



各種抗酸化物による精油中香気成分の劣化抑制効果

○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、加工・貯蔵中の酸化反応により大きな影響を受け、結果として食品品質が大きく損なわれる。食品中香気成分の酸化反応の抑制を目的として、各種抗酸化物が利用されている。そこで、本研究では、香りサンプルとしてローズマリー精油およびレモングラス精油を用い、精油に抗酸化物を添加することで、劣化の抑制を試みた。また、抗酸化物を2成分併用することで、相互作用効果の発現を見出し、効率的な香気成分の劣化抑制について検討を行った。

実験スキーム

ローズマリー精油 or レモングラス精油 0.5μL
Tween40 5 mg
20mMリン酸カルシウム緩衝液 10 mL

10分間超音波処理

試料溶液(各種抗酸化物) 200 μL
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

試料

精油
レモングラス精油・ローズマリー精油
(熊本県南阿蘇産、水蒸気蒸留物)

抗酸化物 (7種)
Rosmarinic acid Quercetin
Caffeic acid Myricetin
Gallic acid Kaempferol
α-Tocopherol

併用時
Rosmarinic acid vs 各種抗酸化物

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

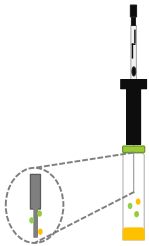
<Median effect plot>
log(I₀/I) vs log(D)
f₀: 阻害割合 ▲ 抗酸化物 A
f₀: 非阻害割合 ● 抗酸化物 B
D: 濃度 ● 抗酸化物 A+B
* 回帰直線の傾き(mA, mB, mA+B)を算出

<Combination Index plot>
CI ± 2SD vs f₀(阻害割合)
相乗効果 CI > 1
相加効果 CI = 1
相殺効果 CI < 1

抽出方法

◆固層マイクロ抽出(SPME)法

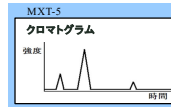
- 37°C5時間インキュベーション後
- 37°Cで30分間ヘッドスペース部吸着
- 超高速GCに導入
- 50/30 μm, DVB/CAR/PDMSファイバーを使用



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 μm): 微極性
②MXT-WAX(10 m × 0.18 mm, 膜厚 0.40 μm): 極性
昇温速度: 40°C(10s) → 1.5°C/s → 250°C(60s)
キャリアーガス: 水素

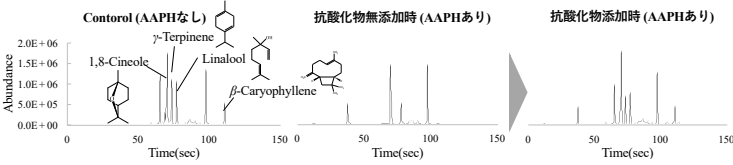
<利点・欠点>

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

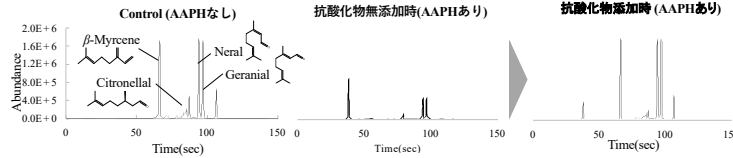
結果

◆抗酸化物の有無による各精油の酸化劣化挙動

Rosemary oil

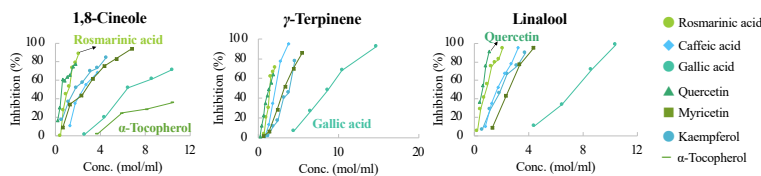


Lemongrass oil



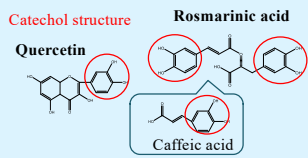
◆各種抗酸化物 単一使用時の香気成分劣化抑制効果

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



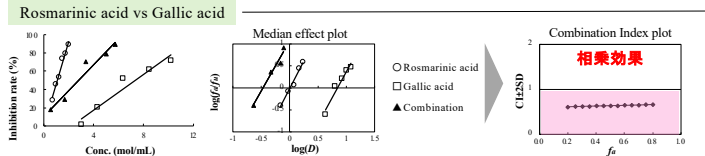
	Rosemary oil				Lemongrass oil			
	γ-Terpinene	Linalool	1,8-Cineole	β-Caryophyllene	β-Myrcene	Citronellal	Neral	Geraniol
Rosmarinic acid	1.54	0.95	1.20	1.44	0.86	0.67	0.62	0.63
Caffeic acid	2.30	1.82	2.77	2.70	1.57	1.20	1.32	1.36
Gallic acid	9.23	9.23	7.43	9.76	5.89	4.92	5.82	5.90
Quercetin	1.38	0.64	0.79	1.07	0.61	0.70	0.63	0.65
Kaempferol	3.73	2.07	2.14	3.91	0.91	1.02	1.13	1.13
Myricetin	3.45	2.63	2.90	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

Quercetin, Rosmarinic acidが特に強い劣化抑制効果を示した。
→Caffeic acidの二量体がRosmarinic acidであるが、IC₅₀値がRosmarinic acidのおよそ2倍であること、カテコール構造を有するRosmarinic acidとQuercetinが低い活性であることから、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。

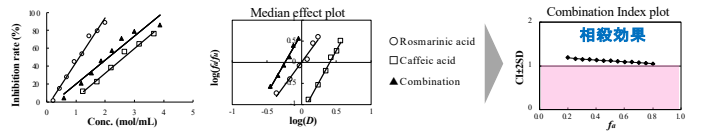


◆各種抗酸化物 併用使用時の香気成分劣化抑制効果

Median effect analysis for 1,8-Cineole



Rosmarinic acid vs Caffeic acid

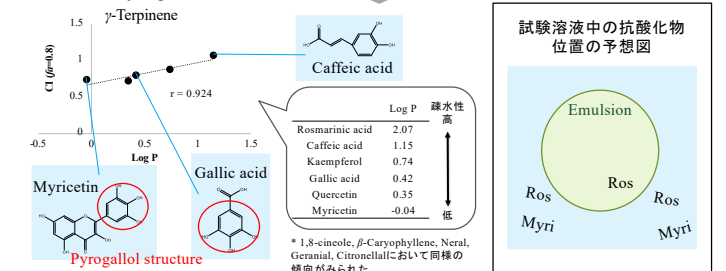


CI value -Rosmarinic acid vs Antioxidants-

Antioxidants	Rosemary							Lemongrass			
	1,8-Cineole	Linalool	γ-Terpinene	β-Caryophyllene	β-Myrcene	Citronellal	Neral	Geraniol	CI	CI	CI
	f ₀ =0.2										
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	相乗効果	相殺効果	相殺効果
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	相乗効果	相殺効果	相殺効果
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	相乗効果	相殺効果	相殺効果
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	相乗効果	相殺効果	相殺効果
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	相乗効果	相殺効果	相殺効果
	f ₀ =0.8										
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	相乗効果	相殺効果	相殺効果
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	相乗効果	相殺効果	相殺効果
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	相乗効果	相殺効果	相殺効果
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	相乗効果	相殺効果	相殺効果
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	相乗効果	相殺効果	相殺効果

単一使用時にはIC₅₀値が低く、効果が弱かったGallic acidやMyricetin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。
→ピロガロール構造が寄与している可能性が考えられた。

The correlation of Log P and CI value



まとめ

各種抗酸化物による、精油中香気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、併用時にはピロガロール構造を有する没食子酸やミリ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、香気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。