

香辛植物に含まれる抗酸化物質の化学

大阪市立大学生活科学部

中 谷 延 二

人類が香辛料 (SPICE and HERB) を使用した歴史は古く、原始狩猟時代に遡る。人々が肉類、魚介類を貯蔵、保存する際、風味の劣化を抑え、腐敗を防止するために経験的に見いだした植物起源の食品素材のひとつが香辛料である。今日では香辛料は食品に香り、味、色を賦与してわれわれの食欲を増進させ、消化吸収を助ける働きを有するので、広く世界中で使われている。嗜好性を高めるのみでなく、抗酸化作用、抗菌作用など食品保存機能を有し、さらに民間薬として伝承的に用いられてきたものも多い。

食品の品質劣化の原因のひとつに脂質の酸化がある。この反応を抑制するために種々の手段が講じられてきた。そのひとつに天然起源の抗酸化剤や合成抗酸化剤が用いられているが、安全で効力の優れた天然起源の抗酸化活性物質が求められ、探索されている。ここでは広く香辛植物に着目して抗酸化機能を発現する化合物の単離と化学について述べる。

5.4

農産物と抗酸化物質

G. 香辛植物中の抗酸化物質

中谷延二

はじめに

食品の品質劣化の大きな原因の一つに、含有する脂質の酸化があげられる。食品の酸化抑制の手段として、天然の α -トコフェロールやアスコルビン酸、合成の*t*-ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、*t*-ブチルヒドロキシアニソール(BHA)などが用いられてきたが、安全性への強い関心から天然起源の抗酸化物質の探索が盛んになってきた。その中でも、植物由来の抗酸化成分として、フラボノイドや桂皮酸類縁体などのフェノール性化合物がよく知られている。生体における過酸化や異常酸化反応によって各種の疾病が誘起されうることから、生体内の過酸化抑制は重要な課題と考えられている。

筆者らは安全性に鑑み、食用植物中に存在する抗酸化物質を求めてきた。特に、長年人類が食品や生薬として用いてきた香辛植物に着目し、これまでに抗酸化活性の強いいくつかの化合物を明らかにしてきた。

1. 香辛植物の抗酸化性

香辛植物の抗酸化性についての科学的研究は今世紀中ごろより本格的に始まり、多くの知見が得られてきた。1952年、Chipaultら¹⁾は、ラードに対する70種以上の香辛料の抗酸化性を調べ、32

種に活性をみいだした。Herrmann²⁾、Cort³⁾、斎藤ら⁴⁾も香辛料の抗酸化性を検討している。これらの研究結果を合わせて考察すると、ラードの酸化に対してシソ科のローズマリー、セージが抜群の抗酸化効力をもっていることがわかる。また、同じシソ科のオレガノ、タイム、マジョラム、ニクズク科のナツメグ、メース、ショウガ科のジンジャー、ターメリック、フトモモ科のクローブ、オールスパイスなどにも抗酸化活性が認められる。

筆者らは、リノール酸に対する26種の香辛植物の抗酸化性を検討した。各種香辛植物の粉碎物を塩化メチレンとメタノールで順次抽出し、メタノール抽出物をさらに酢酸エチルと水で分配してそれぞれの可溶画分を得た。これらの極性の異なる3つの画分について、水-アルコール系でリノール酸を基質にし、その過酸化生成をロダン鉄法で、酸化分解物をチオバルビツール法(TBA法)で測定した。表1にロダン鉄法の結果を示す。

シソ科の植物は3つの画分とも顕著な抗酸化性を示し、ニクズク科やフトモモ科の植物も各画分において強い活性を示した。ショウガ科植物では脂溶性区分に強い活性がみられた。コショウ科やセリ科の植物では逆に高極性区分に活性が認められた。

表1 各種香辛植物の抗酸化性 (ロダン鉄法)

科名	香辛植物名	部位	塩化メチレン抽出物	メタノール抽出物	
				酢酸エチル可溶部	水溶部
シソ科	バジル	葉	+++	+++	+++
	マジョラム	葉	+++	+++	+++
	オレガノ	葉	+++	+++	+++
	シソ	葉	+++	+++	+++
	ローズマリー	葉	+++	+++	+++
	セージ	葉	+++	+++	+++
	タイム	葉	+++	+++	+++
コショウ科	ホワイトペッパー	果実	-	+++	+++
	ブラックペッパー	果実	-	+++	+++
	クベバ	果実	-	+++	+++
ショウガ科	生姜 (ジンジャー)	根	++	+++	+++
	乾姜 (ジンジャー)	根	+++	+++	-
	ターメリック	根	-	+++	-
	カルダモン	果実	-	+++	-
ニクズク科	ナツメグ	種実	+	+++	+++
	メース	種皮	+++	+++	+++
クスノキ科	ローレル	葉	+	+++	-
	シナモン	樹皮	-	+	+++
ミカン科	サンショ	種実	-	+	+
フトモモ科	クローブ	花蕾	++	+++	+++
	オールスパイス	果実	+++	+++	+++
セリ科	キャラウェイ	種実	-	±	-
	コリアンダー	種実	-	-	-
	クミン	種実	±	++	+++
	フェンネル	種実	-	++	+++
モクレン科	スターアニス	果実	±	-	++

+++ : 活性が非常に高い, ++ : 活性が高い, + : 活性がある, ± : 活性の有無が微妙である, - : 活性がない。

2. 香辛植物に含まれる抗酸化物質

抗酸化性の強い香辛植物が明らかになると、活性成分の化学的解明が次の課題となる。精製技術の向上や分析機器の進歩とあいまって、1980年代から香辛植物中の抗酸化物質の単離、構造決定に関する研究が盛んに行なわれるようになってきた。

筆者らもこれまでに数種の香辛料について抗酸化物質の探索を行ない、いくつかの活性成分を明らかにしてきた。

A. ローズマリー

香辛植物の中で最も抗酸化性が強いとされてきたローズマリー (*Rosmarinus officinalis*) の乾燥葉をヘキサンで抽出し、数段階の精製操作を経て6種の化合物を単離した。各種機器分析の結果、これらはいずれもアビエタン骨格をもつフェノール性ジテルペンであることを構造決定した。このうち4種 (1~4) は、水-アルコール系でリノール酸に対する抗酸化効果を調べたところ、 α -トコフェロールより強い活性を示した。また、ラードに対しても著しく強い活性を呈し、特にロスマノールと

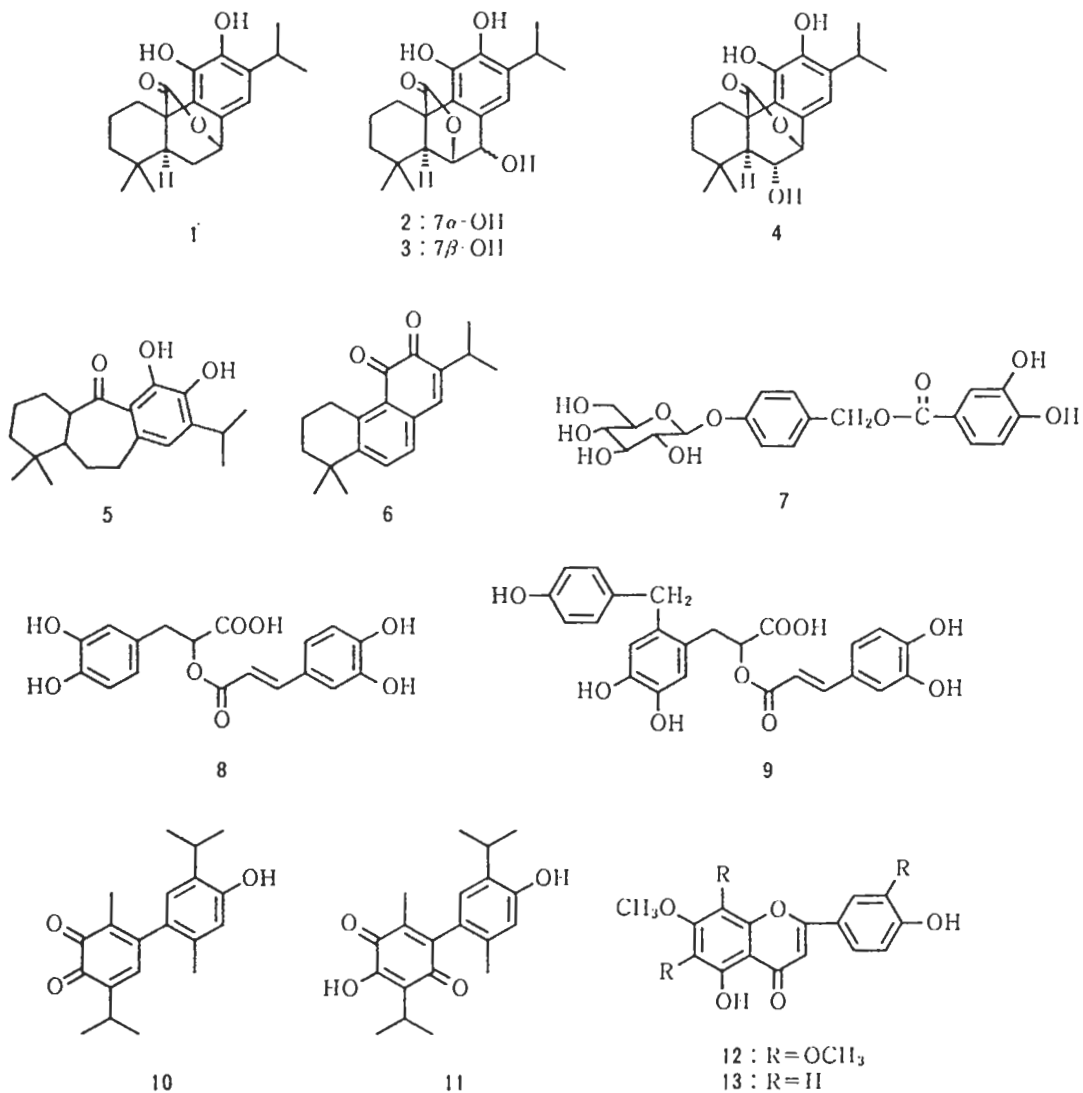


図 1 シソ科香辛植物に含まれる抗酸化物質

命名した化合物 (2) は BHT や BHA の約 4 倍の効力を有することがわかった⁵⁻⁷⁾ (図 2)。

筆者らは、同じシソ科のセージ (*Salvia officinalis*) からこれらジテルペンを単離し、セージにも強い抗酸化効果がみられるのはローズマリーと同じ活性成分が含まれているからと考えている。また、Houlihan らはローズマリーの活性成分としてロスマリジフェノール (5) とロスマリキノン (6) を報告している^{8,9)}。

脂質過酸化における抗酸化物質の最も重要な役割は、酸化初期段階で生成する脂質ペルオキシラジカル (LOO \cdot) を捕捉して連鎖反応を停止ある

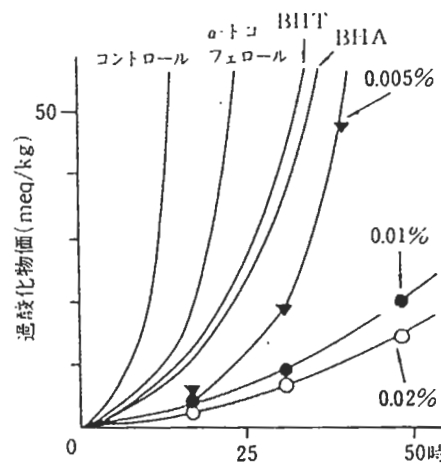


図 2 ロスマノール (2) のラードに対する抗酸化活性

α -トコフェロール, BHT, BHA : 0.02% ; ロスマノール : 0.005, 0.01, 0.02%。

いは遅延させることである。

筆者らは、フェノール性水酸基の役割を知るために、カルノソール (1) とロスマノール (2) を用いて若干の検討を加えた。両化合物の水酸基をアセチル化あるいはメチル化した誘導体を調製し、リノール酸に対する抗酸化効果を比較した。その結果、2個のフェノール性水酸基を置換すると抗酸化活性は消失し、少なくとも1個のフェノール性水酸基の存在が活性発現に不可欠であった⁶⁾。

B. オレガノ

オレガノ (*Origanum vulgare*) の乾燥葉のメタノール抽出物から極性成分である配糖体 (7)、フェノールカルボン酸のプロトカテキユ酸、コーヒー酸、ロスマリン酸 (8)、ロスマリン酸類縁体 (9) を得た。これらの化合物は α -トコフェロールより強い活性を有し、なかでも新規配糖体 (7) はBHTAに匹敵する効力を示した^{10,11)}。

オレガノの近縁植物であるマジョラム (*Origanum majorana*) からアルブチン、コーヒー酸、ロスマリン酸などの酸化抑制成分を単離した¹²⁾。

C. タイム

タイム (*Thymus vulgaris*) の精油成分のチモールやその異性体のカルバクロールには抗酸化性があることが知られている。タイムのアセトン抽出物から非揮発性物質であるチモールの2量体となったビフェニル化合物5種を単離した。このうち、化合物10と11にはBHTに匹敵する活性を認められた¹³⁾。同時に、タイムから数種のフラボノイドもみいだされ、12と13には強い抗酸化性が認められた¹⁴⁾。

D. コショウ

コショウ (*Piper nigrum*) の粉末や抽出物はさほど抗酸化活性を示さない。これは精油成分と辛味成分であるピペリンが含有成分の大半を占めているからと考えられる。しかし、コショウの脂溶性成分を分画すると弱酸性区分に強い活性が認められ、5種の新しい活性フェノール系アミドが単離された¹⁵⁾。それらの構造はピペリンに類似しているが、いずれも辛味は認められなかった。メチレンジオキシ環が開環したため辛味が消失したが、フェノール性水酸基が生じたので抗酸化活性が発現した。そのうちの2種 (14, 15) はBHTに匹敵す

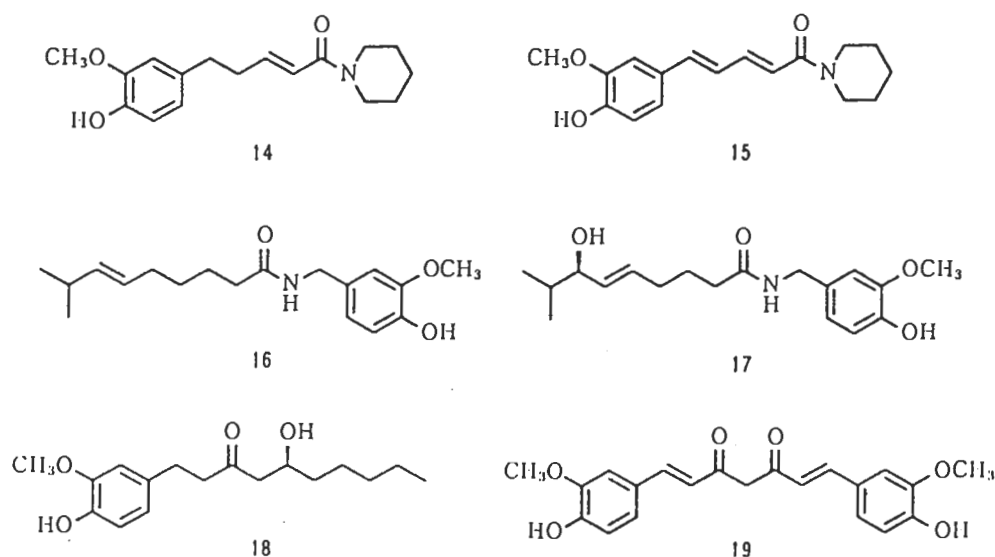


図3 辛味系香辛植物に含まれる抗酸化物質

る抗酸化効果を示した¹⁶⁾。天然物化学において、粗抽出物では活性がみられないが、ある程度分画すると活性が現われてくる例は少なくない。

E. キダチトウガラシ

トウガラシ (*Capsicum frutescens*) の果実には辛味成分のカプサイシン (16) が多量に含まれており、これが抗酸化性を有する。同属のキダチトウガラシから辛味のない新規のカプサイシン類縁体、カプサイシノール (17) が単離され、構造決定された。その抗酸化活性はカプサイシンとほぼ同等であった¹⁷⁾。

F. ショウガ科植物

ショウガ科植物で代表的なジンジャー (*Zingiber officinale*) の根茎は強い抗酸化活性を有し、抗酸化成分として6-ジンゲロール (18) をはじめ約30種の類縁体およびジアリールヘプタノイド類が得られた。また、ターメリックをはじめ、数種の熱帯産のショウガ科植物から抗酸化性を有するクルクミン (19) およびその関連化合物を単離し、構造決定した。

これらの詳細は本書の5.4.Hと5.4.Iを参照されたい。

3. 香辛植物の生体内酸化抑制機能

近年、活性酸素が種々の疾患や老化に深く関わっていることが指摘されている。一方、生体内では、カタラーゼやスーパーオキシドディスムターゼ (SOD) などの酵素群やトコフェロール、アスコルビン酸、 β -カロテン、グルタチオンなどの低分子抗酸化物質が巧みに活性酸素を消去していることが明らかにされてきた。疾病予防の観点から、日常摂取する食物中の抗酸化物質が生体内で活性酸素消去能を発揮することが期待されている。このような背景から、香辛植物についてもその生体内酸化抑制効果が検討されはじめた。

生体膜脂質の過酸化は生体機能を障害する。戸田ら¹⁸⁾はシナモン、フェネル、クローブに赤血球膜やリポソムの脂質過酸化を抑制する効果をみいだした。タイムの精油成分であるチモールやカルバクロール、ジンゲロール、クルクミンにも同様の作用のあることが報告されている^{19,20)}。

炎症も活性酸素が関与して起こる生体現象の一つである。本書の5.4.Iの部分で詳しく述べるが、ショウガ科植物に含まれるクルクミン関連化合物には発がんプロモーターである12-O-テトラデカノイルホルポール-13-アセテート (TPA) で誘起される炎症を抑制する効果がある。

イニシエーションとプロモーションの2段階を経て起こるといわれている発がん過程も活性酸素と密接な関わりがあることが指摘されている。Huangらはクルクミンとローズマリーの成分の発がん抑制効果を詳細に調べている。イニシエーションに対する抑制効果をベンツピレンとマウス皮膚のDNAの結合阻害率で評価すると、ローズマリーのメタノール抽出物は30~54%の阻害率を示した。さらに、ベンツピレンで処理したマウスの皮膚にプロモーターのTPAを塗布してがん化を誘発させた。TPAのみおよびTPAと同時にローズマリー抽出物を塗布した場合に、皮膚の表皮のオルニチンデカルボキシラーゼ活性や表皮の厚さの変化などを比較した。これらに対し、ローズマリー抽出物は濃度依存的に抑制効果を示した。

さらにHuangらは、ローズマリーの成分である抗酸化物質カルノソール (1) およびトリテルペンカルボン酸のウルスロン酸について、プロモーターに対する抑制効果を検討した。両化合物ともオルニチンデカルボキシラーゼの活性、腫瘍の発生したマウスの数、および1匹当たり発生する腫瘍の数を抑え、プロモーション抑制効果のあることを示唆した²¹⁾。クルクミンにも強いプロモーション抑制効果が認められた²²⁾。

小清水らもプロモーション抑制物質として6-ジ

ングロールやタイ産ショウガ科植物である *Languas galanga* の(1'-S)-1'-acetoxychavicol acetate を報告している²³⁾。

おわりに

香辛植物の中からいくつかを選んで新しい抗酸化成分について述べた。その他、セージ、クローブ、オールスパイス、アニス、ゴマなどにも活性の強い成分がある。前述の化合物の構造から、そのほとんどがラジカルスカベンジャーやプロオキシダントとしての金属をキレートする効果をもつと考えられる。天然の抗酸化物質が、食品への応用のみならず、生体内での過酸化抑制や疾病の予防に利用されることを期待したい。

文 献

- 1) Chipault, J.R., Mizuno, G.R., Hawkins, J.M., Lundberg, W.O. : *Food Res.*, **17**, 46-55 (1952)
- 2) Herrmann, K. : *Z. Lebensmz. -Unters. -Forsch.*, **116**, 224-228 (1962)
- 3) Cort, W.M. : *Food Technol.*, **28**, 60-66 (1974)
- 4) 斎藤 浩, 木村雄吉, 坂本知紀 : *栄養と食糧*, **29**, 404-409 (1976)
- 5) Inatani, R., Nakatani, N., Fuwa, H., Seto, H. : *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1661-1666 (1982)
- 6) Inatani, R., Nakatani, N., Fuwa, H. : *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 521-528 (1983)
- 7) Nakatani, N., Inatani, R. : *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2081-2085 (1984)
- 8) Houlihan, C.M., Ho, C.T., Chang, S.S. : *JAACS*, **61**, 1036-1038 (1984)
- 9) Houlihan, C.M., Ho, C.T., Chang, S.S. : *JAACS*, **62**, 96-98 (1985)
- 10) Nakatani, N., Kikuzaki, H. : *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 2727-2732 (1987)
- 11) Kikuzaki, H., Nakatani, N. : *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 519-524 (1989)
- 12) Ioku, K., Terao, J., Nakatani, N. : *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 1658-1659 (1992)
- 13) Miura, K., Nakatani, N. : *Chemistry Express*, **4**, 237-240 (1989)
- 14) Miura, K., Nakatani, N. : *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 3043-3045 (1989)
- 15) Inatani, R., Nakatani, N., Fuwa, H. : *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 1473-1476 (1981)
- 16) Nakatani, N., Inatani, R., Ohta, H., Nishioka, A. : *Environmental Health Perspectives*, **67**, 135-142 (1986)
- 17) Nakatani, N., Tachibana, Y., Kikuzaki, H. : *in Medical, Biochemical and Chemical Aspects of Freeradicals*(Hayaishi, O., Niki, E., Kondo, M., Yoshikawa, T., eds.), pp.453-456, Elsevier (1989)
- 18) 戸田静男, 大西基代, 木村通郎, 戸田知子 : *和漢医薬学雑誌*, **10**, 68-72 (1993)
- 19) Aeschbach, R., Loliger, J., Scott, B.C., Murcia, A., Butler, J., Halliwell, B., Aruoma, O.I. : *Fd. Chem. Toxic.*, **32**, 31-36 (1994)
- 20) Noguchi, N., Komuro, E., Niki, E., Willson, R. L. : *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **43**, 1045-1051 (1994)
- 21) Huang, M.-T., Ho, C.-T., Wang, Z.-Y., Ferraro, T., Lou, Y.-R., Stauber, K., Ma, W., Georgiadis, C., Laskin, J.D., Conney, A.H. : *Cancer Res.*, **54**, 701-708 (1994)
- 22) Huang, M.-T., Smart, R.C., Wong, C.-Q., Conney, A.H. : *Cancer Res.*, **48**, 5941-5946 (1988)
- 23) 大東 肇, 小清水弘一 : *日本農芸化学会誌*, **67**, 31-34 (1993)