

熱帯，亜熱帯産果実の糖類および有機酸

Sugars and Organic Acids of Tropical, Subtropical Fruits

木倉綾子 本多弘実 柴沼忠三
Ayako KIKURA Hiromi HONDA Chüzō SHIBANUMA

We determined sugars and organic acids of such tropical and subtropical fruits as pineapples, mangos, papayas, avocados, oranges and grapefruits.

The sugars were analysed by gas chromatography, and the organic acids by liquid and gas chromatography.

Following four sugars, D-fructose, α -D-glucose, β -D-glucose, and sucrose were major sugars. The total contents of these four sugars in the fruits were, 2338 mg/100g for pineapples, 4882mg/100g for papayas, 219mg/100g for mangos 129mg/100g for avocados, 1497mg/100g for oranges and 2018mg/100g for grapefruits. Pineapples contained sucrose most, contrary to papayas. The contents of the four sugars in oranges and grapefruits were comparable each other.

Oxalic, malonic, fumaric, malic, and citric acids were detected, more or less, in all the fruits. The total contents of the acids were 342mg/100g for pineapples, 101mg/100g for papayas, 63mg/100g for mangos, 65mg/100g for avocados 239mg/100g for oranges, and 426mg/100g for grapefruits. Malic and citric acids comprised the large portion of the acids of pineapples. Citric acids comprised that of oranges and grapefruits.

1. 緒 言

近來我が国における果実の品種改良は、研究者および生産者の努力と、消費者の繊細な味覚感覚も一役を担いめざましい成果が現れている。その果実の味覚成分である糖類および有機酸について柴沼¹⁾は国内産果実の種類別ならびに成熟過程の変化を詳細に研究した。その外国産果実についての報告^{2)~6)}としては、洋なし、かんきつ類、Melonの有機酸、遊離糖、アミノ酸、澱粉に関する研究がある。一方熱帯、亜熱帯産果実については、国外ではMICHAEL⁷⁾らのAvocado, Banana, Mangoを含めた数多くの果実の糖類の分析、ROBERT⁸⁾, NANCY⁹⁾らの熱帯産果実のアミノ酸組成、HAMANN¹⁰⁾らの多肉質果実の物性の報告がある。その他Citrusの各種成分についていくつかの研究がある。我国では川端^{11)~14)}らは熱帯産果実の代表とも言えるBananaについて糖、澱粉、酸度およびペクチンについて、吉岡¹⁵⁾らは高温での追熟阻害時における酸性ホスファターゼ活性、タンパク質合成能の低下について報告した。また山下^{16) 17)}らはGrapefruit, Orangeの有機酸を分析している。しかし輸入果実の成分の研究は国内産果実のそれに比較してまだ少ない。四訂食品成分表には多数の輸入果実の糖質含量が提示されているが、これは「差し引きによる炭水化物」であり、かつ糖の種類別含量には触れられていない。また有機酸については提示されていない。

著者らは輸入市販されている熱帯、亜熱帯産果実^{19) 20)}の成分組成の研究が、上述の如く少ないところから、この空白を埋めるべく研究を開始した。本報では輸入果実6種について、遊離糖、遊離有機酸の定性定量を行なった結果を報告する。

2. 実験方法

(1) 供試材料

Pineapple (*Ananas comosus* MERR.), Papaya (*Carica papaya* L.), Mango (*Mangifera indica* L.), Avocado (*Persea americana* MILL.), Orange (*Citrus sinensis* OSBECK), Grapefruit (*Citrus paradisi* MACF.) の市販品を購入し試料とした。

(2) 試料の調製

糖および有機酸の試料の調製および定量の手順を図1に示した。

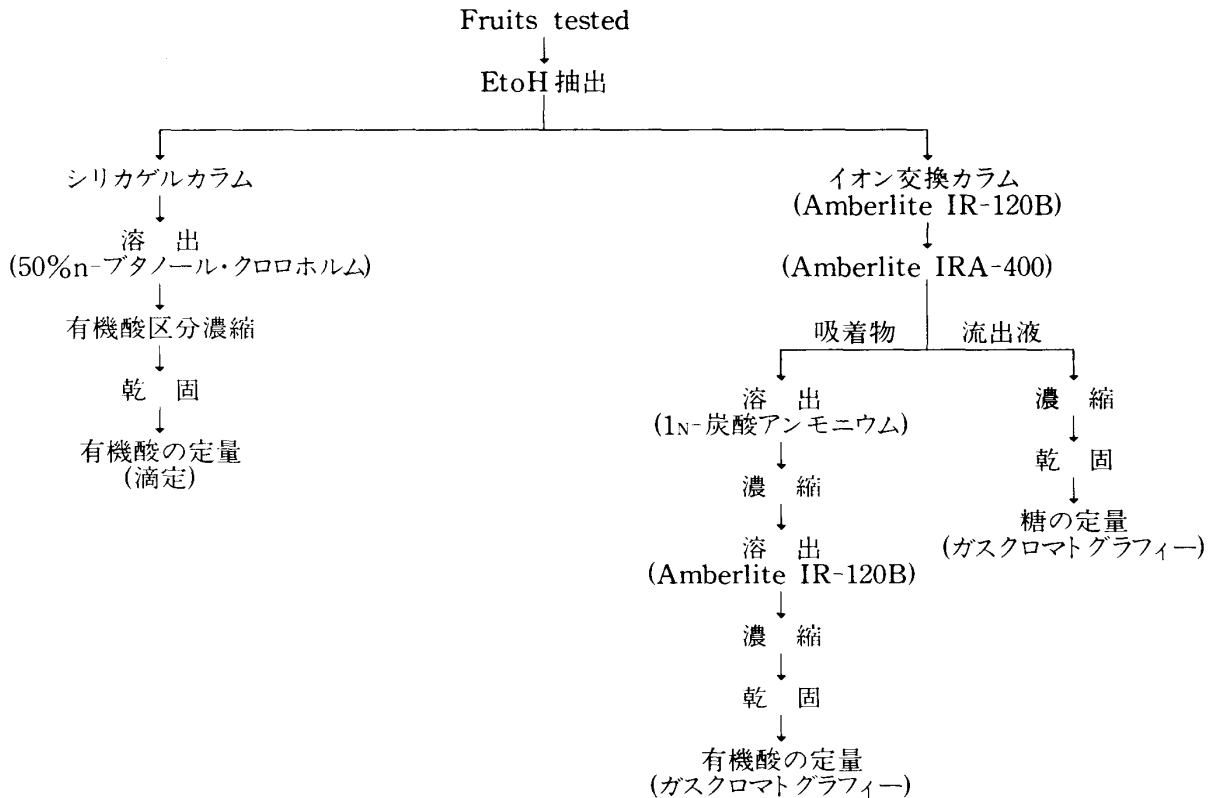


図1 糖および有機酸定量の手順

(3) 抽出方法

試料50gを乳鉢で磨碎し、試料全量を水分とみなしてアルコール濃度が80%となるように95%アルコール267ml(試料重量の5.3倍容)を加え、還流冷却器を接続し、湯浴中で1時間沸騰抽出した後乾燥濾紙(東洋濾紙No.2)を用い自然濾過した。残渣は80%アルコールで2回洗浄し、濾液と洗液を合せ40℃以下で20mlに減圧濃縮して蒸留水により50mlに定容とした。

(4) 糖の定量(ガスクロマトグラフィー)

上の溶液10mlを広保ら²¹⁾の方法に従い Amberlite 1R-120Bのカラムを通し、有機酸を遊離型にした。溶出液は Amberlite 1RA-400のカラムを通し、有機酸を捕集させる。濾液は減圧濃縮し、10mlに定容とした。この供試液を糖量として10mg以下になるように共栓スピットグラスに採取し、真空デシケーター中で乾固してガスクロマトグラフィーの試料とした。

標準品としての糖は Sucrose 0.5mg/ml, Maltose 0.7mg/ml, その他の糖類について

は 0.3 mg/ml の混合溶液 1 ml を前記試料と同様に乾固して用いた。

試料および標準品糖類は既往に従い²²⁾ Trimethylsilyl (以後 TMS と略す) 誘導体とした。ガスクロマトグラフは島津製作所製ガスクロマトグラフ 7A (FID) にクロマトパック (C-RIB 型) を接続した。カラムは Silicone G E S E - 30 5% Chromosorb W (80~100メッシュ) ガラスカラム (210 × 0.3 cm) を使用し, 昇温分析により分離した。試料中の糖量は試料と標準糖のクロマトグラムの対応するピーク面積比から計算した。

(5) 有機酸の定量 (ガスクロマトグラフィー)

試料有機酸は著者らの報告に従い^{23) 24)}, 前記(4)で有機酸を捕集したカラム, Amberlite 1 R A - 400 に 1 N - 炭酸アンモニウムで有機酸区分を溶出した後, 濃縮して炭酸アンモニウムを除去し, 再び Amberlite I R - 120 B を通して遊離型とした。これを濃縮, 乾固してガスクロマトグラフィー試料とした。試料有機酸および標準品有機酸は山下らの方法に従い¹⁸⁾ 硫酸ブチルエステル化法を用い, 内部標準物質として 0.8% n-テトラデカンのヘキサン液 1 ml を含むよう 10 ml に定容した。ガスクロマトグラフは前記(4)と同様であるがクロマトパックは接続されていない。カラムは Reoplex 400 5% Chromosorb W (80~100メッシュ) ガラスカラム (210 × 0.3 cm) を用い, 昇温分析により分離した。検量線はクロマトグラムにおける標準有機酸と内部標準物質のピークの高さの比の平均値を求めて作成した。

(6) 有機酸の定量 (シリカゲルクロマトグラフィー)²³⁾

エタノール抽出試料 10 ml, シリカゲル 12 g, 50% n-ブタノール-クロロホルム混液 50 ml を混合しガラス管に充填した。このカラムを 50% ブタノール-クロロホルムで展開し有機酸区分をあつめ, 40°C 以下で減圧濃縮して全量を 10 ml に定容とし, その 2 ml を秤取, 真空デシケーター中で乾固した。この有機酸試料は硫酸 (2 N 1 滴, 1/2 N 0.5 ml) で酸性とした後, 別に調製したシリカゲルカラム上にうつし, 5% ブタノール-クロロホルムから 50% ブタノール-クロロホルム混合液まで 5 段階の混合液をブタノールの比の低い混合液からカラムに順次流し, 有機酸を溶出して溶出画分を滴定した。

3. 実験結果および考察

(1) 糖類について

i) 標準品糖類の TMS 誘導体をガスクロマトグラフィーにより分離したクロマトグラムは, 図 2 に示すごとくである。Arabinose, Xylose, Maltose はそれぞれ 2 つのピークが検出された。遊離の糖が溶液中ではフラノース, ピラノースおよびそれらのアノマーと

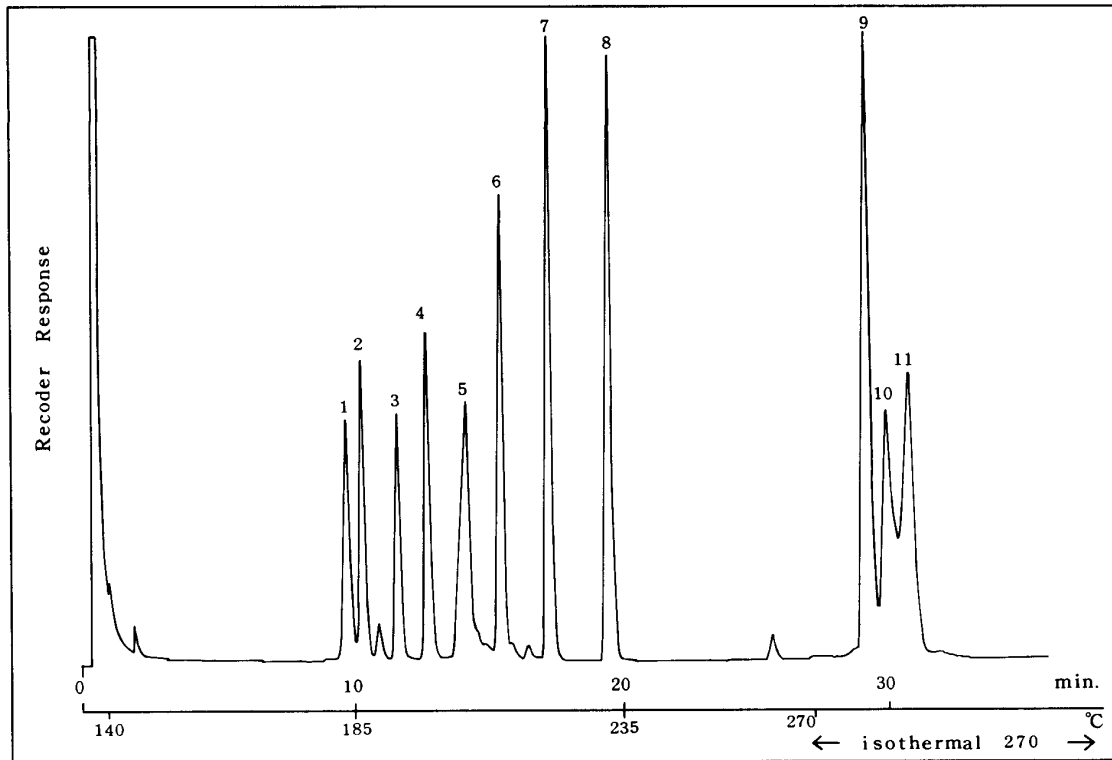


図2 標準糖類 TMS誘導体のガスクロマトグラム

1, 2 arabinose 3, 4 xylose 5 D-fructose 6 α -D-glucose 7 β -D-glucose
8 inositol 9 sucrose 10, 11 maltose

Column: Silicone GE SE-30 Chromosorb W 80~100mesh.

Column温度: 140°C start 1min. 昇温: 140~270°C 5°C/min. 注入口温度: 260°C

Carrier gas: N₂ 50ml/min.

アルデヒド型のものとの平衡混合物であることはよく知られている。TMS化した場合も α 体、 β 体の2つのピークがクロマトグラム上に観察されるが、SWEELYらはとくに Arabinose²⁵⁾、Xylose、Galactose、Glucose の場合には反応条件により r 体とよばれる第3のピーク(多分フラノース型)が現れることがあると報告している。本実験では確認し得なかったが、Arabinose、Xylose のピークは α 型、 β 型と推察される。また Maltose について BROBST²⁷⁾らは α 、 β を分離しているので本実験で検出した2つのピークも α 型、 β 型であると推察される。

ii) 果実糖類のTMS誘導体をガスクロマトグラフィーにより分離した Pineapple のクロマトグラムを図3に示した。主なピークは4種類であり、ピーク(1)は D-fructose、(2)は α -D-glucose、(3)は β -D-glucose、(4)は Sucrose であると推定した。Orange、Grapefruit についてもほぼ同様なパターンにあるクロマトグラムが得られた。

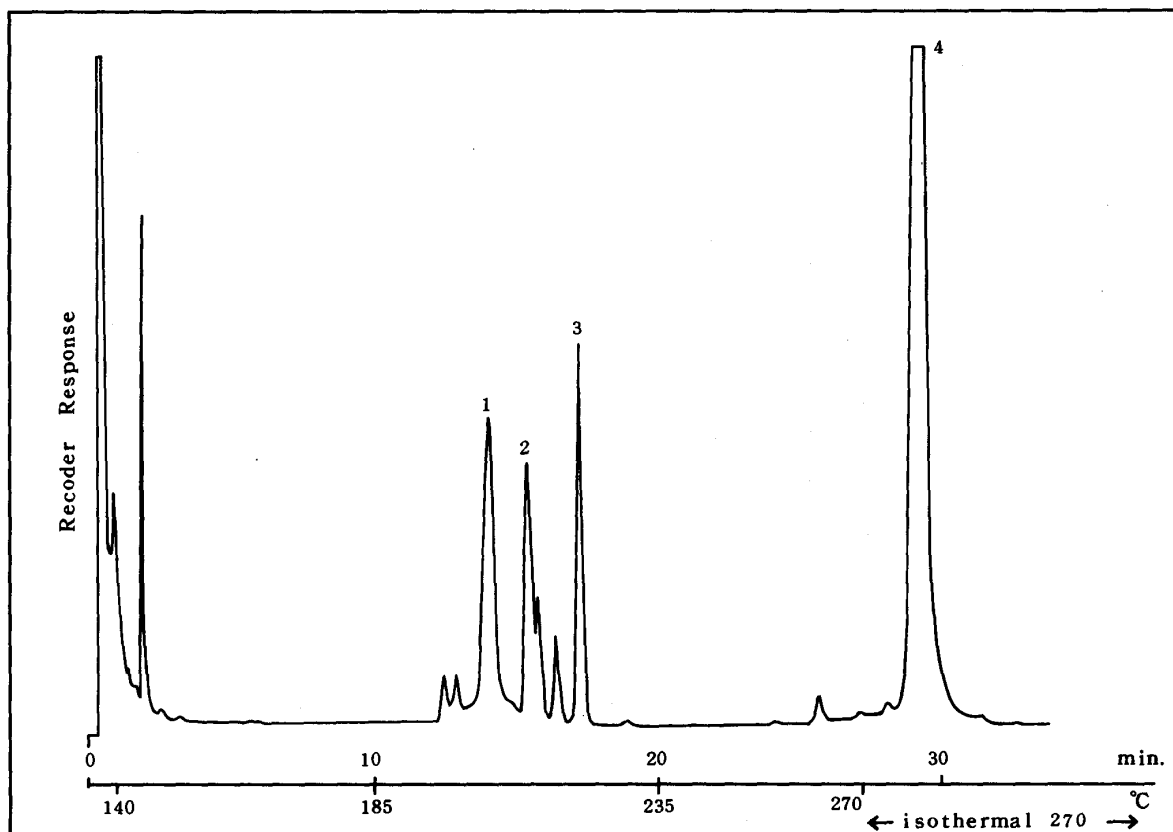


図3 Pineapples糖類 TMS誘導体のガスクロマトグラム
1 D-fructose 2 α -D-glucose 3 β -D-glucose 4 sucrose

Papaya のクロマトグラムは図4に示すごとくであり、Sucrose が微量であった。Mango のクロマトグラムには Sucrose が検出されなかった。図5は Avocado のクロマトグラムであり、 α -D-glucose、 β -D-glucose 共に微量に検出された。主なピークの外にも各クロマトグラムに数個のピークが検出されたが、糖の種類は確認出来なかった。各クロマトグラムから算出した各糖類の含有量は表1に示すごとくである。Papaya は6種類中糖類含有量が最も高い値を示した。特に果実の代表的糖とされている D-fructose の含有量が高く、その特徴を現している。また Glucose 含有量も6種類の中で α 型、 β 型共に含有量が高い値を示し、 α -D-glucose と β -D-glucose の全量は、D-fructose 含有量と近似した値を示した。Pineapple は Sucrose 含有量が高い値を示し、その組成比は73%であった。Pineapple に次いで Grapefruit、Orange の Sucrose 含有量が高い値を示している。Grapefruit、Orange は各糖類の組成がほぼ類似しており、かんきつ類としての共通性を示している。Mango には Sucrose が検出されなかったが、きわめて微量

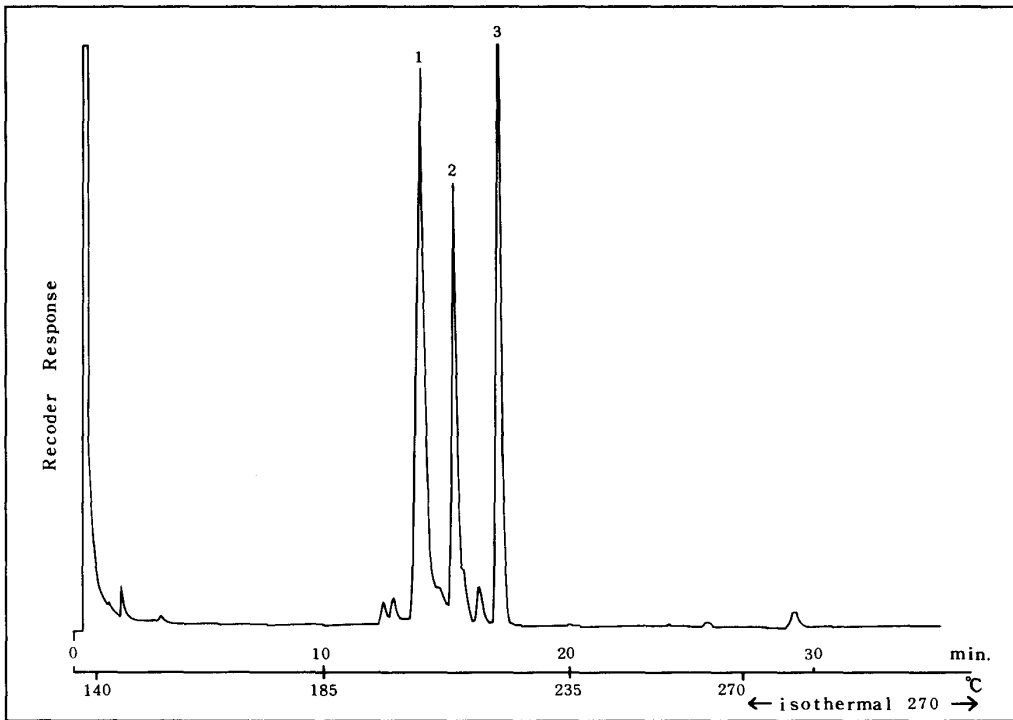


図4 Papayas糖類 TMS誘導体のガスクロマトグラム
1 D-fructose 2 α -D-glucose 3 β -D-glucose

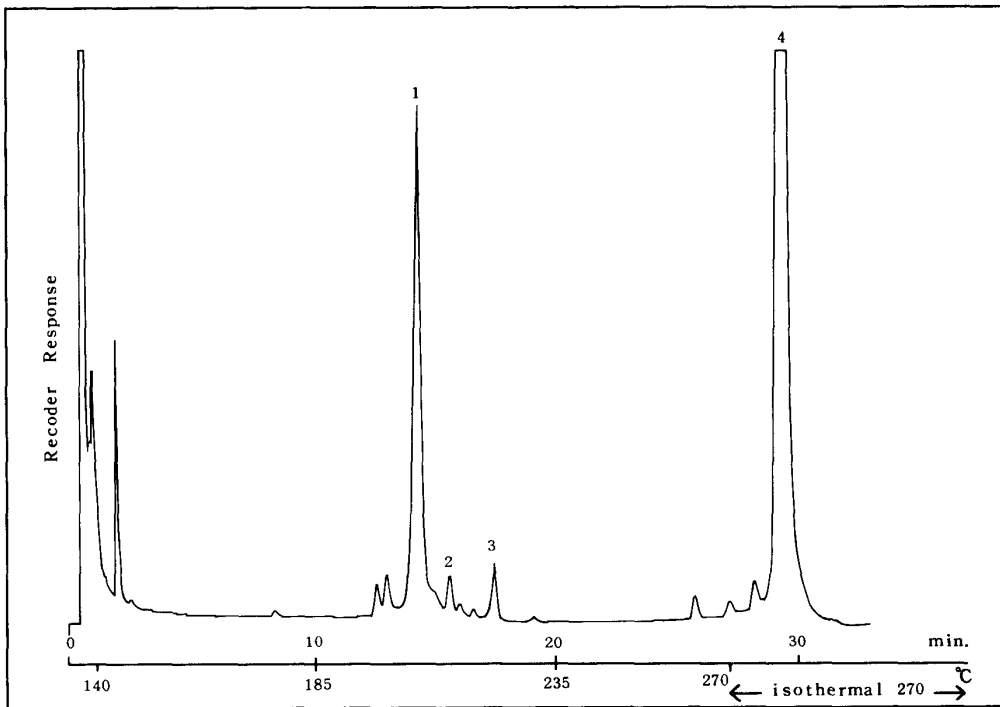


図5 Avocados糖類 TMS誘導体のガスクロマトグラム
1 D-fructose 2 α -D-glucose 3 β -D-glucose 4 sucrose

表1 ガスクロマトグラフィーによる各種果実糖類の含有量

(mg/100 g of fresh weight)

Fruits	Sugars			
	D-fructose	α -D-glucose	β -D-glucose	Sucrose
Pineapple	326	142	157	1713
Papaya	2400	1242	1183	57
Mango	135	124	72	—
Avocado	24	10	10	85
Orange	410	178	244	665
Grapefruit	508	322	267	921

— not detected

にしか存在しないためと考えられる。各果実それぞれの α -D-glucose と β -D-glucose の含有量はほぼ近似していた。¹¹⁾ MICHAELらが高速液体クロマトグラフィーにより熱帯産果実の糖類を分析しているが、Glucose については α 型、 β 型が分離されていない。また Avocado は Glucose のみが分離定量され、Mango の Sucrose 含有量がかなり高い値であり、本実験と異なっていた。その外 Papaya, Pineapple についても Sucrose 含有量が高いが、この違いが試料のどういう違いによるものであるかは今のところ不明である。また食品成分表に比較すると、本実験の糖含有量はかなり低い値を示しているが、これは果実が多糖類をかなり含有していることによると考えられる。

(2) 有機酸について

i) 標準品有機酸をブチルエステル化し、ガスクロマトグラフィーにより分離したクロマトグラムは図6に示すごとくである。本実験に使用した充填剤 5% Reoplex 400 は酒石酸にテーリングが見られ、¹⁸⁾ 山下らの報告と一致した。ただし、コハク酸とフマル酸が重なるので本実験ではフマル酸として定量した。

ii) 各果実の有機酸試料をブチルエステル化し、ガスクロマトグラフィーにより分離した Pineapple のクロマトグラムを図7に示した。主なピークは2種類であり、リンゴ酸、クエン酸であると確認した。その他微量であるがシユウ酸、マロン酸、フマル酸を検出した。その他の果実についてもほぼ同様なパターンに

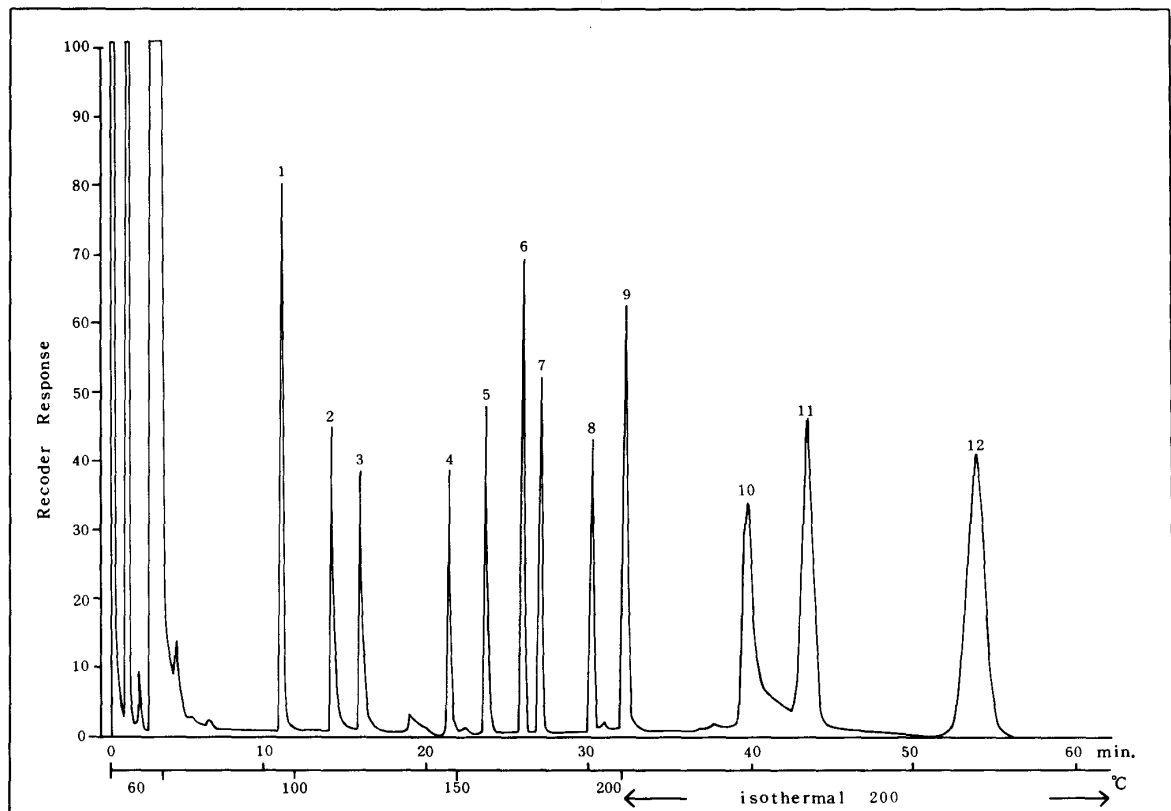


図6 硫酸，ブタノールでエステル化した標準有機酸のガスクロマトグラム

1 n-tetradecan 2 lactic 3 glycolic 4 oxalic 5 malonic 6 fumaric

7 maleic 8 adipic 9 malic 10 tartaric 11 aconitic 12 citric

Column: Reoplex 400 5% Chromosorb W 80~100mesh.

Column温度: 60°C start 4min. 昇温 60~200°C 5°C/min. 注入口温度: 240°C

Carrier gas: N₂ 50ml/min.

あるクロマトグラムが得られ、クロマトグラムから算出した有機酸含有量は表2に示すごとくである。クエン酸含有量は Grapefruit, Orange, Pineapple に高い値を示した。リンゴ酸は Pineapple, Papaya に比較的多く含有されている。Pineapple は熟成した時に酸度が一番高くなる¹⁹⁾といわれているので、市販品であっても酸は低下しないのではないであろうか。Grapefruit, Orange のクエン酸含有量が山下らの報告よりもかなり低い値を示した¹⁸⁾が、試料のどういう差によるものかは不明である。Mango, Papaya にはクエン酸がごく微量に検出された。Papaya について茶珍はタイで調査したところでは果汁中1%前後の遊離酸を含むものが比較的多いと述べている。また、Mango は主にクエン酸を蓄積しているが、追熟過程で急激に減ずるとあることから、本実験に使用した試料は市販品で

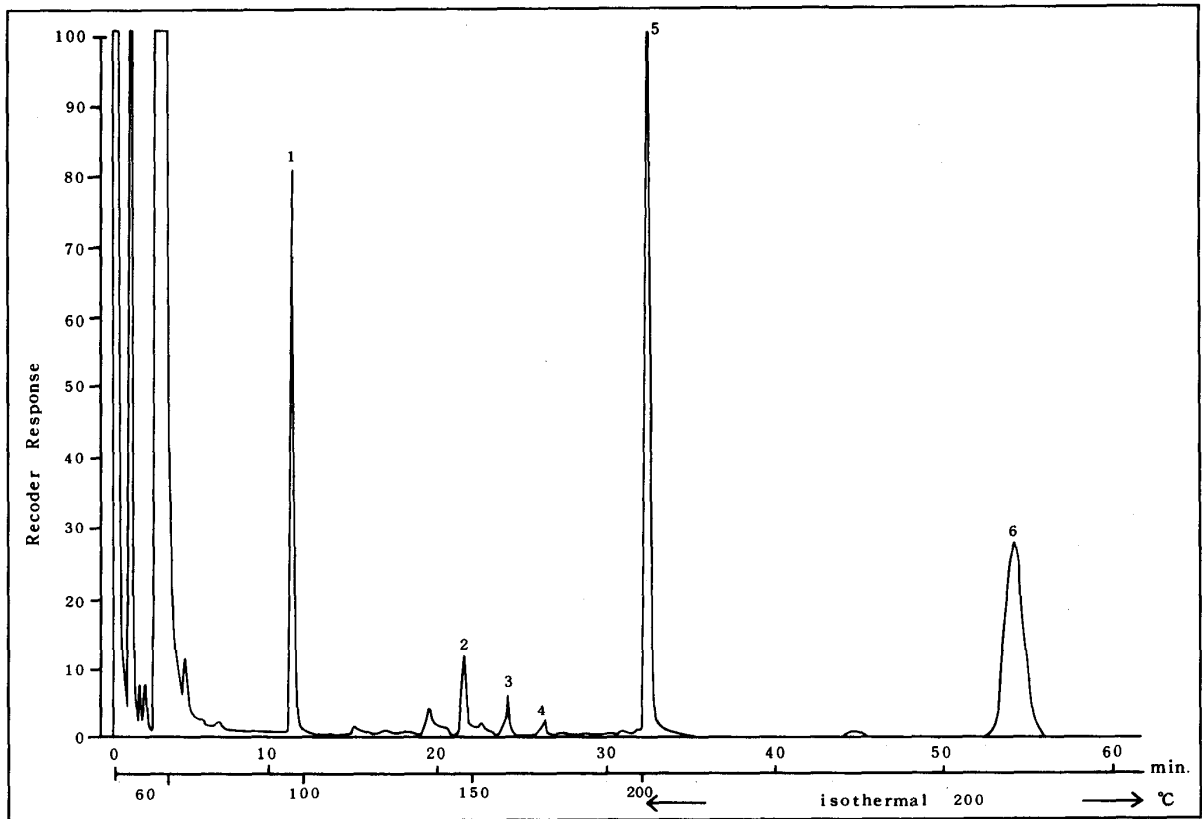


図7 Pineapplesの有機酸ブチルエステルのガスクロマトグラム

1 n-tetradecan 2 oxalic 3 malonic 4 fumaric 5 maleic 6 citric

あり、収穫されてからの条件により酸が減少したのであらうと思われる。

iii) シリカゲルクロマトグラフィーにより有機酸を分離し、滴定結果から算出した定量値はガスクロマトグラフィーの分析結果と合わせて表2に示した。算出結果はガスクロマトグラフィーの定量値とわずかに異なりや、高い値を示した。

(3) 糖および有機酸含量と風味について

Pineapple, Orange, Grapefruit の Sucrose 含有量が高い値を示し、クエン酸、リンゴ酸含有量も比較的高い値を示した。これらの果実の好ましい味はクエン酸の爽快さ、リンゴ酸のまろやかさ、Sucrose の甘味が調和して呈するのであらう。Avocado は Sucrose の甘味のみで酸の爽快さに乏しいことは有機酸の少ない含量からもうなずける。Papaya は D-fructose とリンゴ酸の含有量が高い値を示した。D-fructose は Sucrose に比較して甘味度がより高いことから、リンゴ酸の高濃度にかかわらず、甘味のみを強く感ずるのである。

表2 ガスクロマトグラフィー, シリカゲルクロマトグラフィーによる各種果実有機酸の含有量

(mg/100 g of fresh weight)

Fruits	Organic acids				
	Oxalic	Malonic	Fumaric	Malic	Citric
Pineapple	13.8	5.6	+	156.3 (218.7)	166.3 (125.7)
Papaya	16.0	+	3.0	69.0 (83.1)	13.0 (-)
Mango	23.6	+	+	9.0 (17.5)	30.0 (-)
Avocado	+	8.5	4.0	39.0 (+)	13.0 (-)
Orange	+	+	+	36.5 (56.0)	203.3 (208.4)
Grapefruit	12.5	+	+	30.6 (38.9)	383.3 (455.6)

Values in () are obtained from silicagel chromatography

+ trace

- not detected

4. 要 約

熱帯, 亜熱帯産果実の Pineapple, Mango, Papaya, Avocado, Orange, Grapefruit について, 糖類と有機酸の定性定量を行った。

糖類はガスクロマトグラフィーにより, 有機酸はガスクロマトグラフィーおよびシリカゲルクロマトグラフィーで分析した。

主なる糖類は D-fructose, α -D-glucose, β -D-glucose, Sucrose の 4 種類であった。各果実糖類のそれぞれの総含有量は Pineapple 2338mg/100g, Papaya 4882mg/100g, Mango 219mg/100g, Avocado 129mg/100g, Orange 1497mg/100g, Grapefruit 2018mg/100g であった。Pineapple には Sucrose が最も多量に含有し, Papaya の Sucrose 含有量は Pineapple に相反し少なかった。Orange と Grapefruit の各糖類の組成は類似していた。

有機酸についてはすべての果実にシュウ酸, マロン酸, フマル酸, リンゴ酸, クエン酸が多少にかかわらず検出された。総有機酸含有量は, Pineapple 342mg/100g, Papaya

101mg/100g, Mango 63mg/100g, Avocado 65mg/100g, Orange 239mg/100g, Grapefruit 426mg/100g であった。

Pineapple の酸の大部分はリンゴ酸とクエン酸であり, Orange と Grapefruit の酸はクエン酸で占められていた。

終りにあたり, 糖類の定量について御懇篤なる御指導を賜りました本学食品化学飯淵貞明教授, 実験に御協力下さった本学食品化学研究室昭和57年度卒論生の諸氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 柴沼忠三; 千葉大園芸学部特別報告, **2** (1968)
- 2) 森 健, 村岡信雄, 薮 花雄; 食品工誌, **15**, 136 (1968)
- 3) 松下アヤコ; 農化, **45**, 49 (1971)
- 4) 水野 卓, 加藤宏治, 原田政子, 宮島由恵, 鈴木英次郎; 食品工誌, **18**, 319 (1971)
- 5) 沢村正義, 楠瀬博三; 食品工誌, **26**, 503 (1979)
- 6) 福家洋子, 松岡博厚; 食品工誌, **29**, 642 (1982)
- 7) MICHAEL L. RICHMOND, SEBASTIAO C.C. BRANDAO, J. IAN GRAY, PERICLES MARKAKIS, and CHARLES M. STINE; *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 4 (1981)
- 8) ROBERT E. BERRY; *Food Tech.*, **35**, No. 11, 45 (1891)
- 9) NANCY T. HALL, JOHN M. SMOOT, ROBERT J. KNIGHT, JR., and STEVEN NAGY; *J. Agric. Food chem.*, **28**, 1217 (1980)
- 10) D. D. HAMANN and K. C. DIEHL; *Food Tech.*, **32**, No. 7, 57 (1978)
- 11) DONALD W. WOODHAM, JESSIE C. HATCHETT and CHARLES A. BOND; *J. Agric. Food chem.*, **22**, 239 (1974)
- 12) ESAM M. AHMED, RAYMOND A. DENNISON, RICHARD H. DOUGHERTY, and PHILIP E. SHAW; *J. Agric. Food chem.*, **26**, 187 (1978)
- 13) JOSEPH KANNER, STELA HAREL, YACOB FISHBEIN, and PAULETTS SHALOM; *J. Agric. Food chem.*, **29**, 948 (1981)
- 14) M. L. SHANKARANARAYANA, B. RAGHAVAN, K. O. ABRAHAM, and C. P. NATARAJAN; *J. Agric. Food chem.*, **26**, 372 (1978)

- 15) 川端晶子, 澤山 茂; 栄養と食糧, **27**, 21 (1974)
- 16) 吉岡博人, 上田悦範, 茶珍和雄; 食品工誌, **27**, 511 (1980)
- 17) 吉岡博人, 上田悦範, 茶珍和雄; 食品工誌, **27**, 610 (1980)
- 18) 山下市二, 田村太郎, 吉川誠次, 島本富明, 松本明芳; 農化, **48**, 151 (1974)
- 19) 茶珍和雄; 食生活研究, **2**, 43 (1981)
- 20) 星川清親; 料理・菓子の材料図説, **2**, 138, 柴田書店 (1976)
- 21) 広保 正, 柴沼忠三, 石井 弘, 山田良三, 中村千恵子; 千葉大園芸学術報告, **20**, 51 (1974)
- 22) 木倉綾子, 吉川美代子, 関根和代, 柴沼忠三; 和洋女大紀要, **24**, 17 (1983)
- 23) 木倉綾子, 吉川美代子, 柴沼忠三; 和洋女大紀要, **23**, 53 (1982)
- 24) 木倉綾子, 関根和代, 本多弘実, 柴沼忠三; 和洋女大紀要, **24**, 27 (1983)
- 25) 上野民夫; 化学と生物, **8**, 114 (1969)
- 26) C. C. SWEELEY, R. BENTLEY, M. MAKITA and W. W. WELLS; *J. Am. chem. Soc.*, **85**, 2497 (1963)
- 27) K. M. BROBST and C. E. LOTT, JR.; *Cereal chem.*, **43**, 35 (1966)