鯨油-ヘモグロビン系における抗酸化剤の評価

井 上 良 雄*・橋 本 皓*・向 井 克 憲*

油脂の変敗を完全に阻止できる抗酸化剤は、目下のところない。しかし、くん乾品は製造後、ほとんど油脂の変敗を考慮しなくてもよいものとして知られている。しかもこれらの原料には、油脂の酸化を強力に促進する heme 化合物が含まれるにもかかわらず製品の油脂変敗が著しく抑制されている。このような、くん製品中の油脂変敗を阻止する抗酸化性物質が、共存する heme 化合物に、はたしてどのような影響を与えるのであろうか。著者らは、鯨脂肉を対象に、まず liquid smokes の抗酸化性から実験を進めようと思う。そのためには、heme 化合物と油脂が共存する系において liquid smokes の抗酸化力を評価していくのが適当であると考えた。

さきに HAMILTON ら¹⁾は、ヘモグロビンの油脂酸化触媒作用を利用して、ポーラログラフ法で各種抗酸化剤の抗酸化力を迅速評価している。著者らは manometric method により実施しようと思い、本報では、鯨油-ヘモグロビン系に市販の既知抗酸化剤数種を添加し、それぞれの抗酸化力の評価からはじめた。

実 験

1. 実験方法

(1) 供試抗酸化剤

下記の7種を用いた。

α -tocopherol (α -Toc)
ethyl protocatechuate (EP)
butylated hydroxytoluene (BHT)
butylated hydroxyanisole (BHA)
nordihydroguaiaretic acid (NDGA)
propylgallate (PG)
isoamylgallate (IAG)

(2) 基 材

実験の都度、ナガス鯨油を精製し、直後これを乳化して使用した。精製鯨油の性状を第1表に示した。

第1表 供試鯨油の性状

酸 価	0.1	過酸化物質価 ME/kg	0.1
ケン化価	192.6	比 重 d 15/15	0.9217
ヨウ素価	116.4	比 粘 度 (ostwald 50°C)	30.2

乳化液の調製はつぎのとおりである。鯨油 4.0 g に界面活性剤 polyoxyethylene sorbitan monolaurate, (HLB 16.7) を 1.2 g 加え、M/15 リン酸緩衝液 (pH 7.3) を加えて全容を 100ml とする。これをホモジナイザー (無負荷, 20,000rpm) にいれ、炭酸ガスをふきこみ、2 分間攪拌した。

(3) ヘモグロビン

新鮮な牛血から鈴木ら²⁾の方法で調製した結晶 oxy-hemoglobin (HbO₂) を使用した。HbO₂ 溶液の濃度は HbO₂ を cyanmethemoglobin として、その吸光度を測定して求めた。

(4) 酸素吸収の測定

装置はワールブルグ検圧計 (振盪回数, 60rpm) で、反応温度は 37°C $\pm$ 0.01°C, そしてガス腔は空気でを行った。

容器組成はつぎのごとくした。

主室	鯨油乳化液	1.5 ml
側室	HbO ₂ 溶液	0.5 ml
副室	10%水酸化カリウム	0.2 ml

以上により 10 分間空振後、HbO₂ 液を鯨油乳化液に混合反応させた。酸素吸収は 5 分ごとに測定した。なお誘導期はすべて酸素吸収量が 50 μ l に達するまでの時間を吸収曲線から図的に求めた。

2. 結果および考察

油脂の酸化は一般に誘導期を経て急速となる。鯨油乳化液の酸素吸収は、第1図-2のごとく、反応6時間後ようやく酸素吸収が加速された。これに BHA を添加し

* 大阪府立大学農学部農芸化学教室 (大阪府堺市大仙町)

Evaluation of Antioxidants in Whale Oil-Hemoglobin System by Manometric Method. By YOSHIO INOUE, AKIRA HASHIMOTO and KATHUNORI MUKAI.

1. 鯨油乳化液+BHA 0.01% 添加
2. " " " "
3. " + HbO₂ ($2.5 \times 10^{-5}M$ HbO₂)
4. " + HbO₂ ($1.2 \times 10^{-5}M$ HbO₂)
5. " + HbO₂ ($2.5 \times 10^{-5}M$ HbO₂)

第1図 HbO₂ 添加による酸化促進

た場合は、さらに誘導期が長くなる。(第1図-1)すなわち鯨油乳化液において、検圧的に酸化を認めるには長時間を必要とし、このましくない。しかし鯨油乳化液に HbO₂ を添加すれば、その酸化時間が著しく短縮された。(第1図-3, 4, 5)

第2図は鯨油乳化液-HbO₂ 系に BHA を鯨油に対して 0.005~0.020% になるよう添加して得た酸素吸収曲線である。この場合の HbO₂ 初濃度は、すべて $2.5 \times 10^{-5}M$ とした。もし他の条件が一定ならば、抗酸化剤が示す抗酸化力の大小は、その添加量の多少に支配されて発揮されるはずである。実験結果は期待どおりの添加量に対応して誘導期が延長された。このことは条件さえ一定にしておけば、鯨油-HbO₂ 系において、抗酸化剤の効力は、その誘導期の長さをもって評価できることを

1. 鯨油乳化液+HbO₂($2.5 \times 10^{-5}M$ HbO₂) BHA 無添加
2. " " " BHA 0.005% 添加
3. " " " BHA 0.010% 添加
4. " " " BHA 0.015% 添加
5. " " " BHA 0.020% 添加

第2図 誘導期におよぼす添加量の影響

第2表 試験条件の設定

主室	抗酸化剤を添加した鯨油乳化液*	1.5 ml
側室	$2.5 \times 10^{-5}M$ HbO ₂ 溶液	0.5 ml
副室	10% KOH	0.2 ml

反応温度, 37°C. ガス腔, 空気.

注: * 各抗酸化は鯨油に対して 0.01% 添加
乳化液の調製は本文参照

第3表 各抗酸化剤の効力比較

抗酸化剤	誘導期 (分)
対照	15
α-Toc	20
EP	59
BHT	63
BHA	83
NDGA	92
PG	169
IAG	206

あらわしている。よって検圧の条件を第2表のごとくに定めて今後の実験に用いることとした。鯨油は必ずしも基質として適当でないかもしれないが、当面、鯨脂肉を対象に進めようと思うので、なるべくそれに近似の試験条件を設けたのである。HbO₂ の濃度、乳化液の水分含量、鯨油量などはとくに血液含量の大なる鯨脂肉に基準を置いた³⁾。

第3表は、第2表の条件により各抗酸化剤の効力を比較した結果を示す。表から明らかなごとく、IAG がもっとも有効であり、α-Tco の効果はこの系においては小さかった。

鯨油乳化液-HbO₂ 系において測定したこれら抗酸化剤の効力の大小は、系が異なるために従来法とは直接比較できない。しかし、たとえば AOM で実施した Moore ら⁴⁾ の報告のラードにおいてみられる評価序列とほぼ同様の傾向を示すことが認められた。また Hamilton ら⁵⁾ のポーログラフ方法による迅速評価序列とも一致の傾向を示した。

本法はポーログラフ方法にくらべ、長時間を要するが、AOM より、はるかに短時間で実施できるのが利点である。

要 約

鯨油乳化液に HbO₂ を添加して、酸化促進条件を設

け、この系に抗酸化剤を加えて酸素吸収を測定した。これにより、誘導期の長短から、各抗酸化剤の効力が、短時間に比較判定できることを認めた。

市販抗酸化剤では、IAG 206 分でもっとも長く、つぎに PG の 169 分、NDGA の 92 分、BHA の 83 分、BHT の 63 分、EP の 59 分の順であり、 α -Tco ではもっとも短かい 20 分の誘導期を示した。

文 献

- 1) HAMILTON, J.M. and TAPPEL, A.L.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 52 (1963).
- 2) SUZUKI, M., KAJITA, A. and HANAOKA, C.: *J. Biochem.*, **41**, 401 (1954).
- 3) 向井克憲: 日本水産学会講演要旨 (1956).
- 4) MOORE, R.N. and BICKFORD, W.G.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 1 (1952).

(1963年7月2日受理)

砂糖溶液の電気抵抗について

大庭景利*・安並正基**

砂糖溶液の電気抵抗の測定は、これまですでに多く行なわれており、とくに灰分を測定する目的をもって主として製糖工場において行なわれた^{1)~15)}。

著者の1人大庭は精製糖工場におけるブラウンリカー、ファイナリカー、ビスコならびに糖蜜について電気抵抗を測定したが、とくに清浄されて灰分をほとんど除去した前3者においては、温度による抵抗値の変化は対数曲線を示し、かつブドウ糖含量の多少によってこの曲線傾度が異なる様相を示した¹⁶⁾。

それで今回はショ糖とブドウ糖の含量の差異により、かかる傾度がいかに変化するかを知ろうとした。まずブドウ糖含量の異なる市販砂糖3種の電気抵抗値の測定を行ない。ついでショ糖とブドウ糖混合物の各種混合比による電気抵抗値の測定を、種々の温度についてつぎの実験方法により行なった。

実験方法

1. 測定装置

(1) 電 源

横河電気製測音第1号型 CR 発振器を用い、周波数として 1000 C・P・S を使用した。なお測定に際して電源装置は接地部分を完全に地絡した。とくに発振器の接地側を接地して実験した。

(2) 電 橋

横河電機製コールラウシ電橋を使用した。

(3) 測 定 槽

1 cm³×1.5 mm の平行対向型の電極と、5 ml のガラス槽を使用した。

(4) 示ゼロ器

電気抵抗測定は普通の場合、可聴周波で行なわれるので示ゼロ器のもっとも簡単なものとして受話器が用いられるが、本研究においては、受話器で聞くと、電橋の比に広がりがあり、ゼロ点をみわけがたいために、第1図に示すごとき増幅器を使用した。

2. 測定方法

(1) 試料の調整

測定槽は十分洗浄し、使用する前には測定溶液にて数回洗浄し、その後一定量の糖液を恒温槽内に入れて測定

第1図 増幅器の略図

* 高知大学教育学部 (高知市朝倉 1000)

** 高知県立仁淀高等学校 (高知県吾川郡仁淀村)

On the Electrical Resistance of the Sugar Solutions. By KAGETOSHI OBA and MASAMOTO YASUNAMI.