

ジベレリン処理による無核デラウエア ブドウの 糖および酸の組成について

広保 正・石井 弘・野崎万里子

(生物化学研究室)

Sugar and Organic Acid Composition in Seedless Delaware Grapes Induced by Gibberellin Application

Tadashi HIROYASU, Hiroshi ISHII and Mariko NOZAKI

Laboratory of Biological Chemistry

Abstract

Sugar and Organic Acid Composition in Seedless Delaware Grapes Induced by Gibberellin Application. T. HIROYASU, H. ISHII and M. NOZAKI. Faculty of Horticulture, Chiba University, Matsudo, Japan. *Tech. Bull. Fac. Hort. Chiba Univ.*, No. 26 : 27—34, 1979.

The relationships between the sugar and organic acid composition in seedless Delaware grapes induced by gibberellin application were studied to the during maturation. Enlargement of seedless berries was remarkably stimulated by gibberellin application but the size of seedless berries was smaller than that of seeded berries at harvest. Seedless berry induced by gibberellin ripened three to four weeks earlier than seeded berry. Contents and Composition of sugar and organic acid in berries did not differ significantly among treatment.

わが国のブドウ「デラウエア」は、ほとんどをジベレリンで処理し、無核、早熟化が行なわれている。ジベレリン処理の無核果の糖および酸含量は、無処理の有核果とほとんど差がないとされているが(岸, 1973), その組成についての報告はほとんどないようなので, 成熟中の糖および酸の組成の変化について研究した。

実験材料および方法

実験は本学部附属農場果樹園の 16 年生のブドウ「デラウエア」を用いた。

ジベレリンの処理は 100 ppm で, 開花前処理は昭和 52 年 5 月 14 日, 処理花房の開花日の中心は 5 月 22 日で, 開花後処理は 6 月 1 日に行なった。ジベレリンは, 協和醸酵工業株式会社製のジベレリン協和粉末を使用し, 摘粒, 新梢管理, 薬剤散布などは, 普通に行なった。

試料の採取は, ジベレリン処理 (GA 処理) は 7 月 4 日, 無処理は 7 月 11 日からはじめ, 第 1 表のように行なった。試料は房重, 粒重を測定後, -20°C の冷凍庫

に保存し分析に供した。

1. 水分 水分は蒸留法 (東大農学部農芸化学教室, 1960) で定量した。
2. 還元糖および全糖 果粒(無処理は種子を除いた)

第 1 表 房 重

採取日	GA 処 理			無 処 理		
	開 日	花 後 数	平均房重	開 日	花 後 数	平均房重
7. 4		43日	45.6 g		日	g
11		50	58.4	45		67.2
18		57	64.6	52		66.9
25		64	73.0	59		81.1
8. 2		72	83.2	67		102.3
9		79	81.3	74		101.0
17		86	90.4	81		111.3
21				85		109.7
29				93		104.4
9. 1				96		102.0

100 g に純水を加え、ホモジナイザーで破碎、遠心分離する。残分に純水を加え、自動乳鉢で摩砕、遠心分離、これを繰返して上澄液を合せて 500 ml に定容、試料原液とした。

還元糖は原液の適当量を 0.1N NaOH で中和、100 ml に定容して還元糖の定量に供した。全糖は原液の適当量を水で 100 ml にし、0.01N HCl 30 ml を加え、沸騰水浴内で 30 分間加熱後、速やかに冷却、0.1N NaOH で中和し 250 ml に定容、分析に供した。

糖の定量はレイン エイノン法 (村上, 1974) を用い、全糖は転化糖、還元糖はブドウ糖として求めた。

3. 遊離酸・結合酸および全酸

遊離酸は試料原液の適当量を、0.1N NaOH で pH 8.2 を終点として滴定し (村上, 1974)、酒石酸として求めた。全酸は原液をアンバーライト CG 120(H型) のカラムを通して遊離型にして、遊離酸と同じようにして求め、全酸と遊離酸の差を結合酸とした。

4. ガスクロマトグラフィーによる糖の組成比の算出

試料原液をアンバーライト CG—120(H型) を通し有機酸を遊離型にし、IRA 47(OH 型) を通して有機酸などを捕集する。ろ液、洗浄液を定容にし、適当量を減圧濃縮して大部分の水分を除いてから蒸発皿に移し、真空乾燥で完全に乾固させる。乾固試料の約 10 mg を共栓の遠心管にとり、1 ml のピリジンに溶かし、0.2 ml の 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンと 0.1 ml のトリメチルクロロシランを加え、30 秒間激しく振って 5 分間以上放置する。そのあと 3 ml のクロロホルムと 3 ml の水を加えてよく振り、軽く遠心して水層をすてる。この水洗操作を 3 回ぐらい繰返し、上層の水を完全にピペットでとり、壁の水滴はろ紙で除き、真空乾燥してガスクロマトグラフィーの試料とした (舟坂, 池川 1965 b)

ガスクロマトグラフィーの装置は日本電子(株) JGC-20KFP 型、カラムはステンレス製で長さ 1m, 内径 3 mm, 充填剤は 10%SE-30・クロモソルブ W (AW) 80 ~100 メッシュを用いた。カラム温度 150°~280°C, 昇

第2表 100 粒重および果肉、果皮、種子の割合

採取日	GA 処 理				無 処 理				
	100 粒重	果 肉	果 皮	種 子	100 粒重	種子を除いた 100 粒重	果 肉	果 皮	種 子
7. 4	64.5 g	83.4%	16.6%	0.0%	g	g	%	%	%
11	85.0	84.4	15.6	0.0	117.1	107.8	77.6	14.5	7.9
18	108.4	80.8	19.2	0.0	117.9	108.1	77.2	14.5	8.3
25	112.4	80.5	19.5	0.0	126.6	118.8	73.9	19.9	6.2
8. 2	112.4	84.3	15.7	0.0	170.0	159.3	77.5	16.1	6.3
9	113.5	86.8	13.4	0.0	169.6	161.8	80.3	15.0	4.5
17	118.9	86.5	13.5	0.0	189.2	180.2	78.9	16.7	4.5
21					186.3	178.1	80.9	14.8	4.4
29					190.2	182.8	82.5	13.6	3.9
9. 1					187.1	181.3	82.8	14.1	3.1

第3表 水分含量

採取日	GA 処 理	無 処 理
		%
7. 4	90.0%	
11	87.9	90.5
18	82.6	92.2
25	84.1	85.6
8. 2	82.3	84.9
9	82.1	82.1
17	81.0	83.0
21		82.7
29		83.0
9. 1		82.5

第4表 還元糖および全糖含量

採取日	GA 処 理		無 処 理	
	還元糖	全 糖	還元糖	全 糖
7. 4	4.05%	4.43%	%	%
11	7.53	7.87	0.97	0.97
18	11.69	12.72	1.60	1.85
25	14.42	14.73	4.27	4.80
8. 2	16.50	16.69	11.83	12.47
9	16.28	16.72	13.68	14.17
17	14.80	15.43	14.18	14.52
21			14.44	15.06
29			14.60	15.15
9. 1			15.46	15.59

第5表 遊離酸，結合酸および全酸含量

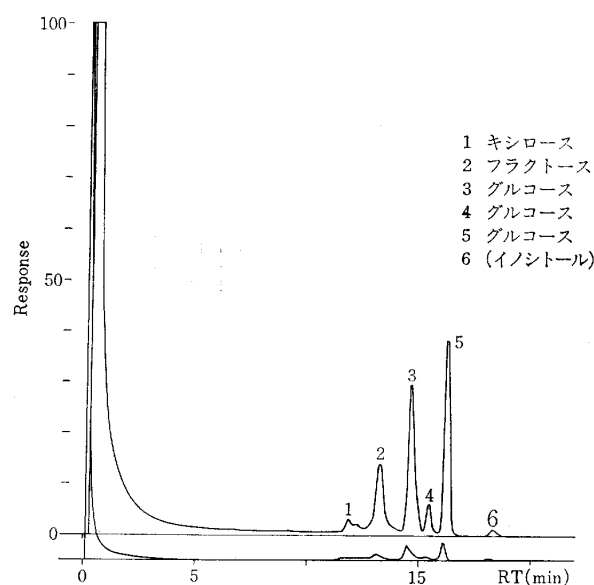
採取日	GA 処 理				無 処 理			
	遊 離 酸	結 合 酸	全 酸	結合酸/全 酸	遊 離 酸	結 合 酸	全 酸	結合酸/全 酸
7. 4	3.34%	0.04%	3.38%	0.01	%	%	%	
11	2.64	0.24	2.88	0.08	3.54	0.25	3.79	0.07
18	1.49	0.51	2.00	0.26	3.75	0.23	3.98	0.06
25	1.10	0.57	1.67	0.34	3.12	0.31	3.43	0.09
8. 2	0.76	0.64	1.40	0.46	1.43	0.57	2.00	0.29
9	0.69	0.42	1.11	0.38	1.04	0.45	1.49	0.30
17	0.64	0.47	1.11	0.42	0.85	0.56	1.41	0.40
21					0.76	0.45	1.21	0.35
29					0.73	0.45	1.18	0.38
9. 1					0.73	0.42	1.15	0.37

第6表 全糖/遊離酸

採取日	GA 処 理	無 処 理
7. 4	1.30	
11	2.98	0.27
18	8.54	0.49
25	13.39	1.54
8. 2	21.96	8.72
9	24.13	13.63
17	24.10	17.08
21		19.82
29		20.75
9. 1		21.36

第7表 標準糖類の相対感度および相対保持時間

糖の種類	相対感度	相対保持時間
キシロース	0.92	0.58, 0.70, 0.79
果 糖	0.91	0.90, 0.95
ブドウ糖	1.00	1.00, 1.07, 1.15



第1図 ジベレリン処理ブドウの糖のガスクロマトグラム (7月4日)

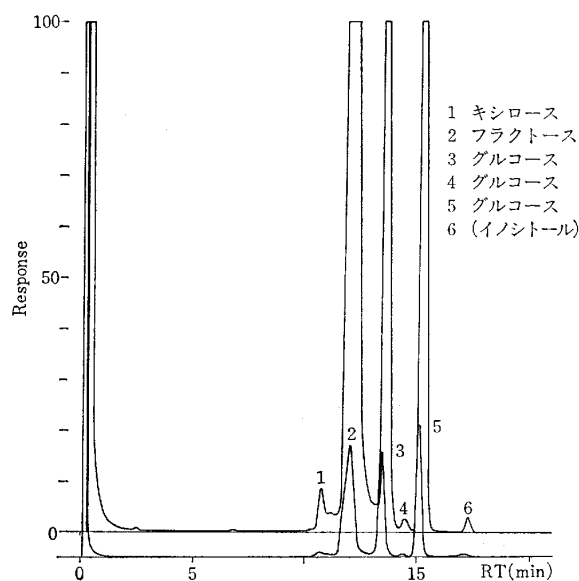
温温度 6°C/min. (初期タイマー 3 分), 導入部および検出器温度 320°C とし, 検出器は FID デュアル方式, キャリヤーガスの流速は, 窒素 20 ml/min., 水素 20 ml/min, 空気 2kg/cm², 感度 1×10⁻⁹, チャートスピード 1cm/min. で測定した. 構成比はピークの面積から各構成糖の重量比を求めた (舟坂・池川, 1965a). ショ糖はピークの保持時間が離れているので, (全糖-還元糖) × 0.95 で求めた.

5. ガスクロマトグラフィーによる有機酸の組成比の算出

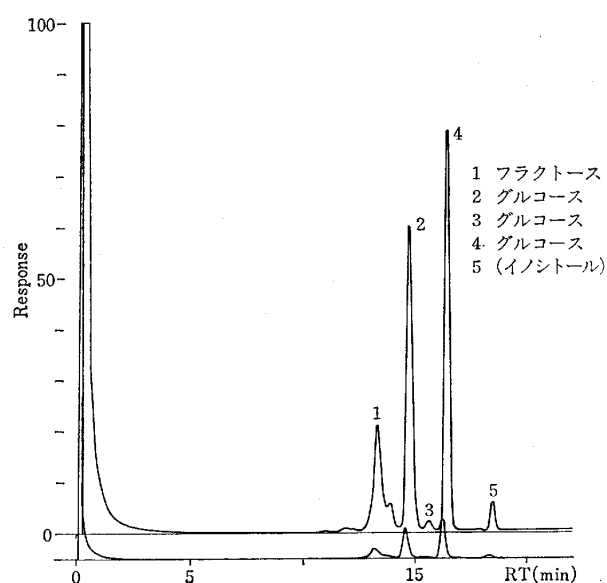
有機酸を捕集したアンバーライト IRA 47(OH型) のカラムに, 2N アンモニア水約 100 ml を通し, 樹脂体積の約 2 倍量の純水を流して洗浄する. 全溶出液をアンモニア臭がほぼなくなるまで減圧濃縮し, アンバーライト CG 120 のカラムを通して酸を遊離する. 洗浄液も合せ

てフェノール フタレインを指示薬として 0.1N NaOH で中和, ナトリウム塩にして減圧濃縮, 25 ml に定容, 適当量を試験管にとって減圧濃縮, 乾固させる. これに, n-ブタノール 2ml, 濃硫酸 0.2 ml, 無水硫酸ナトリウム約 2g を加え, 冷却管をつけてマントルヒーターで 30 分間穏やかに沸騰させ, 有機酸をブチルエステル化する. 室温に放冷後ヘキサン 2ml, 純水 2ml を加え, 激しく振ってエステルをヘキサンに移す. ヘキサン抽出を繰返し 20 ml に定容, 約 2g の無水炭酸ナトリウムを加え, 振って静置, 上澄液をガスクロマトグラフィーの試料とした (山下・田村, 1972).

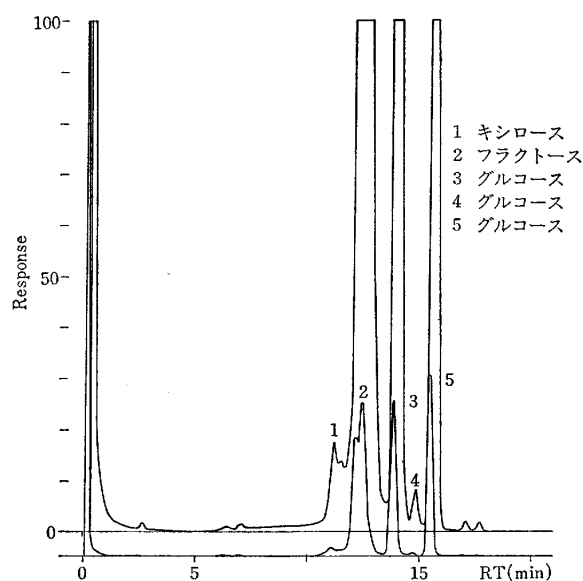
ガスクロマトグラフィーの装置は, 日本電子(株) JGC-20 KFP 型, カラムはステンレス製で長さ 1m, 内径 3mm, 充填剤は 10%SE30 クロモソルブW(AW), 80~100 メッシュを用いた. カラム温度 80~230°C, 昇温



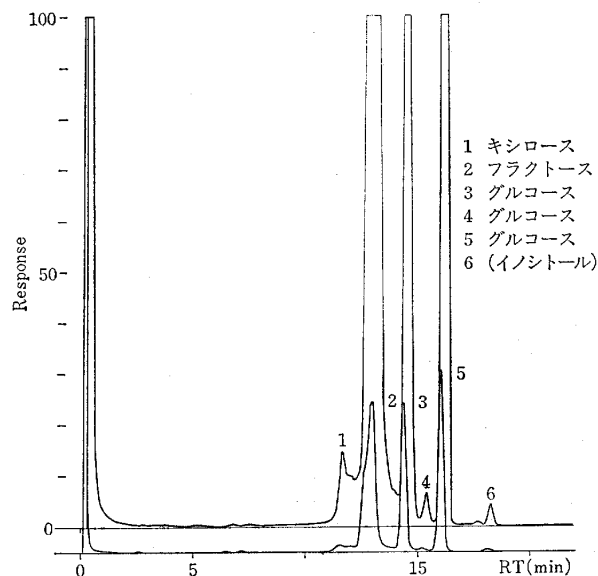
第2図 ジベレリン処理ブドウの糖のガスクロマトグラム (7月25日)



第4図 無処理ブドウの糖のガスクロマトグラム (7月11日)



第3図 ジベレリン処理ブドウの糖のガスクロマトグラム (8月17日)



第5図 無処理ブドウの糖のガスクロマトグラム (8月17日)

温度 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (初期タイマー 3 分), 導入部および検出器温度 320°C , 検出器は FID デュアル方式, キャリヤガスの流速は窒素 $20\text{ml}/\text{min}$, 水素 $20\text{ml}/\text{min}$, 感度 1×10^{-9} , チャートスピード $1\text{cm}/\text{min}$ で測定した。

実験結果および考察

1. 房重, 100 粒重および果皮, 果肉, 種子の割合
各採取日の房重, 100 粒重, 果皮, 果肉, 種子の割合は第1表, 第2表のごとくである。ジベレリン処理の無核果は, 無処理で有核果の種子を除いた粒重より著しく

軽く, ジベレリン処理をしても有核果の大きさには達していない (板倉・小崎・町田, 1965; 岸, 1973)。

2. 水分含量

果実の水分含量は第3表のごとくで, ジベレリン処理の無核果と無処理の有核果で水分含量は, ほとんど差がない。

3. 糖および酸の含量

全糖, 還元糖の含量は第4表, 遊離酸, 結合酸, 全酸の含量は第5表のごとくである。

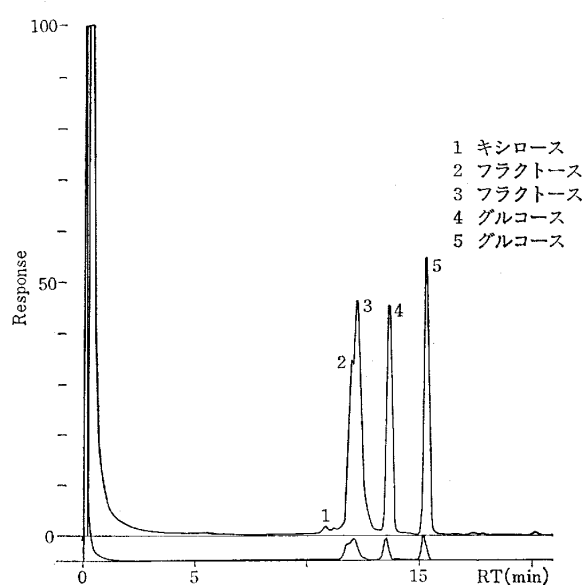
ブドウ糖のほとんどが還元糖で, 非還元糖は少ない。

第8表 還元糖の構成糖比

採取日	GA 処 理				無 処 理			
	キシロース	果 糖	ブドウ糖	そ の 他	キシロース	果 糖	ブドウ糖	そ の 他
7. 4	3.58%	31.62%	62.85%	1.95%	%	%	%	%
11	0.61	47.67	51.33	0.39	0.71	13.80	83.41	2.08
18	1.03	46.45	52.16	0.36	1.75	17.74	77.94	2.57
25	0.87	51.37	46.48	0.28	3.47	35.42	60.22	0.89
8. 2	0.84	50.57	48.30	0.29	1.21	54.11	44.35	0.33
9	1.97	47.59	50.07	0.37	1.88	48.05	49.67	0.40
17	1.72	50.69	47.31	0.28	1.23	50.51	47.91	0.35
21					1.13	50.19	48.46	0.22
29					1.94	50.27	47.64	0.15
9. 1					0.78	50.10	48.99	0.13

第9表 糖 の 含 有 率

採取日	GA 処 理					無 処 理				
	果 糖	ブドウ糖	シ ャ 糖	その他	果 糖/ ブドウ糖	果 糖	ブドウ糖	シ ャ 糖	その他	果 糖/ ブドウ糖
7. 4	1.28%	2.55%	0.36%	0.22%	0.50	%	%	%	%	
11	3.59	3.87	0.32	0.07	0.93	0.13	0.81	0.00	0.03	0.16
18	5.43	6.10	0.98	0.16	0.89	0.28	1.25	0.24	0.07	0.22
25	7.41	6.85	0.29	0.17	1.08	1.51	2.57	0.50	0.19	0.59
8. 2	8.34	7.97	0.18	0.19	1.05	6.40	5.25	0.61	0.18	1.22
9	7.75	8.15	0.42	0.38	0.95	6.57	6.79	0.47	0.32	0.98
17	7.50	7.00	0.60	0.30	1.07	7.16	6.79	0.32	0.23	1.05
21						7.25	7.00	0.49	0.19	1.04
29						7.34	6.96	0.52	0.30	1.05
9. 1						7.75	7.57	0.12	0.14	1.02

第6図 無処理ブドウの糖のガスクロマトグラム
(9月1日)

第10表 標準有機酸類の相対感度および相対保持時間

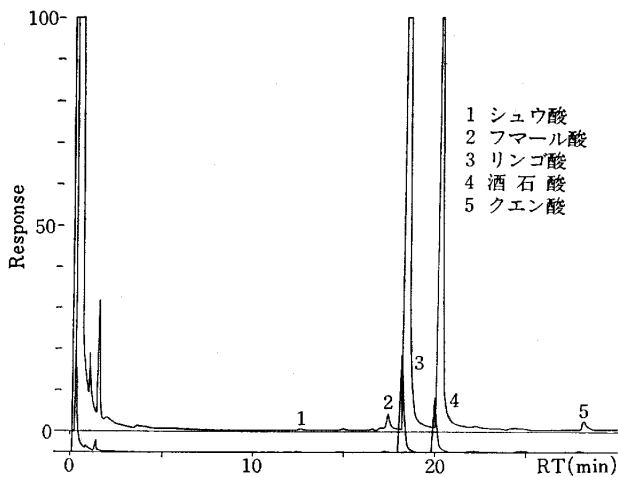
有機酸の種類	相対感度	相対保持時間
グリコール酸	0.42	0.48
シ ャ 酸	1.05	0.73
マ ロ ン 酸	1.14	0.81
コ ハ ク 酸	2.37	0.93
フ マ ー ル 酸	2.42	0.95
リ ン ゴ 酸	1.00	1.00
酒 石 酸	0.48	1.08
イ ソ ク エ ン 酸	0.23	1.26
ク エ ン 酸	0.96	1.46

成熟が進むと全糖、還元糖が増加し、ジベレリン処理は8月2日、8月21日からは、ほぼ一定になった。

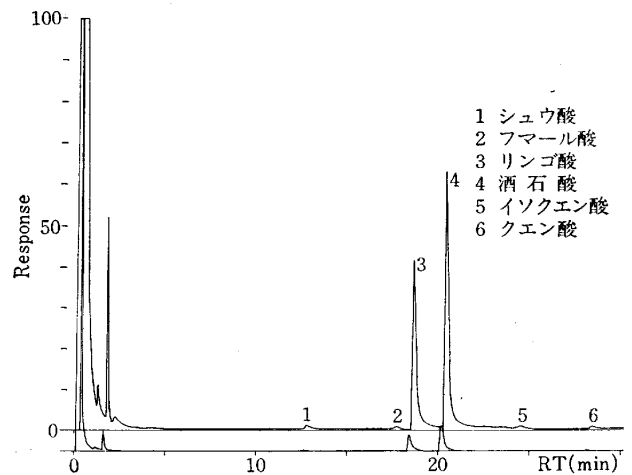
全糖、遊離酸の含量は、成熟が進むと減少し結合酸は逆に増加するが、結合酸も完熟時には減少した。酸もジベレリン処理は8月2日、無処理は8月21日から、ほぼ一定となり、全糖と遊離酸の比は第6表のごとく、ジベレリン処理は約3週間成熟がはやくなっていることを

第 11 表 有機酸の組成比

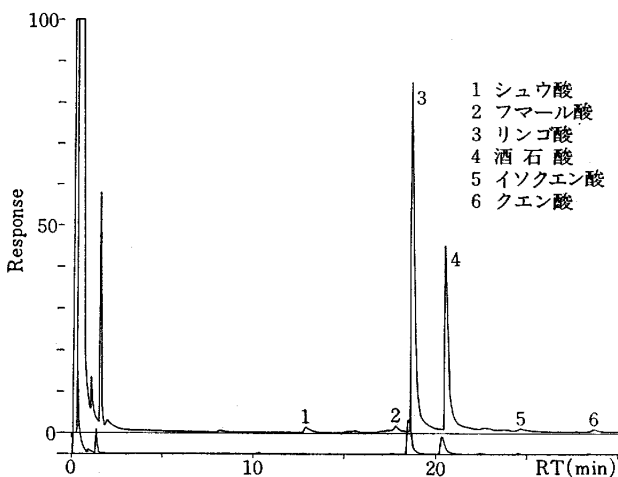
採取日	GA 処 理						無 処 理					
	シュウ酸	フマル酸	リンゴ酸	酒石酸	クエン酸	その他	シュウ酸	フマル酸	リンゴ酸	酒石酸	クエン酸	その他
7. 4	0.06%	0.48%	61.10%	37.55%	0.34%	0.47	%	%	%	%	%	%
11	0.05	0.48	69.02	30.14	0.21	0.10	0.14	0.26	60.50	38.79	0.14	0.17
18	0.87	0.48	58.72	39.15	0.33	0.45	0.15	0.33	68.48	30.80	0.20	0.04
25	0.89	0.47	42.96	54.45	0.36	0.87	0.17	0.21	64.17	35.11	0.31	0.03
8. 2	0.86	0.48	29.80	68.20	0.24	0.42	0.89	1.03	57.83	39.76	0.47	0.02
9	0.38	0.36	29.11	69.26	0.24	0.65	0.66	0.82	45.35	52.71	0.45	0.01
17	0.52	0.37	27.68	70.43	0.33	0.67	0.96	0.42	39.29	58.80	0.43	0.10
21							0.78	0.57	38.07	59.96	0.40	0.22
29							0.57	0.31	40.49	58.32	0.21	0.10
9. 1							0.54	0.27	32.62	65.55	0.33	0.69



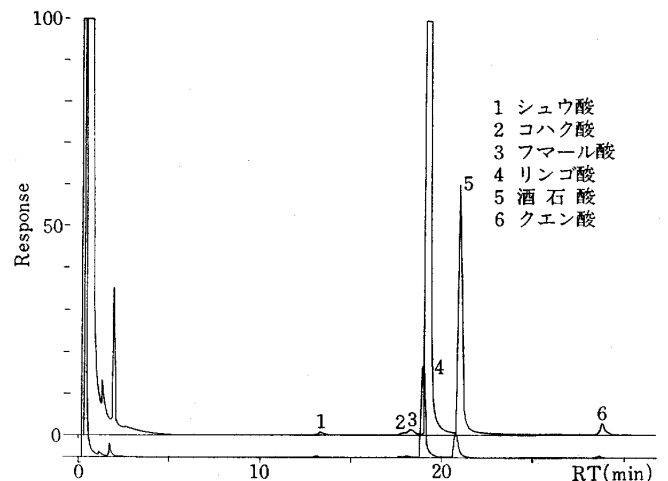
第 7 図 ジベレリン処理ブドウの有機酸のガスクロマトグラム (7月4日)



第 9 図 ジベレリン処理ブドウの有機酸のガスクロマトグラム (8月17日)



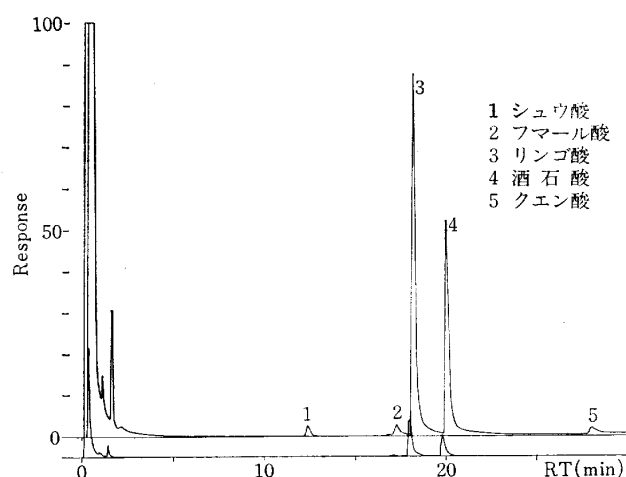
第 8 図 ジベレリン処理ブドウの有機酸のガスクロマトグラム (7月25日)



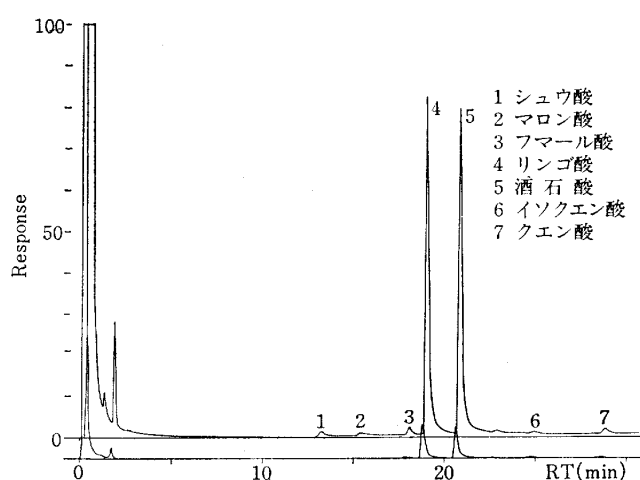
第 10 図 無処理ブドウの有機酸のガスクロマトグラム (7月11日)

第 12 表 酒石酸とリンゴ酸の含有率

採 取 日	GA 処 理			無 処 理		
	酒 石 酸	リンゴ酸	酒石酸/リンゴ酸	酒 石 酸	リンゴ酸	酒石酸/リンゴ酸
7. 4	1.27%	1.85%	0.69	%	%	
11	0.87	1.78	0.49	1.47	2.05	0.72
18	0.79	1.05	0.75	1.23	2.45	0.50
25	0.91	0.64	1.42	1.26	2.05	0.61
8. 2	0.96	0.38	2.53	0.80	1.04	0.77
9	0.77	0.29	2.66	0.79	0.61	1.30
17	0.78	0.28	2.79	0.83	0.50	1.66
21				0.77	0.44	1.75
29				0.69	0.43	1.60
9. 1				0.76	0.34	2.24



第 11 図 無処理ブドウの有機酸のガスクロマトグラム (8月17日)



第 12 図 無処理ブドウの有機酸のガスクロマトグラム (9月1日)

示している (岸, 1973 ; 板倉・小崎・町田, 1965). 成熟時の全糖, 還元糖, 全酸, 結合酸および遊離酸の含量は, ジベレリン処理と無処理とで大差はなかった.

4. 糖の組成

キシロース, ブドウ糖, 果糖の標準品を用いてガスクロマトの試料とし, 各糖の相対保持時間および相対感度を測定した結果は第7表のごとくである. ブドウ試料のガスクロマトグラムは第1図~第6図, 還元糖の構成糖比およびブドウ果の各糖の含有率を求めると第8表, 第9表のごとくである.

ブドウの還元糖は, 果糖とブドウ糖が大部分で, はじめはブドウ糖の割合の方が高いが, 成熟が進むと果糖の割合が高くなって, ほぼ同じ割合になり, 己に報告されているほかの品種と同様な結果がえられた (AMERINE and THOUKIS, 1958 ; KLEWER, 1965). 成熟時の組成は, ジベレリン処理と無処理の間で差は認められなかった.

5. 有機酸の組成

グリコール酸, シュウ酸, マロン酸, コハク酸, フマル酸, リンゴ酸, 酒石酸, イソクエン酸, クエン酸の標準品を用いてガスクロマトの試料とし, 相対感度, 相対保持時間を測定した結果は第10表のごとくである.

試料のガスクロマトグラムを第7図~第12図に, また全酸の有機酸の組成比, 果実のリンゴ酸, 酒石酸の含有率は第11表および第12表のごとくである. 有機酸のほとんどが酒石酸とリンゴ酸で, はじめはリンゴ酸の割合の方が多いが, ジベレリン処理では開花後64日の7月25日, 無処理では74日後の8月9日には酒石酸の割合の方が多くなって, 成熟時には65~70%が酒石酸になった. 酒石酸, リンゴ酸の比からみると, ジベレリン処理の方が約4週間はやく成熟していると考えられる (AMERINE, 1956 ; PEYNAUD and WAURIE 1958). 成熟時の有機酸の組成は, 両者ほとんど差がなかった.

摘 要

ジベレリン処理をして無核にしたブドウ「デラウェア」の糖、酸の含量および糖、有機酸の組成について研究した。

ジベレリン処理をして無核にしたものは、3～4週間熟期がはやくなったが、大きさは無処理の有核果より小さかった。

成熟時の糖、酸の含量および組成は、無核果と有核果とで、ほとんど差は認められなかった。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、付属農場果樹園の加藤、金子両技官に種々の御援助をいただき、研究費の一部はキッコーマン中央研究所 奨学寄付金の助成を受けた。記して謝意を表する。

文 献

AMERINE, M. A. (1956) : Wines and Vines **37**, No.

10 : 27, 32, 34, No. 11 : 53.

AMERINE, M. A. and G. THOUKIS (1958) : Vitis **1** : 224.

舟坂 渡・池川信夫編著 (1965 a) : 最新ガスクロマトグラフィー (I) 広川書店, 東京, 311.

——— (1965 b) : 最新ガスクロマトグラフィー (II) 広川書店, 東京, 686.

板倉 勉・小崎 格・町田 裕 (1965) : 園芸試報告 A **4** : 67.

岸 光夫 (1973) : ぶどうにおけるジベレリン利用に関する研究 農林省果樹試験場安芸津支場.

KLIEWER, W. M. (1965) : Am J. Enol. Viticult. **16** : 101.

村上英也監修 (1974) : 第3回改正 国税庁所定分析法注解 (財) 日本醸造協会.

PEYNAUD, E. and A. MAURIE (1958) : Am. J. Enol. Viticult. **9** : 32.

東大農学部農芸化学教室編 (1960) : 実験農芸化学 朝倉書店, 東京, 115.

山下市二・田村太郎 (1972) : 食品工誌 **19** : 62.