

## キュウリに含まれるギ酸の部位別分析と味覚特性

誌名	日本栄養・食糧学会誌
ISSN	02873516
巻/号	665
掲載ページ	p. 255-259
発行年月	2013年10月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## キュウリに含まれるギ酸の部位別分析と味覚特性

金子 真紀子<sup>1</sup>, 三宅 正起<sup>\*1</sup>

(2013年5月25日受付; 2013年7月23日受理)

**要旨:** キュウリに含まれるギ酸の分布および味覚特性を明らかにするため、まず、HPLC法による分析法とキュウリ試料調製法について検討を行った。設定したHPLC分析法のギ酸定量限界は0.5 mg/Lであり、再現性も良好であった。キュウリは、果皮、維管束、果肉および種子、それぞれの部位に分け、HPLC分析試料を調製した。HPLC分析の結果、ギ酸は果肉と種子では検出されず、果皮と維管束に局在することが示された。ギ酸標準水溶液の味覚特性を調べた結果、低濃度 (<10 mg/L) では渋味を感じ、濃度が高くなるに伴って渋味とともに苦味と酸味も強くなった。キュウリの渋味とギ酸濃度との関係については、特に果皮を食したときに感じられる渋味は、ギ酸によるものと推察された。さらに、ギ酸を各種濃度に調整したキュウリの官能結果からも、ギ酸がキュウリの渋味の主な要因であることが示唆された。

**キーワード:** キュウリ, ギ酸, 果皮, 維管束, 渋味

キュウリは日本の食卓を飾る代表的な野菜（ウリ科植物）の一つであり、その原産地はインドのヒマラヤ地域とされている。日本には古くから伝えられたが、本格的に栽培されるようになったのは江戸時代である。当時は熟した黄ウリを食用としており、貝原益軒著『菜譜』(1704年)には、「胡瓜これウリ類の下品なり。味よからず、かつ小毒あり」と記している。その後、西欧文化の普及とともに未熟果を食用とし、特に、サラダが流行するようになり急速に普及し、毎日の食卓を賑わす存在になった。

キュウリの主要成分は、甘味成分としてフルクトース、グルコース、酸味成分としてリンゴ酸、旨味成分としてグルタミンが含まれる<sup>1-3)</sup>。また、キュウリには特有の苦味、渋味があり、それぞれククルピタシンC、ギ酸によるものとされている<sup>4-6)</sup>。食品の苦味成分に関する研究においては、カンキツ類に分布するリモノイドがよく知られている<sup>7)</sup>。一方、ウリ科植物の苦味成分<sup>8)</sup>については、ククルピタン骨格を有するトリテルペノイドに関する生理活性等が報告されているものの<sup>9)10)</sup>、ギ酸に関する報告は少ない。キュウリの切断面を舐めると、強い刺激あるいは渋味が感じられるが、これは、切断に伴いキュウリの維管束液（ギ酸）が滲出することによると報告されている<sup>5)6)</sup>。しかしながら、キュウリ中のギ酸分析の検出感度やキュウリ試料調製法の再現性など課題がある。すなわち、キュウリの渋味とギ酸濃度との関係、キュウリ品種の違いによる差異などについては、明らかにされていない。

本研究では、キュウリに含まれるギ酸の分布および味覚特性を明らかにするため、まず、HPLC法による分析法とキュウリ試料調製法について検討を行った。また、設定した分析法でキュウリ保存中のギ酸濃度の変化を調べた。さらに、キュウリの食味に与えるギ酸の味覚特性について考察した。

## 実験方法

## 1. ギ酸の分析

**1.1 標準溶液の調製** ギ酸はHPLC用標準物質（和光純薬工業製）を用い、100  $\mu$ L/100 mLに調製したものをギ酸標準溶液とした。

**1.2 HPLC分析** 高速液体クロマトグラフSCL-10Avp（島津製作所製）、カラムShim-packSCR-102H（8 mm  $\times$  300 mm）を用いた。カラム温度は40 $^{\circ}$ Cとし、移動相は、溶出液としてp-トルエンスルホン酸水溶液（A液）、緩衝液としてBis-Trisおよび100  $\mu$ M EDTAを含むp-トルエンスルホン酸水溶液（B液）を用い、同比率（流量：0.8 mL/min）で流した。なお、溶出したギ酸の検出は、ポストカラムpH緩衝化電気伝導度検出法で行った。

## 2. 試料の調製

**2.1 キュウリの部位別調製方法** 供試キュウリの品種は白いぼ（ブルームレス）とし、2012年1-12月および2013年1-3月にかけて北九州市内のスーパーマーケットで購入したものをを用いた。供試キュウリの重量、長さ、中央部口径の平均値は、それぞれ91.0 g、

\* 連絡者・別刷請求先 (E-mail: m-miyake@kwuc.ac.jp)

<sup>1</sup> 九州女子大学家政学部栄養学科 (807-8586 福岡県北九州市八幡西区自由ヶ丘 1-1)

表1 供試キュウリの部位別重量と構成比率

		果皮	維管束	果肉	種子	全体
重量 (g)	上区	5.3 ± 0.7	1.9 ± 0.8	19.4 ± 3.6	6.9 ± 1.5	33.6 ± 4.5
	中区	5.7 ± 0.8	1.8 ± 0.5	20.9 ± 5.5	7.8 ± 1.0	36.2 ± 6.6
	下区	4.8 ± 0.7	1.4 ± 0.4	16.5 ± 4.1	7.7 ± 1.9	30.0 ± 5.7
	全体	15.5 ± 1.8	5.1 ± 1.5	56.8 ± 11.6	22.4 ± 2.9	99.7 ± 13.6
構成比率 (%)	上区	16.0 ± 2.6	5.8 ± 2.0	57.7 ± 5.4	20.6 ± 3.3	100.0 ± 0.0
	中区	16.1 ± 2.7	5.1 ± 1.7	57.0 ± 5.2	21.7 ± 2.2	100.0 ± 0.0
	下区	15.2 ± 2.2	4.7 ± 1.6	54.6 ± 4.7	25.6 ± 4.3	100.0 ± 0.0
	全体	15.7 ± 2.2	5.2 ± 1.8	56.6 ± 4.7	22.5 ± 2.4	100.0 ± 0.0

データは平均値 ± 標準偏差 (n = 10) で示した。

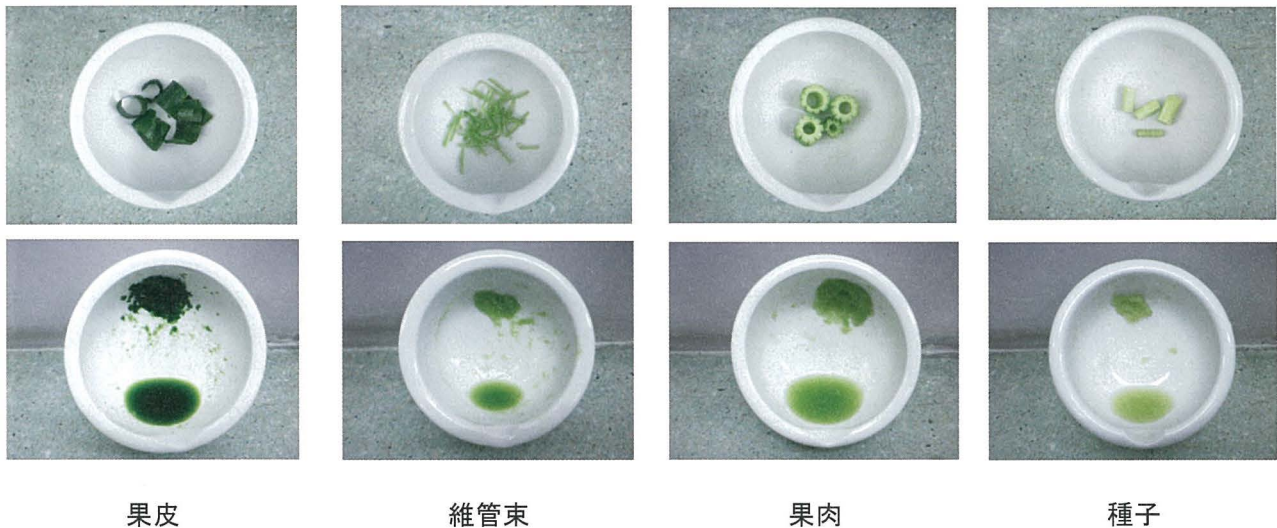


図1 部位別キュウリからの HPLC 分析試料の調製

20.5 cm, 2.90 cm であった。キュウリはまず3等分になるように切断後(上区, 中区, 下区), キュウリを部位別に分析するため, それぞれ果皮, 維管束, 果肉および種子の4つの画分に分けた。果皮部は包丁で薄く(0.5 mm 以下) 切り取り, 試料とした。維管束部として, 果皮を切り取ったキュウリを3 cm 幅の輪切りにし, 維管束を含めるように三角形に切り取った。この残りの画分を口径11-12 mm のコルクボーラーで中央部をくり抜き, それぞれ果肉部, 種子部とした。それぞれの部位別重量と構成比率は表1に示した。

**2.2 HPLC 分析試料の調製** 乳鉢を用いて, 果皮, 維管束, 果肉および種子をそれぞれ磨碎し, 得られた溶液をそれぞれ0.2 μm フィルターで濾過して HPLC 分析試料とした。なお, 果皮については, 水分が少ないため, 等重量の蒸留水を加えて HPLC 分析試料を調製した。部位別キュウリおよびそれぞれの HPLC 分析試料の調製過程は図1に示した。

**2.3 官能評価** ギ酸標準液(20-200 mg/L) に果皮を除去した1.5 mm 幅の輪切りキュウリを1日冷蔵庫内(10℃) で浸漬させ, キュウリの食味を官能評価するとともに, 維管束, 果肉, 種子を合わせて全体としてギ酸

濃度を分析した。対照区として, 同条件下で蒸留水に浸漬させたキュウリを用いた。

### 実験結果および考察

#### 1. ギ酸 HPLC 分析方法の検討

キュウリに含まれるギ酸についてはこれまで報告例が少なく, まず分析方法について検討を行った。すなわち, 有機酸の高感度分析法として知られる pH 緩衝化電気伝導度検出法を用いてギ酸を測定した<sup>11)</sup>。本法は, カラム溶出液に pH 緩衝化試薬(緩衝液)を連続的に注入することで pH を中性域に保ち, 有機酸を解離状態にして電気伝導度を測定して検出するものである。本研究では, ギ酸の最適分析条件を設定する目的で, 溶出液と緩衝液の濃度について検討した。溶出液は p-トルエンスルホン酸について2.0-8.0 mM の濃度範囲で, 緩衝液は Bis-Tris について10.0-25.0 mM (水溶液 pH 6.65-7.10) の濃度範囲で, ギ酸標準液の HPLC クロマトグラムを比較検討した。その結果, Bis-Tris 濃度が高くなるとギ酸分析感度が上がる傾向がみられたが, 18.0 mM と 25.0 mM では有意な差はなかった。また, p-トルエンスルホン酸については2.0-8.0 mM の濃度範囲で顕著な違いは

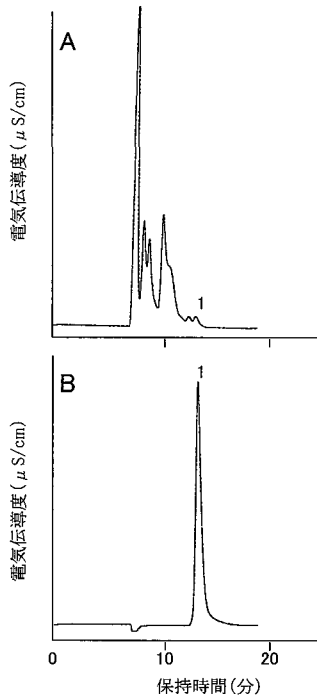


図2 キュウリ抽出液のHPLCクロマトグラム  
A:果皮抽出液, B:ギ酸標準液, 1:ギ酸

みられなかった。よって、試料の分析は、溶出液として2.0 mM p-トルエンスルホン酸 (A液), 緩衝液として18.0 mM Bis-Tris および 100 μM EDTA を含む 2.0 mM p-トルエンスルホン酸水溶液 (B液) を用いて行った。なお、このように設定したHPLC分析法のギ酸定量限界は0.5 mg/Lであり、再現性も良好であった。ギ酸標準液および果皮抽出液のHPLCクロマトグラムを図2に示した。

2. キュウリの部位別ギ酸分析

キュウリに含まれるギ酸については、キュウリの維管束に局在していることが報告されており、果実切断後の切断面維管束滲出液をパスツールピペットで収集したものを分析試料としている。文献によるとギ酸は検出され、濃度は100 mg/Lを示す場合があるが、品種や栽培、保存等の条件を統一しても分析データの再現性は得られなかったと報告されている<sup>5)6)</sup>。著者らは、キュウリからのギ酸の定量を行うため、キュウリ切断面からの滲出液についてHPLC分析を行ったが、再現性良くギ酸を検出することはできなかった。そこで、ギ酸濃度をより高め、かつ再現性の高い分析方法を設定する目的で、キュウリ維管束の調製方法について検討した。その結果、実験方法に記したように、果皮を除いた約3 cm幅の輪切りキュウリから、可能な限り維管束だけを切り取る方法を考案した。このとき、維管束のキュウリ全体に占める重量比率は平均5.2%であった(表1)。

次に、2-4月にかけて購入したキュウリを果皮、維管束、果肉および種子の4つに分け、それぞれの画分から得られたHPLC分析試料についてギ酸分析を行った。

表2 キュウリの部位別ギ酸濃度

	ギ酸濃度 (mg/L)*			
	果皮	維管束	果肉	種子
上区	60.2 ± 8.41	2.13 ± 1.77	ND	ND
中区	33.4 ± 10.22	0.35 ± 0.35	ND	ND
下区	54.7 ± 8.09	1.25 ± 1.16	ND	ND

\*2-4月のキュウリ12本の平均値とし、定量限界未満(ND)については0として計算した。  
データは平均値±標準偏差 (n = 12) で示した。

供試験キュウリ12本の分析値(平均値)を表2に示した。果皮と維管束では上区、中区、下区のいずれもギ酸が検出されたが、果肉と種子は検出されなかった。果皮のギ酸濃度平均値は、上区60.2 mg/L、中区33.4 mg/Lおよび下区54.7 mg/Lであった。また、維管束のギ酸濃度平均値は、上区2.13 mg/L、中区0.35 mg/Lおよび下区1.25 mg/Lであった。このように、キュウリに含有されるギ酸は、果皮に局在することが示された。果皮のみを食すと強い渋味を感じるのはこのためであると考えられる。一方、報告されているように、ギ酸は維管束にも存在することが示された。キュウリ切断後の切断面維管束滲出液中のギ酸は100 mg/L以上の濃度であると報告されているが<sup>4)</sup>、本研究においては、図1で示したように維管束を調製したので、維管束滲出液中のギ酸濃度より低い分析値となったものとする。また、通常は維管束のみを食すことはなく、維管束のキュウリ全体に占める構成比率(5.2%)および含有濃度を考えると、官能的にキュウリの渋味を発現するには至らないと推察される。キュウリに含まれるギ酸の閾値については後述する。

キュウリの果皮に存在するギ酸の分布について、表2に示した結果では上区、中区および下区によって濃度にバラツキが生じた。本実験においては、キュウリを3等分したものを上区、中区および下区としており、それぞれの区分の調製範囲が大きく、境界部位のデータは曖昧であると推察される。キュウリの苦味成分であるクルビタシンCが果柄部に多いことが知られているが<sup>3)</sup>、ギ酸についてはさらに詳細な検討が必要であるとする。

3. キュウリの時期別ギ酸分析

本実験を進める中で、上述した供試キュウリはいずれも2-4月に購入したものであり、表2に示したようにギ酸が検出された。しかしながら、5月に購入したキュウリからはギ酸が検出される頻度が少なくなり、濃度的にも低い分析値であった。そこで、キュウリの果皮および維管束について、継続的にギ酸分析を行った。その結果、7-9月に購入したキュウリの果皮からは全くギ酸が検出されなかったが、9月のキュウリから再び検出され始めた。維管束についても同じ傾向を示し、5-9月は検出されなかった。本研究においては供試キュウリとして市販品を用いたこともあり、ギ酸分析値に個体差が大きいと

いう課題がある。しかしながら、夏期に収穫されたキュウリからは、ギ酸が全く検出されない傾向のあることがわかった。この要因は特定できていないが、栽培、収穫時の気温と関係のあるものと推察された。今後、さらにデータを蓄積して解明する必要があると考えている。

#### 4. キュウリ保存中のギ酸濃度の変化

本実験では、キュウリを保存したときのギ酸濃度変化を追跡した。すなわち、産直店に入荷直後のキュウリを購入し、新鮮区は直ちに試料調製し、HPLC分析を行った。保存区は、キュウリをビニール袋（開封）に入れて10℃でそれぞれ1週間、2週間保存した。それぞれ部位別（果皮と維管束）に試料調製し、HPLC分析を行った。その結果、果皮については、新鮮区の濃度を100としたとき、1週間後に102、2週間後は66となった。維管束については、新鮮区13 mg/L、1週間後6 mg/Lとなったが、2週間後は検出されなかった。通常、キュウリの賞味期限は冷蔵庫（野菜室）で数日内といわれており、その期間においてはギ酸濃度に顕著な変化がみられないことが示された。

#### 5. キュウリに含まれるギ酸の味覚特性

ここでは、ギ酸の味覚特性を確認するため、ギ酸標準水溶液を用いて実験を行った。すなわち、ギ酸標準水溶液を0.1 mg/Lから100 mg/Lの範囲で7種類を調製し、それぞれ渋味、苦味および酸味について官能検査を行った。結果は表3に示すとおり、ギ酸の渋味は1.0 mg/Lでわずかに感じられるようになり、5.0 mg/Lでパネリスト全員が感じた。ギ酸濃度が20 mg/L以上になると、苦味として強く感じるようになり、その影響で渋味としての味覚はやや相殺される結果となった。一方、ギ酸濃度が50 mg/Lになると、酸味として感じ、その強度は濃度が高くなるに伴い高くなり、100 mg/Lにおいては

パネラー全員が強い酸味として捉えている。この強い酸味に影響を受けて、50 mg/Lと100 mg/Lでは渋味、苦味の呈味性が若干相殺された。一般に、ギ酸希釈溶液は鋭い酸味を有することが知られているが、その閾値は10-20 mg/Lであり、10 mg/L以下の濃度では渋味と苦味だけを感じることを示された（表3）。新鮮なキュウリのギ酸濃度は、各部位を合わせた全体として概ね30 mg/L以下であり、キュウリを食したとき、感じることもあるわずかな渋味は、ギ酸によるものと推察できる。勿論、ギ酸標準水溶液の官能評価をキュウリに直接適用することはできないが、キュウリの渋味とギ酸濃度の一つの裏付けデータとして興味深い。

#### 6. キュウリの食味に与えるギ酸の味覚特性

10-30 mg/L濃度のギ酸標準水溶液において強い渋味、苦味を感じることを示されたことから（表3）、以下の実験を行った。すなわち、実験方法で示したとおり、20 mg/L、40 mg/L、100 mg/Lおよび200 mg/Lのギ酸標準液にそれぞれ果皮を除去した輪切りキュウリを浸漬させ、キュウリの食味を官能評価した。結果は表4に示すとおり、ギ酸浸漬区100 mg/L区と200 mg/L区のキュウリは他の試験区と比べ、有意に渋味、苦味を有していることが示された。特に、200 mg/L区はパネラー全員が強く渋味、苦味を感じたが、酸味は認められなかった。各試験区キュウリのギ酸濃度を分析した結果、対照区から順に、3.7 mg/L、4.2 mg/L、5.7 mg/L、48.2 mg/Lおよび71.6 mg/Lであった（表4）。この分析値から予想されるように、キュウリの食味は対照区と20 mg/L区、40 mg/L区の間で差はなく、渋味、苦味はなかった。ギ酸標準液における閾値は5 mg/Lであったが（表3）、キュウリの食味とは一致しなかった。前述したように、100 mg/L区と200 mg/L区のキュウリは、渋味だけではなく苦味も有しており、表3が示す結果と同様の傾向であった。

キュウリの食味においては、味覚のみならず食感も重要なファクターである。キュウリを食すときは、一般に果皮を含めた輪切りとして調理、加工される。キュウリの食感評価法については以前より研究が行われており<sup>12-14)</sup>、硬質な果皮の食感が果肉部と種子部とをほどよく融合して食感向上に寄与しているといえる。さらに、香氣成分<sup>15)</sup>とともに、ククルピタシンCをはじめ、本研究で示された果皮に含有するギ酸など、果皮に含まれる苦味、渋味成分が、キュウリの食味に好ましいアクセ

表3 ギ酸標準液の官能評価

	ギ酸濃度 (mg/L)						
	0.1	1.0	5.0	10	20	50	100
渋味	0	0.6	2.2	3.4	2.6	2.6	1.8
苦味	0	0	0.8	3.0	4.6	3.4	3.8
酸味	0	0	0	0	0.8	3.4	5.0

官能検査は、渋味、苦味および酸味の強度について、それぞれ強：5点、中：3点、弱：1点、感じない：0点で評価した。データは平均値±標準偏差（n=5）で示した。

表4 ギ酸濃度とキュウリの食味

	対照区	20 mg/L区	40 mg/L区	100 mg/L区	200 mg/L区
キュウリのギ酸分析値 (mg/L)	3.7	4.2	5.7	48.2	71.6
官能評価 渋味	0.0	0.6	0.8	2.2	3.8
官能評価 苦味	0.0	0.0	0.0	1.8	2.2

官能評価は、渋味、苦味および酸味について、それぞれ強：5点、中：3点、弱：1点、感じない：0点とした。データは平均値±標準偏差（n=5）で示した。

ントを加えていると考えられる。このことは、果皮を除いたキュウリ（果肉と種子部）の官能評価からも強く示唆された。

## 文 献

- 1) 稲山光男 (2012) キュウリの生理生態と栽培技術, p 58. 誠文堂新光社, 東京.
- 2) 楠瀬博三, 沢村正義 (1980) キュウリ果実の炭水化物. 高知大学学術研究報告 **29**, 47-51.
- 3) 中町敦子, 吉川光子, 香西みどり, 畑江敬子 (2002) キュウリ呈味成分の分布と貯蔵変化および味との関係. 日本調理科学会誌 **35**, 234-41.
- 4) Horie H, Ito H, Ippoushi K, Azuma K, Sakata Y, Igarashi I (2007) Cucurbitacin C—bitter principle in cucumber plants. *Jpn Agric Res Q* **41**: 65-8.
- 5) 堀江秀樹, 玉木有子 (2008) キュウリの渋味要因と調理操作による低減. 日本調理科学誌 **41**, 378-82.
- 6) 農研機構編 (2010) 平成 22 年度農政課題解決研修「野菜のおいしさ分析等技術」. p 42-52. 野菜茶業研究所, 三重.
- 7) Hasegawa S, Miyake M (1996) Biochemistry and Biological Function of Citrus Limonoids. *Food Rev Int* **12**: 413-35.
- 8) 前橋健二, 有留芳香, 股野麻未, 山本 泰 (2008) かつお節によるゴーヤの苦味低減. 日本食品科学工学会誌 **55**, 186-290.
- 9) 小堀真珠子, 雨宮潤子, 酒井美穂, 白木己歳, 杉下弘之, 坂上直子, 星 良和, 柚木崎千鶴子 (2006) ニガウリのがん細胞アポトーシス誘導効果および炎症性サイトカイン産生抑制効果. 日本食品科学工学会誌 **53**, 408-15.
- 10) 特願 2010-544563 (国際公開日 2009 年 8 月 13 日), 出願人: 中国科学院上海薬物研究所, Garvan Institute of Medical Research, ニガウリから抽出された化合物の糖尿病および肥満の予防および治療用の薬剤の調製における用途.
- 11) 高崎智子, 齊藤静男 (1997) ラット腸内代謝産物生成に及ぼす乾燥ビール酵母摂取の影響. 日本栄養・食糧学会誌 **50**, 175-9.
- 12) Breene WM, Davis DW, Chou H-E (1972) Texture profile analysis of cucumbers. *J Food Sci* **37**: 113-7.
- 13) Jeon IJ, Breene WB (1973) Texture of cucumbers: correlation of instrumental and sensory measures. *J Food Sci* **38**: 334-7.
- 14) Sakurai N, Iwatani S, Terasaki S, Yamamoto R (2005) Texture evaluation of cucumber by a new acoustic vibration method. *J Japan Soc Hort Sci* **74**: 31-5.
- 15) Palma-Harris C, McFeeters RF, Fleming HP (2001) Solid-phase microextraction (SPME) technique for measuring of generation of fresh cucumber flavedo compounds. *J Agric Food Chem* **49**: 4203-7.

*J Jpn Soc Nutr Food Sci* **66**: 255-259 (2013)

## Research Note

### Analysis of Formic Acid, and Its Sensory Characteristics, in Each Part of Cucumber Fruit

Makiko Kaneko<sup>1</sup> and Masaki Miyake<sup>\*1</sup>

(Received May 25, 2013; Accepted July 23, 2013)

**Summary:** In order to clarify the distribution and sensory characteristics of formic acid in cucumber fruit, we established analytical conditions for HPLC and examined methods for preparation of the fruit. The conditions for HPLC analysis that we developed made it possible to reproducibly analyze formic acid in cucumber fruit. The lower limit of detection in the samples used was 0.5 mg/L. The formic acid content of each part of the cucumber fruit was then analyzed by HPLC. The data obtained clearly showed that formic acid was present mainly in the peel and vascular bundles. The peel located near the peduncle contained an especially high concentration of formic acid. A standard low-concentration (< 10 mg/L) solution of formic acid has an astringent taste, and both its taste and acidity become stronger with increasing concentration. The astringent taste of the peel due to the high concentration of formic acid (50-100 mg/L). Furthermore, sensory evaluation suggested that formic acid was the main factor responsible for the astringency of cucumber fruit.

**Key words:** cucumber fruit, formic acid, peel, vascular bundle, astringency

\* Corresponding author (E-mail: m-miyake@kwuc.ac.jp)

<sup>1</sup> Department of Nutrition, Kyushu Women's University, 1-1 Jiyugaoka, Yahatanishi-ku, Kitakyushu 807-8586, Japan

## 追 補

日本栄養・食糧学会誌第 66 巻第 5 号 255-259 ページ (2013) 「キュウリに含まれるギ酸の部位別分析と味覚特性」(金子真紀子, 三宅正起) の論文において, 下記の事項を追加する。

1. 「実験方法」の項の最後に, 「本研究は九州女子大学倫理委員会の承認のもとで行ったものである。」を追加する。
2. 「実験方法 2.3 官能評価」の項の最後に, 「官能検査のパネリストは, すべて女子学生であり, そのうち, 3 名は 21 歳, 他の 2 名は 22 歳であった。渋味, 苦味, 酸味についての評価は, 強 (5 点), 中 (3 点), 弱 (1 点), 感じない (0 点) からなる 4 段階の評点法を用いて実施した。」を追加する。