ビタミンA濃縮物に対する市販防酸化剤の効力

衣 卷 豊 輔・田 部 井 菊 子

(東海区水産研究所)

Stabilizing Effect of Commercial Antioxidants
on Vitamin A Concentrate

Toyosuke KINUMAKI and Kikuko Tabei

For the purpose of finding effective antioxidants on the vitamin A concentrate or its ester, studies have been made on stabilization of the vitamin A concentrate with commercial antioxidants such as nordihydroguaiaretic acid (N. D. G. A.), butylated hydroxyanisole (B. H. A.), B. H. A. compound (mixture of 67 % B. H. A., 20 % propyl gallate and 13 % citric acid), ethyl protocatechuate (E. P.), E. P. compound (mixture of 66.79 % E. P., 20 % propyl gallate and 13.3 % citric acid), propyl gallate (P. G.) and isoamyl gallate (I. G.).

1. Experiments for molecular distillate of acetylated vitamin A concentrate.

In a series of tests the above antioxidants (0.5 %) with or without synergists (0.5 %) are added to the sample prepared from whale liver oil. Numbers of a small beaker, each containing one gram of different mixture or the control are placed in an incubator kept at 30°C. Vitamin A potency is measured by a BECKMAN spectrophotometer at intervals of time. Degrees of colour, odour and/or taste are represented through the senses.

Results obtained are as follows.

a) B. H. A. is the most effective, and B. H. A. compound and N. D. G. A. come next. P. G., E. P., E. P. compound and I. G. show very weak stabilizing effect (table 1, figures 1 and 2).

b) In all cases but E. P. and E. P. compound, addition of synergist increases the stabilizing effect of antioxidant. Synergic action of thiourea is very strong and better than that of citric acid.

c) Stabilizing action of N. D. G. A. and B. H. A. is different. The loss of vitamin A after the end of induction period is greater in case of the former than the latter.

d) Change in colour, odour and taste of the sample vitamin A concentrate is shown in figures 3 and 5. In case of N. D. G. A. destruction of vitamin A agrees with the disappearance of colour, development of rancid odour and bitter taste.

e) Stability of vitamin A is increased in proportion to the concentration of B. H. A. compound (table 2 and 4).

But synergic action of thiourea is not proportional to its concentration (table 3 and figure 6).

2. Experiments for the vitamin A alcohol and its ester (acetate) concentrated from fish liver oil.

Using the same method as I, the following results are obtained.

a) Non-diluted vitamin A alcohol is not comparable with its ester in stabilizing effect.

Because the increase of viscosity of the sample accompanied by the oxidation of vitamin A prevents further oxidation to obscure stabilizing effect of antioxidant (table 4).

b) In case of diluted ones, however, they do not show this phenomenon. If diluted with vegetable oil, vitamin A alcohol is more stable than its ester. Consequently, weak antioxidants like E.P. compound stabilize vitamin A ester fairly well but have almost no effect on the alcohol. Both B.H.A. compound and N.D.G.A. are effective on vitamin A alcohol and its ester, but effectiveness of N.D.G.A. on the ester is inferior to that of B.H.A. compound (figure 7).

緒 言

当研究所では合成ビタミンAに品質が充分に対抗し得る天然ビタミンA濃縮物の製造について研究している。ビタミン油からビタミンAを濃縮する場合ビタミンAの純度が高まると共に原油に含まれている防酸化物質或は Synergist は除かれるから濃縮ビタミンAはそのまゝでは非常に酸化され易い。合成ビタミンAに代るべきビタミンA濃縮物の製造を行う場合、その安定化が問題となる。

食用油脂或はビタミン油の防酸化剤に関する研究は甚だ多いが、ビタミン油より得た不飽和物又はそのエステルに対する防酸化剤の効力を比較した例は殆どない。防酸化剤の効力は油脂に初めから存在する防酸化物質或は Synergist により大きく影響されるから、従来の防酸化剤の効力をそのまゝ不飽和物或はそのエステルの場合に期待することは出来ないのでビタミンA濃縮物及びそのエステルについて各種防酸化剤の効力を試験した。

防酸化剤として知られているものは非常に多数あるが、本試験に於ては食用として差しつかえないとされている防酸化剤として Nordihydroguaiaretic acid (N.D.G.A.), Butylated hydroxyanisole (B.H.A.)*, Ethyl protocatechuate (E.P.), Propyl gallate (P.G.) および Isoamyl gallate (I.G.) を選び、且つ Synergist としてはクエン酸とチオ尿素を用いた。

我々の得た結果によればビタミンA濃縮物の防酸化剤としては B.H.A. が最も効力があつた。

チオ尿素は従来 Vitamin C および E₂ の防酸化剤として用いられているが、ビタミンAの防酸化に於て Synergist としての効力が非常に強く、在来より知られているクエン酸よりも優っていた。

実 験 の 部

I. 各種防酸化剤の防酸化効力

先ず試料に対し 0.5% の割合で各種防酸化剤を添加その防酸化効力を試験した。

試 料

i) ビタミンA濃縮物

分子蒸溜したクジラ肝油より鹼化法によつて得たビタミンA(ビタミンA単位 65.2万 U.S.P.U./g 吸光比 0.717) をアセチル化し、(アセチル化物のビタミンA単位 56.9万 U.S.P.U./g, 吸光比 0.698) さらに分子蒸溜を行つて得た第3溜分(温度 120°C で溜出した部分)を使用した。その性状は次の如くである。

E					ビタミンA 単 位 U.S.P.U./g	OSER 補 正 率 f	吸 光 比	
300 mμ	313 mμ	1 % 328 mμ	価 338.5 mμ	350 mμ			300 328	350/323.
270	384	436	363.5	247	82.7 万	1.00	0.620	0.567

このビタミンA濃縮物は淡黄色、苦味なく、殆ど無臭であつた。且つ、普通の肝油に比較すると粘度低くさらさらしている。

* 商品に Sustanc 1-F 及び 3-F 等がある。

Fig. 1 第1表に於ける A, B, C 3 試験の対照の比較。無添加及び N.D.G.A. 0.5% 添加を対照とした
Comparison of the negative and positive controls (0.5% N.D.G.A. added) in tests A, B and C as table 1.

Fig. 2 各種防酸化剤の効力
Stabilizing effect of various antioxidants

試験は相当長期に亘るため試料保存中のビタミンAの減少が起らぬよう試料を炭酸ガス封入密栓後、冷蔵庫中（-10°C~20°C）に貯えたが、この条件の下では下表に示すごとくビタミンAは安定であつた。

年 月	ビタミンA単位 U.S.P.U./g	Oser 補正率 ^f	吸 光 比 E ₃₀₀ /E ₃₂₈	備 考
1953 年 9 月 6 日	82.7 万	1.00	0.620	分子蒸溜直後
1953 年 9 月 10 日	82.6	—	0.642	
1953 年 10 月 13 日	81.7	—	—	
1953 年 11 月 17 日	83.0	1.00	0.631	試験 I 開始前
1953 年 11 月 26 日	81.5	—	0.632	試験 I.B. 開始前
1954 年 1 月 28 日	82.2	—	0.635	試験 III 開始前

ii) 供試験酸化剤

酸化剤として次の如きものを使用した。

N.D.G.A.	協同化学株式会社より提供された輸入品
B.H.A.	共に日本揮発油株式会社より提供された輸入品
配合 B.H.A.	配合 B.H.A. は 67% B.H.A., 20% Propyl gallate, 13% クエン酸の混合物といわれる。
Propyl gallate (P.G.)	共に高砂香料工業株式会社より提供された国産品
Ethyl protocatechuate (E.P.)	配合 E.P. は 66.79% Ethyl protocatechuate, 20% Propyl gallate, 13.3% クエン酸の混合物といわれる。
配合 E.P.	
Isoamyl gallate (I.G.)	吉富製薬株式会社提供

iii) Synergist

Synergist としてクエン酸及びチオ尿素を用いた。共に試薬 1 級品。

実験方法

内径 3cm, 高さ 5.5cm の平底の小ビーカーに濃縮ビタミンAアセテイト 1g を料取し、それに対して予めよく粉碎した酸化剤 0.005g, Synergist 0.005g を添加し*, 湯浴中で短時間加温しつつ振盪してよく溶解混合する。

この濃度では酸化剤は溶解するが、補助剤のクエン酸及びチオ尿素は完全に溶解しない。

この小ビーカーを 30°C の恒温器に入れ試験の都度その中から 0.01~0.02g 程度をとり、イソプロパノールに溶解 Beckman 光度計にて、ビタミンA単位を測定し、同時に肉眼判定により色の程度を記録した。

実験結果

第 1 表に得られた結果を示す。

総ての酸化剤を同時に入手し得なかつたため、時期を異にした A.E.C. の三つの試験を行つたが、第 1 図に示す如く対照として用いた N.D.G.A. 添加及び酸化剤無添加の場合の結果は 3 試験ともよく一致している。

したがつて A.B.C. の 3 試験を直接に比較することが出来るから、第 2 図には第 1 表の結果をまとめて図示した。但し酸化効力弱く図示困難なものは第 2 図より除いてある。

第 1 表及び第 1, 2 図におけるビタミンAの単位及び残存率は E 値より算出した見掛の値である。

i) 酸化の効力は Synergist を使用せざる時（第 2 図にては素線で示す。）には B.H.A., 配合 B.H.A., N.D.G.A. の場合顕著に認められる。多少の差はあるが P.G., E.P., 配合 E.P., I.G. はこの濃度（0.5%）では殆ど効果がなかつた。これは従来の報告と異なるが、恐らく試料のビタミンA濃縮物が二度分子蒸溜してあるから通常のビタミン油と異なりそれ自体に含まれる天然の酸化剤の含量が極めて小となつた

* 既にクエン酸を配合してあるものにはクエン酸を加えなかつた。

Stabilizing effect of various antioxidants	
色	Colour (C.) : + 黄 Yellow, ++ 橙黄 Orange yellow, +++ 橙 Orange, ++++ 赤 Red, +++++ 濃赤 Dark red
ビタミンA単位	Vitamin A Potency (V.A.P.) : $E_{1\text{cm}}^{1\%} 328\text{m}\mu \times 1900 \text{ U.S.P.U./g}$
残 存 率	Percent Vitamin A Remaining (V.A.R.)

Percent Vitamin A Remaining (V.A.R.)

Test C

ためと考えられる。

ii) Synergist 添加は E.P., 配合 E.P. の場合を除き, いずれの場合に於ても認められ特にチオ尿素を N.D.G.A., B.H.A. P.G. に対して使用した時に最大の効果が見られた。既に他の Synergist を配合してある配合 B.H.A., 配合 E.P. 等に対しては左程の効果は見られなかつたのは当然である。クエン酸添加も N.D.G.A., B.H.A. に対し, かなりの効果を示したが, チオ尿素よりは劣っていた。

Fig. 3 防酸化剤を加えた試料の色の变化
Change in colour of sample with antioxidant

II. 各種濃度の B.H.A. の防酸化効力

I に於てビタミンA濃縮物の防酸化剤としては B.H.A. が最も効力があることが判つたから, 試料油に対する B.H.A. の添加量を変えその効力を試験した。

試 料

i) ビタミンA濃縮物

I と同様のものを使用した。

ii) 防酸化剤

J と同様の配合 B.H.A. 及び対照として N.D.G.A. を使用した。

実験方法

I と同様であるが配合 B.H.A. の添加量を 0.05%, 0.1%, 0.

↓ Indicates 5%, 1%, 5%, 飽和 (約 20%) とした。対照として N.D.G.A. less than 25% 1%, 及び無添加の試験を行った。なお I に於ては試料の色の他に臭及び味を記録した。

実験結果

第2表及び第4図(折込を見よ)に得られた結果を示す。

これをまとめてみると次の如くである。

i) 従来、防酸化剤は或る濃度以上添加しても、防酸化効力はそれ程増大せぬ様にいわれていたが配合 B.H.A. の防酸化効力は添加量が大なる程大であつて、誘導期間の長さや添加量の間にはほぼ比例関係がなりたつた。防酸化剤無添加では、1 日目に既にビタミンAが 46% になるような試料でも、飽和する程配合 B.H.A. を加えると、88 日後に於ても尚 70% のビタミンAが残存する。

ii) N.D.G.A. が誘導期間を過ぎると急激に防酸化効力が減少するのに比し、B.H.A. が誘導期間を過ぎても効力が残存する傾向はこの場合に於ても明らかに認められる。

ii) 試料の色、臭、味とビタミンAの減少との関係を示したものが第5図である。B.H.A. 添加量

Fig. 5 配合 B.H.A. を加えた試料の色、臭及び味の変化
Change in colour, odour and taste of sample with
B.H.A. compounds in various concentrations.

0.05, 0.1% に於ては無添加の場合と同様に殆ど変化しないが、0.5, 1, 5% 飽和 (約 20%) の場合は

Table. 2 各種濃度の配合のB.H.A.の効力
Stabilizing effect of B.H.A. compound in various concentration

臭 odour (O.)
味 Taste (T.) : N.=None, B=Slightly bitter, BB=Moderately bitter, BBB=Strongly bitter, BBBB=Extremely bitter, A=Acid taste

番 号 No	防 酸 化 剂 Antioxidant (添 加 量 Concentration)	経 過 日 数 Number of days																				17				24				88											
		0					1					4					7					10																			
		色	臭	味	ビタミ ン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色	臭	味	ビタミ ン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色	臭	味	ビタミ ン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色	臭	味	ビタミ ン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色	臭	味	ビタミ ン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色	臭	味	ビタミ ン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色	臭	味	ビタミ ン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	ビタミ ン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.			
1	B.H.A.C. (0.05%)	+	-	B	×10 ⁴ 83	100 %				×10 ⁴ 44.4	53.5 %	+	++	BBBB	×10 ⁴ 12.0	14.5 %	+	++	BBBB	×10 ⁴ 3.69	4.4 %	白濁	++	BBBB	×10 ⁴ 2.04	2.46 %	+	++		-	-	+	++	BBBB	×10 ⁴ -	- %	-	-			
2	" (0.1 %)	+	-	B	"	"				77.5	93.3	+	++	BBBB	25.6	30.8	+	++	BBBB	5.92	7.1	白濁	++	BBBB	2.64	3.18	+	++		-	-	+	++	BBBB	-	-	-	-			
3	" (0.5 %)	+	-	B	"	"				80.5	97.6	++	+	B	74.2	89.4	++	++	B B B	55.0	66.2	+	++	BBBB	17.4	29.8	+	++	白濁	++	BBBB	3.16	3.81	白濁	++	BBBB	-	-	-	-	
4	" (1 %)	+	-	B B	"	"				83	100.0	++	+	B B	78.9	95.1	++	+	B B	74.7	90.0	++	+	B B B A	67.4	81.2	++	±	BBBB	32.8	39.6	++	++	BBBB	8.6	10.4	-	-			
5	" (5 %)	++	-	B B	78.8	100				77.6	93.5	+++	+	B B	75.3	95.6	+++	+	B B B	72.1	92.7	+++	±	B B B A	67.4	85.6	+++	±	B B B	65.9	83.4	+++	±	B B B	60.8	77.1	7.26	9.21			
6	" (飼 和) (Saturated)	++	-	B B B	74	"				72.7	98.1	+++	+	B B B	68.0	92.0	+++	+	B B B A	64.9	87.8	+++	±	B B B A	63.1	85.2	+++	±	B B B	63.1	85.2	+++	±	BBBB	63.9	86.3	51.6	69.6			
7	N.D.G.A. (1 %)	++	-	B	83	"				83.1	100.1	+++	-	B	77.1	92.9	+++	±	B	74.6	90.0	+++	-	B B	69.1	83.2	+	++	B B B	6.18	7.45	白濁	++	BBBB	-	-	-	-			
8	None	+	-	N	"	"				38.9	46.9	+	++	BBBB	10.2	12.2	+	++	BBBB	36.5	4.4	白濁	++	BBBB	1.7	0.5	+	++		-	-	+	++	BBBB	-	-	-	-			

See table 1. for symbols and notations other than indicated.

Table. 3 Synergistとしてのチオ尿素の効力
Stabilizing effect of thiourea as synergist

番 号 No	防酸化剤及び補助剤 Antioxidant and synergist	経 過 日 数 Number of days																							
		0			1			4			8			11			14			18			25		
		色	ビ タ ミ ン A 単 位 C. V. A. P.	残 存 率 V. A. R.	色	ビ タ ミ ン A 単 位 C. V. A. P.	残 存 率 V. A. R.	色	ビ タ ミ ン A 単 位 C. V. A. P.	残 存 率 V. A. R.	色	ビ タ ミ ン A 単 位 C. V. A. P.	残 存 率 V. A. R.	色	ビ タ ミ ン A 単 位 C. V. A. P.	残 存 率 V. A. R.	色	ビ タ ミ ン A 単 位 C. V. A. P.	残 存 率 V. A. R.	色	ビ タ ミ ン A 単 位 C. V. A. P.	残 存 率 V. A. R.	色	ビ タ ミ ン A 単 位 C. V. A. P.	残 存 率 V. A. R.
1	+B.H.A. (0.5%)		×10 ⁴ 82.2	% 100	+	×10 ⁴ 82.1	% 99.9	+	×10 ⁴ 79.9	% 97.1	++	×10 ⁴ 30.4	% 37.0	++	×10 ⁴ 8.19	% 9.95	++	×10 ⁴ 3.15	% 3.83		×10 ⁴ —	% —		×10 ⁴ —	% —
2	+B.H.A. (0.5%) +T.U. (0.001%)		〃	〃	+	83.3	10.1	+	76.6	93.2	++	32.0	39.0	++	9.75	11.9	++	3.33	4.05		—	—		—	—
3	+B.H.A. (0.5%) +T.U. (0.05%)		〃	〃	+	79.8	97.0	+	79.4	96.2	++	60.6	73.5	++	30.3	36.8	++	11.0	13.4	白濁	4.06	4.94		—	—
4	+B.H.A. (0.5%) +T.U. (0.5%)		〃	〃	+	80.0	97.2	+	83.2	10.1	++	81.3	99.0	+++	76.2	92.6	+++	62.9	76.5	++	27.5	33.5		3.59	4.42
5	+N.D.G.A.(0.5%)		〃	〃	++	80.5	98.0	+++	80.0	97.3	+	13.4	16.3	白濁	3.23	3.93	白濁	—	—		—	—		—	—
6	None		〃	〃	+	61.4	74.7	+	10.3	12.5	白濁			白濁	—	—	白濁	—	—		—	—		—	—

See table 1 for symbols and notations

Fig. 4 各種濃度の配合B.H.A.の効力
Stabilizing effect of B.H.A. compound in various concentrations.

Fig. 6 Synergistとしてのチオ尿素の効力
Stabilizing effect of thiourea as synergist

Fig. 7 稀釈アルコール型A及びエステル型Aに対する防酸化剤の効力
Stabilizing effect of antioxidant on diluted vitamin A alcohol and its ester

日数の経過と共に色の濃度が増加するが、色の増加はビタミンAの減少に直接の関係をもちたないようである。これに反し N.D.G.A. の場合は色は日数の経過と共に濃くなり、ビタミンAが減少すると共に淡くなる。このことは実験 I に於ても認められた。

B.H.A. の場合も N.D.G.A. の場合もビタミンAが25%程度に減少した時から供試油の酸敗臭及び苦味が強く発生する。併し配合 B.H.A. はそれ自体の苦味が強いので5%以上添加した場合にはビタミンAの減少と苦味の発生との間の関係が明瞭でない。

Ⅲ. Synergist としてのチオ尿素の効力

I に於てチオ尿素が優秀なる Synergist であることを述べたが B.H.A. の添加量を一定にしチオ尿素の添加量を変えてその効力を試験した。

試料

i) ビタミンA濃縮物

I と同様のものを使用した。

ii) 防酸化剤

B.H.A. 及び対照として N.D.G.A. を使用した。

iii) Synergist

I と同じチオ尿素を使用した。

実験方法

I と同様であるが B.H.A. を試料に対し 0.5% の割合に加え、これにチオ尿素を試料に対し 0.001, 0.05, 0.5% の割合に添加した*。なお対照として N.D.G.A. 0.5% 添加及び無添加の試験を行つた。

実験結果

第3表及び第6図に得られた結果を示す**。

チオ尿素が Synergist であるならば、その添加量が減じて効力はあまり変るまいと考えたが、事実はこちらに反し、添加量が少くなると効力も劣ってくる。しかし I 及び II に於て試験した B.H.A., N.D.G.A. 等の防酸化剤の場合は効力は添加量に比例するが、チオ尿素の効力は添加量を減じてもそれ程減少しない。

Ⅳ. エステル型及びアルコール型ビタミンAに対する防酸化剤の効力の差異

試料の濃縮ビタミンAがエステル型である場合とアルコール型になつている場合とで防酸化剤の効力が如何に異なるかを試験した。

試料

i) ビタミンA濃縮物

メスケ肝油より鹼化法によつて得た不鹼化物を脱ステロールして得たビタミンA濃縮物をアルコール型ビタミンA試料（以下アルコール型Aとす）とした。エステル型ビタミンA試料はこれをアセチル化して製した。（以下エステル型Aと略す）。

ii) 防酸化剤

防酸化剤として配合 B.H.A., N.D.G.A., 配合 E.P. を選んだ。これらは総て I に用いたものと全く同じものである。

実験方法

内径 1.3cm, 高さ 4.2cm の小ビーカーにビタミンA試料を 0.5g とり、防酸化剤を 0.005g 添加した。

* チオ尿素は 0.001% 添加した場合は溶けるが 0.05% 及び 0.5% 添加の場合には不溶部を残す。

** この B.H.A. の効果は前掲の結果とはやゝ異なるが、この場合の B.H.A. はやゝ吸湿していた懸念があるのでそれが原因かも知れぬ。

Table.4 アルコール型 A 及びエステル型 A に対する防酸化剤の効力
Stabilizing effect of antioxidants on vitamin A alcohol and its ester

番号 No.	ビタミン A 試料 Vitamin A Sample	防酸化剤 Antioxidant (添加量: 1%) (Concentration: 1%)	経過日数 Number of days																				
			0			1			4			8			11			18			25		
			色 C.	ビタミン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色 C.	ビタミン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色 C.	ビタミン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色 C.	ビタミン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色 C.	ビタミン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色 C.	ビタミン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.	色 C.	ビタミン A 単位 V.A.P.	残存率 V.A.R.
1	アルコール型 ビタミン A Vitamin A alcohol	+ B. H. A. C.		$\times 10^4$ 181	100%		$\times 10^4$ 173	95.6%		$\times 10^4$ 120.5	66.5%		$\times 10^4$ 133	73.5%		$\times 10^4$ 117	64.7%		$\times 10^4$ 111	61.3%		$\times 10^4$ 103.5	57.2%
2		+ N. D. G. A.		〃	〃		162	89.5		138	76.3		154	85.0		136	75.2		126	69.7		121	67
3		+ E. P. C.		〃	〃		174	96.1		164	90.6		157	86.8		131	72.4		127	69.9		119.5	66
4		None		〃	〃		167	92.3		159.5	88.2		152	84.0		135	74.6		113	70.1		118	65.2
5	エステル型ビタミン A Vitamin A ester (acetate)	+ B. H. A. C.		147	100		148	100.8		141	96.0		139	94.6		134	91.1		113	77.0		90.0	61.2
6		+ N. D. G. A.		〃	〃		128	87.1		116.5	79.3		67.8	46.2		73.6	50.0		62.0	42.2		58.0	39.4
7		+ E. P. C.		〃	〃		137	93.2		88.6	60.3		75.1	51.1		65.5	44.6		57.1	38.8		58.0	39.4
8		None		〃	〃		144	98.0		96.5	65.7		73.1	49.8		66.0	44.9		56.0	38.1		59.8	40.7
9	椿油稀釈 アルコール型 ビタミン A Vitamin A alcohol diluted with camellia seed oil	+ B. H. A. C.		13.7	100		12.8	97.6	++	11.2	85.5	++	8.3	63.4	++	9.37	71.6	++	7.12	54.4	++	5.22	39.8
10		+ N. D. G. A.		〃	〃		12.5	95.5	+++	10.7	81.7	+++	8.52	65.0	+++	5.92	45.2	+++	1.45	11.1	白濁	0.812	6.2
11		+ E. P. C.		〃	〃		11.4	87.0	++ 白濁	3.3	23.1	++ 白濁	1.34	10.2	++ 白濁	0.83	6.34	白濁	—	—	白濁	—	—
12		None		〃	〃		8.1	61.8	++ 白濁	1.71	13.1	++ 白濁	0.86	6.56	++ 白濁	0.75	5.72	白濁	—	—	白濁	—	—
13	椿油稀釈 エステル型 ビタミン A Vitamin A ester (acetate) diluted with camellia seed oil	+ B. H. A.		12.7	100		11.4	89.7	++	11.3	89.0	++	11.1	87.5	++	11.1	87.5	++	11.2	88.2	++	11.0	81.6
14		+ N. D. G. A.		〃	〃		11.6	91.5	+++	10.8	85.0	+++	10.6	83.5	+++	10.7	83.5	+++	10.3	81.5	+++	9.86	77.7
15		+ E. P. C.		〃	〃		11.8	93.0	++	10.9	85.9	++	10.3	81.1	++	7.0	55.9	++ 白濁	0.72	5.71	白濁	—	—
16		None		〃	〃		10.4	82.0	+	5.85	46.1	白濁	1.28	10.1	白濁	0.61	4.80	白濁	—	—	白濁	—	—
17	メヌケ肝油 Rock fish liver oil	+ B. H. A. C.		7.0	100		6.4	91.5	++	6.7	95.8	+++	6.28	97.5	+++	7.05	100.8	+++	6.41	91.7	++	5.95	85
18		+ N. D. G. A.		〃	〃		6.45	92.1	++	6.8	97.2	+++ 白濁	6.92	98.9	+++ 白濁	6.90	98.6	+++ 白濁	6.72	96.0	++	6.01	86
19		+ E. P. C.		〃	〃		6.88	98.5	++	6.7	95.8	+++	6.76	9.66	++	6.90	98.6	+++	6.51	93.0	++	5.88	84
20		None		〃	〃		6.49	92.8	++	6.3	90.1	+++	5.87	83.9	++	3.61	51.6	+	0.46	6.57	+	—	—

See table 1 for symbols and notations

温度やビタミンA測定法等は I と同様である。

アルコール型Aの粘度が高いためエステル型ビタミンAと直接比較するには適当でないように思えたのでアルコール型及びエステル型試料を精油で薄めたものについても試験した。

実験結果

第4表及び第7図に結果を示す。

表より見ると、アルコール型A及びエステル型Aは一定期間後安定となり防酸化剤の効力がよくあらわれていない。

この理由はアルコール型ビタミンA試料をそのまま使用した場合は酸化により表面の粘度が極めて高くなり、一種の膜を作つて其の後の酸素の浸入を妨害すると酸化は表面よりのみ行われ、無添加対照もビタミンAが70%程度になると其の後はあまり単位が低下しなくなり、かつ、防酸化剤添加の効力が現れないものとする。エステル型ビタミンA試料はアセチル化の結果や粘度が低くなるため、最初のビタミンAの減少はやゝ著しいが、ビタミンA残存率が40%程度になる頃よりアルコール型ビタミンA試料と同様な現象が起つてビタミンAは安定となる。

結局アルコール型及びエステル型ビタミンAの直接の比較ではアルコール型の方が安定のように見えるが上述の現象が起るのでこの比較は適当でない。

これに反し精油で薄めたアルコール型及びエステル型Aはこのような現象を起さぬから、もし精油中の天然防酸化剤がアルコール型A又はエステル型のいずれか一つに特に強く作用することがないと仮定すれば防酸化剤の効力を正しく見ることが出来るので、これについて次に述べる。

i) アルコール型とエステル型ではエステル型Aの方が安定である。

ii) 配合 B.H.A. はアルコール型A、エステル型A のいずれに対しても効力が最もあり、エステル型Aを25日間殆ど安定に保つことが出来た。

Fig. 8 残存率と紫外外部吸収曲線及び Oser 補正率との関係

Relation between percent vitamin A remaining, absorption curve and Oser's factor

Fig. 9 見掛けのビタミンAと真のビタミンAとの関係
Relation between gross and corrected vitamin A.

この図より求めたビタミンA濃度を用いてビタミンAの酸化状況を数式を以て表わして見た。

ビタミンA濃縮物中のビタミンA濃度を x とし $t=0$ に於ける x を x_0 とする。

x の減少速度 $-\frac{dx}{dt}$ は x に比例すると共に、試料中に存在する酸化促進触媒の量にも比例するものとする。試料中に初めから存在する触媒量を a 、ビタミンAの酸化により生ずる触媒量を $b(x_0-x)$ とし、仮に a, b 、を恒数とすれば次式が成立する。

$$-\frac{dx}{dt} = kx \left[a + b(x_0 - x) \right] = kbx \left(\frac{a}{b} + x_0 - x \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$kb = K, \quad \frac{a}{b} + x_0 = c \quad \text{とおけば} \quad -\frac{dx}{dt} = Kx(c-x) \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2) を $t=0$ の時、 $x=x_0$ なる条件を入れて解けば

$$\log \frac{x}{c-x} = \log \frac{x_0}{c-x_0} - Kct \quad \dots\dots\dots (3)$$

実験 I, II, の結果をこの式を用いて、第 10, 11 図に直線を以て示す。

防酸化剤が如何なる機構によりビタミンAの酸化を防止するかは我々の実験からでは判らないが、防酸化剤のきゝ方が種類によつて同じでないことはこの図よりも明らかである。この図に於て防酸化剤の効力を定めるのに $\log \frac{x}{c-x}$ の大きさと直線の傾斜の二つが関係している。第11図に示す如く同一の防酸化剤にあつても添加量が多くなるに従い、 $\log \frac{x_0}{c-x_0}$ は大となり直線の傾斜は緩かとなるが、このことを考慮に入れても、第 10 図に示す防酸化剤のきゝ方に二つの型があることが判る。即ち N.D.G.A., P.G., I.G. 等は $\log \frac{x}{c-x}$ の大きさに比し直線の傾斜が急であり、B.H.A., E.P. 等はこの逆である。この原因は N.D.G.A. 等は酸化の初期に強く防酸化の効力を示すが、比較的速やかに失うか或は酸化の初期に存在する酸化促進触媒の効力を抑える力が、酸化の終期に生じてくる酸化促進触媒の効力を抑える力より小さいのに対し B.H.A. 等が逆の傾向を有することを示すと考えられる。

なお、B.H.A. が N.D.G.A. に優る防酸化効力を示すことは小川等⁽²⁾及び勝井等⁽¹⁾の研究などにも見られ、更らに勝井のデーターには N.D.G.A. の方が B.H.A. よりも急激に効力を失う傾向があることも示さ

iii) N.D.G.A. は B.H.A. より効力はやゝ劣つていた。

iv) 配合 E.P. は最も効力少く、エステル型Aについてはやゝ効果があるが、アルコール型Aに対しては殆ど効果がなかつた。

考 察

実験の部に於てはビタミンA濃度を示すのに吸光係数より計算した見掛けの値を用いたが、酸化に伴うビタミンAの紫外吸収曲線の変化は第8図の如くで、相当酸化の進んだ処では真のビタミンAは見掛けの値より遙かに低いものと思われる。見掛けの値を用いて以下の考察をするのは合理的でないので、Oser 補正を行つた値を仮に真の値とした。我々の実験に於ては見掛けの値と Oser 補正を行つた値との間に第9図に示す如き直線関係が成立したので計算を行わずとも図より容易に真A量を求め得る。

Fig. 10

Fig. 11

れている。又小川等⁽³⁾は我々の実験同様、E.P. 及び Gallate 類が従来の結果と異り防酸化効力の劣ることを認め、その原因として試験方法に關係する防酸化機構の相違を挙げたが、小川等も高單位のビタミンA試料を用いているところより見ると、普通低單位のビタミンAを用いて行われた従来の結果と異なる結果を得たのは試験法よりもむしろ試料の差異に關係する防酸化機構の違いが原因のように思われる。

摘 要

市販防酸化剤の効力を調べ次の結果を得た。

- i) ビタミンA濃縮物に対する防酸化効力は B.H.A. 最も強く、配合 B.H.A., N.D.G.A. がこれに次ぐ。Propyl gallate は弱く、Ethyl protocatechuate, 配合 E.P., Isoamyl gallate の効力は殆どなかった。
- ii) チオ尿素は Synergist として非常な効果を示し、從來知られたクエン酸に優っていた。
- iii) 配合 B.H.A. に於ては効力は濃度にほぼ比例する。
- iv) 防酸化剤の種類により試料の呈色、臭、味とビタミンAの減少との間に關係がある。
- v) メヌケ肝油より得たアルコール型A試料、エステル型A試料を比較した。安定性はエステル型Aの方が強く、エステルA型に対しては配合 B.H.A. と N.D.G.A. はほぼ同様の効力を示し、配合 E.P. もかなりの効力を示したが、アルコール型Aに対しては配合 B.H.A. は相当の効力があつたが、N.D.G.A.

はこれより劣り、配合 E.P. は殆ど効力がなかった。

最後に終始御指導を賜った東秀雄博士並びに有益なる御助言をいただいた源生一太郎所長に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 勝井五一郎, 久山 宏 : ビタミン 6, 75 (1953)
- 2) 小川俊太郎, 太幡利一, 塚本秀子 : 第 27 回脂溶性ビタミン総合研究委員会講演 (1954)
- 3) 小川俊太郎, 太幡利一, 塚本秀子 : 第 28 回脂溶性ビタミン総合研究委員会講演 (1954)