

## ブドウ成熟中の糖分有機酸およびペクチン質の変化に関する研究

柴沼忠三・石井 弘・青山 武・白川 滉

(生物化学研究室)

Chūzō SHIBANUMA, Hiroshi ISHII, Takeshi AOYAMA, Kō SHIRAKAWA :

On the Change of Sugars, Organic Acids and Pectic

Substances during Ripening of Grapes.

## 緒 言

果実の主成分は、糖分、有機酸、ペクチン質等で、所謂味覚成分をなしている。従来の文献では、これらの成分は、その総量として示されて居る場合が多く、個々の糖分<sup>8)</sup>、有機酸<sup>8)</sup>、ペクチン質の形態等に関する研究は少いように思われる。近年ペーパークロマトグラフィーの発展と共に糖<sup>1~4)</sup>、有機酸<sup>4)</sup>の分離定量が進められて来た。著者等は果実中の有機酸<sup>5)</sup>、糖分<sup>6)</sup>、ペクチン質<sup>7)</sup>について研究して来たが、今回はこれらの成分のブドウ成熟中の変化を外観的性質その他に関連して研究したので報告することにした。

## 実 験 の 部

## 〔I〕 試 料

ブドウマスカットベリーA (茨城県小佐野葡萄園産) デラウェア (本学部農場産) 同一の木から成熟の段階を区別して採取した。

## 〔II〕 実験方法

## a) 不揮発性有機酸の定性定量

Paper chromatography・上昇法, 東洋汙紙No.50, 展開剤 n-Butanol・Acetic acid・Water(4:1:1), 発色剤 Bromcresolgreen (B.C.G.).

Column chromatography<sup>9~11)</sup>. 試料を磨碎後, 80% Alcohol で抽出し30℃以下で減圧濃縮して試験に供した。Silica gelによりこれを吸着させ, n-Butanol-chloroform 混液により溶出, Fraction collector を用い(1区2ml), 溶出区分を Phenol red を指示薬として N/100NaOH で滴定した。

## b) ブドウ糖, 果糖の定性定量

Paper chromatography, 上昇法, 東洋汙紙 No.50, 展開剤 n-Butanol・Acetic Acid・Water(4:1:1), 発色剤 Anilin hydrogen phthalate. 比色定量の場合の試料の調製法は上記有機酸定量の場合と同じ。Paper chromatogram 上のブドウ糖および果糖の当該部分を

切り取り, 温水にて溶出, Anthrone<sup>12)</sup> 法により発色 Erma 光電比色計を用いて吸光度を測定した。ブドウ糖と果糖の Spot の分離を充分にするために, 三回展開を行い, 定量上誤差の少いようにした。

## c) ペクチン質の定量

抽出剤 水, 0.5% 蓚酸, 0.5% 蓚酸アンモン, 抽出温度 85℃, 抽出時間 6時間, Ca-pectate 法により定量。

d) その他の性質の測定としては, 水分は A.O.A. C. 公定法, 全糖は Lane Eynon 法により定量し, 滴定酸度, pH 等も参考として調べた。滴定酸度は果粒 10g に対する N/10 NaOH の ml 数。

## 〔III〕 実験結果および考察

供試品採取後次の諸性質の変化を観察あるいは測定した。

第一表 デラウェアー成熟中の変化

採 取 月 日	7.30	8. 6	8.13	8.21	8.30
果 皮 の 色	帯 縁 こはく	白 緑	帯 褐 緑	帯 紫 褐	帯 紫 褐
水 分 %	89.34	83.84	84.01	80.37	78.90
酸 度 ml	39.4	33.9	21.5	14.0	9.2
pH	3.0	2.9	3.2	3.3	3.6
直接還元糖 %	2.67	5.17	6.75	9.08	12.00
抽出残渣 %	6.92	6.82	6.86	6.90	6.95

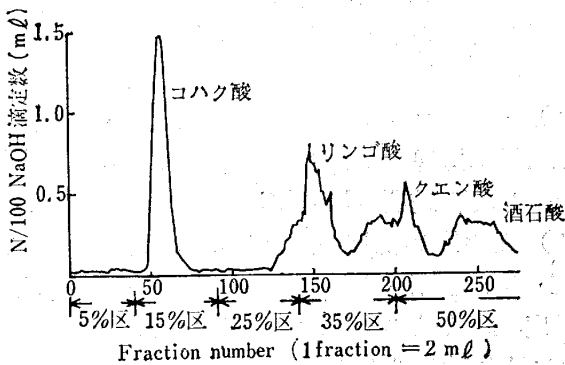
第二表 マスカットベリーA成熟中の変化

採 取 月 日	8.13	8.30	9.11	9.21
果 皮 の 色	帯 緑 こはく	白 赤	黒 紫	黒 紫
房 重 g	127.0	268.0	303.0	319.0
粒 重 g	2.9	3.7	4.9	5.2
水 分 %	90.31	84.34	83.74	78.15
酸 度 ml	39.1	21.7	7.8	4.1
pH	2.8	3.2	3.5	3.6
直接還元糖 %	1.21	6.56	11.9	13.2
抽出残渣 %	5.84	5.15	4.26	4.76

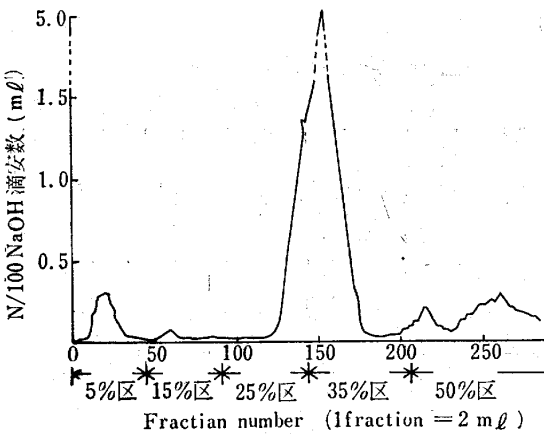
第一表、第二表に見るごとく、果実の色づく頃より糖の含量は急激に増加し、酸度は次第に減少した。房重は必ずしも成熟と共に増加していないが、これは試料数が少いためかも知れぬ。抽出残渣は 80% Alcohol による抽出後のものであるが、全期を通じて殆ど変化がない。

Silica gel による不揮発性有機酸の定量にあたり、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸を標準有機酸として用い、溶出状態を試験した。(第1図) 溶出剤の区分は 5% n-Butanol chloroform, 15% n-Butanol chloroform, 25% n-Butanol chloroform の順に次第に n-Butanol の量を増して好結果を得た。第二図—第七図は、各品種について成熟中の有機酸の消長を示す。

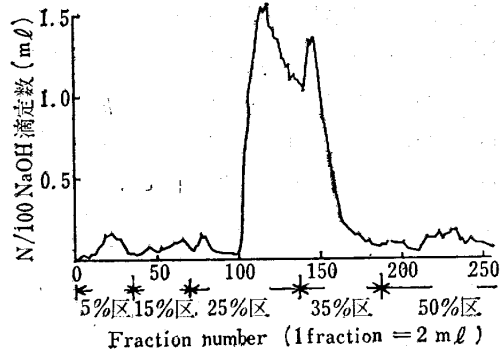
第一図 標準有機酸の溶出状態



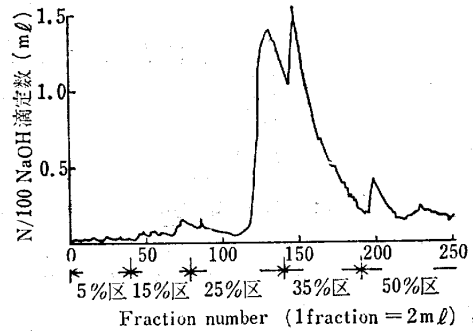
第二図 デラウエア(7.30)の有機酸の溶出状態 (生果4.06g相当)



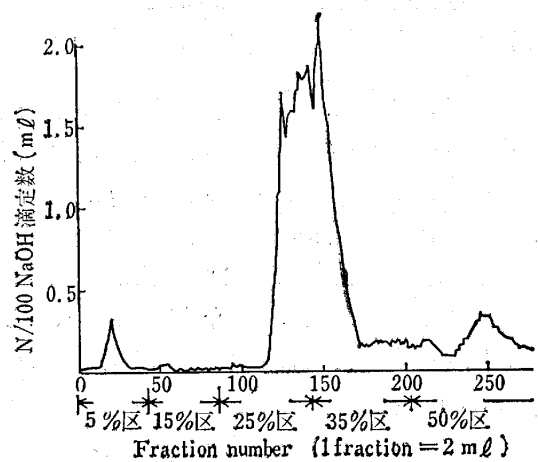
第三図 テラウエア(8.13)の有機酸の溶出状態 (生果4.00g相当)



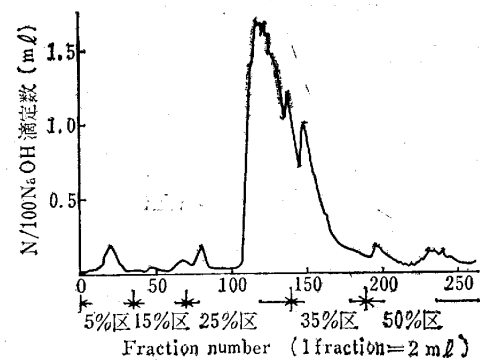
第四図 デラウエア(8.28)の有機酸の溶出状態 (生果10g相当)



第五図 マスカットベリーA(8.13)の有機酸の溶出状態 (生果2.5g相当)

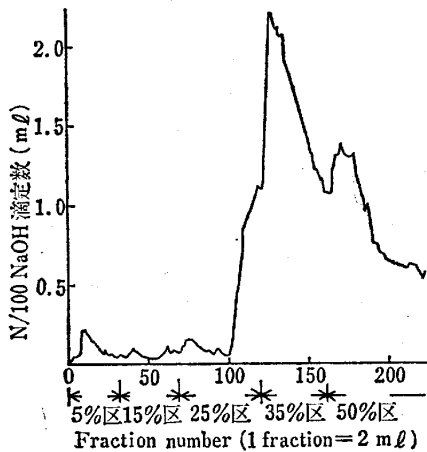


第六図 マスカットベリーA(8.30)の有機酸の溶出状態 (生果4g相当)



以上の結果に基いたものが第三、第四表である。含まれる酸の中、溶出後 Paper chromatography により確認したものは、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸であり、その他の酸が溶出区分から推定される。リンゴ酸は常に多量に含まれ、成熟するにつれて総酸が減少したのはこれに基くことが大きい。酒石酸、クエン酸も未熟期から中熟期にかけて減少することは歴然とした数値を得た。未熟期には酸の種類は少ないが、完熟段階には未確認の酸が少量づつ現われるように思われる。両品種間の種類および量に

第七図 マスカットベリーA(9.21)の有機酸の  
溶出状態(生果25g相当)



(註) 本図は糖分含量多き試料のため有機酸の区分はやや不明確となった。

は著しい差が見られない。

第三表 デラウエアの有機酸  
生果に対する%

採取月日	7.30	8.13	8.28
リンゴ酸	1.54	1.14	0.40
酒石酸	0.16	0.07	0.05
クエン酸	0.06	0.04	0.04
全酸	1.84	1.33	0.51

第四表 マスカットベリーAの有機酸  
生果に対する%

採取月日	8.13	8.30	9.21
リンゴ酸	1.79	1.06	0.21
酒石酸	0.30	0.06	—
クエン酸	0.06	0.04	—
全酸	2.37	1.21	0.36

ブドウ糖および果糖の定量値は第五表のごとくである。

第五表 マスカットベリーAの糖分  
生果に対する%

採取月日	8.13	8.30	9.11	9.21
葡萄糖	0.59	3.00	5.70	5.90
果糖	0.47	3.40	4.90	6.20

微量定量法のため、正確な結果をやや期待し難いが、未熟期から中熟期にかけて糖分は急増し、ブドウ糖と果糖の含量比は1:1に近いように思われる。別に生果汁

について Paper chromatography により蔗糖の検出を行つたが、確認なきが痕跡程度の Spot であつたので、糖分の主体はブドウ糖と果糖であると考えられる。

ペクチン質は Ca 塩として形態別に測定した結果を示す。

第六表 マスカットベリーAのペクチン質  
生果に対する%

採取月日	8.13	8.30	9.11	9.21
全ペクチン	0.42	0.25	0.30	0.21
水溶性ペクチン	0.20	0.21	0.23	0.20
プロトペクチン	0.20	0	0.02	0

全ペクチンは0.5% 蓚酸アンモン抽出により、プロトペクチンは蓚酸抽出ペクチンと水溶性ペクチンの差をもつて表わした。成熟につれ全ペクチンが減少したが、これはプロトペクチンの崩壊に基き、水溶性ペクチンは第2回以後僅かに増加の傾向にあると認められる。

以上味覚成分の総体的変化を推定し得たが、一本のブドウの木に対しては試料採取が少量のためと微量定量法を用いた関係等により完璧を記し難い点は附記せねばならない。

## 摘要

(1) マスカットベリーAおよびデラウエアに含まれる主な不揮発性有機酸は、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸であり、この中リンゴ酸が大部分を占めており、成熟による有機酸の急激な減少はリンゴ酸の減少によるところが多いと思われる。

(2) マスカットベリーAについては、更にブドウ糖、果糖およびペクチン質を定量し、それぞれ成熟中の変化を確かめた。

(3) 成熟中の外観的性質、水分、pH値、滴定酸度、全糖(直接還元糖)等の変化を関連して測定した。

## Summary

1) It has been shown that non-volatile fatty acids present in grapes (Muscut Bailey A and Delaware) were mainly malic acid, tartaric acid and citric acid. Among these organic acids, malic acid was found to be the principal part of them. Accordingly, it has been supposed that rapid decrease of organic acid during ripening of grapes was due to the decrease of malic acid.

2) Sugars (glucose, fructose) and pectic substances in Muscut Bailey A have been estimated

and the change of these substances during ripening has been investigated.

3) The change of apparent property, water content, pH value, titrimetric acidity and total sugars in grapes during ripening have also been estimated concerning above experiments.

#### 文 献

- 1) 麻生他：醸酵工学雑誌：29, 167(1951).
- 2) // : // : 29, 191(1951).
- 3) // : // : 30, 23(1952).
- 4) 伊東, 逆瀬川：東海近畿農試報告(園芸1), 225

(1951)

- 5) 柴沼, 石井, 齋藤：千葉大学園芸学部学術報告：5, 58(1957)
- 6) 柴沼, 石井, 藤田： // : 7, 73(1959).
- 7) 柴沼, 石井： // : 8, 53(1960).
- 8) 前田他：食品工業学会誌：9, 270(1962).
- 9) F.A.ISHERWOOD：Biochem.J.：40, 688(1946).
- 10) K.O.DONALDSON：Anal Chem：24, 185(1952).
- 11) R.W.SCOTT：Anal Chem：27, 367(1955).
- 12) R.DRYWOOD：Ind. Eng. Chem. Anal. Ed：18, 499(1946).