技術報告

アルカリ滴定による果実中の有機酸定量時の
換算係数について

真 部 孝 明*

Factors for Converting Titrated Alkaline Volume to Organic
Acid in Some Fruits

Takaaki MANABE

** Hiroshima Prefectural University, 562 Nanatsuka-cho,
Shobara-shi, Hiroshima 727*

The retical factors for converting consumed alkali (ml of 0.1N NaOH) to anhydro organic acid (mg) in plant tissue are present in the range of 4.51 (oxalic acid) to 19.41 (galacturonic acid). Many fruits generally contain citric acid and malic acid as the main acids, whereas, tartaric (grape berry) and quinic acid (Kiwi-fruits) can be found in some peculiar fruits. On the basis of organic acid analysis of 14 cultivars of proper mature grape berries, percentages of differences between the tartaric acid factor (7.50) and the factor obtained from the acid composition ranged from -4.0 to -5.7%. The factor of 7.50 for tartaric acid was, therefore, up to 6% higher than the modified factor. The modified factors of two cultivars of grape berries 'Delaware' and 'Campbell Early' approached to the tartaric acid factor, as the tartaric acid ratio in the total acid content was predominant at the full ripe stage. Of the above two cultivars, the former had higher differences than the latter throughout the various stages of maturity. The same method was also applied to other fruits besides grape berries. The differences of citrus fruits between the citric acid factor (6.40) and the factor obtained from organic compositions were less than 0.6%, as citric acid was present more than 80% of the total fruit acids in the fruits. The factor of strawberry with citric acid content of 60 to 80% in total acid was found to be 6.48 to 6.57 indicating an error difference of 1 to 3%. In Japanese apricot (Ume), the error difference of the citric acid type cultivar was smaller than that of the malic acid type. When the free organic acid content is quantified by alkaline titration, it may be considered that the modified factor obtained from the organic acid composition should be adapted as the factor converting consumed alkali to anhydro organic acids.

(Received Dec. 17, 1992)

果実や果菜類の食味を左右する因子は糖（主にスクロース、グルコース及びフルクトース）の示す甘味と有機酸（主にクエン酸やリンゴ酸）の示す酸味の強さとそのバランスに負うところが大きい。これに加えて、アミノ酸類の旨味、タンニン物質やアルカロイドさらにフラボ

ノイドなどの渋味や苦味などもあるが、糖や酸に比較すると、一般に食味に対するウエイトは小さい。果実果汁中の糖含量は簡易的に屈折糖度計で糖度として求められているが、酸は一般にアルカリ滴定によりその消費量に一定の換算係数を乗じて酸含量を算出している。アルカ

* 広島県立大学（〒727 広島県庄原市七塚町 562）

リ滴定値に当該果実に含まれる主要酸の換算係数を乗じて算出する方法は実用的であるが、主要酸が複数である場合とか、いずれの酸も50%以上でない場合とか、あるいは主要酸が熟期とか貯蔵などで変動する場合には、いずれの酸の係数を選択するか難しい。そこで、まず、品種間や成熟期で果実中の有機酸組成の変動が比較的大きいブドウ果実^{1)~4)}を取りあげ、構成有機酸比率を高速液体クロマトグラフィーにより求め、構成比率から換算係数を算出し、従来の換算値と比較した。また、既報の文献から、他の果実類に含まれる有機酸の構成比率を求め、中和アルカリ量から全遊離有機酸算出のための換算係数を算出した。

実 験 方 法

1. 実験材料

実験材料のブドウのうち、下記の2品種以外は、農林水産省果樹試験場安芸津支場で生食適期に収穫したものを供試した。‘キャンベルアーリー’と‘デラウェア’2品種については成熟期間中の果実を一定期間ごとに採取して分析した。すなわち、果実の果皮着色の始まる直前から、約10日間隔で採取し、収穫適期の約10日後（過熟）まで採取して供した。

2. 分析方法

有機酸の分析は日本分光の高速液体クロマトグラフBIP-1を用い、Shodex Ionpak C-811を分離カラム、0.003 M HClO₄を溶離液、BTBを発色剤とする比色

Table 1 Relation between conversion coefficient of titrated alkali volume and component of acids naturally occurred in plant tissues

Name	Mol. Wt	Molecular formula	COOH	Conver.* coeff.	Presence
Acetic acid	60.05	C ₂ H ₄ O ₂	1	6.01	Chestnut
cis-Aconitic acid	174.11	C ₆ H ₆ O ₆	3	5.80	Plant tissue
Adipic acid	146.14	C ₆ H ₁₀ O ₄	2	7.31	Sugar beet
Ascorbic acid	176.12	C ₆ H ₈ O ₆	2	8.81	Fruit, Vegetable
γ-Aminobutyric acid	103.12	C ₄ H ₉ O ₂ N	1	10.31	Plant tissue
Butyric acid	88.10	C ₄ H ₈ O ₂	1	8.81	(Dairy product)
Citric acid	192.12	C ₆ H ₈ O ₇	3	6.40	Fruit
Formic acid	46.03	C ₁ H ₂ O ₂	1	4.60	Pear, Melon
Fumaric acid	116.07	C ₄ H ₄ O ₄	2	5.80	Lettuce
Galacturonic acid	194.14	C ₆ H ₁₀ O ₇	1	19.41	Cell wall
Glutaric acid	132.11	C ₅ H ₈ O ₄	2	6.61	Sugar beet
Homogentisic acid	168.14	C ₈ H ₈ O ₄	1	16.81	Bumboo shoot
α-Ketoglutaric acid	146.10	C ₄ H ₆ O ₅	2	7.30	Plant tissue
Lactic acid	90.08	C ₃ H ₆ O ₃	1	9.01	(Dairy product)
Malic acid	134.09	C ₄ H ₆ O ₅	2	6.71	Apple, Plum
Malonic acid	104.06	C ₃ H ₄ O ₄	2	5.20	Citrus fruit
Oxalic acid	90.09	C ₂ H ₂ O ₄	2	4.51	Spinach
Oxaloacetic acid	132.07	C ₄ H ₄ O ₅	2	6.60	Plant tissue
Propionic acid	74.08	C ₃ H ₆ O ₂	1	7.41	(Dairy product)
Pyroglutamic acid	129.11	C ₅ H ₇ O ₃ N	1	12.91	Molasses
Pyruvic acid	90.08	C ₃ H ₆ O ₃	1	9.01	Plant tissue
Quinic acid	192.17	C ₇ H ₁₂ O ₆	1	19.22	Edible wild plant
Shikimic acid	174.15	C ₇ H ₁₀ O ₅	1	17.42	Bracken
Succinic acid	118.09	C ₄ H ₆ O ₄	2	5.91	Chinese cabbage
Tartaric acid	150.09	C ₄ H ₆ O ₆	2	7.50	Grape

* The theoretical factor for converting 1 ml of 0.1N NaOH to an organic acid

法 (445 nm) で分析した。また、0.1 N NaOH の消費量から当該有機酸を求める場合の消費アルカリ換算係数は、有機酸の分子量と塩基度から算出して求めた理論値 (Table 1 参照) を適用した。

3. 換算係数の補正方法

含まれている有機酸の構成比率に基づき、各有機酸に対するアルカリ消費量からの換算係数の加重平均を求めて補正し、補正換算係数を求めた。たとえば、ある果実中にクエン酸が 65%、リンゴ酸が 35% 含まれ、他の酸は存在しない場合、現在 0.1 N NaOH 1 ml に相当する有機酸の換算係数に主要酸であるクエン酸を採用して 6.40 としているが、リンゴ酸の換算係数 6.71 も加味すると、係数は $6.40 \times 0.65 + 6.71 \times 0.35 = 6.51$ となり、この値を、補正換算係数とした。なお、当該試料中に含まれる 1 種類の主要酸の換算係数に対して、構成有機酸組成比から求めた補正換算係数を用いた場合に、補正すべき%を求め、これを補正值とした。

結果及び考察

1. ブドウ果実の有機酸

14 品種のブドウ果実中の有機酸を高速液体クロマトグラフで分析した結果を Table 2 に示した。表に示したように、'デラウェア' 種を除くと、いずれの品種も、

生食適期に収穫した果実中の有機酸は酒石酸の比率が最も高く、50% 以上であった。

ブドウ果実中の酸含量を滴定によって求める場合には、一般に酒石酸の換算係数 7.50 を用いている。しかし、リンゴ酸が 30% 前後存在しておりクエン酸も 10% 前後占めているので、酒石酸の換算係数で換算するには無理がある。表には補正した換算係数とあわせて、酒石酸の換算係数に対する補正%も併記した。供試 12 品種の補正換算係数は 7.07 から 7.20 の範囲にあり、7.50 に対して 0.30 から 0.43 低く、従来求めている滴定酸を、4.0% から 5.2% だけ減じて補正する必要があると考えられる。補正すべき値の大きい品種は、全有機酸含量に対する酒石酸の占める比率が少なくリンゴ酸の比率が多いもので、クエン酸の比率は無関係であった。

ブドウ果実は成熟中に有機酸の含量の減少のみならず構成比が大きく変化することが、古くから知られている。そこで、'デラウェア' と 'キャンベルアーリー' の 2 品種を選んで、成熟に伴う有機酸組成の変化を分析したのち、換算係数を算出し、それらの結果を Table 3 に示した。両品種とも、成熟に伴い酒石酸とクエン酸の比率が増加し、リンゴ酸の比率は減少した。特に、酒石酸の比率の増加とリンゴ酸の減少は 8 月 19 日以降に顕著で、この時期を接点として、補正換算係数は 6 から 7 台に変

Table 2 Effect of acid component on the conversion coefficient of titrated alkali volume for total acid of grape berries (1) Cultivars

Cultivar	Acid component (%)				Conver. coeff.	Correc.* (%)
	Citric	Malic	Tartaric	Others		
Kyoho	9.3	25.1	65.3	0.3	7.20	-4.0
Rosaria	11.4	24.1	64.0	0.4	7.19	-4.1
Ruby okuyama	12.3	21.5	65.1	1.1	7.19	-4.1
Garnet	13.1	27.5	58.7	0.7	7.14	-4.8
Suffolk red	10.5	30.1	59.0	0.3	7.13	-4.9
Sinano bailey	11.4	32.2	56.1	0.3	7.12	-5.1
Pione	8.2	25.9	65.6	0.3	7.17	-4.4
Aki seedless	9.6	26.4	63.8	0.2	7.18	-4.3
Miyajima	7.1	20.8	71.8	0.2	7.17	-4.4
Kingdela	7.0	30.4	62.4	0.2	7.12	-5.1
Delaware	5.6	46.8	47.6	0	7.07	-5.7
Campbell earley	6.6	28.4	65.0	0	7.20	-4.0
Neomuscat	10.4	32.3	57.3	0	7.13	-4.9
M. of Alexandria	8.7	36.1	54.8	0.4	7.11	-5.2

* Percentage of the correcting value for the conversion coefficient of the maximum ratio's acid among total acids

Table 3 Effect of acid component on the conversion coefficient of titrated alkali volume for total acid of grape berries (2) Maturation

Cultivar	Date	Acid component (%)				Conver. coeff.	Correc.* (%)
		Citric	Malic	Tartaric	Others		
Delaware							
Data	7/20	2.9	66.5	30.5	0.1	6.84	−8.8
	7/31	3.6	68.5	27.9	0	6.92	−7.7
	8/10	4.2	69.0	26.7	0.1	6.90	−8.0
	8/19	5.1	62.1	32.7	0.1	6.95	−7.3
	8/30	5.4	53.6	40.9	0.1	7.01	−6.5
	9/11	5.7	45.1	48.9	0.3	7.06	−5.9
Campbell earley							
Data	7/20	2.3	64.4	33.1	0.2	6.96	−7.2
	7/31	2.8	62.1	34.9	0.2	6.98	−6.9
	8/10	4.2	58.5	37.2	0.1	6.98	−6.9
	8/19	5.2	41.2	52.4	0.2	7.03	−6.3
	8/30	6.1	36.9	56.8	0.2	7.13	−4.9
	9/11	6.6	28.4	65.0	0	7.20	−4.0

* Percentage of the correcting value for the conversion coefficient of the maximum ratio's acid among total acids

化した。したがって、両品種とも、成熟が進むにつれて、酒石酸の換算係数に近付いてくることがみられた。このことから、ブドウの有機酸含量をアルカリ滴定によって求めるには、未熟果では特に、換算係数に十分注意する必要があると考えられる。

既報の文献をみると、分析方法は異なるが、KLUBA³⁾の分析した‘ナイヤガラ’、山川²⁾の‘甲州’、櫛田¹⁾の‘レッドミレニウム’や‘ミルズ’などは全有機酸中に占める酒石酸の比率が70%以上を占めており、補正換算係数を算出すると、いずれも7.26以上で、酒石酸の換算係数に近い値であった。一方、‘デラウェア’、‘カタウバ’、‘コンコード’、‘ゴールデンクイーン’、‘ブラッククイーン’などは、概して7.1から7.2の間に存在していた。したがって、品種によって補正換算係数にかなりの差があることが分かった。

2. その他の果実類の補正換算係数

種々の果実についての有機酸組成が、既に多くの研究者らによって報告されている。柑橘類についての補正換算係数を八巻の報告⁵⁾をもとに有機酸構成比率から求めると、Table 4 になる。柑橘類では、いずれの品種ともクエン酸の構成比率が極めて高く、ほぼ85%以上を占めているので、換算係数をクエン酸の係数としても、補正換算係数との間に殆ど差がなく、いずれも補

正すべき値は1%以下であった。したがって、柑橘類ではクエン酸の換算係数6.40を採用しても事実上問題のないことが分かった。

梅についての有機酸換算係数の補正值を垣内らの報告⁶⁾をもとに求めると、Table 5 のようになる。梅の場合には、主要構成酸が品種によって異なり、収穫適期の果実でもクエン酸の比率が‘甲州最小’、‘小梅’及び‘南高’のように70%以上を占める品種もあれば、‘豊後’や‘西洋梅’のようにクエン酸よりもリンゴ酸の比率が高い品種もある。さらに、梅は‘南高’の例に見られるように未熟果では全有機酸中リンゴ酸が殆ど(約90%)を占めるが、成熟と共にクエン酸が優位を占めるようになり、9期によって主要構成酸が代わるので換算係数にもこれらの変化を考慮する必要がある。この表のデータでは、クエン酸の換算係数に対する補正は+1~+3%であった。なお、著者が市販の梅2品種を分析した結果では小梅系統はクエン酸68.3%、リンゴ酸31.5%の構成比率で、‘白加賀’ではそれぞれ55.5%と43.5%であった。柑橘、ブドウ及び梅以外の果実についての有機酸換算係数を著者の分析値と既報^{6)~15)}のデータから算出した結果をTable 6に示した。主要酸の換算係数で算出した値と補正換算係数との間には数%以下の差しか存在しないものが多かったが、トマト、クランベリーや

Table 4 Effect of acid component on the conversion coefficient of titrated alkali volume for total acid of some fruits (1) Citrus fruits^{a)}

Cultivar	Acid Component (%)			Cover. coeff.	Correc.* (%)
	Citric	Malic	Others		
Lemon	87.2	11.8	1.0	6.44	+0.6
Anseikan	94.0	4.1	1.9	6.41	+0.2
Grapefruit	96.0	3.4	0.6	6.41	+0.2
Hassaku	82.4	16.7	0.9	6.45	+0.8
Kawano natsudaikai	87.8	10.7	1.5	6.43	+0.5
Navel orange	87.8	11.3	0.9	6.44	+0.6
Iyokan	83.7	5.3	11.0	6.42	+0.3
Yuzu	91.7	7.6	0.7	6.42	+0.3
Sudachi	91.4	8.0	0.6	6.42	+0.3
Satsuma mandarin	92.4	6.2	1.4	6.42	+0.3
Ponkan	84.0	12.8	3.2	6.40	0.0

^{a)} YAMAKI, Y. (1989)

* Percentage of corrected value for the conversion coefficient of the maximum ratio's acid among total acids

Table 5 Effect of acid component on the conversion coefficient of titrated alkali volume for total acid of some fruits (2) Japanese apricot^{a)}

Cutivar	Acid (%)	Acid component			Conver. coeff.	Correc.* (%)
		Citric	Malic	Others		
Koshu saisho	5.38	73.0	26.1	0.1	6.46	+0.9
Koume	4.67	76.3	23.3	0.2	6.47	+1.1
Bungo	4.54	43.8	55.6	0.3	6.56	+2.5
Seiyobai	4.73	43.5	55.5	0.2	6.57	+2.7
Nanko 5/ 4	3.90	8.3	89.6	0.5	6.58	+2.8
" 5/31	4.86	53.0	55.4	0.3	6.57	+2.7
" 6/14	5.02	65.7	33.5	0.1	6.49	+1.4
" 6/28	5.88	78.4	21.3	0.1	6.46	+1.4

^{a)} KAKIUCHI, N. *et al* (1985)

* Percentage of the correcting value for the conversion coefficient of the maximum ratio's acid (citric or malic acid) among total acids

カキのように、ピログルタミン酸、キナ酸をかなりの比率で含む場合には、両換算係数の間に大きな差を生じた。このような果実では、たとえ主要酸の一つが50%以上であっても換算係数には十分注意し補正を考慮する必要があった。

本実験を遂行するにあたり、実験材料を提供して頂いた農水省果樹試験場安芸津支場および分析の一部を協力

してくれた元研究生の大野哲也君に深謝する。

なお、本報告の一部は第39回日本食品工業学会で発表した。

要 約

現在、植物体に存在することが確認されている有機酸の滴定換算係数(0.1 N NaOH 1 ml に相当する有機酸の mg 数)は、理論上 4.51 (シュウ酸) から 19.41

Table 6 Effect of acid component on the conversion coefficient of titrated alkali volume for total acid of some fruits (3) Miscellaneous fruits^{a)}

Cutivar	Acid (%)	Acid component			Conver. coeff.	Correc.* (%)
		Citric	Malic	Others		
Apple (Kokkoh)	0.53	—	96.0	4.0	6.65	— 0.9
Apple (Iwai)	0.67	3.6	95.0	1.4	6.66	— 0.8
Japanese pear	—	85.0	—	12.0 ¹⁾	6.79	+ 1.2
Pear	0.18	58.9	24.1	17.0 ²⁾	6.32	— 1.3
Peach (Myojoh)	0.41	39.5	54.1	6.4	6.52	— 2.8
Peach (Takakura)	0.41	24.8	70.0	5.2	6.61	— 1.5
Loquat (Tanaka)	0.51	6.0	83.4	10.6	6.66	— 0.7
Apricot	3.44	40.4	58.7	0.9	6.59	— 1.8
Cherry	0.73	—	92.9	7.1	6.65	— 0.9
Cramberry	3.32	32.5	27.7	39.8 ³⁾	11.58	—39.8
Persimmon (Huyu)	0.21	4.8	61.0	34.3 ⁴⁾	7.01	+ 9.5
Persimmon (Gionbo)	0.25	14.2	33.1	52.7 ⁵⁾	7.87	+33.2
Chestnut (Tsukuba)	0.85	42.9	50.5	6.6	6.54	— 2.5
Melon (Life)	0.17	62.0	7.3	30.7 ⁶⁾	6.26	— 2.2
Tomato	0.12	53.8	9.4	28.2 ⁷⁾	8.86	+38.4
Picotomato	0.79	92.0	5.7	2.3	6.42	+ 0.2
Strawberry (Monak)	0.90	78.6	14.9	6.5	6.43	+ 0.5
Pepieno	0.28	75.0	24.1	0.9	6.48	+ 1.3

^{a)} Tomato ; GANCEDO (1986), Apple to melon ; MORI *et al* (1967), Cramberry ; CPPOLA (1978), Persimmon ; SENTER *et al* (1991)

* Percentage of the correcting value for the conversion coefficient of the maximum ratio's acid

¹⁾ Tartaric acid ²⁾ Formic acid 10.1%, Glycolic acid 3.7% ³⁾ Quinic acid

⁴⁾ Succinic acid 28.6%, Quinic acid 5.7% ⁵⁾ Succinic acid 49.6%, Quinic acid 3.1% ⁶⁾ Formic, Oxalic acid *et al* ⁷⁾ Pyroglutamic acid

(ガラクトン酸)の範囲にある。しかし、一般の果実では、クエン酸とリンゴ酸が主要酸で、例外的に一部の果実に酒石酸(ブドウ)とキナ酸(キウイフルーツなど)が主要酸として存在するものがある。生食適期のブドウ果実 14 品種の有機酸分析結果から、従来用いられている酒石酸の換算係数 7.50 と有機酸組成から求めた換算係数を比較してその差を百分率で示すと、-4.0 から -5.7% の範囲にあり、酒石酸の換算係数から求めると 4~6% 程度高い値となった。さらに、'デラウェア' と 'キャンベルアーリー' の 2 品種の成熟期間中の換算係数を求めると、果実熟度の進展に伴い、酒石酸の比率が高くなり、酒石酸換算係数との差が少なくなった。しかし、その比率は両品種で異なり、前者の方がいずれの成熟段階でも差が大きかった。柑橘類は有機酸中のクエン酸比率が高くいずれも 80% 以上を占めるのでクエン酸

の換算係数による誤差は 0.6% 以内であった。イチゴはクエン酸が 60~80% 前後であり、換算係数は 6.48~6.57 で 1~3% の誤差範囲であった。ウメではクエン酸型の品種の方がリンゴ酸型のものより誤差が少なかった。

文 献

- 1) 櫛田忠衛：農技研誌，3，197 (1956)。
- 2) 山川祥秀・清水 均・櫛田忠衛：園学雑誌，50，454 (1982)。
- 3) KLUBA, R.M. and MATTICK, L.R.: *J. Food Sci.*, 43, 717 (1978)。
- 4) OHKAWA, M.: 金沢大学教育学部紀要 (自然科学編), 34, 1 (1985)。
- 5) 八巻良和：園学雑誌，58，587 (1989)。
- 6) 垣内典夫・石川和子・森口早苗・京谷英寿・吉田雅夫：日食工誌，32，669 (1985)。

-
- 7) MEDLICOTT, A.P. and THOMPSON, A.K.: *J. Sci. Food Agric.*, **36**, 561 (1985).
- 8) COPPOLA, E.D., CONRAD, E.C. and COTTER, R.: *J.A.O.A.C.*, **61**, 1490 (1978).
- 9) 望月てる代・黒崎敏晴: 広島大学学校教育紀要第Ⅱ部, **7**, 167 (1984).
- 10) WILSON, C.W., SHAW, P.E. and CAMPBELL, C.W.: *J. Sci. Food Agric.*, **33**, 777 (1982).
- 11) GANCEDO, M.C. and LUH, B.S.: *J. Food Sci.*, **51**, 571 (1986).
- 12) PAYNE, J.A.: *J. Food Sci.*, **56**, 989 (1991).
- 13) DAVID, J.J., LUH, B.S. and MARSH, G.L.: *Food Res.* **21**, 184 (1956).
- 14) 真部孝明: 日食工誌, **16**, 81 (1969).
- 15) 山下市二・田村太郎・吉川誠次・島本富明・松本明芳: 農化, **48**, 151 (1974).
- (平成4年12月17日受理)
-