

高知県産特産カンキツの機能性

山中知紗*・青木こずえ・野村朋江**・宮崎清宏***

Analysis of functionality of citrus fruits cultivated in Kochi Prefecture

Chisa YAMANAKA*, Kozue AOKI, Tomoe NOMURA** and Kiyohiro MIYAZAKI***

要 約

県内の主要なカンキツ7品目(ぶしゅかん, 直七, ユズ, 水晶文旦, 土佐文旦, ポンカン, 小夏)について, 果実の果皮または果肉の部位別や栽培法別, 収穫時期別, 貯蔵期間別に機能性成分含量および抗酸化性を明らかにした。

1. ビタミンC含量は, いずれの品目も果肉より果皮で多い傾向があり, 特に, 秋季から冬季に収穫する露地黄ユズ, ハウスおよび露地土佐文旦, ポンカン, 温州ミカンで多かった。
2. 特産カンキツのぶしゅかんや直七, 青ユズのように青玉の香酸カンキツの果皮や果肉には, フラボノイド類のナリルチン, ナリンジン, ヘスペリジン, ネオヘスペリジンが比較的多く含まれていた。
3. 青玉の香酸カンキツ(ぶしゅかん, 直七, 青ユズ)の果皮におけるカロテノイド類の β -カロテン含量は, 他のカンキツよりも著しく多かった。
4. ぶしゅかんおよび直七の果肉には, フラボノイド類のノビレチンやタンゲレチンが約 30~80 μ g/100gFW 含まれ, 青ユズの果皮および果肉には他の品目よりもオーラプテンが多かった。
5. 抗酸化性は温州ミカンやポンカン, 青玉の香酸カンキツ, 文旦で高く, 機能性成分のヘスペリジンやネオヘスペリジンが抗酸化性への影響が強いと推察された。
6. ハウス栽培または露地栽培がある品目のうち, 青ユズはフラボノイド類が露地栽培で多い傾向であった。土佐文旦はフラボノイド類とクマリン類のオーラプテンがハウス栽培で多い傾向であった。小夏はフラボノイド類がハウス栽培で, カロテノイド類が露地栽培で多い傾向であった。
7. ユズの収穫時期別に機能性成分を比較すると, 成熟果(黄ユズ)と比べて未熟果(青ユズ)で, フラボノイド類や β -カロテン, オーラプテンが多い傾向があった。
8. 一般的に貯蔵して食する品目の露地黄ユズ, ポンカンおよび露地土佐文旦は, 貯蔵による機能性成分含量は品目や部位によって異なる変動が認められ, フラボノイド類は果皮で増加しやすい傾向があった。ポンカンの果皮(β -カロテン)を除いて, カロテノイド類も果皮や果肉で増加しやすかった。オーラプテンは, 露地黄ユズの果皮を除いて, 果皮や果肉で増加しやすかった。抗酸化性については果皮で増加しやすいことが明らかとなった。

キーワード: ぶしゅかん, 直七, ユズ, 水晶文旦, 土佐文旦, ポンカン, 小夏, ビタミンC, フラボノイド類, カロテノイド類, クマリン類, 抗酸化性

はじめに

高知県では, 一年を通して多様なカンキツが栽培されている。中でもユズは生産量日本一⁸⁾であり, 果汁だけでなく近年は青果玉が輸出され, 香りが良いことから引き合いが強い。また, 県内では, ぶしゅかんや直七は酢ミカンとして親しまれているが, 加工品も生産され需要拡大を図るとともに県外への青果玉の用途提案の取組が始まっている。

2015年からスタートした機能性表示食品制度では,

「三ヶ日みかん」が生鮮としての登録第1号となった。三ヶ日みかんの産地においては, 果肉中の β -クリプトキサンチンと糖度の関係に相関²⁾があることに着目して, 光センサーの非破壊選果機により, 一定糖度以上の果実に β -クリプトキサンチン含有量が保証される¹³⁾とした機能性表示による販売を行っている。こうした β -クリプトキサンチンによる機能性表示は他の温州ミカン産地にも広がりを見せている。また, 生鮮では機能性関与成分としてリコ

*現高知県農業振興部農産物マーケティング戦略課

**現高知県中央西農業振興センター高知農業改良普及所

***現高知県農業技術センター茶業試験場

ペンや大豆イソフラボンなどで申請が進み、約200件が申請されている(2023年3月末時点)¹²⁾。

県内では、「高知なす」が機能性関与成分アセチルコリンで、2020年に機能性表示食品として登録され、量販店の一般消費者向けの販売のほか、医療系や栄養士向けなどに紹介され、健康宅配冷凍食に採用されるなど需要開拓につながっている。

そこで、県産カンキツについても、機能性成分が明らかとなれば販売戦略への活用が期待できることから、本研究は、カンキツ7品目において機能性成分含量および抗酸化性を調査した。

機能性成分について、小川¹¹⁾によると、動物実験レベルで研究が進んでいる成分の例として、ノビレチン、 β -クリプトキサンチン、オーラプテンについて紹介している。例えば、ノビレチンは発がん抑制や抗認知症の予防改善の研究が進んでおり、代表例として、沖縄県特産のシークワシャーは果皮にノビレチンを含むが果実が小さいため、果実全体を搾汁することにより果汁からもノビレチンが摂取できるとある。 β -クリプトキサンチンについては、温州ミカンが代表的だが、糖尿病やがんのリスク低下との関連性が示唆されている。オーラプテンは、発がん抑制作用を中心に研究がされ、文旦類の果皮だけでなく果肉にも含まれる成分であるが、果肉にオーラプテンを高濃度に含む‘オーラスター’が開発されていることを紹介している。このような事例により、本研究についてもこれら3種の成分を含む10成分の機能性成分を対象とし、フラボノイド類はナリルチン(アレルギー症状を抑えるなど)、ナリンジン

(食欲抑制など)、ヘスペリジン(血流改善など)、ネオヘスペリジン(血流改善など)、ノビレチン(発がん抑制作用など)、タンゲレチン(抗がん作用など)を、カロテノイド類は β -クリプトキサンチン(骨粗しょう症予防効果など)、 β -カロテン(皮膚や粘膜の健康保持など)を、クマリン類はオーラプテン(認知機能の維持など)、6,7-ジヒドロキシベルガモチン(薬物との相互作用があると報告されている成分)を取り上げ、果皮および果肉の部位別、栽培法別、収穫時期別、貯蔵期間別に分析した。

なお、本研究は、内閣府地方大学・地域産業創生交付金「“IoP(Internet of Plants)”が導く「Next次世代型施設園芸農業」への進化」の助成を受けて実施した。

材料および方法

2020年5月から2021年5月に、高知県内の主要な産地において栽培される7品目(ぶしゅかん、直七、ユズ、水晶文旦、土佐文旦、ポンカン、小夏)と参考品目として露地温州ミカンを採取した。なお、一部の品目名については、高知県内で一般的に用いられている名称を採用し、餅柚をぶしゅかん、田熊スダチを直七、ヒュウガナツを小夏と表記した。

1. 供試材料

試験は、圃場で樹成りの果実をシーズン中に1~4回採取し、調査に供した。各品目の産地と採取月日は表1のとおりである。なお、一般的に貯蔵して食する果実は農家慣行で貯蔵したものを適宜採取した。

表1 供試材料

品目	作型	産地	採取月日	
			2020年	2021年
ぶしゅかん 直七 ユズ	青ユズ	露地 四万十市	8月17日, 10月19日	
		露地 宿毛市	10月2日, 10月13日	
		ハウス 香美市	5月20日, 6月19日	
		露地 香美市	9月1日, 9月15日	
水晶文旦 土佐文旦	黄ユズ	露地 香美市	11月6日, 12月7日 ^{z)}	1月22日 ^{z)} , 2月22日 ^{z)}
		ハウス 土佐市	10月7日, 10月19日	
		ハウス 土佐市	11月17日	
		露地 土佐市	12月22日	2月17日 ^{z)} , 3月16日 ^{z)}
ポンカン 小夏		露地 東洋町	11月26日, 12月21日 ^{z)}	1月7日 ^{z)}
		ハウス 土佐市		3月24日
		露地 土佐市		4月21日, 5月10日
温州ミカン(南柑20号)	露地	香美市	12月10日 ^{z)}	

z) 黄ユズ, 露地土佐文旦, ポンカンおよび温州ミカンは農家慣行で貯蔵した果実を採取。

露地黄ユズは11月6日から9日まで30℃、それ以降4℃の予冷庫で貯蔵した果実を、ボンカンは11月26日に70～80%着色で収穫した後に平均約13℃の冷暗所で貯蔵した果実を、露地土佐文旦は12月22日以降に収穫して野囲いで貯蔵した果実を、温州ミカンも冷暗所で約1か月貯蔵した果実を用いた。

2. 調製方法

採取後1～6日間5℃の冷蔵庫で保管後、果実は果皮(フラベド(外果皮)とアルベド(内果皮)を混合。ただし、小夏はフラベドとアルベドに分けてフラベドを分析)と果肉(じょうのう膜を含む。ただし、文旦はじょうのう膜を除く)に分けて刻み分析に供した。分析1回あたり文旦等大玉は1果を、露地青ユズのような小玉は10果を混合して1サンプルとし、各品目5サンプルを分析して平均値を求め、さらにシーズン中に複数回採取した品目はシーズン中の平均値を求めた。

3. 分析方法

1) ビタミンC含量

ビタミンCは、果皮または果肉サンプル5gを5%メタリン酸で抽出し、PDA検出器(島津社製SPD-M30A)を用いて超高速液体クロマトグラフで測定し、アスコルビン酸相当量で示した。

分析条件は、カラム；Wakopak Ultra C18-2 2 μ m 2.1 $\times$ 100mm, カラム温度；40℃, 測定波長；254nm, 流量；0.4ml/min, 移動相；0.2%メタリン酸溶液とした。

2) フラボノイド含量およびクマリン含量

機能性成分のフラボノイド類6成分およびクマリン類2成分は、小川¹⁰⁾の分析手法を参考に、果皮は凍結乾燥した粉末試料100mgをメタノール(MtOH)：ジメチルスルホキシド(DMSO)=1:1で抽出し、果肉はミキサーで懸濁した液体試料5gを酢酸エチルで抽出し、フラボノイド類のナリルチン、ナリンギン、ヘスペリジン、ネオヘスペリジン、ノビレチン、ダンゲレチン、クマリン類のオーラプテン、6,7-ジヒドロキシベルガモチンについて、UV検出器(島津社製SPD-20A)を用いて高速液体クロマトグラフ(以下、HPLC)で測定した。

分析条件は、カラム；TOSOH TSKgel ODS-80Ts 5 μ m

4.6 $\times$ 250mm, カラム温度；40℃, 流量；0.8ml/min, 測定波長；ナリルチン、ナリンギン、ヘスペリジン、ネオヘスペリジンは285nm, ノビレチン、タンゲレチン、オーラプテン、6,7-ヒドロキシベルガモチンは330nm, 移動相A液；0.5%リン酸水, 移動相B液；アセトニトリル(0.5%リン酸含), グラジエントB液；0分30%, 15分100%, 24分100%, 24分10秒30%, 30分停止とした。

3) カロテノイド含量

機能性成分のカロテノイド類2成分は、生駒ら⁷⁾の分析方法を参考に、果皮は凍結乾燥した粉末試料500mgを、果肉はミキサーで懸濁した液体試料8gをジエチルエーテル：メタノール(MtOH)=7:3(0.1%BHT(ジブチルヒドロキシトルエン(Butylated Hydroxytoluene))含)およびジエチルエーテルで抽出して、10%水酸化カリウム・メタノール混液でけん化した後、塩化ナトリウム(NaCl)およびジエチルエーテルで抽出し、 β -クリプトキサンチンおよび β -カロテンについて、UV検出器(島津社製SPD-20A)を用いてHPLCで測定した。

分析条件は、カラム；野村化学 Develosil C30-UG 3 μ m 4.6 $\times$ 150mm, カラム温度；20℃, 測定波長；452nm, 流量；0.4ml/min, 移動相A液；メタノール：*t*-ブチルメチルエーテル(MTBE)：1.5%酢酸アンモニウム=85:12:3, 移動相B液；メタノール：MTBE：1%酢酸アンモニウム=8:90:2, グラジエントB液；0分0%, 21分55%, 22分55%, 30分95%, 35分95%, 36分0%, 52分停止とした。

4) 抗酸化性測定方法

抗酸化性の指標の一つであるDPPHは、サンプル5gを80%エタノールで抽出後、DPPHラジカル消去活性測定法によりマイクロプレートリーダー(TECAN社製Infinite F200)で測定し、生鮮重100g中のTrolox相当量で示した。もう一つの抗酸化性の指標であるH-ORACは、凍結乾燥後にミキサーで粉碎して粉末1gをMWA(メタノール：超純水：酢酸=90:9.5:0.5)混合溶液で抽出し、H-ORAC法に従いプレートリーダー(TECAN社製Infinite F200)によりフルオレセイン(Fluorescein sodium salt)蛍光強度の経時変化を2分間隔で45回測定し、生鮮重100g中のTrolox相当量で示した。

結 果

試験1. カンキツの品目別および部位別(果皮と果肉の違い)の機能性成分および抗酸化性

品目ごとに果皮または果肉に含まれる成分と抗酸化性を調査し、品目間の違いおよび部位別の違いを調査した。ビタミンC含量は、いずれの品目も果肉より果皮で多い傾向があった。特に、秋季から冬季に収穫する露地黄ユズ、ハウスおよび露地土佐文旦、ポンカン、温州ミカンで多かった(表2)。

フラボノイド類のナリルチンは、ぶしゅかんと温州ミカンの果皮で多く、果肉ではぶしゅかん、直七、青ユズで多かった。ナリンジンは文旦類の果皮で著しく多く、次いでぶしゅかん、直七、青ユズでも比較的多く含まれた。果肉ではぶしゅかん、直七、青ユズと文旦類で多かった。ヘスペリジンはポンカンと温州ミカンの果皮で著しく多く、果肉ではぶしゅかん、直七、青ユズで多かった。ネオヘスペリジンは果皮、果肉共に香酸カンキツ(ぶしゅかん、直七、青ユズ、黄ユズ)で多かった。ノビレチンおよびタンゲレチンはポンカンの果皮で著しく多く、果肉で

は果皮と比べて極めて少ないが、ポンカンが最も多く、ぶしゅかん、直七および小夏で一定量含まれた(表3)。

カロテノイド類のβ-クリプトキサンチンは温州ミカン、ポンカンの果皮および果肉で著しく多かった。β-カロテンは、果皮では青ユズ、ぶしゅかん、直七が、果肉では温州ミカン、ポンカンが多かった(表4)。

クマリン類のオーラプテンは、果皮および果肉共に、青ユズ、黄ユズ、文旦類の順で多かった。6,7-ジヒドロベルガモチンは文旦類の果皮および果肉と、直七の果肉で多かった(表5)。

抗酸化性の指標の一つであるDPPHラジカル消去活性は、果肉より果皮で高く、ポンカン、温州ミカンで高かった。また、もう一つの指標であるH-ORAC値は、果肉より果皮で高く、果皮では温州ミカンが最も高く、次いでぶしゅかん、水晶文旦、ポンカン、直七が高かった。果肉ではぶしゅかんが最も高く、次いで露地青ユズ、直七、ハウス青ユズが高かった(表6)。

表2 高知県産カンキツのビタミンC含量^{z)}

		ぶしゅかん	直七	ハウス青ユズ	露地青ユズ	露地黄ユズ	水晶文旦	ハウス土佐文旦	露地土佐文旦	ポンカン	ハウス小夏	露地小夏	温州ミカン(南柑20号)
ビタミンC (mg/100gFW)	果皮	51.7	85.5	49.3	59.5	111.4	88.3	137.6	148.5	124.7	99.7	85.9	143.9
	果肉	35.6	36.9	38.3	40.2	54.9	46.7	56.0	47.3	41.2	23.3	18.9	36.7

z) 果皮はフラベドとアルベドの合計。ただし、小夏はフラベドのみを示す。果肉は、文旦を除く他の品目はじょうのう膜を含む。n=5。

表3 高知県産カンキツのフラボノイド類含量^{z)}

		ぶしゅかん	直七	ハウス青ユズ	露地青ユズ	露地黄ユズ	水晶文旦	ハウス土佐文旦	露地土佐文旦	ポンカン	ハウス小夏	露地小夏	温州ミカン(南柑20号)
ナリルチン		542.8	319.6	196.0	333.3	126.9	—	—	44.3	91.6	83.8	133.9	570.0
ナリンジン		279.1	157.8	133.2	219.8	86.0	1258.2	1439.2	1136.7	—	—	—	—
ヘスペリジン	果皮	495.2	593.7	267.7	399.7	165.0	—	—	—	1910.5	143.0	128.4	2365.4
ネオヘスペリジン (mg/100gFW)		233.2	209.4	114.1	156.3	65.3	1.6	2.6	0.9	—	—	—	—
ノビレチン		10.5	5.7	— ^{y)}	—	—	0.0	0.6	0.4	139.6	29.3	22.0	21.6
タンゲレチン		9.8	9.1	—	0.2	—	0.1	3.5	0.7	86.4	23.3	18.8	8.4
ナリルチン		50.0	56.7	36.3	46.7	20.4	0.5	2.3	1.8	7.8	13.8	14.8	16.0
ナリンジン	果肉	39.3	26.7	22.3	33.2	12.2	34.2	27.5	18.2	—	—	—	—
ヘスペリジン (mg/100gFW)		20.4	37.0	22.4	28.5	9.8	—	—	—	4.2	4.5	4.4	3.9
ネオヘスペリジン		10.8	7.9	11.9	12.4	3.7	0.2	0.2	0.1	—	—	—	—
ノビレチン	果肉	82.0	33.0	—	—	—	—	1.5	0.0	106.5	42.3	28.6	8.7
タンゲレチン (μg/100gFW)		69.7	39.1	—	—	0.2	—	—	—	47.9	19.1	14.5	1.8

z) 表2の注釈を参照

y) —は、未検出を示す。

表4 高知県産カンキツのカロテノイド類含量^{z)}

		ぶしゅかん	直七	ハウス青ユズ	露地青ユズ	露地黄ユズ	水晶文旦	ハウス土佐文旦	露地土佐文旦	ポンカン	ハウス小夏	露地小夏	温州ミカン(南柑20号)
β-クリプトキサンチン	果皮	30.6	16.7	22.6	21.0	145.5	9.9	12.4	12.1	2,088.4	40.4	49.0	4591.2
β-カロテン (μg/100gFW)		616.8	401.4	946.4	984.6	23.1	90.6	8.4	10.0	75.2	28.4	47.8	360.7
β-クリプトキサンチン	果肉	14.4	2.4	2.4	2.6	7.3	2.2	2.2	3.8	457.6	13.9	14.4	1039.6
β-カロテン (μg/100gFW)		14.6	1.4	2.0	2.2	1.7	2.0	1.2	2.8	86.9	2.3	3.3	186.0

z) 表2の注釈を参照

表5 高知県産カンキツのクマリン類含量^{z)}

		ぶしゅ かん	直七	ハウス 青ユズ	露地 青ユズ	露地 黄ユズ	水晶文旦	ハウス 土佐文旦	露地 土佐文旦	ポンカン	ハウス 小夏	露地 小夏	温州ミカン (南柑20号)
オーラプテン	果皮	0.2	4.1	16.8	19.9	10.0	5.5	7.6	4.1	—	—	—	0.6
6,7-ジヒドロキシベルガモチン	(mg/100gFW)	0.2	3.1	— ^{y)}	—	—	27.2	28.3	17.0	—	2.4	1.0	—
オーラプテン	果肉	7.3	17.3	480.2	420.6	269.1	41.6	251.2	63.9	—	—	—	10.9
6,7-ジヒドロキシベルガモチン	(μg/100gFW)	—	205.2	—	—	—	641.8	83.4	35.9	—	—	—	—

z) 表2の注釈を参照

y) —は、未検出を示す。

表6 高知県産カンキツの抗酸化性^{z)}

		ぶしゅ かん	直七	ハウス 青ユズ	露地 青ユズ	露地 黄ユズ	水晶文旦	ハウス 土佐文旦	露地 土佐文旦	ポンカン	ハウス 小夏	露地 小夏	温州ミカン (南柑20号)
DPPHラジカル消去活性	果皮	599	695	510	667	721	444	655	688	995	764	664	963
(μmol TE/100gFW)	果肉	277	256	281	349	330	310	347	356	308	192	171	305
H-ORAC値	果皮	16,519	14,070	9,118	13,022	6,965	15,836	12,154	13,931	15,108	6,701	5,126	23,436
(μmol TE/100gFW)	果肉	5,749	3,687	3,661	5,402	2,010	1,696	1,568	1,264	2,875	1,531	1,866	2,898

z) 表2の注釈を参照

試験2 栽培法別(青ユズ、土佐文旦および小夏のハウス栽培および露地栽培)の機能性成分および抗酸化性

1つの品目で、ハウス栽培と露地栽培があるユズ、土佐文旦、小夏について、栽培法別に比較検討した。

ビタミンCは、果皮では青ユズおよび土佐文旦の露地栽培の方が、果肉では土佐文旦および小夏のハウス栽培の方がやや多かった(表2)。

フラボノイド類は、青ユズでは、果皮および果肉共に露地栽培の方が多かった。土佐文旦では、果皮のナリルチンは露地栽培で認められたが、ナリンジンは果皮および果肉共にハウス栽培の方が多かった。小夏においても果皮および果肉のナリルチンは露地栽培で多かったが、他の成分はハウス栽培で多い傾向であった(表3)。

カロテノイド類のβ-クリプトキサンチンは、小夏の果皮が露地栽培で多かった。β-カロテンは、青ユズおよび小夏の果皮が露地栽培で多かった(表4)。

クマリン類のオーラプテンは、果皮では青ユズの露地栽培、土佐文旦のハウス栽培で多く、果肉では両品目ともにハウス栽培で多かった。6,7-ジヒドロキシベルガモチンは、土佐文旦のハウス栽培が多かった(表5)。

抗酸化性のDPPHラジカル消去活性は、青ユズおよび土佐文旦は露地栽培で、小夏はハウス栽培でやや高かった。H-ORAC値は、青ユズの果皮および果肉、土佐文旦の果皮では露地栽培が、小夏の果皮はハウス栽培が高かった(表6)。

試験3 収穫時期別(露地ユズの未熟果(青ユズ)と成熟果(黄ユズ))の機能性成分および抗酸化性

ユズの熟度による機能性成分の違いを調べるため、未熟果(青ユズ)と成熟果(黄ユズ)の違いを比較検討した。

ビタミンCは、果皮および果肉共に黄ユズで多かった(表2)。

フラボノイド類のナリルチン、ナリンジン、ヘスペリジン、ネオヘスペリジンはいずれも果皮および果肉ともに青ユズで多かった(表3)。

カロテノイド類のβ-クリプトキサンチンは、黄ユズで多かった。β-カロテンは青ユズの果皮で著しく多かった(表4)。

クマリン類のオーラプテンは青ユズで多かった(表5)。

抗酸化性のDPPHラジカル消去活性は、果皮は黄ユズでやや高かった。H-ORAC値は、果皮および果肉共に青ユズで高かった(表6)。

試験4 貯蔵期間別(露地黄ユズ、ポンカンおよび露地土佐文旦)の機能性成分および抗酸化性

一般的に貯蔵して食する品目である黄ユズ、ポンカンおよび露地土佐文旦について、収穫時と貯蔵後の経時変化を調査した。なお、ポンカンは70～80%着色で収穫するため、収穫時の果皮には緑色が残っているが、貯蔵後は橙色に完全着色した状態の果実を供試した。

ビタミンCは、貯蔵によって、ポンカンおよび露地土佐文旦の果皮でやや減少した。また、いずれの品目も果肉での変動は小さかった(図1)。

フラボノイド類は、貯蔵により、露地黄ユズの果皮でナリルチンがやや増加し、ネオヘスペリジンがやや減少したのに対し、果肉では、ナリルチン、ナリンジン、ヘスペリジン、ネオヘスペリジンが減少した。ポンカンではナリルチンが果皮および果肉共にやや増加し、ヘスペリジンが果肉でやや増加した(図2～5)。ノビレチンおよびタンゲレチンは果皮で増加し、果肉で大きく減少した(図6, 7)。露地土佐文旦は、ナリンジンが果皮でやや増加し、果肉で減少した(図3)。

カロテノイド類は、貯蔵により、 β -クリプトキサンチンが露地黄ユズおよびポンカンの果皮および果肉

共に増加した(図8)。 β -カロテンは、露地黄ユズの果皮、果肉およびポンカンの果肉で増加した。一方、ポンカンの果皮では著しく減少した(図9)。

クマリン類は、貯蔵により、オーラプテンは露地黄ユズの果皮で減少、果肉で増加したが、露地土佐文旦では果皮、果肉共にやや増加した(図10)。6,7-ジヒドロキシベルガモチンは露地土佐文旦の果肉でやや減少した(図11)。

抗酸化性のDPPHラジカル消去活性は、露地黄ユズおよびポンカンの果皮で増加した(図12)。H-ORAC値は、露地黄ユズおよびポンカンの果皮で増加した(図13)。

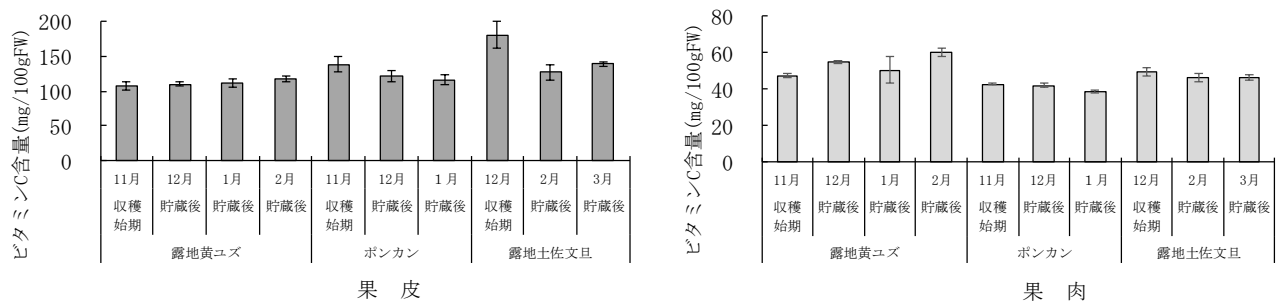


図1 露地黄ユズ、ポンカンおよび露地土佐文旦の貯蔵期間別ビタミンC含量

- 注1) 果皮はフラベドとアルベドの合計。果肉は、文旦除く他の品目はじょうのう膜を含む。
 2) 図中の月にはサンプル採取月を示す。
 3) 図中のエラーバーは分析値の誤差(標準誤差)範囲を示す。n=5。

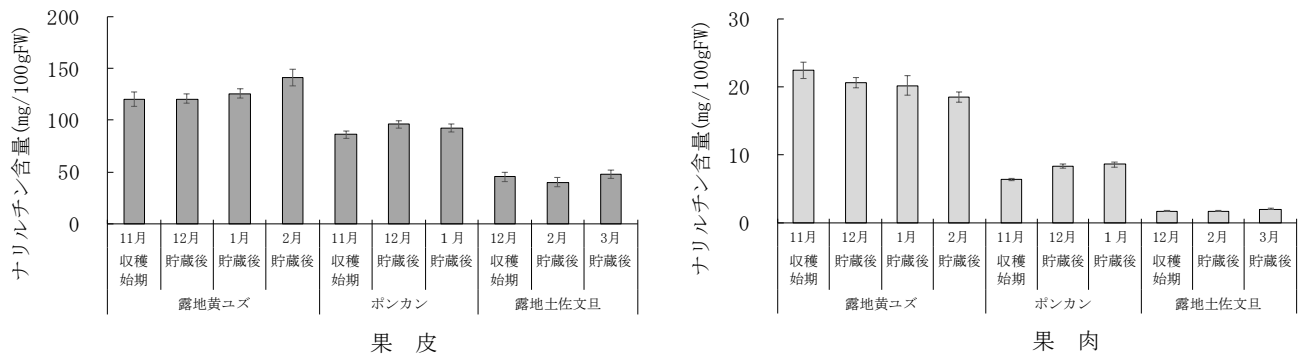


図2 露地黄ユズ、ポンカンおよび露地土佐文旦の貯蔵期間別ナリルチン含量

注) 図1の注釈を参照

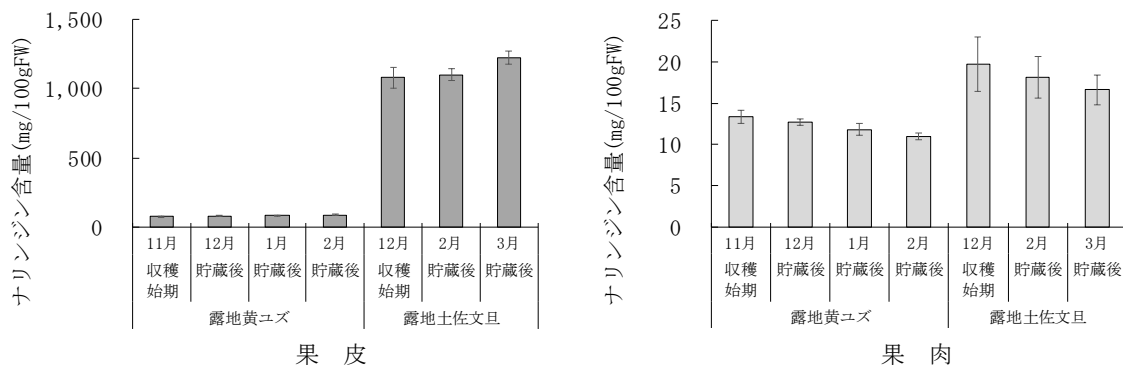


図3 露地黄ユズおよび露地土佐文旦の貯蔵期間別ナリンジン含量

注) 図1の注釈を参照

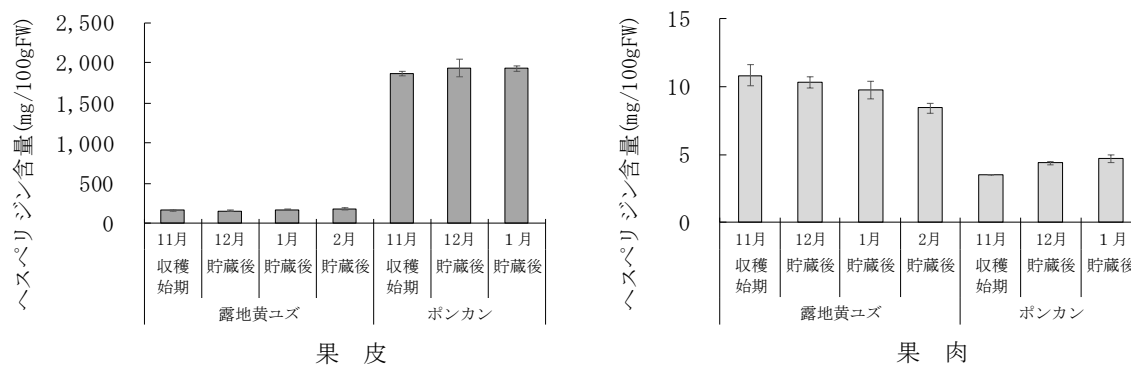


図4 露地黄ユズおよびボンカンの貯蔵期間別ヘスペリジン含量

注) 図1の注釈を参照

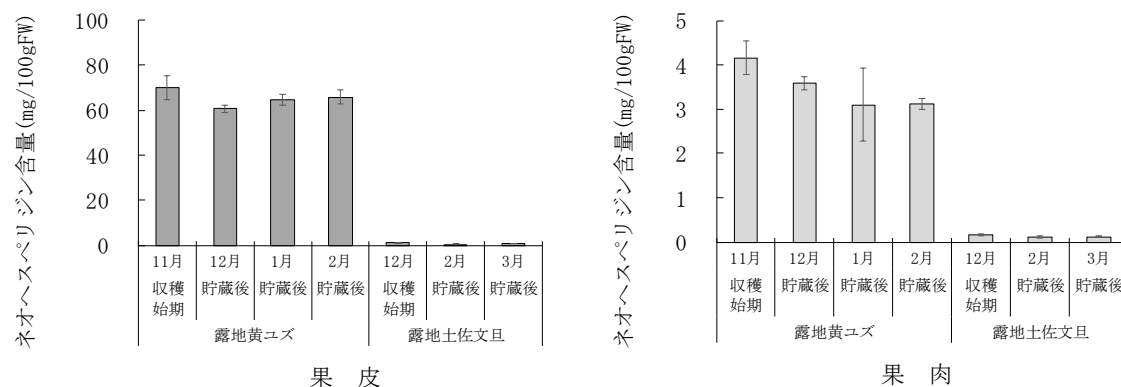


図5 露地黄ユズおよび土佐文旦の貯蔵期間別ネオヘスペリジン含量

注) 図1の注釈を参照

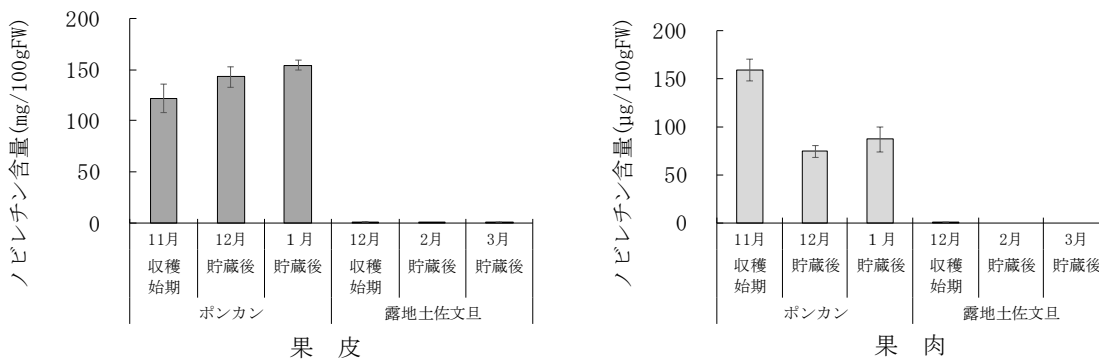


図6 ボンカンおよび露地土佐文旦の貯蔵期間別ノビレチン含量

注) 図1の注釈を参照

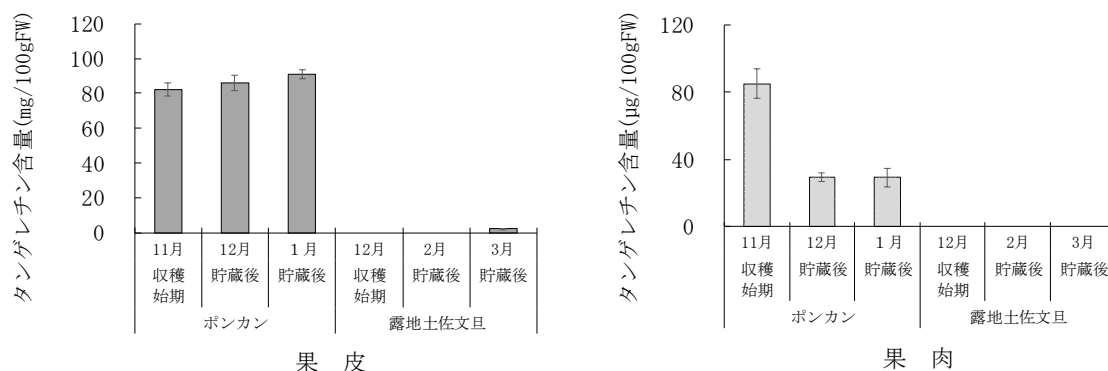


図7 ボンカンおよび露地土佐文旦の貯蔵期間別タンゲレチン含量

注) 図1の注釈を参照

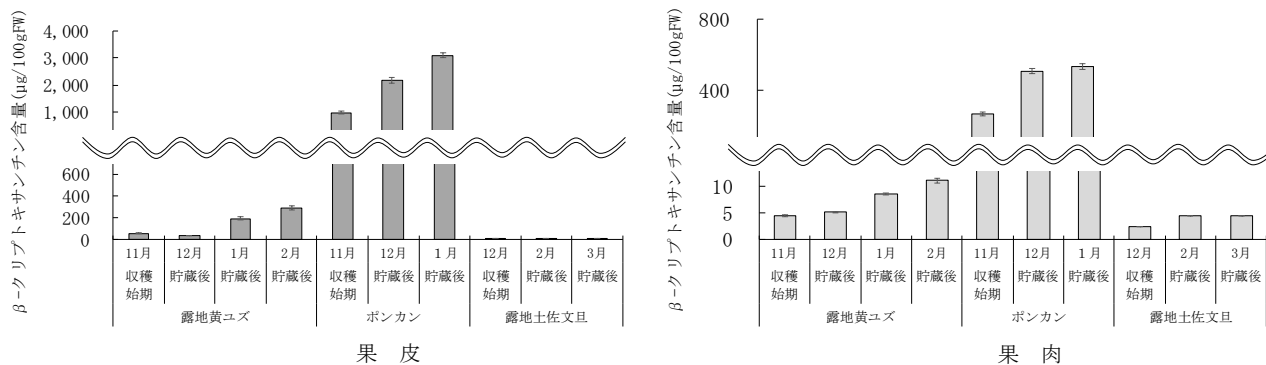


図8 露地黄ユズ、ポンカンおよび露地土佐文旦の貯蔵期間別β-クリプトキサンチン含量

注) 図1の注釈を参照

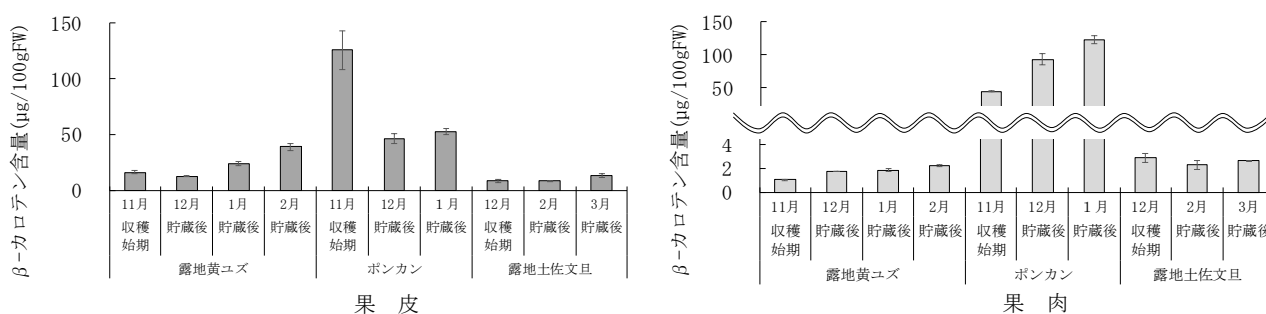


図9 露地黄ユズ、ポンカンおよび露地土佐文旦の貯蔵期間別β-カロテン含量

注) 図1の注釈を参照

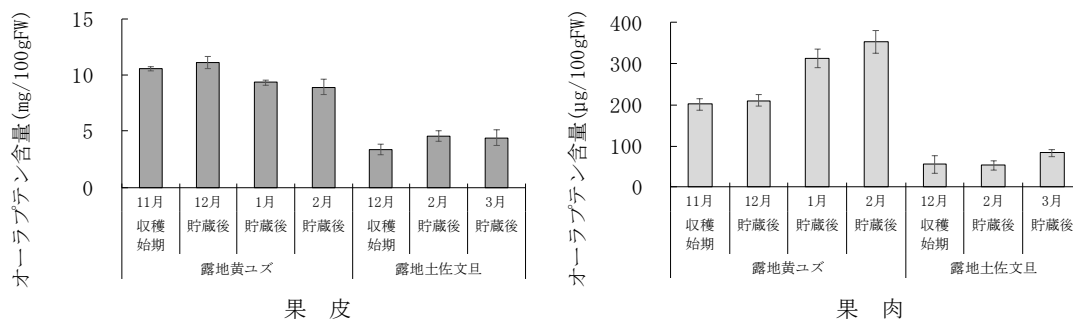


図10 露地黄ユズおよび露地土佐文旦の貯蔵期間別オーラプテン含量

注) 図1の注釈を参照

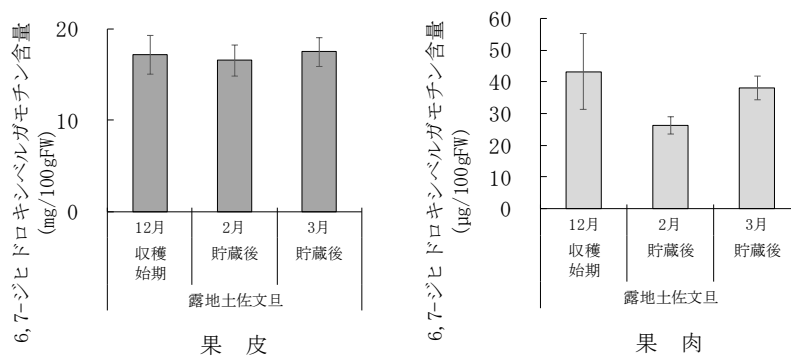


図11 露地土佐文旦の貯蔵期間別6,7-ジヒドロキシベルガモチン含量

注) 図1の注釈を参照

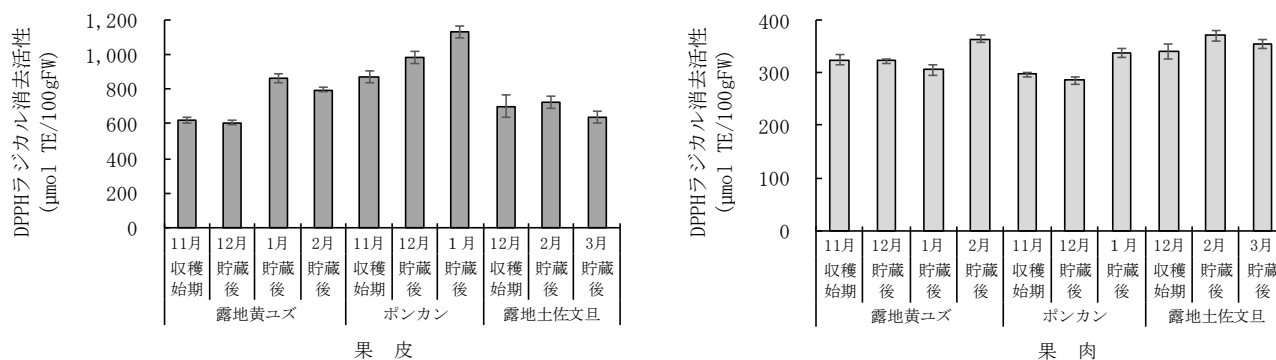


図12 露地黄ユズ、ポンカンおよび露地土佐文旦の貯蔵期間別抗酸化性(DPPH)

注) 図1の注釈を参照

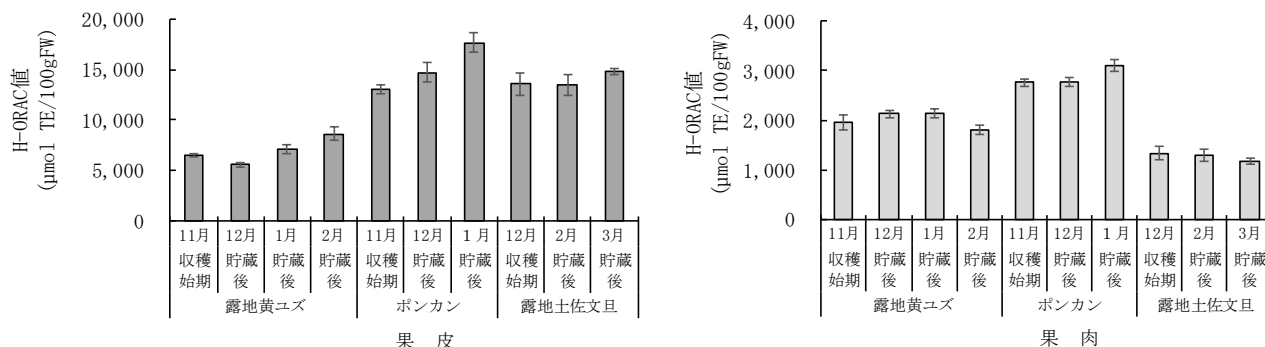


図13 露地黄ユズ、ポンカンおよび露地土佐文旦の貯蔵期間別抗酸化性(H-ORAC)

注) 図1の注釈を参照

考 察

本研究は、品目や作型も多様な高知県産カンキツの機能性成分と抗酸化性について調査し、販売戦略として有望な品目や機能性成分を見出すため、基礎的な知見を得ることを目的に実施した。

品目別および部位別に調査した結果、一般的に温州ミカンの果皮に多いヘスペリジンや果肉に多いβ-クリプトキサンチン、文旦類の果皮に多いナリンジン、果肉に多いオーラプテン、ポンカンの果皮に多いノビレチンは今回の試験でも多く含まれていることが確かめられた。

一方、本研究では、香酸カンキツの中でも青玉のマイナー品目であるぶしゅかん、直七、青ユズについては、果皮や果肉に、フラボノイド類のナリルチン、ナリンジン、ヘスペリジン、ネオヘスペリジンが比較的多く含まれることが認められた。また、果皮のβ-カロテン含量が他のカンキツよりも著しく多く特徴的だった。ぶしゅかんおよび直七の果肉にはノビレチンやタンゲレチンが一定量含まれ、青ユズの果皮および果肉にはオーラプテンが他の品目よ

りも最も多く含まれた。このように、青玉の香酸カンキツの有用性が明らかとなった。

本研究で使用した抗酸化性の分析手法は、主にビタミンやポリフェノールなどの水溶性成分の抗酸化性を測定する一般的な手法であり、比較的簡便な手法であるDPPH法と生体内で発生する活性酸素種に類似したラジカルを用いるため生体適合性が高い評価法であるORAC法¹⁴⁾の2種で評価した。なお、いずれも脂溶性のカロテノイド類の評価は十分できないとされている。

温州ミカンやポンカン、青玉の香酸カンキツ、文旦のDPPH法やH-ORAC法の値が高いことから、機能性成分との関係が示唆された。三宅⁹⁾は、ユズ等の国内10種類の香酸カンキツの全果の10種のフラボノイド総量と抗酸化活性(DPPHラジカル補足活性)は正の相関関係($R=0.772$)があると報告している。さらに、エリオシトリン、ネオエリオシトリン、ヘスペリジン、ネオヘスペリジンの合計量と各香酸カンキツの抗酸化活性には高い相関($R=0.899$)がみられることを報告しており、今回の試験で認められたヘス

ペリジンやネオヘスペリジンは抗酸化性への影響が高いと推察された。

ハウス栽培または露地栽培がある青ユズ、土佐文旦および小夏について栽培法の違いによる機能性成分および抗酸化性の違いを比較した。青ユズはフラボノイド類が露地栽培で多い傾向だった。小夏や土佐文旦は、ナリルチンを除いたフラボノイド類が、総じてハウス栽培で多い傾向だった。カロテノイド類は、小夏の露地栽培の方がやや多かった。オーラプテンは、土佐文旦がハウス栽培で多い傾向があった。

また、抗酸化性についても、青ユズは露地栽培で高いことが認められ、土佐文旦と小夏は一部異なる結果も認められたが、土佐文旦は露地栽培で、小夏はハウス栽培で高い傾向があることが認められた。

ハウス栽培は水管理や温度管理がコントロールでき、高品質な果実が生産されることから、機能性成分にも影響があると推察されるが、こうした栽培法別の機能性成分への影響の知見はこれまであまりなく、今後の機能性成分の有効活用の参考となると考える。

ユズの収穫時期別の機能性成分は、黄ユズと比べて青ユズで、フラボノイド類や β -カロテン、オーラプテンが多い傾向があった。ただし、 β -クリプトキサンチンは黄ユズで多かった。

廣田⁵⁾は、トマトの成熟過程を7段階に分けてクロロフィルの減少とカロテノイドの生成を報告している。トマトの成熟過程においては、クロロフィル a, bとも見かけ上その減少は緩やかで、消滅するのに20日間以上かかるのに対し、リコペンの生成は数日間で急激に増加。リコペンと前駆物質のフィトエン、フィトフルエンも成熟期までに増加を続けると、成熟のステージによって成分は変動することを報告している。

このような成熟過程での変動はカンキツについてもみられ、例えば、福田ら¹⁾は、青ユズについて、9月より7月摘果の方が、フラバノン類(ナリルチン、ナリンギン、ヘスペリジン)で2倍強、オーラプテンで1.3倍高かったことを報告している。また、堀江ら⁶⁾は、ぶしゅかんのフラボノイド(ナリルチン、ナリンギン、ヘスペリジン、ノビレチン、タンゲレチン)について8月から12月に経時的に減少することを報告している。なお、フラバノン(ナリルチ

ン、ナリンギン、ヘスペリジン)はアルベドにやや多く含まれ、ポリメトキシフラボン(ノビレチン、タンゲレチン)はフラベドに多いことが認められている。山家¹⁵⁾らも、‘太田ポンカン’とタチバナのフラベドにおいて、成熟に従いノビレチン、タンゲレチン、ヘスペリジンが減少し、‘太田ポンカン’のフラベド中のノビレチンについては7月から12月にかけて年によって40~74%減少することを報告している。本研究においても、例えば、ユズの未熟果である青ユズと成熟果の黄ユズについて、熟期のステージの違いにより内容成分の増減が起こり、未熟の青ユズの方がフラボノイド類などの成分が多く含まれていたと考えられる。ユズ以外の品目でも摘果作業などから得られる若い果実から豊富に含んだ機能性成分を摂取でき、有効活用することも期待できる。

露地黄ユズ、ポンカンおよび露地土佐文旦の貯蔵による機能性成分の経時変化は、品目や部位によって異なる変動がみられた。

フラボノイド類については、果皮では、ナリルチンが露地黄ユズおよびポンカンで、ナリンギンが露地土佐文旦で、ノビレチンおよびタンゲレチンがポンカンでやや増加したように、果皮でやや増加しやすかった。果肉ではポンカンでナリルチン、ヘスペリジンがやや増加したものの、露地黄ユズや、土佐文旦のナリンギンで減少し、果肉では品目や成分によって異なる変動だった。

カロテノイド類については、ポンカンの果皮を除いて、果皮や果肉で増加しやすい傾向があった。

オーラプテンは、露地黄ユズの果皮を除いて、果皮や果肉で増加しやすい傾向だった。

抗酸化性については、貯蔵によって露地黄ユズおよびポンカンの果皮で増加しやすいことが明らかとなった。

なお、ポンカンの機能性成分のうち、貯蔵により果肉のノビレチンやタンゲレチン、果皮の β -カロテンで変動が大きいのは、ポンカンで70~80%着色で収穫した後に貯蔵中に完全着色させることから他の品目と比べても果色の変化が大きいことが一定関係しているものと推察された。各機能性成分の挙動が果実内でどのように合成されているのか興味深い。

以上のことから、温州ミカンに代表される β -ク

リプトキサンチン以外にも、高知県産カンキツの中では、ぶしゅかん、直七、青ユズのような青玉の香酸カンキツは、果皮にナリルチン、ナリンジン、ヘスペリジン、ネオヘスペリジン、 β -カロテンを比較的多く含み、ぶしゅかん、直七については果肉にノビレチン、タンゲレチンを、青ユズについては果肉にオーラプテンも多く含むことが認められた。

これらの青玉の香酸カンキツのうち、ぶしゅかんや直七は、産地では酢ミカンとしての利用の他、搾汁して加工品が作られているが、ベルトプレス法による搾汁が行われ、果皮の成分も果汁に抽出していることが考えられる。広瀬ら⁴⁾は、シークワシャーにおいて、搾汁残渣の有効活用法として、果皮に多く含まれるノビレチンなどポリメトキシフラボン類(PMFs)を果汁に含有する抽出酢製造条件を開発しており、ぶしゅかんや直七においても、このような搾汁法を取り入れられれば、機能性成分を豊富に含むさらなる用途提案が可能となると思われる。

露地栽培よりもマルチ栽培やコンテナ栽培が β -クリプトキサンチン含量が高い²⁾ことや、マルチ栽培にさらに貯蔵前処理として一定期間一定温度下で赤色LED光照射するとフラベドの β -クリプトキサンチン含量が高くなる³⁾と報告されている。

有用な機能性成分が認められた品目について、さらに栽培法などにより成分含量を高め、非破壊で果実の機能性成分が一定量含まれると保証できる取り組みが進むと、青果としての消費拡大が期待される。また、搾汁過程でも効率よく機能性成分が抽出されれば、加工品としてさらに用途が広がる。本研究で新たにぶしゅかんや直七、青ユズの有用性が見いだされたので、機能性を切り口に特産カンキツのさらなる需要拡大が進むことを期待する。

謝 辞

本研究の実施に当たって、農業・食品産業技術総合研究機構 西日本農業研究センター 四国研究拠点(仙遊地区)作物開発利用研究領域 特産作物利用研究グループの野方洋一グループリーダーおよび阿部大吾主任研究員に分析手法をご教示いただいた。

また、品質管理担当、各農業振興センターの諸氏、関係機関には調査等にご尽力いただいた。あわせてここに深く感謝の意を表す。

利益相反の有無

すべての著書は開示すべき利益相反はない。

引用文献

- 1) 福田直大・玉井敬久・宮岡俊輔・大野一仁(2017). 愛媛県産柑橘を用いた機能性評価. 愛媛県産業技術研究所研究報告. No. 55. 39-4.
- 2) 濱崎櫻・大城晃(2003). ウンシュウミカンの果肉に含まれる β -クリプトキサンチン量に対する栽培方法や貯蔵の影響. 静岡県柑橘試験場研究報告. 第32号. 1-6.
- 3) 濱崎櫻・山家一哲(2021). マルチ栽培と貯蔵前処理の組み合わせが長期貯蔵後のウンシュウミカン果実の β -クリプトキサンチン含量に及ぼす影響. 園学研. 20(2): 157-167.
- 4) 広瀬直人, 前田剛希, 恩田聡, 正田守幸, 宮城一菜, 和田浩二, 太田英. 明(2017). シークワシャー搾汁残渣を原料とした抽出酢の開発. 日本食品科学工学会誌. 第64巻. 第2号. 81-89.
- 5) 廣田才之(1977). トマトstrainsにおけるカロテノイドに関する研究(第2報)Beta orange strainとRed strainの交配に伴う各分離系におけるカロチノイド生成量について. 日本食品工業学会誌. 第24巻. 第4号. 151-158.
- 6) 堀江祐範・多田敦美・奈良一寛(2019). 高知県産香酸柑橘‘ぶしゅかん’のフラボノイドおよびモノテルペンの評価. 美味技術学会誌. 18(1):10-17.
- 7) 生駒吉織・松本光(2009). カンキツのカロテノイド分析. 社団法人日本食品科学工学会. 平成21年度農林水産省補助事業(食料産業クラスター展開事業)食品機能性評価マニュアル集 第I集. 22-30.
- 8) 高知県農業振興部(2023). 高知県の園芸. P45.
- 9) 三宅義明(2015). 国内地域特産の香酸カンキツ果実に含まれるフラボノイドの特徴. 日本食生活学会誌. 第26巻. 第2号. 71-78.
- 10) 小川一紀(2008). カンキツのクマリン・ポリメトキシフラボノイド分析. 社団法人日本食

- 品科学工学会. 平成20年度農林水産省補助事業(食料産業クラスター展開事業)食品機能性評価マニュアル集第Ⅲ集. 8-13.
- 11) 小川一紀(2013). カンキツの加工・機能性. 日本食品科学工学会誌. 第60巻. 第10号. 603-608.
- 12) 消費者庁(2023). 機能性表示食品の届出情報検索.
- 13) 杉浦実(2017). 国産カンキツ類に多い β -クリプトキサンチンと機能性食品の開発-生鮮物で初めての機能性表示食品. 化学と生物. Vol. 55. No. 8. 566-572.
- 14) 渡辺純・沖直之・竹林純・山崎光司・津志田藤二郎(2009). 食品の抗酸化能測定法の統一化を目指して—ORAC法の有用性と他の測定法との相関性. 生物と化学. Vol. 47. No. 4. 237-243.
- 15) 山家一哲・濱崎櫻・中畠輝子(2020). ‘太田ポンカン’ とタチバナにおけるフラベド中フラボノイド含量の経時変化. 園芸研. 19(2) : 183-188.

Summary

This study determined the functional component contents and antioxidant properties of seven major citrus, which are Bushukan(Mochiyu), Naoshichi(Takuma-sudachi), Yuzu, Suisho-buntan, Tosa-buntan, Ponkan, and Konatsu(Hyuga-natsu), in Kochi prefecture by part(rind and pulp), cultivation method, harvest time, and storage period.

1. Vitamin C content tends to be higher in the rind than in the pulp, especially in open-field cultivated yellow Yuzu, greenhouse, and open-field cultivated Tosa-buntan, Ponkan, and Satsuma mandarin harvested in the fall and winter.
2. The flavonoids naringin, hesperidin, and neohesperidin are relatively abundant in the rind and pulp of green citrus, such as the specialty citrus Bushukan, Naoshichi, and green Yuzu.
3. The carotenoids β -carotene content in the rind of green acid citrus, which are Bushukan, Naoshichi, and green Yuzu, is significantly higher than that of other citrus.
4. The fruit pulp of Bushukan and Naoshichi contains 30-80 $\mu\text{g}/100 \text{ g FW}$ of the flavonoids nobiletin and tangeretin, while the rind and pulp of green Yuzu contain more auraptene than the other citrus species.
5. Antioxidant properties are higher in Satsuma mandarin, Ponkan, green acid citrus, and Buntan, suggesting that functional components, which are hesperidin and neohesperidin, have a strong influence on antioxidant properties.
6. Among the cultivars grown both in greenhouses and in the open field, flavonoids tend to be higher in green Yuzu grown in the open field. Tosa-buntan shows higher levels of flavonoids and auraptens (coumarins) in greenhouse cultivation. In Konatsu, flavonoids tend to be higher in greenhouse cultivation, while carotenoids tended to be higher in open-field cultivation.
7. Comparing the functional components of Yuzu by harvest time, the unripe Yuzu (green Yuzu) tends to contain more flavonoids, β -carotene, and auraptene than the mature Yuzu (yellow Yuzu).
8. In the case of open-field cultivated yellow Yuzu, Ponkan, and Tosa-buntan, which are generally stored before eaten, the functional component content varies by storage, depending on the variety and part of the fruit. and flavonoids tend to increase in the rind. Except for β -carotene in the Ponkan rind, carotenoids also tend to increase in the rind and pulp. Auraptene tend to increase in the rind and pulp, except in the rind of open-field cultivated yellow Yuzu. Antioxidant properties tend to increase in the rind.

Key words: Bushukan(Mochiyu), Naoshichi(Takuma-sudachi), Yuzu, Suisho-buntan, Tosa-buntan, Ponkan, Hyuganatsu, satsuma mandarin, Vitamin C, flavonoids, carotenoids, coumarins, antioxidant properties