

食品化学研究に於ける酸素との関り合い

赤堀 浩

目 次

はじめに

- 一、生物殊にヒトと酸素の関係
 - 二、食品の酸化防止の研究
 - 三、カカオに含まれる抗酸化物ポリフェノール
 - 四、大豆中に含まれるイソフラボン化合物
- まとめ

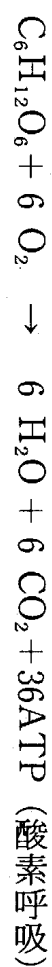
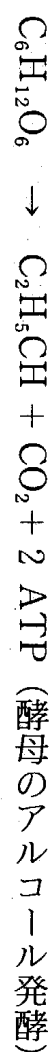
はじめに

大学で農芸化学という食糧生産に関わる応用化学の一分野を専攻した。卒業論文作成、食品会社での三五年の研究生活、その後本学に奉職して一三年を経過した。その間、学会発表などの本格的な研究活動に従事した期間は長くはなかった。しかし、今顧みると一つの研究の柱が酸素との関わり合いであったとして、この大きな流れとその中で私がやった研究をまとめて見たい。

一、生物殊にヒトと酸素の関係

地球生成は四六億年前といわれ、生物の発生は四〇〜三六億年前とされている。当時は勿論大気中には酸素が存在しなかった。生物は硫黄細菌、メタン細菌のように硫化水素、メタン発酵などにより、生体維持のエネルギーを得ていた。二七億年前にシアノバクテリアという太陽の光のエネルギーを用いて、二酸化炭素と水から光合成を行う原核生物が出現し、廃棄物として酸素を放出するようになった。始めは海中で鉄化合物の酸化に用いられていたが、飽和すると大気中に酸素が放出されるようになった。一〇億年前位から真核生物の多細胞生物が発生し、植物ではシアノバクテリアウムが細胞融合により葉緑素として光合成を行うようになった。大気中に酸素が増えてくると、有機化合物を酸化すると高能率でエネルギーが得られるので、生物にとって毒物である酸素の害を防ぐ機構を体内に作り、酸素呼吸を行うようになった。

無酸素呼吸と酸素呼吸によって得られるエネルギーの差は



と一八倍にもなる。

高等植物の地上繁茂、酸素の大気中の濃度が現在のようになったのは、五億年前位といわれている。この経緯は多くの成書を参考にされたい。

強調して置きたいことは、酸素は生体にとって毒物であり、生物は体内の種々の機構によって防禦しているという事と、このシステムがうまく行かなくなると、死をもたらすことである。

二、食品の酸化防止の研究

大学の卒業論文はフェノール系化合物の構造と抗酸化性でアニソール系の化合物にRの部分の色々異なる物質をつけて、抗酸化力を比較するための物質の合成を行った。一九五二年は漸く戦後の食糧難時代が終り、日本経済が発展し始めた年であった。

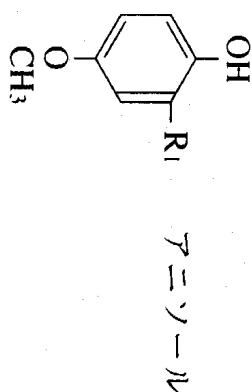
大気中の酸素は食品中油脂、殊に不飽和脂肪酸を酸化させ、過酸化脂質を作り、これが活性酸素を発生し、体内で肝臓を障害を与えたりDNAに損傷を生じ、癌の原因となる。

このため、より効果的な合成抗酸化物を作ろうとの狙いである。

図1 酸化の機構



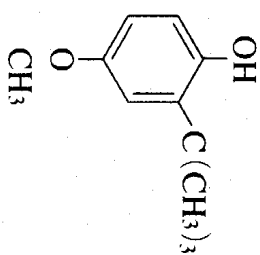
図2 R₁の異なる化合物の合成



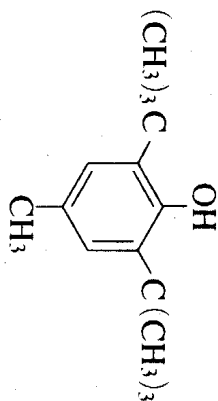
R₁の部分が立体障害を与え、抗酸化力が大きくなるとの原理で、アルキル基C7位迄のものを合成し、AOMという抗酸化力測定装置を測定した。結果は完全にまとまる前に、卒業して了ったが、炭素の数が三の処が最も効果が大きかった。

当時は食品衛生法も確立して居らず、毒性試験も全く考慮に入れなかった。その後食品添加物の規定が確立され、変異原性など発癌性の検査も厳しくなった。又一般に合成食品添加物が好まれなくなっている。しかし食品の油脂の酸化は、食品添加物の毒性より大きな問題であり、現在使われているものは主として次の四つの化合物である。

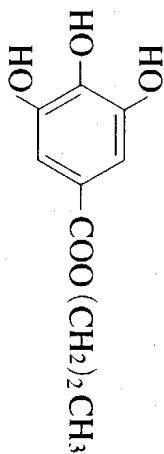
図 3



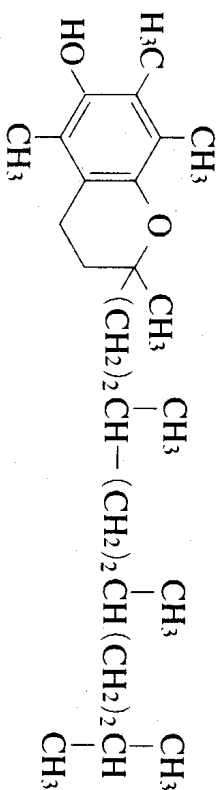
テチルヒドロキシアニソール
BHA



テチルヒドロキントルエン
BHA



没食子酸プロピル



α-トコフェノール

一方アントシア系の天然物の抗酸化性利用食品と包装法の進歩により、真空パック、窒素ガス置換、脱酸素剤による包装内の酸素の吸収によるなどの方法により、酸素による食品の酸化防止が主流となっている。

三、カカオに含まれる抗酸化物ポリフェノール

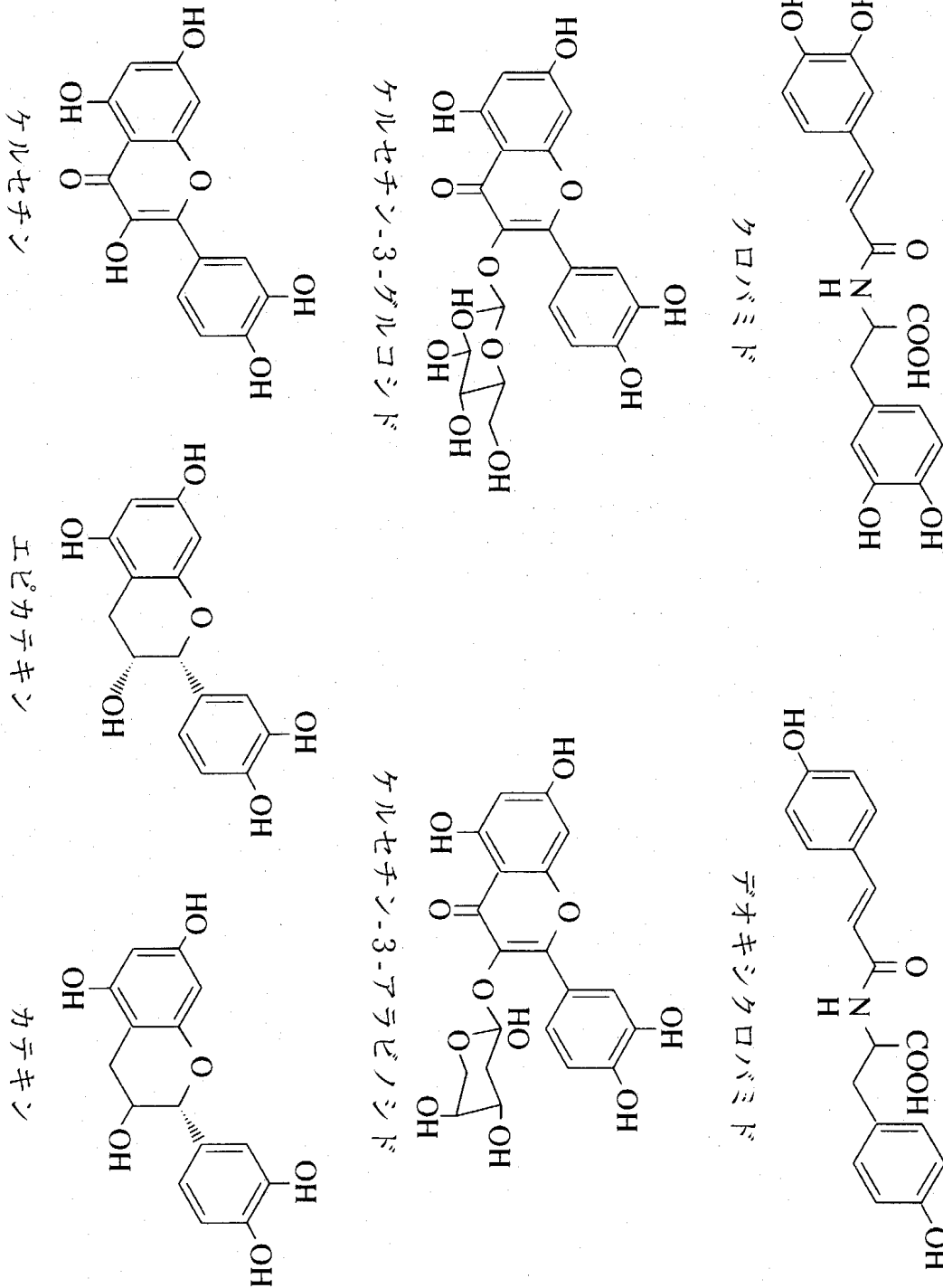
食品会社三五年間殆んど、研究所に於いて基礎研究、分析を中心にし、実際の製品を作る仕事に従事した。その中で酸素に関り合いのある物質は、カカオに含まれるポリフェノール縮合物タンニンである。カカオは製品としてはチョコレート、飲料ココアの型で食されるが、その独特の色、収斂味を有する渋味、苦味はタンニンとして含まれるアルカロイド・テオブロミンとポリフェノールに由来する。だが一九六〇年頃迄は味の面で注目されて、焙煎^{ロースト}、捏和^{コンチング}、アルカリゼーションの工程によっての変化の研究を行った。ポリフェノールの分離定量法を先ず確立したが工程中の変化は大きな差が認められなかった。

表1 一〇〇gカカオマス中のタンニン、ポリフェノールの含量

カカオビーンズの種類	ガーナ (ベースビーンズ)	エクアドル (フレーバービーンズ)
タンニン	三・三一g	三・九八g
エピカテキン	六四〇mg	三六〇mg
カテキン	三一mg	九五mg
ケルセチン	一・三mg	一・一mg

(日本食品分析センター値)

図4 カカオマスに含まれるポリフェノール類



私の研究はそこ迄であったが一九八〇年代に入り、食品の機能に第三の働きとして、免疫、分泌、神経、循環消化統御系を調節することにより病氣予防の効果が脚光を浴び、機能性食品の研究が盛んになって来た。

それ以前から欧米型肉食中心の食生活に拘らず、フランス人には虚血性心疾患による死亡率が低い事が注目され「フレンチパラドックス」といわれていた。この疫学的研究より、フランス人が赤ワインを良く飲む習慣による事が判り、赤ワインには大量のポリフェノール、フラボノイド類が含まれる為と解析された。

カカオにも大量のポリフェノールが含まれる処から一九九五〜一九九七年、チョコレート・ココア国際栄養シンポジウム⁽¹⁾が東京で開かれ、この中で種々の機能性が発表されたが、基本はポリフェノールの活性酸素消去作用である。

個々のポリフェノールにより効果は種々異なるが、総合的試験は脱脂カカオマスポリフェノール画分(CMP) 八〇%エチルアルコール抽出物 縮合型タンニン 五五・二% 非重合フラバン 三六・七%とカカオマスタンニン区分(CMT) CMPを更に分画した分子量五〇〇〜一〇〇〇区分 縮合型タンニン 七八・八%を用いている。

ヒトの体内では種々の反応で活性酸素が発生する。これは有害であるので、体内では活性酸素消去酵素(例スーパーオキシサイドスモーターゼ)により消去している。恒常性の保たれている間は良いが、バランスが崩れた時、食物として摂取したポリフェノールが消去作用をしてくれるのである。

この他ポリフェノールの抗菌作用が注目されている。CMP、CMTによる効果の研究を次に簡単に述べる。

(先述会議での発表) (1995~1997)

(1) フリーラジカルの過酸化脂質の低下

○変異原性、発癌性の抑制 これはフリーラジカルによるDNAの損傷防止

○動脈硬化による循環器系疾患の予防

タンニンとしてカカオ中に一〇〇g当り三〜四g含まれる。生豆中にはエピカテキン、カテキン、ケルセチン、ケルセチンの配糖体やクロバミド、デオキシクロバミドの形で含まれるが生豆の発酵、乾燥の際に糖鎖がはずれ縮合してタンニン主体となって、原料豆として、製品製造工程に入る。これらのポリフェノールの構造は図4の通りである。主成分はエピカテキンカテキンでポリフェノールの抗酸化性はチョコレート^①の油脂の酸化が殆んど生じないことから判っている。

原因となる低密度リポ蛋白質の酸化防止

○アレルギー抑制、免疫力調節 体内に侵入した異物破壊のため、マクロファージ、好中球などが作用し、活性酸素が発生する。過剰の活性酸素を吸収して、アレルギーの発生を予防する。又酸化による免疫力の昂進を抑制ストレスホルモンを抑制する。

○糖尿病予防 インスリン依存性糖尿病はβ細胞が活性酸素による破壊が原因。これを予防。又ミトコンドリアの三二四三位の塩基アデニンがグアニンに変化するのを抑える。高血糖状態で起るグリケーションに係する活性酸素の抑制により、糖尿病による二次障碍の防止

○老化、痴呆化抑制 老化も活性酸素によるDNA損傷 痴呆化は活性酸素によるアミロイドなどの生成が神

経組織損傷の防止

(2) 抗菌性 ポリフェノールの微生物の生育抑上作用 具体的には抗う性 胃潰瘍原因ピロリ菌、O—一五七 大腸菌抑制が認められている。

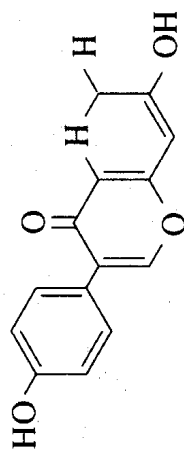
これらの作用がココアの消費を増大させたことは良く知られている。

四、大豆中に含まれるイソフラボン化合物

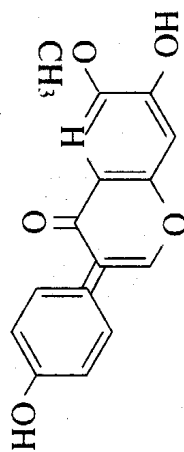
大豆は中国東北部が起源地と考えられ、日本へは、弥生時代中国から渡来したものと思われる。その後、豆腐、納豆、味噌、醤油などの加工食品が発達し、日本の食生活を特徴づける極めて重要な蛋白質供給源の食品素材になっている。日本人の一人一日摂取量は約六五gになっている。

しかし、日本の戦後の食生活の洋風化に伴い、消費が減少の方向に進んでいる。又世界的に見ると肉食化の方向に進んでいる。しかし、牛肉1kg生産するには、飼料10kgが必要といわれ、大豆蛋白質をそのまま摂取すれば資源的に極めて有効と考えられる。そのため一九七〇年頃より大豆より肉様組織製品を作ることと豆乳を利用の研究が世界的に進められた。私もこの研究に従事したが、大豆は日本風食品として利用する時には何等問題とならないが、洋風食品に加工しようとする、収斂味、色調でその成分であるイソフラボンが問題になった。このため大豆に含まれるイソフラボンとその除去法を研究した。大豆に含まれるイソフラボンは次のような化合物(図5)で、その分離固定の研究を九州大学農学部渡辺教授の研究室と共同で行い、ゲネステインその配糖体 ゲ

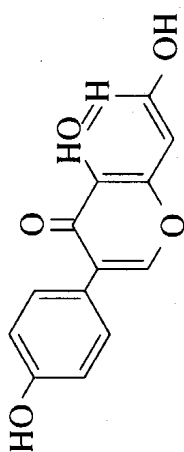
図5 大豆中のイソフラボノイド



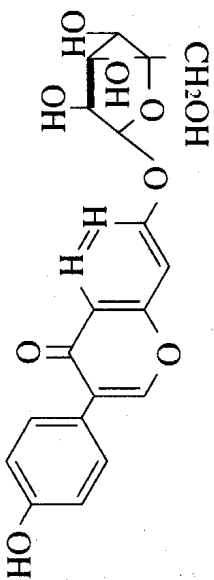
ダイゼイン



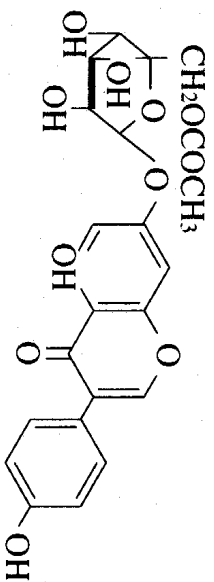
グリシチン



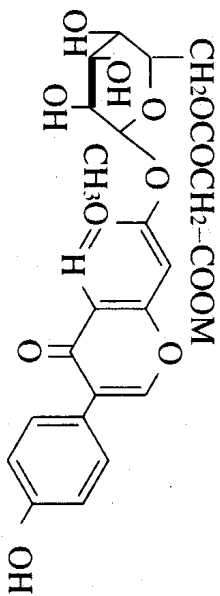
ゲニステイン



ダイズイン



6"-0-アセチルゲニスチン



6"-0-メロニルゲリスチン

ネスチン、ダイゼイン、ダイズイン、グリステイン、グリシチンの他、6-0-アセチルダイズイン、6-0-アセチルゲネスチンを見出して発表した。⁽²⁾ 具体的味覚改良は配糖体タイプの方が強いので、乳酸菌を用い加水分解してやることにより解決した。しかし、大豆の洋風タイプ加工品は市場で評価を得られず低迷している。

一方一九九〇年NCI、米国国立癌研究所が疾病に対する食品の予防効果の研究プログラムを行い、日本人と欧米人を比較して、次の事が判った。

それは心臓病による死亡率、骨粗鬆病、乳癌、前立腺癌の死亡率がに日本人が非常に低いということである。

これは解析の結果、大豆イソフラボン及びサポニンの持つ活性酸素消去作用とエストロゲン作用(性ホルモン)による。大豆の摂取量が先に述べた、日本人六五gに対しアメリカ人は五gに過ぎないことが原因と考えられ、大豆の機能性成分として脚光を浴びて、今日に到っている。

大豆に含まれるイソフラボンは登熟期の温度に大きく左右されるが、九・四〜一九五mg/一〇〇gゲネスチン系がダイゼイン系の倍位で、ゲネスチン系は少ない (Tsukamoto 5)⁽³⁾

機能性はエストロゲン類似構造物の作用以外はフラボンの抗酸化性であり、カカオポリフェノールと同じDN A損傷防止、血中低密度リポ蛋白質の酸化防止が良く研究されている。

このように当初、イソフラボンは味覚阻害物質として考えられていたが、現在は活性酸素消去作用に注目され機能性食品成分と考えられている。又大豆イソフラボンを濃縮したサプリメント食品(栄養補助食品)も販売されている。

まとめ

生物が酸素による有機化合物を酸化して生活するシステムを確立して、高効率でエネルギーを摂取して生活するようになったが、一面酸素は生物にとって毒で、殊に、体外内で発生した過酸化化合物より発生する活性酸素は、DNAの損傷その他極めて危険である。植物は体内に種々のポリフェノール化合物を作り、この防除に務めている。又ヒトはスーパーオキシド・デスムーターゼなどの酵素で、活性酸素を分解して害を防いでいる。しかしこの恒常性がこわれないためにも、食物としてポリフェノール類を摂取することが必要である。私は、ポリフェノール化合物と研究生活で、種々関係して来た。しかし、食品の機能性が注目される以前に研究生活の第一線から退いたためこの面の貢献は出来なかつたが、今考えて見ると、生物の進化と活性酸素との戦いの歴史の中で、ほんの少し関与したと考えている。

注

- (1) チョコレート・ココア国際栄養シンポジウム(一九九五〜一九九七年) 講演要旨
- (2) Agri Biol Chen 44 (2) 469 (1980)
Agri Biol Chen 43 (7) 1415 (1979)
- (3) Tsukamoto et al. J. Agri Food Chem 69 1184 (1995)