

Title	抗酸化相乗剤クエン酸イソプロピルの物理化学的研究
Author(s)	辻, 澄子
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/37753">https://hdl.handle.net/11094/37753</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#">ご参照</a> ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏 名	辻 澄 子
博士の専攻分野 の 名 称	博 士 (薬 学)
学 位 記 番 号	第 9 9 2 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 3 年 10 月 28 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	抗酸化相乗剤クエン酸イソプロピルの物理化学的研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 富 田 研 一 (副査) 教 授 今 西 武 教 授 岩 田 宙 造 教 授 北 川 勲

### 論 文 内 容 の 要 旨

食品中に含まれる脂質およびビタミン類等は空気中の酸素により酸化され、光、熱または食品中に含まれている微量金属により酸化が促進し、食品の品質を損なうことが多く、その酸化を防止するために、種々の酸化防止剤（あるいは抗酸化剤）が食品添加物として使用されるようになった。

一方、抗酸化相乗剤はそれ自身では抗酸化力をもたないが、抗酸化剤と同時に添加することによって抗酸化剤の作用を高める物質であり、その物質の一つとして、クエン酸（以下 Cit と略す）〔1〕がある。1 は金属錯体を形成することにより脂質の酸化反応における触媒としての金属イオンの働きを封鎖して抗酸化相乗作用を発揮する。

クエン酸イソプロピル（以下 IPCit と略す）は 1 の抗酸化相乗作用を失わず油脂に対する溶解度を高めるために合成されたものであり、クエン酸モノイソプロピル（以下 MIPCit と略す）〔2〕を主成分として、クエン酸ジイソプロピル（以下 DIPCit と略す）〔3〕およびクエン酸トリイソプロピル（以下 TIPCit と略す）〔4〕の混合物である。日本では 1983 年に IPCit が食品添加物として指定された。

IPCit の食品からの分析方法並びに金属封鎖作用を示す金属錯体の安定度については殆ど報告されていない。

著者はガスクロマトグラフィー（以下 GC と略す）による食品中の IPCit の分析法の開発および IPCit の金属錯体の研究を目的として、まず、IPCit の標品の入手を試みた。しかし、2 には、クエン酸二水素 2-イソプロピル（以下 2-IPCit と略す）〔2 a〕およびクエン酸二水素 1-イソプロピル（以下 1-IPCit と略す）〔2 b〕の構造異性体があり、3 にはクエン酸水素 1, 2-イソプロピル（以下 1, 2-IPCit と略す）〔3 a〕およびクエン酸水素 1, 3-イソプロピル（以下 1, 3-IPCit と略す）〔3 b〕の構造異性体があり、純度の高い標品を入手することができなかった。

そこで、1のエステル合成物から溶媒抽出法および分別結晶法により、2および3の各構造異性体を単離精製し、ガスクロマトグラフィー質量分析法、プロトン核磁気共鳴および炭素核磁気共鳴により、2aは2-IPCitであり、2bは1-IPCitであり、3aは1, 2-IPCitであり、3bは1, 3-IPCitであると判断し、市販MIPCit(2)は1-IPCit(2b)が主成分であることを明らかにした。

次に食品中のIPCitの分析法について検討した。

食品からの抽出液にはMIPCit(2)、DIPCit(3)およびTIPCit(4)のすべてを収率良く抽出できる酢酸エチルを用い、弱酸性物質である2および3を抽出するために、10Nの硫酸で調製した。また、2および3は水洗浄による損失が生じたので水洗浄操作を行わなかった。食品抽出液中の2および3は炭酸水素ナトリウム液へ移行して脂肪と分離できた。水層に移行した2および3は酢酸エチル40ml、3回でいずれも定量的に抽出できてGC分析が可能になった。食品抽出液中に残存している4はn-ヘキサン-アセトニトリル分配により定量的にアセトニトリル層へ移行してGC分析できることが明らかになり、IPCitの分別定量法を開発することができた。さらに、迅速に分析が行うことができるように、食品抽出液から2、3および4を直接n-ヘキサン-アセトニトリル分配によりアセトニトリル層へ移行するかどうかを検討した。その結果、定量的に移行し、GC分析が可能となり、簡易分析法を確立することができた。各食品への添加回収実験の結果、2、3および4のいずれも92%以上の回収率が得られた。簡易分析法を用いて市販の食用油、バターおよびマーガリンについて調査したが、いずれからでもIPCitは検出されなかった。

また、1-IPCit(2b)の金属封鎖作用としての金属錯体の安定度定数について検討を加えた。2bと硝酸金属塩の当量水溶液をヘリウム気流中 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で、0.1N水酸化ナトリウム溶液によるpH滴定を行い、その滴定曲線からSchwarzenbachの方法に従って求めた。その結果、2bの酸解離指数 $pK_{a1}3.24$ および $pK_{a2}5.05$ を得、安定度定数の対数値 $\log K_{MA}$ 、 $Cu^{2+}: 5.51$ 、 $Ca^{2+}: 3.28$ および $Zn^{2+}: 4.31$ を得た。これはCit(1)の金属錯体の安定度定数に類似していることが明らかになり、2bは1と同等の金属封鎖作用を示し、抗酸化相乗剤として十分機能することが判明した。

さらに、1-IPCitの亜鉛錯体四水和物(2b-Zn①)のX線結晶構造解析の結果、結晶は単斜晶系に属し空間群 $P2_1/c$ で、格子定数は $a=9.934(4)\text{ \AA}$ 、 $b=29.692(3)\text{ \AA}$ 、 $c=8.941(4)\text{ \AA}$ 、 $\beta=144.73(2)^\circ$ である。単位格子中に4unitが存在し、最終信頼度因子は3.46%であった。

2b分子は1と同じように三座配位子としてZnイオンに配位し、配位水2分子および架橋配位子として隣の2b分子がZnイオンに配位し、六座配位八面体構造を形成している。ラセミ体である2bはS体およびR体が映進面の対称操作により二つのZn原子を架橋して、C軸に沿って無限に広がったポリマー構造を取っている。結晶水2分子は結晶構造中の空隙に存在しており、まわりの分子と多くの水素結合をしている。

その2b・Zn①は乾燥することにより、粉末化することを見出し、熱重量/示差熱同時測定の結果、2b・Znは約 $50^\circ\text{C}$ から亜鉛錯体一水和物(2b・Zn②)へ固相転移することを明らかにした。また、粉末X線回折像の結果では、2b・Zn②は2b・Zn①とは異なった結晶形をもつが、むしろ非晶形に近い微結晶と考えられる。IRスペクトルの結果から、架橋配位子としての2bのZnと

の配位が切れ、六座八面体構造から、四座四面体構造と変化していることが判明した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、食品添加剤に指定されているクエン酸イソプロピルの抗酸化相乗剤としての効果を明らかにすることを目的として、その分別定量法ならびに簡易分析法を開発し、食品中に含まれるクエン酸イソプロピルの各構造異性体を容易に同定できることを見出した。またクエン酸イソプロピル金属錯体の安定度定数を求め、クエン酸と類似の値を示すことから、クエン酸イソプロピルが抗酸化相乗剤として有用であることを明らかにした。さらにクエン酸イソプロピル亜鉛錯体のX線構造解析を行い、常温の四水和物結晶が約50℃では一水和物に固相転移することを見出した。

以上の成果は、食品化学、構造物理化学、錯体化学の各分野の研究に寄与するところ大であり、博士(薬学)の学位論文として価値あるものと認める。