

## 再録 リンゴ果汁中の有機酸とKの関係

山崎利彦・新妻胤次・田口辰雄

(秋田県果樹試験場)

### The relationship between organic acid and potassium content in apple juice

Toshihiko YAMAZAKI, Tanetsugu NIIZUMA and Tatsuo TAGUCHI

Akita Fruit-Tree Experiment Station, Daigo, Hiraka, Akita

#### Summary

1. The relationship between organic acid and potassium concentration in apple juice was studied.

2. Malic acid content in juice from Golden Delicious and Rall's apples was approximately 88% of total acids, and other organic acids such as acetic, formic and citric acids etc. were relatively small. Potassium was the dominant cation in apple juice, comprising 92% of total cations, while the rate of magnesium and calcium was 5.8% and 2.2% respectively.

3. pH-titration curve of apple (Golden Delicious) juice paralleled those obtained by titration of malic

acid.

4. High correlation was obtained between percentage of cation-bound acid and pH level in the juice, even when any correlation was not observed between free acid and potassium content.

5. The correlation coefficient of free-acid and potassium concentrations in fruit juice of Golden Delicious apple collected from 190 orchards was 0.51, and some what wide variation of pH level in collected juices might have lowered the correlation coefficient.

#### 緒言

果実内の酸含量の多少は食味や貯蔵性にとつて重要な要因であり、この酸含量は果実あるいは葉中K含量と密接な関係があるとされている<sup>1,2,6,11)</sup>。しかし、酸含量とKの間には常に密接な相関関係が認められるとは限らない。この研究はリンゴの果汁中の酸とKの関係をより明らかにするために行なつたものである。

#### 材料と方法

供試果は1968年に約190個所のゴールデン・デリシャス園と国光の肥料試験園から集めた。果実は洗滌後、果皮をつけたまま放射状に切り、ジュサーにかけたものをガーゼでろ過し、次に乾燥ろ紙でろ過して試験に用いた。

全酸はAmberlite-IR-120(H型)を通したのち、0.1N NaOHで滴定し、結合酸は全酸から遊離酸を差引いて得た。酸の分別はAmberlite-IR-120を通したのち、珪酸を用いてカラムグラフ法で行なつた。分別の方法は森ら<sup>7)</sup>の方法にしたがったが、1フラクションを4mlとした。遊離酸は10mlの果汁をとり、フェノールフタレ

ンを指示薬として0.1N NaOHで滴定し、滴定に要したmlを酸の量とした。pHはガラス電極により、またカチオンの分析はKについてはflame photometerで、CaとMgは原子吸光分光光度計(日立207型)によつた。

#### 結果

有機酸とカチオン組成 森ら<sup>8)</sup>は国光の果汁を用いて1フラクション2mlで分別し、13個のピークを得た。そのうち10種類のピークについては酸の種類を明らかにしている。第1, 2図の結果は1フラクション4mlであるため、分離は劣つたが、森らの結果から判定すると、リンゴ酸以外の酸としては酢酸、ギ酸、クエン酸と、国光ではそのほかにピルビン酸、オキザロ酢酸、フマル酸などであつた。リンゴ酸の占める比率は圧倒的に高く、国光では平均して86.1%、ゴールデン・デリシャスでは88.5%であつた。

果汁中のカチオンはゴールデン・デリシャスの果汁を用いてK, Ca, Mgについて測定した。Kは第4図でみられるように、760ppmから1,320ppmまでの変異が認められたが、第4図からピックアップした35点についての分析では、果汁100ml当たり2.2meから3.48meま

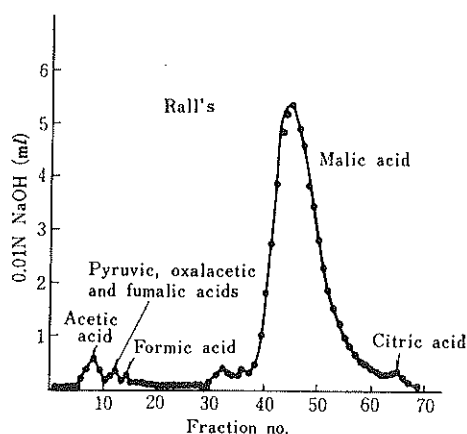


Fig. 1. The column chromatographic fractionation from juice of Rall's apple fruits.

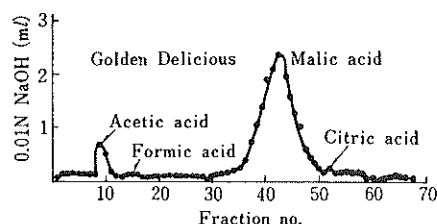


Fig. 2. The column chromatographic fractionation from juice of Golden Delicious apple fruits.

で変異が認められ、平均は 2.88 me で全カチオンの 92% であった。Mg の平均は 0.18 me で、5.8% にすぎず、Ca は平均が 0.07 me、全カチオンの 2.2% であった (第 1 表)。

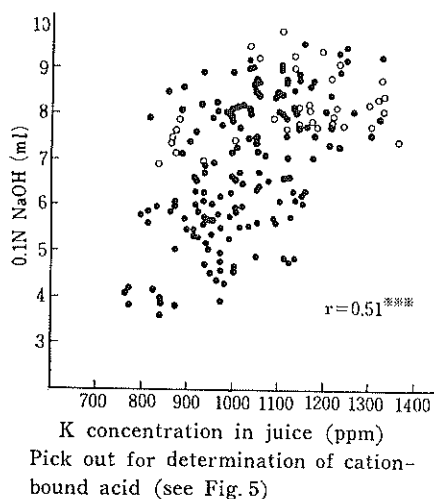


Fig. 4. The correlation between potassium concentration and acidity (free acid) of apple juice (Golden Delicious).

Table 1. The cation constituent in juice of Golden Delicious apples collected from 35 orchards.

| Cation    | Range (me/100 g) | Mean (me/100 g) | Rate of each element (%) |
|-----------|------------------|-----------------|--------------------------|
| Potassium | 2.20~3.48        | 2.88            | 92.0                     |
| Magnesium | 0.16~0.20        | 0.18            | 5.8                      |
| Calcium   | 0.05~0.10        | 0.07            | 2.2                      |

果汁の滴定曲線 果汁中の酸の大部分がリンゴ酸であり、カチオンの大部分は K であったことから、果汁の滴定曲線はリンゴ酸と K のそれに近いものと考えることができる。

第 3 図はリンゴ酸 (試薬 1 級) と果汁を 0.1 N NaOH で滴定した結果を示したものである。両者の緩衝曲線は非常に類似しており、pH 3.0~5.0 の範囲ではほとんど一致した。

果汁中の遊離酸と K 濃度との関係 1968 年産のゴールデン・デリシャスの果汁中 K 濃度と滴定酸度 (遊離酸) との間には第 4 図のような関係が認められた。相関係数は 0.51 であったが、予想されたより相関は低かったため、その理由を明らかにするために供試園の中から 35 点をえらび (第 4 図中の白丸)、結合酸と pH の関係を調査した。

結合酸と pH の関係 果汁中の全カチオンの中で占める K の比率は、第 1 表で示したように 92% におよぶことから、結合酸と K の関係が密接なことは当然であり

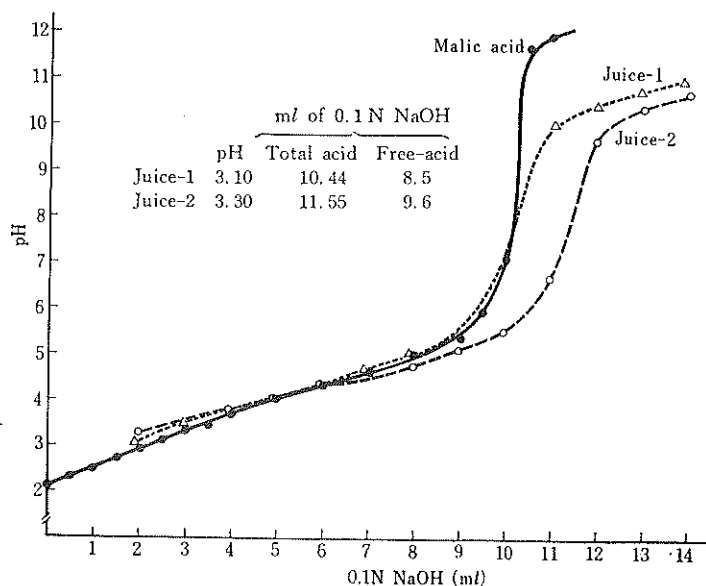


Fig. 3. Titration curves of apple (Golden Delicious) juice and malic acid.

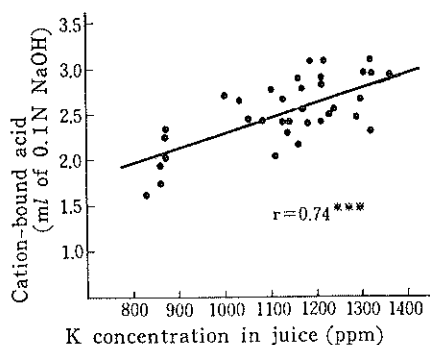
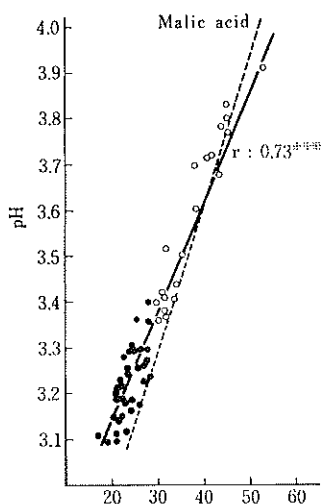


Fig. 5. The correlation between potassium concentration and cation-bound acid in juice when no correlation was observed between potassium concentration and free-acid (see Fig. 4)



Per cent of cation-bound acid of the total acid

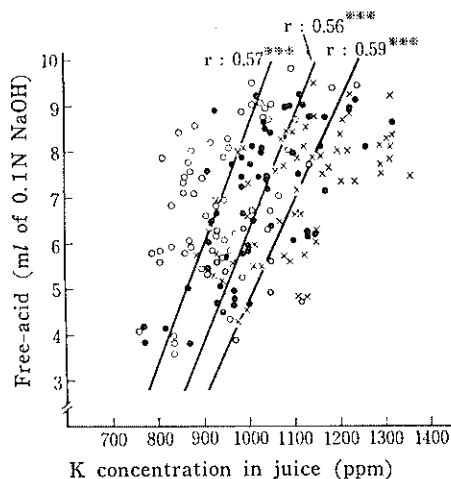
● : Golden Delicious

○ : Jonathan, Fuji and Starking

Delicious after storage

Fig. 6. The correlation between pH level and percentage of cation-bound acid in juice of Golden Delicious, Jonathan, Fuji and Starking Delicious apples.

(第5図), 0.74 の相関係数が得られた。pHは全酸の中で占める結合酸の比で定まるから、結合酸と pH の関係は非常に密接であつた (第6図)。第6図はゴールド・デリシャス以外に紅玉, フジ, スターキングなどの貯蔵後における調査結果もあわせて示したものである。この結果でみられるように、品種が異なつても同じ回帰線上に分布した。このことはどの品種でも主要な酸はリンゴ酸であることを示すものであろう。



○ : pH 3.10~3.17, ● : pH 3.18~3.22, × : pH 3.23<

Fig. 7. The correlation between potassium content and free-acid in juice of each pH levels (correlation coefficient for combined sample was 0.51\*\*\*)

滴定酸度, K および pH の関係 第4図の結果を3種の pH 範囲にわけてみると (第7図), それぞれの pH 範囲 3.10~3.17, 3.18~3.22, 3.23以上の相関係数は 0.57, 0.56, 0.59 と高くなり, pH 範囲が低下するにつれて回帰直線は左に移動した。すなわち, K 濃度と滴定酸度の関係を乱しているのは pH の変異であつた。言いかえると, 果汁の pH が一定であれば果汁中の K 濃度と滴定酸度との間には常に高い相関関係が見いだされるはずである。

### 考 察

リンゴ果実中の酸は, pH と滴定酸度のおそらくは両面からわれわれに酸味を感じさせ, また果汁の滴定酸度が高い果実は屈折計示度も高いので<sup>19)</sup> 果実の品質にとつて最も重要な要因の一つであるが, 果実の貯蔵力にも大きな関係を有するものと考えられている。

HULME<sup>4)</sup> が総説で述べているように, 収穫後の果実のエネルギー源としてはもつぱら有機酸が用いられ<sup>3,8,9)</sup>, 糖については貯蔵中にショ糖の減少はみられるが, 果糖, ブドウ糖の増加によつて補われるので, 糖全体の含量は果実の貯蔵生命が尽きる直前でも 20~30% 程度の減少にとどまるとされている。酸のこのような役割から, リンゴの品質の向上を考える場合に, 酸のコントロールは重要な意味を有するであろう。

リンゴの酸の種類は果実の発育段階によつても, また品種によつても異なり<sup>4)</sup>, さらに Jonathan spot のような生理障害果ではクエン酸が高まる事実も報告されてい

るが<sup>10)</sup>、成熟果の酸の大部分はリンゴ酸であることはよく知られている<sup>7,8,10,11)</sup>。また、滴定酸度とKの関係について、EAVES<sup>1)</sup>は葉中K含量との間に正の相関々係を認め、WILKINSON<sup>11)</sup>は両者の関係について考察し、Kよりも酸の生成が先行するのか、あるいはKの増加がまず起り、それにひきつづいて酸が生成されて一定のpHが維持されるのか、おそらく後者であろうと述べている。このメカニズムについてはまだ明らかにされていないが、Kが酸の増減に主導的な役割を果たしていることは疑いのないところであろう。EAVES<sup>1)</sup>によればCaは酸を減少させるが、それはCaの増大によつてKが低下するためであろうとしている。水耕による試験結果でもKの供給低下によつて酸は著しく減少したが<sup>9)</sup>、砂耕の紅玉のCa吸収量を制限しても、酸含量に対して一定の効果は認められなかつた<sup>12)</sup>。

成熟果の果汁の緩衝系は他の研究者の結果<sup>11)</sup>もあわせ考えれば、ゴールデン・デリシャス、国光、紅玉、旭、祝ではリンゴ酸とKの単純な系とみてよく、フジ、スターキングなどについても第6図の結果からおそらく同様であろうと考えられる。

この試験で、ゴールデン・デリシャスは収穫期がほぼ同じく、収穫後の冷蔵条件も同じであつたが、果汁のpHにはかなりの変異がみられ、そのために遊離酸とK濃度との相関々係は予想されたより低かつた。品質の向上や貯蔵力を増大する立場からすれば、栽培技術で果実酸をコントロールすることが望ましいが、この立場からすれば、pHのばらつきの原因を明らかにすることが今後必要となろう。またKの葉面(果面)散布などによつて、遊離酸を変化させる試みも興味はあるが、かなり複雑な問題であろうと推定される。

### 摘 要

1. この研究はリンゴの果汁中の有機酸とKの関係を明らかにするために行なつたものである。
2. ゴールデン・デリシャス、国光の果汁中の有機酸の約88%はリンゴ酸であり、他にごく微量の酢酸、ギ酸、クエン酸などがみられた。リンゴの果汁中のカチオンの約92%はKであり、Mg、Caはそれぞれ5.8、2.2%であつた。
3. ゴールデン・デリシャスの果汁の滴定曲線はリンゴ酸のそれとよく一致した。
4. Kと遊離酸の間に密接な関係が認められない果汁でも、結合酸とpHの間には高い相関々係が認められ、リンゴ酸を滴定して得られた結果とよく一致した。
5. 190個所のゴールデン・デリシャス園から集めた果汁の遊離酸とK濃度との間には0.51の相関係数が認

められたが、相関係数を低くした要因はおもにpHの変異であつた。

### 引用文献

1. EAVES, C. A., and J. S. LEEF. 1955. The influence of orchard nutrition upon the acidity relationships in Cortland apples. *J. Hort. Sci.* 30: 86—95.
2. FISHER, E. G., and S. S. KWONG. 1961. The effect of potassium fertilization on fruit quality of McIntosh apple. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 78: 16—23.
3. FLOOD, A. E., A. C. HULME and L. S. C. WOOL-TORTON. 1960. The organic acid metabolism of Cox's Orange Pippin apples. I. Some effects of the addition of organic acids to the peel of the fruit. *J. Exp. Bot.* 11: 316—334.
4. HULME, A. C. 1958. Some aspects of the biochemistry of apple and pear fruits. *Adv. Food Res.* 8: 297—413.
5. KIDD, F., C. WEST, D. G. GRIFFITHS and N. A. POTTER. 1951. Metabolism of malic acid in apples. *J. Hort. Sci.* 26: 169—177.
6. 森 英男・山崎利彦. 1960. りんごのK栄養に関する研究。(第1報) 水耕培養したりんご樹の生育および果実に対するK供給量の影響. 東北農試研報. 18: 44—56.
7. 森 健・村岡信雄・部 花雄. 1967. 果実の有機酸組成に関する研究. 日食工業誌. 14(5): 187—192.
8. ————. 1968. リンゴ国光の貯蔵中における有機酸の変化について. 農食研報. 23: 29—31.
9. NEAL, G. E., and A. C. HULME. 1958. The organic acid metabolism of Bramley's Seedlings apple peel. *J. Exp. Bot.* 9: 142—157.
10. RICHMOND, A. E., D. R. DILLEY and D. H. DEWEY. 1964. Cation, organic acid, and pH relationships in peel tissue of apple fruits affected with Jonathan spot. *Plant Physiol.* 39: 1056—1060.
11. WILKINSON, B. G. 1958. The effect of orchard factors on the chemical composition of apples. II. The relationship between potassium and magnesium in the fruit. *J. Hort. Sci.* 33: 49—57.
12. 山崎利彦・森 英男・横溝 久・福田博之. 1962. Bitter pitの発生と無機栄養との関係。(第1報) Bitter pitの発生に及ぼすCaおよびNの影響. 東北農試研報. 23: 153—161.
13. ———・新妻嵐次・田口辰雄. 1969. ゴールデンの栄養診断. 昭 44 寒冷地果樹に関する試験研究打合せ会議資料. pp. 129—130. 園試盛岡支場編.