

県産農産品の機能性成分に関する試験研究

坂井 祥平* 武田 文宣** 中川 力夫*

1. はじめに

本県では、県科学技術振興指針でも述べられているとおり、食品加工の分野において特産物を使った付加価値の高い商品を開発しアグリビジネスの振興を図っており、県産農産物を使って付加価値の高い食品を開発しようとする取組みが地域レベルにも広がってきているところである。希少性の高い魅力ある地域素材を使い、その素材のもつ機能性成分を失うことなく加工品をつくりあげ、健康志向の消費者に対して高い訴求力を持つ製品を開発することが求められている。

地域食品加工の強みは農業者・加工者・消費者の距離の近さにある。安心安全で魅力的な県産農産物を使い、機能性についても確かな科学的裏付けが与えられていれば、「地域発」の機能性食品は消費者に受入れられ、県産農産品の高付加価値利用につながるものである。

今回研究対象の一つとしている県産農産品「フクレミカン」は本県の筑波山麓で栽培され、地域で親しまれてきた希少性の高いカンキツである。熟すと外果皮が膨れてみえることからその名がついたと言われ、地元ではフクレに「福来」と当て字し、縁起のよいみかんとしてかつては生食用として、現在では独特の香りを活かし、果皮を乾燥させて特産の七味唐辛子の原料として用いている。当センターでは、この県産フクレミカン（福来みかん）の機能性成分に着目した新たな加工食品の開発展開を目標に、H19年度から研究を続けている。これまでに、フクレミカンの果皮にはポリメトキシフラボノイドのノビレチン等が多く含まれていることや、収穫時期と成分含量の関係などを明らかにした^{1), 2)}。



図1 福来みかん (H21.10撮影)

2. 目的

これまでに、福来みかんに含まれる機能性成分について調べてきたが、今年度は機能性成分であるノビレチンを効率よく利用するための検討を行った。すなわち、「実はいつ採取すれば経済的か」と「加工過程でノビレチンの増減はどうか」の2点について明らかにしたので報告する。

3. 研究内容

3.1 福来みかん採取時期と成分含量

福来みかんの採取時期と糖度・酸度・苦味成分・ノビレチンのそれぞれの含有量等の関係を調べた。

（試料）試料となる福来みかんは、「①青いうち」「②へたの部分が黄色くなった頃」「③完熟」の3種類を同じ木から、それぞれ標準的と思われる大きさのものを20個程度採取して、そのうち8個を試験に用いた。

それぞれの採取時期は①平成21年10月1日、②16日、③11月30日で、採取した場所はつくば市内である。

（試験方法）採取した福来みかんは実験室に持ち帰り、すぐに計量し搾汁した。果汁については、糖度をBrix計で測定し、中和滴定で酸度を求め、残りは急冷したあと-20℃の冷凍庫で保管した。

果皮と搾汁残渣については急冷後凍結乾燥し、粉碎したあとアルミラミネートの試料袋に真空包装し、-20℃の冷凍庫で保管した。

冷凍庫で保管した試料については、Agilent1100HPLCシステムに供して機能性成分のノビレチン、苦味成分のリモニド類（リモニン・ノミリン）の含有量を測定した。

（ノビレチン測定）

■果皮からの抽出

- ①乾燥粉末0.1gに4mlの80%メタノール(MeOH)を加えた。
- ②室温で転倒混和を一晩行った
- ③遠心分離し上清を回収した。
- ④残さに3mlの80%MeOHを加え、超音波洗浄機で15分振とう後、遠心分離して上清回収した。
- ⑤もう一度④を繰り返した。
- ⑥上清をあわせて10mlに定溶した。

■果汁からの抽出

- ①4mlの果汁に1mlの80%MeOHを加えた。
- ②超音波洗浄機で15分振とう後、遠心分離した。
- ③上清を回収後、②を3回繰り返した。
- ④上清をあわせて5mlに定溶した。

■分離条件

カラム	ZORBAX SB-C8 (150mm×3.0mm i. d.)
カラム温度	40℃
流速	0.8ml/min
サンプル注入量	10 μl
移動相	0.05%ギ酸水溶液/MeOH=20/80
検出	PDA (200-450nm)
同定	リテンションタイム 吸収スペクトル、MSスペクトル
定量	絶対検量線法

（リモニド測定）

●果皮からの抽出

- ①0.1gの乾燥粉末に0.1Mtris-HCl (pH 8.0)を20ml
- ②転倒混和一晩（室温）後、遠心分離した。
- ③上清を回収し、1M塩酸でpH2程度に調製した。
- ④酢酸エチルに転溶したのち、蒸発乾固した。
- ⑤アセトニトリル(ACN)溶解し、5mlに定溶した。

●果汁からの抽出

- ①10mlの果汁に、酢酸エチルを20ml加えた。
- ②スターラーで激しく攪拌して油層を回収した。
- ③再度酢酸エチルを20ml加えて②を2回繰り返した。
- ④酢酸エチル層を合わせて蒸発乾固した。
- ⑤ACNに溶解、5mlに定溶した。

■分離条件

カラム	ZORBAX SB-C8 (150mm×3.0mm i. d.)
カラム温度	25℃
流速	0.8ml/min
サンプル注入量	10 μ l
移動相	H ₂ O/MeOH/ACN=49/41/10
検出	210nm
同定	リテンションタイム
定量	絶対検量線法

3.2 福来みかんのジャム加工時の成分変化

ジャム加工過程における成分変化を解析するために、福来みかんジャムの試作を行った。その方法は次のとおりである。

（試料）福来みかんは平成 20 年 12 月に採取し-20℃で冷凍保存してあったものを用いた。皮付きの状態ですべて約 1,000g となるよう計りとり、流水で解凍した。

（試作）まず、皮を剥き、それを千切りにしたあと、沸騰した湯（3%食塩水）で 5 分間湯通しし、ステンレス製ザルにあけて、そのまま水道水をはった桶につけた。1 日経ったら、ザルをあげ、果皮をしぼって水をきった。この作業を繰り返し、食べても苦く感じなくなるまで 3 回繰り返した。

実は半分に切って種を除き、家庭用のミキサーで破碎した。これを裏ごしせずに苦味抜きをした果皮と合わせ、80%を目標に煮詰め、グラニュー糖、LMペクチンを加えて Brix45° に仕上げた。

仕上げたジャムは、分注器（たこ焼き用チャッキリ）を用いて予め蒸し器で加熱しておいたガラス製のジャム瓶に分注し、金属製のツイストキャップを乗せたあと蒸し器中で 90℃10 分加熱→キャップを閉める→取り出して倒立放冷 15 分→約 60℃の湯中で 5 分冷却→冷水で 15 分冷却→室温一晩放置した。

対照として、上記の果皮の苦味抜き工程を行わず、千切りにした果皮をそのまま実のペーストと合わせてその後工程は上記と同様にしたものを用意した。

（成分分析）

■ノビレチン

- ①ジャム 5g に蒸留水を 15ml 加え、ホモジナイズ
- ②遠心分離し、上清を回収した。
- ③C18 固相抽出カラムに負荷した。
コンディショニング MeOH 4ml→水 4ml
- ④5ml の蒸留水で 2 回洗浄した。
- ⑤80%MeOH 4ml で溶出し 5ml に定溶した。
- ⑥遠心分離した際の残さに 80%MeOH を加えて
転倒混和 1 晩経た後、遠心分離して上清を回収した、
- ⑦⑥は⑤と別に 5ml に定溶した。
- ⑧ジャム中のノビレチンは、⑤と⑦の合計とした。

■リモノイド

上記の果皮からの抽出方法と同様にして抽出した。HPLC の条件は前述のとおり。

4. 研究結果と考察

4.1 福来みかんの採取時期と成分変化

福来みかんは、毎年 11 月から 12 月にかけて色付き、七味唐辛子用として収穫されている。今回の実験ではその用途で使われるのに合わせた採取時期として 11 月 30 日を設定した。この時期には、果皮は黄色く、膨れていて、外から触ると、ふかふかとした感触になっている実が多い。色は温州蜜柑などと比べると薄く、たんぼぼの花弁の様な色合いである。食べると酸味はほとんど感じられず、爽やかな甘味と独特の芳香のバランスのよい状態となっている。

それと比較のために、通常より少し早めの採取時期として 10 月 16 日を設定した。このとき、皮はまだ黄緑色だが、ヘタの周囲からほんのりと黄色くなっている。すでに果実は十分に大きくなっているものの、まだ果皮は固く締まっているため七味唐辛子用としては皮剥きに苦労するため喜ばれない。しかし、採取して味わってみれば、まだ酸味が抜けきらないものの、それがかえって野趣を感じさせる得難い風味を持っており、また香りも通常のものより強く感じられる。

さらに前、10 月 1 日の時点では、実の大きさは上と比して半分以下の未成熟の実である。全体が青く、硬く締まっており、果汁もあまり取れない。しかし、芳香・酸についてはいずれのものよりも際立っている。とくに香りは素晴らしく、果皮を傷つけば、福来みかん独特の芳香があふれだすように感じられる。

採取時期と果実の大きさなどの関係について表 1 に示した。平均重量をみると 10/1 から 10/16 では皮と実がそれぞれ増加しているのに対して、10/16 と 11/30 の比較では、実の重量の増加分のほとんどが皮の重量の増加によることがわかる。

とれる果汁の重量は、10/16 と 11/30 ではほとんど変わらない。したがって、福来みかんの場合、一定以上果実が大きくなったあとは、皮の重量だけが増加する、すなわち皮の面積が増える＝膨れて見えることにつながると言える。

表 1 採取時期と果実の大きさ

項目\採取日	10/1	10/16	11/30
平均重量(g/個) n=8	11.6	21.0	23.9
皮 (g/個)	2.6	4.9	7.7
実 (g/個)	9.1	16.0	16.2
果汁重量 (g/個)	4.8	9.6	9.4
果汁酸度 (クエン酸換算%)	3.2	2.2	1.2
果汁 Brix	9.2	8.9	10.9

次に、表 2 には、採取時期とリモノイド含有量の関係を示した。

リモノイド類は福来みかんの苦味の主たる成分であることがわかっている。リモノイド類は閾値が低く、

加工品の価値を下げる要因になることが多い。合成樹脂吸着剤を使って低減させるなどの方法が開発されてはいるものの、小規模の製造事業場では、加工後に除くことを考えるよりも、できるだけ加工品にそれらを混入させないことの方が重要だと考えている。表2を見ると、果汁中のリモニンおよびノミリンは10/16の時点で十分に減少していて、加工原料として適していることを示している。

表2 採取時期とリモノイド含有量

項目\採取日		10/1	10/16	11/30
リモニン	果皮中 ppm	121	227	115
	果汁中 ppm	30	0.4	不検出
ノミリン	果皮中 ppm	362	433	91.7
	果汁中 ppm	96	2.2	不検出

表3はノビレチン量と採取時期の関係を示したものである。福来みかんのノビレチン含有量は、“青切り”で特に多く、優れていることを昨年までに明らかにしてきた。

今年度採取した果実についても、単位重量当たり、すなわち実100gあたりで比較すると、ノビレチンの含有量は10/1の試料で32mgと最も多く、10/1、11/30では減少する傾向がある。

しかし一方で、実1個を単位として考えるとその関係は異なってくる。すなわち、1個単位では、10/16の試料が5.0mgと最も多く、10/1は最も少ない。

成熟に伴ってノビレチンの含有量は減少していく。一方では果実の重量は増加していくため、ノビレチンを効率よく利用するためには、そのバランスを考慮する必要がある。今回の結果からは、単位重量あたりにして最も多くなる10/1よりも、果実1個あたりにして最も多くなる10/16つまり、ヘタの周囲が色付く程度の時期がよいことが示唆された。

これまで、七味唐辛子の加工では、皮が剥きやすいという理由と、皮の絶対量が多くなるという理由で、黄色くなった実（黄色果）を使うことが多かった。

しかし、これまであまり利用されてこなかった果汁の利用を考えると、「ヘタの周囲が黄色くなった頃」に収穫するのもよい。果実は十分に大きく成長し、果汁も黄色果と同程度にとれ、香りも強く、原料としての利用価値が高いと思われる。

表3 採取時期とノビレチン量

項目\採取日		10/1	10/16	11/30
ノビレチン量	mg/100g	32	24	17
	mg/個	3.8	5.0	4.2

4.2 福来みかんジャム加工時の成分変化

試作した福来みかんジャムの基本的な配合表を表4に示した。

表4 福来みかんジャム配合表

	重量(g)
みかん	1000
グラニュー糖	600
クエン酸	3
LMペクチン	3
水	300
出来上がり量	1300

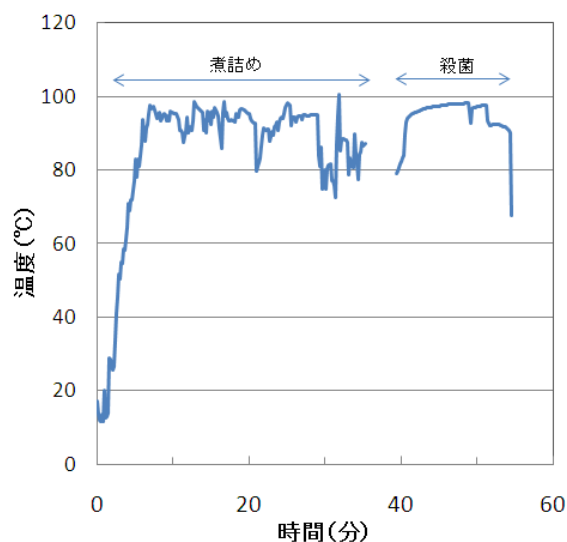


図2 品温の変化

試作は苦味抜き処理のあり、なしにより2種類行った。加熱の履歴は図2のとおり（図は苦味抜き処理のもの）で、煮詰めに約35分、その後の蒸器による蒸気殺菌に10分程度かけた。

図3は各工程においてノビレチンの量がどのように変化するかを示したものである。それぞれの工程で最小限のサンプリングを行って、ノビレチンの濃度を求め、材料全体の量から、含まれるノビレチンの総量（mg）を計算したものである。

苦味抜き処理を行わないものでは（図3左）、加熱前の果皮にノビレチンが232mg、実に3mgの合計で235mg含まれているところ、図2の加熱・殺菌工程を経て184mgに減少した。

一方で苦味抜き処理を経たものでは（図3右）、果実の段階で含まれていた288mgが最終的には6.37mgとなり、大きく減少している。工程別でみると苦味抜き処理時に281mgから17.8mgと大きく減少し影響が大きい。

苦味抜き前後で比較すると固形分が22%から9%と減少しており、果皮組織の一部が失われてしまった。しかし、それだけではノビレチンの減少を説明できず、水中に相当量流出してしまったことも要因の一つと考えるのが自然であろう。

なお、リモノイド類については、表5に示した。苦味抜きをしたものでは苦味はほとんど感じられず、しなかったものでは、製品としては不適当な程度に苦味が感じられた。

表 5 ジャムの苦味成分

苦味抜き	成分種類	濃度 (ppm)
なし	リモニン	80.5
	ノミリン	91.6
あり	リモニン	14.0
	ノミリン	16.1

5. まとめ

福来みかんのノビレチンの効率よい利用のために次の点に留意する。

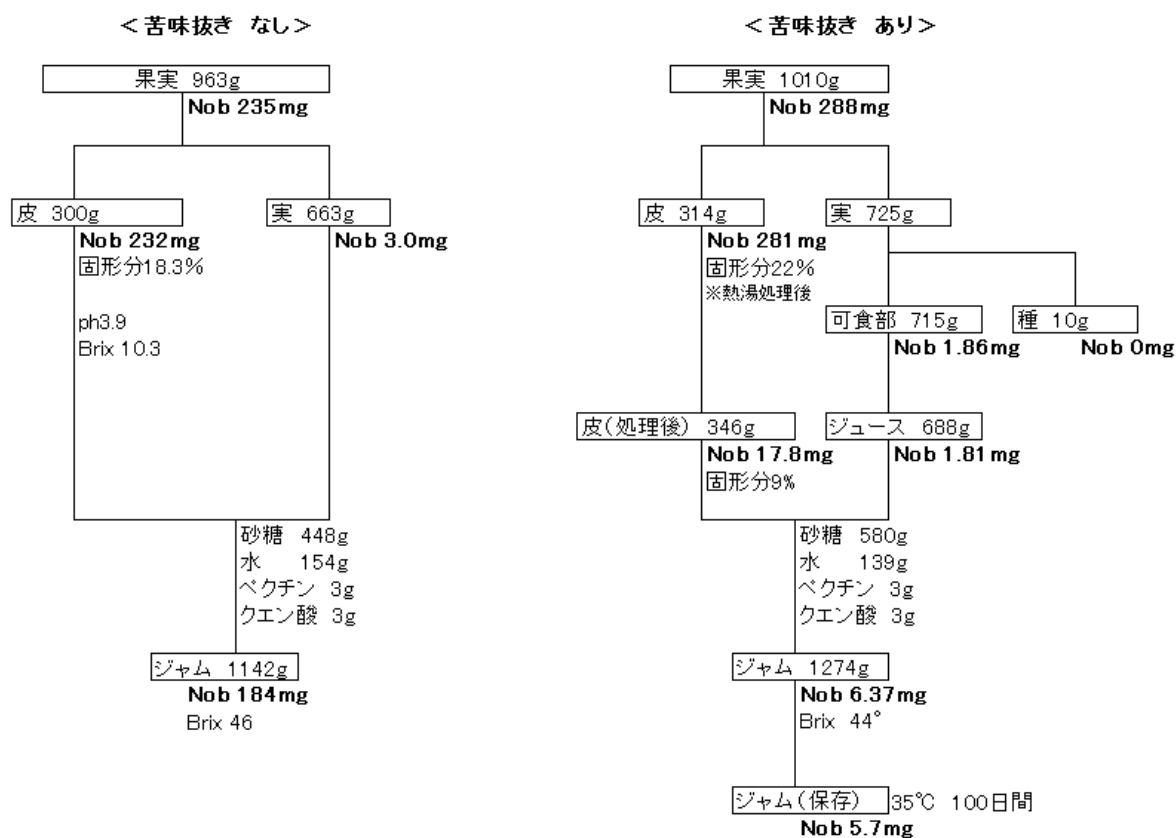
- 1) 1 個当たりのノビレチンはヘタの周囲が黄色くなりかけの頃が多い。果汁も十分とれる。
- 2) 苦味抜きの工程ではノビレチンの多くが失われている場合がある。

6. 今後の方針

福来みかんの利活用については、本研究テーマの成果情報を応用して、平成 21 年度にリキュールの製品化に関して技術支援を行ったところで、今後とも、県内企業の製品開発に役立つ情報を提供する。

参考文献

- 1) 坂井ほか: 茨城県工業技術センター研究報告, 2008, 36, 25-27
- 2) 坂井ほか: 茨城県工業技術センター研究報告, 2009, 37, 27-30



※ Nob はHPLCによるノビレチンの定量結果(濃度)に重量を掛けたもの

※ 工程ごとの重量については、ロスや吸水・サンプリングにより一部合計が含まない部分がある

図 3 ジャム加工におけるノビレチン量の変化