

香辛料および野菜におけるラジカル消去能

下 橋 淳 子 寺 田 和 子

Radical-Scavenging Ability of Spice and Fresh Vegetable

Atsuko SHIMOHASHI Kazuko TERADA

緒 言

食品は、栄養機能、感覚機能、生体調節機能の3つの機能を持つとされるが、健康志向の時代において、とりわけ生体調節機能に関わる食品成分の話題が人々の間で関心を集めている。

種々の疾病の原因や老化の進行が、生体膜や組織の酸化障害と深く関わり合っていることが指摘されて以来、食品に含まれる機能性成分の中でも、抗酸化成分に関する研究は盛んで、市販飲料^{1)~3)}、野菜・果物^{4)~6)}、あるいは各種のポリフェノール化合物^{7)~9)}などによる抗酸化効果についての報告は多い。

抗酸化法には、大きく分けて、酸化を促進する因子を物理的に取り除く方法と、抗酸化剤を使用する化学的方法があり、抗酸化剤の機能のひとつが生じたラジカルを消去して自動酸化の連鎖を断ち切る作用である。

食品中の天然抗酸化物質の効果に関する報告は、測定条件や評価の方法が様々で、統一された見解に欠ける面もあるように思われる。

今回著者らは食生活の多様化を反映して普及してきた各種香辛料や健康的な食品としてのイメージが強い野菜におけるラジカル消去能を1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル (DPPH) ラジカルを用いて分光測定法により評価したので報告する。

実験方法

1. 試料および試料液の調製

香辛料は、市販のパウダー状のもの22種類を試料とした。

試料は、精秤後80 %エタノール溶液を加え、1

時間以上室温放置後ろ過して、80 %エタノール溶液で定容とし香辛料試料液とした。

野菜は、稲城市、川崎市のスーパーマーケットおよび小売店より購入した24種類を試料とした。

試料は、おろし金ですりおろすかブレンダーで磨砕した後、ガーゼを用いて搾汁し、これにエタノールを加えてエタノール終濃度を80 %に調製した。これをろ過し、野菜試料液とした。

2. 試薬

6-Hydroxy-2,5,7,8-Tetra-methylchromane-2-carboxylic acid (Trolox) は、Fluka Chemicals 社製、1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) は、SIGMA 社製、また、2-Morpholinoethanesulphonic acid (MES) は、和光純薬工業社製の特級試薬を使用した。

3. DPPH ラジカル消去能の測定

DPPH 分光測定法¹⁰⁾ によりラジカル消去能を測定した。

400 μ M DPPH、200 mM MES buffer (pH = 6.0) および20 %エタノールの等量混液に、80 %エタノールを加え、30秒おきに試料液を段階的に増量して添加し吸光度の減少を見た。

この時の測定液の終濃度は、DPPH、MES buffer、エタノールがそれぞれ100 μ M、50 mM および50 %になるよう調製した。

試料液添加20分後に520 nm の吸光度を分光光度計で測定した。

同様に、試料液の代わりに0.2 mM Trolox を用い、終濃度0, 6, 12, 18, 24, 30 nm Trolox/assay

の検量線を作成し、試料の DPPH ラジカル消去能を算出した。

香辛料については、同一試料液で並行実験を 3 回行い、その平均値を 0.05 % 試料の 80 % エタノール抽出液 1 ml 当たりの Trolox 相当量で示した。

野菜については、同一種類の 3 試料それぞれについて並行実験を行い、試料野菜の搾汁液 0.1 ml 当たりの Trolox 相当量を最低値～最高値の範囲で示した。

結果および考察

表 1 に、香辛料のラジカル消去能を示した。

香辛料のラジカル消去能は、クローブの 189 nmTrolox 相当量/ml からフェンネルやコリアンダーの検出限度以下まで様々であった。

60℃でハイリノール型サフラワー油に、0.5 % のパウダー状香辛料を添加した場合、ローズマリーやセージは、0.1 % BHT 添加を凌ぐ抗酸化効果を長時間示したが、オレガノやタイムでは、短時間しか抗酸化効果は持続しなかった¹¹⁾。しかしラジカル消

去能は、ローズマリー、セージがそれぞれ 50 および 49 nmTrolox 相当量/ml であったのに対し、オレガノは、61 nmTrolox 相当量/ml、タイムは、30 nmTrolox 相当量/ml で、ローズマリーやセージよりもオレガノの抗酸化効果が高く評価された。

ローズマリーとセージは、あらゆるタイプの食品において抗酸化効果の高いことが知られているが、オレガノは、マヨネーズにおいて抗酸化効果が高く¹²⁾ 水溶性抗酸化成分が含まれることも報告^{13),14)} されている。

また、35℃で 0.5 % のパウダー状クローブをハイリノール型サフラワー油に添加した場合、抗酸化効果は認められなかった¹⁵⁾ が、0.05 % のパウダー状クローブの 80 % エタノール抽出液では、最高のラジカル消去能を示し、クローブのエタノール抽出物に抗酸化成分が多く含まれることが示唆された。

クローブの主な抗酸化成分は、オイゲノール、イソオイゲノールで、水中油滴型エマルジョンにおいて強力な抗酸化効果を示すことが知られている¹²⁾。

ターメリックの黄色色素クルクミンも強い抗酸化効果を示すといわれているが、今回の実験では、ラジカル消去能の低い香辛料に属していた。

日本で以前から使用されている香辛料、ペッパー（コショウ）やレッドペッパー（唐辛子）等もラジカル消去能は低かった。

表 2 に、野菜のラジカル消去能を示した。

野菜のラジカル消去能の測定値は個体差の大きいものが多かったが、栽培条件、成熟度、鮮度さらに共存する成分などの影響によるものと考えられる。

実験に用いた野菜の中では、赤ピーマンのラジカル消去能が最高値 246 nmTrolox 相当量/0.1 ml を示し、最も高かった。

黄ピーマンも赤ピーマンに次いで高値を示したが、最も一般的な緑ピーマン（ピーマン）は、赤や黄色のピーマンの 1/4 前後のラジカル消去能であった。

カロテノイド系色素がラジカル消去能に影響しているようにも考えられたが、カロテン含量の多いニンジン¹⁶⁾ のラジカル消去能は、8～12 nmTrolox 相当量/0.1 ml でラジカル消去能の低いグループに属していた。

他にカロテノイド系野菜ではリコピンを含むミニトマトのラジカル消去能が、80～83 nmTrolox 相

表 1 香辛料の DPPH ラジカル消去能

試料	nmTrolox 相当量/ml
クローブ	189
シナモン	96
オールスパイス	81
オレガノ	61
ローズマリー	50
セージ	49
マジョラム	33
ローレル	31
タイム	30
サンショウ	29
メース	26
ナツメグ	10
ジンジャー	9
ターメリック	8
カルダモン	5
クミン	5
チリペッパー	3
レッドペッパー	3
パプリカ	3
ペッパー	2
コリアンダー	0
フェンネル	0

注1) 数値は、0.05%の試料を80%エタノールで抽出した試料液1ml当たりの Trolox 相当量

注2) 0は検出限度以下

表2 野菜のDPPH ラジカル消去能

試料	nmTrolox 相当量/ml
赤ピーマン	169~246
黄ピーマン	163~169
ショウガ	93~150
パセリ	30~88
ミニトマト	80~83
ピーマン	33~60
シソ	24~58
ブロッコリ	38~50
コマツナ	44~50
トマト	30~43
ハウレンソウ	24~39
レッドオニオン	27~28
ダイコン	12~24
キャベツ	11~24
ミツバ	13~23
カブ	17~20
シュンギク	14~20
タマネギ	13~18
ミョウガ	9~15
サラダ菜	6~15
ニンジン	8~12
キュウリ	8~11
セロリ	4~5
レタス	0

注1) 数値は、試料野菜の搾汁0.1ml当たりのTrolox相当量のMin~Max

注2) 0は検出限度以下

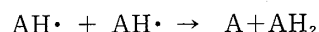
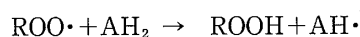
相当量/0.1mlと高く、普通のトマトの2~2.5倍のラジカル消去能を示していた。

クロロフィル系野菜の中で、パセリ、ピーマン、シソ、ブロッコリ、コマツナのラジカル消去能は、最高値が50 nmTrolox 相当量/0.1 ml 以上であったが、ミツバ、シュンギクのラジカル消去能は、20 nmTrolox 相当量/0.1 ml 前後、サラダ菜、キュウリでは10 nmTrolox 相当量/0.1 ml 前後、セロリでは5 nmTrolox 相当量/0.1 ml 以下、レタスの場合はラジカル消去能が検出限度以下でクロロフィル含量の少ないものほどラジカル消去能が低値になる傾向が見られた。

また、レッドオニオン（紫タマネギ）は、普通のタマネギの2倍近いラジカル消去能を示し、アントシアン系色素がラジカル消去能に関与していることが示唆された。

西堀らは、スーパーオキシドアニオンラジカル(O_2^-)消去能においてクロロフィル系野菜は、他のアントシアン系、フラボノイド系、カロテノイド

① 水素供与体型



② 電子供与体型

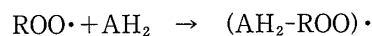


図1 ラジカル消去能の機構

系野菜より消去能が高いことを報告⁵⁾しているが、今回の実験では、カロテノイド系野菜の中に最高値を示すものがあり、クロロフィル系野菜にもラジカル消去能が低いグループに属するものが多く見られることからクロロフィル系野菜が他の野菜より特にラジカル消去能が高いとは言えない結果となった。

クロロフィルは、光増感色素として光の存在下では強い酸化促進作用があることはよく知られているが、光のない状態ではBHTと同程度かそれ以上の抗酸化性を示すことも認められている¹⁶⁾。

生のショウガのラジカル消去能は、93~150 nmTrolox 相当量/0.1 ml で赤ピーマン、黄ピーマンに次いでラジカル消去能が高かった。

ショウガの主な抗酸化成分はジンゲロン、ジンゲロール、ショウガオールなどであるが、これらの成分はパウダー状の香辛料に加工される過程で抗酸化活性を失うものと考えられ、香辛料試料のパウダー状ジンジャーのラジカル消去能は9 nmTrolox 相当量/ml で今回測定した香辛料の中では低値を示していた。

ラジカル消去能の機構の概略を図1に示した。

抗酸化剤のラジカル消去能とは、連鎖反応により生成したラジカルを消去することによって、酸化を阻止する機能である。これには、図1に示したように水素供与体として作用するものと、電子供与体として作用することにより電荷移動複合体を形成するものが考えられる¹⁷⁾。

香辛料や野菜に多く含まれるフェノール化合物の抗酸化機能は、主として水素供与体としてラジカル連鎖反応を阻止するとされ、クエン酸やアスコルビン酸、褐変物質のメラノイジンなどは、フェノール化合物のシネルギストとして作用するものが多いといわれている¹⁸⁾。

生体内で生成するラジカル類を消去することは、

健康維持、疾病予防のために重要である。

ラジカル類の消去を生体に備わっている防御力、免疫性に依存するだけでなく、食物から積極的にラジカル消去物質を体内に取り込むことによって抗酸化能力を高めていくことは有意義なことである。

このようなことから香辛料の適切な利用、多様な野菜類の摂取を心がけたいものである。

要 約

パウダー状香辛料22種類および生野菜24種類について DPPH ラジカル消去能を測定し次のような結果を得た。

1. 香辛料の中では、クローブの DPPH ラジカル消去能が最高値を示し、抗酸化効果の高い香辛料として広く知られているローズマリーやセージよりもラジカル消去能は高かった。
2. クローブについてシナモン、オールスパイス、オレガノのラジカル消去能が高かった。
3. 日本で以前から使用されているペッパー（コショウ）やレッドペッパー（唐辛子）のラジカル消去能は低かった。
4. 野菜の DPPH ラジカル消去能には個体差がみられたが、最もラジカル消去能が高かったのは赤ピーマンであり、次いで黄ピーマンであった。
5. 野菜の DPPH ラジカル消去能が、色素の種類や特定の成分含量の影響を受けるというはっきりした傾向は得られなかった。

文 献

- 1) 石渡仁子、高村仁知、的場輝佳：日本調理科学会誌, **33**, 4, 59~69 (2000)
- 2) 石渡仁子、村上恵、高村仁知、的場輝佳：日本調理科学会誌, **34**, 1, 68~72 (2001)
- 3) 梶本五郎、村上智嘉子：日本栄養・食糧学会誌, **52**, 4, 209~218 (1999)
- 4) 津志田藤二郎、鈴木雅博、黒木証吉：日本食品工業学会誌, **41**, 9, 611~618 (1994)
- 5) 西堀すき江、並木和子：日本食品科学工学会誌, **45**, 2, 144~148 (1998)
- 6) 深井洋一、松澤恒友：日本食品科学工学会誌, **47**, 2, 97~104 (2000)
- 7) 松崎妙子、原征彦：日本農芸化学会誌, **59**, 2,

129~134 (1985)

- 8) 立山千草、本間伸夫、並木和子、内山武夫：日本食品科学工学会誌, **44**, 4, 290~299 (1997)
- 9) 玉川浩司、飯塚崇史、小堀真珠子、新本洋士、津志田藤二郎：日本食品科学工学会誌, **45**, 7, 420~425 (1998)
- 10) 須田郁夫：抗酸化機能①分光学的抗酸化機能評価, 篠原和毅他編, 食品機能研究法光琳, p218~220 (2000)
- 11) 下橋淳子、寺田和子：駒沢女子短期大学研究紀要, **30**, 31~38 (1997)
- 12) 中谷延二：香辛料の抗酸化性, 岩井和夫他編, 香辛料成分の食品機能, 光生館, p73 (1989)
- 13) N. Nakatani, H. Kikuzaki : Agric. Biol. Chem., **51**, 2727 (1987)
- 14) H. Kikuzaki, N. Nakatani : Agric. Biol. Chem., **53**, 519 (1989)
- 15) 下橋淳子、寺田和子：駒沢女子短期大学研究紀要, **31**, 37~47 (1998)
- 16) 薄木理一郎：食品工業, 27~33 (1992-4.30)
- 17) 大澤俊彦：食品工業, 20~28 (1992-3.30)
- 18) 福島靖子：日本調理科学会誌, **34**, 3, 71~78 (2001)