ペットボトルおよび缶入り緑茶飲料の加温保存中における 各種カテキン類および抗酸化能の変化

独立行政法人 農業・生物系特定産業技術研究機構 野菜茶業研究所*

木幡 勝則・峰 伸一・氏原ともみ・堀江 秀樹**

(平成15年7月31日受理)

Changes in Catechin Contents and Anti-oxidative Activities during the Hot Storage of PET Bottole and Canned Green Tea Beverages

Katsunori Kohata, Shinichi Mine, Tomomi Ujihara, Hideki Horie

National Institute of Vegetable and Tea Science

National Agricultural and Bio-oriented Research Organization

Summary

Changes in catechin contents and anti-oxidative activities during the hot storage (55°C) of PET (polyethylene terephthalate) bottle and canned green tea beverages were investigated by HPLC and the discoloration of β -carotene coupled with the oxidation of linolic acid (β -carotene anti-oxidative activity) and the scavenging activity of DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical, respectively. Furthermore, relationship between the anti-oxidative activities and the contents of tea components were also investigated. The β -carotene anti-oxidative activity in both beverages and the scavenging activity of DPPH in canned beverage hardly changed, nevertheless the scavenging activity of DPPH in PET bottle beverage tended to decrease slightly (about 10%) during the hot storage. Ester typed catechins (EGCg + ECg + GCg + Cg) decreased about 14%, on the other hand free typed catechins (EC + EGC + GC + C) decreased about 10%. Ascorbic acid (VC) decreased about 12% in the PET bottle beverage, but hardly changed in the canned beverage. It is assumed from the changes of catechins and VC that the canned beverage is sealed more airtightly than the PET bottle one. It is said that self lives of PET bottle and canned beverages are 2 weeks. This storage length is reasonable for the shelf life in view of the changes in the catechin contents and anti-oxidative activities.

Key Words : PET bottle and canned green tea, anti-oxidative activity, hot storage, quality evaluation

* 〒428-8501 静岡県榛原郡金谷町金谷2769

** 現 〒514-2392 三重県安芸郡安濃町大字草生360

1. 結 言

500mlや350mlといった小型のペットボトル入り緑茶飲料（ペットボトル飲料）や缶入り緑茶飲料（缶飲料）は、消費者の健康志向や新商品の相次ぐ販売により近年消費が急増している。それを背景に、カテキン類等の成分がどの程度に含まれているのか、また、抗酸化能はどの程度なのかを明らかにしたいという観点から、成分分析および抗酸化能測定が試みられ、一部報文化もされている¹⁻³⁾。しかし、保存中における抗酸化能変化について、また、成分含有量と抗酸化能変化との相関については、これまでに報告された例は見当たらない。

特に、最近では消費者ニーズの多様化を反映して、加温専用のペットボトル飲料も市販されており、加温保存中の成分含有量やそれに伴う抗酸化能変化がどの程度なのかを知りたいという要望が一段と高まってきている。

そこで、本論文では、成分として主要カテキン類4種とそのエピ体4種の計8種のカテキン類とアスコルビン酸（VC）を、抗酸化能として β -カロテン退色法による抗酸化能（以下、 β -カロテン抗酸化能と略す）とDPPH（1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl）ラジカル捕捉能を取り上げ、加温保存（55℃）中における各種カテキン類および抗酸化能の変化について検討したので報告する。併せて、抗酸化能の変化と成分含有量との相関について検討したので報告する。

なお、本論文で得られた結果は、市販のペットボトルおよび缶飲料において得られたものである。

2. 実験方法

2. 1 ペットボトルおよび缶飲料

ペットボトル飲料は市販の300ml入りホット専用（原材料は緑茶、香料の使用なし）を、缶飲料は市販の350ml入り（原材料は緑茶、香料の使用なし）をそれぞれ用いた。両飲料とも同じロットのものを購入して用いた。恒温槽中55℃で保存し、1、2、3および5週間

後に抗酸化能および個別カテキン類とVC含有量を測定した。測定は3連で行った。

2. 2 β -カロテン抗酸化能およびDPPHラジカル捕捉能の測定

測定は前報に従った⁴⁾。ただし、試料液はペットボトルおよび缶飲料ともに7倍希釈したものを用いた。

2. 3 カテキン類およびVC含有量の測定

文献⁵⁾に従い、主要カテキン類4種（EC, EGC, EGCg, ECg）とそのエピ体4種（C, GC, GCg, Cg）の計8種およびVCを同時定量した。ペットボトルおよび缶飲料ともに2倍希釈して試料液とした。

2. 4 統計処理

チューキーの多重比較により行った。

3. 実験結果と考察

3. 1 ペットボトル飲料

加熱保存中における β -カロテン抗酸化能の変化を表1に示した。一週間後の保存における値が少し増加していたが、全体的には開始時の値と比較して、わずかに減少するに留まった。5週間加温保存中における β -カロテン抗酸化能の変化（減少）は、わずかであるといえる。

一方、DPPHラジカル補足能は、保存が長くなるに従い減少する傾向にあったが、減少は最大で10%程度であり、それ程大きくはなかった（図1）。

カテキン類含有量の変化を表2に示した。個別カテキン類8種とも保存中に減少する傾向にあり、主要カテキン類8種の合計量では5週間後には約14%減少していた。減少の内訳を見ると、遊離型カテキン類（C+GC+EC+EGC、遊離型と略す）の減少が約9%であったのに対し、エステル型カテキン類（Cg+GCg+ECg+EGCg、エステル型と略す）では約19%と遊離型のほぼ2倍であり、後者の方がより変化しやすいことが示唆され

図1 ペットボトルおよび缶入り緑茶飲料の加温保存中におけるDPPH捕捉能の変化
捕捉能は6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Trolox) 濃度 (μmol) 相当量として表した。チューキーの多重比較において、0週間の値を基に、*は5%で、**は1%で有意差のあるものを示す。

た。しかし、エステル型が一部加水分解して遊離型に変化したために後者の減少が少なかったことも考えられる。また、VC添加溶液中で行われた既存の報告⁶⁾によると、必ずしもエステル型が遊離型よりも変化しやすいという結果ではなく、エステル型が遊離型よりも変化しやすいかどうかに関しては今後の検討が待たれる。ただし、今回の測定では、エステル型が分解して遊離型になる際に生成するはずの没食子酸の増加が認められなかったことから、エステル型の遊離型への分解はなかったか、あってもわずかであったと推察される。

カテキン類の変化を、さらに、個別に見て

みると、 $ECg \geq GCg > Cg > EGCg > EC > C > GC > EGC$ の順に変化しやすいことが示唆された。これらの結果は、これまでに緑茶浸出液中における個別カテキン含有量の変化に関する報告にはなく、初めての知見といえるが、上述したようにカテキン類の分解に関しては、今後の詳細な検討が待たれる。

その他、通常の緑茶浸出液と比較したペットボトル飲料の特徴として、(1)主要カテキン類4種とそのエピ体4種のそれぞれの含有量がほぼ等しいこと、(2)遊離型がエステル型の約1.8倍多く含まれていること、(3)EGCとGC含有量が最も多く、次に多いEGCgとGCgの約2倍多く含まれていること等が挙げられる。これらの特徴はこれまでの報告¹⁾と概ね一致するものの、含有量比は必ずしも一致していなかった。含有量比は温度、時間等の浸出液の調製条件によって変化することを考慮すれば、当然の結果といえる。

VCは主要カテキン類8種の含有量の濃度比で約60%含まれていた。通常の緑茶浸出液には、主要カテキン類4種の約7%程度しか含まれていないことから、酸化防止剤として添加されたものであることがよくわかる。VCは保存中に減少する傾向にあり、5週間後には約12%減少した(表2)。

成分含有量とβ-カロテン抗酸化能との関連に関して、β-カロテン抗酸化能は保存期間中大きな変化が見られなかったことから、有効なデータは得られなかった。

DPPHラジカル補足能との関連において

表1 ペットボトルおよび缶入り緑茶飲料のβ-カロテン抗酸化能

加温保存期間	抗酸化能 (%) ± 標準偏差 a)	
	ペットボトル	缶
0 週間	74.79 ± 0.64	59.41 ± 5.84
1 週間	84.66 ± 6.80	55.77 ± 2.34
2 週間	74.15 ± 3.59	68.29 ± 1.44
3 週間	69.47 ± 3.55	60.73 ± 4.83
5 週間	69.16 ± 3.54	54.17 ± 1.66

a) (試料溶液 0 分後の吸光度 - 30 分後の吸光度) × 100

(BHA (1 mg/100ml) 0 分後の吸光度 - 30 分後の吸光度)

0 週間の値を基に、チューキーの多重比較を行ったが、いずれも有意差は認められなかった。

は、VCおよびエステル型にVC含有量を加えた値とに弱いながら正の相関が認められた(図2)。主要カテキン類8種にVCを加えた含有量との間にもエステル型ほどではないものの、弱い正の相関のあることが認められた($R^2=0.6291$)。ペットボトル飲料中のVC含有量の多さが反映されたものと推察される。

前報の「熟度別抗酸化能の変化」に関する検討⁴⁾では、抗酸化能の変化はDPPHラジカル捕捉能よりも β -カロテン抗酸化能により反映されることを明らかにしたが、本論文では相反する結果であった。カテキン類とVCの濃度比や遊離型とエステル型カテキン類の存在比の違い等の原因が考えられるが、この原因については今後検討する必要がある。

3. 2 缶飲料

加温保存中における β -カロテン抗酸化能の変化を表1に示した。5週間の加温保存中

図2 ペットボトル入り緑茶飲料における成分含有量とDPPH補足能との相関

(A) VC含有量との相関

(B) エステル型カテキン類+VC含有量との相関

表2 ペットボトル入り緑茶飲料における加温保存中の成分含有量変化

成分	成分含有量±標準偏差(μg/ml)					
	保存期間	0 週間	1 週間	2 週間	3 週間	5 週間
EC		17.4± 0.2	15.8± 0.1**	15.6± 0.2**	15.8± 0.4**	15.4± 0.1**
EGC		176.4± 2.6	178.2± 1.2	174.7± 0.8	170.8± 3.0*	164.9± 0.9**
EGCg		86.2± 1.0	85.0± 0.3	80.1± 0.8**	78.2± 0.9**	73.6± 0.5**
ECg		17.0± 0.4	16.8± 0.2	15.3± 0.2**	14.7± 0.2**	13.0± 0.1**
C		14.2± 0.1	12.3± 0.2**	12.6± 0.3**	12.7± 0.0**	12.8± 0.2**
GC		158.2± 2.1	154.3± 0.8	152.3± 2.4**	148.1± 1.4**	146.3± 0.1**
GCg		92.4± 1.1	82.0± 0.6**	76.4± 1.1**	75.0± 1.6**	70.9± 0.4**
Cg		17.2± 0.2	15.2± 0.0**	15.0± 0.3**	14.9± 0.4**	14.4± 0.2**
VC		364.1± 3.0	330.2± 2.6**	324.3± 1.4**	323.3± 14.3**	318.9± 9.6**
主要カテキン類8種		579.0± 7.2	559.5± 2.8**	542.2± 5.5**	532.2± 3.8**	510.7± 1.7**
主要カテキン類8種+VC		943.1± 9.1	889.7± 2.0**	866.5± 6.5**	855.4± 16.0**	830.0± 11.2**
C+GC+GCg+Cg		282.0± 3.3	263.8± 1.3**	256.3± 4.0**	250.7± 3.3**	243.9± 0.4**
EC+EGC+EGCg+ECg		297.0± 4.0	295.7± 1.8	285.9± 1.5**	281.5± 1.3**	266.9± 1.6**
EC+EGC+C+GC		370.0± 1.7	360.9± 1.3**	355.4± 3.3**	349.4± 1.4**	339.0± 0.9**
EGCg+ECg+GCg+Cg		209.5± 8.1	198.6± 1.5	186.8± 2.3**	182.8± 2.7**	171.9± 1.2**
EGCg+ECg+GCg+Cg+VC		573.6± 10.4	528.8± 1.9**	511.1± 3.4**	506.1± 14.7**	490.8± 10.7**

EC: エピカテキン; EGC: エピガロカテキン; EGCg: エピガロカテキンガレート; ECg: エピカテキンガレート; C: カテキン; GC: ガロカテキン; GCg: ガロカテキンガレート; Cg: カテキンガレート; VC: アスコルビン酸。チューキーの多重比較において、0週間の値を基に*は5%で、**は1%で有意差のあるものを示す。

には大きく変化しておらず、従って、ペットボトル飲料と同様に変化はほとんどなかったものと結論した。

DPPHラジカル補足能も保存中はほとんど変化がなかった(図1)。

カテキン類含有量の変化を表3に示した。個別カテキン類8種とも保存中に減少する傾向にあり、合計した主要カテキン類8種では5週間後には約10%減少した。減少の内訳を見てみると、遊離型(C+GC+EC+EGC)の減少が約7%であったのに対し、エステル型(CGg+GCg+ECg+EGCg)では約14%と遊離型カテキン類のほぼ2倍であり、後者の方がより変化しやすいことが示唆された。ペットボトル飲料とほぼ同様の傾向にあったが、減少率は缶飲料の方が少なかった。これは、ペットボトルと比較して缶の方が容器の気密性が高いことに起因しているものと考察される。

カテキン類の減少を個別に見てみると、 $ECg > GCg > Cg > GC > EGCg > EC > C > EGC$ の順に減少率の大きいことがわかった。ペットボトル飲料の結果と比較して、GCの減少割合が大きかった以外は、同じ順序であったことから、この結果はペットボトルおよび缶飲料中のカテキン類変化の特徴といえる。その他のペットボトル飲料の特徴として上述した、(1)主要カテキン類4種とそのエピ体4種の含有量がほぼ等しいこと、(2)遊離型がエステル型の約1.6倍多く含まれていること、(3)EGCとGC含有量が最も多く、次いで多いEGCgとGCgの約2倍多く含まれていたことも缶飲料に共通した特徴であった。

VCはペットボトル飲料と同様に、主要カテキン類8種の含有量の約60%含まれていたが、ペットボトル飲料の結果と異なって、保存中はほとんど変化しなかった(表2)。カテキン類の変化の項でも述べたように、ペット

表3 缶入り緑茶飲料における加温保存中の成分含有量変化

成分	成分含有量±標準偏差(μg/ml)					
	保存期間	0週間	1週間	2週間	3週間	5週間
EC		16.5±0.1	15.8±0.1*	15.5±0.3**	15.6±0.3**	16.1±0.1
EGC		175.4±0.7	171.1±0.7*	170.4±2.2**	170.8±1.4*	170.1±1.0**
EGCg		92.0±0.5	87.7±0.4**	86.5±0.5**	85.6±0.6**	83.4±0.7**
ECg		19.5±0.2	16.9±0.1**	17.7±0.2**	17.2±0.2**	16.2±0.3**
C		14.4±0.0	13.4±0.1**	12.9±0.0**	13.5±0.1**	13.9±0.3**
GC		150.1±0.7	151.8±1.4	146.0±1.1*	144.1±1.7**	130.4±0.8**
GCg		95.3±0.2	89.6±0.6**	85.5±1.9**	82.3±0.8**	79.5±0.7**
Cg		20.5±0.2	18.3±0.3**	17.9±0.2**	18.0±0.2**	17.7±0.5**
VC		319.2±0.6	311.9±2.5*	304.6±1.4**	312.3±2.9*	318.3±2.2
主要カテキン類8種		585.2±2.1	562.9±2.0**	552.3±4.9**	547.2±5.1**	527.3±3.6**
主要カテキン類8種+VC		904.2±1.9	874.8±1.9**	857.0±5.6**	859.2±7.5**	845.4±5.5**
C+GC+GCg+Cg		282.0±1.5	271.4±1.4**	262.3±2.5**	257.9±2.7**	241.5±2.1**
EC+EGC+EGCg+ECg		303.3±0.9	291.5±0.6**	290.0±2.6**	289.3±2.4**	285.8±1.6**
EC+EGC+C+GC		358.0±2.0	350.4±1.4*	344.8±3.3**	344.0±3.4**	330.5±1.7**
EGCg+ECg+GCg+Cg		227.2±0.6	212.5±0.6**	207.5±1.8**	203.1±1.7**	198.1±0.8**
EGCg+ECg+GCg+Cg+VC		546.4±1.2	524.4±2.2**	511.8±1.7**	515.4±4.6**	516.4±2.3**

EC: エピカテキン; EGC: エピガロカテキン; EGCg: エピガロカテキンガレート; ECg: エピカテキンガレート; C: カテキン; GC: ガロカテキン; GCg: ガロカテキンガレート; Cg: カテキンガレート; V.C: アスコルビン酸。チューキーの多重比較において、0週間の値を基に*は5%で、**は1%で有意差のあるものを示す。

ボトルと比較して缶の方が容器の気密性が高いことに起因しているものと推察される。

β -カロテン抗酸化能, DPPHラジカル補足能共にカテキン類及びVC含有量との間には相関が認められなかった(データ未記載)。双方の抗酸化能とも保存中ほとんど変化しなかったことを考慮すれば、当然の結果といえる。

本論文で得られたペットボトルおよび缶飲料の抗酸化能の値を、市販煎茶を標準的な条件で淹れたときのそれと比較すると、おおよそ4~6割程度であった。この比較は同じ量を飲んだと仮定したときのもので、もし、煎茶は1杯(100ml)、ペットボトルおよび缶飲料は1本(350ml)飲んだと仮定すると、ペットボトルおよび缶飲料の方が1.5~2倍強い抗酸化能が期待できることになる。

一方、加温保存した場合のペットボトルおよび缶飲料の賞味期限は2週間とされている。本論文で得られた保存2週間目の結果からも抗酸化能および成分含有量変化は小さいことが示された。色や香りにおいてはわずかに変化することが認められるものの、飲料として問題になる程ではないことから、2週間という賞味期限は妥当といえる。一方で、缶よりペットボトル飲料の方が成分変化が大きいことが明らかとなった。これは、気密性において缶の方が優れており、空気による茶成分の酸化がより抑えられるためと推察される。

4. 摘 要

ペットボトルおよび缶飲料の加温保存(55°Cで最大5週間)中の抗酸化能および成分含有量変化について、以下の点が明らかとなった。

(1) β -カロテン抗酸化能は両飲料においてもほとんど変化しなかった。DPPHラジカル捕捉能は、ペットボトル飲料においてはやや減少する傾向にあったが、缶飲料ではほとんど変化しなかった。抗酸化能と成分含有量との相関では、ペットボトル飲料において、VCおよびエステル型あるいは主要カテキン類8種に

VCを加えた値とに弱いながら正の相関が認められた。

- (2) 主要カテキン類8種の含有量はペットボトル飲料で約14%、缶飲料で約10%減少した。双方において、エステル型が遊離型の約2倍減少割合が大きく、より変化しやすいことが推察された。VCはペットボトル飲料では約12%減少したが、缶飲料ではほとんど変化しなかった。ペットボトル飲料において成分変化が大きかったのは、缶飲料と比較して容器の気密性が劣る点に起因しているものと推察される。
- (3) 保存2週間目の抗酸化能および成分含有量の変化が小さかったことから、賞味期限2週間という期間は妥当であることが示された。

5. 引 用 文 献

- 1) 小林千種・中里光男・山嶋裕希子・川合由華・立石恭也・安田和男(1998): 茶葉及び茶飲料中のカテキン類, メチルキサンチン類及びアスコルビン酸の分析, 東京衛研年報, 49, 135-143.
- 2) 小林千種・中里光男・山嶋裕希子・川合由華・立石恭也・安田和男(1999): 茶抽出物を添加した食品中のカテキン類及びメチルキサンチン類の分析, 東京衛研年報, 50, 101-106.
- 3) 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.
- 4) 木幡勝則・峰伸一・氏原ともみ・堀江秀樹(2003): 茶葉の熟度別抗酸化能の変化, 茶研報, No.96, 投稿中.
- 5) 堀江秀樹・山本(前田)万里・氏原ともみ・木幡勝則(2003): 茶葉中カテキン類分析のための抽出方法の検討, 茶研報, No.94, 60-64.
- 6) Chen, Z.-Y., Q. Y. Zhu, Y. F. Wong, Z. Zhang and H. Y. Chung (1998): Stabilizing effect of ascorbic acid on green tea catechins, J. Agric. Food Chem., 46, 2512-2516.