

22 米ぬか食用油に関する研究

第5報 オリザノールの抗酸化作用基と2, 3の類縁物質の抗酸化性について

北海道立衛生研究所 福 士 敏 雄

緒 言

前報¹⁾において米ぬか油に含まれるオリザノールが抗酸化力を有し、米ぬか食用油の安定性に大きく寄与していることを報告した。オリザノールは数種のフェルラ酸エステルの混合物に対する総称であるが、その抗酸化作用基はフェルラ酸(3-methoxy-4-hydroxy cinnamic acid)に存在するフェノール性水酸基であろうと推定される。この実験において、水酸基をアセチル化して封鎖すると抗酸化作用が全く失なわれることを観察し、その作用基を確認した。また同時に構造類似の2, 3の物質についてその抗酸化力を実験した結果を報告する。

実験方法

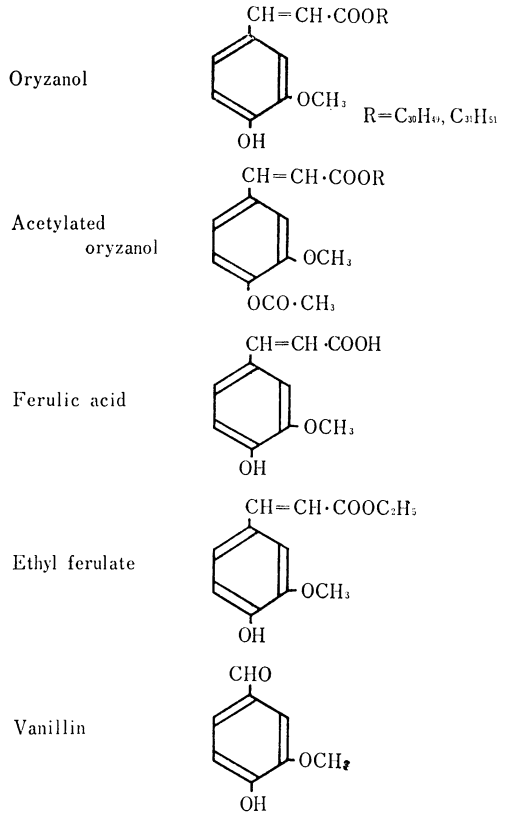
1 試料

- (1) 対照基油：前報¹⁾と同じ。
- (2) オリザノール：前報¹⁾と同じ。
- (3) オリザノール・アセチル化物：オリザノール 2.0g を無水醋酸 20ml, ピリジン 40ml の混合溶液に溶解し、1夜室温でアセチル化した後、水約 200ml を加えてエーテル抽出し、得られた醋酸エステルを醋酸エチルから再結晶した。mp 168.5-171°C。
- (4) フェルラ酸：市販特級試薬(東京化成工業)
- (5) フェルラ酸エチル：フェルラ酸 1.0g に3%塩酸-エチルアルコール 100ml を加え1時間還流加熱した後、反応液を水に投入しエーテル抽出する。エーテル抽出液を4%炭酸ナトリウム水溶液及び水で洗滌し、脱水後活性炭で処理してからエーテルを減圧溜去して得られるフェルラ酸エチルは、はじめ粘稠物であるが放置すると結晶を析出し、やがて全体が結晶固結する。この結晶物を供試した。mp 42°C。
- (6) バニリン：市販特級試薬(関東化学)

2 実験濃度

供試物質は Fig. 1 である。各物質の比較実験濃度は基油に対し、オリザノール、オリザノールアセチル化物及びフェルラ酸エチルは共に 0.01M になるように溶解し、バニリンは 0.03M とした。フェルラ酸は基油に対する溶解度が低いために 0.006M 濃度で行なった。ただしオリザノールの分子量については、これがフェルラ酸エステルの混

Fig. 1 Formula of examined substances.



合物であるため概略 610 と仮定した。

3 抗酸化試験法

前報¹⁾と同じく径 9cm のシヤールに試料油 35g を入れ、45°C のオープンテストにより過酸化価の経日変化を測定した。

結果及び考察

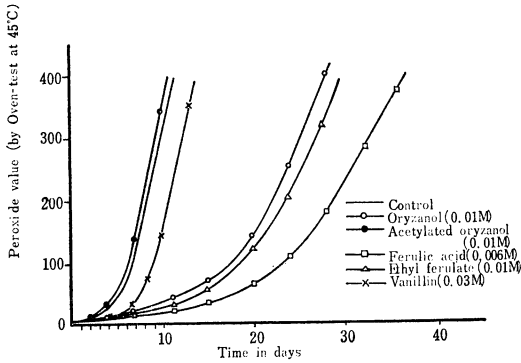
実験結果は Fig. 2 である。オリザノールは今迄数回にわたって行なつた実験と同様な効力がしめされた。しかしその水酸基をアセチル化すると全く酸化防止性が失なわれた。この場合の過酸化価の上昇は対照よりもむしろ極く僅か速かつたが、これはアセチル化物の溶解性がオリザノールよりも可成り低く、短時間約 80°C に加熱溶解したことが影響しているものと考えられる。この結果からオリザ

Fig. 2 Antioxidant effects of oryzanol and the connected substances with oryzanol.

substances.

Toshio Fukushi

(Hokkaido Institute of Public Health)



Oryzanol (mixture of ferulic acid esters contained in rice bran oil) had antioxidant effect for autoxidation of oils, and it was found that the active groups were phenolic hydroxyl groups of ferulic acid which constituted oryzanol molecule, because the effect disappeared by acetylation of this hydroxyl groups. Ethyl ferulate showed similar effect with oryzanol, and effect of ferulic acid was fairly stronger than these ester type, however vanillin was scarcely effective.

ノールの抗酸化作用は明らかにフェルラ酸に由来する水酸基によることが確認された。次に同じ様な3-メトキシ-4-ヒドロキシ化合物について行なつた結果から、フェルラ酸そのものはエステル型であるオリザノール及びフェルラ酸エチルよりも低濃度においても効力が強く、カルボキシル基が効力に関係しているものと推定された。しかしフェルラ酸添加油は15日頃から濃色化し、30日をすぎると再び淡色となり、他の試料には見られない色調の変化が認められた。エステル型であるオリザノールとフェルラ酸エチルの両者は等モル濃度で近似した効果をしめしたが、バニリンは濃度が更に高くてもその効果は非常に弱かつた。

以上の結果から、オリザノールの抗酸化力はフェルラ酸に有する水酸基によるものであるが、この場合にフェルラ酸の1の位置における構造の変化によつて効果に相異があることを認めた。

要 約

フェルラ酸エステルであるオリザノールは抗酸化効果を有するが、これをアセチル化すると効力が全く失なわれることから、オリザノールの抗酸化作用はフェルラ酸に由来する水酸基によることを確認した。

オリザノールとフェルラ酸エチルはほぼ同等の効力をもつが、フェルラ酸はこれらエステル型よりも更に効力が大きかつた。バニリンではその抗酸化性は殆んど期待出来ない。

終りにのぞみ御助言、御校閲を頂いた当所特別研究員 森量夫博士に深く感謝いたします。

文 献

1) 福士敏雄: 本誌 16集 111, 115 (1966)

22 Studies on the Edible Rice Bran Oils.

(Part 5) Active groups of oryzanol as antioxidant and effects of several similar