

[J. Inst. Enol. Vitic. Yamanashi Univ. 19 29~38 1984]

33ブドウ品種の種子及び果皮から分離した フェノール化合物の抗酸化性

野崎 一彦・櫛田 忠衛・中島 智恭・矢嶋 瑞夫・横塚 弘毅

Antioxidant Activities of Phenolic Compounds from Seeds and Skins of 33 Grape Varieties.

KAZUHIKO NOZAKI, TADAE KUSHIDA, TOMOYOSHI NAKAJIMA*
MIZUO YAJIMA* and KOKI YOKOTSUKA

*Laboratory of Wine Chemistry, The Institute of Enology and Viticulture,
Yamanashi University, Kofu 400. * Asama Chemicals Co., Ltd., 20-3,
Nihonbashi Kodenma-cho, Chuoku, Tokyo 103, Japan.*

Phenolic compounds were extracted from the seeds and skins of 33 grape varieties with 50% ethanol. The contents of total phenol, tannins, flavonoids, catechin, and epicatechin of the extracts were determined. The large difference in their contents among the varieties was observed. Antioxidant activities of the ethanol extracts on the oxidation of linoleic acid were investigated. The extracts had obvious antioxidant activity. Among the 66 extracts, the activities of several extracts were stronger than that of catechin, but those of most of the extracts were smaller than or similar to that of catechin. The antioxidant activities of the seed extracts decreased as the tannin contents in the extracts increased. On the contrary, the activities increased as the sum of the contents of catechin and epicatechin increased. From these, major antioxidant components seem to be some flavonoids of low molecular weights. A clear relationship between individual phenolic components in the skin extracts and their antioxidant activities was not found.

ワインの製造において、ブドウのポリフェノールは、醸造過程およびその後の熟成、貯蔵中に褐変、濁り、沈殿などを起こす反面、ワインの色調、香味を発現し、ワインの品質上最も重要な成分の一つである。我々は先に日本産ブドウより製造した白ワイン67種、赤ワイン39種、ロゼワイン6種のポリフェノールを分析したが、全フェノール含量は白ワインでは46~1,980mg/l、赤ワインでは800~2,372mg/l、ロゼワインでは、570~742mg/lであった。¹⁾²⁾ 白ワインでは果皮中

のポリフェノールの一部がワインに移行するが、赤ワインでは種子、果皮中のポリフェノールがかもし発酵により多量に溶出し、その溶出度合によりワインのポリフェノール含量に差が生ずる。このようにフェノール化合物はワインの香味、色調などに関与する重要な成分であり、同時にまたワインの褐変、濁りを生ずる原因物質ともなるが、逆にいくつかのフェノールは還元性を有し、ワインの酸化を防止していると言われる。たとえば、カテキン、クエルセチンなどのフラボノイ

ド型ポリフェノールは典型的な抗酸化性ポリフェノールであるが³⁾⁴⁾、ワインやブドウ中にも多くのフラボノイド型ポリフェノールが存在し⁵⁾、ブドウやワインの酸化や還元現象に関与していると考えられるので、本実験ではまず33ブドウ品種の種子について50%エタノールを用いてポリフェノールを抽出し、このエタノール抽出物の全フェノール、タンニン、フラボノイド、カテキン、およびエピカテキンを定量した。次いで、エタノール抽出物をリノール酸に作用させ、カテキンを標準として過酸化物の生成を抑制する度合から抗酸化活性を算出した。その結果、種子からのエタノール抽出物はカテキン、エピカテキン含量の増加とともに抗酸化活性が増大する傾向があり、タンニンなど高分子化合物よりはカテキン、エピカテキンなどの低分子のポリフェノールが抗酸化性の主体であることが認められたので報告する。

実験方法

ブドウ種子及び果皮 1983年に当研究施設付属育種試験地で収穫した33品種（白ワイン用17品種、赤ワイン用16品種）を用いた。各品種のブドウ1~3kgを破砕後、直ちに流水中で種子と果皮に分離し、水で洗浄後風乾した。

ブドウ種子及び果皮からのポリフェノールの分離

種子又は果皮1gにつき2mlのエタノールを加え、ワーリングブレンダーで18,000rpm、5min（果皮の場合は10min）攪拌した。破砕抽出物を6,000rpm、15min遠心分離後、沈殿に2倍量のクロロホルムを加え、ワーリングブレンダーで1min攪拌後、クロロホルム可溶成分を濾紙（東洋No101）で濾別して濾過物を得た。この濾過物1gにつき2mlのエタノールを添加し、上と同様に攪拌し、攪拌物を遠心し、得られた沈殿1gにつき2mlの50%エタノールを添加し、同様に攪拌、遠心分離した。以上の三回の遠心で得られる上清を合し、窒素気流下で減圧濃縮して脱アルコールを行い、濃縮物を凍結乾燥した。

全フェノール量 凍結乾燥物50mgを50%エタノール50mlに溶解し、メンブランフィルター（東洋TM-2P、0.45 μ m）で濾過して全フェノール溶液とした。全フェノールの定量は当研究室で試作した全フェノール自動定量装置⁶⁾を用いて行った。

タンニン、フラボノイド量 タンニンの定量はゼラチン沈殿法による²⁾。すなわち、全フェノール溶液40mlに終濃度0.02Mとなるように酒石酸を加え、0.5NNaOHでpH4.0とした。この溶液2mlに0.5%ゼラチン-10%NaCl溶液2mlを加え、空温

で1夜放置した。これを3,000rpm、10min遠心分離後、上清をメンブランフィルター（東洋TM-2P、0.45 μ m）で濾過した。濾液の全フェノール量を上記自動分析装置で定量し、これを非タンニン型フェノールとした。全フェノール量から非タンニン型フェノール量を差引いた値をタンニン量として表わした。フラボノイドの定量は *Kramling, Singleton* のホルムアルデヒド沈殿法⁷⁾による。

カテキン、エピカテキン量 薄層クロマトグラフィーおよび高速液体クロマトグラフィーを用いて定量した。

薄層クロマトグラフィー：没食子酸当量で2mgのフェノールを含む試料（2mg/0.2ml 50%エタノール）を0.8mmの厚さの *Kieselgel 60G* (Merk) プレート（20 \times 20cm）に帯状に添加し、トルエン：ギ酸エチル：ギ酸（5/4/2, v/v/v）⁸⁾ の溶媒系を用いて26 $^{\circ}$ C、相対湿度45~50%で40min上昇法で展開した。展開終了後、約1h風乾した。バニリン-HCl試薬⁹⁾をプレートの両端に噴霧し、赤色に発色した部分（Rf0.31~0.51）に相当する部分のゲルをかきとり、メタノールに懸濁して5min攪拌しこれを遠心した。これを3回繰返し、上清を合して減圧乾固した。

高速液体クロマトグラフィー：上の乾固物にメタノール0.4mlを加えて溶解し、メンブランフィルターで濾過したものを試料とした。試料100 μ lを *Zorbax ODS* (島津) カラム（0.46 \times 15cm）に添加し、メタノール溶液（0.02M酒石酸：メタノール、80/20, v/v）を用いて流速0.5ml/min、室温で溶出した。¹⁰⁾ 検出は280nmで行い、標準物質はSIGMA社の（+）-カテキン、（-）-エピカテキンを用いた。標準物質を薄層クロマトグラフィーおよび高速液体クロマトグラフィーで分画、定量したところ、カテキン、エピカテキンの回収率はそれぞれ59.2%、78.7%であった。

抗酸化活性 リノール酸（関東化学）を基質として用い、過酸化物価（POV）の測定は常法¹¹⁾通り行った。すなわち、リノール酸100 μ lと全フェノール溶液50 μ lを内径1.6cm高さ10cmのスクルーキャップ付試験管に入れ、密栓した後、遮光した恒温水槽に50 $^{\circ}$ Cに保ち、生成した過酸化物を基準油脂分析試験法¹¹⁾により分析した。抗酸化活性はリノール酸単独の過酸化物価（POVc）からリノール酸にポリフェノールを添加して得られた過酸化物価（POVs）を差引いた値とした。

結果及び考察

Table 1 に33ブドウ品種とそれらの果粒数、種

Table 1. Berry numbers of grapes, and weights and phenol contents of seeds skins.

Variety	Berries (Numbers/kg grape)	Seeds		Skins		
		Weights(g/ kg grape)	Phenols(mg, GAE/g seed)	Weights(g/ kg grape)	Phenols(mg, GAE/g skin)	
<i>Vitis vinifera</i>	Koshu	2 6 3	1 9.7	1 3.8.	1 3 3.4	3.3
	Koshu Sanjaku	2 0 4	1 0.4	4 3.2	7 5.1	3.3
	Chardonnay	5 1 3	3 0.4	6 1.2	1 4 2.0	3.4
	Riesling	5 4 9	3 0.7	3 4.6	1 6 3.6	1.0
	Semillon	5 2 9	1 2.6	3 0.5	1 0 8.2	2.5
	Pinot Gris	6 3 7	4 9.3	5 7.5	1 6 5.7	2.8
	Sauvignon Blanc	4 7 8	2 3.4	3 6.5	8 8.3	2.6
	Saint Emilion	3 4 6	1 4.4	2 7.9	8 0.9	2.7
	Sylvaner	3 1 6	2 5.9	4 9.9	1 1 7.1	5.5
	Cabernet Sauvignon	6 3 8	3 9.9	4 5.1	1 5 6.5	5.9
	Cabernet Franc	5 6 8	4 0.7	6 6.1	1 3 1.4	4.4
	Pinot Noir	5 5 6	3 5.1	6 1.4	2 0 5.9	1.2
	Arumena	2 0 8	8.7	2 6.2	5 3.0	4.3
Hybrid	Suntory Blanc	4 0 0	2 2.2	3 5.8	1 3 1.5	1.5
	Jubileum 75	4 3 9	3 1.8	5 5.4	1 8 3.1	2.0
	Zala Gyöngye	2 8 2	9.1	4 8.5	8 8.7	2.4
	Ezer Furtu	5 5 6	2 4.9	3 0.4	2 5 1.9	2.6
	Egri Csillagok No. 26	3 8 9	3 7.5	3 0.6	1 4 3.9	1.3
	Egri Csillagok No. 28	4 0 0	2 9.5	2 8.0	1 7 1.0	2.0
	Egri Csillagok No. 34	4 2 6	2 7.5	3 6.0	4 4.0	2.5
	Egri Csillagok No. 40	4 5 2	3 4.5	3 5.5	1 0 5.3	1.5
	Muscat Bailey A	1 9 1	1 7.4	1 6.4	4 5.1	9.3
	Bailey Alicante A	4 3 5	2 3.0	3 8.4	5 9.6	1 1.7
	Cabernet Suntory	6 7 1	3 9.4	6 1.4	1 8 2.3	2.4
	Seibel 8745	4 5 5	2 5.2	5 1.4	9 3.1	5.5
	Csaba 162	3 9 2	2 7.6	5 9.7	1 4 2.4	1 0.4
	Zweigelt Rebe	6 2 5	1 2.3	5 9.9	3 8.2	1 2.4
	Egri Csillagok No. 7	5 3 8	1 2.3	3 2.1	3 4.5	5.4
	Bujtur	7 8 1	3 3.7	6.8	1 2 5.4	6.0
<i>Vitis amurensis</i>	Yamanashi	1 1 3 6	7 3.7	3.8	2 0 7.2	5.3
<i>Vitis coignetiae</i>	Misaka	1 0 7 5	8 1.4	4.8	3 4.1	2.4
	Tomioka	1 0 3 1	5 3.4	8.0	9 8.9	3.5
	Ikeda	1 2 1 9	7 7.5	6.7	2 0 0.7	1 3.0

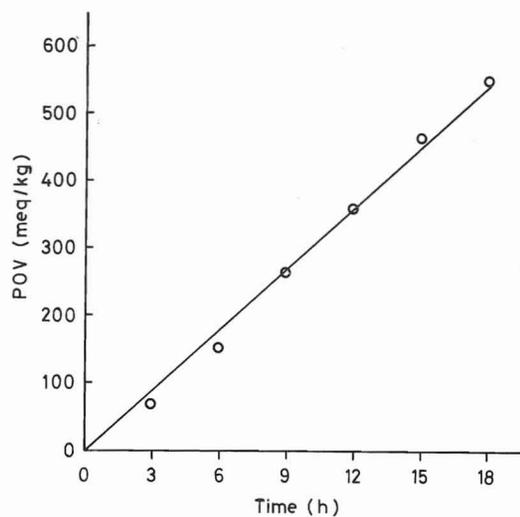


Fig. 1. Effect of heating time on POV of linoleic acid at 50°C.

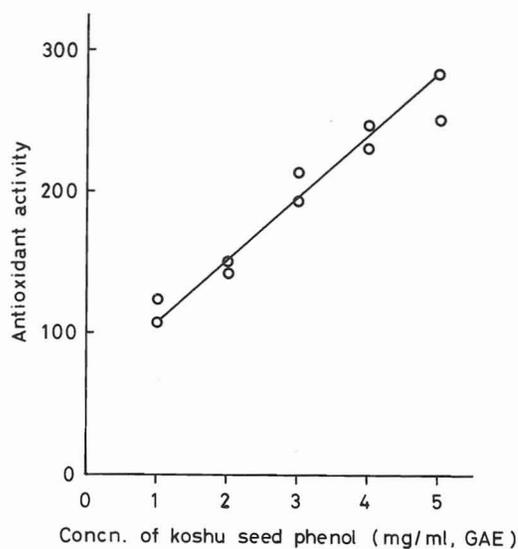


Fig. 3. Inhibitory effect of Koshu seed phenols on oxidation of linoleic acid for 15 h at 50°C.

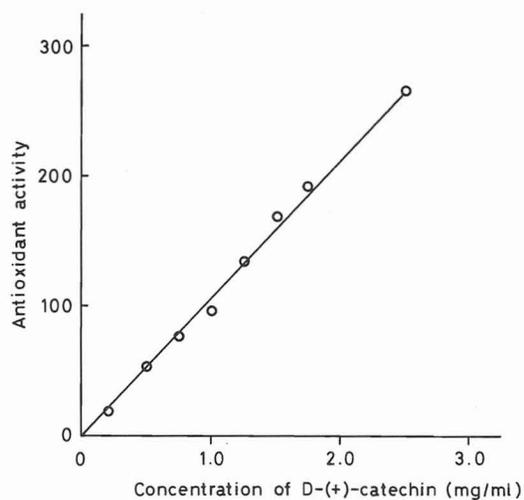


Fig. 2. Inhibitory effect of D-(+)-catechin on oxidation of linoleic acid for 15 h at 50°C.

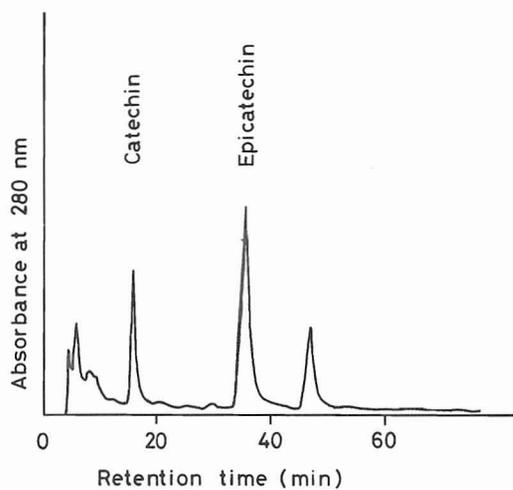


Fig. 4. High performance liquid chromatography of the flavonoid fraction of 50% ethanol extract of Koshu grape seeds on Zorbax ODS.

子および果皮重量、種子および果皮から抽出した全フェノール量を示した。果粒数、種子、および果皮の重量はブドウ1kg当たりの重さで表わし、全フェノールは種子あるいは果皮1g当たりの量を没食子酸換算(GAE)で表示した。

V. coignetiae や *V. amurensis* などのアジア東部原産種の果粒数は *V. vinifera* やその交雑種のそれらよりかなり多い。種子重量はブドウ果の約1-8%で、これらのフェノール含量は品種間で差があるが、*V. coignetiae* や *V. amurensis* の種子1gに含まれているフェノール含量はアジア西部原産種(*V. vinifera*)のそれらの数分の1であった。果皮重量は品種により非常に異なり、ブドウ果の約3-20%を占め、果皮1gに含まれているフェノールもまた品種間で差がある。

これらの種子及び果皮から得た全フェノールをリノール酸に作用させ、過酸化物の生成を抑制する度合から抗酸化活性を調べた。まず、基質として用いたリノール酸は50°Cにおいて18時間まで直線的に過酸化物価(POV)が上昇した(Fig. 1)。このリノール酸に様々な濃度の市販D- (+) -カテキンを添加し、抗酸化活性を調べた結果、カテキン濃度に比例して抗酸化活性は少なくとも3.0 mg/mlのカテキン濃度までは直線的に増大した(Fig. 2)。次に種子及び果皮の全フェノールの抗酸化活性を調べた。甲州種子全フェノールを用いた時(Fig. 3)全フェノール濃度が1-5 mg, GAE/mlの範囲でフェノール濃度と抗酸化活性に直線関係が認められた。この結果から、他の種子及び果皮フェノールの抗酸化活性を次の条件で行うことにした。すなわち、リノール酸 100 μ l を基質とし、没食子酸換算で2.5 mg/mlの全フェノール-50%エタノール溶液50 μ l (125 μ g, GAE)を基質溶液に添加し密栓後、50°Cで15時間反応させ過酸化物価を求めた。この値より抗酸化活性を求めカテキンの抗酸化活性に対する比を算出し、各ブドウ品種間のフェノール化合物の抗酸化活性を比較した。

Table 2 は33ブドウ品種の種子及び果皮の全フェノールの抗酸化活性を求めた結果である。抗酸化活性はカテキンの抗酸化活性を1とした時の各フェノール試料の相対的な値である。すなわち、活性1はカテキンと同等の抗酸化活性を持つことを意味する。種子フェノールでは3品種、果皮フェノールでは8品種がカテキンと同等かそれ以上の抗酸化活性が認められたが、ほとんどのブドウ品種のフェノールの抗酸化活性は没食子酸換算で同じフェノール量を用いた時品種によりかなり差が生じた。これより種子及び果皮のフェ

ノール組成が品種によってかなり異なっていることが考えられる。

次に、各フェノール試料中のタンニン、フラボノイド含量、カテキン及びエピカテキン量を調べ(Table 4)、各フェノール成分と抗酸化活性との関係を検討した。種子フェノールではタンニンは210-794 μ g, GAE/mg total phenol であるのに対し、フラボノイド含量は810-990 μ g, GAE/mg total phenol でタンニン含量よりは品種間の差が小さい。果皮フェノールではハイブリッドの7品種ではタンニンがほとんど検出されなかった。これらの品種はいずれもハンガリー作出の品種である。果皮のフラボノイド含量は242-980 μ g, GAE/mg total phenol で種子フェノールの場合に比べてより品種間に差があった。また、まったくフラボノイドが検出されない品種が1つあった。Table 4 には種子及び果皮中のカテキンとエピカテキン量を示した。品種により各々のフェノール成分量にはかなり差がある。同じ品種のブドウで種子と果皮を比べた場合、果皮にカテキンとエピカテキンの合計量が多い品種が4品種、残りの29品種は全て種子のほうが多い結果を得た。

Fig. 4 は甲州ブドウ種子全フェノールを薄層クロマトグラフィーで全フェノールを分画後、バニリン-HCl反応で赤色を呈した部分(Rf 0.31-0.51)の薄層をかきとり、これよりメタノールで抽出したフラボノイド画分を高速液体クロマトグラフィーで分析した溶出図である。溶出パターンは品種により異なるが1例として甲州種子全フェノールのフラボノイド画分の溶出パターンを示した。

以上の結果に基づいて各フェノール成分と抗酸化活性の関連性を調べるために横軸に各フェノール成分含量を、縦軸に抗酸化活性の各々の値をプロットした(Fig. 5, Fig. 6)。a) はタンニン、b) はフラボノイド、c) はカテキンとエピカテキンの合計量を横軸にとり、全体的な傾向を見ると、種子タンニン(Fig. 5a)の含量が増加すると抗酸化活性が低下し、タンニン含量と抗酸化活性とは反比例の関係にある。フラボノイドは各品種ではほぼ同じ量(約800 μ g/mg total phenol)が含まれているが、抗酸化活性は様々であり、フラボノイド含量と活性の関係は認められない。仮にフラボノイドが抗酸化性を有すると仮定すれば、同じ含量でありながら抗酸化活性が異なることから各ブドウ種子に含まれているフラボノイドの成分にかなり大きな違いがあることが推定される。カテキンとエピカテキンでは含量の増加とともに抗酸化活性は上昇する傾向にあり、タンニンとは逆に比例

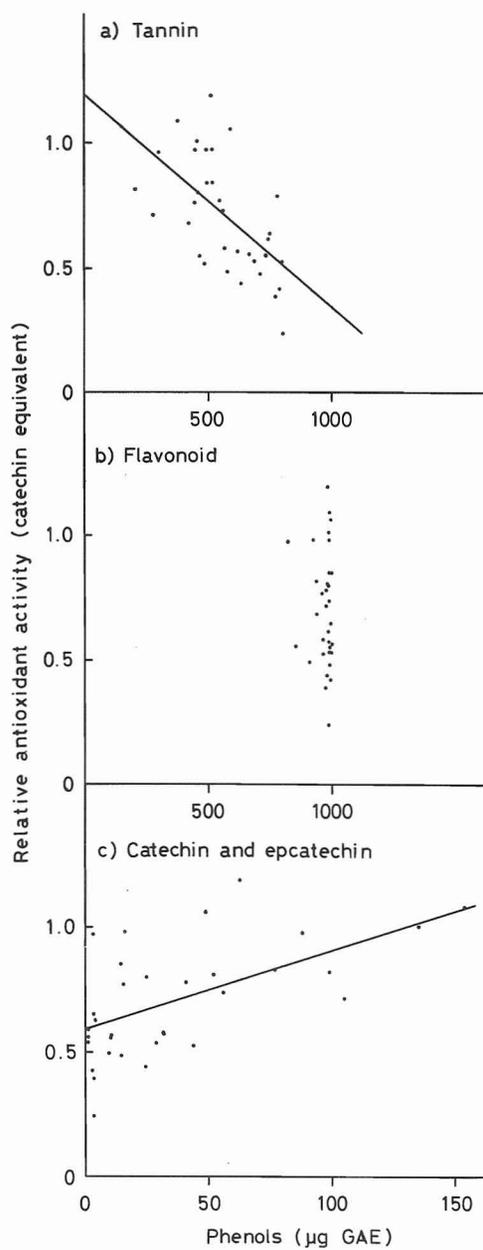


Fig. 5. Relationship between the amounts of various phenolic fractions from seeds and their antioxidant activities.

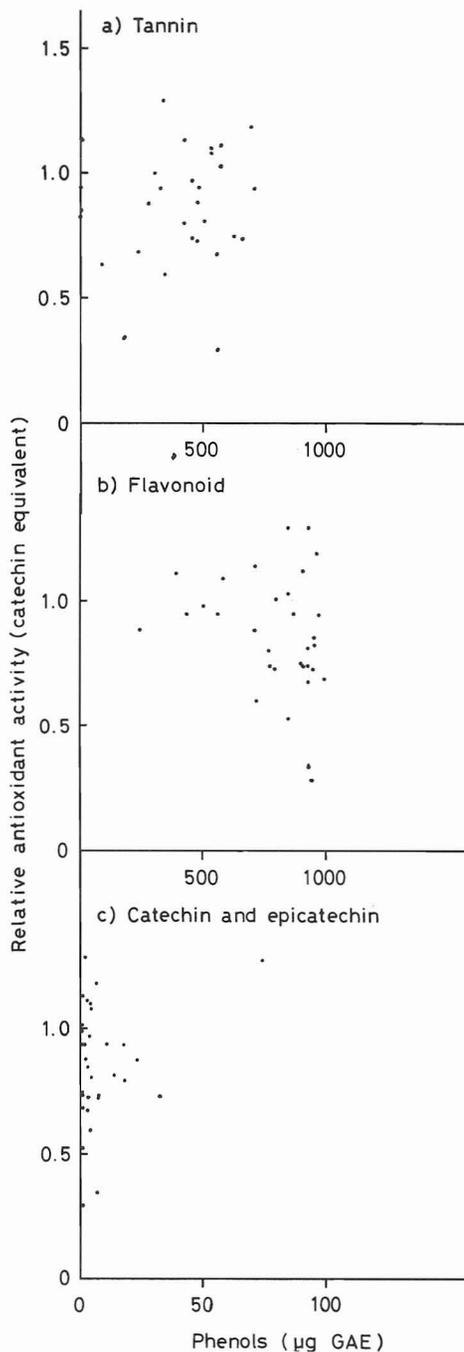


Fig. 6. Relationship between the amounts of various phenolic fractions from skins and their antioxidant activities.

Table 2. Antioxidant activities of seed and skin phenols.*

Variety		Seeds		Skins		
		POVs/POVc (meq/kg)	Antioxidant activity (catechin equivalent)	POVs/POVc (meq/kg)	Antioxidant activity (catechin equivalent)	
<i>Vitis vinifera</i>	Koshu	297.3 / 422.4	0.48	230.1 / 422.4	0.73	
	Koshu Sanjaku	202.0 / 302.8	0.38	213.8 / 302.8	0.34	
	Chardonnay	170.1 / 307.3	0.52	98.1 / 307.3	0.80	
	Riesling	248.1 / 355.2	0.41	90.1 / 355.2	1.01	
	Semillon	270.9 / 435.0	0.63	189.7 / 435.0	0.93	
	Pinot Gris	209.8 / 427.8	0.83	95.7 / 427.8	1.27	
	Sauvignon Blanc	149.1 / 409.4	0.99	101.7 / 409.4	1.17	
	Saint Emilion	81.4 / 217.9	0.52	140.9 / 217.9	0.29	
	Sylvaner	208.7 / 352.1	0.55	172.7 / 352.1	0.68	
	Cabernet Sauvignon	353.0 / 414.0	0.23	219.9 / 414.0	0.74	
	Cabernet Franc	153.5 / 313.0	0.61	123.5 / 313.0	0.72	
	Pinot Noir	117.1 / 368.5	0.96	80.5 / 368.5	1.10	
	Arumena	159.5 / 359.2	0.76	168.4 / 359.2	0.73	
		Suntory Blanc	241.7 / 365.8	0.47	190.2 / 365.8	0.67
		Jubileum 75	267.8 / 408.7	0.54	273.1 / 408.7	0.52
		Zala Gyongye	116.7 / 329.9	0.81	142.0 / 329.9	0.72
		Ezer Furtu	172.8 / 455.1	1.04	233.5 / 455.1	0.84
		Egri Csillagok No. 26	180.2 / 389.4	0.84	196.5 / 389.4	0.73
	Egri Csillagok No. 28	176.4 / 360.2	0.70	114.9 / 360.2	0.93	
	Egri Csillagok No. 34	147.6 / 336.1	0.72	122.9 / 336.1	0.81	
	Egri Csillagok No. 40	129.9 / 411.3	1.07	77.8 / 411.3	1.27	
	Muscat Bailey A	213.1 / 409.9	0.75	165.7 / 409.9	0.93	
	Bailey Alicante A	281.9 / 415.2	0.51	186.8 / 415.2	0.87	
	Cabernet Suntory	225.0 / 337.1	0.43	182.7 / 337.1	0.59	
	Seibel 8745	158.5 / 366.0	0.79	136.5 / 366.0	0.87	
	Csaba 162	230.4 / 435.2	0.78	227.4 / 435.2	0.79	
	Zweigelt Rebe	209.9 / 356.6	0.56	97.7 / 356.6	0.99	
	Egri Csillagok No. 7	164.9 / 471.8	1.17	177.2 / 471.8	1.12	
	Bujtur	198.9 / 451.2	0.96	207.4 / 451.2	0.93	
<i>Vitis amurensis</i>	Yamanashi	182.0 / 323.3	0.54	158.9 / 323.3	0.63	
<i>Vitis coignetiae</i>	Misaka	147.9 / 396.9	0.95	115.9 / 396.9	1.07	
	Tomioka	167.8 / 318.3	0.57	67.7 / 318.3	0.96	
	Ikeda	241.9 / 417.4	0.67	130.6 / 417.4	1.09	

* A 125 µg (GAE) of phenols was used for the determination of antioxidant activity.

Table 3. Tannin and flavonoid contents of seed and skin phenols.

Variety	Seeds		Skins		
	Tannins	Flavonoids	Tannins	Flavonoids	
(μg , GAE/mg total phenol)					
<i>Vitis vinifera</i>	Koshu	5 8 0	9 0 1	5 4 3	9 1 3
	Koshu Sanjaku	7 6 9	9 6 6	1 7 6	9 1 4
	Chardonnay	6 8 5	9 7 9	4 9 7	9 1 3
	Riesling	7 8 5	9 8 9	5 6 2	8 3 4
	Semillon	7 4 6	9 8 4	5 9 9	9 6 0
	Pinot Gris	5 1 9	9 8 6	3 4 1	9 1 6
	Sauvignon Blanc	4 5 5	9 7 9	6 8 9	9 5 0
	Saint Emilion	7 9 7	9 8 3	5 4 1	9 2 8
	Sylvaner	6 6 5	9 9 0	2 3 1	9 8 0
	Cabernet Sauvignon	7 9 4	9 7 5	6 1 4	8 8 7
	Cabernet Franc	7 4 0	9 7 4	4 6 5	7 8 3
	Pinot Noir	5 1 8	9 7 8	5 6 4	8 9 4
	Arumena	5 4 8	9 6 9	6 4 8	8 9 9
Hybrid	Suntory Blanc	7 0 6	9 8 2	5 4 3	9 1 3
	Jubileum 75	7 3 0	9 8 1	0	8 3 6
	Zala Gyöngye	4 9 9	9 8 2	0	9 3 5
	Ezer Furtu	5 8 6	9 8 6	4	9 4 1
	Egri Csillagok No. 26	2 1 0	9 3 0	0	9 1 4
	Egri Csillagok No. 28	2 8 0	9 6 8	0	8 6 0
	Egri Csillagok No. 34	5 6 3	9 7 8	0	9 3 9
	Egri Csillagok No. 40	3 7 8	9 8 2	0	8 3 7
	Muscat Bailey A	4 4 9	9 5 0	3 2 1	4 2 9
	Bailey Alicante A	4 8 4	9 5 4	2 7 4	2 4 2
	Cabernet Suntory	6 3 2	9 7 2	3 4 0	7 0 8
	Seibel 8745	4 6 0	9 7 1	4 7 0	7 0 0
	Csaba 162	7 7 6	9 7 7	4 1 3	7 5 9
	Zweigelt Rebe	6 1 8	9 7 9	2 9 8	7 8 9
	Egri Csillagok No. 7	5 1 5	9 7 3	4 1 7	7 0 3
Bujtur	4 9 5	9 1 5	4 7 3	5 5 3	
<i>Vitis amurensis</i>	Yamanashi	4 6 4	8 4 7	8 5	0
<i>Vitis coignetiae</i>	Misaka	3 0 1	8 1 0	5 2 3	5 7 8
	Tomioka	5 6 6	9 5 2	4 4 2	4 9 7
	Ikeda	4 2 1	9 2 7	5 2 5	3 8 8

Table 4. Catechin and epicatechin contents of seed and skin phenols.

Variety	Seeds				Skins		
	Catechin	Epicatechin	Catechin +	Catechin	Epicatechin	Catechin +	Epicatechin
	(μg/mg total phenol)				(μg/mg total phenol)		
<i>Vitis vinifera</i>	Koshu	2.5	7.2	9.7	6.7	0.4	7.1
	Koshu Sanjaku	1.3	2.0	3.3	3.6	3.2	6.8
	Chardonnay	15.0	13.4	28.4	3.2	0.8	4.0
	Riesling	1.7	0.8	2.5	0.3	0.0	0.3
	Semillon	2.5	0.9	3.4	1.1	0.0	1.1
	Pinot Gris	1.3	13.1	14.4	46.7	25.9	72.6
	Sauvignon Blanc	80.6	53.4	134.0	4.8	1.3	5.9
	Saint Emilion	1.0	0.1	1.1	0.0	0.7	0.7
	Sylvaner	7.0	3.5	10.5	0.9	0.0	0.9
	Cabernet Sauvignon	2.6	0.8	3.4	0.0	0.4	0.4
	Cabernet Franc	2.2	1.5	3.7	0.0	7.0	7.0
	Pinot Noir	53.5	33.9	87.4	1.0	1.0	2.0
	Arumonia	24.5	15.9	40.4	0.0	0.4	0.4
	Hybrid	Suntory Blanc	1.3	13.1	14.4	2.2	0.0
Jubileum 75		7.9	2.2	10.1	1.0	0.0	1.0
Zala Gyongye		42.9	33.0	75.9	2.3	0.2	2.5
Ezer Furtu		25.6	22.6	48.2	2.2	0.2	2.4
Egri Csillagok No. 26		49.0	48.8	97.8	0.3	0.0	0.3
Egri Csillagok No. 28		49.4	54.3	103.7	11.6	5.5	17.1
Egri Csillagok No. 34		37.0	18.5	55.5	10.3	2.9	13.2
Egri Csillagok No. 40		92.6	59.7	152.3	0.8	0.3	1.1
Muscat Bailey A		6.1	9.5	15.6	3.0	7.2	10.2
Bailey Alicante A		0.4	43.2	43.6	3.3	19.2	22.5
Cabernet Suntory		14.0	10.0	24.0	2.2	1.6	3.8
Seibel 8745		41.9	9.4	51.3	1.7	0.0	1.7
Csaba 162		19.6	5.1	24.7	10.6	7.1	17.7
Zweigelt Rebe		11.4	19.5	30.9	0.5	0.0	0.5
Egri Csillagok No. 7		34.1	28.1	62.2	0.2	0.0	0.2
Bujtur		7.9	8.1	16.0	0.0	0.0	0.0
<i>Vitis amurensis</i>	Yamanashi	0.7	0.5	1.2	4.1	27.7	31.8
<i>Vitis coignetiae</i>	Misaka	1.0	2.0	3.0	1.2	2.7	3.9
	Tomioaka	0.8	0.2	1.0	2.9	0.4	3.3
	Ikeda	0.0	0.0	0.0	2.2	1.2	3.4

関係にある。以上種子フェノールをまとめると、フラボノイドポリマーなど比較的高分子物質を含むタンニン含量が低い程抗酸化活性を有し、フラボノイドモノマーのカテキン、エピカテキンの含量が高い程活性が強い。このことから抗酸化性を発揮する主体は低分子フラボノイドであることが示唆された。一方、果皮フェノールについてはタンニン、フラボノイド、カテキンとエピカテキンの各含量と抗酸化活性との関連性は種子の場合のようにはっきり現われていない。カテキン、エピカテキン含量がほとんどない場合でも抗酸化活性があるが、フラボノイド含量の高いところで比較的抗酸化活性が高いものがあることからカテキンやエピカテキン以外のフラボノイドが抗酸化活性を發揮しているものと推定する。

要 約

33ブドウ品種の種子及び果皮から50%エタノールを用いてフェノール化合物を抽出し、全フェノール、タンニン、フラボノイド、カテキン、およびエピカテキン量を調べた。各々のフェノール成分は品種間でかなり差が認められた。

33品種の種子及び果皮から抽出した全フェノールについてリノール酸を基質として抗酸化活性を調べた結果、品種によりかなり差が示された。これは種子及び果皮フェノールの組成の違いによるものと考え、抗酸化活性と各フェノール成分との相関関係を調べた。その結果、種子フェノールはタンニン含量の比較的低い品種に抗酸化活性の高いものが認められ、またフラボノイド含量が同じ場合でも抗酸化活性に差が認められた。そこで、フラボノイドモノマーであるカテキン及びエピカテキンの含量を調べ抗酸化活性との関連を検討したところ、カテキンとエピカテキンの含量に比例して抗酸化活性は上昇した。これらのことからブドウ

種子フェノールの組成と抗酸化活性の関係から、種子フェノールの抗酸化性は主に低分子フラボノイドに由来することが推定される。しかし、果皮フェノールの組成と抗酸化活性との明確な関連性は見い出せなかった。

終りに、実験の一部に協力いただいた雨宮左京氏に、またブドウの品種名について助言をいただきましたサントリー株式会社、酒類研究所、ブドウ栽培研究室の佐野孝氏及び北尾幸吉雄氏に深謝します。

文 献

- 1) 横塚弘毅, 櫛田忠衛: 山梨大醗研報告, 18, 43 (1983).
- 2) 横塚弘毅, 松土俊秀, 野崎一彦, 櫛田忠衛: 山梨大醗研報告, 18, 51 (1983).
- 3) Leis, E. T., Watts, B. M.: *Food Res.*, 23, 274 (1958).
- 4) Pratt, D. E., Watts, B. M.: *J. Food Sci.*, 29, 27 (1964).
- 5) Hennic, K., Burkkardt, R.: *Am. J. Enol. Vitic.*, 11, 64 (1960).
- 6) 横塚弘毅, 丹沢恒正, 荻原隆徳, 二木弘, 加藤泉, 櫛田忠衛: 山梨大醗研報告, 18, 37 (1983).
- 7) Kramling, T. E., Singleton V. L.: *Am. J. Enol. Vitic.*, 20, 86 (1969).
- 8) Peri, C., Pompei, C.: *Am. J. Enol. Vitic.*, 22, 55 (1971).
- 9) El Sayed, A. S., Lue, B. S.: *J. Food Sci.*, 30, 1016 (1965).
- 10) Yokotsuka, K., Shinkai, S., Kushida, T.: *J. Ferment. Technol.*, 58, 107 (1980).
- 11) 日本油化学協会編: 基準油脂分析試験法, 再版(朝倉書店), P170 (1967).

(1984・9・13受付)