総説

香辛料中の抗酸化物質について

森 光 康次郎*

Antioxidative Compounds in Spices and Herbs

Yasujiro MORIMITSU

(Laboratory of Food Chemistry, Department of Nutrition and Food Science, Ochanomizu University: 2-1-1, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan)

近年、高まる健康志向の中でメディアを通じて抗酸化物質や抗酸化効果という言葉が、本当の意味での市民権を得たように感じられる。それと相反する活性酸素という言葉でさえも、概念とともに広く一般に浸透したと思われる。「抗酸化物質を多く含む食品」とか「この食品成分には抗酸化効果が期待される」などといったフレーズを、是非はともあれTV番組や商品の宣伝の中などで見たり聞いたりする機会が増えたと実感している方も多いと思う。食品衛生学的に言うところの抗酸化剤、すなわち酸化防止剤は極めて明確な目的を有する物質であり、食品における油脂類の酸化変質を防止するものと、色素類の酸化退色を防止するものに大別される。エリソルビン酸及びそのナトリウム塩、*dl*- α -トコフェロール、没食子酸プロピルなどがそれに当たる。それに比べ、最近の抗酸化物質の研究は食品利用の範疇を越えて、生活習慣病に対する予防効果など医学薬学的な応用へ向けて大きな広がりを見せ始めている。また、抗酸化作用のメカニズムや抗酸化的効果により生じる生理機能や実験動物への効果も詳細に検討されるようになってきた。

本総説は、食用植物の中から香辛料（あるいはハーブ）という限定した項目の抗酸化物質について論じてあり、著者が名古屋大学農学部にて川岸舜朗名誉教授、大澤俊彦教授の研究を一部お手伝いした内容なども含めて話を進めたいと思う。また、活性酸素や抗酸化物質に関する入門書¹⁾や専門書^{2), 3)}、医療分野との関わり⁴⁾など卓越した参考書も挙げておいた。更に、香辛料の抗酸化性について詳細に研究されておられる大阪市立大学・中谷延二先生のまとめられたもの⁵⁾があるので、本総説の不足分を補っていただければ幸いである。

1. 香辛料の抗酸化研究のはじまり

現在、ISO (The International Organization for Standardization) により分析法と規格が認められている香辛料は70種類を超え、同じ香辛料でも産地や季節、利用部

位の違いなどから、実際にはこれをはるかに上回る種類の香辛料が出回っていると考えられる。現在では香辛料原体のみならず、有機溶剤による抽出物であるオレオレジンや、水蒸気蒸留により得られた精油という形での流通、利用が増えている。もはや香辛料はそれだけ身近な食材のひとつとなっており、日本においても世界の香辛料を一般市場で入手、利用することは容易になったといえる。

人間の香辛料利用の歴史は言うまでもなく、古代に遡るほどの起源を持っていて、香辛という嗜好性を楽しんだ食文化でもあり、食肉やハムの保存性（おそらく古代、中世では抗菌活性の役割が大きかったと思われる）などといった有用な効果を利用してきた歴史でもある。香辛料の抗酸化性に関する正規な報告例としては、1938年に出されたクローブなどの香辛料精油の示す食用油脂酸敗抑制効果の特許⁶⁾が挙げられる。もちろん、食肉や油脂に対する酸敗防止効果は、特に欧州においては自家製のソーセージやハム作りの中で誰もが利用してきたものだった。しかし、1970年代前半よりあらためて香辛料の抗酸化性が注目を浴び、より化学的に香辛料中の抗酸化物質が機器分析技術の進歩もあって単離、報告されるに至ったのは、以下の主な3つの理由があったと考えられる。

①これまで天然由来の抗酸化剤として *dl*- α -トコフェロールが、合成抗酸化剤として BHA (butylated hydroxyanisole) と BHT (butylated hydroxytoluene) が広く用いられてきた (図1)。その中で抗酸化力は極めて高いが、合成抗酸化剤の安全性が危惧されるような動物実験例^{7), 8)}がいくつか報告されるに至り、現在では BHA の使用を禁止・規制する国が多い。より優れた抗酸化力を持つ安全な抗酸化剤の開発が社会的ニーズとなり、天然物由来であることと高い食品保存性が知られていた香辛料が抗酸化物質スクリーニングのターゲットとして脚光を浴びた。

②香辛料の多くはアジア、アフリカ、中南米が主産地であることから、その植物の受ける日差しや過酷な乾燥環境がきついことは容易に想像できる。それゆえ、香辛料にはその酸化的環境に耐えうる何らかの成分や機構が備わって

* お茶の水女子大学生活科学部食品化学研究室: 〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1

いるのではないかという期待感から。

③香辛料として利用されている植物体の部分としては、主に種子、実（果実など）、花蕾、葉であり、生薬的植物成分研究から多くのフラボノイド類やポリフェノール類などの存在がすでに報告されていた。BHA や BHT のような合成抗酸化剤の抗酸化活性には、このフェノール性水酸基が重要であることが分かっていたことから、香辛料中には BHA や BHT に代わる未知なフェノール性抗酸化物質の存在が期待された。また香辛料の中には、もともとある種の薬理効果や生理機能が期待される生薬や民間伝承薬として利用されてきたものが多いのも後押しとなった。

図 1. 代表的な天然及び合成抗酸化剤

以上の理由から、香辛料の抗菌活性研究に劣らないほどの盛り上がりや、抗酸化活性研究でもみせた。

2. 香辛料の抗酸化活性の強さ

香辛料が食品素材であることから、香辛料の抗酸化研究の対象として、はじめ食品中の脂質酸化を抑制することに関した研究が盛んに行われた。ラードやマヨネーズに対する抗酸化活性や、その他の食品そのものに添加したときの抗酸化効果が調べられている。香辛料の抗酸化活性の強さについては、粗抽出物の段階で著者らのスクリーニングデータを比較すると野菜類、果物類に比べて強く（これは単に水分含量の違いからかもしれないが）、茶（または茶葉）類の抽出物と同様に強い抗酸化性を有していた。また植物体ゆえ、香辛料中には天然抗酸化剤であるトコフェロールの存在が当然考えられる。しかし、多くの香辛料の抗酸化活性とトコフェロール含量が調べられ、その含量だけでは香辛料の抗酸化活性の強さを証明できないことが報告⁹⁾されている。すなわち、トコフェロール以外の抗酸化物質が豊富に香辛料中には存在していると示唆された。

そこで、入手可能だった香辛料 51 種類（表 1；一部、生薬として使われているショウガ科植物が含まれている）について、メタノールによる粗抽出物を調製し、各種抗酸化アッセイにかけて、香辛料間での抗酸化活性の比較を行った。図 2 には、試した抗酸化アッセイの測定原理がまとめてある。リノール酸自動酸化抑制効果¹⁰⁾（図 3）、2-

表 1. スクリーニングに用いた 51 種類の香辛料リスト

スパイス名 (英)	スパイス名 (和)	科名	産地	スパイス名 (英)	スパイス名 (和)	科名	産地
1 Gardenia	くちなし	アカネ科	中国	26 Anis	アニス	セリ科	スペイン
2 Horseradish	西洋わさび	アブラナ科	日本	27 Caraway	キャラウェイ	セリ科	オランダ
3 Mustard (Oriet.)	マスタード	アブラナ科	カナダ	28 Cumin	クミン	セリ科	イラン
4 Mustard (Brawn)	マスタード	アブラナ科	カナダ	29 Coriander	コリアンダー	セリ科	モロッコ
5 Mustard (D. Yellow)	マスタード	アブラナ科	オランダ	30 Celery	セロリー	セリ科	インド
6 Saffron	サフラン	アヤメ科	スペイン	31 Dill	ディル	セリ科	インド
7 Tarragon	タラゴン	キク科	アメリカ	32 Parsley	パセリ	セリ科	アメリカ
8 Cassia	カシア桂皮	クスノキ科	中国	33 Fennel	フェネル	セリ科	中国
9 Cinnamon	シナモン肉桂	クスノキ科	スリランカ	34 Capsicum	唐辛子	ナス科	中国
10 Bay	ローレル	クスノキ科	トルコ	35 Paprika	パプリカ末	ナス科	スペイン
11 Black Pepper	黒胡椒	コショウ科	インドネシア	36 Nutmeg	ナツメグ	ニクズク科	インドネシア
12 White Pepper	白胡椒	コショウ科	インドネシア	37 Allspice	オールスパイス	フトモモ科	ジャマイカ
13 Black Sesame	黒ゴマ	ゴマ科	ベトナム	38 Clove	クローブ	フトモモ科	ザンジバル
14 White Sesame	白ゴマ	ゴマ科	グアテマラ	39 Licorice	甘草	マメ科	中国
15 Oregano	オレガノ	シソ科	フランス	40 Fenugreek	フェヌグリーク	マメ科	インド
16 Savory	サボリー	シソ科	アルバニア	41 Kasho*	花椒	ミカン科	中国
17 Sage	セージ	シソ科	ユーゴ	42 Japanese Pepper	山椒	ミカン科	日本
18 Thyme	タイム	シソ科	フランス	43 Tinppi*	陳皮	ミカン科	日本
19 Basil	バジル	シソ科	エジプト	44 Star anis	スターアニス	モクレン科	中国
20 Marjoram	マージョラム	シソ科	エジプト	45 Garlic	ニンニク	ユリ科	中国
21 Rosemary	ローズマリー	シソ科	フランス	46 Sanna*	山奈	ショウガ科	中国
22 Cardamom	カルダモン	ショウガ科	インド	47 Byakuzuku*	ビャクズク	ショウガ科	中国
23 Ginger	ショウガ	ショウガ科	中国	48 Gajyutu*	ガジュツ	ショウガ科	中国
24 Turmeric	ウコン	ショウガ科	インド	49 Guanxi-Gajyutu*	広西ガジュツ	ショウガ科	中国
25 Ajwan	アジョワン	セリ科	インド	50 Ryokyo*	良姜	ショウガ科	中国
				51 Yakuchi*	益智	ショウガ科	中国

* 日本語の音読みを表記した。

リノール酸自動酸化 (TBA法)

2-デオキシリボース酸化 (TBA法)

安息香酸水酸化 (蛍光法)

図 2. 抗酸化スクリーニングに用いたアッセイ系の原理

デオキシリボース酸化開裂を用いたヒドロキシルラジカル捕捉効果^{11), 12)} (図 4), 安息香酸の水酸化反応抑制効果^{13), 14)} (図 5) の 3 つのアッセイ系で 51 種類の香辛料を比較すると, 香辛料間で抗酸化活性に顕著な差が認められた. スクリーニングのアッセイ方法が違うのに, 共通してある科の香辛料に強い抗酸化活性がみられた. それは, マスタード各種とシソ科, ショウガ科, そしてフトモモ科 (オールスパイスとクローブ) の香辛料であった. 2-デオキシリボースの酸化開裂と安息香酸の水酸化反応は, 共に反応性の高いヒドロキシルラジカルの捕捉活性を測定している方法であることから, 両者の捕捉活性傾向は似通ったとしても不思議ではない (図 4 と図 5). しかし, リノール酸の自動酸化を抑制するスクリーニングのアッセイ系でも同じ傾向であったことから, 上記に挙げた特定の香辛料成分中には, 大量の抗酸化物質又は微量でも極めて強力な抗酸化物質の存在が期待された. また, 脂質の酸化抑制効

果とヒドロキシルラジカルのような活性酸素種 (Reactive Oxygen Species; ROS) の捕捉活性がパラレルであったことから, 両者の間に何らかの相関があるとも考えられた. すなわち, ラジカル捕捉活性が認められたものは脂質酸化抑制効果を, 逆に脂質酸化抑制効果が認められたものはラジカル捕捉活性を期待できるのかもしれない.

著者らの研究以前にも, 78 種類の香辛料についてラード過酸化抑制効果を AOM (Active Oxygen Method) で測定した研究報告例¹⁵⁾ がある. その結果は, 同じくローズマリー, セージ, オレガノ, タイム, ウコンなどシソ科とショウガ科の香辛料に強い抗酸化活性を認めている. もちろん, 中谷らも香辛料について極性を変えた溶媒抽出物を調製し, 抗酸化スクリーニングを行い, やはりシソ科とショウガ科, フトモモ科の香辛料に強い抗酸化活性を認め, とりわけ, ローズマリー, セージ, タイム, オレガノ, チリペッパー, 各種のショウガ, ウコンなどから多く

図 3. リノール酸自動酸化抑制効果

図 4. 2-デオキシリボースの酸化開裂抑制率 (= ヒドロキシルラジカル捕捉率)

図5. 安息香酸の水酸化抑制率 (= ヒドロキシルラジカル捕捉率)

の新規物質を含む抗酸化物質を単離，報告¹⁶⁾している。

3. 活性が強い香辛料中の抗酸化物質について

では何故，シソ科とショウガ科，フトモモ科の香辛料に特に抗酸化活性が強いのかという疑問が沸き起こるが，残念ながらそれに対する明確な答えは現在のところないと思われる。研究者が違ふスクリーニングの結果 (= 傾向) が一致していることから，シソ科とショウガ科，フトモモ科には，未知なる抗酸化物質の存在が期待された。

ただ，フトモモ科のオールスパイスとクローブの強い抗酸化性にはいくつかの理由が考えられる。それらの有機溶媒による粗抽出物又は精油の中には，オイゲノール，イソオイゲノール，チモールなどといったフェノール性化合物 (図6A) が大部分含まれていることが知られている。特に強い抗酸化活性を示したわけではなかったが，オイゲノール以下これらのフェノール性化合物には中程度の抗酸化活性を確認した。それでも，更に大矢ら¹⁷⁾は，クローブ抽出物中のもっと極性の高い画分に強い抗酸化活性を認め，配糖体を含む3つの抗酸化物質の単離に成功した。それは，ピメントールをはじめバイフロリン，クローブ3 (新規物質) であった (図6B)。興味深いことに，これらのフェノール性化合物はラジカル捕捉活性による抗酸化活性のみならず，メイラード反応の進行を抑える可能性も示

A. オールスパイス、クローブ中の主フェノール性物質

B. クローブ中のヒドロキシルラジカル捕捉物質

C. マスタードのヒドロキシルラジカル捕捉物質

図6. 香酸化化活性の強かった香辛料中の抗酸化物質

唆された。メイラード反応が進行する過程で、活性酸素生成の関与が報告¹⁸⁾されている。生体内メイラード反応の抑制は、糖尿病合併症の抑制にもつながりうる重要な課題であり、モデル系におけるメイラード反応抑制効果を、香辛料抽出物についてスクリーニングを行った研究報告¹⁹⁾もある。

一方、抗酸化活性の強かったマスタード各種についてもChen らの研究²⁰⁾により、すべての種から3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ-シンナム酸というフェノール性化合物が単離された(図6C)。もちろん、この物質だけではマス

タード中の抗酸化活性をすべて説明できないが、彼らは更に構造未同定の抗酸化物質を2つ単離している。

また、シソ科とショウガ科の抗酸化物質については、中谷らの精力的な研究の成果から多くの強力な抗酸化物質が単離、報告されている。例えばシソ科では、ローズマリーからアビエタン骨格を有するフェノール系ジテルペン化合物群：カルノソール、ロスマノール、イソロスマノール、エピロスマノールなどが単離されている。オレガノからはプロトカテキュ酸、コーヒー酸とその配糖体が単離されている。ショウガ科の香辛料では、ショウガ中のジンゲロン、ジンゲロール、ショガオールが、ウコンからはクルクミノイドなどが抗酸化物質として単離されている。著者の所属していた名古屋大学農学部でも、ショウガ科香辛料、特にウコン中のクルクミノイドについて、その抗酸化性が詳細に検討されている(後述)。

抗酸化活性の強かったシソ科、ショウガ科、フトモモ科の香辛料から、いずれもフェノール性水酸基を有した抗酸化物質が単離されている。フトモモ科のように、香気成分・精油成分に大部分を占めるほどのフェノール性化合物が存在し、緩慢な活性であってもトータルマスで強い抗酸化活性を示したタイプと、シソ科の香辛料のように低含量でも強力な抗酸化活性を有する物質を含むタイプに分類できたと思う。著者らの行った抗酸化スクリーニングで、たとえ弱い抗酸化活性として出た香辛料の中にも、当然、強力な抗酸化活性を有する物質が眠っているのかもしれない。香辛料という抗酸化物質の探索源は、まだまだ魅力あるソースといえる。

図7. ウコン中のクルクミノイド

図8. クルクミンから調製した還元体

表 2. クルクミノイドとその還元体の抗酸化活性

クルクミノイド		過酸化抑制率 (%) at 10 μ M
Curcumin	(U1)	53.6
(desmethoxycurcumin)	(U2)	49.2
(didesmethoxycurcumin)	(U3)	37.0
Tetrahydrocurcumin	(THU1)	57.7
Hexahydrocurcumin	(HHU1)	48.4
Octahydrocurcumin	(OHU1)	45.6

4. ショウガ科ウコンにおける抗酸化研究の一例

いくつもの香辛料について事例を書き並べ尽くすわけにはいかないので、最後に名古屋大学でのウコンの抗酸化活性に絡んだ研究例を挙げたいと思う。

ウコンはショウガ同様、ショウガ科香辛料の代表で、カレー粉の黄色という食品素材としてばかりでなく、古くから漢方・生薬の重要な材料として、またインドにおいてはアールベダとして現在でも用いられている。そのため他の香辛料とは一線を画しているようでもあり、ショウガ科系の香辛料は得てしてそのような性質（歴史）を有しているものが多いといえる。実はそれゆえ、表 1 の 46 番から 51 番には生薬利用されているショウガ科植物を後から追加した経緯があった。ウコンの中には、クルクミノイドと呼ばれるジアリールヘプタノイド化合物が黄色色素として含まれる。クルクミン (U1) が黄色色素の約 85% を占め、メトキシ基の少ない 2 つの化合物 (U2, U3) がマイナー量含まれている (図 7)。大澤ら²¹⁾はクルクミンが黄色のままでは加工食品利用に適さないと考え、還元して無色のテトラヒドロクルクミン (THU1) を調製することを考えた。マーガリンなどの工業的還元製造過程での添加においても、クルクミンからテトラヒドロクルクミンの生成が確認された。実験室レベルでは、パラジウム/カーボンか二酸化白金触媒での還元にて容易にクルクミンの還元体を調製できた (図 8)。ただ、テトラヒドロ体 (THU1) のみでなく、ヘキサヒドロ体 (HHU1)、オクタヒドロ体 (OHU1) も生成し、その制御は難しいと思われた。得られたクルクミンの還元体の抗酸化活性を、ラット肝ミクロソーム/*t*-ブチルヒドロペルオキシド酸化系で測定した。その結果、還元体すべてに元のクルクミンと同程度又はそれ以上の抗酸化活性を確認した (表 2)。クルクミノイド 3 種 (U1~U3) と同等の抗酸化活性を還元体が示したことから、戸田ら²²⁾の示した構造相関の中でアリール環間の共役二重結合が抗酸化性に関与しているという考察に反する結果となった。

クルクミンとテトラヒドロクルクミンに関して、大澤らは実験動物を使った吸収・代謝実験を行ったところ、吸収率は決して良くないが、興味深いことには小腸からの吸収過程でクルクミン投与群のラットにテトラヒドロクルクミンが血清でも検知できた点である。これは、腸内細菌による還元作用なのか、また小腸吸収時に還元的酵素が働いているのかは未だもって不明である。テトラヒドロクルクミンは天然物での報告がないことから、クルクミン摂取の過

程を経て体内に存在する意義は大変大きいと思われる。更に、京都大学医学部・豊國先生との共同実験から、クルクミン及びテトラヒドロクルクミンは、Fe-NTA (鉄-ニトリロ酢酸) 誘導による腎がんの発生率を有意に抑制した。この系は、酸化ストレス誘導による腎がん発症メカニズムが提唱されている動物実験の系であり、*in vitro* で効果を示した抗酸化物質が、その抗酸化活性を通じて抗がん活性を示したという点では、特筆すべきことである。また、協和発酵(株)・筑波研との共同研究から、ラットレンズ器官培養系における糖尿病性白内障誘発モデル系に対して、クルクミン及びテトラヒドロクルクミンは有意な抑制効果を示した。糖尿病合併症は高血糖状態による酸化ストレスに起因・発症することが近年明らかになってきて、抗酸化物質がこの合併症に対して予防的に働く可能性を示すことができた。これ以外に、大澤らは国立がんセンターとのテトラヒドロクルクミンのがん予防効果に関する共同研究もあるが、この総説では説明を省略させていただく。

ウコン中の抗酸化物質を試験管レベルでのアッセイと、有機化学的修飾 (還元) を経て扱ってきたが、それが更に動物実験、病態モデルでの有意な効果の実証へと発展できた。抗酸化活性が食用油脂の抗酸化剤という意味合いが強かった抗酸化物質の初期の研究は、どんどん生体内抗酸化効果から期待される疾病予防効果 (生活習慣病予防、抗がん) や抗老化の立場で新たな局面を迎えているといえる。

5. 香辛料と抗酸化物質研究の今後

香辛料という深い歴史を伴った食用植物は、大変有用な探索源であるのは現在でも変わらないと思う。ただ、マイナーな抗酸化物質の探索だけではなく、これから切望される研究内容としては、1) 動物、ひいてはヒトレベルでの効果の実証と 2) 有効な効果を示しうるための必要摂取量の算定であろう。しかし実際、香辛料から単離される抗酸化物質は決して多収量であることが少なく、この重要な課題に対して多くの抗酸化物質は足踏み状態のままである現状がそこにはある。テトラヒドロクルクミンの場合、大澤らは日研化成(株)・裏地らの協力を得て、純度の高いクルクミン及びテトラヒドロクルクミンの大量調製を可能にし、動物実験までのデータを得ることができた。産官学共同研究が推奨されるなか、大きなスケールで実利用まで到達した抗酸化物質研究の成功例が、次々とブレイクスルーしてくることを切に望んでいる。

この総説に記した研究内容は、名古屋大学農学部食品機能化学研究室におけるもので、川岸舜朗名誉教授、特に大澤俊彦教授の推進した研究内容によるところが大きいことをあらためて再掲します。また、香辛料収集においてご尽力頂いたハウス食品工業(株)に感謝いたします。最後に、本総説執筆にご推挙下さいました、お茶の水女子大学名誉教授・小林彰夫先生 (現、茨城キリスト教大学) に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 近藤和雄 “専門医がやさしく教える活性酸素” PHP 研究所, 1999. (ISBN 4-569-60485-4)
- 2) 吉川敏一編著 “抗酸化物質のすべて” 先端医学社, 1998. (ISBN 4-915-89269-7)
- 3) 二木鋭雄 “抗酸化物質 フリーラジカルと生体防御” 学会出版センター, 1994. (ISBN 4-762-27767-3)
- 4) Sies, H. 編, 井上正康監訳 “レドックス制御と抗酸化治療戦略” 医薬ジャーナル社, 2000. (ISBN 4-762-27767-3)
- 5) 岩井和夫, 中谷延二編 “香辛料成分の食品機能” 光生館, p. 69-96 (第3章), 1989. (ISBN 4-332-04026-0)
- 6) Maveety, D. J., US Patent 2-124, 706 (1938).
- 7) Tomano, S., Horose, S., Tanaka, H., Hagiwara, A., Shirai, T., Variation in susceptibility to the induction of forestomach tumor by butylated hydroxyanisole among rats of different strains. *Food Chem. Toxicol.*, **36**, 299-304 (1998).
- 8) Peters, M. M., Rivera, M. I., Jones, T. W., Monks, T. J., Lau, S. S., Glutathione conjugates of *tert*-butyl-hydroquinone, a metabolite of the urinary tract tumor promoter 3-*tert*-butyl-hydroxyanisole, are toxic to kidney and bladder. *Cancer Res.*, **56**, 1,006-1,011 (1996).
- 9) 斉藤 浩, 木村雄吉, 坂本知紀, 栄養と食糧, **29**, 505 (1976).
- 10) 金田尚志ら “過酸化脂質実験法” 医歯薬出版, p. 22 (1983).
- 11) Buege, J. A., Aust, S. D., Microsomal lipid peroxidation. *Method Enzymol.*, **52**, 302-310 (1978).
- 12) Gutteridge, J. M. C., Tickner, T. R., The characterization of thiobarbituric acid reactivity in human plasma and urine. *Anal. Biochem.*, **91**, 250-257 (1978).
- 13) Baker, M. S., Gebicki, J. M., Janusz, M., The effect of pH on the conversion of superoxide to hydroxyl free radicals. *Arch. Biochem. Biophys.*, **234**, 258-264 (1984).
- 14) Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C., Auroma, O. I., The deoxyribose method: a simple “test-tube” assay for determination of rate constants for reactions of hydroxyl radicals. *Anal. Biochem.*, **165**, 215-219 (1987).
- 15) Chipault, J. R., Mizuno, G. R., Hawkins, J. M., Lundberg, W. O., Antioxidant properties of natural spices. *Food Res.*, **17**, 46 (1952).
- 16) 中谷延二, 香辛植物中の抗酸化物質, フリーラジカルの臨床, 日本医学館, **10**, 41-47 (1996).
- 17) Oya, T., Osawa, T., Kawakishi, S., Spice constituents scavenging free radicals and inhibiting pentosidine formation in a model system. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **61**, 263-266 (1997).
- 18) Fu, M. X., Knecht, K. J., Thrope, S. R., Baynes, J. W., Role of oxygen in cross-linking and chemical modification of collagen by glucose. *Diabetes*, **41**, 42-48 (1992).
- 19) Morimitsu, Y., Yoshida, K., Esaki, S., Hirota, A., Protein glycation inhibitors from Thyme (*Thymus vulgaris*). *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **59**, 2,018-2,021 (1995).
- 20) Chen, S.-K., Osawa, T., Kawakishi, S., Hydroxy radical-scavenging effects of spices and scavengers from brown mustard (*Brassica nigra*). *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **61**, 118-123 (1997).
- 21) Osawa, T., Sugiyama, Y., Inayoshi, M., Kawakishi, S., Food Phytochemicals for Cancer Prevention II. Ed. by Ho, C. T., *et al.* ACS Symposium Series 547, p. 183 (1994).
- 22) Toda, S., Miyase, T., Arichi, H., Tanizawa, H., Takino, Y., Natural antioxidants. III. Antioxidative components isolated from rhizome of *Curcuma longa* L. *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 1,725-1,728 (1985).