

野菜・果実中のポリフェノール化合物の 分別定量と褐変現象について

下橋 淳子 寺田 和子

Fractional Quantification of Polyphenol Compound and Browning in Vegetables and Fruits

Atsuko SHIMOHASHI Kazuko TERADA

緒言

野菜、果実中には種々の色素が含まれ、その美しい色を保つ調理、加工法は食欲を増す一つの要因である。

しかし、新鮮な野菜や果実も、その組織を傷つけるとしだいに褐変し、食品にマイナスのイメージを与えることになる。

このような褐変現象は、一般にポリフェノール化合物、すなわちタンニンに起因すると言われるが、タンニンはカロチノイドやフラボノイドのように、特定の共通した母核を持つ化合物ではない。

タンニンという名称は、現在は化学構造がかなり異なった物質も多数含み、植物の褐変現象の原因となる無色のポリフェノール化合物の総称として用いられることが多い。

ポリフェノール化合物は、これを含む植物の種類、部位、成熟度などによって性質が異なり、不安定で容易に酸化重合しやすく、これに起因する食品化学的現象は数多く知られているにもかかわらず、その詳細は未解決の部分が多いように思われる。

今回、著者らは褐変現象の顕著な野菜5種類と、果実6種類を試料とし、全ポリフェノール化合物、フラバノール型タンニン、クロロゲン酸等の分別定量を行なった。

さらに、測色色差計により切断面の色調変化についても観察し、野菜、果実中のポリフェノール化合物の含量と褐変現象との関係について検討してみた。

実験

1. 試料

- | | |
|-----|---|
| 野菜類 | じゃがいも、さつまいも、なす、ごぼう、れんこん の5種類 |
| 果実類 | あんず、すもも(大石早生)、なし(サンセーキ・二十世紀・豊水)、びわ、もも(白桃)、りんご(フジ・王琳・ジョナゴールド・紅玉)の6種類11品種 |

2. 方法

(1)試料液の調製

試料の皮を除き、5~20gをホモジナイザーで破碎した後、脱イオン水で200ml定容とした。

これをNo.5Aのろ紙で吸引ろ過し、試料液とした。

(2)ポリフェノール化合物の分別定量

- ①全ポリフェノール； Folin-Denis法^{1),2)}
- ②フラバノール型タンニン； バニリン-硫酸法¹⁾
- ③クロロゲン酸； ジアゾ法^{1),3)}
- ④会合型タンニン¹⁾； Löwenthal法⁴⁾によりゼラチン処理した試料液を Folin-Denis法にて測定し、全ポリフェノール含量より差し引いて算出した。

①、②はD-カテキンを標準物質とし、③は多くの同族体、異性体の存在が考えられるが、クロロゲン酸を標準物質とした。

試料は、1種類につき3~6点ずつ測定した。

(3)切断面の色調

試料をフッ素加工した包丁で切断し、切断面を切断直後(0)、4、24時間後に測色色差計(日本電色ND-Σ90)により反射で測定し、同一試料を3

回測定した平均値としてL, a, b値を得た。

さらに、△Eを算出し、前回の測定値との色差を示した。

結果および考察

表1に野菜類のポリフェノール化合物の各成分含量を示した。

全ポリフェノール含量は、D-カテキンを標準物質として測定したが、表1に示すように、野菜類では種類によって全ポリフェノール含量はかなり異なっていた。

褐変しやすい野菜として試料としたものの中で、れんこんの全ポリフェノール含量は219~369mg%で最も高い値を示し、さつまいもの同含量は43~55mg%で最も低い値を示していた。

フラバノール型タンニンは、フラバノールを基本構造とするタンニンで、カテキン、ロイコアントシアンおよびこれらの重合したものをいう。この含量もD-カテキンとして測定した。

れんこんは、全ポリフェノール含量の65%程度を

フラバノール型タンニンで占めていた。しかし、じゃがいも、ごぼうでは全ポリフェノール含量の16~17%程度、なす、さつまいもでは10%程度であり、種類により含有比率に大きな差が見られた。

クロロゲン酸含量は、同じ種類の試料でも他の成分に比較して、個体差の見られるものが多かった。

ごぼうのクロロゲン酸含量は、18~25mg%と試料中最も低い値を示し、れんこんでは最高185mg%と高値を示すものもあった。

表2に果実類のポリフェノール化合物の各成分含量を示した。

果実類では、褐変しやすい果実としてイバラ科の果実を6種類11品目選んだ。

表2に示すように、果実類の全ポリフェノール含量も種類によって異なっていたが、なしに比べてりんごでは品種による含量の違いが見られた。

あんずは、これらの試料の中では全ポリフェノール含量が最も低い値を示した。

果実類でも種類および同一果実でも品種によって、全ポリフェノール含量に占めるフラバノール型タンニン含量の割合は異なっていた。

表1 野菜類のポリフェノール化合物の各成分含量

試料	成分	全ポリフェノール (D-カテキンとして)	フラバノール型タンニン (D-カテキンとして)	クロロゲン酸
じゃがいも		69~81 mg%	8~19 mg%	27~63mg%
さつまいも		43~55	4~5	42~74
なす		55~66	3~8	26~29
ごぼう		80~108	9~22	18~25
れんこん		219~369	152~275	89~185

表2 果実類のポリフェノール化合物の各成分含量

試料	成分	全ポリフェノール (D-カテキンとして)	フラバノール型タンニン (D-カテキンとして)	クロロゲン酸
あんず		15~20 mg%	3~5 mg%	16~21mg%
すもも (大石早生)		83~90	23~44	77~95
なし				
(サンセーキ)		26~31	20~40	33~48
(二十世紀)		20~37	21~40	30~38
(豊水)		19~32	17~24	32~52
びわ		68~88	5~16	90~98
もも (白桃)		52~65	16~29	62~68
りんご				
(フジ)		61~73	11~25	68~75
(玉琳)		81~101	99~135	94~126
(ジョナゴールド)		83~118	58~143	116~159
(紅玉)		76~81	34~38	102~174

なしやりんごの中で、全ポリフェノール含量より、フラバノール型タンニン含量の方が高い値を示す試料もあったが、これは、多くの異性体、同族体が存在し、重合度もさまざまに不安定な成分をすべてD-カテキンとして算出したためと考えられる。

フラバノール型タンニン含量の全ポリフェノール含量に占める割合は、なしとりんごの王琳、ジョナゴールドではほぼ100%であったが、紅玉は約45%、ももすももは約40%、フジとあんずは約25%、びわは約15%であった。

測定結果から、野菜類よりも果実類の方がフラバノール型タンニン含量の全ポリフェノール含量に占める割合の高いものが多い傾向が見られた。

果実類のクロロゲン酸含量も、種類、品種によって含量にバラツキが見られた。

りんごのうち、ジョナゴールドや紅玉は特にその傾向が顕著であったが、あんずでは含量がほぼ同じで最も低い値を示していた。

表3に各試料中の会合型タンニンの割合を示した。

会合型タンニンは、カテキンとロイコアントシアニンが弱い結合力で会合しているものである。

野菜類ではれんこんが約50%前後の会合型タンニンを含有していたが、じゃがいも、ごぼうでは10%

程度でありさつまいもとなすでは、0%であった。

果実類では、すももは6~36%、ジョナゴールドは7~19%、王琳は31%以下、紅玉は22%以下の会合型タンニンを含有していたが、あんず、なし、びわ、ももでは会合型タンニンは存在せず、カテキン類やロイコアントシアニン類が、遊離型で存在していることが示唆された。

文献¹⁾によると、未熟果では全ポリフェノール化合物の約80%が会合型タンニンであるとされている。今回の測定結果から、会合型タンニンは成熟に伴って減少するのではないかと考えられた。

表4に野菜類、表5に果実類の測色色差計による切断面の色調の経時的変化を示した。

色差 ΔE は、3.0以上になると‘目立つほどに’6.0以上では‘大いに’色調の差が感知できることを示す数値である。

あんずとなしでは豊水を除き、野菜類、果実類の全試料において切断直後と4時間後の色差は3.0以上を示し、客観的なデータからも明らかに色調に差が認められた。

4時間後と24時間後も、ほとんどの試料は目立った色調の変化を示しているが、色調の変化の程度は小さかった。

全体的に、色調に見られる変化は、L値(明るさ)が低下し、a値(赤味度)とb値(黄味度)が高くなり、褐変化が進行していることを示していた。

表3 野菜類および果実類の会合型タンニンの割合

	試料	会合型タンニン
野菜類	じゃがいも	6~10%
	さつまいも	0
果実類	なす	0
	ごぼう	9~11
	れんこん	47~61
果実類	あんず	0
	すもも (大石早生)	6~36
	なし	
	サンセーキ	0
	二十世紀	0
	豊水	0
	びわ	0
	もも (白桃)	0
	りんご	
	フジ	0
王琳	0~31	
ジョナゴールド	7~19	
紅玉	0~22	

表4 野菜類の色調変化

試料	経過時間	L	a	b	ΔE
じゃがいも	0	68.76	-0.81	21.12	
	4	46.31	1.81	12.92	24.04
	24	40.52	2.47	12.53	5.84
さつまいも	0	82.59	-2.42	25.13	
	4	80.70	-1.77	20.47	5.07
	24	80.24	-1.70	19.20	1.35
なす	0	84.01	-4.47	18.70	
	4	83.49	-0.84	20.39	4.04
	24	81.52	-0.01	22.90	3.30
ごぼう	0	64.20	3.91	18.72	
	4	83.49	12.56	24.88	22.02
れんこん	0	54.89	1.36	14.16	
	4	63.13	4.52	13.39	8.89

L=明るさ a=赤味度 b=黄味度 ΔE =色差
 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$

表5 果実類の色調変化

試料	経過時間	L	a	b	△E
あんず	0	47.03	21.22	24.29	2.16 3.16
	4	45.07	21.85	23.64	
	24	42.44	23.30	22.66	
すもも 大石早生	0	49.30	1.97	20.19	20.48 11.92
	4	69.07	4.61	24.82	
	24	74.24	9.33	34.47	
なし サンセーキ	0	65.72	-1.28	13.85	3.63 3.66
	4	62.18	-0.95	13.10	
	24	58.73	-0.10	12.49	
なし 二十世紀	0	65.88	-1.29	12.95	5.47 2.09
	4	60.70	-0.13	14.25	
	24	58.73	0.50	13.96	
なし 豊水	0	61.54	-1.81	11.13	2.73 3.63
	4	58.90	-1.78	10.43	
	24	55.36	-0.99	10.51	
びわ	0	55.42	16.30	27.30	23.41 11.09
	4	78.19	24.03	33.32	
	24	68.54	29.37	32.27	
もも 白桃	0	68.41	5.76	16.76	10.48 5.98
	4	59.81	9.07	21.75	
	24	53.97	9.95	20.80	
りんご フジ	0	79.10	-2.60	21.06	13.22 3.89
	4	68.25	3.22	25.87	
	24	65.62	1.50	23.58	
りんご 王琳	0	79.56	-3.09	19.56	11.40 1.81
	4	69.26	0.77	22.54	
	24	67.77	-0.23	22.34	
りんご ジョナゴールド	0	79.10	-3.43	24.45	9.45 2.07
	4	70.37	0.25	25.53	
	24	69.54	0.97	24.06	
りんご 紅玉	0	80.04	-4.02	23.82	8.88 3.53
	4	72.83	0.93	25.33	
	24	71.84	0.15	23.45	

L = 明るさ a = 赤味度 b = 黄味度 △E = 色差
 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$

試料は、あんずとびわ以外は、切断面が白色に近いものであったが、あんずはびわよりも切断面がさらに濃い黄赤色であるため、他の試料に比較して色差の変化が小さく、4時間後では色差が1.5~3.0の範囲で‘感知されるほどの’変化、24時間後に‘目立つほどの’変化が認められた。

ごぼうは、褐変というよりも、時間の経過と共に赤変していった。

a 値の増加が他の試料よりもかなり大きく、明度も増加して、他の試料とは異なった色調の変化を示していた。

中林ら³⁾は、ももの褐変現象についての実験で、品種による褐変の強弱は、ポリフェノールオキシダーゼ活性の強弱によるのではなく、基質となるポリフェノール成分含量の多少に起因するとしている。

野菜類では全ポリフェノール含量の少ないさつまいもやなすは色差が低値を示し、全ポリフェノール含量が多くなると色差も△Eが6.0~12.0を超える高値になって、‘大いに’変化が認められる色調変化を示していた。

また、果実類では、全ポリフェノール含量が試料中最も少なかったあんずの色差が最低値を示し、次いで全ポリフェノール含量が少なかったなしの色差も低値を示していた。

今回の実験でも全ポリフェノール含量の多少と褐変の程度との間には順相関的な関係が認められた。

しかし、フラバノール型タンニンの割合や会合型タンニンの割合、またクロロゲン酸含量と褐変の程度との間には、はっきりした関係は認められなかった。

食品の褐変現象にかかわる基質となるポリフェノール化合物は、その異性体、同族体を含め数多く存在し、構造も不安定である。

さらに、ポリフェノールオキシダーゼは、これら多くのポリフェノール化合物に同じように作用するとは考えにくい。

どの食品にはどの基質がどれだけ存在し、その中で何が褐変現象の前駆物質になりやすいのかを調べていくことが、今後の課題のひとつであると考えられる。

要約

酵素と基質を含み、容易に褐変する野菜5種類と果実6種類についてポリフェノール化合物の分別定量と切断面の色調変化の測定を行ない、次の結果を得た。

- (1) 全ポリフェノール含量は、試料の種類、品種によって異なり、全ポリフェノール含量の多いものほど褐変の程度は著しかった。
- (2) フラバノール型タンニン含量の全ポリフェノール含量に占める割合は、試料の種類、品種に

よって異なっていたが、一般に果実類の方が野菜類より高く、カテキン類、ロイコアントシアニン類の多い傾向が見られた。

- (3) 会合型タンニンは、成熟果には少なく、成熟した野菜類、果実類には遊離型タンニン類が多いと考えられた。
- (4) フラバノール型タンニン含量の全ポリフェノール含量に占める割合や、会合型タンニンの割合、クロロゲン酸含量と褐変の程度との間には、はっきりした関係は認められなかった。

文献

- 1) 中林敏郎, 木村進, 加藤博通共著; 食品の変色とその化学, 光琳, 84~87 (1972)
- 2) O.Folin, W.Denis; J.Boil.Chem., 22, 2, 305~308 (1915)
- 3) 中林敏郎, 鶴飼暢雄; 食品工誌, 10, 6, 211~216 (1963)
- 4) 荒井綜一編; 食品学実験、樹林房, 78~79 (1989)