報 文

ハードバターに関する研究(第3報)^{注1)}

成熟度の異なるカカオ種子の脂質成分について

兼松 弘*・丸山武紀*・岡本隆久*・新谷 勲*

宮崎幸男**・松本太郎***

* 財団法人日本食品油脂検査協会(東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

** 国立衛生試験所筑波薬用植物栽培試験場(茨城県筑波郡谷田部町八幡台 1)

*** 日本大学理工学部(東京都千代田区神田駿河台 1-8)

Studies on the Hard Butter. III.

On the Fat Components of Cacao Seeds at Different Stages
of Fruit Ripening

Hiromu KANEMATSU,* Takenori MARUYAMA,* Takahisa OKAMOTO,*

Isao NIIYA,* Yukio MIYAZAKI** and Taro MATSUMOTO***

*: Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation
(27-8, Nihonbashi-Hamacho, 3-chome, Chuo-ku, Tokyo)**: Tsukuba Medical Plant Research Station, National Institute of Hygienic Sciences
(1, Hachimandai, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki-ken)***: College of Science and Technology, Nihon University
(8, Kanda-Surugadai, 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo)

Fat components of cacao seeds differing in maturity and variety were investigated, measuring compositions of fatty acids and triglycerides, sterol composition and content, and contents of tocopherols in fats extracted from seeds ranging unripe to overripe, collected from three cultivars of cacao trees.

Results obtained as follows:

1) On changes of fatty acid and triglyceride compositions during ripening, until full ripe, C_{18} and C_{24} slightly increased while $C_{18:2}$ and C_{20} slightly decreased. But after that, a reverse tendency were observed.

2) Contents of total sterols and total tocopherols slightly decreased until full ripe. However, after that, they clearly increased, and particularly α -tocopherol content showed a remarkable increase. In sterol composition, from unripe to overripe, it seemed that stigmasterol slightly increased while sitosterol slightly decreased.

3) Fatty acid composition (C_{16} , C_{18}) in SriLanka cultivar, contents of total sterols and total tocopherols in Malaysia cultivar, and sterol composition (campe-, stigma-, sitosterol) in Uganda cultivar were some different from each other two cultivars.

4) Though indices for judgement of purity of cacao butter indicated previously, were changed during ripening, there were little differences of them among fats in full ripe seeds and near ripe ones.

1 緒 言

さきにかカオ豆抽出脂¹⁾及びカカオ代用脂として用いられている他の植物脂²⁾の脂質成分組成を分析し、これらにみられたカカオ脂の特徴から適宜組み合わせた諸指

標が代用脂鑑別の有効な手段となり得ることを報告した。その際カカオ脂ではスチグマステロール・シトステロール間に負の相関のあることを見だし、これらの量的関係はカカオ豆成熟度に関係があると推察した¹⁾。

油料種子の成熟度による脂質成分の変化に関しては、脂質合成と関連してなたね³⁾、落花生⁴⁾、カカオ種子⁵⁾

注 1) 前報: 油化学, 27, 385 (1978)

のトリグリセリド、遊離脂肪酸、極性脂質などの含有率及びこれらの脂肪酸組成の変化について報告されている。また綿実種子などでは脂肪酸組成とともに成熟過程におけるトコフェロールの変動について報告されている⁹⁾が、ステロール及びトリグリセリド組成に関してはほとんど報告されていない。

そこで3種のカカオ樹より得たそれぞれ成熟度の異なる種子より脂肪を抽出し、それらの脂質成分組成について分析し、これらの成熟度ならびに品種間の差異について検討し、併せてこれらの前報の諸指標に与える影響について検討した。

2 実 験

2.1 試料

伊豆薬用植物栽培試験場の温室で栽培中の3種のカカオ樹すなわちスリランカ Peradeniya の植物園、マレーシア農務省及びウガンダの Entebbe 植物園より分与された種子より生育したもの（以下スリランカ、マレーシア及びウガンダ種と称す）より未熟から過熟まで順次7成熟段階の果実を採取した。これらはスリランカ種にはマレーシア種の、マレーシア・ウガンダ種にはスリランカ種の花粉で受精、結実後約130~280 d 経過したものであり、受粉後の成熟日数及び果実の色から成熟段階を分類した。

なお果実の色は成熟が進むと緑（未熟）～黄～橙黄（過熟）～黒（過熟）と変化する（Table-1 参照）。

2.2 実験方法

各果実より分離した種子を計量後、種皮及びはい(胚)芽部を除き基準油脂分析試験法⁷⁾に従ってその水分及び脂肪分を測定した。ついで残りを風乾後、乳ばちで細砕し、エチルエーテルで抽出した脂肪について脂肪酸組成、ステロール含量及びその組成を基準油脂分析試験法⁷⁾、トコフェロール同族体含量を衛生試験法⁸⁾、アシル基の総炭素数別トリグリセリド組成を前報¹⁾の方法で分析した。

Table-1 Moisture and fat contents of cacao seeds at different stages of fruit ripening (SriLanka cultivar).

Age days*	Growth stage	Fruit color	Average wt. of seed (g)	Moisture (%)	Fat (%)
130	1	Green	1.87	80.4	7.3
150	2	Green, Partially yellow	1.90	66.8	15.1
170	3	Yellow	2.12	57.8	19.7
190	4	Orange yellow	2.10	53.0	22.1
210	5	Yellow, Partially black	2.00	56.2	20.3
250	6	Black	2.02	70.6	6.2
280	7	Black	2.26	77.3	2.1

Stage 1,2,3: unmaturred, 4: matured, 5,6,7: over-matured

*: Age days post pollination

3 結果及び考察

3.1 成熟度による変化

成熟度による成分組成の変化については3品種ともほぼ同様の傾向を示したので、以下スリランカ種を例として述べる。

3.1.1 種子の水分及び脂肪分

Table-1 に示すように適熟（収穫適期）まで成熟が進むほど水分は減少し、脂肪分は増加する傾向を示したが、それを過ぎると逆に水分は増加、脂肪分は減少した。また種子の平均重量も成熟とともに増加する傾向がみられたが、適熟に近い No. 3 以後はほとんど変化しなかった。なお過熟期の変化は、果実中で種子が発芽していたためと思われる。

3.1.2 脂肪酸及びトリグリセリド組成

成熟段階の異なる種子抽出脂の脂肪酸及びトリグリセリド組成を Table-2 に示す。適熟まで成熟が進むとともに C_{18} 及び $C_{18:2}$ はわずかに増加し、 $C_{18:1}$ 及び C_{20} はわずかに減少するが、それを過ぎると逆に前者は減少し、後者は増加する傾向がみられた。しかし一般に各成分とも成熟度による変化は少なく、とくに適熟に近い No. 3~5 ではほとんど変化がみられなかった。Lehrian ら⁹⁾ は受粉後 100~180 d 間と本報よりさらに未熟なものから適熟までのものについて実験しており、初期のものは本報より C_{18} は少なく、 $C_{18:2}$ は多いが、本報と同様に成熟とともに C_{18} の増加及び $C_{18:2}$ の減少傾向を認めている。また彼らは脂質の脂肪酸組成は適熟以前の段階で完成すると述べており、この点についても本報の結果と一致した。

3.1.3 ステロール及びトコフェロール

成熟段階の異なる種子抽出脂の総ステロール含量及びその組成ならびにトコフェロール同族体含量を Table-3 に示す。総ステロール量では適熟まで成熟が進むとともにやや減少する傾向がみられ、Lehrian ら⁹⁾ も同様な結果を示している。しかしそれを過ぎると逆に著しく増加する傾向を示した。またステロール組成では未熟から過熟に至るまで成熟が進むとともにわずかではあるがシトステロールは減少し、スチグマステロールは増加して前報¹⁾の推察を裏付ける傾向がみられた。しかし一般に成熟度によるステロール組成の変化は少なく、とくに適熟に近い No. 3~5 間にはほとんど差はなかった。

トコフェロールについては、適熟まで成熟度が進むとともに総トコフェロール、とくに δ -トコフェロール量は減少する傾向がみられたが、

Table-2 Fatty acid and triglyceride compositions of extracted fats from cacao seeds at different stages of fruit ripening (SriLanka cultivar).

Stage	Fatty acids* ¹ (%)							Triglycerides** (%)		
	C ₁₆	C _{18:1}	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C ₂₀	C ₅₀	C ₅₂	C ₅₄
1	30.3	0.5	28.0	34.2	5.3	0.4	1.3	26.2	48.7	25.1
2	30.4	0.5	32.2	32.9	2.6	0.4	1.0	24.8	50.1	25.1
3	29.8	0.4	34.2	32.0	2.5	0.2	0.9	22.4	50.9	26.7
4	29.7	0.4	34.5	31.8	2.5	0.2	0.9	21.8	50.8	27.4
5	29.7	0.5	34.2	31.7	2.6	0.3	1.0	22.6	50.5	26.9
6	31.7	0.7	26.8	33.3	5.5	0.9	1.1	26.3	51.2	22.5
7	31.7	0.8	24.1	34.0	7.0	1.2	1.2	26.5	51.8	21.7

*¹: The other, C₁₄ existed as trace component (below 0.04%)**²: The others, C₄₈ and C₅₆ existed as trace components (below 0.04%)**Table-3** Contents and compositions of sterols, and contents of tocopherols in extracted fats from cacao seeds at different stages of fruit ripening (SriLanka cultivar).

Growth stage	Contents of total sterols (mg/100 g)	Sterol composition (%)				Contents of tocopherols (mg/100 g)			
		Chole-	Campe-	Stigma-	Sito-	Total-	α -	γ -*	δ -
1	491.6	1.2	7.5	27.1	64.2	52.20	0.30	49.37	2.53
2	314.9	1.7	9.0	28.0	61.3	36.11	0.55	34.56	1.00
3	297.5	2.2	9.6	28.2	60.0	36.17	0.64	35.05	0.48
4	293.5	2.5	9.8	28.9	58.8	37.71	0.45	37.05	0.21
5	304.5	2.5	9.0	28.9	59.6	55.40	1.49	53.24	0.67
6	1,117.9	2.8	8.6	30.3	58.3	92.52	27.89	63.67	0.96
7	2,321.5	2.8	8.0	31.9	57.3	174.44	99.01	73.95	1.48

*: Included trace amount of β -tocopherol**Table-4** Fatty acid and triglyceride compositions of extracted fats from cacao seeds of three cultivars (matured).

Cultivar	Fatty acids* (%)							Triglycerides** (%)		
	C ₁₆	C _{18:1}	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C ₂₀	C ₅₀	C ₅₂	C ₅₄
SriLanka	29.7	0.4	34.5	31.8	2.5	0.2	0.9	21.8	50.8	27.4
Malaysia	27.5	0.4	36.0	32.5	2.4	0.2	1.0	21.3	50.4	28.4
Uganda	27.3	0.5	36.1	32.0	2.7	0.3	1.1	21.5	49.9	28.6

*: The other, C₁₄ existed as trace component.**²: The others, C₄₈ and C₅₆ existed as trace components.**Table-5** Contents and compositions of sterols, and contents of tocopherols in extracted fats from cacao seeds of three cultivars (matured).

Cultivar	Contents of total sterols (mg/100 g)	Sterol composition (%)				Contents of tocopherols (mg/100 g)			
		Chole-	Campe-	Stigma-	Sito-	Total-	α -	γ -*	δ -
SriLanka	293.5	2.5	9.8	28.9	58.8	37.71	0.45	37.05	0.21
Malaysia	246.1	2.4	8.7	29.3	59.6	13.26	0.36	12.38	0.52
Uganda	295.2	3.2	6.9	26.6	63.3	33.86	0.43	33.07	0.36

*: Included trace amounts of β -tocopherol.

Table-6 Fatty acid, triglyceride and sterol ratios of extracted fats from cacao seeds of three cultivars at different stages of fruit ripening.

Fat sample*		$\frac{C_{16}}{C_{18}}$	$\frac{C_{52}}{C_{18}}$	$\frac{C_{52}}{C_{18}}$	$\frac{C_{52}}{C_{18:1}}$	$\frac{C_{52}}{(Stigma)+(Sito)}$	$\frac{Stigma}{Campe}$	$\frac{Sito}{(Stigma)-(Campe)}$
SriLanka	-1	1.10	1.6	1.7	1.4	0.53	3.5	3.3
	-3	0.87	1.7	1.5	1.6	0.58	2.9	3.0
	-4	0.86	1.7	1.5	1.6	0.58	2.9	3.1
	-5	0.87	1.7	1.5	1.6	0.57	3.2	3.0
	-7	1.32	1.6	2.1	1.5	0.58	4.0	2.4
Malaysia	-4	0.76	1.8	1.4	1.6	0.57	3.4	2.9
Uganda	-4	0.76	1.8	1.4	1.6	0.56	3.9	3.2

*: Figures showed growth stage of cacao seeds.

これらの段階では γ -トコフェロール量が圧倒的に多かった。しかしそれを過ぎると総トコフェロール量は増加する傾向を示し、とくに α -トコフェロール量の増加が著しく、No. 7 では γ -トコフェロール量より多かった。これら適熟を過ぎたものの著しい変化は種子の発芽によると思われるがこの点については詳細に検討する予定である。

3.2 品種間の差異

本報で用いた3品種間での脂質成分組成の差異をそれぞれ適熟 (No. 4) のものについて比較した。

Table-4 に示すように、脂肪酸組成ではスリランカ種のは他2種よりも C_{16} がやや多く、 C_{18} がやや少なかったがトリグリセリド組成では3種間にほとんど差はみられなかった。また **Table-5** に示すように総ステロール量ではマレーシア種は他2種より少なく、ステロール組成ではウガンダ種はカンペステロール、スチグマステロールがやや少なく、シトステロールが多かった。いずれにしてもこれらの結果はすべて前報で示したカカオ豆抽出脂の範囲¹⁾内にあった。一方トコフェロールについては、**Table-5** に示すようにマレーシア種の γ -トコフェロール量が明らかに他2種より少なく、従って総トコフェロール量も少なかった。この原因は単に品種間の差異によるものかどうかは不明である。

3.3 成熟度による脂肪酸、トリグリセリド及びステロール比の変動

成熟段階の異なる種子抽出脂を分析した結果からさきにかカオ脂純度判定に有効と報告した7指標¹⁾を算出して **Table-6** に示す。成熟段階 No. 1 では C_{16}/C_{18} ,

No. 7 では C_{16}/C_{18} 及び C_{52}/C_{18} が前報で示したカカオ豆抽出脂の範囲¹⁾を大きく外れ、成熟度によってこれら指標値が変動することを指示している。しかしこれらは **Table-1** に示したように明らかに未熟または過熟果からのものであり、収穫されることは考えられない。一方適熟に近く収穫が予想される No. 3 及び5では各指標とも No. 4 との差はわずかであり、いずれも前報の範囲内を示した。従ってこれらの各指標はカカオ脂純度の判定に有効であると考えられる。

なお **Table-6** に付記したマレーシア及びウガンダ種の No. 4 では、スリランカ種 No. 4 と比べ、 C_{16}/C_{18} , $(stigma)/(campe)$ にやや差がみられたが、いずれも前報の範囲内¹⁾を示した。

本報の要旨は第19回油化学研究発表会(昭和55年10月6日; 広島)で講演した。

(昭和55年11月26日受理)

文 献

- 1) 兼松 弘, 丸山武紀, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, 油化学, **27**, 385 (1978)
- 2) 兼松 弘, 丸山武紀, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, 油化学, **27**, 519 (1978)
- 3) 芝原 章, 野田万次郎, 脂質生化学研究, **15**, 160 (1973)
- 4) T.H. Sanders, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 12 (1980)
- 5) D.W. Lehrian, P.G. Keeney, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 61 (1980)
- 6) 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原 章, 山庄司志朗, 日農化, **54**, 353 (1980); **53**, 317 (1979); **52**, 293 (1978)
- 7) 日本油化学協会編, 基準油脂分析試験法, 1.1.3.2 a-71, 1.1.3.3-71, 2.4.21.2-73, 2.4.23.1-77
- 8) 日本薬学会編, 衛生試験法注解, 金原出版 (1980) p. 206