

## 成熟に伴うハマナス果実の成分変化 (Ⅱ) (有機酸およびポリフェノール)

若本由加里

前報<sup>1)</sup>に引き続き、ハマナス果実の成熟に伴う成分の変化について調査を実施した。本年度は、有機酸の組成およびポリフェノールについて検討した。

なお、有機酸組成分析にあたりご協力をいただきました、青森県ふるさと食品研究センターの能登谷主任研究員に厚くお礼申し上げます。

### 実験方法

#### 1. 試料

下北地域海岸沿いに自生するハマナス。

平成15年8月～9月にかけて、下北ブランド研究開発センター構内、横浜町から採集した。

#### 2. 調査項目及び方法

##### (1) 有機酸組成

##### ア. 調製法

冷凍保存(−20℃)した果実の果肉部をおろし金で擦り、これから約2gを分取して、イオン交換水を加えホモジナイズし、50mLに定容した。これを遠心分離して上澄みを0.45μmのフィルターでろ過したものを分析試料とした。

##### イ. 分析条件

使用機器：東京理科 カルボン酸分析計 S-3000

カラム：HC-5-500 高分離型

カラム温度：40℃

移動相：0.2N塩酸溶液

反応液：0.01M塩酸*o*-ニトロフェニルヒドラジン (0.1N塩酸溶液)

0.15M 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl-carbodiimide hydrochloride

1.5 N NaOH

流速：0.25mL/min (溶離液、反応液とも)

注入量：100μL

検出器：日本分光 UV-970；波長530nm

##### ウ. 検量線の作成

同定のための標品は、下記9種の有機酸を使用した。これらを0.2N塩酸溶液に溶解し、10mM溶液を調製した。調製した10mM溶液から各1mL分取し、10mLに定容して1mMの標準溶液を調製した。

① Sodium Glucuronate Monohydrate (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NaO<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O) Wako Chemi.

② DL-Pyroglutamic Acid (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>) Kanto Chemi.

③ Lithium Lactate (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>LiO<sub>3</sub>) Kanto Chemi.

- ④ Sodium Acetate Trihydrate ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) Kanto Chemi.
- ⑤ Sodium Pyruvate ( $\text{CH}_3\text{COCOONa}$ ) Kanto Chemi.
- ⑥ Sodium Formate ( $\text{HCOONa}$ ) Kanto Chemi.
- ⑦ DL-Malic Acid ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$ ) Kanto Chemi.
- ⑧ Citric Acid Monohydrate ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) Kanto Chemi.
- ⑨ Succinic Acid ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ) Kanto Chemi.

## (2) ポリフェノール

冷凍保存した果実の果肉部から約0.5gを分取して、80%メタノールで乳鉢磨砕した。磨砕物を遠心分離して上澄みを分取し、残渣に80%エタノールを加えて再び磨砕抽出を行い、これを4回繰り返した。上澄みを集め50mLに定容して、フォーリン-デニス法<sup>2)</sup>により定量した。すなわち、蒸留水7.2mLに80%メタノールで10倍希釈した抽出液を3.0mLとフォーリン試薬0.6mLを加え攪拌し、飽和炭酸ナトリウム1.2mLを加えた後、室温に60分間放置後700nmにおける吸光度を測定した。測定値は没食子酸として算出した。

## 結果および考察

### 1. 有機酸組成

カルボン酸分析計によるクロマトグラムを図1に示した。

ハマナス果実の有機酸含量を表1に、有機酸の組成を図2に示した。

前報において、果実の成熟と硬さには相関が見られたため、果実の硬さを500g、1000g、2000g、3000g、4000g、5000gのグループに分けて、成熟に伴う有機酸組成の変化を調べた。

果実中の有機酸定量結果の合計値（以下有機酸合計値）は滴定酸度（クエン酸換算）の値と近似していた。

果実中の有機酸は、クエン酸とL-リンゴ酸がほとんどであり、これらを合わせると熟度に関わらず有機酸合計値の96%内外に達し、これら2つの酸がハマナス果実の主要有機酸であることがわかった。この他、ピログルタミン酸、ギ酸、コハク酸、グルクロン酸、乳酸、酢酸、ピルビン酸が検出された。また、コハク酸の後に溶出してくる未確認のピーク成分は同定するに至らなかった。ギ酸～ピルビン酸は合計で概ね2%以下であったため、これらをまとめてその他有機酸とした。

次に、構成割合の大きいクエン酸とL-リンゴ酸の組成変化を見ると、硬さが5000gの未熟な果実では、クエン酸は有機酸合計値の約47%、L-リンゴ酸は約46%と同程度含まれているが、クエン酸は成熟に伴いその割合を増していき、果実の硬さが1000gになると、有機酸合計値の約80%を占め、一方L-リンゴ酸は減少していき、約15%まで低下した。

一般に果実中の有機酸は未熟な果実で含有量が高く、成熟に伴い減少するものが多い<sup>3)</sup>。ただし、追熟現象がみられるバナナでは、追熟に伴いリンゴ酸やクエン酸などが増加する<sup>4)</sup>。ハマナス果実は、成熟に伴い有機酸合計値が増加する傾向を示し、リンゴ酸は減少する傾向を示した。この内容についてはなお未検討であり、今後検討を要する。

なお、成熟果実の有機酸組成は、クエン酸が73.2～90.2%、L-リンゴ酸が、7.8～24.9%、ピログルタミン酸が0.4～3.5%、その他有機酸が合計で0.9～3.2%であった。

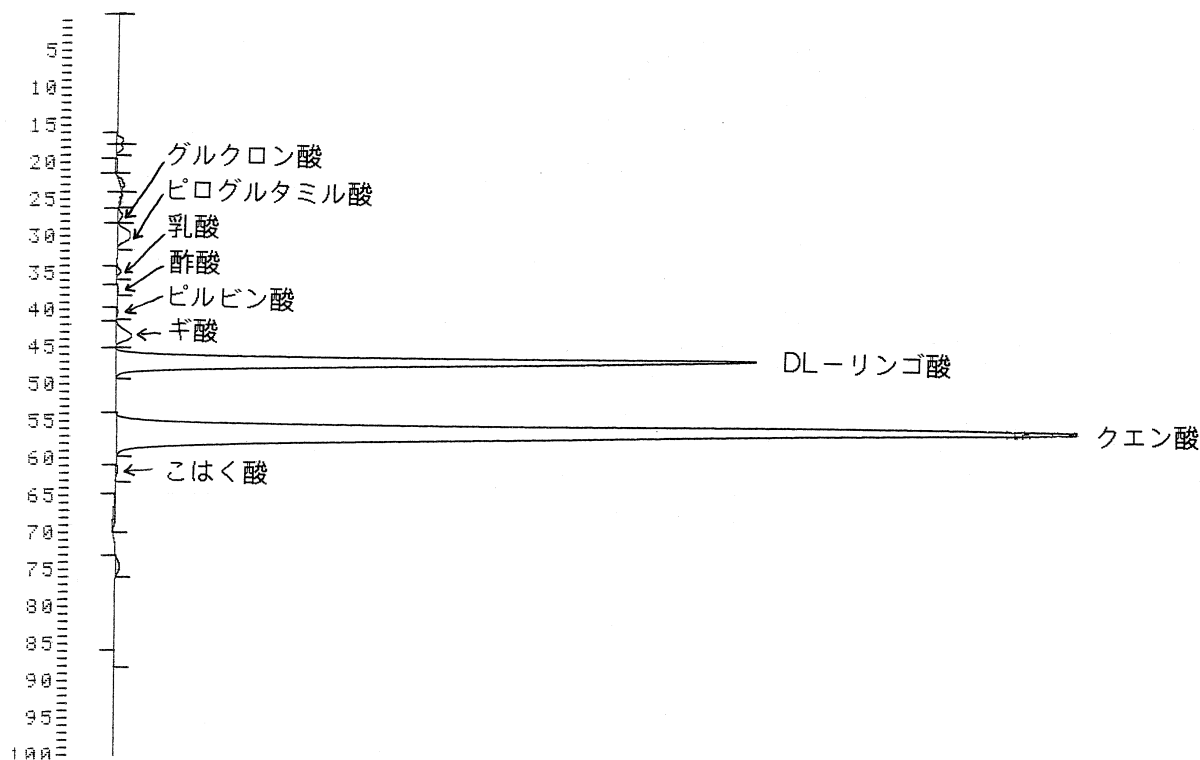


図1 ハマナス果実有機酸のクロマトグラム

表1 硬さ別有機酸含量

サンプル	硬さ (g)	クエン酸 (mg/100g)	L-リンゴ酸 (mg/100g)	ピログルタミン酸 (mg/100g)	ギ酸 (mg/100g)	コハク酸 (mg/100g)
硬さ500g	501.3 ± 56.1	1330.1 ± 271.9	314.8 ± 96.8	18.0 ± 11.0	13.3 ± 5.8	1.7 ± 1.3
硬さ1000g	1006.9 ± 80.0	1226.1 ± 233.4	225.5 ± 73.1	33.1 ± 17.5	14.6 ± 4.8	1.9 ± 2.0
硬さ2000g	1994.7 ± 143.3	1022.5 ± 221.9	194.4 ± 21.6	24.9 ± 7.0	13.2 ± 2.9	2.9 ± 2.0
硬さ3000g	3044.7 ± 292.2	974.0 ± 190.6	221.6 ± 91.1	46.2 ± 17.3	13.8 ± 5.5	1.1 ± 1.7
硬さ4000g	4049.4 ± 97.5	672.0 ± 91.1	239.8 ± 77.5	19.1 ± 9.1	9.7 ± 4.3	2.2 ± 2.1
硬さ5000g	5184.3 ± 398.6	410.0 ± 184.2	404.7 ± 118.3	50.7 ± 31.8	12.2 ± 3.0	2.6 ± 2.2

サンプル	グルクロン酸 (mg/100g)	乳酸 (mg/100g)	酢酸 (mg/100g)	ピルビン酸 (mg/100g)	有機酸合計 (mg/100g)	滴定酸度 <sup>*1</sup> (mg/100g)
硬さ500g	7.2 ± 5.9	0.9 ± 1.4	0.8 ± 0.3	0.2 ± 0.3	1687.0	1540
硬さ1000g	10.1 ± 8.1	1.4 ± 1.7	0.7 ± 0.2	0.2 ± 0.2	1513.5	1400
硬さ2000g	3.0 ± 1.9	1.0 ± 0.7	0.5 ± 0.2	0.3 ± 0.0	1262.7	1100
硬さ3000g	0.7 ± 0.8	1.8 ± 1.8	0.8 ± 0.3	0.2 ± 0.3	1260.2	1060
硬さ4000g	0.2 ± 0.3	0.2 ± 0.2	0.8 ± 0.3	0.2 ± 0.1	944.2	870
硬さ5000g	0.0 ± 0.0	0.4 ± 0.8	0.6 ± 0.2	0.1 ± 0.1	881.3	690

\* 1 滴定酸度はクエン酸換算

## 2. ポリフェノール

硬さとポリフェノール含量の関係を表2、図3に示した。

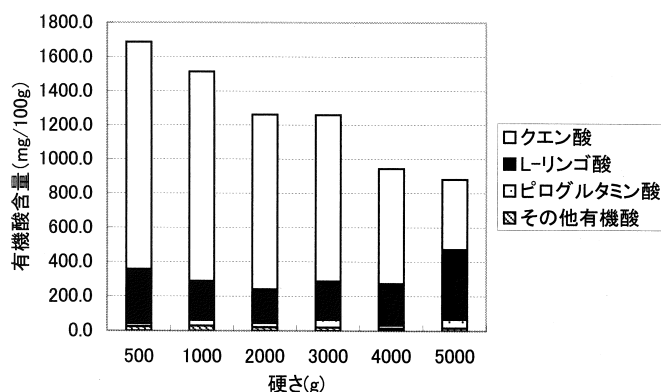


図2 有機酸の組成

ポリフェノールは硬さとの相関が見られず、ほとんど変化が見られなかった。ポリフェノール含量は熟度に関わらず1140~2301mg/100g含まれていた。対照としてリンゴを分析したところ、そのポリフェノール含量は、61mg/100g、102mg/100gであった。また、辻ら<sup>5)</sup>によっても、リンゴ47~67mg/100g、スモモ93~157mg/100gと報告されており、ハマナスのポリフェノール含量はかなり高いことがわかった。

また、ポリフェノールはフォリンーデニス法に準じて測定したが、還元型ビタミンC量を差し引いて算出している例<sup>6)</sup>も見られるため、還元型ビタミンC量との相関を検討した。その結果を図4に示したが、還元型ビタミンC量の約95%が没食子酸量に相当することがわかった。

表2 硬さ別ポリフェノール含量

果実	硬さ	ポリフェノール含量 (mg/100g)
ハマナス	500	1672 ± 86
	1000	1810 ± 311
	2000	1480 ± 181
	3000	1437 ± 77
	4000	1558 ± 96
	5000	1716 ± 174
リンゴ		61
リンゴ		102

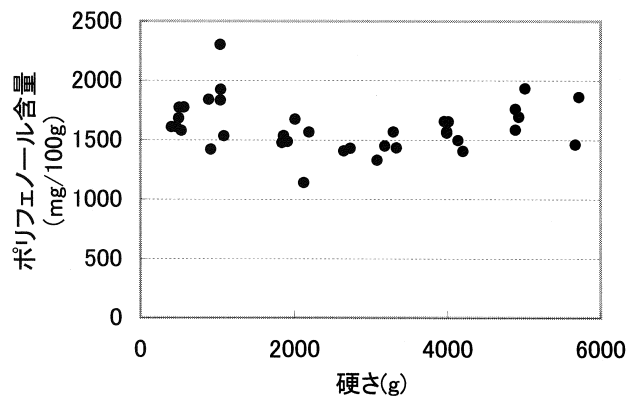


図3 硬さとポリフェノール含量の関係

これを考慮すれば、ハマナス果実の還元型ビタミンCは、前報<sup>1)</sup>より約752mg/100g含まれているので、ポリフェノール含量は426~1587mg/100g程度と推定することができる。

### 3. まとめ

ハマナス果実の成熟に伴い、クエン酸が増加し、リンゴ酸が減少する傾向が見られた。

成熟した果実の有機酸組成は、クエン酸が

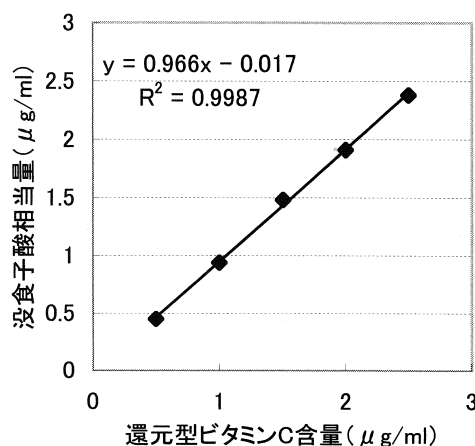


図4 没食子酸と還元型ビタミンCの相関

73.2～90.2%と最も多く含まれ、次いでリンゴ酸が多く、この2種類の酸で果実に含まれる有機酸の約96%を占めた。

果実のポリフェノールは、成熟に伴う含量の変化は見られず、1140～2301mg/100g含まれていた。しかし、このポリフェノール含量には還元型ビタミンCの量が含まれており、このことを考慮すると426～1587mg/100g程度と推定された。

## 文 献

- 1) 若本由加里：成熟に伴うハマナス果実の成分変化. 下北ブランド研究開発センター試験研究報告、2003；2：53－60
- 2) 津志田藤二郎：篠原和毅ほか編著、「食品機能研究法」光琳、東京、2000；318－322.
- 3) 伊藤三郎：「果実の科学」朝倉書店、東京、2001；34.
- 4) 緒方邦安編：「青果保蔵汎論」健帛社、東京、1977；52.
- 5) 辻政雄ほか：地域農産物による機能性食品の開発. 山梨県工業技術センター研究報告、2001；15：34－40
- 6) 栗林剛ほか：特産果実加工品の抗酸化性に関する研究. 長野食工試研報、2002；30：35－37