酸用カンキツの有機酸及び糖について

沢 村 正 義*・楠 瀬 博 三*

Studies on Organic Acids and Sugars of Sour Oranges

MASAYOSHI SAWAMURA* and HIROZO KUSUNOSE*

Thirteen varieties of sour oranges, *Citrus junos*, *G. tagumasudachi*, Mukakuyu, Ohyu, Beniyou, Yuko, *C. sudachi*, *C. kabusu*, Sumikan, Kiyooka daidai, Tokosu, *C. ujukitsu* and *C. tachibana*, and *C. unshiu* (Satsuma mandarin) were used for the determination of organic acids, sugars, pectin and ascorbic acid. (1) The yields of juices from Tokosu, Mukakuyu and Yuko exceeded 30%, while those from *C. junos*, Sumikan and *C. ujukitsu* were as low as around 20%. (2) Among 9 to 15 peaks detected on the chromatograms, citric and malic acids were identified as the major organic acids, and lactic, acetic, formic, pyruvic, fumaric and t-aconitic acids were identified as the minor ones. The combined concentration of citric and malic acids amounted to 4 to 6% in most of sour oranges. (3) The sour taste of sour oranges might be classified by the reciprocal value of sugar acid ratio. The values of Mukakuyu, *C. junos*, *C. sudachi* and Ohyu were more than 20, and those of Kiyooka daidai, *C. kabusu*, Yuko, *C. tagumasudachi*, Tokosu and Sumikan were 10 to 20 on the basis of *C. unshiu* (1.0). (4) Ascorbic acid was contained as much as 40 mg % in most of the sour oranges, especially 62.5 mg % in Ohyu, 53.8 mg % in Kiyooka daidai and 49.9 mg % in Tokosu.

(Received Mar. 23, 1979)

現在わが国のカンキツ生産高の 80% 以上を占めている温州ミカン、ここ数年来、慢性的生産過剰となっており、今後外国産のオレンジなどの自由化を控えて日本のカンキツ業界は国内外において一層厳しい立場に立たされることが予想される。著者ら^{1,2)}は今後の日本のカンキツ業界の取るべき方向の一つとして、一方では温州ミカンの品質向上を計ること、他方では温州ミカン以外の雑カン類への転換であると考えてきた。

ところで、雑カン類の中でもユズ、カボス、スダチ、ダイダイのようないわゆる酸用カンキツはわれわれ日本人に独得の風味をもって親しまれてきたものである。その生産高は全カンキツの 1% にも満たない³⁾が、近年その食品価値が再認識され、その需用は今後一層の増加が期待されている。しかしながら、酸用カンキツは地域的に偏在しており、まだ一般的には知られていないものが多種存在している。このようなことから本研究は食品価値のより高い酸用カンキツの探索を目的としたもの

であり、とくに酸味が酸用カンキツの食味特性を示すことから、有機酸及び糖を中心として実験を行ったのでその結果を報告する。

実験材料及び方法

1. 実験材料

使用したカンキツ材料は下記の 14 種類である。すなわち、ユズ (*Citrus junos* Tanaka), ナオシチ (*C. tagumasudachi* Tanaka), ムカクユ (*C. junos* [Horticultural variety (以下 Hortic. var. と略) in Kochi: Mukakuyu]), オオユ (*C. junos* [Hortic. var. in Kochi: Ohyu]), ベニユ (*C. junos* [Hortic. var. in Kochi: Beniyou]), ユコウ (*C. junos* [Hortic. var. in Kochi: Yuko]), スダチ (*C. sudachi* Hort. ex Shirai), ダイダイ (*C. aurantium* Linn. form *Kabusu*), トコス (*C. aurantium* [Hortic. var. in Kochi: Tokosu]), ウジュキツ (*C. ujukitsu* Hort. ex Tankka), タチバナ

* 高知大学農学部農芸化学科 (〒783 南国市物部乙 200)

Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Kochi University
Nankoku-shi, Kochi-ken.

(*C. tachibana* Tanaka), ウンシュウ (*C. unshiu* Marcov. forma Miyagawa-wase) は1978年11月10日, スミカン (*C. aurantium* [Hortic. var. in Kochi: Sumikan]) は1978年10月9日に高知県果樹試験場より入手したものである。またキョオカダイダイ (*C. aurantium* [Hortic. var. in Kochi: Kiyooka daidai]) は1978年11月13日に高知県安芸郡安田町清岡果樹園より入手したものである。なお主に生食用カンキツであるウンシュウは酸用カンキツとの比較のために用いたものである。

2. 分析方法

各カンキツを剥皮後, 綿布で搾汁し, 遠心分離 (18,000×g, 20 min) 後, 上清を以下の実験用果汁とした。

(1) 有機酸分布

常法により果汁を80% エタノール溶液とし, その溶液を Amberlite IR-120 及び Amberlite IRA-400 でイオン交換樹脂処理した後, 2*N* 塩酸で溶出し, 分析試料とした。有機酸分析は日立汎用液体クロマトグラフ034形を用いて, 長 (9mmφ×500mm) 短 (9mmφ×100mm) 2カラム方式で行った。溶離液は両カラムとも0.02*M* 塩化ナトリウム-0.1*N* 塩酸を用いた。検出はUV 検出器を用いて210nm 又は230nm (クエン酸の場合のみ) で測定した。有機酸の同定は標準有機酸の保持時間との比較及び標準添加法により行った。なお定量及び定性のための標準有機酸の分析値は5回繰返し測定した。

(2) 全酸及び遊離酸

果汁の全酸及び遊離酸含量の測定は0.1*N* 水酸化ナトリウムによる中和滴定法で行い, クエン酸換算量として表した。

(3) その他の分析

全糖はフェノール硫酸法, 還元糖は SOMOGYI-NELSON 法, 水溶性ペクチンは箴島ら⁴⁾の方法, アスコルビン酸は2,4-ジニトロフェニルヒドラジン法⁵⁾を用いて定量した。

実験結果

1. 果重量, 搾汁率, 種子数

各カンキツ約3kgからの1個あたりの平均値をTable 1に示す。本実験に用いたカンキツの中でも最も大きいオオユはユズの突然変異種と考えられ, ユズの香りを保有していた。ウンシュウを除く酸用カンキツでの搾汁率の平均は約27%であり, 中でもトコス, ムカクユ, ユコウなどは搾汁率が30%以上と高く加工, 利用

上の利点をもっていた。一方, ユズ, スミカン, ウジュキツは20%程度と低かった。搾汁果汁で不要となる種子はムカクユ, スダチにはほとんど含まれていなかった。ユズ, スダチに比べ価値で一般的なダイダイには種子数が最も多かったが, その近縁品種のキョオカダイダイには少なく, また特異的な芳香を有していた。

Table 1. Weight, Juice Yield and Number of Seed per Citrus Fruit

Variety	Weight (g)	Juice (g)	Yield (%)	Number of seed
<i>C. junos</i>	157	30	19.1	29
<i>C. tagumasudachi</i>	181	50	27.6	22
Mukakuyu	60	19	31.7	0.1
Ohyu	436	122	28.0	34
Beniyu	59	16	27.1	9
Yuko	106	32	30.2	10
<i>C. sudachi</i>	27	7	25.9	0.9
<i>C. kabusu</i>	190	52	27.4	41
Sumikan	132	26	19.7	23
Kiyooka daidai	128	37	28.9	4
Tokosu	187	63	33.7	25
<i>C. ujukitsu</i>	62	13	21.0	5
<i>C. tachibana</i>	18	5	27.8	10
<i>C. unshiu</i>	105	41	39.0	0.03

2. 有機酸

果汁中の有機酸のクロマトグラムの一例としてユコウの場合をFig. 1に示す。また, 分析結果をTable 2に示す。図において長いカラムでは7~13個, 短いカラムでは2個のピークが検出された。同定の結果, ピークNo. 8~15はそれぞれ乳酸, 酢酸, ギ酸, ビルビン酸, リンゴ酸, クエン酸, フマル酸, *L*-アスコニッ酸であった。

Table 2において, 主要有機酸は当然のことながらク

Fig. 1 (a). Chromatogram of organic acids in Yuko by the long column

Table 2. Composition of Organic Acids in Citrus Juices

Peak No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Variety															
<i>C. junos</i>	+	+	+++	+	+	+	-	0.02	-	0.01	-	0.57	5.03	0.75	+
<i>C. tagumasudachi</i>	-	+	+++	+	+	-	-	0.02	+	+	+	0.38	4.06	0.49	1.22
Mukakuyu	+	+	++	+	+	-	+	0.02	+	0.02	-	0.59	5.37	0.95	+
Ohyu	-	+	++	+	+	-	-	0.02	-	-	-	0.53	4.37	1.25	1.51
Beniyu	-	+	++	-	-	-	+	0.02	0.04	-	-	0.47	4.23	0.56	+
Yuko	+	+	++	+	+	+	+	0.02	+	0.02	+	0.27	5.84	0.69	1.63
<i>C. sudachi</i>	-	+	++	+	+	-	+	0.02	+	+	-	0.31	4.46	0.91	+
<i>C. kabusu</i>	+	-	++	-	+	-	-	0.02	+	+	+	0.57	4.88	+	+
Sumikan	+	+	++	+	+	-	+	0.02	-	0.03	-	0.42	3.65	0.66	+
Kiyooka daidai	+	-	++	+	+	-	-	0.02	+	-	+	0.13	5.19	1.33	2.11
Tokosu	-	+	++	-	+	-	-	0.04	-	+	+	0.13	4.33	0.77	1.65
<i>C. ujukitsu</i>	-	+	+++	+	+	-	+	0.05	+	0.03	+	0.55	2.31	+	+
<i>C. tachibana</i>	-	+	++	+	+	-	+	0.02	-	0.02	-	0.32	3.19	0.65	+
<i>C. unshiu</i>	-	-	++	+	+	-	-	0.02	-	0.01	-	0.17	0.98	0.33	+

Peak No. of organic acid: 8. lactic, 9. acetic, 10. formic (tartaric, shikimic), 11. pyruvic, 12. malic, 13. citric, 14. fumaric, 15. *trans*-aconitic. Concentration: g/100 ml (peak No. 9-13), mg/100 ml (peak No. 14 and 15).

エン酸とリンゴ酸であった。両酸を合すると、ユコウが最も高く 6.11% でウンシュウの約 5.3 倍であった。以下ムカクユ、ユズ、ダイダイ、キヨオカダイダイと続いた。また通常、クエン酸に対するリンゴ酸の比率は 1~2 割程度であるが、キヨオカダイダイ及びトコスでは著しく低かった。一方、微量有機酸についてみると、乳酸は全カンキツに共通して 0.02% 程度含まれていた。ギ酸はオオユ、ベニユ、キヨオカダイダイにはみられなかった。またフマル酸及び *trans*-アコニット酸は微かながらも全カンキツに含まれ、とくにキヨオカダイダイ、オオユに多かった。なお、有機酸組成に乏しいのはオオユ、ベニユ、ウンシュウなどであった。

Table 2 において、ピーク 10 はギ酸、酒石酸、シキ

ミ酸の保持時間が近似しているため本条件では分離不能であった。従来の報告^{4,7)}から主成分はギ酸と推定され、ギ酸量として表した。またピーク 3 は未同定であるが、全カンキツに比較的多く検出された。

同定された有機酸以外にコハク酸、 α -ケトグルタル酸、オキサロ酢酸、グリコール酸、グリオキシル酸、シュウ酸、レブリン酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、カプロン酸、キナ酸、マレイン酸、*cis*-アコニット酸の標準有機酸を用いて検討したが、いずれも Fig. 1 (a)(b) の未同定ピーク No. 1~7 と、保持時間及び標準添加試験の結果と合致せず、上記以外の有機酸であると考えられる。

3. 糖・ペクチン及びアスコルビン酸

Table 3 において、全糖量はウンシュウ 9.52% に対

Table 3. Contents of Sugar, Pectin and Ascorbic Acid in Citrus Juices

Variety	Sugar (%)		Pectin (%)	Ascorbic acid (mg %)		
	Total	Reducing		Total	Reduced	Oxidized
<i>C. junos</i>	2.34	1.04	0.73	42.1	37.6	4.5
<i>C. tagumasudachi</i>	3.42	1.63	1.12	37.7	33.0	4.7
Mukakuyu	2.42	0.70	0.73	42.1	38.0	4.1
Ohyu	2.25	0.91	0.73	62.5	57.5	5.0
Beniyu	5.04	2.16	1.60	30.9	27.8	3.1
Yuko	4.72	1.68	1.44	36.6	30.5	6.1
<i>C. sudachi</i>	2.19	1.11	0.62	41.5	38.2	3.3
<i>C. kabusu</i>	4.02	1.47	1.12	31.9	23.3	8.6
Sumikan	3.89	2.12	1.45	34.1	29.4	4.7
Kiyooka daidai	2.89	1.25	1.06	53.8	50.8	3.0
Tokosu	4.15	2.33	1.22	49.9	45.4	4.5
<i>C. ujukitsu</i>	4.83	2.16	1.74	22.1	20.4	1.7
<i>C. tachibana</i>	4.89	1.65	1.38	21.8	18.7	3.1
<i>C. unshiu</i>	9.52	3.25	2.51	32.7	27.9	4.8

Fig. 1 (b). Chromatogram of organic acids in Yuko by the short column

してほとんどの酸用カンキツでは1/3以下であった。ベニユはこの時期にはすでに果色が鮮やかな紅色で完熟状態と考えられ、糖含量も5.04%と高かった。水溶性ペクチン量は全糖とほぼ同じ傾向を示した。アスコルビン酸用カンキツにおいて多く含まれ、総量としてオオユ62.5mg%, キョオカダイダイ53.8mg%であり、トコス、ムカクユ、ユズ、スダチが40mg%以上であった。

4. 酸度と糖酸比の逆数相対値

Table 4において、酸用カンキツの全酸度はウジユキツとタチバナを除けば4~6%と高く、それに対してウンシュウでは約1%であった。ウンシュウミカン果汁の品質決定の一指標として糖酸比が用いられているが、酸用カンキツの場合は甘味よりむしろ酸味に重点がおかれるため、糖酸比の逆数すなわち酸糖比をとり、さらに便宜上、ウンシュウを1.0とした相対比として表した。その結果それぞれの酸用カンキツの酸味特徴が明瞭とな

Table 4. Acidity and Relative Reciprocal of Sugar Acid Ratio of Citrus Juices

Variety	pH	Total Acidity (%)	Free Acidity (%)	Index*
<i>C. junos</i>	2.80	5.71	5.45	23.3
<i>C. tagumasudachi</i>	2.70	4.63	4.31	12.6
Mukakuyu	2.72	6.08	5.93	24.5
Ohyu	2.85	5.16	4.84	21.5
Beniyu	2.85	5.00	4.77	9.5
Yuko	2.68	6.17	5.98	12.7
<i>C. sudachi</i>	2.80	4.97	4.78	21.8
<i>C. kabusu</i>	2.74	5.74	5.48	13.6
Sumikan	3.00	4.24	3.89	10.0
Kiyooka daidai	2.80	5.38	5.19	18.0
Tokosu	2.72	4.60	4.45	10.7
<i>C. ujukitsu</i>	3.20	2.26	2.04	4.2
<i>C. tachibana</i>	3.00	3.58	3.28	6.7
<i>C. unshiu</i>	3.70	1.23	0.95	1.0

* : Relative reciprocal of sugar acid ratio (*C. unshiu* =1.0)

り、ユズ、スダチでそれぞれ23.8、であり、それに匹敵するものはムカクユ、オオユ、キョオカダイダイであった。ベニユ、タチバナ、ウジユキツは10以下であり、カンキツ酢として用いるには適していないと考えられた。

考 察

高知県から徳島県にいたる四国山脈の山間部では生産高全国第一位である高知県のユズ、徳島県のスダチを始め、その他多種の酸用カンキツが栽培され、あるいは植生している。酸用カンキツの名前は統一されたものは少なく、地方によって名前が異なったり、あるいは同一名でも異種のものがしばしばみられる⁹⁾。酸用カンキツは一般にユズ系統のものとダイダイ系統のものが多いが、Table 1において、*C. junos* から *C. sudachi* までは前者、*C. kabusu* から Tokosu までは後者と考えられる。

優れた酸用果汁すなわちカンキツ酢では、主に爽快な酸味と快い香気が独得の風味を発現し、食品価値を高めており、さらに搾汁量や外観などの要素は商品価値を付加するものと考えられる。このような条件をほぼ満足し全国的に知られている酸用カンキツがユズ、スダチ、カボス、ダイダイということになる。

さて上記の4種以外のカンキツについて考察すると、ユズ系統の中ではムカクユ及びユコウ、ダイダイ系統ではキョオカダイダイがとくに注目に値する品種と考えられる。ムカクユはユズの香りを有しており、また高い搾汁率(31.7%)と種子の無いことはユズの欠点を十分に補っているといえよう。さらに酸味は全酸度、相対酸糖比及び有機酸組成の上からも明らかなように化学成分的にもユズにきわめて近い。重量はユズの1/3程度と小さいが、スダチに比較すれば2倍以上である。本実験に用いた酸用カンキツの中で最も利用価値の高いカンキツと考えられた。次に徳島県特産となっているユコウは酸度が最も高く、搾汁率も高い。ユズの香りを微かに有しており、芳香性のあるカンキツとしてウンシュウミカンの果汁の風味改善に利用する試み⁹⁾もある。ユズ、ムカクユに比較して酸味に丸みがあるのは相対酸糖比が約1/2であること、そして検出された有機酸ピークが最も多く有機酸組成の多様性にも一因していると考えられる。キョオカダイダイはダイダイとは異なる独得の芳香を有し、また種子数も少ない。相対酸糖比18.0、アスコルビン酸量53.8mg%と高く、また他のカンキツのリンゴ酸含量がクエン酸含量の10~20%程度であるのに対して、キョオカダイダイの場合は2~3%であったことか

らクエン酸の酸味が強く現れているものと考えられた。次にトコスには香りには乏しいが、搾汁率が最も高く(33.7%), また適度な酸味を有していることから、酸用果汁をブレンドして新しいカンキツ酢を作る場合のベースとして有用ではないかと思われる。次にナオシチとスミカンが高知県にとくに多くみられる品種で良好な酸味と香りを有している。スミカンは果皮の催色期が比較的早く、9月中～下旬頃で、その頃までに青玉として出荷され、その後ナオシチが最盛期となる。本実験に使用したナオシチとスミカンは最盛期より1,2週間程度遅れていたため、酸及び糖含量に若干の影響があったかもしれない。ウジュキツもウンシュウミカン果汁の風味改善用としての価値はある¹⁰⁾が、ペニユ、タチバナと共に相対酸糖比がきわめて低いことから酸用カンキツとしての価値は低いと考えられる。

以上、山間部農村に埋れ、あまり一般には知られていない酸用カンキツの中にも化学成分的にユズやスダチに匹敵するものがあり、今後、一方では育種学的見地から、また一方では食品学的見地からそれらの食味評価について季節的変動と合せて追求していく必要があると考えられる。

要 約

ユズ、ナオシチ、ムカクユ、オオユ、ペニユ、ユコウ、スダチ、ダイダイ、スミカン、キョオカダイダイ、トコス、ウジュキツ、タチバナの13種類の酸用カンキツ及びウンシュウについて有機酸、糖、ペクチン、アスコルビン酸の分析を行った。

(1) 搾汁率はトコス、ムカクユ、ユコウで30%以上あり、一方、ユズ、スミカン、ウジュキツでは20%前後と低かった。

(2) 有機酸分析の結果、9～15個のピークが検出された。主要な酸であるクエン酸とリンゴ酸を始め、乳酸、酢酸、ギ酸、ピルビン酸、フマル酸、 ϵ -アコニット酸

の存在が認められた。クエン酸とリンゴ酸を合せた濃度はほとんど酸用カンキツで4～6%に達した。

(3) 糖酸比の逆数は酸用カンキツの特徴を明瞭にし、ウンシュウ1.0に対して、ムカクユ、ユズ、スダチ、オオユが20以上、キョオカダイダイ、ダイダイ、ユコウ、ナオシチ、トコス、スミカンが10～20であった。

(4) アスコルビン酸含量は、酸用カンキツでは40mg%以上のものが多く、とくにオオユ、キョオカダイダイ、トコスで高かった。

終りに、カンキツ類について懇切なご助言とご指導をいただいた本学農学部吉村不二男教授に感謝いたします。また、試料のご配慮とご助言をいただいた高知県果樹試験場安岡研氏及び真部紀氏に謝意を表します。また、実験にご協力していただいた皆本国俊氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 沢村正義・箴島 豊：果汁協会報，No. 248，30 (1978)。
- 2) 沢村正義・下田満哉・箴島 豊：果汁協会報，No. 250，13 (1978)。
- 3) 北川博敏：農業および園芸，53，134 (1978)。
- 4) 古谷貞治・箴島 豊：九州大学農学部学芸雑誌，22，35 (1965)。
- 5) 永原太郎・岩尾裕之・久保彰治：食品分析法（柴田書店），p. 239 (1974)。
- 6) 森 健・村岡信雄・蔭 花雄：食品工誌，14，187 (1967)。
- 7) 箴島 豊・沢村正義・橋永文男・古谷貞治：九州大学農学部学芸雑誌，25，155 (1971)。
- 8) 田中論一郎：日本柑橘図譜，上巻（養賢堂），(1971)。
- 9) 松本輝夫・島本富明：昭和49年度総合助成（中核研究）試験事業補助金による研究報告書，p. 82，(1974)。
- 10) 泉 嘉郎，垣内典夫・伊藤三郎・荒木忠治：果樹試報，B1，25 (1974)。

(昭和54年3月23日受理)