ビワ果実の貯蔵中のプロビタミンAおよび ビタミンC含量の変化

浜渦康範*・茶珍和雄*・黒岡 浩*

Changes in Provitamin A and Vitamin C Contents of Loquat Fruit during Storage

Yasunori HAMAUZU*, Kazuo CHACHIN* and Hiroshi KUROOKA*

*College of Agriculture, University of Osaka Prefecture,
Mozu-umemachi, Sakai, Osaka 591*

Changes in provitamin A and vitamin C contents during storage of 'Mogi' loquat fruit were studied. For determination of provitamin A, the fruits were packaged in perforated polyethylene bags and stored at 18°C, 5°C and 1°C. In carotenoids of 'Mogi' fruits, β -carotene and cryptoxanthin were detected as provitamin A active compounds. β -Carotene content did not decrease during the storage at all of three storage temperatures, and cryptoxanthin content was almost constant. The vitamin A activity of loquat fruit calculated from provitamin A content showed high nutritive value of 600~850 IU/100g f.w. throughout the storage period.

For determination of ascorbic acid, loquat fruits were packaged in sealed or perforated polyethylene bags (30 μ m thickness) and stored at 18°C and 1°C. The total ascorbic acid in the fruit stored at 18°C tended to increase, while it decreased progressively in both of two packaging conditions at 1°C. Ratio of reduced ascorbic acid to total ascorbic acid was low showing about 30% even at harvest, and it furthermore lowered during storage. (Received Jul. 30, 1990)

緒 言

生体内でビタミンA作用物質に転換される物質はプロビタミンAと呼ばれ、 β -イオニリデン末端基を持つカロチノイドはその代表的なもので、青果物に多く含まれている。青果物はビタミン類、特にビタミンCやプロビタミンAの給源として重要であり、ビタミンCについては収穫後の消長に関する数多くの研究があり^{1)~3)}、また生理・化学的面からも調査が行われてきた^{4)~5)}が、プロビタミンAについては測定に時間・手間がかかることもあり、研究は多くない。ビワ果実の発育中のカロチノイド系色素の変化については、近ら⁶⁾の研究により、田中ビワの果肉において β -カロチン、クリプトキサンチンの成熟過程での増加が報告されている。

ビワ果実のビタミンA効力は四訂食品成分表によると400 IU/100g f.w. で果実類の中では多い方であり、一方ビタミンCは少なく5mg/100g f.w. とされている。しかし、いずれの成分についても貯蔵中の消長に関する報告はみられない。

本実験ではカロチノイドを多く含む果実であるビワを試料に用い、貯蔵中のプロビタミンAの変化を検討するとともに、アスコルビン酸(ビタミンC)について酸化型と還元型の変化を調べ、貯蔵中のビタミンC含量の動向を調べた。

実験方法

1. 実験材料

大阪府立大学附属農場で収穫されたビワ果実「茂木」

*大阪府立大学農学部(〒591 堺市百舌鳥町4丁)

を実験材料に用いた。プロビタミンAの分析には1988年に出荷熟度 (Fig.5 における Ripening stage 7) で収穫されたものを用い、開孔率約0.5%の有孔低密度ポリエチレン袋に6個ずつ包装し、18℃、5℃、1℃の各温度で貯蔵した。

アスコルビン酸の分析は1989年に前年度とほぼ同じ熟度で収穫された果実について、ポリエチレン袋 (厚さ30 μm) の有孔区と密封区を設け、18℃、1℃の温度下に貯蔵して調査した。そのほか、種々の熟度段階で収穫した果実につき、収穫直後の値を測定した。なお、化学成分の分析は果皮及び種子を除いた果肉について行った。

2. カロチノイド色素の抽出と定量およびビタミンA効力の評価

(1) カロチノイド色素の抽出 試料からのカロチノイド色素の抽出は梅田ら⁷⁾の方法に準じて下記のように行った。なお、本実験では近ら⁸⁾の報告を参考にし、抗酸化剤としてブチルヒドロキシトルエン (BHT) を用いた。ピワ果実の果肉部20gを炭酸マグネシウム (0.5g)、BHT (0.25g) とともに40%メタノール約20mL中でホモジナイズした。あらかじめセライト545を敷いたガラスフィルター (G3) 上に40%メタノールとともに洗い移し、吸引ろ過しつつ40%メタノールでろ液に着色がなくなるまで洗浄した。残渣を着色がなくなるまでアセトンで抽出し、抽出液はロータリーエバポレーターで濃縮 (40~45℃) した。濃縮液にエチルエーテルを加え、分液漏斗内でカロチノイドをエーテル層に移した後、水でよく洗浄した。

得られたカロチノイドのエーテル溶液に20%(w/v)水酸化カリウム-メタノールを加え、窒素ガスを吹き込んだ後、冷蔵庫で一晩けん化した。けん化溶液は分液漏斗に移し、食塩水を加えてエマルジョン化を防ぎつつ水でよく洗浄した。続いて無水硫酸ナトリウムを加え、1時間以上放置して脱水した後、エーテルで一定容とした。このカロチノイドのエーテル溶液について波長451nmでの吸光度を測定し、 β -カロチン相当量 ($E_{1\text{cm}}^{1\%}=2500$) として全カロチノイド含量を測定した。

(2) TLC による分離 カロチノイドの分離・定量は Gross⁹⁾ および梅田ら⁷⁾の方法に準じて行った。TLC吸着剤は、シリカゲル (WAKOGEL B-5) と酸化アルミニウムを1:1で混合したもので、プレートに厚さ0.25mmに敷き、110℃で一晩活性化した。一定容にしたカロチノイドのエーテル溶液の一定量を濃縮し、この濃縮液の一定量を毛细管でプレート上に線状にスポットした。展開剤は石油エーテルアセトン (80:20) で、暗

黒下で30~40分間展開させた。展開して得られた各バンドは直ちにスパチュラで削り取り、エーテルで再び溶出させた。エーテルのみでは溶出しないカロチノイドは少量のメタノールを加えて溶出させた。各カロチノイドのエーテル溶液はエーテルで一定容として451nmの波長で吸光度を測定し、 β -カロチン換算で含量を計算するとともに全カロチノイドに対する割合を算出した。

(3) 各カロチノイドグループの同定 カロチノイドの同定は吸着層に対する吸着能、標準カロチノイドの吸着位置との比較、自記分光光度計による吸収曲線、エポキシドの検出などによって行った。エポキシドの検出は梅田ら²⁾の方法に準じ、クエン酸テストにより5、6-エポキシドの数を、塩酸テストにより総エポキシド数を推定した。

(4) ビタミンA効力の評価 プロビタミンA含量からビタミンA効力への換算は一般に用いられているようにレチノール0.3 μg を1国際単位 (IU) とし、 β -カロチンの腸管吸収率を1/3、レチノールへの変換率を1/2として⁹⁾計算した。本実験では β -カロチン以外のプロビタミンAについても効力への換算を行い、クリプトキサンチンの効力を β -カロチンの半分¹⁰⁾として計算した。

3. アスコルビン酸の測定

アスコルビン酸含量の測定は、5個体の果実より放射状に切り出した果肉5gのメタリン酸抽出液 (終末濃度2%) について、ヒドラジン法¹¹⁾で行った。

結果および考察

1. ピワ果実の果肉中のカロチノイド

図1にピワ果実のカロチノイドの TLC による分離状態を示した。標準カロチノイドとして市販 β -カロチン、

Fig.1 TLC of carotenoids in 'Mogi' loquat fruit
A: β -Carotene, B: Cryptoxanthin,
C: Lutein

Table 1 Characterization of carotenoid fractions isolated from 'Mogi' loquat fruit by TLC

Fraction No.	Citric acid test	HCl test	Number of epoxide	Number of OH	Group	Spectral absorption maxima			Authentic compounds
	Shift (nm)	Blue color				Hexane [reference ¹²⁾]	Pet. ether [reference ¹²⁾]		
1	0	—*	0	0	H	(427) 450 477 【(425) 450 477】	(425) 448 476 【(425) 448 475】	402 474 498	β -Carotene
2									
3	0	—	0	1	M	(425) 448 477 【(425) 446 475】	(426) 448 476 【425 449 476】		Cryptoxanthin
4	0	++	1	1	MM	404 428 454 【403 425 452】 ¹³⁾	402 426 450 【403 424 450】		Cryptoflavin
5	0	+++	2	1	MD	402 427 452	401 426 448		
6	48	++	2	1	MD	400 426 447	399 423 446		
7	0	+	1	2	DM	402 427 (451)	401 426 448		
8	19	++	1	2	DM	400 424 445	399 422 445		
9	20	+++	2	2	DD	399 421 445 【399 422 448】			Luteoxanthin
10	20	++	1	≥ 3	PM	399 422 447			

* colorless (—)←blue→(+++) deep blue

H=hydrocarbon group, M=monol group, D=diol group, DM=diol monoepoxide group

DD=diol diepoxide group, PM=polyol monoepoxide group

カキ果実からのクリプトキサンチン、卵黄からのルテインを用いた。これらの位置より1番のバンドは β -カロチンと同グループのハイドロカーボン類、3番のバンドはクリプトキサンチンと同グループ、即ち水酸基を1つ持ったモノール類であり、7番のバンドは水酸基を2つ持ったルテインの位置と等しいためジオールグループであると推定した。分離された10種類のカロチノイドについて、それぞれ主体となるカロチノイドの同定を試みた結果、4つのグループについて代表的なカロチノイドを同定できた(表1)。

同定はヘキサン内、石油エーテル内での吸収極大の測定値を文献値^{12), 13)}と比較し、他の条件を満たすことを確認した上で決定した。1番のフラクションは β -カロチンを主体とするカロチノイドであり、3番のフラクションはクリプトキサンチンを主とするグループ、4番、9番のフラクションはそれぞれクリプトフラビン、ルテオキサンチンが主体であると考えられる。カロチノイドがビタミンA効力を有するためには、その分子内に少なくとも1個の β -イオン環(水酸基や酸素の結合のないもの)を持っていなければならないとされている。したがって、同定されたカロチノイドグループの中でプロビタミンAとされるものは β -カロチン、クリプトキサンチンであり、他のグループは同定できなかったものを含め、ビタミンA効力は有していないと考えられる。

なお、 β -カロチンを含むハイドロカーボン類とクリプトキサンチンを含むモノール類について、Gross⁵⁾の方

法で再分離を行ったところ、モノール類では分離が認められず、ハイドロカーボン類においては1本の細いバンドが分離されたが、量的にわずかであったため、以後再分離は行わなかった。

2. ビワ果実の貯蔵中のカロチノイド含量の変化

表2にビワ果実の貯蔵に伴うカロチノイド含量の変化を示した。各温度区とも貯蔵中 β -カロチン含量はバラツキがあるが最終的に収穫日の含量と比較して減少することとはなかった。クリプトキサンチン含量は18℃区において β -カロチンと同様の变化で β -カロチン含量を上まわっていたが5℃区では貯蔵87日後に β -カロチン含量を下まわり、1℃区ではほぼ等しくなっていた。

Table 2 Changes in carotenoids content of 'Mogi' loquat fruit during storage

	Days	β -Carotene	Cryptoxanthin	Others	Total
18℃	0	0.71*	0.90	0.39	2.0
	3	0.58	0.71	0.71	2.0
	21	0.88	1.01	1.01	2.9
5℃	0	0.71	0.90	0.39	2.0
	21	0.92	1.06	0.52	2.5
	52	0.68	0.74	0.58	2.0
	87	0.93	0.81	0.56	2.3
1℃	0	0.71	0.90	0.39	2.0
	21	0.68	0.98	0.64	2.3
	52	0.92	1.16	0.92	3.0
	87	0.92	0.93	0.75	2.6

* mg/100g f.w.

Fig. 2 Changes in proportion of carotenoids in 'Mogi' loquat fruit during storage

また、全カロチノイドに対するそれぞれの割合の変化をみると (図2), 各温度区においてクリプトキサンチンの割合はやや低くなり, ビタミンA効力を持たないカロチノイドグループの占める割合は高くなった。水酸基の導入が生合成の最終段階で起こり, エポキシ化はさらに次の段階で起こる¹⁴⁾という報告に基づいて考えると, 4番以降のカロチノイドはβ-カロチンがクリプトキサンチンを経てさらに変化することによってできたものであり, これらの含量が増加しているにもかかわらずβ-カロチンの含量が減少しないことは貯蔵中のビワ果実においてβ-カロチンが生合成されている可能性のあることを示している。

3. ビワ果実の貯蔵中のビタミンA効力の変化

図3はβ-カロチン, クリプトキサンチンの含量をビタミンA効力に換算し, ビワ果実貯蔵中のビタミンA効力の変化を示したものである。長期間の貯蔵によってもビワ果実におけるビタミンA効力の低下はみられず, この点において高い栄養価を保持しているといえる。

既述のように, ビワ果実の生体内ではβ-カロチンからクリプトキサンチンへ, クリプトキサンチンからさらにエポキシ化されたカロチノイドグループへと変化していくと考えられるが, 果実が収穫された後も引き続きβ-カロチンを合成するため, ビタミンA効力については高いレベルで維持されるものと推察される。

4. ビワ果実の貯蔵中のアスコルビン酸含量の変化

ビワ果実はアスコルビン酸において酸化型の占める割合が高いという特徴をもつようで, 収穫直後では酸化型が約70%を占め, 貯蔵中にその割合は変動したが, 18°C密封区以外の他の区は最終的にはほとんどが酸化型となった (図4)。

貯蔵中のアスコルビン酸含量の変化は総アスコルビン酸としてみると, 18°C有孔区は貯蔵6日後まで増加し, その後やや減少したが, 密封区では貯蔵21日後まで増加した。これに対し, 1°C貯蔵では有孔区, 密封区とも徐々に減少し, 63日後のそれぞれの減少率は53%, 82%であった。ビワ果実の生育に伴うアスコルビン酸含量の変化をみると, 途中ある程度バラツキがあるが, 完熟すると増加する傾向がみられた (図5)。

前述の18°C貯蔵区でのアスコルビン酸含量の増加は, 樹上における熟成に伴うアスコルビン酸含量の増加現象と類似しているものと思われる。このような果実における熟成に伴うアスコルビン酸含量の増加はグワバについて報告されている¹⁾。結局, 出荷熟度の果実の貯蔵については, 3週までの比較では18°C貯蔵の方が1°C貯蔵よりもアスコルビン酸含量が高い結果であった。

Fig. 3 Changes in vitamin A activity of 'Mogi' loquat fruit during storage

Fig.4 Changes in ascorbic acid content of 'Mogi' loquat fruit during storage

Fig.5 Difference of ascorbic acid content among different ripening stage of 'Mogi' loquat fruit
stage 1: Green 2: Yellowish green
3: Greenish yellow 4: Light greenish yellow
5: Almost yellow 6: Full yellow
7: Light orange (suitable for harvest)
8: Dark orange

要 約

ビワ果実「茂木」の貯蔵中のプロビタミンAおよびビタミンC含量の変化を調べた。プロビタミンAの分析は、果実を有孔ポリエチレン袋に入れ、18℃、5℃、1℃で貯蔵したものについて行った。ビワ果実のカロチノイドの中で、ビタミンAとしての活性をもっているものとしてβ-カロチンとクリプトキサンチンが認められた。貯蔵中の両者の含量はバラツキがあったが、最終的に貯蔵開始日の含量と比較して減少することはなかった。貯蔵中のビワ果実のプロビタミンA含量をビタミンA効力に換算したところ終始 600~850IU/100g f.w. の高い栄養価を保持していた。

アスコルビン酸(ビタミンC)の測定は、ビワ果実をポリエチレン袋(30μm厚)及び有孔ポリエチレン袋に

入れ、18℃と1℃で貯蔵したものについて行った。18℃で貯蔵したビワ果実の総アスコルビン酸含量に増加の傾向がみられ、一方、1℃貯蔵では有孔、密封両区とも徐々に減少した。還元型アスコルビン酸と酸化型アスコルビン酸の比率は、収穫直後では3:7であったが、還元型アスコルビン酸のほとんどは貯蔵中に酸化型アスコルビン酸に変化した。

謝 辞 本実験の実施並びに本稿を取りまとめるにあたり、多大な助言を賜った大阪府立大学 岩田 隆教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) ゴーラムモウラ・伊藤三郎: 日食工誌, **30**, 8, 454 (1983)
- 2) 菅原友太: 農, 園芸作物のビタミンCに関する研究(養賢堂)(1957)
- 3) 泉 秀美・辰巳保夫・邨田卓夫: 日食工誌, **31**, 1, 47 (1984)
- 4) 山内直樹・山脇和樹・上田悦範・茶珍和雄: 園学雑, **53**, 3, 347 (1984)
- 5) 山内直樹・浜口辰治・緒方邦安: 園学雑, **49**, 3, 414 (1980)
- 6) 近 雅代・榛葉良之助: 日食工誌, **35**, 6, 423 (1988)
- 7) 梅田圭司・川嶋浩二: 日食工誌, **18**, 4, 147 (1971)
- 8) GROS J.: Chromatogr., **13**, 9, 572 (1980)
- 9) 大嶺敏雄・鈴江緑衣郎・印南 敏・小林修平・山口賢次・橋本 勲・板倉弘重: 健康・体力づくりの栄養学(大修館書店) p.147 (1988)
- 10) SIMPSON K.L.: Proc. Nutr. Soc., **42**, 7 (1983)
- 11) 大阪府立大学農学部園芸学教室編: 園芸学実験・実習(養賢堂) p.183 (1983)
- 12) DAVIES, B.H.: Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments, 2nd ed. vol. 2, Ed. GOODWIN, T.W. (Academic Press, New York), p.38 (1976)
- 13) YOKOYAMA, H. and WHITE, M.J.: J. Agric. Food Chem., **15**, 693 (1967)
- 14) 林 孝三編: 増訂 植物色素 実験研究への手引き(養賢堂) p.38 (1988)

(平成2年7月30日受理)