

ノート

ガラナ豆及びその抽出物の組成分析

佐藤 宗 衛^{*}, 松崎 隆 一^{*}, 尾 本 薫^{**}, 白 井 正 澄^{*}

Analysis of the Composition of Guarana Bean
and Its Extracts

Soei SATO ^{*}, Ryuichi MATSUZAKI^{*}, Kaoru OMOTO ^{**} and
Masazumi SHIRAI^{*}

^{*} Tokyo Customs Laboratory,

5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo, 108 Japan

^{**} Export Division of Customs and Tariff Bureau, Ministry of Finance

3-3-1, Kasumigaseki, Chiyoda-Ku, Tokyo, 100 Japan

For the discrimination between Guarana extracts and the prepared products, analysis of composition in Guarana powder and its extracts were examined.

The extract from Guarana powder were obtained by extraction with hot alcoholic aqueous solution containing 40 – 70% ethyl alcohol for about 12 hours. The contents of saccharides, protein, caffeine, composition of the triglycerides and the fatty acids in lipid, and other characteristic components in Guarana powder and the extracts were determined. The results as following were obtained.

- (1) The amounts of extracts were increased slightly with increasing of alcohol concentration (40-60 %). However, when the powder is extracted with alcoholic concentration of 70% or higher, the amounts decreased.
- (2) saccharides such as glucose and sucrose were detected from Guarana powder and the extracts.
- (3) Gatechin and caffeine were identified as characteristic components from the powder and the extracts.
- (4) The flavour components in Guarana bean was trace amounts.
- (5) Saccharides, protein and caffeine contents in Guarana powder and the extracts were presented in table1 ~ 3, respectively.

It was found that the results obtained in this examination be useful for the discrimination between Guarana extracts and the prepared products.

- Received June 20, 1985 -

^{*} 東京税関輸入部分析室 〒108 東京都港区港南5-5-30

^{**} 大蔵省関税局輸出課 〒100 東京都千代田区霞ヶ関 3-1-1

1 緒 言

植物抽出物とそれをもととした調製品とでは関税率の格差が大きいことから、これらの物品の輸入に際しては、調製の有無並びにその内容を知ることが必要となる。この場合、調製の内容を知るにはあらかじめ起源植物の種類及び抽出物の化学的組成を明らかにしておくことが必要である。ガラナ (GUARANA) は学名パウリニア・クパナ (Paullinia Cupana) といい、主にブラジルのアマゾナス州で栽培されている。ガラナ豆はガラナの種実で、その粉末及び抽出物は特徴的な香味性を有するため、食品の香味付けの原料や飲料のもととして我が国に輸入されている。しかし、ガラナ豆及びその抽出物の化学的組成に関するデータはほとんど報告されておらず、わずかにガラナ豆、その抽出物及びガラナ飲料の商品学的説明並びに一般的組成について報告されている程度である^{1,2)}。従って、分析結果から抽出物そのものか、あるいは抽出物をもととした調製品のいずれかを判断する場合に苦慮することが多い。

本報告では、標準ガラナ豆及び抽出物の成分を分析し、抽出物については抽出条件による主要成分の変動を検討することにより、ガラナ豆及びその抽出物の化学的組成を明らかにしたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

標準ガラナ豆（外皮付き種実）にはブラジル産のものを粉砕して粉末にしたものを用いた。

2.2 方 法

- (1) ガラナ豆粉末及びこれを 40%, 50%, 60%, 70% の各エタノール溶液によりそれぞれ約 12 時間抽出して得られた抽出物について、糖質、脂質、たんぱく質、カフェイン等の分析を行った。
- (2) 糖質の定性には TLC 法、定量には Hanes 法、たんぱく質はケールダール法、カフェイン分は Schutz³⁾、石黒⁴⁾らのカラムクロマト法により定量した。また、ガラナを特徴づける成分の検索には分取 TLC、UV、IR 等を併用して行っ

た。

3 結果及び考察

植物抽出物の組成は起源植物の種類、抽出溶媒、抽出条件等により異なるが、一般的には、水 - エタノール系極性溶媒を使用するため、糖質（単糖、二糖、オリゴ糖及び多糖類）、配糖体、たんぱく質、アミノ酸、タンニン類等の極性化合物が大部分を占め、脂質、精油成分等は少量のものが多い。ガラナの抽出物も一般的には水 - エタノール系混合溶媒で抽出されている¹⁾。そこで、本実験では、糖質、たんぱく質、脂質の定性、定量分析とともに、この種実の特徴成分と考えられるカフェイン、タンニン類及び芳香成分についても分析した。

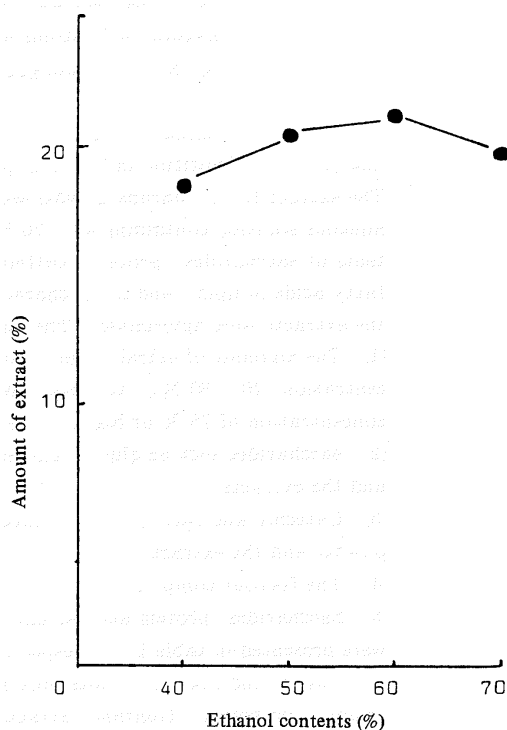


Fig.1 Comparison of amount of extract from Guarana powder with different kind of ethanol solution

ノート ガラナ豆及びその抽出物の組成分析

3.1 抽出溶媒による抽出量の変動

まず、抽出溶媒の種類による抽出量について検討し、その結果を Fig.1 に示した。Fig.1 に示されるように、アルコール濃度 40～70% の抽出溶媒で、ガラナ種実から 18～22% (重量%) 抽出される。また、アルコール濃度と抽出量との関係は、アルコール濃度の増加とともに抽出量がわずかに増加する傾向がみられるものの 70% のアルコール濃度では抽出量が減少した。これは高アルコール濃度では水溶性成分の溶解性が減少することによるものと思われる。

3.2 糖質成分の定性・定量

3.2.1 糖質成分の定性

ガラナ豆粉末及び抽出物の水可溶分を薄層クロマトグラフィーにより展開し、糖質成分を分離した。Fig.2 の薄層クロマトグラムに示されるように、遊離糖質として glucose, sucrose が検出され、ガラナ豆及びその抽出物は sucrose を比較的多量に含むのが特徴である。なお、後述するが、Fraction - 1 及び Fraction - 2 は分取薄層クロマト法により分離確認した結果、それぞれカフェイン及びカテキンと認められた。

3.2.2 糖質分の定量

ガラナ豆粉末及び抽出物の遊離糖質として glucose, sucrose が検出されるため、糖質分の定量は glucose を直接還元糖として、sucrose はインペルターゼにより転化し、生成した還元糖をいずれもハーネス法により定量し、glucose 分を控除して sucrose 分を求めた。この場合、ガラナ種実には糖質以外の還元性物質が共存し、糖質分の定量に影響を及ぼすおそれがあるため、予め、これら成分を除去することにした。糖質の定量操作を Fig.3 に、その結果を Table1 及び Table2 に示した。Table1 に示されるように、ガラナ豆粉末及び抽出物の直接還元糖分、総糖分はいずれも酢酸鉛での処理前後において著しい差がみられ、未処理のものは著しく高い還元力を示す。通常、酢酸鉛による除たんぱく質操作等では、糖質成分の定量値にほとんど影響されないと考えられており、今回、著者らの実験でもほぼ同様の結果が得られている。このことは、酢酸鉛で未処理の

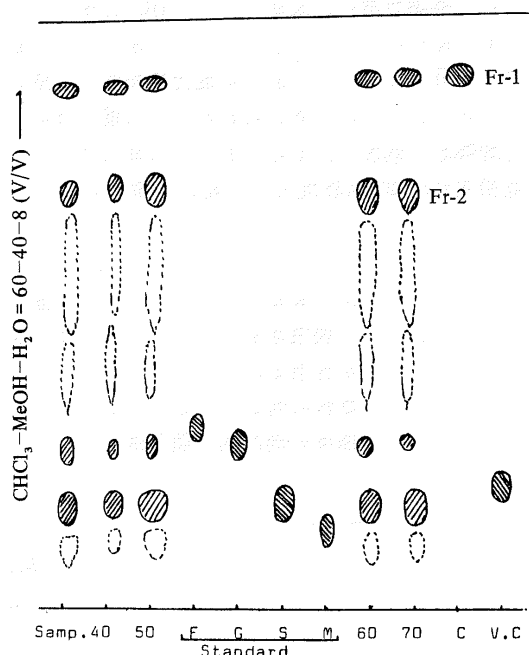


Fig.2 TLC of Guarana powder and the extracts

Color develop.: Annine (2ml)-Diphenylamine(2g)-Acetone (100ml)-85% H₃PO₄ (15ml)

のが著しく高い還元力を示すのは、糖質以外の還元性物質によるものであることを示唆している。従って、ガラナ豆粉末及び抽出物中の糖質を正しく求めるには、これらの還元性物質を除くことが必要である。すなわち、本実験で求めた糖質の含有量は酢酸鉛で処理した(2)及び(4)がより正確な値を示しているものと思われる。その結果、ガラナ豆粉末では 5～6% 程度の直接還元糖分 (大部分 glucose) と 2% 前後の sucrose 分を含有し、抽出物では 16～20% の還元糖分と 8～9% の sucrose 分を含むことになる。また、抽出条件による糖質分の変動をみると、直接還元糖分はアルコール濃度の増加とともにわずかに変動するが、しよ糖分はほとんど変動がみられなかった。さらに、ガラナ豆はよう素でん粉反応を示すことからでん粉を含むことが予想される。そこで、でん粉含有量を HCl 分解法と酵素分解法により分解し、比較した。なお、酵素反応の条件はアル

ファ化度の測定条件⁵⁾に従った。Table2に示すように、酵素分解の定量値の方が、HCl 分解のものより低い値を示した。これは、HCl 分解ではでん粉以外の成分も分解され、新たに還元性物質が生成されることによるものと考えられる（この場合は両者とも酢酸鉛で処理したものである）。従って、ガラナ豆粉末には 20%程度のでん粉が含有されていることになる。

3. 3 たんぱく質及びカフェイン分の定量

ガラナ豆には主要窒素成分としてたんぱく質及びカフェイン分が含有されている。この中でカフェインは、ガラナ飲料の特徴的な香味性を付与する成分として、この種実の商品的価値を高めている。そ

こで、抽出溶媒によるたんぱく質及びカフェイン分を定量し、Table3に示した。粗たんぱく質はケールダール法により総窒素分を求め、別に定量したカフェイン分に由来する窒素分を控除し、これに 6.25 を乗じて求めた。Table3に示されるように、ガラナ豆粉末ではカフェインが 3~4%程度であるのに対し、抽出物では 12%~15%程度と増加し、カフェインが濃縮されてくることを示している。アルコール濃度によるカフェインの量の変動はごくわずかである。一方、たんぱく質はガラナ豆粉末では 10%程度で、抽出物でも 12~18%程度で、抽出によって若干濃縮される傾向はみられるもののカフェインや他の成分ほど顕著でない。これは、たんぱく質のアルコールに対する溶解性から理解できる。

1. Saccharides

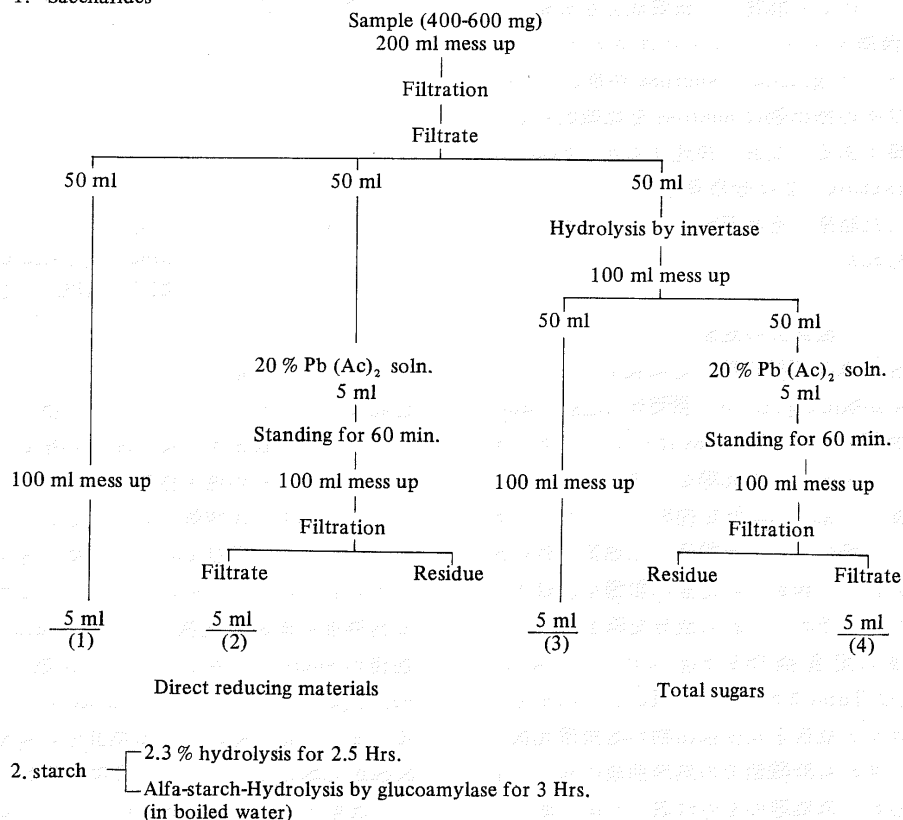


Fig.3 Scheme for the analysis of carbohydrates

ノート ガラナ豆及びその抽出物の組成分析

Table 1 Analytical data of carbohydrates in Guarana beans and the extracts

	Powder	EtOH-H ₂ O extracts			
		40 %	50 %	60 %	70 %
D.R-(1)	19.24	69.41	73.89	73.86	79.30
D.R-(2)*	5.45	16.08	18.17	19.57	20.14
T.S-(3)	20.10	80.13	88.67	88.05	93.97
T.S-(4)*	7.27	24.50	27.14	27.88	28.34
Sucrose	1.73	8.00	8.52	7.89	7.79

* After pretreatment with 20 % lead acetate solution
Where, Sucrose = (T.S-(4)-D.R-(2)) × 0.95

Table2 Starch contents of Guarana powder

Hydrolysis condition	Contents (%)
2,3 % HCl hydrolysis	(1) 44.2
	(2) 44.4
Glucoamyl. hydrolysis	(1) 21.4
	(2) 20.3

(1) Excess Pb (Ac)₂ present

(2) Excess Pb (Ac)₂ removed with NaHCO₃.

3.4 脂質のトリグリセリド及び脂肪酸組成

ガラナ豆粉末を水蒸気蒸留して芳香成分を分取し

た残置よりエーテル抽出物を得た。このものの赤外吸収スペクトルは脂肪酸トリグリセリドの吸収を主体とし、わずかに脂肪酸による吸収もみられた。脂肪酸トリグリセリドのガスクロマトグラムは Fig.4 に示すように、アシル基の総炭素数として、C₅₂を主体とし、C₄₈, C₅₀, C₅₄ よりなることが判明した。また、脂肪酸組成についても検討した。油脂成分をけん化後、酸成分を硫酸メタノール法によりメチルエステル化してガスクロマトグラフィーにより分離し、Fig.5 に示した。ガラナ豆の油脂成分の脂肪酸組成はオレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸を多量に含有することが特徴である。

3.5 他の特徴的成分の検索

Fig.2 の糖質の分離条件により幾つかの特徴的成分を検索した。Fig.2 のクロマトグラムにおける Fraction - 1 と Fraction - 2 を分取して定性、定量を行った。Fraction - 1 (14.6%) は Fig.6 に示されるように、UV 及び赤外吸収スペクトルよりカフェインと同定した。

一方、Fraction - 2 (9.4%) は呈色試験、UV 及び赤外吸収スペクトルよりカテキン (3,3',4',5,7-ベンタヒドロキシフラバン, 4 水和物) と同定した (Fig.7 及び Fig.8)。

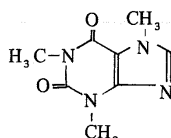
Table3 Analytical data of nitrogen-containing compounds

	Powder	EtOH-H ₂ O extracts			
		40 %	50 %	60 %	70 %
T. N*	2.55 %	5.80	6.40	6.41	6.69
Caff.-N	1.04 %	3.74	3.78	3.63	4.12
Caffeine	3.60 %	12.95	13.11	12.58	14.26
Protein-N**	1.51 %	2.06	2.62	2.78	2.57
Crude protein	9.44 %	12.88	16.38	17.38	16.06

* T. N = Total nitrogen

** Crude Protein = (T. N - Caffeine-N) × 6.25

Caffeine



C₈H₁₀N₄O₂ = 194, N₄ 56/194 = 0.2887

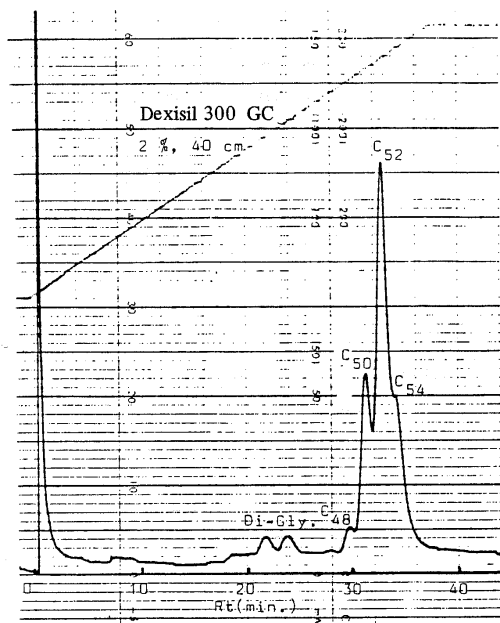


Fig.4 GC of Glyceride in Guarana

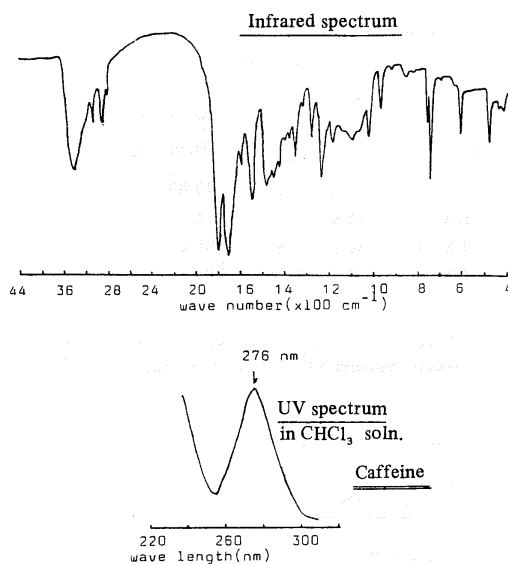


Fig.6 IR and UV spectra of fraction-1 isolated by T.L.C

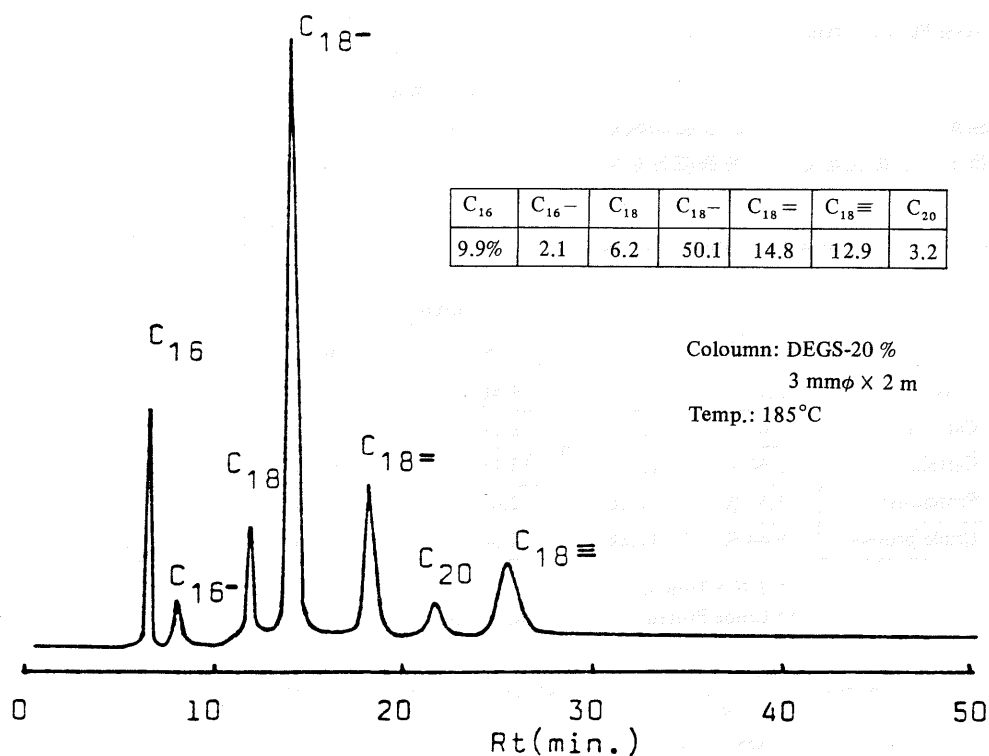


Fig.5 GC of fatty acid methyl derivatives in fat isolated from Guarana seed

ノート ガラナ豆及びその抽出物の組成分析

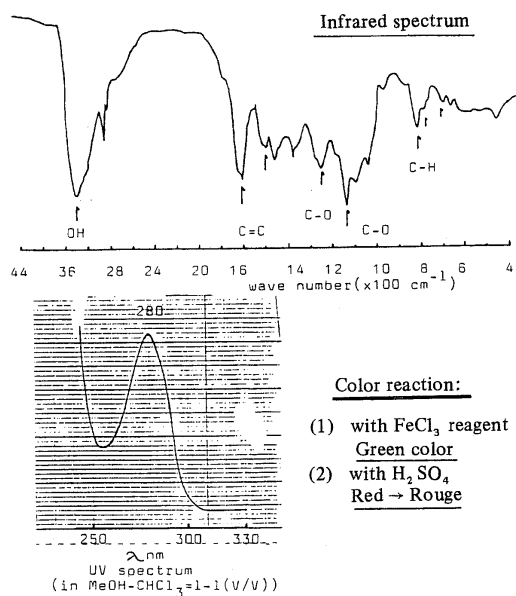


Fig.7 IR and UV spectra of fraction-2 isolated by TLC

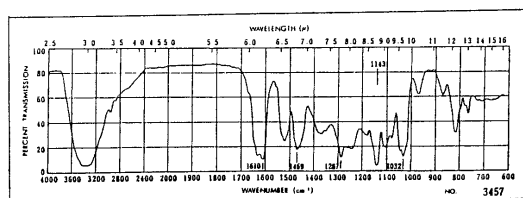
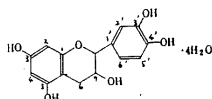


Fig.8 Standard IR spectrum of 3, 3', 4', 5, 7-Pentahydroxyflavan tetrahydrate (Catechin).



なお、ガラナ豆粉末から水蒸気蒸留により得た芳香成分はごく少量で、ガラナ種実並びに製造工程の焙焼の際生ずると思われる香気特性を有するが、各成分については不明な部分が多いため、今後の検討課題としたい。

4 要 約

ガラナ抽出物とその調製品との判別を目的として、原料となるガラナ豆粉末及びエタノール-水系溶媒抽出物について、糖質、窒素質成分の分析を行うとともに、特徴的成分の検索も行った。

- (1) アルコール濃度の増加とともに抽出物の量はわずかに増加する傾向がみられるが、著しい高濃度のアルコール抽出は抽出量を減少させる。
- (2) ガラナ豆及び抽出物から主要糖質として glucose, sucrose が検出され, sucrose を比較的多量に含むのが特徴である。
- (3) ガラナ豆及び抽出物からカフェインが多量に検出され, 抽出物では 12~15%程度含有する。
- (4) 芳香成分は特徴的な香気特性を有するが, 量的にはごく少量である。
- (5) その他の特徴的成分として, 比較的多量のカテキン(約 10%程度)を検出した。

最後に、本実験を行うにあたり、標準ガラナ豆を提供していただいた坂本香料(株)の関係各位の方々並びに、香気成分の検索にご協力いただいた大蔵省関税中央分析所川端第3分析室長に深謝します。

文 献

- 1) 提野高史: New Food Industry, 5, 20 (1983)
- 2) O.Masuo, T.Rogierio P., M.Emilia. E.M.Angelucci, Eidiomar: Colet. Inst. Technol. Aliment, 8, 519 (1977)
- 3) G.P.Schutz, A.Z.Prinsen and A.Pafer: Rev. Int. Choc., 25 (1970)
- 4) 石黒昌孝: 本誌, 13, 39 (1973)
- 5) 出来三男, 早野弘道, 入江隆夫: 本誌, 6, 89 (1968)