

市販飲料中の抗酸化能の比較

著者	山田 洋子, 石沢 信人, 杉田 収, 松戸 隆之, 岡田 正彦
雑誌名	新潟県立看護短期大学紀要
巻	5
ページ	81-87
発行年	1999-12
その他のタイトル	The Comparision ofAntioxidant Activities in Commercially Available Drinks
URL	http://hdl.handle.net/10631/449

市販飲料中の抗酸化能の比較

山田 洋子¹⁾, 石澤 信人²⁾, 杉田 収¹⁾,
松戸 隆之²⁾, 岡田 正彦²⁾

新潟県立看護短期大学¹⁾, 新潟大学医学部検査診断学²⁾

The Comparison of Antioxidant Activities in Commercially Available Drinks

Youko YAMADA¹⁾, Nobuhito ISHIZAWA²⁾, Osamu SUGITA¹⁾,
Takayuki MATSUTO²⁾, Masahiko OKADA²⁾

Niigata College of Nursing¹⁾, Department of Laboratory Medicine,
Niigata University School of Medicine²⁾

Summary We measured antioxidant activities in commercially available drinks (88 varieties) using the cumene hydroperoxide / hemoglobin · methylene blue method. These drinks included carbonated drinks, cool drinks, fruit juices, vegetable juices and oolong tea.

1. We detected antioxidant activity in the following drinks : fruit juices, vegetable juices, oolong tea and drinks containing fruit juice.
2. We also detected antioxidant activity in the drinks containing added antioxidants, such as ascorbic acid.
3. The levels of antioxidant activity in these drinks resembled that of green tea comparatively well.
4. Antioxidant activity in carbonated drinks such as “MITSUYA cider” was not detected.
5. We were not able to estimate the levels of antioxidant activity from the labels listing the contents of bottled drink or soft-drink cans.

要約 クメンヒドロペルオキシド / ヘモグロビン・メチレンブルー法で 88 種類の市販飲料中の抗酸化能を測定した。それらの市販飲料は炭酸飲料、清涼飲料、果物ジュース、野菜ジュース、ウーロン茶である。

1. 天然果汁、野菜ジュース、ウーロン茶及び果汁入り飲料に抗酸化能が認められた。
2. アスコルビン酸のような抗酸化物質が添加された飲料中にも抗酸化能が認められた。
3. 飲料中に認められた抗酸化能は緑茶が有する抗酸化能に近似していた。
4. 「三ツ矢サイダー」のような炭酸飲料には抗酸化能は認められなかった。
5. 飲料の缶やビンの表示内容からは、その飲料中の抗酸化能レベルは推定できなかった。

Key words 飲料 (drink)、抗酸化能 (antioxidant activity)、
クメンヒドロペルオキシド / ヘモグロビン・メチレンブルー法 (cumene hydroperoxide / hemoglobin · methylene blue method)、
アスコルビン酸 (ascorbic acid)、果汁 (fruit juice)

はじめに

発ガンや老化の要因の1つに脂質の酸化や発ガン物質によって生じた種々の活性酸素によるDNAや生体膜の損傷が考えられている¹⁾。従って、脂質や発ガン物質の酸化を防止することが、発ガン予防或いは老化予防の観点から重要なことと考えられるようになった。その中心となるものが抗酸化物質である。つまり、食品成分の抗酸化能が近年大きな注目を集めている。すでに、カロチン、ビタミンE、ビタミンCが抗酸化物質であることは知られている^{2) 3)}。また、身近な食品の抗酸化能を測定したものに、石澤らのワインと各種飲料物の抗酸化能を測定した報告⁴⁾や野菜類、いも類、きのこ類、果実類ジュースのスーパーオキシドアニオンラジカル消去能の報告がある⁵⁾。

自動販売機の普及や容器の改良により、いろいろな飲料を手軽に利用しやすい状況になっている。そして、これらの飲料物には食品添加物として抗酸化物質が添加されている。多種類の飲料を抗酸化能の面から比較することは意味あることと考えた。

そこで、本報において無作為に選んだ飲料88試料の抗酸化物質と抗酸化能の比較検討を行った。ここでは、クメンヒドロペルオキシド/ヘモグロビン・メチレンブルー法（以下 CHP/Hb・MB 法と略す⁶⁾により抗酸化能を測定した。

材料と方法

1) 試料

入手可能な市販飲料を試料として用いた。それらを品質表示別に表1に示した。

表1 品質表示別試料

品質表示名	試料数
天然果汁	22
清涼飲料水	21
炭酸飲料	18
果汁入り清涼飲料	10
果汁入り炭酸飲料	5
果汁入り混合飲料	4
ウーロン茶	4
にんじんミックスジュース	2
顆粒入り果実飲料	2
合 計	88

また、容器の表示から添加物質別に分類してみると、抗酸化能を持つビタミン類の添加は表2の通りであった。

表2 添加物質別試料

添加物質名	試料数
ビタミンCのみ	43
β カロチンのみ	2
β カロチンとビタミンC	2
β カロチンとビタミンCとビタミンE	2
β カロチンとリコペン	1
添加物質含まない	38
合 計	88

2) 測定方法

CHP/Hb・MB 法により飲料の抗酸化能を分光光度計を用いて測定した。本法の詳細は既報⁶⁾のとおりであるが、測定操作法の概略は以下の方法である。

ブランクには蒸留水 100 μ l を用いた。標準物質には蒸留水 30 μ l と 50 nmol/ml の CHP 溶液 70 μ l を混和して用いた。検体には試料 30 μ l と 50 nmol/ml の CHP 溶液 70 μ l を混和して用いた。これらを2時間 30 $^{\circ}$ C で加温して以下の操作を行った。前処理液を分注器で 1ml 添加し、5分間 30 $^{\circ}$ C で加温した。次に発色液を分注器で 2ml 添加し 10分間 30 $^{\circ}$ C で加温した後に、分光光度計で 675 nm の波長での吸光度を測定した。測定に際して、二重測定を行い平均値を用いた。

なお高い抗酸化能を有し、測定上限の限界である 35 nmol/ml 近くの抗酸化能を示した試料は、蒸留水で 10 倍希釈し再測定した。また、不溶物の認められた果汁はろ紙で濾過して試料にした。さらに、炭酸飲料はあらかじめ肉眼的に発泡が見られなくなるまで、サーモミキサーを用いて攪拌し試料とした。

3) 使用器具

本法で使用した器具は次の通りである。分光光度計・分注器（2種類）・恒温槽・マイクロピペット・サーモミキサー。

結 果

1) 市販飲料の抗酸化能

抗酸化能が 30 nmol/ml 以上あったものは 16 試料で、具体的な品名を表3に示した。

なお、希釈再検できなかった8試料は、商品の変更等があり、再購入できなかった。高い抗酸化能を示した飲料の多くは、天然果汁或いは果汁を加えた飲料であった。抗酸化能 10 nmol/ml 以上 30 nmol/ml 未満であった飲料は 48 試料であった。また抗酸化能 5 nmol/ml 未満のものは 10 試料で、その品名を表4

表3 抗酸化能が30 nmol/ml以上あった試料

品質表示名	品名	数値 (nmol/ml)
炭酸飲料	オリゴCC	190.0
天然果汁	トロピカーナフルーツ100%ピーチテス	135.6
天然果汁	トロピカーナ100%ジュース・アップルジュース	117.5
天然果汁	グレープフルーツ100%ブリック	112.0
果汁入り清涼飲料	すりおろしリンゴ	91.0
果汁入り混合飲料	キャロット&フルーツ100	63.8
清涼飲料	アクエリアス・レモン	62.0
清涼飲料	すっばいレモンC	45.0
果汁入り炭酸飲料	まるしほりオレンジ100	*34.7
顆粒入り果実飲料	あらごしピーチ	*34.7
果汁入り清涼飲料	オレンジドリンク	*34.5
果汁入り混合飲料	充実野菜：fitted.	*32.7
天然果汁	オレンジ100%	*32.3
果汁入り清涼飲料	スウィーティ	*32.2
天然果汁	バレンシアオレンジ100	*32.1
炭酸飲料	ファイブミニ	*30.4

*希釈再検できなかったもの

表4 抗酸化能が5 nmol/ml以下あった試料

品質表示名	品名	数値 (nmol/ml)
炭酸飲料	ペプシ・コーラ	4.7
炭酸飲料	ファンタ・オレンジ	4.1
果汁入り炭酸飲料	さわやかブドウ	3.2
炭酸飲料	オロナミンC	3.2
炭酸飲料	コカ・コーラ	3.1
炭酸飲料	NewターボC	2.9
ウーロン茶飲料	烏竜茶	2.4
天然果汁	アップル&マスカット100	2.4
果汁入り炭酸飲料	ミスティオ・グレープ	1.6
果汁入り清涼飲料	ピンクグレープフルーツ	0.7

に示した。炭酸飲料が半数を示した。

一方抗酸化能を認めなかった飲料は7試料であり、そのうちの3試料の結果を表5に示した。残り4試料は大きなマイナス値の抗酸化能を示し、いずれも乳製品かカルシウムを多量に含む飲料であった。これらは、データの信頼性が低く表からは除いた。

表5 抗酸化能を認めなかった試料

品質表示名	品名	数値 (nmol/ml)
炭酸飲料	三ツ矢サイダー	-1.0
炭酸飲料	オールスポーツ	-2.1
炭酸飲料	7UP	-4.2

2) 添加物質別飲料の抗酸化能

表示されていた添加物質の中で、ビタミンCの単独添加が全試料の49%あり、他の単独添加はβカロチンで、残りは数種類の添加物質が混合されていた。ここでは添加物質として抗酸化能を有する物質のみ

を取り上げた。表6に添加物質別に分類した抗酸化能の平均値と最高値、最低値さらに標準偏差(SD)を示した。抗酸化能を有する添加物質を含む飲料は50試料であり、添加物質を含まない飲料は38試料であった。

どの添加物質を含む飲料にも抗酸化能が認められた。また添加物質の種類による抗酸化能に有意な差がなかった。

3) 品質表示別飲料の抗酸化能

品質表示別に分類した飲料の抗酸化能について、平均値と標準偏差値を表7に示した。試料が10以上である天然果汁、果汁入り清涼飲料、炭酸飲料、清涼飲料水の抗酸化能の平均値には大きな差は認められなかった。いずれも高い抗酸化能を有するものもあれば、低いものもあった。ウーロン茶は試料数が4と少ないが、他の飲料より最も低い抗酸化能の平均値を示した。

表6 添加物質別抗酸化能 (nmol/ml)

添加物質名	試料数	最高値	最低値	平均値	S D
βカロチンとビタミンCとビタミンE	2	26.0	10.5	18.2	11.0
βカロチンとリコペン	1			28.9	
ビタミンCのみ	43	190.0	2.9	28.9	30.2
βカロチンのみ	2	63.8	18.9	41.4	31.7
βカロチンとビタミンC	2	32.7	17.5	25.1	10.7
添加物質を含む全体	50			25.7	28.6

表7 品質表示別飲料の抗酸化能 (nmol/ml)

品質表示別	試料数	最高値	最低値	平均値	S D
天然果汁	22	135.6	2.0	35.3	38.5
果汁入り混合飲料	4	63.3	12.5	34.7	21.3
果汁入り清涼飲料	10	91	0.7	27.6	24.5
炭酸飲料	14	190.0	2.9	25.1	48.5
顆粒入り果実飲料	2	34.7	14.2	24.5	14.5
にんじんミックスジュース	2	28.9	18.9	23.9	7.1
清涼飲料水	19	62.0	7.1	21.1	13.8
果汁入り炭酸飲料	4	34.7	1.6	16.8	16.9
ウーロン茶	4	20.6	2.4	14.4	8.2

4) 天然果汁(りんご)の抗酸化能

天然果汁に分類された飲料の中で、りんごを原料とした試料は7種類であった。それらの抗酸化能をまとめて表8に示した。これらの抗酸化能は2.4~117.5 nmol/mlの範囲に及ぶ大きな開きが見られた。なお、「果汁100%りんご」と「アップルジュース」

はビタミンCが添加されていたが、他の5種類には添加されていなかった。

5) 品質表示別添加物質の有無による抗酸化能

添加物質を含む品質表示別の抗酸化能と、添加物質を含まない品質表示別の抗酸化能を表9に示した。

添加物質の有無で最も大きな差の認められたものは炭酸飲料であった。ビタミンCやカロチンなどが添加されていない炭酸飲料とウーロン茶は低い抗酸化能であった。他の飲料も試料数が少ないものの、添加物質を含む飲料は添加物質を含まない飲料の抗酸化能の平均値より高い値を示した。

表8 りんごを原料とした天然果汁の抗酸化能

品名	数値(nmol/ml)	添加物質の有無
トロピカーナ100%ジュース・アップルジュース	117.5	無し
アップル100	29.8	無し
果汁100%りんご	28.7	有り
アップルジュース	28.5	有り
ミニッツメイド, アップルジュース	13.5	無し
アップル100ブリック	8.7	無し
アップル&マスカット100	2.4	無し

表9 品質表示別添加物質の比較 (nmol/ml)

品質表示名	添加物質含む			添加物質含まない		
	試料数	平均値	S D	試料数	平均値	S D
天然果汁	2	28.6	0.1	20	34.8	38.9
炭酸飲料	12	28.7	51.8	2	3.9	1.1
清涼飲料水	19	21.1	11.5	0		
顆粒入り果実飲料	2	24.5	14.5	0		
果汁入り炭酸飲料	1	27.8		3	13.2	18.7
果汁入り清涼飲料	6	33.4	29.1	4	18.9	14.9
果汁入り混合飲料	3	42.1	18.8	1	12.5	
ウーロン茶	3	18.4	2.3	1	2.4	
にんじんミックスジュース	2	23.9	7.1	0		

考 察

1) 市販飲料の抗酸化能

今回の実験試料において、抗酸化能の値が10~30 nmol/mlを示したものが試料全体の55%であり、この程度の抗酸化能を有する飲料が多かった。このレベルの抗酸化能は、石澤らのワインと各種飲料物の抗酸化能の報告⁷⁾による緑茶16.8~27.8 nmol/mlのレベルとほぼ同じ程度

である。

一方飲料の中には抗酸化能を有しないものもあった。「三ツ矢サイダー」などのように何も添加されない炭酸飲料や、塩類のみを添加したものには抗酸化能は認められなかった。表5ではこれらの抗酸化能はマイナスであったが、本法は±2 nmol/ml程度は測定誤差であり、測定結果が±2 nmol/ml以内は抗酸化能がほとんどないか、きわめて低値と考えられた。また、測定誤差以上のマイナス値は混濁のある試料の特異性に起因すると考えられる。データは示さなかったが、品名である「メロンクリームソーダ」や「カルピスウォーター」等は強い混濁があるため、抗酸化能は大きなマイナス値になった。本法はリポ蛋白由来の混濁に対してはリポプロテインリパーゼの利用により対応しているが、カルシウム由来の混濁の対応は考えられていなかった。そのためこれらの試料は測定不能であった。-4.2 nmol/mlの抗酸化能を示した7UPは再検できなかったが、その原因は混濁と考えられた。

2) 添加物質別飲料の抗酸化能

飲料に添加されるビタミン類は、ビタミンCが最も汎用されていることがわかった。食品は加工中或いは保存中に空気中の酸素、光、熱、金属、pHなどによって酸化され変質をきたすことがある。その結果、栄養素が減少することが多い。食品添加物としてビタミンCは、酸化防止剤、褐変防止、風味保持或いは色素固定などの目的で添加されている。

しかし、ビタミンCが添加されたものでも、それらの抗酸化能は2.9~190.0 nmol/mlと最低値と最高値では66倍の差があった。また、添加された抗酸化物質の種類には抗酸化能の大きな差は認められなかった。西堀らの果実類の O_2 消去活性測定の結果⁵⁾によると、ビタミンC含量の多い果実と O_2 消去活性の高い果実は一致しなかった。

果実や野菜の中に存在する抗酸化能を有する水溶性の成分としてビタミンCやポリフェノール類がある。さらに野菜にはカロチンやビタミンEなどの脂溶性の抗酸化物質が含まれている。従って果実類が有する抗酸化能はビタミンCのみに由来してはいない。さらに抗酸化物質の添加量は、飲料の缶或いは、ビンに表示されていない。実際には様々な量が添加されているものと予想される。たとえ添加量が表示されていても、周知の如くビタミンCは酸化されやすく、その飲料の製造過程や流通過程、保存状態が

様々なために、添加量と実際にそれを飲む時の抗酸化能とは無関係になるものと考えられる。

今回の実験で用いたCHP/Hb・MB法では、過酸化物質であるCHPを還元する能力を有する抗酸化物質を測定する⁶⁾。従って、果汁や野菜に含まれているビタミンCやビタミンEさらにポリフェノール成分などの抗酸化物質は本法で測定されているものと考えられる。

得られた抗酸化能を添加物質別に比較検討した結果の表6からは、添加物質の種類やそれらの組み合わせと抗酸化能の強さに関係がみられなかった。従って、飲料の缶或いはビンに表示された内容(果実の種類、ビタミン剤の添加など)からは、その飲料の抗酸化能は推定できないと考えられた。

3) 品質表示別飲料の抗酸化能

日本農林規格の品質表示の分類によると果実飲料は①天然果汁(果汁100%)②果汁飲料(同50%以上100%未満)③果汁入り清涼飲料(同10%以上50%未満)④果肉飲料⑤顆粒入り果実飲料の5種類に分かれている。果汁の含む割合の違いでビタミンCの含量も食品成分表⁸⁾によると違いがあり、食品成分表による果実類の天然果汁に含まれるビタミンC量は、可食部100gあたりレモン(45mg)・グレープフルーツ(38mg)・みかん(35mg)・パイナップル(6mg)・リンゴ(3mg)・もも(2mg)・ブドウ(0mg)で果実によって差が大きい。今回の実験結果の表7からは、天然果汁は最低値2.0 nmol/ml、最高値135.6 nmol/mlと大きな差がみられ、平均値は最も高い抗酸化能を示した。

4) 天然果汁の抗酸化能

天然果汁の抗酸化能は最高値と最低値で、133.6 nmol/mlのひらきがあった。三木らは、トマト中の抗酸化物質の報告⁹⁾でトマトジュース中の抗酸化能が認められたが、その活性の度合いが異なっていた。その原因はトマトの品種・熟度・産地などの差によるものと考察している。また、濱渦らは、リンゴ“つがる”果実の抗酸化能と含有ポリフェノール成分の関係について調べ、果実は発育中に比べて収穫期にはポリフェノール成分の濃度が低いことを報告¹⁰⁾した。表8に見られたりんごを原料にした試料の中で「トロピカーナ100%ジュース・アップルジュース」の抗酸化能は117.5 nmol/mlときわめて高い抗酸化能を示したが、他は平均的な抗酸化能を示し、「アップル100ブリック」と「アップル&マスカット」は

8.7 nmol/ml, 2.4 nmol/ml とかなり低い抗酸化能を示した。この原因としては、品種・熟度・産地・収穫期の違いが上げられるが、さらに、製造過程や保存期間によって、果汁中のビタミンCが酸化されてしまうことが考えられる。同じような商品名でありながら、抗酸化能が大きく異なる原因について今後検討していく必要がある。

5) 品質表示別添加物質の有無による抗酸化能

高橋らの報告によれば市販清涼飲料中のビタミンC含有量について、炭酸飲料は果汁飲料に比べて約9倍多く添加されていた¹¹⁾。しかし、表9ではそれぞれ添加物質が添加された果汁入り飲料や天然果汁の抗酸化能は、同じく添加された炭酸飲料のそれより特に低い抗酸化能を示してはいない。果汁類には抗酸化物質にビタミンCの他ポリフェノール類が含まれている。本法による抗酸化物質の測定は、ポリフェノール類のミリセチン・没食子酸・クエルセチン・レスベラトロール・カフェイン酸・エピカテキン・カテキン・ルチンなども測定している¹²⁾。従って、抗酸化物質の全体量としては、ビタミンCが多く添加されているといわれる炭酸飲料と果汁入り飲料にはそれ程大きな差が見られなかったものと考えられる。

表9の天然果汁以外の飲料は、添加物質を含むグループの抗酸化能(平均値)は高い。しかし、炭酸飲料の例でみるならば、添加物質を含んでいるにもかかわらず、2.9 nmol/mlの低い抗酸化能を示すものもあった(表7)。この抗酸化能のレベルは、添加物質を含まない炭酸飲料の平均値(3.9 nmol/ml)のレベルである。従って、平均的には添加物質を含む飲料の抗酸化能は高いとは言えるが、個々の飲料については、添加物質を含む表示があっても必ずしも抗酸化能が高いとは言えない。

抗酸化能の単位について今回の実験では、試料 30 μ l、反応2時間で表現している。試料を1mlに換算すると、33.33を乗ずる必要がある。さらに、反応時間を1分あたりに換算すると、0.0083を乗ずる必要がある。現状では、抗酸化能の単位について、どうするかの方が見えないことや合意が得られていない。今回は、様々なファクターをかけず実験結果のままにした。

まとめ

CHP/Hb·MB法による市販飲料88試料の抗酸化能を測定した。

- 1) 添加物質のビタミンCを含んでいる清涼飲料、炭酸飲料及び果汁入り飲料には抗酸化能が高い傾向が見られた。
- 2) 抗酸化能の認められた飲料の多くは、緑茶が有する抗酸化能レベルであった。
- 3) 「三ツ矢サイダー」「オールスポーツ」など、添加物質のビタミンCが添加されていない炭酸飲料には抗酸化能が認められなかった。
- 4) カルシウム由来の混濁した飲料中の抗酸化能は本法では測定不能であった。
- 5) 飲料の缶或いはビンに表示された内容(果物の種類、ビタミン剤の添加など)では、その飲料の抗酸化能は推定できなかった。

本研究は、本学共同研究事業より助成を受けたものであり、ここに感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 丹羽羽負: 酸素障害と生体の防御機構, 臨床病理, 47(3), 189-200, 1999.
- 2) 鈴木絹代, 石渡幸久, 遠藤紀子ほか: β カロチン及びビタミンE大量投与による血中動態と抗酸化能について, ビタミン, 67, 187-188, 1993.
- 3) 中野稔, 浅田浩二, 大柳善彦: 活性酸素, 共立出版株式会社, 1993.
- 4) 石澤信人, 杉田収, 中野正春ほか: ワインに含まれるポリフェノールの抗酸化能, 新潟県立看護短期大学紀要, 4, 127-133, 1998.
- 5) 西堀すき江, 並木和子: 野菜類・いも類・きのこ類・果実類ジュースのスーパーオキシドアニオンラジカル消去能について, 栄養学雑誌, 56(2), 81-87, 1998.
- 6) 杉田収, 中野正春, 松戸隆之ほか: クメンヒドロペルオキシドを用いたヒト血漿抗酸化能の測定, 臨床病理, 46(3), 271-276, 1998.
- 7) 石澤信人, 杉田収, 斎藤秀晃ほか: ワインと各種飲料物の抗酸化能, 新潟県立看護短期大学紀要, 3, 3-8, 1997.
- 8) 香川綾監修: 四訂 食品成分表, 女子栄養大学出版社, 東京, 1995.
- 9) 三木登, 赤津一衛: トマト中の抗酸化物質, 日本食品工業学会誌, 19(8), 365-370, 1972.
- 10) 濱渦康範, 上田裕子, 伴野潔: リンゴ“つがる”果実の抗酸化能と含有ポリフェノール成分の関係, 園学誌, 68(3), 675-682, 1999.

- 11) 高橋史生：市販清涼飲料水中のビタミンC含有量，日本家政学誌，47(3)，247-251，1996.
- 12) 杉田収、石澤信人、中野正春：CHP Hb・MB法におけるポリフェノール類の抗酸化能，臨床病理，46（補冊），125，1998.