリオースレダクトン・モノアニルを合成し, ラードに対する抗酸化性と化学構造との関係を検討するとともに, レダクトン添加によるラードの酸化速度を調べ, 次のような結果が得られた.

(1) エンジオール型レダクトンである AH_2 および TR は, ラードに対してほとんど抗酸化性を示さないが, その誘導体であるトリオースレダクトン・モノアニルは抗酸化性を示した.

(2) レダクトン類の抗酸化性の序列は, $PNA > PAP > PAA > PAM > PCA > TR > AH_2$ となり, トリオースレダクトン・モノアニルのパラ位の置換基定数 (σ_p) と AOM 値との間に相関関係があることもわかった.

(3) トリオースレダクトン・モノアニルと AH_2 の BHA に対する相乗効果を調べた結果, AH_2 には相乗効果があり, トリオースレダクトン・モノアニル添加時の

ラードの安定性を調べた結果, 後期の反応段階で, 2 分子反応の酸化速度式を用いて直線関係が得られ, 酸化速度定数が求められた.

- (1) C. D. Evans, H. A. Moser, P. Cooney and E. Hodge : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 84 (1958).
- (2) 山口直彦 : 油化学, **18**, 111 (1969).
- (3) 桐ヶ谷紀昌, 加藤博通, 藤巻正生 : 農化, **43**, 484 (1969).
- (4) 小幡 斉, 佐藤英二, 徳山 泰 : 農化, **45**, 489 (1971).
- (5) V. C. Mehlenbacher : *Oil Soap*, **19**, 137 (1942).
- (6) H. Euler and H. Hasselquist : *Ark. Kemi*, **26 B**, Nr. 5 (1948).
- (7) R. B. Angier *et al.* : *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 25 (1948).
- (8) W. Cocker, R. A. Q. O'Meara, J. C. P. Schwarz and E. R. Stuart : *J. Chem. Soc. (London)*, **1950**, 2052.
- (9) H. Euler, H. Hasselquist and U. Lööv : *Ark. Kemi*, **26 A**, Nr. 17 (1948).
- (10) L. P. Hammett : "Physical Organic Chemistry," 2nd ed., McGraw-Hill, New York, Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1970, p. 356.
- (11) J. F. Maloney, T. P. Labuza, D. H. Wallace and M. Karel : *J. Food Sci.*, **31**, 878 (1966).
- (12) M. Karel, S. R. Tannenbaum, D. H. Wallace and H. Maloney : *ibid.*, **31**, 892 (1966).