

市販飲料の DPPH ラジカル捕捉活性

DPPH Radical-scavenging Activity of Commercial Beverages

石渡 仁子* 高村 仁知** 的場 輝佳*

(Kimiko Ishiwata) (Hitoshi Takamura) (Teruyoshi Matoba)

The radical-scavenging activity of 118 commercial beverages (coffee drink, cocoa drink, tea drink, fruit juice and beverage, vegetable juice, milk beverage, soybean milk beverage, carbonated drink, near-water beverage, etc.) was evaluated by using the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. The contribution of ascorbic acid to this activity was also determined.

Coffee and cocoa drinks without ascorbic acid showed the highest level of activity. Tea drink prepared from tealeaves had high activity, the contribution of ascorbic acid to this activity being about 20%. Fruit and vegetable juices showed the mid-level activity among the samples tested, the contribution of ascorbic acid being mainly 20-70%. Nutritional, near-water and carbonated drinks showed various levels of activity depending on the amount of ascorbic acid added.

キーワード：飲料 beverages；アスコルビン酸 ascorbic acid；ビタミン C vitamin C；ラジカル捕捉活性 radical-scavenging activity

1. 緒 言

最近の食生活の簡便化や嗜好の多様化に伴い、缶飲料、紙パック飲料、ペットボトル飲料の普及には目覚ましいものがある。世代を越えて、茶や水を飲料として購入することに違和感を抱く人達も少なくなって来ている。このような飲料の摂取により、単に水分を補うだけでなく、果物や野菜の代用品として果実飲料や野菜飲料を摂取する¹⁾など栄養素の補給源や生理機能成分の補給源として利用する消費者もいる。特に、食品の第三次機能が提唱されるようになって以来、手軽で簡便な飲料にも、特定保健食品に見られるように、機能成分を加えた新製品が販売されている。また、消費者も、より栄養的で機能的と思われる製品を期待して購入している。実際に、その生産量、消費量は増加している²⁾。しかし、飲料に含有される従来の栄養素につ

いては、市販加工食品成分表³⁾により情報を得ることができるが、飲料の第三次機能成分の含有量については、明らかにされていないことが多い。

食物の第三次機能成分の中でも近年注目されているものの1つに、ラジカル（活性酸素）捕捉活性を持つ成分がある。生体内で生成したラジカルや活性酸素がDNAや生体膜などを損傷して、ガンなどの生活習慣病や老化の誘因となると考えられるようになって以来、ラジカルや活性酸素の作用を抑制するための研究が活発に行われてきた。その結果、ラジカル捕捉活性成分が、さまざまな食物に含有されていることが明らかになりつつある^{4)~6)}。これらの有効成分を、通常の食事献立などを通じて上手に摂取することにより、医薬品などに頼らなくても、ガンなどの生活習慣病や老化を予防できることに、大きな期待が寄せられている。

本研究では市販飲料の第三次機能のうちラジカル捕捉活性について1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル (DPPH) ラジカルを用いて評価することを試みた。また、ラジカル捕捉活性を有する成分のうち、果実や野菜に多く含まれるアスコルビン酸についても測定し、ラジカル捕捉活性に対する寄与について解析した。

* 奈良女子大学大学院人間文化研究科
(Graduate School of Human Culture, Nara Women's University)

** 奈良女子大学生活環境学部食物科学専攻
(Department of Food Science and Nutrition, Nara Women's University)

2. 実験方法

(1) 試料

飲料類は奈良市内の食料品店(スーパーマーケット, コンビニエンスストア, 大学生協を含む)や自動販売機より購入した。食料品店では冷蔵販売されている最も新しい商品を試料として用いた。

(2) 試薬

DPPH および L-アスコルビン酸はナカライテスク製特級試薬を使用した。また, 6-ヒドロキシ-2,5,7,8-テトラメチルクロマン-2-カルボン酸 (Trolox) は, Aldrich Chemical Co. Inc. (Milwaukee, WI, U. S. A.) より購入した。その他の試薬は, 市販特級試薬または高速液体クロマトグラフ用溶媒を用いた。

(3) 試料の調製

試料 50ml を遠心分離 (3,000×g, 20 分, 4°C) して得た上清を, 水抽出液とした。残渣にエタノールを加えて 30ml に定量して 30 分振盪抽出した後, 遠心分離 (3,000×g, 20 分, 4°C) を行い, 上清を得た。その残渣に再びエタノール 20ml を加え, 同様の操作を行った。2 度の振盪抽出操作から得られた上清を合わせて, さらに遠心分離 (3,000×g, 20 分, 4°C) し, その上清をエタノール抽出溶液とした。

DPPH ラジカル捕捉活性測定の際には, 水抽出液およびエタノール抽出液ともにコスモナイスフィルター W (水系, 0.45 μm, 内径 13mm) で濾過したものを用いた。

ビタミン C 測定の際, 「アスコルビン酸+デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」の測定では, 上記の抽出液を 10% メタリン酸で, 「デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」の測定では 1% 塩化第一スズ-10% メタリン酸で希釈したものをそれぞれ使用した。

(4) DPPH ラジカル捕捉活性の測定

山口らの方法に従い, DPPH-HPLC 法を用いて測定した⁷⁾。アルミホイルで遮光した試験管に, 100mM トリス-塩酸緩衝液 (pH 7.4) 800 μl, 適宜希釈した試料抽出液 200 μl を入れ, さらに 0.5mM DPPH 溶液 1 ml を加えた。振盪攪拌後, 室温で 20 分反応させ, 反応混液 10 μl を HPLC (島津 LC-6 A ポンプ, SPD-10 AV 紫外可視検出器, C-R 6 A クロマトパック) に注入した。なお, カラムは TSKgel Octyl-80 Ts (4.6×150 mm, 東ソー) を使用した。移動相にはメタノール/水 (70:30, v/v) を用い, 流速 1ml/min, 検出波長 517 nm, 室温にて分析した。

その際, 100mM トリス-塩酸緩衝液 1ml と 0.5mM DPPH 溶液の反応液を対照とし, 試料の代わりに 0.5 mM Trolox を 200 μl 添加した反応液 (最終濃度 50 μM) を DPPH ラジカル捕捉活性の基準とした。また, それぞれのラジカルのピーク面積より, DPPH ラジカル捕捉活性を計算した。さらに, 試料希釈倍率を乗じて, 100ml あたりの DPPH ラジカル捕捉活性をアスコルビン酸相当量で算出した。

(5) ビタミン C の定量

ビタミン C の定量は Kishida ら (1992) の方法⁸⁾に従って行った。すなわち, 「アスコルビン酸+デヒドロアスコルビン酸」の測定は試料溶液 100 μl に 0.2% ジクロロインドフェノールナトリウム溶液 50 μl を添加してアスコルビン酸をデヒドロアスコルビン酸に酸化した後, 1% 塩化第一スズ-10% メタリン酸溶液 50 μl と 2% 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液 (9N 硫酸に溶解) 120 μl を加えて混和し, 37°C で 3 時間反応させた。反応終了後, 酢酸エチル 1ml と蒸留水 1ml を加えてよく混和し, 生成したヒドラゾン酢酸エチル層に抽出した。遠心分離 (1,500×g, 5 分, 4°C) した後, 酢酸エチル層を 600 μl 分取し, 窒素ガスで蒸留乾固させた。これをアセトニトリル 200 μl に再溶解して, 10 μl を HPLC (島津 LC-6 A ポンプ, SPD-10 AV 紫外可視検出器, C-R 6 A クロマトパック) に注入した。なお, カラムは COSMOSIL 5 C 18-AR (4.6×250 mm, ナカライテスク) を使用した。移動相には 0.1% トリエチルアミンを含む 50% アセトニトリル溶液 (リン酸にて pH 3.5 に調整) を用い, 流速 1ml/分, 検出波長 505nm, 室温にて分析した。

なお, 「デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」を測定する際は, 0.2% ジクロロインドフェノールナトリウム溶液を添加せず, その他は「アスコルビン酸+デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」の測定と同様に操作した。

アスコルビン酸標準溶液 (1~5mg/100ml) を用いて作成した検量線から試料溶液の濃度 (1mg/100ml) を求め, 希釈倍率を乗じて, 試料 100ml 中の mg 量に換算した。結果は「アスコルビン酸+デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」量を「総ビタミン C」量, 「デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」量を「酸化型ビタミン C」量とし, 両者の差を「アスコルビン酸」量として表した。

3. 結果および考察

(1) 市販飲料のラジカル捕捉活性およびアスコルビン酸の寄与率

ラジカル捕捉活性を示す成分のうち、アスコルビン酸は果物や野菜に多く含まれるだけでなく、市販飲料の一部にも添加されている。そこで、本研究では、各飲料のラジカル捕捉活性を測定するだけでなく、活性に対するアスコルビン酸の寄与も調べた。各種市販飲料として、コーヒー・ココア飲料7種、茶飲料15種、果実飲料25種、野菜飲料16種、栄養飲料18種、乳飲料6種、豆乳飲料3種、スポーツ飲料6種、炭酸飲料7種、ニアウォーター15種、計118種を分析測定した。結果を表1に示す。

測定した市販飲料の多くに DPPH ラジカル捕捉活性が検出された。しかし、飲料の個々の活性には大きなばらつきが見られた。以下、グループ別に結果を整理する。

i) コーヒー・ココア

コーヒー・ココア飲料は高いラジカル捕捉活性を示し、試料間の差は小さかった。また、両飲料ともアスコルビン酸は全く含まれていなかった。コーヒー⁹⁾ではクロロゲン酸やカフェイン酸が、ココアではクロバミド、ケルセチン等のポリフェノール類¹⁰⁾が活性に関係しているものと考えられる。なお、ケルセチン、クロロゲン酸やカフェイン酸は高いラジカル捕捉活性を有する¹¹⁾。梶本らもフラボン類および類縁のフェノール化合物のうち、抗酸化活性の最も高いものはロビエンチンで、次いで、ミリセチン、クロロゲン酸、コーヒー酸、ケルセチン、フセチン、プロピルガレート、カテキン、ラムネチン、ルチンの順であり、クロロゲン酸の抗酸化活性が高いことを述べている¹²⁾。

ii) 茶飲料

緑茶、烏龍茶、紅茶はおおむね高いラジカル捕捉活性を示したが、麦茶は活性を示さなかった。茶飲料には酸化防止のためにアスコルビン酸が添加されていることが多いが、ラジカル捕捉活性に対するアスコルビン酸の寄与率は20%程度にすぎなかった。従って、茶に含まれるアスコルビン酸以外の抗酸化成分、特にカテキン類がラジカル捕捉活性に寄与していると考えられる¹³⁾¹⁴⁾。

紅茶のうち「紅茶飲料」には、他の紅茶のような高い活性が見られなかった。また、茶葉以外の原料が配合されている混合茶は、おおむね緑茶より低い活性を示した。これらの混合茶では、はとむぎ、おおむぎ、

玄米などのラジカル捕捉活性の低い原料が混合されていることによるものと思われる。

麦を原料とする麦茶にはほとんど活性が見られなかった。梶本らも麦茶の抗酸化性とその成分についての報告で、麦茶の酢酸エチル分画部には高い抗酸化活性成分が含まれるが、緑茶に比べて抗酸化作用は弱く、飲用することによる麦茶の保健効果は小さいと述べている¹⁵⁾。

以上の結果から、「茶」と名がつくものでもラジカル捕捉活性が期待できるものとそうでないものが市場に流通していることに留意する必要があると思われる。

iii) 果実飲料

果実飲料の DPPH ラジカル捕捉活性は全体的に茶飲料より低く、また原料や銘柄の違いによるバラツキも見られた。また、ラジカル捕捉活性に対するアスコルビン酸の寄与率は40~70%のものが多かった。しかし、「ブルーベリー」、「プルーン」はアスコルビン酸がほとんど含まれていないにも関わらず、高い活性を示した。

新鮮な生のブルーベリーには平均して100gあたり10mgのアスコルビン酸が含有されていると報告されている¹⁶⁾。しかし「ブルーベリー」ジュース中には微量のアスコルビン酸しか検出されなかった。これは、製造中あるいは保存中にアスコルビン酸が酸化などの化学変化を受けたためであると思われる。一方、ブルーベリーにはアントシアニン色素の含量も高いことが知られている¹⁷⁾¹⁸⁾。従って「ブルーベリー」ジュースのラジカル捕捉活性はアントシアニン色素が寄与しているかも知れない。

「プルーン」ジュースの原料には乾燥プルーンが使用されている。プルーンには便秘や貧血の予防効果があることが知られている。プルーンの皮には多量のポリフェノール類が含有されており、特に、ネオクロロゲン酸とクロロゲン酸が多い¹⁹⁾。クロロゲン酸には強力なラジカル捕捉活性があるので、「プルーン」ジュースの高いラジカル捕捉活性はクロロゲン酸や構造が類似するネオクロロゲン酸が大きく関係していると思われる。また、プルーンの皮にはアントシアニンも相当量含有されているとの報告もある²⁰⁾。従って、アントシアニンのラジカル捕捉活性への寄与も考えられる。

また、「ブドウ」と「ザクロ」の DPPH ラジカル捕捉活性はアントシアニン色素¹⁶⁾²¹⁾、フラボノイド色素²²⁾²³⁾が大きく寄与していると推察される。

iv) 野菜飲料

野菜飲料のラジカル捕捉活性は、茶飲料や果実飲料

表 1. 市販飲料の DPPH ラジカル捕捉活性とアスコルビン酸量

飲料	DPPH ラジカル捕捉活性 (mg アスコルビン酸当量/ 100ml)	アスコルビン酸量 (mg/100ml)	DPPH ラジカル捕捉 活性に対するアスコル ビン酸の寄与率 (%)
<コーヒー>			
加糖 (A)	248.0±7.7	0.0±0.0	0.0
加糖 (B)	226.0±8.5	0.0±0.0	0.0
無糖 (A)	210.0±5.6	0.0±0.0	0.0
無糖 (B)	196.0±8.8	0.0±0.0	0.0
無糖 (C)	156.0±4.5	0.0±0.0	0.0
ミルク	132.0±5.2	0.0±0.0	0.0
<ココア>			
ココア	193.0±6.7	0.0±0.0	0.0
<茶>			
烏龍茶 (A)	122.0±6.0	27.4±3.0	22.5
烏龍茶 (B)	132.0±6.5	28.1±3.1	21.3
紅茶 (無糖) (A)	118.0±6.7	24.6±2.2	20.8
紅茶 (無糖) (B)	108.0±6.9	0.0±0.0	0.0
紅茶飲料 (1%) ^a	3.5±0.6	0.3±0.1	8.6
緑茶 (A)	203.0±3.7	45.0±4.6	22.2
緑茶 (B)	178.0±1.9	42.4±4.1	23.8
緑茶 (C)	127.0±1.2	27.5±3.0	21.7
ジャスミン茶	158.2±12.6	44.2±1.3	27.9
番茶	94.5±6.7	19.2±2.1	20.3
混合茶 (A)	184.0±5.6	49.6±4.7	27.0
混合茶 (B)	68.1±6.0	17.4±2.1	25.6
混合茶 (C)	61.5±3.5	14.6±2.0	23.7
混合茶 (D)	55.1±4.8	10.5±1.9	19.1
麦茶	1.8±1.0	0.0±0.0	0.0
<果実飲料>			
ブルーベリー (100%)	368.2±17.5	0.3±0.2	0.1
ブルーン (100%)	349.8±9.1	0.3±0.2	0.1
木ブドウ (100%)	204.9±5.8	0.0±0.0	0.0
ブドウ (100%)	121.1±1.9	1.2±0.2	1.0
ザクロ (80%)	119.0±4.2	1.5±0.2	1.3
リンゴ (A) (100%)	211.2±7.6	121.3±5.6	57.4
リンゴ (B) (30%)	81.1±3.2	33.5±4.3	41.3
リンゴ (C) (100%)	64.1±2.3	21.6±3.2	33.7
リンゴ (D) (100%)	28.8±0.9	11.8±2.3	41.0
アセロラ (A) (10% 未満)	92.5±0.9	49.7±4.3	53.7
アセロラ (B) (2%)	69.5±6.2	20.9±1.1	30.1
ウメ (10%)	80.1±8.3	20.1±2.6	25.1
サクランボ (100%)	75.5±1.3	2.5±0.3	3.3
柑橘類 (A) (100%)	147.0±2.6	75.3±5.4	51.2
柑橘類 (B) (100%)	67.1±2.6	46.2±0.9	68.9
柑橘類 (C) (100%)	50.7±1.7	32.3±4.3	63.7
柑橘類 (D) (100%)	44.1±1.4	32.0±3.4	72.6
柑橘類 (E) (100%)	32.4±1.3	20.6±2.7	63.6
ピーチ (A) (100%)	49.8±4.1	43.0±4.3	86.3
ピーチ (B) (100%)	43.6±2.1	39.8±3.7	91.3
ミックス (A) (100%)	111.7±3.4	48.2±3.9	43.2
ミックス (B) (100%)	93.4±1.2	39.6±3.2	42.4

市販飲料の DPPH ラジカル捕捉活性

(表 1. 続き)

ミックス (C) (100%)	52.9±3.3	19.1±2.9	36.1
ミックス (D) (100%)	43.7±0.8	26.6±2.0	60.9
グアバ (25%)	28.7±2.6	13.0±2.0	45.3
〈野菜飲料〉			
トマト (A) (100%)	67.3±1.4	22.1±2.0	32.8
トマト (B) (100%)	32.2±2.5	16.4±1.8	50.9
ニンジン (A) (100%)	24.8±1.3	2.6±0.3	10.5
ニンジン (B) (100%)	10.7±0.8	1.3±0.2	12.1
野菜混合 (A) (100%)	347.0±24.0	237.0±2.8	68.3
野菜混合 (B) (100%)	22.3±2.1	7.4±0.4	33.2
野菜果汁混合 (A) (100%)	140.8±3.8	50.8±5.3	36.1
野菜果汁混合 (B) (100%)	45.8±2.3	18.4±3.4	40.2
野菜果汁混合 (C) (100%)	105.2±1.3	17.9±4.0	17.0
野菜果汁混合 (D) (100%)	100.7±4.0	15.5±2.1	15.4
野菜果汁混合 (E) (100%)	36.7±7.6	8.0±1.8	21.8
野菜果汁混合 (F) (100%)	30.8±0.5	17.0±3.0	55.2
野菜果汁混合 (G) (100%)	30.7±2.1	4.7±0.3	15.3
野菜果汁混合 (H) (100%)	99.2±0.9	17.6±2.5	17.7
野菜果汁混合 (I) (100%)	25.7±4.2	10.1±0.8	39.3
野菜果汁混合 (J) (100%)	65.3±1.8	16.8±2.8	25.7
〈栄養飲料〉			
カテキン	391.8±16.5	233.9±8.9	59.7
食物繊維 (A)	312.5±13.6	310.3±9.8	99.3
食物繊維 (B)	19.3±3.8	1.0±0.2	5.2
ビタミン (A)	918.0±47.2	692.1±20.7	75.4
ビタミン (B)	317.7±11.2	296.5±9.2	93.3
ビタミン (C)	185.2±20.4	180.4±18.1	97.4
ビタミン (D)	184.2±6.8	134.6±15.2	73.1
ビタミン (E)	122.7±8.3	30.7±4.2	25.0
ビタミン (F)	137.2±5.3	91.8±6.5	66.9
ビタミン (G) (70%)	31.2±1.2	18.7±2.2	59.9
カロテン (A)	48.7±1.5	36.2±3.8	74.3
カロテン (B) (10%)	46.6±1.7	35.6±3.8	76.4
酢 A (黒酢)	482.0±22.3	338.7±18.9	70.3
酢 B (リンゴ酢)	105.2±4.8	104.3±2.5	99.1
リコピン (30%)	17.1±1.2	10.8±2.1	63.2
カルシウム (A)	11.9±2.1	8.3±0.7	69.7
カルシウム (B) (10%)	7.2±0.8	2.3±0.8	31.9
バランス栄養	178.2±12.4	8.6±1.2	4.8
〈牛乳飲料〉			
無調整	35.3±0.3	0.0±0.0	0.0
低脂肪	10.0±1.7	0.0±0.0	0.0
バニラ	13.9±0.4	0.4±0.1	2.9
ココア	12.0±1.8	0.2±0.1	1.7
フルーツ	24.9±4.7	2.4±0.3	9.6
ヨーグルト	6.9±0.3	0.7±0.3	10.1
〈豆乳飲料〉			
無調整	77.8±6.6	0.0±0.0	0.0
調整	8.1±0.9	0.0±0.0	0.0
抹茶豆乳	90.8±6.1	0.0±0.0	0.0

(表 1. 続き)

〈スポーツ飲料〉			
(A)	147.7±4.5	96.8±7.6	65.5
(B)	115.4±1.4	48.5±4.6	42.0
(C)	139.2±6.6	83.9±1.5	60.3
(D) (1%)	34.2±3.2	20.8±1.0	60.8
(E)	42.3±5.5	13.8±1.2	32.6
(F)	96.1±3.9	37.0±1.5	38.5
〈炭酸飲料〉			
果汁入り (A) (1%)	103.1±11.8	70.1±3.7	68.0
果汁入り (B) (1%)	96.4±3.8	35.8±2.7	37.1
果汁入り (C)	19.1±1.2	12.2±1.0	63.9
無果汁 (A)	26.4±1.9	16.8±3.5	63.6
無果汁 (B)	1.2±0.2	0.0±0.0	0.0
乳性	8.9±1.2	0.1±0.0	1.1
コーラ	9.4±2.3	0.6±0.3	6.4
〈ニアウォーター〉			
グレープフルーツ (1%)	180.5±10.5	108.3±6.3	60.0
レモン (A) (10% 未満)	50.1±5.1	31.3±3.2	62.5
レモン (B) (3%)	42.8±3.5	40.7±4.1	95.1
ナシ (10% 未満)	61.8±2.2	33.9±2.2	54.9
ザクロ (2%)	35.7±0.3	1.2±0.2	3.4
乳性 (A)	9.1±1.1	2.3±0.8	25.3
乳性 (B)	15.5±1.4	2.8±0.7	18.1
乳性 (C)	49.1±1.8	1.2±0.1	2.4
乳性 (D)	4.6±1.3	0.1±0.1	2.2
乳性 (E)	6.9±0.4	0.7±0.3	10.1
ステビア	7.2±0.3	0.5±0.0	6.9
アロエ (2%)	1.4±0.8	1.3±0.3	92.9
モモ (10% 未満)	1.4±1.1	0.4±0.2	28.6
リンゴ (10% 未満)	1.0±0.6	0.7±0.2	70.0
メロン (10% 未満)	46.1±1.6	23.8±1.6	51.6

*飲料名の後ろの () 内の数値は「果汁」または「果汁+野菜汁」の含量 (%)

より低い値を示した。測定した野菜飲料の中では「野菜飲料 A」のラジカル捕捉活性が一番高かった。また、野菜飲料のラジカル捕捉活性に対するアスコルビン酸の寄与率は 20~60% の範囲のものが多く見られた。野菜飲料のラジカル捕捉活性にはアスコルビン酸と他の成分両方の寄与が大きいと考えられる。西堀と並木²⁴⁾は、スーパーオキシドアニオンラジカル (O_2^-) 消去能において、クロロフィル系野菜は、他のアントシアニン系、フラボノイド系、カロチノイド系の野菜よりも消去能が高いことを報告している。本研究においても、クロロフィル系の野菜飲料が高いラジカル捕捉活性を示した。しかし、クロロフィル a や β -カロテン自身の DPPH に対するラジカル捕捉活性は非常に低かった。

一般に、野菜や果実には、多種類の抗酸化成分が含まれており²⁵⁾²⁶⁾、アスコルビン酸、クロロフィル、 β -カロテン、ポリフェノール含有率が高いものが多

い^{27)~29)}。また、ポリフェノール含有率と抗酸化活性の間に強い相関関係があるとの報告もある^{30)~33)}。従って、これら野菜飲料、果実飲料のラジカル捕捉活性はそれぞれの飲料に含有されている抗酸化成分によるものも大きいと考えられる。

v) 栄養飲料、乳飲料、豆乳飲料

人為的に調合された栄養飲料では、銘柄により DPPH ラジカル捕捉活性、アスコルビン酸量に大きな差が見られた。また、多くの栄養飲料では、アスコルビン酸の寄与率の非常に高いものが多かった。黒酢ドリンクの高いラジカル捕捉活性は、添加されている多量のアスコルビン酸に加えて、黒酢自身の強いラジカル捕捉活性 (464mg アスコルビン酸当量/100ml) が寄与していると思われる。

乳飲料には、ほとんど DPPH ラジカル捕捉活性が見られなかった。

市販飲料の DPPH ラジカル捕捉活性

表 2. 市販飲料の酸化型ビタミン C

飲料	総ビタミン C 量 ^a (mg/100ml)	酸化型ビタミン C 量 ^b (mg/100ml)	酸化型ビタミン C の割合 (%)
<コーヒー>			
加糖 (A)	0.0±0.0	0.0±0.0	— ^c
加糖 (B)	0.0±0.0	0.0±0.0	—
無糖 (A)	0.0±0.0	0.0±0.0	—
無糖 (B)	0.0±0.0	0.0±0.0	—
無糖 (C)	0.0±0.0	0.0±0.0	—
ミルク	0.0±0.0	0.0±0.0	—
<ココア>			
ココア	0.0±0.0	0.0±0.0	—
<茶>			
烏龍茶 (A)	30.9±3.8	3.5±0.8	11.3
烏龍茶 (B)	28.1±3.1	ND ^d	ND
紅茶 (無糖) (A)	27.1±2.7	2.5±0.5	9.2
紅茶 (無糖) (B)	0.0±0.0	0.0±0.0	—
紅茶飲料 (1%) ^e	0.3±0.1	ND	ND
緑茶 (A)	45.0±4.6	ND	ND
緑茶 (B)	45.0±4.8	2.6±0.7	5.8
緑茶 (C)	28.4±3.2	0.9±0.2	3.2
ジャスミン茶	47.9±1.5	3.7±0.2	7.7
番茶	19.7±2.3	0.5±0.2	2.5
混合茶 (A)	50.1±4.7	0.5±0.0	1.1
混合茶 (B)	18.2±2.3	0.8±0.2	4.4
混合茶 (C)	16.3±2.5	1.7±0.5	10.4
混合茶 (D)	10.5±1.9	ND	ND
麦茶	0.0±0.0	0.0±0.0	—
<果実飲料>			
ブルーベリー (100%)	2.9±0.3	2.6±0.1	—
ブルーン (100%)	0.5±0.3	0.2±0.1	—
木ブドウ (100%)	0.0±0.2	0.0±0.0	—
ブドウ (100%)	1.9±0.3	0.7±0.1	—
ザクロ (80%)	4.8±0.3	3.3±0.1	—
リンゴ (A) (100%)	131.4±7.4	10.1±1.8	7.7
リンゴ (B) (30%)	42.2±5.4	8.7±1.1	20.6
リンゴ (C) (100%)	27.9±5.8	6.3±2.6	22.6
リンゴ (D) (100%)	13.9±3.1	2.1±0.8	15.1
アセロラ (A) (10% 未満)	56.9±5.9	7.2±1.6	12.7
アセロラ (B) (2%)	24.1±1.3	3.2±0.2	13.3
ウメ (10%)	20.1±2.6	ND	ND
サクランボ (100%)	3.0±0.6	0.5±0.3	—
柑橘類 (A) (100%)	103.3±8.7	28.0±3.3	27.1
柑橘類 (B) (100%)	48.1±1.1	1.9±0.2	3.9
柑橘類 (C) (100%)	44.0±6.4	11.7±2.1	26.6
柑橘類 (D) (100%)	45.1±5.9	13.1±2.5	29.0
柑橘類 (E) (100%)	20.6±2.7	ND	ND
ピーチ (A) (100%)	55.8±6.7	12.8±2.4	22.9
ピーチ (B) (100%)	45.7±5.1	5.9±1.4	12.9
ミックス (A) (100%)	52.7±5.2	4.5±1.3	8.5
ミックス (B) (100%)	51.9±5.8	12.3±2.6	23.7
ミックス (C) (100%)	23.2±3.7	4.1±0.8	17.7

(表 2. 続き)

ミックス (D) (100%)	32.8±3.7	6.2±1.7	18.9
グアバ (25%)	16.1±3.8	3.1±1.8	19.3
〈野菜飲料〉			
トマト (A) (100%)	25.5±2.9	3.4±0.9	13.3
トマト (B) (100%)	16.4±1.8	ND	ND
ニンジン (A) (100%)	3.3±0.5	0.7±0.2	—
ニンジン (B) (100%)	1.3±0.2	ND	ND
野菜混合 (A) (100%)	277.8±7.2	40.8±4.4	14.7
野菜混合 (B) (100%)	9.3±0.5	1.9±0.1	20.4
野菜果汁混合 (A) (100%)	55.3±6.9	4.5±1.6	8.1
野菜果汁混合 (B) (100%)	23.0±4.8	4.6±1.4	20.0
野菜果汁混合 (C) (100%)	21.5±5.2	3.6±1.2	16.7
野菜果汁混合 (D) (100%)	21.7±4.2	6.2±2.1	28.6
野菜果汁混合 (E) (100%)	13.8±3.6	5.8±1.8	42.0
野菜果汁混合 (F) (100%)	24.2±5.3	7.2±2.3	29.8
野菜果汁混合 (G) (100%)	6.3±0.4	1.6±0.1	—
野菜果汁混合 (H) (100%)	21.2±3.3	3.6±0.8	17.0
野菜果汁混合 (I) (100%)	12.3±0.9	2.2±0.1	17.9
野菜果汁混合 (J) (100%)	20.1±3.6	3.3±0.8	6.4
〈栄養飲料〉			
カテキン	237.0±9.6	3.1±0.7	1.3
食物繊維 (A)	321.1±10.4	10.8±0.6	3.4
食物繊維 (B)	15.2±1.3	14.2±1.1	93.4
ビタミン (A)	703.3±21.3	11.2±0.6	1.6
ビタミン (B)	304.8±11.6	8.3±2.4	2.7
ビタミン (C)	187.7±18.4	7.3±0.3	3.9
ビタミン (D)	142.2±15.5	7.6±0.3	5.3
ビタミン (E)	34.5±4.5	3.8±0.3	11.0
ビタミン (F)	98.6±6.8	6.8±0.3	6.9
ビタミン (G) (0%)	23.3±2.8	4.6±0.6	19.7
カロテン (A)	40.3±4.6	4.1±0.8	10.2
カロテン (B) (10%)	39.3±4.5	3.7±0.7	9.4
酢 (A) (黒酢)	353.5±19.2	14.8±0.3	4.3
酢 (B) (リンゴ酢)	119.4±2.8	15.1±0.3	12.7
リコピン (30%)	14.2±2.5	3.4±0.4	23.9
カルシウム (A)	12.8±1.6	4.5±0.9	35.2
カルシウム (B) (10%)	2.5±0.9	0.2±0.1	8.0
バランス栄養	12.7±1.5	4.1±0.3	32.3
〈牛乳飲料〉			
無調整	0.0±0.0	0.0±0.0	—
低脂肪	0.0±0.0	0.0±0.0	—
バニラ	3.4±0.2	3.0±0.1	—
ココア	1.6±0.2	1.4±0.1	—
フルーツ	4.6±0.4	2.2±0.1	—
ヨーグルト	4.6±0.9	3.9±0.6	—
〈豆乳飲料〉			
無調整	0.0±0.0	0.0±0.0	—
調整	0.0±0.0	0.0±0.0	—
抹茶豆乳	0.0±0.0	0.0±0.0	—

市販飲料の DPPH ラジカル捕捉活性

(表 2. 続き)

<スポーツ飲料>			
(A)	103.0±9.9	6.2±2.3	6.0
(B)	51.8±6.4	3.3±1.8	6.4
(C)	91.6±1.7	7.7±0.2	8.4
(D) (1%)	26.0±1.3	5.2±0.3	20.0
(E)	17.5±1.3	3.7±0.1	21.1
(F)	40.6±1.7	3.6±0.2	8.9
<炭酸飲料>			
果汁入り (A) (1%)	75.9±4.2	5.8±0.5	4.0
果汁入り (B) (1%)	39.6±2.9	3.8±0.2	9.6
果汁入り (C)	17.1±1.1	4.9±0.1	28.7
無果汁 (A)	19.1±3.6	2.3±0.1	12.0
無果汁 (B)	0.0±0.0	0.0±0.0	—
乳性	2.5±0.2	2.4±0.2	—
コーラ	1.8±0.4	1.2±0.1	—
<ニアウォーター>			
グレープフルーツ (1%)	112.7±6.7	4.4±0.4	3.9
レモン (A) (10% 未満)	37.4±3.4	6.1±0.2	16.3
レモン (B) (3%)	45.0±4.3	4.3±0.2	9.6
ナシ (10% 未満)	37.5±2.4	3.6±0.2	8.8
ザクロ (2%)	2.9±0.3	1.7±0.1	—
乳性 (A)	2.5±0.9	0.2±0.1	—
乳性 (B)	3.0±0.7	0.2±0.0	—
乳性 (C)	1.9±0.2	0.7±0.1	—
乳性 (D)	0.4±0.1	0.3±0.0	—
乳性 (E)	4.6±0.9	3.9±0.6	—
ステビア	0.7±0.0	0.2±0.0	—
アロエ (2%)	1.6±0.3	0.3±0.0	—
モモ (10% 未満)	0.9±0.2	0.5±0.0	—
リンゴ (10% 未満)	1.6±0.3	0.9±0.1	—
メロン (10% 未満)	29.5±2.0	5.7±0.4	19.3

^a総ビタミン C: アスコルビン酸+デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸

^b酸化型ビタミン C: 「デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」

^c—: 総ビタミン C 含量 5% 未満のものは誤差が大きくなるため算出せず

^dND: 測定せず

^e飲料名後ろの () 内の数値は「果汁」または「果汁+野菜汁」の含量 (%)

無調整の豆乳には DPPH ラジカル捕捉活性が見られたが、調整豆乳にはほとんど見られなかった。これは、豆乳を飲みやすく調整する過程で活性成分が失われたことによると思われる。無調整の豆乳の活性は、大豆に由来するトコフェロールやポリフェノール化合物などによるものと思われる。また、抹茶豆乳のラジカル捕捉活性は抹茶の持つ抗酸化成分であるカテキン類によるもの大きいと思われる。

vi) スポーツ飲料, ニアウォーター, 炭酸飲料

これらの飲料のラジカル捕捉活性は銘柄により大きな差が見られた。また、これらの飲料の DPPH ラジカル捕捉活性は、果汁を混合しているものでは、添加したアスコルビン酸に加えて、果汁に由来する成分がラ

ジカル捕捉活性に寄与していると考えられる。また、無果汁の飲料では、ラジカル捕捉活性のほとんどは添加したアスコルビン酸によるものであると思われる。

(2) 市販飲料の酸化型ビタミン C 含量

ビタミン C のうち還元型のアスコルビン酸は DPPH に対するラジカル捕捉活性を示すが、酸化型のデヒドロアスコルビン酸は活性を示さない³³⁾。しかし、飲料のビタミン C は全てが還元型のアスコルビン酸ではなく、酸化型も存在すると考えられる。そこで、総ビタミン C 含量に占める酸化型ビタミン C の割合を調べた (表 2)。ここで、酸化型ビタミン C とは「デヒドロアスコルビン酸+2,3-ジケトグルン酸」を指す。茶、スポーツ飲料の中では、ウーロン茶、混合茶にお

いて、総ビタミンC量に対する酸化型ビタミンCの割合が、10%を越えるが、他の茶飲料、スポーツ飲料では10%未満であった。これは、茶飲料、スポーツ飲料において、アスコルビン酸の酸化がほとんど起きていないことによるものと考えられる。

また、野菜飲料および果実飲料における酸化型ビタミンCの割合は10~30%の範囲のものが多く、他の飲料より酸化型ビタミンCが多かった。このことは、野菜や果物に含まれる成分によりアスコルビン酸の酸化が促進されていることが考えられる。果物や野菜には、アスコルビン酸オキシダーゼ、アスコルビン酸ペルオキシダーゼなどの酸化酵素³⁴⁾³⁵⁾を含むものが多い。従って、加工時において、加熱処理を行うまでの間に、これらの酸化酵素によりアスコルビン酸が酸化を受けていると推察される。

すなわち、茶飲料、野菜飲料、果実飲料、スポーツ飲料には強力な抗酸化剤であるアスコルビン酸を含有するものが多いが、野菜飲料や果実飲料には酸化型ビタミンCが他の飲料類より多く存在することが認められた。野菜飲料や果実飲料は一般に原料中に酸化酵素を含むので、製品となるまでの過程で品質変化、劣化が起り易いと考えられる。

4. 要 約

種々の市販飲料(118種; コーヒー飲料, ココア飲料, 茶飲料, 果実飲料, 野菜飲料, 牛乳飲料, 豆乳飲料, 炭酸飲料, 栄養飲料などの各飲料)のDPPHに対するラジカル捕捉活性を調べた。全ラジカル捕捉活性に対するアスコルビン酸の寄与率についても合わせて検討した。

- (1) コーヒー, ココア飲料はアスコルビン酸を含まないが、高いラジカル捕捉活性を有していた。
- (2) 茶飲料では、茶葉のみを用いた製品で高いラジカル捕捉活性がみられた。アスコルビン酸の寄与率は20%前後であった。
- (3) 果実飲料, 野菜飲料の活性は中程度で、アスコルビン酸の寄与率はおおむね20~70%であった。
- (4) 栄養飲料, スポーツ飲料, ニアウォーター, 炭酸飲料などのラジカル捕捉活性はアスコルビン酸によるものが多かった。
- (5) 酸化型ビタミンCは果実飲料, 野菜飲料に多くみられた。

文 献

- 1) 森下敏子 (1997) 青年期における市販飲料および果実の利用動向について, 食生活研究 **18**, 31-39
- 2) 今野正義 (1999) 「食品界資料統計 1999 食糧年鑑」日本食糧新聞社, 318-340
- 3) 香川芳子監修 (1995) 「市販加工食品成分表」改訂第7版 女子栄養大学出版部, 89-182
- 4) 関谷敬三 (1993) 食品に含まれる成人病予防因子, 食品工業 **30**, 20-31
- 5) 山内亮 (1998) 抗酸化ビタミンのフリーラジカル捕捉作用, 食品工業 **30**, 26-32
- 6) 荒井綜一 (1997) 食品の機能, 家政誌 **48**, 645-652
- 7) Yamaguchi, T., Takamura, H., Matoba, T., and Terao, J., (1998) HPLC Method for Evaluation of the Free Radical-scavenging Activity of Foods by Using 1, 1-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **62**, 1201-1204
- 8) Kishida, E., Nishimoto, Y., and Kojo, S. (1992) Specific Determination of Ascorbic Acid with Chemical Derivatization and High-Performance Liquid Chromatography, *Anal. Chem.* **64**, 1505-1507.
- 9) 食の科学編集部 (1999) コーヒーに含まれる機能成分, 食の科学 **256**, 22-27
- 10) 大澤俊彦 (1996) チョコレート・ココアに含まれるポリフェノール類の抗酸化作用について, 食の科学 **216**, 15-19
- 11) von Gadow, A., Joubert, E., and Hansmann, C. F. (1997) Comparison of the Antioxidant Activity of Aspalathin with That of Other Plant Phenols of Rooibos Tea (*Aspalathus linearis*), α -Tocopherol, BHT, and BHA, *J. Agric. Food Chem.* **45**, 632-638
- 12) 梶本五郎, 村上智嘉子 (1999) 各種市販茶の抗酸化性とそれらの成分, 日本栄養・食糧学会誌 **52**, 209-218
- 13) 南条文雄, 原征彦 (1996) 茶の科学と抗酸化物質, 「活性酸素と医食同源」(井上正康編), 共立出版, 315-320
- 14) 池ヶ谷賢次郎 (1997) 茶の化学成分とその含有量「茶の科学」(村松敬一郎編) 朝倉書店, 85-92
- 15) 梶本五郎, 鬼武直子, 奥田浩子, 村上智嘉子 (1999) 麦茶の抗酸化性と抗酸化成分, 日本食品科学工学会誌 **46**, 67-74
- 16) 垣内典夫 (1997) 各種果実の機能特性「果実の科学」(伊藤三郎編) 朝倉書店, 116-117
- 17) 伊藤三郎 (1997) 各種果実の機能特性「果実の科学」(伊藤三郎編) 朝倉書店, 126-129
- 18) Ichiyanagi, T., Tateyama, C., Oikawa, K., and Konishi, T. (2000) Comparison of Anthocyanin Distribution in Different Blueberry Sources by Capillary Zone Electrophoresis, *Biol. Pharm. Bull.* **23**, 492-497
- 19) 玉川浩司, 飯塚崇史, 小堀真珠子, 新本洋士, 津志田藤二郎 (1998) 大麦糠のプロアントシアニジンのラジカル消去活性及び抗変異原性, 日本食品科学工学会誌 **45**, 420-425
- 20) Donovan, J. L., Meyer, A. S., and Waterhouse, A. L. (1998) Phenolic Composition and Antioxidant Activity of Prunes and Prune Juice (*Prunus domestica*), *J.*

市販飲料の DPPH ラジカル捕捉活性

- Agric. Food Chem.* **46**, 1247-1252
- 21) 深井洋一, 松澤恒友 (2000) ブルーの成分特性と抗酸化能, 日本食品科学工学会誌 **47**, 97-104
 - 22) Schubert, S. Y., Lansky, E. P., Neeman, I. (1999) Antioxidant and eicosanoid enzyme inhibition properties of pomegranate seed oil and fermented juice flavonoids, *J. Ethnopharmacol.* **66**, 11-17
 - 23) Ben Nasr, C., Ayed, N., Metche, M. (1996) Quantitative determination of the polyphenolic content of pomegranate peel, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **203**, 374-378
 - 24) 西堀すき江, 並木和子 (1998) 野菜ジュースのスーパーオキシドアニオンラジカル消去能とその加熱処理による変化, 日本食品科学工学会誌 **45**, 144-148
 - 25) 篠原和毅 (1997) 野菜による発癌予防, 「野菜と健康の科学」(日本施設園芸協会編), 養賢堂, 131-150
 - 26) Wheeler, C. (1993) 「ベータ・カロチン」(四童子好広・森脇久隆訳) 東京化学同人, 16-25
 - 27) 菅原龍幸 (1997) 抗酸化成分「野菜の科学」(高宮和彦編) 朝倉書店, 94-100
 - 28) Macheix, J. J., Fleuriet, A., and Billot, J. (1990) Fruit Phenolics, CRC Press, Boca Raton, FL, 24-31, 295-342
 - 29) Mazza, G., and Miniati, E. (1993) Anthocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains, CRC Press, Boca Raton, FL, 184-185
 - 30) 立山千草, 本間伸夫, 並木和子, 内山武夫 (1997) 食用花卉に含まれるポリフェノール類含有量と抗酸化活性, 日本食品科学工学会誌 **44**, 290-299
 - 31) 津志田藤二郎, 鈴木雅博, 黒木証吉 (1994) 各種野菜類の抗酸化性の評価および数種の抗酸化成分の同定, 日本食品科学工学会誌 **41**, 611-618
 - 32) Velioglu, Y. S., Mazza, G., Gao, L., and Oomah, B. D. (1998) Antioxidant Activity and Total Phenolics in Selected Fruits, Vegetables, and Grain Products, *J. Agric. Food Chem.* **46**, 4113-4117
 - 33) Takamura, H., Yamaguchi, T., Terao, J., and Matoba, T. (2000) Change in radical-scavenging activity of spices and vegetables during cooking, Proceedings of a symposium held at the ACS, 30 March, 2000, in press.
 - 34) 大羽和子 (1997) 調理科学と酵素, 日本調理科学会誌 **30**, 71-75
 - 35) 大羽和子 (1996) 新鮮野菜のアスコルビン酸オキシダーゼ, 日本調理科学会誌 **29**, 120-124

(2000 年 1 月 11 日受理)