肝油の安定性 (第3報)

合成ビタミン油中に於けるビタミンA の破壊と過酸化物の増加との關係

(昭和24年5月20日受理)

阿部 芳郎・井原 豊子・武藤 暢夫

(慶大工学部)

The Stability of Fish Liver Oil.

Part 3. The relation of vitamin A destruction and peroxide
formation in synthetic vitamin oils.

Y. ABE, T. IHARA, and N. MUTŌ.

SYNOPSIS

We prepared the synthetic vitamin oil and studied the relation of vitamin A destruction and peroxide formation. For the first time, we selected the not autoxidizable glycerides, butyric, lauric, stearic, and less autoxidizable glyceride, oleic, each of which contained vitamin A concentrates.

In the consequence of our study, it is found that the peroxide formation is almost negligible in the former as we expect and in the oleic the relation is as like as more unsaturated cod liver oil. In the synthetic vitamin oil both vitamin destruction and peroxide formation was considerably fast for lack of natural antioxidants.

Also, the speed of peroxide formation of unsaturated glyceride was compared with that of a similar oxidation of vitamin glyceride.

Vitamin A concentrate gave a acceleration to the oxidation.

I 緒 言

肝油中におけるビタミンAの減少と過酸化物の増加との測定はA分解の機構をうかがふ手段の一として、3報告されて居るが、^{1) 2) 3)} 従來の其れは何れも天然の油についてであつて複雑な混合グリセライドに加ふるに抗酸化物質の共存が考へられる場合のみである。

著者等は此をより簡單にしたならば更に現象が明確になるのではないかと考へ、色々な単一グリセライドを合成し、其れにビタミンAの濃縮物を溶解したものについて実験を行つて居る。先づ第一番目に自己酸化反應を起さない飽和グリセライドであるブチリン、ラウリン、ステアリン、ついで自己酸化反應を起しにくいオレインについて測定せる結果について報告する。

- 1) E. J. Simons, L. O. Buxton, & H. B. Co'zman: Ind. Eng. Chem., **32**, 706 (1940)
L. O. Buxton: *ibid.*, **39**, 225, 1171 (1947).
- 2) S. D. Rao, Indian J. Med. Research, **33**, 63. (1945) Chem. Abst: **40**, 6758. (1946)
- 3) 阿部, 井原, 本誌 **14**, 115. 昭 23.

Table 1. Synthesis of glycerides.

Name of glycerides	Characteristics of used fatty acids					Conditions of synthesis				Characteristics of synthesized glycerides						
	Raw material	Neutralization value	Iodine value	B. P. °C	M. P. °C	Proportion of glycerin & fatty acids, mol ratio	Reaction temperature, °C	Reaction hour, hrs.	Reaction pressure, mm. Hg	Acid value	Saponification value	Hydroxyl value	Iodine value	B. P. °C	M. P. °C	Yield. %
Butyrin	Commercial butyric acid	628.0	—	160.5 — 162.0	—	1 : 3	180 —263	53.0	70—80	0.5	551.0	0.0	—	185 — 197/17	—	—
Laurin	Cocoanut oil	297.8	—	172.0 — 176.0/15	39.0 — 42.0	1 : 3	180 —270	6.5	20—45	1.3	263.2	13.2	—	—	42 —43	70.2
Olein	Rice-bran oil	198.8	89.7	205 — 213/7	13.8 — 14.0	1 : 3	180 —260	8.0	30—40	1.3	189.9	5.3	86.9	223 — 240/11	—	72.8
Stearin	Commercial stearic acid	196.7	—	—	64.0 — 67.0	1 : 3	180 —255	1.3	28—37	1.2	183.8	26.9	—	—	62 — 70	68.5

II. 實驗及び實驗結果

(1) トリグリセライドの合成及びビタミンAの抽出

グリセライドの合成は Bellucci⁴⁾ Krauss⁵⁾ 川合⁶⁾ 氏等の直接合成法を著者等が更に改良せる方法を用いた。即ち、三頸フラスコに脂肪酸3モル、グリセリン1モルをとり、一端の口は炭酸ガス発生装置に、今一端の口は水流ポンプに連結、真中の口にさした温度計で反應温度を読みながら減圧度約 30 mm Hg の炭酸ガス氣流下に 180 ~ 250°C に加熱してエステル化を行つた。減圧下に炭酸ガスを流す事により生成せる水は絶えず反應系から取り去られてエステル化が円滑に行はれると同時に水、酸素等の存在による反應物の熱分解を多少防止する事が出来る様に考へられる。次に各グリセライドの合成原料、條件、及び結果に関する詳細を表示する(第1表)。

表によるとブチリンのみは例外で其の收率は、途中色々な試験を屢々行つたために正確な数値は出ないが約 50% であつた。此は低沸点の酪酸がエステル化中に蒸発し、反應系から失はれるからでてらう。

一方、ビタミンAは 28,000 I.U./g. 鱈肝油を原料とし、高橋氏の方法⁷⁾ によりの 142,000 I.U./g. のものを得た。

(2) ビタミン油の酸化とビタミンA、過酸化物の定置

前述の如くして得たビタミンA濃縮物をはげしく攪拌し乍ら前記の合成グリセライドに溶解し第2表に掲げるビタミン油を作つた。

Table 2. Initial peroxide number and vitamin A potency of vitamin glycerides.

Name of glycerides	Peroxide number	Vitamin A potency, I. U./g.
Butyrin	5.33	1536
Laurin	0.16	800
Olein	12.18	720
Stearin	0.85	2250
Cod liver oil	16.95	860

上の油約 10g. を直径 66 mm. 高さ 25 mm. の磁製蒸発皿にとり、 $40 \pm 2^\circ\text{C}$. 及び $85 \pm 5^\circ\text{C}$. の恒温乾燥器中で静置式により酸化させ、一定時間毎に試料についてビタミンA單位と過酸化物量とを測定した。同時に比較としてグリセライドだけについて過酸化物の増加を定量した。なほ、何れの場合においても暗幕で恒温乾燥器の窓を覆ひ、外光の影響を出来るだけ防いだ。

ビタミンA單位は三塩化アンチモンとの呈色反應を犬島式簡易測定法⁸⁾ で測定して肝油單位をきめ、過酸化物量は Wheeler 氏の沃化カリ法⁹⁾ で測定、過酸化物数で表はした。

ビタミンAの破壊速度並びに過酸化物の増加速度を図に示せば次の様になる。但し、図ではビタミンA破壊速度、過酸化物増加速度共に一定時間後の減少乃至増加分の原の値に対するパーセントをもつて示した。

4) Bellucci : Gaz. Chim. Ital., 42 II. 291.

5) Krauss : J. Soc. Chem. Ind., (1911) 497, 634.

6) 川合、森 : 工化. 44. 217. 昭16.

7) 高橋 : 理研報. 3. 693. 大13.

8) 大島、板谷 : 農化. 15. 553. 昭15.

9) D. H. Wheeler : Oil & Soap, 9. 86. (1932).

Fig. 1.

Fig. 2.

- ① Curve 1 Butyrin
○ Curve 2 Butyrin + Vitamin A

次に、ビタミンAの破壊と過酸化物の増加との関係を明確にするために各試料についてビタミンAの破壊率と過酸化物の増加率とを軸にとり曲線を求めると第5, 6図のようになる。

III. 総括及び考察

(1) 40°CにおいてはAをブチリンに溶解せる場合が最も安定でステアリンに溶かした場合最も不安定である。ラウリン、オレインは此の中間に位する。又此等のグリセライドに較べると遙かに不飽和な鱈肝油中のAが同じ位安定であるのは同肝油に天然の抗酸化剤が含有されて居るためであらう。

(2) 80°Cに温度をあげると様子がすっかり変はつてブチリンが一番不安定になり、ついでオレイン、ステアリン、ラウリンの順になる。此はブチリンだけが加水分解して酪酸が生成し其のための破壊が促進されるものと考へられるので、実際に酸價を測定せる結果は他のグリセライドでは40°Cの場合と80°Cの場合とで酸價は余り変らないがブチリンのみは80°Cの時の場合に較べて酸價は約3倍であつた。又、ステアリン、ラウリンの様な安定なグリセライドでは自己酸化の誘導期のずれが生じる他、温度はAの分解曲線に対して其れ程著しい影響は與へない。

(3) 次に以上の結果より見るにAの安定性に対する溶剤の影響は温度によつて異なり必ずしもDann氏⁽¹⁰⁾の報告の様に低級脂肪酸のエステル乃至グリセライドに溶解せるAの方が高級脂肪酸の其れに溶存するものよりも安定であるとは言ひ得ない。

(4) 過酸化物の増加曲線より見るに 40°C では飽和グリセライドは予想通り自己酸化反応を行はず過酸化物の増加曲線は殆んど水平になるがオレインは鱈肝油と同じ様な増加曲線を示す。此事は 40°C になるとオレインも可成り自己酸化を起すものと見て差支へあるまい。

更に 80°C に放置すると増加曲線は大分不規則になるが此は自己酸化において不安定な過酸化物が出来ると其れが直ちに Oxygen-bridge を含む重合物にかはるか、或ひは始めから其の様な重合油が出来るためであらう。実際に 80°C で酸化した油は一樣に多少に拘らず着色粘性を増して居た。

又、Euler¹¹⁾, Chevallier¹²⁾ 氏等は夫々單獨に、結晶ビタミン A が各種動物油脂の酸化を促進する事を見て居るが著者等のビタミン A 濃縮物とグリセライドの場合にも同じ様な傾向が見られる。なほ、ブチリンでビタミン A を添加した場合と無添加の場合とを比較するに過酸化物増加の誘導期の著しい差よりかゝる飽和グリセライドにあつては A 自体酸素を吸収して過酸化物となる事も考へられる。

(5) ビタミン A 破壊速度と過酸化物の増加との関係を見るに、40°C の場合にはオレインは從來得られた様な曲線、即ち、先づ或る程度過酸化物が増加し、ついで A がこれは始め、A が半分以上こ

Fig. 3.

Fig. 4.

- Curve 3 Laurin + Vitamin A
- Curve 4 Stearin + Vitamin A

10) W. J. Dann: Biochem J., 26. 666. (1932).

11) H. V. Euler, L. Ahlstrom, & B. Ek: Arkiv, Kemi. Mineral. Geol., 24 A No. 17. 1. (1946), Chem. Abst., 42. 5243. (1948).

12) A. Chevallier, S. Manuel, & C. Burg: Compt. Rend., 226. 2098. (1948), Chem. Abst., 42. 7069. (1948).

Fig. 5.

Fig. 6.

- ⊕ Curve 5 Olein
- ⊙ Curve 6 Olein + Vitamin A
- ⊙ Curve 7 Crude cod liver oil

はれると過酸化物が急速に増して行くといふ。不飽和油に特有の現象が見られるが飽和のグリセライドにあつては過酸化物の少量の増加を見るだけでAの破壊が進んで行く。此場合も飽和油脂にあつてはA自体が過酸化物になり、ついで分解、遊離になつた一部の活性酸素が次々にビタミンAと反應して過酸化物となり又分解して行くことを示す様に思はれる。

80°Cにおける両者の関係は多分重合油の生成のため全然異なつた形を示す。

なほまた、ラウリンの過酸化物増加における異常な現象に関しては更に検討を重ねる必要があらう。

終りにのぞみ本研究に色々御便宜を與へられた横浜油脂株式会社の森田豊太郎氏に深く感謝する次第である。