

亜熱帯性果実の果汁品質に関する研究

I. ポンカン, タンカンの有機酸, 糖分および 香気成分等の時期別変化

伊藤三郎・橋永文男・沢 大作

(昭和49年8月31日受理)

Studies on the Juice Qualities of Subtropical Fruits

I. Seasonal Changes of Organic Acids, Sugars and Volatile Components in Ponkan and Tankan

Saburo IRO, Fumio HASHINAGA and Daisaku SAWA

(Laboratory of Storage and Utilization of Fruit and Vegetable)

緒 言

果実中に含まれる有機酸, 糖分および香気成分などの含量やそれらの組成は果汁の品質におよぼす影響がもっとも大きく, 生食, 貯蔵あるいは利用加工の面からも味覚を支配する大切な因子である。

オレンジ類の有機酸などの時期別変化については Sinclair²³⁾, Harding⁸⁾, Rasmussen²⁰⁾, Clements⁴⁾ など多くの報告がみられる。また, わが国のカンキツ類では夏カンについては, 野村¹⁸⁾, 榛葉²²⁾, 垣内ら¹²⁾, ウンシュウミカンについては垣内ら¹¹⁾, 箴島ら¹⁹⁾, 福原オレンジについては垣内ら¹²⁾の報告がみられる。

亜熱帯性カンキツであるポンカン, タンカンについては主要成分やそれらの時期別変化は詳しく知られていない。またポンカン果汁はわが国のウンシュウミカン天然果汁のブレンド用品種として優れた価値が最近認められ, 適当量混合することにより風味改善の効果がいちじるしいとされている。したがってこれらの点も併せて解析する目的で, 経時的に主要果汁成分の消長を明らかにし, 鹿児島県を中心とした亜熱帯性の特産カンキツであるポンカン, タンカンの理化学性を把握し, 基礎資料を得るため本研究を行なった。

本実験の遂行に当り, 供試材料の選定, 提供いただいた鹿児島県果樹試験場永井芳雄場長, 坂元三好研究室長はじめ関係研究員に深謝する。本報告の要旨は昭和49年度園芸学会秋期大会で発表した。

なお, 本研究の一部は昭和49年度科学研究費補助金(一般研究(C))による援助を得て行なったものであることを付記して感謝の意を表する。

実験材料および方法

鹿児島県垂水市果樹試験場産のポンカン (*Citrus reticulata* Blanco) 41年生, タンカン (*Citrus tannan* Hayata) 46年生およびウンシュウミカン (*Citrus unshiu* Marc.) 41年生宮迫系普通温州を供試し, ポンカン, ウンシュウは1973年9月から12月まで, タンカンは翌年3月まで約1カ月おきに各品種2樹より各樹10果ずつ果実を採収し, ポンカンは5回, タンカンは計6回分析に供した。対照として既知のウンシュウを用い比較した。

1) 酸度 乳鉢でプレス搾汁した果汁を遠心分離(3,000 rpm, 10分)し, その上澄液について pH を測定した。遊離酸は 5.0 ml を 0.1 N NaOH で滴定し, 全酸はアンバライト IR-120 [H] カラムを通して脱陽イオンしたものを滴定し, 結合酸は両者の差から求めた。

2) 有機酸 果汁からの有機酸抽出は箴島ら¹⁹⁾のイオン交換樹脂法によった。すなわち, 遠心分離した果汁の上澄液(5.0 ml)と純水(100 ml)を Amberite IR-120 [H] 10 ml に通した後, Amberite IR-45 [OH] 10 ml に通して酸を吸着させ, 2N アンモニア水(150 ml)で溶出した。溶出液を減圧濃縮し, 乾固直前に 10 N 硫酸を加えて pH 2 以下とし有機酸を遊離させた。これに活性シリカゲル 1 gm を加えて有機酸を吸着させ, クロマトグラフィーを行なった。

カラム条件: 微粒子を除去したマリンクロット製シリカゲル 8 gm と 0.5 N 硫酸(5 ml)とを混合し, 内径 10 mm のカラムに充填後, 0.5 N 硫酸で飽和したクロロホルム-*n*-ブタノール(*n*-ブタノール:

0, 5, 10, 15, 20, 25% 各 30 ml, 30, 35, 40% 各 50 ml, 50% 100 ml) の混液 430 ml をステップワイズ式に流して有機酸を溶出した。3.7 gm (約 3 ml) のフラクションにわけ、フェノールフタレインを指示薬として 0.01 N NaOH で滴定した。

3) 糖分 全糖, 還元糖は Somogyi 変法²⁶⁾ により, 果糖は Jackson and Mathews 法⁷⁾ により分析した。果汁は遠心分離した上澄液 10 ml を 250 ml に希釈したものを用い, 果皮は 10 gm の細片を 80% エタノール中でホモジナイズし, さらに乳鉢でつぶし, 遠心分離後, 残渣を数回抽出し約 200 ml とする。この液を減圧濃縮, 乾固し, これに 50~80 ml の水を加えた後, Amberlite MB-3 樹脂で脱イオンし, これをろ過, 100 ml にメスアップして分析に供した。

4) ビタミンC 毛戸ら^{10,13)} のジニトロフェニルヒドラジン法を改良した時間短縮法により 520 nm で比色分析した。

果実の処理は, はく皮した後果肉は横に切半, 種子を除去, 乳鉢でプレス搾汁, ガーゼでろ過し, 遠心分離した上澄液 (5 ml) を用い, 果皮は赤道部を 15 mm のコルクボーラーでカット, 採取したものを細片とし 5 gm を秤取, これに 5% メタリン酸 (20 gm) を加え, ガラスホモジナイザーですりつぶしたものから一定量 (5 gm) をとり 5% メタリン酸でメスアップ (100 ml) し, DNP 比色法によった。

5) 揮発性成分

試料の調製 果皮 (10 gm), 果肉 (40 gm) をそれぞれ 100 ml の三角フラスコに入れて密閉し, 30°C に

3 時間保った後, ヘッドスペースガス 1 ml をガスクロマトグラフにかけた。エーテル可溶性成分は果皮 100 gm をエーテル 200 ml と 150 ml で 2 回抽出し, 脱水後エーテルを 45°C で蒸留除去した。

ガスクロマトグラフィー: 島津 GC-4B 型の水素炎検出器を用い, ステンレスカラム (3 mm×3 m) に 20% PEG 20 M (Shimalite, 60~80 メッシュ) を充填し, キャリヤーガスの窒素を 40 ml/min., 水素を 35 ml/min., 空気 1.0 l/min. 流した。ヘッドスペースガスの測定は 1 ml の試料を注入し 90°C から毎分 2°C ずつ昇温させた。エーテル抽出成分の測定は 1 µl の試料を用い, 100°C から毎分 2°C ずつ昇温させた。

実験結果および考察

1. 果実の肥大と糖含量の変化

供試 3 品種の時期別肥大状況は Table 1 のとおりである。ポンカンは 9 月から 12 月にかけて, タンカンは 10 月から 12 月にかけて急激に肥大し, いっぽう果皮率は生育につれて漸次減少するが, タンカンでは 3 月になると再び果皮が肥厚して果皮率は 29.4% を示す現象が見られた。

Fig. 1, 2 および Table 2 は各種糖含量の時期別変化を示したものである。

果肉ではポンカンは 9 月以降全糖量がしだいに増加し, 10~12 月にかけてショ糖の増加が目立った。還元糖率は 9 月で 64.9% から 12 月で 39.1% に変化し, 果糖とブドウ糖の割合は果糖の方が全期間を通じて高

Table 1. Seasonal changes of physical characters of Ponkan and Tankan

Picking date & variety	D/H index	Weight per fruit	Flesh per fruit	Peel per fruit	Color of peel
Ponkan		g	%	%	
Sept. 6	1.006	47.5	64.8	35.2	Green
Oct. 6	1.023	95.5	74.6	25.4	Green
Nov. 5	1.008	125.3	77.6	22.4	Light green
Dec. 4	1.090	175.2	73.7	26.3	60% Colored
Tankan					
Sept. 6	1.011	39.2	62.9	37.1	Green
Oct. 6	1.070	72.3	73.7	26.3	Green
Nov. 5	1.076	104.0	73.9	26.1	Green
Dec. 4	1.085	146.0	73.9	26.1	20% Colored
Feb. 1	1.114	123.0	76.2	23.8	80% Colored
Mar. 4	1.076	129.9	70.6	29.4	Full Colored
Unshiu					
Sept. 6	1.175	54.1	71.6	28.4	Green
Oct. 6	1.299	125.5	76.0	24.0	Green
Nov. 5	1.349	137.3	76.4	23.6	30~40% Colored
Dec. 4	1.344	159.5	71.8	28.2	Full Colored

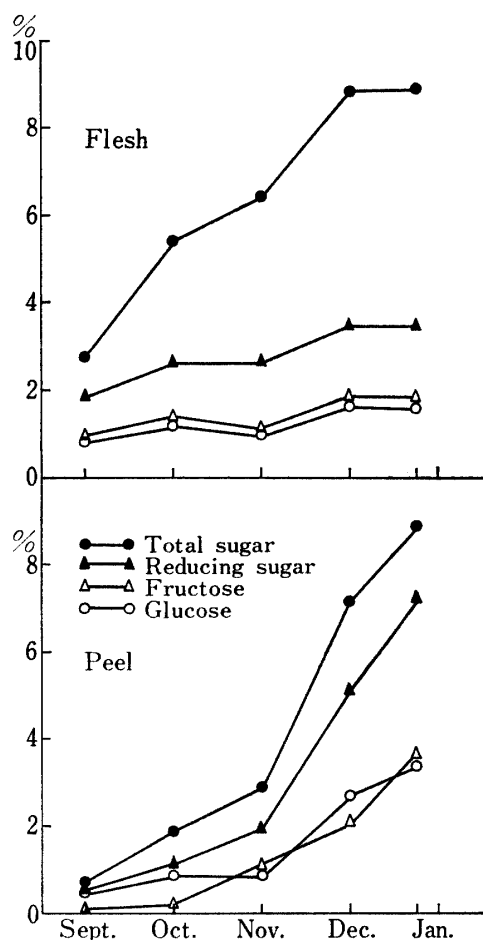


Fig. 1. Seasonal accumulation of sugars in Ponkan

かった。

タンカン は 11 月から翌年 2 月にかけて全糖含量の増加がいちじるしく、還元糖率は 52.2% から 2 月には 37.0% まで減少した。このことはタンカンは成熟期が 3 月頃であり、成熟に伴ってショ糖の増加のいちじるしいことが認められた。いっぽう、還元糖も徐

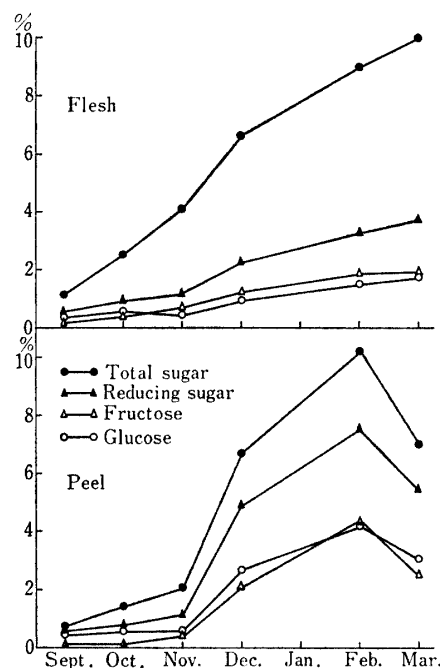


Fig. 2. Seasonal accumulation of sugars in Tankan

Table 2. Sugar accumulation and content in flesh and peel of Ponkan and Tankan

Picking date & variety	Flesh						Peel					
	Tot. sugar	Red. sugar	Red. S. Tot. S.	Sucrose	Glucose	Fructose	Tot. sugar	Red. sugar	Red. S. Tot. S.	Sucrose	Glucose	Fructose
	g	g	%	g	g	g	g	g	%	g	g	g
Ponkan												
Sept. 6	2.82	1.83	64.9	0.94	0.88	0.95	0.37	0.63	86.3	0.10	0.51	0.12
Oct. 6	5.47	2.67	48.8	2.67	1.31	1.36	1.92	1.16	60.4	0.72	0.92	0.24
Nov. 5	6.47	2.57	39.7	3.71	1.00	1.57	2.98	1.97	66.1	0.96	0.92	1.05
Dec. 4	8.81	3.44	39.1	5.10	1.63	1.81	7.13	5.01	70.3	2.01	2.83	2.18
Dec. 20	8.86	3.44	38.8	5.15	1.56	1.88	8.90	7.21	81.0	1.61	3.44	3.77
Tankan												
Sept. 6	1.15	0.60	52.2	0.52	0.32	0.28	0.73	0.59	80.8	0.13	0.52	0.07
Oct. 6	2.54	1.01	39.8	1.45	0.55	0.46	1.47	0.75	51.0	0.68	0.69	0.06
Nov. 5	4.15	1.19	28.7	2.81	0.43	0.76	2.13	1.15	54.0	0.93	0.66	0.49
Dec. 4	6.63	2.21	33.0	4.20	0.99	1.22	6.78	4.88	72.0	1.81	2.77	2.11
Feb. 1	8.97	3.32	37.0	5.37	1.50	1.82	10.20	8.54	83.7	1.58	4.22	4.32
Mar. 4	10.03	3.71	37.0	6.00	1.77	1.94	7.03	5.49	78.1	1.46	3.07	2.42
Unshiu												
Sept. 6	2.95	1.92	65.1	0.98	0.99	0.93	0.83	0.67	80.7	0.15	0.47	0.20
Oct. 6	5.29	2.31	43.7	2.83	1.10	1.21	3.74	2.26	60.4	1.41	1.83	0.43
Nov. 5	5.22	2.10	40.2	2.96	0.73	1.37	5.09	3.54	69.6	1.47	1.12	2.42
Dec. 4	6.85	2.60	38.0	4.04	1.23	1.37	8.78	6.96	79.3	1.73	4.28	2.68

(Per 100g)

々に増加するが 11 月以後は果糖のほうがいくぶん多かった。

果皮では全糖含量は 9 月時点で 3 品種とも果肉より少なかったが、成熟期においては果肉よりも高くなった。ポンカンでは 11 月から 12 月にかけて全糖含量のいちじるしい増加がみられたが、その増加は主に還元糖の増加であった。果糖とブドウ糖の割合は各時期でバラツキがみられた。

タンカンでは 11 月から翌年 2 月にかけて全糖含量がいちじるしく増加し、いずれも還元糖の増大に起因するものであり、還元糖率は 2 月時期で 83.7% と高かった。

このようにポンカン、タンカンとも成熟に伴って果肉、果皮ともいちじるしい糖含量の増大がみられるが、果肉はショ糖の蓄積、増加が顕著であり、いっぽう果皮では還元糖の増大によるものであり、ショ糖含有率は低いのが特徴であり、果肉と果皮との糖組成の差が認められた。

垣内ら^{11,12)}はウンシュウ、夏カン、福原オレンジの時期別糖組成について報告しており、還元糖率は果皮で約 80%、果肉では品種間で多少の差異が認められ約 40% であると述べているが、亜熱帯性カンキツであるポンカン、タンカンの成熟に伴う糖組成もほとんどこれらと同じ傾向を有することが確認された。

果実の肥大と糖の蓄積の関連であるが、果実の肥大にともなって、じょうのう内の砂じょう柔組織細胞は果汁(液胞)を活発に貯えはじめる。果実内の糖はまず葉で光合成の作用を受けてつくられ、葉から転移し

てきた糖は、まず細胞膜を通過して細胞の中に入り、細胞質の中でしばらくとどまる。この中で複雑な酵素の作用を受け、液胞中に入る。

運ばれてきた糖は、いったん果肉細胞内に入ってしまうと、そこには出口がないため、一方的に閉じこめられて急激に貯えられる。この現象は果実肥大最盛期に当る 8 月下旬～9 月上旬頃から顕著になる。

果糖とブドウ糖が結合してショ糖ができ、この合成過程において種々の酵素が介在することは知られている。Bean¹⁾ はカンキツ果実中におけるショ糖の合成について研究を行ない、オレンジとレモンの果実を用い、アルベド、フラベド、砂じょうの各組織および無傷の全果を使って、アイソトープでラベルしたブドウ糖および果糖からショ糖の合成能を調べた。その結果は生育期間を通じてアルベド部での合成がずばぬけて高く、他の 2 つの部位は果実の肥大とともにほとんどその能力を消失してしまう。

最近、沢村ら²⁾は ¹⁴C-トレーサー法によるウンシュウミカンの有機酸と糖の季節的变化に関する研究で、幼果期に ¹⁴CO₂ 同化を行ない、果実中の ¹⁴C の移行分布を 7 月から 11 月にかけて観察した結果、幼果期に蓄積した ¹⁴C は成熟期までほとんど失われずに果実内にとどまっていることを明らかにし、また果実内で物質の転換があることを認めた。

いっぽう、D-ブドウ糖-U-¹⁴C およびショ糖-U-¹⁴C を果実に取り込ませた結果、ブドウ糖は容易に代謝分解されて有機酸を生成したが、後者は代謝作用を受けにくいことを示し、カンキツ果実の糖およ

Table 3. Seasonal changes of organic acid in the juices of Ponkan and Tankan

Picking date & variety	Brix	pH	Free acid	Combined acid	Total acid	Citric acid	
						Total acid	%
Ponkan							
Sept. 6	8.7	2.60	3.41	0.31	3.72		89.4
Oct. 6	9.0	2.54	2.62	0.28	2.90		93.0
Nov. 5	9.9	3.08	1.40	0.18	1.58		84.7
Dec. 4	10.8	3.50	0.83	0.34	1.17		76.6
Tankan							
Sept. 6	7.9	2.54	4.24	0.55	4.79		92.3
Oct. 6	7.5	2.31	4.05	0.22	4.27		95.4
Nov. 5	8.0	2.79	2.59	0.18	2.77		93.3
Dec. 4	9.3	3.23	1.40	0.43	1.83		88.6
Feb. 1	12.2	3.40	1.34	0.48	1.82		90.5
Mar. 6	12.8	3.68	1.10	0.59	1.69		86.4
Unshiu							
Sept. 6	6.7	2.59	2.62	0.35	2.97		91.6
Oct. 6	7.3	3.00	1.19	0.33	1.52		82.0
Nov. 5	8.2	3.59	0.74	0.27	1.01		77.9
Dec. 4	8.6	3.78	0.67	0.31	0.98		77.3

Table 4. Seasonal changes of organic acids in the juices of Ponkan and Tankan

No.	Peak Acid	Ponkan			Tankan			Unshiu						
		Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	
1	(Capric, Capronic, n-Butyric, Caprylic	1.4	0.3	0.5	1.6	0.9	1.0	0.7	0.4	0.4	1.4	1.5	0.6	0.5
2	Propionic, Acrylic	0.2	0.1	0	0.5	0.2	0	0.1	0.1	0.3	0	0.1	0.1	0.3
3	Acetic	0.1	0.2	0.7	1.4	0.7	0.3	0.2	0.4	1.2	0.1	0.8	0.8	1.8
4	Pyruvic, Adipic	0.4	0	0.3	0.8	0.5	0.5	0.4	0.2	0.4	0.2	0.8	1.1	1.6
5	Fumaric	0.9	0.5	1.1	1.4	1.6	1.2	0.9	0.6	0.7	1.0	0.8	1.1	1.2
6	Formic, Glutaric	0.2	0.4	0.7	3.6	1.4	1.4	0.8	0.6	0.4	1.0	4.9	2.7	3.8
7	β -Hydroxybutyric	1.3	0.5	0.8	1.0	0.9	0.8	0.5	1.3	0.8	1.2	0.8	0.8	1.1
8	(Succinic, Lactic, α -Ketoglutaric	1.9	1.9	1.3	1.0	2.7	1.2	0.9	1.0	0.5	2.3	2.0	1.3	1.2
9	Malonic	0.7	0.5	0.5	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1	0	0.6	1.1	0.3	0.2
10	Oxalic, cis-Aconitic	0.3	0.2	0.9	0.8	0.5	0.2	1.2	1.1	0.3	0.6	1.1	1.0	0.5
11	Glycolic	1.2	0.7	0	0	1.0	0.2	0	0	0	0.6	0.4	0	0
12	Malic	51.4	23.9	28.8	27.3	44.3	21.4	21.9	25.8	20.5	26.2	25.2	23.2	20.7
13	Citric	519.6	422.2	209.2	139.8	689.4	633.9	402.8	253.6	258.0	425.0	193.0	123.3	117.8
14	Isocitric	1.7	2.7	2.3	2.9	2.8	2.5	1.3	0.9	0.9	3.9	2.8	1.9	1.6

(Meq./L)

び有機酸相互の代謝機構を時期別に検討を加えている。

本実験でもポンカン、タンカンの果肉と果皮間の糖組成の季節的变化に差が認められたが、カンキツ類の糖の代謝、生成機作を今後いっそう明らかにすることは興味ある課題であろう。

2. 酸含量と有機酸組成

3品種を時期別に比較すると Table 3 に示したとおり、*pH* はポンカン、タンカンで10月に一時的に下がるが、ウンシュウを含めて以後徐々に増加した。果汁の全酸、遊離酸とも9月から12月にかけて急激に減少したが、果実あたりでみると10月に最高の含量となった。タンカンの酸度は他の二者に比べて終始高く、3月までゆるやかに減少した。また結合酸は11月に最低値を示した。

シリカゲルクロマトグラフィーによって有機酸組成を測定した結果、Table 4 に示したとおり14個のピークが得られた。各ピークは標準品を同一条件で溶出して同定した。しかし、ピーク No. 1, 2, 4, 6, 8, 10は2成分以上が含まれ、この条件では分離されなかった。また β -ヒドロキシ酪酸の存在も推定された。

ポンカン、タンカン、ウンシュウとも特にクエン酸含量が多いが、成熟につれてその減少が著しく、全有機酸中の割合もポンカン89→77%、タンカン92→86%、ウンシュウ92→77%であった。リンゴ酸は10月以後あまり減少せず、クエン酸の急激な減少のため果汁中に占める割合は増加した。またリンゴ酸を合わせると98~90%を占め経時的に減少することが認められた。また三者ともコハク酸、 α -ケトグルタル酸、フマル酸、ギ酸、 β -ヒドロキシ酪酸およびイソクエン酸などが比較的多かった。成熟につれて酢酸は増加し、コハク酸および α -ケトグルタル酸、マロン酸、グリコール酸は減少した。しかしシュウ酸は11月に最高になった。イソクエン酸はポンカンで変化が見られなかったが、タンカン、ウンシュウで減少した。

カンキツ果実の有機酸は葉からの転流によるものではなく、果実内で糖の分解により生成されるといわれており、いっぽう Ting²⁵⁾ は果肉組織の中心部に酸集積がいちじるしいことを確めている。これらのことを考え合わせると酸の集積は酸合成を行なう果実細胞の分裂、肥大が前提条件となることを示しており、本実験からもこのことがうかがえた。

有機酸の生成経路について Bogin^{2,3)} は、縮合酵素によるアセチルコエンザイムAとオキサロ酢酸と

の縮合経路よりも、むしろ暗固定による C₁-C₃ カルボキシレーションによる経路を通して TCA サイクル、ひいてはクエン酸へと集積されると述べている。葉から果実へ転流してきた糖は当然、有機酸合成の基質となって分解されると考えられる。

垣内ら¹²⁾ は夏カン、福原オレンジの果汁に α -ケトグルタル酸の存在を確認しているが、ポンカン、タンカンにも α -ケトグルタル酸が認められた。なお、本報告ではポンカン、タンカンともイソクエン酸の存在が判明した。

果汁中の遊離酸と結合酸の割合はバレンシアを用いた Sinclair²⁴⁾ の報告によると経時的には8~15%に増加しているが、果汁当りの量的変動は少ないことが知られている。イオン交換樹脂法を用いた本実験でもポンカン、タンカンの結合酸は季節的変動が比較的少なかったが、11月までわずかに減少し以後増加する傾向を示し、遊離酸に対する割合および果実あたりの割合は生期間中増加することが認められた。

3. 揮発性成分

果皮の揮発性成分のガスクロマトグラムのうち、11月初旬のものを Fig. 3, Table 5 に示した。各成分

Table 5. Identification of volatile substances from the peel of Ponkan and Tankan

Peak No.	Retention time, min.		Compound
	Unknown	Known	
1	0.60	0.60	Air
2	0.78	0.78	Formic acid
3	0.98	0.98	Ethylether
4	1.05	—	Unidentified
5	1.25	1.25	Acetaldehyde
6	1.75	1.75	Propanal
7	1.92	1.92	Acetone
8	2.43	2.45	Methanol
9	2.85	(2.88 2.89)	Ethanol Isopropanol
10	4.00	4.00	Butanal
11	4.60	4.66	Ethyl-n-butyrate
12	5.15	(5.17 5.22)	Ethylbutylaldehyde α -Pinene
13	6.40	(6.40 6.43)	Hexanal Camphene
14	7.65	7.70	β -Pinene
15	8.95	8.95	Myrcene
16	9.50	—	Unidentified
17	10.20	9.90	Heptanal
18	10.75	(10.75 11.30)	Isoamylalcohol Limonene Cineol
19	12.65	—	(γ -Terpinene)
20	13.90	13.80	<i>p</i> -Cymene
21	14.50	14.40	Octanal

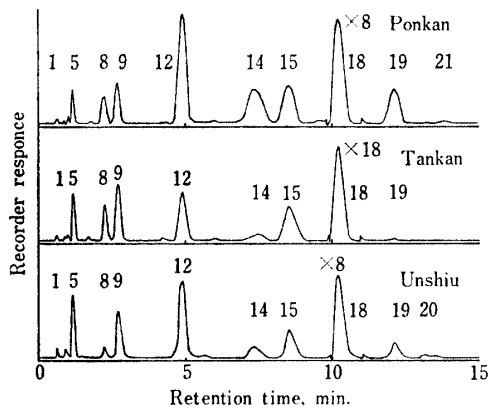


Fig. 3. Gas chromatograms of volatile substances from the peel of Ponkan and Tankan (Picking time: November 5)

の割合を面積比から算出し、また各ピークの同定を純品の保持時間によって行なった。

その結果、Fig. 4 に示したとおりすべてリモネン（シネオールを含む）が主成分（ポンカン 78→82%、タンカン 88→90%、ウンシュウ 81→83%）であり、成熟につれその割合は多少増加した。また微量のメタノール、アセトアルデヒドも増加したが、*r*-テルピネン、*p*-シメン、 β -ピネンは減少した。 α -ピネンはポンカンとウンシュウでは11月に最高になったが、タンカンはその割合も少なく、次第に減少した。タンカンの揮発性成分は相対的に少ないが、*r*-テルピネンのピークは極端に少なく、*p*-シメンのピークはま

ったく検出されなかった。したがってタンカンはポンカン、ウンシュウに比べリモネンの割合が多くなり88~90%を占めていた。

果肉の揮発性成分の含量はごくわずか（果皮のおよそ100分の1）であったが、その成分割合はTable 6のとおりであり、リモネンが多くポンカンで69%、ウンシュウで53%を示し、次いでポンカンではアセトアルデヒド、エタノール、メタノールの順であった。タンカンはエタノール含量が多く、12月で44%、2月に59%、3月に69%と増加し、次にリモネンが多かった。さらにアセトアルデヒド、メタノールの順であったが、これらの割合は経時の変化をみると次第

Table 6. Volatile substances from the flesh of Ponkan and Tankan

Peak No.	Ponkan	Unshiu	Tankan		
	Dec. 4	Dec. 4	Dec. 4	Feb. 1	Mar. 6
1	1.7	3.1	4.3	2.2	1.4
2	0.6	0.9	1.4	0.5	0.5
3	0.6	0.4	1.4	0.5	1.4
5	11.5	11.3	18.5	13.0	9.9
8	2.3	2.2	11.4	4.3	3.0
9	2.9	21.8	44.3	58.7	68.5
11	0.6	0.9	1.4	1.1	0.2
12	1.2	1.7	0	0	0.1
14	0.6	3.5	0	0	0
15	1.2	0.9	0.1	0.1	0.1
18	69.0	53.3	17.1	19.6	14.9
19	1.1	0	0	0	0

(Area %)

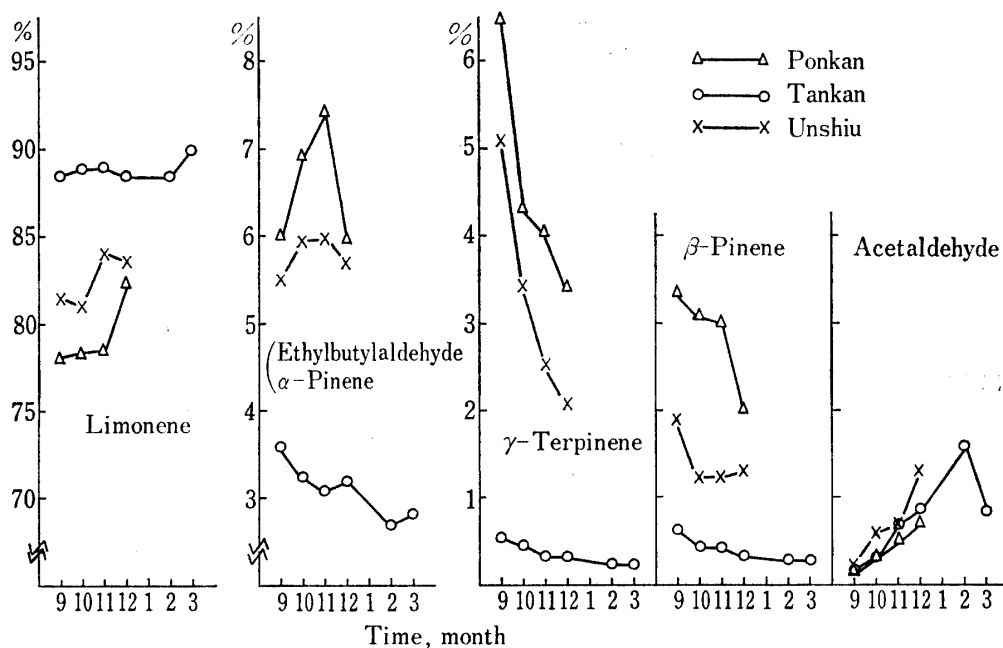


Fig. 4. Seasonal changes of the volatile substances in the peel of Ponkan and Tankan

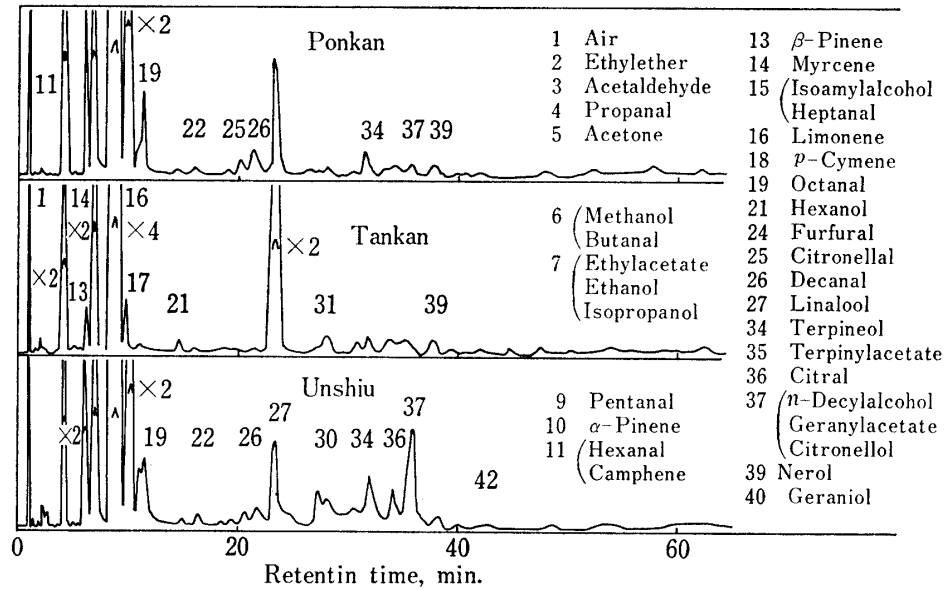


Fig. 5. Gas chromatograms of extracts from Ponkan and Tankan peel

に減少していることが認められた。

エーテル抽出成分の測定結果は Fig. 5 のとおりであるが、ウンシュウは高沸点成分（ピーク 30~37）が多かった。タンカンにはリナロールがとくに多くピーク 13, 17, 18, 19, 26 が非常に少なかった。時期別にみるとタンカンとウンシュウのピーク 21 と 31 の減少がとくにいちじるしかった。またポンカンにはピーク 19 の増加が認められた。

カンキツ果実の精油成分については多くの研究があり、Hendrickson ら⁹⁾ が指摘しているように、化学的にいえばいわゆる精油は真の油ではなく、化学的にかなり明瞭な2つのグループに分けられる。1つはテルペンであり $C_{10}H_{16}$ で表わされる炭化水素であり、多くの異性体がある。第2のグループは酸素を必ず含み、あるものはイオウを含む複雑なアルコール、アルデヒドおよびケトンであり、多くはフェノール誘導体で存在する。カンキツ精油の主な香気成分はこの酸素と結合した化合物であり、抽出した油の 1.5~6.5% を占めている。

このようにオレンジオイルの特徴的な香りに揮発性カルボニル化合物が重要な役割を果たしており、Wolford²⁸⁾ は 10 種類のカルボニル化合物の量的な比率を明らかにしている。

Kesterson¹⁴⁾ はフロリダ産の数種カンキツの精油成分を分析し、フレーバーに影響の大きいのはアルデヒドとエステルの含量でこれは栽培条件、品種、熟度、貯蔵条件などに左右されることをみている。

いっぽう、わが国の温州ミカンの精油成分としては

喜多ら¹⁶⁾ は 37 種の成分を同定し、その組成の特徴としてセスキテルペンとエステル類が多いことを見だし、*p*-menthene と *p*-menthadiene の 2 つの弱い甘い香りがウンシュウの特有の香りと考えられている。

カボス、ユズ、ダイダイの精油成分としては箴島ら¹⁹⁾ はリモネン、 β -ピネンが共通して多量に含まれており、カボスには β -ピネンがとくに多く、そのほか *n*-ニルアルコールがカボスに特異的に見出されたと報告している。本実験では、ポンカンとタンカンの両方で比較するとポンカンとウンシュウはその組成が類似していたが、タンカンには α -ピネン、*r*-テルピネン、*p*-シメンが極端に少ないということが特徴であった。

4. アスコルビン酸の変化

果汁では Fig. 6 に示したとおり、いずれの品種も

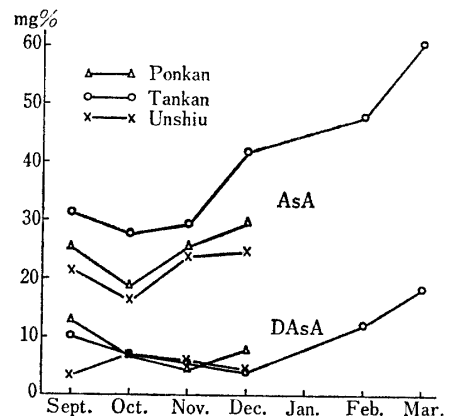


Fig. 6. Seasonal changes of L-ascorbic acid in the juices of Ponkan and Tankan

成熟に伴ってアスコルビン酸（ビタミンC）含量は増加した。還元型ビタミンCは品種間ではタンカンが最も多く含まれ、ついでポンカン、ウンシュウの順であった。タンカンは12月、2月、3月と成熟に伴って次第に増加し、48~60 mg %に達しウンシュウの約2倍量のビタミンCを含有していた。ポンカンはウンシュウよりいくぶん多いが、タンカンと比べると還元型ビタミンCは明らかに少ない。

酸化型ビタミンCは果実が未熟な9月上旬頃、ポンカン、タンカンに特に多く、以後次第に減少の傾向を示すが、タンカンはその後2~3月、成熟に伴って酸化型ビタミンCは12~18 mg %に増加し、全ビタミンC中30%以上を占め酸化型Cの占める割合が高いことが認められた。

果皮ではTable 7に示したように果汁と異なり酸化型ビタミンCの含量がきわめて多く、いずれの品種も成育に伴って増加する傾向がある。品種間ではタンカンは還元型、酸化型とも12月以降~2月頃にかけて急激な増加が見られる。このように果皮に蓄積される酸化型、還元型の変移は果汁部分とかなり異なっており、アスコルビン酸の代謝が成育に伴って果実内でどのような機作になっているのか興味深く思われる。

黒崎ら¹⁷⁾はウンシュウの果皮のアスコルビン酸は初期の果実においてはほとんどが酸化型であり、果実の

成熟に伴って還元型アスコルビン酸が増加し、酸化型アスコルビン酸が減少の傾向を示している述べている。

なお、本実験では10月採取果は果汁、果皮のいずれも還元型ビタミンC含量がいったん減少を示しているが、これはこの時期が果実の成育、肥大による1果重の増加がいちじるしい時期であるため、1果中の果汁および果皮中における絶対量で比較すると成育にもなって、いずれの品種も明らかに還元型ビタミンC含量は果実内に増加していることが確認された。

以上の実験を通じカンキツ類品種の系統および分類について考えると、従来は形態学的分野から行なわれているが、近年化学的成分の分布と遺伝に基づく生化学的な分類が試みられるようになり、化学分類学 Chemotaxonomy が体系化されつつある。近年各種のクロマトグラフィー法を採用して、カンキツ類のフラボノイド⁶⁾²⁷⁾や精油成分¹⁵⁾を詳細に分析して、その分布と遺伝に基づく化学的分類が試みられている。

両品種を比較すると、ポンカンはインドを原産地とする東洋の代表的なマンダリンであり、いっぽうタンカンは中国の原産でポンカンとスイートオレンジの自然雑種といわれるタンゴールの一種である。これまでの実験で主要成分の時期別組成を追跡、比較した結果、要約するとポンカンの化学的諸成分はウンシュウと近似していたが、タンカンとはやや異なることが明らかになったといえよう。

摘 要

亜熱帯性カンキツであるポンカン、タンカンについて1973年9月から約1カ月おきに鹿児島県果樹試験場産の果実を採取し、果実の成育に伴う果肉の有機酸組成、果皮および果肉の糖分組成、揮発性成分、アスコルビン酸などの変化を時期別に追跡した。

1. ポンカン、タンカンとも成育に伴って果肉、果皮ともいちじるしい糖含量の増大がみられるが、果肉はショ糖の蓄積、増加が顕著であり、いっぽう果皮では還元糖の増大がいちじるしかった。果糖とブドウ糖の割合は、果肉では果糖の方が全期間を通じて高く、果皮では一定の傾向を示さないが、タンカンではブドウ糖のほうが多かった。果肉と果皮間では糖組成の差は明瞭であり、ウンシュウ、夏カンと同じ傾向であることがわかった。

2. 有機酸組成はいずれも14種類が検出されたが、クエン酸が最も多く、成育につれて減少し、全有機酸中の割合はポンカン 89→77%、タンカン 92→77%

Table 7. Seasonal changes of L-ascorbic acid in the peel of Ponkan and Tankan

Picking date & variety	DAsA	TAsA	DAsA/TAsA
	mg%	mg%	%
Ponkan			
Sept. 6	33.0	51.0	64.7
Oct. 6	50.0	53.0	94.3
Nov. 5	71.0	84.5	84.0
Dec. 4	75.0	96.0	78.1
Tankan			
Sept. 6	23.0	37.0	62.2
Oct. 6	57.0	62.0	91.9
Nov. 5	57.0	71.5	79.7
Dec. 4	77.5	112.5	68.9
Feb. 1	202.0	330.0	61.2
Mar. 4	151.0	242.0	62.4
Unshiu			
Sept. 6	29.0	55.3	52.4
Oct. 6	42.0	61.0	68.9
Nov. 5	76.0	123.0	61.8
Dec. 4	42.5	101.0	42.1

DAsA = Dehydroascorbic acid

TAsA = Total ascorbic acid

となった。続いてリンゴ酸であり、コハク酸、 α -ケトグルタル酸、フマル酸、ギ酸、 β -ヒドロキシ酪酸、イソクエン酸などが次に多く、成熟につれて酢酸は増加し、マロン酸、グリコール酸は減少した。

3. 果肉の揮発性成分は量的にはわずかであるが、ポンカンハリモネンが多く、タンカンはエタノールが多くて約半分を占め、次にアセトアルデヒド、メタノールの順であった。

一方、果皮はハリモネンが主成分で成育につれて多少増加し、また微量のメタノール、アセトアルデヒドも増加したが、 γ -テルピネン、 γ -シメン、 β -ピネンは減少した。タンカンは γ -テルピネンが極端に少なく、また p -シメンは検出されなかった。果皮のエーテル抽出成分ではタンカンはリナロールがとくに多いのが特徴であった。

4. アスコルビン酸は果汁では各品種とも成育に伴って増加し、還元型ビタミンCはとくにタンカンが最も多く成熟に伴って48~60 mg%に達し、ウンシュウの約2倍量含有していた。酸化型ビタミンCはポンカン、タンカンとも果実が未熟な9月上旬頃とくに多く以後減少するが、タンカンはその後2月、3月酸化型が再び増加し、酸化型ビタミンCの占める割合が高くなった。

5. 上記のように主要成分の時期別組成を追跡、比較した結果、ポンカンの化学的成分はウンシュウと近似していたが、タンカンとはやや異なることが明らかになった。

引用文献

- 1) Bean, R. C.: *Plant Physiol.*, **35**, 429-434 (1960).
- 2) Bogin, E. and Wallace, A.: *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **88**, 298-307 (1966a).
- 3) Bogin, E. and Wallace, A.: *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **89**, 182-194 (1966b).
- 4) Clements, R.L.: *J. Food Sci.*, **29**(3), 281-286 (1964).
- 5) Erickson, L. C.: *Science*, **125**, 994 (1957).
- 6) 江崎幸子, 山崎雅代, 神谷真太郎: 静岡女子大研究紀要, **1**, 151-164 (1968).
- 7) 古田守夫, 水口克江, 大和田静子: 農産技研誌, **1**, 9-11 (1953).
- 8) Harding, P.L., Winston, J.R. and Fisher, D. F.: *Tech. Bull. No. 753*, U.S.D.A. Wash. D. C. (1949).
- 9) Hendrickson, R. and Kesterson, J. W.: *Florida Agr. Exp. Sta. Bull.*, **487**, 5-56 (1951).
- 10) 伊藤三郎, 沢井喜代美: 園試興津年報 (果・加), **No. 5**, 60-62 (1969).
- 11) 垣内典夫, 伊庭慶昭, 伊藤三郎: 園試報, **B10**, 149-162 (1970).
- 12) 垣内典夫, 伊藤三郎: 園試報, **B 11**, 101-117 (1971).
- 13) 毛戸澄子, 池田静徳, 藤村吉之助: 栄養と食糧, **13**, 242-245 (1960).
- 14) Kesterson, J. W. et al.: *Proc. Fla. Hort. Sci.*, **71**, 132 (1958).
- 15) Kesterson, J. W. et al.: *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **84**, 199-203 (1964).
- 16) Kita, Y. et al.: *Agr. & Biol. Chem.*, **33** (11), 1559-1565 (1969).
- 17) 黒崎敏晴, 川上いつえ: 園学誌, **43**(2), 189-193 (1974).
- 18) 野村男次: 山口大農学術報告別冊, 1-37 (1955).
- 19) 箴島豊, 沢村正義, 橋永文男, 古谷貞治: 九大農学芸雑誌, **25**(3, 4), 155-162 (1971).
- 20) Rasmussen, G.R.: *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **84**, 181-187 (1963).
- 21) 沢村正義, 橋永文男, 箴島 豊: 農化, **47**(9), 571-576 (1973).
- 22) 榛葉良之助, 鎌野節子: 農産技研誌, **7**(5), 201-205 (1960).
- 23) Sinclair, W. B. and Ramsey, R. C.: *Bot. Gaz.*, **106**, 140-148 (1944).
- 24) Sinclair, W. B.: "The Orange" *Its biochemistry and physiology*. Univ. of Calif. press, Calif. (1961).
- 25) Ting, S.V.: *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **94**, 515-519 (1969).
- 26) 東大農化: 実験農芸化学, **12**, 139, 朝倉書店, 東京 (1972).
- 27) 上野 勇, 西浦昌男, 岩政正男: 園試報, **B12**, 15-29 (1972).
- 28) Wolford, R. W. et al.: *J. Agr. Food Chem.*, **10**, 297 (1962).

Summary

The present investigations have been mainly to clarify the seasonal changes of organic acid components in flesh, sugar components, volatile substances and L-ascorbic acid content in flesh and peel of Ponkan mandarin (*Citrus reticulata* Blanco) and Tankan (*Citrus tankan* Hayata) during the growing season. To have an ascertained knowledge concerning these chemical ingredients of mature and immature citrus fruit is quite essential for understanding the qualities of fruit juice, the processing of fruit juices as well as the storage of fresh fruit.

For use in these studies, starting from September 1973, fruits of Ponkan and Tankan, subtropical citrus fruits, were collected at intervals of about a month from plots at fruit tree experiment station of Kagoshima prefecture.

The results obtained were summarized as follows :

1. Sugar-contents in flesh and peel of both Ponkan and Tankan increased rapidly during the various stages of growth and ripening. Sucrose in the flesh and reducing sugar in the peel showed a rapid increase and accumulation. In the flesh, fructose was more abundant than glucose throughout the growing stages, while in the peel the ratio of fructose to glucose was inconstant, Tankan being rich in glucose. It was found that the difference in sugar components between the flesh and peel was evident, showing a tendency similar to those of Unshiu (Satsuma mandarin) and Natsudai.

2. In these citrus fruits 14 peaks of organic acid components were detected. Citric acid was the major acid component, decreasing as the fruit matured. Approximately 89-77 % of the total organic acid was citric acid in Ponkan and 92-77 % in Tankan. Malic acid was the second abundant acid and succinic acid, α -ketoglutaric acid, fumaric acid, formic acid, β -hydroxybutyric acid and isocitric acid were comparatively much. As the fruit matured, acetic acid increased, but malonic acid and glycolic acid gradually decreased.

3. The flesh contained quite a small amount of volatile substances, about half of which consisted of limonene in Ponkan and of ethanol in Tankan. Acetaldehyde and methanol was the next abundant. On the other hand, limonene in peel was contained in large quantity and increased slightly as the fruits matured. A small quantity of methanol and acetaldehyde also increased, however, γ -terpinene, p -cymene and β -pinene levelled off. In Tankan very little γ -terpinene was contained and no p -cymene was detected. Ether-extracted components from Tankan peel was characterized to be higher in linalool contents in other citrus fruits.

4. L-ascorbic acid in the juice of all varieties increased as the fruits grew and L-ascorbic acid of reduced type in Tankan was most abundant, reaching 48-60 mg %, indicating approximately two times in case of Unshiu. Dehydroascorbic acid in Ponkan and Tankan reached especially highest about in early September, when the fruits were immatured, and after that decreased, but dehydroascorbic acid in Tankan increased in February and March accounting for a high portion of dehydroascorbic acid.

5. As mentioned above, from the results of the experiments on seasonal changes of the main ingredients it was found that chemical components of Ponkan were similar to those of Unshiu but different from those of Tankan.