

## 各種カンキツにおける果汁中アスコルビン酸含量および抗酸化能

山本雅史\*・古賀孝徳・福田麻由子・久保達也・冨永茂人

鹿児島大学農学部 890-0065 鹿児島市郡元

## Ascorbic Acid Content and Antioxidant Activity of Juice in Various Citrus Accessions

Masashi Yamamoto\*, Takanori Koga, Mayuko Fukuda, Tatsuya Kubo and Shigeto Tominaga

Faculty of Agriculture, Kagoshima University, Korimoto, Kagoshima 890-0065

## Abstract

Specific and varietal differences of ascorbic acid (AsA) concentration and DPPH radical scavenging activity of citrus juice were investigated. In 2006–2007, 41 species and/or cultivars (accessions) were used as materials. Their AsA concentrations ranged from 8.2 mg · 100 mL<sup>-1</sup> (Shiikuu) to 50.0 mg · 100 mL<sup>-1</sup> ('Amakusa'); the average was 26.6 mg · 100 mL<sup>-1</sup>. Their DPPH radical scavenging activity ranged from 0.64 nmol-Trolox equivalent · μL<sup>-1</sup> (Shiikuu) to 3.49 nmol ('Amakusa'); the average was 1.96 nmol. There was a high positive correlation between AsA concentration and DPPH radical scavenging activity ( $r = 0.859$  (significance at the 1% level)). Correlation coefficient between AsA concentration and DPPH radical scavenging activity of 2006–2007 and those of 2007–2008 were  $r = 0.843$  (significance at the 1% level) and  $r = 0.951$  (significance at the 1% level), respectively in juice of 13 accessions. Seasonal change in the AsA concentration in juice and DPPH radical scavenging activity using ten accessions was investigated in 2007–2008. AsA concentration of six accessions increased during fruit maturation, but that of three accessions was decreased. In particular, a remarkable increase of Keraji and decrease of Sakurajima komikan and 'Nova' was observed in their AsA concentration. DPPH radical scavenging activity was increased in general during fruit maturation, and the activity in January was higher than that in October in eight accessions. Increase of this activity was very rapid in Keraji and 'Shiranui'.

**Key Words** : DPPH radical scavenging activity, functional component, vitamin C

**キーワード** : ビタミン C, DPPH ラジカル消去能, 機能性

## 緒 言

現在, 果樹における果実品質は, 食味や外観だけでなく, 健康増進・維持機能に関わる機能性の面からも評価する必要がある。以前から, カンキツは人間にとって必須のビタミンであるアスコルビン酸の供給源として知られてきた。アスコルビン酸はコラーゲンの生成やメラニン色素生成の抑制に重要な役割を占めるとともに, 抗酸化作用を持つ物質としても知られている (小川, 2001)。人体にとって有害である過剰な活性酸素の抗酸化成分による除去は, 健康の維持に必要であることから, この抗酸化能も果実の重要な機能性の一つとされる (石川 (高野), 1999)。

ウンシュウミカンなど, わが国において消費量の多いカンキツについては, 五訂増補日本食品標準成分表 (文部科学省, 2005) において果肉やジュースなどの利用部位別のビタミン C (アスコルビン酸) 含量が公表されている。しかし, 品種が不明で, 栽培地などの条件が同一ではないな

ど, その定量値は厳密には問題がある。近藤ら (2002) および Szeto ら (2002) はカンキツ数種・品種を用いてアスコルビン酸含量および抗酸化能を定量したが, 供試種・品種は限定されている。本研究において, 生食用から香酸用までから成る多様なカンキツ類を用いて, 果汁に含まれるアスコルビン酸含量と DPPH ラジカル消去能について, 種・品種間差異, 年次間差異, 季節変動および両者間の関係を検討したところ, 若干の知見が得られた。これは機能性食品としてのカンキツ利用における基礎データとなると考え, ここに報告する。

## 材料および方法

2006 年度および 2007 年度ともに鹿児島大学農学部附属農場唐湊果樹園で栽培されているカラタチ台のカンキツを材料とした。原則として各種・品種・系統 (以下, 種・品種) 1 樹を供試したが, '大津 4 号' だけは樹間差異を検討するため, 3 樹を用いた (第 1 表)。樹冠赤道部から 9 果採取し, 3 果ずつまとめて果汁を手で搾汁してガーゼで漉してアスコルビン酸および抗酸化能の測定には分析時まで  $-45^{\circ}\text{C}$  で保存した。果実重, 糖度および滴定酸含量は, 採

2008 年 11 月 21 日 受付. 2009 年 1 月 27 日 受理.

\* Corresponding author. yamasa@agri.kagoshima-u.ac.jp

取後直ちに測定した。糖度は屈折糖度計により測定し Brix として表し、滴定酸含量は 0.156 N 水酸化ナトリウム中和滴定法を用いて測定し、クエン酸%として表した。2006 年度には 41 種・品種すべての利用期に近い時期に果実を採取した (第 2 表)。2007 年度には 16 種・品種を供試し、このうち 10 種・品種については 10 月下旬～1 月下旬まで約 1 か月ごとに果実を採取した (第 3, 4 表)。

アスコルビン酸および抗酸化能の分析前には、果汁を 4°C、10,000 × g で 10 分間遠心して、その上清を以下の定量に用いた。アスコルビン酸は総アスコルビン酸含量 (還元型と酸化型アスコルビン酸の合計値) をヒドラジン法によって定量した (稲垣, 1985)。抗酸化能は DPPH ラジカル消去能を測定し (須田, 2000)、果汁 1 μL あたりの Trolox 相当量として表した。

年次間差異の検討には 2006 年度と 2007 年度の両年度にわたって供試した 13 種・品種 (第 4 表の 10 品種並びにクレメンティン, ‘天草’ およびカワチバンカン) を用いた。2007 年度に経時的に果実を採取した 10 品種においては、2006 年度の採取日に最も近い採取日のデータを利用した。

## 結 果

第 1 表にウンシュウミカン ‘大津 4 号’ におけるアスコルビン酸含量および DPPH ラジカル消去能の樹間差異の検定結果を示した。2006 年度および 2007 年度ともに両者の測定値に有意な樹間差異は認められなかった。

2006 年度のカンキツ 41 種・品種の利用時期における果実重、果汁の糖度、滴定酸含量、アスコルビン酸含量および DPPH ラジカル消去能を第 2 表に示した。果実重は 23.4 g のシクワサーから 1,154.3 g の ‘チャンドラー’ まで幅広く分布した。糖度は 10 度前後のものが多かったが、‘不知火’ は 15.0 度と高かった。滴定酸含量はユズなどの香酸カンキツ類で高かった。

アスコルビン酸含量の平均値は、26.6 mg · 100 mL<sup>-1</sup> で標準偏差は 10.2 であった。最高値は ‘天草’ の 50.0 mg · 100 mL<sup>-1</sup> で、カワチバンカン、ユズおよび ‘アレンユーレカ’ レモンでも 40 mg · 100 mL<sup>-1</sup> を超えた。‘ノバ’、‘不知火’、およびサンボウカンのアスコルビン酸含量も平均値と標準偏差の和である 36.8 mg · 100 mL<sup>-1</sup> 以上であった。一方、最低値はシークの 8.2 mg · 100 mL<sup>-1</sup> であり、*C. depressa* (シクワサー) の 3 系統、‘カラ’、‘土佐文旦’ およびカワバタミカンでもアスコルビン酸含量は、平均値と標準偏差の差である 16.4 mg · 100 mL<sup>-1</sup> よりも少なかった。

DPPH ラジカル消去能も ‘天草’ で最も高く (3.49 nmol-1 μL あたり Trolox 相当量)、以下、‘ハムリン’、クレメンティン、‘ノバ’、‘アレンユーレカ’、カワチバンカン、‘チャンドラー’ が、平均値 (1.96 nmol) と標準偏差 (0.70) の和の 2.66 nmol よりも高かった。DPPH ラジカル消去能はシークで最も低く (0.64 nmol)、シークニン (甘)、シークニン (辛) ‘カラ’ およびカワバタミカンで、平均値と

標準偏差の差の 1.26 nmol よりも低かった。

2007 年度の 6 種・品種においてもアスコルビン酸含量は ‘天草’ で最も多く、クレメンティンおよび ‘せとが’ でも多かった。DPPH ラジカル消去能は ‘せとが’ で ‘天草’ よりも高かった (第 3 表)。

2006 年度に供試した 41 種・品種の結果から、アスコルビン酸含量と DPPH ラジカル消去能との間の関係を検討したところ、両者間に 1%水準で有意な高い相関関係が認められた ( $r=0.859$ ) (第 1 図)。

2006 年度と 2007 年度の両年度にわたって供試した 13 種・品種を用いてアスコルビン酸含量と DPPH ラジカル消去能の年次間差異を検討した (第 2, 3 図)。アスコルビン酸含量では両年度間の相関係数は 1%水準で有意な  $r=0.843$  で、分散分析においても  $P=0.397$  で両年度間の定量値に有意な差が認められなかった。DPPH ラジカル消去能においても同様に、両年度間の測定値の相関係数は 1%水準で有意な  $r=0.951$  で、分散分析では  $P=0.852$  であり、両年度間の測定値に有意な差は認められなかった。

2007 年度における果実重、果汁の糖度、滴定酸含量、アスコルビン酸含量および DPPH ラジカル消去能の季節的変動は、第 4 表に示した。果実重および糖度は、種・品種間差異があるものの、増加あるいは途中から一定の値で推移した。滴定酸含量は 10 ~ 12 月にかけて減少傾向にあったが、1 月の値は 12 月とあまり変わらなかった。

アスコルビン酸含量においては、桜島コミカン、シークニン (辛) および ‘ノバ’ では 1 月の定量値が 10 月よりも減少した。カボスのアスコルビン酸含量の季節的変動は小さかった。その他の 6 種・品種では調査期間中にアスコルビン酸含量は増加傾向にあった。特にケラジミカンの増加は著しかった。

DPPH ラジカル消去能は、1 月の測定値が 10 月よりも低下したものが桜島コミカン、ほぼ横ばいがシークニン (辛) で、他の 8 種・品種では上昇した。特に、ケラジミカンおよび ‘不知火’ においては、上昇が著しかった。一方、他種・品種の上昇幅および低下幅は小さく、季節的変動は大きいものではなかった。

**Table 1** Tree variation of ascorbic acid concentration and DPPH radical scavenging activity in satsuma mandarin ‘Otsu 4 go’.

Year	Tree No.			Significance <sup>z</sup>
	1	2	3	
Ascorbic acid concentration (mg · 100 mL <sup>-1</sup> )				
2006	26.3 ± 1.4 <sup>y</sup>	25.6 ± 1.3	23.0 ± 0.5	n.s. (P = 0.17)
2007	26.4 ± 0.7	25.5 ± 1.1	26.5 ± 1.8	n.s. (P = 0.84)
DPPH radical scavenging activity (nmol-Trolox equivalent · μL <sup>-1</sup> )				
2006	1.54 ± 0.04	1.45 ± 0.03	1.38 ± 0.11	n.s. (P = 0.29)
2007	1.76 ± 0.03	1.67 ± 0.09	1.68 ± 0.03	n.s. (P = 0.50)

<sup>z</sup> Results of ANOVA.

<sup>y</sup> Standard error.

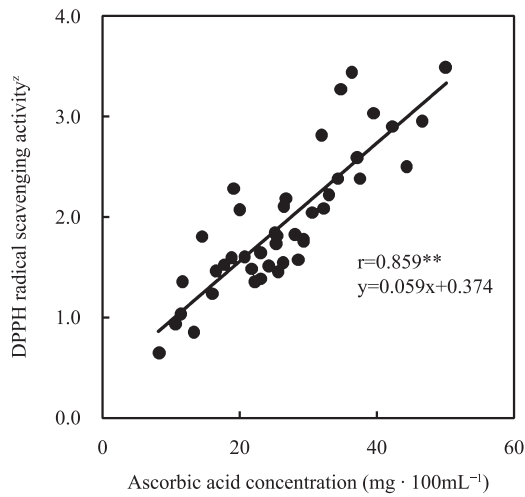
**Table 2** Fruit weight, brix, titratable acid, ascorbic acid concentration and DPPH radical scavenging activities of juice in 41 citrus accessions (2006–2007).

Accession	Latin name Cross combination	Sampling date	Fruit weight (g)	Brix	Titratable Acid (%)	Ascorbic acid (mg · 100 mL <sup>-1</sup> )	DPPH radical scavenging activity <sup>z</sup>
Mandarin and its relatives							
Yoshida ponkan	<i>Citrus reticulata</i> Blanco	Dec. 4, 2006	127.9 ± 4.2 <sup>y</sup>	10.8 ± 0.1	1.40 ± 0.03	28.5 ± 3.1	1.57 ± 0.09
Otsu 4 go	<i>C. unshiu</i> Marcow.	Dec. 4, 2006	143.9 ± 6.1	12.0 ± 0.1	1.24 ± 0.02	26.3 ± 1.4	1.54 ± 0.04
Okitsu wase	<i>C. unshiu</i> Marcow.	Nov. 15, 2006	132.6 ± 5.1	10.0 ± 0.3	0.83 ± 0.01	26.4 ± 2.8	2.10 ± 0.09
Clementine	<i>C. clementina</i> hort. ex Tanaka	Dec. 4, 2006	120.2 ± 7.6	10.3 ± 0.1	1.33 ± 0.01	34.7 ± 2.2	3.27 ± 0.21
Kunenbo	<i>C. nobilis</i> Lour.	Jan. 9, 2007	203.6 ± 10.3	9.7 ± 0.2	1.34 ± 0.03	28.0 ± 2.9	1.82 ± 0.04
Keraji	<i>C. keraji</i> hort. ex Tanaka	Nov. 15, 2006	68.8 ± 2.3	9.8 ± 0.1	0.92 ± 0.20	30.5 ± 1.7	2.04 ± 0.04
Kikai mikan	<i>C. keraji</i> hort. ex Tanaka	Nov. 15, 2006	55.7 ± 3.2	9.0 ± 0.4	1.31 ± 0.08	16.5 ± 0.2	1.46 ± 0.07
Usukawa	<i>C. genshokan</i> hort. ex Tanaka	Dec. 4, 2006	58.6 ± 2.5	10.0 ± 0.2	0.82 ± 0.02	25.1 ± 0.5	1.84 ± 0.05
Sakurajima komikan	<i>C. kinokuni</i> hort. ex Tanaka	Dec. 4, 2006	64.5 ± 4.2	10.3 ± 0.1	0.82 ± 0.01	24.2 ± 0.8	1.51 ± 0.11
Shiikunin (Ama)	<i>C. depressa</i> Hayata	Jan. 9, 2007	25.2 ± 0.9	10.5 ± 0.2	2.81 ± 0.03	13.3 ± 1.8	0.85 ± 0.04
Shiikunin (Kara)	<i>C. depressa</i> Hayata	Jan. 9, 2007	24.4 ± 1.8	8.4 ± 0.3	1.80 ± 0.02	10.6 ± 1.0	0.93 ± 0.02
Shiikuwasha	<i>C. depressa</i> Hayata	Jan. 9, 2007	23.4 ± 1.6	8.6 ± 0.2	1.67 ± 0.07	11.6 ± 1.4	1.35 ± 0.01
Kimikan	<i>C. flaviculpus</i> hort. ex Tanaka	Feb. 1, 2007	83.6 ± 7.5	9.7 ± 0.1	1.46 ± 0.03	23.0 ± 1.0	1.64 ± 0.04
Hayaka	<i>C. unshiu</i> × <i>C. reticulata</i>	Nov. 15, 2006	181.4 ± 5.7	11.5 ± 0.2	0.97 ± 0.04	20.7 ± 1.5	1.60 ± 0.12
Kara	<i>C. unshiu</i> × <i>C. nobilis</i>	Feb. 1, 2007	120.2 ± 6.0	11.2 ± 0.2	2.68 ± 0.01	16.0 ± 1.6	1.23 ± 0.06
Nova	<i>C. clementina</i> × Orlando <sup>x</sup>	Dec. 4, 2006	140.2 ± 8.4	11.3 ± 0.2	1.19 ± 0.03	39.5 ± 2.4	3.03 ± 0.05
Saga mandarin	<i>C. unshiu</i> × Fairchild <sup>w</sup>	Dec. 4, 2006	125.2 ± 5.2	11.9 ± 0.2	1.47 ± 0.01	29.3 ± 1.0	1.77 ± 0.05
Fortune	<i>C. clementina</i> × <i>C. tangerina</i>	Dec. 4, 2006	114.6 ± 4.4	12.6 ± 0.1	1.70 ± 0.07	21.7 ± 1.6	1.48 ± 0.07
Shiranui	Kiyomi <sup>y</sup> × <i>C. reticulata</i>	Feb. 1, 2007	356.8 ± 16.7	15.0 ± 0.5	1.27 ± 0.04	37.5 ± 1.2	2.38 ± 0.09
Amaka	Kiyomi <sup>y</sup> × Encore <sup>d</sup>	Jan. 9, 2007	264.0 ± 24.6	8.8 ± 0.2	0.48 ± 0.08	25.3 ± 0.7	1.73 ± 0.07
Amakusa	KO14 <sup>t</sup> × Page <sup>s</sup>	Jan. 9, 2007	173.8 ± 14.6	11.3 ± 0.2	1.03 ± 0.03	50.0 ± 1.2	3.49 ± 0.10
Sweet orange and its relatives							
Hamlin	<i>C. sinensis</i> (L.) Osbeck	Jan. 9, 2007	110.9 ± 3.9	11.9 ± 0.1	1.14 ± 0.05	36.3 ± 3.3	3.44 ± 0.13
Tarumizu 1 go	<i>C. tankan</i> Hayata	Feb. 1, 2007	164.2 ± 11.1	11.0 ± 0.1	0.86 ± 0.03	19.1 ± 2.6	2.28 ± 0.12
Pummelo							
Chandler	<i>C. maxima</i> (Burm.) Merr.	Jan. 9, 2007	1154.3 ± 117.7	9.9 ± 0.2	0.91 ± 0.02	31.9 ± 2.2	2.81 ± 0.25
Tosa buntan	<i>C. ootachibana</i> hort. ex Yu. Tanaka	Feb. 1, 2007	461.5 ± 29.2	10.4 ± 0.3	1.14 ± 0.03	14.5 ± 0.8	1.80 ± 0.02
Pummelo relatives and tangelo							
Kawachi bankan	<i>C. kawachiensis</i> hort. ex Yu. Tanaka	Feb. 1, 2007	365.3 ± 30.1	8.7 ± 0.1	1.46 ± 0.02	42.2 ± 2.1	2.90 ± 0.13
Hassaku	<i>C. hassaku</i> hort. ex Tanaka	Jan. 9, 2007	365.4 ± 31.3	10.4 ± 0.2	1.28 ± 0.05	20.0 ± 1.5	2.07 ± 0.11
Kawano natsudaikai	<i>C. natsudaikai</i> Hayata	Feb. 1, 2007	347.6 ± 15.5	9.1 ± 0.2	1.67 ± 0.09	29.3 ± 0.8	1.75 ± 0.05
Miyauchi iyokan	<i>C. iyo</i> hort. ex Tanaka	Jan. 9, 2007	231.0 ± 11.9	10.2 ± 0.2	1.21 ± 0.04	25.4 ± 2.2	1.81 ± 0.11
Sanbokan	<i>C. sulcata</i> hort. ex I. Takah.	Jan. 9, 2007	192.6 ± 10.1	9.0 ± 0.1	1.24 ± 0.05	37.1 ± 1.0	2.59 ± 0.06
Keraji (Shodon)	<i>C. sp.</i>	Jan. 9, 2007	75.3 ± 6.5	10.2 ± 0.0	1.83 ± 0.04	17.7 ± 2.6	1.52 ± 0.06
Sweet spring	<i>C. unshiu</i> × <i>C. hassaku</i>	Jan. 9, 2007	269.1 ± 13.7	9.4 ± 0.1	0.47 ± 0.02	22.2 ± 1.1	1.35 ± 0.13
Yuzu and its relatives							
Yuzu <sup>f</sup>	<i>C. junos</i> Siebold. ex Tanaka	Dec. 4, 2006	79.5 ± 4.1	10.1 ± 0.3	5.41 ± 0.06	44.3 ± 1.5	2.50 ± 0.23
Kabosu <sup>f</sup>	<i>C. sphaerocarpa</i> hort. ex Tanaka	Nov. 15, 2006	120.7 ± 8.2	8.5 ± 0.0	4.61 ± 0.04	34.3 ± 1.8	2.38 ± 0.09
Kawabata mikan	<i>C. aurea</i> hort. ex Tanaka	Dec. 4, 2006	171.8 ± 8.9	8.3 ± 0.1	1.42 ± 0.02	11.4 ± 0.3	1.03 ± 0.08
Orange hyuga	<i>C. tamurana</i> hort. ex Tanaka	Feb. 1, 2007	214.6 ± 21.2	10.7 ± 0.2	2.01 ± 0.19	18.8 ± 1.2	1.59 ± 0.02
Sour orange and its relatives							
Kabasu <sup>f</sup>	<i>C. aurantium</i> L.	Jan. 9, 2007	246.8 ± 15.9	9.4 ± 0.1	4.04 ± 0.15	26.7 ± 0.8	2.18 ± 0.05
Rokugatsumikan	<i>C. rokugatsu</i> hort. ex Yu. Tanaka	Feb. 1, 2007	67.9 ± 4.0	10.5 ± 0.1	2.61 ± 0.02	32.2 ± 2.8	2.08 ± 0.04
Shiikuu	<i>C. sp.</i>	Feb. 1, 2007	46.7 ± 2.6	10.1 ± 0.0	2.48 ± 0.09	8.2 ± 0.8	0.64 ± 0.02
Lemon							
Allen eureka <sup>f</sup>	<i>C. limon</i> (L.) Burm. f.	Nov. 15, 2006	111.6 ± 4.9	9.0 ± 0.0	6.67 ± 0.09	46.6 ± 0.4	2.95 ± 0.03
Miscellaneous							
Hedzuka daidai <sup>f</sup>	<i>C. sp.</i>	Nov. 15, 2006	82.1 ± 4.6	7.9 ± 0.0	3.71 ± 0.08	33.0 ± 1.8	2.22 ± 0.06
Total			—	—	—	26.6 (10.2) <sup>q</sup>	1.96 (0.70)

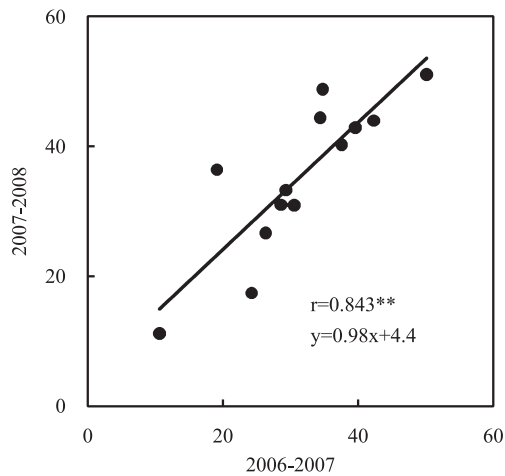
<sup>z</sup> nmol-Trolox equivalent · μL<sup>-1</sup>.<sup>y</sup> Standard error.<sup>x</sup> *C. paradisi* × *C. tangerina*.<sup>w</sup> *C. clementina* × Orlando.<sup>v</sup> *C. unshiu* × *C. sinensis*.<sup>u</sup> *C. nobilis* × *C. deliciosa*.<sup>t</sup> Kiyomi × *C. unshiu*.<sup>s</sup> (*C. paradisi* × *C. tangerina*) × *C. clementina*.<sup>f</sup> Acid citrus.<sup>q</sup> Standard deviation.

**Table 3** Fruit weight, brix, titratable acid, ascorbic acid concentration and DPPH radical scavenging activities of juice in six citrus accessions (2007–2008).

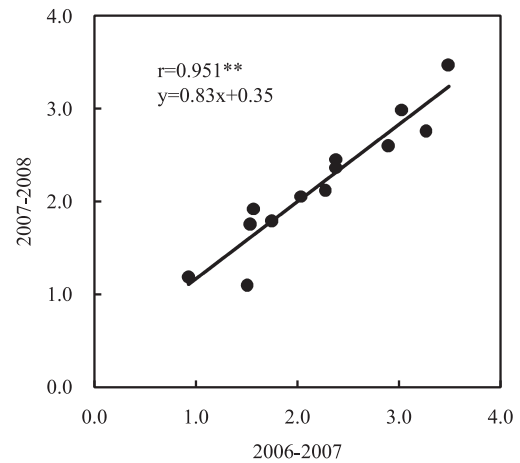
Accession	Latin name Cross combination	Sampling date	Fruit weight (g)	Brix	Titratable Acid (%)	Ascorbic acid (mg · 100 mL <sup>-1</sup> )	DPPH radical scavenging activity <sup>z</sup>
Mandarin and its relatives							
Clementine	<i>C. clementina</i> hort. ex Tanaka	Dec. 19, 2007	103.9 ± 3.5 <sup>y</sup>	10.9 ± 0.2	1.33 ± 0.01	48.6 ± 2.1	2.75 ± 0.14
Harumi	Kiyomi <sup>x</sup> × <i>C. reticulata</i>	Jan. 22, 2008	144.2 ± 6.7	13.3 ± 0.7	1.30 ± 0.14	29.7 ± 0.9	1.51 ± 0.04
Murcott	Parentage unknown, probably tangor	Jan. 22, 2008	141.5 ± 3.5	13.3 ± 0.1	1.36 ± 0.07	23.1 ± 0.7	1.38 ± 0.02
Setoka	(Kiyomi <sup>x</sup> × Encore <sup>w</sup> ) × Murcott	Jan. 22, 2008	154.8 ± 7.5	11.9 ± 0.2	1.07 ± 0.01	42.8 ± 0.3	3.97 ± 0.03
Amakusa	KO14 <sup>v</sup> × Page <sup>u</sup>	Dec. 19, 2007	167.2 ± 5.7	10.8 ± 0.2	1.13 ± 0.03	50.9 ± 1.4	3.47 ± 0.41
Pummelo relatives and tangelo							
Kawachi bankan	<i>C. kawachiensis</i> hort. ex Yu. Tanaka	Jan. 22, 2008	388.9 ± 15.7	9.0 ± 0.0	1.62 ± 0.07	43.8 ± 1.1	2.60 ± 0.10

<sup>z</sup> nmol-Trolox equivalent · μL<sup>-1</sup>.<sup>y</sup> Standard error.<sup>x</sup> *C. unshiu* × *C. sinensis*.<sup>w</sup> *C. nobilis* × *C. deliciosa*.<sup>v</sup> Kiyomi × *C. unshiu*.<sup>u</sup> (*C. paradisi* × *C. tangerina*) × *C. clementina*.**Fig. 1** Relationship between ascorbic acid concentration and DPPH radical scavenging activity in citrus juice.<sup>z</sup> nmol-Trolox equivalent · μL<sup>-1</sup>.

\*\* Significance at the 1% level.

**Fig. 2** Relationship between ascorbic acid concentration (mg · 100 mL<sup>-1</sup>) of 2006–2007 and that of 2007–2008 in citrus juice.

\*\* Significance at the 1% level.

**Fig. 3** Relationship between DPPH radical scavenging activity (nmol-Trolox equivalent · μL<sup>-1</sup>) of 2006–2007 and that of 2007–2008 in citrus juice.

\*\* Significance at the 1% level.

## 考 察

わが国の主要栽培品種を含む多様なカンキツ類を供試した本研究によって、機能性成分として重要なアスコルビン酸含量および DPPH ラジカル消去能の種・品種間差異を明らかにできた。いずれも同一園地において同じ管理で栽培された樹から採取した果実であるので、これらの種・品種間差異は遺伝的な特性によるものと考えられる。‘カラ’のように一部利用期から外れた時期に採取したものもあったが、ほとんどの種・品種では利用期に近い時期に果実を採取した。さらに、果実重、糖度から判断して、材料とした果実は、種・品種の典型的なものであると考えられた。

本研究で得られた数種・品種の果汁中のアスコルビン酸含量は、五訂増補日本食品標準成分表(文部科学省, 2005)におけるジュース, 砂じょう中の含量と概ね一致した。特に両者において高含有のレモン, ユズ, サンボウカン の値および低含有のシクワサーの値は近かった。このシ

クワサーの少ないアスコルビン酸含量は、金城（2000）とも一致した。

アスコルビン酸含量の多少と分類上の位置との関係は、不明確であった。マンダリンの遺伝的影響の濃い育成品種である‘せとか’や‘天草’などがアスコルビン酸を多く含有していたのに対して、マンダリンであるシクワサーや‘カラ’の含量は少なかった。カワチバンカン、ユズ、レモンも相互に遺伝的な関係はないもののアスコルビ

ン酸含量は多かった。

アスコルビン酸含量の多い育成品種である‘ノバ’、‘天草’、‘不知火’および‘せとか’は、いずれもクレメンティンかスイートオレンジまたは両者の後代であり、クレメンティンおよびスイートオレンジの高アスコルビン酸含量が遺伝した可能性がある。ただし、‘ノバ’以外の育成に関与した‘清見’は供試しておらず、また‘不知火’とほぼ同組み合わせの‘はるみ’のアスコルビン酸含量はそれほど

**Table 4** Seasonal changes of fruit weight, brix, titratable acid, ascorbic acid concentration and DPPH radical scavenging activities of juice in ten citrus accessions.

Accession	Sampling date	Fruit weight (g)	Brix	Titratable Acid (%)	Ascorbic acid (mg · 100 mL <sup>-1</sup> )	DPPH radical scavenging activity <sup>z</sup>
Yoshida ponkan	Oct. 22, 2007	124.4 ± 5.4 <sup>y</sup>	8.6 ± 0.1	2.36 ± 0.19	21.3 ± 0.5	1.48 ± 0.05
	Nov. 20, 2007	168.0 ± 3.5	9.4 ± 0.2	1.30 ± 0.06	27.8 ± 0.5	1.59 ± 0.03
	Dec. 19, 2007	176.2 ± 5.3	10.0 ± 0.3	1.02 ± 0.06	30.8 ± 1.5	1.92 ± 0.07
	Jan. 22, 2008	209.3 ± 7.1	12.1 ± 0.1	0.99 ± 0.09	32.0 ± 3.0	1.80 ± 0.04
Otsu 4 go	Oct. 22, 2007	145.7 ± 7.3	9.3 ± 0.1	1.85 ± 0.19	24.6 ± 2.6	1.58 ± 0.09
	Nov. 20, 2007	167.7 ± 8.3	10.9 ± 0.1	1.16 ± 0.05	29.0 ± 0.8	1.68 ± 0.03
	Dec. 19, 2007	171.3 ± 5.8	11.3 ± 0.2	1.05 ± 0.07	26.4 ± 0.7	1.76 ± 0.03
	Jan. 22, 2008	166.5 ± 9.1	12.6 ± 0.3	1.36 ± 0.06	29.3 ± 1.5	1.79 ± 0.01
Keraji	Oct. 22, 2007	61.4 ± 2.7	9.2 ± 0.1	1.12 ± 0.05	33.0 ± 1.4	1.74 ± 0.12
	Nov. 20, 2007	83.2 ± 3.6	10.4 ± 0.4	0.85 ± 0.02	30.7 ± 0.9	2.05 ± 0.03
	Dec. 19, 2007	91.6 ± 3.8	10.4 ± 0.5	0.73 ± 0.04	38.1 ± 1.7	2.61 ± 0.07
	Jan. 22, 2008	78.4 ± 2.7	12.5 ± 0.2	0.83 ± 0.04	45.1 ± 0.5	2.91 ± 0.08
Sakurajima komikan	Oct. 22, 2007	26.6 ± 1.1	9.5 ± 0.1	1.21 ± 0.03	20.9 ± 1.7	1.30 ± 0.04
	Nov. 20, 2007	33.8 ± 0.9	10.1 ± 0.1	0.82 ± 0.03	22.2 ± 0.8	1.10 ± 0.05
	Dec. 19, 2007	34.7 ± 1.4	10.9 ± 0.5	0.73 ± 0.04	17.2 ± 0.1	1.10 ± 0.01
	Jan. 22, 2008	29.1 ± 1.7	14.8 ± 0.2	0.89 ± 0.06	13.3 ± 1.0	0.94 ± 0.03
Shiikunin (Kara)	Oct. 22, 2007	16.2 ± 1.0	7.8 ± 0.3	4.34 ± 0.08	15.4 ± 1.9	1.06 ± 0.08
	Nov. 20, 2007	22.6 ± 1.8	8.4 ± 0.2	2.65 ± 0.15	16.0 ± 0.9	1.06 ± 0.00
	Dec. 19, 2007	25.4 ± 0.6	8.2 ± 0.3	2.19 ± 0.09	15.0 ± 0.4	1.19 ± 0.02
	Jan. 22, 2008	26.0 ± 1.0	9.7 ± 0.3	2.12 ± 0.04	10.9 ± 0.5	1.02 ± 0.05
Nova	Oct. 22, 2007	119.5 ± 4.8	9.4 ± 0.4	1.54 ± 0.02	59.8 ± 6.6	2.77 ± 0.08
	Nov. 20, 2007	150.7 ± 4.7	11.1 ± 0.5	1.16 ± 0.05	57.8 ± 4.7	2.93 ± 0.06
	Dec. 19, 2007	149.5 ± 4.8	10.4 ± 0.5	0.97 ± 0.01	42.7 ± 0.1	2.98 ± 0.09
	Jan. 22, 2008	175.2 ± 3.8	11.2 ± 0.2	1.20 ± 0.06	41.0 ± 0.5	3.14 ± 0.03
Shiranui	Oct. 22, 2007	177.5 ± 8.3	8.9 ± 0.0	2.35 ± 0.15	31.5 ± 1.4	1.59 ± 0.03
	Nov. 20, 2007	219.1 ± 6.6	10.4 ± 0.1	1.65 ± 0.04	32.9 ± 0.7	1.91 ± 0.04
	Dec. 19, 2007	216.8 ± 9.8	12.1 ± 0.3	1.65 ± 0.10	35.8 ± 1.9	2.13 ± 0.07
	Jan. 22, 2008	222.2 ± 11.1	14.1 ± 0.1	1.50 ± 0.04	40.0 ± 1.2	2.45 ± 0.09
Tarumizu 1 go	Oct. 22, 2007	102.2 ± 6.4	7.6 ± 0.0	3.67 ± 0.33	29.7 ± 1.8	1.82 ± 0.06
	Nov. 20, 2007	139.3 ± 6.0	8.8 ± 0.1	1.67 ± 0.08	32.7 ± 2.9	1.98 ± 0.10
	Dec. 19, 2007	157.3 ± 6.6	9.4 ± 0.2	1.57 ± 0.07	35.3 ± 1.8	2.06 ± 0.01
	Jan. 22, 2008	167.2 ± 5.8	10.6 ± 0.1	1.56 ± 0.12	36.2 ± 0.5	2.12 ± 0.03
Kawano natsudaidai	Oct. 22, 2007	280.8 ± 6.2	8.2 ± 0.0	2.73 ± 0.04	27.2 ± 0.8	1.57 ± 0.01
	Nov. 20, 2007	325.0 ± 10.7	9.2 ± 0.3	2.25 ± 0.15	32.5 ± 1.7	1.87 ± 0.06
	Dec. 19, 2007	377.6 ± 14.5	8.8 ± 0.2	2.05 ± 0.03	28.7 ± 1.0	1.70 ± 0.03
	Jan. 22, 2008	376.3 ± 14.3	9.6 ± 0.2	1.84 ± 0.00	33.0 ± 0.8	1.79 ± 0.04
Kabosu	Oct. 22, 2007	154.4 ± 16.9	8.3 ± 0.2	4.80 ± 0.10	50.8 ± 3.1	2.43 ± 0.13
	Nov. 20, 2007	187.5 ± 23.6	8.4 ± 0.1	3.77 ± 0.16	44.2 ± 2.8	2.36 ± 0.11
	Dec. 19, 2007	167.0 ± 10.3	9.1 ± 0.2	3.79 ± 0.04	45.1 ± 1.8	2.53 ± 0.11
	Jan. 22, 2008	144.9 ± 8.4	8.7 ± 0.3	4.22 ± 0.17	49.8 ± 0.7	2.85 ± 0.14

<sup>z</sup> nmol-Trolox equivalent · μL<sup>-1</sup>.

<sup>y</sup> Standard error.

多くなかった。‘不知火’の花粉親のポンカンおよび‘せとが’の花粉親である‘マーコット’のアスコルビン酸含量は中程度であった。また、ウンシュウミカンとポンカンの雑種である‘早香’のアスコルビン酸含量は、両親よりも少なく、ウンシュウミカンとハッサクの雑種である‘スイートスプリング’の含量は両親の値の平均値に近かった。以上のように、本研究の結果からは果汁中アスコルビン酸含量の遺伝に関する明瞭な結果は、得られなかった。

DPPH ラジカル消去能の種・品種間差異は、アスコルビン酸含量の種・品種間差異とほぼ一致した。さらに2006年度に供試した41品種を用いて、この両者の相関を検討したところ、1%水準で有意な $r=0.859$ の高い相関係数が得られた。このことから、カンキツ果汁（遠心分離後の上清）においてはアスコルビン酸含量がDPPH ラジカル消去能に強く影響していることが確認できた。Szetoら（2002）は、レモン、オレンジ、グレープフルーツ、マンダリンを用いてカンキツ果汁における抗酸化能に対するアスコルビン酸含量の寄与度が約40～54%で、供試果実の中ではキウイフルーツに次いで高いことを示している。多数の果実および野菜ではポリフェノール類が抗酸化能に大きく影響していることが報告されているが（小嶋ら、2005；須田ら、2005；Yoshizawaら、2005）、カンキツ果実ではポリフェノール含量と抗酸化能との関係は不明瞭である（近藤ら、2002）。本研究ではポリフェノール含量は測定しなかったが、以上のことから、カンキツ果汁（遠心分離後の上清）においては、アスコルビン酸含量が抗酸化能を決定する主な要因であると判断できた。

2007年度にはアスコルビン酸含量とDPPH ラジカル消去能の季節的変動を調査した。供試種・品種には2006年度の調査においてこれらの値が低いものから高いものまでを含み、原則として調査地である鹿児島県において栽培されている種・品種から選定した。それらはポンカン‘吉田ポンカン’、ウンシュウミカン‘大津4号’、桜島コミカン、‘不知火’、タンカン‘垂水1号’、ナツミカン‘川野なつだいたい’であり、奄美諸島の在来カンキツであるケラジミカン、シークニン（辛）も用いた。併せて、両者の値が高い‘ソバ’および香酸カンキツとしてカボスも用いた。幼果期から成熟に従って、カンキツ果肉中のアスコルビン酸含量は大幅に減少することが報告されているが（近藤ら、2002）、成熟期に入ったウンシュウミカンではやや増加する（泉ら、1990；黒崎・川上、1974）。本研究における調査は10月下旬から開始した。調査期間中に供試種・品種の果実はある程度肥大したものの成熟期に入りつつあったと考えられる。いずれの種・品種においてもアスコルビン酸含量の変動はそれほど大きいものではなかった。しかし、種・品種を通じた変動の一定の傾向は無く、増加するもの、減少するもの、ほとんど変化しないものがあった。その変動パターンと類縁関係あるいは成熟期との関係は不明瞭であった。ただし、従来これほど多数の種・品種のアスコルビン酸含量

の季節的変動を調査した報告は無く、変動パターンが種・品種によって異なることを明らかにすることができた。

DPPH ラジカル消去能はアスコルビン酸含量に強く影響されるが、その季節的変動パターンはアスコルビン酸含量のものと若干異なった。DPPH ラジカル消去能において明瞭に低下したものは桜島コミカンだけで、ほぼ変動しなかったシークニン（辛）を除いた8品種は、程度の差はあるもののすべて上昇した。このことはカンキツにおいて、アスコルビン酸以外にDPPH ラジカル消去能に影響を及ぼす種々の物質が存在することを示唆している。ただし、成熟に伴いDPPH ラジカル消去能が大幅に上昇したケラジミカンおよび‘不知火’では、アスコルビン酸含量も大幅に増加しており、DPPH ラジカル消去能の季節的変動に及ぼすアスコルビン酸の重要性も確認できた。

本研究においては、1種・品種において1樹のみを供試した。そのため、得られたデータが厳密に種・品種間差異であるか否かについての疑問が残る。このため、2か年において‘大津4号’だけではあるが、アスコルビン酸含量およびDPPH ラジカル消去能の樹間差異について検討した。その結果、両年とも得られたデータに樹間差異は認められなかったため、本研究結果は種・品種間差異を示しているものと判断した。しかし、アスコルビン酸含量およびDPPH ラジカル消去能ともに年次間における相関係数は、高かったものの、定量値は完全には一致しなかった。泉ら（1990）は、ウンシュウミカンにおいて日照条件の良い果実でアスコルビン酸含量が高いことを報告している。同様の結果はキンカンでも得られている（Kondoら、2005）。余ら（2004）はユズ果汁のアスコルビン酸含量が産地によって異なることを示した。このようにアスコルビン酸含量は栽培環境条件によっても変動するため、今後はアスコルビン酸含量とその影響下にあるDPPH ラジカル消去能を増加させる更なる条件解明が必要となろう。

以上、多数の品種を用いた本研究の結果、カンキツ果汁におけるアスコルビン酸含量およびDPPH ラジカル消去能の種・品種間差異、種・品種ごとの季節的変動が明らかになった。さらにアスコルビン酸含量がDPPH ラジカル消去能に強く影響していることを示すことができた。これらはカンキツの機能性に関する重要な知見であり、利用における基礎データとなる。また、果実の商品性が高く、その生産が増加している‘せとが’および‘天草’（増田、2007）は、極めてアスコルビン酸含量が多く、DPPH ラジカル消去能が高かった。この結果は両品種の消費および生産拡大の一助になるものと考えられる。

## 摘 要

カンキツにおける果汁中のアスコルビン酸含量およびDPPH ラジカル消去能の種・品種間差異について検討した。2006年度においては41種・品種を供試した。アスコルビン酸含量の最高値は‘天草’の $50.0 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ 、最低値

はシーターの  $8.2 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  であった. 平均値は  $26.6 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  であった. DPPH ラジカル消去能も ‘天草’ で最も高く ( $3.49 \text{ nmol}^{-1} \mu\text{L}$  あたり Trolox 相当量), シーターで最も低かった ( $0.64 \text{ nmol}$ ). 平均値は  $1.96 \text{ nmol}$  であった. アスコルビン酸含量と DPPH ラジカル消去能との間には 1% 水準で有意な高い相関関係が認められた ( $r = 0.859$ ). 2006 年度と 2007 年度の両年度にわたって供試した 13 種・品種において, アスコルビン酸含量の両年度間の相関係数は 1% 水準で有意な  $r = 0.843$  で, DPPH ラジカル消去能においても, 両年度間の相関係数は 1% 水準で有意な  $r = 0.951$  であった. 2007 年度において, 1 月のアスコルビン酸含量が 10 月よりも増加したものが 6 種・品種, 減少したものが 3 種・品種であった. ケラジミカンの増加および ‘ソバ’ と桜島コミカンの減少は大きかった. DPPH ラジカル消去能は, 10 月に比べて 1 月の測定値が上昇したものが 8 種・品種で, 全体に上昇傾向にあった. 特に, ケラジミカンおよび ‘不知火’ においては, 上昇が著しかった.

### 引用文献

- 稲垣長典. 1985. ビタミン C. p. 1–29. 日本ビタミン学会編著. ビタミン学実験法 II 水溶性ビタミン. 東京化学同人. 東京.
- 石川 (高野) 祐子. 1999. 果実に含まれる抗酸化成分と健康. 果実日本. 54 (11): 73–75.
- 泉 秀美・伊東卓爾・吉田保治. 1990. 樹冠内・外層の着果位置別にみたウンシュウミカン果実の発育中における糖とアスコルビン酸含量について. 園学雑. 58: 877–883.
- 金城秀安. 2000. 沖縄県の産地の概況. p. 21–41. 特産のくだもの シイクワシャー. 日本果樹種苗協会. 東京.
- 小嶋道之・宮下淳一・前田龍一郎・稲川 裕・村松裕司. 2005. プラム中の抗酸化活性を有する機能性成分. 食科工. 52: 1–5.
- Kondo, S., R. Katayama and K. Uchino. 2005. Antioxidant activity in meikwa kumquat as affected by environmental and growing factors. Environ. Experiment. Bot. 54: 60–68.
- 近藤 悟・津田和彦・武藤徳男・中谷宗一. 2002. カンキツ果実の発育中における抗酸化機能の推移. 園学研. 1: 63–66.
- 黒崎敏晴・川上いつゑ. 1974. 温州ミカンの果実含有成分の組織化学的ならびに生化学的研究 (第 1 報) 生育過程中的アスコルビン酸の分布とその含有量の変化について. 園学雑. 43: 189–193.
- 増田哲男. 2007. 果樹の新品種育成の動きと注目される新品種. 中央果実基金通信. 86: 9–17.
- 文部科学省. 2005. 五訂増補日本食品標準成分表. <[http://www.mext.go.jp/b\\_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/toushin/05031802.htm](http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/toushin/05031802.htm)>
- 小川一紀. 2001. ビタミン C は果物から. 果実日本. 56 (7): 120–121.
- 須田郁夫. 2000. 抗酸化機能. p. 218–223. 篠原和毅・鈴木建夫・上野川修一編著. 食品機能研究法. 光琳. 東京.
- 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. 52: 462–471.
- Szeto, Y. T., B. Tomlinson and I. F. F. Benzie. 2002. Total antioxidant and ascorbic acid content of fresh fruits and vegetables: implications for dietary planning and food preservation. British J. Nutrition 87: 55–59.
- Yoshizawa, Y., K. Sakurai, M. Asari, J. Soejima and N. Murofushi. 2005. Comparison of antiproliferative and antioxidant properties among nineteen apple cultivars. HortScience 40: 1204–1207.
- 余 小林・徐 歩前・沢村正義. 2004. 産地別ユズ果汁の糖, 有機酸およびアスコルビン酸含量の高速液体クロマトグラフィーによる分析. 園学雑. 73: 293–298.