

# MA包装が青切りシークワシャー果実(Citrus depressa Hayata)の鮮度保持,ポリメトキシフラボン類,シネフリン,アスコルビン酸,ラジカル消去能活性等に及ぼす影響

誌名	日本食品保蔵科学会誌
ISSN	13441213
著者名	宮城,一菜 古賀,信幸 比嘉,敦 栗國,佳史 山本,健太 和田,浩二 太田,英明
発行元	日本食品保蔵科学会
巻/号	37巻2号
掲載ページ	p. 51-59
発行年月	2011年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



# MA包装が青切りシークワシャー果実(*Citrus depressa* Hayata)の鮮度保持, ポリメトキシフラボン類, シネフリン, アスコルビン酸, ラジカル消去能活性等に及ぼす影響

宮城 一葉<sup>\*1</sup>・古賀 信幸<sup>\*1</sup>・比嘉 敦<sup>\*2</sup>・栗國 佳史<sup>\*2</sup>  
山本 健太<sup>\*1</sup>・和田 浩二<sup>\*3</sup>・太田 英明<sup>\*1§</sup>

\*1 中村学園大学栄養科学部栄養科学科

\*2 沖縄県農業研究センター名護支所

\*3 琉球大学農学部応用生物学科

## Effect of Modified Atmosphere Packaging on Freshness Retention, Polymethoxylated Flavones, Synephrine, Ascorbic Acid, and the Radical Scavenging Activity of Unripe Green Shiikuwasha (*Citrus depressa* Hayata) Fruit

MIYAGI Kazuna<sup>1\*</sup>, KOGA Nobuyuki<sup>\*1</sup>, HIGA Atsushi<sup>2\*</sup>, AWAGUNI Yoshihumi<sup>\*2</sup>,  
YAMAMOTO Kenta<sup>\*1</sup>, WADA Koji<sup>\*3</sup> and OHTA Hideaki<sup>\*1§</sup>

\*1 Department of Nutritional Sciences, Nakamura Gakuen University,  
5-7-1, Befu, Johnan-ku, Fukuoka 814-0198

\*2 Okinawa Prefectural Agricultural Research Center, 4605-3, Nago, Nago-shi, Okinawa 905-0012

\*3 Faculty of Agriculture, University of the Ryukyus, 1, Senbaru, Nishihara-cho, Okinawa 903-0213

We investigated the effect of modified atmosphere (MA) packaging on freshness retention; contents of polymethoxylated flavones (nobiletin, tangeretin, and sinensetin), synephrine, and ascorbic acid; and 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical-scavenging activity in unripe green Shiikuwasha (*Citrus depressa* Hayata) when it was stored at 5, 10 and 25°C, using sealed micro-perforated polypropylene (PP) film bags (film No.1: oxygen permeability, 160 ml · bag<sup>-1</sup> · day<sup>-1</sup> · atm<sup>-1</sup>; film No.2: oxygen permeability, 420 ml · bag<sup>-1</sup> · day<sup>-1</sup> · atm<sup>-1</sup>). The appearance (greenness) was used as an index of the freshness of fruit; the freshness of fruit stored for 4 months in film No.1 at 5°C, for 3 months in film No.1 at 10°C, and for 1 month in both films (No.1 and No.2) at 25°C was compared with that of fruit stored for 2 weeks in holed PP film bag. The chemical contents in the fruits investigated at the beginning of storage, were as follows: nobiletin, 419.4 mg/100 g freeze-dried peel; synephrine, 536.4 mg/100 g freeze-dried peel and 25.6 mg/100 ml juice; ascorbic acid, 34.4 mg/100 g fresh peel and 9.6 mg/100 ml juice. DPPH radical-scavenging activity was 99.4 μmol-Trolox equivalent/100 g fresh peel. In the fruits stored for 3 months in film No.1, the decrease rate of chemical content in the peel was 23% for nobiletin and 35% for synephrine. Ascorbic acid in the fresh fruits stored for 3 months at 5°C decreased by 67% for peel and 39% for juice, while DPPH activity of peel decreased by 20%. These data showed that MA packaging using film No.1 at 5°C was the most suitable condition for storing unripe green Shiikuwasha in terms of freshness retention; contents of polymethoxylated flavones, synephrine, and ascorbic acid; and radical-scavenging activity.

(Received Apr. 26, 2010; Accepted Jan. 19, 2011)

**Key words:** Shiikuwasha (*Citrus depressa* Hayata), modified atmosphere packaging, polymethoxylated flavones, nobiletin, synephrine  
シークワシャー, MA包装, ポリメトキシフラボン類, ノビレチン, シネフリン

\*1 〒814-0198 福岡県福岡市城南区別府5-7-1

§ Corresponding author, E-mail: hohta@nakamura-u.ac.jp

\*2 〒905-0012 沖縄県名護市字名護4605-3

\*3 〒902-0213 沖縄県中頭郡西原町字千原1番地

シークワシャー (*Citrus depressa* Hayata) は、南西諸島から台湾の山地に分布するカンキツで、沖縄では長寿村として知られている大宜味村を中心に、名護市屋部、勝山、伊豆味などの本島北部で商業的に生産されている。シークワシャーの一部は酸味料や生食用となるが、ほとんどは果汁飲料として加工されているのが現状である。

最近カンキツ類の中でも、シークワシャーの果実や葉は、機能性成分であるポリメトキシフラボン類 (PMF) のノビレチン、タンゲレチン、シネンセチン等を含み、特にノビレチンを多く有することが明らかにされている<sup>11,2)</sup>。ノビレチンは、マトリックスメタロプロテアーゼやプロスタグランジンE<sub>2</sub>の産生を抑制し、骨髄の線維芽細胞の増殖を妨げることが報告されている<sup>3)</sup>。この作用は関節の軟骨保持に寄与し、リウマチ性関節炎や骨関節炎でのパンス形成を減少することが期待されている。また、ノビレチンは、ホルボールエステルによって誘発された皮膚炎、酸化的ストレス、腫瘍の増殖に抑制傾向を示し<sup>4)</sup>、赤血球の凝縮や沈降の減少作用があることも報告されている<sup>5)</sup>。さらに、PMFの1種であるタンゲレチンにもHL-90細胞中で効果的にアポトーシスを引き起こすことが報告されている<sup>6)</sup>。他方、アドレナリンと同様に交感神経作用作用をもち、脂肪組織の代謝を活性化するフェンチルアミン誘導体であるシネフリン<sup>7,8)</sup>は温州みかん等に存在することが報告されている<sup>9)</sup>。この生理作用を利用して本成分を高濃度含むダイダイ (*C. aurantium*) などからの抽出物は、痩身剤の活用も図られており<sup>10,11)</sup>、近年、シークワシャー中に存在することが示唆される<sup>12)</sup>。これらPMFおよびシネフリンのような生理機能性成分が注目されるに至っている。

シークワシャー中のPMF、シネフリン等の機能性成分含量は成熟果よりも未熟果に多く含まれるため<sup>12,13)</sup>、青切り果実としての付加価値を高め、スタチ、カボスのように青切りでの香酸味カンキツとしての青果販売に期待が寄せられている。しかし、これまで青切りの青果としての販売実績は浅く、包装方法に関する技術的蓄積もない。本報では、青切りシークワシャーの流通過程での品質保持を目的として、微細孔フィルムを用いるMA包装による鮮度保持効果を確認し、PMF、シネフリン等に及ぼす影響を調査した。

## 実験方法

### 1. 試料

2009年10月14日に沖縄県本島北部の名護市勝山地区より入手した青切りシークワシャー果実 (勝山クガニ、平均果重: 20.9 ± 3.0 g) を使用した。

### 2. 包装材

フィルムは、住友ベークライト製の微細孔ポリプロピレンフィルム (以下PP) 2種、有孔フィルム1種を用いて3つの試験区を設定した。3種類とも、サイズは120 × 150 mm、厚さ0.03 mmである。このとき密封区として

Film No.1 (酸素透過度: 160 ml · bag<sup>-1</sup> · day<sup>-1</sup> · atm<sup>-1</sup>, 23°C) およびFilm No.2 (酸素透過度: 420 ml · bag<sup>-1</sup> · day<sup>-1</sup> · atm<sup>-1</sup>, 23°C)、対照とした有孔区Film No.3 (径5.0 mm, 穴4個) を設けた。

シークワシャーを包材の中に4個入れ、ヒートシールにて密封後、5, 10, 25°Cのインキュベーター (三洋電機MIR-153) で3か月保蔵した。なお、保蔵した果実は2週間ごとに開封し、化学成分の分析および官能評価を行った。果実試料は果皮と果肉に分離後、そのまま生の状態で使用する方法には生果皮として利用した。また、凍結乾燥果皮として用いる測定には、-30°Cで冷凍後、真空凍結乾燥機 (東西通商Freezvac-IS2M) にて乾燥し、0.05 mmの篩にかけて試験に供した。果肉は手搾り後、果汁として分析を行うまで-30°Cにて冷凍保存した。

### 3. 測定項目

官能評価: 官能評価は総合的品質を5段階尺度法 (5: 収穫時の新鮮さ, 3: 商品性の限界, 1: 食用不能)<sup>14)</sup>で表し、官能評価経験のあるパネリスト6名 (22~26歳の女性) で評価し、結果を平均値で示した。

PMF測定: 標準品ノビレチン、タンゲレチン (和光純薬工業, 大阪)、シネンセチン (フナコシ, 東京) の3種類をメタノール-DMSO (1:1) で溶解し、0.5 mg/mlの標準溶液とした。

凍結乾燥果皮試料0.5 gに70%エタノール10.0 mlを添加し、3分間ホモジナイズした。超音波抽出 (10 min) を行い、遠心分離 (5,000 rpm × 5 min) 後、その上清液をAdvantec製のシリンジフィルター (φ0.45 μm) で濾過し、HPLC分析に供した。また、果汁試料3.0 mlにエタノール7.0 mlを添加攪拌後、超音波抽出 (30 min) を行った。上清液をフィルター (φ0.45 μm) で濾過後、HPLC分析に供した<sup>1)</sup>。

HPLC条件は以下のとおりである。

カラム: Hypersil ODS (φ4.0 × 125 mm, 5 μm)

移動相: 60%メタノール-10 mMリン酸

流速: 1.0 ml/min

カラム温度: 40°C

注入量: 10 μl

検出波長: 340 nm

シネフリン測定: シネフリン標準品 (シグマアルドリッチジャパン, 東京) を移動相で溶解し、0.2 mg/mlの標準溶液とした。

凍結乾燥果皮試料0.2 gに精製水10.0 mlを加え、振盪抽出 (30 min) を行い、遠心分離 (4,000 rpm × 15 min) 後、上清液をとり、同様の操作を2回繰り返して最終的に20.0 mlに定容した。その抽出液をフィルター (φ0.45 μm) 濾過後、HPLC分析に供した。果汁試料は手搾り後、濾過 (φ0.45 μm) した溶液を試料溶液としてそのままHPLC分析に供した。

HPLC条件は以下のとおりである<sup>12)</sup>。

カラム: Develosil ODS-5 (φ4.6 × 250 mm, 5 μm)

移動相：アセトニトリル-H<sub>2</sub>O (2 : 98) - 10 mM  
リン酸  
流速：0.8 ml/min  
カラム温度：35℃  
注入量：5  $\mu$ l  
検出波長：223 nm

DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) ラジカル消去能測定：生果皮試料2.0 gを80%エタノールにて抽出し、25.0 mlに定容後<sup>15)</sup>、ろ過し (Advantec No.2, 直径55 mm)。山口ら<sup>16)</sup>の方法に従い、DPPH-HPLC法を用いて測定した。なお、結果はTrolox換算値として示した。

HPLC条件は以下のとおりである。

カラム：TSK-GEL OCTYL-80TS ( $\phi$ 4.6  $\times$  150 mm, 5  $\mu$ m)  
移動相：70%メタノール溶液  
流速：1.0 ml/min  
カラム温度：40℃  
検出波長：517 nm

色調測定：果実試料の色調の測定はその表面をハンター色差計 (日本電色工業 SZ-Σ90) により測定した。シークワシャー果実試料をそのまま測定に供し、果実の周囲を6か所測りその平均をとった。その反射によるL\*, a\*, b\*値をL · b/|a|<sup>17)</sup>の式を用いて計算し、その値で黄色化の程度を表した。

雰囲気ガスの測定：袋内ヘッドスペース部に蓄積した二酸化炭素および酸素の測定にはガスクロマトグラフ (島津製作所 GC-8 A, TCD検出器) を用いた。袋の表面にゴムシール (東レエンジニアリング粘着ゴム板酸素計用) を貼り、その部分を通してHamilton製のガスタイトシリンジを用いてガスを一定量 (1.0 ml) 採取し、分析に供した<sup>18)</sup>。測定に用いた袋数は、各保蔵温度区のFilm No.1, No.2で計6袋であった。

ガスクロマトグラフの分析条件は以下のとおりである。

カラム：Porapak Q (0.5 cm i.d.  $\times$  200 cm) とMolecular Sieve13 (0.5 cm i.d.  $\times$  200 cm) の並列カラム  
カラム温度：80℃  
注入口温度：100℃  
検出器温度：80℃  
キャリアガス：He (40 ml/min)

アスコルビン酸測定：アスコルビン酸はSAWAMURA<sup>17)</sup>らの方法に準じて測定した。標準溶液はアスコルビン酸の標準品 (和光純薬工業, 大阪) を2%メタリン酸液で溶解し、最終濃度0.1 mg/mlに調整した。

生果皮2.0 gを80%エタノールにて抽出した上清液を被験溶液とし、遠心分離後の試料上清液300  $\mu$ lにエタノール600  $\mu$ l, 8%メタリン酸液300  $\mu$ lを加え、攪拌混合後、遠心分離 (4,000 rpm  $\times$  15 min) した。総アスコルビン酸は、水硫化ナトリウムで還元型アスコルビン酸に還元してHPLCで分析する方法を用いた。

HPLC条件は以下のとおりである。

カラム：LiChrospher100:RP-18 ( $\phi$ 4.0  $\times$  250 mm, 5  $\mu$ m)  
移動相：0.2%メタリン酸液  
流速：0.76 ml/min  
カラム温度：40℃  
注入量：20  $\mu$ l  
検出波長：243 nm

なお、HPLC分析に使用した装置はすべて島津製作所のLC-10ADvpシリーズを用いた。

HPLC分析、一般分析および品質指標の値は、平均値 (n = 3) で示した。

## 実験結果

### 1. 外観の変化

保蔵中におけるシークワシャーの外観品質に関する総合評価の結果をFig.1に示した。

供試した包材の特性により、保蔵中の品質に差異が認められた。すなわち、25℃の対照区であるFilm No.3では、3日目から萎びと果皮の黄色化が進み、9日目には商品性を失っていた。これに対して、Film No.2 (酸素透過度420 ml  $\cdot$  bag<sup>-1</sup>  $\cdot$  day<sup>-1</sup>  $\cdot$  atm<sup>-1</sup>) では6週目までは商品性を保持していた。一方、今回の保蔵条件では、5℃区、Film No.1 (酸素透過度160 ml  $\cdot$  bag<sup>-1</sup>  $\cdot$  day<sup>-1</sup>  $\cdot$  atm<sup>-1</sup>) の鮮度保持が優れており、12週目すなわち約3か月経過した後も果実試料は緑色の状態で鮮度が保持されていた。最終的に果実の緑色を保持した期間は、25℃区のFilm No.1, No.2で約1か月、10℃区のFilm No.1で約3か月、5℃区のFilm No.1で約4か月となった。

### 2. PMF量の変化

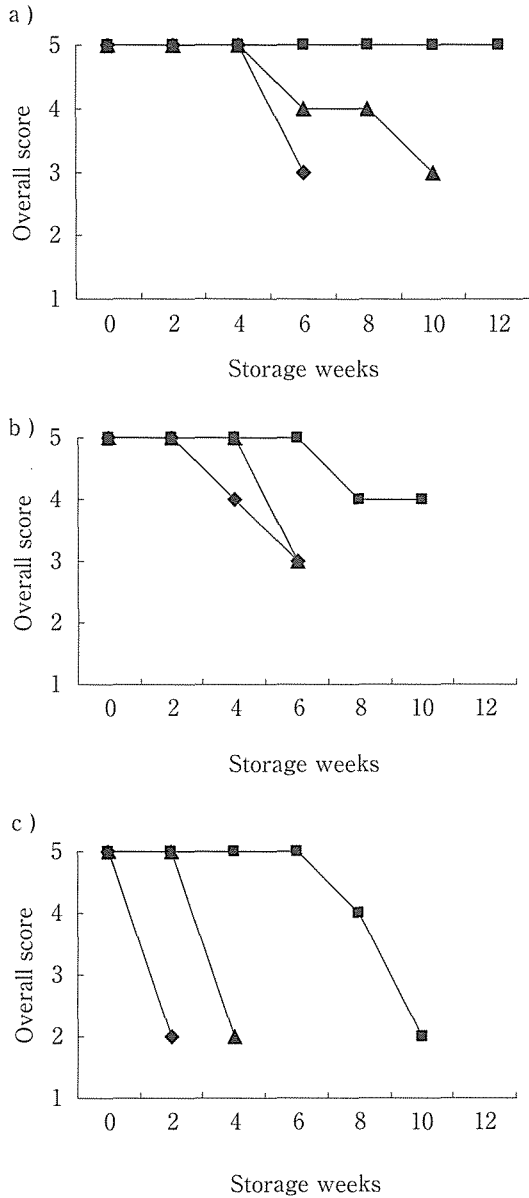
シークワシャー果皮の保蔵中におけるPMFのうち、その主要成分であるノビレチン量の5℃区と25℃区の変化をFig.2に示した。

果皮中のPMF (タンゲレチン, シネンセチンの結果は未掲載) 量を分析した結果、各フィルムおよび各温度区で比較すると保蔵に伴い減少した。果皮の保蔵期間中の変化を示すと、5℃区で試験開始時の419.4mg/100gから3か月目ではFilm No.1は23.0%, Film No.2は27.9%, Film No.3は10.6%減少した。また、同じく25℃区では、Film No.1は23.0%, Film No.2は24.0%, Film No.3は20.7%低下した。

ノビレチンの保蔵期間中の変化は、すべての区とも3か月の保蔵において80%前後保持されることが判明した。さらに、最も鮮度保持が長期間であった5℃区のFilm No.1においては、ノビレチン量は3か月時で322.8 mg/100g存在し、試験開始時に比較してその減少割合は23.0%程度であった。

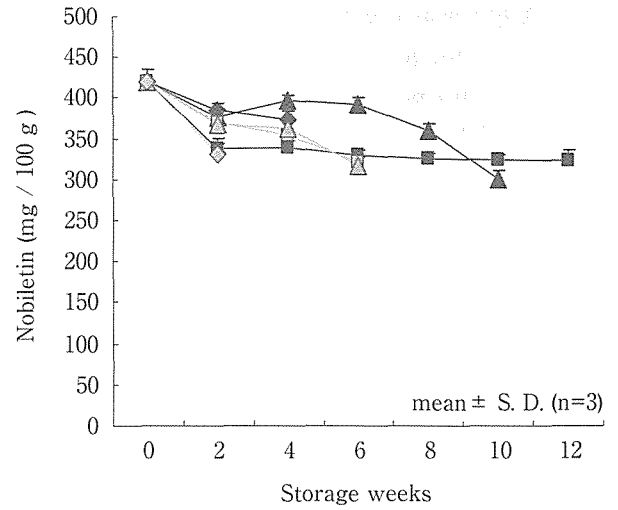
### 3. シネフリン量の変化

保蔵中における果皮および果汁中のシネフリン量の5℃区と25℃区の変化をFig.3に示した。



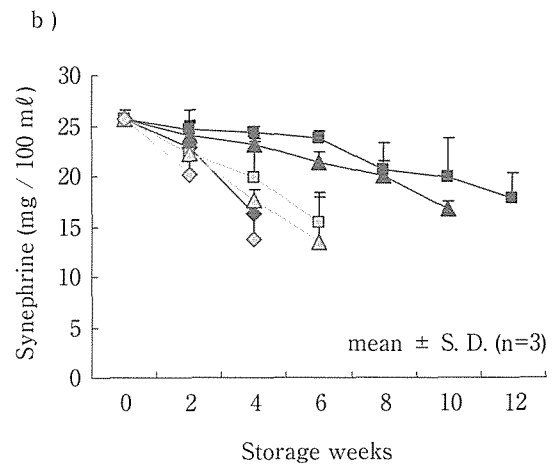
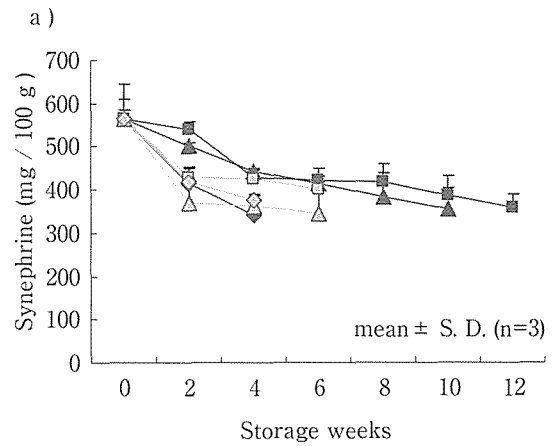
**Fig.1** Effects of plastic films on the overall score of Shiiikuwasha by sensory evaluation during storage at 5, 10, and 25°C

a) Film No.1 : Oxygen permeability,  $160 \text{ ml} \cdot \text{bag}^{-1} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ; b) Film No.2 : Oxygen permeability,  $420 \text{ ml} \cdot \text{bag}^{-1} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ; c) Film No.3 (perforated film) : diameter of hole, 5 mm; number of holes, 4; Film size,  $120 \times 150 \text{ mm}$ ; film thickness, 0.03mm  
 ■ 5° C, ▲10° C, ◆25° C  
 Overall score, 5; freshness at harvest, 3; fair (salable), 1; inedible



**Fig.2** Effects of plastic films on the nobiletin content in Shiiikuwasha (freeze-dried peel) during storage at 5°C and 25°C

■ 5° C, Film No.1; ▲ 5° C, Film No.2; ◆ 5° C, Film No.3  
 □ 25° C, Film No.1; △ 25° C, Film No.2; ◇ 25° C, Film No.3  
 Shown in Fig.1 for the legend of the film



**Fig.3** Effects of plastic films on the synephrine content in Shiiikuwasha (freeze-dried peel and juice) during storage at 5°C and 25°C

a) Freeze-dried peel, b) Juice  
 Symbols are the same as Fig.2  
 Shown in Fig.1 for the legend of the film

果皮および果汁中のシネフリン量を分析した結果、各フィルム、各温度区で比較すると、長期間の保蔵においても鮮度保持効果がみられた先のノビレチンと同様に両者とも保蔵に伴い徐々に減少した。5℃区において、果皮で開始時の536.4 mg/100 gがFilm No. 1は12週目で358.1 mg/100 g、Film No. 2は10週目で354.8 mg/100 g、Film No. 3は4週目で341.2 mg/100 gとなり、それぞれ36.4%、37.0%、36.4%減少した。また、果汁では保蔵開始時の25.6 mg/100 mlがFilm No. 1は17.8 mg/100 ml、Film No. 2は16.7 mg/100 ml、Film No. 3は16.3 mg/100 mlと、それぞれ30.5%、34.8%、36.3%程度の低下となった。また、果皮と果汁中のシネフリン減少率を比較したところ、果皮は5℃区3か月のときFilm No. 1 36.4%、Film No. 2 37.0%、Film No. 3 39.4%となり、25℃区ではFilm No. 1 29.0%、Film No. 2 38.9%、Film No. 3 33.1%であった。他方、果汁では5℃区3か月のときFilm No. 1 30.5%、Film No. 2 34.8%、Film No. 3 36.3%となり、25℃区ではFilm No. 1 40.2%、Film No. 2 47.7%、Film No. 3 46.5%と果皮のほうが比較的高く保持されていた。

#### 4. ラジカル消去能の変化

5℃区と25℃区におけるシークワシャー果皮中のラジカル消去能の変化をFig. 4に示した。

ラジカル消去能においても保蔵期間が長くなるのに伴い減少した。特にFilm No. 3の25℃区の場合、その減少量は大きく、試験開始時のTrolox換算99.4  $\mu\text{mol}/100\text{g}$ が、商品性を失った2週目には52.9  $\mu\text{mol}/100\text{g}$ と50%程度減少していた。一方、5℃区保蔵におけるラジカル消去能は、減少は認められるものの、その低下速度は25℃区に比較すると緩慢であり、前述した外観の変化において、10週目の時点で評価値5であるFilm No. 1では79.3  $\mu\text{mol}/100\text{g}$ 、Film No. 2では商品性の限界である評価値3を示したが、その値は79.9  $\mu\text{mol}/100\text{g}$ であり、両者とも20%程度の減少に留まっていた。

#### 5. 色調測定

10℃区と25℃区における外観の色調変化をFig. 5に示した。

5℃区の3種類のフィルム、10℃区および25℃区のFilm No. 1では果実の際立った色調の変化はみられなかった。一方、10℃区のFilm No. 2では試験開始時のL・b/|a|値39.8から、6週目では257.8とL・b/|a|値が増大し始め、8週目526.7、10週目936.3、12週目1611.8と試験開始時に比較して約40倍も増加し顕著な黄色化を示した。Film No. 3もFilm No. 2と同様に6週目からL・b/|a|値が増大し始め、10週目ではその値が1364.7となった。25℃区においては、L・b/|a|値に大きな変化はなく、果実の黄色化はみられなかったが、早い時期から果実が萎びていた。なお、10℃区Film No. 1は8週目以降、10℃区Film No. 3は10週目以降、25℃区は6週目以降から果実が腐敗したため測定不可と判断した。

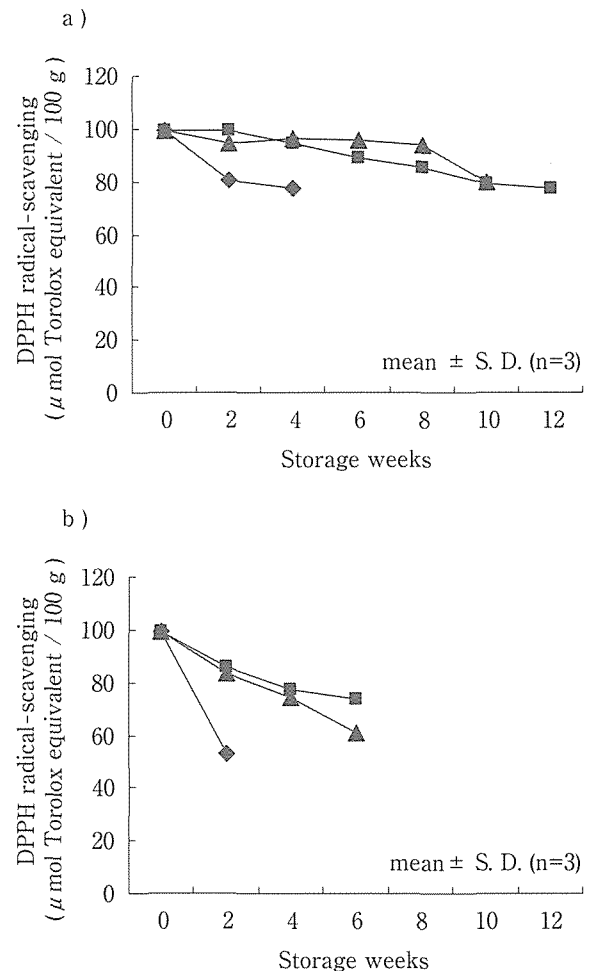


Fig. 4 Effects of plastic films on the DPPH radical-scavenging activity in Shiiquwasha (fresh peel) during storage at 5°C and 25°C

a) 5°C, b) 25°C

■Film No. 1, ▲Film No. 2, ◆Film No. 3

Shown in Fig. 1 for the legend of the film

最終的にシークワシャー果実が黄色化したのは、25℃区、6個、10℃区51個、5℃区4個であった。

#### 6. 袋内の雰囲気ガス濃度の変化

袋内の二酸化炭素および酸素の変化をTable 1に示した。

二酸化炭素濃度は保蔵開始から徐々に上昇し、試験期間の間に、Film No. 1の5℃区では3.0%から11.4%に上昇した。また、10℃区では7.0%から17.0%へ、25℃区では2.1%から10.5%へと上昇した。Film No. 2もFilm No. 1と同じように上昇したが、5~7%の上昇に留まり、しかも、保蔵温度による顕著な差はみられなかった。一方、酸素濃度は二酸化炭素濃度とは逆の傾向を示し、大気と同じ20%前後から保蔵経過とともに徐々に減少した。Film No. 1では5℃区の試験開始17.4%から12週目では8.4%、10℃区の試験開始12.3%から10週目では5.8%、25℃区の試験開始18.3%から6週目では6.2%と

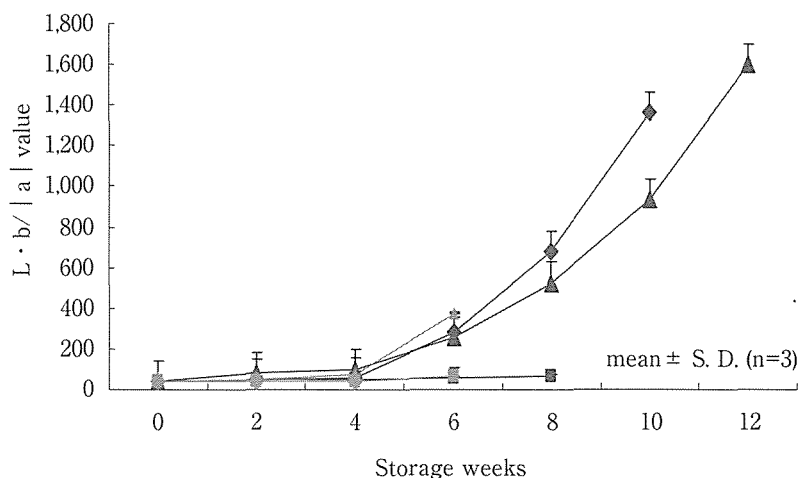


Fig. 5 Effects of plastic films on the  $L \cdot b / |a|$  value of Shikuwasha during storage at 10°C and 25°C

■10°C, Film No. 1 ; ▲10°C, Film No. 2 ; ◆10°C, Film No. 3  
 □25°C, Film No. 1 ; △25°C, Film No. 2 ; ◇25°C, Film No. 3  
 Shown in Fig.1 for the legend of the film

Table 1 Change in carbon dioxide and oxygen concentration (%) inside the Film No.1 and Film No.2 during storage at 5, 10 and 25°C

Film No. 1						
Storage weeks	5 °C		10°C		25°C	
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
0	3.0±0.15	17.4±0.02	7.0±0.19	12.3±0.16	2.1±0.14	18.3±0.22
2	2.8±0.03	17.1±0.03	9.5±0.03	12.1±0.13	5.8±0.28	12.3±0.07
4	3.1±0.02	17.0±0.02	10.7±0.09	10.6±0.16	7.0±0.12	7.8±0.14
6	5.5±0.03	15.0±0.07	10.0±0.15	9.4±0.19	10.5±0.12	6.2±0.12
8	7.0±0.07	12.2±0.08	15.4±0.86	9.7±0.76	—	—
10	8.3±0.10	12.3±0.05	17.0±0.15	5.8±0.07	—	—
12	11.4±0.05	8.4±0.07	—	—	—	—
mean ± S.D. (n = 3)						
Film No. 2						
Storage weeks	5 °C		10°C		25°C	
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
0	2.8±0.01	17.7±0.08	4.3±0.17	16.3±0.17	1.8±0.25	18.6±0.33
2	2.7±0.08	17.9±0.11	5.5±0.13	15.3±0.18	2.7±0.25	17.7±0.28
4	2.9±0.02	17.7±0.02	5.9±0.12	15.1±0.15	5.8±0.33	13.7±0.28
6	2.7±0.01	17.8±0.04	5.9±0.07	13.7±0.12	7.1±0.33	13.8±0.33
8	5.0±0.09	15.1±0.09	—	—	—	—
10	5.8±0.05	13.7±0.07	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—
mean ± S.D. (n = 3)						

なった。一方、Film No.2では、試験期間中に14%程度までの減少に留まった。なお、Film No.3(5°C区、10°C区、25°C区)は、包材に有孔PPを使用したことから、結果は大気組成(二酸化炭素:0.04%、酸素:21%、窒素:78%)と大差がなかった。

#### 7. アスコルビン酸量の変化

アスコルビン酸量の5°C区と25°C区の変化をFig.6に表した。

分析した各成分と同様に両温度区とも果皮、果汁中のアスコルビン酸量は保蔵経過に伴って低下した。3か月時点の5°C区保蔵のアスコルビン酸量をみると、果皮で

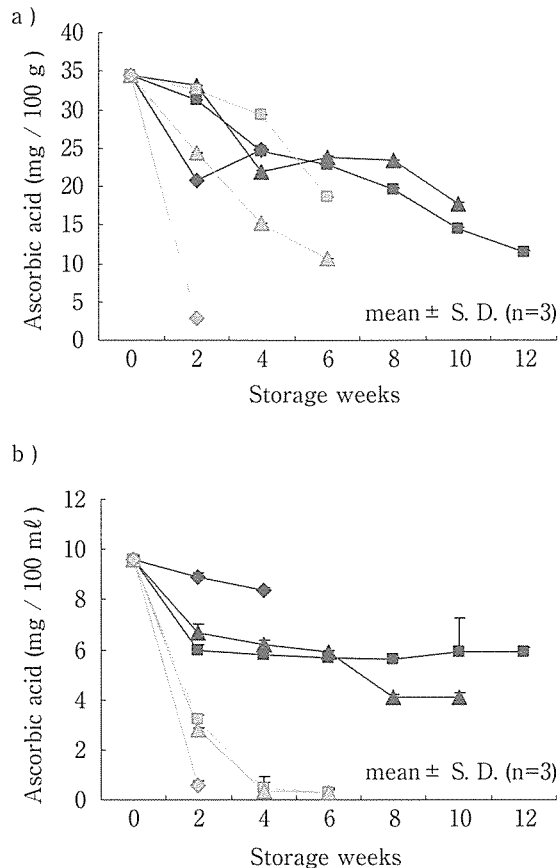


Fig. 6 Effects of plastic films on the ascorbic acid content in Shikuwasha (fresh peel and juice) during storage at 5°C and 25°C

a) Fresh peel, b) Juice

Symbols are the same as Fig. 2

Shown in Fig. 1 for the legend of the film

は67%程度、果汁では39%程度減少した。しかし、その低下速度はほかの成分の減少速度よりも大きく、特に25°C区では、大気と同じ組成をもつ対照のFilm No. 3で、果皮は保蔵開始時の34.4 mg/100 gから2週目には2.9 mg/100 g、果汁は保蔵開始時の9.6 mg/100 mlから2週目では0.6 mg/100 mlとなり、それぞれ91.6、93.9%と顕著な減少を示した。

## 考 察

青果物の鮮度保持では、雰囲気ガス濃度組成を低酸素・高二酸化炭素にすることにより、鮮度保持期間が延長されることが知られている<sup>18)</sup>。特に、プラスチックフィルムのガス透過度と青果物の呼吸作用によって、簡易に低酸素・高二酸化炭素状態が得られるModified Atmosphere (MA) 貯蔵は、その簡便さから多くの実用的研究がなされ、安価で手軽な鮮度保持方法として普及している<sup>19)</sup>。さらに、近年では、ピッキング（くぼみなどの症状）<sup>18)</sup>等の障害を防止する目的で、PPに微細な孔を開け、凹凸を施し、ガス透過度を改良したフィルムが開発され、これらフィルムを適用した応用研究も実

施されている<sup>20)</sup>。

近年、PMFやシネフリン等の機能性成分が豊富に含まれるシークワシャー果実が注目される中、それらの成分が成熟果より青切りなどの未熟果に高濃度含有することも確認されている<sup>12), 13)</sup>。このことから、シークワシャー青切り果実に対する関心も高まってきている。

本研究では、青切りシークワシャー果実のMA包装による品質保持を調査するため、鮮度保持に対する効果とともに、PMF、シネフリン等各成分に及ぼす影響を調査した。

外観の変化で最終的に果実の緑色を保持した期間は、25°C区のFilm No. 1, No. 2で約1か月、10°C区のFilm No. 1で約3か月、5°C区のFilm No. 1で約4か月となった。また、鮮度保持期間をほかの青切りカンキツと比較するとスタチ<sup>21)</sup>、カボス<sup>22)</sup>は10°C区保蔵で2か月程度、ユズ<sup>23)</sup>は5°C区保蔵において脱緑が1か月で現れると報告されている。これらの報告から、今回検討したシークワシャーにおいては、スタチ、カボスと同程度の鮮度保持期間であることが確認された。

ノビレチンおよびシネフリンの変化は果皮、果汁ともに各フィルムおよび各温度区で保蔵経過に伴い低下傾向にあった。保蔵期間を通した変化について、シネフリンにおいては果皮に比較して果汁での減少がやや大きく、一方、ノビレチンは温度間の目立った差はみられなかった。3か月保蔵における両成分の平均減少割合はノビレチン23.0%程度、シネフリン35.0%程度と比較的安定していた。

外観の色調測定で最もL・b/|a|値の大きな変化がみられた温度区は10°C区であり、その値が試験開始時から比較して約40倍も増加し、顕著な黄色化を示した果実試料もあった。ポリエチレン包装を用いたカボスの貯蔵試験<sup>22)</sup>では、温度が低いほどL\*, a\*, b\*値が低く、緑色保持効果があり、a\*値よりもL\*値、b\*値のほうが数値に変化がみられた。さらに、北川ら<sup>21)</sup>は、スタチの貯蔵には温度が重要であるとしており、シークワシャーのL\*, a\*, b\*値の変化はこれらの報告と同様であった。10°C区の黄色化がほかの温度区に比較して大きく進んでいることからシークワシャーにおいても保蔵温度の影響が大きいと推察された。

これまで適正なMA条件下のガス濃度として、5°C以下では、ユズ<sup>23)</sup>は二酸化炭素4~5.5%、カボス<sup>22)</sup>は二酸化炭素5%、酸素10%前後とされている。供試したシークワシャー5°C区の二酸化炭素濃度は最初の3.0%から徐々に増加し、11.4%まで上昇した。一方、酸素濃度は適正とされている10%前後と比べると、やや高い濃度であった。今回のフィルム包装では、香酸カンキツ類の最適な条件とはやや離れていたが、各種成分の十分な保持ができるものと思われた。

アスコルビン酸量の変化は両温度区とも果皮、果汁中の含量は保蔵経過に伴って低下した。この結果は、プロ



ッコリー<sup>24),25)</sup>の貯蔵経過とともにアスコルビン酸量が低下するという結果と同様であった。10℃と20℃の2温度区で検討した中西ら<sup>24)</sup>は、10℃区よりも20℃区でアスコルビン酸量の減少が速いことを示しており、シークワシャーにおいても保蔵温度が高い区のほうがアスコルビン酸量の減少が大きかった。また、アスコルビン酸量の変化は視覚的に観察した官能評価の結果と対応しており、シークワシャー果実の鮮度の化学的評価にアスコルビン酸量を測定することが好ましいと推測された。

以上の結果から、5℃区のFilm No.1で品質保持される結果となった。袋内のガス組成において、Film No.1とFilm No.2のガス組成に顕著な差がみられた。保蔵期間12週目で、Film No.1は各温度区ともFilm No.2に比べて低酸素・高二酸化炭素の状態にあり、Film No.1のほうがより適正ガス濃度に近い環境に保持できたと推測された。これはフィルムの酸素透過度に起因しており、Film No.1は酸素透過度がFilm No.2に比較して低いことから、フィルム内の酸素濃度は減少し、二酸化炭素濃度が上昇したからである。また、保蔵温度による影響も考えられ、低温により青果物の呼吸が抑えられたことも品質が保持された一つの要因として考えられた。

したがって、保蔵温度が低いほど各成分含量およびシークワシャー果実の生理機能性成分であるノビレチン等のPMF含量、ビタミンC含量の保持に加えて、果実果皮の緑色が保持されることが明らかとなった。本研究から、保蔵条件として保蔵温度は5℃区、包材は酸素透過度 $160 \text{ ml} \cdot \text{bag}^{-1} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ のFilm No.1が鮮度保持に適していた。

## 要 約

青切りシークワシャー果実の品質保持を目的に、鮮度保持に対する効果とともに、PMF、シネフリン等各成分に及ぼす影響を調査した。

試験期間を通して最も長く果実の緑色を保持したフィルムは、各温度区では25℃区Film No.1, No.2の約1か月、10℃区Film No.1の約3か月、5℃区Film No.1の約4か月となった。また、機能性成分および各化学成分においては、保蔵温度が高いほど減少傾向にあった。微細孔PP Film No.1 (酸素透過度： $160 \text{ ml} \cdot \text{bag}^{-1} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ) では、保蔵温度5℃区、保蔵期間3か月においてもノビレチン (減少率：23%程度)、シネフリン (減少率：35%程度)、アスコルビン酸 (減少率：果皮67%程度、果汁39%程度) およびラジカル消去能 (減少率：20%程度) は比較的安定していた。

**謝 辞** 本研究は、農林水産省農林水産技術会議事務局「沖縄県北部地域における特産果実の機能性に着目した高付加価値化技術のための利用技術の開発」、シークワシャーの新需要拡大のためのグランドデザインの提案と新需要創造支援「新需要創造フロンティア育成事業」、

中村学園大学栄養科学部プロジェクト研究「内臓脂肪蓄積を制御する食因子の動的解析」の研究助成によって実施した。また、包材を快くご提供戴いた住友ベークライト株式会社基礎研究所の溝添孝陽氏、田中敦氏に深謝申し上げます。

## 文 献

- 1) KAWAH, S., TOMONO, Y., KATASE, E., OGAWA, K. and YANO, M.: Quantitation of flavonoid constituents in *Citrus* fruit, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 3565~3571 (1999)
- 2) KAWAH, S., TOMONO, Y., KATASE, E., OGAWA, K., YANO, M., KOIZUMI, M., ITO, C. and FURUKAWA, H.: Quantitative study of flavonoids in leaves of *Citrus* plants, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 3865~3871 (2000)
- 3) ISHIWA, J., SATO, T., MIMAKI, Y., SASHIDA, Y., YANO, M. and ITO, A.: A citrus flavonoid, nobiletin, suppress production and gene expression of matrix metalloproteinase 9/gelatinase B in rabbit synovial fibroblasts, *J. Rheumatol.*, **271**, 20~25 (2000)
- 4) MURAKAMI, A., NAKAMURA, Y., TORIKAI, K., KOSHIDA, T., KOSHIMIZU, K., KUWAHARA, S., TAKAHASHI, Y., OGAWA, K., YANO, M., TOKUDA, H., NISHIIHRO, H., MIMAKI, Y., SASHIDA, Y., KITANAKA, S. and OHGASHI, H.: Inhibitory effect of citrus nobiletin on phorbol ester - induced skin inflammation, oxidative stress, and tumor promotion in mice, *Cancer Res.*, **60**, 5059~5066 (2000)
- 5) CHEN, J., MONTANARI, A. M. and WIDMER, W. W.: Two new polymethoxylated flavones, a class of compounds with potential anticancer activity, isolated from cold pressed Dancy Tangerine peel oil solids, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 364~368 (1997)
- 6) HIRANO, T., ABE, K., GOTOH, M. and OKA, K.: Citrus flavone tangeretin inhibits leukemic HL-90 cell growth partially through induction of apoptosis with less cytotoxicity on normal lymphocytes, *Br. J. Cancer*, **72**, 1380~1388 (1995)
- 7) 木下武司・鮫島美枝子・三川 潮: Citrus属基原生薬の交感神経作動性物質について, *生薬学*, **33**, 146~149 (1979)
- 8) 三川 潮: 陳皮の薬理・化学・生化学, *現代東洋医学*, **5**, 52~54 (1984)
- 9) NAMBA, T., ARAKI, I., MIKAGE, M. and HATTORI, M.: Fundamental studies on the evaluation of crude drugs. VIII. Monthly variations in anatomical

- characteristics and chemical components of the dried fruit peels of *Citrus unshiu*, *C. aurantium* and *C. natsudaidai*, 生薬学, **39**, 52~62 (1985)
- 10) 辻田隆廣・高久武司：ラットを用いたカンキツ類の脂肪分解活性の検討, 食科工, **55**, 102~108 (2008)
- 11) ADRIANE, F. B. and ADAM, M.: *Citrus aurantium*, an ingredient of dietary supplements marketed for weight loss: Current status of clinical and basic research, *Exp. Biol. Med. (May wood)*, **229**, 698~704 (2004)
- 12) MIYAGI, K., FUJISE, T., KOGA, N., WADA, K., YANO, M. and OHTA, H.: Synephrine in Shikuwasha (*Citrus depressa* Hayata): Change during fruit development, and its distribution in citrus varieties, *Food Sci. Technol. Res.*, **15**, 389~394 (2009)
- 13) 和田浩二・神里奈津子・高良健作・當銘由博・矢野昌充・石井利直・太田英明：無核シークワシャーの果実特性とポリメトキシフラボノイド, 日食保蔵誌, **33**, 15~20 (2007)
- 14) 奥座宏一・太田英明・野方洋一・石谷孝佑：常温貯蔵中におけるブロッコリーの品質に及ぼす包装資材の影響, 日食工誌, **39**, 800~805 (1992)
- 15) 須田郁夫：食品の機能性評価マニュアル集（農林水産省食品総合研究所編）, pp.16~18 (2000)
- 16) YAMAGUCHI, T., TAKAMURA, H., MATOBA, T. and TERAOKA, J.: HPLC method for evaluation of the free radical-scavenging activity of foods by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl<sup>•</sup>, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **62**, 1201~1204 (1998)
- 17) SAWAMURA, M., OOISHI, S. and LI, Z.-F.: Reduction of dehydroascorbic acid by sodium hydrosulphide and liquid chromatographic determination of vitamin C in citrus juices, *J. Sci. Food Agric.*, **53**, 279~281 (1990)
- 18) KADER, A. A.: Postharvest Physiology of Vegetables (WEICHMANN, J., ed.) (Marcel Dekker, Inc., New York), pp.25~43 (1987)
- 19) 西篠了康・垣内典夫・安井秀夫編：青果物流通入門（技報堂出版, 東京）, p.170 (1990)
- 20) 山下市二：野菜のMA包装における機能性フィルムの利用, 食科工, **45**, 711~718 (1998)
- 21) 北川博敏・川田和秀・樽谷隆之：スタチの貯蔵における温度, 包装, 予措の効果, 園学雑, **51**, 350~354 (1982)
- 22) 橋永文男・伊藤三郎・福留裕志・清田義成：カボスの貯蔵に関する研究, 鹿大農学術報告, **32**, 43~49 (1982)
- 23) 沢村正義・宮崎智子・余 小林：ユズ緑色果実のポリエチレンフィルム密封貯蔵における温水処理ならびに鮮度保持剤の効果, 園学雑, **59**, 877~883 (1991)
- 24) 中西英人・大竹良知・藤田 健：機能性フィルムによるブロッコリーの品質保持, 愛知農総試研報, **28**, 199~207 (1996)
- 25) 池田浩暢・石井利直・茨木俊行・太田英明：MAP条件が15℃貯蔵中のブロッコリー (*Brassica oleracea* var. *italica*)の品質に及ぼす影響, 日食保蔵誌, **30**, 137~140 (2004)
- (平成22年4月26日受付, 平成23年1月19日受理)