

野菜、果実等の抗酸化活性に関する研究

Study on the antioxidative activity of various fruits and vegetables

岩 渕 絵里子

Eriko IWABUCHI

荒 川 義 人

Yoshihito ARAKAWA

Lifestyle-related diseases, such as arteriosclerosis, which are caused by changes in diet, are becoming a social problem. Intake of antioxidative substances, such as polyphenols and vitamins, effectively eliminate much injury caused by active oxygen.

This report deals with the antioxidative activity that has recently been identified in various fruits and vegetables.

- (1) Polyphenols were shown to possess stronger antioxidative activity than vitamins in some fruits and vegetables.
- (2) Strong antioxidative activity was specially observed in sprouts (buck wheat) and buds (asparagus).
- (3) The majority of antioxidative activity decreased rapidly after 96h.

Key words: Antioxidative activity : 抗酸化活性

Active oxgen : 活性酸素

Polyphenol : ポリフェノール

1. はじめに

最近、わが国では食生活や生活習慣の変化、過剰なストレス等によって引き起こされる生活習慣病が問題になっている。中でも動脈硬化や糖尿病の一因として、体内で生成する「活性酸素」による酸化的障害が注目されるようになり、例えば、LDL (Low-Density Lipoprotein) の酸化変性が動脈硬化症の誘発に大きく影響すると考えられるようになった^{1), 2)}。したがって、その予防には体内酸化を促すといわれている「活性酸素」を消去することが重要である。

本来、我々の生体には「活性酸素」を消去するシステムが備えられており、例えば、スーパーオキシドディスムターゼなどの酵素の関与が知られている。また、尿酸、ビリルビンなどの抗酸化物質が体内で合成され、「活性酸素」の消去に関わることも確認されている。

しかし、近年の環境や食生活の変化は著しいため、生体内の抗酸化物質や消去システムだけでは「活性酸素」に対する防御は十分でないという考えが一般的となり、食品中の抗酸化物質を積極的に利用することが重要視されるようになった。

「活性酸素」を消去する食品中の抗酸化物質として、ポリフェノール類や抗酸化性ビタミンの研究が多くされている^{3)~7)}。ポリフェノール類にはカテキン、フラボノール、イソフラボン、アントシアニン等の種類があり、主に植物の果実や葉などに含まれている。抗酸化性ビタミンとしては、同じく植物性食品に豊富なビタミンC、Eが古くから知られている。

本実験では、とくに抗酸化物質が期待される野菜、果実を中心に、日常の食生活で広く利用される食品を試料として、ロダン鉄法により抗酸化活性を測定して比較、検討したので報告する。

2. 実験

(1) 試料

今回の実験には、一般に市販されている野菜、果物を中心に、33種を選択して供した。各試料の品種(特徴)、産地、そして実験に用いた部位等の概要を表1に示した。

(2) 試葉

エタノール (Ethanol)、ツイーン80 (Polyoxyethylene sorbitan monooleate)、リノール酸 (Linoleic acid)、塩化第1鉄 (Iron (II) chloride tetrahydrate)、チオシアン酸アンモニウム (Ammonium thiocyanate)、リン酸水素二ナトリウム (Disodium hydrogenphosphate 12-water)、リン酸二水素ナトリウム (Sodium dihydrogenphosphate dihydrate)、塩酸 (Hydrochloric acid) を用いた。

(3) ロダン鉄法

1) 試料溶液の調製

各試料を約1g精秤し、99.5%エタノール(99ml)で抽出、定容して0.1%試料溶液とした。各0.1%試料エタノール溶液2mlを共栓付小試験管にとり、これに2.5%リノール酸エタノール溶液2ml、0.05Mリン酸ナトリウム緩衝液(pH7.0)4ml、蒸留水2ml、ツイーン80を2滴加え、ミキサーを用いてよく攪拌した。最終的な試料濃度は0.02%とし、これを50℃の恒温器中に静置した。また、試料を含まない99.5%エタノールを加えたものを対照(Control)とし、比較物質として合成抗酸化剤である3(2)-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール(BHAと略)、天然抗酸化剤である α -トコフェロール(α -Tocと略)を用いた。

2) 抗酸化活性の測定

経時的に各調製試料溶液から0.1mlを試験管に採取し、75%エタノール溶液9.7ml、30%チオシアン酸アンモニウム溶液0.1mlを加え、ミキサーを用いてよく攪拌した。これに塩化第1鉄を3.5%塩酸で溶解した0.02M塩化第1鉄塩酸溶液0.1mlを加え再び攪拌し、正確に3分後に500nmの吸光度を分光光度計によって測定した。この操作を24時間ごとに144時間後まで行った。同様の操作をControl、BHA、 α -Tocについても行った。各試料について2反復測定して得られた値の平均値を結果とした。

3. 結果と考察

(1) 各試料の抗酸化活性の比較

各試料の144時間後における抗酸化活性の測定結果を図1から図9に示した。合成抗酸化剤であるBHAは最も強い活性を示し、また、天然抗酸化剤の α -Tocも同様に強い活性を示した。

図1果実の抗酸化活性(1)にあるキウイフルーツの場合、一般に抗酸化ビタミンであるビタミン

表1 実験試料

| 試料 | 品種・特徴 | 産地 | 切り方(皮・部位) |
|------------|---------------|----------|-----------------------------|
| キウイフルーツ(1) | グリーン | ニュージーランド | 皮をむき、たてに4等分し、全体から採取 |
| キウイフルーツ(2) | ゴールド | ニュージーランド | 皮をむき、たてに4等分し、全体から採取 |
| キウイフルーツ(3) | 香緑スイート | 香川県 | 皮をむき、たてに4等分し、全体から採取 |
| キウイフルーツ(4) | 香緑特選 | 香川県 | 皮をむき、たてに4等分し、全体から採取 |
| キウイフルーツ(5) | 香緑レギュラー | 香川県 | 皮をむき、たてに4等分し、全体から採取 |
| キウイフルーツ(6) | ゴールド | ニュージーランド | 皮をむき、たてに4等分し、全体から採取 |
| ブルーベリー | (-) | アメリカ | 全体 |
| ざくろ | (-) | カルフォルニア | 種子周辺のゼリー部分(可食部)をガーゼで搾り利用 |
| ブロッコリー(1) | スプラウト | 千葉県 | 葉・茎のみ切り取り利用 |
| ブロッコリー(2) | (-) | 道内産 | つぼみ部分のみすりつぶし利用 |
| ほうれん草 | (-) | 函館産 | 1株の葉・茎を細かく切り、全体から採取 |
| アスパラガス(1) | グリーン | (-) | 全体 |
| アスパラガス(2) | グリーン | (-) | つぼみ部分のみ |
| アスパラガス(3) | グリーン | (-) | 下部部分のみ |
| パプリカ(1) | オレンジ | 韓国産 | 4等分し、中の種子を除き利用 |
| パプリカ(2) | 赤 | オランダ | 4等分し、中の種子を除き利用 |
| パプリカ(3) | 黄 | オランダ | 4等分し、中の種子を除き利用 |
| トマト | 普通・赤色 | 北海道 | 皮をむかずに4等分し、ゼリーを含めて利用 |
| ミニトマト(1) | チェリートマト(赤) | J Aしずない | 皮をむかずに4等分し、ゼリーを含めて利用 |
| ミニトマト(2) | ミニトマト(赤) | 北海道 | 皮をむかずに4等分し、ゼリーを含めて利用 |
| ミニトマト(3) | キャンディミニ(オレンジ) | 赤井川 | 皮をむかずに4等分し、ゼリーを含めて利用 |
| そば粉(1) | 普通ソバ | (-) | 粉末 |
| そば粉(2) | ダツタンソバ | (-) | 粉末 |
| そばの芽 | スプラウト | 鷹栖産 | 根を除いた葉・茎全体から採取 |
| たまねぎ(1) | (-) | 栃木産 | 4等分し、外皮2枚むいて利用 |
| たまねぎ(2) | アーリーレッド(赤) | 愛知県 | 4等分し、外皮2枚むいて利用 |
| たまねぎ(3) | ペコロス(小) | 愛知県 | 4等分し、外皮4枚をむき、全体から採取 |
| さつまいも(1) | オレンジ色 | 北海道 | 皮をむき中央の両端を輪切りにしたものを利用 |
| さつまいも(2) | 紅色 | 北海道 | 皮をむき中央の両端を輪切りにしたものを利用 |
| 長芋 | (-) | 帯広産 | 輪切りにして皮をむいた |
| じゃがいも | (-) | 福島産 | 4等分し、皮をむいて利用 |
| かぼちゃ(1) | 西洋 | 愛媛 | 種子等内容物を除き1/8カットを皮ごとスライスして利用 |
| かぼちゃ(2) | コリンキー | (-) | 種子等内容物を除き1/2カットを皮ごとスライスして利用 |

(-)：不明

Cを多く含むのだが、今回の実験では強い活性が認められなかった。ビタミンCは主に還元剤として働き、抗酸化剤の効力を強める相乗剤の代表的なもの⁸⁾だが、熱や酸素に不安定なため鮮度低下によって残存量が減少することがよくある。その影響ではないかと考えられる。図2果実の抗酸化活性(2)にあるブルーベリー、ざくろは、ほぼ α -Tocと同程度の活性を示した。これらの果実には、強い抗酸化物質といわれているアントシアニン、カテキンといったポリフェノール類、そしてビタミンC、E等が豊富に含まれており、相乗的に作用した結果と推定される。

図3野菜の抗酸化活性(1)にあるブロッコリーとほうれん草については、抗酸化物質のカロテン、ビタミンC等を含むのだが、顕著な活性が認められなかった。生野菜で水分含量が多いため有効成分の濃度が低くなるためと推察される。図4野菜の抗酸化活性(2)にあるアスパラガス(1)~(3)

は、いずれも強い活性を示した。アスパラガスには抗酸化物質のルチンが特徴的な成分として含まれており、とくにつぼみに多いと言われている。したがって、つぼみを試料としたアスパラガス(2)に最も強い活性が認められたことは、ルチンの影響が大きいと推察される。抗酸化活性という視点からも、アスパラガスのつぼみの積極的利用は有意義と考える。図5野菜の抗酸化活性(3)にあるカロテン、ビタミンC、Eを含むパプリカ、トマト類は、いずれも顕著な活性を示さなかった。高い水分含量の影響と考えられる。

図6そばの抗酸化活性では、そば粉(1)および(2)、そばの芽とも強い活性を示した。とくに、そばの芽の抗酸化活性が著しい。そばには抗酸化物質ルチンが豊富に含まれているが、とくにそば粉(2)のダツタンそばには、そば粉(1)の普通そばに比べ、約100倍のルチンが含まれている。だが、今回の実験では2種のそば粉に活性の差は認めら

れなかった。普通そばには、ルチン以外の抗酸化物質の存在も推定される。そばの芽の強い活性にも、ルチン以外の抗酸化物質が相乗的に関わっていることが推察される。これらの物質を究明することは今後の課題としたい。

図7のたまねぎの抗酸化活性では、たまねぎ(3)の小型のペコロスが最も強い活性を示した。たまねぎには抗酸化物質ケルセチンが含まれていることはよく知られている。このケルセチンが、大型のたまねぎよりもペコロスに多いことが活性の差となったと推察される。

図8のいも類の抗酸化活性では、カロテノイド系色素と推定されるオレンジ色のさつまいも(1)、アントシアン系色素と推定される紫色を呈するさつまいも(2)とも、抗酸化活性が認められた。と

くにさつまいも(1)の活性が強かった。活性の原因と考えられる各色素の同定は今後の課題としたい。また、じゃがいも、長いもにも、比較的強い活性が認められた。豊富なポリフェノール、ビタミンC等が原因と考えられる。

図9のかぼちゃの抗酸化活性では、西洋かぼちゃであるかぼちゃ(1)がとくに強い活性を示した。かぼちゃ(2)は、サラダ用かぼちゃとして需要が伸びつつあるコリンキーなのだが、水分含量が高いためか、活性はやや弱かった。いずれの活性も豊富に含まれるカロテノイドに起因するものと推察される。

(2) 抗酸化活性の経時変化

比較的強い抗酸化活性を示した試料について、経時的な変化を図10～図15に示した。

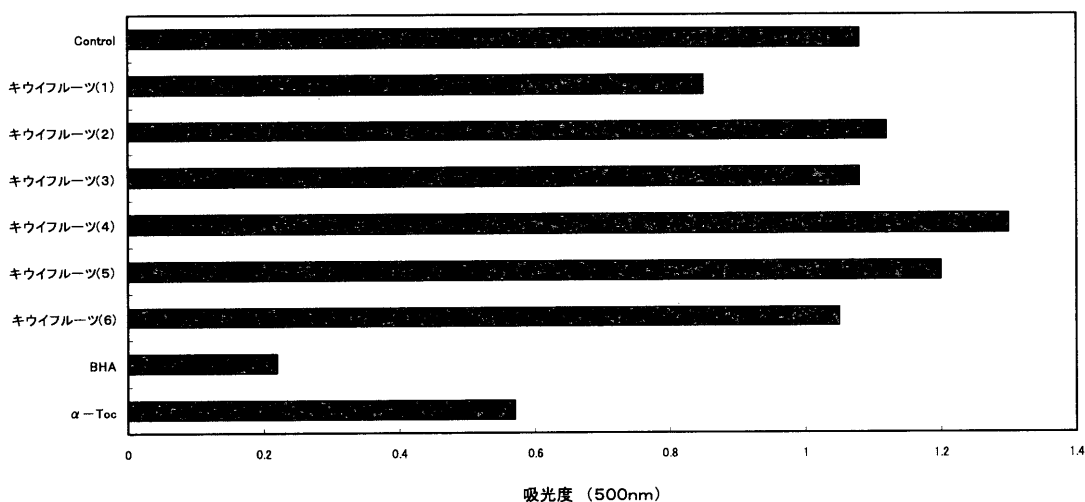


図1 果実の抗酸化活性(1)

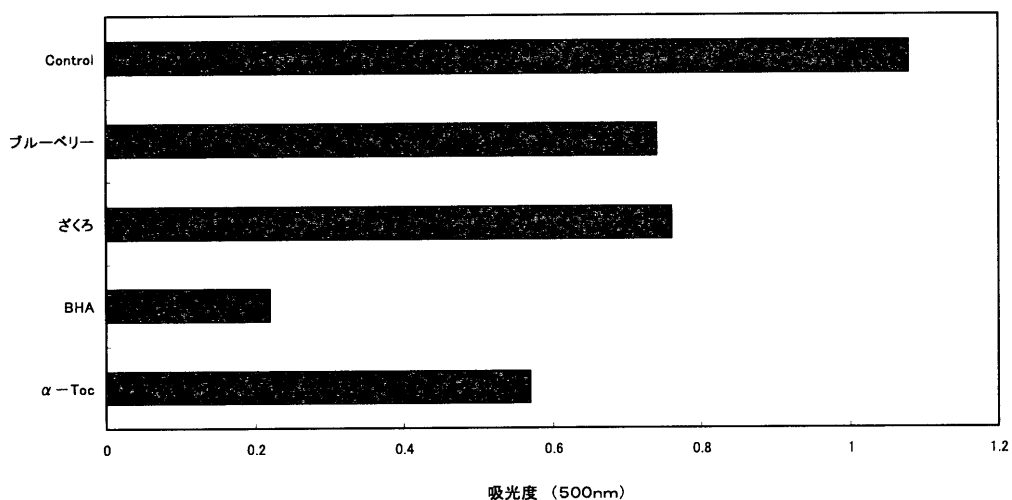


図2 果実の抗酸化活性(2)

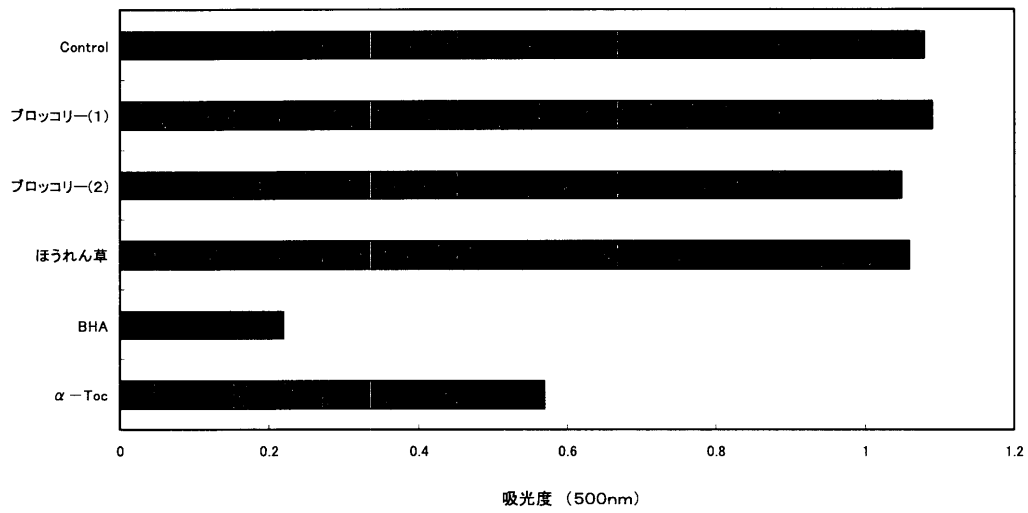


図3 野菜の抗酸化活性(1)

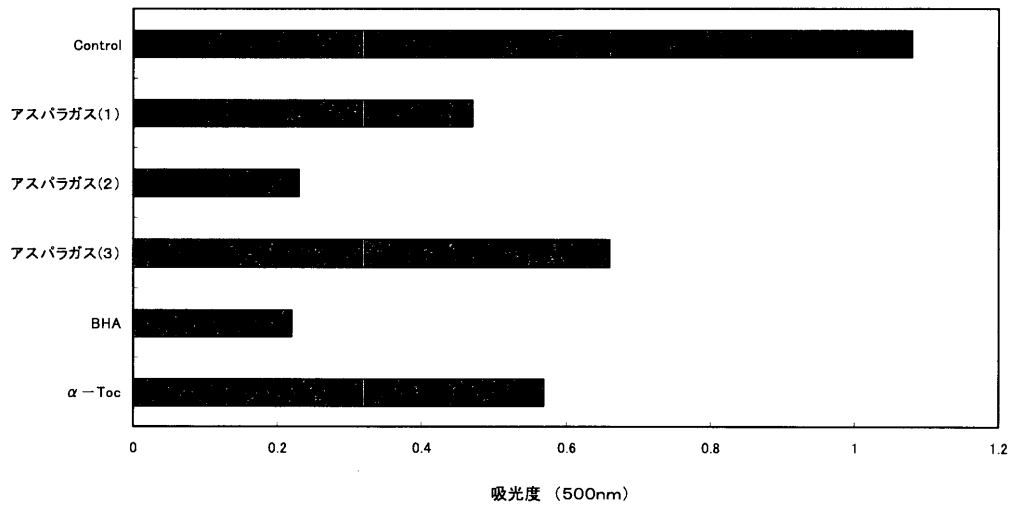


図4 野菜の抗酸化活性(2)

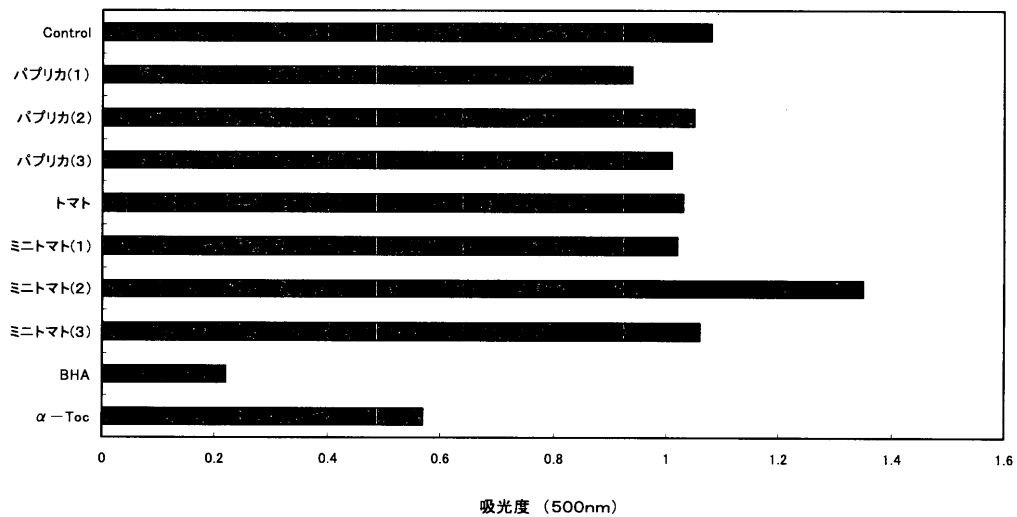


図5 野菜の抗酸化活性(3)

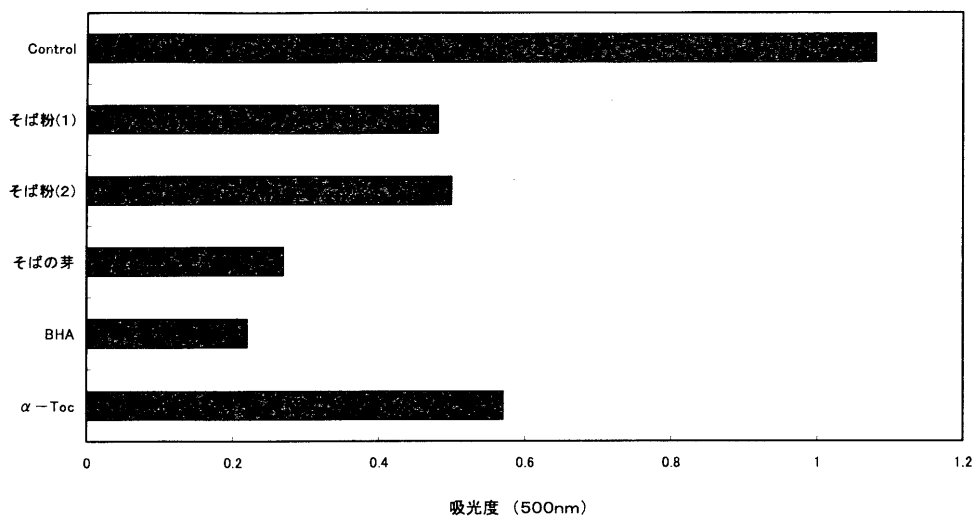


図6 そばの抗酸化活性

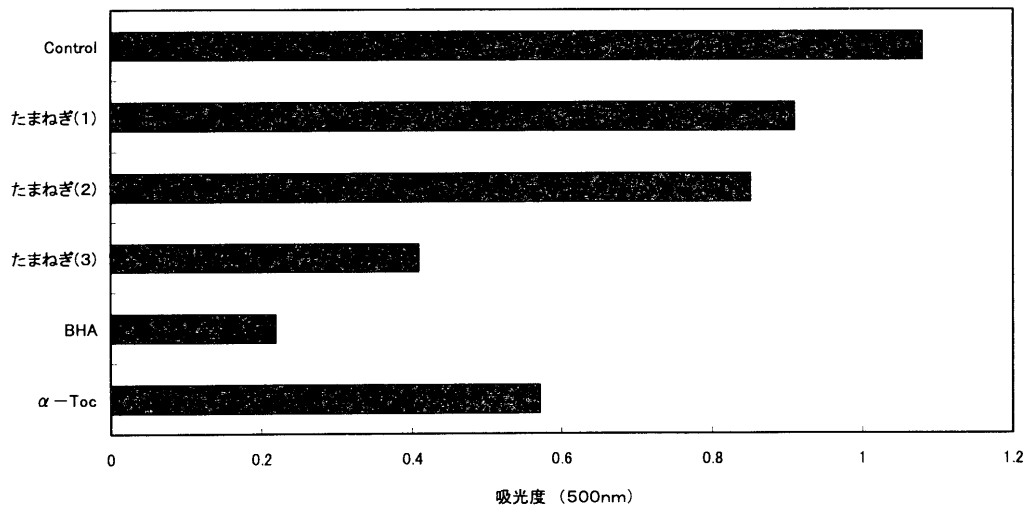


図7 たまねぎの抗酸化活性

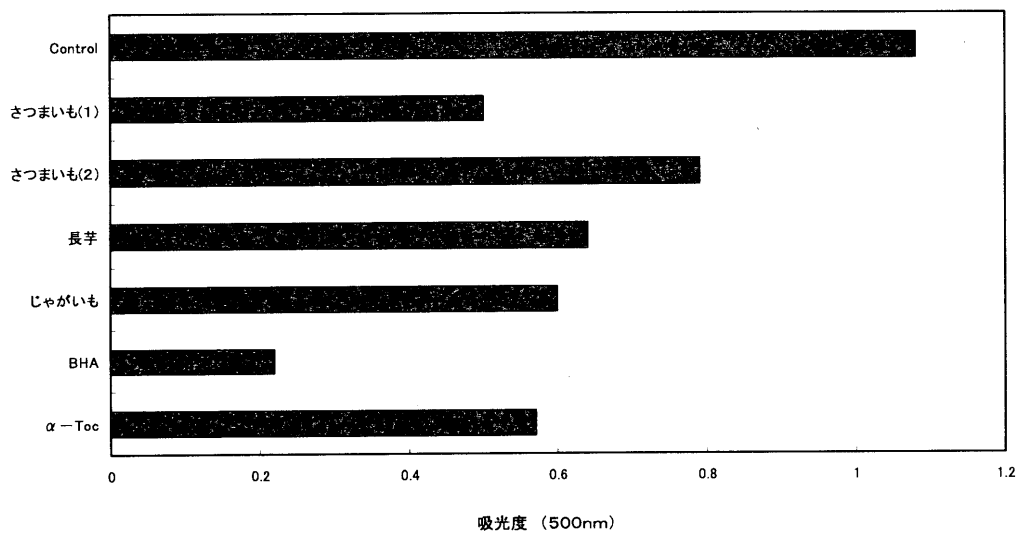


図8 いも類の抗酸化活性

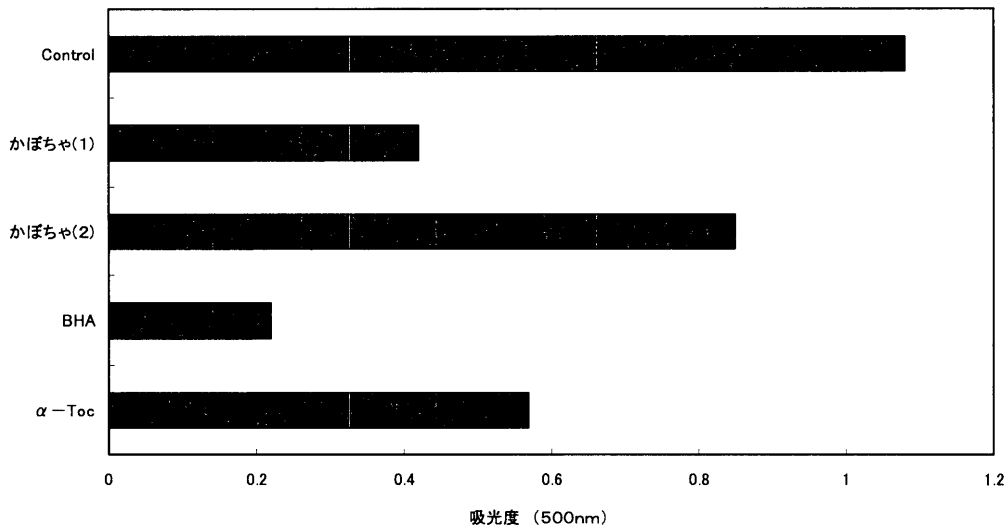


図9 かぼちゃの抗酸化活性

図10果実の抗酸化活性の経時変化では、ブルーベリー、ざくろとも、96時間後までは標準物質とほぼ同程度の強い抗酸化性を示している。図11野菜の抗酸化活性の経時変化では、いずれのアスパラガスも96時間後まで強い活性を示し、その後はつぼみを試料としたアスパラガス(2)のみ活性が持続している。図12そばの抗酸化活性の経時変化では、いずれも96時間後までは強い活性を示し、その後、そば(1)と(2)はやや活性が弱くなるが、そばの芽は強い活性が持続している。図13たまねぎの抗酸化活性の経時変化では、72時間から96時間後までは比較的強い活性を示すが、その後はたまねぎ(1)と(2)はやや活性が弱くなり、ペコロスのたまねぎ(3)の活性が持続している。図14いも類の抗酸化活性の経時変化では、さつまいも(1)

と(2)、長いも、じゃがいものいずれも、96時間後まで強い活性を示し、その後は弱くなっている。図15かぼちゃの抗酸化活性の経時変化では、かぼちゃ(1)、(2)とも、96時間後までは強い活性を示しているが、その後はかぼちゃ(1)だけ強い活性を維持している。

4. まとめ

抗酸化性ビタミンの相互作用やフラボノイドの抗酸化能についての報告では、ビタミンEのような抗酸化性ビタミンより、カテキンやケルセチンなどのフラボノイドをDPPHラジカルに添加したもののほうが強いラジカル消去能を示し、またLDLに対する酸化開始時間も延長することが確

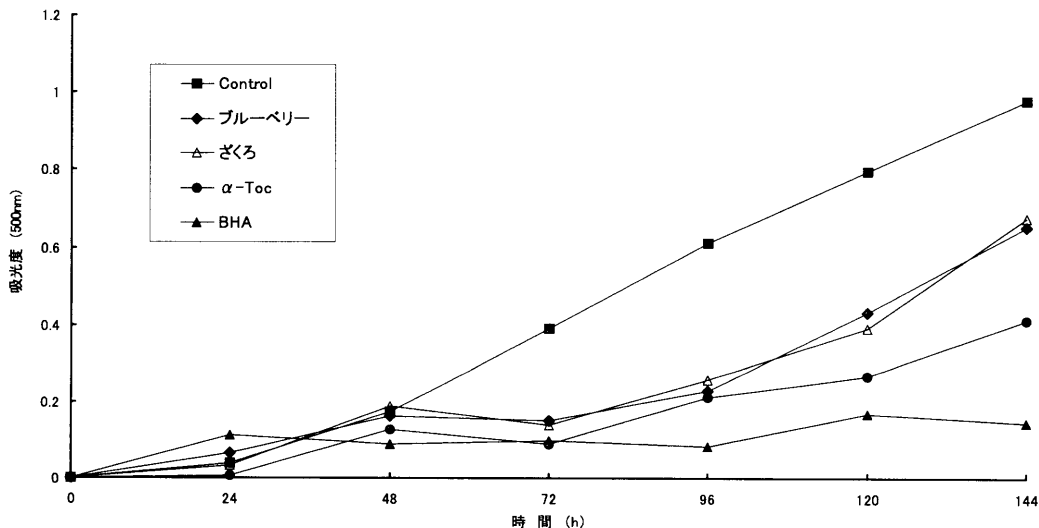


図10 果実の抗酸化活性の経時変化

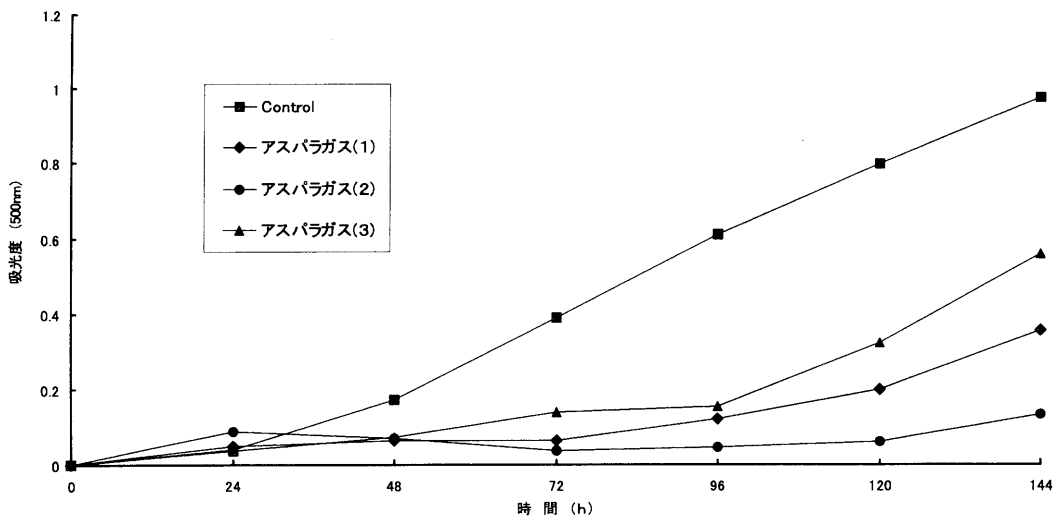


図11 野菜の抗酸化活性の経時変化

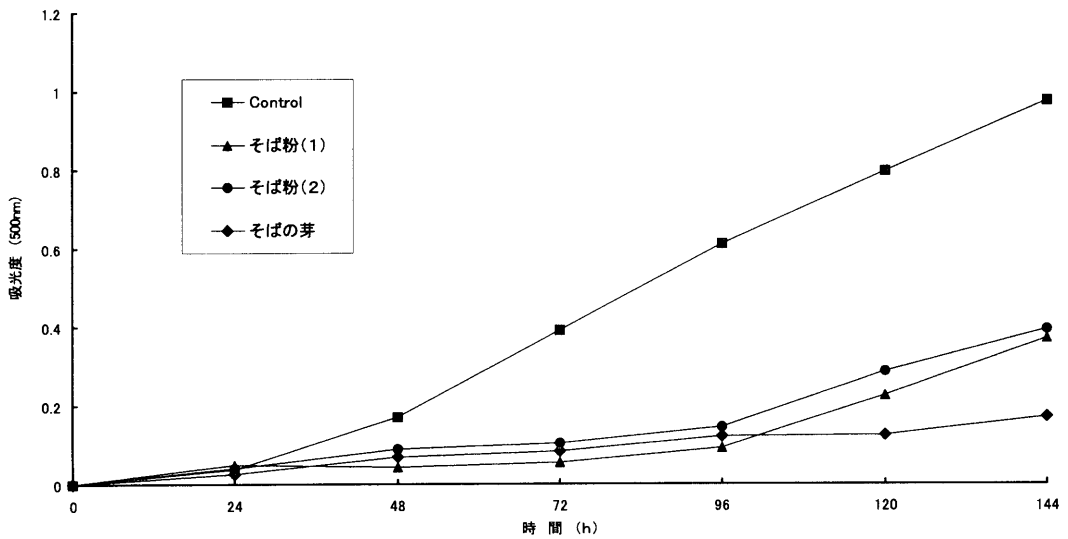


図12 そばの抗酸化活性の経時変化

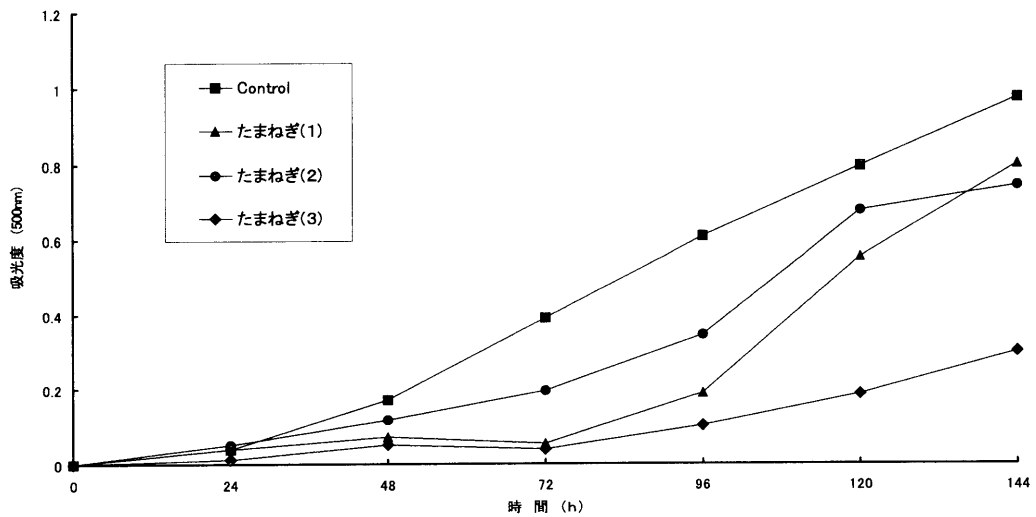


図13 たまねぎの抗酸化活性の経時変化

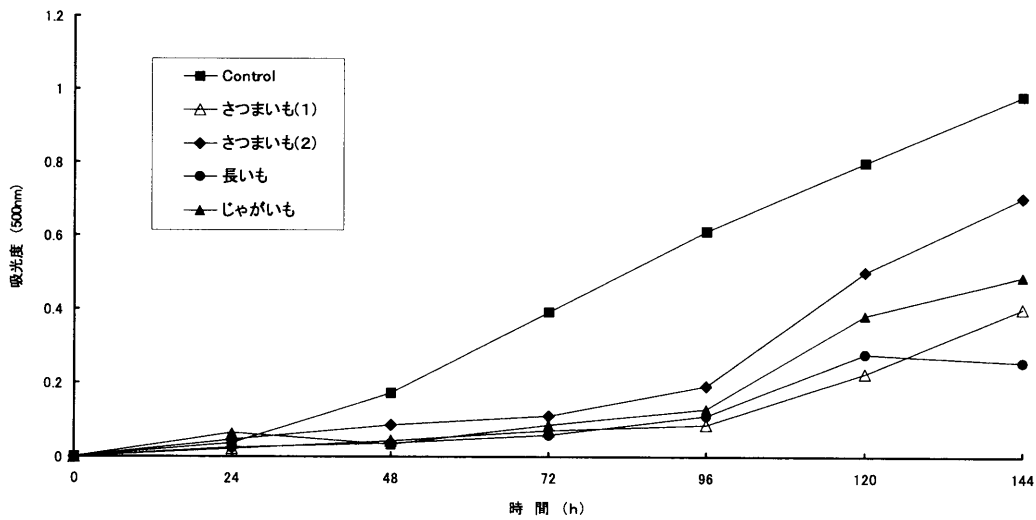


図14 いも類の抗酸化活性の経時変化

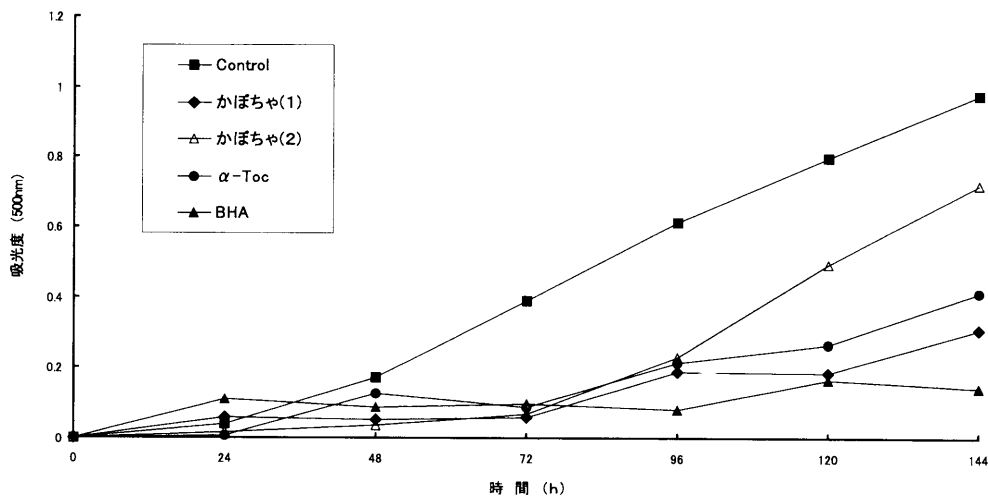


図15 かぼちゃの抗酸化活性の経時変化

認められている^{9), 10)}。そして、今回の実験結果からも、主に抗酸化性ビタミンだけを特徴的に含むといわれる食品よりも、ポリフェノール類、フラボノイドなどの抗酸化物質が豊富であるか、あるいは抗酸化ビタミンと共存している食品の方が抗酸化活性は強い傾向がみられる。また、そばの芽、アスパラガスのつぼみのように、成長著しい部位に抗酸化物質が多く含まれ、「活性酸素」除去能が高いことも示唆された。同じ種類の食品でも、品種、鮮度、部位などによって抗酸化活性に差があるとすれば、食品を選択する一つの指標として、この種の情報が普及することが望ましい。

本実験は、化学的手法を用いて身近にある食品の抗酸化活性を比較することを目的としたものである。水分補正による乾物重量を一致させての比

較、また、活性への関与が推定される抗酸化物質の同定、定量、さらに他の系を用いた抗酸化活性の評価を行うことなどについては、今後の課題としたい。

謝辞

今回の実験を進めるにあたって、試料調製等でご協力いただいた本学の足立歩美さん、東郁実さん、大内瞳さん、氏家志乃さん、松田ゆかりさんに謝意を表します。

引用文献

- 1) 近藤和雄：食品に含まれるポリフェノール類の効

- 用一動脈硬化を中心に、ビタミン、75(10)、21、(2002)
- 2) 山路加津代他：くろずのDPPHラジカル消去能とヒトLDLにおける抗酸化作用の検討、日本栄養・食糧学会誌、54(2)、89、(2001)
- 3) 守口徹他：ニンニクの抗酸化ビタミン様作用、ビタミン、75(10)、515、(2001)
- 4) 平岡真美他：女子大生の抗酸化性ビタミン栄養状態について一血清ビタミンA、C、Eおよびβ-カロテン値の分布一、ビタミン、74(5・6)、263、(2000)
- 5) 松尾真砂子：アカパンカビで発酵させた脱脂大豆(D-オンチヨム)の抗酸化作用、日本栄養・食糧学会誌、54(5)、305、(2001)
- 6) 猪谷富雄他：有色米の抗酸化活性とポリフェノール成分の品種間差異、日本食品科学工学会誌、49(8)、540、(2002)
- 7) 宮嶋敬他：ポリフェノールによる疾病予防の可能性、ビタミン、76(9)、417、(2002)
- 8) 知地英征他：最新食品学総論、146、三共出版、(2000)
- 9) 平野玲子他：Antioxidant of Various Flavonoids against DPPH Radicals and LDL Oxidation、Journal of Nutritional Science and Vitaminology、47(5)、357、(2001)
- 10) 長谷川秀夫：抗酸化ビタミンの薬理作用における相互作用：酸化還元電位による。考察、ビタミン、76(7)、343、(2002)
- 疾患を予防する、ビタミン、75(5・6)、296、(2001)
- 8) 大澤俊彦：ポリフェノールの発見と存在意義、ビタミン、76(9)、413、(2002)
- 9) 阿部皓一：γ-トコフェロールとα-トコフェロールとの違い、ビタミン76(5・6)、293、(2002)
- 10) 鈴木建夫他：ソバの効能に迫る、食の科学、297、14、(2002)

参考文献

- 1) 二木鋭雄：生活習慣病の予防に抗酸化ビタミンをどのように利用したらよいか、ビタミン、76(1)、20、(2002)
- 2) 科学技術庁資源調査会編：五訂日本食品標準成分表、大蔵省印刷局、(2000)
- 3) 梶本五郎：抗酸化剤の理論と実際、1-119、三秀書房、(1984)
- 4) 村田晃：新ビタミンCと健康、189、共立出版、(2001)
- 5) 酒井重男：健康に役立つポリフェノール成分、食の科学、294、30、(2002)
- 6) 稲澤敏行：世界につながるソバ料理、食の科学、297、18、(2002)
- 7) 阿部皓一：ビタミンEは酸化ストレス亢進下で心