

73047
=2

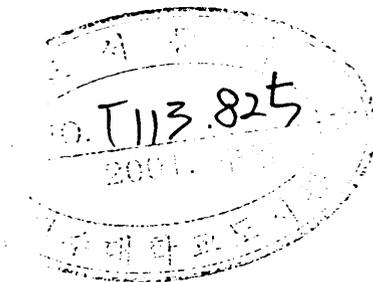
碩士學位 論文

柑橘屬 植物의 成分 分類學的 研究

A Study on the Chemical Taxonomy
of the *Citrus* plants



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



濟州大學 大學院

植 物 學 科

高 月 子

1981年 12月 日

認 准 書

碩 士 学 位 論 文

柑 橘 属 植 物 的 成 分 分 類 学 的 研 究

A Study on the Chemical Taxonomy
of the *Citrus* plants

指 導 教 授 金 昌 玫

이 論 文 을 碩 士 学 位 論 文 으 로 提 出 함

1981 年 12 月 日

 제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
济 州 大 学 大 学 院 植 物 学 科

高 月 子

의 碩 士 学 位 論 文 을 認 准 함

1981 年 12 月 日

委 員 長 : _____
委 員 : _____
委 員 : _____

目 次

摘 要	
I. 緒 論	3
II. 材 料 및 方 法	6
1. 實 驗 材 料	6
2. 實 驗 方 法	8
III. 結 果 및 考 察	11
1. TLC에 의한 種間의 類緣關係	11
2. GLC에 의한 種間의 類緣關係	21
IV. Summary	35
V. 參 考 文 獻	37

摘

要

濟州島에 栽植되고 있는 柑橘屬 植物에 對하여, 含有된 flavonoid系 및 관련된 成分相을 相互比較함으로써 種間的 類緣關係 및 既存 分類體系와의 關係를 考察하고, 또한 在來橘의 分類學的 位置를 밝히고자 하였다. MeOH Ext는 常法에 따라 CHCl₃ 및 flavonoid 分劃으로 抽出分離하여, TLC를 行하였고 그 중 flavonoid分劃은 GLC를 行하여 phenogram 및 polygonal diagram을 作成하였다. CHCl₃ 分劃의 結果, 5系列로 分類됨에 따라서 Tanaka 및 kefford의 理論이 認定되었고 flavonoid 分劃에서는 단지 몇몇 種만이 類緣關係를 나타내고 있었으나, 이 두分劃의 TLC에 의한 成分檢索은 外形의 分類를 뒷받침 하는데 有用한 것으로 여겨졌으며 또한 앞으로 定量的인 檢索法 및 成分樣相을 系列化하는 方法에 대한 研究는 계속되어야 할 것으로 思料되었다. flavonoid分劃에 對하여 GLC를 施行한 結果, 14系列-제 1系列: *limonia*, 제 2系列: *grandis*, 제 3系列: *glaberrima*, *hassaku*, *medioglobosa*, *obovoidea*, *natsudaidai*, 제 4系列: *aurantium*, *cyathifera*, 제 5系列: *fukuhara*, *valencia*, *trobita*, *yoshita*, *miyauchi*, *iyo*, *ukumori*, *tamura*, 제 6系列: *jinos*, 제 7系列: *hanaju*, 제 8系列: *unshiu*, 제 9系列: *reticulata*, *tachibana*, *suavissima*, *leiocarpa*, *platymamma*, 제 10系列: *kinokuni*, *sudachi*, 제 11系列: *madurensis*, *dangjeongkyul*, 제 12系列: *dangyuja*, 제 13系列: *doryonkyul*, 제 14系列: *jinkyul* -로 나누어 考察되었고 이 系列들은 外形의 分類體系와 거의 一致하는 것으로 思料되었다.

I. 緒 論

Citrus 屬 植物은 印度의 아쌌을 중심으로 한 지역에 起源을 두고 주로 東南亞細亞에서 進化한 常綠 闊葉 喬木으로서 오랜기간이 경과하는 동안 民家에 移植되고, 곤충에 의해 他家受粉이 이루어짐으로써, 自然種은 거의 消滅되었으며, 栽培種은 原種을 확인하지 못하는 실정이다 (Reuther et al., 1967 ; 岩政, 1976).

本 屬 植物은 自然種에 기초를 두어 Engler 가 1931 年에 11 種으로, 그리고 1943 年에 Swingle 은 16 種으로, Hodgson 은 1961 年에 36 種으로 分類 報告하였으며 Tanaka 는 1966 年에 栽培種 중 그 特性이 뚜렷하고 偶然發生된 種을 포함하여 159 種으로 報告하였다 (Reuther et al., 1967).

이와같이 本 屬 植物은 多胚形成, neophytosis 에 의한 回靑 및 同質四倍體의 自然發生 등 遺傳的 特性이 種, 亞種 및 品種에 對한 分類限界를 어렵게 하고, 주된 形質로 내세우는 葉 및 果實의 크기 등도 台木, 土壤, 水分, 施肥量 및 生長期에 있어서의 氣候 등에 크게 지배되기 때문에 外部形態學的인 形質만으로는 種을 확정하기 어려운 경우가 많다 (Albach and Redman, 1969).

한편 第二次 世界大戰 이래 約 20 余年 동안 本 屬 植物에 對한 成分 研究가 廣範圍하게 進行된 結果, flavonoid 系 (Matsuno, 1958 a, b ; 中林, 1961 a, b ; Coffin, 1971 ; Nishiura et al., 1969, 1971 a, b ; Kamiya et al., 1972 ; Tatum and Berry, 1978),

coumarin系 (Guitto et al., 1976 ; Gray and Waterman, 1977),
carotenoid系 (Yokoyama et al., 1965 ; Gross et al., 1972 ;
Kobayashi et al., 1976 ; Tada et al., 1976 ; Umeda, 1976), limonoids
(Dryer, 1965), essential oil (Scora and Torrisi, 1966 ; Kinoshita
and Murase, 1971 ; Coleman and shaw, 1971 ; Dinsmore and
Nagy, 1971 ; Lund et al., 1972 ; Moshonas et al., 1972 a, b ;
Nagashima et al., 1975 ; Ifuku et al., 1977 ; Ahemed et al.,
1978 a, b) 및 지방산系 (Nagy and Nordby, 1974 ; Nordby
and Nagy, 1974) 의 成分이 100 余種 報告되었는데, Swingle
(Reuther et al., 1967) 은 이들 成分을 相互比較하여, 外部形態學
的 및 細胞遺傳學的인 分類方法을 補完한다면 種分類를 보다 확실히
할 수 있을 것이라 示唆한 바 있다.

本 屬 植物에 對한 成分分類學的 研究로는 flavanone系 成分을
중심으로 1959 年에 Kefford가 hesperidine群 및 naringin
群으로, 그리고 1961 年에 Horowitz는 rutinoside群과 neo-
hesperidoside 群으로 크게 나누는 報告가 始初였다 (Albach and
Redman, 1969).

그 후 Nishiura等 (1969, 1971) 은 本 屬 植物의 新葉과 幼果,
그리고 成熟果에 含有된 flavonoid系 成分을 系統抽出하여
TLC로 檢索하고, 그 중 成熟果를 중심으로 hesperidine群,
neohesperidine群, naringin群 및 isonaringin群으로 나누
었으며, 계속하여 Kamiya (1971) 는 flavonoid系 成分組合에

준하여 13個 群으로 나누었다. 그외로 Scora等(1966), Pieringer等(1964), Kesterson等(1964) 및 Macleod等(1966, 1968)은 本 屬 植物의 葉, 果皮 등에서 얻은 精油成分을 GLC로 檢索하여 種間의 差異를 比較 報告한 바 있다.

그러나 本 屬 植物의 成分分類學的 分類形質로서 意義가 큰 flavonoid系 成分은 그 數가 많기때문에 含量이 많은 몇몇의 成分에만 重點을 두었을 경우, 種을 識別할 수 있는 범위가 좁고, 交雜種에 따라서는 어느 特性만이 지나치게 表現되는 混亂을 빚을 우려가 크다.

따라서 檢索方法으로서는 TLC뿐만 아니라, 分離能이 좋은 分析法이 요망되고, 対象成分도 그 범위를 넓히는것이 바람직하다고 할 수 있다.

이에 本 研究에서는 濟州島에 栽植되고 있는 17種, 4變種, 3品種과 在來橘 8種類 및 交雜種 3種類를 중심으로, 本 屬 植物에 含有된 成分을 系統抽出하여 TLC 및 GLC로 檢索하고, Sneath等(1973)의 UPGMA法과 새로이 設定한 Polygonal diagram法으로 그 類縁關係를 考察한 후, 既存 分類體系를 再檢討하고, 學名未詳의 在來橘인 唐柚子, 진골, 당정골, 및 道蓮橘(가칭)의 4種類에 對한 分類學的 位置를 밝히고자 하였다.

II. 材料 및 實驗方法

1. 實驗材料

1980年 10月 上旬에서 11月 初旬까지 濟州島의 서귀포, 道連, 光令일대에서 栽培되고 있는 柑橘屬 17種, 4變種, 5品種과 在來橘 中 學名이 밝혀진 枳殼, 瓶橘, 小柚子, 紅橘, 洞庭橘의 5種類와 學名未詳인 唐柚子, 진귤(산귤) (Kim and Huh, 1979), 당정귤 (Fig. 1)과 學名 및 俗名未詳인 道連橘 (Fig. 2)을 비교하여 *seminole* (*C. grandis* × *C. tangerina*), *mineola* (*C. paradisi*

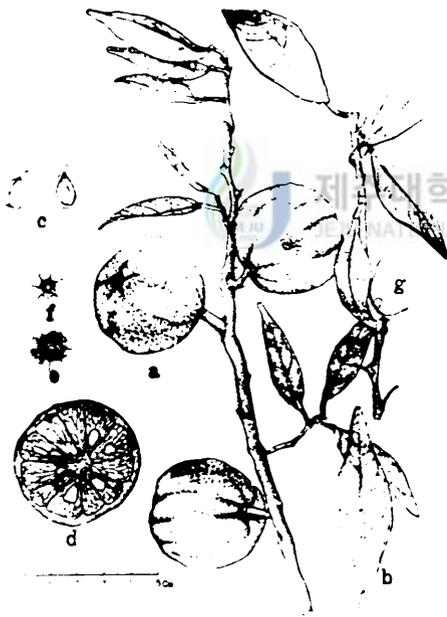


Fig.1. Dangjeongkyul a. Branch with mature fruit, b. Leaf c. Seed, d. Cross section, e. Stem end, f. Stylate g. Sprig



Fig.2. Doryonkyul a. Branch with mature fruit, b. Leaf, c. Seed, d. Cross section e. Stem end, f. Stylate

× *tangerina*), kara (*C.unshiu* × *C.nobilis*) 의 果實을 採取하여 剝皮한 後, 그 果皮를 細切하고 實驗材料로 使用하였다. (Table 1)

Table 1. Sampling sites and dates of the *Citrus* plants examined

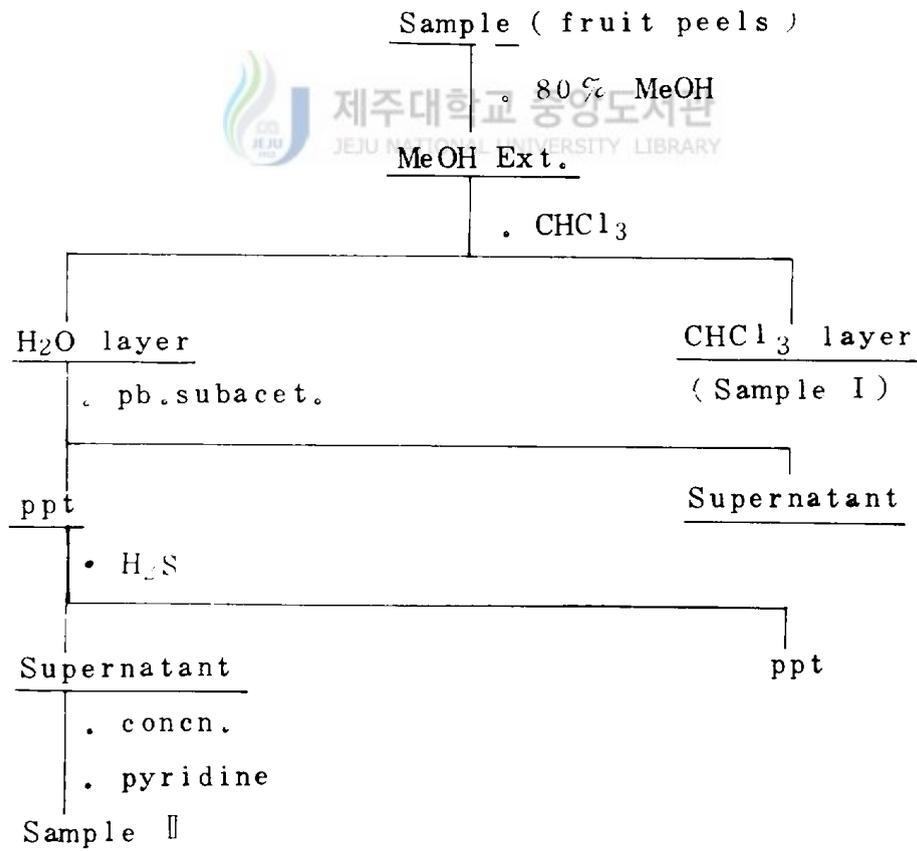
Tanaka systematics (1961)	Species(abbrev.)	Locality	Date
Archicitrus			
Citrophorum			
Limnoides	<i>C. limnoides</i> (Li)	Doryon	Oct. '80
Cephalocitrus			
Decumana	<i>C. grandis</i> (Gr)	Doryon	Oct. '80
Intermedia			
Flavicarpa	<i>C. glaberrima</i> (Gl)	Seogwipo city,	Nov. '80
Aureocarpa	<i>C. haspaku</i> (Ha)	Doryon	Oct. '80
Aurantium			
Medioglobosa	<i>C. medioglobosa</i> (Me)	Seogwipo city	Nov. '80
	<i>C. natsuidai</i> (Na)	Doryon	Oct. '80
	<i>C. obovoidea</i> (Ob)	Doryon	Oct. '80
Aurantioides			
Racemosa	<i>C. aurantium</i> (Au)	Jeju city	Oct. '80
	<i>C. aurantium</i> var. <i>cyathifera</i> (Cy)	Doryon	Oct. '80
Sinensioides			
	<i>C. sinensis</i> f. <i>fukuhara</i> (Fu)	Doryon	Oct. '80
	<i>C. sinensis</i> var. <i>valencia</i> (Va)	Doryon	Oct. '80
	<i>C. sinensis</i> var. <i>brasiliensis</i>	Doryon	Oct. '80
	f. <i>ukunori</i> (Uk)		
	<i>C. sinensis</i> var. <i>brasiliensis</i>	Doryon	Oct. '80
	f. <i>yoshita</i> (Yo)		
	<i>C. sinensis</i> f. <i>trobata</i> (Tr)	Seogwipo city	Nov. '80
	<i>C. iyo</i> (Iy)	Doryon	Oct. '80
	<i>C. iyo</i> f. <i>miyauchi</i> (My)		
Osmocitroides			
Tenuicarpa	<i>C. tamarana</i> (Ta)	Seogwipo city	Nov. '80
Metacitrus			
Osmocitrus			
Euosmocitrus	<i>C. jinos</i> (Ju)	Kwangryong	Nov. '80
	<i>C. hanaju</i> (Hh)	Doryon	Oct. '80
	<i>C. sudachi</i> (Su)	Doryon	Oct. '80
Acrumen			
Euacrumen	<i>C. unshiu</i> (Un)	Doryon	Oct. '80
Microacrumen			
Citriodora			
Megacarpa	<i>C. reticulata</i> (Re)	Doryon	Oct. '80
	<i>C. suavissima</i> (Su)	Kwangryong	Nov. '80
	<i>C. platyrrama</i> (Pl)	Doryon	Oct. '80
Microcarpa	<i>C. tachibana</i> (Tc)	Seogwipo city	Nov. '80
	<i>C. kinokuni</i> (Ki)	Doryon	Oct. '80
	<i>C. leiocarpa</i> (Le)	Seogwipo city	Nov. '80
Pseudofortunella	<i>C. madurensis</i> (Mi)	Doryon	Oct. '80
Hybrids			
	<i>C. grandis</i> × <i>C. tangerina</i> (Se)	Doryon	Oct. '80
	<i>C. paradisi</i> × <i>C. tangerina</i> (M)	Doryon	Oct. '80
	<i>C. unshiu</i> × <i>C. nobilis</i> (Ka)	Seogwipo city	Nov. '80
Natives			
	jinkyul (Jj)	Doryon	Oct. '80
	dangyuja (Da)	Doryon	Oct. '80
	dangjeongyul (DA)	Doryon	Oct. '80
	doryonkyul (Do)	Doryon	Oct. '80

2. 其 驗 方 法

檢液Ⅰ 檢法: 上記 果皮 約 50g을 取하여 80% MeOH 150 ml 中 浸漬後 3時間 還流抽出한 後, 抽出液을 減壓濃縮하였다.

檢液Ⅱ檢法: Nishiura 等 (1969) 의 方法에 따라 CHCl_3 으로 數回 抽出한 CHCl_3 층을 檢液Ⅰ로 하였고, 水層은 50% 鹽基性醋酸鉛 沈澱을 行하여 沈澱시키고 濾過하였다. 沈澱物을 MeOH 에 可溶시켜 脫鉛하고, 母 液을 減壓濃縮하여 pyridine 에 녹여서 檢液Ⅱ로 하였다 (Scheme 1).

Scheme 1. Fraction of the fruit peels constituents from the *Citrus* plants



Trimethylsilyl ether의 製造 (Sample III) : 上記 檢液 II (5mg) 을 取하여 Collier 方法 (1970) 에 따라 Bistrimethylsilylacetamide (BSA) 2ml 와 trimethylchlorosilane (TMCS) 0.5ml 를 加하고 室溫에서 30 分間 反應시켰다. 이를 45 °C 以下에서 減壓濃縮하고 濃縮殘渣를 CCl_4 에 녹여, GLC 用檢液으로 使用하였다.

TLC : silicagel G (Typ.60 ; Merk 製) 를 吸着劑로하고 TLC apparatus (Toyo 製) 를 使用하여 250 μ m 의 두께로 입힌後, 檢液 I 은 benzene : acetone (2 : 1) 의 溶媒에서, 檢液 II 는 ethylacetate : butanone : acetic acid : water (5 : 3 : 1 : 1) 의 溶媒에서 展開시키고 UVL 을 照射하여 斑點을 확인하였다.

GLC : Varian 3700 dual column model 과 Flame Ionization Detector 를 使用하였으며, Column 은 5 ft. \times 4.5 mm (i.d) 의 Stainless column 을, 充填物質로는 Gas chrome Q (80-100 mesh) 에 OV-1 을 3 % 되게 입힌 것을 使用하였으며, 充填된 Column 을 310 °C 로 하여 24 時間 방치한 후 使用하였다. Injector 및 Detector 의 온도는 310 °C 로 하고, carrier gas (질소) 의 유속은 50ml / min 로, 溫度條件은 145 °C 에서 10 分間 恒溫시킨後, 10 °C / min 씩 270 °C 까지 昇溫시키고, 270 °C 에서 5 分間 지속하는 方法으로 行하였다 (Table 2).

數量分析 : TLC 結果는 Sneath 等 (1973) 의 UPGMA 方法에 따라 similarity matrix 를 作成하고, 이를 average linkage

Table 2. GLC conditions for Sample III

Instrument	: Varian series 3700 dual column gas chromatograph with FID
Column	: 5-ft. x 1.5mm, i.d., stainless column, 3%OV-1 on Gas-chrom Q. (80-100 mesh)
Column temp.	: 145 C isothermal for 10 min., then 10 C / min to 270 C
Injector and detector temp.:	310 C
Carrier gas	: N ₂ at 50 ml / min

cluster analysis에 의하여 phenogram을作成하였다.

Polygonal diagram : GLC에서 얻어진 定性定量的인 結果는 各
種別로 2개의 同心圓을 그리고 外心圓의 圓周上에 동일간격으로
12개의 成分群을 표시하여 中心과를 이은후, 内心圓의 圓周上의 点
을 0으로, 外心圓의 点을 30으로 하여 계산된 各 成分群의 相對
的인 peak의 높이를 總上에 표시하고, 이를 連結하여 作成하였다.

Ⅲ. 結 果 및 考 察

1. TLC에 의한 種間의 類緣關係

檢液 I 과 檢液 II 에 대하여 TLC 를 行하고 그 Rf 치와 色調에 따라 斑点을 확인한 結果, 약 56 개의 成分이 檢索되었으며 (Table 3), 이들 成分을 種別로 표시하고 (Table 4, 5) 種間의 類緣關係를 Sneath 等 (1973) 의 UPGMA 方法에 따라 similarity matrix 를 作成하고 Phenogram (Fig. 3, 4, 5) 으로 나타내었다. 이에 따라 각 分劃別로 群親和性 (GA 值)이 50 % 이상인 것을 중심으로 考察하였다.

CHCl₃ 可溶性 分劃 (檢液 I) ; 이 分劃은 terpenoids, carotenoids, fatty acids 및 coumarins 等이 豫想되는 分劃으로, 本屬 植物의 成分分類學的 研究에서는 이들 각 個의 成分중 주로 terpenoids 와 fatty acids 를 對象으로 GLC 에 의한 몇개의 種間에 對한 比較 (Pieringer, 1964; Scora, 1966; Macleod et. al., 1966, 1968; Dinsmore and Nagy, 1971) 만이 있을 뿐, TLC 를 行하여 이들 化合物을 成分 分類形質로 報告한 例는 아직 찾아보지 못하였다. 이 分劃에서 考察된 本屬 植物의 種間 類緣關係 (Fig. 3) 는 다음과 같이 5 系例로 나타났는데 第 1 系例은 Tanaka 體系에서 Metacitrus 亜屬에 屬하는 tachibana, hanaju, platymanna, madurensis, leiocarpa, sudachi 들이었고, 在來橘중에는 dangyuja, doryonkyul, dangjeongkyul 이, 그리고 交雜種에는 kara (C. unshiu × C. nobilis), seminole (C. paradisi × C. tangerina)

Table 3. No., Rf values and colors of TLC spots from Sample I and Sample II

	Rf.	Color	No.	Rf.	Color	No.
Sample I (chloroform layer)	0.94	Y	1	0.62	FG	17
	0.90	B	2		B	18
		DB	3	0.56	B	19
		Br	4	0.54	B	20
		DB	5	0.50	Br	21
	0.86	B	6		DB	21'
		B1	7		B	22
	0.83	B1	7'	0.47	Br	23
		DB	8	0.40	B	24
		G	9		Br	25
		B	10	0.37	DB	26
	0.75	Y	11		Br	27
		Br	12	0.31	B	28
		B	13		Br	29
	0.67	DB	13'	0.23	G	29'
		Br	14		B	30
B1		14'		DB	31	
B		15		Br	32	
0.62	PB	15'	0.17	FB	33	
	FB	16		DB	34	
Sample II (flavonoid fraction)	0.93	B	1	0.61	PG	12
		YG	2		B1	13
	0.89	B	3	0.57	B1	14
		YG	4		G	15
	0.86	YG	4		G	15
	0.82	G	5	0.50	G	16
	0.79	B1	6		R	17
		PG	7	0.46	G	18
	0.68	V	8	0.43	G	19
		G	9		R	20
	0.61	B1	10	0.39	G	21
V		11	0.36	G	22	

color abbr. ; Y; yellow, V; violet, B1; black, R; red, Br; brown
 DB; dark blue, PB; pale blue, B; blue, FB; fluorescence blue, G; green,
 PG; pale green, YG; yellow green, FG; fluorescence green.

Table 4. Distribution of TLC spots detected in chloroform fraction of the *Citrus* fruit peels.

Taxa	Spot no.	Total no. compounds
Li	2, 14, 16, 20, 21, 24, 29, 32	8
Gr	2, 8, 15, 17, 20, 22, 24, 28, 30	9
GJ	3, 5, 8, 14, 17, 20, 22, 24, 26, 41	10
Ha	3, 8, 14, 17, 20, 22, 24, 26, 31	9
Me	3, 8, 12, 14, 17, 19, 20, 22, 24, 26, 31	11
Na	3, 8, 15, 17, 19, 20, 22, 26, 31	9
Ob	3, 8, 12, 14, 17, 19, 20, 22, 26, 28	10
Au	3, 8, 12, 14, 16, 19, 20, 22, 26, 31	10
Cu	3, 8, 12, 15, 16, 19, 20, 22, 24, 26, 33	11
Fu	4, 9, 12, 14, 18, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 32, 33	13
Va	4, 9, 12, 14, 18, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 32, 33	13
Tr	4, 9, 12, 14, 18, 19, 20, 22, 23, 25, 32	11
Uk	4, 9, 12, 14, 18, 19, 20, 22, 23, 25, 32, 32	12
Yo	4, 9, 12, 14, 18, 19, 20, 22, 25, 28	10
Iy	10, 13, 14, 18, 19, 20, 22, 24, 27, 28, 32, 33	12
My	10, 13, 14, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 27, 28, 32, 33	13
Ta	3, 10, 12, 14, 18, 19, 22, 23, 24, 26, 28, 31, 33	13
Ju	3, 8, 17, 19, 20, 21, 24	7
Hn	2, 6, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 24, 26, 33	11
Su	14, 18, 19, 20, 22, 26, 33	7
Un	10, 13, 14, 18, 19, 20, 22, 24, 29, 33	10
Re	2, 13, 14, 18, 19, 20, 22, 24, 29, 33	10
Sv	3, 11, 13, 14, 17, 19, 22, 24, 27, 28, 31	11
Pi	2, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 24, 31	9
Tn	2, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 22, 24, 33	10
Ki	1, 2, 10, 13, 14, 18, 22, 24, 29,	9
Le	2, 7, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 22, 24, 29	11
Ma	2, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 22, 24, 29	10
Se	2, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 25, 28, 33, 34	10
Mi	2, 8, 13, 15, 17, 19, 20, 22, 25, 26, 29, 33, 34,	13
Ka	2, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 28, 32	12
Ji	6, 8, 13, 14, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 28, 33	12
Da	2, 10, 12, 14, 18, 19, 22, 26, 29, 33,	10
DA	2, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 25, 33	9
Do	2, 10, 12, 14, 18, 19, 20, 25, 29	9

Table 5. Distribution of TLC spots detected in flavonoid fraction of the *Citrus* fruit peels

Taxa	Spot no.	Total no. compounds
Li	1, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 13, 16, 17, 19, 20, 21'	13
Gr	1, 4, 7, 8, 11, 16, 19, 21	8
G1	1, 3, 4, 5, 6, 9, 12, 15, 17, 19	10
Ha	1, 4, 6, 9, 15, 17, 19	7
Me	1, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 15, 17, 19	10
Na	1, 4, 6, 8, 11, 14, 15, 17, 19, 23	10
Ob	1, 4, 8, 12, 15, 17, 19, 21, 23	9
Au	1, 3, 7, 9, 12, 14, 15, 20, 21, 23	10
Cy	1, 3, 5, 7, 13, 15, 20, 21, 23	9
Fu	1, 3, 5, 7, 9, 12, 14, 15, 18, 19, 21, 23	12
Va	1, 3, 5, 7, 9, 12, 14, 15, 18, 19, 21, 23	12
Tr	1, 3, 5, 7, 9, 12, 14, 15, 18, 19, 21, 23	12
Uk	1, 3, 5, 7, 9, 12, 14, 15, 18, 19, 21, 23	12
Yo	1, 3, 5, 7, 9, 12, 14, 15, 18, 19, 21, 23	12
Iy	2, 3, 6, 9, 12, 14, 15, 18, 21	9
My	2, 3, 6, 9, 12, 14, 15, 18, 19'	9
Ta	4, 5, 7, 9, 12, 14, 15, 18	8
Ju	1, 3, 7, 8', 12, 14, 19, 21	8
Hn	1, 3, 7, 9, 12, 14', 18, 19, 23	9
Su	1, 3, 7, 9, 12, 15, 18, 19, 21, 23	10
Un	1, 7, 9, 12', 15, 18, 19, 23	8
Re	1, 3, 6, 9, 12, 14, 18, 20, 21, 23	10
Sv	1, 3, 7, 9, 14, 18, 19, 21, 23	9
P1	1, 3, 7, 9, 12, 14, 18, 19, 21, 23	10
Tc	1, 3, 7, 9, 14, 18, 19, 21, 23	9
Ki	1, 4, 7, 9, 18, 20, 22', 23	8
Le	1, 4, 7, 12, 17, 19, 21, 23	8
Ma	1, 4, 7, 9, 12, 17, 20, 22, 23	9
Se	1, 3, 7, 13, 17, 20, 21, 23	8
Mi	1, 3, 7, 9, 12, 18, 21, 23	8
Ka	1, 3, 7, 9, 12, 17, 21, 23	8
Ji	1, 3, 7, 12, 18, 20, 21, 23	8
Da	1, 3, 7, 8, 11, 14, 21, 23	8
DA	1, 3, 7, 8, 9, 11', 13', 21	8
Do	1, 9, 11, 13, 21, 24	6

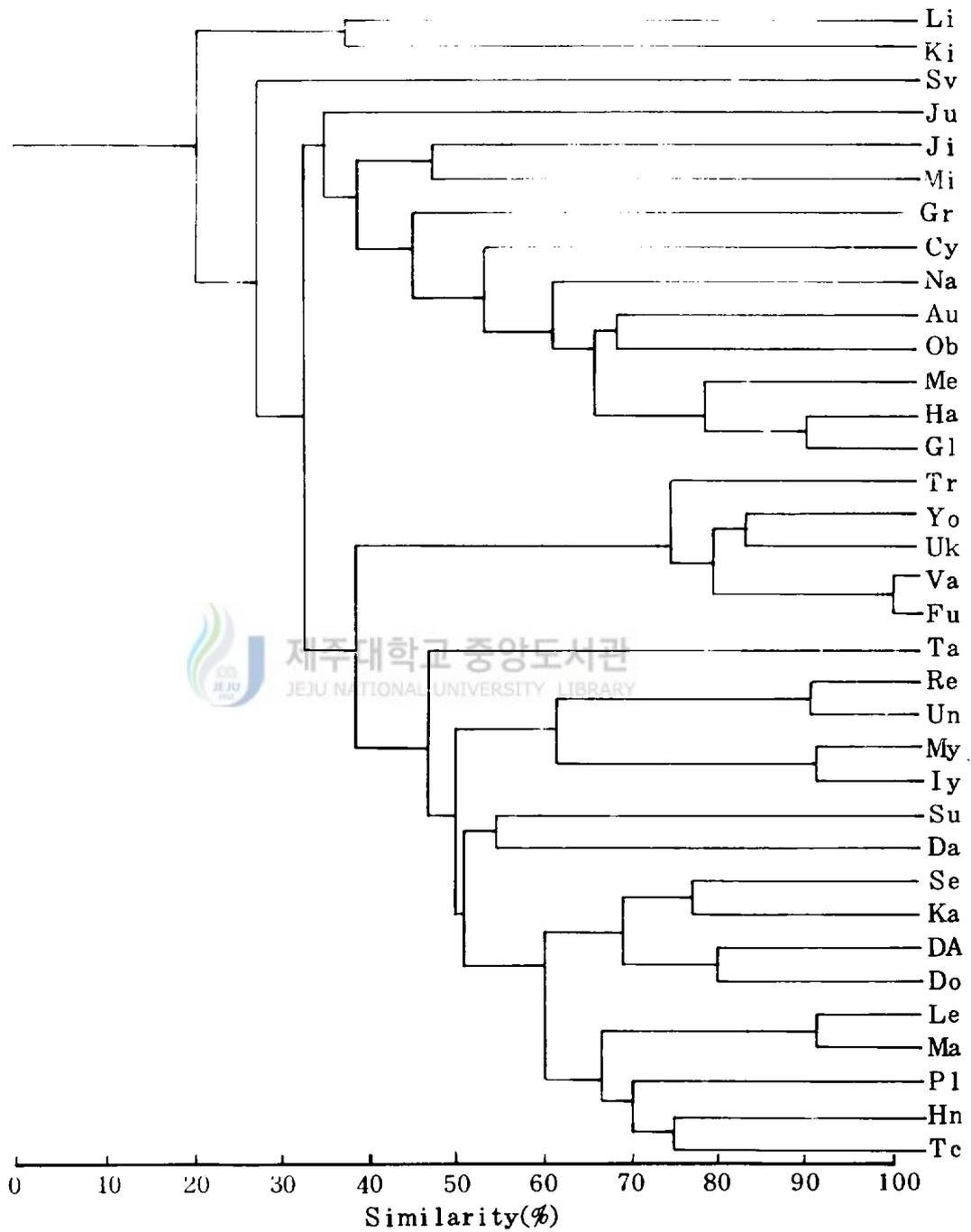


Fig. 3. Phenogram depicting relationships among the *Citrus* species and hybrids based on UPGMA clustering analysis of table 4

이 여기에 포함되어 있다. 제 2 系列은 *miyauchi*, *iyo*, *unshiu*, *reticulata*, *tamura* 들이었으며, 이들은 Swingle (1943) 이 *ichangensis* hybrid, "hybrid", "reticulata clone" 및 *reticulata* 로 分類한 種들로서, 交雜種의 特性을 나타내고 있었고, 제 3 系列은 *yukuhara*, *valencia*, *ukumori*, *yoshita*, *trabita* 들이었으며 이들은 Tanaka 가 *Sinensioides* 亜屬로, 그리고 Swingle 이 *C. sinensis* 로 分類한 種들로서 外形的인 分類와 一致하고 있었다. 제 4 系列은 *glaberrima*, *hassaku*, *medioglobosa*, *obovoida*, *aurantina*, *natsudaidai*, *cyathifera* 들로서 Tanaka 体系의 *Archicitrus* 亜屬에 屬하고 있었고, 제 5 系列은 GA(Group Affinity) 値가 낮아 하나의 系列로 規定할 수는 없었고, 이 結果만으로는 各各 獨立된 系列로 思考되었다.

이상과 같이 $CHCl_3$ 可溶性 分劃을 分類形質로하여 TLC 에 의한 成分相의 類縁關係를 比較한 結果, 제 1 系列의 *Metacitrus* 亜屬과 제 4 系列의 *Archicitrus* 亜屬으로 나뉘어 Tanaka (1961) 의 形態分類學的 体系 및 Kefford (1959) 의 flavanone 成分에 의한 亜屬 分類의 타당성을 認定할 수 있었다.

Flavonoid 分劃(換液Ⅱ); 이 分劃은 Nishiura 等 (1969), Albach 等 (1969) 및 Kamiya 等 (1972) 이 成分分類學的 研究에 주로 이용한 分劃으로, 本屬 植物 中の flavonoid 系 成分을 대부분 含有하고 있다.

本 研究에서 檢索된 成分은 22 개였으며, 이에 따라 種間的 類縁關係를 考察한 結果 (Fig. 4), GA 値 50 % 이상의 수준에서는 *tachibana*,

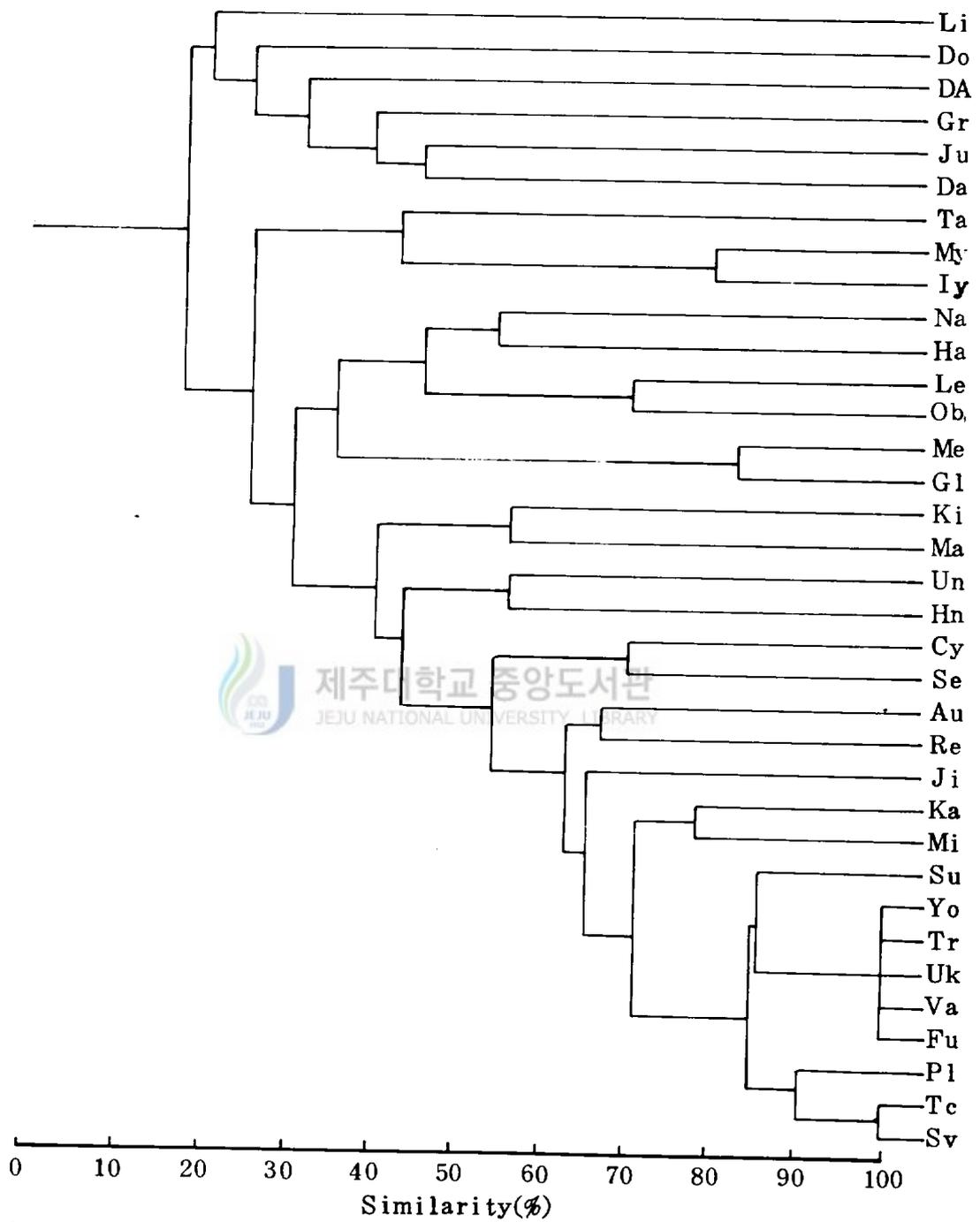


Fig. 4. Phenogram depicting relationships among the *Citrus* species and hybrids based on UPGMA clustering analysis of table 5

platymamma, *fukuhara*, *valencia*, *ukinori*, *trabita*, *yoshita*, *sudachi*, *cyathifera*, *reticulata*, *aurantium* 및 在来橘인 *suarissima* 와 *jinkyul* 이 그리고 交雜種인 *mineola*, *kara*, *seminole* 가 類縁關係를 갖고있을 뿐, 그 이외의 種들은 GA 値가 낮아, 類縁關係가 있다고 보기는 어려웠다. 그러나 PA 値가 50% 이상인 것으로는 *medioglobosa* 와 *glaberrima*, *miyauchi* 와 *iyo*, *obovoida* 와 *leucarpa*, *kassaka* 와 *natsudaidai*, *madurensis* 와 *kinokuni* 및 *unshiu* 와 *hanaju* 가 있었다. 따라서 TLC 에 의한 本屬植物의 flavonoid 系成分 檢索 만으로는 Tanaka 体系의 *Archicitrus* 亜屬 및 *Metacitrus* 亜屬 등의 수준을 인정하기 어려웠다. 그리고 몇개의 주된 flavonoid 系成分의 定性定量的인 組成研究로 *sinensioides* 亜屬과 *aurantium* 을 *Metacitrus* 亜屬에 속하는 것으로 報告한 Albach 等(1971), Nishiura 等(1971), Kamiya 等(1972) 의 研究 結果와 本 研究 結果는 一致하고 있었다.

그러나 flavonoid 分劃의 檢索은 種 相互間에 있어서의 含有成分을 定性定量的으로 比較할 必要性을 示唆하고 있는 것으로 思考되었다.

MeOH 可溶性 分劃(檢液 I 과 檢液 II 의 混液)이 分劃은 檢液 I 과 檢液 II 의 結果를 綜合한 것으로 前項의 두개의 分劃에서 檢索된 56 개의 成分을 形質로하여 綜合 處理하므로써 (Fig. 5) 다음과 같이 6 系列로 나눌 수 있었다. 제 1 系列은 *hanaju*, *platymamma*, *tachibana*, *reticulata*, *fukuhara*, *valencia*, *trabita*, *ukinori*, *yoshita*,

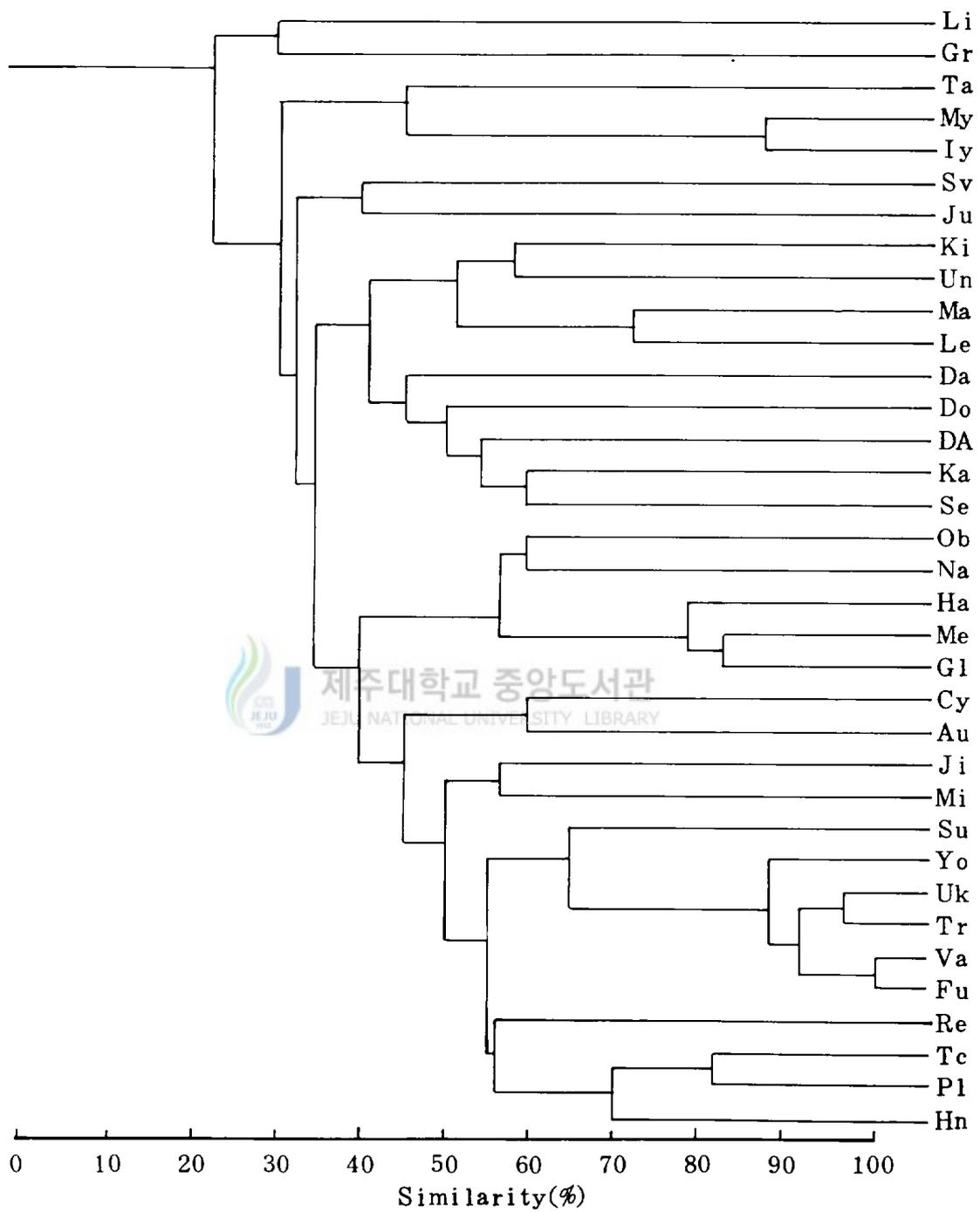


Fig. 5. Phenogram depicting relationships among the *Citrus* species and hybrids from table 4, and 5.

sudachi, *mineola*, *jinkyul*, *aurantium*, *cyathifera* 들로서 이
系列은 상술한 flavonoid 分劃에서의 제 1 系列과 거의 같으나,
suavissima, *unshiu*, *madurensis* 대신에 *sudachi*와 在来橘인 *jinkyul*
및 交雜種인 *mineola*가 포함된것이 다르다. 또한 flavonoid 分
劃에서 類縁關係가 높아, 同一種으로 취급한 *Sinensioides* 亜節은
jukuhara, *valencia* 만을 除外하고는 變種으로 分類되는 Tanaka 体
系에 가까왔으며 *suavissima* 와 *tachibana* 는 별개의 種으로 나
타났다. 제 2 系列은 *glaberrima*, *medioglobosa*, *hassaku*, *natsu*
daidai, *obovoidea* 들로서 이 系列은 상술한 두 分劃의 結果와 더불
어 Tanaka 의 節, 亜節로 나누는 体系보다는 Swingle 의 *paradisii*
種으로 보는 体系와 가까웠다. 제 3 系列은 在来橘인 *dangjeongkyul*,
doryonkyul 및 交雜種인 *seminole*, *kara* 들이었고, 제 4 系列은 *leio-*
carpa, *madurensis*, *unshiu*, *kinokuni* 들이었으며, 제 5 系列은 *tamu-*
rana, *miyauchi*, *iyo* 들이었으나 既存体制와의 比較檢討를 위해서는
계속적인 研究가 要望되었다. 그외 제 6 系列은 PA(Paired Affinity)
値가 낮아 系列化하기 어려운 種들이었다. 이상의 結果로 몰래
TLC 에 의한 成分檢索에는 flavonoid 系 成分뿐만 아니라, $CHCl_3$
可溶性 成分도 外形的인 分類를 考察하는데 有用한 資料가 되기는
하나 本 屬 植物처럼 分類學的으로 문제점이 많은 種들에 대해서
는 定性定量的인 檢索法과 그 成分樣相을 系列化하는 方法에 대한
研究가 계속되어야 할 것으로 思料되었다.

2. GLC에 의한 種間의 類緣關係

GLC에 의한 本 研究는 種分化에 따라 변화가 클 것으로 豫想되는 flavonoid系 成分의 定性定量的인 樣相을 類型別로 高찰하여 種間의 類緣關係를 糾明코자 하는데 意義를 두고있다. GLC를 行하는데 있어서 최적조건은 Table 2에 表示한 바와 같았고 이 조건에 따라 GLC를 行한 後 (Fig.6,7,8,9,10), GLC상의 각 peak는 保存維持 時間(tR)별로 모두 12개 群으로 표시하였으며 (Table 6), 이들 成分群의 量的인 關係를 種別로 polygonal diagram(Fig.11)으로 나타내었다. 이상의 結果를 Tanaka 및 Swingle의 体系와 比較하여 14系列로 나누고 (Table 7) 前項의 TLC에 의한 結果를 參考하여 考察한 바는 다음과 같다.

① *limonia* 系列 — 이 系列은 *limon*, *taitensis* (Swingle, 1914)에서, *limon*, *limonia*, *janbhiri* (Tanaka, 1924-41)를 거쳐, Swingle(1943)이 *limon*으로 그리고 Tanaka(1967)는 *Limonoides* 亜節로 分類하였고, Hodgson은 *Limonoides* 亜節중 *limonia*, *janbhiri*, *limettia*를 種으로 인정한 系列에 속하지만 本 研究는 *Limonoides* 亜節에 속하는 다른 種을 같이 試驗하지 않아, 亜節內的 相互關係는 알 수 없으나, 本 試驗에 使用된 本 屬 植物 中에서는 TLC 및 GLC에 의한 種間의 유연관계에서 獨立된 系列임이 確實視되었다.

② *grandis* 系列 — 이 系列은 Swingle(1943)이 *grandis* 單一種으로, Tanaka(1967)는 *Cephalocitrus* 節중 *Decumana* 亜節로 報告한 種들 中의 하나로 TLC 및 GLC 結果 獨立된 系列임이 확실하였다.

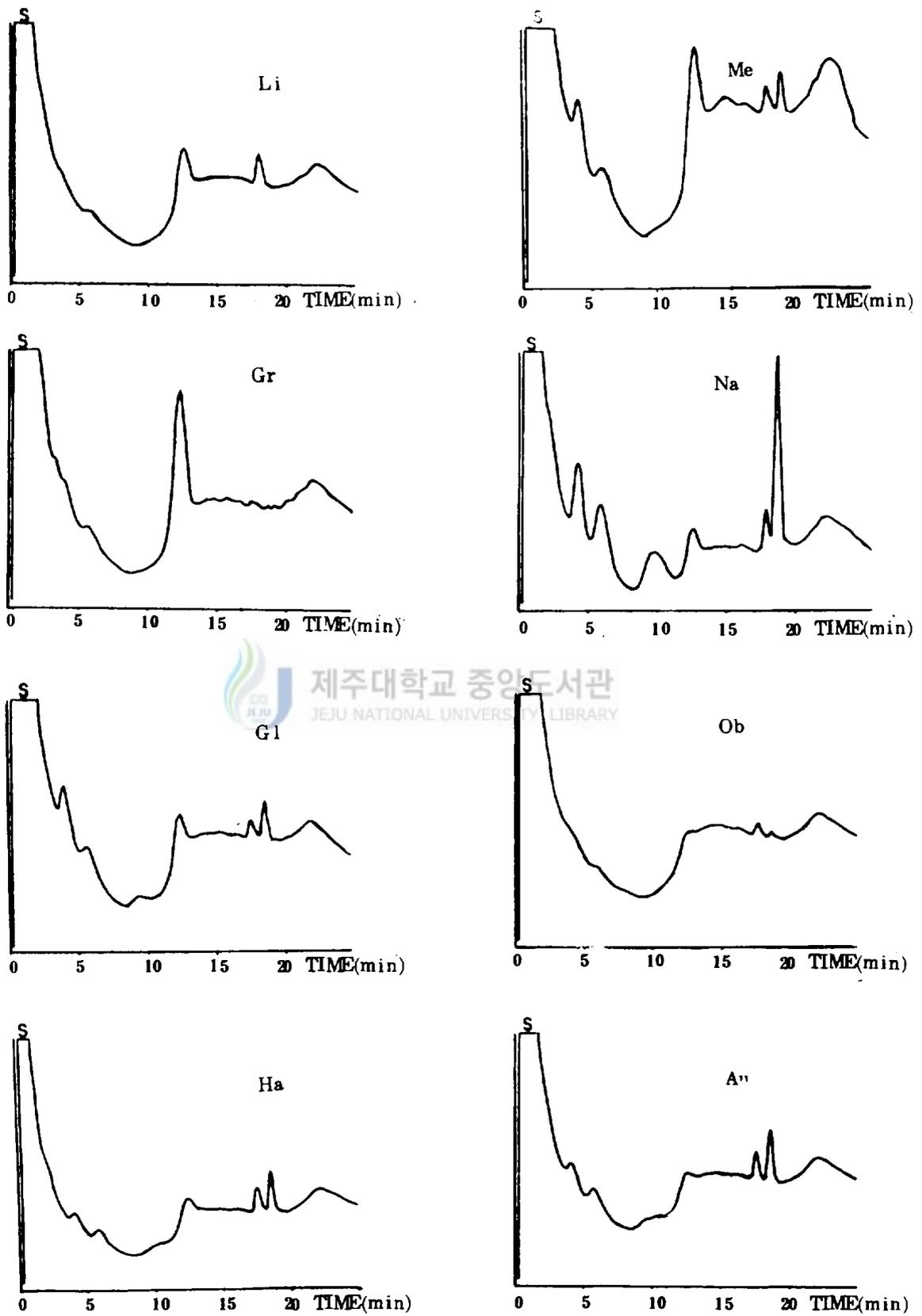


Fig.6. Gas liquid chromatograms of flavonoid fraction in the *Citrus* plants.

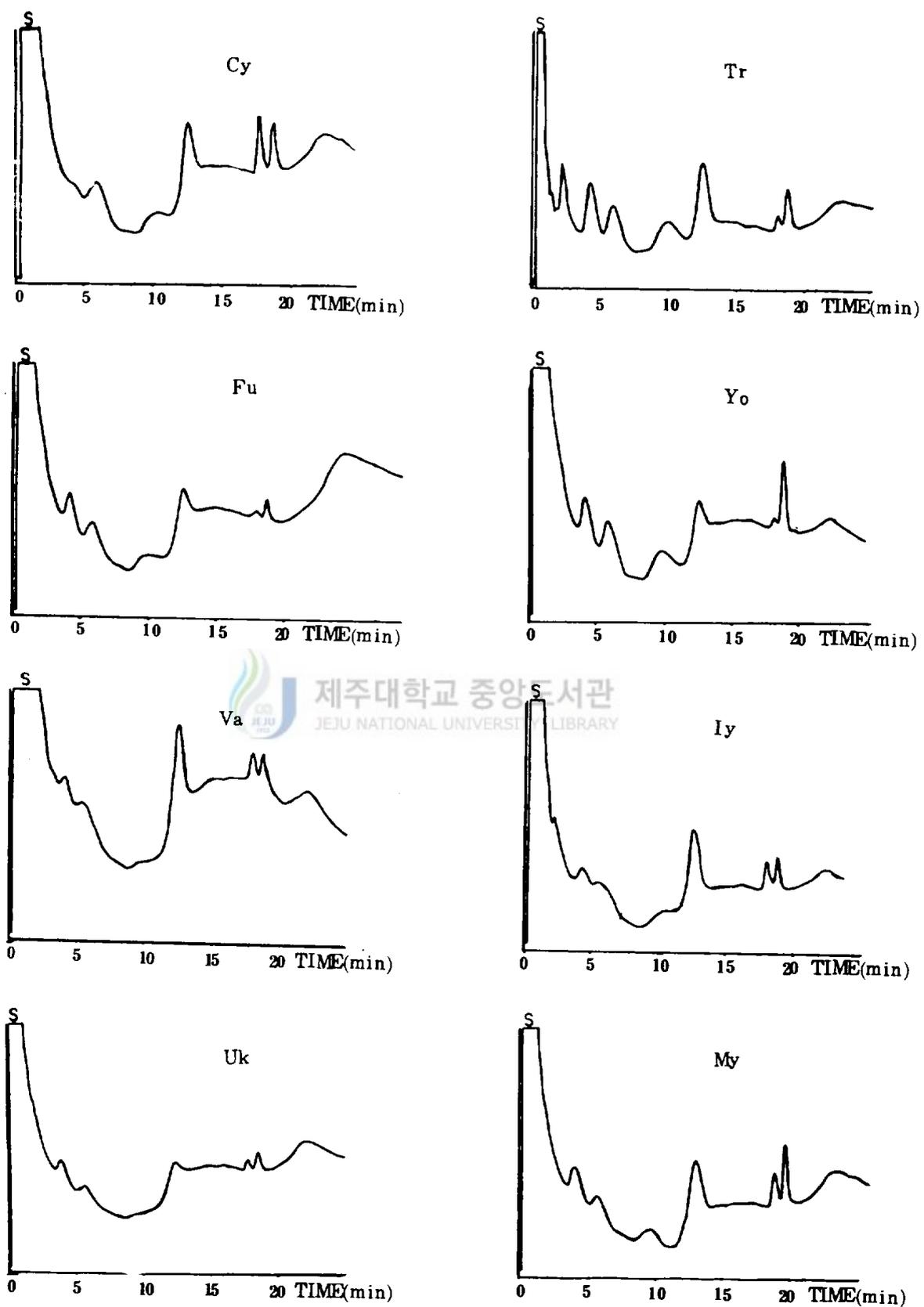


Fig.7. Gas liquid chromatograms of flavonoid fraction in the *Citrus* plants.

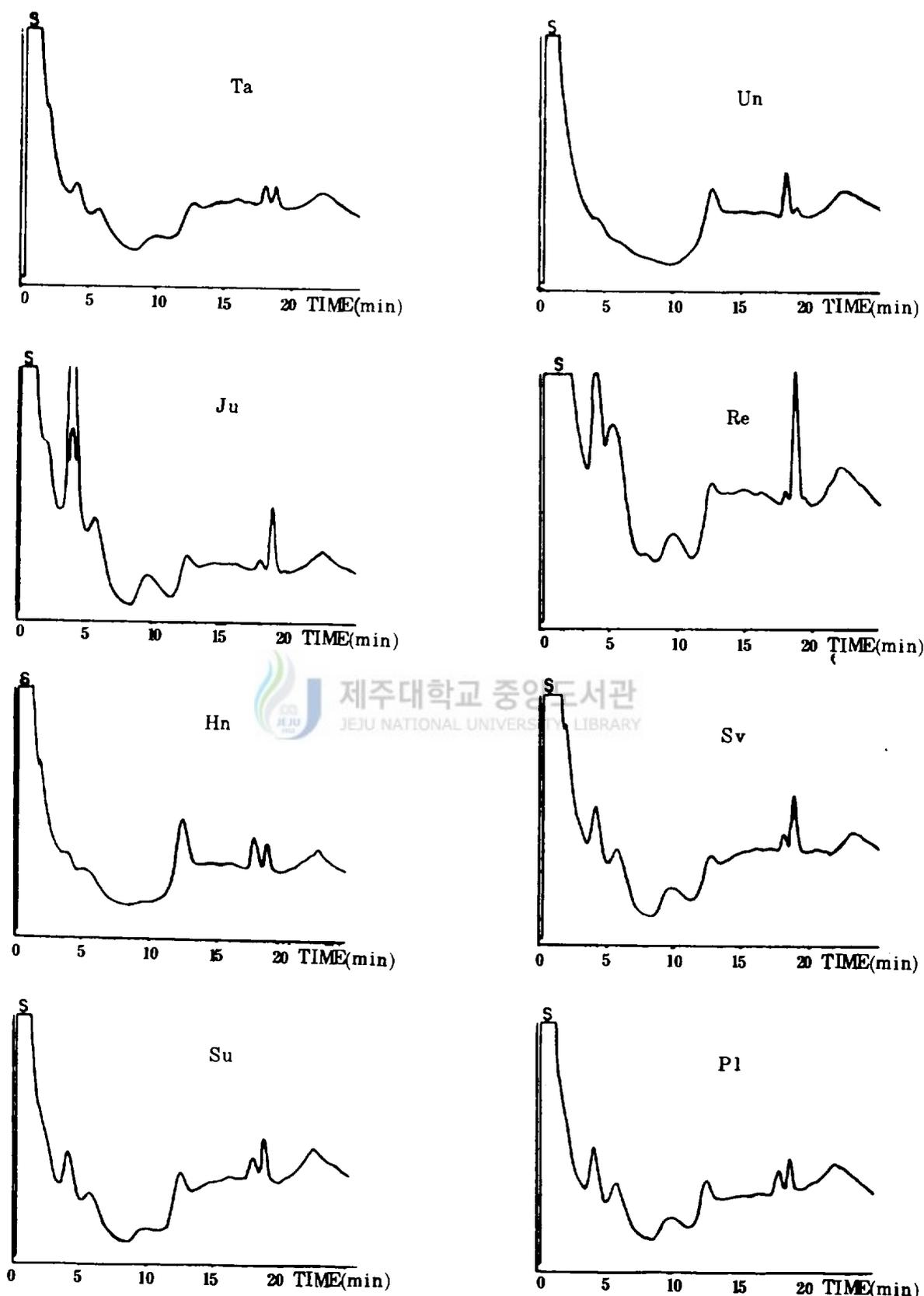


Fig.8. Gas liquid chromatograms of flavonoid fraction in the *Citrus* plants.

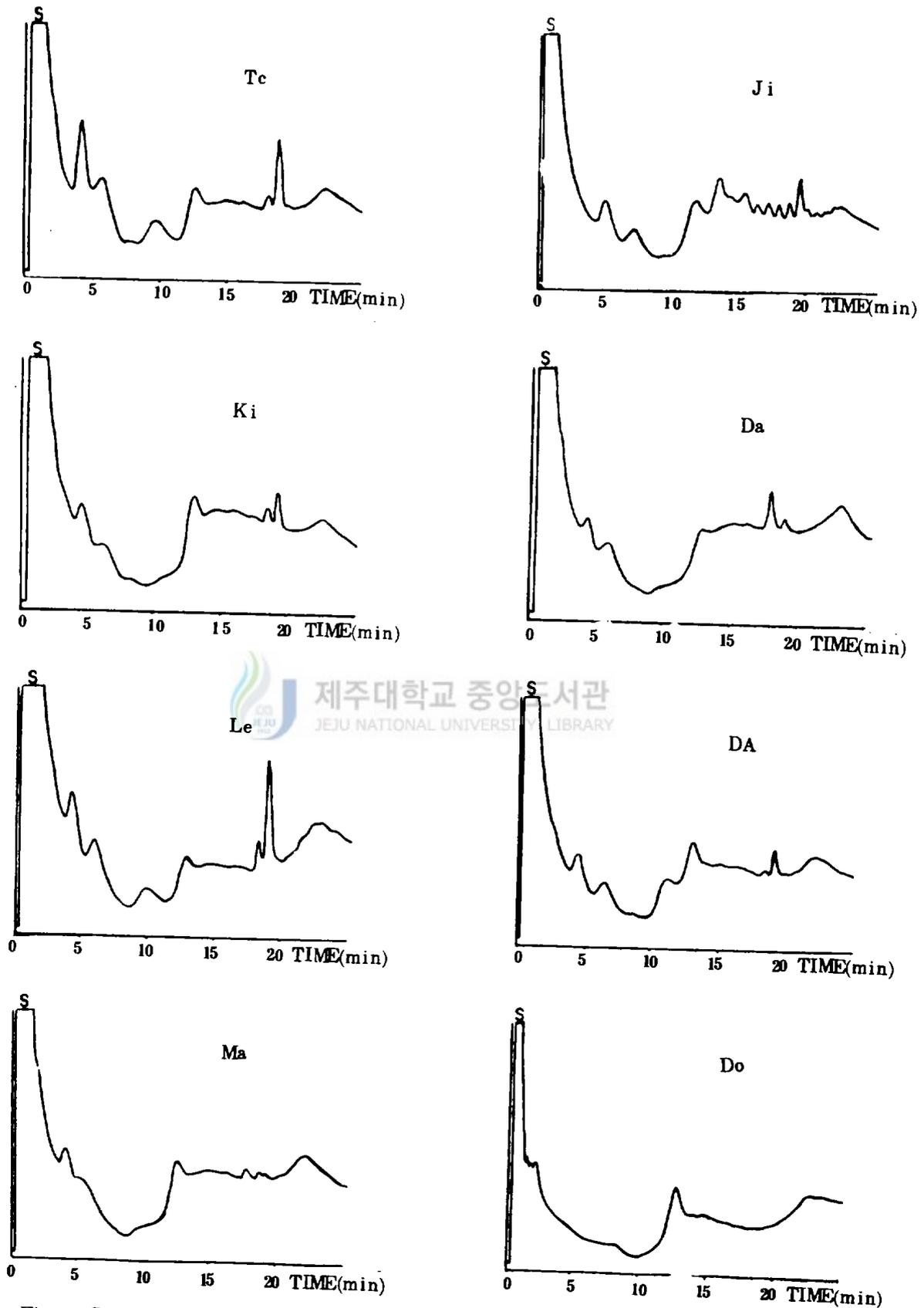
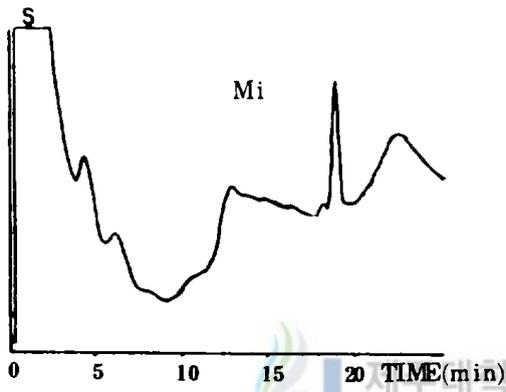
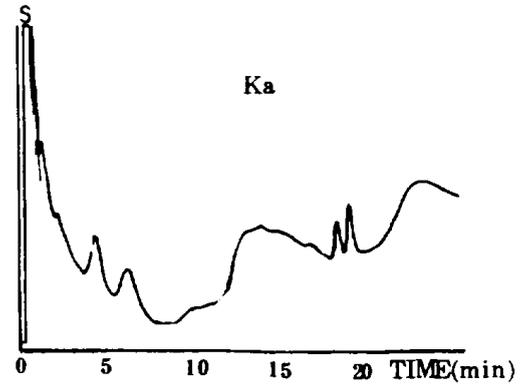
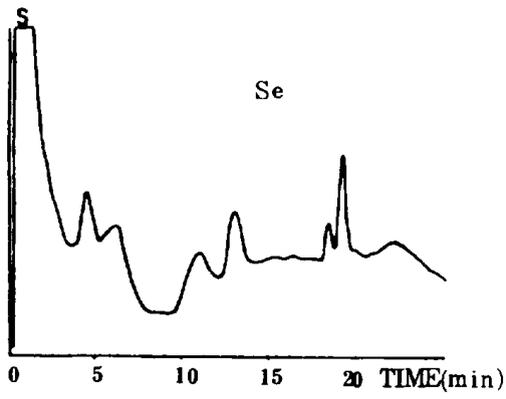


Fig.9. Gas liquid chromatograms of flavonoid fraction in the *Citrus* plants.



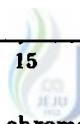

 제주대학교 중앙도서관
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig.10. Gas liquid chromatograms of flavonoid fraction in the *Citrus* plants.

Table 6. Retention time (tR) and relative peak height in the flavonoid fraction of *Citrus* fruit peels

Taxa	retention time											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Li	—	8	—	15	10	—	12	17	10	9	8	10
Gr	10	7	3	19	8	8	9	8	7	7	8	8
Gl	21	13	6	15	4	4	4	8	13	4	4	5
Ha	7	7	4	9	6	7	—	17	25	6	6	6
Me	15	9	3	18	7	7	—	10	13	6	6	8
Na	12	9	5	24	5	5	—	10	21	3	3	3
Ob	11	11	5	13	9	9	—	13	10	6	6	6
Au	9	10	6	9	6	—	6	16	23	4	4	4
Cy	9	14	9	16	3	—	3	18	16	4	4	5
Fu	18	17	11	17	4	—	4	7	13	3	3	3
Va	14	14	7	25	7	5	—	14	16	5	5	5
Tr	16	14	12	19	3	—	3	8	14	3	3	3
Uk	12	11	6	11	5	—	8	12	15	6	6	9
Yo	15	15	12	17	3	—	3	5	21	3	3	3
Iy	12	11	7	18	6	7	—	13	14	—	6	6
My	13	10	5	12	5	—	—	12	18	4	7	8
Ta	12	12	10	10	6	—	5	14	14	5	5	7
Ju	37	14	7	6	5	5	—	6	13	4	—	—
Hn	10	9	4	21	6	—	7	10	14	4	4	—
Su	18	13	7	12	4	4	—	10	17	5	5	5
Un	9	5	2	15	8	—	9	25	11	6	6	5
Re	21	20	5	6	5	—	6	6	20	5	5	6
Sv	13	13	10	8	4	—	5	10	19	6	5	7
Pl	16	12	7	7	5	—	7	12	13	7	7	8
Tc	22	13	8	7	5	—	5	8	19	5	4	4
Ki	11	7	3	10	9	9	9	10	13	6	—	5
Le	14	10	7	5	3	4	—	10	28	6	6	7
Ma	14	10	4	10	9	—	9	10	9	9	8	9
Se	15	13	9	9	—	5	7	10	19	5	5	3
Mi	13	8	5	8	5	—	5	7	24	7	7	11
Ka	13	12	8	8	6	5	—	10	13	4	4	8
Ji	11	8	10	12	10	7	8	8	8	5	5	7
Da	16	15	8	11	5	—	4	16	9	5	4	5
DA	13	10	4	13	9	—	9	9	13	7	6	17
Do	27	—	—	51	17	—	—	5	—	—	—	1

peak no. and retention time (tR); 1; 4.31, 2; 6.03, 3; 10.05, 4; 13.20, 5; 15.30, 6; 16.05, 7; 17.15, 8; 18.75, 9; 19.81, 10; 20.26, 11; 21.54, 12; 23.23

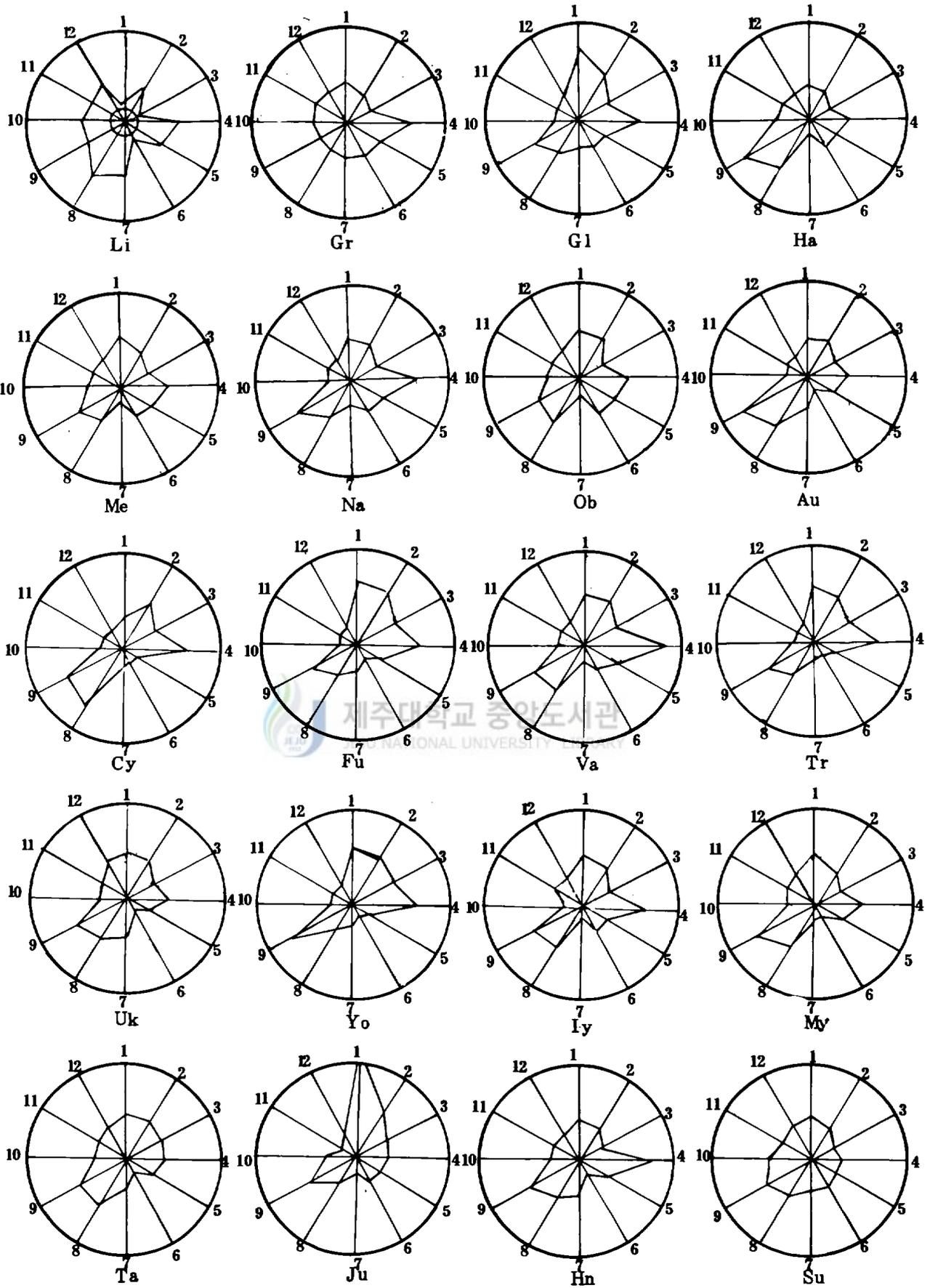


Fig.11. Polygonal representation of the flavonoid patterns in each of *Citrus* species.

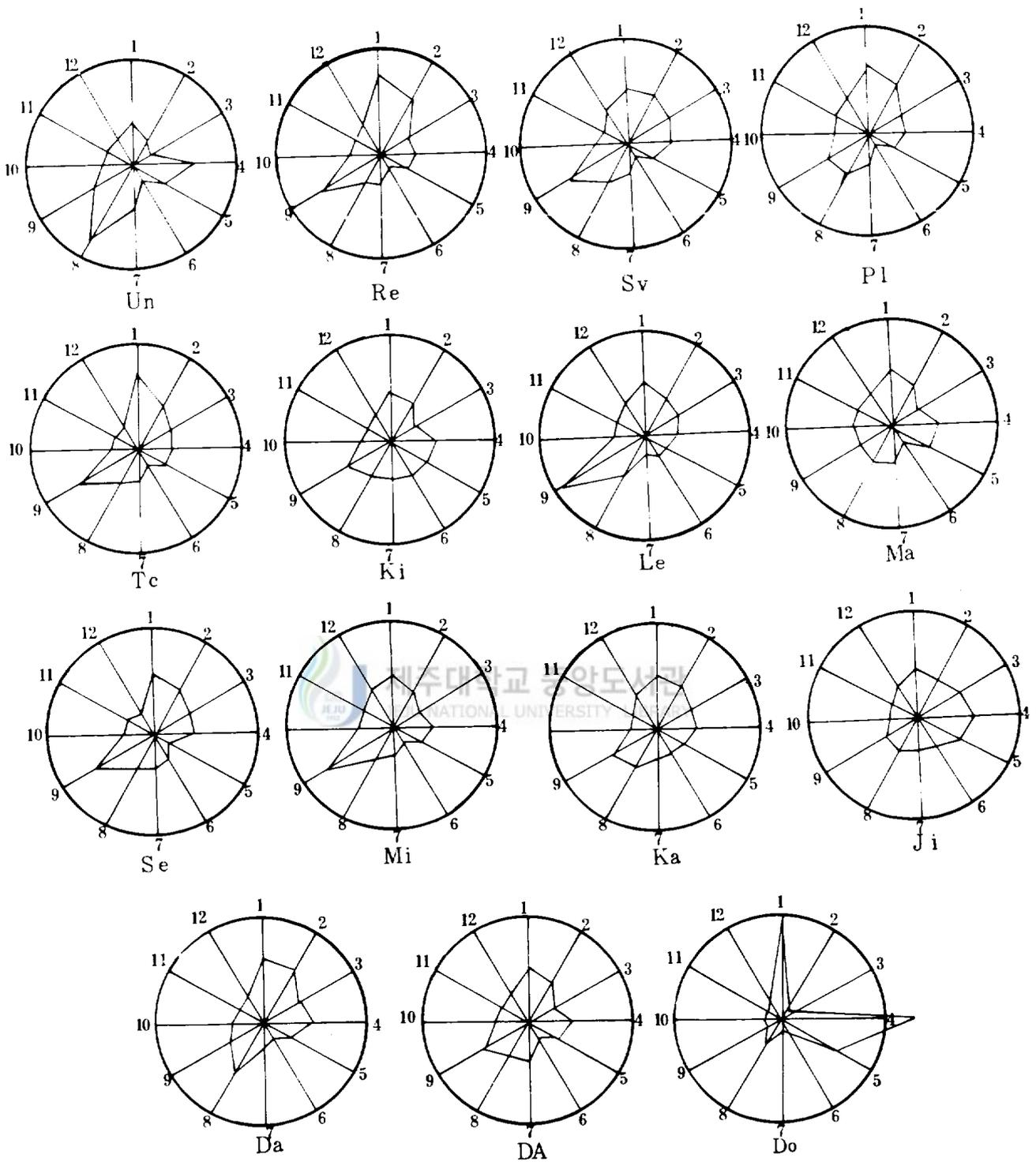


Fig.11(cont'd). Polygonal representation of the flavonoid patterns in each of *Citrus* species.

Table 7. The comparison of the chemical system with the morphological classification systems of the *Citrus* plants

No. of alliances	Taxa	Tanaka's		Swingle's
		Sect.	Subsect.	
1	Li	Citrophorum	Limonoides	limon
2	Gr	Cephalocitrus	Decumana	grandis
3	Gl, Ha, Me, Ob, Na	Aurantium	Intermedia Medioglobosa	paradisi
4	Au, Cy		Aurantioides	aurantium
5	Fu, Va, Tr, Yo, My, Iy, Uk, Ta		Sinensioides Osmocitroides	sinensis
6	Ju	Osmocitrus	Euosmocitrus	"ichang-aurantia hybrid"
7	Hn			"ichang-grandis hybrid"
8	Un	Acrumen	Eiacrumen	"reticulata clone"
9	a) Re, Tc, Se b) Sv, Le, Mi c) Pl, Ka			
10	Ki, Su			"hybrid"
11	Ma, DA	Pseudofor-		"reticulata
12	Da	tunella	Other gr.	hybrid"
13	Do			
14	Ji			

한편 flavonoid 分劃의 TLC 結果에서 GA 치는 40 % 정도로 낮으나, 在來橘인 dangyuja 및 junos와 類緣關係가 깊은 것은 特記할 만 하다.

③ *glaberrima*, *hassaku*, *medioglobosa*, *obovoidea*, *natsudaidai* 系列 - 이 系列은 Swingle (1943) 이 *paradisi* 單一種으로, Tanaka (1967) 가 *Cephalocitrus* 節의 *Intermedia* 亞節 및 *Aurantium* 節의 *Medioglobosa* 亞節로 나눈 種들이다. 이들의 GLC 樣相은 대체적으로 같기 때문에 Swingle 이 單一種으로 分類한 體系와 Tanaka 의 두개의 節로 나눈점은 인정하기 어려웠으나 部分的으로 *glaberrima* 와 *hassaku* 그리고 *medioglobosa* 와 *obovoidea* 및 *natsudaidai* 는 各各 다른 樣相을 정하고 있어서 Tanaka 體系에서의 種 수준은 인정할 수 있었다.

④ *aurantium*, *cyathifera* 系列 - 이 系列은 Engler (1896) 및 Swingle (1943) 이 *aurantium* 單一種으로, Tanaka (1961) 가 *Aurantium* 節, *Aurantioides* 亞節과는 뚜렷이 다른 樣相을 나타내고 있었다. TLC 의 結果도 *Medioglobosa* 亞節과는 類緣關係가 낮아 Swingle 의 *paradisi* 와 *aurantium* 으로 나눈 관계도 타당성 있음이 立証되었다.

⑤ *fukuhara*, *valencia*, *trobata*, *yoshita*, *miyauchi*, *iyo*, *ukumori*, *tamura* 系列 - 이 系列은 Swingle (1943) 이 *sinensis* 單一種으로, Tanaka (1961) 체계에 있어서는 *Aurantium* 節의 *Sinensioides* 亞節 및 *Osmocitrus* 亞節에 屬하는 種들이다. TLC 結果에서는 *fukuhara*, *valencia*

trobita, *yoshita*, *uhumori*가 같은 수준으로, *miyauchi*, *iyo*, *tanurana*가 같은 수준으로 나타났으며, 이 두系列은 높은 類緣關係를 나타내고 있었고, GLC에서도 역시 *miyauchi*, *iyo*, *tanurana*, *ukunori*가 같은 樣相을 띠고 있었다. 이 結果로 보면 Tanaka의 *Sinensioides* 亜節과 *Osmocitrus* 亜節은 인정되지 않았으며, Swingle의 單一種으로 分類하는 體系에 더 가까웠다.

⑥ *junos* 系列 - 이 系列은 Swingle의 *Papeda* 亜屬, *Papedocitrus* 節 *ichang - austera hybrid*에 속하고, Tanaka의 *Osmocitrus* 節, *Euosmocitrus* 亜節에 속하는 種중의 하나이다. GLC 結果는 *Euosmocitrus*에 속하는 *hanaju*와 *sudachi*와는 그 樣相을 달리 하고 있어서 Tanaka 體系를 인정하기 어려웠고, Swingle 體系의 경우도 雜種에서 어느 한 特性만이 表現된 것으로 보기는 어려웠다.

⑦ *hanaju* 系列 - 이 系列은 前項의 *junos* 系列과 같이 考察되었다.

⑧ *unshiu* 系列 - 이 系列은 Engler가 *nobilis*로 Swingle이 "hybrid", "reticulata clone"으로, Tanaka가 *Acrumen* 節, *Euacrumen* 亜節로 分類한 種 중의 하나이다. 本 研究에서, GLC 結果로는 獨立된 種으로 나타나고 있으나, TLC 結果로는 *reticulata hanaju*, *kinokuni* 등과 높은 類緣關係를 보이는 것으로 보아 Swingle의 體系를 잘 說明해 주는 것으로 考察되었다.

⑨ *reticulata*, *tachibana*, *suavissima*, *leiocarpa*, *platymamma* 系列 - 이 系列은 Engler가 *nobilis*로, Swingle이 *reticulata*

와 *tachibana* 로, Tanaka 의 *Acrumen* 節, *Microacrumen* 節
Citriodora 群 중 *kinokuni*를 除外한 種들로서 交雜種 中에는
seminole, *kara* 가 포함되어 있었다. GLC 結果를 보면 이 系列은
다시 *reticulata*, *tachibana seminole* 의 系列과, *suavissima*,
leiocarpa, *mineola* 系列 그리고 *platymamma*, *kara* 系列로 細分
되었다. 이러한 結果는 Swingle 이 *leiocarpa*를 hybrid 로 分類하
여 *suavissima*, *leiocarpa*, *mineola* 가 小系列을 이루었다는 것
을 除外하고는 Swingle 및 Tanaka 의 体系를 立証하기가 어려웠으며,
더욱 檢討가 要望되었다.

⑩ *kinokuni*, *sudachi* 系列 - 이 系列은 Swingle 이 *tachi-*
bana 와 *ichang - grandis hybrid* 로, Tanaka 가 *Acrumen* 節, *Micro-*
acrumen 節과 *Osmocitrus* 節에 속하는 種들의 系列이다. GLC 結
果는 Tanaka 体系를 說明하기 어려웠고, Swingle 体系에 있어서도
ichang - grandis hybrid 의 어느 成分이 *tachibana* 의 그것과 類似
하게 나타나는 것으로 說明하는 이외에는 계속 檢討가 要望되었다.

⑪ *madurensis*, *dangjeongkyul* 系列 - 이 系列은 Swingle 이
reticulata hybrid 로 Tanaka 가 *Pseudofortunella* 節로 分類한 *madurensis*
와 在來橘인 *dangjeongkyul* 이 속하는 節이다.

⑫ *dangyuja* 系列 - 學名未詳인 *dangyuja* 는 $CHCl_3$ 分割에서는
sudachi 와, flavonoid 分割에서는 外形적으로 유사한 *junos* 및
grandis 와 높은 유연관계를 나타내고 있었으나, GLC 結果는 獨
立된 系列로서 나타났다.

⑬ doryonkyul 系列 - 学名未詳인 doryonkyul 은 CHCl_3 分劃에서는 dangjeongkyul, kara, seminole 및 Metacitrus 의 Microacrumen 亜節과 높은 類緣關係를 보이는 반면, flavonoid 分劃의 TLC 및 GLC 의 結果는 獨立系列로 나타났다.

⑭ jinkyul 系列 - 学名未詳인 jinkyul 은 CHCl_3 分劃에서는 Archicitrus 亜屬과, flavonoid 分劃에서는 Microacrumen 亜節, sinensis 系列 및 sudachi 그리고 交雜種인 kara, mineola 와 類緣關係가 높은 것으로 나타났으나, GLC 結果, 獨立系列이라 思料되었다.

IV. Summary

Some of the *Citrus* plants cultivated in Jeju Island are studied on the composition of their flavonoid and related compounds for identifying their interspecific relationships and their taxonomical position in this paper. The phenogram obtained from TLC of chloroform soluble fraction is classified into five alliances similar to Tanaka's and Kefford's classifications, whereas that of flavonoid fraction is shown that their systems are not recognized except for a few classical units and species. The chemotaxonomical data from these two fractions are expected to be useful methods for their taxonomy in aid of analysing their composition quantitatively and arranging their chemical data systematically.

The flavonoid patterns of GLC by polygonal diagrams are classified into 14 alliances closely related to their morphological systems.

謝 辭

本 研究를 遂行함에 있어 細心한 指導와 鞭達을 아끼지 않으신 指導教授 金 昌 玫 博士님과 植物学科의 여러 教授님께 深甚한 謝意를 表하며, 機器分析에 協助하여 주신 太平洋化学 研究室 要 員들께 깊은 感謝의 뜻을 表합니다.



V. 参 考 文 献

1. Ahemed, E.M., R.A. Dennison, R.H. Dougherty and P.E. Shaw. 1978a. Flavor and odor thresholds in water of selected orange juice components. *J. Agr. Food Chem.* 26 (1) : 187-191.
2. _____, _____ and P.E. Shaw. 1978b. Effect of selected oil and essence volatile components on flavor quality of pumpout orange juice. *J. Agr. Food Chem.* 26 (2) : 368-372.
3. Albach, R.F. and G.H. Redman. 1969. Composition and inheritance of flavanones in *Citrus* fruit. *Phytochem.* 8: 127-143.
4. Coffin, D.E. 1971. A method for the isolation and identification of the flavanone glycosides of *Citrus* fruit juices. *J. Agr. Food Chem.* 19 (3) : 513.
5. Dinsmore, H.L. and S. Nagy. 1971. A rapid gas chromatography method for studying volatile carbonyls compounds from orange juice and their changes during storage. *J. Agr. Food Chem.* 19 (3) : 517-519.
6. Dryer, D.L. 1965. *Citrus* bitter principles. V. Botanical distribution and chemotaxonomy in the Rutaceae. *Phytochem.* 5: 367-379.
7. Gray, A.I. and P.G. Waterman. 1977. Coumarins in the Rutaceae. *Phytochem.* 17: 845-864.

8. Gross, J., M. Gabai and A. Lifshitz. 1972. A comparative study of the carotenoid pigments in juice of shamouti, valencia and washington oranges, three varieties of *Citrus sinensis*. *Phyto - chem.* 11: 303-308.
9. Guitto, A., P. Rodighiero, U. Quintily and G. Pastorini. 1976. Isoponcimarin; New coumarin from *Poncirus trifoliata*. *Phyto - chem.* 15: 348.
10. Ifuku, Y., H. Maeda and I. Katsuki. 1977. Effect of essential oil on the carotenoids content and flavor of satsuma mandarin juice. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi.* 24 (4): 166-170.
11. 岩政正男. 1976. 柑橘の品種. 静柑連. pp.19-40 .
12. Kamiya, S., and S. Esaki. 1971. Recent advances in the chemistry of the *Citrus* flavonoids. *J. Jap. Soc. Food Sci.* 18 (1): 38-49.
13. _____, S. Esaki and F. konishi. 1972. On narirutin, neoerio-citrin and veronicastroside in *Citrus*. *Agr. Biol. Chem.* 36 (9): 1461-1466.
14. Kesterson, J.W. A.P. Pieringer, G.J. Edwards and R. Hendrickson. 1964. Application of gas-liquid chromatography to the *Citrus* leaf oils for the identification of kinds of *Citrus*. *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* 84: 199-198.

15. Kim, M.H. and I.O. Huh. 1979. 濟州島 在來柑橘의 植物學的 研究(第四報) 在來柑橘의 分類學的 研究. 107-112.
16. Kinoshita, K. and S. Murase. 1971. Studies on the constituents of orange oil of *Citrus natsudaidai* Hayata. J. Jap. Pharm. 9 (10): 1105-1108.
17. Kobayashi, K., K. Nagao and S. Acuta. 1971. Studies on carotenoid pigments and color of fruit in Japan, part VI. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi. 24 (7): 357-361.
18. Lund, E.D., R.E. Berry, C.J. Wagner and M.K. Veldhuis. 1972. Quantative composition studies of water-soluble aromatics from orange peels. J. Agr. Food Chem. 26 (1): 685-687.
19. Macleod, W.D., W.H. Mcfadden and N.M. Buiques. 1966. Lemon oil analysis. II. Gas-liquid chromatography on a temperature-programmed long, open-tubular column. J. Food. Sci. 31: 591.
20. —————. 1968. Lemon oil analysis 3. Rapid, capillary gas chromatography with combined flow and temperature programming. J. Food Chem, 33: 436-437.
21. Matsuno, T. 1958!a. Studies on the components of *Citrus* species (Rutaceae). V. Components of fingered Citron(*Citrus medica* L. var *sarcodactylus* Swingle.) J. Jap. Pharm. 79 (4): 540-541.
22. —————. 1958 b. Studies on the components of *Citrus* species

- (Rutaceae). VI. Components of Tanikawa Buntan and Itoshima Bankan. J. Jap. Pharm. 79 (4) : 547-549.
23. Moshonas, M.G., E.D. Lund, R.E. Berry and M.K. Veldhuis. 1972a. Distribution of aqueous aroma components in the orange. J. Agr. Food Chem. 20 (3) : 688-690.
24. _____, P.E. Shaw and M.K. Veldhuis. 1972b. Analysis of volatile constituents from Meyer lemon oil. J. Agr. Food Chem. 20 (4) : 751-752.
25. Nagashima, T., T. Asari and T. Obara. 1975. Studies on the flavor and aroma of peel oil from *Citrus unshiu* irradiated with cathode ray. Nippon Shinkuhin Kogyo Gakkaishi. 22 (12) : 606-610.
26. Nagy, S. and H.E. Nordby. 1974. Fatty acids composition from *Citrus* juice sacs. Phytochem. 13: 153-157.
27. 中林敏郎. 1961a. 柑橘類 フラボノイドの研究 (その6) ネオヘスペリン, ナリンギン及び ポンシリンに 結合する 2 糖体の 構造. 農化. 35 (10) : 924-945.
28. _____. 1961b. _____ (その7). だいだい類 に含まれる フラボノイド 配糖体. 農化. 35. (10): 945 949.
29. Nishiura, M., S. Kamiya and S. Esaki. 1969. Flavonoids in *Citrus*

- and related genera, part I. Biol. Chem. 33(8): 1109-1118.
30. Nishiura, M., S. Kamiya and S. Esaki. 1971a. Flavonoids in *Citrus* and related genera, part II. Agr. Biol. Chem. 35(11): 1683-1690.
31. _____, _____ and _____. 1971b. Flavonoids in *Citrus* and related genera, part III. Agr. Biol. Chem. 35(11): 1691-1706.
32. Nordby, H.E. and S. Nagy. 1974. Fatty acids composition of sterol esters from *Citrus sinensis*, *C. paradisi*, *C. limon*, *C. aurantifolia* and *C. limettiodes* sacs. Phytochem. 13: 443-457.
33. Pieringer, A.P., G.J. Edwards and R.W. Wolford. 1964. The identification of *Citrus* species and varieties by instrumental analysis of *Citrus* leaf oils. Proc. Am. Soc. Hort. Sci. 84: 204.
34. Reuther, W., H.J. Webber and L.D. Batchelor. 1967. The *Citrus* Industry. Vol. I Centennial Public. Univ. Calif. pp. 358-386.
35. Scora, R.W. and S. Torrisi, 1966. Relation of taxonomic, climatic and tissue maturity factors to the essential oil constituents in leaves and fruits in the Aurantioideae. Proc. Am. Soc. Hort. Sci. 88: 262-271.

- 36 . Sneath, P.H.A. and R.R. Socal. 1973. Numerical taxonomy. W.H. Freeman and Co., San Francisco. pp. 214-244.
- 37 . Tada, M., K. Umeda, Y. Ifuku and M. Seiroihi. 1976. Studies on *Citrus* carotenoids, part X. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi. 23. (3) : 113-117.
- 38 . Tatum, J.H. and R.E. Berry. 1978. Flavonoids of the *Citrus* cultivar. calamondin and synthetic 2; B - dihydroxy chalcones. Phytochem. 17: 447-449.
- 39 . Umeda, K., M. Tada, Y. Ifuku and M. Seiroihi. 1977. Studies on *Citrus* carotenoids part XI. Estimation of blended ratio of juices by the measurement of carotenoid pattern. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi. 24 (1) : 13-18.
- 40 . Yokoyama, H. and M.J. White. 1965. *Citrus* carotenoids. VI. carotenoid pigments in the flavedo of sinton citrangequat. Phytochem. 5: 1159-1175.