

韓國產柚子的 化學的成分에 關한 研究

鄭 址 圻

(全南大學校 農科大學)

(1974. 3. 2 수리)

Studies on the Chemical Compositions of Citrus junos in Korea

Ji Heun Jung

Department of Food Technology, College of Agriculture,
Jun-Nam National University
(Received March 2, 1974)

Summary

The chemical components of *Citrus junos* produced in Korea were divided into two parts; common and special components respectively. In the former the relation between the physiological effects of the plant and its ripening process was observed periodically while the latter was analyzed the ripening fruits for their effective utilization as food.

The results are summarized as follows:

1. The analytical result of seasonal change showed that the rind ratio was higher than the flesh ratio and on a regional basis, the rind ratio was higher in the islands than on land areas.
2. In the experiment the moisture was increased until the third period, but afterwards it was made constant. While the content of crude fat, cellulose, ash, total acid and soluble non-nitrogen material were decreased until the third period and the content of cellulose and total acid were continuously reduced until the last period. In contrast with the above the content of reducing sugars was increased but the content of crude fat, cellulose, ash, crude protein and soluble non-nitrogen material were increased until last period.
3. The content of vitamin C was richer in the rind than in the flesh, in the Korean species than in the Japanese.
4. Free sugars; xylose, fructose, glucose were richer in the rind than in the flesh.
5. The content of volatile organic acids was richer in the rind than in the flesh. Among them, volatile acids: acetic acid, formic and n-valeric acid were found in the rind and formic acid, acetic acid and propionic acid were detected in the flesh.
6. The total content of non-volatile acids was richer in the flesh than in the rind. In the kind of non-volatile acids, citric acid, glutaric acid, malic acid, tartaric acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid and an unknown acid were found in the rind and citric acid, malic acid, succinic acid, oxalic acid, glutaric acid and malonic

acid in the flesh.

7. Three kinds of aromatic components: D-limonene, α -pinene, p-cymene and seven other kinds of unknown aromatic components were detected in neutral essential oils. Among them, D-limonene seemed to be main aromatic component in the fruits.
8. From the above results it is confirmed that both rind and flesh of the ripened fruit could be utilized for food effectively, and unripened fruits are suitable for producing citric acid, ripened fruits are also useful for producing juice.

緒 言

Genus *Citrus*에 屬하는 柚子의 化學的 成分 究明은 栽培, 貯藏, 加工等에 重要한 基礎資料가 될 것 이라고 思料되나 이에 關한 研究는 稀少하며 韓國 産柑橘類의 化學成分에 關한 朴^{1,2,3} 등의 研究, 篋島⁴ 등의 柑橘類의 分析化學的 研究에서 柚子成分 이他柑橘類의 成分과 比較檢討되어 있으며 著者의 報告^{5,6}가 있을 뿐이고 柚子以外의 柑橘類에 關한 研究^{7,8,9}는 相當이 많이 되어있다.

著者는 韓國産柚子의 果實成分을 果皮와 果肉別로 測定하고 一般成分과 特殊成分으로 區分하여 一般成分에 關하여는 時期的變化를 檢討하였고 特殊成分은 amino acids¹⁰, vitamin C, 遊離糖, 有機酸, 香成分등에 關하여 定量的으로 分析하여 成熟過程에서 成分相互 變換關係를 檢討하고 生育環境과 種의 差異에 따른 成分變化를 測定하여 柚子의 代謝의 特異性을 追求했으며 食品學의 面에서 效果의 利用法을 檢討한 바 그 結果를 다음과 같이 報告하는 바이다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

Table 1과 같은 우리나라 南海岸線一帶의 比較的 柚子生育이 良好한 地域中에서 10個試驗地區를 選定하고 各區에서 한 株씩 果木을 擇하여 8月下旬(23~30日)—(1期), 9月下旬(27~30日)—(2期), 10月 下旬(28~30日)—(3期), 11月 下旬(20~25日)—(4期)等 約 1個月 間隔으로 4期로 區分하여 1區에서 果粒 10個式을 果木中位에서 random으로 採取하여 試料(S-1~S-10)로 하였다.

遊離糖과 vitamin C 分析用試料는 上記 試驗區에서 成熟期와 過熟期 2回 採取하고 比較用 柑橘 試料는 市場에서 購入하였다.

有機酸과 香成分 分析用試料는 上記 試驗區에서 成熟期에 採取하였다.

Table 1. Sampling sites

Sample No.	Location
S-1	진도군 임해면 옹호리(Jindo)
S-2	진도군 의신면 천리사(Jindo)
S-3	강진군 도암면 만덕리(Kangjin)
S-4	장흥군 안량면 동계리(Chngheung)
S-5	고흥군 풍양면 한동리(Koheung)
S-6	이천군 쌍봉면 기전리(Youchun)
S-7	남해군 서병동 (Namhae)
S-8	남해군 고현면 도산리(Namhae)
S-9	하동군 남 면 송문리(Hadong)
S-10	보성군 조성면 구산리(Bcseurg)

Sample	Date of sampling
<i>Citrus junos</i> (ripening)	Oct. 30, 1972
<i>Citrus junos</i> (over-ripening)	Nov. 25, 1972
<i>Citrus onju</i> (at Kwangju market)	Nov. 25, 1972

2. 實驗方法

1) 全果重 果皮 果肉比 等の 測定供試果實의 各重量을 秤量한 後이를 果皮, 果肉, 種實로 分離하여 各各의 重量의 平均値를 求하고 果實全重量에 對한 果肉重 果皮重 種實重의 百分率을 求하였으며 種實은 含有한 個數를 計算하였다.

2) 一般成分의 定量

上記와 같이 處理한 果皮 果肉(種實分離)을 1mm로 細斷하여 常法^{10,11}에 따라 水分 粗脂肪, 纖維質, 灰分, 粗蛋白質, 可溶性無室素物을 分析하였다. 總酸은 梁¹¹ 등의 方法에 準하여 測定했으며 還元糖은 試料處理後 醋酸鉛으로 除蛋白한後 Somogy變法¹²으로 測定하였다.

3) Vitamin C의 定量^{13,14}

試料는 前記 各試驗區에서 1個式 10個의 柚子및 柑橘을 果皮와 果肉(種實除去)을 分離한 後 各各 50gr씩을 random으로 採取하여 10% m-HPO₃溶液 50ml을 加해서 waring blender로 磨碎 混合한後 50% m-HPO₃을 加하고 500ml로 定容, 濾過하여 各各의 試料로하여 2·4-dinitrophenyl hydrazine法

에 依해서 Spectrophotometer Backman model B-2 를 使用하여 540 μ 에서 比色定量하였다.

4) 遊離糖의 定量

i) 試料의 調製

遊離糖 測定用 試料의 調製^{15,16,17}는 vitamin C 의 境遇와 같은 方法으로 Fig.1과 같이 200gr을 秤量하여 80% Et-OH을 800ml 加한後 water bath 上 80°C에서 4時間 加熱하고 다시 80% Et-OH를 加하여 全量을 1000ml로 定容하여 1夜 放置後 濾過하여 其中에서 200ml을 取하여 50°C 以下에서 減壓濃縮하여 alcohol을 完全이 除去한後 ethyl ether

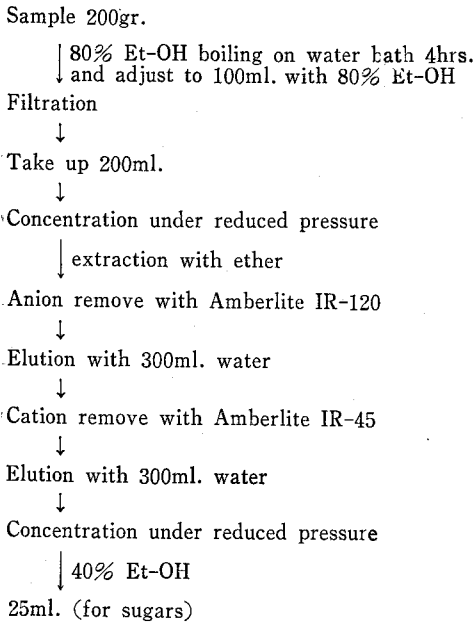


Fig. 1. Sample preparation of free sugars for peper chromatography

로 可溶性成分을 抽出除去하고 Amberite IR-120 및 Amerite IR-45에 順次的으로 通過시켜 Anion 및 Cation을 完全히 除去한 다음 減壓濃縮하여 40% Et-OH에 녹여 25ml로 定容하여 試料로 使用하였다.

ii) Paper chromatography 實施

上記 試料液을 Toyo filter paper No. 51(30×50 cm)을 使用하여 一次元 3回多重法으로 室溫에서 展開하였고 展開溶媒로는 pyridine:buthanol:water =4:6:3을 使用하였으며 發色劑는 AHP 및 SR reagent을 使用하여 分離 同定하였다.

iii) 發色試藥의 調製

(i) AHP (Aniline Hydrogen Phthalate¹⁸)

Aniline 0.93gr와 Phthalic acid 1.66gr를 water

saturated butanol 100ml에 溶解시킨다.

(ii) SR (Seliwanoff's reagent¹⁹)

5% alcohol resorcinol solution 0.4ml와 硫酸 alcohol(conc H₂SO₄ 100ml와 95% Et-OH 375ml를 混合) 10ml를 混合한다.

iv) 遊離糖類의 定量²⁰

上記와 같이 調製한 供試液 30 μ 를 定量的으로 上記Toyo filter paper No. 51 (30×50cm)에 spot하고 前述한 solvent로 3回 多重展開하여 guide strip을 發色시켜 該當部分을 切取하여 물 10ml로 抽出하여 濾過하고 이 抽出液 2ml을 0.2% Anthrone, conc H₂SO₄ solution 5ml 加하여 急冷却後 620 μ 에서 上記 Spectrophotometer를 使用하여 比色定量하였다.

pentose인 xylose는 0.05% anthrone conc H₂SO₄ solution으로 發色시켜 同波長에서 比色定量하였다.

5) 有機酸의 定量

i) 試料의 調製

供試果實에서 種實을 除去하고 果皮와 果肉으로 區分하여 各各 別途로 蒸溜水와 함께 colloid mill에 넣어 10分間 磨碎後 乾燥用 bath에 넣어 凍結 眞空乾燥시켰다.

이의 條件은 다음과 같다.

6 1/4時間	-40°C	凍結
27 時間	0°C	眞空乾燥
15 時間	23°C	眞空乾燥

上記 乾燥된 試料를 50 mesh粉末로 만들었다.

위와 같이 調製한 試料는 polyethylene 皮膜으로 密封한後 5°C에서 保存하였다.

ii) 揮發性有機酸의 定量

(i) 揮發性總酸의 定量

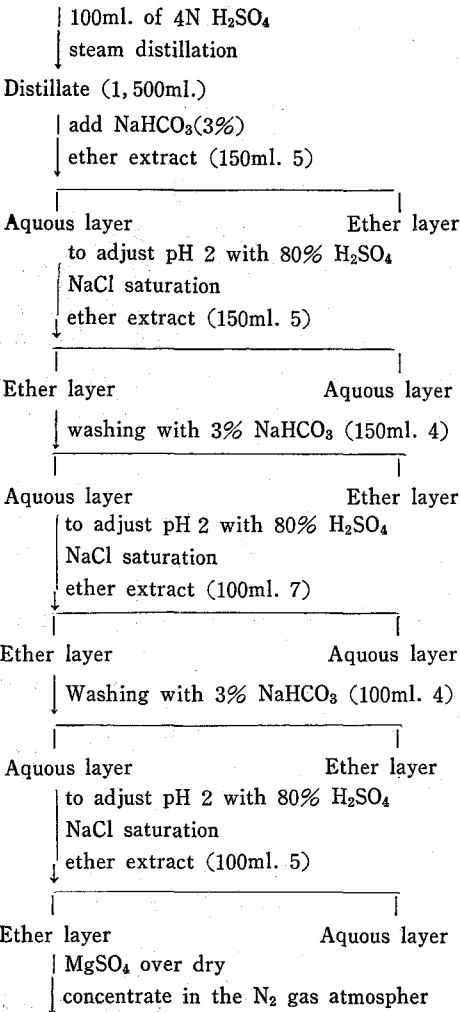
野口²¹ 등의 方法에 準하여 粉末試料 10gr에 4N -H₂SO₄ 10ml, acetone 200ml를 넣어 shaker로 1時間 진탕한後 抽出液을 glass filter로 濾過하고 殘渣를 acetone 50ml로 2回 洗滌하여 洗滌液과 濾液을 合한것에 10% K₂CO₃溶液 100ml를 加하여 alkali性으로 한 다음 60°C water bath에서 acetone을 揮散시킨 後 conc H₂SO₄ 50ml을 加하여 强酸性으로 하고 蒸溜速度 3~4ml/min으로 水蒸氣蒸溜하고 溜出液 100ml씩을 取하여 phenolphthaleine을 indicator로 하여 0.02N-NaOH로 滴定하고 揮發性總酸量을 acetic acid로 算出하였다.

(ii) Gas chromatography에 依한 揮發性有機酸의 分析

崔²² 등과 Schmeltz²³ 등의 方法에 準하여 Fig. 2

와 같이 粉末試料 50gr에 4N-H₂SO₄ 50ml을 加하여 强酸性(pH 2)으로 하고 水蒸氣蒸溜를 하여 溜出液 1,000ml을 取하여 NaHCO₃로 飽和시키고 ether

Sample 50gr.



Sample for G.C.

Fig. 2. Preparation of the volatile acids for gas chromatographic determination

150ml씩으로 4회抽出하여 water bath上에서 ether 層을 除去하고 水溶液을 80% H₂SO₄으로 pH 2까지 酸性으로 하여 NaCl로 飽和시켜 ethyl ether 150ml로 4회洗滌하여 洗滌液을 다시 80% H₂SO₄으로 酸性化시켜 NaCl로 飽和시키고 ethyl ether로 抽出한後 MgSO₄로 脫水시켜 N₂ gas를 通하여 濃縮시켜 精製 酸性部를 0.05ml로 하여 G C 試料로 하였다.

Gas Chromatography에 依한 分析條件은 다음과 같다.

Model : Varian Aerograph Model 202 IC

Column : 7'×18" Stainless steel

Porapak temp. : 100~250°C

Detector temp. : 250°C

Current : 150 mA

Carrier gas : He 60ml/min

Charte speed : 20 inch/min

Sample size : 8μl

各成分의 同定은 有機酸 標準物을 上記 條件과 같이 展開하여 標準物質의 peak를 各各 確認하고 各有機酸의 retention time을 決定한 後 調製한 試料의 G.C와 比較 同定 確認하였다.

iii) 非揮發性有機酸의 定量

(i) 非揮發性總酸의 定量

裴²⁴⁾와 Frank²⁵⁾의 方法에 準하여 粉末試料 10gr, sea sand 10gr, 20% H₂SO₄ 10ml을 잘 混合한 後 一但乾燥시킨 다음 ether로 soxhlet抽出器에서 48 時間 抽出한 後 蒸溜水 20ml을 加하고 加溫하여 ether를 發散시킨後 남은 混合液을 濾過하였다. 이 濾液을 anion exchange column (5gr of Ionen Auscher III 0.35~0.6mm glass tube 4.1×20cm)에 吸着시킨 後 1.5N-(NH₄)₂CO₃ 100ml로 流速 3ml/min로 溶出하여 이 溶出液 25ml를 erlenmyer flask에 옮겨 70°C water bath에서 ammonia 臭가 없어질 때까지 加熱 冷却한 다음 cation exchange column (5gr of Dowex×50W×2, 50~100mesh, glass tube 4.1×20cm)에 流速 1ml/min로 通過시키고 물로 洗滌한後 모아서 100ml로 하여 phenolphthaleine을 indicator로 0.01N NaOH 液으로 滴定하였다.

한편 blank test는 25ml의 1.5N-(NH₄)₂CO₃ 溶液을 cation exchange column을 通過시켜 滴定한 後 다음式에 依하여 非揮發性 總酸量을 計算하였다.

Total acid

$$= \frac{80 \times (\text{meq of NaOH tit.} - \text{meq of NaOH tit. of blank})}{\text{weight of sample (gr)}}$$

(ii) 非揮發性有機酸의 paper chromatography에 依한 定量

Forest²⁶⁾와 裴²⁷⁾의 方法에 準하여 paper chromatography는 二次元 展開法으로 Toyo filter paper No. 50을 使用하고 上記(i)에서 얻은 試料의 spot量을 3λ, 5λ, 10λ 그리고 10λ씩 增加시켜 50λ까지 spot하여서 成分을 分離하였으며 一次 展開劑는 (ethanol : ammonia : water = 80 : 5 : 15)를 二次

展開劑는 phenol : water : formic acid = 75 : 25 : 1
를 各各 使用하여 20~25°C에서 15~16時間 展開
시켰다.

發色劑는 bromophenol blue 40mg을 ethanol
100ml에 溶解시키고 NaOH로 pH 7로 한 다음
0.2M borate buffer를 混合하여 發色시키는 데 blue
back ground에 yellowspot로 하였다.

標準溶液은 各標準物質을 50% acetone에 녹여 2
% 溶液으로 만들었다.

標準曲線의 作成은 標準液 2%溶液을 1 3 5 7 10
15 μ씩 濾紙에 올려 展開하고 發色시켜 呈色部分
을 planimeter로 測定하고 測定值를 semilog. paper
에 呈色面積과 含量을 가지고 Fig. 3과 같이 作圖
하였다.

그 다음 試料의 呈色面積이 標準曲線의 有效

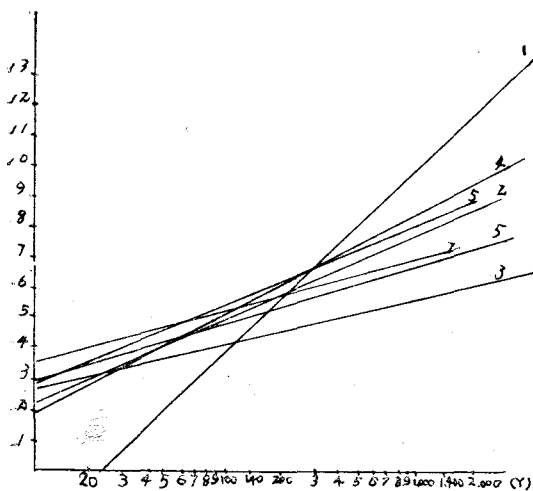


Fig. 3. Standard area curves of nonvolatile acids

1: oxalic acid 2: tartaric acid 3: citric acid
4: malic acid 5: malonic acid 6: succinic acid
7: glutaric acid

部分과 一致되도록 試料量을 調節하여 各 有機酸을
定量하였다.

6) 香成分의 定量

柚子果皮 500gr을 水蒸氣蒸溜法에 따라 精^{28,29)}
油를 抽出하여 中性化合物部分을 Stedman^{30,31)} 등
Lieberti³²⁾ A 등 篠島⁴⁾ 등의 方法을 参照하여 GC로
分析定量하였다.

Gas Chromatography의 操作條件

Instrument: Varian Aerograph Model 204with
Flame Ionization detector

Column: 40 ft×1/16In O D stainless steel 10%

Carbowax 20M on chromosorb W(100/120 mesh)
or 10% Apiezon L on chromosorb W (100/120
mesh)

Column temp: 50~225°C at 4°C/min tempera-
ture programing

Injector temp: 200°C

Carrier gas: N₂ at 3 ml/min

Fuel gas: H₂ at 10ml/min air at 150ml/min

Range: 10⁻¹¹ Amp/mV

結果 및 考察

1) 全果重 果皮 果肉比 等의 變化

本 研究에서 1期 2期試料 採取時期는 生長期에
屬하고³³⁾ 3期 4期는 各各 成熟期, 過熟期에 該當된
것이며 果實을 時期別(1期→4期까지)로 1個試驗區
에서 10個果粒을 每期別로 採取하여 10個區의 全
果重, 果皮重, 果肉重, 種實重등을 秤量했으며 그
平均數值의 結果는 Table 2 및 Fig. 4와 같다.

이 結果에 따르면 地域的인 柚子 成分의 有意
的差異와 樹種間의 成分의 有意的差異는 없다고斷
定할 수 있으며 生長期에서는 緩慢한 重量의 增加
를 보였으나 成熟期에서는 急激한 增加가 있었고
過熟期에서는 果肉은 減少되고 果皮는 一定重量을

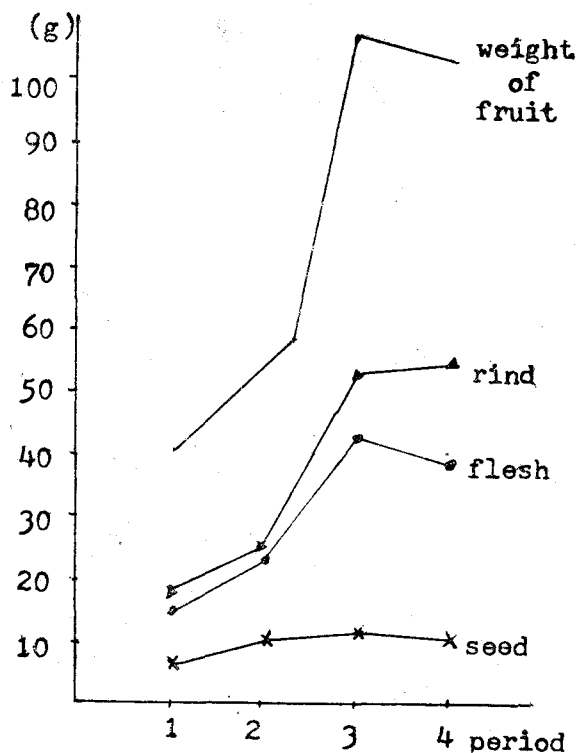


Fig. 4. Weight of fruit parts in each period

Table 2. Contents of Fruit Parts of *Citrus junos* (Fresh Fruit)

part sample period	weight of fruit (g)	weight of rind (g)	ratio of rind (%)	weight of flesh (g)	ratio of flesh (%)	number of seed	weight of seed (g)	ratio of seed (%)	
1st	S-1	37	18.9	51	14.7	39	23	3.4	10
	S-2	28	13.8	50	10.5	37	25	3.7	7.6
	S-3	41	18.3	43	17.5	42	27	5.2	7.9
	S-4	40	19.0	48	15.3	38	28	5.7	7.0
	S-5	38	15.1	39	14.3	37	33	3.7	10.0
	S-6	47	22.7	49	17.0	36	30	7.3	6.4
	S-7	41	18.7	46	13.6	33	36	8.7	4.7
	S-8	42	19.6	48	14.0	33	27	8.4	5.0
	S-9	43	20.0	47	15.0	35	25	8.0	5.4
	S-10	39	18.0	46	13.0	36	34	8.0	4.9
2nd	S-1	55	25.8	47	21.6	39	24	7.6	7.2
	S-2	67	30.6	46	23.6	35	30	12.8	5.2
	S-3	82	33.0	40	36.7	45	28	12.3	6.7
	S-4	49	20.1	41	18.6	38	28	10.3	4.8
	S-5	56	22.6	41	21.1	38	29	12.3	4.6
	S-6	44	19.2	43	15.3	35	28	9.5	4.6
	S-7	59	27.4	47	19.9	34	32	11.7	5.0
	S-8	63	26.9	43	27.3	43	26	8.8	7.2
	S-9	48	21.4	43	17.7	36	26	8.9	5.4
	S-10	59	23.7	40	23.2	39	23	12.1	4.9
3rd	S-1	115	58.0	50	47.0	41	27	10.0	11.5
	S-2	104	53.5	52	41.0	40	25	9.5	10.9
	S-3	137	70.5	51	56.0	41	28	10.5	13.0
	S-4	104	49.6	48	42.8	49	22	11.6	9.0
	S-5	78	41.0	53	24.0	31	29	13.0	6.0
	S-6	93	44.0	47	43.0	46	22	6.0	15.5
	S-7	108	56.0	52	38.0	35	32	14.0	7.7
	S-8	105	47.5	46	41.5	39	30	16.0	6.6
	S-9	97	50.0	52	35.0	36	28	12.0	8.1
	S-10	125	59.5	48	52.0	41	31	13.5	9.3
4th	S-1	99	55.0	56	38.0	38	27	6.0	16.5
	S-2	105	63.0	40	42.0	40	29		
	S-3	155	83.0	54	57.0	37	32	15.0	10.3
	S-4	98	45.0	46	40.0	40	25	13.0	7.5
	S-5	69	31.0	45	28.0	40	27	10.0	6.9
	S-6	100	55.0	55	34.0	34	25	11.0	10.0
	S-7	98	48.0	49	30.0	30	28	20.0	4.9
	S-8	120	61.0	51	42.0	35	34	17.0	7.1
	S-9	90	49.0	54	34.0	37	20	7.0	12.9
	S-10	102	59.0	58	32.0	31	30	11.0	9.6

이는 生長期에 呼吸이 旺盛하여 糖의 消耗 때문 維持했다.

에 重量增加가 적으나 成熟期에 이룸에 따라 氣溫의 降下로 呼吸活性이 減少되어 生成物이 蓄積되는 것으로 推測된다. 成熟期에서 過熟期까지의 重量增加率이 果皮가 果肉보다 若干 큰 것은 저장된 糖의 代謝에 依한 果皮物質의 形成때문이라고 본다. 即 果汁中에는 可溶性物質이 있어서 滲透壓이 높아져서 水分을 吸收하고 따라서 組織中pectinase amylase等 加水分解酵素의 活動이 容易해진 것이다.

그리고 時期別變化에 있어서는 Table 3 및 Fig. 5에서 보는바와 같이 果皮率이 果肉率보다 높다는 것을 알 수 있고 試驗地域區別 分析結果는 果皮率이 島嶼部가 높고 果肉率은 內陸部가 높다는 것을 알 수 있으나 그 理由는 確實치 않다.

全果重과 果皮重間의 相關關係를 보면 時間이 經過(成熟)함에 따라 果皮率이나 果肉率이 變하지않

Table. 3. Ratio of fruit parts in each period

period	parts section*		rate of rind		rate of flesh	
			isles	lands	isles	lands
1			48.7	45.3	35.5	37.3
2			45.7	42.0	37.7	38.5
3			50.0	49.8	36.2	40.5
4			49.0	50.2	35.7	36.5

* section of isles		section of lands		
S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
S-7	S-8	S-6	S-9	S-10

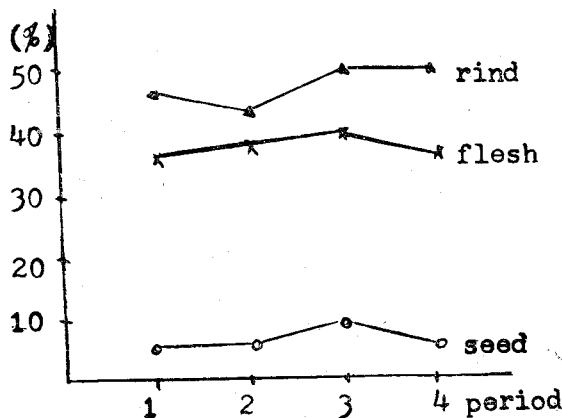


Fig. 5. Ratio of fruit parts in each period

하였다. ($p > 0.05$)

2) 一般成分의 時期別變化

一般成分 分析結果는 Table 4, 5, 6, 7과 같다.

가장 많이 果實中에 含有된 것은 水分이며 果皮中에 보다는 果肉에 더욱 많고 呼吸作用이 活潑한 生長期에서 成熟期가 되면 最高에 達한다는 것은 推知할 수 있는 바와 같이 生理作用에 水分의 重要性을 證明하고 있다.

水分含有量의 時期別變化를 볼때 Fig. 6와 같이 3期에 頂點을 이루고 4期에 若干減少를 보이며 地域的 差異點을 보면 1期에는 島嶼部가 높고 2期 3期는 거의 비슷하고 4期에는 內陸地가 높다는 것을 알 수 있다.

果皮와 果肉의 水分含有量差異는 各各 組成物에 依한 滲透壓의 現象에서 由來되는 것이라고 믿어

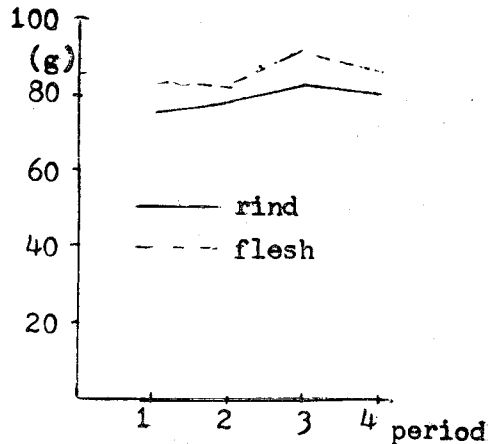


Fig. 6. Moisture content in each period

진다.

粗脂肪은 Fig. 7에서와 같이 3期까지는 漸次減少하다가 4期에는 增加를 보이고 있고 果皮보다 果肉에 더욱 많다는 것을 알 수 있다.

纖維質은 Fig. 8에서 보는 바와 같이 果皮와 果肉에 있어서 共히 生長段階에서 成熟段階를 通하여 漸次 含有率의 減少를 보이고 있다. 이 纖維質의 減少는 絕對值의 減少가 아니라 可溶性成分의 增加에 따른 相對的인 減少일 것이다.

灰分은 果皮와 果肉에서 生長함에 따라 減少하다가 3期에 最下에 達하고 其後 增加를 나타내는데 그 含有率의 相對的 變化는 없고 Fig. 9에서 보는 바 果肉보다 果皮中에 더욱 많다는 것을 알 수 있다.

Table 4. Analysis of Chemical Composition in *Citrus junos* (1st)
(Fresh Fruit) (%)

Part	No.	moisture	crude fat	fiber	ash	crude protein	soluble non-N compound	reducing sugar	total acid
rind	S-1	74.13	0.73	4.71	0.91	2.36	17.15	0.79	1.92
	S-2	72.62	0.74	5.28	0.87	2.32	18.15	0.76	1.60
	S-3	73.54	0.77	4.86	0.91	2.32	17.60	0.79	1.60
	S-4	72.75	0.78	4.21	0.88	2.32	19.06	0.79	1.92
	S-5	77.29	0.75	4.21	0.92	2.32	14.51	0.79	1.60
	S-6	75.88	0.75	4.05	0.90	2.32	16.10	0.79	1.92
	S-7	76.26	0.77	4.08	0.90	2.36	15.63	0.79	1.60
	S-8	75.57	0.75	4.19	0.89	2.32	16.28	0.79	1.92
	S-9	75.55	0.76	4.07	0.88	2.27	16.47	0.79	1.92
	S-10	75.56	0.76	4.00	0.90	2.27	16.51	0.79	1.92
flesh	S-1	84.53	1.20	2.36	0.67	2.01	9.23	1.38	4.16
	S-2	86.04	1.19	2.94	0.70	1.97	7.16	1.58	3.84
	S-3	84.33	1.20	2.74	0.68	1.97	9.08	1.73	4.48
	S-4	82.35	1.25	2.53	0.64	1.97	11.26	1.46	4.48
	S-5	84.59	1.17	2.36	0.62	1.97	9.29	1.67	4.16
	S-6	80.75	1.23	2.39	0.64	1.97	3.02	1.04	4.16
	S-7	86.26	1.19	2.33	0.65	2.01	7.56	1.81	4.48
	S-8	80.80	1.19	2.34	0.63	1.97	13.07	1.31	4.16
	S-9	81.97	1.18	2.37	0.62	1.93	11.93	1.55	4.48
	S-10	81.20	1.11	2.37	0.66	1.93	11.73	1.41	4.80

Table 5. Analysis of Chemical Composition in *Citrus junos* (2nd)
(Fresh Fruit) (%)

Part	No.	moisture	crude fat	fiber	ash	crude protein	soluble non-N compound	reducing sugar	total acid
rind	S-1	76.37	0.45	3.13	0.83	2.73	16.49	1.16	1.60
	S-2	78.74	0.45	3.76	0.72	2.12	14.21	1.54	1.28
	S-3	79.57	0.57	3.32	0.76	1.47	14.31	1.93	1.28
	S-4	76.90	0.62	3.34	0.75	2.73	15.66	1.93	1.60
	S-5	78.84	0.51	3.93	0.92	2.30	13.50	1.54	1.28
	S-6	76.51	0.55	5.26	0.82	2.41	14.40	1.16	1.60
	S-7	76.22	0.70	3.34	0.73	2.25	16.76	1.16	1.28
	S-8	79.15	0.61	2.76	0.79	1.47	15.22	1.54	1.60
	S-9	76.78	0.49	4.25	0.79	2.41	15.28	1.16	1.60
	S-10	79.66	0.52	4.20	0.79	2.30	12.53	1.16	1.60
flesh	S-1	81.74	0.63	1.79	0.67	1.91	13.26	2.70	3.84
	S-2	83.40	0.63	1.25	0.66	1.60	12.46	3.08	3.33
	S-3	82.41	0.89	1.25	0.62	1.45	13.38	3.47	3.33

flesh	S-4	82.05	0.64	2.18	0.66	1.91	13.56	3.47	3.33
	S-5	81.00	0.86	3.06	0.60	1.99	12.44	3.08	3.33
	S-6	82.40	0.81	2.34	0.66	1.93	11.86	3.08	3.52
	S-7	82.05	0.91	2.28	0.65	1.73	12.38	3.08	3.84
	S-8	81.48	0.84	3.14	0.66	1.34	12.54	2.08	3.84
	S-9	82.44	0.70	2.59	0.65	1.91	11.71	2.70	3.84
	S-10	83.65	0.67	2.51	0.66	1.75	10.76	2.70	3.33

Table 6. Analysis of Chemical Composition in *Citrus junos* (3rd)
(Fresh Fruit) (%)

part	No.	moisture	crude fat	fiber	ash	crude protein	soluble non-N compound	reducing sugar	total acid
rind	S-1	83.12	0.36	2.43	0.52	1.32	12.25	8.55	0.83
	S-2	82.66	0.41	1.94	0.52	1.04	13.43	8.84	0.70
	S-3	82.74	0.58	1.26	0.56	0.99	13.87	10.26	0.96
	S-4	82.44	0.56	3.12	0.72	1.36	12.80	8.75	1.15
	S-5	82.76	0.50	1.69	0.68	1.10	13.27	8.83	1.22
	S-6	80.10	0.43	3.68	0.71	2.16	13.92	7.87	1.15
	S-7	82.19	0.48	1.80	0.50	1.41	14.08	9.55	0.90
	S-8	81.08	0.50	3.08	0.81	2.01	13.41	7.10	1.60
	S-9	80.99	0.39	2.61	0.44	1.52	14.05	8.57	1.02
	S-10	81.62	0.33	1.97	0.55	1.32	14.21	7.11	1.02
flesh	S-1	85.89	0.52	0.39	0.54	1.31	13.52	4.60	3.65
	S-2	86.60	0.48	0.44	0.52	1.04	10.91	4.25	3.33
	S-3	84.34	0.50	1.18	0.72	0.93	12.33	5.92	3.52
	S-4	85.08	0.50	2.38	0.59	1.17	10.28	4.01	3.84
	S-5	84.43	0.50	1.17	0.71	1.13	12.06	3.41	3.39
	S-6	85.17	0.50	0.53	0.57	1.32	11.61	3.32	3.52
	S-7	85.75	0.55	1.88	0.55	1.06	10.21	5.21	3.84
	S-8	85.14	0.49	1.17	0.78	1.58	10.84	2.93	3.52
	S-9	85.36	0.52	1.02	0.53	1.26	11.31	3.62	3.71
	S-10	86.04	0.56	0.51	0.46	1.23	11.19	4.92	3.97

Table 7. Analysis of Chemical Composition in *Citrus junos* (4th)
(Fresh Fruit) (%)

part	No.	moisture	crude fat	fiber	ash	crude protein	soluble non-N compound	reducing sugar	total acid
rind	S-1	82.41	0.55	0.84	0.77	1.34	13.94	4.20	0.83
	S-2	81.61	0.55	0.34	0.77	1.34	14.94	5.22	0.70
	S-3	81.06	0.47	1.46	0.96	1.04	15.01	5.25	0.77
	S-4	81.29	0.65	2.11	0.81	1.49	13.65	5.22	1.02
	S-5	81.26	0.61	1.37	0.88	1.41	14.47	5.11	1.22

	S-6	80.12	0.64	1.25	0.68	1.13	13.94	6.31	0.96
	S-7	80.59	0.50	2.44	1.11	1.88	14.94	7.15	0.90
	S-8	80.43	0.69	2.36	0.90	1.49	14.13	6.58	1.60
	S-9	80.49	0.71	1.82	0.88	1.24	14.86	6.51	0.96
	S-10	81.65	0.64	1.62	0.70	1.59	14.79	6.51	0.96
flesh	S-1	84.85	0.78	0.71	0.48	1.56	11.67	3.84	3.52
	S-2	85.41	0.49	0.47	0.52	1.21	11.90	3.95	3.33
	S-3	84.07	0.75	1.45	0.70	1.08	11.95	4.84	3.52
	S-4	84.65	0.55	1.44	0.61	1.56	11.19	2.57	3.78
	S-5	83.83	0.52	1.44	0.67	1.21	12.33	3.57	3.39
	S-6	84.42	0.55	0.40	1.51	1.56	12.86	4.37	3.52
	S-7	83.97	0.78	1.92	0.69	1.36	11.26	4.01	3.84
	S-8	83.64	0.55	1.10	0.55	1.56	12.59	2.08	3.52
	S-9	84.78	0.58	1.27	0.60	1.28	11.49	2.99	3.71
	S-10	85.45	0.61	0.86	0.82	1.39	10.86	3.66	3.91

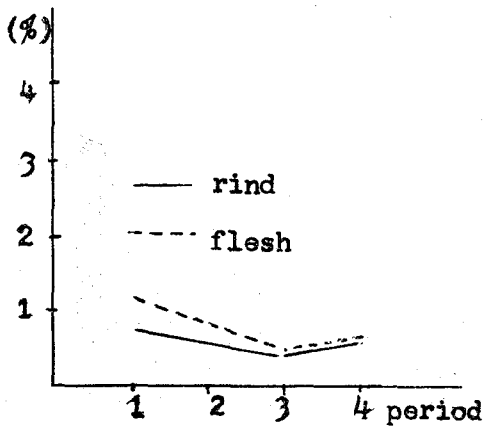


Fig. 7. Crude fat content in each period

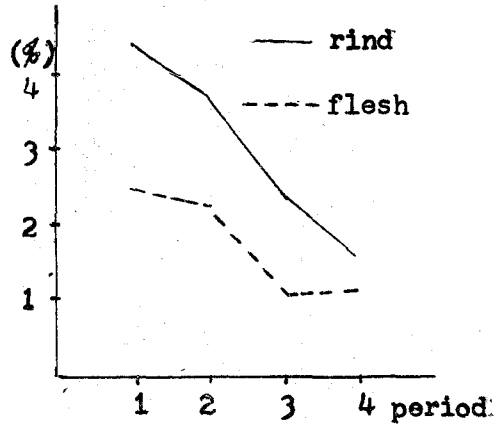


Fig. 8. Crude fiber content in each period

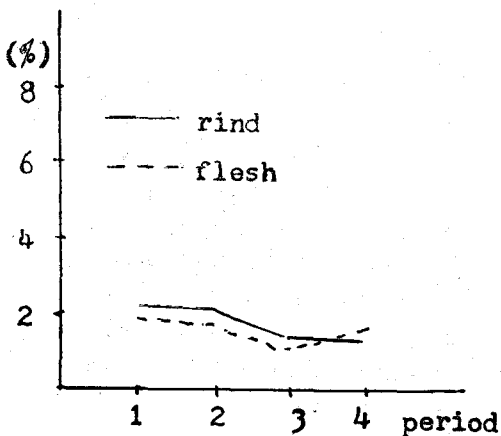


Fig. 9. Ash content in each period

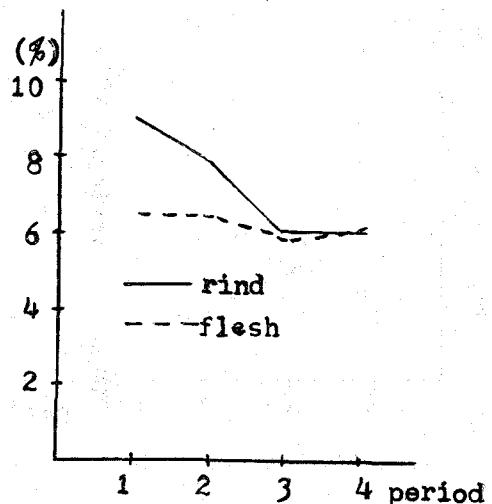


Fig. 10. Crude protein content in each period

粗蛋白質은 Fig.10에서 보는 바와 같이 生長함에 따라減少되며 果肉에 있어서는 過熟期에 若干增加함을 볼수 있는데 이는 水分含量的 相對的影響이 아닌가 생각되는 바이며, 果皮가 果肉보다平均 約1% 더 많다는 것을 알수있다. 地域別로 보면 內陸地보다 島嶼部産에 粗蛋白質量이 많다는것을 알수 있다.

可溶性無窒素物의 含有量變化를 보면 Fig.11에서와 같이 果皮에는 果肉보다 全成長期를 通하여 平均 13.44%가 더 많이 含有되어 있는데 이는 柚子가 特히 다른 果實보다 果皮가 더 두터운 것과-

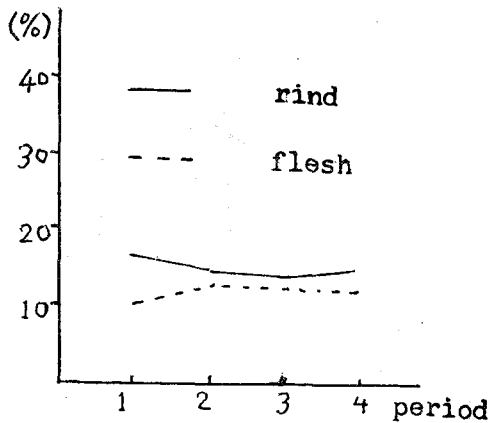


Fig. 11. Soluble N-free compound content in each period

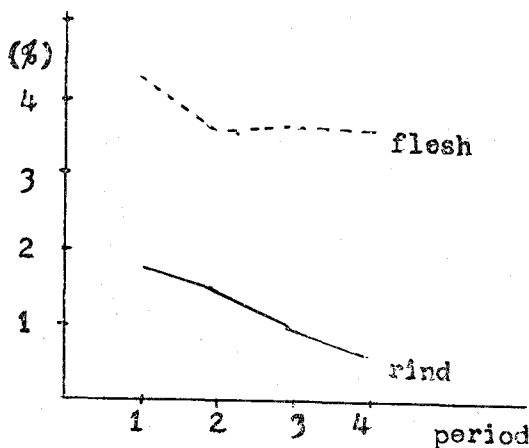


Fig. 13. Total acid content in each period

있다고 報告하였는데 本實驗에서는 炭水化物의 時

致한다.

還元糖은 Fig.12에서와 같이 成熟段階에 이르기까지 增加하나 其後는 減少를 보인다. 또한 生長初期에는 果肉에 더 많이 含有하나 成熟段階에는 果皮에서 顯著히 增加하며 過熟期에는 果皮에 더 많이 含有하고 있음을 볼수 있다.

Nomura³⁴⁾에 依하면 夏橘의 果汁에서 fruiting period (10~11月) 直前に 還元糖이 減少하고 其後 다시 增加한다고 하였으며 高橋⁷⁾는 柑橘의 還元糖은 果皮의 風味를 左右하고 glucose와 fructose를 含有하였으나 非還元糖은 sucrose가 含有되어

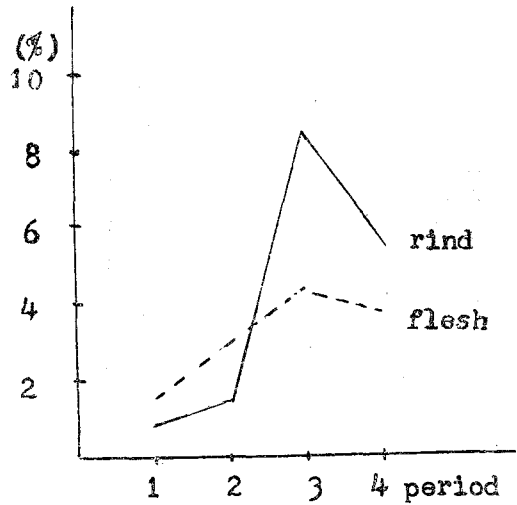


Fig. 12. Reducing sugar content in each period

期別變化는 減少하는데 還元糖의 含量이 增加함은 酸이나 蛋白質에서 보다는 分明히 糖質間에 轉換이 일어난 結果라고 생각된다.

總酸의 變化를 보면 Fig.13과 같이 1期부터 減少하나 特히 果皮에서 甚하며 果肉에 더 많은 含有率을 보이는데 이는 Despande³⁵⁾, Erickson³⁶⁾ 등 澤村^{37,38)} 등이 實驗의으로 이를 證明함에 비추어 糖代謝가 果肉內에서 成熟期를 前後로하여 보다 活潑하다는 것을 나타내고 있다.

一般成分의 各成分間, 時期別 關係를 보면 3期成熟期)에 가장 相對的 含有量이 큰 것은 水分과 還元糖이고 적은 것은 粗脂肪, 灰分, 粗蛋白質, 可溶性無窒素物이며 纖維質과 總酸은 1期(生長期) 부터 繼續減少하고 있다.

3) Vitamin C의 檢出

Vitamin C의 含量은 Table 8와 같으며 柚子와

柑橘를 比較하여 본바 다 같이 柑橘類에 屬하지만

Table 8. Vitamin C contents (mg. %)

Sample	<i>Citrus junos</i>		<i>Citrus onju</i>	
	flesh	rind	flesh	rind
Total Vit. C	60.5	173	49.9	162

vitamin C는 柚子에 더욱 많이 含有되어 있는 柚子의 果皮와 果肉에서의 差異는 果皮에는 173mg% 果肉에는 60.5mg% 含有되어 있으며 果皮는 果肉의 約倍 많다는 것을 알수 있다.

이와 같이 vitamin C의 含量이 많은 것은 柑橘類의 特異點이라고 볼수 있으며 日本産³⁹⁾ 柚子 및

柑橘의 vitamin C 含量과 比較할때 韓國産柚子가 더 많이 含有되어 있음은 興味있는 結果이다.

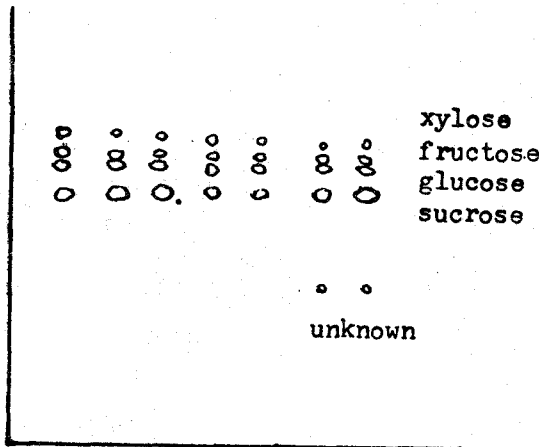
4) 遊離糖의 檢出

檢出된 遊離糖의 種類는 Fig. 14와 같이 xylose, fructose, glucose, sucrose의 4種類가 얻어졌고 柚子와 比較한 柑橘에는 未知의 1種이 더 存在하였다.

Kawamura⁴⁰⁾는 夏橘, 温州, *Citrus limon*에서 glucose, fructose, sucrose를 同定하였고 柿²⁾ 등은 柑橘類에서 glucose, fructos, sucrose, maltose를 檢出한데 比하면 maltose가 檢出되지 않았고 이와는 달리 xylose가 檢索되었다.

Table 9. Analysis of free sugar (gr. %) (Fresh Fruit)

Sugars	Sample Rf 3 times	<i>Citrus junos</i> (ripening)		<i>Citrus junos</i> (over-ripening)		<i>Citrus onju</i>	
		flesh	rind	flesh	rind	flesh	rind
Xylose	0.75	0.17	0.19	0.26	0.21	0.18	0.21
Fructose	0.66	2.86	3.25	3.23	3.57	8.91	3.65
Glucose	0.64	3.03	3.45	3.44	3.81	4.12	3.83
Surose	0.59	4.61	4.23	3.63	4.12	4.86	5.23
Unknown	0.37	—	—	—	—	+	+
Total		10.67	11.02	10.56	11.71	13.07	12.92



st s-1 s-1s-2s-2 s-3 s-3
fl.ri.fl.ri. fl. ri.

*fl. : flesh
**ri. : rind
s-1 : *Citrus junos* (ripening)
*s-2 : *Citrus junos* (over-ripening)
*s-3 : *Citrus onju* (at market)

Fig. 14. Paper chromatogram of free sugars

檢出된 遊離糖의 含量은 Table 9와 같으며 xylose, fructose, glucose의 含有量은 成熟期보다 過熟期 柚子에 더 많고 柚子는 果肉보다 果皮에 더 많이 含有되어 있었다. sucrose의 含量은 過熟期보다 成熟期 柚子에 더 많으며 果皮와 果肉間에는 成熟期에 있어서 果皮보다 果肉에 많고 過熟期에 있어서는 果肉보다 果皮에 많아 兩時期에 서로 相異하였다.

高宮⁴¹⁾, Shishing⁴²⁾, Hansen⁴³⁾, 澤村^{37, 38)} 등의 研究 結果나 本實驗結果로 볼때 이들 遊離糖은 *Citrus*의 成熟過程에서 重要な 代謝의 意義를 가졌다고 考慮된다.

5) 有機酸의 檢索

(i) 揮發性有機酸의 分離

揮發性總酸은 Table 10, 11과 같이 果皮中에 더

Table 10. Total volatile acids in *Citrus junos* (mg/100gr. day matter)

Sample	Flesh	Rind
Contents	195.60	201.84

많이 含有되어 있고 其種類는 Fig. 16, 17에서와 같이 果皮에서 acetic acid, formic acid, n-valeric

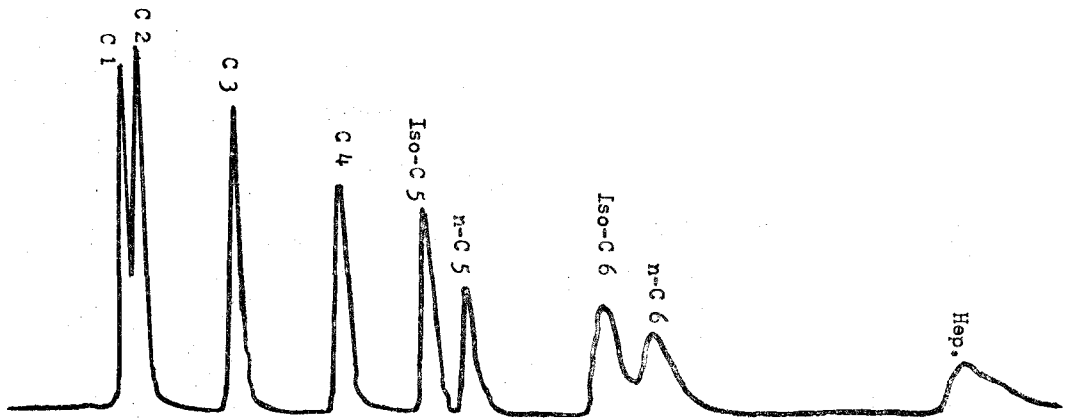


Fig.15. Gas chromatogram of standard volatile acids

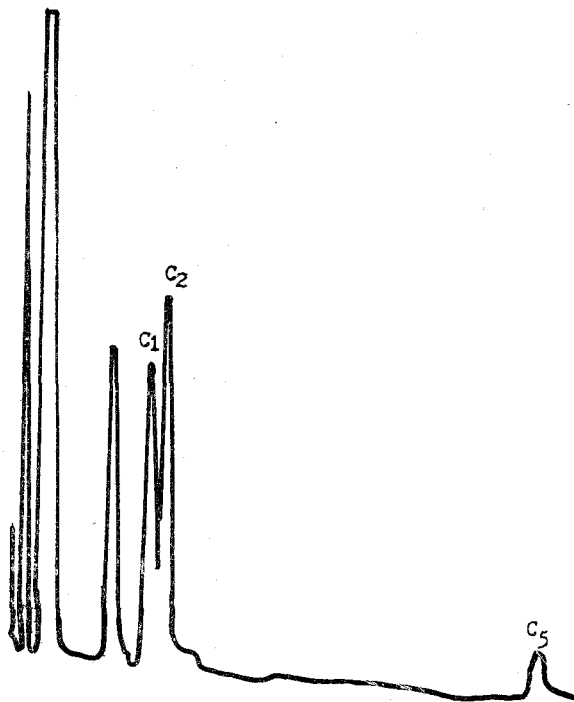


Fig.16. Gas chromatogram of volatile acids in the rind

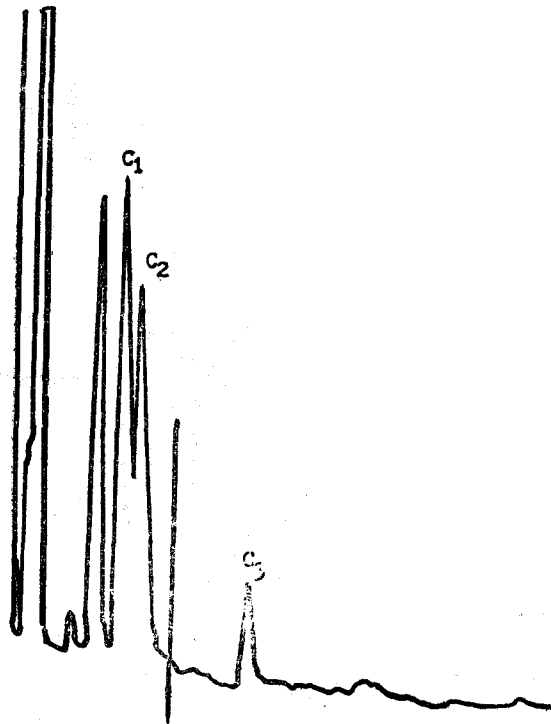
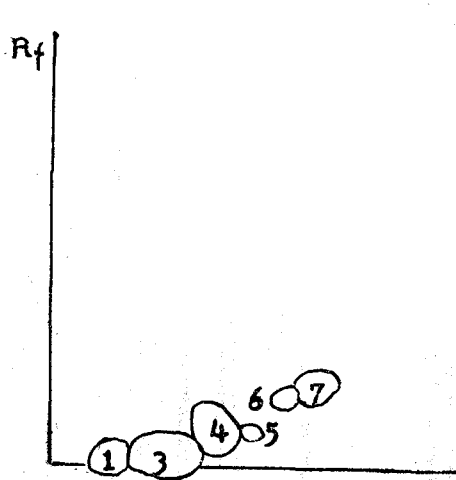
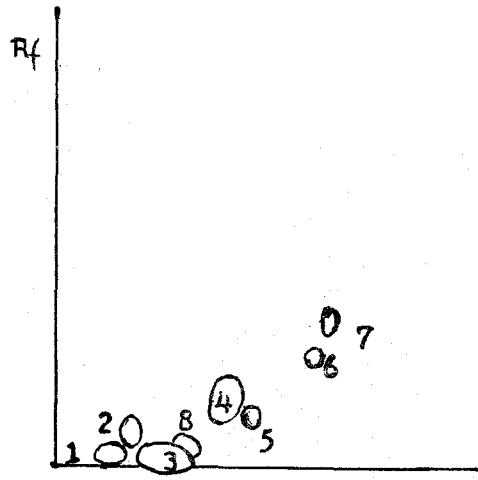


Fig. 17. Gas chromatogram of volatile acids in the flesh



*1 : oxalic acid 2 : tartaric acid
 3 : citric acid 4 : malic acid
 5 : malonic acid 6 : succinic acid
 7 : glutaric acid 8 : unknown

Fig. 18. Paper chromatography of non-volatile acids in the rind



1 : oxalic acid 2 : tartaric acid
 3 : citric acid 4 : malic acid
 5 : malonic acid 6 : succinic acid
 7 : glutaric acid

Fig. 19. Paper chromatography of non-volatile acids in the flesh

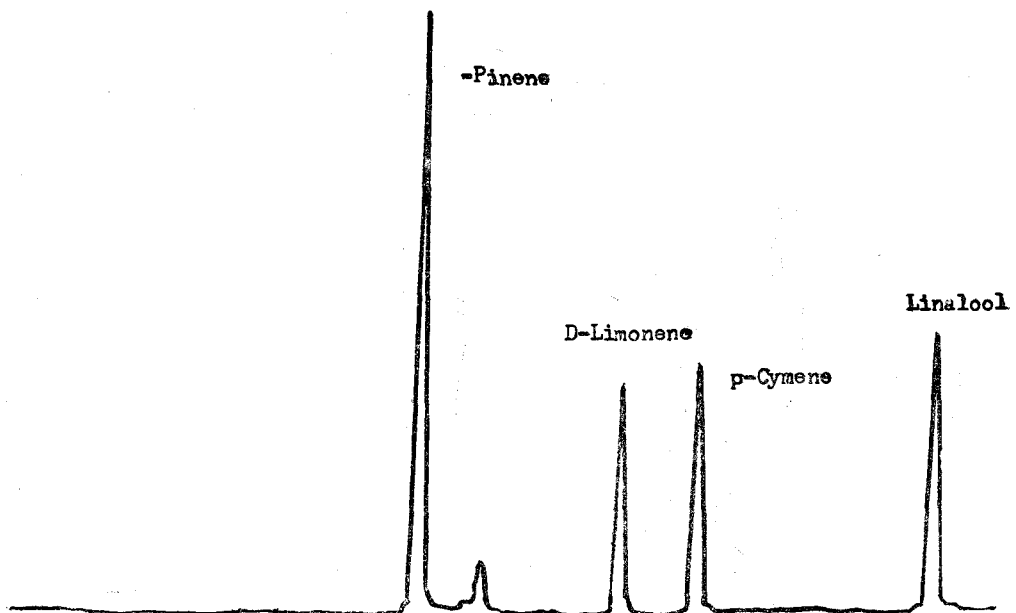


Fig.20. Relative retention time of standard aromatic components by G.C.

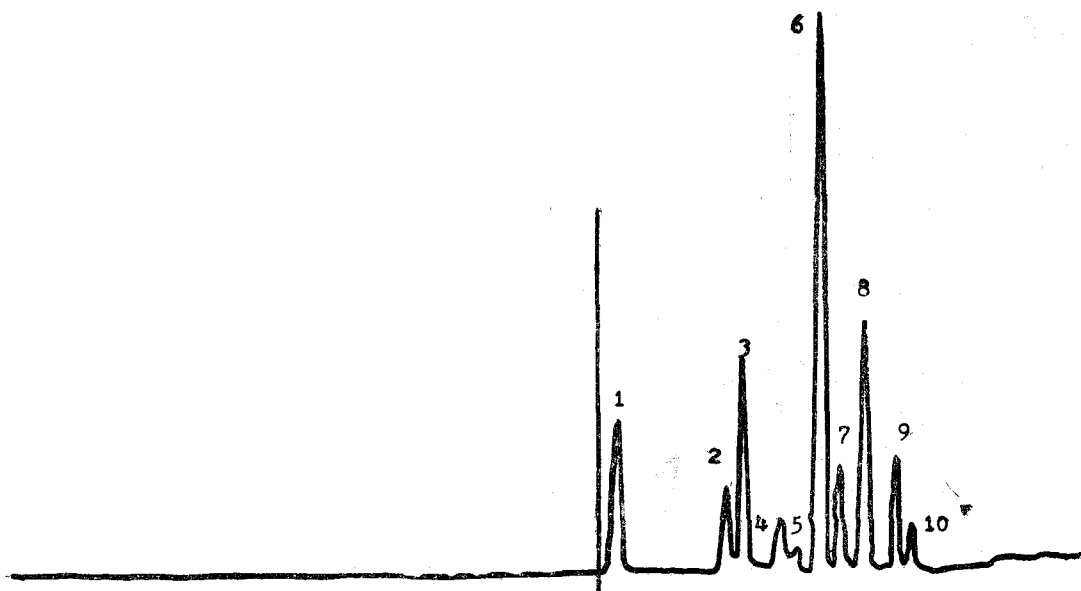


Fig.21. Gas chromatogram of aromatic components in the rind

Table 11. Various volatile acids contents in the *Citrus junos* (mg/10gr. dry matter)

Acids	Sample	Flesh	Rind
Formic acid		99.344	79.337
Acetic acid		63.397	97.759
Propionic acid		32.857	—
n-Valeric acid		—	24.739
n-Caproic acid		—	—
n-Heptyric acid		—	—

acid의 3種과 果肉에서 formic acid, acetic acid propionic acid의 3種이 分離檢出되었고 이들 酸의 含量은 Table 10과 같이 果皮에서는 acetic acid가 가장 많이 含有되어 있고 n-valeric acid가 가장 적게 含有되었으며 果皮에서는 formic acid가 가장 많고 propionic acid가 가장 적게 含有되어 있다.

따라서 揮發性有機酸의 種類는 4種이고 含量이 果肉보다 果皮에 더 많은 것은 精油生成과 關聯있는 것으로 본다.

(ii) 非揮發性有機酸의 分離

非揮發性總酸은 Table 12과 같고 揮發性 總酸과는 달리 果皮보다 果肉에 더 많았다. 其種類와 含量은 Fig. 18, 19와 Table 13과 같으며 果皮에 citric acid, glutaric acid, malic acid, tartaric acid oxalic acid, malonic acid, succinic acid의 7種과 unknown 1種까지 하면 8種이 分離되었고 citric acid가 가장 많고 succinic acid가 가장 적었으나 果肉에서는 citric acid가 가장 많고 malonic acid가 가장 적은 含量을 나타내고 있다.

6) 香成分의 檢索

충진제가 다른 polar 및 non-polar column에서 얻은 relative retention time (α -pinene=1.00)의 data는 Fig. 20, 21과 Table 14, 15와 같으며 精油(果皮)의

Table 12. Total non-volatile acids contents in the *Citrus junos* (mg/10gr. dry matter)

Sample	Flesh	Rind
Contents	2,024	561

Table 13. Various non-volatile acids contents in the *Citrus junos* (mg/10gr. dry matter)

Acids	Sample	Flesh	Rind
Oxalic acid ₁		41	32
Tartaric acid		—	33
Citric acid		1,000	325
Malic acid		600	37
Malonic acid		13	28
Succinic acid		350	27
Glutaric acid		18	40
Unknown		—	+

中性部에서 D-limonene, α -pinene, p-cymene의 3種과 unknown 7種등 모두 10種을 檢出하였고 篠島 등이 指摘한바와 같이 本實驗結果 D-limonene의 含量으로 미루어 柚子의 主香成分이 D-limonene이라고 생각된다. 前述한 各成分의 變化 關係를 綜合하여 果實의 部位別과 時期別로 考察한 結果 果肉에서는 全體 炭水化物代謝가 TCA cycle을 통해서 進行되어 中間體인 非揮發性有機酸의 沈積이 있다고 보며 이들 蓄積으로 因하여 acetyl CoA의 代謝가 阻害되어 分子量이 比較的 적은 酸과 無機 ion등이 果肉膜의 選擇的인 透過性으로 因하여 果皮로 轉流되었다고 보며 이들 揮發性有機酸이 酵素에 依해서 어떤 機作으로 isoprene이 되고 이가 重合해서 limonene이 되었다고 推測된다.

7) 利用加工上의 特徵

上述한 바와 같이 vitamin C, 遊離糖, 有機酸, 香

Table 14. Identification by different liquid phase on Carbowax 20m on Apiezon L.

peak No.	compound	standard	sample	standard	sample
1	α -pinene	1.00		1.00	1.00
2	unident				
3	"				
4	"				
5	"				
6	D-limonene	1.32	1.34	1.15	1.15
7	unident				
8	"				
9	p-cymene	1.44	1.45	1.17	1.17
10	unident				

Table 15. Relative amount of aroma components in the rind

peak No.	compound	peak area(%)
1	α -pinene	1.4
2	unknown	0.7
3	"	1.8
4	"	0.4
5	"	0.2
6	D-limonene	81.7
7	unknown	3.9
8	"	8.4
9	p-cymene	1.0
10	unknown	0.5

成分 등 식품의 香味 榮養成分이 果皮에 더 많으니 果肉과 함께 果皮도 利用해야 하는 것이 柚子加工의 特徵이라 할수 있다.

果肉에 는 酸이 많이 含有되어 있으며 主로 citric acid이고 含量의 時期別變化로 보아 生長期의 未熟果는 citric acid製造原料로 使用함이 適合하고 成熟期以後는 果汁製造用으로 利用함이 妥當하다고 생각된다.

要 約

韓國產 柚子의 化學的 成分을 一般成分과 特殊成分으로 區分하여 一般成分에 關하여는 時期別變化를 特殊成分은 成熟期 柚子에 關하여 amino acids⁶⁾ vitamin C, 遊離糖, 有機酸, 香成分 등을 分析하여 時期別成分 變化가 植物生理에 미치는 影響과 食品의 效果의 利用에 關한 檢討結果는 다음과 같이 要約된다.

1. 果皮와 果肉의 時期別分析結果는 果皮率과 果肉率를 比較할때 前者가 더 크며 地域적으로 볼때는 果皮率은 島嶼部가 內陸地보다 더 크다.

2. 一般成分에 있어서 果皮에서는 3期까지 水分含量의 增加를 보이고 其後 一定狀態를 維持하며 粗脂肪, 纖維質, 灰分, 總酸, 可溶性無窒素物 등은 3期까지 減少하며 還元糖은 急増하고 纖維質과 總酸은 繼續減少를 보인다.

果肉에서는 3期까지 水分, 還元糖이 增加하고 粗脂肪, 纖維質, 灰分, 粗蛋白質, 可溶性無窒素物 등은 3期까지 減少한다.

3 Vitamin C의 含量은 果肉 보다 果皮에 많고 日本產 柚子⁸⁾보다 韓國產 柚子에 더 많았다.

4. 遊離糖은 xylose, fructose, glucose, sucrose 등

4種이 分離檢出되었고 果肉보다 果皮에 더 많이 含有되어 있었다.

5. 揮發性有機酸의 含量은 果肉보다 果皮에 더 많고 果皮에 acetic acid, formic acid, n-valeric acid 등 3種과 果肉에 formic acid, acetic acid, propionic acid 등 3種이 分離되었다.

6. 非揮發性有機酸의 含量은 果皮보다 果肉에 더 많고 果皮에 citric acid, glutaric acid, malic acid tartaric acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid와 unknown 1種 등 8種이 分離檢出되었고 果肉에서는 citric acid, malic acid, succinic acid oxalic acid, glutaric acid, malonic acid 등 6種이 分離確認되었다.

7. 香成分의 精油中性部에서 D-limonene, α -pinene, p-cymene의 3種과 unknown 7種 등 10種이 分離檢出되었고 含量으로 보아 D-limonene이 柚子의 主香成分인 것으로 생각된다.

8. 食品의 效率의 利用은 果皮와 果肉을 共히 쓸수 있고 未熟果는 citric acid製造用, 成熟果는 果汁製造原料로 쓸수 있다는 것이 上記 研究結果에 依하여 確認되었다.

參 考 文 獻

1. 梁且範 朴薰 金載勛 : 韓農化 8, 27 (1967)
2. 朴薰 金泳燮 金載勛 : 韓農化 9, 41 (1968)
3. 朴薰 梁且範 金載勛 李春寧 : 韓農化 9, 97 (1968)
4. 箴島豐 澤村正義 橋永文男 古谷貞治 : 九大農學部 農藝雜 25, 155 (1971)
5. 鄭址焄 : 韓農化 15, (2) 169 (1972)
6. 鄭址焄 : 韓農化 15, (2) 175 (1972)
7. 高橋郁郎 : 柑橘 養賢堂 (1960)
8. 野村等 : 日釀工 30, 417 (1952)
9. G.N. Sechora Verma, et al; Nature 178, 1358(1956)
10. 小原 鈴木 岩尾 : 食品分析ハンドブック 建帛社 p. 21~249 (1969)
11. 京都大學 食品工學教室編 : 食品工學實驗書 上卷 養賢堂 p. 534~543 (1969)
12. 東大農藝化學教室 : 農藝化學實驗書別卷 p. 639 (1963)
13. 崔春彥 : 科연취보 1, 9 (1956)
14. 沈吉淳 : 衛生化學 서울 東明出版社 p. 167 (1965)

15. 인삼문헌특집:전매기술연구소편 Vol. I (1967)
16. 張智鉉: 韓農化 7, 35 (1966)
17. 松下アヤコ: 日農化 41, 646 (1967)
18. S.M. Portridge: Nature 164, 443 (1949)
19. Reinhold Chemistry Text book series: Chromatography (2nd edition) p.581 (1967)
20. 吉田政治: 日農工, 44, 171 (1966)
21. 野口正雄: 日專研報 109, 9 (1967)
22. 崔榮鉉: 수연 9, 9 (1968)
23. I. Schmelz, R.L. Stedman, and R.L. Miller; Jour Assoc. of Agr. Chem, 46, 779 (1963)
24. 裴孝元: 韓農化 13, 6 (1970)
25. Frank, E. Resnik, Leonard A. Lee, and W. Allan Powell; Anal. Chem, 27, 928 (1955)
26. Forest G. Houston; Anal. Chem, 24, 415 (1952)
27. 裴孝元: 韓農化 13, 7 (1970)
28. 山口一孝: 植物成分分析法 上卷
29. 奥田治: 香料化學總覽(1)
30. D. Burdick, W.J. Chamberlain and R.L. Stedman; Tobacco Science, Vol. 8 pp.82-85 August, 1964
31. D. Burdick, I. Schmelz, R.L. Miller and R. L. Stedman; Tobacco Science, Vol. 7 pp.97-100, May 24, 1963
32. Liberti, A. et al; Ric. Sci, 28, 1192 (1958); Anal Abstr., 6, 1831 (1959)
33. J. Bonner; Plant Biochemistry, Academic Press New York (1965)
34. D. Nomura, et al; J. Ferm. Technol., 30, 417 (1952)
35. W.M. Despande and C.V. Ramakrishnan; J. Biol Chem, 236, 2377 (1961)
36. L.C. Erickson; Science, 125, 994 (1957)
37. 澤村 箴島: 日農化 47, 733 (1957)
38. 澤村 橋永 箴島: 日農化 47, 571 (1973)
39. 日本榮養士會編: 食品標準成分表 p.65
40. Kawamura, S: Bull Hort, Div. Tokaikinski, Agr, Exp. Sta. No. 1, 225 (1952)
41. C.A. Swanson and E.D.H.. Shishing Plant Physiol, 33, 33 (958)
43. P.IHansen; Physiol. Plant, 23, 564 (11970)