ヒマワリ種子抽出物よりコーヒー様褐色色素の製造

中 林 敏 郎*

Preparation of Coffee-like Brown Pigments from the Extract of
Common Sunflower Seed

Toshio NAKABAYASHI*

* Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka-shi, 422

Previously, it has been elucidated that the coffee brown pigments are produced from chlorogenic acid and sucrose by roast. Therefore, the industrial production of coffee-like brown pigments is possible if chlorogenic acid could be obtained at low price. For preparing the coffee-like brown pigments and improving the quality of protein isolate, chlorogenic acid was extracted from defatted kernels of common sunflower (*Helianthus annuus* L.) seed with aqueous methanol and the obtained extract was roasted with sucrose at 170°C for 17 min by using the previously reported model roast method. The odorless brown pigments like those in medium roast coffee were obtained, and from the residual kernels treated with aqueous methanol, white protein isolate was prepared by the extraction with 0.04 M NaOH and the precipitation at pH 4.0. (Received Dec. 9, 1983)

さきにモデル焙煎法を用いて、コーヒーの褐色色素が主にクロロゲン酸とショ糖の熱反応で形成されることを明らかにした¹⁾。従ってクロロゲン酸を安価に入手できれば、コーヒー同様の褐色色素を工業的規模で人為的に製造することが可能となる。

植物界でのクロロゲン酸類の分布は広いが、これのみを比較的多く含む植物としては、コーヒー以外にはキク科、ナス科、ヒルガオ科などがあげられる²⁾。しかしたとえばキク科のヨモギの根の抽出物をショ糖と焙煎して作った褐色色素は特有の異臭が強く実用性に乏しいことから、焙煎によって異味、異臭を生じない原料でなければならない。

クロロゲン酸を安価に入手する為の第一の条件は、現在、食品工業で大量に使用されている原料から副産物として得られることが望ましい。この条件に合う原料としては油脂原料に使用されているキク科のサフラワーとヒマワリ種子があげられる。しかしサフラワー種子の分析の結果は、坂村ら³⁾も報告しているようにそれに含まれるフェノール成分はクロロゲン酸以外の物質である。一方、ヒマワリ種子がクロロゲン酸を含むことはよく知ら

れている^{4)~6)}。しかも蛋白資源としてその脱脂粕から蛋白を分離する際に、含有クロロゲン酸が分離蛋白に結合して、変色や栄養価の減少などの品質低下を起すことから^{7)~10)}、クロロゲン酸の除去が必要で、多くの試みが報告されている^{11)~15)}。

従って、ヒマワリ種子脱脂粕よりクロロゲン酸を抽出除去して分離蛋白の品質低下を防ぐと共に、抽出したクロロゲン酸をコーヒー様褐色色素の製造に利用することは極めて有意義と考えられるので、その可能性を検討した。

実 験 方 法

1. 試料

ヒマワリ (*Helianthus annuus* L.) 種子は飼料用市販品(形状からロシヤヒマワリ系と推定)、油脂用原料(ノースダコタ産)および園芸用品種4種(本学部作物学講座より分与)を用い、その胚乳部を実験に供した。

2. 分析方法

ヒマワリ種子の一般分析は常法によった。

クロロゲン酸含量の測定は、図1にみられるように胚

* 静岡大学農学部 (〒 422 静岡市大谷 836)

乳部のメタノール抽出液の 300~330 付近の吸収スペクトルがクロロゲン酸のそれに殆んど一致するので、その $\lambda_{\max}$ である 323 nm における吸光度を測定し、標準検量線から算出した。

遊離糖の分析は既報¹⁶⁾の活性炭カラムクロマトグラフィーで行なった。

また蛋白の測定はケルダール法によった。

3. 褐色色素の製造と分析

褐色色素の製造は既報¹⁷⁾の改良モデル焙煎法の直接法で行ない、その分析はセファデックス G 25 を用いるカラムクロマトグラフィーで実施した¹⁸⁾。

実験結果および考察

1. ヒマワリ種子胚乳部の成分

飼料用種子胚乳部のメタノール抽出液の紫外線吸収スペクトルは図 1 の通りで、クロロゲン酸のそれとよく一致する。ペーパークロマトグラフィーの結果は、大部分がクロロゲン酸で、他に少量のネオクロロゲン酸が検出

図 1 ヒマワリ種子胚乳部メタノール抽出液の紫外線吸収スペクトル

図 2 ヒマワリ種子胚乳部の遊離糖の溶出クロマトグラム

(活性炭カラム、水溶出、フェノール硫酸法)

され、他のポリフェノール類は見出されなかった。

また、脱脂粕にはグルコース、ショ糖、ラフィノースなど約 5% の遊離糖が含まれると報告されており⁴⁾⁵⁾、胚乳部のメタノール抽出物の分析の結果も、図 2 に示すようにグルコースとして 1.6% の単糖類と、ショ糖として 2.1% の少糖類が測定された。

6 種のヒマワリ種子胚乳部の分析結果は表 1 の通りで、脂肪に富み、ついで蛋白が多く、有望な蛋白資源である。クロロゲン酸含量は平均 1.25% であるが変動が大きい。ヒマワリ種子のクロロゲン酸含量は品種によって異なり、最大 2.22% の含量を示す品種も報告⁵⁾されている。

またその含量は成熟につれて増加し、開花後 43 日で最大となることも知られている¹⁹⁾。従ってクロロゲン酸の供給源としてはその含量の高い品種と時期をえらぶことが望ましい。

2. 胚乳部抽出物よりコーヒー様褐色色素の製造

飼料用種子胚乳部の破砕物 687 g をヘキサンで連続抽

表 1 ヒマワリ種子の組成

	飼料用	ノース ダコタ産	ロシア ヒマワリ	エロー ビグミー	サンゴー F	太 陽	平 均
1 粒の平均重量 (mg)	88.2	67.4	118.9	20.7	31.0	41.5	61.3
胚乳部比率 (%)	54.9	72.8	52.1	59.3	58.6	51.5	58.2
水分 (%)	6.6	5.9	6.9	9.1	8.7	8.6	7.6
灰分 (%)	2.93	4.19	3.77	4.50	4.52	5.29	4.20
粗脂肪 (%)	56.1	54.8	50.3	38.1	35.8	32.4	44.6
粗蛋白 (%)	24.9	27.2	29.5	38.3	27.6	39.1	33.1
クロロゲン酸 (%)	1.27	1.29	1.48	1.59	0.71	1.35	1.25

図3 ヒマワリ種子胚乳部のメタノール抽出物の焙煎で得られた褐色色素の溶出クロマトグラム (セファデックス G25 カラム, 水溶出)

出して脱脂風乾物 302 g を得た。その 250 g を 80% メタノールで 5 回 (1.5 l で 2 回, 1 l で 3 回), 45°C で浸出, 全抽出液を合せてろ過, 減圧下に濃縮して 40 ml の褐色濃縮液を得た。分析によりこの濃縮液には 5.76 g のクロロゲン酸と, 340 mg の窒素が含まれていた。

この濃縮液 2 ml にショ糖 160 mg を加え, 直接法により 170°C で 17 分間モデル焙煎を行ない, 反応物を 6 ml の温水に溶かした。この褐色色素溶液の全褐色度は 122, セファデックス G25 による分析の結果は図3の通りであった。褐色色素 A, B, C の比率は 38:57:27 で, ミディアムローストコーヒーの褐色色素の組成に近似していた。また異味, 異臭も無く, コーヒー様褐色色素として充分実用性を有するものと考えられた。なお, この濃縮液中の窒素の殆んどをアミノ酸とすると, その量は約 2.5 g となるが, 焙煎でこれらが異臭を生じなかったことは有利な点である。

3. 胚乳部脱脂粕より蛋白の分離

脱脂粕よりの蛋白の分離は TAHA ら¹⁵⁾の報告に従って行なった。メタノール処理した脱脂粕 (A) と, 処理していない粕 (B) それぞれ 10 g を, 室温で 0.05 M 水酸化ナトリウム溶液 200 ml と共に攪拌すると, A は淡黄色に, B は緑褐色となる。1 時間後に遠心分離し, その上澄液 50 ml を塩酸で pH 4 にすると, A よりは白色の, B よりは緑色の沈澱が生ずる。これを遠心分離で集め, 水酸化ナトリウム溶液に溶解, 遠心分離した上澄液を pH 4 で再沈澱させた。得られた分離蛋白の 0.05 M 水酸化ナトリウム溶液の吸収スペクトルは図4の通りで, A からは殆んど白色の, B からは緑色の分離蛋白が, それぞれ原料脱脂粕に対して 32.8% と 27.7% 得られた。A からの収量が多いが, 脱脂粕のメタノール処理で起る約

図4 ヒマワリ種子脱脂胚乳部よりの分離蛋白アルカリ液の可視吸収スペクトル

A: メタノール処理脱脂粕からの分離蛋白
B: メタノール未処理 " "

16% の重量減を考慮すると, 分離蛋白の収量は両者はほぼ等しい。このようにメタノール処理によって分離蛋白の緑変は完全に防止できることから, 本方法は脱脂粕からの蛋白分離に有効であることが判る。

要 約

コーヒー褐色色素が, 焙煎中にクロロゲン酸とショ糖の熱反応で形成されることから, ヒマワリ種子脱脂粕からの分離蛋白の品質向上もかねて, 脱脂粕よりクロロゲン酸を抽出, これを利用してコーヒー様褐色色素の製造を試みた。

(1) 6 種のヒマワリ種子胚乳部の成分を分析し, 脂肪ついで蛋白が多く, クロロゲン酸は平均 1.25% 含まれることを確かめた。

(2) 脱脂粕の 80% メタノール抽出物にショ糖を加えてモデル焙煎した結果, ミディアムローストコーヒーのそれに類似し, 実用にたえるコーヒー様褐色色素を製造することができた。

(3) メタノール処理した脱脂粕から得た分離蛋白は殆んど白色で, メタノール処理によるクロロゲン酸の除去が分離蛋白の品質向上に有効であることを確かめた。

文 献

- 1) 中林敏郎・渡辺千賀子: 日食工誌, 24, 124 (1977).
- 2) 中林敏郎: 日食工誌, 15, 199 (1968).
- 3) SAKAMURA, S., TERAYAMA, Y., KAWAKATSU, S., ICHIHARA, A. and SAITO, H.: *Agric. Biol. Chem.*, 42, 1805 (1978).
- 4) MIKOLAJCZAK, K. L., SMITH, JR. C. R. and

- WOLFF, I. A.: *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 27 (1970).
- 5) POMENTA, J. V. and BURNS, E. E.: *J. Food Sci.*, **36**, 490 (1971).
 - 6) DREHER, M. L. and HOLM, E. T.: *J. Food Sci.*, **48**, 264 (1983).
 - 7) SABIR, M. A., SOSULSKI, F. W. and FINLAYSON, A. J.: *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 575 (1974).
 - 8) LAHIRY, N. L., SATTERLEE, L. D., HSU, H. W. and WALLACE, G. W.: *J. Food Sci.*, **42**, 83 (1977).
 - 9) DAVIES, A. M. C., NEWBY, V. K. and SYNGE, R. L. M.: *J. Sci. Food Agric.*, **29**, 33 (1978).
 - 10) DRYDEN, M. J. and SATTERLEE, L. D.: *J. Food Sci.*, **43**, 650 (1978).
 - 11) SOSULSKI, F. W. and McCLEARY, C. W.: *J. Food Sci.*, **37**, 253 (1972).
 - 12) SOSULSKI, F. W., SABIR, M. A. and FLEMING, S. E.: *J. Food Sci.*, **38**, 468 (1973).
 - 13) LAHIRY, N. L. and SATTERLEE, L. D.: *J. Food Sci.*, **40**, 326 (1975).
 - 14) SODINI, G. and CANELLA, M.: *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 822 (1977).
 - 15) TAHA, F. S., ABBASY, M., EL-NACKRASHY, A. S. and SHOEB, Z. E.: *J. Sci. Food Agric.*, **32**, 166 (1981).
 - 16) 中林敏郎: 日食工誌, **24**, 479 (1977).
 - 17) 中林敏郎: 日食工誌, **31**, 421 (1984).
 - 18) 中林敏郎: 日食工誌, **22**, 507 (1975).
 - 19) AFZALPURKAR, A. B. and LAKSHMINARAYANA, G.: *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 203 (1981).

(昭和58年12月9日受理)

新刊紹介

Antimicrobials in Foods

BRANEN, A. L. and DAVIDSON, P. M. 編

Dekker社より出版されている Food Science シリーズの第11巻である。食品に用いられる抗微生物物質、すなわち、保存料、殺菌料についての解説である。目次として取上げられているものは、安息香酸、フェノール化合物、有機酸、中鎖脂肪酸、ソルビン酸、亜硫酸、亜硝酸、塩素、界面活性剤、ナイシン等である。各化合物について、作用機作、効果、食品への適用、毒性、分析法が記述されている。最後の章では、天然物の抗菌力についても触れている。引用文献も豊富である。我が国には、このようにまとめた保存料についての解説書は見当らず、食品添加物の開発、利用に携っている者にとって、かっこうの参考書となろう。

155×225 ミリ, 465 頁, 69.75 ドル (米国外では 20% 高)

Marcel Dekker Inc.,

270 Madison Avenue, New York NY 10016

新刊紹介

Isopentanol in Plants

—Biochemistry and Function—

W. David Nes, Glenn Fuller and

Lee-Shin Tsai 編著

イソペンタノイド化合物は生理活性物質として重要なものが多く近年注目を集めているが、植物起原の化合物や生合成については混迷している点も少なくない。この成書は1982年米国 USDA の主催で開催されたシンポジウムの内容を総合してとりまとめられたものである。内容は25のテーマについての講演内容が示されている。モノテルペンとセスキテルペン、ジテルペン、トリテルペンさらにはステロールからステロイドに及び化合物の分析法や生合成について、関連論文を整理しながら最近の研究結果が総合的に紹介されている。食品関係研究者はもとより、広く農学全般の研究者にも興味深いと思われる記載も多い。

1984年版 616 ページ A5版, \$99.75

Marcel Dekker, INC.

270 Madison Ave. New York N. Y. 10016