

# 果実およびせん定枝・落葉におけるポリフェノール・フラバン・クロロゲン酸

誌名	農業および園芸 = Agriculture and horticulture
ISSN	03695247
著者名	児島, 清秀
発行元	養賢堂
巻/号	96巻1号
掲載ページ	p. 39-43
発行年月	2021年1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



# 果実およびせん定枝・落葉におけるポリフェノール・フラバン・クロロゲン酸

児島清秀\*

[キーワード]: 活性酸素, ‘平核無’, ‘幸水’, ‘あかつき’, ラジカル消去能, ‘ル レクチエ’

‘あかつき’, ‘幸水’などの幼果(摘果期), 収穫果(収穫適期)および‘ル レクチエ’, ‘幸水’のせん定枝・落葉中の機能性物質を分析した結果を述べる。

## 1. はじめに

### 1) 新潟県の特産果樹

‘ル レクチエ’は新潟県で主に生産されているセイヨウナシの品種で(児島, 2008, 2019), ‘平核無’は新潟県に原木があるカキの品種である(児島, 2004). 新潟県の園芸(新潟県農林水産部農産園芸課, 2019)によると, 2017年の新潟県の収穫量は, カキ(‘平核無’がほぼ全て)が10,300 t, ニホンナシ(‘幸水’が主要品種)が8,970 t, セイヨウナシ(‘ル レクチエ’がほぼ全て)が2,240 t, モモ(‘あかつき’が主要品種)が2,210 tである。

### 2) 果樹の廃棄量

地域特産果樹(試料として用いた果樹)の生産幼果やせん定枝・落葉などの廃棄する部位に有用な機能性物質の存在を明らかにできれば, 健康食品などに有効活用できる可能性があるが, 研究報告は少ない。そこで, 新潟県園芸研究センターで摘果作業から, 廃棄する幼果の個数を求めて, 算出した。全国で一年間に摘果で廃棄される幼果の重さは, ‘ル レクチエ’(500 t), ‘幸水’(4,500 t), ‘平核無’(20,000 t), ‘あかつき’(28,000 t)である。

### 3) 果樹の生理機能物質

アボカドやマンゴーなどの果皮には強い抗酸化作用を持つという報告(Matsusaka・Kawabata, 2010)や, ビワの幼果に含まれる全フェノール濃度は非常に高いという報告(Dingら, 1998)があるが, 果皮や幼果に関する研究は少ない。セイヨウナシ(石川, 2000)ではポリフェノールとクロロゲン酸, モモ(Macheixら, 1990)と‘ル レクチエ’(歌代・山田, 1996)ではポリフェノール(歌代・山田, 1996), カキの葉ではポリフェノール(鶴永ら, 2006)の分析が報告されている。

そこで本報告では, 果実や廃棄部の有用な成分量の解明を目的として, ‘ル レクチエ’, ‘平核無’, ‘あ

## 2. 供試材料の入手と調整

果実はそれぞれの幼果(摘果期)および収穫果(収穫適期)を採取した。各処理の完了後から出荷, 店頭販売までの廃棄果実を想定していたため, ‘ル レクチエ’と‘ラ・フランス’は追熟後, および‘平核無’は脱渋後の果実について分析した。

果実は果皮と果肉に分け, せん定枝と落葉も採取した。それらを, 80%エタノール中で磨砕し, ろ紙で吸引る過後, 試料溶液としてシリンジフィルターでろ過して, 以後に全ての分析に使用した。

## 3. ポリフェノール

### 1) 活性酸素とポリフェノール

活性酸素(ラジカル)は, 不対電子をもつ原子, 分子やイオンを指す(近藤, 1999)。活性酸素は通常, 反応性が高いために, 生成するとすぐに他の原子や分子との間で酸化還元反応を起こし, 安定な分子やイオンとなる。この反応によって, 体内は酸化され, 病気や老化の原因になる。抗酸化作用によって活性酸素を除去する様々な植物の成分が報告されている。

ポリフェノールは, ベンゼン環に複数の水酸基が結合した全ての化合物を指す。ポリフェノールは5000種以上もあり, 果物には食物繊維のつぎに多く含まれている(須田ら, 2005)。近年, ポリフェノールの抗酸化作用が注目され, 生活習慣病の予防に効果的な成分であることが報告されてきた(中村, 2001)。

### 2) ポリフェノールの分析方法

ポリフェノールの測定は真部(2003)の方法を一部変更したFolin-Denis法を使用した(児島ら, 2020)。試料溶液にFolin-Denis試薬を加え攪拌後に, 飽和炭酸ナトリウム水溶液を加え, 30分間暗所で保存した。分光光度計で700 nmの吸光度をブランクとし

て、蒸留水を加えて、同様に吸光度を測定した。ポリフェノール濃度は (+) -カテキン当量に換算して示した。

### 3) 果実・せん定枝・落葉のポリフェノール

ポリフェノールは、幼果（摘果期）では、‘ルレクチェ’の果皮と‘平核無’の果肉が高い濃度であった（図 1-A）。収穫果（収穫適期）では、全体的に濃度は低下する傾向にあった（図 1-B）。リンゴでも同様に、未熟果実を 100% とすると完熟果実は約 25% のポリフェノール化合物しか含んでいなかった（東ら, 2013）。

全ての果実で、果皮の方が濃度が高かった。ニホンナシでは、果実が肥大中にポリフェノール合成が停止した結果としてポリフェノール濃度が低下した（菅原・五十嵐, 2013）。ポリフェノールは苦味や渋味を呈する物質であるので（間苧谷・田中, 2005）、果実の成熟の進行中に、ポリフェノール濃度が低下して、渋味が抜けると考えられる。

‘平核無’は不完全渋柿であり、幼果の高濃度のポリフェノールは柿渋由来である（平, 2009）。脱渋によりタンニンが不溶化したため、収穫果の果肉でポリフェノール濃度が減少したと考えられる（図 1-B）。

収穫果の果皮においては、‘ルレクチェ’が‘ラ・フランス’に比べてポリフェノール濃度が約 8 倍高かった（図 1-B）。歌代・山田（1996）は‘ルレクチェ’は発育中を通じてポリフェノール合成を続けると報告している。そのため、‘ルレクチェ’の収穫期のポリフェノール濃度が‘ラ・フランス’より高いと考えられる。

せん定枝では‘ルレクチェ’と‘幸水’で同程度の濃度であった（図 1-C）。落葉に関しても品種間で同程度であった（図 2）。

## 4. フラバン類

フラボノイドはフラバン骨格を持つ誘導体で、活性酸素の消去作用をもち、血圧降下作用、利尿など様々な効果がある（杉浦, 1998）。

### 1) フラバン類の分析方法

フラバン類の測定は谷口ら（2007）の方法を一部変更したバニリン塩酸法を使用した（児島ら 2020）。エタノールにバニリンを溶かしてバニリンエタノール溶液として使用した。試料溶液を遮光試験管

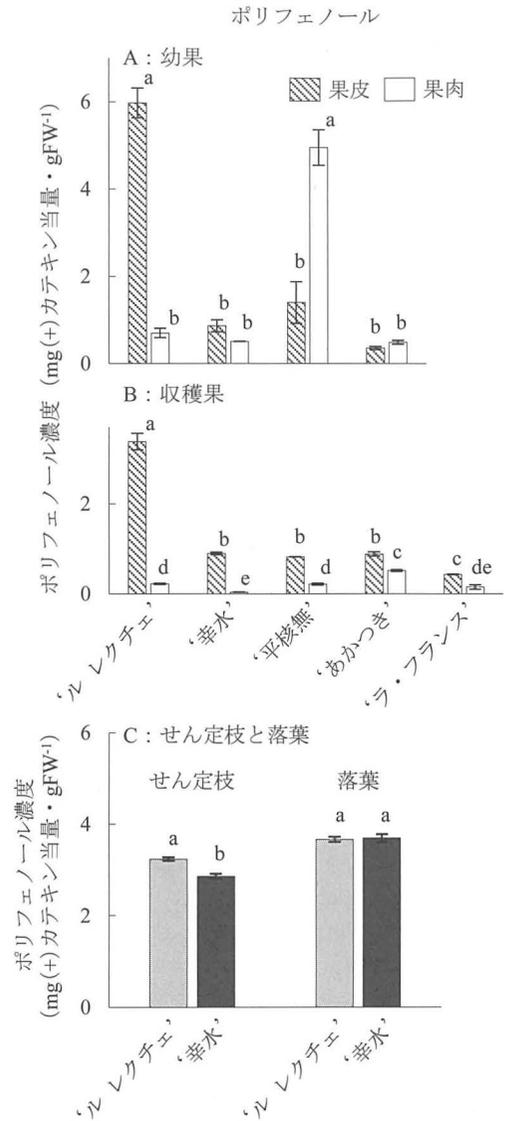


図1 幼果（摘果期）(A)・収穫果の果皮・果肉 (B)・せん定枝・落葉 (C) のポリフェノール濃度 図中の縦線は標準誤差を示す (n=3)。

図中の異なる英文字間は Tukey-Kramer 法の多重検定により 5%水準で有意差があることを示す。

児島ら（2020）より改変。

に入れ、バニリンエタノール溶液、濃塩酸を加え、攪拌後、15分間放置した。分光光度計で 500 nm の吸光度を測定し、(+)-カテキン当量に換算して示した。

### 2) 果実のフラバン

幼果においては、‘平核無’の果肉が高い濃度のフラバン類を含んでいた（図 2-A）。また‘ルレク

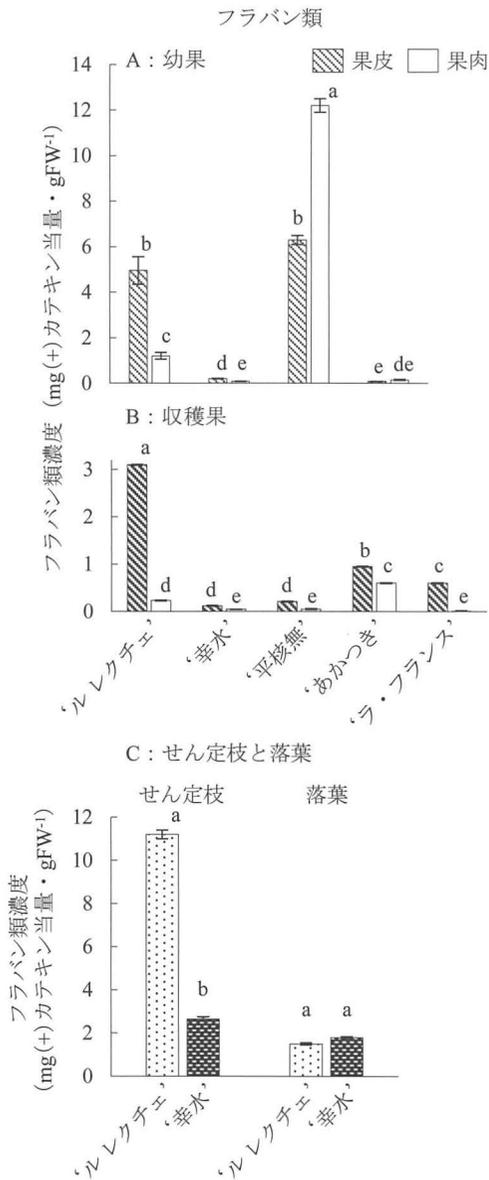


図2 幼果(摘果期)(A)・収穫果の果皮・果肉(B)・せん定枝・落葉(C)のフラバン類濃度  
 図中の縦線は標準誤差を示す (n=3)  
 図中の異なる英文字間は Tukey-Kramer 法の多重検定により 5%水準で有意差があることを示す。  
 児島ら (2020) より改変。

チエ’ と ‘平核無’ の果皮も高い濃度のフラバン類を含んでいた。収穫果では、全ての品種で果皮の方がフラバン類が高い濃度であった (図 2-B)。

### 3) せん定枝・落葉のフラバン

せん定枝では ‘ルレクチエ’ の方が ‘幸水’ よ

りも高い濃度のフラバン類を含んでいた (図 2-C)。果実類では、ポリフェノール (図 1-A, B) とフラバン類 (図 2-A, B) の濃度の結果とほぼ一致していた。しかし、せん定枝では異なっていた。‘ルレクチエ’ と ‘幸水’ のポリフェノール濃度に大きな差はなかったが (図 1-C), フラバン類では、‘ルレクチエ’ の濃度が ‘幸水’ の約 4 倍であった (図 2-C)。この原因は、‘ルレクチエ’ と ‘幸水’ ではポリフェノール成分の組成が異なっていることと考えられる。落葉は ‘ルレクチエ’ と ‘幸水’ 間で同程度であり (図 2-C), ポリフェノール濃度の結果と一致していた (図 1-C)。

## 5. ラジカル消去能

健康食品などへの応用のために、抗酸化能の指標の一つであるラジカル消去能を測定した。

### 1) ラジカル消去能の分析方法

ラジカル消去能の測定は、高山ら (2010) の方法を一部変更した 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) ラジカル消去法を使用した (児島ら 2020)。DPPH エタノール溶液, 100%エタノールおよび試料溶液を混合し, 30 分間暗所にて反応させた。その後, 517 nm の波長に設定した分光光度計で反応液の吸光度 (AS) を測定した。

### 2) 果実のラジカル消去能

‘平核無’ の幼果の果肉に非常に高いラジカル消去能があった (図 3-A)。柿渋の成分であるカキタンニン (縮合型タンニン) であり, プロアントシアニジン (縮合型タンニン) であり, プロアントシアニジンには非常に強い抗酸化能がある (細山・有賀, 1998)。したがって, この非常に高いラジカル消去能はプロアントシアニジン由来であると考えられる。

幼果に対して収穫果はラジカル消去能が非常に低いので, 図 5-A の幼果の縦軸に対して図 5-B の収穫果は目盛りを 20 倍ほど拡大している。‘平核無’ の果肉では特に大きく低下していた。収穫果の ‘平核無’ の抗酸化能の低下の原因は, 脱渋によるカキタンニンの不溶化との報告がある (石渡ら, 2003)。収穫果では全ての果肉で, 果皮に比べてラジカル消去能が低く (図 3-B), 収穫果で全ての果肉で, ポリフェノール濃度が低い結果と一致していた (図 1-B)。

西洋梨の 2 品種の ‘ルレクチエ’ と ‘ラ・フランス’ を比較すると, ‘ルレクチエ’ の方が, 果皮

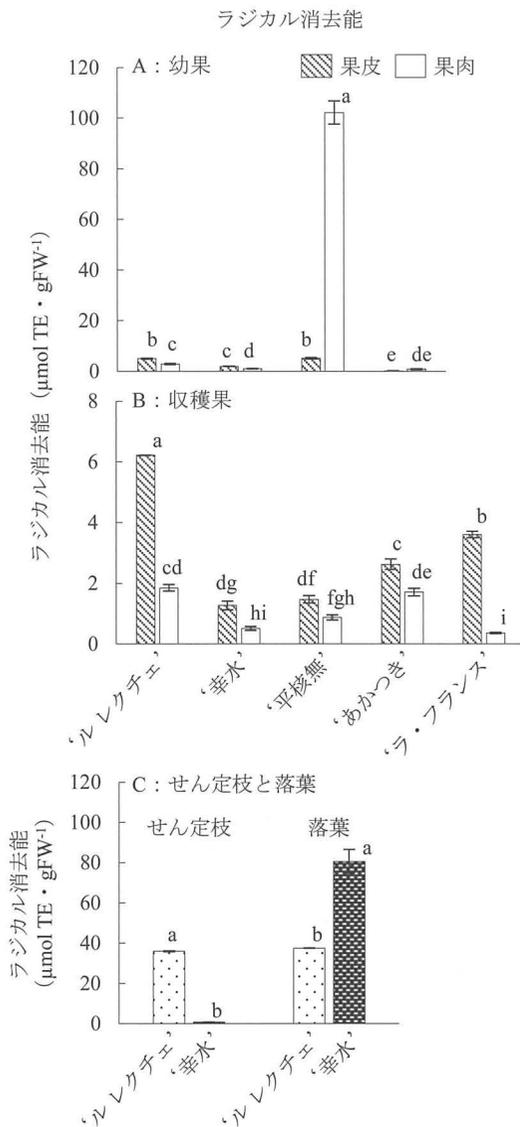


図3 幼果(摘果期)(A)・収穫果の果皮・果肉(B)・せん定枝・落葉(C)のラジカル消去能消去能はトロロックス当量 ( $\mu\text{mol TE} \cdot \text{gFW}^{-1}$ )で表す。

図中の縦線は標準誤差を示す ( $n=3$ )。

図中の異なる英文字間は Tukey-Kramer 法の多重検定により 5%水準で有意差があることを示す。

児島ら (2020) より改変。

では約 2 倍, 果肉では約 10 倍, ラジカル消去能が高かった (図 3-B)。

## 2) せん定枝・落葉のラジカル消去能

せん定枝では 'ルレクチェ' で, 分析した全ての幼果・収穫果 (平核無'の果肉を除いて) よりも

ラジカル消去能が高かった (図 3-C) の方が平核無'の果肉 '幸水' よりもはるかにしかし, '落葉ではルレクチェ' よりも '幸水' の方がラジカル消去能が高かった。

## 6. クロロゲン酸

クロロゲン酸類は, 一般的に植物界に広く存在するポリフェノールであり, 桂皮酸誘導体とキナ酸のエステル化合物の総称である (紙谷ら, 2009)。近年, クロロゲン酸類の生理活性として, 血圧改善作用, 血糖値上昇抑制作用, 抗発癌作用などが報告されており, その機能性が着目されている。

### 1) クロロゲン酸の分析方法

HPLC 条件は次の通りであった (児島ら 2020) : 分析カラム; Inertsil ODS-3 (粒径  $3 \mu\text{m}$ , 内径  $2.1 \times 250 \text{mm}$ ), カラム温度;  $33^\circ\text{C}$ , 移動相; 0.1% 酢酸添加の超純水および 0.1% 酢酸添加の 100% エタノールを使用したイソクラティック溶離 (超純水/エタノール=30/70), 測定波長;  $325 \text{nm}$ 。

### 2) 果実のクロロゲン酸

幼果の 'ルレクチェ' の果皮で高い濃度であった (図 4-A)。'幸水' も果皮と果肉でも定量できたが, 'あかつき' において, 本報告の精製方法では夾雑物が除去できず定量できなかった。収穫果では幼果と比べると濃度は 1/10 程度に低下しており, 3 品種 ('ルレクチェ'・'幸水'・'あかつき') とも果皮の方が高い濃度であった (図 4-B)。

以上の結果より, 次の分析の部位が機能性食品の素材 (原料) として適している: 1) ポリフェノールは 'ルレクチェ' の幼果と収穫果の果皮, '平核無' の幼果の果肉, 'ルレクチェ' と '幸水' のせん定枝と落葉。2) フラバン類も同様であり, 特に 'ルレクチェ' のせん定。

## 謝辞

本研究は, 大学院生として石橋卓馬修士が中心となつて行われました。サンプル提供の御協力および御助言を頂いた新潟県農業総合研究所園芸研究センター根津 潔氏および榎田暢美氏, 分析機器の操作にご協力を頂いた新潟県食品研究所知野秀次博士に深く感謝致します。図の作成は技術補佐員の長浜恭子さんに助力頂きました。一部は新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業「雪室活用の西

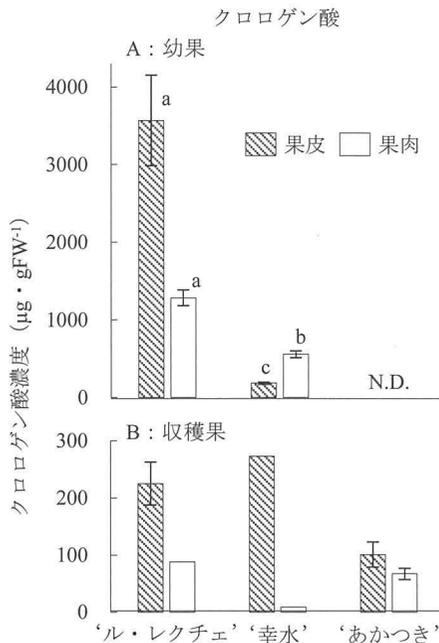


図4 幼果(A)・収穫果の果皮・果肉(B)のクロロゲン酸濃度

図中の縦線は標準誤差を示す (n=3)。ただし、収穫果では'ル・レクチェ'の果肉、'幸水'の果肉と果皮は1回のみ定量である (n=1)。

図中の異なる英文字間は Tukey-Kramer 法の多重検定により 5%水準で有意差があることを示す。

収穫果では'ル・レクチェ'の果皮と'あかつき'の果肉と果皮間で Tukey-Kramer 法の多重検定により 5%水準で有意差がなかった。

児島ら (2020) より改変。

洋ナシの追熟制御と日本ナシの長期貯蔵の技術開発 (課題番号 2026)」により実施したものです。

引用文献

Ding, C., Chachin, K., Ueda, Y. and Mochioka, R. 1998. Changes in polyphenol concentrations and polyphenol oxidase activity of loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) fruits in relation to browning. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.* 67: 360-366.

東 知宏・長田恭一・相倉悦子・今坂 浩・半田正之. 2013. りんご未熟果実由来ポリフェノール摂取による肥満予防作用. *食科工誌*. 60: 184-192.

細山 浩・有賀敏明. 1998. 10. プロアントシアニン. p.271-275. 谷村顕雄 (編) 植物資源の生理活性物質ハンドブック. サイエンスフォーラム. 東京.

石川祐子. 2000. 第2章. III. ナシの一般成分と機能性. p.246-249. 津志田藤二郎編. 地域農産物の品質・機能性成分総覧. サイエンスフォーラム. 東京.

石渡仁子・高村仁知・的場輝佳. 2003. 干柿の製造過程に

おけるラジカル捕捉活性の変化. *日本家政学会誌*. 54: 449-456.

紙谷雄志・岩井和也・福永泰司・木村良太郎・中桐 理. 2009. 脱カフェインコーヒー豆抽出物の糖質分解酵素阻害活性とクロロゲン酸類の寄与. *食科工誌*. 56: 336-342.

川口 浩・武田美鶴・田中彩華・稲吉佳緒里・杉若侑治・香口智宏・高原百合子・村上誠悟・宗澤博文・水谷房雄. 2012. 干し柿における手揉みがカキのエタノール生成と脱渋に及ぼす影響. *愛媛大農場報*. 34: 11-16.

児島清秀. 2004. 果実のホルモン—神秘的な植物ホルモンの超微量な世界—. *新潟日報事業社*.

児島清秀. 2008. 西洋ナシの「ル・レクチェ」—果実の成熟生理と追熟—. *農業および園芸*. 83 (10): 1069-1073.

児島清秀. 2019. 西洋ナシの収穫後生理・技術; 'ル・レクチェ' [1]. *農業および園芸*. 94 (6): 509-513.

児島清秀・石橋卓馬・松本辰也・安藤大悟. 2020. 新潟県の特産果樹の果実および廃棄部における機能性物質. *園芸学研究*. 19 (1): 69-74.

近藤和雄. 1999. 専門医がやさしく教える活性酸素. PHP 研究所. 東京.

Macheix, J.-J., A. Fleuriot and J. Billot. 1990. *Fruit Phenolics*. 1st ed. p. 17-126. CRC Press, Florida.

真部孝明. 2003. フローチャートで見る食品分析の実際—植物性食品を中心に—. p.79-88. 幸書房. 東京.

間苧谷 徹・田中敬一. 2005. くだものはたらき. 日園連. 東京.

Matsusaka, Y. and J. Kawabata. 2010. Evaluation of antioxidant capacity of non-edible parts of some selected tropical fruits. *Food Sci. Technol. Res.* 16: 467-472.

中村 浩 (編著). 2001. 野菜の魅力. 化学工業日報社. 東京.

新潟県農林水産部農産園芸課. 2019. 新潟県の園芸. 新潟. 須田郁夫・沖 智之・西場洋一・増田真美・小林美緒・永井沙樹・比屋根理恵・宮重俊一. 2005. 沖縄県産果実類・野菜類のポリフェノール含量とラジカル消去活性. *食科工誌*. 52: 462-471.

菅原哲也・五十嵐喜治. 2013. 日本ナシ果実のポリフェノールおよびラジカル消去活性の熟度による変化. *食科工誌*. 60: 516-520.

杉浦和彦. 1998. フラボノール類. 谷村顕雄 (編) 植物資源の生理活性物質ハンドブック. p.105-108. サイエンスフォーラム. 東京.

平 智. 2009. カキ果実の脱渋機序の解明ならびに長期貯蔵に関する研究. *日食保蔵誌*. 35: 29-35.

高山有樹・稲益和子・横山あゆ美・西田淑男・古市幸生. 2010. ニガイチゴ果実の一般成分, DPPH ラジカル消去活性および血糖上昇抑制作用. *食科工誌*. 57: 483-488.

谷口抄子・黒田佳代・土居功一・稲田和敏・吉門直美・米田裕治・田部昌弘・柴田 高・吉田隆志・波多野 力. 2007. 阿仙薬のポリフェノール性成分による品質評価. *薬学雑誌*. 127: 1291-1300.

鶴永陽子・松本敏一・倉橋孝夫・持田圭介・板村裕之. 2006. 収穫時期の違いがカキ'西条'の葉における機能性成分含量に及ぼす影響. *園学雑*. 5: 321-324.

歌代景一・山田 寿. 1996. セイヨウナシ果実の発育中および追熟中におけるポリフェノール含量の品種間差異と台木の影響. *園学雑*. 64: 779-786.