The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	トコフェロールの抗酸化作用に関する研究
Author(s)	兼松, 弘
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34738
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【9】

氏名・（本籍）	兼（かね）　松（まつ）　弘（ひろむ）
学位の種類	薬　学　博　士
学位記番号	第　6590　号
学位授与の日付	昭和59年8月6日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**トコフェロールの抗酸化作用に関する研究**
論文審査委員	（主査） 教授　近藤　雅臣 （副査） 教授　岩田平太郎　教授　青沼　繁　教授　三浦　喜温

論文内容の要旨

トコフェロール（Toc）は動植物界に広く分布し，なかでも植物油には豊富に含有するものが多い。[1),2)] 近年合成食品添加物に対する消費者の関心が高まり，その安全性が再検討されるようになった。そのうち合成酸化防止剤のBHAが発がん性の疑いから事実上使用禁止となったことから天然抗酸化性物質であるTocの重要性が増している。しかしTocの抗酸化効果が従来の合成酸化防止剤より劣る[3),4)]ことから実際の使用では解決すべき問題が残されている。

本研究ではまずTocに関する研究に不可欠の定量法として同族体間の分離性能がよく,現在もっとも信頼性が高いとされている高速液体クロマトグラフィー（HPLC）法[5)]について，しばしばみられる分析機関間での測定値の相異をなくするため，その誤差要因を検索して精度の優れた日常分析法の確立を試みた。この方法は第二及び三章で試料油脂の調製及び処理後のToc同族体分析に用いた。

ついで乳化系油脂食品のマーガリン及び食用油脂に対するTocの抗酸化実験を行ってその最適添加量について検討し，さらにTocのもっとも効果的な使用法を見いだす目的で種々の相乗剤の効果について実験を行った。

（第1章）

HPLC条件として充てん剤をシリカゲルに限定し，ヘキサンに少量の極性溶媒を加えた混合系から各Toc同族体の分離に適した移動相を選び，これらによりつばき油に添加したToc同族体を測定した。その結果，異常に低いα－Toc量を示した移動相ではα－Toc画分にトリグリセリドが同時に溶出することを見いだした。また連続使用中の蛍光検出器のToc検出感度が経時的に変動し，これが絶体検量線法による定量では誤差の一因となることを認めた。さらに6機関による合同実験で，各機関が使用する

Toc同族体標準品の純度に問題があり，これが誤差の主因であることをつきとめた。以上の結果に基づき，これらの誤差要因を回避する条件で行った場合，10㎎／100 g以上のToc同族体定量値のばらつきは機関内で3％以内，機関間でも10％以内におさまる結果を得た。

ついで以上の条件のHPLC法を動植物油脂及び動物組織中のToc同族体の分析に応用した。その結果，ほとんどの場合既報告値[1),2)]の範囲にあり，また従来あまり報告例のなかった微量のβ－，δ－Tocを多くの植物油または動物組織から検出した。さらに魚組織による添加回収試験で各Toc同族体の回収率が98％以上を示したことから本法は精度の優れた日常分析法と確信した。

（第二章）

実験室で調製したマーガリンを用い，天然濃縮Toc（m−Toc）及び合成のα－Toc（dℓ－α－Toc）の抗酸化作用を5°及び25℃保存試験で検討した。酸化防止剤無添加試料では，液体油配合のソフト型の方がやし油配合のハード型より酸化され易いが，どちらも脱脂粉乳添加による酸化抑制効果が大きかった。しかしいずれにしても冷蔵（5℃）すれば酸化による劣化はほとんどみられなかった。m−Toc及びdℓ−α－TocはBHAとともにマーガリンの酸化抑制に効果を示し，その効果はBHA≧m−Toc＞dℓ－α－Tocの順を示した。またTocでは0.02～0.05％のm−Toc添加がマーガリンに最適だった。

つぎに豚脂及びパーム油に対するm−Toc及びdℓ－α－Tocの抗酸化効果を30°及び60℃オーブン試験とAOM試験で検討した。なおオーブン試験ではあらかじめ1 gずつ小ビーカーにひょう取する新手法を用いて，過酸化物価（POV）測定用の試料採取で生じ易い誤差要因を回避した。豚脂の場合，各Tocの最適添加量は反応温度が高いほど，また安定性評価の基準となるPOVが大きいほど増加する傾向がみられた。しかしパーム油の場合，m−Tocはわずかな抗酸化効果を示すが，dℓ－α－Tocにはその効果がなかった。

（第三章）

まずクエン酸などの多塩基酸のTocとの相乗的抗酸化性を検討した。なお多塩基酸の油脂への難溶性は乳化剤のモノグリセリドを媒体とすることで解決した。多塩基酸は油脂中の酸化促進性金属を不活性化してTocの抗酸化力低下を防止したが，最近の精製油脂ではTocの抗酸化力に影響しないことを認めた。なお媒体のモノグリセリドが豚脂に対しわずかな抗酸化効果を示すことを見いだした。

つぎに行った多塩基酸とモノグリセリドのエステルの場合は，モノグリセリドと同様にそれ自体豚脂に対しわずかな抗酸化効果を示し，また0.01％以下のTocの抗酸化効果を相加的に向上させるが，0.02％以上のTocの場合は逆に低下させることを示した。しかしパーム油では抗酸化性もTocとの相乗性も示さなかった。

L－アスコルビン酸及びエリソルビン酸の場合は，多塩基酸と同様にモノグリセリドを媒体として油脂に均一に混和させて行った。これらの酸は豚脂及びパーム油に対し明確な抗酸化効果を示し，またTocの抗酸化効果を著しく向上させることを示した。とくに豚脂では誘導初期のPOV上昇を強く抑制した。またこれらの酸との併用で抗酸化力の弱いdℓ－α－Tocがm−Toc単独の場合より優れた効果を示すことを認めた。

（まとめ）

Toc同族体の定量に用いるHPLCの操作条件を検討し，蛍光検出器で捕捉できない不純物混入によるToc

蛍光強度の低下，連続使用による蛍光検出器感度の変動及び標準Toc同族体の純度が誤差要因となることを見いだした。これに基づき再現性及び分析精度のよいToc同族体の日常分析法を確立した。

マーガリンに対する抗酸化効果はBHA≧m−Toc＞$d\ell-\alpha$−Tocであり，Tocの最適添加量はm−Tocの0.02〜0.05％であった。

m−Toc，$d\ell-\alpha$−Tocとも豚脂の酸化防止に有効だが，m−Tocの方が効果的であった。またTocの最適添加量は反応温度など諸条件で変動するので，目的に応じて添加量を変える必要がある。

クエン酸などの多塩基酸は最近の精製油ではTocの抗酸化効果に全く影響しないが，金属不活性化作用を有するので容器器具などから金属混入の恐れがある場合は有効と推察した。一方そのモノグリセリドとのエステルは豚脂では0.01％以下のTocとの併用でのみその抗酸化効果向上に寄与し，Tocの節約になるだろう。

L−アスコルビン酸及びエリソルビン酸とも豚脂及びパーム油の酸化を抑制し，またTocの抗酸化効果を著しく向上させた。とくに誘導初期での強いPOV抑制効果はTocの欠点を補うものと思われる。

（引用文献）

1）島薗順雄，勝井五一郎編：〝ビタミンE〟，朝倉書店，P 1，235（1977）
2）P.J.McLaughlin, J.L.Weichraugh：J.Am. Diet. Assoc.，75，647（1979）
3）太田静行，日下兵爾：油化学，28，747（1979）
4）E.S.Sherwin：J.Am. Oil Chem. Soc.，65，809（1978）
5）藤谷　健：油化学，28，468（1979）

論文の審査結果の要旨

精度の高いトコフェロール同属体の分別定量法を確立し，これを食品別同属体別定量を行なうと同時に，油脂に対する抗酸化作用を検討した。トコフェロールのみの添加ではそれほど抗酸化作用は強くないが，アスコルビン酸やエリソルビン酸などを適量同時添加すると抗酸化作用は大きく増加することが判明した。食品添加物に関する有用な研究として薬学博士の学位を授与するに値するものと判定した。