九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

カンキツ果実の生長と成熟時における化学成分変化に関する研究 : 1.”宮川早生”と”宮内伊予柑”

白石, 眞一
九州大学農学部附属農場

若菜, 章
九州大学農学部附属農場

緒方, 達志
果樹試験場口之津支場

https://doi.org/10.15017/23365

出版情報：九州大學農學部學藝雑誌. 46 (1/2), pp.51-66, 1991-10. 九州大學農學部
バージョン：
権利関係：

九大農学芸誌 (Sci. Bull. Fac. Agr., Kyushu Univ.)
第46巻 第1・2号 51-66 (1991)

カンキツ果実の生長と成熟時における化学成分変化に関する研究
1. “宮川早生”と“宮内伊予柑”

白石眞一・若菜章
九州大学農学部附属農場
緒方達志
果樹試験場口之津支場
(1991年7月29日 受理)

Changes in the Chemical Constituents of Citrus Fruits During Growth and Ripening
1. Miyagawa Wase and Miyauchi Iyokan

SHINICHI SHIRAISHI and AKIRA WAKANA
University Farm, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, kasuya-machi 811-23
TATSUSI OGATA
Kuchinotsu Branch, Fruit Tree Reseach
Station, Kuchinotsu, Nagasaki 859-25

緒言

わが国におけるカンキツ果実の生産は，昭和30年代以来急激に増加し，その大部分を占めるウンシュウミカン（*Citrus unshiu* Marc.）の生産量は昭和47年には357万トンにまでなった．その結果需給の不均衡を生じて生産者価格は暴落低迷し，一部では廃園化や他作物への転作に追い込まれたカンキツ農家も多く発生している．さらに農産物自由化問題も絡み，今後わが国のカンキツ業界は一層厳しい立場に立たされることが予想される．このような状況においてわが国のカンキツ業界としては，生産過剰状態にあるウンシュウミカンから商品価値の高い中晩生カンキツへの転換を図ると同時に，ウンシュウミカンそのものの品質を高める必要があると考える．ウンシュウミカンから中晩生カンキツへの高接ぎ更新は急速に進み，昭和57年には栽培面積で全カンキツの28%，生産量で22%を占めるまでになっている．しかし，それらの栽培管理に関する技術は，必ずしも十分とは言いがたい．

これまでにカンキツ果実成分のうち，糖および有機酸は果実の品質を決定する上で重要な因子となることが明らかにされている（樽谷ら，1969）．さらにこれらは代謝においても重要な位置を占めており，果実の成熟生理を明らかにすることは，栽培および品質向上の面からも重要であると考えられる．カンキツ果実の成熟に関する研究は数多くあり，特にウンシュウミカン果肉中の糖および有機酸の季節的変化についてはほぼ明らかにされている（大東，1979）．しかし今後わが国のカンキツ産業にとって重要な中晩生カンキツについての報告は少ない．また果実の肥大に当たっては，果肉と果皮は同化物質の移動など相互に関連しているため，成熟という現象は果皮をも含め，果実全体として捉えるべきであるが，従来の報告は果肉のみについてがほとんどで果皮に関するものは少なく，成分の季節的変化すら不明な点が多い．

そこで本研究はワセウンシュウ（*Citrus unshiu* Marc. var. *praecox* Tanaka）として“宮川早生”と中晩生カンキツとして“宮内伊予柑”（*Citrus iyo* hort. ex Tanaka）を実験材料として取り上げ，果肉および果皮についてその主要化学成分であり，代謝と密接な関係を持つ糖および有機酸の季節的変化を明らかにし，果実の成熟生理の解明，さらには栽培管理技術の確立

および品質向上のための基礎資料を得ることを目的にして行ったものである．

材料および方法

福岡県山門郡山川町の傾斜地ミカン園で，古生層結晶片岩を母岩とする埴壌土に栽植されたカラタチ（*Poncirus trifoliata* Raf.）台30年生の“宮川早生”とカラタチ台25年生“宮川早生”に高接ぎして5年目の“宮内伊予柑”を供試した．東側樹冠上の果実30個の横径を経時的に測定した．次にそれらの平均横径を算出し，その値を有する果実を樹冠から4～15個採集した．これらの果実をフラベド（flavedo），アルベド（albedo），および果肉に分離し，分析まで－20℃で凍結保存した．

果皮は10g，果肉はじょう嚢皮をも含めて30gを蒸留水を加えて磨砕し，1500Gで10分間遠心分離を行い，上澄み液をあつめた．この操作を5回反復したのち250mlに定容した．さらに東洋濾紙No.2で濾過したものを糖および有機酸の抽出液とした．

1．有機酸の分析

有機酸の分析は松本ら（1977a）の方法に準じて行った．抽出液の一部を用い，果肉はフェノールフタレィンを指示薬として，0.1規定水酸化ナトリウムで滴定し，遊離酸含量を求めた．果皮は滴定曲線を求め，$\Delta pH/\Delta ml$が最大値を示す点を中和点とした．全酸は陽イオン交換樹脂アンバーライトCG-120（CG-120）のカラムを通し，同様に滴定して求め，全酸から遊離酸含量を差し引いた値を結合酸とした．さらに全酸の分別定量分析を1-ブチルエステル化してガスクロマトグラフィ（GC）を行った．

内径16mmガラスカラムにIR-120を4cm，その下に陰イオン交換樹脂アンバーライトCG-4B（CG-4B）を2cmの高さに詰め，有機酸を約100mg含む抽出液を2本のカラムに通した．有機酸はCG-4Bに吸着させ，洗浄後2規定のアンモノア水を約50ml通して有機酸をアンモニア塩として溶遊し，フェノールフタレンを加えた後，40℃減圧下で液が無色になるまで過剰のアンモニアを留去した．再度IR-120のカラムを通し，フェノールフタレンを指示薬として0.1規定水酸化ナトリウムで中和した後45℃で減圧乾固した．得られた有機酸ナトリウム塩にn-ブチルアルコール2ml，濃硫酸0.2ml，無水硫酸ナトリウム2gを加え，30分間緩やかに沸騰させてエステル化した．冷却後5mlのヘキサンで洗い，エステルをヘキサンで抽出し，n-ドデカンを内部標準として加え，20mlに定容した．少量の無水炭酸ナトリウムを加えて硫酸を除き，無水硫酸ナトリウムを加えて除湿してGC分析に供した．

GC装置は島津GC-5A，検出器はFIDを用い，充塡剤に20% Silicone D. C. 560，担体Chromosorb W (AW-DMCS) 60～80 meshを3 mm×1 mのガラスカラムに詰めた．GCの運転条件は，感度$10^2M\Omega$，レンジ8mV，水素流量25ml/min.，Air流量0.95l/min.，キャリヤーガス（チッソ）流量20ml/min.とした．気化室温度および検出器温度は235℃とした．温度設定は，スタート時に55℃で5分間保持し，その後6℃/min.で30分間昇温し，235℃に達した後15分間保持した．有機酸の同定と定量は標準試薬を用いて行った．

2．糖の分析

Somogyi-Nelson法により還元糖を定量した．糖を10～180μg含むように希釈した抽出液1mlを大型試験管にとり，銅試薬1mlを加えてキャップをし，沸騰湯浴中に10分間保持した．直ちに急冷してNelson試薬1mlを加え25mlに希釈し，15分後光電分光光度計で波長660nmの吸光度を測定した．定量はブドウ糖の検量線を作成して行った．全糖は，同様に希釈した抽出液1mlに4%硫酸2mlを加えキャップをし，沸騰湯浴中で15分間加熱して加水分解を行い，フェノールフタレィンを指示薬として1規定水酸化ナトリウムで中和したあと同様に定量した．全糖量から還元糖量を差し引いた値を非還元糖量とした．

結　　果

1．果実の生長

第1図は本実験に用いた果実の重量の変化を示したものである．一般にカンキツ果実の肥大生長はS字曲線を描き，しかもその中央部分はほとんど直線的に増加することが認められており，本結果もその傾向に一致していたことから，調査果実の生長は順調に進んだものと思われる．第2図は果皮重の変化を示したものである．果実重とはかなり異なった変化を示しており，9月から10月初めにかけて一旦増加が鈍ったあと，10月終わりから再び大きく増加した．果肉歩合（第3図）は，この増加が鈍った時期を頂点として以後低下していった．果肉歩合が最高に達する時期は，両品種とも10月で“宮川早生”は従来の報告（垣内ら，1970；松本ら，1977b）とよく一致したが，“宮内伊予柑”は12月に最高値に達した既報（大東ら1981）の結果とは異なっていた．いずれの結果も10月から12月にかけては果肉歩合の変化は小さいことから，本実験における果皮の生長がやや活発であったためと思われる．

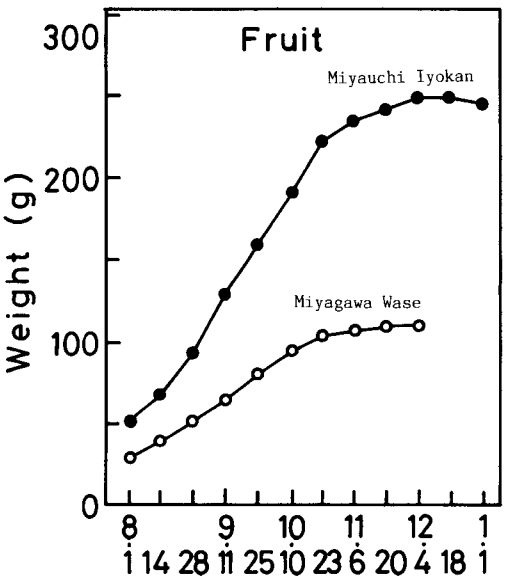

Fig. 1. Seasnal changes of fruit weight in 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchi Iyokan'

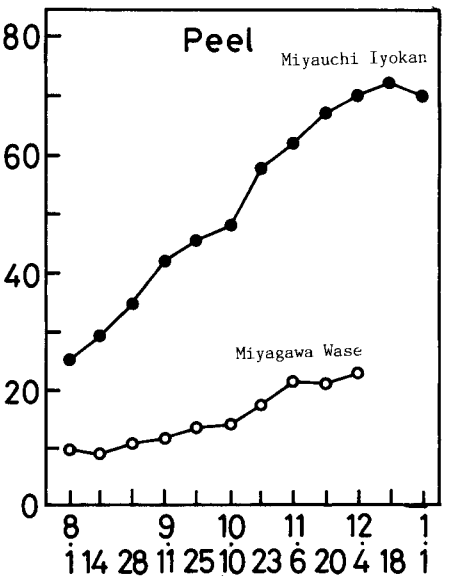

Fig. 2. Seasonal changes of peel weight in 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchi Iyokan'.

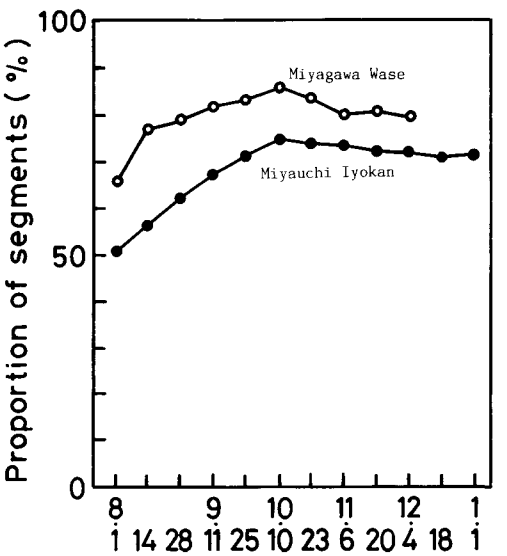

Fig. 3. Seasonal changes in proportions of segments weight in 'Miyagawa Wase' and 'MIyauchi Iyokan'.

2．有機酸の季節的変化

1)　果肉

(1)　滴定酸

果肉中酸濃度および1果実あたりの酸含量の変化を第4図に示した．遊離酸濃度は“宮川早生”では10月初めまで，“宮内伊予柑”では10月終わりまで低下を続け，その後は微減もしくは横這い状態となった．結合酸は終始低レベルで変動は小さかった．したがって全酸濃度の変化は遊離酸濃度のそれとほぼ同じ傾向を示した．全酸濃度の低下速度は，“宮川早生”の方が大きかった．この差は1果実あたりの酸含量によく表れた．“宮川早生”は8月下旬に最大値を示したあと減少したのに対し，“宮内伊予柑”は11月上旬まで増加し，その後は横這いもしくは減少した．酸含量の最大値は，“宮川早生”の場合9月にあることが知られているが（松本ら1977b），本結果も若干早い傾向にあったがほぼ一致した．

“宮内伊予柑”は11月から12月にかけて少し変動があったが11月下旬に最大値を示し，その後緩やかに減少することが認められた．

(2)　有機酸の分別定量分析

1-ブチルエステル化によるGC分析で有機酸を分別定量分析するために検量線を作成した．その一般式を第1表に示した．従来この方法では分離カラムに20% Silicone D. C. 550が最適充填剤とされていた（松本1977a）．しかしこの充填剤のクロマトグラムではコハク酸とフマル酸，およびイソクエン酸とシスアコニット酸のピークがそれぞれ重なり分離できなかった．今回20% Silicone D. C. 560を使用して検討の結果，

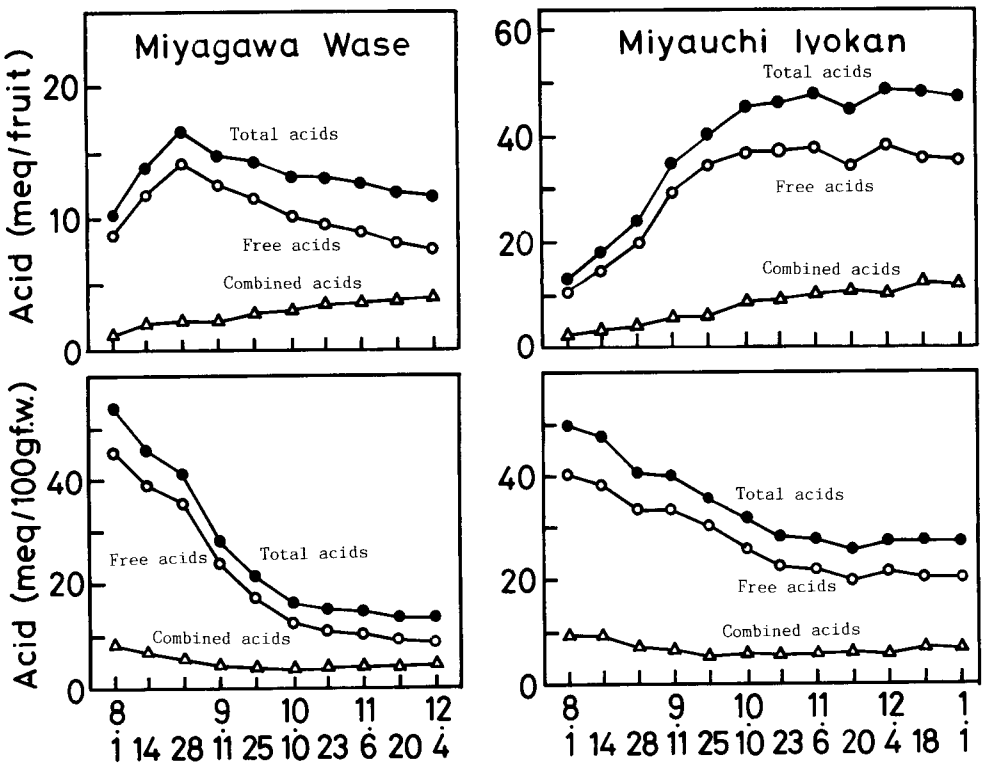

Fig. 4. Seasonal changes in free, combined and total acids in the segments of 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchi Iyokan'.

二個所のピークの重なりが解消して定量の精度が向上した(第5図)．第6図に果肉の有機酸の分別定量分析結果を時期的変化で示した．主要有機酸であるクエン酸，リンゴ酸およびシュウ酸を示したが，従来の報告(岩垣ら，1981；久保田ら，1973b) 同様にクエン酸が大部分を占めた．

その結果全酸濃度はクエン酸濃度とよく似た変化を示した．リンゴ酸は9月下旬に最低値を示した後10月下旬まで上昇し，その後横這いとなった．シュウ酸は100gあたり50mg前後含まれていた．シュウ酸は植物体内では通常結合酸として存在し (Ulrich, 1970)，果肉の結合酸量は抽出方法による違いが大きいことによるもので，今回の測定ではシュウ酸の抽出量の大きいことがとくに認められた．

第7図に果肉の有機酸の分別定量分析のクロマトグラムを示した．検出された有機酸は，ギ酸，サク酸，シュウ酸，マロン酸，コハク酸，リンゴ酸，シスアコニット酸，イソクエン酸，クエン酸の10種である．

2) 果皮

(1) 滴定酸

“宮川早生”果皮の有機酸抽出液の滴定曲線を求めた．これら滴定曲線から変曲点はいずれもpH6.2が得られたが，しかし，CG-120で処理後はその変曲点はpH7.7となった．第8図と9図は果皮の酸含量の変化を示したものである．既報 (岩垣ら，1981；八巻ら，1975) と同様結合酸が大部分を占めており，果肉の場合と逆の様相を示した．結合酸はフラベドの場合，8月中旬に最大値を示した後減少傾向を示した．アルベドには明瞭な変化傾向は認められなかった．初期にはフラベドの方がアルベドより酸含量が2～3倍高いが後期になるとその差異はほとんど無くなった．

(2) 有機酸の分別定量分析

第10図および第11図は，果皮の有機酸の分別定量分析を行った結果である．検出された有機酸はフラベドではギ酸，サク酸，シュウ酸，マロン酸，コハク酸，フマル酸，リンゴ酸，グリオキジル酸，ケトグルタル酸，イソクエン酸，クエン酸のピークであった (第10図)．アルベドではギ酸，サク酸，グリコール酸，シュ

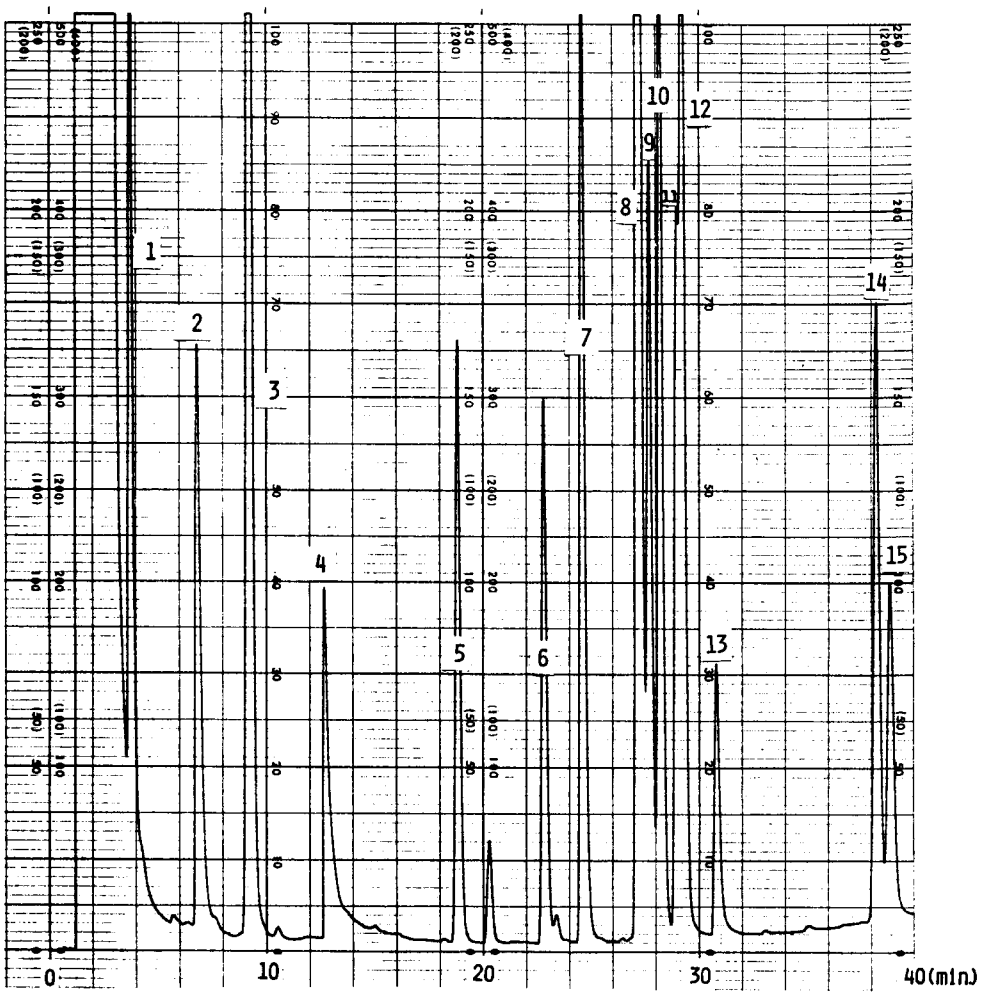

Fig. 5. Gas chromatogram of butyl derivatives of organic acids
1. formate, 2. acetate, 3. dibutyl ether, 4. glycolate, 5. n-dodecane as internal standard. 6. oxalate 7. malonate, 8. succinate, 9. fumarate, 10. glyoxylate, 11. glutarate, 12. malate, 13. tartarate, 14. cis-aconitate 15. citrate,

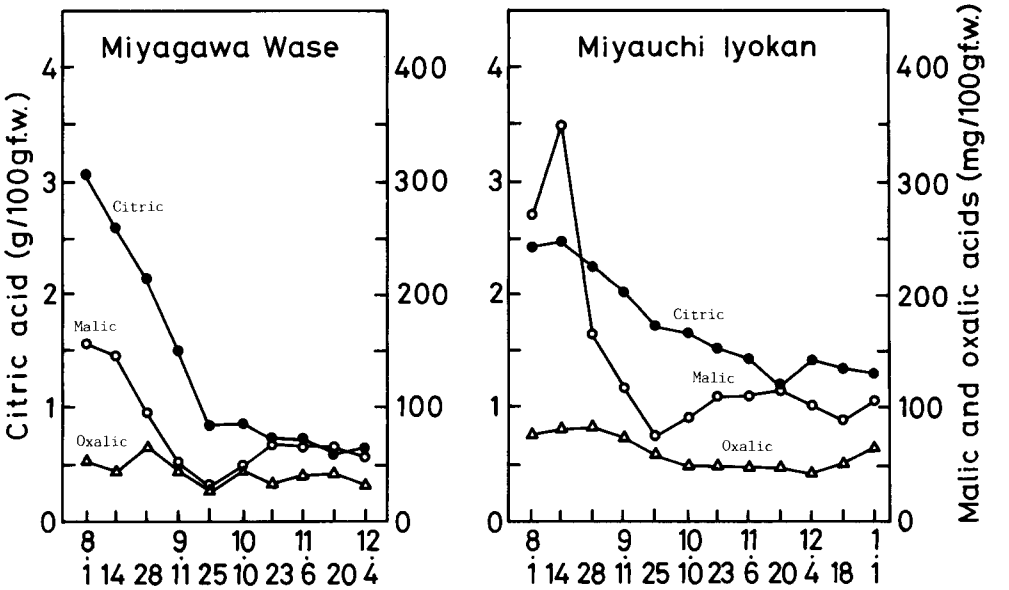

Fig. 6. Seasonal changes in three organic acids in the segments of 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchi Iyokan'.

ウ酸，マロン酸，コハク酸，フマル酸，リンゴ酸，シスアコニット酸，イソクエン酸，クエン酸が検出された(第11図)．同じ組織からは両品種とも同じ有機酸が検出された．主要酸は，リンゴ酸，シュウ酸，サク酸，およびクエン酸であったが，クエン酸は少なく，特に“宮内伊予柑”では非常に少なかった．フラベドにはシュウ酸が多く，またアルベドにはリンゴ酸が多かった(第12図，第13図)．

Sinclair と Eny (1947)はカンキツの皮においてリンゴ酸が多く，次にシュウ酸，クエン酸と続くと報告している．岩垣ら（1981）も同様の報告をしておりサク酸を除けば本結果もおおよそ一致した結果である．サク酸は“宮川早生”の場合，変動が大きい傾向は摑めなかったが，12月になると急激に減少した．“宮内伊予柑”では初めのころは低レベルだが，10月から急上昇し12月には再び低くなった．また“宮内伊予柑”のアルベドではサク酸が増加する時にリンゴ酸，シュウ酸，フマル酸が減少した．

3．糖の季節的変化

1） 果肉

果肉の糖の変化を第14図に示した．“宮川早生”の場合，非還元糖は10月上旬まで増加した後，その後の増加は緩慢になった．還元糖は8月まで増加した後，横這い若しくは減少した．初めは還元糖の方が非還元糖より多かったが，10月以降逆転した．“宮内伊予柑”は還元糖，非還元糖とも緩やかな増加を示した．

2） 果皮

第15図，第16図に果皮の糖の変化を示した．“宮川早生”の場合，フラベドの還元糖は9月から増加し始め，とくに10月から11月初めにかけての増加が著しく，その後は横這いとなった．非還元糖は8月中旬に一旦上昇した後低下し，その後再び増加した．アルベドの還元糖は，8月下旬に一旦減少した後増加した．とくに10月下旬以降の増加が著しかった．非還元糖は増加傾向は示しているが変動が大きかった．“宮内伊予柑”の場合，フラベドの還元糖は10月以降急激に増加した．非還元糖は10月まで変化が少ないが，11月に増加し，12月は横這いとなり，1月には急激に減少した．アルベドの還元糖は10月上旬まで変化は少ないが，10月下旬以降急激に増加した．非還元糖は10月まで緩やかに増加したのち減少へと転じた．

考　　察

本実験によって得られた結果は，すでに報告されている事項については概ね一致する傾向を示した．果肉の酸について“宮川早生”と“宮内伊予柑”を比較すると“宮川早生”は，果実肥大による希釈効果と酸の絶対減少の両方により酸濃度が急激に低下するのに対

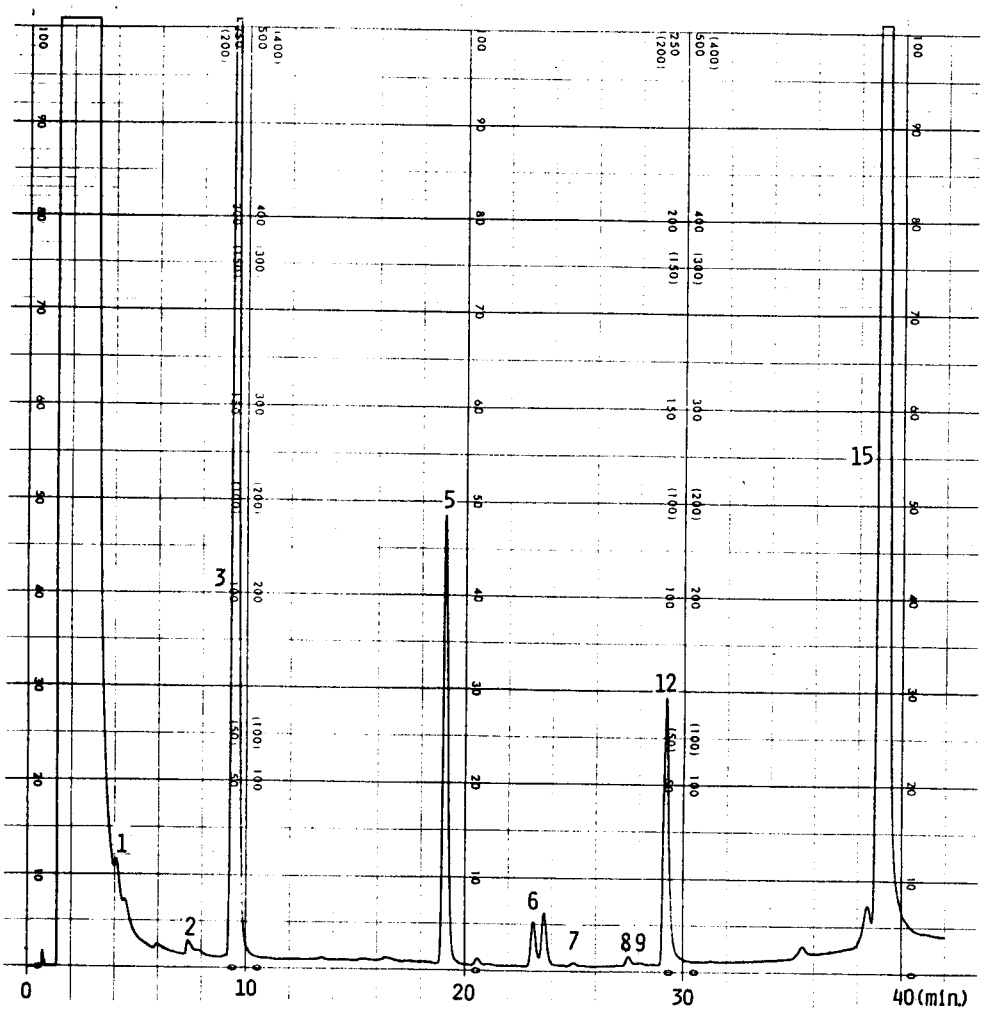

Fig. 7. Gas chromatogram of butyl derivatives of organic acids extracted from the flavedo of 'Miyauchi Iyikan'. See Fig. 5. for explanation of the numbers.

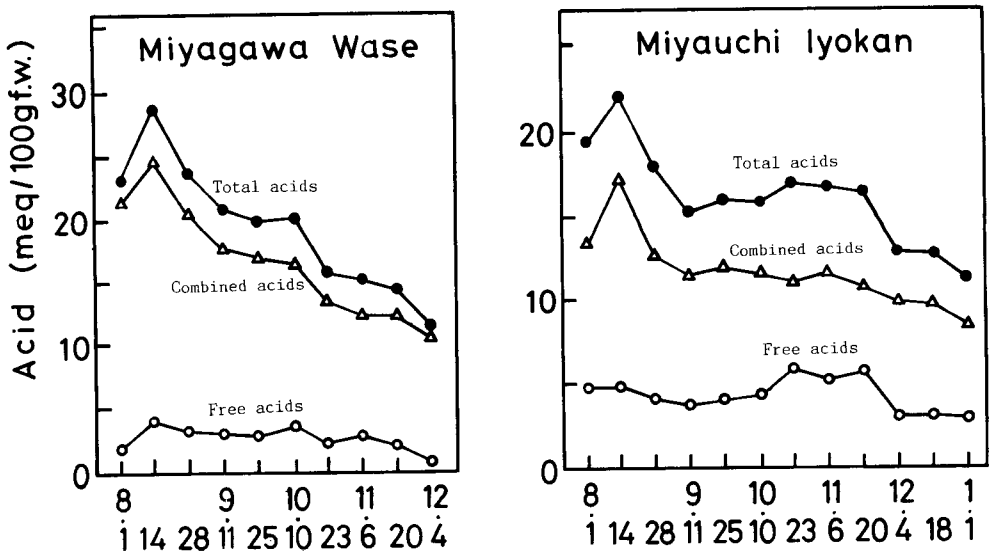

Fig. 8. Seasonal changes in acid concentrations in the flavedo of 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchi Iyokan'.

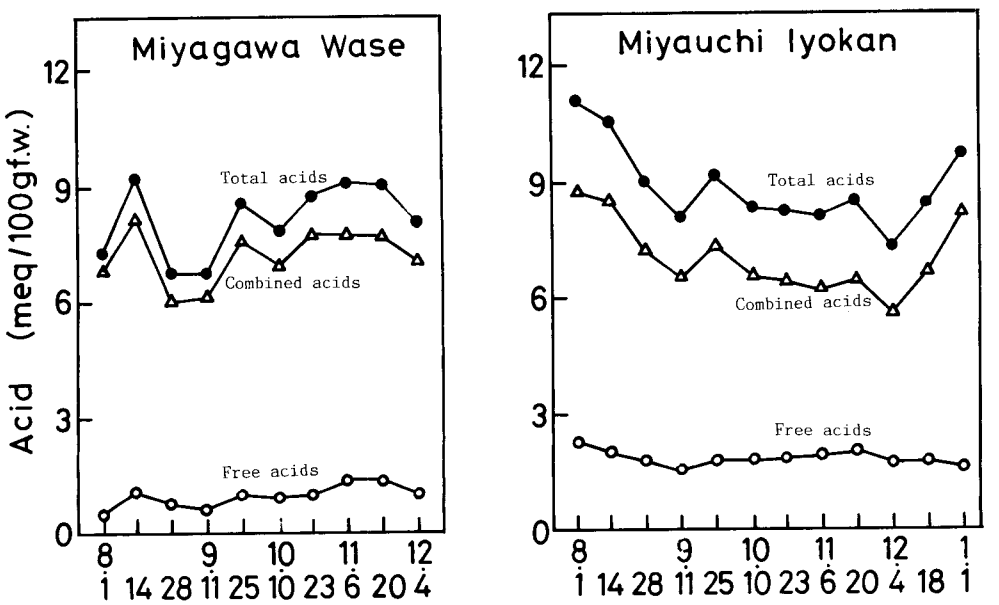

Fig. 9. Seasonal changes in acid concentrations in the albedo of 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchu Iyokan'.

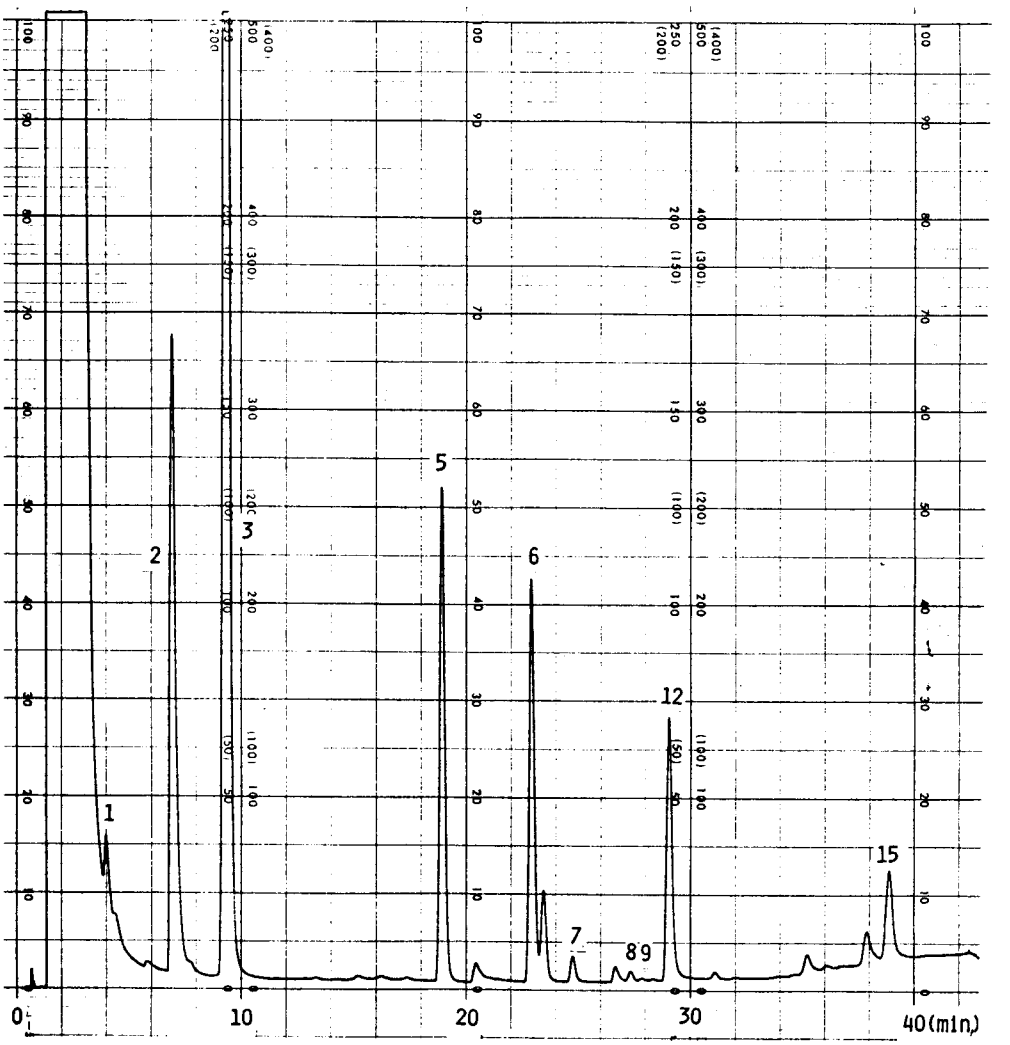

Fig. 10. Gas chromatogram of butyl derivatives of organic acids extracted from the flavedo of 'Miyauchi Iyokan'.
See Fig. 5. for explanation of the numbers.

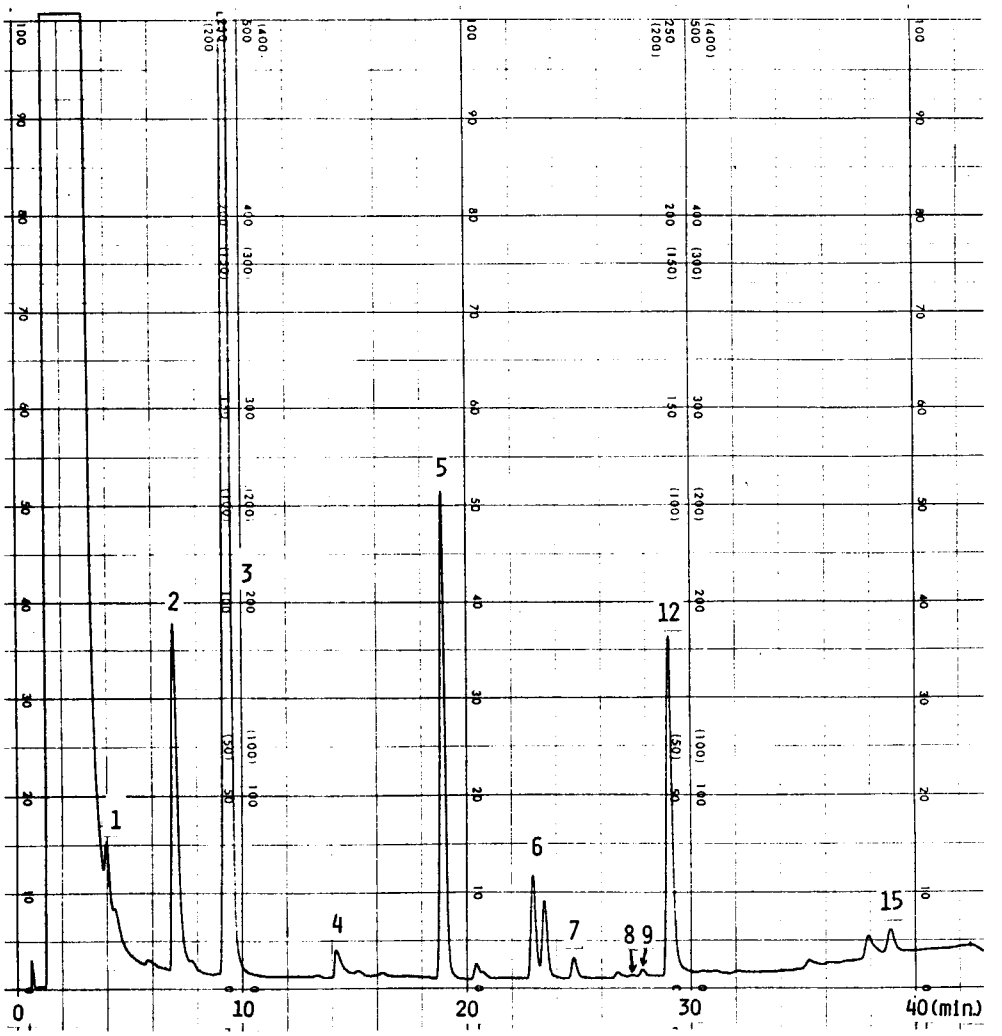

Fig. 11. Gas chromatogram of butyl derivatives of organic acids extracted from the albedo of 'Miyauchi Iyokan'.
See Fig. 5 for explanation of the numbers.

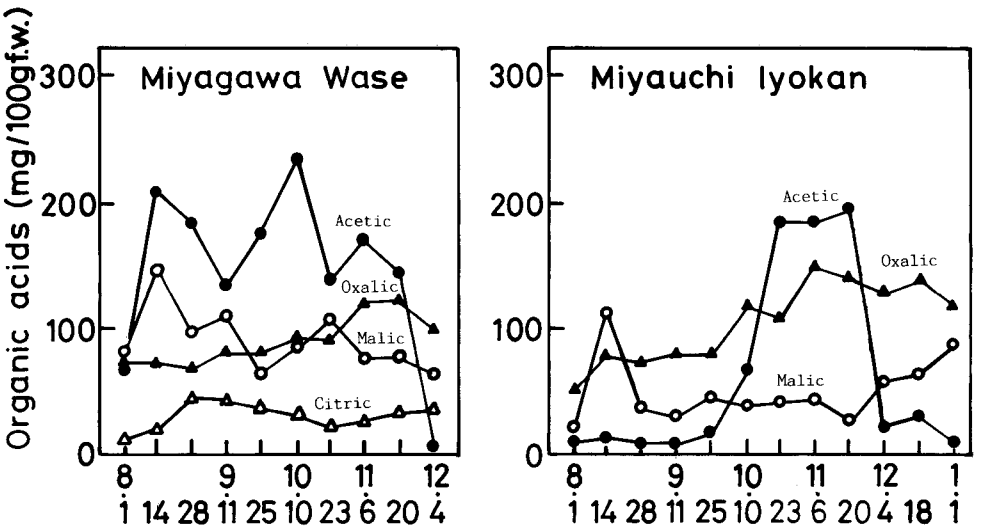

Fig. 12. Seasonal changes in four and three organic acids in the flavedo of 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchi Iyokan'.

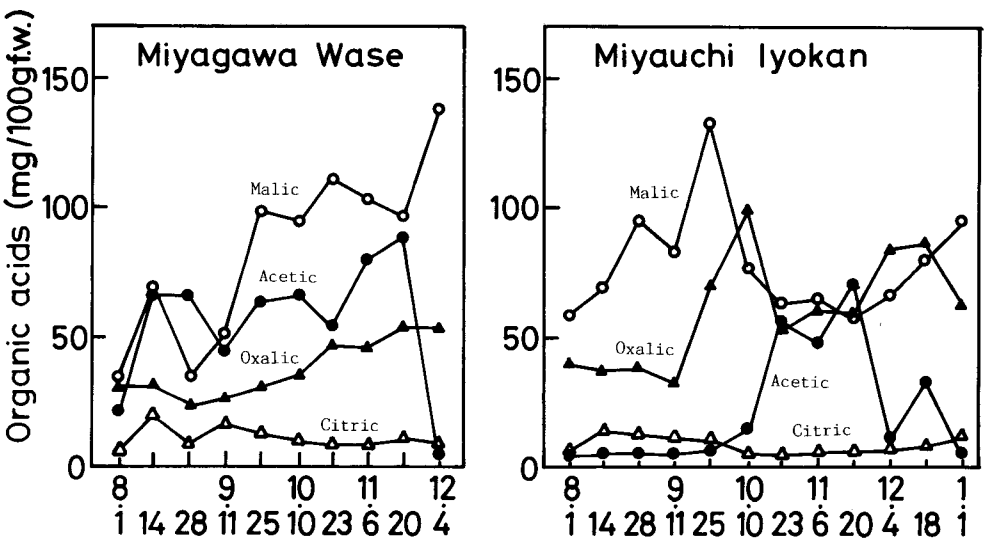

Fig. 13. Seasonal changes in four organic acids in the albedo of 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchi Iyokan'.

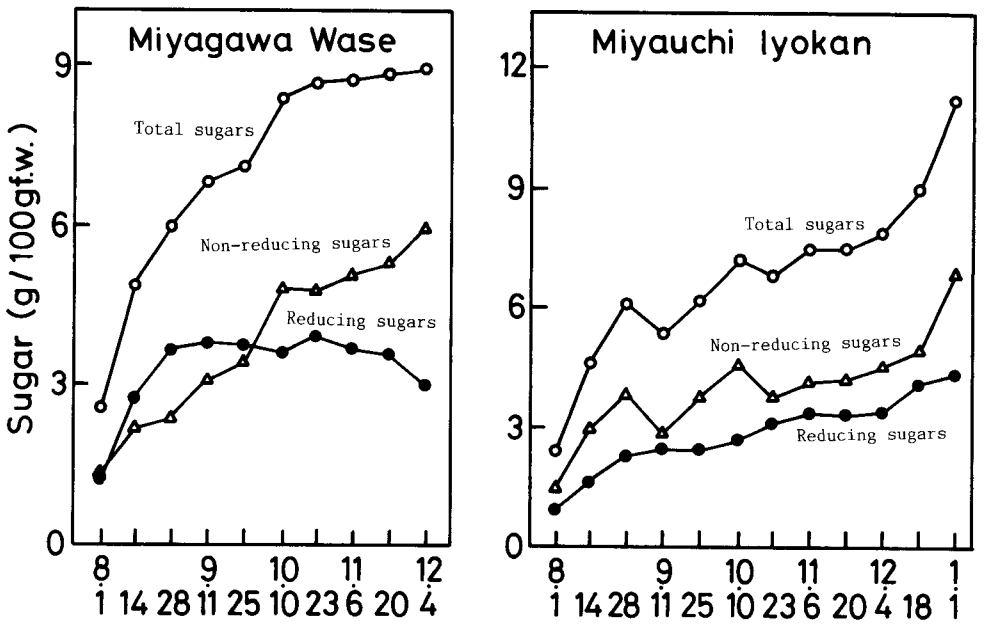

Fig. 14. Seasonal changes in sugar concentrations in the segments of 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchi Iyokan'.

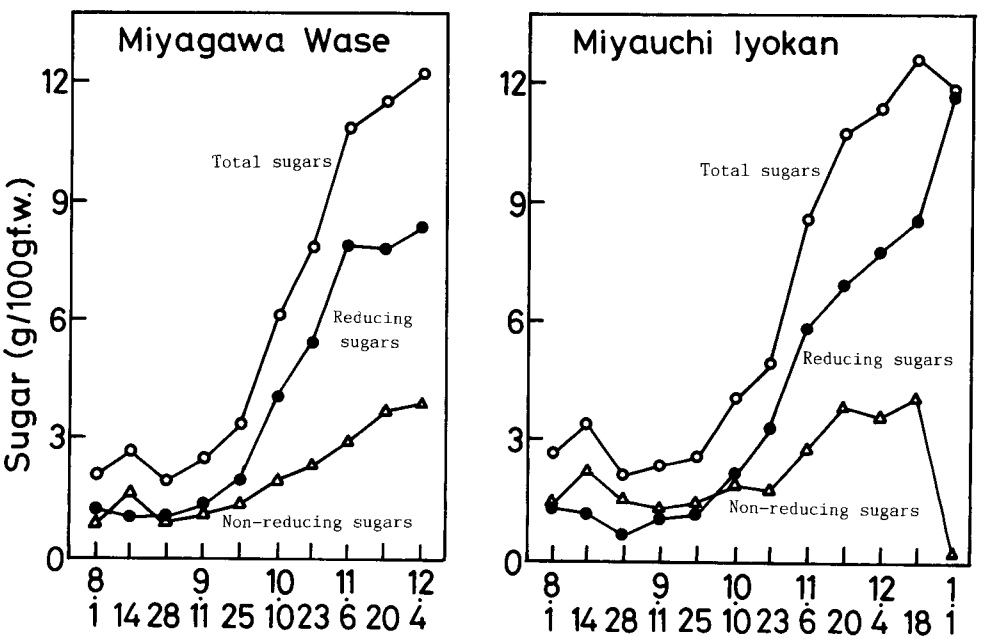

Fig. 15. Seasonal changes in sugar concentrations in the albedo of 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchi Iyokan'.

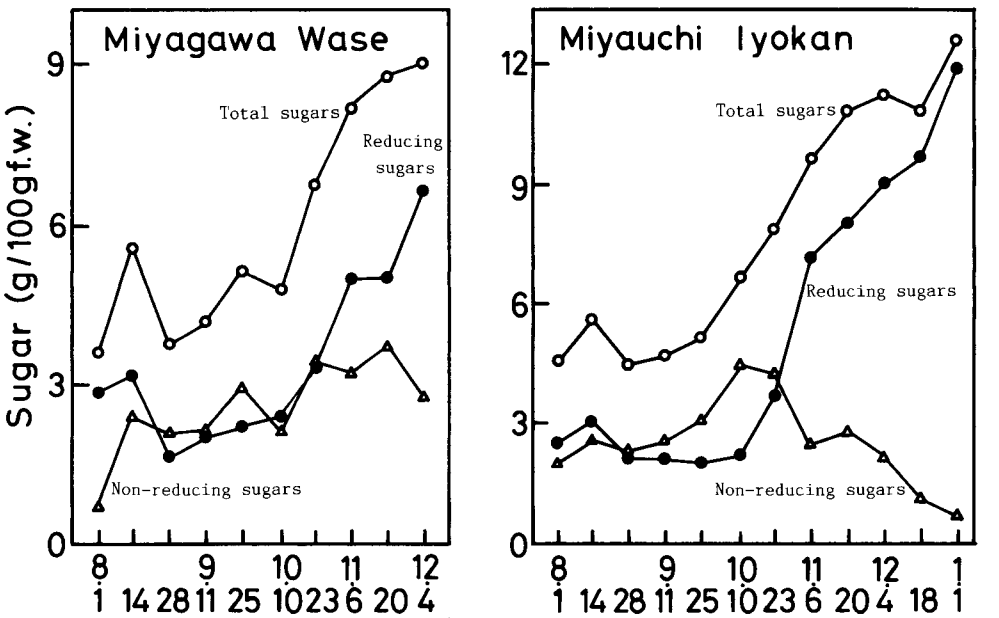

Fig. 16. Seasonal changes in sugar concentrations in the albedo of 'Miyagawa Wase' and 'Miyauchi Iyokan'.

し，“宮内伊予柑”は，酸の絶対量は増加する一方，それ以上に果実の急速な肥大生長による希釈効果が大きいことから濃度低下が起こっている．“宮川早生”よりも“宮内伊予柑”の方が果実の肥大生長が早く，希釈が大きいにもかかわらず濃度低下が小さいことからも，“宮内伊予柑”の方が“宮川早生”よりもはるかに有機酸生合成が活発であることが明らかになった．また，糖と酸の分析結果を考えあわせてみると，酸の絶対量が増加する時期は還元糖が増加し，酸の絶対量が横這いないしは減少する時期は還元糖も横這いないしは減少しており，代わって非還元糖が増加している．カンキツの転流物質はショ糖を主体としており（沢村ら，1975），果肉の有機酸は主として果実内部で葉部から転流してきた糖からTCAサイクルにより合成される（Bogin, *et al.*, 1966；Ericson, 1957；久保田ら，1973）．このことから，この現象は糖の解糖系からTCAサイクルへの取り込みが弱くなり，二糖類および多糖類生合成へと代謝が転換しているためと思われる．

さらにウンシュウミカンでは，この時期にクエン酸から糖への逆合成が起きることが明らかにされており（沢村ら，1973），活発な代謝回転期から糖蓄積期への移行が推測される．しかし，この時期は，“宮内伊予柑”では12月から1月にあたり，遅すぎるように思われる．“宮内伊予柑”の果肉では成分変化が緩やかに起きていることから“宮川早生”のように急激な代謝が転換せず，徐々に，あるいは段階的に起きることも考えられる．また，岩垣ら（1981）はリンゴ酸率が最も低い値を示す時期を代謝の転換期と推察し，この時期の早晩が成熟期の早晩に影響すると考えているが，本結果では両品種とも9月下旬にあたり，同一時期となった．岩垣らの結果はばらつきが大きく，代謝の転換およびそれと成分変化との関係についてはさらに研究される必要があろう．果肉では非還元糖が多く蓄積されるのに対し，果皮では逆に還元糖が多く貯蓄されており，果肉は貯蔵組織，果皮は発育組織の特徴が示された．両品種とも還元糖が急激に増加をはじめている時期に果皮が再び活発に発育を始めており，そのことが裏付けられている．さらに“宮内伊予柑”のアルベドでは，この時期から非還元糖が増加から減少へと変化しており，また果肉歩合が最大値をとっていることから代謝転換が推測される．また“宮内伊予柑”では，後期に果皮の非還元糖が急激に減少する現象がみられた．カンキツの発育後期における果皮内非還元糖の減少は過去にも認められている（Harvey *et al.*, 1936；倉岡ら1976；Ting, *et al.*, 1961）．倉岡らは，これは11月中旬

以降葉部からの糖の転流が無くなるが，フラベド組織の細胞はまだかなり活発に代謝作用を営んでいるために，それまで蓄積していたショ糖を加水分解し，代謝に必要な還元糖の供給源とするのではないかと考えている．

本結果も非還元糖減少期には還元糖が増加し，全糖はそれほど変化していないことから，その考え方を支持している．一方“宮川早生”のフラベドでは，非還元糖の減少がみられなかった．これは倉岡らもワセウンシュウで認めている．“宮川早生”は11月以降果皮重の増加がなくなり，同時にフラベドの還元糖の増加も止まっていることから，ショ糖の転流が非常に少なくなっている前に果皮の生長が止まるので，非還元糖の減少が見られないものと思われる．“宮川早生”の果皮の抽出液を滴定した結果，変曲点はpH6.2～6.5に得られた．これは果汁の変曲点pH7.8～8.3とは大きく離れている（松本ら1977a）．果皮の主要酸の内シュウ酸の第1解離の変曲点はpH6.2であり，他の酸の変曲点はいずれもpH8付近であることから，恐らく果皮の遊離酸はシュウ酸が主体となっていると考えられる．しかし，通常シュウ酸は植物体内では可溶性の塩または不溶性の結晶として存在しており，遊離酸としては極く稀である（Bartholomew, *et al.*, 1948）．カンキツのフラベドでもシュウ酸カルシュウムの結晶の存在が知られている．しかるに本結果はシュウ酸の遊離酸としての存在が示唆されており，シュウ酸の存在形態としては稀な現象と思われる．またCG-120処理後の変曲点はpH7.7となったが，これは結合酸であった他の有機酸も遊離の形になり，それらが優位を占めたためと考えられる．これらのことは“宮内伊予柑”でも認められ，カンキツの果皮には遊離のシュウ酸が存在するものと思われる．果皮の酸組成は果肉と異なり，クエン酸が少なく，リンゴ酸，シュウ酸およびサク酸が多かった．シュウ酸はとくにフラベドにおいて多く含まれているが，これはフラベド組織中にシュウ酸カルシュウムの結晶が存在することと関係があると思われる．

Clements(1964b)はワシントンネーブルを用いてフラベドの酸を分析して，発育とともにシュウ酸が減少し，一方マロン酸は増加してシュウ酸の次に多くなると報告している．本結果ではシュウ酸はむしろ増加傾向を示し，Clementsの結果と矛盾する．また，マロン酸も“宮内伊予柑”のアルベドで増加が認められた程度で低レベルに留まった．これらの違いは種間差異も考えられ，今後他の種類や品種についても明らかにされる必要があろう．また本実験でサク酸が果皮の主要酸であることが明らかになった．果皮の酸の分別定量分析を行った報告はあるが(Clements, 1964)，電子レンジで加熱したり，凍結乾燥を行うなど抽出法の差異から揮発性有機酸の検出に相違点が生じたものと考える．

“宮内伊予柑”のフラベドでは，サク酸増加期に遊離酸が増加しており，サク酸の一部は遊離の形で存在するものと思われる．“宮内伊予柑”のアルベドでサク酸増加期にシュウ酸，リンゴ酸，フマル酸が減少しており，一方クエン酸はほとんど変化していない．これらからサク酸生合成にはグリオキシル酸回路が関与していることが考えられる．果肉ではグリオキシル酸回路の存在が示唆されており（久保田ら 1973b），果皮にもその存在は十分考えられる．シュウ酸生合成の経路は幾つか考えられるが，グリオキシル酸回路からグリオキシル酸，グリコール酸を経て，生合成される経路が主で，その経路のどこからかサク酸が生合成され，その他の酸への供給が順調に行われなくなるとすれば前述の現象が説明できる．またこの時期，フラベドの他の酸は変化していないことから，サク酸生合成は主にアルベドで行われているものと思われる．このサク酸の役割については明確には証せないが，恐らくは精油成分やアセトアルデヒドの代謝と関係があるものと思われる．

分別定量分析による果皮の有機酸量の合計値は，滴定による全酸の値とは，フラベドでは量的にも傾向でも，またアルベドでは量的には一致をみなかった．特にフラベドでは全酸は減少傾向を示しているのに対し，分別定量分析による合計値は逆に増加傾向を示した．Clements（1964）もクエン酸，リンゴ酸，シュウ酸，マロン酸の果皮主要酸は，全酸の30～50%しか占めないことを報告しており，本結果もそれより少し高い回収率しか得られなかった．本実験で用いた有機酸分析法では，比較的不安定な酸，水酸基を多く含む酸および環状構造を有する酸の分析には適当でない場合があり（松本ら1977a），今回もピルビン酸，シキミ酸，キナ酸についてはエステル化の段階で分解することが確認された．

以上のようにカンキツ果実については，果皮と果肉成分組成，成分の存在形態，および成熟時における量的変化ともかなり異なった様相を示していることが明らかになった．カンキツ果実の成熟時における果皮の役割について今後明らかにされることが必要であろう．またこれらの品種間差異もみられ，“宮川早生”は成分

変化の傾向が変わる場合，急激に起こっており，代謝転換が早い時期に素早く起こることにより，早生化していると思われる．

摘　要

カンキツ果実の成熟生理解明のための基礎資料を得ることを目的に“宮川早生”と“宮内伊予柑”の2種類の品種を用いて，果肉および果皮について糖と有機酸の季節的変化を明らかにした．

1．1果実あたりの果肉の酸含有量の最大値は“宮川早生”では8月下旬，“宮内伊予柑”では11月下旬に認められ，前者では希釈効果と絶対量減少の両方により全酸濃度が低下するのに対し，後者では絶対量は増加する一方，それ以上に希釈効果が大きいことにより濃度低下が起こっていた．

2．果肉では遊離酸，または果皮では結合酸が大部分を占めた．果皮の抽出液の中和点はpH6.2～6.5で果肉のそれよりかなり低く，遊離のシュウ酸の存在が示唆された．

3．果皮には果肉の主要酸のクエン酸は少なく，リンゴ酸，シュウ酸およびサク酸が主要酸であった．

4．果皮中の還元糖は10月以降急激に増加し，非還元糖より遥かに多くなった．“宮内伊予柑”の果皮では，生育後期に非還元糖の減少が見られたが，“宮川早生”の果皮ではそれが見られなかった．

文　献

Bartholomew, E. T. and H. S. Reed 1948 The Citrus Industry. Volume 1 ed. by H. J. Webber and L. D. Batchelor. University of California Press. Barkley and Los Angels. pp. 685

Bogin, E. and A. Wallace 1966 Organic acid synthesis and accumulation in sweet and sour lemon fruits. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **89**: 182-194

Clements R. L. 1964a Organic Acids in Citrus Fruits. 1. Varietal Differences. *J. Food Sci.*, **29** (3): 276-280

Clements, R. L. 1964b Organic Acids in Citrus Fruits. II. Seasonal Changes in the Orange. *J. Food Sci.*, **29** (3): 281-286

大東宏　1979　温州ミカン果実の成熟に関する研究．京大学位論文，pp，33-50

大東宏・富永茂人　1981a　瀬戸内地域における中晩生カンキツ果実の品質に関する研究．第1報　果実発育，果汁成分，着色，果実の呼吸量およびエチレン発生量の変化．四国農試報，**37**：35-51

大東宏・富永茂人　1981a　瀬戸内地域における中晩生カンキツ果実の品質に関する研究．第2報　果汁中糖組成と含量の時期別変化．四国農試報，**37**：53-61

Ericson, L. C. 1957 Citrus fruit grafting. *Science*, **125**: 994

Harvey, E. M. and G. L. Rygg 1936 Field and storage studies on changes in the composition of the rind of the Marsh grapefruit in California. *J. Agr. Res.*, **52**: 747-787

岩垣功・泉嘉郎・荒木忠治・広瀬和栄　1981　ウンシュウミカンの成熟生理に関する研究．II．果肉，果皮中の糖，有機酸およびアミノ酸の変化．果樹試報，**B 8**：37-54

垣内典夫・伊庭慶明・伊藤三郎　1970　カンキツ果汁の基礎的研究．1．温州ミカンの有機酸および糖分の時期的変化．園芸試報，**B 10**：149-162

久保田収治・赤尾勝一郎　1973a　温州ミカン果実内における有機酸の生合成．第1報標識ピルビン酸の変化．四国農試報，**26**：71-77

久保田収治・赤尾勝一郎　1973b　温州ミカン果実内における有機酸の生合成．第2報グレオキレイト回路について．四国農試報，**26**：79-83

倉岡唯行・岩崎一男・日野昭・金子陽一・辻博美　1976　温州ミカンの浮皮に関する研究．II．果皮内糖組成の季節的変化について．園学誌，**44**(4)：375-380

松本明芳・白石眞一　1977a　カンキツの有機酸に関する研究．第1報　果実中有機酸分析法の検討．福岡園試報，**15**：19-28

松本明芳・白石眞一　1977b　カンキツの有機酸に関する研究．第2報　数種のカンキツ果実中有機酸の時期的変化．福岡園試報，**15**：19-28

沢村正義・橋本文男・筑島豊　1973　C-トレーサー法による温州ミカンの有機酸と糖の季節的変化に関する研究．農化，**47**(9)：571-576

沢村正義・中島正利・筑島豊　1975　C-トレーサー法による温州ミカンの転流物質に関する研究．農化．**49**(11)：603-607

Sinclair, W. B. and D. M. Eny 1947 Ether soluble organic acids and buffer propaties of citrus peels. *Botan. Gaz.* **108**: 398-407

樽谷隆之・北川博敏・真部正敏・中川勝也　1969　果実の品質に関する研究．第3報温州ミカンの品質評価の一方法．食品工誌，**14**(8)：354-358

Ting, S. V. and E. J. Deszyck 1961 The carbohydrates in the peel of oranges and grapefruit. *J. Food Sci.*, **26**: 146-152

Ulrich, R. 1970 The biochemistry of fruits and their products. ed. by A. C. Hulme Volume I Academic Press. London and New York. pp.89-118

八巻良和・岩田正利　1975　数種カンキツ果実の酸度の季節的変動．園学要旨，昭50秋：72-73

Summary

The fruits of two cultivars, 'Miyagawa Wase' (*Citrus unshiu* Marc.) and 'Miyauchi Iyokan' (*C. iyo* hort. ex Tanaka), were analyzed to obtain the basic data for elucidating the physiological mechanism of fruit maturation in Citrus. The changes occurring in sugars and organic acids in the fruits of the two cultivars during growth and ripening were demonstrated in the pulp and peel.

1. The highest value of acid content in the pulp per fruit was detected at late August in 'Miyagawa Wase' and at late December in 'Miyauchi Iyokan'. In 'Miyagawa Wase', decrease of total acid concentration in the pulp was dependent on decrease in absolute amount of total acids and dilution effect due to fruit growth, whereas in 'Miyauchi Iyokan' it was dependent on the fact that absolute amount of total acids increasing was less than that of total acids decreasing on account of dilution effect due to fruit growth.

2. Most of acid was free in the pulp, while in the peel most of it was combined. The inflection points of the peel extracts ranged from pH 6.2 to 6.5 and were lower than those of the pulp extracts. This indicates the presence of free oxalic acid in the peel.

3. In the peel of the two cultivars, malic, oxalic and acetic acids were the predominant one in the pulp was low in concentration.

4. In the pulp of the two cultivars, concentration of reducing sugars rapidly increased from October and was, subsequently, very higher than that of non-reducing sugars. In a late stage of fruit growth, concentration of non-reducing sugars decreased in the peel of 'Miyauchi Iyokan', but did not decrease in the peel of 'Miyagawa Wase'.