報 文

ブドウ発酵果皮に残存するアントシアニンに関する研究

佐藤 博二*・大沢 直人**・坂村 貞雄*

Studies on Anthocyanin Pigments in the Grape Rind after Fermentation

Hiroji SATO*, Naoto OHSAWA** and Sadao SAKAMURA*

* Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060

** Research Laboratory, Ogawa Co., Ltd., 6-32-9 Akabane-nishi, Kita-ku, Tokyo 115

Anthocyanins were isolated from the grape rind after fermentation of Campbell Early. By the spectral analysis and the direct comparisons of the isolates and their degradation products with the authentic samples, they were assigned as malvidin 3-*p*-coumaroylglucoside, cyanidin 3-*p*-coumaroylglucoside, delphinidin 3-*p*-coumaroylglucoside, malvidin 3-*p*-coumaroylglucoside 5-glucoside, peonidin 3-glucoside, malvidin 3-glucoside, cyanidin 3-glucoside, peonidin 3, 5-diglucoside, malvidin 3, 5-diglucoside, delphinidin 3-glucoside and cyanidin 3,5-diglucoside, respectively. Total content of crude anthocyanin pigments was 0.63 g/200 g in the rind after fermentation.

(Received Mar. 26, 1982)

農産廃棄物の利用という観点から、ブドウ酒製造時副生するブドウ果皮に残存する色素の回収を行ない、天然食品着色料としての基礎的知見を得ることを目的に、アントシアニンの単離同定を行った。本研究では、青紫色系ブドウ品種キャンベル・アーリー (Campbell Early) を発酵させて得られる果皮を試料とした。

生食用およびワイン原料として生産量の多いブドウ果実のアントシアニン色素については、欧米を中心に、多くの研究報告がある¹⁾。本邦のブドウアントシアニン色素については、芥田らの研究があり²⁾³⁾、キャンベル・アーリー種の色素については、乾燥果皮中のアントシアニン色素⁴⁾、および濃縮ブドウ果汁の色調変化の研究がある⁵⁾。

本報では、まず発酵後のブドウ果皮部に残存する構成アントシアニン色素 11 種を同定した。ついで同じ品種の新鮮ブドウ果皮に含まれるアントシアニン色素を抽出し、ペーパークロマトグラフィーおよびセルロースカラムクロマトグラフィーを用いて、構成色素成分を調べ、発酵残存果皮中のそれらを比較した。

実 験 方 法

1. 果皮試料の調製

ブドウ (Campbell Early 種) は、1974 年 9 月下旬、北海道余市町産の十分に完熟したものをを用いた。ブドウ酒仕込に準じ処理した後、発酵 10 日目頃に浮上している果皮をすくい取り、水洗して果肉および種子を除去し、できるだけ水分を除いた後、凍結保蔵して実験に供した。新鮮果皮の調製は、完熟したキャンベル・アーリー種果実を剥皮後、果皮部を集め水洗し、よく水分を除いてから凍結して保存した。

2. 粗色素の抽出

発酵後の凍結ブドウ果皮 (11.7 kg) を 1% 塩酸-メタノール液に浸漬し、ホモゲナイザーで粉碎後、バッチ式で 3 回 (15 l, 10 l×2), 1% 塩酸-メタノール溶液で色素を抽出した。抽出液に、イオン交換樹脂 Amberlite IR 410 (OH⁻ 型) を加えて中和し、pH を 3.0 に調整した。

pH を調整した抽出液を減圧濃縮 (約 6 l) し、濃縮

* 北海道大学農学部農芸化学科 (〒060 札幌市北区北 9 条西 9 丁目)

** 小川香料(株)食品香料研究所 (〒115 東京都北区赤羽西 6-32-9)

Table 1 Solvent systems used for paper chromatography

Composition	Proportion (v/v)	Used phase	Abbreviation
n-BuOH-AcOH-H ₂ O	4 : 1 : 2	Miscible	BAW
n-BuOH-2N HCl	1 : 1	Upper	BH
n-BuOH-conc. HCl-H ₂ O	5 : 1 : 2	Miscible	BHW1
n-BuOH-conc. HCl-H ₂ O	7 : 2 : 5	Miscible	BHW2
n-BuOH-Pyridine-H ₂ O	6 : 4 : 3	Miscible	BPW
AcOH-conc. HCl-H ₂ O	5 : 1 : 5	Miscible	AHW1
AcOH-conc. HCl-H ₂ O	4 : 1 : 7	Miscible	AHW2
AcOH-conc. HCl-H ₂ O	15 : 3 : 82	Miscible	AHW3
AcOH-H ₂ O	2 : 98	Miscible	AW1
AcOH-H ₂ O	15 : 85	Miscible	AW2
MeOH-AcOH-H ₂ O	75 : 4 : 21	Miscible	MAW
HCOOH-H ₂ O-HCOONa	(1 ml : 200 ml : 10 g)	Miscible	FW

液をイオン交換樹脂 Amberlite IRCG 50 (H⁺型) のカラムを通して色素を吸着せしめ、樹脂を水洗後 95% エタノール溶液で色素を溶出した。アルコール溶出液を減圧濃縮乾固して粗色素 37 g を得た。新鮮果皮中のアントシアニン色素の抽出は、発酵後の果皮の抽出操作と同一処理を行ない、新鮮果皮 (200 g) から粗色素 (2.1 g) を得た。

3. ペーパークロマトグラフィー (PPC) の溶媒系

実験に用いたペーパークロマトグラフィーおよびセルロースカラムクロマトグラフィーの溶媒系とその略称は Table 1 に示した。使用した用紙は東洋用紙 No. 50 (40 × 40 cm) であった。PPC は、特記しないかぎり上昇法で行なった。

4. アントシアニン色素の分離と精製

粗色素は、少量の展開溶媒 (BH) に溶解し、セルロースカラムクロマトグラフィー (CPC; 東洋用紙製) を行なった。展開液は、一定量ずつ分画し、各画分は BAW を用いた PPC で展開して類似の色素パターンを示す画分をまとめて、溶出画分を I ~ V の 5 区分に大別した。各色素区分は塩基性酢酸鉛を加えて塩酸を中和した。用紙別して塩化鉛を除去し、用紙は 40°C 以下で減圧濃縮乾固した。乾固した色素区分 I ~ V はさらに CPC を繰り返したりマスペーパークロマトグラフィー (M-PPC) で精製を行なった。M-PPC は AHW1, AHW3, BAW の溶媒系で展開して各バンド色素に切り分けた。これら細長い用紙をバンドごとに MAW で下降法で色素を溶出して集め、減圧濃縮した。PPC で単一スポットを示すまで M-PPC を繰り返して精製した。単離した色素は、0.1% 塩酸-メタノールに溶解し、微量の濃塩酸を添加して冷蔵庫に入れて結晶化に行い、結晶状粉末として単一のアントシアニン色素 (I Acy) を得た。

5. アントシアニンの紫外、可視吸収スペクトルの測定

I Acy を 0.01% 塩酸-メタノールに溶解し、日立 EPS-3 T 形自記分光光度計にて吸収スペクトルを測定、5% 塩化アルミニウム-エタノール溶液を滴下して、 $\lambda_{vis, max}$ の移動の有無を測定した。

6. アントシアニンのアグリコンおよび糖の同定

I Acy (1 mg) をメタノール (1 ml) に溶解し、6 N 塩酸 (1 ml) を加えて、沸騰水浴中で還流しながら 30 分間加水分解を行なった。反応液は放冷後水で数倍に希釈し、少量の *n*-ブタノールでアグリコンを抽出した。*n*-ブタノール層は水洗し、減圧濃縮後、濃縮部を AHW1 および AHW2 で PPC を行い、標品のアントシアニンと R_f 値を比較してアグリコン部の同定を行なった。水層は、炭酸銀で中和後、減圧濃縮乾固し、乾固物を少量の水に溶解して BPW で PPC を行い、 $R_{glucose}$ 値を比較して構成糖の同定を行なった。

7. アントシアニンの部分加水分解

I Acy (1 mg) をメタノール (0.5 ml) に溶解し 6 N 塩酸 (0.5 ml) を加え、還流冷却器につけて 70°C の水浴中で加水分解を行ない、反応液を一定時間毎にサンプリングして PPC に供し、部分的加水分解産物の推移を見た。

8. アシル化アントシアニンの構成有機酸の同定

近紫外外部吸収スペクトルにピークを有して、アシル化アントシアニンと推定される I Acy (I-1 ~ -3, II-1) について、I Acy (2 mg) を 20% 苛性ソーダ (5 ml) に溶解し水素気流下にて 1 時間室温に保ち、直ちに反応液に塩酸を加えて酸性とした後、エーテル抽出を行なった。エーテル層は、濃縮乾固した後、少量のエタノールに溶解して AW1 および FW で PPC 行ない、標品の

有機酸と R_f 値を比較することにより, アシル化アントシアニンの酸の同定を行なった⁶⁾。

9. 水酸化バリウム分解によるアグリコンの同定

I Acy のアグリコンの同定を, さらに明確にするために, アントシアニンを水酸化バリウムで分解し, B環由来の生成物を同定することによりアントシアニジンの構造を確認した^{7,8)}。I Acy (2 mg) を飽和水酸化バリウム (5 ml) に溶解し, 窒素気流下で 110°C, 1時間還流した。反応終了後, 水で希釈し, 塩酸で酸性とした後, エーテル抽出を行ない, エーテル層は芒硝で乾燥してから濃縮した。濃縮液は FW, AW1 および AW2 で PPC を行ない, 標品の安息香酸誘導体と R_f 値を比較して, B環由来の分解生成物の同定を行なった。

10. 発酵前および発酵後のブドウ果皮中のアントシアニン色素の変化

発酵前および発酵後のブドウ果皮より抽出した粗色素各 350 mg を BAW (5 ml) に溶解し, 予め BAW で調製していたセルロースカラム (2.6×28 cm) の上端に均一にサンプリングし, BAW の流速 (20 g/時間), 分量 5 g でクロマトグラフィーを行ない, 各画分は 520 nm で吸光度を測定して溶出曲線を求めた。各画分に含まれるアントシアニンは発酵後の果皮より単離精製, 同定した標品の I Acy と PPC における R_f 値を比較することにより同定し, ブドウ発酵前後における果皮のアントシアニン組成の変化を調べた。

実 験 結 果

1. 色素の分離と精製

CPC により区分 I ~ V の 5 区分に大別した粗色素を, 区分別にさらに精製した。

区分-I。 PPC で AHW1 で展開すると R_f 値 0.87, 0.64, 0.59 の 3 種の色素が主成分であった。AHW1 で

M-PPC を行ない各色素帯を切り分け, 色素帯より色素を溶出し, 各色素が単一スポットとなるまで M-PPC を繰り返して精製を行ない, 区分-I から, I-1, I-2 および I-3 と仮称する 3 個のアントシアニンを単離した。区分-II。 区分-I と同様な精製操作により, BAW で PPC を行くと R_f 値 0.47 を示す II-1 を単離した。区分-III。 BAW による PPC では, 主スポットは R_f 値 0.45 と 0.42 であった。BH による CPC で上記 R_f 値を示す 2 個の色素を分離した。PPC において BAW で R_f 値 0.42 を示す色素は, AHW1 では 2 スポットに分かれたので, 更に R_f 値 0.42 を示す区分を AHW1 の M-PPC で精製して, 2 個の色素を得た。区分-III から, III-1, III-2 および III-3 の 3 個のアントシアニンを単離した。

区分-IV。 AHW3 の PPC で R_f 値 0.40 と 0.33 を主スポットとし, 同じ溶媒系の M-PPC で精製して 2 個のアントシアニン IV-1 と IV-2 を単離した。

区分-V。 AHW1 の PPC で R_f 値 0.45 と 0.69 を

Table 2 R_f values of individual anthocyanin on paper chromatography

Solvent Anthocyanin	Solvent			
	BAW	AHW1	AHW3	BH
I-1	0.77	0.87	0.22	
I-2	0.79	0.64		0.72
I-3	0.65	0.59	0.14	
II-1	0.47	0.90		0.28
III-1	0.45	0.66	0.32	0.22
III-2	0.42	0.63	0.28	0.15
III-3	0.42	0.55	0.26	0.15
IV-1	0.34	0.80	0.40	0.08
IV-2	0.32	0.82	0.33	0.08
V-1	0.25	0.45	0.25	0.07
V-2	0.23	0.69		0.07

Table 3 Spectrophotometric data of individual anthocyanin

Anthocyanin	$\lambda_{\max}$ (nm) in 0.01% HCl-MeOH	$E_{440}/E_{\lambda_{\text{vis-max}}}$ (as%)	AlCl ₃ shift (nm)
I-1	285, 300 sh, 310~320 sh, 542	20	0
I-2	285 315 531	23	40
I-3	284, 300 sh, 310~320 sh, 541	20	45
II-1	280, 300 sh, 310~320 sh, 538	13	0
III-1	281 528	26	0
III-2	279, 300 sh, 539	16	0
III-3	283, 290 sh, 530	22	38
IV-1	279, 293 sh, 526	12	0
IV-2	277, 300 sh, 537	12	0
V-1	279, 305 sh, 542	18	40
V-2	280, 294 sh, 531	15	43

主スポットとし、同じ溶媒系の M-PPC で精製して、2 個のアントシアニン V-1 および V-2 を単離した。

以上 11 個のアントシアニンを結晶状粉末として得た。I Acy の PPC における R_f 値を Table 2 に示した。

2. I Acy の光学的性質

I Acy の 0.01% 塩酸-メタノール溶液中での吸収スペクトルの $\lambda_{\max}$, $E_{440}/E_{\lambda_{\text{vis-max}}}$ および Al^{8+} 添加による $\Delta\lambda_{\text{vis-max}}$ を Table 3 に示した。I-1~3 および II-1 は、310 nm 付近に小ピークが認められるので、アシル化色素と推定された⁹⁾。 $E_{440}/E_{\lambda_{\text{vis-max}}}$ 値=15 以下の II-1, IV-1, -2, および V-2 は、アントシアニジンの 3 位と 5 位の水酸基に糖の結合した、3, 5-diglycoside を、他の $E_{440}/E_{\lambda_{\text{vis-max}}}$ 値=18 以上の I-1~3, III-1~3 および V-1 は 3-monoglycoside を示唆した¹⁰⁾。また I-2-3, III-3, および V-1, -2 は塩化アルミニウム添加により可視部の吸収極大が深色移動することから、アントシアニン骨格の B 環に隣接するフェノール性水酸基を有する cyanidin, delphinidin または petunidin 系の色素と推定された。

3. I Acy のアグリコンと構成糖の同定

I Acy の完全加水分解によって得たアグリコンを、2 種の溶媒系で PPC を行い、その R_f 値、および糖部の PPC における R_{glucose} 値を Table 4 に示した。I Acy のアグリコンとして peonidin (III-1, IV-1), malvidin (I-1, II-1, III-2, IV-2), cyanidin (I-2, III-3, V-2), delphinidin (I-3, V-1) を有し、その構成糖はすべて、D-glucose のみであった。

4. I Acy の部分加水分解による生成色素

部分加水分解産物の PPC の結果を Table 5 に示した。この結果 I-1~3 は順に各々 malvidin, cyanidin および delphinidin の 3-monoglucoside のアシル化物、また II-1 は malvidin-3,5-diglucoside のアシル化物。III-1~3 は順に peonidin, malvidin および cyanidin の 3-monoglucoside である。IV-1 は peonidin, IV-2 は malvidin の 3,5-diglucoside, V-1 は delphinidin の 3-monoglucoside, V-2 は cyanidin の 3,5-diglucoside と同定した。

5. アシル化色素の有機酸部の同定

I Acy の I-1~3 および II-1 から得た有機酸部を、AW1 および FW で PPC を行ない、 R_f 値を標品と比較した結果を、Table 6 に示した。I-1~3 および II-1 の有機酸はすべて、*p*-coumaric acid であった。

6. I Acy のアントシアニジンの確認

I Acy のうち peonidin をアグリコンとする III-1 と

Table 4 Products of individual anthocyanin after hydrolysis

Anthocyanin	Aglycone (R_f)		Sugar (R_g) ^{a)}
	AHW1	AHW2	BPW
I-1	0.38		103
I-2	0.31	0.49	100
I-3	0.23	0.32	105
II-1	0.38	0.62	100
III-1	0.43	0.64	100
III-2	0.38	0.62	103
III-3	0.32	0.49	100
IV-1	0.44	0.64	100
IV-2	0.38	0.62	97
V-1	0.25	0.32	97
V-2	0.32	0.50	97
Standard aglycones			
Pelargonidin	0.65	0.80	
Peonidin	0.43	0.64	
Malvidin	0.38	0.62	
Cyanidin	0.32	0.49	
Petunidin	0.30	0.46	
Delphinidin	0.23	0.32	
Standard sugars			
D-glucose			100
D-galactose			85

a) Developed with Aniline phthalate reagent

IV-1 から III-1 を、また malvidin をアグリコンとする I-1, II-1, III-2 および IV-2 から III-2 を、また cyanidin をアグリコンとする I-2, III-3 および V-2 から III-3 をまた、delphinidin をアグリコンとする I-3 および V-1 から V-1 をそれぞれ試料として水酸バリウム分解を行ない、分解産物および標品と共に、FW, AW1 および AW2 で PPC を行ない、 R_f 値およびフェノール試薬に対する呈色状態を、Table 7 に示した。III-1 は peonidin を、III-2 は malvidin を、III-3 は cyanidin および V-1 は delphinidin を各々アグリコンとすることを確認した。

7. 発酵前後のブドウ果皮含有色素の比較

発酵前の色素の CPC 溶出曲線および各画分の PPC の結果を総合して Fig. 1 に発酵後の色素の結果は Fig. 2 に各々示した。新鮮なブドウ果皮中のアントシアニンと発酵後のブドウ果皮中のアントシアニンを比較すると、発酵後の果皮では malvidin 3-*p*-coumaroyl glucoside 5-glucoside および peonidin 3-*p*-coumaroyl 5-glucoside (未同定) を主成分とするピーク 2 と delphinidin 3-glucoside および cyanidin 3,5-diglucoside を主成

Table 5 R_f values of partial hydrolyzed products of individual anthocyanin

Anthocyanin	R_f value			Solvent system
	Original pigment	Products	Aglycone	
I-1	0.85	0.41	0.70	BHW2
I-2	0.64	0.55	0.32	AHW1
I-3	0.61	0.50	0.25	AHW1
II-1	0.54	0.14, 0.29, 0.45	0.76	BH
III-1	0.66		0.43	AHW1
III-2	0.63		0.38	AHW1
III-3	0.55		0.32	AHW1
IV-1	0.30	0.50, 0.64	0.79	BHW1
IV-2	0.25	0.41, 0.52	0.67	BHW1
V-1	0.45		0.23	AHW1
V-2	0.08	0.15, 0.32	0.58	BH

Solvent	AHW1	BH	BHW1	BHW2
Standard				
Peonidin	0.43		0.79	
Malvidin	0.38	0.76	0.67	0.70
Cyanidin	0.32	0.58		
Delphinidin	0.23			
Peo-3-Glc.	0.66			
Mal-3-Glc.	0.63			
Cy-3-Glc.	0.55			
Del-3-Glc.	0.45			

Table 6 Detection of the organic acids in acylated anthocyanins

Organic acid in anthocyanin	R_f value ^{a)}		Color under UV light
	AW1	FW	
I-1	0.27	0.33	Fluorescent blue
I-2	0.29	0.33	Fluorescent blue
I-3	0.28	0.33	Fluorescent blue
II-1	0.29	0.34	Fluorescent blue
Standard organic acid			
<i>p</i> -Coumaric acid	0.29	0.33	Fluorescent blue
Caffeic acid	0.22	0.25	Fluorescent sky blue

a) Developed with Phenol reagent

分とするピーク 5 の 2 個が消失している。発酵後の粗色素の吸収強度はかなり低下し、とくにアシル化アントシアニンを含むピーク 1 の吸収強度の減少がみられた。全体の吸収強度も低下し、このことは発酵後の粗色素に、分解物や、重合したアントシアニン等の存在することを示すものである。

8. 結 論

キャンベル・アーリー種の発酵後回収された果皮中のアントシアニン色素は Table 8 のように同定された。キャンベル・アーリー種の果皮のアントシアニン色素に

Table 7 Degradated products of anthocyanins by barium hydroxide

Anthocyanin	FW	AW1	AW2	Color ^{a)}
III-1	0.52	0.48	0.66	blue
III-2	0.48	0.45	0.64	navy blue
III-3			0.57	yellowish blue
V-1	0.42	0.36		yellowish navy blue
Standard acids				
Vanillic acid	0.52	0.51	0.68	blue
Protocatechnic acid	0.47	0.46	0.60	yellowish blue
Syringic acid	0.48	0.46	0.65	navy blue
Gallic acid	0.41	0.35	0.50	yellowish navy blue

a) Sprayed with Phenol reagent

ついて、芥田らは 12 種報告しているが³⁴⁾、今回我々が単離同定した cyanidine 系色素 (cyanidin 3-*p*-coumaroyl glucoside, cyanidin 3-glucoside, cyanidin 3,5-diglucoside) および delphinidin-3-*p*-coumaroyl glucoside は含まれておらず、新たに同定された色素である。その他、単離同定にはいたらなかったが、PPC の R_f 値の比較等から peonidin のアシル化配糖体および petunidin の配糖体の存在が示唆された。

発酵後のブドウ果皮は、新鮮果皮のごとく青紫色では

Fig. 1 Cellulose column chromatographic elution pattern of crude pigments in fresh skin of Campbell Early

The crude pigment (350 mg.) from the grape skins were subjected to cellulose column (2.6×28 cm) chromatography using solvent systems of *n*-BuOH:AcOH:H₂O 4:1:2 (v/v). Pigments were eluted at a flow rate of 20 g/h in 5 g fractions. Anthocyanins were identified by paper chromatography.

—absorbance at 530 nm

Peo, peonidin; Mal, malvidin; Cy, cyanidin; Del, delphinidin; 3G, 3-glucoside; 3, 5DG, 3, 5-diglucoside; C, acylated with *p*-coumaric acid

Fig. 2 Cellulose column chromatographic elution pattern of crude pigment in fermented skins of Campbell Early

See Fig. 1 for the chromatographic conditions

Table 8 Identification of the anthocyanin in fermented skins of Campbell Early

Pigment No.	Name of anthocyanin
I-1	Malvidin 3- <i>p</i> -coumaroyl glucoside
I-2	Cyanidin 3- <i>p</i> -coumaroyl glucoside
I-3	Delphinidin 3- <i>p</i> -coumaroyl glucoside
II-1	Malvidin 3- <i>p</i> -coumaroyl glucoside 5-glucoside
III-1	Peonidin 3-glucoside
III-2	Malvidin 3-glucoside
III-3	Cyanidin 3-glucoside
IV-1	Peonidin 3,5-diglucoside
IV-2	Malvidin 3,5-diglucoside
V-1	Delphinidin 3-glucoside
V-2	Cyanidin 3,5-diglucoside

なく、赤褐色を示していた。発酵後の果皮を処理して得られる粗色素は新鮮果皮より得られる粗色素の 1/3 以下であった。果皮中の色素は発酵液中に溶出されていくと同時に果皮中でも発酵に伴うアントシアニンの分解および重合が進行し、抽出された粗色素中にそれら反応生成物も含まれ、色素の吸収強度が相対的に低下したものと推定される。定量的検討は行なわなかったが、発酵後の果皮では、アシル化アントシアニンを主成分とするピーク 1 の減少が大きく、この結果は NAGEL ら¹⁴⁾のブドウ酒中のアシル化アントシアニンが消失していく結果と一致し、アシル化アントシアニンの脱アシル化を含む分解しやすさを示すものである。他に delphinidin 系色素 (delphinidin 3-glucoside, delphinidin 3-*p*-coumaroyl glucoside) の減少が目立った。

要 約

ブドウ酒発酵後のブドウ果皮部に含まれるアントシアニンを回収して食品着色料として利用する研究の一環として、青紫色ブドウ交配品種、キャンベル・アーリーを用い、発酵後の果皮からアントシアニン色素を抽出し、セルロースカラム、M-PPC で分画精製を行い、アントシアニン色素 11 種を単離した。各色素を分光学的特性および分解反応などで同定を行ない、malvidin 3-*p*-

coumaroyl glucoside, cyanidin 3-*p*-coumaroyl glucoside, delphinidin 3-*p*-coumaroyl glucoside, malvidin 3-*p*-coumaroyl glucoside 5-glucoside, peonidin 3-glucoside, malvidin 3-glucoside, cyanidin 3-glucoside, peonidin 3,5-diglucoside malvidin 3,5-diglucoside, delphinidin 3-glucoside, cyanidin 3,5-diglucoside の 11 種を、同定した。このうち cyanidin 3-*p*-coumaroyl glucoside, cyanidin 3-glucoside, cyanidin-3,5-diglucoside および delphinidin 3-*p*-coumaroyl glucoside の 4 種は新たにキャンベル・アーリー種より同定されたアントシアニン色素である。

発酵前後のキャンベル・アーリー種の果皮のアントシアニンの分布を CPC および PPC で比較した。発酵後の果皮より得られる粗色素 (0.63 g/200 g 果皮) は、新鮮果皮より得られる粗色素 (2.13 g/200 g) のほぼ 1/3 の収量であった。しかも粗色素中に含まれる I Acy は、発酵過程中的変化を受けて減少しており、アシル化アントシアニン類やdelphinidin系統の色素が減少が顕著であった。

文 献

- 1) AMERINE, M. A., BERG, H. W. and CRNESS, W. V.: *Technology of Wine Making*, The AVI Publishing Co. Inc, Westport, p. 103 (1972).
- 2) 芥田三郎・松富直利: 日食工誌, **23**, 101 (1976).
- 3) 芥田三郎・松富直利: 日食工誌, **23**, 108 (1976).
- 4) 松富直利・山村益士・小林邦彦・太田英明・芥田三郎: 日食工誌, **24**, 279 (1977).
- 5) 太田英明・箴島 豊・沢村正義・中村 浩・芥田三郎: 日食工誌, **23**, 345 (1976).
- 6) 安田 斉: 花色の生理・生化学, 内田老鶴園新社, p. 29 (1973).
- 7) KARRER, P. and WIDMER, R.: *Helv. Chim. Act.*, **10**, 555 (1927).
- 8) SMITH, M. R. and LUH, B. S.: *J. Food. Sci.*, **30**, 995 (1965).
- 9) HARBONE, J. B.: *Phytochemistry*, **3**, 151 (1964).
- 10) HARBONE, J. B.: *Biochem. J.*, **70**, 22 (1958).
- 11) SOMERS, T. C. and EVANS, M. E.: *J. Sci. Food. Agric.*, **28**, 279 (1977).

(昭和 57 年 3 月 26 日受理)