

茶葉、柑橘類、クローブ含有成分の ハイリノール型サフラワー油に対する抗酸化効果

下橋 淳子 寺田 和子

Antioxidative Effect of the Constituents of Tea Leaf, Citrus and Clove for High Linoleic Safflower Oil

Atsuko SHIMOHASHI, Kazuko TERADA

緒言

油脂の酸化を防止するためには、酸素、光を遮断し、金属との接触をさげ、低温で貯蔵することが理想的であるのは当然のことであるが、日常生活の中ではこれらのことを完璧に実行するのは難しく、油脂の酸化防止は抗酸化剤添加の効果によるところが大きい。

抗酸化剤として、かつては合成抗酸化剤が主に使用されていたが、現在では消費者の食の安全性に対する関心、健康志向の高まりの中で、天然の抗酸化剤が多く使用されるようになってきた。

日常摂取する食品中の抗酸化物質は、単に食品の酸化を抑制するだけでなく、生体における活性酸素によって引き起こされる細胞の酸化的傷害を抑制し、種々の疾病の予防にも関与するものとして注目されている。

前報¹⁾で著者らはハーブ類、ビタミンEやカロチンを多く含む食品、食品の褐変に関わる物質などをハイリノール型サフラワー油に添加し、その抗酸化効果を調べ、食品中の抗酸化物質の利用について考えてみた。

今回は、茶の成分、柑橘類のエッセンシャルオイル、ハーブの中で水中油滴型エマルジョンにおいて強い抗酸化効果を示すとされているクローブ²⁾をハイリノール型サフラワー油に添加し、その抗酸化効果を調べ、これらの効果について知見を得たので報告する。

実験

1. 試料

① 油脂

ハイリノール型サフラワー油 (リノール酸70%以上)

② 添加試料

1) 茶および茶の成分

抹茶・茶葉のエッセンシャルオイル・カテキン・タンニン・カフェイン・没食子酸

2) 柑橘類のエッセンシャルオイル

レモン・グレープフルーツ・スイートオレンジ (オレンジ)

3) ハーブ

クローブ (パウダー状)

クローブのエッセンシャルオイル

エッセンシャルオイルは、ARCO社製(フランス)のものを用了。

2. 方法

① 実験 1-1

ハイリノール型サフラワー油30mlを50ml容のねじ口付試験管に入れ、抹茶を1%(W/V)、D-(+)-カテキン水和物、タンニン酸、無水カフェインを0.3%および0.5%(W/V)、没食子酸を0.3%(W/V)添加した。

また、茶葉のエッセンシャルオイルは3mlおよび5mlを50ml容のねじ口付試験管に入れ、ハイリノール型サフラワー油で30mlとした。

これらは混和後35°Cの恒温器中で保存し、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14日後の過酸化価(POV)を常法³⁾に基づいて測定した。

② 実験 1-2

レモン、グレープフルーツ、オレンジのエッセンシャルオイル3mlおよび5mlを上記の試験管に入れ、ハイリノール型サフラワー油で30mlとした。

これらは、混和後実験1-1と同様の条件で保存し、POVを測定した。

③ 実験1-3

ハイリノール型サフラワー油30mlを上記の試験管に入れ、パウダー状のクローブを0.5% (W/V) 添加した。

また、クローブのエッセンシャルオイル3mlおよび5mlを上記の試験管に入れ、ハイリノール型サフラワー油で30mlとした。

これらは、混和後実験1-1と同様の条件で保存し、POVを測定した。

④ 実験2-1

ハイリノール型サフラワー油20mlと穀物酢10mlに1% (W/V) 抹茶、0.5% (W/V) D-(+)-カテキン水和物、0.3% (W/V) タンニン酸、無水カフェインおよび没食子酸を添加した。

これらは、混和後実験1-1と同様の条件で保存し、POVを測定した。

⑤ 実験2-2

上記の試験管にレモンのエッセンシャルオ

イルを3ml入れ、ハイリノール型サフラワー油で20mlとし穀物酢を10ml加えた。

これらは、混和後実験1-1と同様の条件で保存し、POVを測定した。

⑥ 実験2-3

ハイリノール型サフラワー油20mlと穀物酢10mlに0.5% (W/V) クローブを添加した。また、上記の試験管にクローブのエッセンシャルオイル3mlを入れ、ハイリノール型サフラワー油で20mlとし穀物酢10mlを加えた。

これらは、混和後実験1-1と同様の条件で保存し、POVを測定した。

結果および考察

図1に実験1-1の茶および茶の成分による過酸化価の経時変化を示した。

抹茶添加試料は、コントロールと比較すると11~25%高いPOVを示し、茶のエッセンシャルオイル添加試料は、8日目以降は、コントロールと同程度のPOVであったが8日目以前は、コントロールを12~41%上回るPOVを示し抗酸化効果は認められずコントロールより酸化が促進された。

茶の成分のひとつであるカフェイン添加試料は、コントロールとほぼ同じで抗酸化効果を示さなかったが、タンニンおよびカテキン添加試料には明らか

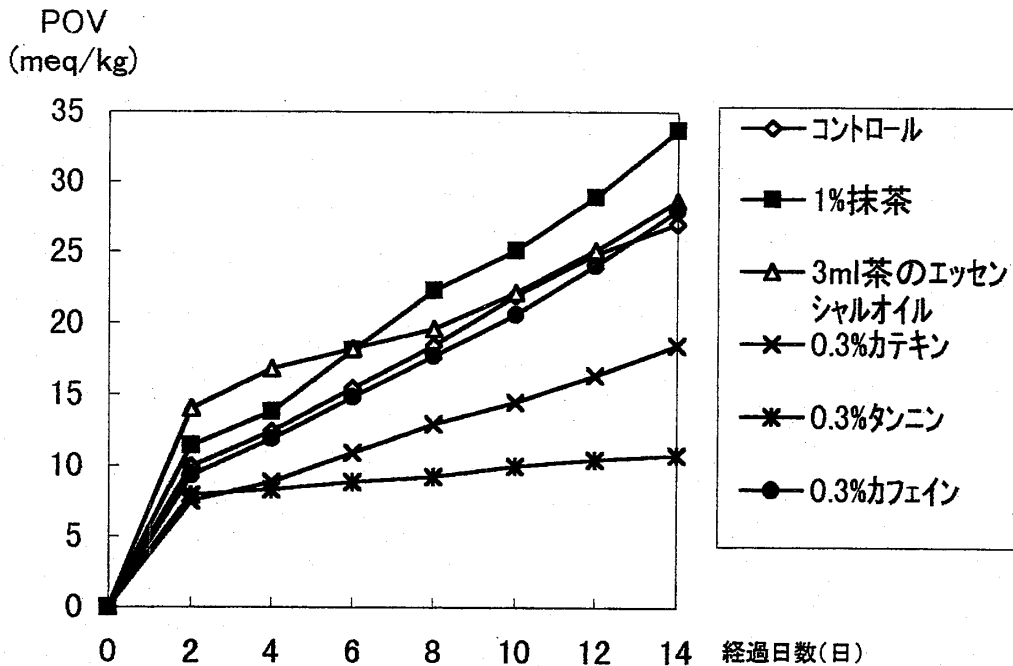


図1 茶および茶の成分によるPOVの経時変化

な抗酸化効果が認められ、特にタンニン添加試料は2日目から14日目までのPOVの上昇率が低く、14日目のPOVは、コントロールの約40%であった。

カテキン添加試料は、4日目まではタンニン添加試料と同程度のPOVを示していたが、その後は、タンニンよりPOVの上昇率が高く14日目のPOVはコントロールの約68%であった。

カテキンの抗酸化効果については、多くの報告^{4)~8)}があり、松崎ら⁹⁾はカテキン混合物がトコフェロール含有の市販サラダ油に対して、顕著な抗酸化

効果を発揮すること、茶カテキンの50%以上を占めるエピガロカテキンガレートがリノール酸に対しても有効であったことを示している。

しかし、今回はカテキンよりタンニンの抗酸化効果の持続性が顕著であった。

図2に実験1-1の3mlおよび5mlの茶のエッセンシャルオイル添加試料のPOVの比較を示した。

茶のエッセンシャルオイルの添加は、ハイリノール型サフラワー油の酸化を促進させ、特に5ml添加試料のPOVは高く、14日目のPOVはコントロールを

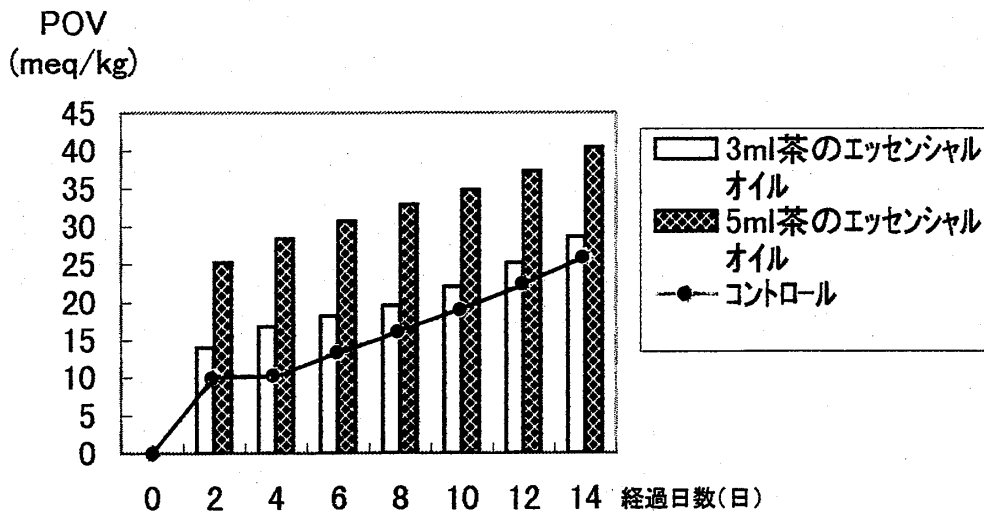


図2 茶のエッセンシャルオイル添加量によるPOVの比較

約56%も上回っていた。

図3に実験1-1の0.3%および0.5%カテキン添加試料のPOVの比較を示した。

0.5%添加試料は0.3%添加試料の76~92%のPOVを示し0.5%添加試料の方が0.3%添加試料より抗酸化効果が大きかった。

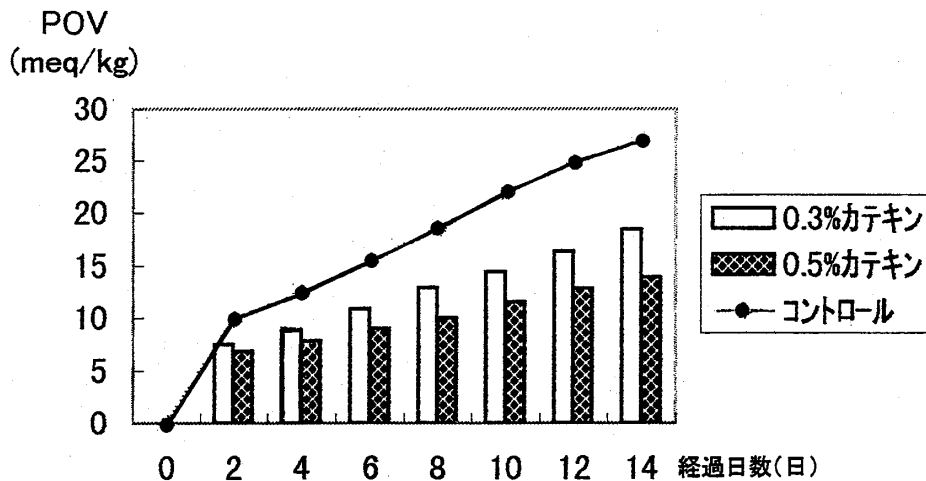


図3 カテキンの添加濃度によるPOVの比較

14日目の0.5%カテキン添加試料のPOVは、コントロールの約51%、0.3%カテキン添加試料のPOVはコントロールの約68%であった。

図4, 5に実験1-1のタンニンとカフェインの

0.3%および0.5%添加試料のPOVの比較を示した。

タンニンとカフェインは、0.3~0.5%の添加濃度ではPOVがほとんど同じで添加濃度による抗酸化効果の差は認められなかった。

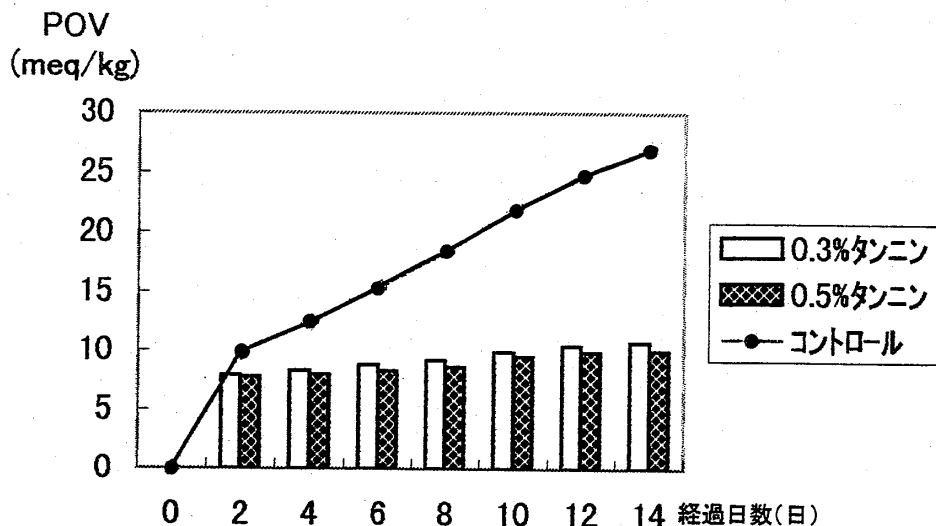


図4 タンニンの添加濃度によるPOVの比較

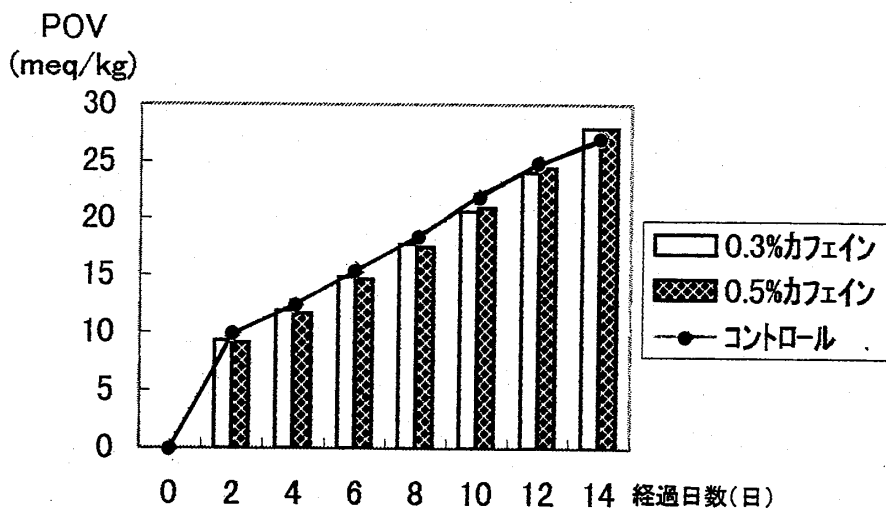


図5 カフェインの添加濃度によるPOVの比較

タンニン添加試料では14日目のPOVが0.3%添加試料でコントロールの約40%、0.5%添加試料では約37%であった。

図6に実験1-2の柑橘類のエッセンシャルオイ

ルを3ml添加した試料のPOVの経時変化を示した。

グレープフルーツとオレンジは、いずれもコントロールを上回るPOVの変化を示したが、レモンは、コントロールよりもPOVが低値で変化し、14日目の

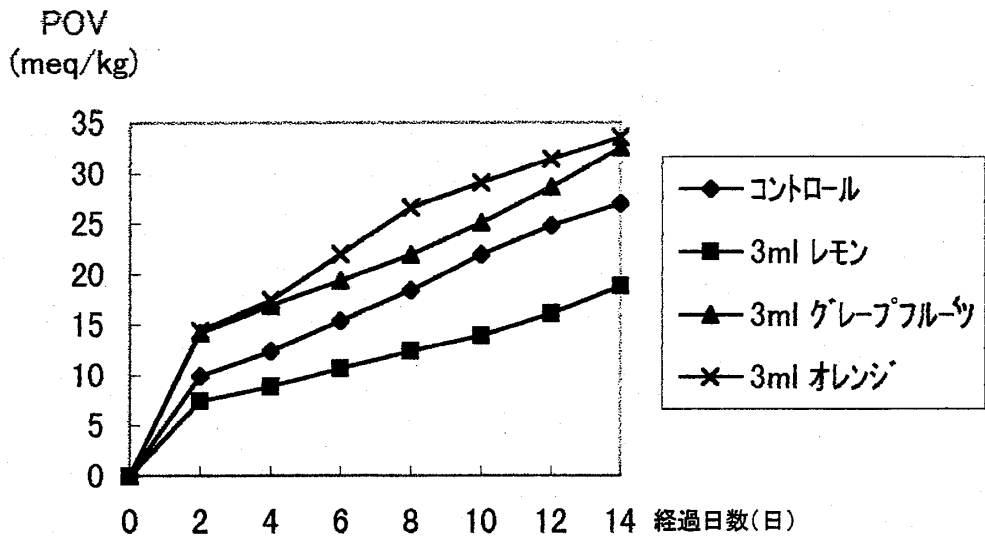


図6 柑橘類のエッセンシャルオイル添加によるPOVの経時変化

POVはコントロールの70%程度であった。

図7～9に実験1-2の柑橘類のエッセンシャルオイルの3 mlおよび5 ml添加試料のPOVの比較を示した。

レモンでは、添加量によるPOVの差はほとんど認められなかったが、グレープフルーツとオレンジの場合は、いずれも5 ml添加試料の方が3 ml添加試料よりPOVが高くなり、その傾向は、グレープフルーツ

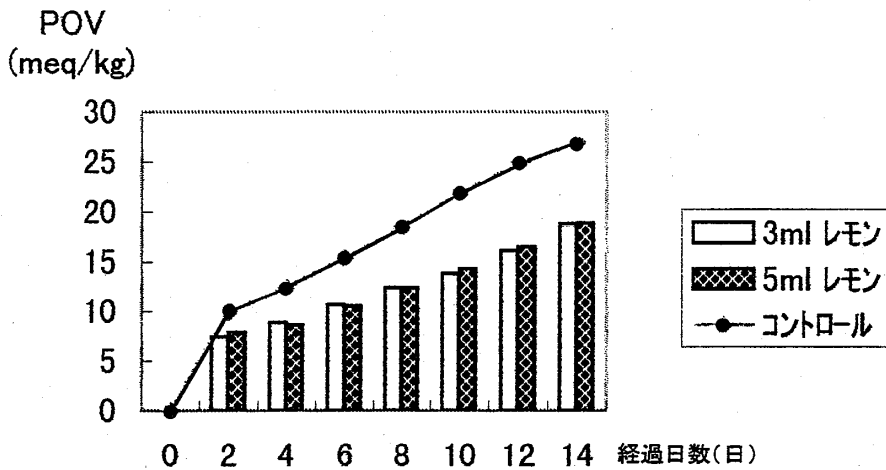


図7 レモンのエッセンシャルオイル添加量によるPOVの比較

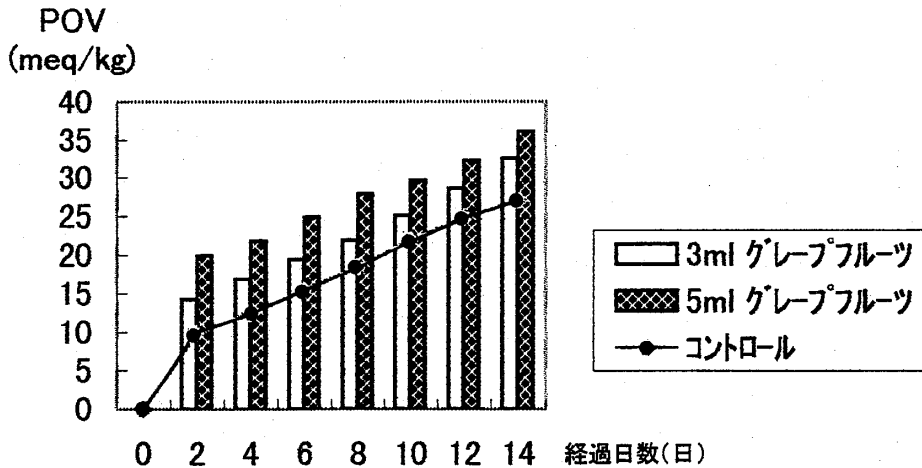


図8 グレープフルーツのエッセンシャルオイル添加量によるPOVの比較

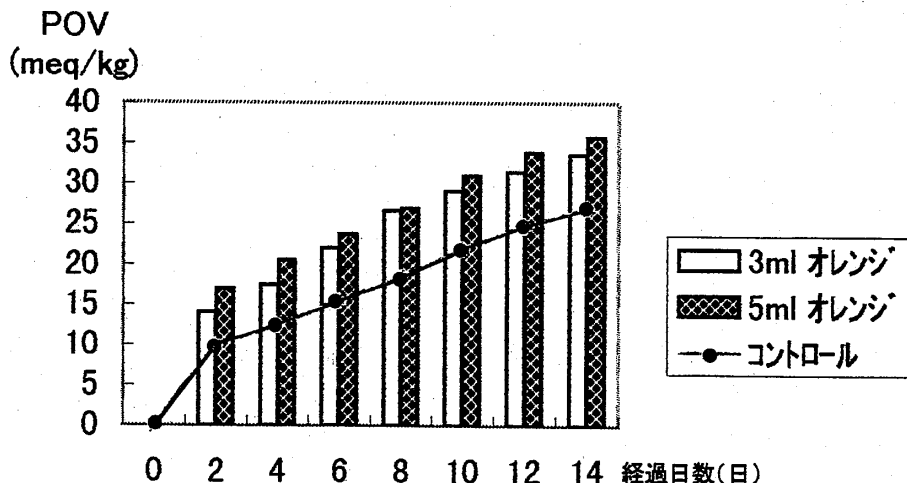


図9 オレンジのエッセンシャルオイル添加量によるPOVの比較

ツの方が明らかであった。

図10に実験1-3の0.5%クローブ添加試料のPOVの経時変化を示した。

0.5%クローブ添加試料のPOVは、コントロール

とほぼ同じ経時変化を示した。前報¹⁾では、ハーブ類の中でローズマリーやセージのパウダーを0.5%添加した試料に同様の条件で抗酸化効果が認められたが、クローブのパウダーでは、抗酸化効果が認めら

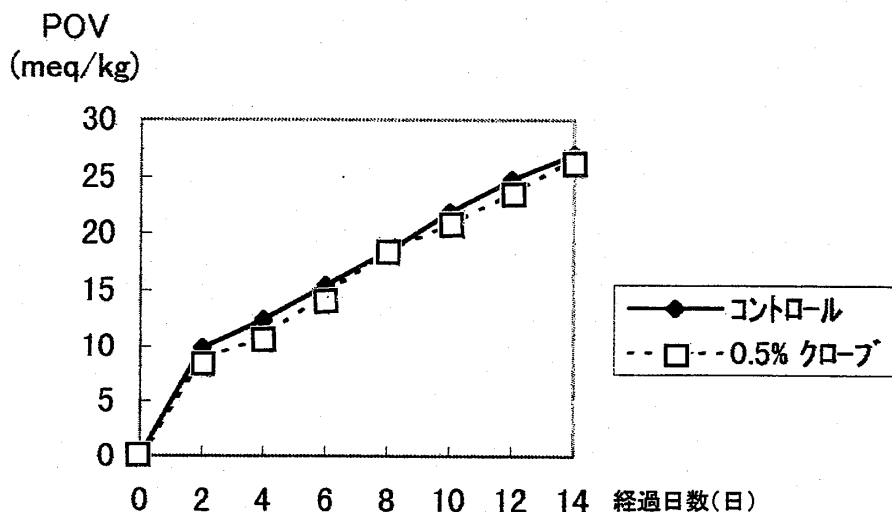


図10 0.5%クローブ添加によるPOVの経時変化

れなかった。

図11に実験1-3の3mlおよび5mlのクローブのエッセンシャルオイル添加試料のPOVの比較を示した。

クローブのエッセンシャルオイルには明らかな抗酸化効果が認められた。その効果は、5ml添加試料の方が3ml添加試料より大きい傾向にあり、14日目の5ml添加試料のPOVはコントロールの40%程度であった。

実験1の結果から茶のように抗酸化効果があるとされる食品の成分にもタンニンやカテキンのように

抗酸化効果のある物質と、カフェインのように抗酸化効果のない物質、さらに酸化を促進する物質が混在していることがわかった。

また、茶葉やグレープフルーツ、オレンジのエッセンシャルオイルには酸化促進物質が含まれ、クローブやレモンのエッセンシャルオイルには、抗酸化効果のある物質が含まれていることが示唆された。

柑橘類のエッセンシャルオイルの成分は、主としてリモネン、シトラール、ゲラニオールなどのテルペン化合物から成るが、空気酸化されやすく、光にも弱いd-リモネンが90%以上をしめるオレンジの

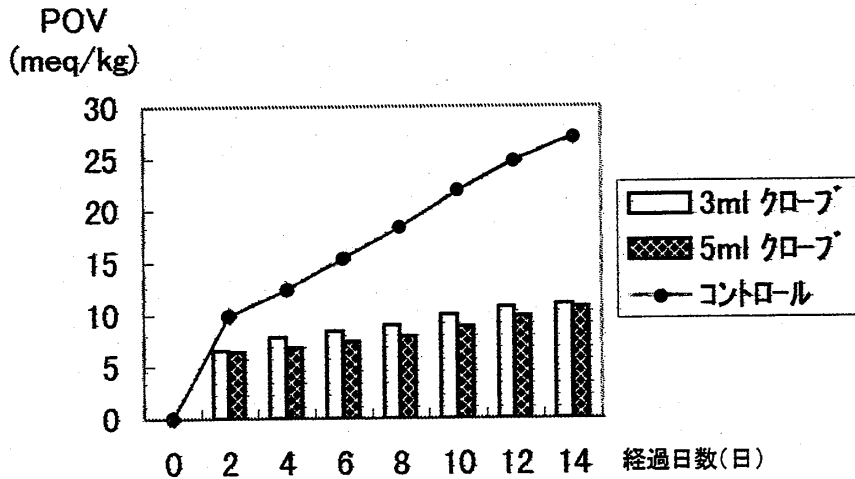


図11 クローブのエッセンシャルオイル添加量によるPOVの比較

エッセンシャルオイルと、同じモノテルペンでも γ -テルピネン、 α -フェランドレン、それに含酸素化合物であるd-シトロネロールなどから成るレモンのエッセンシャルオイルでは、その抗酸化効果も異なっていた。

図12に実験2-1の0.5%カテキン添加試料に酢を加えた試料と加えない試料のPOVの経時変化を示

した。

油と酢を2:1の割合で混合した試料では、カテキンの抗酸化効果が低下し、14日目の酢を加えた試料はコントロールの酢を加えた試料より約29% POVが低かったが、酢を加えないカテキン添加試料より約47% POVが高かった。

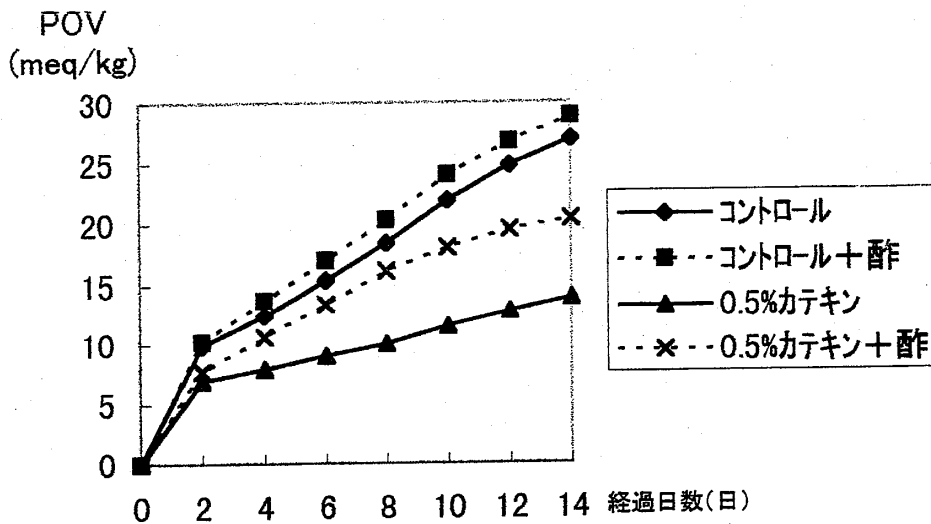


図12 酢を加えた試料に対する0.5%カテキン添加によるPOVの経時変化

図13, 14に実験2-1の0.3%タンニンおよびカフェイン添加試料に酢を加えた試料と加えない試料のPOVの経時変化を示した。

前報²⁾では油に酢を2:1の割合で混合した場合、

POVは油のみの添加試料より高くなったが、タンニンとカフェインには酢を加えた影響は、ほとんど認められなかった。

特に0.3%タンニン添加試料は、14日目の酢を加え

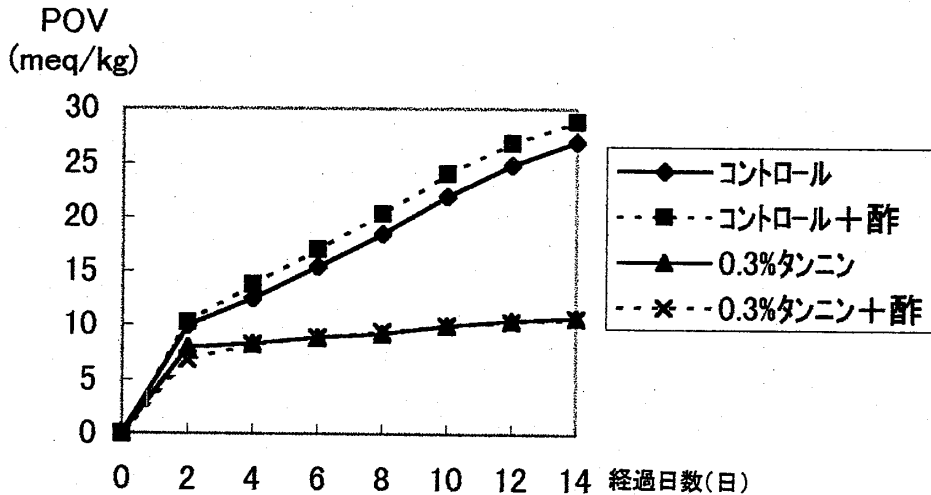


図13 酢を加えた試料に対する0.3%タンニン添加によるPOVの経時変化

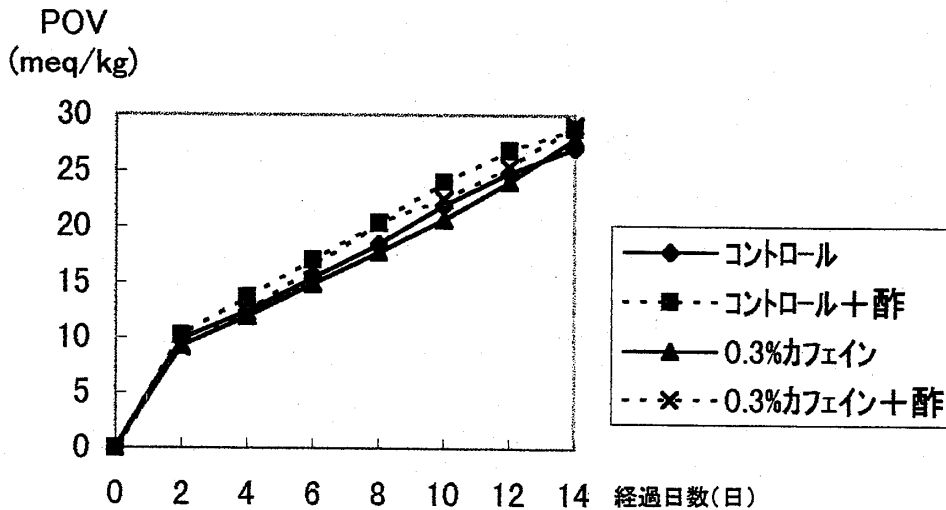


図14 酢を加えた試料に対する0.3%カフェイン添加によるPOVの経時変化

た試料のPOVがコントロールの酢を加えた試料の約33%であった。

図15に実験1-1および2-1の0.3%没食子酸添加によるPOVの経時変化を示した。

没食子酸は、タンニンを加水分解して得られる強い還元性物質であるが、カテキン類も一種のタンニンであり、今回の実験でタンニンやカテキンに強い抗酸化効果が認められたこと、合成抗酸化剤の中にも没食子酸の化合物があることなどから没食子酸についても調べてみた。

0.3%没食子酸添加試料には、明らかな抗酸化効果が認められ、14日目のPOVはコントロールの約47%であった。

没食子酸は、酢を加えることによって4日目以降

のPOVの上昇率が高くなったが、14日目のPOVはコントロールに酢を加えた試料の約65%であった。

酢を加えない没食子酸添加試料の経時変化は、図1に示したようにタンニンの経時変化と同様の傾向を示し、酢を加えた没食子酸添加試料の経時変化は、カテキンの経時変化と同様の傾向を示した。

図16に実験2-2のレモンのエッセンシャルオイル添加によるPOVの経時変化を示した。

レモンのエッセンシャルオイル添加試料では、酢を加えた試料の方が酢を加えない試料よりPOVが低かった。

14日目の酢を加えたレモンのエッセンシャルオイル添加試料のPOVは、コントロールに酢を加えた試料の約57%であり酢を加えないレモンのエッセシ

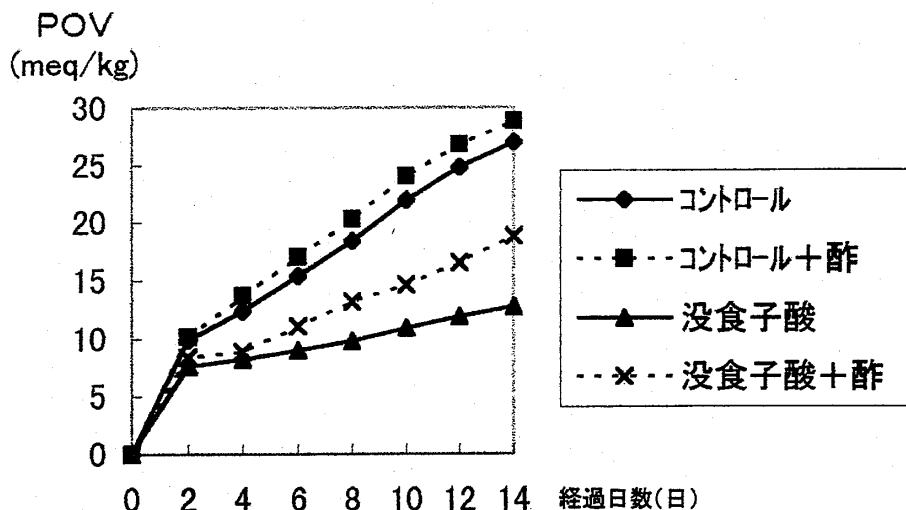


図15 0.3%没食子酸添加によるPOVの経時変化

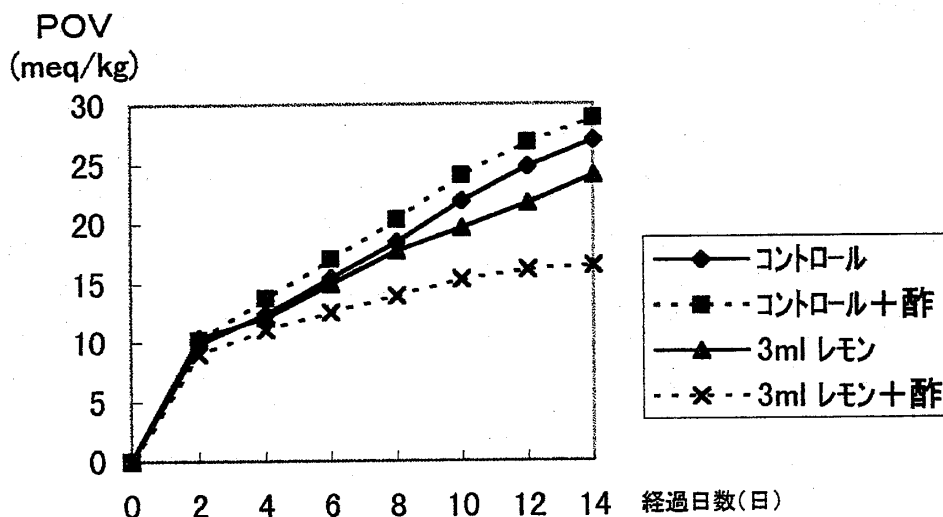


図16 レモンのエッセンシャルオイル添加によるPOVの経時変化

ャルオイル添加試料の約68%であった。

一般に酢を加えることにより油のPOVは、上昇する¹⁰⁾と言われているがレモンのエッセンシャルオイルを添加した場合は、酢を加えることによりPOVの上昇が抑制された。

図17に実験2-3の酢を加えた試料に対する0.5%クローブ添加によるPOVの経時変化を示した。

パウダー状のクローブの添加は、図10に示したようにPOVがコントロールとほぼ同じで抗酸化効果は認められなかったが、14日目までは酢を加えたことによるPOVの上昇も認められなかった。

クローブは、水中油滴型エマルジョンに強い抗酸化効果を示す²⁾といわれているが、ドレッシングやマリネ液などに利用することは好ましいと考えられた。

また、図11に示したように、クローブのエッセンシャルオイルには明らかな抗酸化効果が認められたので、図18に酢を加えた試料に対する3mlのクローブのエッセンシャルオイル添加によるPOVの経時変化を示した。

クローブのエッセンシャルオイル添加試料に酢を加えてもPOVは酢を加えないものとほぼ同じで、酢を添加したことによるPOVの上昇は認められなかった。

クローブのエッセンシャルオイルは、73%をオイゲノールが占め、他にカリオフィレン、オイゲニルアセテートなどが含まれる²⁾。

エッセンシャルオイルの主要成分のうち、オイゲノールなどのフェノール系化合物の抗酸化効果は大きく、テルペン類の抗酸化効果は小さいことが推定

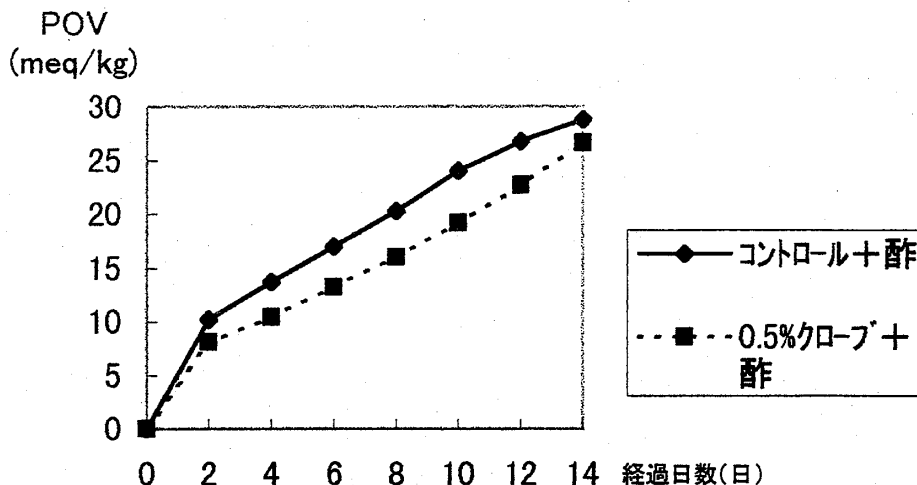


図17 酢を加えた試料に対する0.5%クローブ添加によるPOVの経時変化

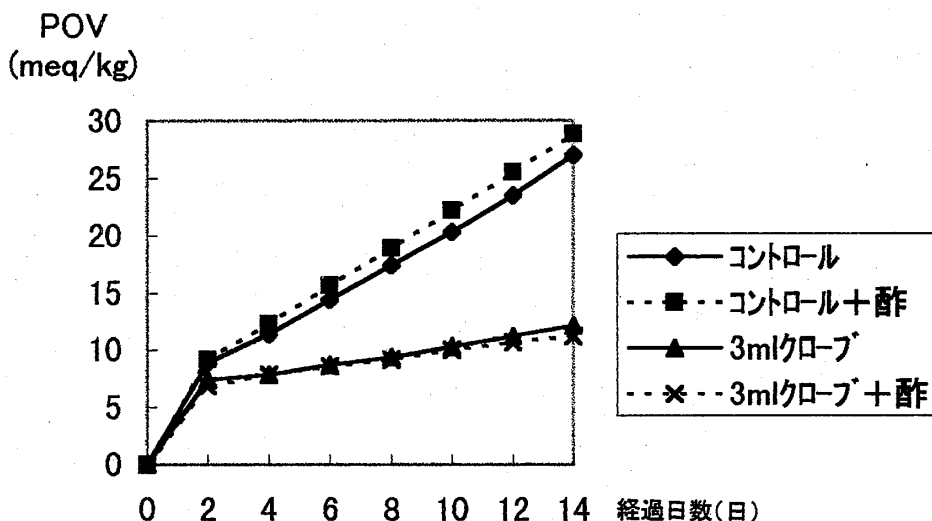


図18 クローブのエッセンシャルオイル添加によるPOVの経時変化

された。

要約

抹茶、茶の成分、茶葉のエッセンシャルオイル、柑橘類のエッセンシャルオイル、粉末クローブ およびクローブのエッセンシャルオイルをハイリノール型サフラワー油に添加して、35°CにおけるPOVを測定し、これらの抗酸化効果を調べた。

さらに、油：酢を2：1に混和した試料に対するこれらの添加試料の影響も調べた結果を得た。

1. 抹茶や茶葉のエッセンシャルオイルには、35°Cでハイリノール型サフラワー油に対する抗酸化効果は認められず、酸化促進物質の存在が示唆された。

2. 茶の成分のうちカフェインには抗酸化効果が認められなかったが、カテキン、タンニンには明らかな抗酸化効果が認められ、特にタンニンの抗酸化効果の持続性は、カテキンより優れていた。
3. タンニンとカフェインは、0.3%と0.5%の添加濃度の相異によるPOVの差は認められなかったが、カテキンでは、0.5%添加の方が0.3%添加より抗酸化効果が大きかった。
4. タンニンでは、酢を加えたことによるPOVの上昇が認められなかった。
5. グレープフルーツ、スイートオレンジのエッセンシャルオイルには、抗酸化効果は認められず、酸化促進物質の存在が示唆された。
6. レモンのエッセンシャルオイルには、抗酸化

効果が認められ、その効果は3 mlでも5 mlでもほぼ同じであった。

7. レモンのエッセンシャルオイル添加試料では、酢を加えることにより抗酸化効果が高められた。
8. クローブの粉末には、抗酸化効果は認められなかったが、エッセンシャルオイルには明らかな抗酸化効果が認められた。
9. クローブのエッセンシャルオイル添加試料では、酢を加えたことによるPOVの上昇は認められなかった。

文献

- 1) 下橋淳子ら；駒沢女子短期大学研究紀要, 30, 31~38 (1997)
- 2) 岩井和夫ら編；香辛料成分の食品機能, 光生館, 28・66~75 (1989)
- 3) 金田尚志ら編；増補版 過酸化脂質実験法, 医歯薬出版, 58~59 (1993)
- 4) C.H.Lea, et al.: Chemistry and Industry, August 3, 1073 (1957)
- 5) 梶本五郎；日食工誌, 10, 365 (1963)
- 6) H.Tanizawa, et al: Chem. Pharm. Bull, 32, 2011 (1984)
- 7) 山口直彦；日食工誌, 22, 270 (1975)
- 8) 白城聡ら；食品工業, 4, 30, 34~39 (1992)
- 9) 松崎妙子ら；日本農芸化学会誌, 59, 2, 129~134 (1985)
- 10) 松元文子ら編；新版 調理学, 光生館, 64(1980)