

イチジク葉の成分組成に及ぼす収穫時期の影響

高橋 徹*, 沖浦 文*

Seasonal Change of the Chemical Components in Fig Leaf

Toru Takahashi* and Aya Okiura*

Changes of polyphenols and furocoumarins content in fig (*Ficus carica* L.) leaf through the leafy season were investigated. The varieties of 'Panachee', 'Précoce Ronde de Bordeaux', and 'Grise de Tarascon' were surveyed from April, the start of shoot growing, until November, the end of shoot extension. Young and mature leaves, defined as the leaves from the tip to 5th nodes and at the middle (10th to 15th nodes) in the branch respectively, were collected and measured the content of the compounds.

The content of the major polyphenols, such as caffeoylmalic acid and rutin, in the young leaf of 'Panachee' and 'Précoce Ronde de Bordeaux' was highest in May and June. Thereafter, the content of two polyphenols showed a tendency to decrease. The content of two major furocoumarins (psoralen and bergapten) and psoralic acid glucoside (PAG ; the precursor of psoralen) in the young leaf of 'Panachee' and 'Précoce Ronde de Bordeaux' was highest in August. The young leaf of 'Grise de Tarascon' contains polyphenols less than the former two varieties and contains only trace amounts of the furocoumarins and PAG. The content of measured compounds in mature leaves tended to be lower than young leaves.

In case of fig leaf as useful food ingredient, it is considered to be suitable the young leaf harvested in June, because the content of polyphenols is high and content of furocoumarine related components is low.

Key words: fig, Leaf, polyphenol, furocoumarin, season

我々はこれまでに、イチジク (*Ficus carica* L.) の葉から主要なポリフェノール類としてルチンとカフェリンゴ酸を、フロクマリンおよびその関連物質としてプソラレン、ベルガプテン、プソラル酸グルコシド (プソラレン前駆物質) を同定した¹⁾。イチジク葉を茶などの食材、または機能性素材等として利用する上では、成分含量に影響を及ぼす様々な因子を明らかにする必要がある。当研究所附属農場 (兵庫県川西市) では、イチジクは5月頃に萌芽し、その後、葉を順次展開しながら新梢が伸長し、8月中旬～10月中旬にかけて各葉の付け根に一つずつ果実が実り、11月以降は枝の伸長や葉の展開が止まり、12～1月に落葉する。緑茶や紅茶の原料となるチャ (*Camellia sinensis* L.) の葉では、カテキン類の含量が収穫時期によって変動することが知られている^{2, 3)}。そこで、イチジク葉のポリフェノールおよびフロクマリン関連物質の含量に及ぼす季節 (葉の収穫時期) の影響を調査した。

材料および方法

1. 試料

既報⁴⁾で調査した葉水抽出液の抗酸化能が高かった品種群から「テマリイチジク」を、低い品種群から「プレコス・ロンデ・ド・ボルドー」を、またフロクマリン類含量が極

めて少ない特徴がある「グリース・ド・タラスコン」を選択して供試した。

葉の収穫は5月～11月の間に、若葉 (枝先端から5節目までの葉) を対象に実施した。また7～10月の間には、先端から十～十数節目にある成葉も1～2回収穫した。各品種二本の樹より十枚程度の葉を採取し、表面を流水で洗い (超純水ですすぎ)、水分を拭き取った後、約1.5 cm 角に刻んで縮分し、-80℃で冷凍保存した。

2. 試薬

酢酸、アセトニトリル、メタノールはLC-MS用を、アセトンはHPLC用を使用した (以上、和光純薬工業)。定量対象物質の標準物質は、ルチン (和光純薬工業)、カフェリンゴ酸 (Chroma Dex)、プソラレン、ベルガプテン (以上、Sigma-Aldrich) を用いた。イソプソラル酸グルコシドは、市販イチジク茶「凜雪®」 (川西市商工会) より分取し簡易精製したものを用いた。水は超純水を使用した。内部標準物質にはp-ヒドロキシ安息香酸エチル (和光純薬工業) を用いた。

3. 成分の抽出

抽出溶媒としてポリフェノール類には水/メタノール=1/3混合液、フロクマリン類には水/アセトン=1/3混

合液, プソラル酸グルコシドにはメタノールを使用した。冷凍保存したイチジク葉を 20 ~ 24 時間, 凍結乾燥機で乾燥した後, フードミル IFM-300SG (岩谷産業) で 10 秒間 × 4 回破碎した。粉末 0.2 g に抽出溶媒 30 mL を加え, 120 rpm × 3 時間, 円運動で振盪した。装置は NR-30 (タイテック) を使用した。全量をテフロン製の遠沈管に移しかえ, 冷却遠心機 CR21G II (日立ハイテクノロジーズ, ローターは R18AY) で 12,000 rpm × 10 分間遠沈し, 上澄み液を回収した。残渣に抽出溶媒 10 mL を加えて攪拌した後, 12,000 rpm × 10 分間遠心分離し, 上澄み液を回収した。この操作を 2 回繰り返す, 回収した上澄み液を 50 mL に定容した。

4. LC-MS による成分含量の測定

Kammerer ら⁵⁾ の方法を一部改変して行った。装置は 1100 システム (Agilent), カラムは Synergi Hydro-RP, 粒子径 2.5 μm , サイズ 100 mm × 3.0 mm i.d. (Phenomenex) を用いた。カラム温度は 40°C, 移動相は A 液: 2% 酢酸, B 液: 0.5% 酢酸 / アセトニトリル = 1/1 を使用し, 流速は 0.4 mL/分, B 液比率を分析開始時に 10%, 8 分に 24%, 16 分に 30%, 24 分に 55%, 30 分 ~ 33.2 分は 100%, 34 分 ~ 36 分は 10% とするグラジエント条件で測定した。抽出液は孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し, 5 μL を装置へ注入した。検出はフォトダイオードアレイを用い, カフェリルンゴ酸は 320 nm, ルチン, プソラレン, ベルガプテン, プソラル酸グルコシドは 250 nm の波長で行った。標品または分取精製物で検量線を作成し定量した。質量分析は G1946D 型質量分析計 (Agilent) を用い, 以下の条件で行った。イオン化法: ESI, 測定質量範囲: m/z 50 ~ 1000, フラグメンター電圧: 150 V, キャピラリー電圧: 3500 V, ネプライザーガス: N_2 (60 psi), 乾燥ガス: N_2 (12 L/min, 350°C), 測定イオン: 負イオン。

測定は 3 反復で行い, 内部標準として添加した p-ヒドロキシ安息香酸エチル (20 ppm) のピーク面積で補正した。

結果および考察

1. ポリフェノール類含量の季節変化

イチジク葉の主要ポリフェノールであるカフェリルンゴ酸およびルチン含量の, ‘テマリイチジク’ と ‘プレコス・ロンデ・ド・ボルドー’ の測定結果をそれぞれ図 1, 2 に示した。

‘テマリイチジク’ では, カフェリルンゴ酸含量は 6 月に最も多く, その後減少した。ルチン含量は 5 月に最も多く, その後 7 月にかけて減少し, 8 月にやや増加した後はあまり変化しなかった。ルチン含量はカフェリルンゴ酸含量よりも少なかった。7 月と 10 月に若葉と成葉の含量を比較したところ, 両品種とも成葉の含量はカフェリルンゴ酸が若葉の 1/2 程度と少なく, ルチンは同等またはやや少なかった。

‘プレコス・ロンデ・ド・ボルドー’ は ‘テマリイチジク’ と比べて 5 ~ 8 月のカフェリルンゴ酸含量は約 1/2 と少なく, ルチン含量はほぼ同等であった。季節変化は ‘テマリイチジク’ と同様, 5 ~ 6 月に最も多く, それ以降は低い値であったが, ‘テマリイチジク’ よりも変化は小さかった。8 月の成葉の含量は, 若葉よりも少なかった (カフェリルンゴ酸含量: 1/2, ルチン含量: 2/3)。

‘グリース・ド・タラスコン’ のカフェリルンゴ酸含量は ‘プレコス・ロンデ・ド・ボルドー’ とほぼ同等で, 春に多く秋に向かって減少する傾向を示した (図 3)。ルチン含量は ‘テマリイチジク’ や ‘プレコス・ロンデ・ド・ボルドー’ より少なく, 明確な季節変化は見られなかった。8 月と 10 月に若葉と成葉を比較したところ, 両月とも成葉の含量は若葉より少なかった。

以上より, 今回調べた 3 品種では含量に差がある場合も

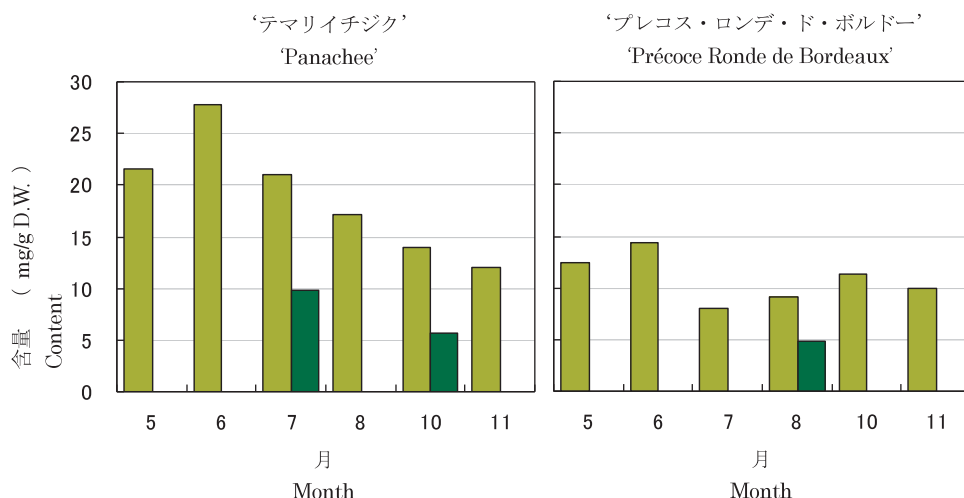


図 1 イチジク葉におけるカフェリルンゴ酸含量の季節変化

Fig. 1 Changes of caffeoylmalic acid content in fig leaf from May to November

■: 若葉 (Young leaf), ■: 成葉 (Mature leaf)

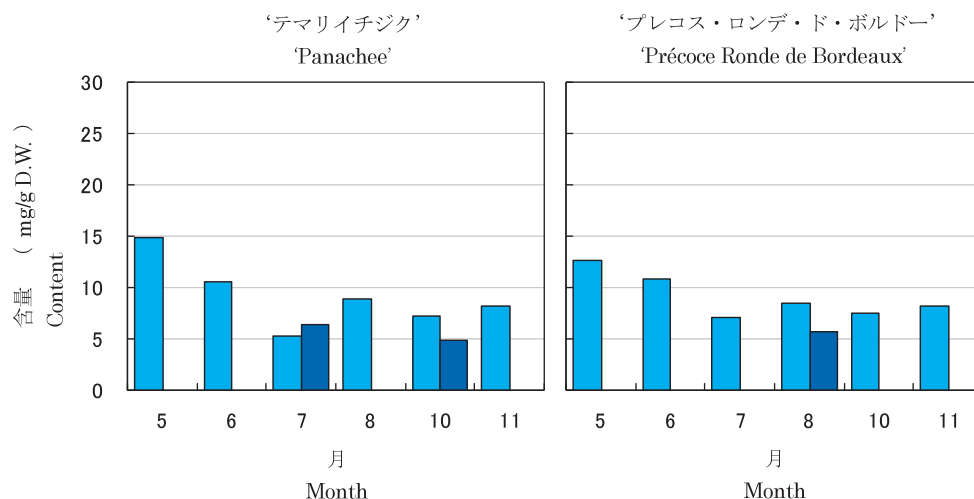


図2 イチジク葉におけるルチン含量の季節変化

Fig. 2 Changes of rutin content in fig leaf from May to November

■: 若葉 (Young leaf), ■: 成葉 (Mature leaf)

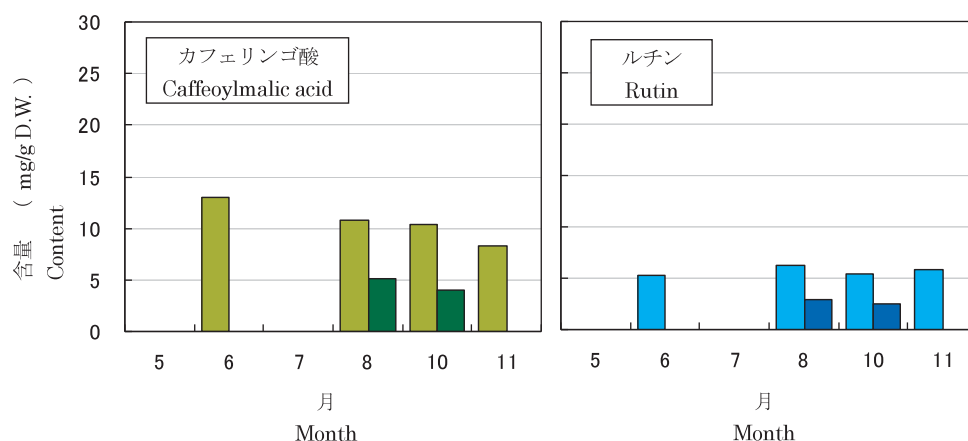


図3 'グリース・ド・タラスコン' 葉におけるポリフェノール類含量の季節変化

* 5月と7月は測定せず

Fig. 3 Changes of polyphenol content in 'Grise de Tarascon' leaf from May to November

* The content was not measured in May and July

■: 若葉 (Young leaf), ■: 成葉 (Mature leaf)

あったが、季節変化はおおむね共通しており、ポリフェノール類の含量は萌芽し新梢が旺盛に伸びる5～6月に最も多く、その後収穫期(8～10月)を経て落葉へ向かう間は5～6月よりも低い値で推移することが分かった。また、若葉と成葉の比較では、共通して若葉の方が成葉よりも含量が多い傾向が認められた。イチジクでは一節に一葉ずつ葉が着生する。5～6月の新梢の節数は約10節で、盛夏期の枝(20～25節)より短く、先端の若葉と中位の成葉で展開してからの時間差が小さいため、両者の成分含量の差は小さいと判断し、調査は見送った。

ポリフェノール類は、太陽光などによる酸化ストレスから細胞を守る働きがあると考えられている⁶⁾。盛夏期は日

射量が多く、気温も高いため、葉が受ける酸化ストレスは5～6月頃より顕著に大きいと考えられる。このように増大した酸化ストレスへの対応でポリフェノール類が消費された結果、夏期には含量が少なくなっているものと推察される。

成葉の含量が若葉より少なかった理由として、枝の先端近くの若葉と比べて、下位の成葉は受ける日射量が少なく(日陰になる場合がある)、ストレスも小さいため若葉ほどポリフェノール類を多く必要とせず、そのため若葉と比べてポリフェノールの生合成活性が低くなっていることや、盛夏期は果実の発育・成熟期とも重なるため、成葉では光合成生産物がポリフェノール合成よりも果実の発育に振り

向けられていることなどが考えられる。

2. フロクマリン関連物質の季節変化

イチジク葉の主要フロクマリンであるプソラレン、ベルガプテン、およびプソラレン前駆物質であるプソラル酸グルコシド含量の、‘テマリイチジク’と‘プレコス・ロンデ・ド・ボルドー’における測定結果をそれぞれ図4、5、6に示した。

‘テマリイチジク’では、プソラレン含量は8月が最も多く、次に5月が多かった。プソラレン含量と比べて、ベルガプテン含量は約1/5と少なく、反対にプソラル酸グルコシド含量は1.6～1.8倍と多かったが、両者ともプソラ

レンとほぼ同じ変化を示した。若葉と成葉との比較では、7月はいずれの物質も若葉の方が多かったが、10月のプソラレン、ベルガプテン含量は成葉の方が多かった。

‘プレコス・ロンデ・ド・ボルドー’のプソラレン、プソラル酸グルコシド含量は‘テマリイチジク’より多かった(1.4～1.8倍)。季節変化は‘テマリイチジク’と似ており、8月が最も多く、次いで5月と7月が同程度で多かった。ベルガプテン含量はプソラレンの1/10～1/8と少なく、プソラル酸グルコシド含量は逆にプソラレンの1.7～2倍と多かったが、季節変化はプソラレンと同様であった。若葉と成葉の比較を行ったのは8月のみであったが、3成分とも若葉の方が1.8倍程度多かった。

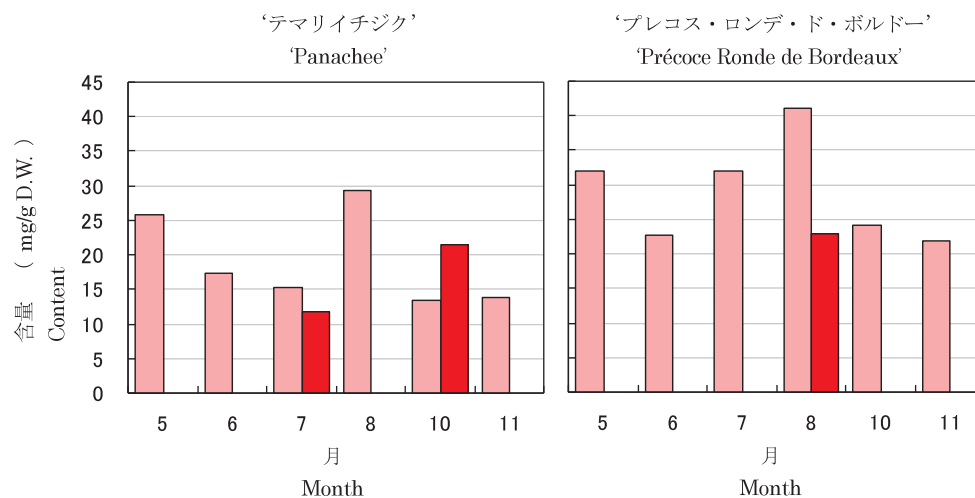


図4 イチジク葉におけるプソラレン含量の季節変化

Fig. 4 Changes of psoralen content in fig leaf from May to November

■: 若葉 (Young leaf), ■: 成葉 (Mature leaf)

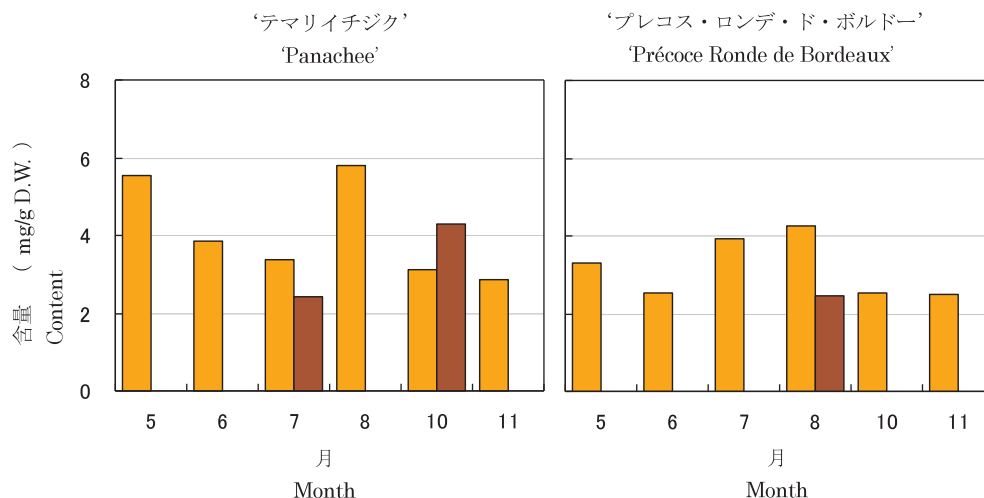


図5 イチジク葉におけるベルガプテン含量の季節変化

Fig. 5 Changes of bergapten content in fig leaf from May to November

■: 若葉 (Young leaf), ■: 成葉 (Mature leaf)

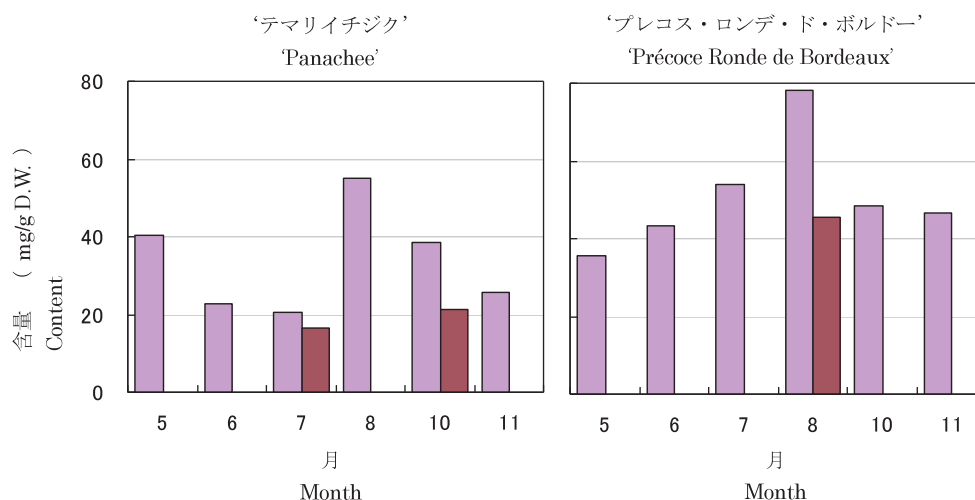


図6 イチジク葉におけるプソラル酸グルコシド含量の季節変化

Fig. 6 Changes of psoralic acid glucoside content in fig leaf from May to November

■：若葉 (Young leaf), ■：成葉 (Mature leaf)

‘グリース・ド・タラスコン’では、どの時期においてもプソラレン、ベルガプテン、イソプソラル酸グルコシドは、定量限界以下のごく微小なピークしか検出されなかった（データ省略）。

フロクマリン類は、蛾の幼虫など葉を食害する昆虫に対する摂食抑制物質と考えられている^{7,8)}。また、抗菌活性もあり、植物病原菌に対する防御物質の可能性もある⁹⁾。昆虫の生息数が最も多くなり、さらに微生物の増殖にも適した夏期に、フロクマリンの含量が最も多くなることは十分に整合性がある。関西圏では、イチジクヒトリモドキ (*Asota ficus* Fabricius, 1775) の幼虫以外にイチジク葉を食べる虫はいないと思われるが¹⁰⁾、それはフロクマリンにより他の食害昆虫が排除されているからかもしれない。

3. 食品原料に適したイチジク葉の採取時期

今回の調査結果から、‘テマリイチジク’と‘プレコス・ロンデ・ド・ボルドー’では、成分含量に差はあったものの、季節変化は似ていた。また‘グリース・ド・タラスコン’においても、ポリフェノール類の含量に限っては、季節変化は先の2品種と似ていた。従って、当研究所附属農場で栽培している他の品種、あるいは付近で栽培されている‘榊井ドーフィン’にもこの季節変化の傾向が当てはまる可能性は高いと考えられる。

ポリフェノール類は抗酸化力を有し¹¹⁾、動脈硬化・糖尿病といった生活習慣病やがんの予防など様々な機能が期待される¹²⁾。これを抽出・精製して利用する場合は、含量が最も高い5月～6月の葉が適している。一方、盛夏期の葉はポリフェノール類が少ない反面、フロクマリン類およびその前駆物質が多いため、食品原料として適しているとはいえない。新梢伸長が始まる5月の葉もフロクマリン関連物質は盛夏期に次いで多い可能性がある。従って、ポリフェノール類に着目し、かつ食品原料としてイチジク葉を

利用する場合は、6月頃の葉が最も適していると考えられる。

まとめ

イチジク葉の主要ポリフェノール類（カフェリンゴ酸、ルチン）含量およびフロクマリン関連物質（プソラレン、ベルガプテン、プソラル酸グルコシド）含量の季節変化を、‘テマリイチジク’、‘プレコス・ロンデ・ド・ボルドー’、‘グリース・ド・タラスコン’の3品種について調べた。

ポリフェノール類含量は5～6月に、フロクマリン関連物質含量は8月に最も多かった。品種によって含量に差はあったものの、季節変化は類似していた。‘グリース・ド・タラスコン’ではフロクマリン関連物質含量は極微量（定量限界以下）であった。ポリフェノール類およびフロクマリン関連物質の含量は、若葉の方が成葉よりも多い傾向であった。

ポリフェノールに着目して、食品原料として利用する場合には、ポリフェノール含量が多く、且つフロクマリン関連物質が少ない、6月頃の葉が優れている。

文 献

- 1) 高橋 徹, 阿部竜也, 齋藤圭太, 目代貴之, 河野雅弘: 日本農芸化学会 2009 年度大会講演要旨集, p14 (2009)。
- 2) 高柳博次, 阿南豊正, 池ヶ谷賢次郎, 中川致之: 茶業研究報告, **61**, 20-25 (1985)。
- 3) 近藤知義, 仲上和博, 和田義彦, 今村嘉博, 志和将一: 滋賀県農業技術振興センター研究報告, **46**, 36-44 (2007)。
- 4) 高橋 徹, 齋藤圭太, 目代貴之, 河野雅弘: 東洋食品

- 工業短期大学・東洋食品研究所研究報告書, 27, 21
– 27 (2009).
- 5) Kammerer, D., Claus, A., Carle, R. and Schieber, A., :
J. Agric. Food Chem., **52**, 4360–4367 (2004).
 - 6) 津志田藤二郎：フラボノイド概論, フラボノイドの医学,
p2–6, 講談社サイエンティフィク, 東京 (1998).
 - 7) Stevenson, P.C., Simmonds, M.S.J., Yule, M.A.,
Veitch, N.C., Kite, G.C., Irwin, D. and Legg, M. :
Phytochemistry, **63**, 41–46 (2003).
 - 8) Klocke, J.A., Balandrin, M.F., Barnby, M.A. and
Yamasaki, R.B. : *ACS Symposium Series*, **387**, 136–
149 (1989).
 - 9) Manderfeld, M.M., Schafer, H.W., Davidson, P.M.
and Zottola, E.A. : *J. Food Prot.*, **60**, 72–77 (1997).
 - 10) 池宮甚一, 山口洋史, 那須義次, 柴尾 学：関西病虫
害研究会報, **50**, 175–177 (2008).
 - 11) 寺尾純二：フラボノイドの抗酸化活性, 抗酸化物質の
すべて, p121–129, 先端医学社, 東京 (1998).
 - 12) 河内 卓, 吉川敏一：フラボノイドの臨床, フラボノ
イドの医学, p96–167, 講談社サイエンティフィク,
東京 (1998).