

果実のラジカル消去能と食品の加熱および 褐変化によるラジカル消去能への影響

下橋 淳子 寺田 和子

Radical-Scavenging Ability of Fruit and Effect for Radical-Scavenging Ability by Cooking and Browning in Food

Atsuko SHIMOHASHI Kazuko TERADA

緒言

近年、食品に含まれる色素、味、香り成分あるいは食品中の様々な成分相互の反応によって生じた物質が、生活習慣病の予防、老化の進行抑制などに有効であることを示唆する研究結果が多数報告されている^{1)~4)}。

これらの物質は、体内でラジカルや活性酸素などを捕捉消去することによって抗酸化性を発揮すると考えられている。

食品には様々な成分が含まれ、調理加工においてはそれらの成分が複雑に影響し合って抗酸化性にも関わっているものと考えられる。

生鮮食品の場合は品種、産地、栽培法、季節、成熟度、部位などによる個体差が大きく、抗酸化性の評価は必ずしも一定しているとはいえないが、前報⁵⁾に続いて1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル (DPPH) ラジカルを用いた分光測定法により生で摂取することの多い果実のラジカル消去能を測定した。

さらに、調理加工による食品成分のラジカル消去能への影響を知るために、加熱操作を行った試料やアミノカルボニル反応、カラメル化反応による褐変物質を含む加工食品のラジカル消去能についても測定したので報告する。

実験方法

1. 試料および試料液の調製

果実は、稲城市、川崎市のスーパーマーケットおよび小売店より購入した18種類27品種を試料とした。

加工食品は、褐変物質を含むものとして、市販の赤味噌、白味噌、濃口しょうゆ、薄口しょうゆ、白しょうゆ、インスタントコーヒー、ココアおよびカラメルソースを試料とした。また、加熱によるラジカル消去能への影響を知るために、市販の100%果汁のトマトジュース、トマトピューレを試料とした。

果実は、皮をむきおろし金ですり下ろすかブレンダーで磨砕した後、ガーゼを用いて搾汁した。これにエタノールを加えてエタノール終濃度を80%とし、ろ過して試料液とした。また、いくつかの試料については搾汁30mlをガスバーナー上で5分間加熱し、冷却後同様の調製を行って加熱試料液とした。さらに、0.1%アスコルビン酸水溶液を10mlずつ試験管にとり、沸騰水浴中で5分間および10分間加熱し、冷却後エタノールを加えてエタノール終濃度80%の加熱試料液を調製した。

加工食品は、脱イオン水で適当な濃度に希釈した後、エタノールを加えてエタノール終濃度を80%に調製した後ろ過し試料液とした。

2. 試薬

6-Hydroxy-2,5,7,8-Tetra-methylchromane-2-carboxylic acid (Trolox) は Fuluka Chemica 社製、1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) は SIGMA 社製、2-Morpholinoethanesulphonic acid (MES) は和光純薬工業社製また L-Ascorbic Acid は国産化学社製の特級試薬を使用した。

3. DPPH ラジカル消去能の測定

前報同様 DPPH ラジカル測定法⁶⁾によりラジカル消去能を測定した。

400 μ M - DPPH、200 mM - MES buffer (pH = 6.0) および 20 % エタノールの当量混液に測定液量が同量となるように 80 % エタノールを加え、試料液を 30 秒間隔で段階的に増量して添加し 20 分後 520 nm の吸光度の減少を測定した。

同様に、試料液の代わりに 80 % エタノール性 0.2 mM - Trolox を用いて検量線を作成し、試料の DPPH ラジカル消去能を算出した。

果実については 1 品種につき 2 ~ 3 個体それぞれ 並行実験を行い平均値を、また個体差が大きい場合は最小値 ~ 最大値を果汁 1 ml 当たりの nmTrolox 相当量で示した。

加工食品についてはそれぞれの試料につき 並行実験を行い試料 1 g または 1 ml 当たりの nmTrolox 相当量を平均値で示した。

アスコルビン酸水溶液の加熱試料については 7 回測定を行いそれぞれの加熱時間における 0.1 % アスコルビン酸水溶液 1 ml 当たりの nmTrolox 相当量を平均値 \pm 標準偏差で示した。

結果および考察

表 1 に果実のラジカル消去能を示した。

果実のラジカル消去能はキウイフルーツの 1500 nmTrolox 相当量/ml から ナシ (幸水) の 29 nmTrolox 相当量/ml まで様々であった。

イチゴ、アメリカンチェリー、ブルーベリーなど アントシアン系の色素を多く含む果実にはラジカル消去能が高い傾向が見られた。

アスコルビン酸を 100 g 当たり 50 mg 以上含む果実の中でキウイフルーツやイチゴはラジカル消去能が高かったが、カキ (平種なし柿) は 296 ~ 435 nmTrolox 相当量/ml でラジカル消去能は今回測定した果実の中では低値を示した。

ラジカル消去能に対するアスコルビン酸の寄与率は、果汁飲料や野菜飲料で 20 ~ 70 %⁷⁾、新鮮野菜で 2 ~ 87 %⁸⁾ という報告があり、果実の抗酸化性は、アスコルビン酸以外のポリフェノール化合物やクエン酸などに起因する割合が高いものと考えられる。

キウイフルーツ、グレープフルーツ、メロンおよびスイカでは品種の違いによる果肉色が異なる試料

について測定したが、ラジカル消去能には果肉色の違いによる大きな差異は認められなかった。

ブドウは、果皮にアントシアン系色素を含むが、果皮を除くとラジカル消去能は低値を示した。

図 1 にキウイフルーツ (ゴールデンキウイ)、グレープフルーツ (ホホワイト)、スイカの果汁試料液とその 5 分間加熱試料液の DPPH ラジカル消去能を示した。

加熱により DPPH ラジカル消去能は、キウイフルーツ、スイカで数 % 増加したが加熱による蒸発水分量が 3 ml 程度あり補正するとほとんど加熱前と同じであった。

グレープフルーツでは DPPH ラジカル消去能が 2 ~ 3 % 減少したが、有意な差ではなかった。

図 2 に 0.1 % アスコルビン酸水溶液を 0, 5, 10 分間加熱した試料についての DPPH ラジカル消去能の比較を示した。

加熱時間 0, 5, 10 分後に測定した平均値 \pm 標準

表 1 果実類の DPPH ラジカル消去能

試料	nmTrolox 相当量 / ml
キウイフルーツ (ハイワード)	680 ~ 1500
アメリカンチェリー	1495
キウイフルーツ (ゴールデンキウイ)	1432
イチゴ	1310
ブルーベリー	805
サクランボ (佐藤錦)	745
パレンシアオレンジ	690
リンゴ (紅玉)	645
リンゴ (ふじ)	608
モモ (白桃)	588
レモン	578
トマト	250 ~ 430
グレープフルーツ (ルビー)	408 ~ 545
グレープフルーツ (ホホワイト)	530
リンゴ (ジョナゴールド)	438
カキ (平種なし柿)	296 ~ 435
ブドウ (ステューベン)	172 ~ 413
ミカン	165 ~ 420
アマナツ	362
プラム	175
メロン (アンデスメロン)	161
スイカ (クリームスイカ)	133
メロン (クインシーメロン)	116
スイカ	80
ブドウ (テラウエア)	78
ナシ (新高)	46
ナシ (幸水)	29

数値は平均値または最小値 ~ 最大値

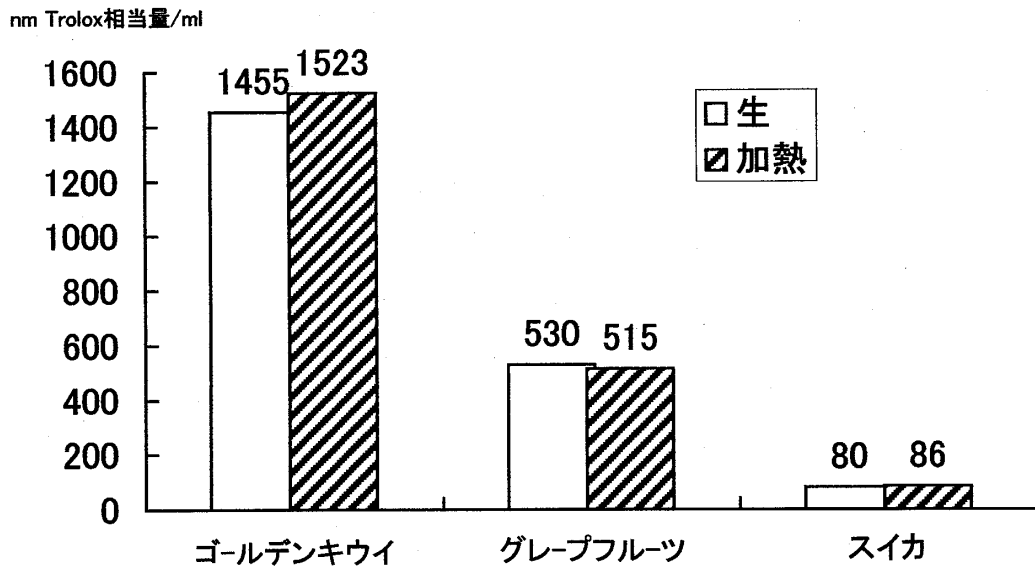


図1 果汁の加熱による DPPH ラジカル消去能への影響

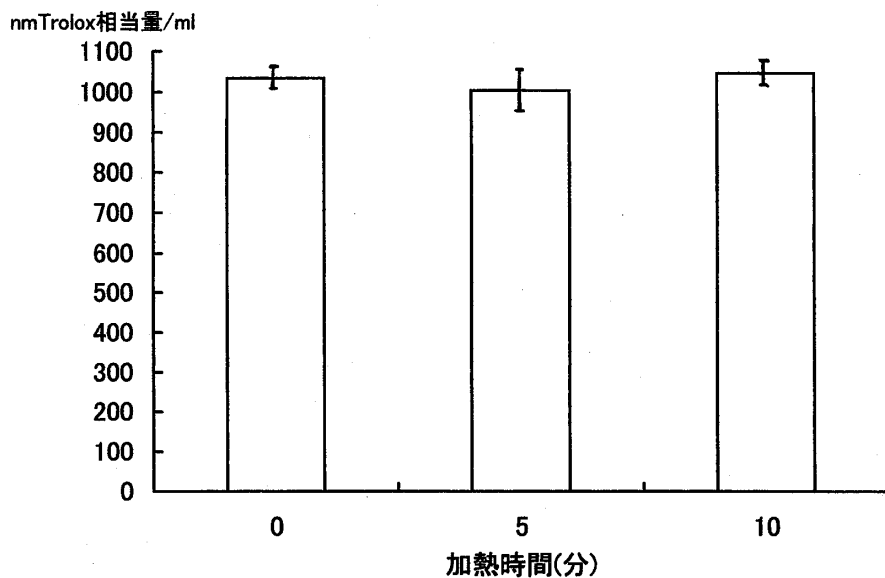


図2 0.1%アスコルビン酸水溶液の加熱時間の違いによる DPPH ラジカル消去能

偏差はそれぞれ 1034 ± 33.6 、 1002 ± 57.4 および 1044 ± 32.6 nmTrolox 相当量/mlであった。

5分間加熱した果汁に加熱による DPPH ラジカル消去能への一定した影響が見られなかったのに対

して、5分間加熱したアスコルビン酸水溶液の DPPH ラジカル消去能には活性が低下する傾向が見られた。しかし加熱時間の違う試料の測定値間には1%の危険率で有意差は認められなかった。

アスコルビン酸の酸化は糖類や有機酸により抑制される^{9),10)}ことが知られており、石渡ら⁷⁾は、糖分によるアスコルビン酸保護効果により、糖分の高い市販飲料ほど保存中のDPPHラジカル消去能が保たれることを報告している。

果汁およびアスコルビン酸水溶液両試料の加熱によるDPPHラジカル消去能への影響をみた結果から、果実成分およびアスコルビン酸の抗酸化性はともに加熱によってもほとんど変化しないこと、果実に含まれる糖分などの成分が抗酸化性の高いアスコルビン酸の加熱による減少を抑制していることが示唆された。

調理加工中の加熱操作では、食品の抗酸化性に対して、加熱による影響のほかにアミノカルボニル反応によって生成した褐変物質の影響が考えられる。これらの褐変物質の抗酸化性の程度を知るためにいくつかの加工食品についてDPPHラジカル消去能を測定した。

図3にしょうゆのDPPHラジカル消去能を示した。

濃口しょうゆ、薄口しょうゆ、白しょうゆのDPPHラジカル消去能は、それぞれ3000、1000および96 nmTrolox 相当量/mlで、色の濃いしょうゆほどDPPHラジカル消去能が高かった。濃口しょうゆ中の主な褐色物質メラノイジン含量は、およそ0.7 g/100 mlといわれている¹¹⁾。

図4に味噌のDPPHラジカル消去能を示した。

今回試料とした赤味噌、白味噌のDPPHラジカル消去能はそれぞれ1347、550 nmTrolox 相当量/gで褐変物質を多く含む赤味噌の方がDPPHラジカル消去能が高かった。

メラノイジンは味噌にも含まれている抗酸化性物質で、他には α -トコフェロール、イソフラボン類、大豆レシチン、ペプチドなどが味噌の抗酸化性物質として知られている。しかし赤味噌と白味噌のDPPHラジカル消去能の違いは褐変物質メラノイジン含量の違いによるところが大きいと考えられた。

表2にその他の加工食品のDPPHラジカル消去能を示した。

インスタントコーヒーのDPPHラジカル消去能も色の濃い試料ほど高値を示した。

ココアに含まれるカカオマスポリフェノールの抗酸化性はよく知られているが、今回の実験ではイン

表2 加工食品のDPPHラジカル消去能

試料	nmTrolox 相当量
インスタントコーヒー	105000~160000/g
ピュアココア	21700/g
カラメルソース	1622/g
トマトジュース	260~312/ml
トマトピューレ	536/g

スタントコーヒーのDPPHラジカル消去能が著しく高い値を示した。

今回の実験結果からアミノカルボニル反応によって生成された褐変物質は非常に高いDPPHラジカル消去能を持つことがわかった。

また、食品を加熱した場合はアミノカルボニル反応の他にカラメル化反応も随伴して起こる。カラメル化反応は、糖類が単独で加熱により起こす反応であるが、コーヒー豆やカカオ豆の焙煎にも関わりが大きいものと考えられる。今回は、ソースの着色用カラメルのDPPHラジカル消去能を測定したが、赤味噌と同程度のラジカル消去能を示した。

トマトの加工品であるトマトジュースは、表1に示した生のトマトと同程度のDPPHラジカル消去能であったことから、加工によってラジカル消去能が低下することはないと思われた。

また、生のトマトの水分含量は94.0%、トマトピューレの水分含量は86.9% (食品成分表による)であることから、トマトピューレのDPPHラジカル消去能は抗酸化成分が濃縮され測定値が高くなったためであり、加工操作による抗酸化性物質の生成によるものではないと考えられた。このことから調理加工によるDPPHラジカル消去能への影響は少ないものと考えられた。

要 約

果実の抗酸化性、調理加工中の加熱や成分間反応で生成する褐変物質などの抗酸化性への影響を知るために、DPPHラジカル消去能を測定し、次のような結果を得た。

1. 果実のDPPHラジカル消去能は、キウイフルーツやアメリカンチェリー、イチゴなどで果汁1ml当たり1400nmTrolox 相当量前後の値を示し、高い抗酸化性が示唆された。
2. アントシアン系色素を含む果実にはDPPHラジカル消去能が高い傾向がみられたが、皮にア

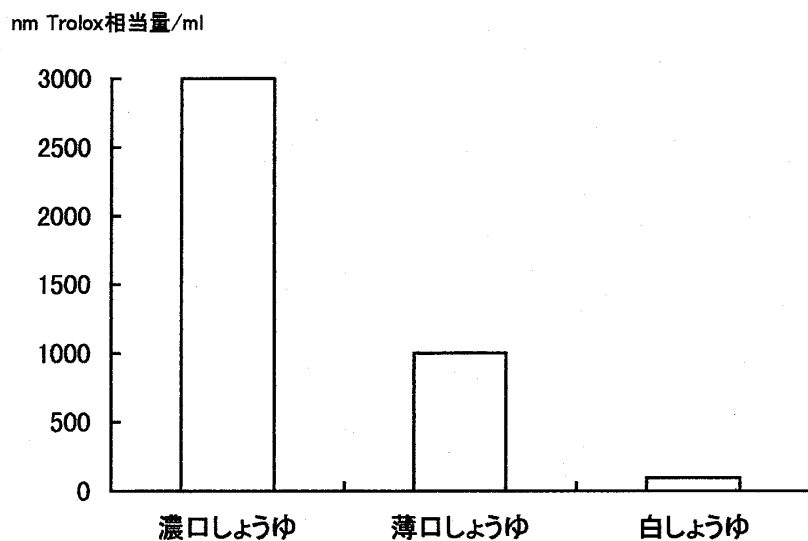


図3 しょうゆのDPPHラジカル消去能

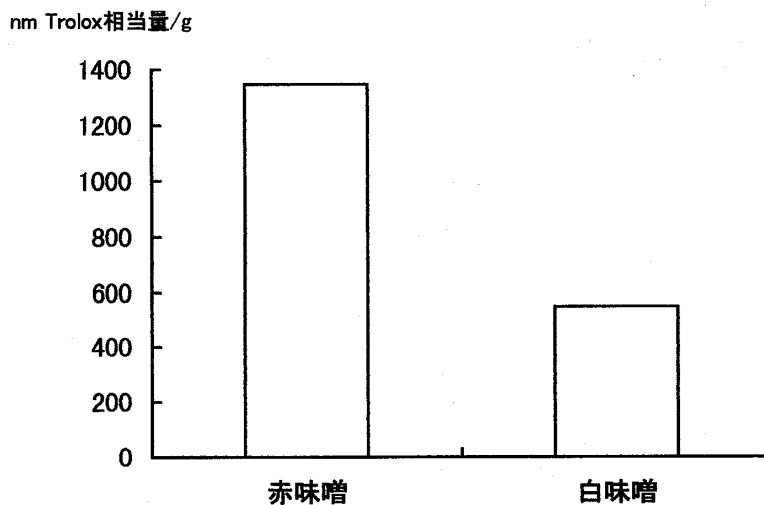


図4 味噌のDPPHラジカル消去能

ントシアン系色素を含むブドウでは、皮を除いた場合のラジカル消去能は低値であった。

3. 抗酸化性が高く、果実に多く含まれているアスコルビン酸は、10分以内の加熱では加熱時間の違いによるDPPHラジカル消去能への影響が認められなかった。
4. 調理加工過程における加熱は、DPPHラジカル消去能にほとんど影響を与えないことが示唆

された。

5. 調理加工過程におけるアミノカルボニル反応やカラメル化反応によって生成する褐変物質には非常に高いDPPHラジカル消去能が認められた。

文献

- 1) 大庭理一郎・五十嵐善治・津久井亜紀夫編著：

- アントシアニン—食品の色と健康—, 建帛社,
p103~208 (2000)
- 2) 松尾真砂子: 日本栄養・食糧学会誌, **54**, 5,
305~309 (2001)
 - 3) 酒向史代・勝田啓子: 日本調理科学会誌, **34**,
1, 73~79 (2001)
 - 4) 日本栄養・食糧学会監修, 吉川敏一・五十嵐
脩・糸川嘉則編: フリーラジカルと疾病予防,
建帛社, p71~88 (1997)
 - 5) 下橋淳子・寺田和子: 駒沢女子短期大学研究紀
要, **35**, 37~40 (2002)
 - 6) 篠原和毅・鈴木建夫・上野川修一編著: 食品機
能研究法, 光琳, p218~220 (2000)
 - 7) 石渡仁子・村上恵・高村仁知・的場輝佳: 日本
調理科学会誌, **34**, 1, 68~72 (2001)
 - 8) 的場輝佳: '02食のセミナー講演要旨, 味の素
株式会社東京支社 広報グループ, (2002)
 - 9) Birch, G., G., and Pepper, T.: J. Agric. Food
Chem., **31**, 980~985 (1983)
 - 10) 稲垣長典: 日本農藝化学會誌, **20**, 363~373
(1949)
 - 11) 木村進・中林敏郎・加藤博通編著: 食品の変色
の化学, 光琳, p317 (1995)