

温州ミカン品質判定の簡易化に関する研究(第1報)

誌名	園藝學會雜誌
ISSN	00137626
著者名	大城,晃 石田,隆
発行元	園藝學會
巻/号	42巻4号
掲載ページ	p. 389-397
発行年月	1974年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



温州ミカン品質判定の簡易化に関する研究 (第1報)

遊離酸とpH値との関係

大城 晃・石田 隆

(静岡県柑橘試験場)

Studies on the Simplification of Quality Evaluation of Satsuma
Mandarin (*Citrus unshiu* MARC.)

I. Relation between pH Value and Free Acid Contents of Satsuma Mandarin

Akira ŌSHIRO and Takashi ISHIDA

Shizuoka Citrus Experiment Station, Shimizu, Shizuoka

Summary

A research work was conducted to find out the ability of pH meter value applying simplified physical method in stead of a chemical method applying the titrated acid contents in Satsuma mandarin fruit.

Then nitrogen, phosphate, potassium and combined acid contents in fruit juice were measured to research the causes of their dispersions as well as a relation of pH value and titrated acid contents, and an analysis of these relations was tried.

In addition to that, in order to know if sense factor to acidity is influenced by pH or by free acid contents, citric acid and potassium citrate were mixed and the organoleptic test was carried out. And the relation of acidity between pH and free acid contents was investigated.

The results were as follows :

1. In case of applying the regression straight line and the second regression curved line to estimate free acid contents from pH value, an error of about ± 0.2 — 0.3% acid contents was measured. Therefore it is difficult to estimate exactly the relation.

2. A high positive correlation coefficient in the regression line was recognized in the relation between pH value and combined acid contents/free acid contents.

In any area or strain of satsuma mandarin, the slope and the constant articles agreed almost respectively.

3. The residual free acid % in the relation of pH and free acid contents was larger in order of phosphate, nitrogen, potassium, combined acid and particularly when the combined acid, potassium contents were increased, the positive residual was caused, and when they were decreased, the negative residual was given rise.

4. A high positive correlation was obtained between the combined acid contents and the potassium contents. Particularly in sweet summer orange the correlation coefficient was 0.922.

5. A low negative correlation was obtained between the free acid and nitrogen contents. The free acid contents could only explain as much as about 23% (at the coefficient of determination $R^2=0.233$) in N,P,K contents in fruit juice.

6. Particularly 0.64, a high positive correlation coefficient value was obtained between pH and nitrogen contents.

The determination coefficient of 0.51 for pH value was obtained by nitrogen, phosphate and potassium contents, therefore pH value could explain about a half by the nitrogen, phosphate, potassium contents.

7. At the same citric acid content, when citric potassium was added more, the

acidity was softened a little.

At the same pH value, high citric acid contents strengthened acidity naturally.

So far as this experiment was conducted, even if pH value was changed by additional citric acid potassium, the influence of the free acid contents on acidity was greater than that of pH value.

緒言

近年、ミカン栽培では、収量本位より品質本位に移り変わろうとしている。一方、産地の層化と出荷果実の味の均質化などの品質管理の目的のため、ますます果実分析がひん繁になる傾向が予想される。

ミカンの品質は主として、果実中の有機酸含量および糖含量に依存しているとされ、現在、収穫現場あるいは試験研究機関における品質管理、品質評価において有機酸含量は、滴定酸量、糖含量は屈折計示度により測定されている。ミカンにおいては、糖の濃度変動より、酸の変動が著しく大きいため、ミカンの食味は、酸によつて、左右される割合が非常に大きいと考えられる。品質評価をする場合の基準として、酸の定量がますます多く、その必要性も増してくるであろう。さて、有機酸含量の定量方法としての従来の滴定法のような化学的手法では、繁雑さあるいは熟練度が要求される。また、膨大な果実分析は、現場分析としては、好適とはいえないので、より簡易な物理的測定法である pH 値による代替の可能性を追求しようとした。

一方、ミカンの嗜好性を支配する酸味の感応因子は、酸の濃度より水素イオン濃度によるとされ、これとは逆に、水素イオン濃度のみでも説明できないとされている(3, 4, 9)。

そこで、水素イオン濃度、すなわち、pH 値と滴定酸量の関係を知るとともに、pH 値あるいは遊離酸が果汁中結合酸および N, P, K とどのような関係にあるのかも知るため、以下のような試験を試み、二、三の知見を得たので報告する。

材料および方法

実験 I. 果汁の pH 値と遊離酸について

静岡県清水市庵原における標高の異なる 3 地域 {草ヶ谷 (平坦地), 山切 (40 m), 吉原 (280 m)} から、杉山および在来系の成木の供試樹をそれぞれ、5 本選び、pH 値と遊離酸との関係については、供試樹 5 本から、それぞれ 1 本当たり 15 果を 12 月 1 日に採集した。また、pH 値と結合酸/遊離酸との関係、果汁中無機成分濃度と果実品質との関係について、供試樹 3 本から 1 本当たり 6 果ずつを、11 月 20 日に、採集して分析に供した。

なお、静岡県由比農協で 1973 年 5 月 24 日に出荷した甘ナツカンをも試料とした。

採集した果実を 1 個ずつ手で絞り、ガーゼでろ過し、遠心分離して、上澄液を供試した。遊離酸は、0.156 N-NaOH で中和点を pH 8.4 として、滴定し、クエン酸として算出した。

N は、セミ-マイクロケルダール法、P は、モリブデン酸ブルー法、K は、炎光光度計により定量した。全酸は、Amberite-CG-120 (H 型) を通したのち、0.156 N-NaOH で滴定し、結合酸は、全酸から遊離酸を差し引いて得た。pH は、日立-掘場 F-5 型 pH メーターを用いて測定した。測定精度は、 ± 0.01 pH である。

データの解析には、遊離酸、結合酸および pH を目的変数 (y) とし、N, P および K を説明変数 (x) にして、一般重回帰分析を行なった。この計算は、静岡県電子計算課に依頼した。

実験 II. クエン酸とクエン酸カリ混合による遊離酸と pH 値との酸味について

クエン酸とそのカリ塩の溶液を組み合わせて混合し、その混合溶液のなかから、遊離酸と pH の測定値より酸味評価に適当と思われる組み合わせを選抜し、その溶液にしよ糖を 8 g/100 ml 添加して、官能検査に供試した。

遊離酸と pH の異なる 4 種の混合溶液を一組にして 1 回の検査試料とし、全部で 6 組に分け官能検査を行ない、それぞれを官能検査 A, B, C, D, E, F とした。パネル人員は A, B, C が 9 人、D, E が 8 人、F が 3 人である。検査方法は Scheffé の一対比較法の変形である浦の分析法 (11, 25) に従った。

実験結果

実験 I. 遊離酸、結合酸および pH と N, P, K との相互関係

地域別、系統別の pH 値と遊離酸 図 1 は、11 月 20 日採集の pH と遊離酸との散布図で、直線回帰において、 $r = -0.857$ であり、高い相関係数を示す。

地区および系統別の結果は、第 1 表の通りで、相関係数 r 、回帰係数 b_1 、定数項 b_0 もかなり異なり、単回帰での均一な相関は認め難い。

pH と遊離酸間の信頼限界 図 1 にみられるように、pH と遊離酸の関係はばらつきも非常に大きいように感じられる。そこで、各地区、各系統における母回帰式 $Y_0 = b_0 + b_1 x$ の 95% の信頼区間

$$\eta = Y_0 \pm t(fe, \alpha) \sqrt{(1/n + D_0^2) V_e}$$

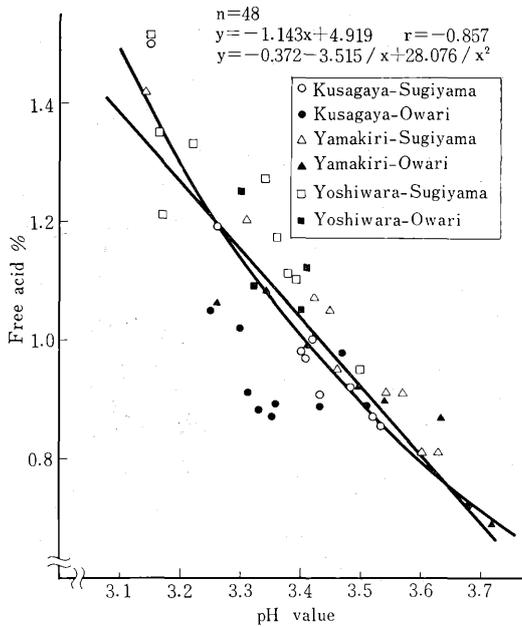


Fig. 1. Regression curve between pH value and free acid contents (Nov. 20 th., harvesting)

と、特定の x_{01} を持つ、新しいサンプルの y_0 の 95% の存在範囲

$$y_0 = (b_0 + b_1 x_{01}) \pm (f_e, \alpha) \sqrt{(1 + 1/n + D_0^2) V_e}$$

の各式 (7, 12) から、pH 値が、3.0, 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 4.0 のときの遊離酸の回帰推定値 Y および、そこでの母平均 η_0 および観測値 y_0 の 95% 信頼区間を第 2 表に示した。相関係数の一番小さい草ヶ谷-杉山と大きい吉原-杉山および全体の回帰分析だけにしてはかは

Table 2. Population mean η_0 and 95% confidence section of observation value y_0

	x_1	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
Kusagaya-Sugiyama	$Y_0 = -0.602x + 3.034$	1.23	1.11	0.99	0.87	0.75	0.63
	Upper limit of η_0	1.33	1.17	1.02	0.89	0.79	0.70
	Lower limit of η_0	1.13	1.04	0.95	0.84	0.70	0.55
	Upper limit of y_0	1.47	1.34	1.21	1.09	0.97	0.86
	Lower limit of y_0	0.98	0.88	0.76	0.64	0.52	0.39
Yoshiwara-Sugiyama	$Y_0 = -0.934x + 4.223$	1.52	1.29	1.05	0.82	0.58	0.35
	η_0 U	1.57	1.31	1.07	0.85	0.64	0.43
	η_0 L	1.47	1.25	1.03	0.78	0.52	0.26
	y_0 U	1.71	1.47	1.23	1.00	0.77	0.54
	y_0 L	1.33	1.10	0.87	0.63	0.39	0.14
Total	$Y_0 = -0.893x + 4.068$	1.39	1.21	1.03	0.85	0.67	0.50
	η_0 U	1.42	1.23	1.04	0.86	0.69	0.53
	η_0 L	1.36	1.19	1.02	0.84	0.66	0.46
	y_0 U	1.62	1.44	1.26	1.09	0.91	0.73
	y_0 L	1.16	0.93	0.80	0.62	0.44	0.26

Table 1. Simple correlation between pH value and free acid contents. (Dec. 1th. harvesting)

Area	Strain	n	r	Regression equation
Kusagaya	Sugiyama	45	-0.641	$y = -0.604x + 3.038$
	Owari	45	-0.724	$y = -0.708x + 3.362$
Yamakiri	Sugiyama	45	-0.831	$y = -0.981x + 4.420$
	Owari	45	-0.816	$y = -0.852x + 3.894$
Yoshiwara	Sugiyama	45	-0.906	$y = -1.175x + 5.044$
	Owari	45	-0.828	$y = -0.934x + 4.220$

割愛した。

一方、全体の回帰式 $y = -0.893x + 4.068$ の回帰推定値 Y_α の個々の残差遊離酸 e_α と各地区、各系統の pH との関係进行调查したところ、全体の回帰推定値 Y_α からの e_α は、 $\pm 0.3\%$ も見られるものも多々あり、 $\pm 0.2\%$ のものは、かなりの割合を占めると思われた。また、各地区各系統でも同様であつた。

pH 値が低い部分でばらついている吉原-杉山、吉原-在来の回帰式と Y_α とでは、負の傾斜、高い部分でばらついている草ヶ谷-杉山、草ヶ谷-在来の回帰式と Y_α とでは、正の傾斜を示した。

pH と結合酸/遊離酸との関係 横軸に結合酸/遊離酸を、縦軸に pH をとつてプロットした散布図が図 2 である。各地区-各系統での回帰式を第 3 表に示したが、相関係数 r も非常に高く、傾斜 b_1 、定数項 b_0 もほとんど一定であつた。

甘ナツカン ($n=21$, $\bar{x}=0.318$, $\bar{y}=3.42$) では、 $y = 2.926 + 1.541x$, $r=0.922$ を示した。

残差遊離酸 e^α について 図 1 の単回帰からの残差

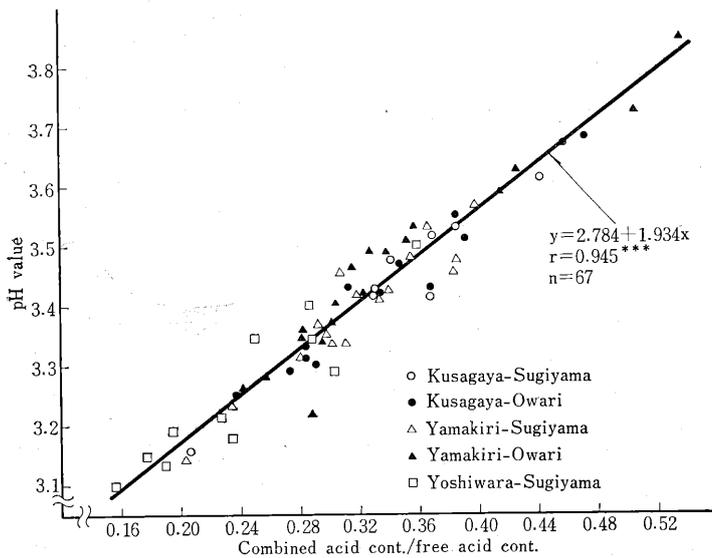


Fig. 2. Relation between pH value and combined acid cont./free acid cont.

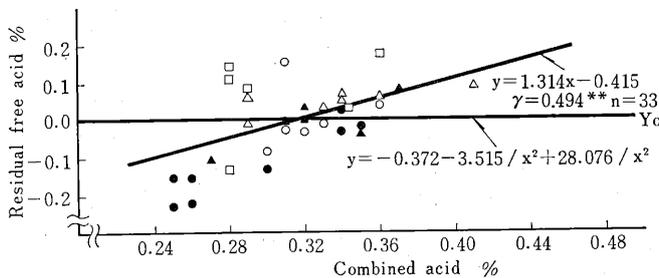


Fig. 3. Relation between the residual free acid % (the actual measurement value-the theory value) and the combined acid %.

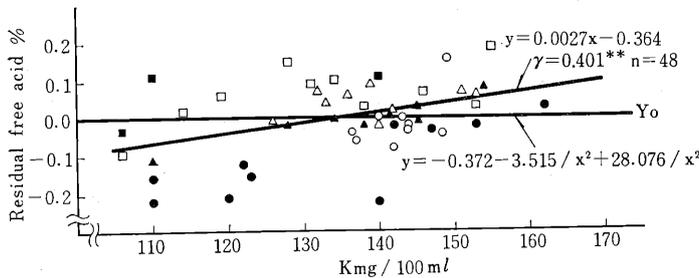


Fig. 4. Relation between the residual free acid % (the actual measurement value-the theory value) and K contents.

を吟味すると、pH が、3.15、3.70 付近で正の残差を、その間で、負の残差を示したことから、単回帰のあてはめの悪さを知り、逆乗ベキ多項式 $y = -0.372 - 3.515/x + 28.076/x^2$ にあてはめたところわずかながら正されていることが示された。

残差遊離酸と結合酸、N、P、K との関係については、

逆乗ベキ多項式 $y = -0.372 - 3.515/x + 28.076/x^2$ の推定値からの残差遊離酸 % と結合酸、N、P、K mg/100 ml との関係の散布図を作成し、結合酸、K との関係のみを、それぞれ、図 3、4 に示した。すべて正の相関関係を示し、傾斜は、結合酸、K、P、N の順に小さくなり、相関係数 r は、結合酸、K、N、P の順に小さくなることを示した。結合酸、K が多含量になれば e_a が正に、少含量であれば、負になる傾向が強いことを示す。その信頼性も、結合酸、K で相関係数 r が大きな値を示したことから強いと判断される。

結合酸、遊離酸、pH と果汁中 N、P、K との関係について 結合酸と N、P、K との関係を示した。K、N で相関が高く、重回帰分析では、寄与率 $R^2 = 0.512$ で半分以上を、果汁中 N、P、K で説明できる結果を得た。

一方、甘ナツカンにおける結合酸と果汁中 K との関係は、 $n = 21$ 、 $r = 0.926$ の関係を得た。

遊離酸との関係は、N と負、P、K とではほとんど無相関であった。果汁中 N、P、K との重相関々係では、寄与率 $R^2 = 0.233$ で、20% しか説明できない結果を得た。

pH との関係は、それぞれ、正の相関を示し、特に N が最も高かった。重相関々係では、寄与率 $R^2 = 0.513$ で、約半分が果汁中 N、P、K で説明できる。

クエン酸とクエン酸カリ含有量が pH 値に与える影響についてクエン酸とクエン酸カリ ($C_6H_5O_7K_3$) を用いて、ミカン果汁中に存在すると予想される両者の濃度を変え、組み合わせ

合わせた混合溶液を調製し、遊離酸と pH との関係を追求め、その結果を、図 5 に示した。遊離酸含量が全く同じでも、結合酸あるいは、K 塩含有量によって、この実験の範囲内では、pH 値で 0.8 前後の変動が見られ、結合酸が全く存在しない溶液では、pH 値は非常に低い値を示し、当然ながら結合酸の含有量が pH 値に与える影響

Table 3. Simple correlation between pH value and combined acid/free acid contents (Nov. 20 th. harvesting)

Area	Strain	n	r	Regression equation
Kusagaya	Sugiyama	8	0.951	$y=1.934x+2.774$
	Owari	14	0.975	$y=1.958x+2.763$
Yamakiri	Sugiyama	16	0.914	$y=1.887x+2.789$
	Owari	18	0.938	$y=2.036x+2.769$
Yoshiwara	Sugiyama	11	0.883	$y=1.804x+2.823$

が非常に強い結果を得た。

実験 II. クエン酸とクエン酸カリ混合による遊離酸と pH 値との酸味について

前項で試験した混合溶液の中から第6表に示した溶液を選抜し、T₁, T₂, T₃, T₄ の4種を一組にし、採点基準を図6に示した尺度にして官能検査を行なった。その結果を第7表に示す。

第7表から明らかなように、官能検査 A, B, C, D, E の全てにおいて、T₁ と T₂, T₃ と T₄ とで、ほとんど差が見られず、他の組み合わせでは、すべて95%水準の有意差を生じた。すなわち、同じ遊離酸%では、pHが異なっても、ほとんど差が認められず、同じpHでは、当然ながら、クエン酸濃度によつて差が認められた。一方、pH値がこの実験内の範囲の差より、クエン酸濃度間の差の影響が大きい結果が得られた。同じクエン酸濃度では、低pHで酸味をやや感じ、クエン酸濃度の低いもの

Table 5. Correlation matrix among N, P and K

n=48	\bar{x}	S. D.	N	P	K
N	59.8	12.3	1.000		
P	4.56	1.02	0.290	1.000	
K	135.0	14.1	0.628**	0.337*	1.000

\bar{x} : Mean value, S.D.: Standard deviation

で、このことが顕著に見られる。

個々の官能検査においては、官能検査Bで、主効果×個人の交互作用、官能検査Eで順序効果δに有意差が認められた。

官能検査Fの同じクエン酸濃度でpHが異なる場合、結合酸が存在するときは、pH 3.00 と 3.54 の0.54の差がある場合にのみ有意差が認められた。

考察

pHと遊離酸の信頼限界

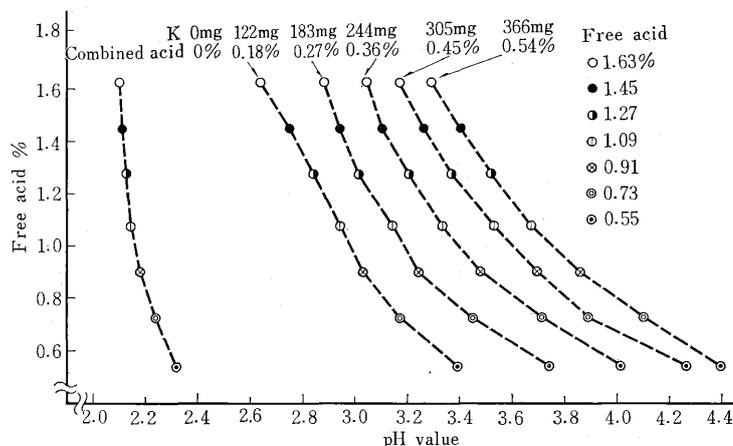


Fig. 5. Relation between free acid contents and pH value by mixing citric acid and potassium salt (C₆H₅O₇K₃) contents.

Table 4. Relations between combined acid contents, free acid contents, pH value to N, P, K contents respectively

combined acid, free acid pH value	Kusagaya		Yamakiri		Yoshiwara		Total	Partial regression coefficient	Standard regression coefficient	t value	the others
	Sugi-yama	Owari	Sugi-yama	Owari	Sugi-yama	Owari					
combined acid N	0.61	0.94	0.11	0.90	0.29	0.29	0.63***	1.315×10^{-3}	0.354	2.23*	$b_0=0.043$
0.31 ^a	P	0.58	0.50	0.40	0.65	0.59	-0.65	$2.670 \times \text{〃}$	0.062	0.47	$R=0.716***$
0.0022 ^b	K	0.28	0.73	0.45	0.81	0.72	0.62	$1.309 \times \text{〃}$	0.416	2.61*	$R^2=0.512$
free acid N	-0.53	-0.13	0.03	-0.62	-0.63	0.79	-0.41**	-0.717×10^{-2}	-0.468	-2.74**	$b_0=1.296$
1.03 ^a	P	-0.40	0.12	-0.86	-0.71	-0.59	0.31	$-4.550 \times \text{〃}$	-0.245	-1.74	$R=0.483**$
0.19 ^b	K	0.55	-0.29	-0.01	-0.53	-0.19	0.42	$0.273 \times \text{〃}$	0.205	1.18	$R^2=0.233$
pH N	0.56	0.75	-0.01	0.81	0.76	-0.09	0.64***	0.635×10^{-2}	0.553	4.07***	$b_0=2.827$
3.40 ^a	P	0.33	0.31	0.89	0.71	0.83	-0.34	$4.619 \times \text{〃}$	0.333	2.96**	$R=0.716***$
0.14 ^b	K	-0.52	0.73	0.02	0.73	0.58	-0.73	$-0.010 \times \text{〃}$	-0.010	-0.07	$R^2=0.513$

a: Mean value b: Standard deviation

b_0 : Constant article R: Multiple correlation coefficient R^2 : Coefficient of determination

Table 6. Citric acid contents and pH value in samples for organoleptic test

org. test	Sample	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
A		1.55, 3.19 (0.46)	1.54, 2.88 (0.27)	1.21, 3.19 (0.37)	1.20, 2.82 (0.18)
B		1.37, 3.29 (0.46)	1.37, 2.96 (0.27)	1.03, 3.31 (0.37)	1.03, 2.91 (0.18)
C		1.20, 3.55 (0.54)	1.20, 3.04 (0.27)	0.87, 3.47 (0.37)	0.86, 3.02 (0.18)
D		1.03, 3.69 (0.54)	1.03, 3.14 (0.27)	0.70, 3.68 (0.37)	0.69, 3.16 (0.18)
E		1.54, 3.22 (0.54)	1.55, 2.68 (0.18)	0.52, 4.39 (0.54)	0.53, 3.41 (0.18)
F		1.03, 2.20 (0.00)	1.03, 3.00 (0.18)	1.03, 3.31 (0.36)	1.03, 3.54 (0.54)

() indicates citric potassium contents

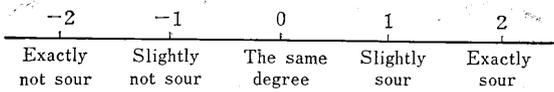


Fig. 6. A grading standard for organoleptic test

Table 7. The each principal effects ($\hat{\alpha}$) for organoleptic test

org. test	$\hat{\alpha}$	1	2	3	4
A		0.46 a	0.40 a	-0.47 b	-0.39 b
B		0.00 a	0.51 a	-0.33 b	-0.18 b
C		0.29 a	0.35 a	-0.38 b	-0.26 b
D		0.22 a	0.59 a	-0.50 b	-0.31 b
E		0.81 a	0.83 a	-0.88 b	-0.77 b
F		1.00 a	0.17 b	-0.33 bc	-0.83 c

The inspection of principal effects was followed by Tukey's method(24).

Data followed by different letters in each organoleptic test are significantly different at the 5% level.

小曾戸ら(15)は、pHと遊離酸との直線回帰の相関係数 $r=0.88$ で、かなりのばらつきが大きいとし、種々の統計モデルを想定してあてはめてみたが、ばらつきは多く是正されないとしている。

温州ミカンで樽谷ら(21, 22)、リンゴで山崎(26)、トマトで崎山(18)、Washington navel orangeでSinclairら(20)も同様の報告をしている。

本実験では、pH値から遊離酸を推定するとき、同一ほ場の同一系統での単回帰直線あるいは、二次曲線回帰を用いても、そのほとんどが $\pm 0.2\%$ の誤差を生ずる結果となった。従つて pH から、遊離酸含量を正確に推定することは困難であろう。しかしながら、信頼性に乏しいが、おおよその目安になると思われる。

pHと結合酸/遊離酸との関係

ミカン果汁は、有機酸と K, Ca, Mg, Na, Mn, Zn などを含み、弱酸とその塩とからの緩衝溶液であるとされ(19)。

ここに、 $[H^+]=KA \cdot CA/CS$

$$pH = pHA + \log(CS/CA)$$

KA: 酸の解離定数

CA: 弱酸の濃度

CS: その塩の濃度

で示される(6)。

そこで、ミカン果汁において、pHAは、定数であることから、pHは、CS/CAとの対数で決まると考え、CS: 結合酸、CA: 遊離酸として、散布図をプロットしたところ、ほとんど直線が得られた。これは、人為的に、クエン酸にクエン酸カリを混合した場合、図2の x 範囲である $0.16-0.52$ ではほとんど直線になる。一方、第3表から、各パートでも、ほとんど同一傾斜、定数項を得たことから考え、pHは、結合酸/遊離酸の値によって決まることが理解できる。

図2の $pH(y)$ と結合酸/遊離酸 (x) の回帰式 $y=2.784+1.934x$ において、もし、結合酸の平均 0.32% を一定であると仮定すれば、

$$y'(\text{遊離酸}) = 0.619\{x'(\text{pH}) - 2.784\}$$

が得られる。このような理由で、pHと遊離酸含量の散布図が直線回帰よりも曲線回帰のあてはめのほうがよい結果が得られることが当然であると思われる。

残差の原因について

前述したように、単回帰をもつて遊離酸をpHより推定しようとするときかなりの誤差を生じる。

逆乗ベキ多項式からの残差遊離酸%は、結合酸含量によつて、最も誘引されることはすでに述べたが、pHと結合酸/遊離酸とで非常に相関が高いことから、結合酸が多い場合は、正の残差に、少なくなれば負の残差になることは理解できる。

本実験における結合酸含量あるいはpH値範囲内では、pHと遊離酸とで $y=0.619/(x-2.784)$ の曲線になることを考え、低いpHでばらついているほ場では、全体の回帰線より傾斜が大きく、高いpHでばらついているところでは、傾斜が小さくなることは説明できる。

結合酸、遊離酸、pHと果汁中N, P, Kとの関係

結合酸とN, P, Kとの関係では垣内(5)は、温州ミカン果汁中で生育期間を通して、金属元素、特に、K含有量と結合酸濃度がバランスを保っていることを示し、山

崎(26)は、リンゴにおける両者間の相関係数は、0.74であり、果汁中のカチオンの中で占めるKの比率は、92%におよぶことから、結合酸とKの関係は密接であるといっている。崎山(18)はトマト果実のK含有量の果実発育中の変化と結合酸含量の変化とはほとんど同じで、その関係は著しいとしている。本実験においては、 $r=0.63$ 、甘ナツカンで $r=0.922$ であつた。

結合酸とK間に高い正の相関関係があることは本実験と一致する。しかし、Nと正の相関があることは、第5表に示すように、KとN、Pとで正の相関があり、苦名(23)は、リンゴ果実で、NとKとの間で全果実間で正の相関があるとし、Nと結合酸とでかなり高い正の相関を示したことは、NとKの相関が高いことが誘引したと思われる。

遊離酸と果汁中N、P、Kとの関係では、Nと弱い負の相関がみられ、P、Kではほとんど無相関であつた。寄与率は低く、その他の要因、特に環境要因が関与していると考えられる。筆者の行なつた試験(13)では、標準施肥量と1/2施肥量において、前者のほうが、平均値で、果皮中N%、遊離酸ともに高かつたが、標準施肥量、1/2施肥量において、ともに弱い負の相関がみられた。

Cummingら(1)は、N施用量によつて一般に考えられた結果と逆に滴定酸量は減少し、期待したpHと滴定酸が負の関係にならず、中間的施肥量でpHが高かつたとし、可溶性アミノ酸と滴定酸との関係は密接であり、おそらく、適定酸の減少は有機酸のアミノ化によるとしている。近藤(8)は、温州ミカンの着生部位において、成熟が進むにつれ多くなるとされるアミノ酸の一種であるプロリンが日照のよい着生位置のものに多い結果を得ている。

また、Rocklandら(17)によれば、カンキツ果汁において、全N化合物は、大部分がアミノ酸であるとし、全Nの差異は、アミノ酸濃度を反映するだろうとしている。

このことから、全Nと滴定酸量とは負の関係になることも十分考えられる。今後、可溶性アミノ酸、全N、遊離酸の関係を追求する必要がある。

pHと果汁中N、P、Kとの関係では、Nとかなり高い相関が得られたことについて、pHは、結合酸/遊離酸が大きい要因であり、遊離酸とNで負の、結合酸とNで正の相関があることから当然の結果であろう。Cummingら(1)は、モモにおいて、K施用量を増すに従い、滴定酸量を増したが、pHも増加したとし、K施用量の増加で、遊離酸の増加より、結合酸のそれがより多くなつたためとしている。Matticら(10)は、'concord'種ブドウ

果汁において、冷蔵前後のジュースのpHは果粒のK含量が高いほど高かつたとしている。しかしながら、本実験においては、KとpHとの関係は、 $r=0.45$ とそれほど相関関係は高くなく、今後、貯蔵後の関係を追求する必要がある。

クエン酸とクエン酸カリ混合による遊離酸とpH値との酸味について

栗原(9)によれば、酸味の強さは基本的には溶液のpHに依存する。しかし、実際には、同一pHの酸溶液でも、酸の種類により、酸味の強さは異なるとし、古川(3)、Pangborn(16)も同様の報告をしている。

古川(3)は、酸味の強さを同程度に感じる濃度はフマル酸(クエン酸使用量を100とした場合のフマル酸使用量54~56範囲内)で、次いで酒石酸(68~71)、リンゴ酸、酢酸、コハク酸(70~90)の順で次いでクエン酸であるとしている。ミカン果汁では、主要な酸は、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸で、大部分がクエン酸である。一方、果汁中のカチオンは、大部分がKであることにかんがみ(5)、クエン酸とそのK塩でpHを調整し、酸味強度試験を行なつた。

本実験結果では、同じクエン酸濃度では、pHの低いほうで、酸味を感じる傾向がうかがえ、クエン酸濃度が低いと、それが顕著である。本実験内におけるpHの差異よりクエン酸濃度で酸味が影響されると思われる。

古川(27)は、各種有機酸の混合呈味効果について検討し、ジュースをベースとした場合、フマル酸モノソーダの併用は酸味を柔らげる効果があることを認めている。

しかしながら、小曾戸(14)は、白桃果肉の有機酸添加と酸味度合で、少量のフマル酸モノソーダでは酸味を柔らかくし、使用量が多くなるとpHはかなり高くなるが酸味がきつくなることを認めている。

これらのことは、カルボキシル基とそのK塩を添加したことであるからカルボキシル基が酸味を感じ、そのK塩が酸味を柔らげると仮定すると、理解できないこともない。

以上のことから、本実験結果を考えると、同一クエン酸濃度で、すなわち、カルボキシル基が同じで、そのK塩が多くなるにつれて、すなわち、pHが高くなるにつれて、酸味が柔らげられる。一方、同じpH、あるいは、本実験の範囲内のpHにおいて、K塩が酸味を柔らげる効果よりカルボキシル基の量によつて左右されると思われる。

これらのことから、ミカンという自然物に即座にあてはめて論究することは、いささか危険であるが、ミカン

の酸味における遊離酸の役割を知る一つの示唆を与えるものと思われる。

摘 要

ミカン果汁において、化学的手法である滴定酸量を、より簡易な物理的測定法である pH メーターによる代替の可能性を追求しようとした。そこで、pH 値と滴定酸との関係を知るとともに、その分散の原因を知るため、果汁中 N, P, K 結合酸を計測し、その関係の解析を試みた。同時に、酸味に与える感応因子が、pH 値あるいは遊離酸濃度のどちらに依存するかを知るため、人為的にクエン酸とクエン酸カリの混合溶液を調整し、官能検査を行ない、pH 値と遊離酸の酸味についての関係を追求めた。

1. pH 値から遊離酸を推定するため、直線回帰および 2 次曲線にあてはめた場合、いずれも約 $\pm 0.2 \sim 0.3\%$ の誤差を生じ、正確に推定することは困難である。

2. pH 値と結合酸/遊離酸とは直線回帰で高い相関係数を示し、各園地、各系統でも、傾斜、定数項は、ほとんど一致した。

3. pH と遊離酸との関係の残差遊離酸量は P, N, K, 結合酸の順に大きくなり、特に、結合酸、K 含量が多含量になれば正の残差を、少含量になれば負の残差を誘引した。

4. 結合酸は、K と高い正の相関関係を示し、特に、甘ナツカンでは、 $r=0.922$ であった。

5. 遊離酸と果汁中、N では負の相関が見られ、遊離酸含量は果汁中 N, P, K で 2 割 3 分 (寄与率 $R^2=0.233$) しか説明できなかつた。

6. pH は、果汁中 N と $r=0.64$ と特に高い相関係数を示し、果汁中 N, P, K (寄与率 $R^2=0.51$) で半分近く説明できた。

7. 同じクエン酸濃度では、クエン酸カリの添加量の多いものが、やや酸味を柔らかげ、同じ pH ではクエン酸濃度の高いほうが当然ながら明らかに酸味を強くした。

本実験の pH の範囲内ではクエン酸カリ添加量で pH を変化させても、遊離酸濃度の酸味に与える影響が pH のそれよりより多かつた。

謝 辞 この報告をするに当たって、重回帰分析の測定をお願いした静岡県庁小柳徳二技師に深謝する。

引用文献

1. CUMMING, G. A., and J. REEVES. 1971. Factor Influencing Chemical Characteristics of Peaches. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 96 (3): 302—322.
2. DRADER, N. R., and H. SMITH. 1966. 中村慶一訳, 応用回帰分析法. pp. 34. 東京. 森北出版.

3. 古川秀子・佐宗初美・前田清一・二宮恒彦. 1969. 有機酸の呈味について (第 1 報) 食添有機酸 9 種類の P, S, E 測定. *食品工誌*. 16 (2). 63—68.
4. 稲垣長典. 1971. 食品の色, 味, 香. pp. 42. 東京. 第一出版.
5. 垣内典夫. 1973. カンキツの基礎的研究. II. 温州ミカン果汁の灰分と金属元素および結合酸. 専門別総括検討会議 (流通利用). pp. 10—11.
6. 古賀正三. 1970. pH 概説. pp. 59—60. 東京. 共立出版.
7. 小林竜一. 1972. 相関・回帰分析法入門. pp. 55—57. 東京. 日科技連.
8. 近藤義和. 1971. 柑橘果実のプロリン含量について. *食品工誌*. 18 (9). 430—435.
9. 栗原堅三. 1971. 味覚の分子生理学, 生物物理. 11 (2). 1—12.
10. MATTIC, L. R. 1972. The effect of potassium fertilization on the acid content of 'Concord' grape juice. *Amer. J. Enol. Viticult.* 23 (1). 26—30. 李正吉, 1973 から引用.
11. 三浦 新・和仁皓明・吉村 功. 1966. 工場における官能検査の進め方. pp. 177—179. 東京. 日科技連.
12. 奥野忠一・久米 均・芳賀敏郎・吉沢 正. 1971. 多変量解析法. pp. 84—92. 東京. 日科技連.
13. 大城 晃ら. 1972. スプリンクラーによる液肥使用に関する試験 (第 1 報) 温州ミカンに対する葉, 果実中無機成分, 果実品質および収量におよぼす液肥使用の効果. *静岡柑試報*. 10. 61—75.
14. 小曾戸和夫ら. 1964. 果実罐詰内における糖および酸の挙動に関する研究 (第 7 報) 白桃缶詰洋ナシ缶詰に対する有機酸の配合. *缶詰時報*. 43 (7). 25—29.
15. 小曾戸和夫・飯野久栄. 1972. 温州ミカンの食味評価 (第 1 報) 主成分分析による市場ミカンの品質の解析. *園学雑*. 41 (1). 83—91.
16. PANGBORN, R. M. 1963. Relative Taste Intensities of Selected Sugars and Organic Acid. *J. Food. Sci.*, 28 (6). 726—733.
17. ROCKLAND, L. B. 1961. W. B. Sinclair (Ed). *Univ. Calif. Press. Berkeley. Calif.*
18. 崎山亮三. 1966. トマト果実内酸含量の発育中の変化. 35 (1). *園学雑*. 35 (1). 36—42.
19. SINCLAIR, W. B. 1961. *The Orange*. pp. 161. *Univ. Calif., Calif.*
20. ————. 1961. *Ibid.* pp. 180. *Univ. Calif., Calif.*
21. 樽谷隆之・吉田 智・北川博敏. 1970. 果実の品質に関する研究 (第 4 報) 各種果実の食味に及ぼす糖と酸の特性. *園芸学会秋季大会研究発表要旨* pp. 292—293.
22. ————. 真部正敏・北川博敏. 1970. 果実の品質に関する研究 (第 5 報) ミカンにおける滴定酸量と pH 値との関係. *園芸学会秋季大会研究発表要旨*. pp. 294—295.

23. 苫名 孝. 1973. 果実の成熟生理(2). 農業および園芸. 48 (2). 263—266.
24. 浦 昭二・芳賀敏郎・伊東静男・高橋磐郎・吉村功・渋谷政昭. 1963. 新しい統計手法集 A. pp.13—19. 東京. 日科技連.
25. 浦 昭二・芳賀敏郎・伊東静男・吉村 功. 1963. 新しい統計手法集 B. pp.69—75. 東京. 日科技連.
26. 山崎利彦・新妻胤次・田口辰雄. 1971. リンゴ果汁中の有機酸とKの関係. 園学雑. 40(3). 268—271.
27. 吉川誠次. 1963. ジュースの官能検査. 各種有機酸の混合呈味効果. 食品と科学. 5(8). 103—106.