温州ミカン果実の生長に伴うペクチンの性状変化[†]

猶 原 順*・真 部 正 敏*

Quantitative and Qualitative Changes of Pectin during Development of Satsuma Mandarin Fruits (*Citrus unshiu* Marc.)(Studies on the Properties and Function of Pectin in Satsuma Mandarin Fruits (*Citrus unshiu* Marc.) Part II)

Jun NAOHARA* and Masatoshi MANABE*

*Department of Food Science, Faculty of Agriculture, Kagawa University, Miki-cho, Kita-gun, Kagawa 761-07

Quantitative and qualitative changes of pectin during development of Satsuma mandarin fruits (*Citrus unshiu* Marc.) was investigated. Alcohol insoluble solid (AIS) content decreased in flavedo and albedo parts and increased in membrane part during fruit development as fresh weight basis. Hydrochloric acid soluble pectin (HSP) was major fraction among four soluble pectin fractions in AIS during fruit development. In flavedo, albedo and juice sac parts HSP has increased, but there was little increase in membrane part from the middle of August to the early of December. Anhydrogalacturonic acid content in pectin prepared from fruit components decreased in albedo part and increased in juice sac part. In fractioned acidic polysaccharide, arabinose was a major component among neutral sugars. Arabinose, galactose and glucose occupied about 80% in total neutral sugars. There were little changes in the compositional ratio of neutral sugars during fruit development. Little changes in degree of esterification and average of molecular weight of pectin were observed during fruit development, but their properties differed among component parts.

(Received Aug. 23, 1986)

前報¹⁾では温州ミカン果実の熟期、系統、構成部位別にペクチン含量を調べた。その結果、温州ミカンのペクチンの主体はいずれもプロトペクチンとみなされる塩酸可溶性ペクチンであることが認められた。

カンキツ果実の生長に伴うペクチンの挙動については、ROUSE ら²⁾がオレンジ、グレープフルーツ、レモンで調べている。また、温州ミカンについては、大東ら³⁾が果実の生長過程におけるペクチン量の変化を、倉岡ら⁴⁾は浮皮現象と関連して果皮のペクチンについてそれぞれ調べている。これらは、いずれも可溶性ペクチンの挙動について報告したものであり、ペクチンの性質について

は触れられていない。

本実験は、温州ミカン果実の生長過程におけるペクチンの挙動を定量、定性面から明らかにする目的で行った。

実 験 方 法

1. 供試材料

供試材料は、香川県坂出市王越町の個人ミカン園で栽培されている尾張系の普通温州ミカンを採取して用いた。ミカン果実は1983年度は9月16日、10月7日、10月25日、11月16日に、1984年度は9月17日、10月8日、10月26日、11月16日、12月1日にそれぞれ採取した。

[†] 温州ミカンのペクチンの性状と機能 (第2報, 前報1))

* 香川大学農学部食品学科 (〒 761-07 香川県木田郡三木町)

両年度とも同じ試験樹数本を選定し、樹の中央部から頂上にかけて果実をランダムに採取した。これを直ちに前報¹⁾と同じ要領でフラベド、アルベド、じょうのう、さじょうの4部位に分けた。

2. アルコール不溶性固形物の調製

温州ミカン果実の各部位について、前報¹⁾に示す方法でアルコール不溶性固形物 (AIS) を調製し、微粉末にして供試した。

3. 可溶性ペクチンの抽出

前報¹⁾で示した方法に従って水可溶性ペクチン (WSP)、シュウ酸アンモニウム可溶性ペクチン (ASP)、塩酸可溶性ペクチン (HSP) および水酸化ナトリウム可溶性ペクチン (SSP) に分画抽出した。

4. ガラクツロン酸、中性糖、エステル化度、平均分子量の測定

AIS より調製したペクチンについて、ガラクトン酸、中性糖、エステル化度、平均分子量を測定した。測定法はいずれも前報¹⁾に示す方法に従った。

実験結果及び考察

温州ミカン果実の生長に伴うペクチンの挙動を 1983 年度と 1984 年度の 2 カ年にわたり調べた。いずれの試験項目においても、両年度の結果に差異はほとんどみられなかったもので、ここでは 1984 年度の結果のみを示した。

1. 温州ミカン果実の生長に伴う AIS およびペクチン量の変化

Fig. 1 に果実の生長に伴う AIS の変化を新鮮物当たりで示したが、果汁との分離が十分でなかったさじょう部は図に加えなかった。AIS は果実の生長が進むにつれて、フラベド部では緩慢な減少傾向を示した。また、アルベド部は 10 月下旬までは漸減し、その後 11 月上旬までの間で急激な減少がみられた。一方、じょうのう部では果実の生長とともに AIS は増加し、特に 10 月上旬より 11 月中旬にかけて著しい増加が認められた。すなわち、12 月初旬の AIS は 9 月初旬のものに比べて約 1.7 倍にも達した。三浦ら⁹⁾は温州ミカンについて AIS の挙動を調べているが、果皮部、パルプ部ともに減少傾向を示しており、じょうのう部は調べていないが、果皮部では本実験の結果とほぼ同様の結果となっている。この AIS は 9 月中旬には、部位間で 10% 以上の差異がみられたが、収穫適期に近づくに従って縮小し、12 月上旬では数%にまで接近した。

次に、可溶性ペクチンの測定結果を AIS 当たりで表

Fig. 1 Changes of alcohol insoluble solids (AIS) in component parts of fruits during development of Satsuma mandarin (1984, fresh weight basis)
○—○: flavedo, ○····○: albedo, ●—●: membrane

したのが Fig. 2 である。HSP はじょうのう部を除く 3 部位で、10 月上、中旬頃から 12 月上旬にかけてかなり増大したが、他のペクチン画分は、構成部位のいずれをとわずこの生長期間における変動は小さいことがわかった。フラベド、じょうのう、さじょう部では WSP がほぼ最低であるが、WSP, ASP, SSP の各ペクチン含量にあまり差異が認められなかった。アルベド部ではこれらの可溶性ペクチンの間で若干の差異が認められるのと、SSP が最低値を示している点で他の部位と少し異なっている。各可溶性ペクチンを合わせた全ペクチン量は果実の生長に伴っていずれの部位でも増加がみられた。全ペクチン量と HSP の挙動が類似しており、従って、果実の生長過程における全ペクチンの変動は HSP に大きく依存することがわかった。これらのペクチン画分を新鮮重当りに換算した場合、図には示していないが、HSP は果実の生長中、フラベド、アルベド部ではほぼ一定で変化がみられなかったが、じょうのう、さじょう部では増加する傾向がみられた。温州ミカンの生長過程におけるペクチンの消長については、すでに報告がなされており³⁾⁵⁾、ペクチン画分の中でプロトペクチンの比率が最も高いという点で本実験の新鮮重当りに換算した値と一致している。しかし、その挙動については若干異なった傾向を示している。この理由は試料の前処理や抽出法、定量法等が異なるためであろう。

Fig. 2 Changes in pectic fractions in component parts of fruits during development of Satsuma mandarin (1984, AIS basis) ○—○: Water soluble pectin (WSP), ○.....○: Ammonium oxalate soluble pectin (ASP), ●—●: Hydrochloric acid soluble pectin (HSP), ●.....●: Sodium hydroxide soluble pectin (SSP), △—△: Total pectin

2. 温州ミカン果実の生長に伴うペクチンの酸性糖、中性糖の変化

AIS より調製したペクチンの糖組成を調べ、その結果を Table 1 に示した。調製ペクチンの無水ガラクトロン酸量は、果実の生長に伴いアルベド部で減少が認められた。しかし、フラベド部のガラクトロン酸は約 67~70% で一定の値を示した。一方、じょうのうやさじょう部では果実の採取時期により一定の傾向はみられなかった。部位別では、無水ガラクトロン酸量が最も多いのはフラベド部のペクチンであり、反対に、最も少ない

Table 1 Changes in anhydrogalacturonic acid (AGA) content of pectins prepared from component parts of fruits during development of Satsuma mandarin (1984)

Date	AGA (%)			
	Flavedo	Albedo	Membrane	Juice sac
9/17	70.2	69.3	65.2	53.6
10/ 8	68.3	65.1	63.1	51.2
10/26	68.6	66.6	67.2	56.3
11/16	69.8	63.2	62.8	58.2
12/ 1	67.2	63.2	59.4	56.1

のはさじょう部のペクチンであった。このフラベド部とさじょう部からのペクチンの無水ガラクトロン酸量は、9月17日の採取果では両ペクチン間で16.6%の差があるが、12月1日の収穫果では11.1%であり、果実の生長につれてその差は縮まる傾向が認められた。パイナップルオレンジの無水ガラクトロン酸量⁶⁾は生長過程ではあまり変化がみられず、本実験の結果と同様であった。

上記のペクチンと同一のものをカラムクロマトグラフィーにより分画し、得られた酸性多糖分子の中性糖組成を調べた。その結果、Table 2 に示す7種類の単糖が検出された。これらの中性糖が酸性多糖分子に占める割合は7.4~13.6%であった。その中性糖の組成比は、果実の生長期間中、いずれの時期においてもほぼフラベド<アルベド<じょうのう<さじょうの順に高くなった。中性糖はアラビノースが最も多く、37~52%を占めたが生長過程で特に指摘できるような変化はなかった。アラビノースに次いでガラクトース、グルコースの比が高く、これら3種の糖で全中性糖の70~80%を占めた。

松本ら⁷⁾は同じ温州ミカンのじょうのう、さじょう部からのペクチンの中性糖を調べている。その結果をみると、アラビノースが最も高く、次にガラクトース、キシロース、グルコース、ラムノースの順で組成比が低下するとしており、本実験でのアラビノース、ガラクトース、グルコースの順位と若干異なっている。しかし、サクラソビから抽出した4画分のペクチンでは中性糖組成はいずれもアラビノース>ガラクトース>グルコース>キシロースの順位であり⁸⁾、本実験の温州ミカンと類似していた。また、温州ミカンでは、これらの中性糖の種類が果実の構成部位によって異なったり、生長に伴って組成比が変わるようなことはなかった。

Table 2 Changes in neutral sugars of pectins prepared from component parts of fruits during development of Satsuma mandarin (1984)

Date	Neutral sugars(%)		Neutral sugars (mol%)						
	Pectin		Rha	Rib	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc
9/17	Flavedo	9.2	10.2	3.0	44.0	3.7	6.7	20.8	11.6
	Albedo	10.1	10.4	5.3	37.0	5.3	13.2	16.6	12.2
	Membrane	10.7	8.3	3.0	45.7	1.6	5.6	23.2	12.6
	Juice sac	12.5	7.7	6.4	48.2	2.1	6.3	13.6	15.7
10/8	Flavedo	8.6	5.8	7.9	50.0	3.4	4.9	12.2	15.8
	Albedo	11.2	9.8	5.7	45.0	3.9	5.7	11.4	18.5
	Membrane	10.2	9.2	1.5	45.6	1.3	4.0	21.1	17.3
	Juice sac	11.3	8.7	1.6	46.2	1.6	7.1	19.3	15.5
10/26	Flavedo	7.4	4.6	3.6	50.8	3.6	6.5	15.6	15.3
	Albedo	10.4	6.7	5.0	42.5	4.0	6.1	18.9	16.8
	Membrane	10.1	7.6	5.8	51.8	5.3	5.4	15.0	9.1
	Juice sac	12.7	9.2	1.5	50.7	3.2	4.0	23.5	7.9
11/16	Flavedo	7.4	12.4	1.6	50.7	3.9	3.0	16.6	11.8
	Albedo	10.3	13.1	2.1	41.0	5.8	3.0	21.9	13.1
	Membrane	11.8	7.2	2.7	52.9	2.7	4.9	16.5	13.1
	Juice sac	12.1	10.4	4.5	47.2	5.0	4.3	13.9	14.7
12/1	Flavedo	9.7	6.6	2.1	49.1	6.5	6.2	15.6	13.9
	Albedo	11.8	11.1	3.8	48.6	4.5	3.2	16.1	12.7
	Membrane	13.6	7.9	1.4	45.4	4.9	6.3	21.9	12.2
	Juice sac	13.2	13.2	1.2	42.0	3.3	4.1	24.9	11.3

Rha : rhamnose, Rib : ribose, Ara : arabinose, Xyl : xylose, Man : mannose, Gal : galactose
Glc : glucose

3. 温州ミカン果実の生長に伴うペクチンのエステル化度及び平均分子量の変化

果実より調製したペクチンのエステル化度は Table 3 に示すように約 50~74% の範囲であった。このエステル化度は構成部位でかなり異なり、最も高いのはじょうのう部のペクチンで約 70~74%、最も低いのはフラベド部のペクチンで 56% 以下であった。アルベド部とさじょう部のペクチンは約 60% であり、じょうのう部の値よりは低く、フラベド部よりは高い値であった。フラベド部のペクチンでは、果実の生長に伴い、エステル化度はやや減少傾向を示したものの、その他の部位ではあまり変化が認められなかった。

ペクチンの平均分子量を粘度測定法により求めたが、Table 4 に示すように、平均分子量は 17 万~21 万の範囲であった。果実の構成部位や生長時期によって大きく異なるようなことはなかった。

以上、普通温州ミカンの生長に伴うペクチンの定量、定性試験からみて、果実の構成部位での共通点は 4 画分の可溶性ペクチン中、プロトペクチンの占める割合が最も高かったことである。ペクチンの無水ガラクトロン酸量、ペクチンのエステル化度においては 3 つの部位で同じ傾向を示し、他の 1 つの部位ではこれと異なる傾向を示した。また、ペクチンの分子量や酸性糖画分のペクチンの中性糖組成比については、果実の部位、生長過程のいずれをみても顕著な特徴はつかめなかった。

これらの結果から推察すると、温州ミカン果実の生育過程では、例えば、モモ果実⁹⁾にみられるようなペクチンの著しい変化は起こらないものと考えてよい。油胞を含むフラベド、スポンジ状のアルベド、酸、アルカリで剝皮できるじょうのう、それらの薬品にやや抵抗を示すさじょう部のそれぞれの組織の構成に対してペクチンがどのように関与しているかについては明らかでない。

Table 3 Changes in degree of esterification of pectins prepared from component parts of fruits during development of Satsuma mandarin (1984)

Date	Degree of esterification (% AGA basis)			
	Flavedo	Albedo	Membrane	Juice sac
9/17	55.2	59.2	73.2	58.2
10/ 8	56.3	58.1	74.1	60.8
10/26	51.6	60.3	70.6	61.2
11/16	52.4	62.4	70.8	59.9
12/ 1	49.6	61.8	72.9	60.1

Table 4 Changes in molecular weight of pectins prepared from component parts of fruits during development of Satsuma mandarin (1984)

Date	Mol. wt. ($\times 1000$)			
	Flavedo	Albedo	Membrane	Juice sac
9/17	194	189	174	202
10/ 8	189	183	192	213
10/26	211	198	189	187
11/16	174	189	192	196
12/ 1	196	202	177	202

温州ミカン果実のペクチンエステラーゼ (PE) 活性を今回は調べていないが、温州ミカン果実の生長および貯蔵過程における PE 活性は、さじょう部が最も高く、じょうのう、フラベド、アルベド部の順に低下することが著者らにより明らかにされている¹⁰⁾。前述の部位別のペクチンのエステル化度の順位はじょうのう>アルベド>さじょう>フラベドであることから考えると、温州ミカンの生長過程におけるペクチンのエステル化度と PE 活性との間には相関関係はないように思われた。温州ミカンの PE が生体内ペクチンの性状に及ぼす影響についてさらに検討する必要がある。

温州ミカン果実の品質が気候、土壌などの環境要因と栽培管理等によって影響を受けることが知られている¹¹⁾。果実ペクチンの性質に対しても環境条件の影響が考えられなくはないが、前報¹⁾での温州ミカンの熟期、系統、部位別の検討結果並びに今回の実験結果から推察すれば、ペクチンの性状に及ぼす外的環境要因の影響は少ないものとみてよいであろう。しかし、ペクチンのメトキシ基がメチオニンのメチル基から誘導されている¹²⁾ことからみれば、施肥、中でも無機成分や低分子の有機成分によるペクチンの性状への影響を無視することはできず、これらについてさらに検討を行う予定である。

要 約

温州ミカン果実の生長過程におけるペクチンの挙動を定量、定性面から調べた。

(1) AIS 量は果実の生長に伴いフラベド、アルベド部では減少し、じょうのう部では増加した。

(2) 果実生長のどの時期においても可溶性ペクチンの中で HSP が最も高かった。AIS 当りの HSP 量はフラベド、アルベド、さじょう部では果実が大きくなるに

従って増大したが、じょうのう部では8月中旬から12月上旬にかけて少し増大したに過ぎなかった。

(3) 果実の各構成部位から調製したペクチンの無水ガラクトロン酸量は、果実の生長に伴いアルベド部で減少し、さじょう部で増加した。ペクチンのイオン交換クロマト分画による酸性多糖分子から7種類の中性糖が検出された。その中でアラビノースが最も高く、ガラクトース、グルコースの順であり、これらの糖は全中性糖の80%以上を占めた。中性糖の組成比は果実の生長時期によってあまり変わることはなかった。

(4) ペクチンのエステル化度、平均分子量は果実の構成部位により異なったが、果実の生長との関連性は認められなかった。

文 献

- 1) 真部正敏・猶原 順：日食工誌，33，602 (1986)。
- 2) ROUSE, A.H.: Citrus Science and Technology, vol. 1 p. 117 (The Publishing Company, Inc. USA.) (1977)
- 3) 大東 宏・佐藤義彦：園学雑，53，150 (1984)。
- 4) 倉岡唯行・岩崎一男・日野 昭・辻 博美：園学雑，44，15 (1975)。
- 5) 三浦 洋・萩沼之孝・水田 昂：園学雑，32，103 (1963)。
- 6) ROUSE, A.H., ATKINS, C.D. and MOORE, E.L.: Proc. Florida State Hort. Soc., 77, 274 (1964)。
- 7) 松本信二・服部達彦・小原哲二郎：果汁協会報，No. 334，4 (1985)。
- 8) BARBIER, M. and THIBAUT, J.: Phytochemistry, 21, 111 (1982)。
- 9) PRESSEY, R., HINTON, D.M. and AVANTS, J.K.: J. Food Sci., 36, 1070 (1971)。
- 10) 真部正敏・樽谷隆之：食品工誌，12，432 (1965)。

- 11) 松本和夫：柑橘園芸新書（養賢堂，東京）p. 197 (1973). C.D.: *J. Biol. Chem.*, 224, 717 (1957).
(昭和 61 年 8 月 23 日受理)
- 12) SATO, S.C., BYERRUM, R.U. and HALL,

新 刊 紹 介

The Microbiology of Poultry Meat Products

CUNNIGHAM, F.E. and COX, N.A. 編

アメリカでは鶏肉および七面鳥肉の年間消費額が 150 ～160 億ドル（1985）あり毎年数パーセントずつ増大しているという。本書は家禽肉を扱う食品企業の技術者、品質管理担当者および大学生用に書かれたもので、家禽肉に係る微生物管理についての概説書である。従ってこの分野における問題点の全体像を理解するには手頃な入門書となるが、個々の内容については別に専門書が必要となる。微生物の検出同定法に最も多くのページが割かれている他、加工と微生物汚染、食品取締法規、食品包装、放射線殺菌、病原性微生物、冷凍肉と微生物等について記述している。

15×23 cm, 359 ページ, 65 ドル, 1987 年

Academic Press Inc.,

Harcourt Brace Javanovich, Publishers