温州ミカンのリポキシゲナーゼ活性と 1,4-pentadiene 脂肪酸含量との関係

稲垣長典*・本間清一*・杉尾和子*・今井登紀子**

Lipoxygenase Activity and Content of 1,4-Pentadienic Fatty Acids of Satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.)

CHOTEN INAGAKI*, SEIICHI HOMMA*, KAZUKO SUGIO* and TOKIKO IMAI**

The contents of 1,4-pentadienic fatty acids, linoleic and linolenic acids, of Satsuma mandarin fruits were investigated in correlation to lipoxygenase activity in the year of 1975~1976. The fruits were periodically collected from one settled Satsuma mandarin tree in Yamakita, Kanagawa Prefecture. The moment when the content of the 1,4-pentadienic acids in the carpel and pericarp of the fresh fruits reached maximum was in the middle of November when lipoxygenase activities also reached maximum. The 1,4-pentadienic acid content and lipoxygenase activity of the stored fruits increased during the storage period, both in carpel and pericarp.

(Received Nov. 29, 1976)

1973—1975 年の間にわたり温州ミカンのリポキシゲナーゼ活性の変化を熟度との関係においてしらべたところ、果肉のリポキシゲナーゼ活性は 11 月中旬より 12 月初旬の間にピークを示し、熟度適期より 4~8 週間早いことがみとめられた¹⁾。しかし、リポキシゲナーゼの基質であるリノール酸、リノレン酸含量の季節的変動は未詳である。

本実験は温州ミカンのリポキシゲナーゼ活性とその基質である脂肪酸の含量が果実の熟度とともにどのように変化するか検討した。

実 験 方 法

1. 試 料

1973—1975 年の間にしらべたと同じ樹木¹⁾、神奈川県山北地方の普通温州杉山系（樹令約 32 年）の果実について分析した。第 1 回の果実採取は 1975 年 10 月 27 日におこない、以後 2 週間毎に定期的に採取し直ちに分析に供した。果実の採取にあたり、樹の全方位から平均的大きさの果実を約 30 個採取し、直ちに分析に供した。リポキ

シゲナーゼや果汁成分等の分析には、それぞれ 6、7 個（1 個 90~130 g）を併せてホモゲナイズした。12 月 24 日には全果実を収穫し現地の常温貯蔵庫に貯蔵した。

2. リポキシゲナーゼ活性

果肉および果皮からの粗酵素液の調製法および 234nm の吸光度にもとづく酵素活性の測定法は前報¹⁾と同様である。

3. 果汁成分の分析

果汁中の総酸量に対する糖の割合（甘味比）を熟度の基準とした²⁾。総ビタミン C 含量はヒドラジン比色法により定量した。

果肉および果皮のカルボン酸含量は果肉および果皮の搾汁をカルボン酸分析計（盛進製薬 S-603 型）にかけ分離定量した。この方法は、陰イオン交換樹脂カラムに 0.1 ml の試料を吸着させ 0.2 N HCl により展開しカルボン酸を分離した。溶出液中のカルボン酸をジシクロカルボジイミド、ヒドロキシルアミン、第二鉄イオンと反応させ、生成したキレート化合物の赤紫色³⁾を 530 nm で比色定量した。

* お茶の水女子大学食物学科（〒112 東京都文京区大塚 2-1）

Department of Food and Nutrition, Ochanomizu University, Ohtsuka, Bunkyo-ku, Tokyo.

** 共立女子大学食物学科（〒101 東京都千代田区神田一ツ橋 1-3）

Department of Food and Nutrition, Kyoritsu Womens' College, Kanda-Hitotsubashi, Chiyoda-ku, Tokyo.

4. 脂肪酸の定量

果肉および果皮をそれぞれホモゲナイズしホルヒ法⁴⁾により脂質区分を調製した。これをケン化して遊離脂肪酸をつくり、ジアゾメタンによりメチルエステル化^{5,6)}した。リノール酸、リノレン酸含量はアゼライン酸を内部標準物質に用いガスクロマトグラフィー (20% Polydiethyleneglycol succinate カラム 0.3×150 cm)により分離定量した。

結 果

1. 果汁成分の変化

Fig. 1 に果汁の糖度、酸度の変化を示した。リボキシゲナーゼ活性がピークに達した11月24日の甘味比は7.4であり未だ完熟に至っていない。糖度は貯蔵果になっても増加する傾向を示したが、これは貯蔵果の水分の蒸散も原因とおもわれる。果肉中の総ビタミンCは30~35 mg%であり、貯蔵果において一時減少する傾向を示した。果皮における総ビタミンC含量は100~150 mg%であり、果肉と同様の変動を示した。

果肉のクエン酸およびリンゴ酸の含量は (Fig. 2) いずれも果実の成熟および貯蔵とともに低下し前報¹⁾で示

したように滴定でもとめた総酸量の変化を裏付けるものであった。果皮のカルボン酸は果肉とは逆にリンゴ酸はクエン酸より常に多い。果皮中のリンゴ酸とクエン酸の合計量は果肉の場合の10分の1以下であり、10月27日の100mg%を最高にして成熟とともに含量は低下した。Fig. 3の果皮のカルボン酸のクロマトグラムでは、クエン酸、リンゴ酸は主カルボン酸ではなく、保持時間の短い未知成分が主であった。この未知成分は標本のグルタミン酸、グルクロン酸、ピログルタミン酸、乳酸、酢酸、ビルビン酸、コハク酸、 α -ケトグルタル酸、フマ

Fig. 1. Acid, sugar and ascorbic acid contents in the carpel of satsuma mandarin fruit in the course of ripeness and storage (1975-1976)

The determinations of sugar and acid were carried out as described in the previous report¹⁾.

The ripeness of fruits was estimated by the ratio of sugar content to citric acid content.

All the fruits were picked on Dec. 14 and then stored.

Fig. 2. Citric acid and malic acid in the carpel of Satsuma mandarin fruit in the course of ripeness and storage (1975-1976)

Fig. 3. Chromatogram of carboxylic acids in the pericarp of Satsuma mandarin fruit

Sample: Nov. 24, 1075.

Carboxylic acids were analyzed by carboxylic acid analyzer, S-603, Seishin Pharmaceutical Co., Ltd.

Pericarp was extracted with the two volumes of phosphate buffer (pH 7). The extract (0.1 ml) was applied on the column followed by elution with 0.2N HCl.

Fig. 4. Lipoxigenase activity and 1,4-pentadienic fatty acids in the carpel of Satsuma mandarin fruit (1975-1976)

Fig. 5. Lipoxigenase activity and 1,4-pentadienic fatty acids in the pericarp of Satsuma mandarin fruit (1975-1976)

ール酸のいずれにも合致しなかった。

2. リポキシゲナーゼ活性の変化

Fig. 4, 5 に示すように、リポキシゲナーゼ活性は果皮および果肉において 11 月 24 日にピークに達したのち減少して貯蔵果において再び増加の傾向を示した。1975 年の生果および貯蔵果におけるリポキシゲナーゼ活性の変化は同一樹木について測定した 1974~5 年の結果¹⁾ と同じ変化を示した。

3. リノール酸とリノレン酸の変化

Fig. 4 に示したように、果肉中のリノール酸は生果から貯蔵果にいたる間一様に増加した。リノレン酸の含量はリポキシゲナーゼ活性がピークになる 11 月 24 日に極大になり収穫期の前後に不規則な増減を示すが貯蔵果において増加した。リポキシゲナーゼの基質となるリノール酸とリノレン酸の合計量は収穫期前に一時減少するが生果と貯蔵果をとうしてリポキシゲナーゼ活性の変化と

相似の関係をもって変化した。

また、果皮においては (Fig. 5) リポキシゲナーゼ活性は果肉より低いが、リノール酸とリノレン酸の合計量は多い。これらリポキシゲナーゼの基質となる脂肪酸の合計量はリポキシゲナーゼ活性の変化と同様の傾向を示した。

リポキシゲナーゼ活性と脂肪酸含量が貯蔵果において増加する原因に貯蔵中の水分の蒸散も考えられる。しかし、貯蔵果の後期におけるリポキシゲナーゼ活性の増加は水分の蒸散による濃縮効果をこえるものとおもわれ、リポキシゲナーゼ活性が貯蔵中にどのような理由で増加するのは今後の課題である。

以上の結果から温州ミカン中のリポキシゲナーゼ活性とその基質となる脂肪酸量は季節的変動はあるものの、温州ミカンの組織が破壊されて果汁の形態になった場合には、そこで不飽和脂肪酸を酸化する酵素反応^{7,8,9)}のおこる可能性は十分にある。しかし、果汁の溶存酸素量、pH および酵素失活のための製造工程中の加熱温度¹⁰⁾などは反応を大きく左右し、また、オフ・フレーバー^{11,12)}の生成に影響するものであろう。

要 約

温州ミカン (神奈川県山北地方の普通温州杉山系) のリポキシゲナーゼ活性とその基質脂肪酸であるリノール酸とリノレン酸含量との関係を 1975~1976 年にかけて成熟および貯蔵中の変化をしらべた。果肉中の基質脂肪酸含量は 230 mg% (10 月 27 日) から成熟とともに増加し、リポキシゲナーゼ活性のピーク時 (11 月 24 日) に極大に達した。収穫して貯蔵してからリポキシゲナーゼ活性と基質脂肪酸量は増加する傾向を示した。

果皮中のリポキシゲナーゼ活性と基質脂肪酸含量は果肉とはほぼ同様の傾向を示した。

終りに臨み終始ご鞭撻を賜りましたお茶の水女子大学荒川助教教授ならびに試料を供与された神奈川柑橘果工業株式会社瀬戸氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 稲垣 長典・本間 清一・鈴木 緑・山田 和子・田中 慶子: 食品工誌, **23**, 196 (1976).
- 2) 果汁果実飲料ハンドブック, 朝倉書店, p. 426.
- 3) TANIMURA, T., KASAI, Y. and TAMURA, Z.: *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 1845 (1972).
- 4) J. FOLCH, M. LEES, G. H. SLOANE STANLEY: *J. Biol. Chem.*, **226** 497 (1957).
- 5) 実験農芸化学(下), 朝倉書店, p. 586 (1961).
- 6) ARNDT: *Organic Syntheses Coll. II*, 162 (1943).

-
- 7) STONE, E.J., HALL, R.M. and KAZENIAC, S.J.:
J. Food Sci., **40**, 1138 (1975).
- 8) HATANAKA, A. and HARADA, T.: *Phytochem.*,
12, 2341 (1973).
- 9) WALTER, J. W.: *J. Agric. Food Chem.*, **23**,
136 (1975).
- 10) FLEMING, H.P., COBB, W.Y., ETCHELLS, J.L.
and BELL, T.A.: *J. Food Sci.*, **33**, 572 (1968).
- 11) 今川紀久子・山西 貞・小麓三男: 農化, **48**, 561
(1974).
- 12) KASAI, Y., TANIMURA, T. and TAMURA, Z.:
Anal. Chem., **47**, 34 (1975).
- (昭和51年11月29日受理)
-