カンキツ類果汁中の有機酸の季節的消長

八 卷 良 和

東京大学農学部附属農場二宮果樹園 259-01 神奈川県中郡二宮町

Seasonal Changes in the Organic Acids in Juice of Citrus Fruits

Yoshikazu T. YAMAKI

*Experimental Orchard, Faculty of Agriculture, University of Tokyo,
Ninomiya, Naka-gun, Kanagawa 259-01*

Summary

Seasonal changes in organic acid concentration were determined for 'Eureka' lemon (*Citrus limon* Burm. f. *Eureka*), an acid citrus species, Natsudaidai (*C. natsudaidai* Hayata) and Hyuganatsu (*C. tamurana* Hort. ex Tanaka), two table citrus species.

Citrate was the major organic acid throughout the season in all three species, amounting to 63.7 to 96.7% of the sum of recovered acids. Malate was the next abundant organic acid. Its concentration was less than 10% of citrate. The sum of citrate and malate amounted to 71.0 to 99.9% of the sum of recovered acids.

Harvest season of Natsudaidai and Hyuganatsu was when the concentration of both citrate and malate had decreased, while that of 'Eureka' lemon was when citrate showed its maximum concentration and malate was relatively high.

The highest value of the ratio of citrate to malate in 'Eureka' lemon was in May, well after the harvest season, while that of Natsudaidai and Hyuganatsu was prior to the harvest season.

Concerning the ratio of citrate to malate, the harvest season was similar for acid citrus species and table citrus species, i.e. the harvest season was fairly close to the season when the ratio decreased from a higher value.

緒 言

前報(26)で用いた試料は、一般に成熟期または収穫期と言われている時期を目安に採取したが、果実の成熟生理の観点からみて、必ずしも同一ステージにあるとは言えない。果汁中の有機酸の季節的消長に関しては果汁の加工適性の立場から伊藤ら(7)、垣内と伊藤(10)が、栽培・貯蔵管理の立場から大東と富永(4)が検討しているが、いずれもカンキツ類の種類間差異の立場からの検討を行っていない。Clements(1)がこの立場からの検討を行っているが、比較の範囲がオレンジのみであり、香酸カンキツが含まれていない。本報告では香酸カンキツと生食用カンキツ類について、収穫時期がどのような有機酸の季節的消長のステージにあるかを比較検討する。

材料及び方法

1. 供試果実

収穫期の酸濃度が高い香酸カンキツの'ユーレカ'レモンと、酸濃度が低い生食用カンキツ類のヒュウガナツ

1989年4月24日 受理

を農林水産省果樹試験場興津支場で、酸濃度が両者の中間である生食用カンキツ類のナツダイダイを静岡県柑橘試験場伊豆分場近隣の生産園で、それぞれ約1ヶ月毎に採取した。試料の採取は、果肉が発達し、果汁の採取が容易となった8月に開始し、翌年5月までとした。

果実を樹上より採取する際、果汁の酸濃度が着果位置により異なる(2, 8, 22)ため、地上1.3~1.8mの樹冠外縁部の果実を各方位から採取した。また、果汁の酸濃度が果実の大きさにより異なる(2, 5, 6, 11, 12, 24, 25)ため、各樹に着生している果実の内、平均的な大きさの果実を採取した。

2. 試料の調整および有機酸の定量

試料の調整及び有機酸の定量は、全て前報(26)と同様とした。

結 果

1. 'ユーレカ'レモン(第1図A)

クエン酸濃度は、8月の49.6 me/100 mlから、12月の最高値 76.4 me/100 mlを経て、5月の69.9 me/100

Fig. 1. Seasonal changes in total acidity, sum of recovered organic acids, citrate, malate, and other organic acids.

ml まで、緩やかに上下した。リンゴ酸濃度は、8月の5.1 me/100 ml から、12月の最高値9.4 me/100 ml を経て、5月に最低値1.8 me/100 ml となった。その他の酸は1月の1.4 me/100 ml を最高値とし、全期間を通じて低く、ほぼ一定であった。その結果、回収全有機酸濃度は、8月の55.6 me/100 ml から12月の最高値86.5 me/100 ml を経て、5月の72.3 me/100 ml まで緩やかに変動した。回収全有機酸濃度の季節的消長は、全酸濃度の季節的消長と類似していた。

リンゴ酸に対するクエン酸の比の値（以下、C/M 値）は、第2図に示したように8月の9.7から11月の最低値5.7を経て、5月に最高値38.2に達した。

2. ナツミカン（第1図B）

クエン酸濃度は、8月の30.0 me/100 ml から10月の

Fig. 2. Seasonal changes in ratio of citrate to malate.

最高値55.1 me/100 ml を経て、12月まで低下した。3月まではほぼ一定となった後、再び低下し、5月に最低値27.2 me/100 ml となった。リンゴ酸は8月の4.2 me/100 ml から、9月の最高値7.4 me/100 ml を経て、2月に最低値1.2 me/100 ml に達した。その後の変化は小さかった。その他の酸は‘ユーレカ’レモン同様、常に濃度が低く、ほぼ一定であった。その結果、回収全有機酸濃度は、8月から10月まで上昇し、最高値61.3 me/100 ml に達した後、11月まで急速に低下し、3月まではほぼ一定となった。その後緩やかに低下し、5月に最低値29.3 me/100 ml となった。全酸濃度の最高値が9月にあったのに対し、回収全有機酸濃度の最高値は1ヵ月遅かった。

C/M 値は8月の約7.1から、2月の最高値31.7を経て、5月に14.3となった（第2図）。

3. ヒュウガナツ（第1図C）

クエン酸濃度は、8月の47.4 me/100 ml から、9月の最高値61.3 me/100 ml を経て、11月まで低下した。その後、3月まではほぼ一定となった後、再び低下し、5月に最低値13.8 me/100 ml となった。リンゴ酸濃度は8月の最高値9.9 me/100 ml から緩やかに低下を続け、3月に最低値2.7 me/100 ml に達した後、わずかに上昇した。その他の酸は‘ユーレカ’レモンやナツミカンよりも濃度が低く、ほぼ一定であった。その結果、回収全有機酸濃度は、8月から9月まで上昇し、最高値69.0 me/100 ml に達した後11月まで低下したが、3月まではほぼ一定となった。その後、やや急速に低下し、5月に最低値17.8 me/100 ml となった。回収全有機酸濃度の消長は全酸濃度の消長と似ていた。

C/M 値は8月の4.8から、3月の最高値12.6を経て、5月に最低値3.6となった（第2図）。

考 察

香酸カンキツの‘ユーレカ’レモンでは、クエン酸濃

度が初期から高く、変動は緩慢であった。他方、生食用カンキツ類のナツミカンとヒュウガナツでは、初期にクエン酸濃度の急上昇が認められ、同じ時期の‘ユーレカ’レモンに匹敵する濃度に達した。その後、変動の少ない時期をはさんで酸濃度が低下し、ナツミカンは‘ユーレカ’レモンの1/2未満、ヒュウガナツは1/5未満となった。また、クエン酸濃度が最高値に達する時期は、‘ユーレカ’レモンでは12月であったのに対し、ナツミカンとヒュウガナツでは、9月または10月であった。‘ユーレカ’レモンとハッサクやヒュウガナツの間にはクエン酸濃度の季節的消長パターンに明らかな差が認められた。

文献上、生食用カンキツ類の内、‘ワシントン’ネーブルオレンジ(1)、『バレンシア’オレンジ(21)、『ハムリン’オレンジ(23)、ナツミカン(20)、ウンシュウミカン(3, 7, 13, 16)、ボンカン(7)、タンカン(7)では、クエン酸濃度は最初の測定値が最高値であった。しかし、測定開始が早い例では、‘吉田’ネーブル(4)、『バレンシア’オレンジ(1, 17~19)、『福原’オレンジ(10, 14, 15)、『シャムーティ’オレンジ(19)、ハッサク(4)、ナツミカン(10, 14)、川野なつただい(10)、ウンシュウミカン(9, 14, 15)、『宮内’イヨ(4)、ヒュウガナツ(14)ではクエン酸濃度は初期に上昇が認められ、8~11月に最大値に達した後、低下した。本調査のハッサクとヒュウガナツの変動パターンは、これと一致した。これが、生食用カンキツ類一般の、クエン酸濃度の季節産消長パターンであろう。

香酸カンキツの報告例としては、カブスとユズ(16)がある。カブスのクエン酸濃度は、8月まで急上昇して最高値に達した後、緩やかに低下する、なだらかな山形であった。ユズでは、8月まで緩やかに低下したが、その後は上昇し、10月に最高値に達した後、緩やかに低下する、緩やかな山形であった。本調査の‘ユーレカ’レモンのクエン酸濃度の季節的消長パターンは、8月から5月にかけて、緩やかな山形であった。しかし、果実の発育段階のさらに初期より調査していたら、箴島ら(16)のカブスや、生食用カンキツ類と同様、クエン酸濃度の急上昇が観測されたものと思われる。急速な上昇の後、緩やかな山形となるのが香酸カンキツのクエン酸濃度の消長パターンと考えられた。

これらのクエン酸の消長パターンにおける収穫期は、生食用カンキツ類ではクエン酸濃度が低下している時期にあたり、香酸カンキツでは、クエン酸濃度が最大となった頃にあたる。

リンゴ酸は、いずれの品種においても、クエン酸の約

1/10程度かそれ以下しかなく、有機酸の総量に占める割合は1/10以下であり、生食用カンキツ類と香酸カンキツに違いが認められなかった。

生食用品種では、収穫期のリンゴ酸濃度は概して低く、香酸カンキツでは、リンゴ酸濃度が高い時が収穫期に相当した。

C/M 値の季節的変動は、第2図に示したように、香酸カンキツでは初期の値よりも、収穫期近くまで低下した後、上昇する谷形であったのに対し、生食用カンキツ類では、収穫期以前に最高値がある山形であった。

コハク酸やシュウ酸を含むその他の有機酸は、全期間を通じてクエン酸の1/10程度かそれ以下のリンゴ酸よりも少なく、有機酸の季節的消長に影響を及ぼすことはなかった。

摘 要

有機酸の大部分はクエン酸であり、リンゴ酸はクエン酸の1/10以下、コハク酸、シュウ酸、およびその他の有機酸はさらに少量であったため、有機酸の変動パターンはクエン酸またはクエン酸とリンゴ酸の和によりほとんど決定されていた。

生食用カンキツ類の収穫期はクエン酸濃度、リンゴ酸濃度がともに低下した時期に相当したのに対し、香酸カンキツの収穫期はクエン酸の濃度が最高値に達し、かつ、リンゴ酸濃度も高い時期に相当した。

リンゴ酸に対するクエン酸の比の値は、香酸カンキツでは収穫期以後の5月に最高値があり、生食用カンキツ類では収穫期以前に最高値があった。香酸カンキツ、生食用カンキツ類ともこの値が低下した頃が収穫期であった。

謝 辞 本稿をまとめるにあたり、御指導を賜った東京大学名誉教授岩田正利博士、及び様々な助言を下された農業生物資源研究所企画科長梶浦一郎博士、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの技術をご教示下さった東京大学農学部植物栄養肥料科学研究室 狩野 広美 博士(現・農業生物資源研究所機能開発部光合成研究室 主任研究官)に深謝の念を表する。また、試料の入手に当たり、便宜を図って下さった農林水産省果樹試験場興津支場、静岡県柑橘試験場伊豆分場に感謝の意を表する。

引用文献

1. CLEMENTS, R. L. 1964. Organic acids in citrus fruits. II. Seasonal changes in the orange. J. Food Sci. 29: 281-286.
2. COHEN, E. 1988. The chemical composition and sensory flavour quality of ‘Mineola’ tangerines. I. Effects of fruit size and within-

- tree position. J. Hort. Sci. 63: 175-178.
3. 大東 宏・佐藤義彦. 1985. ウンシュウミカン果実の成熟に伴う糖, 有機酸の変化. 園学雑. 54: 155-162.
 4. 大東 宏・富永茂人. 1981. 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3報. 果汁中有機酸組成と含量の時期別変化. 四国農試報. 37: 63-74.
 5. HARDING, P. L. and W. E. LEWIS. 1941. The relationship of size of fruit to solids, acid and volume of juice in the principal varieties of Florida oranges. Proc. Fla. State Hort. Soc. 54: 52-56.
 6. 平野 暁. 1979. 温州ミカンにおける果実の大きさと糖および酸含量との関係. 園学雑. 48: 162-168.
 7. 伊藤三郎・橋永文男・沢 大作. 1975. 亜熱帯性果実の果汁品質に関する研究. 1. ポンカン・タンカンの有機酸, 糖分および香氣成分等の時期別変化. 鹿児島大農学術報. 25: 73-83.
 8. 岩垣 功・工藤和典. 1977. 温州ミカンの樹形に関する研究. 第4報. 着果位置と品質との関係. 四国農試報. 30: 17-23.
 9. 垣内典夫・伊庭慶昭・伊藤三郎. 1970. カンキツ果汁の基礎的研究. I. 温州ミカンの有機酸および糖分の時期別変化. 園試報. B10: 149-162.
 10. 垣内典夫・伊藤三郎. 1971. カンキツ果汁の基礎的研究. II. 夏カンおよび福原オレンジの有機酸と糖分の時期別変化. 園試報. B11: 101-117.
 11. KESTA, S. 1988. Effects of fruit size on juice content and chemical composition of tangerine. J. Hort. Sci. 63: 171-174.
 12. 木原武士・伊庭慶昭・西浦昌男. 1981. ウンシュウミカン果実の特性が糖・酸含量とその変動に及ぼす影響. 果樹試報. B8: 13-16.
 13. 久保田収治・福井春雄・赤尾勝一郎. 1972. 瀬戸内ミカン園の施肥合理化に関する研究. 第9報. 温州ミカン果汁中の, 糖, 有機酸, 遊離アミノ酸組成の果実肥大成熟過程における変化. 四国農試報. 24: 73-96.
 14. 松本明芳・白石真一. 1977. 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: 18-28.
 15. MATSUMOTO, A. and S. SHIRAISHI. 1981. Seasonal changes in organic acid levels in Satsuma mandarin fruit. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 49: 519-522.
 16. 箴島 豊・沢村正義・橋永文男・古谷貞治. 1970. かんきつ酢 (酸用果汁) の分析化学的研究. 九大農学芸誌. 25: 155-162.
 17. RASMUSSEN, G. K. 1964. Seasonal changes in the organic acid content of Valencia orange fruit in Florida. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 84: 181-187.
 18. RASMUSSEN, G. K., A. PEYNADO, H. HILGEMAN, J. R. FURR and G. CAHOON. 1966. The organic acid content of Valencia oranges from four locations in the United States. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 89: 206-210.
 19. SHAKED, A. and D. HASDAI. 1985. Organic acids in the juice of developing nucellar and old-line clone Shamouti oranges. J. Hort. Sci. 60: 563-568.
 20. 榛葉良之助・鎌野節子. 1960. 夏蜜柑果汁成分に関する研究 (第2報). 普通夏柑および川野夏柑果汁の有機酸, 糖, アミノ酸, および無機成分の季節的变化について. 農産技研誌. 7: 201-205.
 21. SINCLAIR, W. B. and R. C. RAMSEY. 1944. Changes in the organic acid content of Valencia oranges during development. Bot. Gaz. 106: 140-148.
 22. SITES, J. W. and H. J. REITZ. 1950. The variation in individual Valencia oranges from different location of the tree as a guide to sampling methods and spot-picking for quality. II. Titratable acid and the soluble solids/titratable acid ratio of the juice. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 55: 73-80.
 23. TING, S. V. and H. M. VINES. 1966. Organic acid in the juice vesicles of Florida 'Hamlin' orange and 'Marsh seedless' grapefruit. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 88: 291-297.
 24. 富田栄一・夏見兼生. 1975. 川野ナツダイダイの果実の品質に関する調査 (第1報). 近畿中国農研. 50: 40-43.
 25. 富田栄一・夏見兼生. 1977. ナツダイダイの果実の品質に関する試験 (第3報). 果実の大きさと果汁の糖, 酸含量. 近畿中国農研. 53: 36-39.
 26. 八巻良和. 1989. カンキツ類果汁中の有機酸組成. 園学雑. 58: 587-594.