

## 加熱処理が果実のポリフェノール化合物に与える影響

平井俊次・千 裕美・近藤民恵・川俣幸一

### The Effects of the Heat Treatments on Polyphenol Chemical Compounds Content of the Fruits

Shunji HIRAI, Hiromi SEN, Tamie KONDO and Koichi KAWAMATA

**Summary** : Fruits intakes have been widely recommended in the maintenance and improvement of health in the practice of dietary habits. Many fruits contain large amounts of polyphenol like tannin (catechin), flavonoid and anthocyan. All are rich in anti-oxidants. We unfortunately, do not currently possess adequate information with regards to polyphenol levels in domestic Japanese fruits and their response to environmental stresses such as heat treatment, which is very inconvenient from the our utilizing standpoint. We therefore examined the contents and compositions of polyphenols found in eleven kinds of (thirteen varieties) fruits cultivated in Iida City and the Shimoina district region of Nagano Prefecture using high performance liquid chromatography method. We also made an analysis of the effects of heat treatment on fruit components mentioned above. Fruits used in this analysis included the Nectarine, Blueberry, Apple, Japanese apricot, Pear, Blackberry, Peach, Japanese plum, Grape, Prune, and Japanese persimmon. Our results are broadly concluded in paragraph eleven.

1. The polyphenol concentrations of our raw fruits of 100 grams were as follows. Immature Japanese persimmon (astringent over 1000mg, non-astringent over 600mg) > Blackberry (about 400mg) > Grape (about 300mg) > Japanese plum • Prune • Apple • Blueberry • Japanese Pear (about 140-200mg) > Japanese apricot • Peach • Nectarine (about 30-50mg).
2. Ratios of anthocyan occupied for all polyphenol were; Blueberry (87%), Nectarine (60%), Blackberry (42%), Apple (25%), Peach (24%), Prune (19%), Japanese plum (16%), Grape (6%) in the order of abounding. Results using Japanese domestic fruits, like the Japanese persimmon, Japanese pear, and Japanese apricot were negligible amounts.
3. Quantity of polyphenol levels found in the Japanese persimmon during November was remarkable lower than those quantity found in August, and the former levels reduced about 1/10~1/100 to the latter. Decreases of all polyphenol during this maturation seemed to be due to immobilization by condensation of soluble tannin with a removal of astringency, which was not extracted in solvent.
4. We guess that the remaining (as it were, survival) rate after heating of the polyphenol is largely influenced by fruits composition (hardness), size, oxidase activity, types of polyphenol and content, the method of heating chosen and so on.
5. Polyphenol remaining rates tended to be higher by using microwave heating than that by using boiling water. For this reason, we guess that the oxidation and

elution of polyphenols is prevented by using the microwave that has an effect of non-destructively inactivation for the polyphenol oxidase, as compared with the boiling water. Post heating remaining rates were in the case of a microwave oven: All polyphenol; 62-126%, anthocyan; 0-120%. When a boiling water was used as a heating agent: All polyphenol; 40-101%, anthocyan; 0-99%.

6. Using a mature Japanese persimmon in November, the remaining rate of polyphenol after heating exceeded 100%. From these results, we guess that tannin which became insoluble with maturation and removal of astringency is re-solubilized via heating treatment. This phenomenon was remarkable in the non-astringent Japanese persimmon.

7. The polyphenol (it is usually called the persimmon tannin) of the Japanese persimmon (astringent) was deduced by its shape and retention time of the peaks and various physical and chemical characteristics such as co-detected chemical compounds using high performance liquid chromatography, which seems to provide us a high possibility that the persimmon tannin is from over several tens kinds of polyphenol chemical compounds mixture. We guess that this multiple polyphenols of this persimmon was a mixture of various middle and secondary metabolite in the metabolic system (phenylpropanoid route, biosynthesis of lignin, flavonoid biosynthesis, etc...) of phenylalanine and tyrosine. Furthermore it seems to be also supportably this hypothesis that various related chemical compounds such as chalcone, ferulic acid, coumaric acid, caffeic acid, catechin, leucoanthocyanidin, phenylpropanoid and flavonoid were detected to a high degree and estimated in existence in astringent Japanese persimmon. Non-astringent and astringent Japanese persimmons have great differences in their polyphenol compositions in an immature state.

8. Our present analysis shows that anthocyan glycosides and anthocyan aglycones were detected in all fruits including the anthocyan. We guess that these aglycones are not formed by hydrolyzing of the anthocyan glycosides.

9. Heat treatment stability in the anthocyan is different when using different fruits types. Fruits with high stability included the Blueberry, Grape and Japanese plum. Fruits with weak stability were the Apple, Peach, Prune and Blackberry. Nectarines were of moderate stability.

10. In the fruits, it was confirmed that various polyphenol compounds such as gallic acid, protocatechuic acid, protocatechu aldehyde, gallic acid methyl ester, caffeic acid, (-)-epicatechin, chlorogenic acid, rutin, p-coumaric acid and ferulic acid were included, except for the anthocyan. Depending on fruits type, these composition proportions and stabilities by the heat treatments tend to be considerably differences.

11. The compositions and contents of the anthocyan of eleven kinds of Japanese fruits cultivated in Nagano Prefecture were confirmed.

**Key words** : 果実 (fruits), ポリフェノール (polyphenol), アントシアニン (anthocyan), クロロゲン酸 (chlorogenic acid), 加熱処理 (heat treatment)

近年は、高齢化率の上昇や生活習慣病の増加などの社会状況の変化につれて、健康に不安を抱く人々が多くなった。また、これらの健康不安は、ヒトの健康の保持・増進に役立つと考えられている機能性食品への関心の高

まりにも影響している。この機能性食品中の生理活性成分には、抗酸化作用を有するタンニン(カテキン)、フラボノイド、アントシアニンなどのポリフェノール類の関連物質が多い。これらの物質は、極めて種類が多く、

また、物理化学的な特性も多様で、かつ、不安定である。そのため、個々の機能性成分の定性・定量分析はかなり煩雑で、多くの時間と経費が必要になる。それゆえに、果実の成分に関する研究<sup>1-21)</sup>は数多く報告されているが、果実の特産地である長野県産の果実のポリフェノール量、および、その果実の加熱処理に伴うポリフェノールの変化などに関するデータは極めて少ない。しかし、果実の調理・加工に伴うポリフェノール類の成分変化に関する知見は、健康的な食生活を提供する上で大切な事と考える。このような現状は、食品を利用する立場から大変都合が悪いことである。そこで筆者らは、長野県の飯田市と下伊那郡地域で生産されている代表的な果実11種類(ネクタリン、ブルーベリー、リンゴ、ウメ、ナシ、ブラックベリー、モモ、スモモ、ブドウ、プルーン、柿の13品種)について、加熱処理に伴うアントシアンを含むポリフェノールの含量と組成の変化を検討した。分析は、収穫直後の果実とそれらを電子レンジおよび沸騰湯によって加熱処理した果実のポリフェノールの含量と組成を比較検討した。その結果、多くの知見が得られたので、ここに報告する。

## 実験方法

### 1. 材料

実験材料は、長野県飯田・下伊那地域で栽培されているネクタリン(レッドスター)、ブルーベリー(ブルーレイ)、リンゴ(津軽、ふじ)、ウメ(吉村)、ナシ(愛甘水)、ブラックベリー(-)、モモ(あかつき)、スモモ(ソルダム)、ブドウ(巨峰)、プルーン(ツアー)、柿(甘柿：次郎、渋柿：市田)の11種類13品種を用いた。これらの果実は、8月(柿とリンゴは、8、11月の2回)に収穫し、洗浄後、直ちに実験に供した。なお、括弧内は品種名である。

### 2. 分析試料の調製

(i) 前処理：前述の13品種の果実は、生果の

状態で分析に供するほか、電子レンジ加熱(1.12kw, 発振周波数：2450MHz, 120秒間)と湯通し(沸騰120秒間)の2通りの方法で加熱処理を施してから分析に用いた。1果実につき3試料を作成し、各試料は、それぞれ3等分して3回の分析試料とした。以下の実験データは、すべて3回の分析の平均値で示した。

(ii) 磨砕・抽出・ろ過・希釈操作：前処理を施した各分析材料(果実)は、Fig.1に示したごとく、1%の塩酸メタノール溶液を用いてポリフェノールおよびアントシアンを抽出した。実験操作中の溶媒の蒸散、ポリフェノール類の酸化や変性を防止するために、ミルサー、遠心分離機、マイクロピペット、ディスポーサブルフィルターなどを用いて、開放状態を極力避け、かつ、短時間に処理した。抽出・洗浄操作は、4～5回繰り返し、ポリフェノールとアントシアンを極力抽出するように心がけた。

### 3. 高速液体クロマトグラフ(HPLC)の条件

高速液体クロマトグラフは、検出器(UV-Vis spectrophotometric SPD-6AV)、カラムオープン(CTO-6A)、オートインジェクター(SIL-9A)およびクロマトパック(C-R5A)を装備した島津LC-10AT型を用いた。カラムは、ZORBAX ODS( $\phi$ 4.6×50mm)を用いた。また、カラム温度は40℃で、A液(リン酸水溶液)とB液(メタノール)を用いてグラジェントし、A液を5%→90%、1%/1minの割合で変動した。測定波長は、280nmと530nmで行った。アントシアン類を含む全ポリフェノールは、280nmの波長の吸収で測定し、また、アントシアン類は、530nmの波長で測定した。さらに、アントシアン以外のポリフェノールは、280nm吸収から530nmの吸収を差し引くことで算出した。なお、ほとんどの実験は同一の感度を用いて測定を行っているが、検出が困難なサンプルおよび検出オーバーになってしまうサンプルについては一部感度を変えて測定を行った。

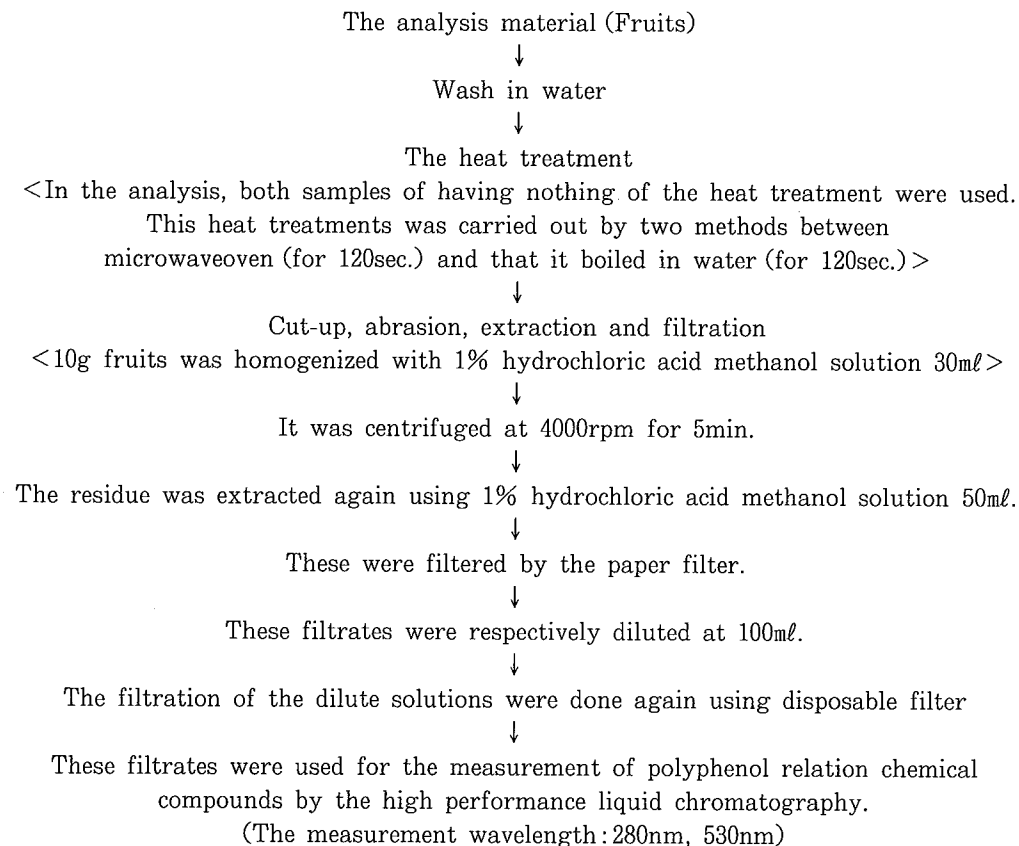


Fig.1 Quantitative determination operation method of the polyphenol relation chemical compounds.

#### 4. 標 品

高速液体クロマトグラフィーの標品には、下記の市販の特級試薬を用いた。

- (i) アントシアン類は、次の9種類のクロロライドを用いた。デルフィニジン、シアニジン、ペラルゴニジン、ペオニジン、シアニジン-3-O-ガラクトシド、シアニジン-3-O-グルコシド、シアニジン-3-O-ルチノシド、ペラルゴニジン-3-O-グルコシド、シアニジン-3, 5-O-ジグルコシド。
- (ii) アントシアン以外のポリフェノール類は、没食子酸、プロトカテキユ酸 (3, 4-ジヒドロキシベンゾイックアシッド)、プロトカテキユアルデヒド (3, 4-ジヒドロキシベンゾイックアルデヒド)、p-ヒドロキシ安息香酸、没食子酸メチルエステル (メチルガレート)、没食子酸プロピルエステル (プロピルガレート)、カフェー

酸 (3, 4-ジヒドロキシシンナミックアシッド)、(-)-エピカテキン、クロロゲン酸、ルチン、p-クマル酸、フェラル酸 (4-ヒドロキシ-3-メトキシシンナミックアシッド)、フラボンの13種類を用いた。

#### 実験結果および考察

長野県飯田・下伊那地域で栽培されている果実 (13品種、8月と11月収穫) のポリフェノールの種類とその含量、また、それらの成分が加熱処理を施した時の変化を詳細に検討したところ、次のような結果が得られた。ポリフェノールをアントシアン系色素と、それ以外のポリフェノールに分けて、以下論述する。

##### (1) 分析方法の検討

ポリフェノールの分析に先立ち、抽出方法

(抽出溶媒, 時間), 高速液体クロマトグラフの条件 (溶媒, グラジエント条件, 測定時間, 測定波長, 温度), 保存・加熱・抽出・測定時におけるポリフェノールの変性状況など関

して高速液体クロマトグラフ, 分光光度計, TLC, CFPなどを用いて詳細に検討した。その結果, 実験方法の項で, 前述した方法が最適な条件であった。また, アントシアンと,

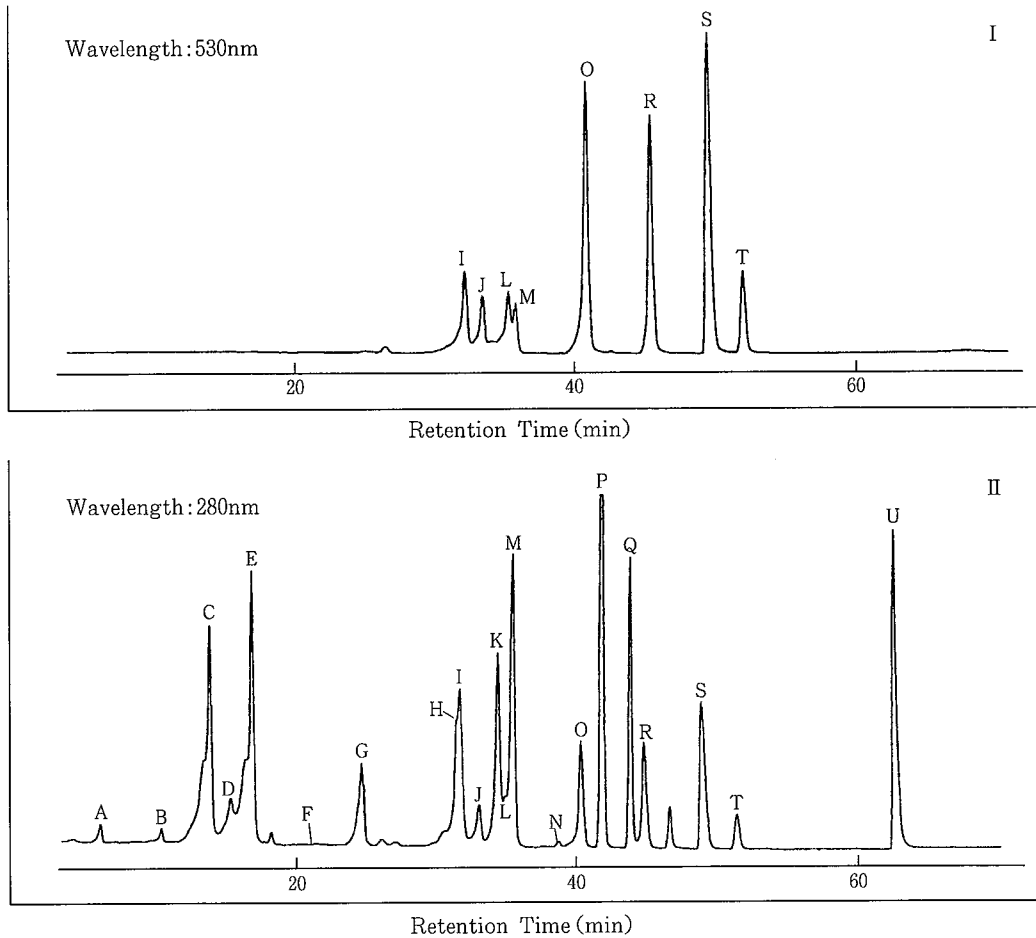


Fig.2 High-performannce liquid chromatogram of authentic anthocyan reagents. This was carried out using Shimadzu LC-10AT type which was equipped with detector (UV-VIS spectrophotometric detector SPD-6AV), and ZORBAX ODS colum ( $\phi 4.6 \times 50$ mm) by the gradient method. Using A liquid (0.5% phosphoric acid aqueous solution), B liquid (methanol), the gradient condition was made to increase the concentration of the B liquid to 90% from 5% at 1% proportion for 1min. And, the measured temperature was 40°C, and the flow velocity was 0.8ml/min.

Abbreviations shown in the figure are as follows. A:gallic acid, B:protocatechuic acid, C:protocatechualdehyde, D:p-hydroxybenzoic acid, E:methylgallate, F:caffeic acid, G:epicatechin, H:chlorogenic acid, I:cyanidin-3-O-galactoside chloride, J:cyanidin-3-O-glucoside chloride, K:propylgallate, L:cyanidin-3-O-rhamnoglucoside chloride, M:pelargonidin-3-glucoside chloride, N:rutin, O:delphinidin chloride, P:coumaric acid, Q:ferulic acid (4-hydroxy-3-methoxy-cinnamic acid), R:cyanidin chloride, S:pelargonidin chloride, T:peonidin chloride, U:flavone.

そのほかのポリフェノール物質は、波長を変えて、別途測定することにより好結果が得られた。前者は、測定波長が530nm、後者は、280nmの測定値から530nmの測定値を差し引くことにより最良の結果が得られた。この280nmと530nmの標品のクロマトグラムは、Fig.2に示した。

さらに、Fig.1の分析方法によりアントシアングリコシド(アントシアニン)が加水分解してアントシアナグリコン(アントシアニン)を生成しないこと、また、分析中にアントシアンを含むすべてのポリフェノールに変性が起きないことも確認した。従来、生果実中のアントシアンは、グリコシド(配糖

体)であると考えられていたが、アグリコンの状態でも、存在する可能性が高いと推察された。そこで、本論では、グリコシドとアグリコンに分けて論述する。

(2) 果実の加熱処理に伴う総ポリフェノールと総アントシアンの含量の変化

長野県飯田・下伊那郡地域で生産されている果実13品種(柿とリンゴ以外の9種は8月、柿とリンゴについては、8月、11月の2回分析した)のアントシアンを含む総ポリフェノール(以下、総ポリフェノールaとする)および総アントシアンの含量と、それらが湯煮、電子レンジ加熱によってどのように変化するか、について検討した結果をTable 1～4に

Table1 Polyphenol:a and anthocyan content of various fruits. (mg/100g fruit)

Fruits (Harvest time)	Heat treatment					
	Raw fruits		Boiling water		Microwaveoven	
	Polyphenol:a	Anthocyan	Polyphenol:a	Anthocyan	Polyphenol:a	Anthocyan
Apples (8)	160.4± 9.6	0.7±0	125.5± 14.5	0.6± 0.1	119.3± 71.3	0.5±0
Apples (11)	6.9	1.7	—	—	5.4	1.9
Blueberries	166.7± 10.6	145.5±6.5	144.9± 9.9	99.6± 9.9	162.7± 10.5	151.6± 7.1
Grapes	299.5± 56.5	18.2±1.2	295.9± 60.0	9.4± 5.2	318.3± 21.5	18.4± 1.8
Japanese pears	212.8± 10.8	t	104.8± 39.4	t	246.5± 10.1	t
Nectarines	32.4± 1.0	19.3±3.6	28.5± 2.8	16.1± 1.0	38.4± 2.1	15.6± 1.4
Peaches	53.0± 1.3	12.8±0.4	46.0± 4.4	9.8± 1.3	49.9± 2.5	8.7± 5.8
Japanese apricots	30.8± 0.6	t	26.9± 5.3	t	29.5± 1.3	t
Prunes	152.1± 31.3	28.9±4.8	121.1± 17.9	15.5± 1.8	155.5± 20.6	24.1± 7.6
Blackberries	387.8± 77.9	161.2±7.0	266.6± 74.4	96.1±15.4	324.5± 21.7	141.5±17.0
Japanese plums	137.9± 8.1	22.0±7.2	54.9± 15.4	21.8± 1.7	85.8± 4.0	26.3± 1.6
Japanese persimmons (8) (Nonastrigent)	605.4± 31.8	t	425.2±144.9	t	481.1± 99.3	t
Japanese persimmons (11) (Nonastrigent)	1.9± 0.2	t	2.4± 0.6	t	2.4± 0.9	t
Japanese persimmons (8) (Astringent)	1061.8±200.2	t	871.3± 31.7	t	700.8± 71.4	t
Japanese persimmons (11) (Astringent)	179.9±116.4	t	181.6±123.1	t	175.1±113.1	t

These values were obtained by the high-performance liquid chromatographic method by measurement condition for showing in Fig.2. These polyphenol:a values show all polyphenol quantities including the anthocyan. These fruits were harvest in August. However, persimmon and apple harvested twice in August (upper stage) and November (lower step). Varieties of each fruits are as follows. Specific name: Apples (Tsugaru, Fuji), Blueberries (Blueray), Grapes (Kyoho), Japanese pears (Aikansui), Nectarines (Redstar), Peachs (Akatsuki), Jpanese apricots (Yoshimura), Prunes (Czar), Blackberries (—), Japanese plums (Sorudam), Japanese persimmons: nonastrigent (Jiro), astringent (Ichida).

Value are mean±SD. t=trace.

示した。Table 1 では、生果と加熱処理後の果実に含まれる総ポリフェノールaとアントシアンの含量、また、Table 2 では、総ポリフェノールa中のアントシアンの割合、Table 3 では、アントシアンを除く総ポリフェノール量(以下、総ポリフェノールbとする)を示した。さらに、加熱処理後の総ポリフェノールaとアントシアンの残存率をTable 4 に示した。この総ポリフェノールbは、ポリフェノールa量からアントシアン量を差し引いた値である。

まず、本項(2)では、生果実中の総ポリフェノールaと総アントシアンの含量、ならびに、それらの加熱処理に伴う変化についてポリフェノールの相対量を理解する観点から検討した。また、個々の化合物の組成や、それらの加熱処理に伴う動向については、(3)、(4)、(5)の項で後述する。なお、含量表示は、皮付き果実100gあたりの含量(mg)として示した。また、

Table 2 The proportion of the anthocyan occupied for the polyphenol:a of various fruits (%)

Fruits (Harvest time)	Heat treatment		
	Raw fruits	Boiling water	Microwaveoven
Apples (8)	0.4	0.5	0.4
Apples (11)	24.6	—	35.2
Blueberries	87.3	68.7	93.2
Grapes	6.1	3.2	5.8
Japanese pears	t	t	t
Nectarines	59.6	56.5	40.6
Peaches	24.2	21.3	17.4
Japanese apricots	t	t	t
Prunes	19.0	12.8	15.5
Blackberries	41.6	36.0	43.6
Japanese plums	16.0	39.7	30.7
Japanese persimmons (8) (Nonstringent)	t	t	t
Japanese persimmons (11) (Nonstringent)	t	t	t
Japanese persimmons (8) (Astringent)	t	t	t
Japanese persimmons (11) (Astringent)	t	t	t

Experiment sample and measurement condition were explained in Table 1.

加熱処理を施したものについては、処理中の乾燥歩留りなどを考慮し、生果実の重量に換算した値として示した。

(i) 生果のポリフェノール含量

まず、Table 1 に示したごとく、生果中のポリフェノールは、果実の種類により、その含量が大きく異なった。また、総ポリフェノールaに占めるアントシアンの割合においても、大きな違いが見られた。その大要は、次の通りであった。

11種類(13品種)の果実中、総ポリフェノールa量が最も多いものは、柿で、特に8月の未熟な渋柿(市田柿)が1,000mg以上、未熟な甘柿(次郎柿)では、600mg以上にも達した。しかし、11月頃になると、渋柿、甘柿ともに、総ポリフェノールa量が著しく減少し、渋柿では、130mg(渋味はかなり強い)、甘柿10mgと少なくなった。いずれも総ポリフェノールaは、カキタンニン(柿渋)と思われ、アントシアンは検出されなかった。成熟時の総ポリフェノールa量の減少は、脱渋に伴う可溶性タンニンの縮合による不溶化で、抽出溶媒に溶出されないためと考えられた。

次いで、総ポリフェノールaは、ブラックベリー、ブドウの順で多く、果実100gあたり、前者が約400mg、後者が約300mg含み、アントシアン量は、前者が総ポリフェノールa量の40%に達したが、後者では、アントシアンが果皮に集中し、果肉には少ないため全体量として約6%であった。

また、スモモ、プルーン、リンゴ、ブルーベリー、ナシの総ポリフェノールaは、約140~200mg位であったが、アントシアンの方は果実により異なり、総ポリフェノールaに占めるアントシアンの割合は、ブルーベリーが約90%、スモモが約16%、プルーン

Table3 Polyphenol:b content except for the anthocyan of various fruits. (ng/100g fruits)

Fruits (Harvest time)	Heat treatment		
	Raw fruits	Boiling water	Microwaveoven
Apples (8)	159.7	124.9	118.8
Apples (11)	5.2	—	3.5
Blueberries	21.2	45.3	11.1
Grapes	281.2	286.5	299.9
Japanese pears	212.8	104.8	246.5
Nectarines	13.1	12.4	22.8
Peaches	40.2	36.2	41.2
Japanese apricots	30.8	26.9	29.5
Prunes	123.2	105.6	131.4
Blackberries	226.5	170.5	183.0
Japanese plums	115.8	33.1	59.5
Japanese persimmons(8) (Nonastrigent)	605.4	425.2	481.1
Japanese persimmons(11) (Nonastrigent)	1.9	2.4	2.4
Japanese persimmons(8) (Astringent)	1061.8	871.3	700.8
Japanese persimmons(11) (Astringent)	179.9	181.6	175.1

Experiment sample and measurement condition were explained in Table 1. These polyphenol:b values were calculated by deducting the anthocyan quantity from polyphenol:a quantity which Table 1 showed.

ンが約19%と、アントシアンが多い。特に、ブルーベリーでは、総ポリフェノールa量の大部分がアントシアンであった。一方、リンゴ、ナシでは、アントシアンは痕跡程度であった。

ウメ、モモ、ネクタリンのポリフェノールa量は、30~50mgと、他の果実に比較して少なかった。アントシアンの割合は、ウメが痕跡程度、モモが約24%、ネクタリンが約60%で、前述したと同様果実によりアントシアンの割合に大きな違いが見られた。

今回の分析では、果実を皮ごと用いて分析したが、剥皮した果肉部分とでは、ポリフェノール含量、特にアントシアン量が、かなり異なるものと考えられる。これは、アントシアンが果皮に多く含まれる傾向があり、剥皮の有無で違った数値を示すことが推察される。

しかし、「一物全食」の食養の思想から果実を丸ごと食べることを奨励する観点から、また、皮付きの果実の分析データが少ない現状で、本報告のデータは、有意義であると思われる。

(ii) 加熱処理による総ポリフェノール量の変化

前述の Table 1, 2, 3 と Table 4 の加熱処理後の総ポリフェノールの残存率を比較検討したところ次のような傾向が見られた。

まず、今回の加熱処理は、湯煮、電子レンジ共に、120秒間という湯通し程度の短時間処理であった。この状況下での加熱処理後の残存率は、湯煮で総ポリフェノールa量が40~101%、アントシアンで0~99%、電子レンジでは、総ポリフェノールa量が62~126%、アントシアンで0~120%であった。果実の種類および加熱処理の方法により大きな差異が見られた。これは、果肉質の硬軟や大きさ、酸化酵素活性、ポリフェノールの種類と含量などの違いにより、加熱に伴うポリフェノールの酸化、分解、縮合、変性や溶出などの状況が異なることが、残存率に大きな影響を与えたものと思われた。

また、全体的には、湯煮に比べ電子レンジ加熱の方が、残存率が高い傾向がみられた。電子レンジ加熱では、非破壊的にポリフェノール酸化酵素が不活性化されるために、加熱時のポリフェノールの酸化や溶出が少なくなり、残存率が高くなったものと推察された。一方、湯煮の方は、加熱中に湯中へポリフェノールの溶出が起き、残存率が低くなったものと思われた。わずか120秒という短時間でも、かなりのポリフェノールの溶出が進むことが認められ、長時間加熱であれば、その影響は、著しく大きなものになると推察した。さらに、



Table 4 The remaining rate of the polyphenol:a and anthocyan after heat treatment of various fruits. (%)

Fruits (Harvest time)	Heat treatment			
	Boiling water		Microwaveoven	
	Polyphenol:a	Anthocyan	Polyphenol:a	Anthocyan
Apples (8)	78.2	85.7	74.4	71.4
Apples (11)	—	—	78.3	111.8
Blueberries	86.9	68.5	97.6	104.2
Grapes	98.8	51.6	106.3	101.1
Japanese pears	49.2	t	115.8	t
Nectarines	88.0	83.4	118.5	80.8
Peaches	86.8	76.6	94.2	68.0
Japanese apricots	87.3	t	95.8	t
Prunes	79.6	53.6	102.2	83.4
Blackberries	68.7	59.6	83.7	87.8
Japanese plums	39.8	99.1	62.2	119.5
Japanese persimmons (8) (Nonastrigent)	70.2	t	79.5	t
Japanese persimmons (11) (Nonastrigent)	126.3	t	126.3	t
Japanese persimmons (8) (Astringent)	82.1	t	66.0	t
Japanese persimmons (11) (Astringent)	100.9	t	97.3	t

These remaining rate were elicited from a following equation in each experiment (c.f. Table1);  
(heat treatment value)/(raw fruits value)

この溶出の状況は、果実やポリフェノールの種類により、かなり異なることが明らかになった。

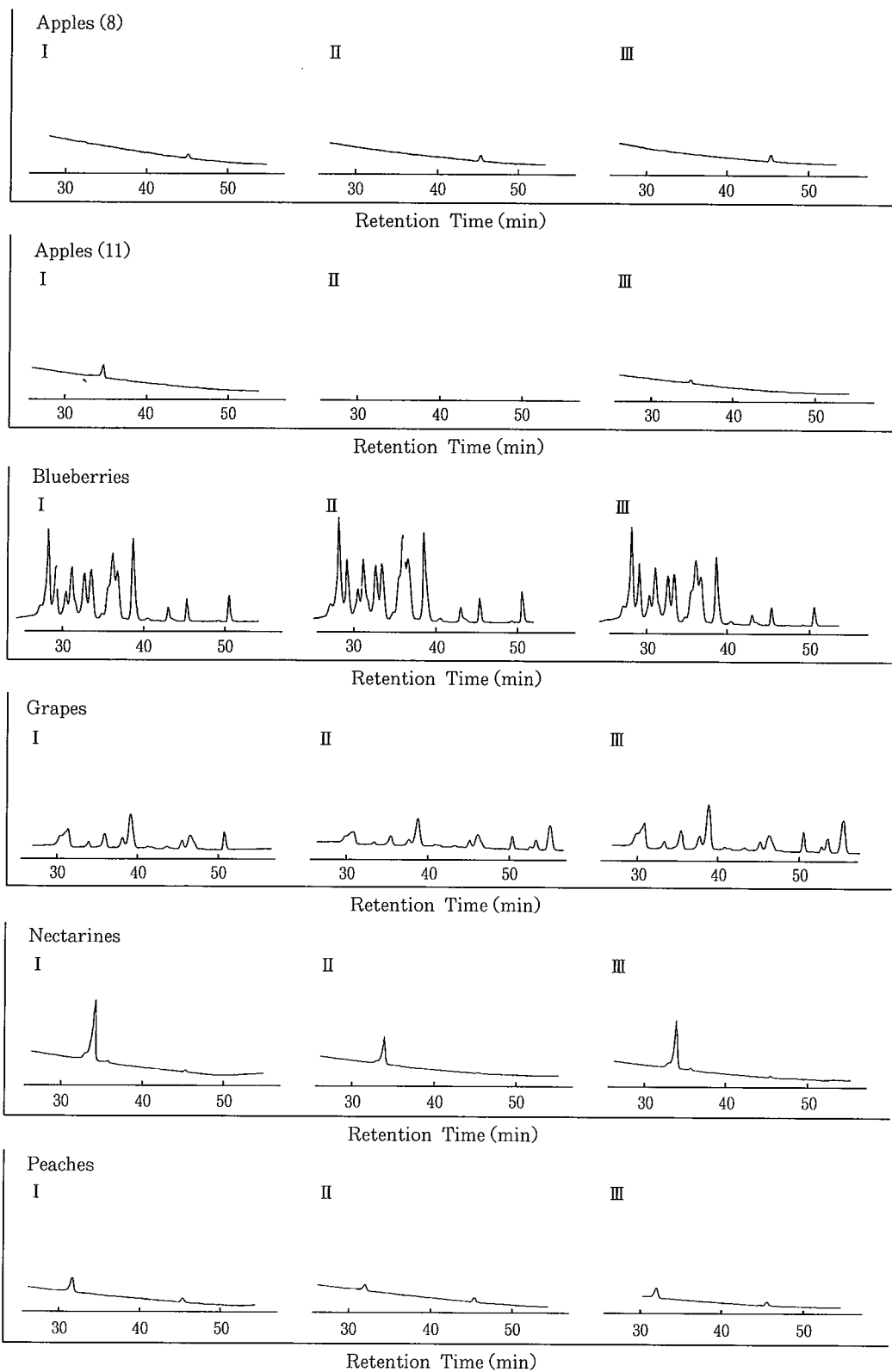
成熟した11月の柿では、甘柿、渋柿ともに総ポリフェノールaの残存率が100%を越え、加熱前より増加した。特に、甘柿において顕著であった。この現象は、未熟な8月の柿では見られず、脱渋によりタンニンの縮合が進んだ11月の柿に顕著に現れた。これは、脱渋に伴い不溶化したタンニンが加熱により再び可溶化したため、ポリフェノールの抽出量が増えたものと推察された。

この状況は、脱渋柿を用いてジャム、ゼリーなどの柿加工品を製造する際に、渋味が戻ると同じ状況と推察され、甘柿、渋柿、また、湯煮、電子レンジ加熱で、共通して起きることが証明された。しかし、未熟な柿では、甘柿、渋柿共に、総ポリフェノールaの残存率が低下することより、加熱によりポリフェノ-

ールの変性や脱渋反応は進むが、前述のように加熱による可溶化も同時に起きているものと考えられ、脱渋果では、後者の反応の方が強いために残存率が高くなるものと思われた。

さらに、電子レンジ加熱したリンゴ、ブルーベリー、ブドウ、ナシ、ネクタリン、ブルーベリーに関して、柿と同様に残存率が100%を越える現象が見られた。こちらの方は、電子レンジ加熱により、非破壊的にポリフェノール酸化酵素が不活性化されたために、加熱時のポリフェノールの溶出、酸化が少なく、残存率が高くなったものと推察した。一方、湯煮の方は、加熱中に湯中にポリフェノールの溶出が多く、残存率が低くなったものと思われた。

一方、アントシアンについては、ポリフェノールaの場合と、ほぼ同様の傾向がみられるが、果実の種類により、残存率にかなり大きな差異が生じた。これは、果実の種類によっ



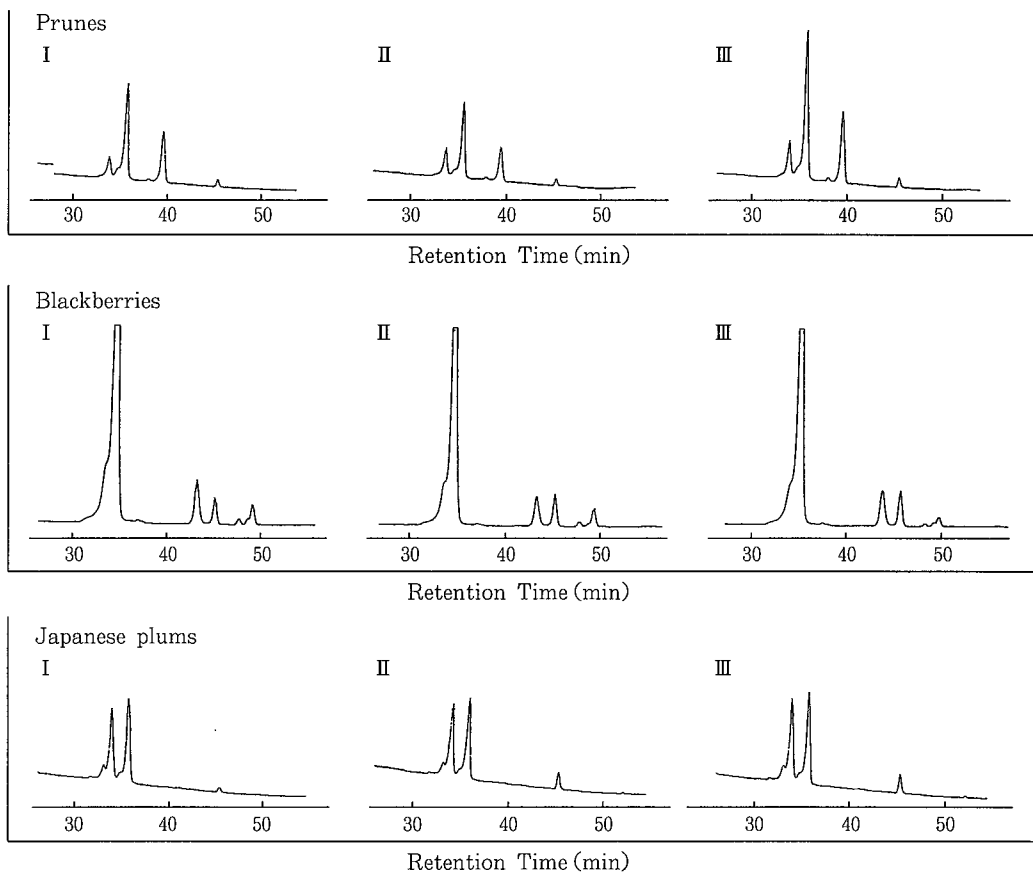


Fig.3 The comparison of the chromatograms of the high performance liquid chromatography of the anthocyan extracted from various fruits before and after of heat treatments. The measurement condition was done under the condition for being all equal to Fig.2. Heat treatment were as follows. I:Raw fruits, II:Boiling water, III:Microwaveoven. Wavelength:530nm

Present study, water boiled Apples(11) experiment did not perform.

てアントシアンの種類や果肉の硬度などが違うためと思われるが、個々の成分の変動・変化については、(3), (4), (5)で後述する。また、ここで述べた加熱処理がポリフェノールに与える影響は、加熱時間や加熱方法が変われば、異なった状況を呈すると思われる。

(3) 果実の加熱処理によるアントシアンの組成の変化

加熱処理前・後の果実から抽出したアントシアンのHPLCのクロマトグラムをFig.3に示した。また、各生果中のアントシアンの組成・含量をTable 5に、また、各果実の電子

レンジ加熱と湯煮加熱後のアントシア組成・含量をTable 6とTable 7に示した。

(i) アントシアンの同定と帰属

今回、標品として用いたアントシンは、Fig. 2-Iに示したジグリコシド1種、モノグリコシド4種、アグリコン4種のクロライド(以下クロライドを省略する)で、このうち、ジグリコシド1種は、定量に多少難があるためデータから省いた。標品のHPLCの保持時間からモノグリコシドとアグリコンは、明確に分離・確認が可能であった。そこで、標品がなく、同定できない成分であっても、保持時間

Table5 The anthocyan contents of various raw fruits. (mg/100g fruit)

Fruits (Harvest time)	Anthocyan monoglycosides						Anthocyan aglycones						Total
	I	J	L	M	OA	TAG	O	R	S	T	OG	TAA	
Apples (8)	—	—	—	—	—	t	—	0.1	—	—	—	0.1	0.7
Apples (11)	—	0.7	—	—	—	0.7	—	—	—	—	—	—	1.7
Blueberries	5.2	23.7	21.0	2.5	29.8	82.2	4.6	1.1	0.8	0.1	4.9	11.4	145.5
Grapes	2.5	—	—	—	4.4	6.9	1.6	—	—	0.3	5.0	7.0	18.2
Japanese pears	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nectarines	0.4	5.8	0.2	t	t	6.0	—	t	—	—	—	t	19.3
Peaches	—	0.8	—	—	11.8	12.6	t	0.3	t	t	t	0.2	12.8
Japanese apricots	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Prunes	—	4.0	16.6	—	—	20.7	1.8	0.2	—	—	0.1	2.1	28.9
Blackberries	t	153.3	—	0.7	0.5	154.5	2.3	2.3	—	t	2.1	6.8	161.2
Japanese plums	0.5	5.6	5.9	—	0.4	12.3	—	0.2	—	—	—	0.2	22.0
Japanese persimmons (8) (Nonstringent)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Japanese persimmons (11) (Nonstringent)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Japanese persimmons (8) (Astringent)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Japanese persimmons (11) (Astringent)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

These values were obtained by the high-performance liquid chromatographic method by measurement condition for showing in Fig.2, and showed all the mean value (n=3). Experiment sample was explained in Table 1. Abbreviations shown in the table are as follows.

I: Cyanidin-3-O-galactoside chloride, J: Cyanidin-3-O-glucoside chloride, L: Cyanidin-3-O-rhamnoglucoside chloride, M: pelargonidin-3-glucoside chloride, OA: The anthocyan monoglycoside except for I, J, L, M, TAG: The total of the anthocyan monoglycoside. O: Delphinidin chloride, R: Cyanidin chloride, S: Pelargonidin chloride, T: Peonidin chloride, OG: The anthocyan aglycone except for O, R, S, T, TAA: The total of the anthocyan aglycone, Total: The total of the anthocyan.

から推測して標品以外のモノグリコシド、アグリコンとして取り扱った。また、アントシアンの総合計値とモノグリコシドとアグリコンの合計値との差は、モノグリコシドおよびアグリコン以外のアントシアンと推察した。その多くが保持時間から推察してモノグリコシド以上の分子量を有するジグリコシド、トリグリコシド、二糖類のグリコシド、あるいは、有機酸などが結合したアントシアン系物質によるものと考えられた。この成分の全アントシアンに占める割合は、果実の種類により、0~86%もの開きがあった。また、生果および加熱処理後の果実中のアントシアンには、アントシアングリコシドのほかに、グリコシドを形成しない遊離のアントシアンアグ

リコンが、いずれの果実からも検出された。このアグリコンは、(1)の分析方法の検討の項で前述したごとく抽出、ろ過、HPLC測定段階でアントシアングリコシドの加水分解によって生成したものとは思われない。これらのことを踏まえて、各果実のアントシアンの組成・含量の特徴は、次の通りであった。

#### (ii) 果実のアントシアンの組成・含量と加熱処理の影響

果実のアントシアンの組成は、Fig.3に示したごとく果実の種類により、かなり異なる。また、各クロマトグラムから算出したアントシアン含量をTable 5, 6, 7に示した。これらの結果から各果実のアントシアンに、次の特徴が見られた。なお柿、ウメ、ナシは530

Table6 The anthocyan contents of various fruits given in the boiling water heat treatment. (mg/100g fruit)

Fruits (Harvest time)	Anthocyan monoglycosides						Anthocyan aglycones						Total
	I	J	L	M	OA	TAG	O	R	S	T	OG	TAA	
Apples (8)	-	-	-	-	-	t	-	0.1	-	-	-	0.1	9.8
Apples (11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Blueberries	4.0	17.1	12.3	1.7	21.0	56.1	3.0	0.7	0.5	t	3.2	7.5	99.6
Grapes	1.9	-	-	-	2.9	4.8	1.2	-	-	0.3	3.2	4.7	9.4
Japanese pears	-	-	-	-	-	t	-	-	-	-	-	-	-
Nectarines	0.2	3.5	0.1	-	-	3.6	-	-	-	-	-	t	16.1
Peaches	-	0.6	-	-	9.1	9.7	t	0.1	t	-	-	0.1	9.8
Japanese apricots	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Prunes	-	2.0	10.1	-	0.8	12.6	1.3	0.2	-	-	0.1	1.4	15.5
Blackberries	t	91.1	-	0.1	0.8	92.0	1.4	1.5	-	t	1.2	4.1	96.1
Japanese plums	0.5	5.3	6.0	-	-	11.9	-	0.2	-	-	-	0.2	21.8
Japanese persimmons (8) (Nonstringent)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Japanese persimmons (11) (Nonstringent)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Japanese persimmons (8) (Astringent)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Japanese persimmons (11) (Astringent)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Experiment sample and measurement condition were explained in Table5.

nmではピークが検出されなかったため、これらのクロマトグラムは省略した。

①まず、リンゴ生果のアントシアン組成は、8月の津軽では、シアニジンのみ、また、11月のフジでは、シアニジン-3-O-グルコシドのみであり、いずれも単一成分で、かつ、含量が少ない。この含量は、加熱処理を行うことにより、著しく減少した。

②ブルーベリーの生果では、標品に用いた9種類のアントシアンが、すべて検出された。さらに、標品以外のグリコシドとアグリコンが多種類検出され、多様なアントシアンが含まれていることが明らかになった。アントシアンの構成は、モノグルコシド82mg、アグリコン11mgで、モノグリコシドがかなり多い。今回、同定された主なアントシアンは、シアニジン-3-O-グルコシド、シアニジン-3-O-ルチノシド、シアニジン-3-O-ガラクトシド、ペラルゴニジン-3-O-グルコシド、デルフィニジンであった。これらの組成割合は、加熱により大きく変化しない。しかし、電子レン

ジ加熱の場合にアントシアンが多少増加する傾向が見られた。一方、湯煮では、(2)で前述したごとく、大きな減少を示した。

③ブドウの生果では、ブルーベリーと異なり、グリコシドとアグリコンがほぼ同量検出された。検出された主な成分は、シアニジン-3-O-ガラクトシド、デルフィニジン、ペオニジンであった。また、同定できなかったアントシアンがかなり多く検出された。加熱処理による影響は、前述のブルーベリーと同様の傾向が見られた。

④ネクタリンの生果では、アグリコンはほとんど検出されず、グリコシドが主体で、同定された主な成分は、シアニジン-3-O-ガラクトシド、シアニジン-3-O-グルコシド、シアニジン-3-O-ルチノシドであった。特に、シアニジン-3-O-グルコシドが多く、同定されたアントシアンの97%を占めた。なお、同定できていない成分が全アントシアンの69%に上った。なお、加熱による影響は、電子レンジ、湯煮ともに他の果実より少なく、比較

Table 7 The anthocyan contents of various fruits given using the microwaveoven heat treatment. (mg/100g fruit)

Fruits (Harvest time)	Anthocyan monoglycosides						Anthocyan aglycones						Total
	I	J	L	M	OA	TAG	O	R	S	T	OG	TAA	
Apples (8)	—	—	—	—	—	t	—	0.1	—	—	—	0.1	0.5
Apples (11)	—	0.2	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	t	1.9
Blueberries	6.3	26.3	20.6	2.4	31.0	86.6	4.1	0.9	0.7	0.1	4.1	9.8	151.6
Grapes	3.0	—	—	—	5.2	8.2	1.6	—	—	0.4	5.2	7.1	18.4
Japanese pears	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nectarines	0.2	4.7	0.1	—	—	5.0	—	—	t	—	—	t	15.6
Peaches	—	0.8	—	—	7.7	8.5	t	0.1	t	—	—	0.1	8.7
Japanese apricots	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Prunes	—	3.5	16.7	—	—	20.2	1.8	0.2	—	—	0.1	2.1	24.1
Blackberries	2.5	132.1	—	0.4	0.8	135.9	2.3	2.2	—	0	1.1	5.7	141.5
Japanese plums	0.7	7.5	8.4	—	—	16.6	—	0.2	—	t	—	0.2	26.3
Japanese persimmons (8) (Nonstringent)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Japanese persimmons (11) (Nonstringent)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Japanese persimmons (8) (Astringent)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Japanese persimmons (11) (Astringent)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Experiment sample and measurement condition were explained in Table 5.

的加熱に対して安定性が高かった。

⑤モモの生果のアントシアンは、グリコシドとアグリコンが半々で、その大部分が同定できない成分であった。同定されたものは、微量のシアニジン-3-O-グルコシドとシアニジンのみであった。電子レンジ、湯煮の加熱処理では、いずれも減少が烈しく、熱安定性に欠けた。

⑥プルーンの生果のアントシアンは、グリコシドが大部分で、アグリコンは少ない。加熱処理の影響は、他の果実と同様に、湯煮の加熱処理で大きく減少した。また、他の果実では、比較的アントシアンの破壊が少ないとされる電子レンジ加熱においても、アグリコンの減少が見られた。検出された主なものは、シアニジン-3-O-グルコシド、シアニジン-3-O-ルチノシド、デルフィニジン、シアニジンで、特に、シアニジン-3-O-ルチノシドが多かった。加熱処理の影響は、他の果実と同様に、湯煮処理で大きく減少した。

⑦ブラックベリーの生果のアントシアンは、

グリコシドが多く、同定されたものは、シアニジン-3-O-グルコシドが大部分で、他にペラルゴニジン-3-O-グルコシド、デルフィニジン、シアニジンが検出された。加熱による影響は、他の果実と同様であった。

⑧スモモの生果のアントシアンは、グリコシドが多い。同定されたものは、シアニジン-3-O-グルコシド、シアニジン-3-O-ルチノシドが大部分で、他にシアニジン-3-O-ガラクトシドとシアニジンが微量検出された。加熱による影響は、ほとんど無く、熱安定性の高いアントシアんで、湯煮においても減少が見られなかった。また、電子レンジでは、増加した。

⑨上記の①～⑧以外の果実では、アントシアンは検出されなかった。

#### (4) 果実のポリフェノール類の組成・含量と加熱処理の影響

加熱処理前・後の果実のポリフェノールaのHPLCのクロマトグラムをFig.4に、また、生果中に含まれるアントシアンを除く主要な







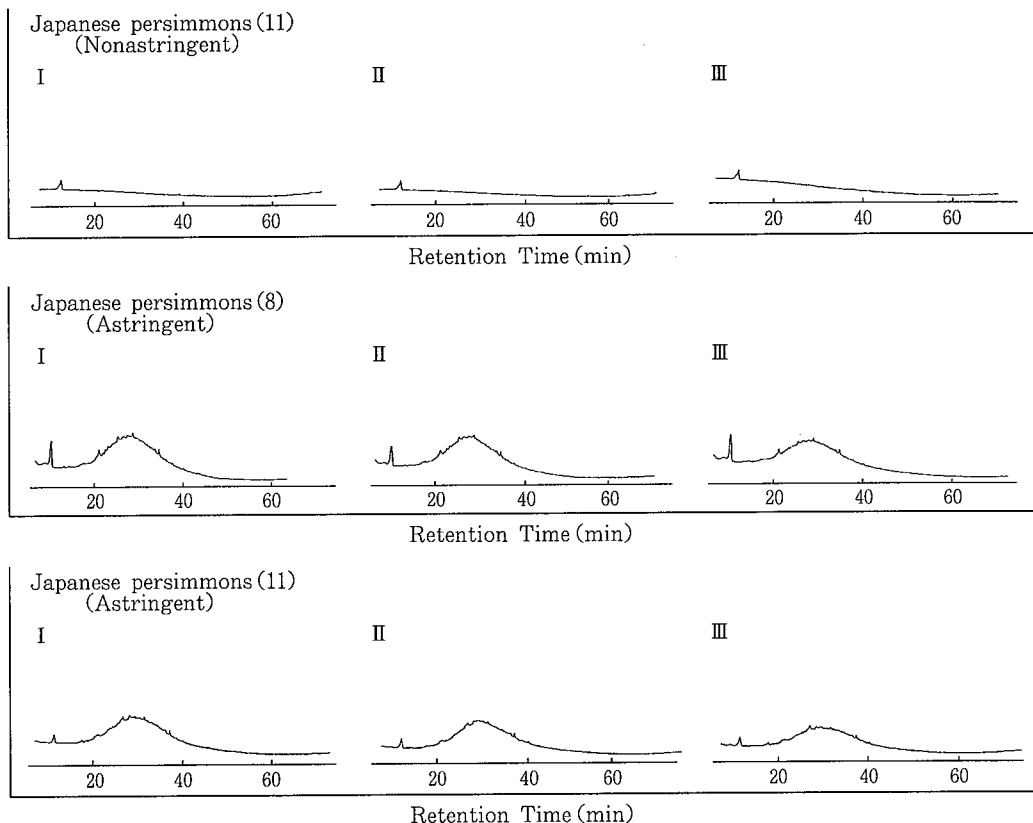


Fig.4 The comparison of the chromatograms of the high performance liquid chromatography of the polyphenol extracted from various fruits before and after heat treatments. The measurement condition was done under the condition for being all equal to Fig.2.

I:Raw Fruits, II:Boiling water, III:Microwaveoven. Wavelength:280nm

ポリフェノールの含量を Table 8 に示した。これらの結果と、前述した Table 1 (ポリフェノールとアントシアンの総含量) と、Table 4 (ポリフェノールの加熱処理後の残存率) を比較検討したところ、次のことが明らかになった。なお、これらのデータから加熱後のポリフェノール組成・その含量が容易に推察できると思われるので、加熱処理後の各ポリフェノール組成・含量を示すデータは省いた。

これらの結果から果実に含まれるポリフェノールは、柿(柿については、別に後述する)を除き、含量・種類ともに、比較的少ない。このアントシアンを除くポリフェノールは、没食子酸、プロトカテキン酸、プロトカテキン

アルデヒド、没食子酸メチルエステル、没食子酸、カフェー酸、(-)-エピカテキン、クロロゲン酸、ルチン、p-クマル酸、フェラル酸などが主な成分であった。しかし、このポリフェノールbの組成や、その含量は、果実の種類によって、かなり異なる傾向が見られた。

また、湯煮、電子レンジ加熱に伴って、総ポリフェノール含量は変化するが、ポリフェノールの組成比は、あまり変わらない。なお、湯煮加熱では、ポリフェノール量の減少が見られたが、電子レンジ加熱では、プルーン、ネクタリン、ナシおよびブドウにおいてポリフェノールの増加が認められた。これは、(2)-

Table 8 The content of main polyphenol chemical compound except for the anthocyan of various fresh raw fruits. (mg/100g fruit)

Fruits (Harvest time)	Polyphenol contents												
	A	B	C	D	E	F	G	H	K	N	P	Q	U
Apples (8)	--	0.1	--	--	--	74.5	--	17.5	--	8.8	0.1	--	--
Apples (11)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Blueberries	--	1.3	--	--	--	2.1	--	18.1	0.2	49.3	--	--	--
Grapes	--	0.2	--	--	--	19.2	0.2	--	--	27.1	0.8	0.1	--
Japanese pears	--	151.0	--	--	--	1.6	--	0.7	--	--	0.1	--	--
Nectarines	--	15.1	--	--	--	0.8	--	--	--	--	0.1	--	--
Peaches	--	19.2	--	--	0.1	1.4	--	2.7	--	0.5	--	--	--
Japanese apricots	--	0.7	--	--	--	0.7	0.7	0.4	--	1.8	0.1	0.1	--
Prunes	--	49.0	0.1	--	--	13.2	0.2	0.5	--	36.3	--	0.1	--
Blackberries	--	37.7	--	--	0.2	3.0	10.3	0.2	--	--	--	--	--
Japanese plums	--	15.8	--	--	0.1	1.3	0.3	1.1	--	0.3	0.2	--	--
Japanese persimmons (8) (Nonstringent)								605.4					
Japanese persimmons (11) (Nonstringent)								1.9					
Japanese persimmons (8) (Astringent)								1061.8					
Japanese persimmons (11) (Astringent)								179.9					

These values were obtained by the high-performance liquid chromatographic method by measurement condition for showing in Fig.3. Experiment sample was explained in Table 1. Abbreviations shown in the table are as follows. A: gallic acid, B: potocatechuic acid, C: potocatechualdehyde, D: p-hydroxybenzoic acid, E: methylgallate, F: caffeic acid, G: epicatechin, H: chlorogenic acid, K: propylgallate, N: rutin, P: coumaric acid, Q: Ferulic acid (4-hydroxy-3-methoxy-cinnamic acid), U: flavone.

(ii)の項(加熱処理による総ポリフェノール量の変化)で、前述した同様に、電子レンジ加熱により、非破壊的にポリフェノール酸化酵素が不活性化されるために、加熱時のポリフェノールの酸化や溶出が少なくなり、残存率が高くなったものと推察した。

#### (5) 柿果のポリフェノールの特性

柿果に含まれるポリフェノールは、すべてアントシアン以外の成分であった。このポリフェノールの含量は、熟度により大きく変動した。また、甘柿と渋柿では、未熟な頃からポリフェノールの組成と含量に大きな違いが見られた。

甘柿のポリフェノールの組成は、プロトカテキュ酸、プロトカテキュアルデヒド、エピカテキンなどが主体で、他のポリフェノールは微量であった。また、このプロトカテキュ

酸、プロトカテキュアルデヒドは、脱渋、加熱処理に対しても量的に大きな変化が見られなかった。

しかし、渋柿のポリフェノール(タンニン)は、Fig.4に示したピークの形状や保持時間、また、分光光度計のスペクトル、TLC、CFP、溶媒に対する溶解性、塩化第二鉄による呈色・沈殿性などの物理・化学的特性などからみて数十種以上にも及ぶポリフェノール化合物の混合物である可能性が高いと推察した。この渋柿の多様なポリフェノールは、渋柿から検出、あるいは、その存在が推定されたカルコン、フェラル酸、クマル酸、カフェー酸、カテキン、ロイコアントシアニジン、フェニルプロノイドおよびフラボノイドなどの化合物より見て、フェニルアラニン、チロシンの代謝系(フェニルプロパノイド経路・リグニン

の生合成・フラボノイドの生合成など)における多様な中間・二次代謝産物の混合物であろうと考えられた。

さらに、生渋果中に存在するポリフェノールは、あまり高分子なポリマーではなく、カルコン、フラボノイド、エピカテキン程度の分子量をもつ物質であろうと推察された。また、これらの主要成分は、加熱など人工的な操作により溶媒への溶出量が減少した。この点から、今までに報告されているカキタンニンのかかなり高分子のポリマー・縮合物は、分析操作または脱渋処理などにより生成したものであろうと思われる。いずれにしても、柿果のポリフェノールは、かなり反応性、生理機能性の高い成分と思われる。また、成熟した11月の柿では、加熱後のポリフェノールの残存率が100%を越えた。これは、成熟・脱渋に伴って不溶化したタンニンが加熱により、再び可溶化したためと思われた。この現象は、甘柿において顕著であった。

## 要 約

日常の食生活において果実の摂取は、健康の維持・増進の観点から推奨されている。この果実類には、抗酸化作用を有するタンニン(カテキン)、フラボノイドおよびアントシアンなどのポリフェノールが多く含まれている。しかし、現況では、身近な果実のポリフェノールの含量と、それらが加熱処理により、どのように変化するか、などに関するデータが少なく、利用する立場から不便である。そこで、筆者らは、長野県の飯田市と下伊那郡地域で栽培されている11種類13品種)の果実に含まれるポリフェノールの含量・組成と、さらに、それらの成分に対する加熱処理の影響についてHPLCを用いて検討した。この分析に用いた果実は、ネクタリン、ブルーベリー、リンゴ、ウメ、ナシ、ブラックベリー、モモ、スモモ、ブドウ、プルーンおよび柿である。その結果、次のような知見が得られた。

1. 生果実100gあたりの総ポリフェノール量は、次の通りであった。

未熟なカキ(渋柿は1,000mg以上、甘柿は600mg以上)>ブラックベリー(約400mg)>ブドウ(約300mg)>スモモ・プルーン・リンゴ・ブルーベリー・ナシ(約140~200mg)>ウメ・モモ・ネクタリン(約30~50mg)

2. 総ポリフェノールに占めるアントシアンの比率は、多い方からブルーベリー(87%)、ネクタリン(60%)、ブラックベリー(42%)、リンゴ(25%)、モモ(24%)、プルーン(19%)、スモモ(16%)、それからブドウ(6%)の順で、カキ、ナシ、ウメには、ほとんど含まれなかった。

3. 11月頃の柿のポリフェノール量は、8月頃のものに比べて、著しく少なく、約1/10~1/100になった。この成熟に伴う総ポリフェノールの減少は、脱渋に伴う可溶性タンニンの縮合による不溶化で、溶媒に抽出されなくなるためと思われた。

4. ポリフェノールの加熱後の残存率は、果実の硬さや大きさ、酸化酵素の活性度、ポリフェノールの種類とその含量、また、加熱処理方法などによって、大きな影響を受けると思われた。

5. ポリフェノールの残存率は、湯煮に比べ電子レンジ加熱の方が高い傾向がみられた。この理由として、電子レンジ加熱では、非破壊的にポリフェノール酸化酵素が不活性化されるために、加熱時におけるポリフェノールの酸化と溶出が少なくなったと推察された。その加熱処理後の残存率は、次の通りであった。湯煮の場合：総ポリフェノール；40%~101%、アントシアン；0~99%。電子レンジ加熱の場合：総ポリフェノール；62%~126%、アントシアン；0~120%。

6. 成熟した11月の柿では、加熱後のポリフェノールの残存率が100%を越えた。これは、成熟・脱渋に伴って不溶化したタンニンが加熱により再び可溶化したためと推察された。

この現象は、甘柿において顕著であった。

7. 渋柿のポリフェノール（通常カキタンニンと呼ばれている）は、HPLCのピークの形状や保持時間、並びに、検出された化合物などの種々の物理・化学的特性より推察して、数十種以上にもおよぶポリフェノール化合物の混合物である可能性が高いと思われる。この柿の多様なポリフェノールは、フェニルアラニン、チロシンの代謝系（フェニルプロパノイド経路・リグニンの生合成・フラボノイドの生合成など）における多様な中間・二次代謝産物の混合物と推察された。また、渋柿中から検出・存在が推定されたカルコン、フェラル酸、p-クマル酸、カフェー酸、カテキン、ロイコアントシアニン、フェニルプロノイドおよびフラボノイドなどの多様な関連化合物が、これを裏付けるものと思われる。また、甘柿と渋柿とは、未熟な頃からポリフェノールの組成に大きな違いが認められた。

8. 今回の分析では、アントシアンを含む全ての果実からアントシアングリコシドとアントシアンアグリコンが検出された。このアグリコンは、アントシアングリコシドの加水分解によって生成したものではないことが推測された。

9. アントシアンの加熱処理に対する安定性は、果実の種類により異なった。安定性が高い果実は、ブルーベリー、ブドウおよびスモモで、安定性が弱い果実は、リンゴ、モモ、プルーンとブラックベリーであった。また、ネクタリンは、両者の中間であった。

10. 果実には、アントシアン以外に没食子酸、プロトカテキン酸、プロトカテキンアルデヒド、没食子酸メチルエステル、没食子酸、カフェー酸、(-)-エピカテキン、クロロゲン酸、ルチン、p-クマル酸およびフェラル酸などのポリフェノールが含まれることが確認された。これらの組成割合と加熱処理による安定性は、果実の種類により、かなり異なる傾向が見られた。

11. 長野県で栽培されている11種類の果実のアントシアンの組成・含量を確認した。各果実の特徴は、次の通りであった。①リンゴ（8月の津軽：シアニン、11月のふじ：シアニン-3-O-グルコシド）、②ブルーベリー（多様なグリコシドとアグリコンが検出された。主なアントシアンは、シアニジン-3-O-グルコシド、シアニジン-3-O-ルチノシド、シアニジン-3-O-ガラクトシド、ペラルゴニジン-3-O-グルコシド、デルフィニジン）、③ブドウ（グリコシドとアグリコンがほぼ同量。主な成分は、シアニジン-3-O-ガラクトシド、デルフィニジン、ペオニジン）、④ネクタリン（アグリコンはほとんど検出されない。主な成分は、シアニジン-3-O-ガラクトシド、シアニジン-3-O-グルコシド、シアニジン-3-O-ルチノシドで、シアニジン-3-O-グルコシドが主体）。⑤モモ（グリコシドとアグリコンが半々。微量のシアニジン-3-O-グルコシドとシアニジン）、⑥プルーン（グリコシドが大部分で、アグリコンは少ない。主なものは、シアニジン-3-O-グルコシド、シアニジン-3-O-ルチノシド、デルフィニジン、シアニジンで、特に、シアニジン-3-O-ルチノシドが多い）、⑦ブラックベリー（グリコシドが多く。主なものは、シアニジン-3-O-グルコシド（大部分）、ペラルゴニジン-3-O-グルコシド、デルフィニジン、シアニジン）、⑧スモモ（グリコシドが多く。主なものは、シアニジン-3-O-グルコシド、シアニジン-3-O-ルチノシドが大部分、他にシアニジン-3-O-ガラクトシド、シアニジン）。

## 参考文献

- 1) 平井俊次, 近藤民恵, 木下 久: 柿果実の成熟・脱渋に伴う糖・タンニン並びに果肉細胞組織の変化. 飯田女子短大紀要, 21, 73-81, 2004.
- 2) 平井俊次, 近藤民恵, 木下 久: 甘柿と渋柿のミネラル組成の特徴. 飯田女子短

- 大紀要, 21, 83-92, 2004.
- 3) 平井俊次, 六波羅明香, 清水純夫: 柿果実の成熟, 貯蔵および加工中のインベルターゼ活性の変化. 日本食品工業学会誌, 33, 369-374, 1986.
  - 4) 平井俊次, 六波羅明香, 清水純夫: 柿果のアルコール抽出時におけるメチルおよびエチル- $\beta$ -D-フルクトフラノシドの生成. 日本農芸化学会誌, 60, 521-523, 1986.
  - 5) 平井俊次, 新海シズ, 近藤民恵: 脱渋処理によるカキ果実の糖成分と細胞壁多糖類の変化. 飯田女子短大紀要, 15, 35-51, 1998.
  - 6) 平井俊次, 佐々木和子: カキ果・カキペーストの冷凍貯蔵中における糖・有機酸およびインベルターゼ活性の変化. 飯田女子短大紀要, 9, 39-52, 1988.
  - 7) 平井俊次: 食の歳時記, 信州日報株式会社, 2005, pp.1-192.
  - 8) 平井俊次: 身近にある果物の機能性, 長野県経済事業農業協同組合連合会, 2000, pp.1-73.
  - 9) 大庭理一郎, 五十嵐喜治, 津久井亜紀夫: アントシアニン-食品の色と健康-, 建帛社, 2000, pp.1-239.
  - 10) 家森幸雄, 大田静行, 渡邊 昌: 大豆イソフラボン, 幸書房, 2001, pp.1-155.
  - 11) 小宮山美弘, 原川 守, 辻 政雄: 日本産スモモのポリフェノール含量と酵素的褐変について. 日本食品工業学会誌, 26 (8), 325-330, 1979.
  - 12) 白石真一, 渡部由香: ブドウにおける果実成熟と果皮アントシアニン. 九大農芸化学誌, 48 (3/4), 247-254, 1994.
  - 13) 久保田尚浩, 高木真吾, 工藤正吾: モモ果実のポリフェノール含量に及ぼす樹勢の影響. 園芸学雑誌, 62 (1), 83-88, 1993.
  - 14) 伴 琢也, 山口雅篤, 吉永好明, 小川智広, 植田尚文: 収穫期間を通じたラビットアイスブルーベリーの果実品質の比較. 農業生産技術管理学会誌, 10 (1), 9-14, 2003.
  - 15) 伴 琢也, 石丸 恵, 於勢貴美子, 山口雅篤, 植田尚文: HPLCによるブルーベリー果実およびジャム中のアントシアニンの分析. 日本食品保蔵科学会誌, 29 (3), 153-157, 2003.
  - 16) 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. 園芸学雑誌, 68 (3), 675-682, 1999.
  - 17) 濱渦康範, 上田裕子, 伴野 潔: リンゴ果実の発育に伴うカテキン類およびプロシアニジン類の含量・組成の変化. 園芸学雑誌, 68 (6), 1184-1193, 1999
  - 18) 森健太郎, 菅谷純子, 弦間 洋: ブドウ‘黒王’の成熟期における温度が果実の着色およびアントシアニン関連酵素活性に及ぼす影響. 園芸学研究, 3 (2), 209-214, 2004.
  - 19) 伊藤三郎, 松尾友明, 野口法子, 児玉勝子: 亜熱帯果実の品質に関する研究Ⅲ. スモモ, 花螺李のアントシアニン色素. 鹿大農学技術報告, 32, 35-42, 1982.
  - 20) 松尾友明, 川添裕子, 伊藤三郎: カキ葉・ガク・幼果に含まれるポリフェノールの経時的変化. 鹿大農学技術報告, 31, 1-9, 1981.
  - 21) 石渡仁子, 高村仁知, 的場輝佳: 干し柿の製造過程におけるラジカル補足活性の変化. 日本家政学会誌, 54 (6), 449-456, 2003.