岐阜大学機関リポジトリ
Gifu University Institutional Repository

カバノキ科樹木成分、ジアリルヘプタノイドの抗酸化能とその機能の高度利用

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2008-03-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 大橋, 英雄 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/155

はしがき

人の生存に欠かせないもののひとつに食物がある。人は当初、自分たちが暮らしている周りから入手できるものだけを食していた。その後、身近で入手できる新鮮なものをそのまま、あるいは簡単に調理して食べるだけではなく、これを加工したり、貯蔵したりする術を身につけた。人は加工、貯蔵法を次々と開発したことで、身近な自然から食物が入手できない時期や場所でも、食物を自由できるようになり、その生存領域の拡大と人口の増加を可能としてきた。

食物、食品は時の経過とともに様々な変化、変敗が起こり、その価値が低下する。この変化、変敗を防ぐために、冷水、雪、氷中に貯える、天日でさらして干物にする、火煙にいぶして燻製にする、塩、砂糖、酢に漬けて漬物とする、香辛料を擦り込むなどの方法が考案された。いわゆる、加工、貯蔵法の開発である。さらに、科学技術の進歩した今日では、多様な食べ物の多彩な加工、保存法の開発が続いている。それにつれて本来の食物や、次々に開発されている加工食品の品質保持や保存のあり方に係わる新しい問題が提起されている。これら問題はいずれも重要であるが、ここでは食品の品質保持に係わる問題に注目することにした。

油脂を含む食品を長期間保存すると、やがて異臭を発生し、食品本来の香りや味が変わり、品質の低下をきたす。これも食品の品質劣化のひとつであり、食品に含まれる油脂の酸化、分解反応が原因である。脂質は澱粉やタンパク質とともに3大栄養素に数えられ、栄養学的に重要な物質であるが、酸素によって最も酸化を受けやすい不安定な物質であり、食品の品質保持上最も問題となる。脂質は酸素と反応すると過酸化脂質を生じる。これはさらに酸化され、より酸化の進んだ生成物を生じて食品の劣化を進行させる。また、このような脂質の酸化生成物は体に取込まれると、生体組織の癌化、動脈硬化、老化などの疾患や病傷害を引き起こしていることも次第に判明している[1]。

上記のように脂質は一旦、酸化が始まると連鎖的に自動酸化される。その反応過程は連鎖開始反応、連鎖成長反応及び連鎖停止反応の3段階に分けて理解されている。これらは次の(1)-(4)式で示されている[2]。

連鎖開始反応(initiation)　$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$　(1)

連鎖成長反応(propagation)　$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$　(2)

$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$　(3)

連鎖停止反応(termination)　$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow$ Inactive compound　(4)

連鎖開始反応では、脂質分子(RH)の水素原子(H)が引抜かれて脂質ラジカル(R・)を発生する[反応(1)]。水素の引抜かれやすさは脂質の構造に起因している。

例えば、リノール酸のC 11位に結合している水素のように、二重結合に挟まれたメチレン基(ビスアリル基)の水素は容易に引抜かれる。連鎖成長反応では、(1)で生じた脂質ラジカルが分子状酸素と速やかに反応して、脂質ペルオキシラジカル(ＲＯＯ・)となる[反応(2)]。さらに、これは他の脂質分子を攻撃して水素を引抜き、脂質ヒドロペルオキシド(ＲＯＯＨ)と新しい脂質ラジカル(Ｒ・)を生じる[反応(3)]。新生した脂質ラジカルはさらに反応して別の脂質ペルオキシラジカルと脂質ラジカルを発生させる。脂質の過酸化ではこのような連鎖成長反応を繰返して進行する。最終段階の連鎖停止反応では、脂質ペルオキシド同士が結合して化学的に不活性な生成物を生成して過酸化反応を完結している。

このような脂質の酸化を防止し、食品を安定な状態に永く維持する工夫がされている。このため、今日の加工食品には各種の保存料が添加されている。保存料のひとつに抗酸化剤がある。これは抗酸化性物質と呼ばれ、脂質の酸化を防止している。現在よく使用されている合成抗酸化剤にBHA(tert-ブチルヒドロキシアニソール)やBHT(ジ tert-ブチルヒドロキシトルエン)がある。これらの脂質にたいする抗酸化の作用機構は次のように説明されている[3]。

(1) $ROO\cdot + AH_2 \rightarrow ROOH + AH\cdot$

$2AH\cdot \rightarrow AH_2 + A$

または $ROO\cdot + AH\cdot \rightarrow ROOH + A$　　(AH_2：抗酸化剤)

(2) $R\cdot + AH_2 \rightarrow RH + AH\cdot$

$2AH\cdot \rightarrow AH_2 + A$

(1)では抗酸化剤が脂質ペルオキシラジカルに作用して以下に続く連鎖生長反応を停止する。すなわち、抗酸化剤が代わって酸化されて脂質ペルオキシラジカルを消去する。(2)では抗酸化剤が脂質ペルオキシラジカルの生成を阻止する。すなわち、抗酸化剤が生成した脂質ラジカルに水素を与えて反応を停止する。なお、抗酸化剤には脂質の酸化にたいして上記のように２つの段階で作用するラジカル捕捉剤の他に、光増感反応によって三重項酸素から生じる一重項酸素のエネルギーを消去する一重項酸素クエンチャーや、脂質の過酸化反応を触媒している酵素に選択的に作用して不活性化する酵素阻害剤もある、さらに、抗酸化剤と共存させることで抗酸化剤本来の抗酸化能力を増強する物質、シネルギストも知られている。これには、過酸化脂質に水素原子などを与えてラジカル化した抗酸化剤に水素原子を与えて抗酸化剤を元の形に戻す還元剤や、自動酸化の触媒となる金属とキレート化合物を作って抗酸化剤の効果を増強する金属キレート剤がある[2]。

現在、食品工業で広く使われている抗酸化剤のうち、化成品であるBHAやBHTは効力、化学的安定性の点では優れているが、その使用が人の健康に及ぼす安全性が問

題視されている。これらの継続的な長期摂取の人体に及ぼす影響に疑念がもたれているのである。したがって、このような問題がなく、安全かつ効力の高い抗酸化性物質の開発が期待され、その検索対象として天然性成分が脚光を集めている。すでに、植物油に広く存在するα-トコフェロール(ビタミンE)やゴマ油に存在するセサミノールの抗酸化能が評価されて利用に供されている。これら成分を含有、あるいは添加した油は、そうでないものに比べて変質が防止されるが、合成抗酸化剤を添加した場合に比べてその効果がかなり劣っているのも事実である。そのため、経済的で効果がより強く、人に安全な抗酸化剤の発見、開発は相変わらず続いており、ごく最近も、ショウガ科ウコン(Curcuma domestica)由来の開環型ジアリールヘプタノイドの1種であるクルクミンに強い抗酸化能のあることが判明して注目されている[1]。

本研究では、樹木の多彩なフェノール性抽出成分の天然起源の抗酸化剤源としての可能性に着目した。既存のα-トコフェロール、クルクミン、BHTを対象としながら、天然性成分の脂質自動酸化に対する抗酸化力を調べて新しい抗酸化剤開発に資することをこの最終の研究目的とした。

実験では、まず、開環型ジアリールヘプタノイド(C_6-C_7-C_6)であるクルクミンと対比するため、カバノキ科アサダ属アサダの主要抽出成分であるアサダニンに代表される閉環型ジアリールヘプタノイド類について調べた。ついで、新しい抗酸化剤の発見とともに、化合物の構造と抗酸化活性発現との相関関係についても注目し、樹木起源の天然性フェノール成分を中心に用いて実験を行った。

---

1) 内山充、松尾光芳、嵯峨井勝: "過酸化脂質と生体", 学会出版センター, p. 191-210, 255-313 (1988)

2) 中村良、川岸舜朗、渡邊乾二、大澤俊彦: "食品機能化学", 三共出版, p. 2-5 (1990)

3) 並木満夫、中村良、川岸舜朗、渡邊乾二: "現代の食品化学", 三共出版, p. 146-151 (1985)

4) 中村良、川岸舜朗、渡邊乾二、大澤俊彦: "食品機能化学", 三共出版, p. 86-87 (1990)