

福岡県産香酸かんきつ木酢（キズ）果皮中のフラボノイド類の分析 および果皮抽出液の抗酸化活性

太田千穂 杉村果奈 釘丸萌 古賀信幸

Analyses of flavonoids in the peels of fragrant Citrus fruit "Kizu" produced in Fukuoka Prefecture and antioxidative activity of the peel extracts

Chiho Ohta Kana Sugimura Moe Kugimaru Nobuyuki Koga

(2023年12月5日受理)

1. はじめに

木酢（キズ）(*Citrus kizu* hort. ex Yu. Tanaka) は、ミカン科ミカン属のかんきつ類の1つである。田中長三郎によると、ミカン属は初生カンキツ亜属と後生カンキツ亜属に大きく2つに分けられ、さらに前者は5つの区に、後者は3つの区に分類されている¹⁾ (Table 1)。ユズ区に属するユズ、スダチおよびカボスは、酸味が強く香りがよいことから、国内三大香酸かんきつ類として知られており、生食ではなく、主に料理において果汁の酸味や果皮の香りを楽しむことに用いられる。本研究のキズは、1960年、田中によりスダチの近縁体であることが明らかにされ、後生カンキツ亜属のユズ区に属している²⁾。

キズの特徴は、ユズと同様、耐寒性の果樹であるが、その果実は直径約4～6 cmで50～80 g程度の小さい短球形である。また、葉は楕円状披針形で先端は突形をしている (Fig. 1)。果皮の厚さは中～やや薄く、種はほとんどなく、果汁は豊富で、果肉に対し55%以上を占めている³⁾。キズは、ほとんどが加工向け (98.2%) であるため、市場ではほとんど見かけることがなく、そのため「幻」の香酸かんきつといわれている。キズの出産地は福岡県から佐賀県といわれている⁴⁾ が、わが国の令和2 (2020) 年のかんきつ類種類別栽培状況を見ると、総収穫量286,869.1トンのうち、キズは11.0トン (0.004%相当) と非常に少なく、かつ、福岡県産のみであった⁵⁾。実際には、福岡県筑前町の標高320 m付近の山間部「夜

Table 1 Classification of citrus fruits (TANAKA) in 1966

Genus	Subgenus	Cohort	Tanaka' s no.	Scientific name	Common name		
Citrus	<i>Archicitrus</i> (初生カンキツ亜属)	<i>Papeda</i> (パペダ区)					
		<i>Limonellus</i> (ライム区)	4-15	<i>C. limettioides</i>	Sweet lime		
		<i>Citrophorum</i> (シトロン区)	8-36	<i>C. limon</i>	Eureka lemon		
		<i>Cephalocitrus</i> (ザボン区)					
		<i>Aurantium</i> (ダイダイ区)	14-93	<i>C. aurantium</i>	Sour orange (Daidai)		
	<i>Metacitrus</i> (後生カンキツ亜属)	<i>Osmocitrus</i> (ユズ区)		21-113	<i>C. junos</i>	Yuzu	
				21-115	<i>C. sudachi</i>	Sudachi	
				21-121	<i>C. sphaerocarpa</i>	Kabosu	
		<i>Acrumen</i> (ミカン区)				<i>C. kizu</i>	Kizu ²⁾
				23-123	<i>C. nobilis</i>	King (Kunenbo)	
				23-124	<i>C. unshu</i>	Unshu (Satsuma)	
				26-145	<i>C. kinokuni</i>	Kishu	
				27-153	<i>C. depressa</i>	Shiikuwasha	
			<i>Pseudofortunella</i> (トウキンカン区)				

執筆者紹介：中村学園大学

別刷請求先：太田千穂 〒814-0198 福岡市城南区別府5-7-1 E-mail: chiho@nakamura-u.ac.jp

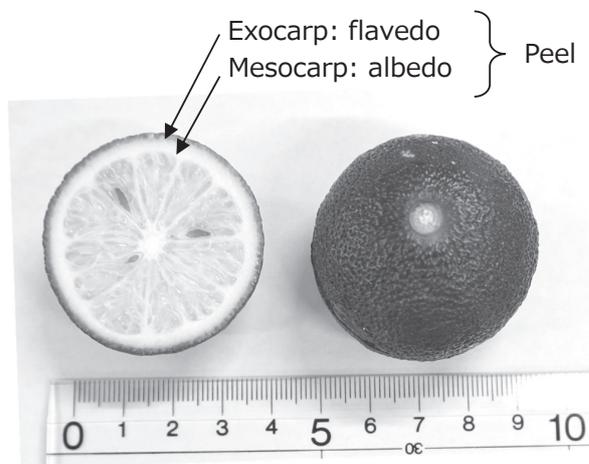
須高原」で生育されているものを指している。

かんきつ類の果皮成分には、フラボノイド類、リモノイド類、テルペン類およびカロテノイド類などがあり、疾病の予防、あるいは、疾病のリスクの軽減に關与する機能性成分として数多く報告されている⁶⁻¹⁰⁾。また、これらの機能性成分の含量は、前述のミカン属の区ごとに多少異なることも明らかになっている。例えば、フラボノイド類には、大きくフラバノン配糖体類とポリメトキシフラボン (PMF) 類があるが、前者は、ライム区、ザボン区、ダイダイ区、ユズ区、ミカン区によって含有する成分の数や濃度が大きく異なっていること、一方、

後者は、パペダ区、ダイダイ区、ユズ区、ミカン区の果皮のみに存在していること、が明らかにされている¹¹⁾。かんきつ果皮由来のフラバノン配糖体類としてヘスペリジン (HSP)、ナリルチン (NRT)、ナリンギン (NRG)、ネオヘスペリジン (NHSP) が、また、PMF 類にはノビレチン (NBL)、タンゲレチン (TNG)、シネンセチン (SNT)、3,5,6,7,8,3',4'-ヘプタメトキシフラボン (HepMF) が、加えて、各 PMF 類の 5 位が脱メチル化された PMF (5-OH-PMF) 類が知られている。Fig. 2 にこれらの化学構造を示した。

ところで、かんきつ由来フラボノイド類については、

(A) Peel structure

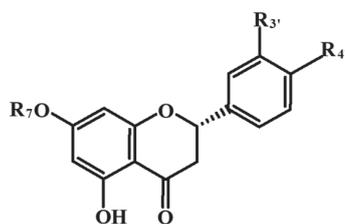


(B) Leaf



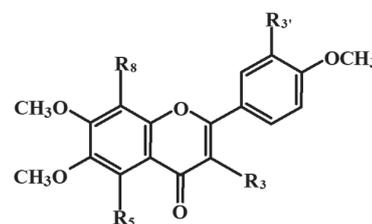
Fig. 1 Photographs of peel structure (A) and leaf (B) of fragrant Citrus fruit 'Kizu'

A) Flavanone glycosides



	R _{3'}	R _{4'}	R ₇
Narirutin (NRT)	H	OH	Rutinose
Naringin (NRG)	H	OH	Neohesperidose
Hesperidin (HSP)	OH	OCH ₃	Rutinose
Neohesperidin (NHSP)	OH	OCH ₃	Neohesperidose

B) Polymethoxyflavones



	R ₃	R ₅	R ₈	R _{3'}
Sinensetin (SNT)	H	OCH ₃	H	OCH ₃
Tangeretin (TNG)	H	OCH ₃	OCH ₃	H
Nobiletin (NBL)	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavone (HepMF)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
5-OH-TNG	H	OH	OCH ₃	H
5-OH-NBL	H	OH	OCH ₃	OCH ₃
5-OH-HepMF	OCH ₃	OH	OCH ₃	OCH ₃

Fig. 2 Chemical structures of flavanone glycosides (A) and polymethoxyflavones (B) found in the peel of Citrus group

機能性に関する研究が数多く報告されている。フラバノン配糖体のうち、HSPに関する報告が最も多いが、生薬の1つである陳皮（芳香性健胃薬、鎮咳薬）の主要な薬効成分として有名である。また、抗酸化作用、抗炎症作用、抗がん作用なども有することから、近年、2型糖尿病、がん、心血管疾患、神経障害、精神障害の治療、さらには、放射線防護剤としても使用されている^{10,12,13}。一方、PMF類のNBL、TNGおよびそれらの5位脱メチル化体も¹¹、抗炎症作用、発がん抑制作用、抗アレルギー作用、神経保護作用や抗認知症作用などの様々な生理作用が報告されている¹⁴⁻¹⁷。

Kawaiiらはユズ区に属するユズ、カボス、スタチの果実可食部のフラボノイド類を測定し、主要成分のフラバノン配糖体およびPMF類の含量を報告している¹⁸。また、Nogataらはユズ区の新鮮果皮のフラバノン配糖体およびPMF類を定量している¹⁹。しかしながら、キズ果皮のフラボノイド類についての詳細な報告はない。

そこで、本研究では、福岡県産のキズ果皮に含まれるフラボノイド類（フラバノン配糖体4種類およびPMF類の7種類）について定量するとともに、一般成分である有機酸、アスコルビン酸も測定し、ユズ、スタチおよびカボス果皮と比較した。また、果皮抽出液の抗酸化活性についても比較検討した。

2. 実験方法

(1) 試料・試薬

キズ（緑果：果実重量49.06 ± 9.11 g、7個）は2018年8～9月に筑前町のキズ生産者から譲渡された。ユズ（緑果：果実重量16.69 ± 0.55 g、3個）は2018年8月にスーパーマーケットで購入した。スタチ（緑果：果実重量23.42 ± 1.38 g、3個）およびカボス（緑果：果実重量56.93 ± 0.55 g、3個）は2018年5月にインターネットで購入した。

フラボノイド標準品（NRT、NRG、HSP、NHSP、TNG、SNT、NBL、HepMF、5-OH-TNG、5-OH-NBL、5-OH-HepMF）はフナコシ（株）より購入した。アスコルビン酸、フェノール試薬、没食子酸・一水和物および1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) は、富士フィルム和光純薬（株）より購入した。6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Trolox®)はEMD Biosciences（ドイツ）より、さらに2-morpholinoethane sulphonic acid (MES) は、同仁化学研究所より購入した。その他、有機溶媒などの試薬は入手可能な限り高純度の市販製品を用いた。

(2) 果皮抽出液の調製

果皮試料は新鮮果実を入手後直ちに洗浄後、果皮（外

果皮；フラベド、Fig. 1参照）を剥皮し、-50℃で48 hr、真空凍結乾燥機（FREEZVAC-1S2M、東西通商）を用いて乾燥した。抽出液は、小川の方法²⁰に準じて調製した。すなわち、粉碎した乾燥果皮をジメチルスルホキシド-メタノール（1:1, v/v）を加えて、Vortexミキサーで1 min 攪拌し、さらに超音波で30 min 抽出した。次に3,000 rpmで10 min 遠心分離後、上清を得た。この操作を2回繰り返す、最終的に10 mLに定容した。

(3) 総有機酸含量

乾燥果皮の総有機酸含量は、中和滴定法²¹にて測定した。すなわち、適宜希釈した抽出液を0.1 M水酸化ナトリウムで中和滴定を行い、クエン酸換算量として総有機酸量を算出した。

(4) アスコルビン酸含量

乾燥果皮のアスコルビン酸含量はHPLC法²²で定量した。すなわち、乾燥果皮0.1 gを5%メタリン酸溶液中、超音波で10 min 抽出し、その一部をHPLCに付した。測定条件は、次の通りである。分析機器、LC-10AT（島津製作所）；カラム、Mightysil RP-18（250×4.6 mm i.d.、5 μm 粒径）；イソクラテック分析；移動相、A液0.2%メタリン酸；流速、1.0 mL/min；検出波長は265 nm。なお、含量はアスコルビン酸の検量線を用いて算出した。

(5) 総ポリフェノール含量

乾燥果皮の総ポリフェノール含量は、フォーリンチオカルト法²³に準じて測定した。すなわち、各抽出液を96穴マイクロプレートに4穴ずつ分注し、フェノール試薬を加えて室温で3 min 放置した。その後、1 M炭酸ナトリウムを添加し、室温で20 min 放置後、マイクロプレートリーダー（Model 3550、Bio-Rad）を用いて750 nmの吸光度を測定した。なお、没食子酸の検量線を用いて総ポリフェノール含量（mg-没食子酸相当量（GAE）/g乾燥果皮）を算出した。

(6) フラボノイド類の分析

フラボノイド類の含量はHPLC法^{20,24}で測定した。すなわち、各果皮抽出液をフィルターでろ過後、HPLCおよび質量分析計付液体クロマトグラフィー（LC-MS）に付した。フラバノン配糖体類、PMF類および5-OH-PMF類の定量は、それぞれHSP、NBLおよび5-OH-NBLの検量線を用いて行った。HPLCの分析条件は、アスコルビン酸の分析と分析機器、カラムおよび流速条件は同様であるが、その他は以下の通りである。移動相、A液0.1%ギ酸、B液100%アセトニトリル；グラジェント分析、B液20-40%（45 min）-40-100%（5 min）-

100% (8 min)、検出波長、340 nm。

フラボノイド類のLC-MSによる同定は、多重反応モニタリング (MRM) モードを用いて行った。LC-MSの分析条件は次の通りである。分析機器、LCMS-8030 (島津製作所)；カラム、Shim-pack XR-ODS II (150×2.0 mm、2.2 μm 粒径)；カラム温度、40℃；移動相、A液0.1%ギ酸、B液100%アセトニトリル；グラジエント分析、B液20-60% (5 min) - 60% (4 min) - 100% (5 min)；流速、0.2 mL/min；イオン化モード、ESI (+)；スキャン範囲、*m/z* 90-500；インターフェイス電圧、4.5 kV；ドライイングガス流量、15.0 L/min；ネプライザーガス流量、3.0 L/min；DL温度、300℃；ヒートブロック温度、500℃。

(7) DPPH ラジカル消去活性

DPPH ラジカル消去活性は、沖の方法²⁵⁾ に準じて測定した。すなわち、各抽出液を96穴マイクロプレートに4穴ずつ200 mM MES緩衝液 (pH 6.0) および0.8 mM DPPH ラジカル溶液を加えて合計200 μLとして、室温で20 min 反応した。その後、マイクロプレートリーダーで520 nmの吸光度を測定した。なお、Troloxの検量線から抗酸化活性 (μmol-Trolox 相当量 (TE)/g 乾燥果皮) を算出した。

3. 実験結果

(1) 果皮重量

ユズ、スダチ、カボスおよびキズの新鮮果皮重量および乾燥果皮重量を Table 2 に示した。新鮮果皮重量は、

ユズで4.15 gと一番小さかった。カボスおよびキズでは、それぞれ11.31 gおよび8.50 gであり、ユズと比べて2.7倍と2.0倍であった。乾燥後の果皮重量は、新鮮果皮重量と同様に、ユズで1.14 gと一番小さく、カボスとキズで、それぞれ2.70 gと2.25 gであり、ユズと比べて2.4倍と2.0倍であった。なお、スダチでは、新鮮果皮および乾燥果皮ともキズと同程度であった。

(2) 総有機酸およびアスコルビン酸含量

4品種の乾燥果皮に含まれる有機酸の総量とアスコルビン酸の定量結果を Table 3 に示した。

総有機酸含量では、ユズは0.74%と4品種のなかで最も少なかった。キズ、スダチおよびカボス果皮では、それぞれ0.94%、1.46%および2.83%であり、ユズと比べると、それぞれ1.3倍、1.6倍および3.0倍であった。

次に、アスコルビン酸量は、キズでは43.9 mg%と4品種のうち最も大きく、ユズ (7.8 mg%) の5.6倍と多かった。また、スダチおよびカボスでは、それぞれ14.3 mg%および15.0 mg%であった。なお、キズ果皮のアスコルビン酸量は、総有機酸含量の4.7%を占めていたが、他の果皮のアスコルビン酸量はいずれも1%以下であった。

(3) 総ポリフェノール含量

4品種の乾燥果皮抽出液に含まれる総ポリフェノールの定量結果を Table 3 に示した。

4品種のなかでスダチが16.1 mg-GAE/g 乾燥果皮と最も多かった。次に、キズの11.6 mg-GAE/g 乾燥果皮で、ユズの10.1 mg-GAE/g 乾燥果皮と同程度であった。カボスは、7.8 mg-GAE/g 乾燥果皮で、スダチの約半分

Table 2 Fresh and dry weights of peel^a of fragrant Citrus fruits

Type of Citrus	Yuzu	Sudachi	Kabosu	Kizu
Fresh weight (g)	4.15 ± 0.23	4.32 ± 0.38	11.31 ± 0.58*	8.50 ± 1.42*
Dry weight (g)	1.14 ± 0.03	1.23 ± 0.19	2.70 ± 0.08*	2.25 ± 0.32*

^a The Citrus peel used was the exocarp (flavedo) portion.

Each value represents the mean ± S.D. of the peels from seven Kizu fruits or three other fruits.

* Significantly different from the data of Yuzu, *p* < 0.05.

Table 3 Contents of total organic acid, ascorbic acid and total polyphenol in dry peels of fragrant Citrus fruits

Ingredients	Yuzu	Sudachi	Kabosu	Kizu
Total organic acid content (%)	0.74 ± 0.07	1.46 ± 0.16*	2.83 ± 0.02*	0.94 ± 0.09*
Ascorbic acid content (mg%)	7.84 ± 4.27	14.32 ± 4.26	15.03 ± 5.04	43.93 ± 5.69*
Total content of polyphenol (mg-GAE/g)	10.12 ± 0.96	16.07 ± 1.51*	7.83 ± 0.47*	11.64 ± 0.82

Each value represents the mean ± S.D. of the peels from five Kizu fruits or three other fruits.

* Significantly different from the data of Yuzu, *p* < 0.05.

であった。

(4) フラボノイド類の分析

果皮抽出液中のフラボノイド類11種類につき、HPLC

による定量を試みた。Fig. 3に4品種の果皮抽出液の代表的な HPLC クロマトグラムを示した。

フラバノン配糖体は、保持時間が11~16 min に検出された。NRT、NRG、HSP および NHPG は、それぞれ

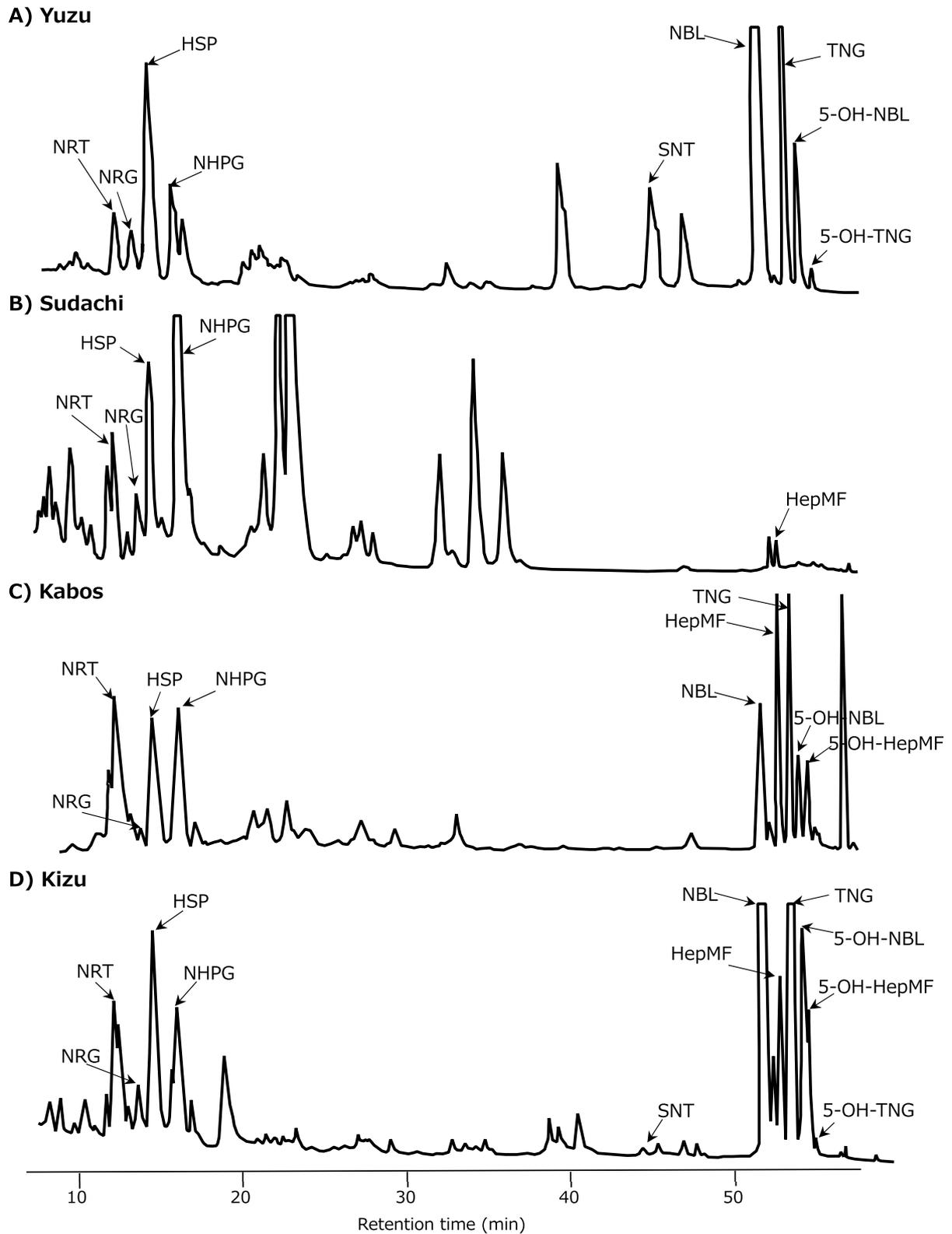


Fig. 3 HPLC profiles of flavonoids extracted from the peels of fragrant Citrus fruits

12.0 min、13.2 min、14.4 min および15.5 min に溶出された。一方、PMF 類は、フラバノン配糖体より30 min 以上遅い46~54 min に検出された。SNT、NBL、HepMF および TNG は、それぞれ46.3 min、51.8 min、52.8 min および 53.5 min に溶出された。また、5-OH-PMFs は、PMF 類よりさらに遅く54~56 min に検出された。5-OH-NBL、5-OH-HepMF および5-OH-TNG の保持時間は、それぞれ 54.3 min、54.7 min および 55.1 min であった。なお、果皮抽出物中の各フラボノイド成分は、それぞれの標準品との比較で決定した。すなわち、HPLC と LC-MS の保持時間および LC-MS におけるプレカーサイオン (m/z $[M+H]^+$) により同定した。ところで、スタチには保持時間 20~38 min に6本の大きなピークが、また、カボスでは、57 min に1本のピークが検出されたが、現在のところ化学構造は不明である。

Table 4 には、4 品種の果皮抽出液中の11種類のフラボノイド類の定量結果を示した。なお、フラバノン配糖体類、PMF 類および5-OH-PMF 類の定量には、それぞれ HSP、NBL および5-OH-NBL の検量線を用いた。

フラバノン配糖体の4種類では、ユズおよびキズは、いずれも HSP 含量が、それぞれ10.5 mg および 8.9 mg/g 乾燥果皮と最も多く、総フラバノン配糖体量の50%前後を占めていた。スタチおよびカボスでは、NRT 含量が最も多く、それぞれ 11.1 mg および 5.5 mg/g 乾燥果皮であり、ユズのそれぞれ2~5倍であった。

一方、PMF の7種類では、キズは NBL、TNG、HepMF、5-OH-NBL、5-OH-HepMF において4品種の果皮のうち、いずれも最も多く含有していた。ユズは、

NBL、TNG、5-OH-NBL について、キズに次ぐ多い含量を示した。なお、ユズの SNT 含量は他の三種よりはるかに多く、特徴的であった。カボスは総 PMF 量がキズの15%程度であった。また、スタチ果皮は PMF 類をほとんど含有していなかった。

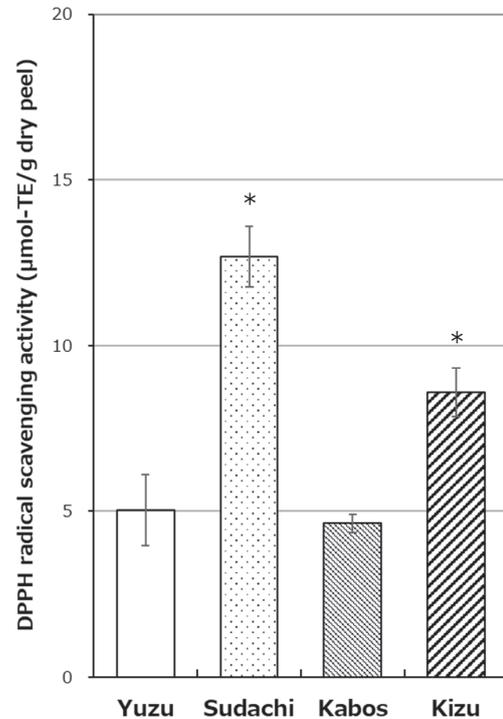


Fig. 4 DPPH radical scavenging activities of the peels of fragrant Citrus fruits

Each bar represents the mean \pm S.D. of the peels from five Kizu fruits or three other fruits.

* Significantly different from the data of Yuzu, $p < 0.05$.

Table 4 Quantification of flavonoids in dry peels of fragrant Citrus fruits

Flavonoids	Yuzu	Sudachi	Kabosu	Kizu
	(mg/g dry peel)			
Flavanone glycosides				
NRT	2.42 \pm 0.68	11.12 \pm 2.54*	5.47 \pm 1.20*	3.70 \pm 0.71
NRG	1.32 \pm 0.39	2.74 \pm 0.34*	0.26 \pm 0.07	1.50 \pm 0.25
HSP	10.50 \pm 1.17	6.98 \pm 2.05	2.74 \pm 0.54*	8.92 \pm 1.08
NHPG	3.47 \pm 1.56	0.34 \pm 0.11	2.82 \pm 0.64	5.20 \pm 0.34
Subtotal	17.71	21.18	11.29	19.32
Polymethoxyflavones				
SNT	0.64 \pm 0.14	N.D.	N.D.	0.09 \pm 0.04*
NBL	2.15 \pm 0.28	N.D.	0.16 \pm 0.03	2.32 \pm 0.45
HepMF	0.02 \pm 0.00	0.04 \pm 0.01*	0.21 \pm 0.03*	0.63 \pm 0.17*
TNG	1.41 \pm 0.26	N.D.	0.31 \pm 0.06*	1.82 \pm 0.22
5-OH-NBL	0.26 \pm 0.05	N.D.	0.08 \pm 0.01*	0.37 \pm 0.05*
5-OH-HepMF	N.D.	B.D.	0.06 \pm 0.01*	0.14 \pm 0.03*
5-OH-TNG	0.04 \pm 0.01	B.D.	0.01 \pm 0.00*	0.02 \pm 0.00*
Subtotal	4.52	0.04	0.83	5.39
Total	22.23	21.22	12.12	24.71

N.D., not detected. B.D., below detection limit.

Each value represents the mean \pm S.D. of the peels from seven Kizu fruits or three other fruits.

* Significantly different from the data of Yuzu, $p < 0.05$.

(5) 抗酸化活性

乾燥果皮抽出液の DPPH ラジカル消去活性を調べ、4 品種で比較した。その結果を Fig. 4 に示した。

ユズの活性は、5.0 $\mu\text{mol-TE/g}$ 乾燥果皮であった。スタチおよびキズでは、それぞれの活性が12.7 $\mu\text{mol-TE/g}$ および8.6 $\mu\text{mol-TE/g}$ 乾燥果皮であり、ユズと比べてそれぞれ2~3倍高い活性を示した。なお、カボスの活性は4.6 $\mu\text{mol-TE/g}$ 乾燥果皮で、ユズと同程度の強さであった。

4. 考 察

今回、福岡県産香酸かんきつキズ果皮中に含まれるフラボノイド類および一般成分（総有機酸、アスコルビン酸、総ポリフェノール）の分析を行い、植物分類学上同じユズ区の代表的なユズ、カボスおよびスタチと比較した。加えて、果皮抽出物の抗酸化活性（DPPH ラジカル消去活性）を比較した。

11種類のフラボノイド類の定量分析を試みた結果、4種類のフラバノン配糖体の総量は、スタチ>キズ>ユズ>カボスの順であった。これに対し、7種類のPMF類の総量はキズ>ユズ>カボス>スタチの順であった。特に、キズはフラボノイド類の組成および濃度が、ユズと非常に類似していたが、PMF類のうちHepMFおよび5-OH-PMF類（5-OH-NBL、5-OH-TNGおよび5-OH-HepMF）が多いことが明らかとなった。また、PMF類は、抗がん作用、抗炎症作用、抗認知症作用など多くの生理作用を有することから非常に注目されている。さらに、PMF類のうち、5-OH-PMF類は、その親化合物より抗がん作用が強いことも明らかになっている^{26,27}。この事実は、キズが機能性食品の1つとして非常に有望であることを示唆している。

本研究では、形態学的分類上、同じユズ区に属するスタチとカボスの果皮中のフラボノイド類の成分組成が、キズとユズの果皮と比べ、かなり異なっていることが明らかとなった。近年、遺伝解析によるかんきつ類の起源の解明が進んでおり、その結果、日本の在来かんきつ類は、ミカン区のキシウミカン、ユズ区のユズおよびダイダイ区のタチバナに起源していることが明らかにされている。また、Shimizuらは、キズ、カボスおよびジャバラが、ユズとクネンボ（*Citrus nobilis*）との交配によって生じたこと、さらに詳細な遺伝子解析の結果、キズとヘベスの遺伝子が完全に一致することを報告している²⁸。これらの事実は、ユズ区の4品種の果皮中のフラボノイドの成分組成や含量が、大きく異なるという事実を説明していると思われる。なお、現在ジャバラとヘベスは、それぞれ和歌山県と宮崎県の特産かんきつとして有名である。さらに、スタチ果皮には、HPLCの保持時間20~

40 minにかけて、他の果皮にはない大きなピークが数本検出された。今回は検討していない未同定のフラボノイド成分があるが、スタチ特有の成分としてスタチチンや脱メチル化スタチチンなどが報告されている²⁹。

かんきつ果皮の機能性評価の1つとしてDPPHラジカル消去活性を調べたところ、スタチ>キズ>ユズ=カボスの順に活性が強かった。スタチ果皮では、総ポリフェノール、NRTおよびNTGの含量が4品種のなかで最も高かった。また、キズ果皮は、アスコルビン酸、NHPGおよびPMF類の含量で最も高かった。これまで小杉らは、かんきつ類のDPPHラジカル消去活性が、総ポリフェノール含量と正の相関（ $r^2 = 0.796$ ）があることを報告している³⁰。そこで今回、DPPHラジカル消去活性と総ポリフェノールの相関を調べたところ、相関係数が $r^2 = 0.785$ であり、彼らの結果とよく一致した。本研究において、キズ果皮とユズ果皮を比較すると、フラボノイド類と総ポリフェノールの含量には有意な差はないにもかかわらず、DPPHラジカル消去活性の強さは、キズ果皮がユズ果皮の1.7倍と高かった。この結果は、キズ果皮中の高濃度のアスコルビン酸含量（mg%）に起因していると思われる。泉らは、ウンシュウミカンやハッサクの果皮において、果実の肥大に伴い、アスコルビン酸の含量（mg%）が増加することを報告している³¹。今回用いたキズ果実は、ユズ果実の約2倍の大きさであったことから、この報告を支持した結果であるかもしれない。

今回、初めてキズ果皮中のフラボノイド成分の含量を明らかにすることができた。前述のように、現在、キズの生産量は微々たるものであるが、今後、栽培面積の増加などの施策によって、地域特産かんきつとして大いに市場を賑わせることが期待される。

5. 総 括

1. 福岡県産香酸かんきつキズ果皮中の一般成分（総有機酸、アスコルビン酸、総ポリフェノール）およびフラボノイド類を定量するとともに、キズ果皮のDPPHラジカル消去活性を調べ、ユズ区に属するユズ、スタチ、カボスの果皮と比較した。
2. キズ果皮中の一般成分を調べたところ、アスコルビン酸含量が他三者の3~6倍高い値を示した。また、総有機酸および総ポリフェノールの含量は、ユズ果皮と同程度であったが、スタチ果皮の60~70%程度であった。なお、カボス果皮は総有機酸含量が、キズ果皮の3倍であった。
3. 4種類のフラバノン配糖体の含量を比較したところ、キズ果皮とユズ果皮が非常によく似ていた。特に

HSP と NHPG は他二者より高い値であった。一方、スダチ果皮は NRT と NRG をキズ果皮の2~3倍多く含んでいた。

4. キズ果皮中には、SNT と5-OH-TNG を除き、すべてのPMF類が他三者より多く含有されていた。特に、NBL と TNG の含量は高い値を示した。ユズ果皮は、キズ果皮と同様にNBL と TNG を含有していたが、HepMF と5-OH-HepMF は低濃度であった。なお、カボス果皮中のPMF類は、いずれも低濃度であったが、スダチ果皮ではほとんど検出されなかった。
5. DPPH ラジカル消去活性は、スダチ>キズ>ユズ=カボスの順であった。キズ果皮はユズ果皮の2倍の高い活性を示した。さらに、DPPH ラジカル消去活性と今回測定した各成分との相関を調べたところ、総ポリフェノール含量と正の相関が見られた。

以上のことから、キズは、多くの成分の含量がユズと最もよく似ていること、さらに、キズ果皮にはアスコルビン酸やPMF類などの機能性成分が、ユズ区の他の果皮に比べ、多く含まれていることが明らかとなった。

6. 謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究費（基盤研究（C）、22K02148 太田千穂）の助成を受けたものである。ここに記して謝意を表します。また、貴重なキズを提供していただきました生産者と関係者の皆様、さらには成分および抗酸化活性の測定にご協力いただいた食品学研究室の皆様に感謝いたします。

7. 文 献

- 1) T. Tanaka, 1969. Misunderstanding with regards Citrus classification and nomenclature. Bull. Univ. Osaka Pref. Ser. B., 21, 139-145.
- 2) T. Tanaka, T. Taninaka, 1960. A revision of osmocitrus, a section of the genus Citrus. Bull. Univ. Osaka Pref. Ser. B., 10, 9-13.
- 3) 朝倉普及指導センター資料, 福岡県農業試験場 2014.08.18.
- 4) 貞松光男, 1996. キズ (*Citrus kizu* hort. Ex Y. Tanaka) の発生年代に手掛かりを与える古記録について. 佐賀果試験報, 13, 5-7.
- 5) 農林水産省 HP, 特産果樹生産動態等調査. https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tokusan_kazyu/ (令和5年7月閲覧).
- 6) 十一元春, 2005. カンキツ類の化学成分とがん予防物質に関する研究. 薬学雑誌, 125, 231-254.
- 7) J-K. Song, J-M. Bae, 2013. Citrus fruit intake and breast cancer: A quantitative systematic review. J. Breast Cancer, 16, 72-76.
- 8) G. Williamson, 2017. The role of polyphenols in modern nutrition. Nutr. Bull., 42, 226-235.
- 9) G. R. Gandhi, A. B. S. Vasconcelos, D-T. Wu, *et al.*, 2020. Citrus flavonoids as promising phytochemicals targeting diabetes and related complications: A systematic review of in vitro and in vivo studies. Nutrients, 12, 2907; doi: 10.3390/nu12102907.
- 10) R. K. Saini, A. Ranjit, K. Sharma *et al.*, 2022. Bioactive compounds of Citrus fruits: A review of composition and health benefits of carotenoids, flavonoids, limonoids, and terpenes. Antioxidants, 11, 239-265.
- 11) X. Liu, C. Zhao, Q. Gong *et al.*, 2020. Characterization of a caffeoyl-CoA O-methyltransferase-like enzyme involved in biosynthesis of polymethoxylated flavones in *Citrus reticulata*. J. Exp. Bot., 71, 3066-3079.
- 12) K. Pyrzyńska, 2022. Hesperidin: A review on extraction methods, stability and biological activities. Nutrients, 14, 2387-2397.
- 13) H. Xiong, J. Wang, Q. Ran *et al.*, 2019. Hesperidin: A therapeutic agent for obesity. Drug Des. Devel. Ther., 12, 3855-3866.
- 14) M. Vajdi, M. A. Farhangi, 2023. Citrus peel derived poly-methoxylated flavones (PMF). Int. J. Vitam. Nutr. Res., 93, 252-267.
- 15) J. X. H. Goh, L. T-H. Tan, J. K. Goh, *et al.*, 2019. Nobiletin and derivatives: functional compounds from Citrus fruit peel for colon cancer chemoprevention. Cancers, 11, 867-900.
- 16) A. Nakajima, K. Nemoto, Y. Ohizumi, 2020. An evaluation of the genotoxicity and subchronic toxicity of the peel extract of Ponkan cultivar 'Ohta ponkan' (*Citrus reticulata Blanco*) that is rich in nobiletin and tangeretin with anti-dementia activity. Regul. Toxicol. Pharmacol., 114, 104671. Doi: 10.1016.
- 17) M. Wang, D. Meng, P. Zhang, *et al.*, 2018. Antioxidant protection of nobiletin, 5-demethylnobiletin, tangeretin, and 5-demethyltangeretin from Citrus peel in *Saccharomyces cerevisiae*. J. Agric. Food Chem., 66, 3155-3160.
- 18) S. Kawaii, Y. Tomono, E. Katase, *et al.*, 1999. Quantitation of flavonoid constituents in *Citrus* fruits. J. Agric. Food Chem., 47, 3565-3571.
- 19) Y. Nogata, K. Sakamoto, H. Shiratsuchi, *et al.*, 2006. Flavonoid composition of fruit tissues of Citrus species. Biosci. Biotechnol. Biochem., 70, 178-192.

- 20) 小川一紀, 2009. 食品機能性評価マニュアル集 第 I 集. pp.16-21 (食品機能性評価支援センター技術普及資料等検討委員会, 社団法人 日本食品化学工学会).
- 21) 松本 清, 2010. 食品分析学 機器分析から応用まで. 松本 清 編, p.165 (培風館).
- 22) 太田英明, 2010. 食品分析学 機器分析から応用まで. 松本 清 編, pp.157-158 (培風館).
- 23) 佐藤明子, 渡辺 純, 後藤真生, 石川 (高野) 祐子, 2010. Oxygen radical absorbance capacity 法によるスモモの抗酸化活性評価. 日食工科誌, 57, 44-48.
- 24) 小川一紀, 2009. 食品機能性評価マニュアル集 第 III 集. pp.8-13 (食品機能性評価支援センター技術普及資料等検討委員会, 社団法人 日本食品化学工学会).
- 25) 沖 智之, 2008. 食品機能性評価マニュアル集 第 II 集. pp.71-78 (食品機能性評価支援センター技術普及資料等検討委員会, 社団法人 日本食品化学工学会).
- 26) J. A. Manthey, N. Guthrie, 2002. Antiproliferative activities of Citrus flavonoids against six human cancer cell line. J. Agric. Food Chem., 50(21), 5837-5843.
- 27) P. Qiu, P. Dong, H. Guan, *et al.*, 2010. Inhibitory effects of 5-hydroxy polymethoxyflavones on colon cancer cells. Mol. Nutr. Food Res., 54 Suppl 2, S244-252.
- 28) T. Shimizu, A. Kitajima, K. Nonaka, *et al.*, 2016. Hybrid origins of citrus varieties inferred from DNA marker analysis of nuclear and organelle genomes. PLoS One, 2016;11:e0166969.
- 29) 津嘉山正夫, 佐々木貴啓, 山本幹二, 河村保彦, 市川亮一, 2010. マイクロ波照射によるスタチン搾汁残渣中のフラボン成分の迅速抽出および有用物質質への変換. 日食科工会誌, 57, 427-433.
- 30) 小杉 徹, 豊泉友康, 大場聖司, 浜部直哉, 神谷径明, 中 嶋輝子, 2022. 静岡県産農産物の DPPH 活性, H-ORAC 値からみた抗酸化能と総ポリフェノールの評価. 日食科工会誌, 69, 163-174.
- 31) 泉 秀美, 伊東卓爾, 吉田保治, 1988. 生育時におけるカンキツ果皮中のアスコルビン酸含量と糖含量との関係. 園学雑誌, 57(2), 304-311.