



各種抗酸化物の併用によるハーブ精油の劣化抑制効果

○太田香穂^{1,3}, 澤岷沙也加¹, 丸石優紀²、宮野敬之³, 小林弘司^{1,2}, 石川洋哉^{1,2}
(福岡女子大院¹, 福岡女子大², 株式会社クマモト敬和³)

目的

食品中の香りは貯蔵や加工過程で酸化劣化し、結果として食品品質が大きく損なわれる。当研究室では各種抗酸化物を用いて香りの酸化劣化防止の検討を行っている。本研究では、ローズマリー精油・レモングラス精油を用いて、精油中香氣成分に対する各種抗酸化物の劣化抑制効果を検討した。同時に、より効率的な劣化抑制を目的として、2種類の抗酸化物の併用試験を実施し、2成分間での相乗効果の発現を確認した。

試料

精油		
ローズマリー精油・レモングラス精油 (熊本県南阿蘇産、水蒸気蒸留物)		
抗酸化物 (9種)		
単一時		
Rosmarinic acid	Quercetin	α -Tocopherol
Caffeic acid	Myricetin	Pyrocatechol
Gallic acid	Kaempferol	Pyrogallol
併用時		
Rosmarinic acid vs 各種抗酸化物		

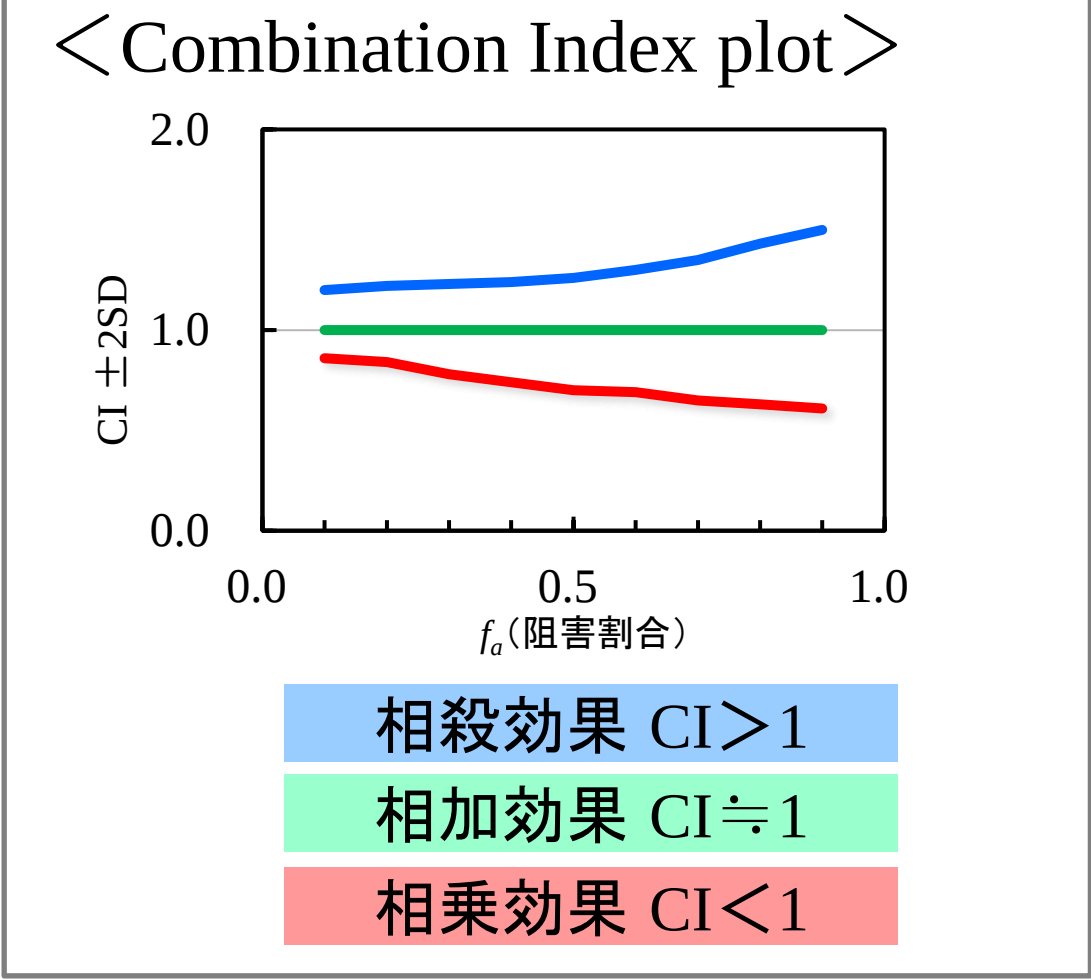
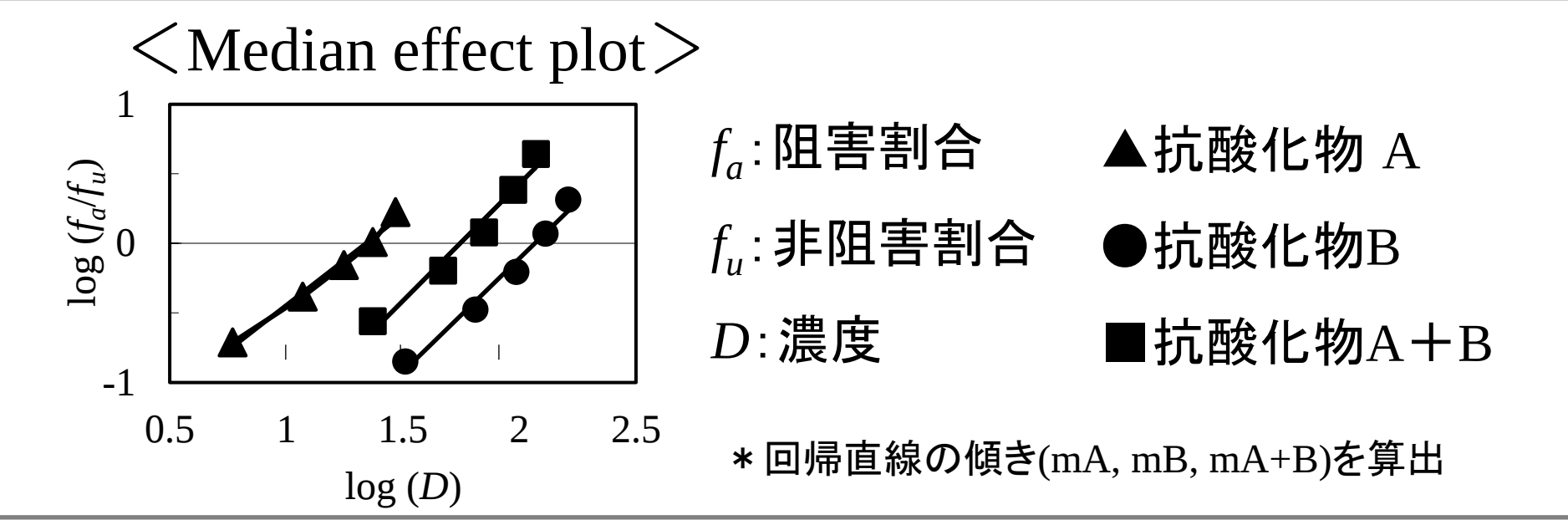
実験スキーム

ローズマリー精油 or レモングラス精油	0.5 μ L
Tween40	5 mg
20mMリン酸カリウム緩衝液	10 mL
10分間超音波処理	
試料溶液(各種抗酸化物) 200 μ L	
100 mM AAPH 2 mL	
37°C、5時間インキュベーション	
揮発性成分測定: 高速GCシステム	
併用効果解析: Median effect analysis	

併用効果解析; Median effect analysis

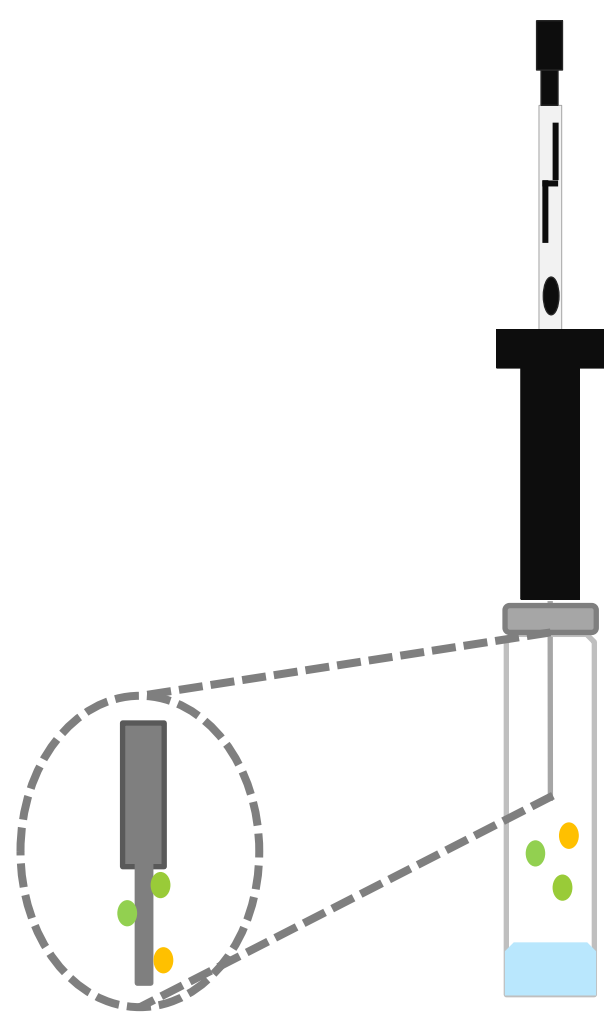
<特徴>

- 薬剤の併用効果解析法として活用
- 反応挙動(阻害曲線)から簡便に解析が可能
- 濃度レベルに応じた併用効果の判定が可能



抽出方法

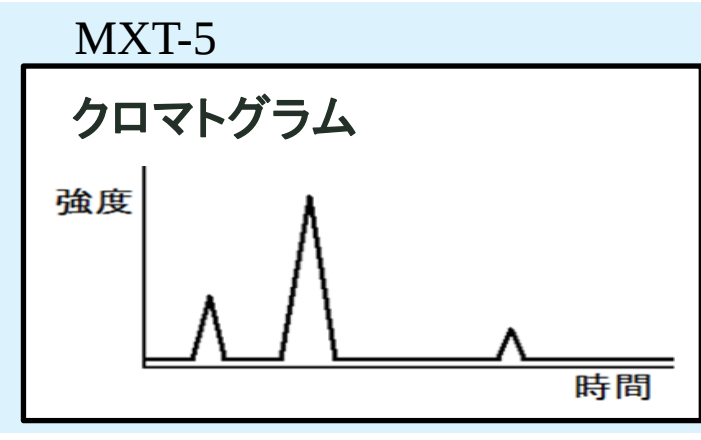
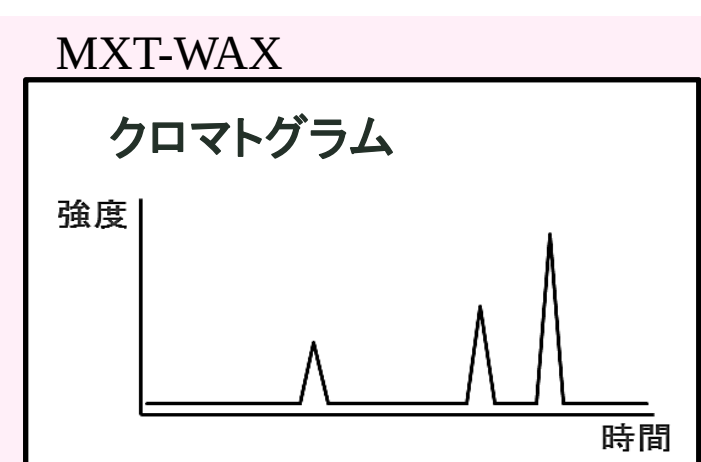
◆固層マイクロ抽出(SPME)法



分析方法

◆超高速GC分析

GC: HeraclesII
(Alpha M.O.S. Japan社製)



< GC分析条件 >

カラム: ①MXT-5(10 m × 0.18 mm、膜厚 0.40 μ m): 微極性
②MXT-WAX(10 m × 0.18 mm、膜厚 0.40 μ m): 極性
昇温温度: 40°C(10s) → 1.5°C/s → 250°C(60s)
キャリアーガス: 水素

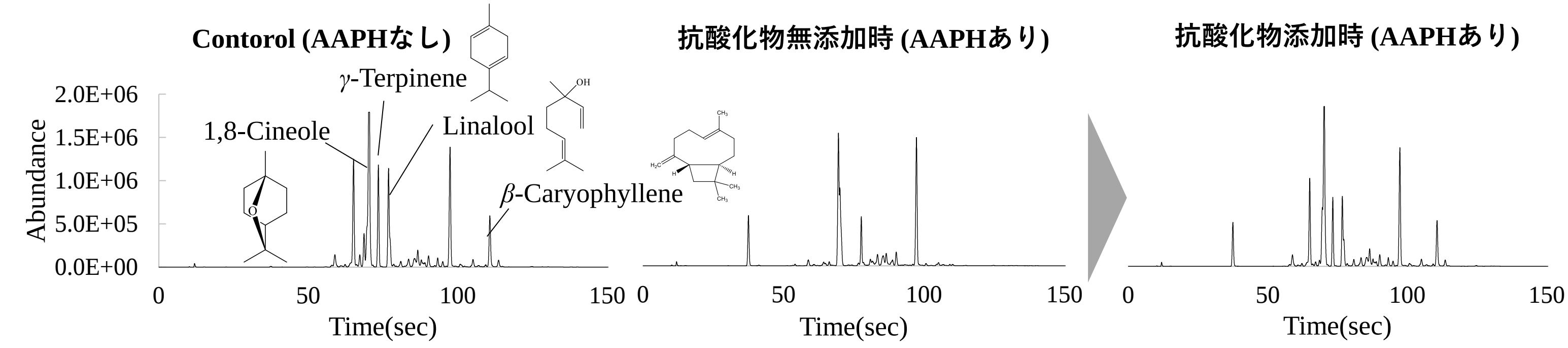
<利点・欠点>

利点: 短時間で分析可能(3分/サンプル)
→ 複数サンプルの繰り返し測定が可能
極性の異なる2カラムでの同時分析可能
→ 得られた情報をもとに多変量解析・統計処理が可能
欠点: 質量分析ができない

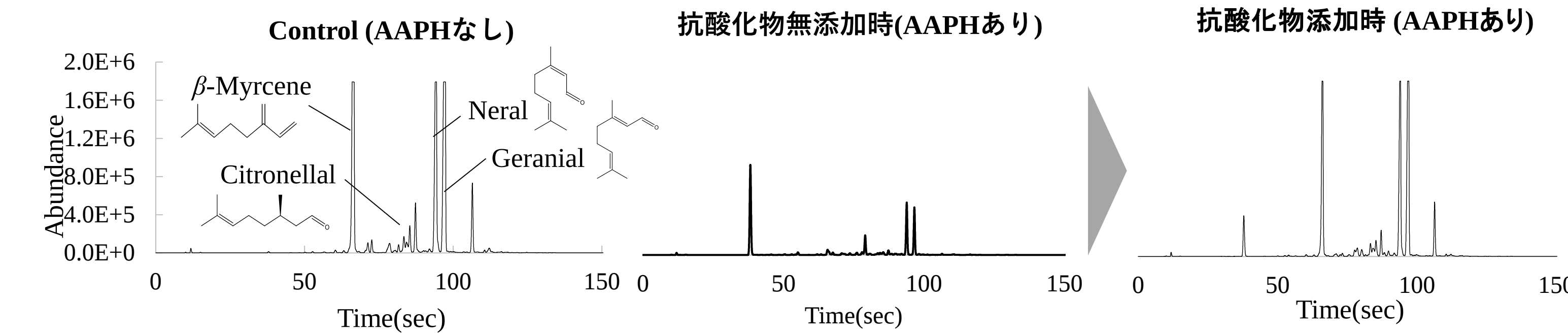
結果

◆抗酸化物の有無による各精油中香氣成分の酸化劣化挙動

Rosemary oil



Lemongrass oil



◆各種抗酸化物 単一使用時の香氣成分劣化抑制効果

各ピーク面積値を基に、下記式により阻害率から検量線を作成し、 IC_{50} 値を算出した。
 $Inhibition(\%) = (Area_{control} - Area_{AAPH}) - (Area_{control} - Area_{antioxidants}) / (Area_{control} - Area_{AAPH}) \times 100$

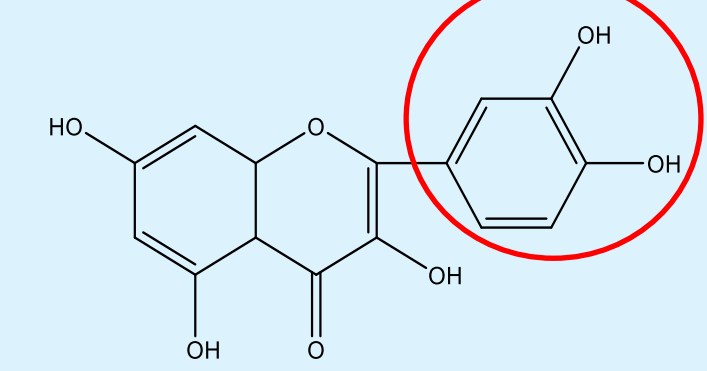
	IC_{50} (mol/ml)							
	Rosemary oil		Lemongrass oil					
	1,8-Cineole	Linalool	γ -Terpinene	β -Caryophyllene	β -Myrcene	Citronellal	Neral	Geranial
Rosmarinic acid	1.20	0.95	1.54	1.44	0.86	0.67	0.62	0.63
Caffeic acid	2.77	1.82	2.30	2.70	1.57	1.20	1.32	1.36
Gallic acid	7.43	9.23	9.23	9.76	5.89	4.92	5.82	5.90
Kaempferol	2.14	2.07	3.73	3.91	0.91	1.02	1.13	1.13
Quercetin	0.79	0.64	1.38	1.07	0.61	0.70	0.63	0.65
Myricetin	2.90	2.63	3.45	4.59	1.51	1.14	1.30	1.57
α -Tocopherol	n.d.	n.d.	n.d.	9.42	10.85	2.89	6.56	6.57
Pyrocatechol	1.51	2.04	2.58	2.83	-	-	-	-
Pyrogallol	4.42	3.77	6.80	6.93	-	-	-	-

ケルセチン、ロスマリン酸が特に強い劣化抑制効果を示した。

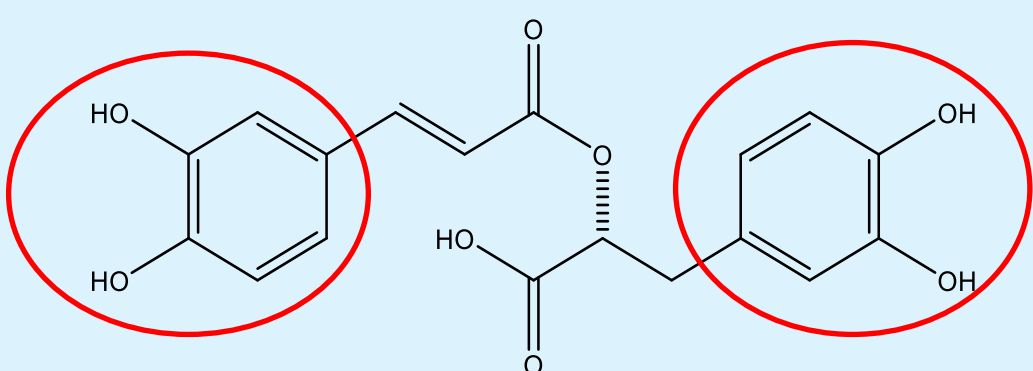
→ カテコール構造を有するロスマリン酸とケルセチンが高い活性であること、ピロカテコールがロスマリン酸の2倍の値であることから、カテコール構造が大きく寄与していることが推察された。

Catechol structure

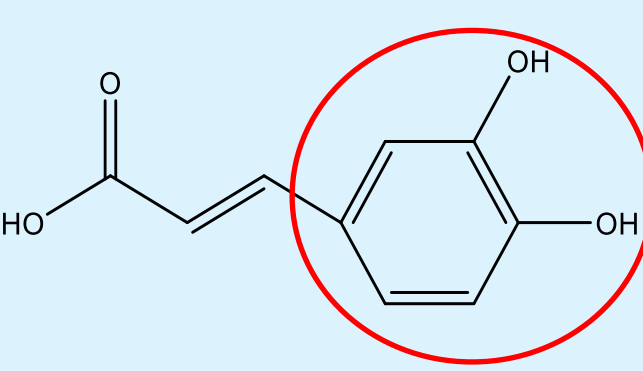
Quercetin



Rosmarinic acid



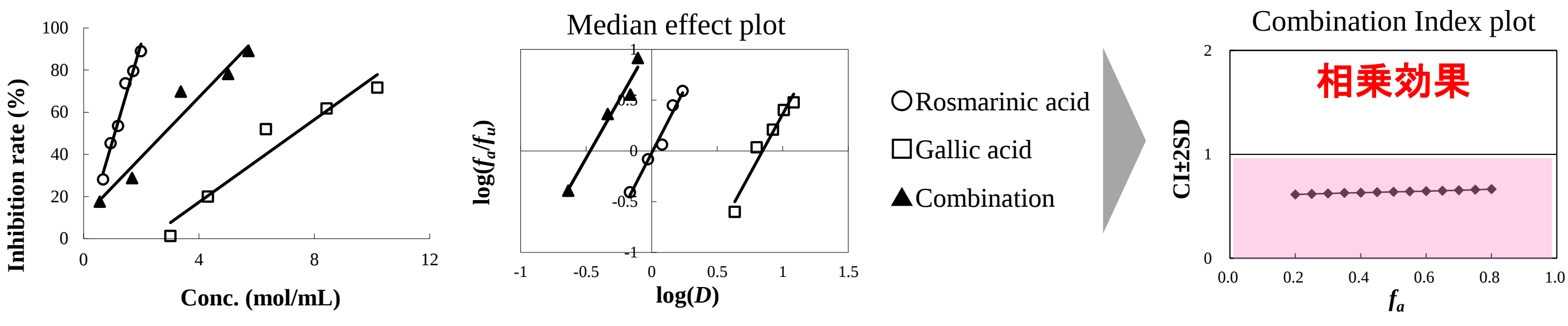
Caffeic acid



◆各種抗酸化物 併用使用時の相互作用解析結果

Median effect analysis for 1,8-Cineole

Rosmarinic acid vs Gallic acid



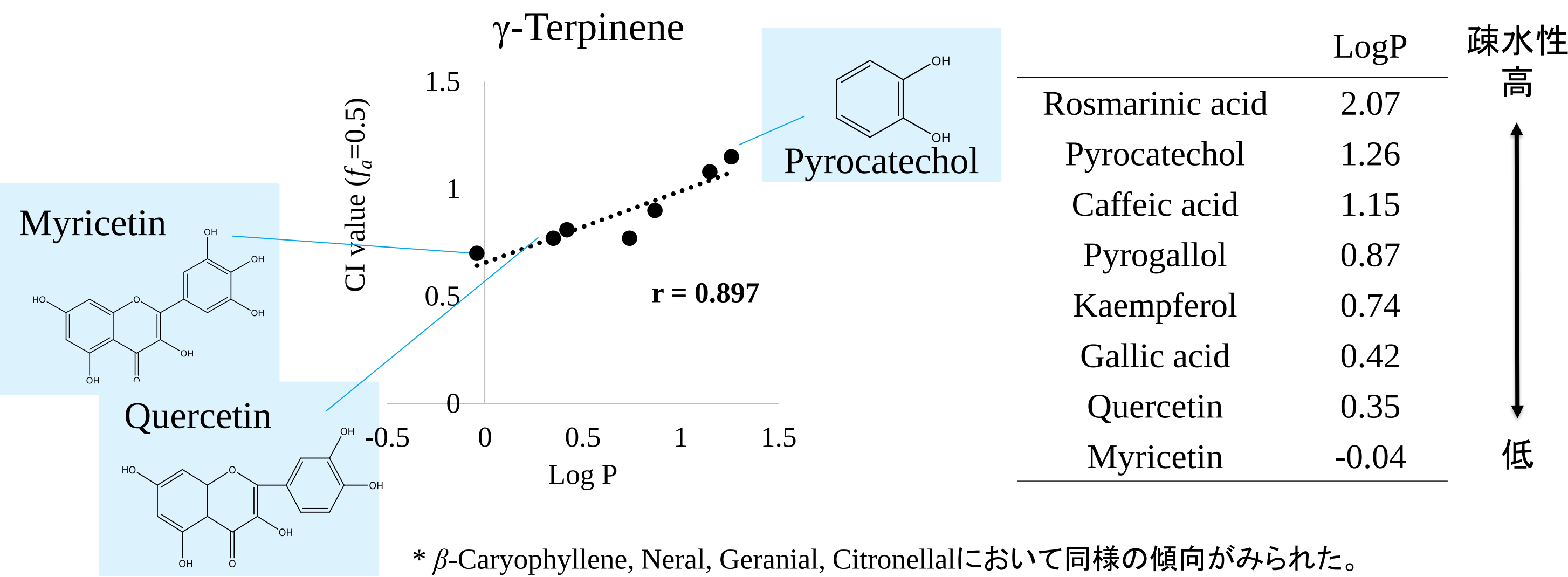
CI value -Rosmarinic acid vs Antioxidants-

Antioxidants	Rosemary				Lemongrass			
	1,8-Cineole	Linalool	γ -Terpinene	β -Caryophyllene	β -myrcene	Citronellal	Neral	Geranial
Caffeic acid	1.19 ± 0.05	1.17 ± 0.10	1.09 ± 0.05	0.96 ± 0.04	0.48 ± 0.04	0.41 ± 0.06	0.39 ± 0.06	0.50 ± 0.06
Gallic acid	0.61 ± 0.10	0.98 ± 0.10	0.82 ± 0.06	0.74 ± 0.04	0.62 ± 0.08	0.59 ± 0.13	0.73 ± 0.30	0.62 ± 0.08
Kaempferol	0.54 ± 0.06	0.85 ± 0.07	0.69 ± 0.03	0.74 ± 0.03	1.80 ± 0.38	0.90 ± 0.29	0.99 ± 0.21	0.90 ± 0.29
Quercetin	0.79 ± 0.25	1.42 ± 0.21	0.90 ± 0.03	0.78 ± 0.05	1.69 ± 0.27	0.40 ± 0.18	1.54 ± 0.34	1.31 ± 0.39
Myricetin	0.50 ± 0.06	0.79 ± 0.06	0.66 ± 0.02	0.67 ± 0.04	0.92 ± 0.16	0.42 ± 0.16	1.23 ± 0.14	0.92 ± 0.13
Pyrocatechol	0.49 ± 0.03	1.64 ± 0.11	0.83 ± 0.04	0.96 ± 0.03	-	-	-	-
Pyrogallol	1.01 ± 0.10	1.25 ± 0.18	0.87 ± 0.06	0.84 ± 0.02	-	-	-	-

Antioxidants	$f_a=0.8$							
	1,8-Cineole	Linalool	γ -Terpinene	β -Caryophyllene	β -myrcene	Citronellal	Neral	Geranial
Caffeic acid	1.05 ± 0.05	0.81 ± 0.05	1.06 ± 0.05	1.04 ± 0.04	2.79 ± 0.41	4.34 ± 1.43	3.75 ± 1.12	2.91 ± 0.54
Gallic acid	0.67 ± 0.06	0.67 ± 0.03	0.79 ± 0.06	0.83 ± 0.02	2.31 ± 0.73	1.85 ± 0.92	1.96 ± 0.50	2.21 ± 0.45
Kaempferol	0.80 ± 0.04	0.71 ± 0.05	0.87 ± 0.06	0.85 ± 0.03	3.72 ± 1.15	0.95 ± 0.38	2.16 ± 0.33	0.95 ± 0.38
Quercetin	1.11 ± 0.17	1.16 ± 0.08	0.71 ± 0.04	0.94 ± 0.05	3.03 ± 0.51	0.25 ± 0.07	1.94 ± 0.23	1.92 ± 0.28
Myricetin	0.50 ± 0.03	0.71 ± 0.04	0.73 ± 0.03	0.69 ± 0.03	2.04 ± 0.66	1.02 ± 0.49	1.57 ± 0.17	2.10 ± 0.48
Pyrocatechol	0.91 ± 0.07	0.79 ± 0.04	1.59 ± 0.15	1.00 ± 0.04	-	-	-	-
Pyrogallol	0.66 ± 0.04	0.67 ± 0.05	0.89 ± 0.07	0.83 ± 0.02	-	-	-	-

単一使用時には IC_{50} 値が高く、効果の弱かった没食子酸やミリセチンとの組み合わせで、高い相乗効果および、相殺効果においても比較的低いCI値を示した。

The correlation of Log P and CI value



一部の香氣成分において、ミリセチンなどの疎水性の低い抗酸化物を疎水性の高いロスマリン酸と組み合わせることで、相乗効果の発現につながる可能性が考えられた。

まとめ

各種抗酸化物による、精油中香氣成分の劣化抑制効果について、単一使用時にはカテコール構造を有するケルセチンやロスマリン酸などが高い抑制効果を示し、ロスマリン酸との併用時には疎水性の低いミリセチンやケルセチンとの組み合わせで高い相乗効果を発現した。これにより、香氣成分の劣化抑制をより効率的に行える可能性が示唆された。