

学位論文題名

熱帯産果実非可食部の抗酸化性に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、果実・野菜の摂取が、生活習慣病をはじめとする多くの疾病あるいは老化の予防に有効であると示されている。果実や野菜に含まれる抗酸化物質がそれらの予防に関与していると考えられ、植物性食品の研究が盛んに行われてきている。果実の非可食部の抗酸化性の研究は、リンゴをはじめ、ブドウ、柑橘類などで多くの報告があるが、熱帯産果実での報告は少ない。熱帯産性植物は強い紫外線のもとで、自身を守るためにより多くの防御物質を合成していると推定されており、未知の活性成分が含まれている可能性がある。また、非可食部の大部分は廃棄されているのが現状である。そこで、廃棄物の有効利用の観点からも、本論文では熱帯産果実の非可食部に注目して抗酸化成分の探索と利用研究を行った。

1) 各種熱帯産果実のポリフェノール含量と抗酸化性の評価

選択した8種の熱帯産果実(アボカド、マンゴー、カニステル、パッションフルーツ、パパイヤ、キワノ、キウイフルーツ、スターフルーツ)の非可食部(種子部および外果皮部)の抗酸化能とフェノール含量をその可食部(果実部)と比較し、さらにポリフェノール含量と抗酸化能との関係についても検討した。その結果、分析した全ての果実で、可食部より非可食部の方がポリフェノール量が高かった。その中で、マンゴー種子部(153 mg/g DW)が最も高く、次にアボカド種子部およびカニステル種子部であった。マンゴー、スターフルーツおよびアボカドの外果皮部も高かった。一方、キワノ、パパイヤおよびパッションフルーツの外果皮のポリフェノール含量は相対的に低い値であった。全果実の可食部のポリフェノール含量は1~12 mg/g DWの範囲の低い値であった。

DPPHおよびABTSラジカル消去活性もポリフェノール含量と同様に、可食部に比べて、非可食部で高いラジカル消去活性がみられた。特に、マンゴーの非可食部で高く、マンゴー種子部のDPPHラジカル消去活性は4188 TEAC μmol と最も高い値であり、果皮部(1846 TEAC μmol)もそれに続く高値を示した。また、スターフルーツ果皮部およびアボカドの果皮部、種子部も比較的高い値を示した。一方、キワノ、パパイヤおよびパッションフルーツの外果皮の消去活性は低い値を示した。また、全果実の可食部も7~153 TEAC μmol の範囲の低値であった。ABTSラジカル消去活性もDPPHラジカル消去活性と同様の傾向を示した。DPPHラジカル消去活性とポリフェノール含量の相関係数は種子部(0.9738)、外果皮部(0.9266)で共に高い値が得られ、同様の結果がABTS法でも得られた。このように調べた熱帯産果実の非可食部において、ラジカル消去活性とポリフェノール含量との間に高い正の相関が認められた。一方、鉄イオンキレート能は、キワノ、パパイヤの外果皮で高い値となった。キワノ、パパイヤの外果皮はポリフェノール含量およびDPPH・ABTSラジカル消去活性は特に低い値であったので、鉄イオンに結合する他の成分の存在が示唆された。

2) マンゴー種子に含まれるラジカル消去活性物質の単離および食品加工への応用

ウルシ科のマンゴー種子のメタノール抽出物の抗酸化性を DPPH ラジカル消去活性を指標に測定したところ、酢酸エチル可溶性画分に高いラジカル消去活性がみられた。酢酸エチル可溶性画分より、活性物質を単離し、各種機器分析により、既知物質 methyl gallate および pentagalloylglucose を同定した。両者はコーヒー酸に匹敵する DPPH ラジカル消去活性を示し、マンゴー種子生重当たりの含量も高いので (methyl gallate 1%、pentagalloylglucose 2%)、マンゴー種子の高い抗酸化性に寄与していると考えられる。次に、食品加工への応用として比較的脂質含量が高く保存期間の長いクッキーにマンゴー種子ポリフェノールを添加し、脂質酸化抑制についても検討を行った。その結果、50 °C、50 日間の保存で、マンゴー種子ポリフェノール添加クッキーは、無添加クッキーに対して脂質酸化を 91%抑制した。マンゴー種子はポリフェノール含量も多く抗酸化能も高いので、このことが、クッキーの脂質酸化を抑制したと考えられる。

3) アボカド非可食部（種子部、外果皮部）に含まれるラジカル消去活性物質の単離

クスノキ科のアボカド種子のメタノール抽出物の抗酸化性を DPPH ラジカル消去活性を指標に測定したところ、酢酸エチル可溶性非酸性画分と酢酸エチル可溶性酸性画分に高いラジカル消去活性がみられたので両者を分析した。その結果、酢酸エチル可溶性非酸性画分より、活性物質を単離し、各種機器分析により、既知物質 (+)-catechin および (-)-epicatechin を同定した。さらに、逆相 HPLC により、標準物質との保持時間との比較により(-)-epicatechin の三量体である procyanidin C1 を推定した。同様に、酢酸エチル可溶性酸性画分より、LC-MS 分析により、procyanidin B1 および B2 を同定した。

次に、アボカド外果皮のメタノール抽出物の抗酸化性を DPPH ラジカル消去活性を指標に測定したところ、種子と同様に酢酸エチル可溶性非酸性画分と酢酸エチル可溶性酸性画分に高いラジカル消去活性がみられたので両者を分析した。その結果、酢酸エチル可溶性非酸性画分より、TLC および逆相 HPLC により、(-)-epicatechin を同定した。同様に、酢酸エチル可溶性酸性画分より、TLC および逆相 HPLC により、procyanidin B2 および C1 を同定した。以上の化合物はコーヒー酸よりも高い DPPH ラジカル消去活性を有するので、これらの procyanidin 類がアボカド非可食部の高いポリフェノール含量および抗酸化性に寄与していると推察される。

4) ドリアン種子に含まれるラジカル消去活性物質の単離および加熱での変化

パンヤ科のドリアン種子のメタノール抽出物の抗酸化性を DPPH ラジカル消去活性を指標に測定したところ、酢酸エチル可溶性画分に高いラジカル消去活性がみられた。酢酸エチル可溶性画分より、逆相 HPLC により、活性物質として(-)-epicatechin を同定し、さらに分取 TLC および ESI-MS により、procyanidin B2 を同定した。両者は既知物質であるが、ドリアン種子成分としては初めての報告である。ドリアン種子は加熱することで食することができるので、加熱温度による抗酸化性の変化を調べた。その結果、一般の加熱温度では十分にポリフェノール含量と DPPH ラジカル消去活性を保持できることが明らかとなった。

以上のことから、従来大部分が廃棄されている熱帯産果実非可食部には、ラジカル消去活性の高い物質が多く含まれ、また、今回分析したマンゴー種子およびドリアン種子抽出物は加熱によっても安定なので食品加工にも利用できることが明らかとなった。廃棄物利用の観点からも抗酸化素材としての有効性が示唆された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 川 端 潤

副 査 教 授 原 博

副 査 助 教 加 藤 英 介

学 位 論 文 題 名

熱帯産果実非可食部の抗酸化性に関する研究

本論文は和文 105 頁、図 58、表 1、スキーム 7、引用文献 54 からなり、参考論文 1 編が付されている。

近年、果実・野菜の摂取が、生活習慣病をはじめとする多くの疾病あるいは老化の予防に有効であると示されている。果実や野菜に含まれる抗酸化物質がそれらの予防に関与していると考えられ、植物性食品の研究が盛んに行われてきている。果実の非可食部の抗酸化性の研究は、リンゴをはじめ、ブドウ、柑橘類などで多くの報告があるが、熱帯産果実での報告は少ない。熱帯産性植物は強い紫外線のもとで、自身を守るためにより多くの防御物質を合成していると推定されており、未知の活性成分が含まれている可能性がある。また、非可食部の大部分は廃棄されているのが現状である。そこで、廃棄物の有効利用の観点からも、本論文では熱帯産果実の非可食部に注目して抗酸化成分の探索と利用研究を行った。

1) 各種熱帯産果実のポリフェノール含量と抗酸化性の評価

選択した 8 種の熱帯産果実（アボカド、マンゴー、カニステル、パッションフルーツ、パイナップル、キウイフルーツ、スターフルーツ）の非可食部（種子部および外果皮部）の抗酸化能とフェノール含量をその可食部（果実部）と比較し、さらにポリフェノール含量と抗酸化能との関係についても検討した。その結果、分析した全ての果実で、可食部より非可食部の方がポリフェノール量が高かった。その中で、マンゴー種子部が最も高く、次にアボカド種子部およびカニステル種子部であった。マンゴー、スターフルーツおよびアボカドの外果皮部も高かった。

DPPH および ABTS ラジカル消去活性もポリフェノール含量と同様に、可食部に比べて、非可食部で高いラジカル消去活性がみられた。特に、マンゴーの非可食部で高く、スターフルーツ果皮部およびアボカドの果皮部、種子部も比較的高い値を示した。DPPH ラジカル消去活性とポリフェノール含量の相関係数は種子部 (0.9738)、外果皮部 (0.9266) で共に高い値が得られた。一方、鉄イオンキレート能は、キウイ、パイナップルの外果皮で高い値となった。

2) マンゴー種子に含まれるラジカル消去活性物質の単離および食品加工への応用

マンゴー種子のメタノール抽出物より活性物質として methyl gallate および pentagalloylglucose を同定した。両者は高い DPPH ラジカル消去活性を示し、含量も高いので (methyl gallate 1%、pentagalloylglucose 2%)、マンゴー種子の高い抗酸化性に寄与していると考えられる。次に、食品加工への応用として比較的脂質含量が高く保存期間の長いクッキーにマンゴー種子ポリフェノールを添加し、脂質酸化抑制についても検討を行った。その結果、50 °C、50 日間の保存で、マンゴー種子ポリフェノール添加クッキーは、無添加クッキーに対して脂質酸化を 91%抑制した。

3) アボカド非可食部（種子部、外果皮部）に含まれるラジカル消去活性物質の単離

アボカド種子のメタノール抽出物より活性物質として (+)-catechin、(-)-epicatechin、procyanidin B1、B2 および C1 を同定した。同様にアボカド外果皮より(-)-epicatechin、procyanidin B2 および C1 を同定した。これらの procyanidin 類がアボカド非可食部の高いポリフェノール含量および抗酸化性に寄与していると推察された。

4) ドリアン種子に含まれるラジカル消去活性物質の単離および加熱での変化

ドリアン種子のメタノール抽出物より活性物質として(-)-epicatechin および procyanidin B2 を同定した。ドリアン種子は加熱して食することができるので、加熱温度による抗酸化性の変化を調べた。その結果、一般の加熱温度では十分にポリフェノール含量と DPPH ラジカル消去活性を保持できることが明らかとなった。

以上のことから、熱帯産果実非可食部には、ラジカル消去活性の高い物質が多く含まれ、また、マンゴー種子およびドリアン種子抽出物は加熱によっても安定なので食品加工にも利用できることが明らかとなった。これは、新たな抗酸化素材としての熱帯産果実廃棄物利用の有効性を示唆する特筆すべき成果である。

よって審査員一同は、松坂裕子が博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。