

県産農産品の機能性成分に関する試験研究

坂井 祥平* 中川 力夫*

1. はじめに

本県は、全国2位の耕地面積(17万ha)に、様々な作物の栽培が可能な温暖な気候に恵まれた全国屈指の農業県であり、平成22年の農業算出額は北海道に次いで2位となっている^{1,2)}。茨城の農業は、大消費地である首都圏に隣接した立地を活かし、生鮮野菜の市場出荷などによって支えられてきた。かつては「作れば売れる」と言われていたが、近年の社会情勢の変化により、その地位に安住することはできなくなっている³⁾。そこで県では、「未来につながるいばらき農業」をスローガンに農業者が農業経営者となるための環境を整え、茨城農業を魅力ある産業として発展させていくことを目標としている⁴⁾。農業が魅力ある産業となることは、すなわち儲かる農業を実現することである。その為には、生鮮野菜を売るだけでなく、加工による高付加価値化が不可欠である。

工業技術センターでは、平成19年度より、県産農産品(福来【ふくれ】みかん、干し芋)の高付加価値化を目指し、食品機能性に着目して研究開発を進めてきた

2. 福来みかんについて

2.1 福来みかんとは

福来みかんは筑波山麓で昔から親しまれてきた小粒の柑橘で、毎年11月になると黄金色の実をたわわに実らせ、秋の筑波道を豊かに演出している。近年、この貴重な地域資源が注目され、農商工観光産業の連携により、これを活用した地域づくりが積極的に進められている。福来みかんの実は4~5cmにしかならず、種も多い。昔は生食用として県内各地で食べられていたという話もあるが、現在は生食用としては用いられることは少ない。一方、加工食品原料としては、古くから完熟果皮を乾燥粉砕し、陳皮として七味唐辛子製造に用いられてきたが、最近では、菓子・ジャム・飲料・調味料等への利用も進んできている。

2.2 福来みかんの機能性成分

茨城県工業技術センターでは、平成19年から福来みかんの成分分析や加工法開発に着手し、これまでにリキュール・アイスクリーム・ボン酢等の開発を支援し商品化している。成分面からは、福来みかんの果皮にはポリメトキシフラボン類(ノビレチン、タンゲレチン)が他の柑橘類と比較して多く含まれることをこれまでに報告している(表1)。ノビレチンやタンゲレチンは一部の柑橘果皮に含まれている成分で抗発がん作用⁵⁾や抗アルツハイマー病作用⁶⁾などが期待されている。



表1 県産かんきつのフラボノイド

	福来 みかん	温州ミカン (宮川早生)	ユズ
エリオトリン	5.8	1.4	—
ネオエリオトリン	2.0	—	3.3
ナリルチン	13.2	59	28
ヘスペリジン	340	210	40
シネセチン	2.8	—	—
ノビレチン	34	1.8	—
タンゲレチン	34	—	—

(単位 mg/100g—新鮮重量)

2.3 ノビレチン有効活用方法

従来、福来みかんは12月に樹上で完熟するのを待つて収穫され、皮が陳皮として加工されてきた。しかし、ノビレチン等を有効活用することを考えると、収穫時期もそれに応じたものとなる。表2には、収穫時期と、単位重量あたりのノビレチンの量を示している。

ノビレチン等の活用に当たっては、含有量が最大になる時期の果実を処理し成分を抽出する必要がある。そこで、収穫時期ごとのノビレチン含有量を分析した。(表2)

表2 収穫時期とフラボノイド量 (mg/100g 新鮮重)

フラボノイド*	10月採取(青)		12月採取(黄)	
	実	果皮	実	果皮
ヘスペリジン	436	2090	245	913
ノビレチン	—	228	—	132
タンゲレチン	—	241	—	121

その結果、未熟果の方が完熟果よりも単位重量当たりのノビレチンの量は多いことがわかる。未熟果は、

*地場食品部門

香りも酸味も特に強く、これを活かせば特徴ある加工品を製造することができる。

しかし、一方で、福来みかんの果実は10月から急激に成長し、肥大化する。その様子を表3に示した。これによると、10月1日から16日の間に実の重量は2倍にもなっていることがわかる。

表3 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、各時期のノビレチン含有量を表4に示した。これによると、単位重量あたりのノビレチン量は10月1日で最高になるが、みかん1個あたりのノビレチン量は10月16日の方が多かった。酸度の強さや果汁の量なども勘案すると、加工原料としては、10月16日の収穫が優れているようである。10月16日は、ちょうどみかんが色付き始めた時期であり、気候により時期が前後する場合にも、「色付き始め」を目安に収穫すればよい。

表4 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

2.4 福来みかん加工における課題

福来みかんの加工利用で問題になるのは、種の多さと強い苦味である。福来みかんには、強い苦味を呈するリモニンが多く含まれている。表5にその分布を示した。このリモニンは加工品中に一度混入してしまえばそれを除去するのは難しくやっかいな成分である。

表5 フクレミカン果実中のリモニン分布(ppm)

部位	12月採取
じょうのう	9.91
じょうのう膜	31.9
果皮	105
種子	1550

実際に、福来みかんの果皮を使ってジャムを製造する場合には、皮の苦味抜きを行い、リモニンを除去することが美味しいジャムをつくる条件である。苦味抜きは一般的に果皮を水につけ、しばらくたったら搾るという工程を浸漬水に苦味を感じなくなるまで行う。この処理により、試作試験ではリモニンを1/6くらいまで除去することができた(表5)

表2-2 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

表3 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

苦味抜きを十分に行えば、福来みかんの皮を使っても全く苦味を感じないジャムを作ることができる。しかし、成分面では苦味抜きを行うと、ノビレチンもリモニンなどと一緒に流出してしまい、製品に殆ど残らないこともわかった。図2は苦味抜き「なし」もの、図3は「した」もののノビレチン含量の変化を示している。「なし」のものでは果実中のノビレチンの約80%がジャムに移行しているのに対し、「した」ものでは、2%程度しか移行していない。皮を水さらしする工程で、有用成分も苦味と一緒に失われてしまうのである。したがって、苦味を除去しつつノビレチンを有効活用するためには何らかの工夫が必要になることがわかる。

<苦味抜き なし>

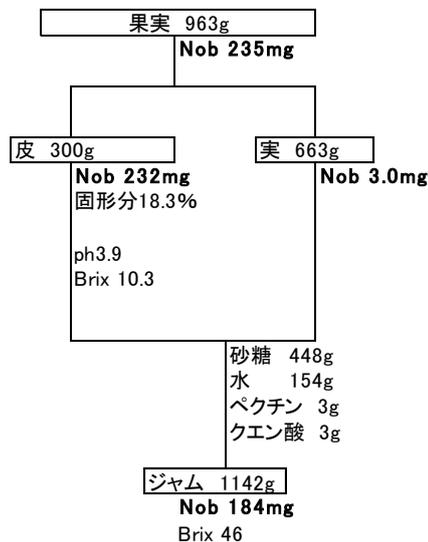


図1 苦味抜きをしない場合のノビレチン含量変化

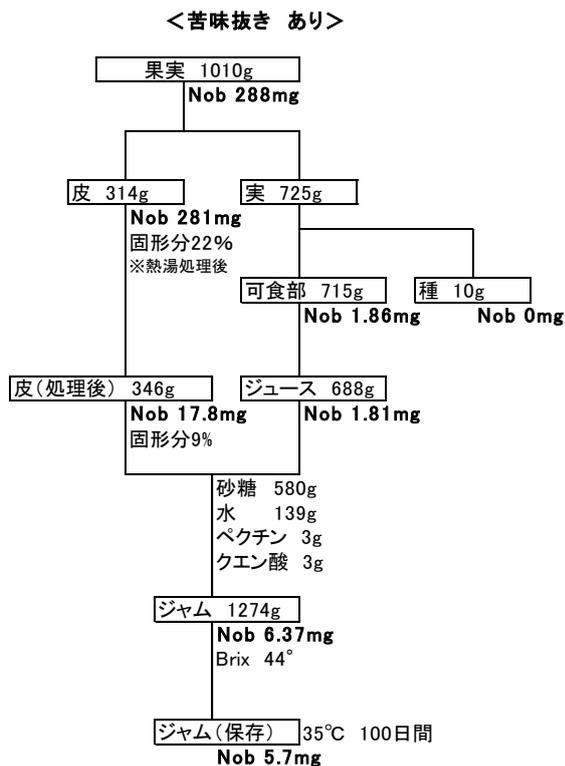
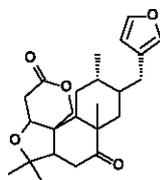


図 2 苦味抜きをした場合のノビレチン含量変化

2.5 苦味除去法

2.5.1 合成樹脂吸着法

福来みかんのリモネンを除去する方法のひとつとして、種に含まれる酵素を活用する方法がある。福来みかんの種には、リモネンのラクトン環を開裂する働きのある酵素 (limonin D-ring lactone hydrolase) が含まれており、これを利用する。すなわち、福来みかん果皮の破砕物に予め酵素を作用して、リモネンを変化させた後、それとノビレチンの親水性の差を利用して合成樹脂吸着材で分離するのである⁷⁾。この方法を用いると、リモネンはすべて除去した上で、ノビレチンはほとんど回収できる。



リモネン (苦味成分)

しかし、この方法では合成樹脂からのノビレチンの溶出にエタノールを用いるため、応用できる食品に制限があった。また、県内の製造現場で求められているのは、もっと「簡単な」苦味抜きの方法である。そこで、この方法を簡略化した新たな苦味抜きの方法を考案した。

2.5.1 簡易な方法

従来の水浸漬による苦味抜きは、上述のとおり皮を水に浸ける、しばらくしたら搾る、水を取り替えてまた浸ける、という操作を繰り返すものである。はじめのうちは水に苦味が出てくるが、だんだん苦くなくなってくる。この水が完全に苦くなくなるまで行うが、それには数日間かかる。この長時間の苦味抜き作業によってノビレチンや福来みかんの独特の風味はほとんど失われてしまう、という問題があった。また長期間

の浸漬で衛生上の問題が生じることもあり、短時間で「ある程度」苦味が抜ける方法の開発が求められていた。

合成樹脂を用いる方法では、苦味をすべて除去してしまう点も問題であった。苦味成分も量を加減すれば加工品に特徴を加える材料になるからである。

そこで考案した新しい方法は種の酵素を作用させて苦味成分の水への溶出を促進しつつ行う水浸漬である。

この方法は従来の水浸漬の際に、搾汁残渣を加えることを特徴とする。すなわち、皮をある程度の大きさに切り (苦味抜きの効率、処理後の利用のしやすさを考えると、短冊状にスライスしておくのがよい)、これを水に浸ける。この時に、浸漬する水は果皮に含まれる酸の影響で酸性となるので、pHを調整して8程度まで上げる必要がある。ここへ、搾汁残渣をよく磨砕したものを加えてかき混ぜる。そのままpHが8を下回らないように確認しながら一晩浸けておく。その後は通常通り搾ってジャムの原料などとして使う。pHを調整するのはリモネンのラクトン環を酵素により開環させるためである。リモネンを化学変化させて水に溶けやすくし、溶出を促進する狙いである。

この方法で行うと、苦味が抜けるのが早く、長時間浸漬する必要がないため、風味が保たれる。浸漬する容器さえあれば実施可能であり、有用な方法である。

3. 干し芋について

3.1 いばらきの干し芋

干し芋は茨城県を代表する農産加工品のひとつである。県の北東部、東海村・ひたちなか市・那珂市で生産が盛んである。一般的に、茨城の干し芋作りは12月から4月くらいまで行われる。別名「甘藷蒸し切干」と言われる干し芋の生産は、簡単には、蒸した芋の皮を剥き、スライスして干すことで作る。一部工程が機械化されたり、メーカーごと様々な工夫が凝らされたりしているが、基本は同じである。^{8,9)}

3.2 干し芋の抗酸化性

茨城の干し芋の原料となるさつま芋は殆どが「たまゆたか」という品種である。皮も身も白い加工用の品種で、デンプンも多く、干し芋作りには適している。

茨城県工業技術センターでは、干し芋の持つ抗酸化性に注目して、これを高める方法などを検討してきた。

これまでに、干し芋の製造過程で抗酸化力がどう変化するか等を調べた。表6にその結果を示した。この結果、干し芋の抗酸化力は製造過程で大きく減少するというのではなく、結局は原料芋の抗酸化力によることがわかった。

表6 干し芋生産工程中の抗酸化力変化

試料	ORAC 値 (μmolTE/g)	水分 (%)
生芋	8.0	75
蒸し芋	9.4	76
乾燥中	9.4	45
完成品	17	39
残渣	34	72

3.3 有色素ほし芋の抗酸化力

そこで、有色素のさつまいもを使って抗酸化力を比較してみることにした。供試した芋は、平成23年産の「シモン（白色）」「ヒタチレッド（橙色）」「ジェイレッド（橙色）」「ベニアズマ（黄色）」「安納3号（黄色）」「パープルスイートロード（紫色）」である。それぞれの芋を水洗いし、蒸気で90分蒸した後、皮を剥き、専用スライサーでスライスした。それを網に並べて天日で4日間干した。実験を行ったのは1月下旬で天気の良い4日間、夜間も外に出したまま放置した。

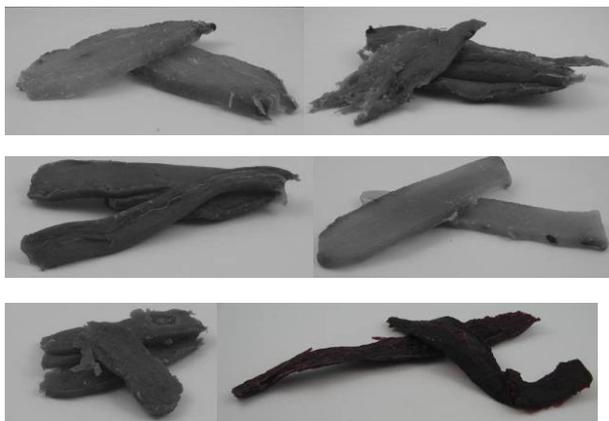


図3 干し芋試作品

左上からシモン1号、ヒタチレッド、ジェイレッド、ベニアズマ、安納3号、パープルスイートロード

完成した干し芋は、凍結乾燥して粉碎した。この凍結乾燥粉末0.2gに対してAWA（アセトン：蒸留水：酢酸＝70：29.5：0.5（体積比））を8mL加えて12時間転倒混和して抗酸化物質を抽出した。抽出後は遠心分離して上清を回収して分析まで-80℃で保存した。測定はコロナ製グレーティングマイクロプレートリーダーSH-8000Labで行った。プレートリーダー内を37℃に設定し、AAPHをペルオキシラジカル発生源とし、Troloxをスタンダードとする一般的なORAC法の条件で測定を行った。Troloxは75mMリン酸カリウム緩衝液（pH7.4）で溶解し、50, 25, 12.5, 6.25μMの各濃度となるよう用時調製した。分析試料もリン酸カリウム緩衝液で段階的に希釈した。また、フルオロセインナトリウム塩、AAPHは75mMリン酸カリウム緩衝液で溶解し、それぞれ94.4nM, 31.7mMとなるよう用時調製した。

96ウェルマイクロプレートの各ウェルに20μLのサンプルまたはTrolox溶液またはブランク（リン酸カリウム緩衝液）を分注し、200μLのフルオロセインナトリウム塩溶液を加えた。各ウェルに75μLのAAPHを加えて攪拌したのち、直ちに蛍光強度を測定した。その後は各ウェル120秒ごとに蛍光強度を記録して、その減衰を観察した。

プレートリーダーのパラメーターは次のとおりである：測定法、カイネティック；励起波長、485nm；蛍光波長、528nm；半値幅、12nm；測定回数、45回；測定間隔、120秒；攪拌時間、9秒間（初回のみ、直線）
親水性 ORAC 値は試料濃度に対する蛍光強度の減衰曲

線下面積（netAUC）の回帰直線を用いて計算した。値はスタンダードとして用いる Trolox 相当量として得られ、その単位はμmolTE/g（TE：Trolox 相当量）である。netAUCはTroloxまたは試料の曲線下面積AUC（Area Under the Curve）からブランクのAUCを減じて得た。

測定は抽出液を希釈して、濃度の異なる2種類の検体を準備し、各濃度1プレートに3ウェルずつ分注し、それを2プレート分行った計12ウェル分の値を平均して求めたもので、平均値からのばらつきもあわせて記載した。いずれの芋もベニアズマよりは値が高く、抗酸化力に優れた干し芋となることがわかった。

表7 有色素芋の抗酸化力

芋の品種	ORAC 値 (μmolTE/g)	水分 (%)
シモン1号	35.5±1.4	28
ジェイレッド	40.9±1.3	23
ヒタチレッド	32.4±1.4	26
ベニアズマ	13.7±0.40	20
安納3号	53.2±0.27	30
パープルスイートロード	66.2±1.5	7

参考文献

- 1) いばらきの農村発見
<http://www.pref.ibaraki.jp/nouson/nouson/index.html>
- 2) 農林水産省 生産農業所得統計
http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/nougyou_sansyutu/index.html
- 3) 新茨城農業改革大綱（答申）
<http://www.pref.ibaraki.jp/nourin/nouseisaku/3shiryu/taikou11-15/9toushinhonbun.pdf>
- 4) 茨城農業改革大綱（2011-2015）
<http://www.pref.ibaraki.jp/nourin/nouseisaku/3shiryu/taikou11-15/2shushihoukou.pdf>
- 5) カンキツによるがん予防、矢野 昌充、日本食品科学工学会誌、Vol. 49 (2002) No. 3 pp.139-144
- 6) 陳皮の抗認知症成分ノビレチンによるアミロイドβペプチド(Aβ)の神経毒性発現抑制とAβ誘発性記憶障害改善、山國 徹、中島 晶、大泉 康、薬学雑誌、Vol. 130 (2010) No. 4 pp.517-520
- 7) 茨城県工業技術センター研究報告 39, p13-16
- 8) 先崎千尋、ほしいも百年百話、茨城新聞社、p199-200
- 9) LLP ほしいも学校、(株)佐藤卓デザイン事務所編、ほしいも学校、LLP ほしいも学校、p99-105