プルーンの成分特性と抗酸化能

深井洋一*・松澤恒友*

Composition Characteristics and Antioxidative Activity of Prune Cultivated in Nagano Prefecture

Yohichi FUKAI* and Tsunetomo MATSUZAWA*

* *Agricultural Technology Institute of Nagano Farmers' Federation,
787-1, Suzaka, Suzaka, Nagano, 382-0084*

The variety characteristics of five kinds of prune were investigated by measuring 14 items of food chemical properties. An antioxidative activity of prune was measured and the following results were obtained: (1) The antioxidative activity of prune was observed in each part. The strong activity was shown in the epicarp. The activity decreased in the order of epicarp > pericarp > sacrocarp. The significant difference ($p < 0.01$) was observed among epicarp, pericarp, and sacrocarp. (2) The polyphenol composition and contents of each part of varieties were determined. Six components were noted, and chlorogenic acid, the main component, and gallic acid occupied 80% of them. The content of each part decreased in the order of epicarp > pericarp > sacrocarp. The significant difference ($p < 0.01$) was admitted among epicarp, pericarp, and sacrocarp. (3) The absorbance at 500 nm, the maximum absorption band of rate dye solution of each kind of varieties, was in order of epicarp > pericarp > sacrocarp. The difference was significant ($p < 0.01$) among epicarp, pericarp, and sacrocarp. (4) The correlation among three items such as the antioxidative activity, polyphenol and anthocyanin contents indicated that polyphenol and anthocyanin contents were associated with the antioxidative activity. These results indicate that the antioxidative activity is the strongest in the epicarp of prune, and hence suggest that eating full prune with epicarp contributes to good health.

(Received May 27, 1999; Accepted Oct. 21, 1999)

プルーン（西洋スモモ）は長野県の代表的な特産果実で、全国第1位の2050 t余りの生産量を誇り全国シェアの約78%を占めている¹⁾（1997年産）。プルーンの加工利用については、輸入原料を主体とした加工食品の濃縮シロップが有名である他、乾燥果実やジャムなどがよく知られている。国産の生果については、最近5訂の食品標準成分表²⁾に掲載されたが、その成分特性に関する報告はほとんどなされていないのが現状である。

近年では食品の機能性に関する研究が盛んに行われており、果実類についても多くの報告^{3)~7)}がされている。

今回著者は、長野県産のプルーン主力5品種を供試して、成分特性および抗酸化能について検討したので報告する。

実験方法

1. 実験材料

実験材料はJA長野経済連より提供された、最適熟期のトレジデイ、サンプルーン、スタンレイ、ベイラー（以上4品種はJAグリーン長野産）、プレジデント（JA中野産）の5品種を用いた。図1に供試品種の全粒果および果肉断面を示した。

2. 分析試料の調製

各品種とも1箱4 kg（1パック400 g, 10パック入り）の各パックより無作為に5個ずつ合計50個採取し、水洗して水分を拭き取った後、全と一緒に細断し、混ぜ合わせたものを細切試料とした。この細切試料をジュー

* 社団法人長野県農村工業研究所（〒382-0084 長野県須坂市大字須坂 787-1）

図 1 プルーン品種別の全粒果および果肉部断面

サー（ケンミックスアイコー 17 型）処理したものをピューレー試料とした。このピューレー試料よりナイロンメッシュを通して得られたものを一次濾過試料，さらにメンブランフィルター（ $0.45\mu\text{m}$ ）を通して得られたものを二次濾過試料とした。これらは成分特性評価のための試料として用いた。抗酸化能測定のための全果，果皮および果肉部の部位別試料はそれぞれの細切試料 5 g を精秤し 80% エタノールを加えてホモジナイズ（（株）日本精機製作所 AM-8 型）して，50 ml の一定量にした後濾過（濾紙 No. 2, TOYO）し，ロータリー・エバポレーターにより 40°C 以下で 5 ml まで減圧濃縮し調製した。

また，アントシアン推定物の測定のための粗色素液は，石井ら⁸⁾⁹⁾の方法に準じて，200 g のピューレー試料

を 1 l 容の三角フラスコに入れ，400 ml の 1% (V/V) トリフルオロ酢酸含有メタノールを加えて室温で一晩浸漬して抽出し，濾過処理した。この抽出液を 20 ml まで減圧濃縮させ，エーテルを 20 ml を加えて 4°C で一晩放置して脱脂処理後，エーテル層を除き調製した。

3. 成分特性の測定項目

(1) 水分含量

細切試料約 10 g を精秤し，常圧加熱乾燥法（ 135°C 3 時間）¹⁰⁾で測定した。

(2) pH

ピューレー試料について pH メータ（TOA, HM-11 P）により測定した。

(3) 糖度

一次濾過試料について糖度計 (ATAGO, RX-1 P) により測定した。

(4) 色調

全粒果および断面果肉部について色差計 (東京電色 (株) TC-1500 MC) を用いて L 値 (明度), a 値 (赤度) および b 値 (黄度) を測定した。

(5) タンパク質含量

細切試料約 10 g を精秤し, セミ・マイクロ改良ケルダール法⁽⁹⁾ により窒素を測定し, これに窒素・タンパク質換算係数 6.25 を乗じてタンパク質量とした。

(6) 粗脂肪含量

細切試料約 5 g を精秤し, ソックスレー抽出法⁽¹¹⁾ により測定した。

(7) 灰分含量

細切試料約 2 g を精秤し予備炭化させた後, 直接灰化法⁽¹⁰⁾ により測定した。

(8) 粗繊維含量

細切試料約 5 g を精秤し, AOAC 法⁽¹¹⁾ により測定した。

(9) ミネラル成分含量

細切試料約 10 g を精秤し, 試料溶液の調製を硫酸-硝酸法⁽¹²⁾ により行い, Mg, K, Na, Ca および Fe 含量⁽¹⁰⁾ については, 原子吸光分光光度計 (AAS-680, (株) 島津製作所), リン含量についてはモリブデン酸定量法⁽¹²⁾ でそれぞれ測定した。

(10) 脂溶性ビタミン: β -カロチン含量

ピューレー試料について AOAC 法⁽¹⁰⁾ に準じて試料調製を行い, 2 ml まで減圧濃縮させ, HPLC により以下の条件で測定した。

液体クロマトグラフ: 島津 LC-9A, カラム: 日立#3056 (4.6 mm×150 mm), 溶離液: アセトニトリル/クロロホルム=8:2, 流量: 1.0 ml/min, 検出器: 島津 SPD-6 AV, 測定波長: 453 nm, カラム温度: 室温, チャート速度: 4 mm/min, 注入量: 10 μ l。なおデータ処理は島津クロマトパック C-R 4 A を用い, ピーク面積より求めた。

(11) 水溶性ビタミン含量

二次濾過試料について, HPLC により以下の条件で測定した。

液体クロマトグラフ: 島津 LC-9 A, カラム: Lichrosorb NH₂ (4.6 mm×150 mm), 溶離液: 0.05 M リン酸二水素カリウム/アセトニトリル=2.8:7.2, 流量: 0.4 ml/min, 検出器: 島津 SPD-6 AV, 測定波長: 250 nm, カラム温度: 40°C, チャート速度: 2.5 mm/

min, 注入量: 10 μ l。データ処理は (10) と同様に行った。

(12) 遊離糖組成および含量

二次濾過試料について, HPLC により以下の条件で測定した。

液体クロマトグラフ: 島津 LC-9 A, カラム: ULTRON PS・80 p (8.0 mm×300 mm), 溶離液: H₂O, 流量: 1.0 ml/min, 検出器: 島津 RID-6 A, 示差屈折器, カラム温度: 80°C, チャート速度: 4 mm/min, 注入量: 10 μ l。データ処理は (10) と同様に行った。

(13) 有機酸組成および含量

二次濾過試料について, HPLC により以下の条件で測定した。

液体クロマトグラフ: 島津 LC-9 A, カラム: 日立 GL・C 610 H (10.7 mm×300 mm), 溶離液: 0.1% リン酸, 流量: 1.0 ml/min, 検出器: 島津 SPD-6 AV, 測定波長: 210 nm, カラム温度: 60°C, チャート速度: 4 mm/min, 注入量: 10 μ l。データ処理は (10) と同様に行った。

(14) 遊離アミノ酸組成および含量

二次濾過試料について, HPLC により以下の条件で測定した。

液体クロマトグラフ: 島津 LC-6 AD, カラム: 島津 Shim-pack AMINO・Na (4.0 ϕ ×50 mm), 溶離液: クエン酸緩衝液 (pH ステップグラジェント), 流量: 0.5 ml/min, カラム温度: 60°C, 検出器: 島津 RF-550, 検出波長: 励起波長 360 nm 蛍光波長 440 nm, 注入量: 10 μ l。データ処理は (10) と同様に行った。

4. 抗酸化能

(1) 品種・部位別の抗酸化能の測定

石井ら⁽⁹⁾の方法に準じ, リノール酸の過酸化度をロダン鉄法で測定することにより判定した。すなわち, 2 ml の 2.8% (W/V) リノール酸含有 99.5% エタノール (以下 EtOH) を試験管 (ϕ 13 mm×104 mm) に入れ, 4 ml の 50 mM リン酸塩緩衝液 (pH 7.0), 2 mg の試料液を含む 2 ml の EtOH 及び 2 ml の蒸留水を加えて密栓し, 40°C 暗黒下に 1 週間静置した。また試料の代わりに EtOH を添加した区 (対照), 試料と同重量のそれぞれ dl- α -トコフェロール (ビタミン E), BHT (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール-ブチルヒドロキシトルエン), BHA (3 (2)-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール) を添加した区も並行して行った。結果は対照の吸光度を 100% として表示した。リノール酸過酸化度 (A 500) の値が小さいほど抗酸化能が強いことを意味する。試料液は, 全果, 果皮および果肉部の部位別 3 試料 (各々 n=5)

を用いた。

(2) 品種・部位別のポリフェノール組成および含量の測定

酸化防止のために、0.1% の L アスコルビン酸を添加したピューレーについて、二次濾過試料を調製し、竹内ら¹³⁾の方法で HPLC により以下の条件で測定した。

液体クロマトグラフ：島津 LC-9A, カラム：ULTRON C・18 (4.6 mm×250 mm), 溶離液：0.05 M リン酸二水素カリウム (pH 2.25)：アセトニトリル=9：1, 流量：1.0 ml/min, 検出器：島津 SPD-6 AV, UV 210 nm, カラム温度：室温, チャート速度：4 mm/min, 注入量：10 μ l. データ処理は (10) と同様に行った。

(3) 品種別粗色素液の最大吸収波長

粗色素液について、再度、1% (V/V) トリフルオロ酢酸含有メタノールを等量加えて希釈調製後、分光光度計によりスキニングを行い最大吸収波長を調べた。

(4) 品種・部位別試料液の吸光度

(3) で求めた最大吸収波長により、品種・部位別試料液の吸光度を測定して、アントシアン量を推定した。

品種および部位別の有意差検定は、全品種 (n=5) をまとめて 1 元分散分析を行い、1% および 5% の危険率で有意差の有無を検討した。

実験結果および考察

1. 品種間の成分特性

一粒重、色調、pH、糖度、一般成分、 β -カロチン含量を表 1 に、ミネラル成分のうちカリウム含量を図 2、その他のリン、マグネシウム、カルシウム、ナトリウムおよび鉄を図 3、水溶性ビタミンを図 4、遊離糖組成および含量を図 5、有機酸組成および含量を図 6、遊離アミノ酸組成および含量を図 7 にそれぞれ示した。各測定項目毎に 5 品種の平均値との差を品種ごとに比較すると、トレジデイはリン、ナトリウム、ビタミン C、フェニルアラニン含量が高く、pH、色調 b 値、グルコースおよびビタミン B₁ 含量が低かった。スタンレイは水分、マグネシウム、鉄、グルコース含量、色調 a 値、イソロイシンおよびロイシンが高く、糖度、糖質、リン、サッカロース、

図 2 プルーン品種別のカリウム含量

表 1 プルーン品種別の一粒重、色調、一般成分、 β -カロチン

項 目	品 種				
	トレジデイ	スタンレイ	サンプル	ベイラー	プレジデント
一粒重 (g)	53.3	51.0	29.9	45.7	77.2
色調	L	23.47	22.95	20.12	24.75
	a	1.96	1.89	-0.62	2.69
	b	0.62	-1.25	-2.38	0.25
pH	3.38	3.64	3.72	3.52	3.40
糖度	15.4	12.8	15.4	17.8	16.1
水 分 (g/100 g)	87.8	88.2	86.2	84.0	85.6
タンパク質 (g/100 g)	1.03	1.04	1.02	0.74	1.00
脂 質 (g/100 g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
糖 質 (g/100 g)	10.36	9.90	11.96	14.50	12.48
粗 繊 維 (g/100 g)	0.33	0.35	0.30	0.24	0.38
灰 分 (g/100 g)	0.38	0.41	0.42	0.42	0.44
β -カロチン (μ g/100 g)	720	330	780	670	440

図 3 プルーン品種別のリン、マグネシウム、カルシウム、ナトリウムおよび鉄含量

図 4 プルーン品種別の水溶性ビタミン含量

図 5 プルーン品種別の遊離糖組成および含量

図 6 プルーン品種別の有機酸組成および含量

図 7 プルーン品種別の遊離アミノ酸組成および含量

ソルビトール、総遊離糖含量およびβカロチン含量が低かった。サンプルーンはカルシウム、ビタミンB₁含量、pH、グルタミン酸、リジン、ヒスチジンおよびアルギニンが高く、一粒重、カリウムおよびフラクトース含量が低かった。ベイラーはギ酸、糖度、糖質、グルコース、フラクトース、ソルビトール、総遊離糖含量、リンゴ酸、コハク酸が高く、水分およびビタミンC含量、色調L値、アスパラギン酸、セリン、シスチン、総アミノ酸含量が低かった。プレジデントは一粒重、L値、サッカロース、リンゴ酸、総有機酸含量、ビタミンB₂およびバリン含量が高く、b値およびナイアシンが低かった。

2. 抗酸化能の検討

(1) 品種・部位別の抗酸化能

プルーン5品種の全果において、抗酸化作用が認められた。部位別では果皮に強い抗酸化作用を認め、その大きさは、果皮>全果>果肉の順であり、3者間に有意差が認められた ($p < 0.01$) (図8)。なお、3部位5品種のリノール酸過酸化度(%)の平均値はそれぞれ36.2, 52.7,

図 8 プルーン品種・部位別の抗酸化能

62.1 である。

この果皮に認められた抗酸化能は、色素ではブドウ果皮やブルーベリーなどのアントシアニン、植物の果皮に多く含有されているポリフェノールにその機能が報告^{15)~17)}されていることから、以下アントシアニンとポリフェノールに着目して、抗酸化性との関係を検討した。

(2) 品種・部位別のポリフェノール組成および含量

ポリフェノール標準物質の HPLC クロマトグラムを図 9 に示した。品種別各部位のポリフェノール組成および含量は溶出位置および成分の感度から求め、その結果を図 10 に示した。組成では 6 成分が定量され、主体はクロロゲン酸で没食子酸を加えると総含量の約 80% を占めた。各部位の含量は、果皮>全果>果肉の順であり、3 者間に有意差が認められた ($p<0.01$)。なお、3 部位 5 品種のポリフェノール含量 (mg/100 g) の平均値はそれぞれ 20.4, 11.3, 7.0 である。関連して、Donovan ら¹⁸⁾は、HPLC によりプルーンに含まれるフェノール類の検

討を行い、11 成分の組成を明らかにしている。組成数等の違いは、品種、抽出法、検出波長等の違いによると推察される。

(3) 品種別粗色素液の最大吸収波長

品種別に調製した粗色素液について、最大吸収波長を測定したところ、500 nm に吸収極大が認められた。これはアントシアニンの最大吸収波長の範囲と符合¹⁴⁾したことから、粗色素液をアントシアニンと想定して、以下 500 nm を吸光度波長に用いた。アントシアニンのうち、天然に配糖体の形で含まれるアントシアニン糖は、酸素および水酸基の結合状態によりペラルゴニン (赤色)、シアニン (赤紫色)、デルフィニン (紫赤色) 系の 3 群に大別されることが知られている¹⁹⁾が、本研究ではこれら組成等のさらなる解析は行わなかった。

(4) 品種・部位別試料液の吸光度

500 nm における、各部位の吸光度は、果皮>全果>果肉の順であり、3 者間に有意差が認められた ($p<0.01$) (図 11)。なお、3 部位 5 品種の吸光度 (500 nm) の平均値はそれぞれ 0.66, 0.37, 0.10 である。このことから、部位によりアントシアニン量には差異があり、果皮に顕著に存在することが示唆された。

(5) 抗酸化率、ポリフェノール含量およびアントシアニンの 3 者間の関係

抗酸化率、ポリフェノール含量およびアントシアニンの 3 者間について相関関係を検討したところ、抗酸化率とポリフェノール含量: $r=0.9184^{**}$ 、抗酸化率とアントシアニン: $r=0.7495^{**}$ 、ポリフェノール含量とアントシアニン: $r=0.8353^{**}$ ($** : p<0.01, n=15$) に高い相関関係が認められた (図 12)。このことから抗酸化作用には、ポリフェノールとアントシアニンが関与していることが示唆された。なお、ここでの抗酸化率は (1) で求めた抗酸化能 (%) の値を 100% より差し引いて算出した。関連して、津志田ら²⁰⁾は野菜類についてポリフェノールと抗酸化能との間に相関関係が、立花ら²¹⁾は食用花卉のポリフェノール含量およびアントシアニンの抗酸化率との間に相関関係があることをそれぞれ報告している。

このように、プルーンには抗酸化能が認められ、特に果皮部に強い活性があることがわかった。従って、プルーンは皮丸ごとで食べることが、健康にとって良いと判断される。

要 約

1. プルーン 5 品種について、14 項目食品化学的特性の測定を行い、その品種特性を明らかにした。

図 9 ポリフェノール組成の HPLC パターン

〔脚注〕 HPLC 条件：液体クロマトグラフ；島津 LC-9A，カラム；ULTRON C-18 (4.6 mm×250 mm)，溶離液；0.05 M リン酸二水素カリウム (pH 2.25)：アセトニトリル=9：1，流量；1.0 ml/min，検出器；島津 SPD-6 AV，UV 210 nm，カラム温度；室温，チャート速度；4 mm/min，注入量；10 μ l。A；没食子酸 (1.25 mg/100 ml)，B；ガロカテキン (0.8 mg/100 ml)，C；エピガロカテキン (0.8 mg/100 ml)，D；D-カテキン (1.25 mg/100 ml)，E；クロロゲン酸 (1.25 mg/100 ml)，F；カフェ酸 (1.25 mg/100 ml)，G；エピカテキン (1.8 mg/100 ml)，H；エピカテキンガレド (1.2 mg/100 ml)。

図 10 プルーン品種・部位別のポリフェノール組成および含量

図 11 プルーン品種・部位別試料液の吸光度

〔脚注〕 各品種の吸光度は同一重量のピュール試料に基づく

2. プルーンの抗酸化能について検討して，以下の知見を得た。

(1) プルーンの抗酸化能を測定したところ，抗酸化作用が認められた。部位別では果皮に強い抗酸化作用を認め，その大きさは，果皮>全果>果肉の順であり，3 者間に有意差が認められた ($p<0.01$)。

図 12 ブルーンの抗酸化率，ポリフェノール含量およびアントシアニン 3 者間の関係

〔脚注〕 各品種の吸光度は同一重量のピュール試料に基づく

(2) 品種別に各部位のポリフェノール組成および含量を測定したところ，組成では 6 成分が定量され，主体はクロロゲン酸で没食子酸を加えると総含量の約 80% を占めた。各部位の含量は，果皮>全果>果肉の順であり，3 者間に有意差が認められた ($p < 0.01$)。

(3) 抗酸化率，ポリフェノール含量およびアントシアニンの 3 者間にはそれぞれ相関関係が認められたことから，抗酸化作用には，ポリフェノールとアントシアニンが関与していることが示唆された。

以上，ブルーンの食品化学的特性と機能性について検討した。その結果，特に果皮部に強い抗酸化能が認められたことから，ブルーンは皮丸ごとで食べることが，健康にとって良いと判断される。

抗酸化能の測定に際しご助言をいただきました，長野県食品工業試験場食品加工部桑原主任研究員に深謝致します。また，原料のご提供をいただきました，JA 長野経済連生産事業部果実課の皆様に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 農林水産省果樹花卉課：「農林水産省果樹状況等調査」，p. 53 (1998)。
- 2) 科学技術庁資源調査会編：「5 訂日本食品標準成分表」(大蔵省印刷局，東京)，p. 72 (1998)。
- 3) 矢野昌充：食品と開発，**33**，1 (1998)。
- 4) 佐藤充克：食品と開発，**33**，11 (1998)。
- 5) 三宅義明：食品と開発，**33**，15 (1998)。
- 6) 神田智正・柳田顕郎：食品と開発，**33**，19 (1998)。
- 7) 矢野昌充：農業および園芸，**74**，113 (1999)。
- 8) 石井現相・森元 幸・梅村芳樹・瀧川重信・田原哲士：食科工，**43**，887 (1996)。
- 9) 石井現相・森元 幸・梅村芳樹：食科工，**43**，962 (1996)。
- 10) 日本食品工業学会編集：「新・食品分析法」(光琳，東京)，p. 6・40・100・156・318 (1996)。
- 11) 前田安彦編著：「食品分析法・増補 5 版」(弘学出版，神奈川)，p. 47・52 (1982)。
- 12) 日本薬学会編集：「衛生試験法・注解」(金原出版，東京)，p. 77・557 (1996)。
- 13) 竹内正彦・石澤広明・松澤恒友：日本果汁協会誌，**418**，13 (1992)。
- 14) 片山 脩：「栄養診断のための栽培植物分析測定法」，作物分析法委員会編，第 4 版 (養賢堂，東京)，p. 397 (1980)。
- 15) IGARASHI, K., YOSHIDA, T. and SUZUKI, E.: *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **40**, 138 (1993)。
- 16) TAMURA, H. and YAMAGAMI, A.: *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1612 (1994)。
- 17) TSUDA, T., WATANABE, M., OHSHIMA, K., NORINOBU, S., CHOI, S.W., KAWAKISHI, S. and OSAWA, T.: *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2407 (1994)。
- 18) DONOVAN, J.L., MEYER, A.S. and WATERHOUSE, A. L.: *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 1247 (1998)。
- 19) 伊藤三郎：果実の科学，(朝倉書店，東京)，p. 69 (1995)。
- 20) 津志田藤二郎・鈴木雅博・黒木柁吉：日食工，**41**，611 (1994)。
- 21) 立花千草・本間伸夫・並木和子・内山武夫：食科工，**44**，290 (1997)。

(平成 11 年 5 月 27 日受付，平成 11 年 10 月 21 日受理)