

食品中のクロロゲン酸含量と DPPH ラジカル消去能

下 橋 淳 子

Relation of Chlorogenic acid in Food and DPPH Radical-Scavenging Ability

Atsuko SHIMOHASHI

酵素的褐変現象の主な基質がクロロゲン酸であるとされる植物性食品について、抗酸化物質のひとつでもあるクロロゲン酸の含量と DPPH ラジカル消去能を測定し、両者の関係を検討した。サツマイモでは、両者の間に相関係数 $r=0.816$ で強い正の相関が認められたが、他の試料について両者の関係を明らかにするためには、さらにクロロゲン酸の分別定量や試料数を増やすなどの必要があると考えられた。また、根菜類の皮部、葉茎部には、一般的に食用とされている部分より多くの抗酸化性成分が分布しており、これらの有効利用を考えることも意義あることと思われた。

キーワード：DPPH ラジカル消去能，クロロゲン酸，抗酸化性

緒言

約4000種類存在するといわれているポリフェノール化合物のひとつであるクロロゲン酸は、カフェ酸のカルボキシル基とキナ酸の水酸基との間でエステル結合した化合物である。クロロゲン酸は、植物性食品の調理・加工・貯蔵中の変色に関わる物質であるが、高い抗酸化性を持つ物質としても知られている。

今回、著者は、酵素的褐変現象の主な基質が、クロロゲン酸であると考えられているいくつかの植物性食品およびその加工品について、クロロゲン酸含量と DPPH ラジカル消去能を測定し、その関係について検討したので報告する。

実験試料および方法

1. 試料液の調製

ヤーコン、レンコン、ゴボウ、サツマイモ（紅高系・土佐紅・宮崎紅・金時・紅あずま）、ジャガイモ（とうや・男爵・メークイン）およびヤーコンの葉と茎を使用したヤーコン茶、レンコンの葉を使用

したハスの葉茶さらに白甘藷の葉と茎を使用したシモン茶を試料とした。

各試料は、1個体につき3回以上測定して平均値をその個体の測定値とし、1種類について3個体測定した。

ヤーコンは皮を剥いたもの、レンコンは皮を剥いたものと剥かないものをそれぞれおろし金ですり下ろし、ガーゼに包んで汁を搾った後 No2 のろ紙でろ過した液を試料液とした。ゴボウ、サツマイモ5種類およびジャガイモ3種類は、前述の方法では細かい繊維やでんぷんが混じり、清澄な試料液が得られなかったため、皮付きのままフリーザーで凍結し、自然解凍の後圧搾して絞った汁を No2 のろ紙でろ過し、得られた清澄な液を試料液とした。

3種類のお茶は、約200 ml の熱水中に茶葉のティーバック1包（2~3g）を入れて弱火で5分間煮出してからティーバックを取り出し、冷却後脱イオン水で200 ml 定容としたものを試料液とした。

2. DPPH ラジカル消去能の測定

試料液にエタノールを加え、エタノール終濃度80%にして、DPPH ラジカル消去能測定用試料液とした。エタノールを加えた時、濁りを生じた試料液は、No 2 のろ紙でろ過し測定用試料液とした。

これらの試料液を用い、分光測定法³⁾により DPPH ラジカル消去能を測定して抗酸化性を評価した。

1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) は、SIGMA 社製、緩衝液を調整する2-Morpholinoethanesulfonic acid (MES) は和光純薬工業社製を用いた。

3. クロロゲン酸の測定

ジアゾ法²⁾により、SIGMA 社製の1,3,4,5-Tetrahydroxycyclohexanecarboxylic acid 3-(3,4-dihydroxycinnamate) を標準物質としてクロロゲン酸を測定した。

結果および考察

表1に試料の絞り汁または抽出液1mlあたりの DPPH ラジカル消去能とクロロゲン酸含量を最小値～最大値で示した。

試料は、抗酸化性を示すポリフェノール化合物と

してクロロゲン酸が主であると考えられている植物性食品である。

図1に5種類のサツマイモ、図2に3種類のジャガイモについて、DPPH ラジカル消去能とクロロゲン酸含量の関係を散布図で示した。

サツマイモは、DPPH ラジカル消去能とクロロゲン酸含量の間に相関係数 $r=0.816$ で強い正の相関が認められたが、ジャガイモは $r=-0.030$ で相

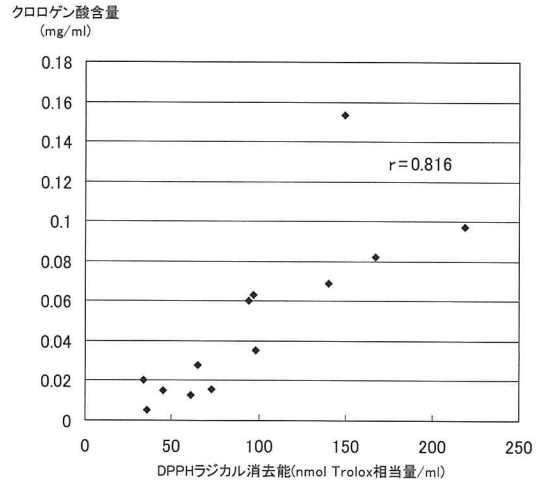


図1 サツマイモの DPPH ラジカル消去能とクロロゲン酸含量

表1 DPPH ラジカル消去能とクロロゲン酸含量

種類	試料	DPPH ラジカル消去能 (nmol Trolox 相当量/ml)	クロロゲン酸 (mg/ml)
ヤーコン	ヤーコン	180~197	0.232~0.238
	ヤーコン茶	538~633	0.286~0.312
レンコン	レンコン(皮付き)	1544~2375	0.121~0.306
	レンコン(皮なし)	1025~1108	0.045~0.069
	ハスの葉茶	600~615	0.203~0.254
ゴボウ	ゴボウ(皮つき)	538~675	*
	ゴボウ(皮なし)	73~114	3.000~4.000
サツマイモ	紅高系	94~167	0.035~0.082
	土佐紅	146~150	0.035~0.069
	宮崎紅	65~219	0.028~0.153
	金時	34~97	0.005~0.063
	紅あずま	45~73	0.013~0.016
	シモン茶	247~260	0.318~0.322
ジャガイモ	とうや	73~122	0.014~0.037
	男爵	139~180	0.027~0.048
	メークイン	81~106	0.032~0.097

数値は試料の絞り汁または浸出液1mlあたりの Min~Max

* 測定不可

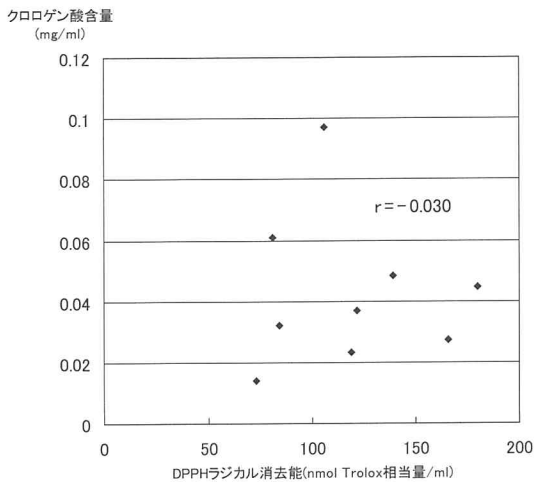


図2 ジャガイモのDPPHラジカル消去能とクロロゲン酸含量

関関係は認められなかった。

またヤーコン、ゴボウ、レンコンでも、試料数が少ないこともあり、必ずしもクロロゲン酸含量の多い試料がDPPHラジカル消去能が高いとは言えなかった。

ヤーコンはキク科の多年生草本で、地下部に食用となる塊根を作る。塊根は外観がサツマイモによく似ているが、水分が多く、生でも食用となりシャキシャキとした食感と甘味がある。甘味は大量に含まれているフラクトオリゴ糖に由来する。さらに、ポリフェノールが可食部に203mg%（愛媛県農業技術センター測定）含まれ、これは主にクロロゲン酸を主としたカフェ酸誘導体である。³⁾ また、葉茎部も健康茶として利用されており、優れた生理機能特性を持つ食材として普及しつつあるイモ類である。

今回用いたヤーコンは、今年収穫された新しいものであるが、以前著者が1年近く貯蔵されたヤーコンのDPPHラジカル消去能を今回と同様の方法で測定した結果は、93~635nmolTrolox相当量/mlで個体差が大きく、貯蔵条件等によっても成分に大きな影響のあることが推測された。

ヤーコンの葉茎を乾燥させて製造するヤーコン茶には、食後の過血糖抑制作用^{3),4)}、抗酸化活性⁵⁾のあることが報告されているが、今回の測定結果からティーバック1包を処方通り500mlのお茶にした場合1mlあたり約230nmolTrolox相当量のDPPHラジカル消去能となって、前報⁶⁾の杜仲茶と同程度

の抗酸化性を示すものであることがわかった。

ヤーコンは、皮を剥いて空気に触れると褐変し、調理・加工上これを防ぐことが必要となるが、この酵素的褐変現象の主な基質とされるクロロゲン酸は、同様にクロロゲン酸が主な基質となって酵素的褐変がおこるレンコンやサツマイモ、ジャガイモと比較するとかなり多かった。

しかし、クロロゲン酸含量に対するDPPHラジカル消去能をみると、抗酸化性が特に高いとも言えず、ヤーコンの抗酸化性においてはクロロゲン酸以外のポリフェノール化合物の影響が大きいと考えられた。ヤーコンの塊根には、5種類のカフェ酸誘導体が含まれ、そのうち2種類は植物に一般的に含まれているクロロゲン酸類であるが、他の3種類はヤーコンに特異なカフェ酸エステルとされている。⁷⁾

レンコンは、これまで著者が測定した野菜、果実の中でカラピーマンやイチゴ、キウイフルーツ等と共に最も抗酸化性の高いグループに含まれた。^{8),9)} 特に、皮付きのレンコンは、皮を剥いたレンコンの約1.5~2倍のDPPHラジカル消去能を示し、クロロゲン酸もそれに対応して3~5倍の含量だった。皮の部分にクロロゲン酸が多く分布し、抗酸化性に寄与しているものと考えられた。

ハスの葉茶はスイレン科のハスの葉を乾燥して製造され、利尿、肥満防止などが期待されている健康茶である。DPPHラジカル消去能はヤーコン茶と同程度で、クロロゲン酸含量はやや低値であった。

ゴボウも皮付きの方が皮を剥いたものよりDPPHラジカル消去能が6~7倍も高かった。ゴボウの場合は、クロロゲン酸が皮を剥いた試料でも絞り汁1mlあたり3~4mgと他の試料と比較して非常に多く、皮付きのものはブランクの絞り汁の色が濃すぎて測定不能であった。しかし、クロロゲン酸含量に対して、ゴボウのDPPHラジカル消去能はそれほどの高値は示さなかった。ゴボウも皮の部分にクロロゲン酸が多く、抗酸化性物質も多いことが確認されたが、抗酸化性に対するクロロゲン酸の影響より他のポリフェノール化合物やクロロゲン酸類がポリフェノールオキシダーゼによってキノン様物質となり、これらが酸化重合して生じた褐変物質の影響が大きいと考えられた。

サツマイモは、淡黄色の肉色のものを試料とし、個体差も大きかったがDPPHラジカル消去能にあ

る程度の品種間差違があるように思われた。

シモン茶は、ヒルガオ科の白甘藷(白サツマイモ)の葉茎を乾燥して製造された健康茶で、血糖上昇抑制効果等が期待されている健康茶である。シモン茶のクロロゲン酸含量はヤーコン茶と同程度であったが、DPPH ラジカル消去能は半分程度であった。

ジャガイモは、粘質・黄肉のとうや、メークインより粉質で内部が白い男爵の方が DPPH ラジカル消去能が高い傾向にあると思われた。今回の試料はジャガイモの根茎部の絞り汁で、皮の成分は含まれず、ジャガイモが特に抗酸化性の高い植物性食品とは言えなかった。また、クロロゲン酸含量については、個体差も大きく品種間の差違は明らかにできなかった。しかし Nara らは、ジャガイモの根茎では DPPH ラジカル消去能が低いものの、皮には高い DPPH ラジカル消去能が認められ、皮のクロロゲン酸とカフェ酸の総量が DPPH ラジカル消去能と強い相関関係を持つことを報告している。¹⁰⁾

根菜類やイモ類の皮に近い部分には抗酸化性成分が多く分布していると考えられ、ジャガイモのように皮部に有毒成分を含むものもあるが、エコクッキングの面からも皮ごとの調理を考えていくことは有意義であると思われた。

また、これらの根菜類やイモ類は、葉茎部にも抗酸化性成分を多く含み健康茶の原料として有効利用することが可能な食材であった。

今回の実験では、異性体、類縁体の多いクロロゲン酸を分別することなく測定し、クロロゲン酸含量のおおよその傾向と抗酸化性の関係を観たが、サツマイモ以外でクロロゲン酸含量と抗酸化性の関係を知るためには、試料数を増やしクロロゲン酸の分別定量を行うことが必要と考えられた。

要約

酵素的褐変現象の主な基質がクロロゲン酸である根菜類、イモ類についてクロロゲン酸含量と DPPH ラジカル消去能を測定し、次のような結論を得た。

1. サツマイモではクロロゲン酸含量と DPPH ラジカル消去能の間に、相関係数 $r=0.816$ で強い正の相関関係が認められた。

2. レンコンやゴボウでは、皮の部分にクロロゲン酸をはじめとする抗酸化性成分が多く分布していた。
3. レンコンの DPPH ラジカル消去能は絞り汁 1 ml あたり皮を除いたもので 1000 nmol Trolox 相当量以上、皮ごとの場合は 2000 nmol Trolox 相当量前後の高値を示した。したがってレンコンは、カロテノイド系色素の多いカラーピーマンやビタミン C の多い果実などと同等の非常に高い抗酸化性を持つ食品といえる。
4. 根菜類やイモ類で一般的に食用とされる部分以外の葉茎部にもクロロゲン酸などの抗酸化性成分が豊富に含まれていた。

参考文献

- 1) 篠原和毅・鈴木健夫・上野川修一編著：食品機能研究法，光琳，P218～220 (2000)
- 2) 中林敏郎・木村進・加藤博通共著：食品の変色とその化学，光琳書院，P86 (1972)
- 3) 月橋輝男・中西健夫著：新特産シリーズ ヤーコン 健康効果と栽培・加工・料理，(社)農山漁村文化協会 (2004)
- 4) 小島登貴子 他：埼玉県産業技術総合センター研究報告，3 (2005)
- 5) Valentova K, Cvak L, Muck A, Ulrichova J, Simanek V : Eur J Nutr. 2003 Jan, 42(1), 61～66
- 6) 下橋淳子：駒沢女子短期大学研究紀要，39, 35～39 (2006)
- 7) Takenaka M, Yan X, Ono H, Yoshida M, Nagata T, Nakanishi T : J Agric Food Chem. 2003 Jan 29, 51(3), 793～796
- 8) 下橋淳子他：駒沢女子短期大学研究紀要，35, 37～40 (2002)
- 9) 下橋淳子他：駒沢女子短期大学研究紀要，36, 1～6 (2003)
- 10) Nara K, Miyoshi T, Honma T, Koga H : Biosci Biotechnol Biochem, 2006 Jun, 70(6), 1489～1491