

# アロエ含有物によるUVケアの研究 —紫外線防御と一重項酸素消去作用—

愛媛大学理工学研究科環境機能科学専攻

長岡 伸一、小原 敬士

The UV protection and singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) quenching activity of intramolecularly hydrogen-bonded hydroxyanthraquinone derivatives found in aloe have been studied by means of laser spectroscopy. The UV protective activity provided by excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) in these molecules correlates with their  $^1\text{O}_2$  quenching activity, and the UV protective molecules have high  $^1\text{O}_2$ -quenching function. The reason for this correlation can be understood by considering ESIPT-induced distortion of ground-state potential surfaces in encounter complexes with  $^1\text{O}_2$ . Some molecules contained in aloe have a quenching rate constant larger than that of vitamin E and have a long duration of action due to its resistance to UV degradation and chemical attacks by singlet oxygen and free radicals.

## 1. 緒言

アロエは鋭く厚い葉を持つ多肉植物であり(図1)、その化粧品やヒーリング用品としての性質は数千年にわたって多くの人々によって高く評価されている<sup>1)</sup>。伝説に依ればアロエはエジプトの女王で世界三美人の一人であるクレオパトラの美しさの秘密の一つとも言われており、現在でもアロエは、スキンローション、日焼け止めなど、各種化粧品に広く用いられている。

アロエにはO-H...O分子内水素結合を持つ多くの分子が含有されており、分子内水素結合を持つ分子はしばしば有害な紫外線を吸収して励起状態における分子内プロトン移動(ESIPT)によって一部のエネルギーを失わせて無害化するので、アロエに含まれる分子内水素結合を持つ分子にはサリチル酸誘導体と同様に紫外線防御機能<sup>2a)</sup>が期待される。また、皮膚に光が当たると活性酸素の一つであり有害な一重項酸素が生成されることがあるが、OH基を持つアロエ含有分子はビタミンEなどと同様に抗酸化作用の一部である一重項酸素消去機能<sup>2b)</sup>が期待される。

そこで我々は、発光分光とレーザー分光を用いて、アロエに含まれる分子内水素結合を持つ種々のヒドロキシアントラキノン類<sup>3)</sup>及び置換基を除いた骨格だけの各種ヒドロキシアントラキノン類(図2)のESIPTに基づいた紫外線防御機能とそれらの分子の一重項酸素消去機能を研究した。本研究の内容は、国際英文誌に文献4として報告した。



図1 アロエ

## 2. 実験

吸収スペクトルは島津の吸光分光光度計UVmini-1240、蛍光スペクトルは島津の蛍光分光装置RF-5000を用いて測定した。蛍光量子収率 $\phi_f$ は窒素置換したエタノール溶液で測定したサンプルの蛍光スペクトルを9,10-diphenyl anthraceneの蛍光スペクトル( $\phi_f=1.0$ )<sup>5)</sup>と比較することによって求めた。

一重項酸素のリン光減衰速度定数( $k$ )は浜松ホトニクス製の近赤外蛍光寿命測定装置C7990-01を用いて測定した。励起光源には浜松ホトニクスのNd:YAGレーザーC8597-02(532nm)を用いた。空気飽和のエタノール中で増感剤としてrose bengalを用いて一重項酸素を発生させた。一重項消去剤Qを溶液に添加すると、一重項酸素は次のように消去される。



この反応の二次反応速度定数 $k_Q$ は、MerkelとKearnsの方法<sup>6)</sup>を使って次の式から求められる。

$$k = k_0 + k_Q[\text{Q}] \quad (2)$$

ここで、 $[\text{Q}]$ はヒドロキシアントラキノン類のモル濃度、



A study of UV care by molecules contained in aloe - UV protection and singlet-oxygen quenching -

Shin-ichi Nagaoka\*, Keishi Ohara  
Division of Chemistry and Biology, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University

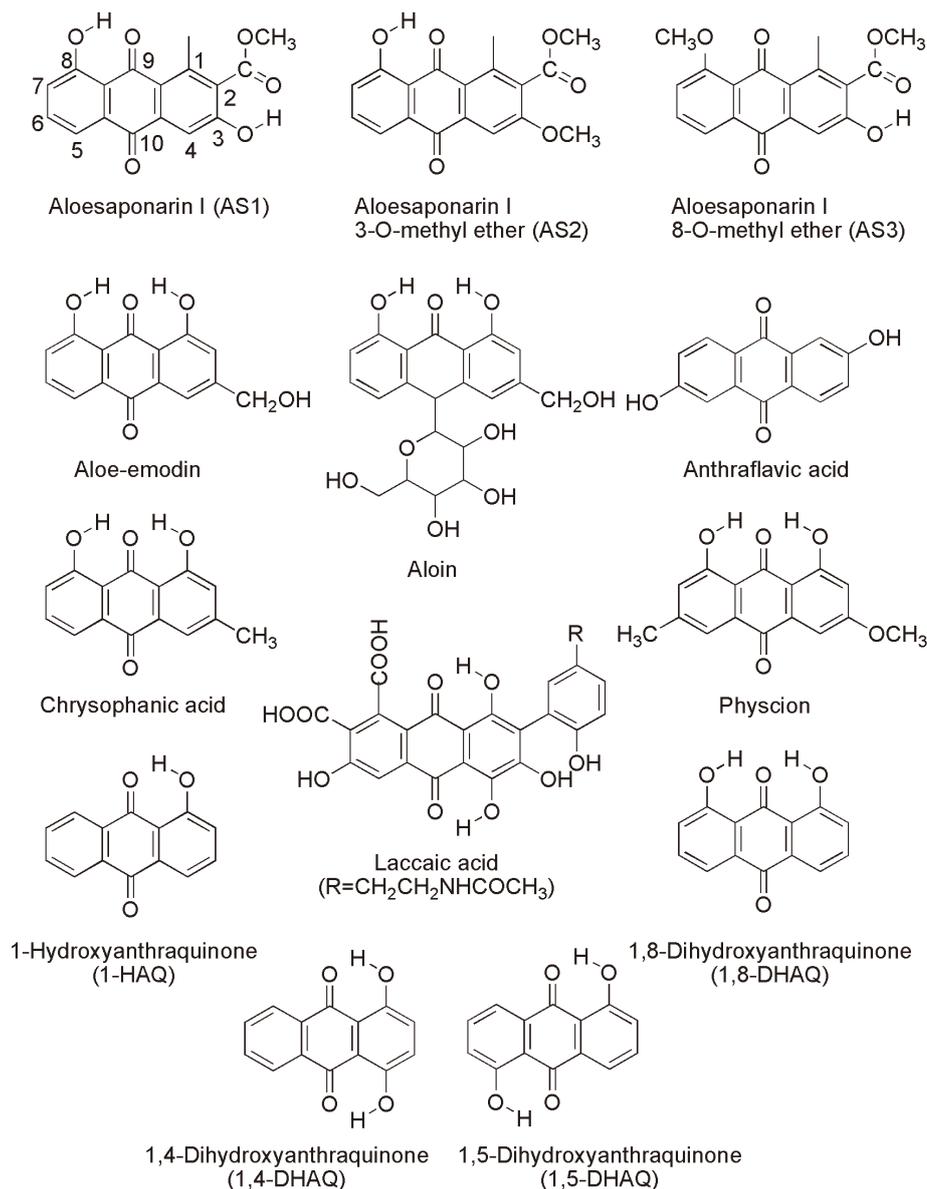


図2 用いた分子の構造  
HAQ は hydroxyanthraquinone、DHAQ は dihydroxyanthraquinone を示す。

$k_0$ は一重項酸素の自然減衰速度定数(自然寿命の逆数)を示す。

### 3. 結果

#### 3.1 紫外線防御機能

図3にエタノール中の aloesaponarin I (AS1), laccaic acid, chrysophanic acidの吸収スペクトル(点線)と蛍光スペクトル(実線)を示す。AS1は600 nm付近に吸収スペクトルから大きく長波長シフトした蛍光スペクトル(LWE)を示す。LWEは有害な紫外線を吸収してESIPTによって一部のエネルギーを失わせて無害化されていることを示している。AS1のような蛍光を示す分子をグループAと呼ぶことにする。laccaic acidにはこうした長波長シフトは見ら

れず、ESIPTに基づいた紫外線防御機能は全く見られない。このような分子をグループC、その蛍光量子収率を $\phi_{\text{non-PT}}$ と書くことにする。chrysophanic acidでは550 nmより長波長側に紫外線防御機能を示すLWEを示すが、それに加えて550 nmよりも短波長側に1個のピーク(SWE)が見られる。このような分子をグループBと呼ぶ。SWEはESIPTによる紫外光の無害化がないことを示している。そこで、LWEの量子収率 $\phi_{\text{LWE}}$ とSWEの量子収率 $\phi_{\text{SWE}}$ の比( $\phi_{\text{LWE}}/\phi_{\text{SWE}}$ )が大きいほど紫外線防御機能が大きいことになる。表1に種々のヒドロキシアントラキノン類の $\phi_{\text{non-PT}}$ 、 $\phi_{\text{LWE}}$ 、 $\phi_{\text{SWE}}$ と比 $\phi_{\text{LWE}}/\phi_{\text{SWE}}$ を示す。ヒドロキシアントラキノン類のESIPTのメカニズム及びSWEとLWEの大小については長岡らが提唱している節面モデル<sup>7,8)</sup>に

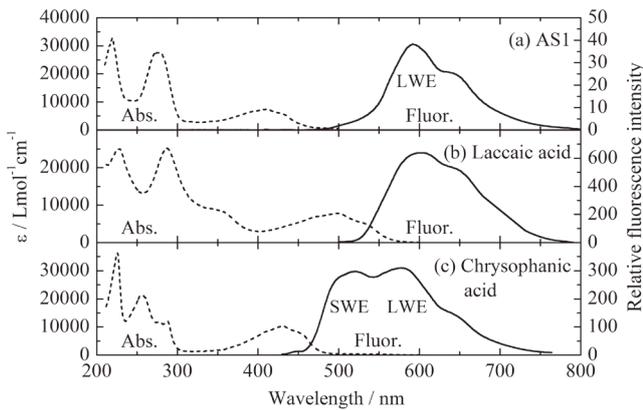


図3 aloesaponarin I (AS1), laccaic acid, chrysophanic acid の吸収スペクトル (Abs. 点線) と蛍光スペクトル (Fluor. 実線)

よって説明できる。

### 3.2 一重項酸素消去機能

図4aにエタノール中の一重項酸素のリン光スペクトル、図4bにリン光の時間減衰を示す。1,5-DHAQを加えると一重項酸素が1,5-DHAQによって消去され、減衰速度が増加していることが分かる(図4b)。図5にエタノール中の一重項酸素のリン光減衰速度定数( $k$ )と1,5-DHAQ(グループA)、chrysophanic acid(グループB)、anthraflavic acid(グループC)のモル濃度 $[Q]$ との関係を示す。式(2)を用いて図5のグラフの傾きから $k_Q$ を求めることができる。表1に種々のヒドロキシアントラキノン類の $k_Q$ を示す。グループAの $k_Q$ は一重項酸素消去機能を持つ典型的な分子であるビタミンE<sup>9)</sup>の値よりも大きく、アロエ含有分子において一重項酸素消去機能が有効であることが分かる。

### 3.3 紫外線防御機能と一重項酸素消去機能の相関

表1からわかるように、グループAのように $\phi_{LWE}/\phi_{SWE}$ が大きくて紫外線防御機能が高い分子ほど $k_Q$ が大きくて一重項酸素消去機能が大きいが、グループCでは紫外線防御機能も一重項酸素消去機能も見られない。グループBはグループAとBの中間的な性質を示す。グループA、Bの分子の $\phi_{LWE}/\phi_{SWE}$ と $k_Q$ の関係を図6に示す。 $\phi_{LWE}/\phi_{SWE}$ と $k_Q$ には正の相関があることがわかる。こうした相関はヒドロキシアントラキノン類の分子と一重項酸素の会合体における基底状態のポテンシャル曲面がESIPTによってゆがむことで説明することができる<sup>4)</sup>。

## 4. 考察

従来の化粧品に紫外線防御剤として用いられているサリチル酸誘導体やベンゾフェノン誘導体などは<sup>2a)</sup>、天然物で

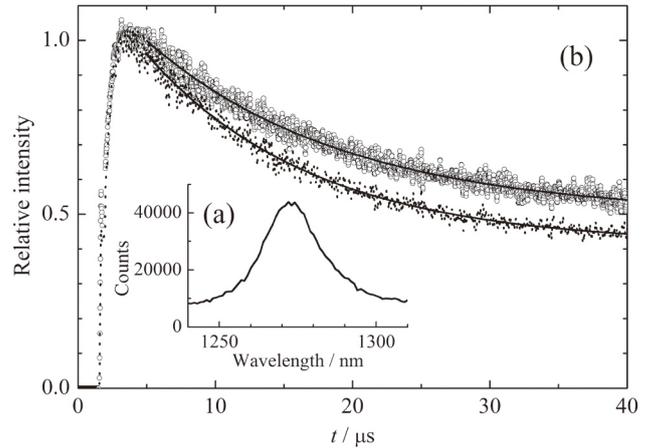


図4

(a) エタノール中の一重項酸素のリン光スペクトル。  
(b) 一重項酸素のリン光減衰。白丸は1,5-DHAQが無い場合。黒丸は1,5-DHAQを加えた場合。

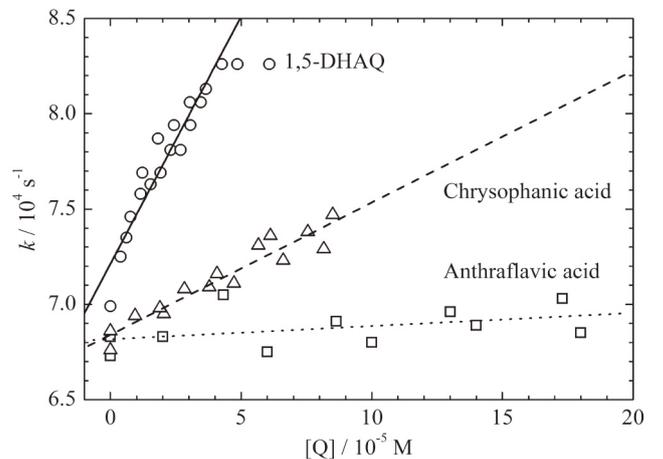


図5 エタノール中の一重項酸素のリン光減衰速度定数( $k$ )と1,5-DHAQ, chrysophanic acid, anthraflavic acidのモル濃度 $[Q]$ との関係

はない上にフリーラジカルや一重項酸素に対する抗酸化活性を持たない。同様にフリーラジカルや一重項酸素に対する抗酸化剤として化粧品に用いられている天然のビタミンE類やコエンザイムQ10など<sup>2b)</sup>では抗酸化反応によって生じるラジカルが酸化促進効果<sup>10)</sup>を示して逆効果となりうる。最近、一重項酸素に対する抗酸化剤として化粧品に用いられているアスタキサンチン<sup>11)</sup>などの天然カロテン類は反応速度が速いが<sup>6)</sup>、紫外線などによって化学的な劣化を受けやすい<sup>12)</sup>。このように従来の素材は長所の陰に短所を含んでいる。

それに対してアロエは、天然の化粧品としてクレオパトラ以前から用いられてきており、アロエの化粧品としての起源はビタミンE、コエンザイムQ10、アスタキサンチンなどのカロテン類よりもはるかに古く、光毒性を示す含有分子もあるが<sup>13)</sup>、全般的に安全性が長い歴史の中で確立し

表1 蛍光量子収率 ( $\phi_{\text{non-PT}}$ ,  $\phi_{\text{SWE}}$ ,  $\phi_{\text{LWE}}$ ) と比  $\phi_{\text{LWE}}/\phi_{\text{SWE}}$  及び  $k_Q$  の値

| 分子                      | $\phi_{\text{non-PT}}$ | $\phi_{\text{SWE}}$  | $\phi_{\text{LWE}}$  | $\phi_{\text{LWE}}/\phi_{\text{SWE}}$ | $k_Q / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
|-------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| グループA                   |                        |                      |                      |                                       |                                    |
| AS1 <sup>9)</sup>       |                        | negligible           | $9.8 \times 10^{-3}$ | large                                 | $2.8 \times 10^8$                  |
| AS1 <sup>9)</sup>       |                        | negligible           | $9.2 \times 10^{-3}$ | large                                 | $3.1 \times 10^8$                  |
| 1-HAQ                   |                        | $2.3 \times 10^{-3}$ | $1.5 \times 10^{-2}$ | 6.5                                   | $1.8 \times 10^8$                  |
| 1,5-DHAQ                |                        | $3.0 \times 10^{-3}$ | $2.5 \times 10^{-2}$ | 8.3                                   | $2.6 \times 10^8$                  |
| グループB                   |                        |                      |                      |                                       |                                    |
| Aloe-emodin             |                        | $6.8 \times 10^{-3}$ | $2.0 \times 10^{-2}$ | 2.9                                   | $0.5 \times 10^8$                  |
| Chrysophanic acid       |                        | $8.8 \times 10^{-3}$ | $2.1 \times 10^{-2}$ | 2.4                                   | $0.7 \times 10^8$                  |
| Physcion                |                        | $2.2 \times 10^{-2}$ | $4.9 \times 10^{-2}$ | 2.2                                   | $0.7 \times 10^8$                  |
| 1,8-DHAQ                |                        | $6.4 \times 10^{-3}$ | $1.7 \times 10^{-2}$ | 2.7                                   | $1.2 \times 10^8$                  |
| グループC                   |                        |                      |                      |                                       |                                    |
| Anthraflavic acid       | negligible             | negligible           | negligible           |                                       | negligible                         |
| AS3 <sup>9)</sup>       | negligible             | negligible           | negligible           |                                       | negligible                         |
| Laccaic acid            | $4.0 \times 10^{-3}$   |                      |                      |                                       | negligible                         |
| 1,4-DHAQ                | 0.20                   |                      |                      |                                       | negligible                         |
| その他                     |                        |                      |                      |                                       |                                    |
| Aloin                   |                        | $1.7 \times 10^{-4}$ | $2.2 \times 10^{-3}$ | 13                                    | negligible                         |
| Vitamin E <sup>9)</sup> |                        |                      |                      |                                       | $1.2 \times 10^8$                  |

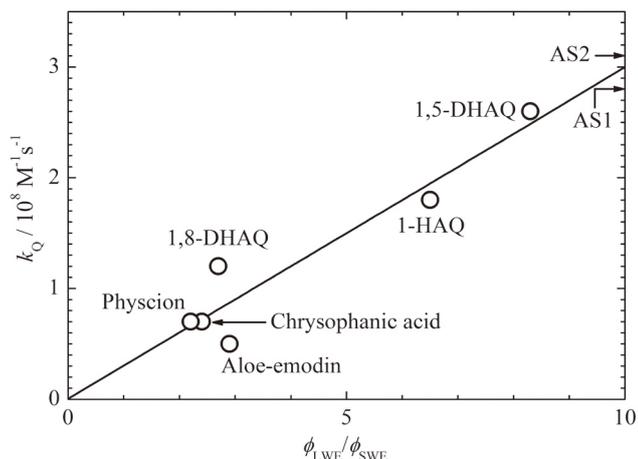


図6 グループ A, B の分子の  $\phi_{\text{LWE}}/\phi_{\text{SWE}}$  と  $k_Q$  の関係

ている。しかも、その中に含まれる分子内水素結合を含むヒドロキシアントラキノン類の一部は、フリーラジカルに対する抗酸化活性こそ持たないけれども紫外線による劣化や一重項酸素やフリーラジカルによる化学的劣化に耐性を持ち<sup>9)</sup>、結果のセクションに示したように、紫外線防御機能をサリチル酸誘導体などと同様に持ち、一部の分子の一重項酸素消去活性はビタミンE類を上回る。そこで分子内水素結合を持つアロエ含有分子の紫外線防御と一重項酸素消去作用というUVケア特性を詳細に検討し、長岡らが提唱する節面モデル<sup>7,8)</sup>を理論的指標として分子設計することによって、紫外線防御機能と一重項酸素消去機能が強く、化学的耐性が強い分子を天然物から抽出するか化学合成すれば、UVケア化粧品の有用な素材を得ることができるで

あろう。

最近異なる報道もあるが<sup>14)</sup>、一般にはクレオパトラはギリシャの白人と考えられている。それにもかかわらず、アロエを用いることによって、激しく紫外線の降り注ぐアレキサンドリアで世界三大美人の名声を保ち続けた。アロエ含有物によるUVケアがコスメトロジーに及ぼす影響は大きいに違いない。

謝辞

以上の研究は愛媛大学理学部化学科の武井美紀さんと中村真理さんらとの共同研究である。コスメトロジー研究振興財団からは研究資金の支援をいただいた。心より感謝する。

(参考文献)

- 1) Kemper KJ, Chiou V, : Aloe Vela, <http://www.longwoodherbal.org/aloe/aloe.pdf> (2012年5月アクセス) 及び引用文献.
- 2) 光井武夫編, : 新化粧品学 第2版, 南山堂, 東京, 2001年, a) 5-5節, b) 5-6節.
- 3) Dagne E, Bisrat D, Viljoen A, ほか1名, : Chemistry of *aloe* species, *Curr. Org. Chem.*, 4, 1055-1078, 2000.
- 4) Nagaoka S, Ohara K, Takei M, ほか3名, : UV protection and singlet-oxygen quenching activity of intramolecularly hydrogen-bonded hydroxyanthraquinone derivatives found in aloe, *J. Photochem. Photobiol. A*, 225, 106-112 (2011).

- 5) Chen RF, : Measurements of absolute values in biochemical fluorescence spectroscopy, J. Res. Nat. Bureau Stand., 76A, 593-606, 1972.
- 6) Wilkinson F, Helman W, Ross AB, : Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation, J. Phys. Chem. Ref. Data, 24, 663-1021, 1995 及び引用文献.
- 7) Nagaoka S, Nagashima U, : Effects of node of wave function upon excited-state intramolecular proton transfer of hydroxyanthraquinones and aminoanthraquinones, Chem. Phys., 206, 353-362, 1996.
- 8) Nagaoka S, Nakamura A, Nagashima U, : Nodal-plane model for excited-state intramolecular proton transfer of o-hydroxybenzaldehyde: substituent effect, J. Photochem. Photobiol. A, 154, 23-32, 2002.
- 9) Nagaoka S, Fujii A, Hino M, ほか7名, : UV protection and singlet oxygen quenching activity of aloesaponarin I, J. Phys. Chem. B, 111, 13116-13123, 2007.
- 10) Terao J, Matsushita S, : The peroxydizing effect of  $\alpha$ -tocopherol on autoxydation of methyl linoleate in bulk phase, Lipids, 21, 255-260, 1986 及び引用文献.
- 11) <http://www.fujifilm.co.jp/rd/field/story/cosmetic/index02.html> (2012年5月アクセス).
- 12) The Merck Index, 13<sup>th</sup> ed., Budavari, S, O'Neil MJ, Smith A, ほか2名, Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ, 1996, pp.303-304.
- 13) Wamer, WG, Vath P, Falvey DE, : In vitro studies on the photobiological properties of aloe emodin and aloin A, Free Radical Biol. Med., 34, 233-242, 2003 及び引用文献.
- 14) <http://www.nhk.or.jp/special/onair/090802.html> 及び <http://blog.livedoor.jp/myanchan/archives/65231839.html> (2012年5月アクセス).