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

# かんきつ酢(酸用果汁)の分析化学的研究

筬島, 豊
九州大学農学部食品分析学教室

沢村, 正義
九州大学農学部食品分析学教室

橋永, 文男
九州大学農学部食品分析学教室

古谷, 貞治
九州大学農学部食品分析学教室

https://doi.org/10.15017/23052

出版情報：九州大學農學部學藝雜誌. 25 (3/4), pp.155-162, 1971-11. 九州大學農學部
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

# かんきつ酢（酸用果汁）の分析化学的研究

篠島　豊・沢村正義
橋永文男・古谷貞治

# Analytical study on citrus vinegar

Yutaka Osajima, Masayoshi Sawamura,
Fumio Hashinaga and Sadaji Furutani

都市のあくなき膨脹，人口の集中化は時代の趨勢であるが，他方では遠く離れた農山漁村の過疎化，慢性的貧困という新たな社会問題を生むに至つている．さらに農政の貧困に起因する稲の作付制限は農民から生産意欲と生産者としての誇りを失わせ，農村の疲弊に拍車をかけつつある．新農山漁村振興事業に基づくみかんの大増植は唯一とも云える政府の対策であるがみかん栽培に適しない内陸地帯は一層の低迷を余儀なくされている．一方これら内陸地帯はカブス，柚，酢橙等の産地として知られているがいずれも生果として出荷されるため，過熟による商品劣化が著るしく，小遺い程度の生産あるいは自家用消費の域を脱し得ないでいる．本研究はこれら酸用果実を搾汁し，これに温州みかん摘果，落果等からの果汁を合わせ，日本人の食性に適した食品価値の高い柑橘酢を廉価に大量生産し農村問題解決のための一石にしようとするものである．従つて本報告では日本人の嗜好に最も合致した酸用果実として古くから賞用されているカブス，柚，酢橙の食味特性の解明に重点を置くとともに，温州みかん摘果の利用を前提として各果汁成分の比較分析を行なつた．

## 実験方法

### I. 有機酸分析

Marvel 等[7] のシリカゲルクロマトグラフ法を縮小改変した森等[8] の方法に検討を加え次のように改良した．

**I-(1) カラム条件**　カラム：1×35 cm，活性シリカゲル：7 g，固定相：0.5 N $H_2SO_4$ 4.5 ml，流速：0.5 ml/min.，分画量：2 ml.

**I-(2) 移動相**　展開はステップワイズ方式により Table 1 に示すような組成，使用量とした．

**I-(3) 回収率**　12 種類の有機酸を各 0.01 Meq. 宛加えた溶液について試験した結果を Table 2 に示した．森等[8)9)] の方法ではレブリン酸と酢酸，酢酸とピルビン酸，フマール酸とギ酸のピークはそれぞれ重なり分離不可能であるが本法によるとこれらの酸は相互に良く分離する．しかし，ピルビン酸とオギザロ酢酸，フマール酸のようになお重複する酸については Bullen 等[1] の再分離法を併用せねばならない．

Table 1. Solvent composition.

| Chloroform : n-BuOH (v/v) | | | Amount used |
|---|---|---|---|
| 100 | : | 0 | 30 (ml) |
| 95 | : | 5 | 〃 |
| 90 | : | 10 | 〃 |
| 85 | : | 15 | 〃 |
| 80 | : | 20 | 〃 |
| 75 | : | 25 | 〃 |
| 70 | : | 30 | 〃 |
| 60 | : | 40 | 50 |
| 50 | : | 50 | 100 |

Table 2. Recovery data of mixture of acids on the silica gel column.

| Acid | Fraction No. (Peak No.) | Recovery (%) |
|---|---|---|
| Levulinic | 21-27 (23) | 97 |
| Acetic | 29-34 (30) | 92 |
| Pyruvic | 35-39 (36) | 57 |
| Fumaric | 37-43 (39) | 100 |
| Formic | 44-47 (45) | 83 |
| Succinic | 57-65 (60) | 99 |
| α-Ketoglutaric | 58-66 (61) | 87 |
| t-Aconitic | 63-74 (67) | 90 |
| Malonic | 67-72 (70) | 84 |
| Glycolic | 84-97 (90) | 100 |
| Malic | 105-115(110) | 102 |
| Citric | 121-135(124) | 98 |

0.01 Meq. used

**I-(4) 定量性の検討**　Table 2 に示した各有機酸の同定は単一添加法による溶出位置の確認およびペーパークロマトグラフ法によつて行なつたが，回収率

は常法に従い 0.01 N のアルカリ滴定量から算出した．この方法によつて求めた回収率は表から明らかなように，有機酸の種類によつて異なるため，回収率の低い酸については移動相の極性変化等の溶出条件の変化に伴つて他画分へ溶出している危険性を否定できない．従つて本法を混合系中の各有機酸の定量に用いるに際しては，回収画分中の目的とする有機酸量とアルカリ消費量とが一致することを前提条件としなければならない．この事を確かめる目的で $^{14}C$- 有機酸を合成し溶出実験を行なつた．マロン酸 -1-$^{14}C$，コハク酸 -1, 4-$^{14}C$ は青酸カリ -$^{14}C$ とモノクロール酢酸，ジブロモエタンより合成したが，使用直前に逆稀釈法および2種類の溶媒（n-BuOH : HAc : $H_2O$ = 4 : 1 : 2, EtOH : $NH_3$ : $H_2O$ = 20 : 15 : 1）を用いたペーパークロマトグラフ法によつて検定し，不純物を含まないことを確認してから使用した．なお放射能測定にはクロマトスキャナー（Aloka PCS-2）および液体シンチレーションカウンター（Beckman LS-250）を用いた．シリカゲルクロマトグラフィーは I-(3) に準じて行ない，各画分中 0.1 ml を放射能測定に，1.9 ml を滴定に用いた．

Table 3. Recovery test by malonic acid-1-$^{14}C$ and succinic acid-1, 4-$^{14}C$

| Acid | Fraction No. (Peak No.) | | Recovery (%) | |
|---|---|---|---|---|
| | RI method | Titration method | RI method | Titration method |
| Malonic | 67～73(70) | 67～72(70) | 83 | 84 |
| Succinic | 57～65(60) | 57～65(60) | 100 | 99 |

表から明らかなようにＲＩ法と滴定法によつて得られた両酸の溶出位置，回収率は良好な一致を示し，他画分への溶出も認められなかつた．

## II. 柑橘果汁の分析

**II-(1) 試　料**　カブス，柚：大分県竹田市農業協同組合農林技術センターより入手．酢橙：福岡市青果市場より入手．温州みかん：九州大学農学部付属農場より入手（品種は林）．各果とも平均果 3～4 kg を選び，低温室（5°C）で剝皮後綿布を用いて搾汁した．得られた果汁を 50 ml 容のポリエチレンビンに小分けし，−25°C の低温庫に貯蔵した．解凍には電子レンヂ（東芝 NE-700）を使用した．

**II-(2) 有機酸**　果汁からの有機酸抽出はイオン交換樹脂法によつた．すなわち，電子レンヂ解凍，冷却遠心分離（10,000 r.p.m., 20 min.）して得られた上清液の一定量を Amberite IR-120 (H) を通した後，Amberite IR-45 (OH) を用いて酸を吸着させ，2 Nアンモニヤ水で溶出した．溶出液を減圧濃縮（20 mmHg, 40°C）し，乾固直前に硫酸（10 N）を加えて pH 2 以下として有機酸を遊離させた．これに活性シリカゲル 0.5 g を加えて有機酸を吸着させ，クロマトグラフィーを行なつた．

**II-(3) その他**　還元糖：果汁を Amberite IR-45 (OH) で処理した後，ベルトラン法により測定した．全糖：エタノールでペクチンを沈澱除去した上清液についてフェノール・硫酸法により定量した．ペクチン：既報の方法[4]に従つて比色定量した．アスコルビン酸：ポテンショグラフ（Metrohm E-436）を用いて測定[3]した．Ca, K, Na：炎光光度法により測定した．

## III. 香気成分の分析

**III-(1) 試料の調製**　各果実（10月下旬採集）の外果皮 1 kg から山西等[10]の方法により精油を抽出し，その中から中性化合物部分のみを分離して試料とした．

**III-(2) ガスクロマトグラフィー**　装置：島津製 GC-1B型（高感度水素炎イオン化検出器）．カラム：ステンレス製，内径 4 mm，長さ 3 m を使用した．キャリヤーガス：窒素（35 ml/min.）を用いた．充てん剤：PEG 6000（25%，担体—Shimalite, 60～80 mesh）を使用した．カラム温度：85°C（低沸点成分）および 150°C（高沸点成分）とした．

# 結　　果

## I. 有機酸

最盛期に当たる10月中～下旬のカブス，柚，酢橙，

Table 4. Organic acids contents in the juices.

(Meq./1L of juice)

| Acid | C. Kabus | C. Junos | C. Daidai | C. Unshiu |
|---|---|---|---|---|
| Caproic, n-Butyric | — | — | — | 0.15 |
| Levulinic | 0.10 | — | — | 0.15 |
| Acetic | 0.20 | 0.60 | 0.53 | 0.26 |
| Pyruvic, Fumaric | — | 0.79 | 0.88 | — |
| Formic | 3.93 | 4.12 | 3.00 | 2.00 |
| Unidentified | 0.23 | 1.20 | 0.31 | 0.10 |
| Succinic, Lactic | 1.18 | 4.95 | 1.48 | 0.54 |
| α-Ketoglutaric, Aconitic, Malonic | 1.22 | 3.29 | 3.29 | 1.98 |
| Oxalic | 0.40 | 2.03 | 0.59 | — |
| Glycolic | 1.26 | 1.11 | 0.46 | 0.29 |
| Malic | 59.81 | 53.01 | 23.19 | 21.69 |
| Citric | 598.23 | 529.90 | 528.47 | 380.87 |

Table 5. Relative amount of aroma components in the peels.

| Peak number | Compound | B. P. (°C) | Peak area percentage | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | C. Kabus | C. Junos | C. Daidai | C. Unshiu |
| 1 | air | | | | | |
| 2 | ether | 34.6 | | | | |
| 3 | ether | 34.6 | | | | |
| 4 | α-pinene | 155-156 | 0.33 | 1.03 | 0.94 | 0.44 |
| 5 | camphene | 160-161 | trace | trace | trace | trace |
| 6 | β-pinene | 163-164 | 18.20 | 3.07 | 3.81 | 1.48 |
| 7 | unidentified | | trace | 0.42 | trace | — |
| 8 | limonene | 178 | 73.35 | 74.00 | 91.25 | 77.10 |
| 9 | 1,8-cineole | 176 | — | 0.45 | 0.15 | 2.97 |
| 10 | unidentified | | 3.04 | 12.60 | — | — |
| 11 | p-cymene | 175 | 0.23 | 0.45 | 0.47 | 0.44 |
| 12 | n-hexylalcohol | 157 | 0.05 | 0.45 | 0.02 | trace |
| 13 | unidentified | | trace | — | — | trace |
| 14 | unidentified | | trace | — | — | — |
| 15 | 2-ethylhexylacetate | 199 | trace | trace | 0.02 | 0.21 |
| 16 | unidentified | | 0.12 | 0.01 | 0.10 | trace |
| 17 | unidentified | | trace | trace | — | trace |
| 18 | unidentified | | 0.04 | trace | 0.01 | — |
| 19 | furfural | 162 | trace | 0.07 | 0.17 | 0.13 |
| 20 | citronellal | 205-208 | — | trace | — | 0.09 |
| 21 | n-nonylalcohol | 215 | 0.04 | — | — | — |
| 22 | n-decylaldehyde | 207-209 | 0.56 | 0.10 | 0.24 | 0.98 |
| 23 | linalool | 197-198 | 0.04 | 3.80 | 0.86 | 2.09 |
| 24 | unidentified | | 0.04 | — | 1.35 | — |
| 25 | unidentified | | 0.03 | 0.06 | trace | — |
| 26 | unidentified | | 0.22 | 0.25 | 0.01 | 0.35 |
| 27 | unidentified | | trace | — | trace | — |
| 28 | unidentified | | 0.24 | — | 0.09 | 6.05 |
| 29 | unidentified | | 0.60 | 0.29 | trace | 0.18 |
| 30 | unidentified | | 1.86 | 1.31 | trace | 0.18 |
| 31 | α-terpineol | 218-219 | 0.06 | 0.25 | 0.20 | 0.47 |
| 32 | unidentified | | 0.04 | trace | 0.01 | 0.29 |
| 33 | citral | 228-229 | 0.04 | trace | 0.01 | — |
| 34 | borneol | 212 | 0.06 | — | — | — |
| 35 | unidentified | | 0.12 | 0.27 | 0.09 | 0.74 |
| 36 | citronellol | 119-121 | 0.16 | 0.92 | 0.14 | 4.98 |
| 37 | n-decylalcohol | 233 | 0.17 | 0.20 | 0.06 | 0.83 |

温州みかん果汁中の各有機酸を分析し Table 4 の結果を得た．全果を通じて主要酸は当然のことながらクエン酸とリンゴ酸であり両者を合わせると全酸の 80％以上を占める．カプロン酸，n-酪酸は温州のみに．シュウ酸は酸用柑橘にだけ見出された．レブリン酸はカブス，温州に見られたが柚，酢橙からは検出されなかつた．酢酸は柚，酢橙に多く，ピルビン酸，フマール酸はカブス，温州に見られず，ギ酸は四者ともに多く，主要酸に次ぐ含量を示した．コハク酸，乳酸は柚に特異的に多く，α-ケトグルタール酸類は柚，酢橙中で高い値を示した．シュウ酸は柚に多く含まれ，カブス，酢橙の約4倍量にも達した．

## II. 香気成分

調製した精油（中性部）は新鮮な果実に酷似した強い芳香をもつていた．試料の変質を防ぐため，得られた精油は直ちにガスクロマトグラフにかけ各成分の分析を行なつた．なお同定は内部標準法によつた．

Table 5 から明らかなように，リモネン，β-ピネンは四種の果実に共通して多量に含まれており，各精油の主成分である．柚ではこの他に“ピーク10”（現在同定中）が多く，特徴香気成分と考えられる．カブスでは β-ピネンが特に多く，次いでピーク 10 であつた．一方，n-ノニルアルコールはカブスに特異的に見出され，1,8—シネオールはカブスからは検出されなかつた．

## III. 果汁成分の時期的変化

各果の成熟に伴う糖，有機酸および他の成分の経時的変化を7月後期～10月後期の間追跡した．

**III-(1) 糖含量の季節的変化**　全糖および還元糖の季節的変化を Fig. 1 に示した．温州では成熟につれて全糖，還元糖ともに増加し，11月後期には 11％（全糖）にも達するのに対し，カブス，柚では全期

を通じて大きな変化なく，2％内外に終始した．一方，カブスと柚について比較すると，全糖量はカブスの方が多く10月上旬迄約2倍量を保ち続けるが，還元糖含量は9月後期に逆転した．すなわち，柚の還元糖含量が季節とともに漸増の傾向を示すのとは逆に，カブスでは漸減傾向を示すことが観察された．

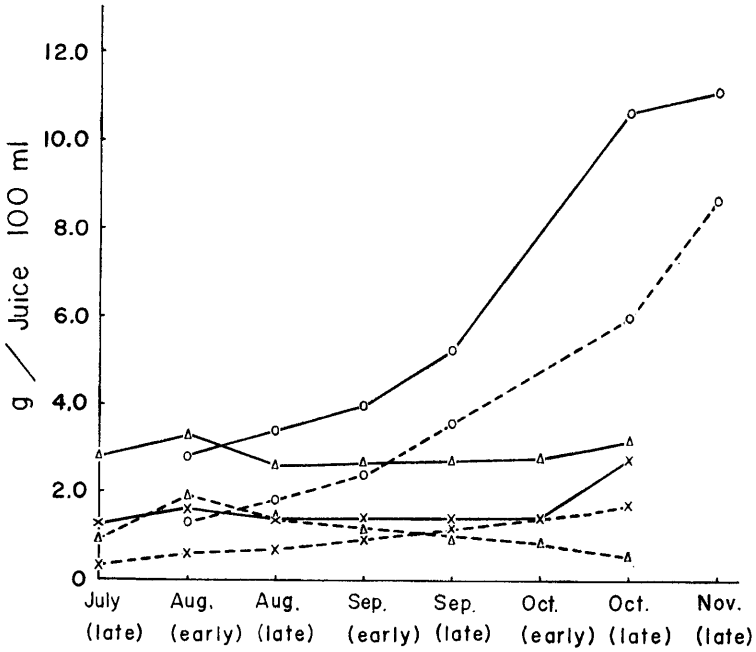


Fig. 1. Seasonal variation of total and reducing sugar.
—— Total sugar　　---- Reducing sugar
C. Kabus (△)　C. Junos (×)　C. Unshiu (○)

Table 6. Seasonal change of the each organic acids in the juices. (Meq./1L of juice)

| Season \ Acid | Caproic, n-Butyric | Levulinic | Acetic | Pyruvic, Fumaric | Formic | Unidentified | Succinic, Lactic | α-Keto-glutaric, Aconitic, Malonic | Oxalic | Glycolic | Malic | Citric |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C. Unshiu | | | | | | | | | | | | |
| Aug. (early) | — | 0.20 | 1.75 | — | 15.21 | 0.83 | 3.20 | 2.66 | 0.30 | 3.95 | 68.17 | 665.51 |
| Aug. (late) | 0.05 | 0.10 | 0.85 | — | 12.68 | 0.55 | 1.48 | 2.61 | 0.55 | 0.68 | 46.20 | 407.48 |
| Sep. (early) | 1.12 | 0.20 | 0.79 | 0.05 | 11.33 | 0.34 | 1.08 | 1.59 | 0.58 | 1.27 | 26.80 | 368.55 |
| Sep. (late) | 0.05 | 0.15 | 0.58 | 0.39 | 1.88 | 0.10 | 1.03 | 1.30 | — | 0.15 | 25.92 | 384.87 |
| Oct. (late) | 0.15 | 0.15 | 0.26 | — | 2.00 | 0.10 | 0.54 | 1.98 | — | 0.29 | 21.68 | 380.87 |
| Nov. (late) | 0.49 | 0.56 | 0.43 | 0.15 | 0.65 | 0.73 | 0.59 | 1.37 | 0.39 | 0.34 | 11.76 | 264.24 |
| C. Kabus | | | | | | | | | | | | |
| July (late) | 0.15 | 0.15 | 0.27 | 0.05 | 0.18 | 0.05 | 1.63 | 1.59 | 0.59 | 0.15 | 73.34 | 381.70 |
| Aug. (early) | 0.15 | 0.15 | 0.27 | 0.20 | 0.36 | 0.40 | 1.25 | 2.42 | — | 0.20 | 60.07 | 735.15 |
| Aug. (late) | 0.85 | 0.10 | 0.32 | 0.54 | 0.59 | 1.37 | 1.23 | 2.27 | 0.59 | 0.39 | 43.85 | 705.23 |
| Oct. (early) | 0.64 | 0.56 | 1.07 | — | 1.60 | 0.45 | 1.40 | 1.74 | 0.59 | 0.49 | 71.10 | 695.23 |
| Oct. (late) | — | 0.10 | 0.20 | — | 3.93 | 0.23 | 1.18 | 1.22 | 0.40 | 1.26 | 59.81 | 598.23 |
| C. Junos | | | | | | | | | | | | |
| July (late) | 0.39 | 0.76 | 0.85 | 0.20 | 1.24 | 0.44 | 0.50 | 2.68 | 0.59 | 0.44 | 32.84 | 500.51 |
| Aug. (early) | 0.44 | 0.25 | 0.64 | 0.20 | 0.54 | 0.45 | 0.85 | 2.46 | 0.30 | 0.15 | 24.12 | 443.99 |
| Aug. (late) | 0.64 | 0.20 | 0.48 | — | 0.42 | 0.35 | 1.34 | 3.09 | 0.36 | 0.15 | 20.42 | 661.08 |
| Oct. (early) | 0.69 | 0.26 | 0.16 | — | 0.98 | — | 1.40 | 3.25 | 0.36 | 0.35 | 46.63 | 662.55 |
| Oct. (late) | — | — | 0.60 | 0.79 | 4.42 | 1,20 | 4.95 | 3.29 | 2.03 | 1.11 | 54.07 | 529.90 |

**III-(2) 有機酸含量の季節的変化**　7月後期から10月後期までの間の各有機酸含量の経時的測定結果をTable 6に示した．全酸の約80％を占めるクエン酸含量の季節的変遷を追跡すると，7月後期～8月後期のいわゆる，果実肥大初期にカブス，柚と温州との間に全く逆の傾向が見られた．すなわち，Fig. 2に示すように，温州では8月前期から後期にかけてクエン酸含量を40％以上も減ずるのに対し，カブスでは7月後期～8月後期の間に1.9倍に，柚ではカブスより一時期遅れて8月前期から後期にかけて急増し1.5倍量に達した．しかしそれ以後は熟成期に入るまで変化せず，カブス，柚で650～700M eq/L，温州で350～400 Meq/L の含量を持続した．

クエン酸に次ぐ主要酸であるリンゴ酸についてみると，7月後期～8月後期の間は三者とも同様に減少するが9月になると温州の漸減傾向に対し，カブス，柚では再び蓄積増大に転じた．

ギ酸含量の変化をFig. 3に示した．温州では最初ウメ，ヤマブドウ[8]にも匹敵するほどの極めて高い値（15 Meq/L：8月前期）を示すが，成熟につれて激減する．一方，柚，カブスのギ酸含量は初期に低く，肥大に伴つて増加し，温州の下降線と交錯する10月初期から逆に急激に増大する．

柚の特徴酸であるコハク酸について季節的変化を追うとFig. 4から明らかなように，温州と柚が全く正反対の変化を呈し，カブスは両者の中間的変化曲線となり，全期間中ほとんど変らない値を示した．

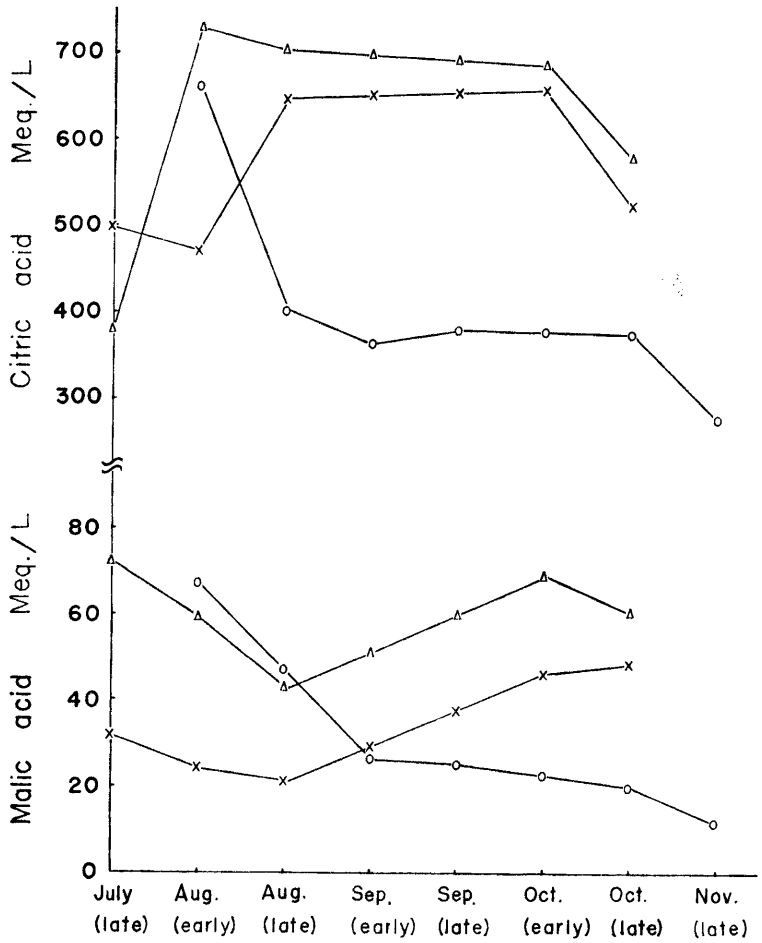


Fig. 2. Seasonal change of citric and malic acid.
C. Kabus (△) C. Junos (×) C. Unshiu (○)

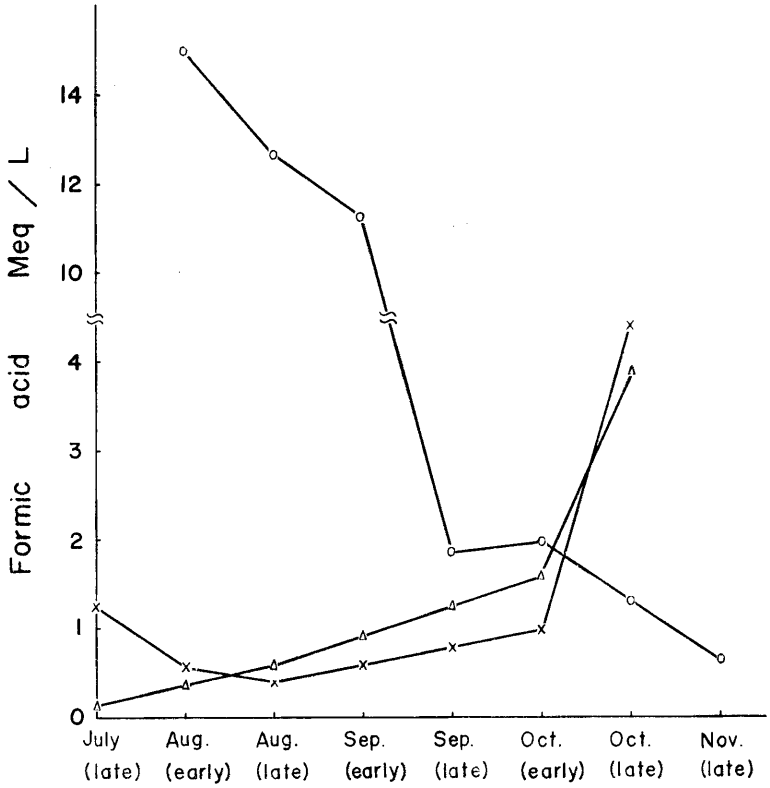


Fig. 3. Seasonal change in formic acid.
△——△ C. Kabus ×——× C. Junos ○——○ C. Unshiu

Table 7. Seasonal variation in composition of the juices. (Weight/100ml of juice)

| | Weight (g/fruit) | Juice (ml/fruit) | Moistuer (g) | Crude ash (g) | Crude protein (g) | Total acid (g) | Free acid (g) | Pectin (g) | Ca (mg) | Na (mg) | K (ma) | V.C (mg) | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C. Unshiu | | | | | | | | | | | | | |
| Aug. (early) | 20 | 3 | 94 | | 0.63 | 5.40 | 4.39 | 0.63 | 8 | 2 | 0.18 | 37 | 3.0 |
| Aug. (late) | 40 | 12 | 93 | | 0.44 | 3.73 | 3.33 | 1.02 | 8 | 1 | 0.18 | 37 | 3.0 |
| Sep. (early) | 56 | 23 | 93 | 0.36 | 0.19 | 3.45 | 2.85 | 1.09 | 8 | 1 | 0.18 | 35 | 3.0 |
| Sep. (late) | 74 | 35 | 93 | | 0.06 | 2.94 | 2.57 | 1.31 | 8 | 1 | 0.16 | 32 | 3.0 |
| Oct. (late) | 90 | 40 | 92 | 0.38 | 0.38 | 2.75 | 2.42 | 1.79 | 6 | 1 | 0.14 | 29 | 3.0 |
| Nov. (late) | 101 | 48 | 90 | | 0.44 | 2.51 | 2.41 | 2.69 | 7 | 1 | 0.16 | 28 | 3.2 |
| C. Kabus | | | | | | | | | | | | | |
| July (late) | 60 | 9 | 91 | | | 4.20 | 3.40 | 0.66 | | 1 | | 43 | |
| Aug. (early) | 85 | 12 | 93 | | 0.63 | 5.29 | 5.09 | 0.82 | 21 | 1 | 0.20 | 47 | 3.0 |
| Aug. (late) | 92 | 26 | 94 | 0.61 | 0.38 | 5.43 | 4.71 | 0.78 | 12 | 1 | 0.19 | 50 | 2.8 |
| Oct. (early) | 120 | 40 | 94 | 0.61 | 0.31 | 5.84 | 5.37 | 0.79 | 9 | 0 | 0.19 | 48 | 2.7 |
| Oct. (late) | 125 | 43 | 94 | | 0.31 | 4.69 | 4.36 | 0.83 | 9 | 1 | 0.19 | 49 | 2.9 |
| C. Junos | | | | | | | | | | | | | |
| July (late) | 20 | 2 | 85 | | | 4.94 | 3.83 | 2.14 | | 1 | | 47 | 3.1 |
| Aug. (early) | 30 | 3 | 84 | | | 3.84 | 3.56 | 2.43 | 52 | 1 | 0.22 | 43 | 3.2 |
| Aug. (late) | 60 | 4 | 86 | 0.77 | 0.81 | 5.50 | 5.18 | 1.87 | 52 | 1 | 0.20 | 42 | 3.1 |
| Oct. (early) | 85 | 6 | 92 | 0.75 | 0.50 | 5.45 | 4.98 | 1.30 | 32 | 1 | 0.18 | 45 | 2.9 |
| Oct. (late) | 130 | 5 | 93 | | 0.50 | 4.81 | 4.41 | 1.29 | 22 | 1 | 0.20 | 48 | 2.9 |
| C. Daidai Oct. (late) | 220 | 45 | 91 | 0.30 | 0.38 | 4.98 | 4.86 | 1.26 | 9 | 0 | 0.19 | 51 | 2.7 |

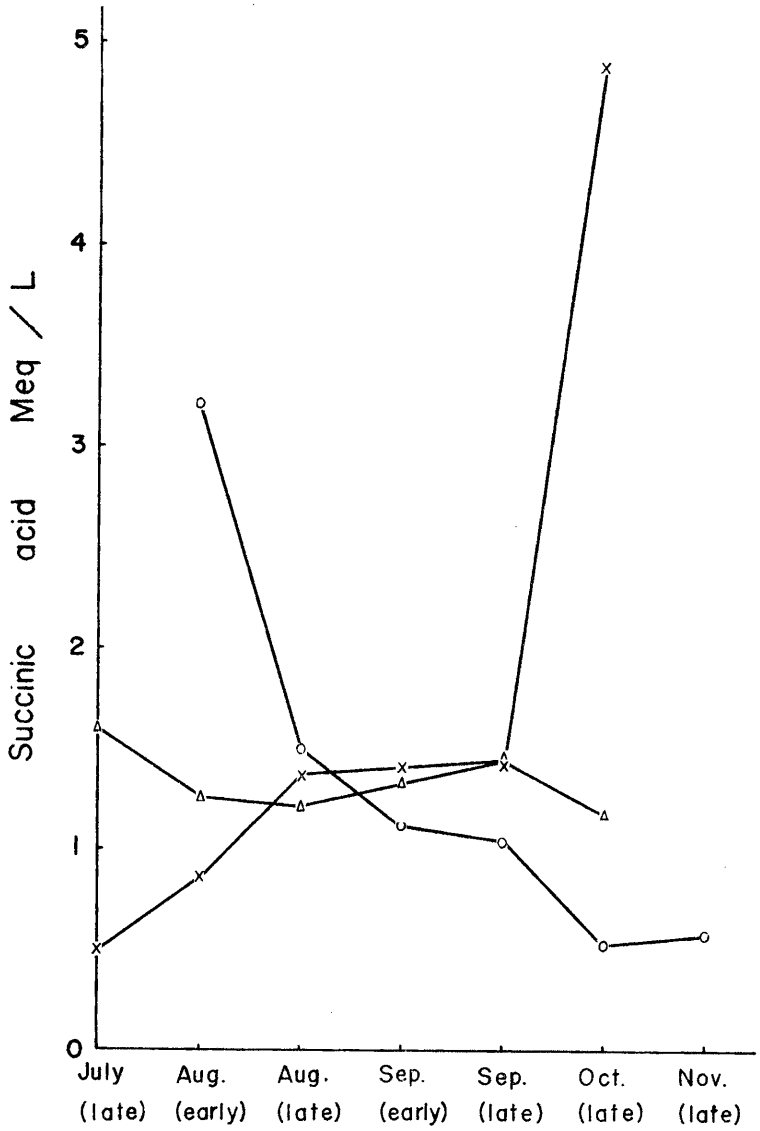


Fig. 4. Seasonal change in succinic acid.
△——△ C. Kabus ×——× C. Junos ○——○ C. Unshiu

**III-(3) その他の成分**　糖，有機酸を除く果汁成分中で呈味に関連すると推定されるものについて分析を行なつた．搾汁量は柚を除き成果あたり 40～45 ml とほぼ同じであつたが，重量あたりの搾汁率は温州，カブス，酢橙，柚の順であつた．柚の場合は他の約10％に過ぎなかつた．還元型アスコルビン酸量は，温州では成熟とともに減少するのに対し，カブス，柚では熟成期に入つても減少しなかつた．無機物については測定回数および分析項目が少なかつたため判然としないが，カブス，柚，特に温州，酢橙と大差ない果汁量を示すカブスの灰分量がきわだつて高いことについては一考すべきであろう．

## 考　　察

有機酸のシリカゲルカラムクロマトグラフィーは1検体につき平均 12時間を要し本研究の隘路となつている．最近有機酸をガスクロマトグラフィーによつて分析する試みがなされ，トリメチルシリル誘導体[2]あるいはメチルエステル[5)11)]についての分析例が報告されている．当研究室においてもガラスカラムを用いて

現在検討中である．

温州みかんと酸用果実の本質的相違は香気成分を除くと当然のことながら，糖含量と有機酸含量の差によつて生ずるようである．糖含量は果汁 100 ml 中，温州の 10.6 g（10月後期）に対し柚 2.8 g，カブス 1.4 g（10月初期）とそれぞれ温州の 26.4％，13.2％にすぎない．これに対して遊離酸量は温州の 2.42 g に比べてカブス 4.36 g，柚 4.41 g，酢橙 4.86 g とそれぞれ温州の約2倍量を含んでいる．一方，酸用果実相互の特徴は各有機酸の組成比によつて決められるようである．主要酸であるクエン酸含量は三者とも大差ないが，リンゴ酸はカブス，柚に多く酢橙の約2倍量にも達する．一般にカブス酢はけれん味のないストレートな酸味の故に，柚酢はコク味のある丸やかな酸味によつて賞用されるがこれらの特徴は主要酸によつてではなく，少量酸によつて生み出されるものと推定される．全少量酸中に占める各少量酸の量比を求めると，ギ酸はカブス中で 46.1％，柚 22.4％，酢橙 26.5％となり，またコハク酸は柚中で 27.0％，カブス 13.6％，酢橙 14.0％となり，それぞれカブス，柚の特徴と考えられる．酢橙の酸組成は温州のそれと大差なく，カブス，柚に比べて特徴に欠ける酸味との評価を是認させるに充分であろう．

カブス，ダイダイの香気成分については前川等[6]が既に報告しているが，抽出溶媒，カラム温度および検出器などの違いから本質的ではないものの若干の差違が認められた．

一方，温州みかん摘果の利用を単に本実験の結果のみから考えると8月後期から9月前期の間に採果することが望ましい．この時期の温州果汁の各成分比は最盛期のカブス果汁に比較的近く，また搾汁量も生果 100 g あたり 30～40 ml とかなり多く，カブス果汁との混合によつて良好な柑橘酢が容易に製造され得るものと推定される．ちなみに当研究室での試作によるとカブス果汁を 5～10％混入した温州淘汰果（8月後期）の果汁は官能検査によつてこれをカブス果汁と識別することが困難であつた．

## 要　　約

温州みかん摘果の利用を前提として酸用柑橘（カブス，柚，酢橙）の一般的な特性の解明を試みた．

1）有機酸分析法としてのシリカゲルクロマトグラフ法に若干の検討を加えた．

2）最盛期のカブス，柚，酢橙，温州みかんについて有機酸，香気成分，糖含量等を分析し，比較した．

3）各果汁成分について7月後期から 10月後期まで季節的な分析を行なつた．

終りに，本研究に対し助言ならびに試料を提供して下さつた本学村西三郎助教授に感謝の意を表します．

## 引　用　文　献

1) Bullen, W. A., Varner, J. E. and Burrell, R. C. (1952) Anal. Chem. **24**, 187.
2) Fernandez-Flores, E., Kline, D. A. and Johnson, A. R. (1970) J. AOAC, **53**, 17.
3) 古谷貞治・橋永文男（未発表）
4) 古谷貞治・筬島豊（1965）九大農学芸誌, **22**, 35.
5) Kuksis, A. and Prioreschi, P. (1967) Anal. Biochem., **19**, 468.
6) Maekawa, K., Kodama, M., Kushii, M. and Mitamura, M. (1967) Agr. Biol. Chem., **31**, 373.
7) Marvel, C. S. and Rands, R. D. (1950) J. Am. Chem. Soc., **72**, 2642.
8) 森健・村岡信雄・小曽戸和夫・部花雄（1966）食工誌, **13**, 375.
9) 森健・村岡信雄・部花雄（1967）食工誌, **14**, 187.
10) Yamanishi, T., Kiribuchi, T., Sakai, M., Fujita, N., Ikeda, Y. and Sasa, K. (1963) Agr. Biol. Chem., **27**, 193.
11) Zaura, D. S. and Metocoff, J. (1969) Anal. Chem., **41**, 1781.

## Summary

The characteristic taste and flavour of *Citrus Kabus*, *Citrus Junos* and *Citrus Daidai* were studied in connection with the use of thined-out fruit of *Citrus Unshiu* as a citrus vinegar.

1) Silica gel chromatographic method for the separation of organic acids was reexamined and modified.

2) Organic acids and aromatic compounds in the fruits being in season were inquired and some of the components were proposed as the character-giving substance.

3) The seasonal variation in each fruit components was studied late in July to late in October.