

「最上紅花のはなびら入り庄内大豆」と 「庄内柿酢」の抗酸化作用と健康について

平松 緑*

1 はじめに

老化、および癌、脳卒中、心臓病、糖尿病などの生活習慣により生ずる生活習慣病の発症に活性酸素・フリーラジカルが関与している。「医療費削減のために自ら病気を予防しましょう」と国が「健康21」で提唱し、それにならって、各県や市も運動している。

緑黄色野菜や果物は、見事な抗酸化物である。緑黄色野菜や果物にはビタミンC、カロチンおよび色素のフラボノイドが含まれている。赤ワインが健康によいのはぶどうの皮の裏にある色素、「アントシアニン」によるところが大きい。緑茶は総称した「カテキン」という成分を多く含んでいる。これらの色素成分はフラボノイドやポリフェノールであり、これらの構造をもつものは、活性酸素・フリーラジカルを消去することが知られている(図1)¹⁾。

大豆はからだによく、フラボノイドのイソフラボン(ダイゼイン、ゲネスチンなど)を含有している(図1)。一方、庄内柿には渋みのタンニン(フラボノイ

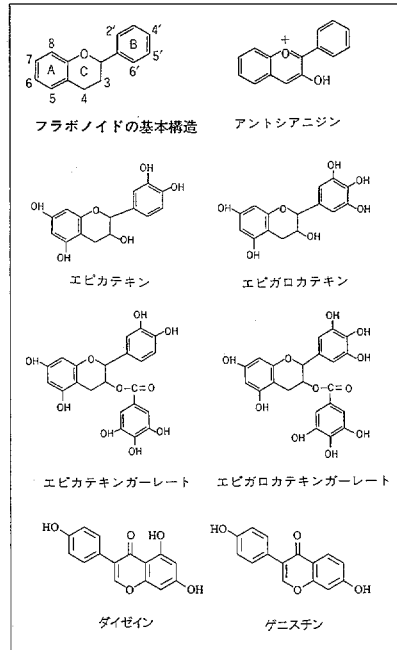


図1 フラボノイドの基本構造とアントシアニン、カテキン及びイソフラボンの構造

* 東北公益文科大学 midori@koeki-u.ac.jp

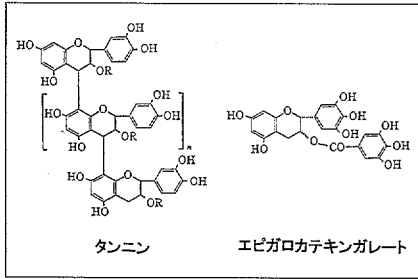


図2 タンニンの構造

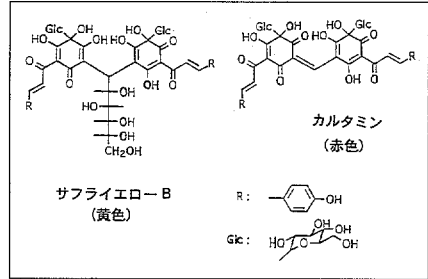


図3 サフライエローとカルタミンの構造

ドの縮合物)がある(図2)。最上紅花の花びらには黄色や赤色色素のフラボノイドがある(図3)。「庄内大豆と最上紅花のはなびら混合物」は地元の酒田市在住の方から、また「平種無柿の庄内柿酢」は羽黒町在住の方から健康への研究を依頼され、両者はともに興味深い、優れた抗酸化作用を有する結果が得られたので紹介する。

2 実験方法

(1) 実験材料

1) 「庄内大豆と最上紅花のはなびら混合物」

庄内大豆(黄色の大豆)と最上紅花の粗挽き粉およびその対照として用いた黒豆コーヒー(挽き粉)は、食品加工(本久、酒田市)より提供された。使用したものは、①大豆8gと最上紅花2gの混合物、②大豆80gと最上紅花8gの混合物、③大豆80gと最上紅花4gの混合物、④大豆80gと最上紅花3gの混合物、⑤大豆80gと最上紅花1gの混合物および⑥黒豆大豆(100%)である。

これらの試料20mgに水2mlを加え、ホモジェナイズして10,000回転で10分間冷却遠心し、その上澄みを実験に使用した。

2) 「平種無柿の庄内柿酢」

「平種無柿の庄内柿酢」は、太田建設株式会社より提供された。種類は2種類あり、発酵菌により異なり、①米麹菌と②イースト菌醸造のものを使用した。

そのほかに対照として、③黒酢（瑞穂酒造株式会社、沖縄県）、④米酢（株式会社ミツカン、愛知県）、および⑤バルサミコ酢（イタリア製品）を使用した。

(2) フリーラジカル消去作用の分析

活性酸素の反応は、電子の授受反応である。物質の一番小さいものは原子、続いて分子、さらにアミノ酸、脂肪酸、蛋白質や脂質などこれらは体内にあるが、これらの周りを電子が1個まわっている。これをフリーラジカルという。1個の電子はよその物質から電子を奪って2個になり、安定になろうとする性質がる。1個の電子をもつ物質が多い状態を酸化状態といい、病気になりやすい。少しでも電子1個の状態を取り去る食品（抗酸化食品）の開発が望まれる。

そこで、実験にはフリーラジカルの指標として、1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカル（和光純薬工業株式会社）を用いた。エタノールは特級を使用した。

DPPHはエタノールに溶解し、 $30\mu\text{M}$ 濃度とした。試料は水に溶解して実験に用いた。ついで、 $30\mu\text{M}$ DPPHエタノール溶液 $100\mu\text{l}$ に試料溶液 $100\mu\text{l}$ を加え、ボルテックスミキサーで攪拌後、試料溶液を扁平セルにとり、電子スピン共鳴装置を用いてDPPHフリーラジカル濃度を測定した。

3 実験結果

(1) DPPHフリーラジカルの消去作用

$15\mu\text{M}$ DPPHエタノール溶液を電子スピン共鳴装置で分析すると、5本線のシグナルが得られた（図4）。両端のシグナルはマンガンで、外部標準として用いている。DPPHラジカルの濃度は、DPPHラジカルの5本線の真中のシグナルの高さに対する左側のマンガンシグナルの高さの

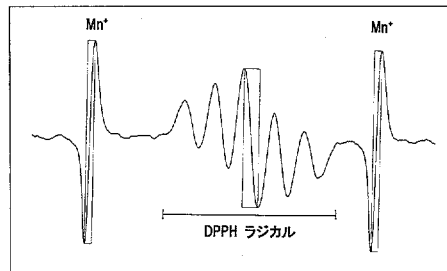


図4 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカルのスペクトル

比（相対比）で示した。

(2) 「庄内大豆と最上紅花のはなびら混合物」

試料6種類は $15\mu\text{M}$ DPPHフリーラジカルを消去した。大豆80gと最上紅花1gの混合物（10mg/ml）は完全に $15\mu\text{M}$ DPPHラジカルを消去した（図5-1）。大豆80gと最上紅花3gの混合物（1mg/ml）は完全にはDPPHフリーラジカルを消去しなかった（図5-2）。大豆80gと最上紅花1gの混合物（1mg/m）は、 $15\mu\text{M}$ DPPHラジカルを半減した（図5-3）。

6種類の試料は、いずれも $15\mu\text{M}$ DPPHラジカルを濃度依存性に消去した

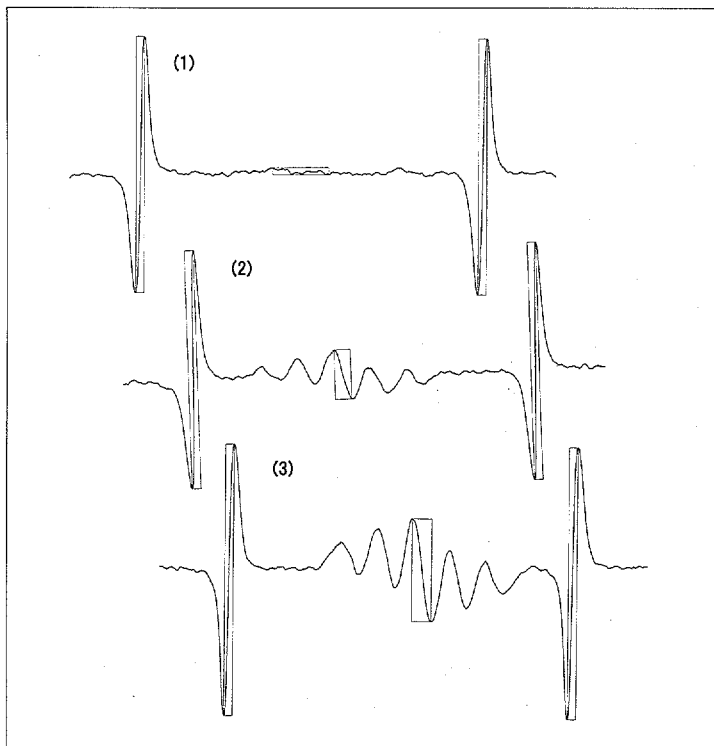


図5 最上紅花のはなびら入り庄内大豆の1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカルに対する消去作用のスペクトラム

- (1) 大豆80gと最上紅花1gの混合物10mg/ml.
- (2) 大豆80gと最上紅花3gの混合物1mg/ml.
- (3) 大豆80gと最上紅花1gの混合物1mg/m.

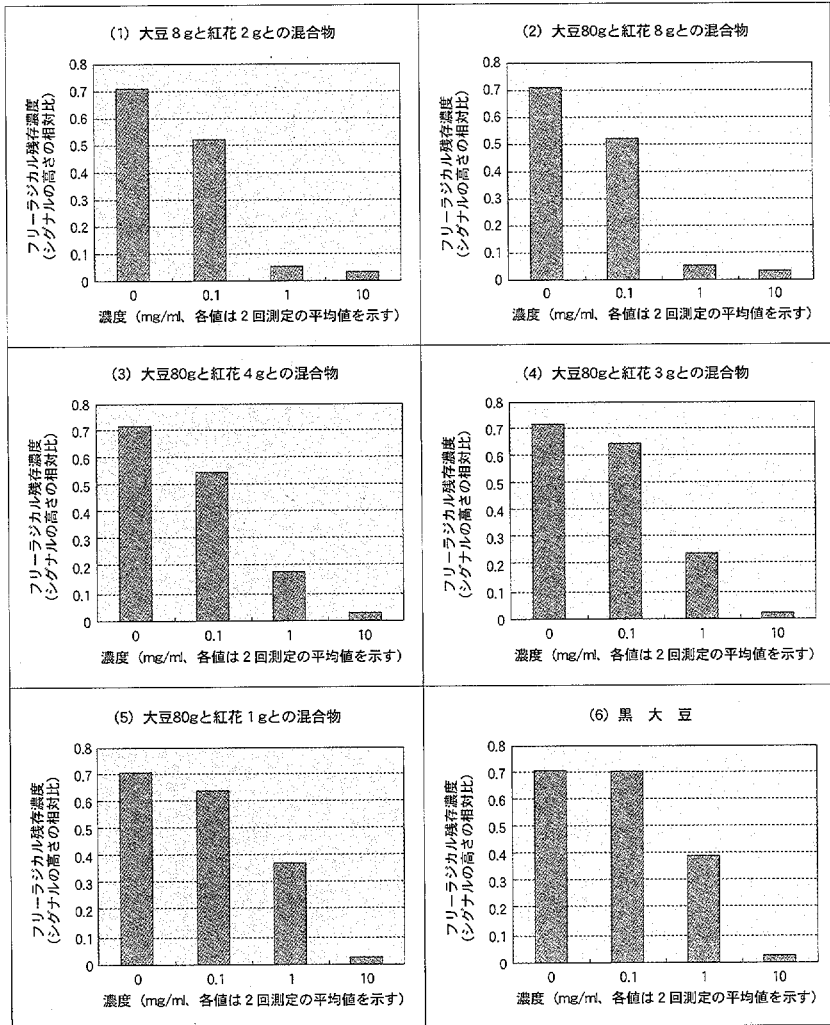


図6 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカルに対する最上紅花のはなびら入り庄内大豆の濃度依存性消去作用

(図6)。大豆8gと最上紅花2gの混合物と大豆80gと最上紅花8gの混合物は、ほぼ同程度にDPPHラジカルを消去した。しかし最上紅花の花びらの添加量の減少に比例してフリーラジカル消去作用は小さくなった。黒大豆と、大豆80gと最上紅花1gの混合物のフリーラジカル消去作用は同程度であった。

(3) 「平種無柿の庄内柿酢」

庄内柿酢（米麴菌）の原液は $15\mu\text{M}$ DPPHラジカルを完全に消去した（図7-1）。一方、米酢の原液は $15\mu\text{M}$ DPPHラジカルを約30%しか消去しなかった（図7-2）。庄内柿酢（米麴菌）の原液を100倍希釈すると、DPPHラジカルは約30%残存した（図7-3）。

庄内柿酢（米麴菌）、庄内柿酢（イースト菌）、米酢およびバルサミコ酢の濃度に依存したDPPHラジカル消去作用を図8に示した。米麴菌やイースト菌に

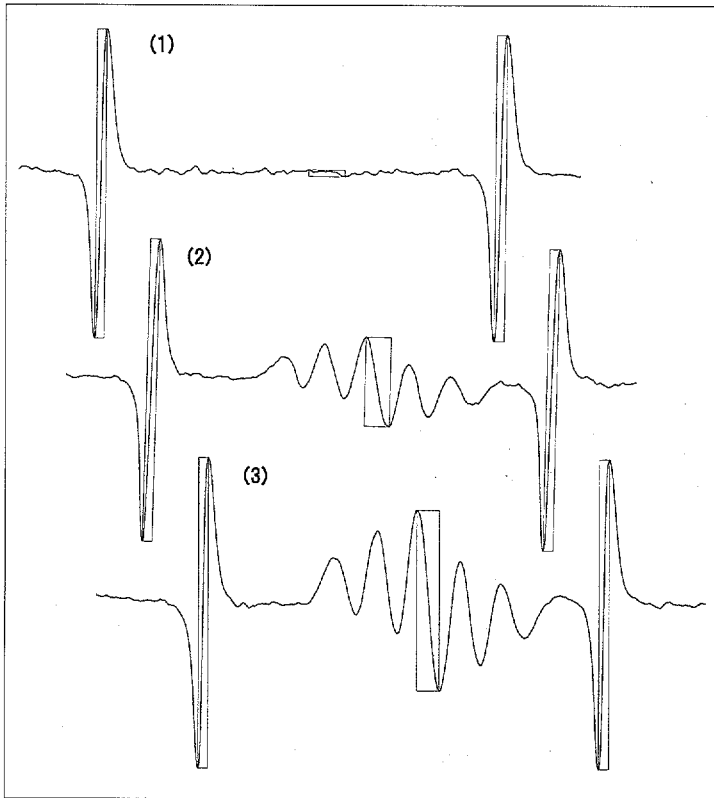


図7 種々の酢の1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカルに対する消去作用のスペクトラム

- (1) 庄内柿酢（米麴菌）の原液。
- (2) 米酢の原液。
- (3) 庄内柿酢（米麴菌）の100倍希釈液。

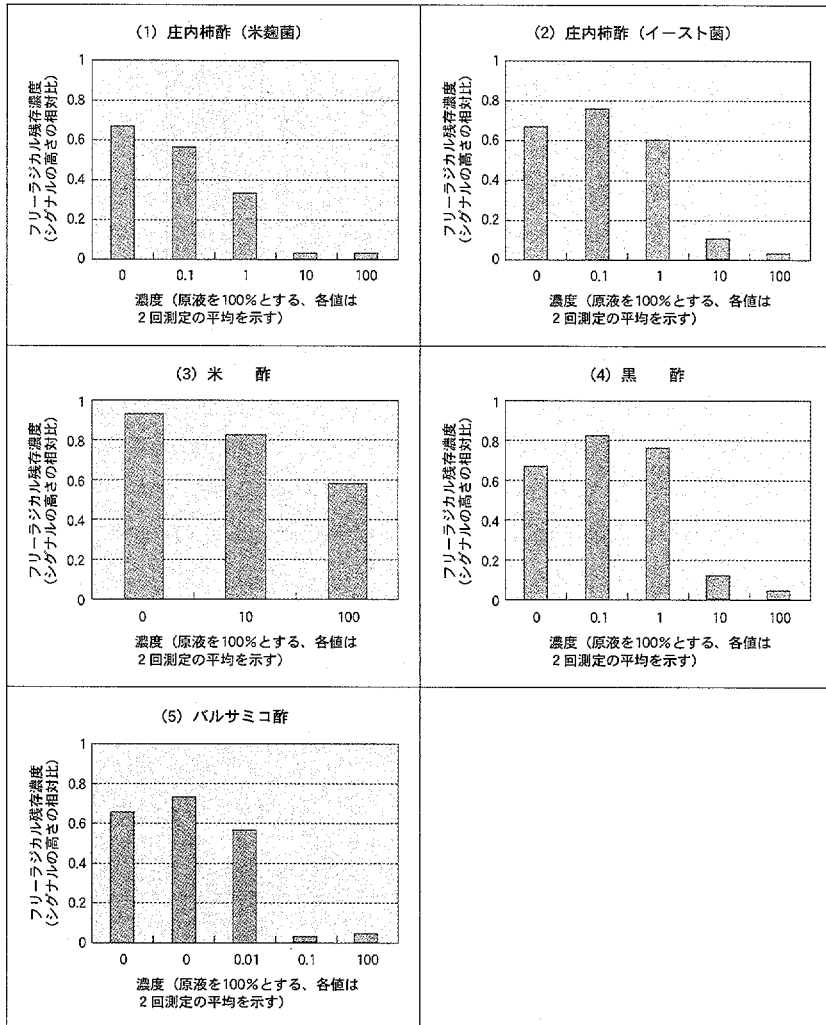


図8 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカルに対する種々の酢の濃度依存性消去作用

より発酵した庄内柿酢はいずれも濃度依存性に15 μ M DPPHラジカルを消去していた。しかし米麴菌による庄内柿酢のほうが、ややラジカル消去作用は大きかった。一方、庄内柿酢の消去作用は米酢に比べて約1,000倍消去作用は大きかった。また黒酢よりも10倍消去作用は大きいことがわかった。それに比べて

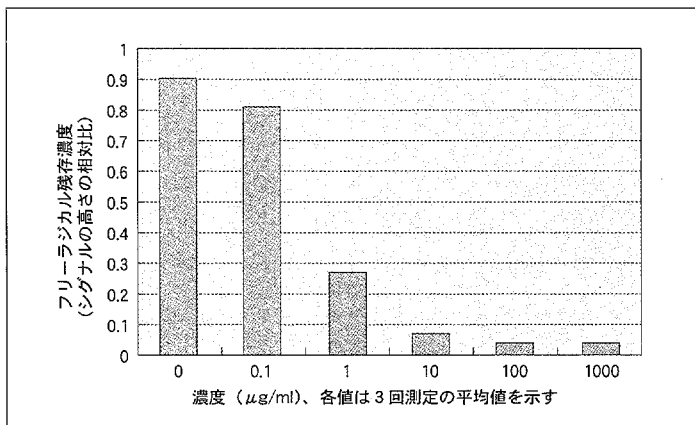


図9 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカルに対するビタミンCの消去作用

バルサミコ酢は、庄内柿酢の10倍消去作用は大きかった。参考までに代表的な抗酸化物であるビタミンCのDPPHラジカル消去作用を図9に示した。

米麹菌による庄内柿酢の原液の10,000倍の消去作用は、ビタミンCの0.1μg/mlの濃度に相当する(図9)。

4 考 察

(1) 「庄内大豆と最上紅花のはなびら混合物」

1) 大豆の効用

現在は非常に健康ブームである。その中でも大豆は世界で注目されている。

大豆は「畑の肉」と呼ばれているように、蛋白質をはじめ、脂質、糖質、ビタミンB群、ビタミンE群は多く、大切な栄養食品である。蛋白質は可食部100g中35.3g含まれ、必須アミノ酸(体内で合成できないアミノ酸)を多く含んでいる。そのほかにカリウムは可食部100g中1.9mgを含み、ナトリウムの排出を促し、ビタミンB₁、ビタミンB₂およびビタミンB₆は可食部100g中にそれぞれ0.83mg、0.3mg、0.53mg含まれている。ビタミンEは可食部中3.6mg、食物繊維は17.1g、レシチン、リノール酸(多価不飽和脂肪酸)が

含まれている。

抗酸化性の点から最近問題となっているのはフラボノイドで、大豆にもイソフラボン（ダイゼイン、ゲニスチン、図1）がある。また大豆サポニンにも抗酸化作用がある。イソフラボンはエストロゲン（女性ホルモン）様作用があり、更年期障害の緩和、骨ソシヨウ症の予防として最近注目されている。

黒色の大豆の皮には、アントシアニン系のフラボノイド色素（アントシアニン、図2）があるので、抗酸化性に優れている。

2) 最上紅花の効用

最上紅花は山形県花である。最上紅花は1年草で、4月頃に植えると7月頃に9日間花を咲かせる。最初は黄色であるがやがてオレンジ色から赤色に変わる。この花の黄色の色素はサフラワイエロー、赤色はカルサミンであり、これらはフラボノイドである。紅花の花びらは今までは染色に使用されてきた。そのほかに、生薬にも使われている。はなびらには血圧降下作用、血流改善作用、鎮痛作用、抗腫瘍作用、抗炎症作用、および免疫賦活作用のあることが報告されている。しかし現在は、われわれが最上紅花のはなびらに活性酸素・フリーラジカル消去作用があること、ラット鉄塩誘導てんかん焦点形成初期の脳内の過酸化脂質及びDNA酸化物の生成を抑制すること、グルタミン酸誘導神経細胞死を抑制することを明らかにしてから、食用への応用が展開されている^{2,3)}。

3) 庄内大豆と最上紅花のはなびら混合物

庄内大豆に最上紅花の花びらを加えると、花びらの添加量が増えるにつれて黒豆大豆よりもさらなる抗酸化性が示された。黒豆もよいが、庄内産や山形県産の地域のもを使い、健康により加工食品の開発ができたことは非常によろこばしいことである。

(2) 「平種無柿の庄内柿酢」

1) 酢の効用

最近、酢が健康によいということが話題となっている。酢の健康への効用は、クエン酸回路を促進してエネルギー代謝を高めるので、疲労蓄積物質（乳酸）

を蓄積しないことから、肩こりや腰痛の予防になる。またダイエットにもよい。また、消化液の分泌を促進し、食欲を増進させ、カルシウムの吸収を助ける、さらに殺菌作用、防腐効果があり、体内に入ると酸性からアルカリ性に変え、酸化状態を抑える。これらの効用から、一日に大匙一杯飲むとよいといわれている。

2) 柿の効用

柿はビタミンC、ビタミンK、ビタミンB₁、ビタミンB₂、カロチン、タンニン（渋味の原因）、ミネラル（カリウム）などを多く含んでいる。「二日酔いには柿」といわれている訳には、ビタミンCとタンニンが血液中のアルコールを分解し、豊富なカリウムが利尿作用をしているためである。

3) 庄内柿酢の抗酸化作用

今回の実験から庄内柿酢は、一般に使用されている醸造米酢より約1,000倍も高いフリーラジカル消去作用を有することが認められた。また、庄内柿酢は泡盛麹菌により造られた醸造黒酢よりも約10倍高い消去作用のあることが明らかとなった。フリーラジカル消去作用は抗酸化作用を意味している。庄内柿酢の抗酸化作用の大きいことは、一つには柿が渋柿であるためにタンニンを多く含んでいる。タンニンはカテキンの縮合体であるために多くのポリフェノールを有しているので、抗酸化作用が大きい。二つ目には代表的な水溶性抗酸化物であるビタミンCが多いことである。三つ目には、柿のオレンジ色はカロチンであり、一重項酸素（活性酸素の一種）を消去する。これらの相乗作用が大きな抗酸化作用を導いたものと思われる。

4) バルサミコ酢

イタリア語の“Balsamico”（バルサミコ）は、英語の“aromatic”（かぐわしい、芳香の）という言葉で、サミコは殺菌作用に優れた「酢」であるため、もとは薬用として評価の高いものであった。17世紀にはうがい薬、強壮剤、養毛剤、疾病ではペストの予防効果があることで使用されていた。バルサミコ酢は100%ブドウの煮汁をサクラ材の樽で長年熟成をさせるので、ポリフェノール

成分が大量に含まれている。つまり、ブドウの皮にあるフラボノイドのアントシアニンと多量のサクラ材から浸潤したポリフェノールが抗酸化作用を大にしたものと想定される。

5 ま と め

1. 庄内食品の加工食品、「最上紅花のはなびら入り庄内大豆」と「庄内柿酢」との抗酸化作用を、電子スピン共鳴装置を用いて、DPPHラジカルを指標にして検討した。その結果、庄内大豆に最上紅花の花びらを入れ粗挽きにした粉は、黒豆大豆の粗挽き粉よりフリーラジカル消去作用は大きく、その消去作用は花びらの加える量に依存して大きくなった。
2. 米麹菌あるいはイースト菌により醸造した庄内柿酢のラジカル消去作用は、米酢より約1,000倍大きく、黒酢より約10倍大きかった。バルサミコ酢のフリーラジカル消去作用は庄内柿酢よりもさらに10倍大きかった。
3. これらのフリーラジカル消去作用（抗酸化作用）は、色素成分のフラボノイドやポリフェノールの量に依存していた。
4. 以上より、「最上紅花のはなびら入り庄内大豆」と「庄内柿酢」は老化を抑え、生活習慣病を予防する食品であることが示唆された。

参考文献

- 1) Uchida, R., Edamatsu, R., Hiramatsu, M., Mori, A., Nonaka, G., Nishioka, I., Niwa, M. and Ozaki, M. Condensed tannins scavenge active oxygen free radicals, *Med. Sci. Res.* 15, 831-832, 1987.
- 2) 平松 緑 紅花と健康について、東北公益文科大学総合研究論集 1、15-26、2001
- 3) 平松 緑 紅花の奥深い魅力—種々の効用—、現代と公益 3、44-54、2002

Antioxidant activity of processed foods from the Shonai plains in Yamagata prefecture —A mix powder of Shonai-soybean and Yamagata-prefectural safflower flower (Mogamibenibana), and Shonai-persimmon (Hiratanenashi-gaki) vinegar

Midori Hiramatsu

Tohoku University of Community Service and Science

The Shonai plains have rich products of fruits, vegetables, and edible plants. Antioxidants are needed for protection against aging and lifestyle-related diseases. For showing people in Yamagata how they have healthy food, we examined antioxidant activity as a marker of free radical scavenging action in (1) a mix powder of Shonai-soybean and Yamagata-prefectural safflower flower, and (2) Shonai-persimmon vinegar. Free radical scavenging activity of 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical was analyzed using electron spin resonance spectrometry. (1) The mix powder of Shonai-soybean and Yamagata-prefectural safflower flower showed higher scavenging activity compared with a powder of black soybean from Hokkaido in Japan, and the scavenging activity was dose-dependent by addition of safflower flower. (2) Scavenging activity of Shonai-persimmon vinegar was compared with other three kinds of vinegar, that is, rice vinegar, Kurosu from Kagoshima prefecture and Valsamico-vinegar from Italy. The activity of Shonai-persimmon vinegar was about 1,000 times higher than rice vinegar. The scavenging activity was 10 times higher than Kurosu. It was surprising that Valsamico-vinegar was about 100-1,000 times higher than Shonai-persimmon vinegar. These results suggest that processed foods consisting of a mix of Shonai-soybean and safflower flower, and Shonai-persimmon vinegar are high antioxidant foods for health, and Valsamico-vinegar is excellent as antioxidant vinegar.