

福岡県農業総合試験場特別報告

第1号

カンキツの品質要因，主として
有機酸の消長に関する研究

昭和62年1月

福岡県農業総合試験場

(福岡県筑紫野市大字吉木)

ISSN 0913-509X

**SPECIAL BULLETIN
OF
THE FUKUOKA AGRICULTURAL RESEARCH CENTER**

NO.1

**Studies on the Seasonal Changes in the
Organic Acid Content of Satsuma Mandarin Fruit**

The Fukuoka Agricultural Research Center

Chikushino, Fukuoka 818 Japan

January 1987

カンキツの品質要因，主として
有機酸の消長に関する研究 ※

松 本 明 芳

1 9 8 7

※ 九州大学審査学位論文

序

本報告は、当時経営環境研究所経営部流通利用研究室長松本明芳氏が「カンキツの品質要因、主として有機酸の消長に関する研究」について、旧福岡県立園芸試験場から福岡県農業総合試験場にわたって実施した研究を、昭和60年度に取りまとめたものである。

昭和30年代の後半より農業構造改善事業等で急速な進展を遂げたカンキツ栽培も、消費者ニーズの変化や恒常的生産過剰下において、国内の産地間競争の激化に加えて外国産果実との国際競争も強いられる中で、高品質果実の安定生産は極めて重要な課題となっている。かかる情勢を踏まえて、本研究は果実中の有機酸の迅速分析法の確立、有機酸の時期的変化、熟期の指標の設定及び環境条件や栽培条件と果汁中の酸濃度との関係並びにその機作等を解明し、栽培適地の判定、品質向上技術策定に寄与するために実施した結果、本論のような成果を得たので、ここに特別報告として公表することとした。

本報告がカンキツ産業の発展と園芸学の深化に寄与することを期待するとともに、本研究の遂行と取りまとめにあたって、御指導、御援助を戴いた九州大学農学部教授上本俊平博士、篠島豊博士、助教授白石真一博士、農林水産省食品総合研究所田村太郎博士、並びに旧福岡県立園芸試験場、当時経営環境研究所及び園芸研究所の職員の御協力を得たところが大きいことを付記し、関係各位に深く謝意を表する次第である。

昭和62年1月

福岡県農業総合試験場長

栗 山 隆 明

目 次

第1章 緒 論	1
第2章 果実中有機酸の分析法の検討	3
1. 滴定酸度の測定法	3
(1) 緒 言	3
(2) 材料及び方法	3
(3) 結果と考察	4
(4) 小 括	6
2. 全酸及び結合酸の測定法	6
(1) 緒 言	6
(2) 材料及び方法	6
(3) 結果と考察	7
(4) 小 括	8
3. 1-ブチルエステル化によるガスクロマトグラフィーの果実中有機酸分析への応用	8
(1) 緒 言	8
(2) 材料及び方法	9
(3) 結果と考察	9
(4) 小 括	11
4. 有機酸の抽出方法	12
(1) 緒 言	12
(2) 材料及び方法	12
(3) 結果と考察	13
(4) 小 括	13
5. 着果部位による果肉中酸濃度の差異	13
(1) 緒 言	13
(2) 材料及び方法	13
(3) 結果と考察	14
(4) 小 括	15
6. 果肉の部位別有機酸組成及び濃度の差異	15
(1) 緒 言	15
(2) 材料及び方法	15
(3) 結果と考察	15
(4) 小 括	16
第3章 カンキツの種類、品種別有機酸の時期的変化	18
1. 数種のカンキツ果実中有機酸の時期的変化	18
(1) 緒 言	18
(2) 材料及び方法	19

(3) 結果と考察	19
(4) 小 括	30
2. ウンシュウミカン果実中滴定酸の時期的変化	31
(1) 緒 言	31
(2) 材料及び方法	31
(3) 結果と考察	31
(4) 小 括	34
3. ウンシュウミカンの果実中有機酸の時期的変化	36
(1) 緒 言	36
(2) 材料及び考察	36
(3) 結果と考察	37
(4) 小 括	40
第4章 環境条件がカンキツ果実の品質に及ぼす影響	41
1. 土壌の種類がウンシュウミカンの有機酸に及ぼす影響	41
(1) 緒 言	41
(2) 材料及び考察	41
(3) 結果と考察	41
(4) 小 括	45
2. 地質系統がウンシュウミカンの糖組成に及ぼす影響	45
(1) 緒 言	45
(2) 材料及び考察	45
(3) 結果と考察	45
(4) 小 括	48
3. 標高がウンシュウミカンの品質、主として酸含量に及ぼす影響	49
(1) 緒 言	49
(2) 材料及び考察	49
(3) 結果と考察	49
(4) 小 括	53
4. 地域差がウンシュウミカンの品質に及ぼす影響	53
(1) 緒 言	53
(2) 材料及び考察	53
(3) 結果と考察	54
(4) 小 括	57
第5章 栽培条件がカンキツ果実の品質に及ぼす影響	59
1. チッソの施用量がウンシュウミカンの葉中成分、収量並びに品質に及ぼす影響	59
(1) 緒 言	59
(2) 材料及び方法	59
(3) 結果と考察	60

(4) 小 括	67
2. カリウムの施用量がウンシュウミカンの葉中成分、収量並びに品質に及ぼす影響	67
(1) 緒 言	67
(2) 材料及び方法	67
(3) 結果と考察	68
(4) 小 括	73
3. 主枝の環状除皮処理がウンシュウミカンの果実品質に及ぼす影響	74
(1) 緒 言	74
(2) 材料及び方法	74
(3) 結果と考察	75
(4) 小 括	77
第6章 総合考察	78
第7章 総 括	86
謝 辞	87
引用文献	88
Summary	97

第1章 緒 論

カンキツ属 *Citrus* には田中長三郎の分類で159種の多数を含み、種類、品種は数千以上にのぼっている。これらはすべてインドから中国南部にかけてのアジア大陸東南部とこれを取りまく島々の亜熱帯から熱帯にかけての原産である。カンキツの存在は有史以前に既に知られており、その栽培の歴史も古い。しかしながら20世紀前半に至るまではカンキツの栽培は特定の人達の独自の技術に支えられていた。その後の農業技術の著しい発達に伴い、カンキツ栽培も科学的になり広く受け入れられるようになった。その結果、栽培面積及び栽培密度の増加が著しくなり、生産量は飛躍的に増加した。九州の長島で誕生したウンシュウミカン (*Citrus unshiu* Marc.) は、明治以降キシウミカン (*Citrus kinokuni hort. ex Tanaka*) に代わって主流カンキツとなり、早生、中生、晩生の優良品種を得て巨大な産業を生み出した。しかし近年は生産過剰傾向に転じ、摘果の推進や良質果実の選択的生産などの運動のもとに生産調整が行われたが、生産量は300万トンを超え、カンキツ産業全体の浮沈にかかわる重大事となっている。

その結果、カンキツ産業の体質改善を図るために経営の合理化、流通経費の節減もさることながら、果実品質を向上させて商品性の高い果実を生産することが最も重要である。高品質指向は銘柄産地を浮上させ、産地間競争は厳しさを増している。ウンシュウミカン単作から、極早生品種、中晩生カンキツ品種の導入による出荷期間の拡大、果実品質の向上と多様性を図ることなどが必要となっている。そのためにも従来収量に重点をおいて実施されてきた試験研究を上記の目的をも含めたものに転換しなければならない。

果実品質とは、栄養上、食用上、さらに取扱い上からみた場合の総合的性格であるが、古来、果実の評価を決定づけてきたものに香りと酸味がある。特に酸味は食味と直接関連しており、可食、不可食判定の決定的要素である。消費者の嗜好もこの酸味に左右されるために、選果場における市場出荷の基準となっている。

酸味の主成分は有機酸であり、有機酸の一部は香りとも関連している。そのために有機酸を中心に果実品質を検討することが最も効果的である。「有機酸」とは本来酸の性質を有する有機化合物全体を指すものであるが、ここでは狭義のカルボン酸を示し、高級脂肪酸、アミノ酸、ビタミン類など特殊な生理作用を有するものは除外した。

研究の第1段階として、カンキツ果実の有機酸を生産現場で簡便、迅速しかも精度高く定量分析し得る方法を確立する必要がある。果実の有機酸を単に食品化学的にみた場合は、主要酸の構成が主として問題にされるわけであるが、有機酸は生化学的意義において重要性をもっており、食品化学的には問題にならないような微量の有機酸であっても生化学的にはそれぞれ重要な意義をもっている。従来、有機酸の分別定量分析にはシリカゲルカラムクロマトグラフィーが主として用いられてきたが、この方法は自動分析計を用いてさえも高度の技術と長時間を要し、果実生理の研究手法としては实际的でなかった。そのうえ、試料の採取法、調整法、分析法はそれぞれ独立したものとして別個に検討されており、これらを総合して検討し、カンキツ果実の品質評価、生理現象の検討に最適な有機酸の分析方法として組立てられた例は全くない。そのために従来の検討された何れの方法を用いても何れかの段階で信頼性を欠くデータとなるために、各種要因により果実内部に生じた有機酸の変化を適確に捕えることが出来なかった。この欠点を補うためには、試料採取から分析調査に至るまでの全過程を含めて果実中の有機酸を総合的に精度高く求める分析方法を確立する必要がある。

次に果実に何ゆえにそれぞれ特徴ある組成で有機酸が蓄積されるかということは解明されていないが、

果実の生育過程における有機酸の消長は品質向上、採集時期の決定、新品種の検討等に重要な判断資料となる。ほ場条件下で慣行栽培を行い、長年月順調に生育した樹を供試して、種類、品種による果実中有機酸消長の特徴を明示した例はこれまで見当たらない。そのために、近年要望の強い極早生温州や中晩生カンキツの熟期及び品質を従来のものと比較する際に長期間を要しており、導入の可否決定が遅れ、効率的品種更新が行われていない。そこで代表的カンキツ品種を用いて有機酸消長の典型を精度高く求めることにより、種類及び品種の特徴を明確にすると共に有機酸変化からみた場合の熟期や品質判定の指標を得なければならない。このことにより、効率的品種更新が図られると同時に、果実品質に及ぼす各種要因の影響を、得られた有機酸消長の典型と比較することにより一層適確に知り得るものと考えられる。

第3に、果実品質は環境条件によって影響を受けることが知られている(47, 70, 71)。多要因解析の結果、比較的広い地域(県単位)でも狭い地域(農協管内)でも有機酸濃度は各種環境条件により影響を受けることが示されている(85, 127)。また、ウンシュウミカンの酸濃度に対する寄与度は、地域、標高、地質母材の3要因が最も大きいことが指摘されている(84)。しかしながら、これら要因の影響が収穫果実中の有機酸濃度に現れる過程や機作は明らかになっていない。そこで、酸濃度を構成する要因を絶対量(絶体量効果)と果実肥大(希釈効果)とに分けて時期別に示すことにより、環境要因が収穫果実中酸濃度に及ぼす影響の過程や機作を明らかにする必要がある。このことによって高品質果実生産の適地判定の基礎資料が得られることになる。

第4に、栽培条件によっても果実品質は影響を受ける(80, 111, 134, 145)。施肥条件もその1つであるが、カンキツが永年作物であるうえに、広い試験面積を必要とするために従来十分な試験がなされていない。ポットを用いた小規模のものや、若木を供試しただけのもの、試験期間が短いもの、施肥量の処理幅が狭いなどの欠点を有したものになっている。そのために、数多くの試験が実施されたにもかかわらず、得られた結果に共通するものが少ない。そこで施肥の中でも果実品質に及ぼす影響が最も大きいチッソとカリウムを取上げ、ウンシュウミカンを対象に、前記の欠点をすべて補った試験を実施し、従来の成績の中で一致しなかった部分の解明を図ろうとした。そのうえで高品質果実を安定して生産するためのチッソとカリウムの施用適量、さらに葉中濃度の適値を明らかにしようとした。

一方、ウンシュウミカンの過剰生産を契機に間伐樹、伐採樹が増えている。これらの樹は翌年の生産量を考慮する必要がないために、環状除皮処理を行い、その年度だけの品質向上を図る園が増えている。しかし、環状除皮処理が果実品質に及ぼす影響については、まだ十分には解明されていない。そこで葉中成分への影響も含めて有機酸及び糖組成への影響を明らかにし、環状除皮処理の品質向上に対する効果を検討しようと考えた。

カンキツの生産現場における有機酸の実際的分析方法と研究現場での再現性の高いほ場試験成果の有機酸精密分析法をあわせて確立し、本法を応用することにより、有機酸の果実内消長の面から、カンキツ種類及び品種などの特徴を明らかにし、環境条件と栽培条件が果実品種に及ぼす影響を検討した。これらの成果が現在のカンキツ産業において、比較的寡品種に片寄った品種構成を是正するとともに、極早生温州の探索、中晩生カンキツ品種の導入と育種に十分活用され、品質向上と生産安定に寄与することを念じた。

第2章 果実中有機酸の分析法の検討

果実中の有機酸濃度は環境条件、栽培条件、発育の時期などによって影響を受ける(6, 7, 57, 58, 59, 78, 141)。果実中の有機酸の分析において、サンプリング、試料調整、分析方法の各過程別については従来からも種々検討されているが、これらを総合して組立て、全体的に誤差を小さくしようとする試みはほとんどない。そのため個々の果実中の有機酸は正確に測定出来ても、各種要因による樹体への影響を有機酸濃度や含量の点から明確に解析することは困難であった。

本章では滴定酸度の測定、全酸及び結合酸の測定、有機酸の分別定量分析といった酸そのものの測定方法を検討すると同時に、果肉からの有機酸の抽出方法、着果部位及び果肉の部位別有機酸濃度の差をあわせて検討し、カンキツ果実中の有機酸の分析に最適な方法を組立てようとした。

1. 滴定酸度の測定法

(1) 緒言

果実の滴定酸度を求めるためには従来次の方法が主として用いられてきた。(1) 有機酸を酢酸鉛で沈澱させた後に求める方法(酢酸鉛法)、(2) フェノールフタレインを指示薬とした水酸化ナトリウムによる中和滴定法(フェノールフタレイン滴定法)、(3) 電位差滴定法である。

酢酸鉛法は無機のリン酸塩も測定するため真の滴定酸度に最も近い値を示す。反面、果汁中の有機酸の測定値としては若干高い値を示すため適当ではないと考えられている(129)。フェノールフタレイン測定法によれば、リン酸塩は約50%しか滴定しないので好ましいが、フェノールフタレインの変色域が若干アルカリ側に寄りすぎるため、滴定終点のpHが8.3~8.5となりやはり不適当である。しかも、カンキツ果汁の場合、滴定終点に近づくと共に液が黄色を呈するため、フェノールフタレインの変色を十分に認める時点はさらにアルカリ側に寄るため誤差が大きくなる。一方、電位差滴定法によれば、リン酸鉛は50%以下しか滴定しないし、滴定曲線から変曲点での値を求めるため過剰滴定は避けられる。従って、果汁の滴定酸度の測定に対し、電位差滴定法は他の二者よりも優れている。ここではまずウンシュウミカン果汁を用い電位差滴定法による滴定終点(中和点)を求めた。次に果肉からの80%エチルアルコール抽出液は従来アルコールを除去した後に滴定酸度を求めていたがここでは抽出液を直接電位差滴定することにより操作の簡便化を図った。また、果実の種類、生育時期による中和点の差異については今までほとんど配慮されず、一率にフェノールフタレインの変色点で間に合わせてきた(113, 130)。そこで、中和点のカンキツの種類や生育時期による差をここで求めてみた。

(2) 材料及び方法

<直接法>

ウンシュウミカンをはく皮後、果肉をハンドジューサーを用い搾汁した。これを遠心分離後(3,000 rpm 10分間)、上澄液をさらにろ過(東洋ろ紙No.2)し、供試液とした。供試液の一部を取って、4倍量の脱イオン水を加え、0.1規定水酸化ナトリウムで滴定し、そのpH変化をプロットした。ここで得られた中和滴定曲線から単位水酸化ナトリウム当りのpH値の変化量($\Delta\text{pH}/\Delta\text{m}\ell$)が最大になるところを中和点とした。

<80%エチルアルコール法>

果肉30gをホモジナイズ後、94%エチルアルコールで200mℓに定容する。一夜放置後、上澄液をろ過

し、ろ紙上の残渣はさらに80%エチルアルコールで洗ってろ液に合わせ再度200mlに定容する。この液の一部を取り、2倍量の脱イオン水を加え、果汁の場合と同様にして中和点を求めた。

種類による中和点の差異を知るため、ウンシュウミカン(‘石川うんしゅう’), ナツミカン (*Citrus natsudaidai* Hayata) ‘福原オレンジ’, ‘リスボンレモン’ (*Citrus limon* Burm. f., cv. Lisbon) ‘ダンカングレープフルーツ’, ‘ワシントンネーブル’, カラマンダリン (*Citrus unshiu* × *nobilis*) ‘ミネオラ’, ‘ソントン’, ‘セミノール’ の10種類を用いて検討した。中和点の時期的変化を知るため、1976年福岡県立園芸試験場産のウンシュウミカンを生育期ごとに採取して調査した。

(3) 結果と考察

ウンシュウミカン果汁5mlに脱イオン水20mlを加え、0.1規定水酸化ナトリウムを中和した場合の滴定曲線がFig. 2-1である。これから変曲点としてpH 8.0が得られた。

Sinclair(130)は‘バレンシア’を用いpH 7.8付近に中和点を得ている。Robert(109)は種々の果汁の中和点を求め、これからpH 7.9近くに存在することを報告している。

また、崎山(113)はトマトを用いpH 8.1を中和点としている。ここで得られた結果はこれらの何れとも一致をみないが、この程度の差は大きいとは考えられない。実際、中和点近くでのpH値変化は大きく、0.1規定水酸化ナトリウムの1滴(0.04ml)の過不足によりpH値は十分大きく変化する。ウンシュウミカン果汁については大城

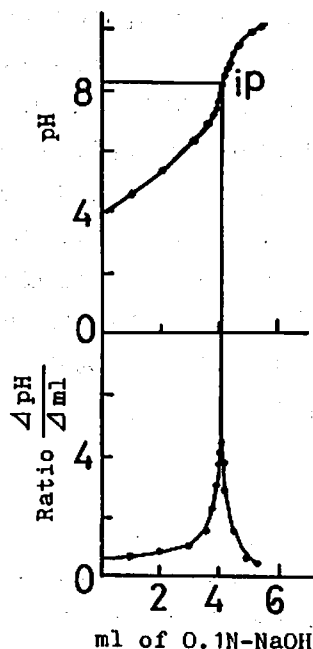


Fig. 2-2. The inflection point on the titration curve of a typical sample of 80% ethanol extract of satsuma mandarin juice which is diluted three times by volume.

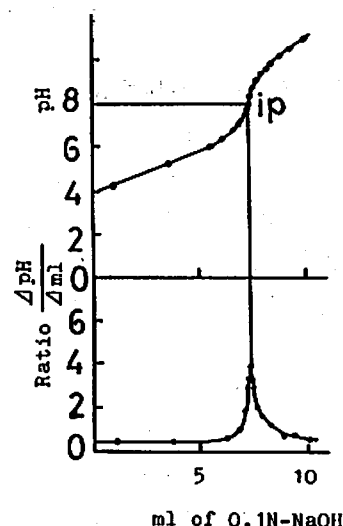


Fig. 2-1. The inflection point of the titration curve of a typical sample of satsuma mandarin juice.

ら(98)のpH 8.4を中和点とする例があるが、これは少し高すぎると思われる。従って、ウンシュウミカンの収穫果実中の滴定酸含量を測定する場合は果汁を5倍希釈してpH 8.0までに要する水酸化ナトリウム量を求めることとした。

次にウンシュウミカンの80%エ

チルアルコール抽出液20mlに脱イオン水40mlを加えて中和滴定しFig. 2-2を得た。この場合明らかにエチルアルコールの影響が認められ、中和点はpH 8.4に上昇した。

カンキツの種類及び品種による中和点の違いを直接法で求めたところ、pH 7.8~8.2の範囲に存在した(Table 2-1)。

ウンシュウミカン果汁の中和点の生育時期による違いを求めた結果(Table 2-2)生育の初期ほどpH値の低いところに中和点が認められた。また生育が進むほど($\Delta \text{pH} / \Delta \text{ml-NaOH}$)の値が大きくなるのが認められた(Fig. 2-3)。

Amerineら(1)もブドウ果実で同様な結果を得ている。

希釈倍率による中和点の変動をTable 2-3に示した。

果汁を脱イオン水で希釈した場合、希釈倍率を変えても3~50倍の

間ではほとんど中和点の変動は認められなかった。これは希釈倍率を変えても種類特有の有機酸組成、換言すれば全有機酸中に占めるクエン酸の割合には差が生じないためと推察される。従って、種類による中和点の差は脱イオン水の希釈倍率を変化させても無くすることはできないと考える。一方、80%エチルアルコール抽出液を脱イオン水で希釈した場合、倍率を増す程、中和点のpH値は低下し、生果汁の脱イオン水希釈液の中和点に近づいた。従って、ウンシュウミカン、ナツミカン‘川野なつだいだい’、ヒユウガナツ (*Citrus tamurana* hort. ex Tanaka), のエチルアルコール抽出液は5倍、イヨ (*Citrus iyo* hort. ex Tanaka), グレープフルーツは約7倍、レモンは10倍に希釈することにより同一中和点pH8.2を用いて、滴定酸の測定が可能であった。すなわち80%エチルアルコール抽出液の場合、種類を異にしても脱イオン水による希釈倍率を調整することにより同一中和点を用いて滴定酸を測定することができるものとする。

以上の結果、ほとんどのカンキツ果汁の中和点はpH8.0前後に存在しており、純粋クエン酸の中和点より低いところにあることが明らかとなった。種類、果実の生育時期により中和点の変動するので滴定酸の測定に先立って中和点を

Table 2-1. The inflection points on the titration curves of various citrus fruit juice.

Varieties	Inflection point(pH)
Mandarin	
Satsuma	8.0
Kara	8.1
Tangelo	
Seminole	8.0
Thornton	8.1
Minneola	8.0
Orange	
Washington navel	7.8
Fukuhara	8.0
Lemon	
Lisbon	8.2
Grapefruit	
Duncan	8.1
Natsumikan	7.9

Table 2-2. Seasonal changes in the inflection points of the titration curves of satsuma mandarin juices.

Month	Inflection point (pH)
July	7.5
August	7.8
September	7.9
Early October	7.9
Late October	8.0

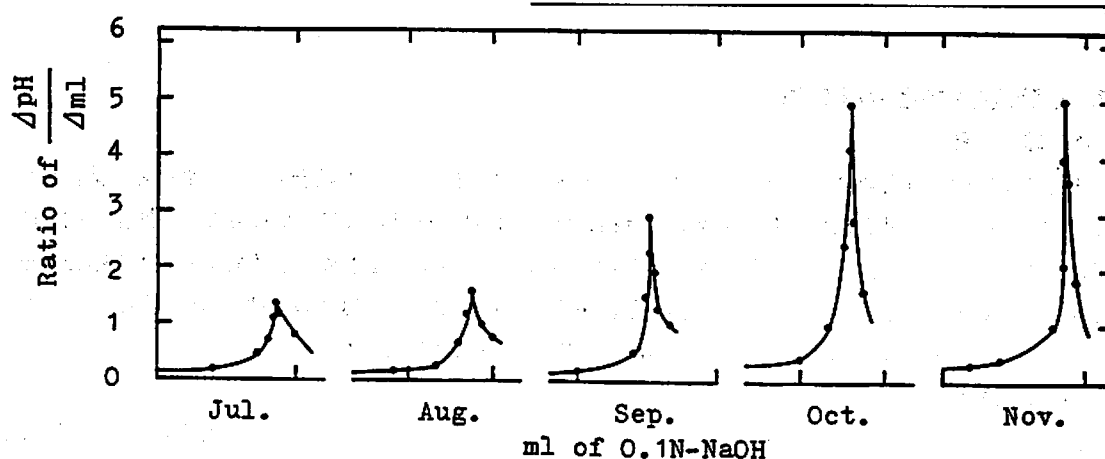


Fig. 2-3. Seasonal changes in ratios ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{ml}$) for satsuma mandarin juice.

Table 2-3. The inflection points of various citrus juices affected by dilution.

Variety	Inflection point (pH)									
	Juice					Ethanol extract juice				
	×3	×5	×10	×20	×50	×3	×5	×10	×20	×50
Satsuma mandarin	8.0	8.0	7.9	8.0	8.0	8.4	8.2	8.1	8.0	8.0
Kawano natsudaikai	7.9	7.8	7.8	7.8	7.8	8.4	8.2	8.1	7.9	7.7
Natsudaikai	7.8	7.9	7.9	7.8	7.9	8.4	8.2	8.1	8.1	7.9
Hyuganatsu	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	8.5	8.2	8.2	7.9	7.8
Iyokan	7.8	7.8	7.7	7.7	7.8	8.5	8.3	8.1	8.1	7.8
Grapefruit	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.4	8.3	8.1	8.1	8.1
Lemon	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.5	8.3	8.2	8.2	8.2

決定することが必要である。果汁の80%エチルアルコール抽出液は希釈倍率を適当に調整すれば、カンキツの種類にかかわらず同一中和点を用いて滴定酸を測定することができる。

カンキツ果汁の品質評価の際に現在広く用いられているフェノールフタレイン滴定法では若干電位差滴定法よりも高い値を得るので正確な酸測定法とは言い難い。しかし、その間の差は必ずしも大きいものではないので、過剰にならないように注意さえすれば、正確な絶対量が必要でない場合、例えば酸の多少の比較などには十分利用しうると考える。

(4) 小 括

- 1) ウンシュウミカン果汁の5倍希釈液の電位差滴定の中和点はpH8.0であった。果肉の80%エチルアルコール抽出液の3倍希釈液の場合pH8.4であった。
- 2) カンキツの種類によって果汁の中和点は異なり、pH7.8~8.2の範囲に存在した。脱イオン水による希釈倍率を変化させても中和点は一定であった。
- 3) ウンシュウミカンの生育期ごとに中和点を求めたところ7月のpH7.5から10月中旬pH8.0まで成熟と共にpH値が上昇した。また時期と共に($\Delta pH/\Delta ml-NaOH$)は高い値を示した。
- 4) 80%エチルアルコール抽出液を脱イオン水で希釈した場合、倍率を増す程、中和点のpH値は低下した。従って種類を異にした場合でも希釈倍率を調整することにより、同一中和点を用いての酸測定が可能である。

2. 全酸及び結合酸の測定法

(1) 緒 言

果汁や果肉中には遊離酸のみならずカリウムを主体とした(147)塩基と結合した、いわゆる、結合酸が存在する。従って、品質指標としての酸の量は結合酸をも含めて検討しなければならない。通常、結合酸量は直接測定によらず陽イオン交換樹脂により遊離の形にし、全酸量を求め、遊離酸量との差を結合酸量とする。ここでは、主として陽イオン交換樹脂(Amberlite CG 120)処理の条件について検討した。また、果肉からの80%エチルアルコール抽出液の処理条件も同時に検討した。

(2) 材料及び方法

特級クエン酸試薬(和光純薬製)を用い、約1%の水溶液調整し、これをカンキツ果汁のモデルとした。Amberlite CG 120をFig. 2-4のようにガラス管に充填した。通常、有機酸量として測定に用いられ

る試料中の酸含量は約100mg程度であるので、上記の調整液10ml（クエン酸約100mgに相当）を取り、これを0.1規定水酸化ナトリウムで滴定し、滴定量を求めた。

次に、このクエン酸ナトリウムの溶液をAmberlite CG 120 のガラス管に通した。通過後、約50mlの脱イオン水でガラス管を洗い、洗液と通過液を合わせて、これを0.1規定水酸化ナトリウムで滴定した。ここで得られた滴定量を前に得られた滴定量と比較することにより、Amberlite CG 120の必要量を求めた。さらに、エチルアルコール抽出液のモデルを作り、これについても検討した。

(3) 結果と考察

Amberlite CG 120 をFig. 2-4 のガラス管に高さ1 cm, 2 cm, 3 cm及び4 cmに充填し、1%クエン酸ナトリウム液10mlを通した。結果はTable 2-4 に示した。

表から明らかなように、クエン酸ナトリウム100mgをFig. 2-4 のガラス管で処理する場合には2 cmの高さに樹脂を充填すればよい。安全性を見込んで4 cmの高さにすれば十分である。

果肉のエチルアルコール抽出液中の全酸含量の測定には、通常エチルアルコールを減圧下で除去した後に陽イオン交換樹脂処理を行う。この場合、揮発性酸の完全な回収は望めない。従って、エ

チルアルコールの除去操作なしに、イオン交換樹脂

(Amberlite CG 120)処理ができるか否かを検討した。

Fig. 2-5 に従って、種々のエチルアルコール抽出液のモデルを作った。

調査液(1)～(5)を0.1 規定水

酸化ナトリウムで滴定し滴定量を求めると同時にクエン酸ナトリウム溶液とした。この際6mlの水酸化ナトリウムと4mlの洗滌脱イオン水が入るためカラムを通す前のクエン酸ナトリウム溶液の最終エチルアルコール濃度は若干低下した(Table 2-5)。

これらの液を Amberlite CG 120 処理後、洗滌脱イオン水と合わせて100mlとし電位差滴定して回収率を求めた。Table 2-5 で明らかなように、この場合、中和点を正確に求めさえすればエチルアルコールの影響は認められなかった。ただし、エチルアルコールが50%を越える場合は気泡がガラス管中に発

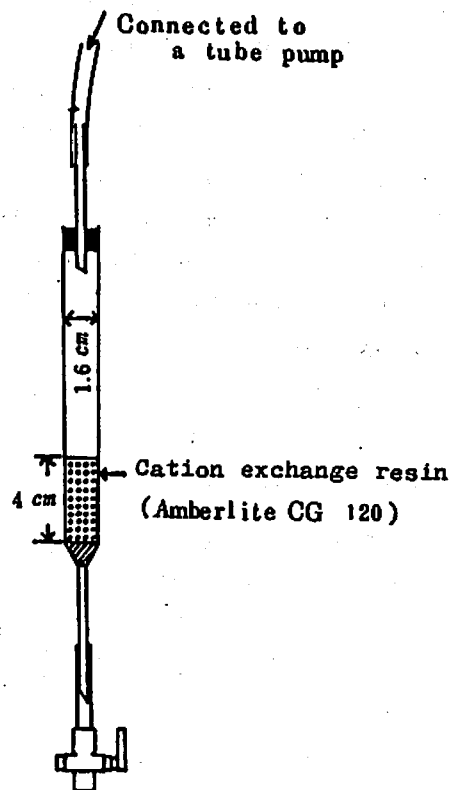


Fig. 2-4. Column of cation exchange resin for the determination of total acidity.

Table 2-4. Determination of the amount of cation exchange resin used in the column.

Treatment	Passing through the column		Recovery (%)
	Before	After	
1 cm	16.63	16.55	99.5
2 cm	16.63	16.64	100.0
3 cm	16.63	16.63	100.0
4 cm	16.63	16.63	100.0

生するために誤差の原因となるおそれがある。
 . 実際的には、80%エチルアルコール抽出液
 20mlを脱イオン水で3倍に希釈したものを
 用いればエチルアルコール濃度も50%以下
 となり、陽イオン交換樹脂処理後、洗滌脱イ
 オン水と合わせて100mlとしたものの中和
 点も pH8.2となり果汁の中和点8.0 (Fig.
 2-1)と大差ないので好ましい。

(4) 小 括

イオン交換樹脂法により、カンキツの果汁及び果肉中の全酸を測定する際の実用的なカラム作成条件を設定した。また、果肉の80%エチルアルコール抽出後の全酸を測定する場合でも、アルコールを除去することなくイオン交換樹脂処理が可能であることを明らかにし、測定の簡易化を図った。

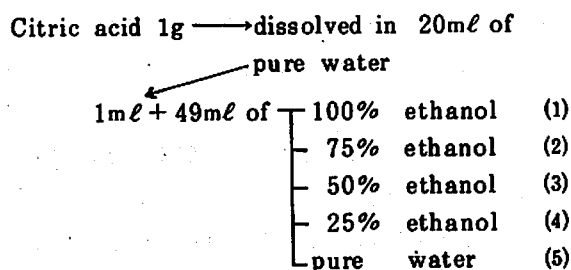


Fig. 2-5. Preparation for various ethanol concentration of citrus fruit extract.

Table 2-5. Effect of ethyl alcohol concentration on the ability of cation exchange resin.

Treatment*	Alcohol concentration (%)	Passing through the column		Recovery (%)
		Before	After	
1	78.4	6.13	6.13	100.1
2	58.8	6.14	6.12	99.7
3	39.2	6.12	6.10	99.7
4	19.6	6.12	6.12	100.0
5	0.0	6.12	6.12	100.0

*See Fig. 2-6 for the explanation of the treatment.

3. 1-ブチルエステル化によるガスクロマトグラフィーの果実中有機酸分析への応用

(1) 緒 言

有機酸の分析方法としては、ペーパークロマトグラフィー(60)、イオン交換クロマトグラフィー(102, 121)、液体クロマトグラフィー(99)及び酵素利用法(87)などがある。しかし、これらは実用例が少なく、従来、一般的に用いられてきたのはシリカゲルカラムクロマトグラフィーであった。Bulenら(11); Clementsら(17)及び箴島ら(96)はこれを用いて数種類の果実中有機酸組成を明らかにしている。その後、Kesnerら(61)により自動分析法が開発された。久保ら(64)はこの自動分析計を用いてキュウリの有機酸分析を行った。しかし、シリカゲルカラムクロマトグラフィーは自動分析の場合も含めて操作に高度の技術と長時間を要し、装置はテフロン処理を必要とする。しかも、酒石酸の分析には問題が残されている。

一方、最近著しい発展を遂げているガスクロマトグラフィー(GLC)を有機酸分析に応用する試みがある。果実の有機酸についてはGee(36)はメチル化、Brunelleら(10)、Johnsonら(46)、Martinら(75)及び沢村ら(117)はトリメチルシリル化することによりGLCで分析を試みている。また、山下ら(148, 149)はブチルエステル化により揮発性及び不揮発性有機酸の同時分析を可能にしており、実際に

数種類の果実中の有機酸組成を求めている。しかし、彼らの方法でも微量酸の定量に若干問題が残されている。

ここでは、ブチルエステル化によるGLCをカンキツ果実の有機酸分析に適するよう改良を試みた。

(2) 材料及び方法

福岡県立園芸試験場産の‘宮川早生’の果肉をホモジナイズし、80%エチルアルコールで有機酸を抽出し、イオン交換樹脂処理 (Fig. 2-6) により有機酸画分を集めた。得られた有機酸画分をブチルエステル化 (150) とした。内部標準としてn-ドデカンの0.6%ヘキサン溶液を加えた。別に試薬特級 (和光純薬製) のギ酸、サク酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、乳酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、グリオキシル酸、リンゴ酸、酒石酸、イソクエン酸、シスアコニット酸及びクエン酸をブチルエステル化した。

ガスクロマトグラフィー条件は次の通りであった。

装置：島津GC 5A型 (水素炎イオン化検出器付)。

カラム：①20% Silicone DC 550 / Diasolid L (60-80mesh), 1m×3mm

id. ステンレスカラム。②10% Silicone DC 200 / Diasolid L (60-80 mesh), 2.5m×3mm id. ステンレスカラム。

条件：エレクトロメーターの感度 $10^2 M\Omega$, レンジ 16mV., 水素流量 35 ml/min., 空気流量 0.95 l/min., キャリヤーガスはチッソを用い流量は 20 ml/min. とした。気化室温度 235℃, 検出器温度 235℃ とした。カラム温度は 20% Silicone DC 550 を用いた場合、最初 55℃ で 5 分間保持, その後 6℃/min で 30 分間昇温し, 235℃ に達した後, そのまま 15 分間保持した。10% Silicone DC 200 を用いた場合は, 最初 50℃ で 5 分間そのままの温度で保持した。

検量線として, 標準試薬を脱イオン水に溶かして 0.1~1% 液を作り, 有機酸として 0.5~10mg の範囲になるように 4~5 段階の濃度レベルを作った。ただし, クエン酸のみは 20~100mg の範囲になるようにした。これをエステル化し, 定量性を検討した。

(3) 結果と考察

ギ酸, サク酸, プロピオン酸, 酪酸, グリコール酸, 乳酸, シュウ酸, マロン酸, コハク酸, フマル酸, グリオキシル酸, リンゴ酸, 酒石酸, イソクエン酸, シスアコニット酸及びクエン酸の16種類の混合試薬をブチルエステル化後, 20% Silicone DC 550 及び 10% Silicone DC 200 カラムを用いてガスクロマトグラフィーを行った。その結果 Fig. 2-7, Fig. 2-8 が得られた。20% Silicone DC 550 を用いた場合は, グリコール酸と乳酸のピークが接近し, コハク酸とシスアコニット酸のピークも重なった。

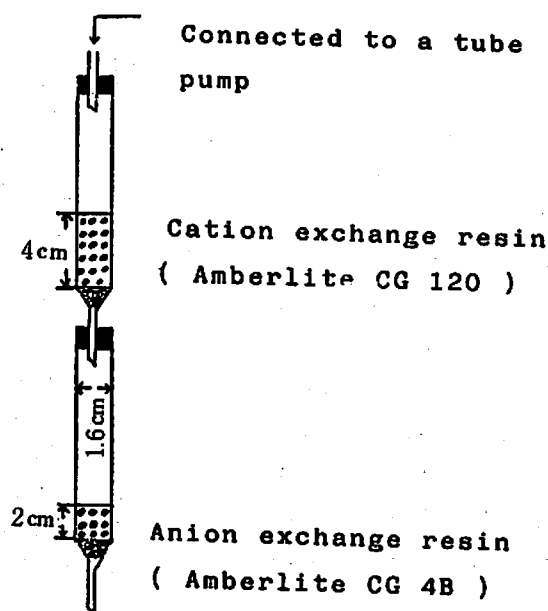


Fig. 2-6. Column of ion exchange resin for isolation of organic acids.

10% Silicone DC 200
を用いた場合は、乳酸とリ
ンゴ酸がテーリングを起こ
した。しかし、コハク酸と
フマル酸、さらにイソクエ
ン酸とシスアコンニット酸の
ピークは分離した。 α -ケ
トグルタル酸、ピルビン酸、
オキサロコハク酸、シキミ
酸及びキナ酸もそれぞれの
カラムで分析を試みたが測
定することができなかった。
また、酒石酸については、
4～5mg 以下の量のものは
検出できなかった。従っ
て、比較的水酸基の多い酸
及び環状構造を有する酸の
分析に対してはブチル化法

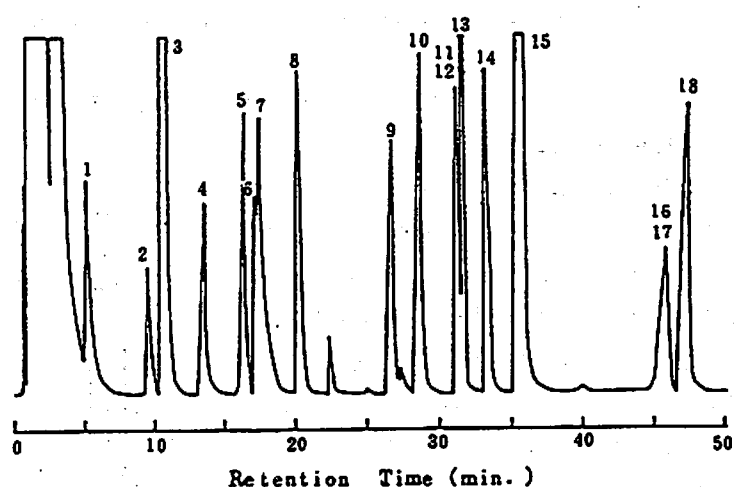


Fig. 2-7. GLC separation of butyl derivatives of organic acid on 20% silicone DC 550 column.
1. formate, 2. acetate, 3. butyl alcohol, 4. propionate, 5. butyrate, 6. glycolate, 7. lactate, 8. n-dodecane, 9. oxalate, 10. malonate, 11. succinate, 12. fumarate, 13. glyoxylate, 14. malate, 15. tartarate, 16. iso-citrate, 17. cis-aconitate, 18. citrate.

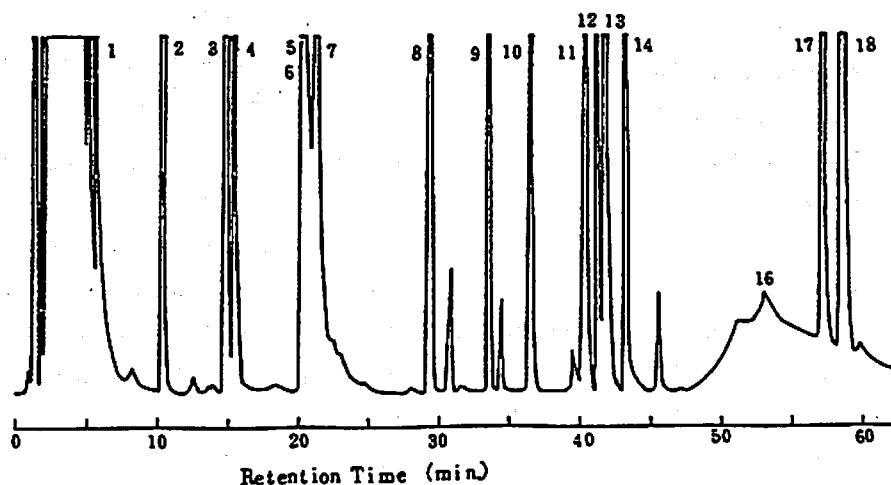


Fig. 2-8. GLC separation of butyl derivatives of organic acids on 10% silicone DC 200 column. Numbers on the chromatogram are the same as Fig. 2-8.

は適当でないと考えられる。しかしながら、カンキツ果実中に従来報告されている有機酸の種類及び量を前提とすると、本ブチル化法は 20% Silicone DC 550 カラムを用いることによって十分な実用性を発揮すると考えられる。この充填剤は、山下らが果実の有機酸分析に利用した Reoplex 400 に比べてベースラインが安定しており、ノイズも著しく少ない。従って、クエン酸及びリンゴ酸含量に比べて他の酸

の含量が著しく少ないカンキツ果汁の分析にとって有利であり、主要酸はもとより微量酸も高精度で分析し得ることが明らかとなった。さらに、得られたクロマトグラムはガラスカラムでの結果に完全に一致しており、多数のサンプルの分析を前提とするときステンレスカラムの優位性は言を要しないであろう。ただし、Fig. 2-7に示されるように20% Silicone DC 550ではコハク酸とフマル酸のピークが重なるため、この分離には補助的に10% Silicone 200を使用しなければならない。しかし、カンキツ果実について調査したところ、フマル酸はほとんど検出されず、コハク酸のみが単一ピークとして得られた。従って、特殊な場合を除いて20% Silicone DC 550の単一カラムで十分である。分析例としてウンシュウミカン果肉中の有機酸のガスクロマトグラムをFig. 2-9に示した。

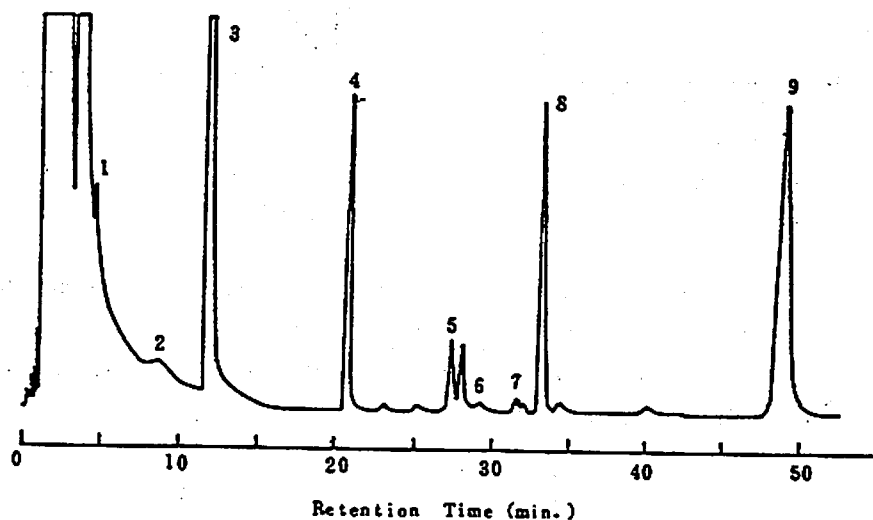


Fig. 2-9 GLC separation of butyl derivatives of organic acids of satsuma mandarin fruit on 20% Silicone DC 550 column. 1. formate, 2. acetate, 3. butyl alcohol, 4. n-dodecane, 5. oxalate, 6. malonate, 7. succinate, 8. malate, 9. citrate.

ギ酸、サク酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸及びクエン酸の7種類が明瞭に検出されており、これまでのものと比較して高精度で分析し得ることが明らかである。カンキツ果肉中に普通に認められ、しかもブチルエステル化によるGLCで分析可能な有機酸について検量線を求め、結果をFig. 2-10及びTable 2-6に示した。いずれも原点を通る直線を与え、高い定量性が認められた。酒石酸のみ検量線が原点を通らないため4~5mg以下の少量の場合は定量ができなかった。

(4) 小 括

1-ブチルエステル化によるガスクロマトグラフィーの有機酸分析法を改良し、カンキツ果実分析に適応し得るものとした。本法は圧倒的多量なクエン酸と、リンゴ酸を始めとする微量酸の混合物であるカンキツ果実中の有機酸組成を簡便、安価、迅速かつ高精度に分析し得ることを確認した。従って、多種類及び品種の果実中有機酸組成の同時分析が可能となった。また、時期的変動さらに環境、栽培条件による変動を精密に捉まえ得るようになった。これによって果実品質の向上に関する基礎データを得ることができると共に、量的には少なくとも生理的に重要な微量酸の測定により、果実内有機酸代謝の推定が可能となった。但し本法は水酸基を多く含む酸及び環状構造を有する酸の分析に対しては適当でないと考えられる。

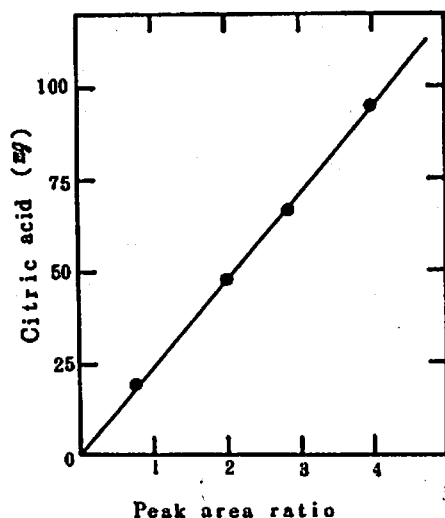


Fig. 2-10a. Calibration line of citric acid.

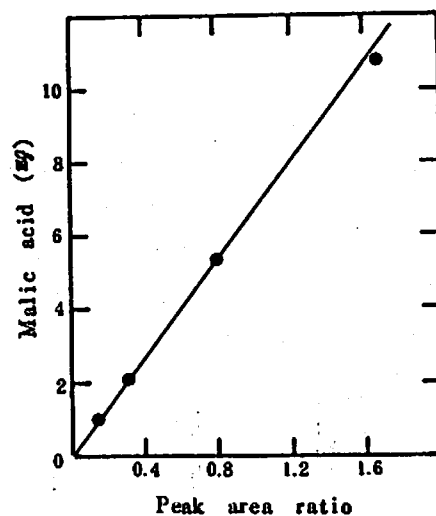


Fig. 2-10b. Calibration line of malic acid.

Table 2-6. The relationship between the content of organic acids and the ratio of their peak area to the internal standard.

Acid	Retention Time(min.)	Relationship formula	Coefficient of correlation (r)
Formic	5.0	$y = 5.06x$	0.977
Acetic	8.5	$y = 4.32x$	0.998
Oxalic	26.8	$y = 7.28x$	0.999
Malonic	28.5	$y = 5.07x$	0.998
Succinic	31.2	$y = 4.31x$	0.995
Malic	33.0	$y = 6.75x$	0.999
Tartaric	35.0	$y = 14.87x + 5.63$	0.994
Citric	48.5	$y = 23.78x$	0.999

4. 有機酸の抽出方法

(1) 緒言

植物体から有機酸を抽出する場合、一般には純水かエチルアルコールが用いられる。ブドウ果実の場合、有機酸抽出は熱水が適当とされており、これは主としてブドウ果実中の結合酸である酒石酸カリウムがエチルアルコールに難溶であるためである(124, 149)。そこで、カンキツ果実の有機酸抽出方法を、主に結合酸に着目して検討した。

(2) 材料及び方法

ウンシュウミカン果肉をホモジナイズした後、水、熱水、80%エチルアルコール及び熱80%エチルアルコール抽出を行った。水抽出はホモジナイズした果肉約30gを取り、適当量の脱イオン水を加え、再度ホモジナイズし、200mlに定容した。熱水抽出はホモジナイズした果肉約30gに熱脱イオン水約150mlを加えた。これに冷却管を接続して時々攪拌しながら沸騰浴中にて1時間抽出後200mlに定容した。

80%エチルアルコール抽出は、ホモジナイズした果肉約30gに95%エチルアルコール約150mlを加え、再度ホモジナイズ後、88%エチルアルコールで200mlに定容した。熱80%エチルアルコール抽出は、ホモジナイズした果肉約30gに熱95%エチルアルコールを150ml加え冷却管を付し湯浴中で1時間抽出した。その後80%エチルアルコールで200mlに定容した。

各抽出液は十分振盪した後、これをろ過した。ろ紙上の残渣はそれぞれの抽出液で洗滌してろ液に合わせ再度200mlに定容した。各抽出液の一部を取り、全酸、遊離酸及び結合酸の含量を測定した。

(3) 結果と考察

抽出方法の違いによる定量値の差異をTable 2-7にまとめた。表から明らかなように、本抽出区の遊離酸、結合酸ともエチルアルコール抽出区に比べわずかながら高い値を示した。この傾向は結合酸に大きいため、遊離酸率は水を用いた抽出方法で低下するのが認められ、ブドウ果実での指摘(124)がウンシュウミカンでも当てはまることが確認された。加熱処理は遊離酸の抽出には全く効果をもたらしなかった。結合酸の抽出は加熱処理でやや良い効果を示したがその差は小さかった。

Table 2-7. The acid concentration of citrus fruit by various method of extraction.

Method	Acid % (as citric acid)			Free/Total (%)
	Total	Free	Combined	
Pure water	1.141	0.721	0.420	63.19
Hot water	1.169	0.737	0.432	63.05
80% ethanol	1.023	0.702	0.321	68.62
80% hot ethanol	1.041	0.696	0.345	66.86

概して、カンキツ果実からの酸の抽出は、その構成する主要酸の種類がブドウ果実と異なるため、方法の違いによる差はあまり大きくない。従って、特殊な場合を除き、いずれの抽出方法を用いても大差ない結果が得られる。実用的には、操作の簡便さ、揮発性酸の捕集、酵素の不活性化及び抽出液の保存性を考慮して、80%エチルアルコール抽出法が最適であると考えられる。

(4) 小 括

水抽出区の酸はエチルアルコール抽出区に比べ、わずかながら高い値を示した。加熱処理は結合酸の抽出を効果的にした。しかし、いずれの差も僅少であり、カンキツ果実の場合はブドウの場合と異なり、抽出方法による差は小さいことを示した。従って、特殊な場合を除き、操作の簡便さ、揮発性酸の捕集、酵素の不活性化及び抽出液の保存性を考慮して、80%エチルアルコール抽出法が最適であるといえる。

5. 着果部位による果肉中酸濃度の差異

(1) 緒 言

カンキツ果実は着果部位を異にすると品質に差が生じることがよく知られている(5, 21, 86, 90, 144)。しかしながらこれらは、どれも遊離酸についてのみの検討であるので結合酸を含めての検討をウンシュウミカンを供試して行った。

(2) 材料及び方法

1975年及び1976年に福岡県立園芸試験場内に栽植されている‘石川うんしゅう’16年生(1975年当

時)を3樹供試した。なお、供試土壌は花こう岩を母材とする埴壌土である。樹冠の東西南北の各方位の表面からと、頂部及び樹冠内部より、ML級果実を10~15個採取し分析に供した。果実は果皮と果肉に分け、それぞれの重量を測定し果皮歩合を求めた。さらに、果肉はハンドジューサーを用い榨汁し、遠心分離(3,000rpm 10分間)後、上澄液をろ過し供試液とした。全酸及び結合酸濃度を前節(第2章、第2節)により測定し、得られた値から遊離酸率を算出した。

(3) 結果と考察

結果をTable 2-8に示した。1975年にはいくつかの項目にある程度の傾向が認められたが、その差はいずれも有意とはいえなかった。しかしながら、1976年には、果皮歩合、全酸濃度、結合酸濃度及び遊離酸率に有意差が認められた。2年間の合計では、果皮歩合、全酸濃度及び遊離酸濃度に有意差が認められた。1975年に有意差が認められなかったのは処理間の数値の差が小さかった上に反復数が少なかったためと考える。

Table 2-8. Comparison of the quality of the fruit from various parts of satsuma mandarin canopy.

Part	Peel %			Acid %(as citric acid)									Free/Total %		
				Total			Free			Combined					
	'75	'76	Ave.	'75	'76	Ave.	'75	'76	Ave.	'75	'76	Ave.	'75	'76	Ave.
North	26.3	28.2	27.3	1.51	1.55	1.53	1.08	1.13	1.11	0.43	0.42	0.42	71.6	73.1	72.3
East	25.7	26.9	26.3	1.36	1.55	1.46	0.97	1.14	1.05	0.39	0.41	0.40	71.2	73.3	72.2
South	29.3	29.3	29.3	1.33	1.46	1.40	0.92	1.02	0.97	0.41	0.44	0.43	69.0	69.7	69.3
West	25.6	29.1	27.4	1.38	1.43	1.41	0.98	0.99	0.99	0.40	0.44	0.42	71.3	69.4	70.4
Inside	24.7	26.5	25.6	1.40	1.72	1.56	1.03	1.25	1.14	0.37	0.47	0.42	73.1	72.8	72.9
Top	25.8	28.7	27.3	1.38	1.51	1.45	1.00	1.09	1.04	0.38	0.42	0.40	72.2	72.0	72.1
Signif.	NS	*	*	NS	**	*	NS	*	*	NS	**	NS	NS	*	NS
l.s.d.	0.05	—	1.71	1.59	—	0.12	0.10	—	0.13	0.10	—	0.02	—	—	2.9
	0.01	—	—	—	0.17	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—

**Significance of F at 1% level, *Significance of F at 5% level,
NS Not significant.

果皮歩合は1976年及び2年間合計とも南部及び西部で高い値を示し、樹冠内部で低い値を示した。すなわち、日照の良い部位で果皮が厚くなる傾向を示した。遊離酸含量は1975年を除けば南部及び西部で低く、内部、東部及び北部で高い傾向であった。1976年及び2年間合計において南部及び西部の果実が内部、東部及び北部の果実より低い酸含量を示すのは日照との関連性を示唆するものである。事実、松本ら(86)は日照が強いと酸が少ないことを指摘しており、西浦ら(90)及び内田ら(142)は樹冠外周の果実は内部のものに比較して酸が低いことを報告した。酸含量の変動係数を求めた場合、結合酸には年度差がほとんどないが、全酸及び遊離酸には明らかな年度差があり、変動の大きい年に着果位置による酸含量の有意差が認められた。このことは酸含量は日照の影響に加えて、他の気象、環境要因の影響を受けることを示すものである。従って、着果部位による果実品質差は出易い場合(年度、場所など)とそうでない場合があることが推定された。しかしながら、樹冠頂部の果実は日照が最も良好であるに反し酸濃度は最低ではなかった。頂部果実は徒長枝に着果した場合が多く、そのため栄養状態が他のものと若干異なっ

いると考えられる。この事実も日照単独で酸含量差を論じることができないことを裏づけている。

以上、樹冠内の着果位置により、日照条件及び栄養条件が異なるため、果実の酸含量を初めとする品質要因に差が生じることを明らかにした。従って、分析果実の選定にあたっては同一着果位置の果実を採取するか、全位置的に採取する必要があると考える。

(4) 小 括

果実の樹冠における着果位置の差異により、品質要因に差が生じることを示した。特に酸については、遊離酸のみならず結合酸にも差があることを明らかにした。また、果実品質の差は年次により有意である場合と、そうでない場合があることから、日照条件の差によってのみもたらされた結果ではなく他の要因も関与していることが推定された。いずれにせよ樹冠の着果位置の違いによって果実品質差があるために、分析果実の採取にあたっては、同一着果位置の果実を採取するか、全位置の果実が入るように採取することが必要である。

6. 果肉の部位別有機酸組成及び濃度の差異

(1) 緒 言

カンキツの果肉において部位を異にすると可溶性固形物濃度(3)や酸濃度(128, 138)などに差が認められるとされ、一般には果実の中で日照を強く受ける部分ほど酸濃度が低いといわれる(141)。しかし、これらの成績は遊離滴定酸についてのものであり、品質との関連性を論ずるに至っていない。本節では、有機酸構成を明らかにし、それぞれについて詳細に検討した。

(2) 材料及び方法

1975年12月に福岡県立園芸試験場産の‘石川うんしゅう’の果実を採取し、直ちに実験室に持帰り、Fig. 2-11の要領で果梗部、果頂部、外側部及び中心部の4部位に果肉を分けた。それぞれに分けられた果肉をホモジナイズし、前節(第2章、第4節)の方法で80%エチルアルコールにより有機酸を抽出した。抽出液は前節(第2章、第3節)の1-ブチルエステル化によるガスクロマトグラフィーにより有機酸の分別定量分析を行った。

(3) 結果と考察

検出された有機酸は、ギ酸、サク酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸及びクエン酸であり、部位によって特殊な有機酸が検出されることはなかった。部位別の有機酸濃度を比較した結果(Table 2-9), 外側部より中心部の方が高い値を示した。すなわち、日照を強く受ける外側部で酸濃度が低く苦名(141)の取りまとめた結果とよく一致した。同様に、Ting (138)も‘バレンシア’を調査した結果、果実の中心部で酸濃度が高いのを認めている。一方、果頂部と果梗部を比較した結果では果頂部で高い酸濃度を示した。これらの部位による酸濃度差が大きく関与していることが示された。すなわち、クエン酸濃度の高い部位で全有機酸濃度が高くなっており、リンゴ酸及びその他の微量有機酸の全有機酸への支配力は極めて小さかった。

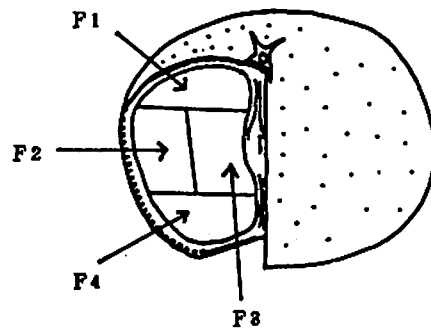


Fig. 2-11. Organic acids from various parts of satsuma mandarin pulp.

Ting (138) は果実の中心部では可溶性固形物濃度が低いと糖酸化が極めて低くなることも認めており、これは中心部の成熟が他の部分より遅れるためと考察している。著者も同意見ではあるが、有機酸組成 (Table 2-10) に大差がないことから考えて、その成熟の遅れはあまり大きくはないと考える。従って、カンキツ果肉中の有機酸分析を正確に行う必要がある場合は一定部位の果肉を試料とするか、またはできるだけ各部位の果肉を取り集める配慮が必要である。

Table 2-9. Organic acid concentrations in the flesh from various parts of satsuma mandarin pulp.

Part	(mg/100g of flesh)							Total
	Formate	Acetate	Oxalate	Malonate	Succinate	Malate	Citrate	
F 1	4	6	9	1	3	66	636	725
F 2	3	5	9	2	3	54	709	785
F 3	3	5	8	2	3	73	801	895
F 4	5	5	10	2	2	65	797	886

Table 2-10. Organic acid composition in the flesh from various parts of satsuma mandarin pulp.

Part	(%)							
	Formate	Acetate	Oxalate	Malonate	Succinate	Malate	Citrate	
F 1	0.5	0.8	1.2	0.1	0.4	9.1	87.7	
F 2	0.4	0.6	1.2	0.3	0.4	6.9	90.3	
F 3	0.3	0.6	0.9	0.2	0.3	8.2	89.5	
F 4	0.6	0.6	1.1	0.2	0.2	7.3	90.0	

生産農家が農業協同組合へ果実を出荷する場合、糖度と滴定酸を測定し、これから品質評点を出し価格を決定しているが、本実験結果に基づき同一部位の果肉から果汁を取り、これを分析することにより、品質の相互比較が合理的なものとなる。著者らは、これらの結果を選果場での果実分析に適応するように指導し、好結果を得ている。以上の結果によりカンキツ果実の有機酸分析を次ページのように設定、提案した。

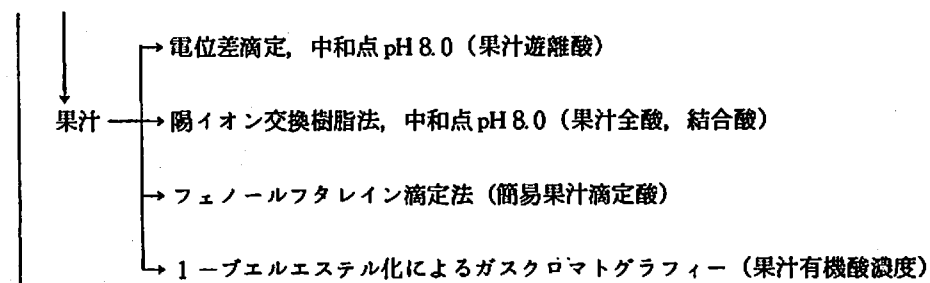
なお、本法は現在、各園芸試験場ならびに果樹試験場において公定法として広く用いられている。

(4) 小 括

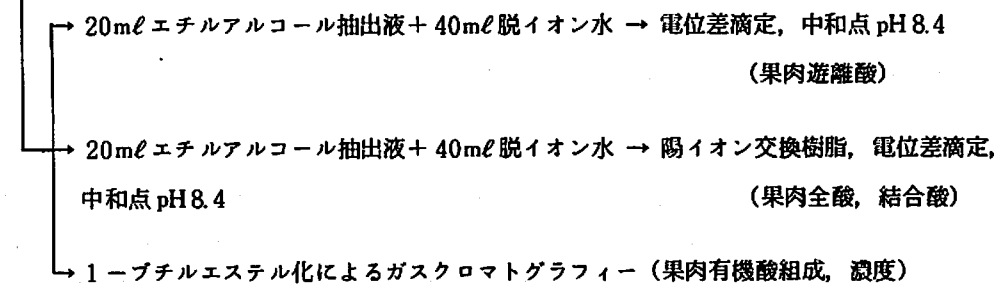
果肉の部位によって有機酸組成に差があることを示した。また、全有機酸濃度の高い部位ではクエン酸が多く、リンゴ酸をはじめとする微量酸は全有機酸濃度にほとんど影響を及ぼさなかった。有機酸組成から推察して果肉の部位により成熟差があると思われたが、その差は比較的小さいと考えた。従って、カンキツ果肉の有機酸分析を正確に行おうとする場合は一定の部位の果肉を試料とするか、またはできるだけ各部位の果肉を供試する必要がある。以上、第1節から第6節までの結果に基づき、カンキツ果実の有機酸の実用的分析法を設定した。

樹冠赤道面上の各方位より生育中庸果実を採取

↓
果肉の全部もしくは各部位を取り集める。



↓
ホモジナイズ後, 80%エチルアルコール抽出



第3章 カンキツの種類、品種別有機酸の時期的変化

従来、カンキツ果実の有機酸の時期的変化を調べた例は多いが(18, 37, 102, 103, 131), いずれも収穫時期付近の分析結果しかない。比較した種類、品種の数が少ない、分析果実の採取や調整に配慮が足りない、時期的変化の重要な時点を逃している、調査間隔が長い、調査樹が正常に管理されていないなどの欠点を有していた。そのため、得られた結果は必ずしも種類や品種の特徴を十分に示すとは限らなかった。本章では、これらの欠点をすべて補うために、ほ場条件で長年月恒行栽培を行い順調な生育を示す代表的カンキツの種類、品種の樹を選び、さらに調査回毎に平均横径を有する果実を採取することに配慮した。

果肉中の滴定酸を毎週ないしは隔週に調査することにより、酸濃度及び絶対量の重要な時点を求め、これらについて有機酸の分別定量分析を実施した。調査開始は7月とし、一部のカンキツについては、収穫適期以後も果実を樹上に残し、過熟期に至るまでの調査をした。

本実験の結果、西南暖地におけるカンキツの種類及び品種の特徴を有機酸の面から明らかにし、今後の品種更新、優良品種導入の際の有効な資料としようと考えた。

1. 数種のカンキツ果実中有機酸の時期的変化

(1) 緒言

ウンシュウミカンは早熟であり、栽培も比較的容易で、高品質、しかも食べ易いなどの多くの利点を有しており、我が国の風土に最も適合したカンキツである。そのため、我が国のカンキツ生産の大部分はウンシュウミカンによって占められている。しかも現在は過剰生産に苦しめられており、これを切り抜ける一つの方法としては、種類の多様化を図り、収穫期、出荷期をずらすことによって消費の拡大を図ることが考えられる。従ってウンシュウミカン以降に出荷される高品質の中晩生カンキツの早急な探索と育成が望まれている。しかし、冬季低温の我が国に適合する生育条件を有するものは、はなはだ少ない。そのため既存のカンキツ、外国より導入のカンキツ、新品種として育成されたカンキツの中で優良品種の探索、選抜、地域適応性(露地・施設栽培)の検討がなされている。しかし、品種の選抜の際の適当な指標がないため長期間を要している。

ここでは品質の中でも特に嗜好との関連が強い有機酸を取り上げ、これの消長と従来のカンキツの成熟の早晩生及び酸含量の多少を関連づけて検討し、優良品種及び好適品種の選抜の指標を求めようとした。

カンキツ果実の酸度及び有機酸の時期的変化を調べた例は多く、我が国でもウンシュウミカンについて久保田ら(67)、垣内ら(55)及び崎山(114)が、ナツミカンについて野村(91)が、さらにその他の‘福原オレンジ’、カボス(*Citrus sphaerocarpa* hort. ex Tanaka)、ユズ(*Citrus junos* Sieb. ex Tanaka)などについても垣内ら(56)及び沢村(117)が検討している。

しかし、これらの多くは濃度変化を調べたものであり、絶対量を調べた例は少ない。また、多数の種類を同時に調査した例も少ない。そのうえ、前述のような調査上の欠点を少なからず有しているため、必ずしも種類及び品種の特徴を十分に示したものととは考えられない。しかも、西南暖地における種類の特徴を明確にした例は皆無である。すなわち、北部九州における新品種を導入する上での急務であった。

ここではウンシュウミカン、‘福原オレンジ’、ナツミカン及びヒュウガナツの4種の果実を同時に有機酸分析し、濃度及び一果肉中絶対量の時期的変化を求めた。なお、園芸学会は、いわゆる普通温州をウ

ンシュウミカン、早生温州をワセウンシュウ、これら両者を含めたものをミカン類と定義しているが、本章以下では混乱を避けるため「ウンシュウミカン」はウンシュウミカン及びワセウンシュウ両者の総称として用い、ウンシュウミカンは「フツウンシュウ」、ワセウンシュウは「ワセウンシュウ」と記すことにする。

(2) 材料及び方法

福岡県立園芸試験場に栽植されていたウンシュウミカン(‘宮川早生’), ‘福原オレンジ’ ナツミカン及びヒュウガナツの4種を各2樹ずつ供試し、1974年度産果実について調査した。各樹の東側亜主枝上の果実30個にラベルを付し毎回の調査ごとに横径を測定した。次に平均横径を算出し、この平均値を有する果実を樹冠の赤道面上より6~10個ずつ採取した。これらの果実重量を測定後、果皮及び果肉を分離し、それぞれの重量に基づいて果皮及び果肉歩合を算出した。果肉はじょうのう皮をも含めて約30g採取し、これをホモブレンダーを用いてホモジナイズした。以後、Fernandez-Floresら(33)に準じた方法により、終濃度が約80%エチルアルコール溶液となるようにして有機酸を抽出した。抽出液の一部を用いて、全酸、遊離酸及び結合酸を測定し、得られた値はクエン酸に換算して各酸の濃度として表示した。さらに、これら濃度に果肉重量を乗じて一果肉当り各酸の絶対量の近似値とした。

次に、抽出液の別の一部を用い、1-ブチルエステル化によるガスクロマトグラフィー(150)により、有機酸の分別定量分析を行った。有機酸濃度に果肉重量を乗じて、一果肉当り各有機酸の絶対量の近似値とした。

6月24日を調査の第1回目とし、‘宮川早生’は2月17日まで、‘福原オレンジ’は4月4日まで、ナツミカンとヒュウガナツは4月28日まで1週間または2週間の間隔で調査した。酸の分析は7月1日から開始した。なお7月1日から7月15日までの3回は果皮と果肉の分離ができなかったので果実1個としての分析値とした。

(3) 結果と考察

一果平均重は、いずれの果実も生育初期と後期にはその増加率が小さいが、中期には大きく、ほとんど直線的増加を示した。また、‘宮川早生’及び‘福原オレンジ’では冬季における重量減少さえ認められた(Fig. 3-1)。一般にカンキツ果実の肥大はS字曲線を描き、しかも曲線の中央部分は、ほとんど直線的であることは認められており(141) これらの結果と比較して調査果実の生育は順調であったと考える。また、収穫果実重量の大きい種類ほど早く直線部分に入り、しかも遅くまでその期間が続くのが特徴であった。10月中旬以降の各種カンキツ果実の肥大率の低下は、この時期に至ると葉からの光合成産物の転流が衰えた(119)結果であろう。

ただ、ナツミカン、‘福原オレンジ’、ヒュウガナツ共に収穫果実の重量が若干低い値となったが、これは横径調査開始時期が摘果前であったため比較的小さい果実がラベルされてしまったためである。

Rasmussen (102)は、‘バレンシア’、Tingら(139)は‘ハムリン’(Citrus sinensis Osbeck, CV. Hamlin)で12月以降の果実重量が低下するのを認めている。またClements (18)の実験では、‘ワシントンネーブル’の12月以降の果実重量増加率が著しく低下している。本試験に供試した4種も11月以降急激に肥大率を低下させるのが認められた。果肉重量も果実重量とほぼ同じ傾向の生育曲線を示した。ただ、果肉重量(Fig. 3-2)は果実重量に比べて生育のS字曲線の直線部分の期間が若干短かった。すなわち、生育曲線が直線的になり始める時期が少し遅れ、しかも早く直線的部分が終ることが認められた。7月22日における果肉歩合(果肉重/全果実重)は、‘宮川早生’では、約55%であったが、‘福原オレンジ’及びヒュウガナツでは約20%と小さく、ナツミカンでは約13%にすぎなかった(Table 3-1)。

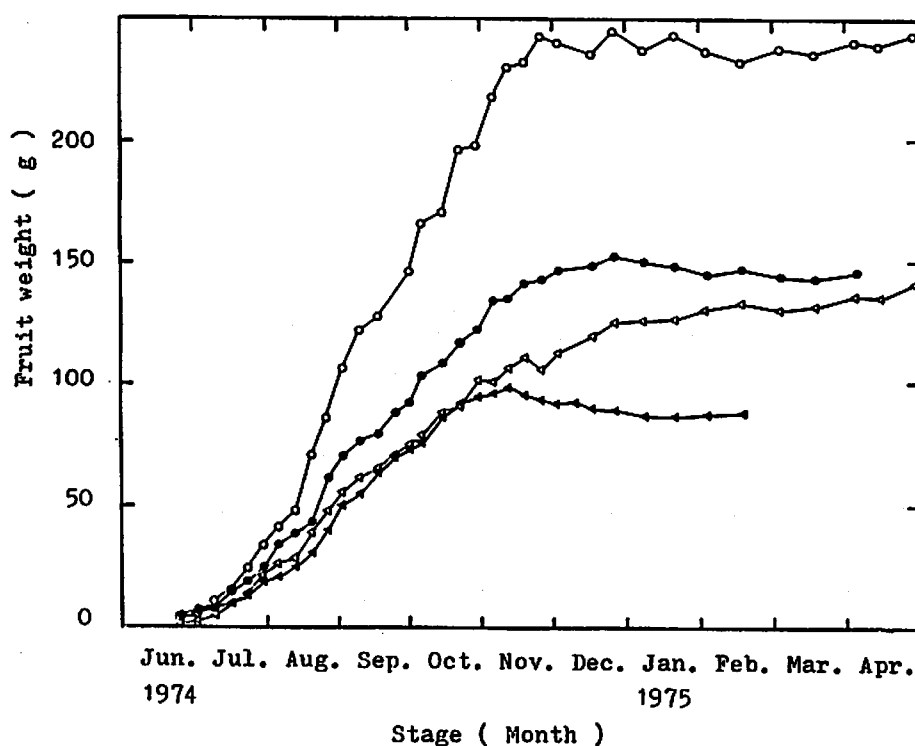


Fig. 3-1. Changes in the weight of various citrus fruit during their maturation.
 Open circle : Natsumikan, solid circle : Fukuhara orange, open triangle :
 Hyuganatsu, solid triangle : Satsuma mandarin.

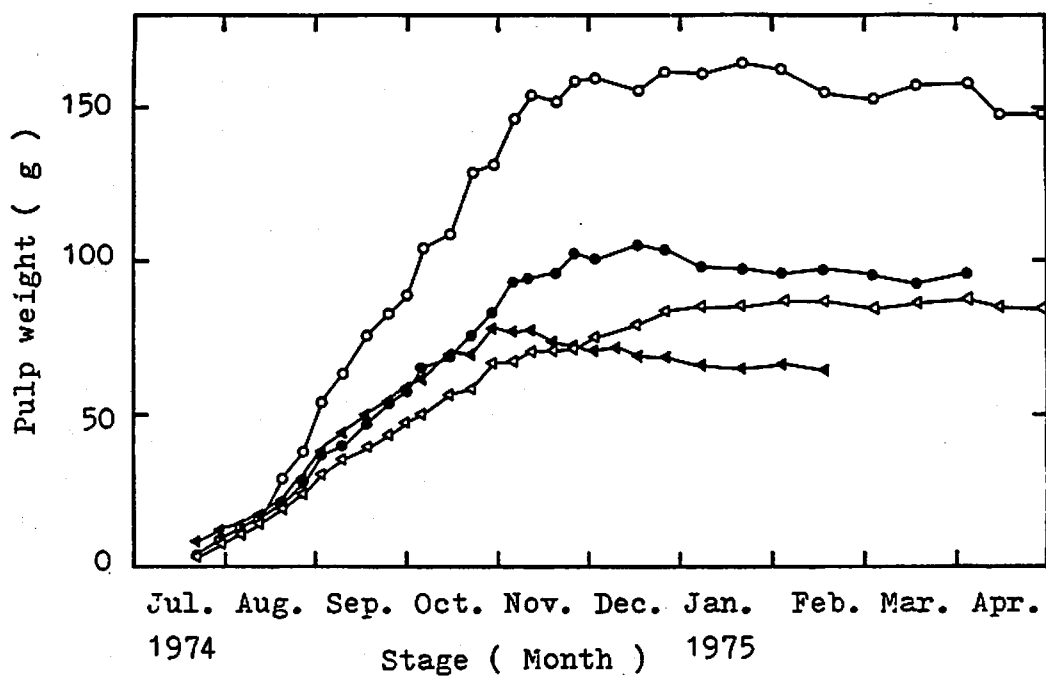


Fig. 3-2. Growth curves of the pulps of citrus fruit during their maturation.
 See Fig.3-1 for the explanation of the symbols.

Table 3-1. Changes in the pulp percentages during citrus fruit maturation.

Dates	(%)			
	Natsumikan	Fukuhara	Hyuganatsu	Satsuma
Jul. 22	12.55	19.16	20.28	54.94
29	20.87	31.26	34.75	60.18
Aug. 5	28.38	38.75	38.97	66.17
12	31.04	39.42	46.97	67.57
19	41.10	45.06	49.03	70.99
26	44.08	44.95	48.92	73.78
Sep. 2	50.97	52.29	54.19	76.87
9	52.47	52.27	57.02	78.94
17	59.36	57.42	61.03	77.88
24	62.40	60.75	60.90	78.81
30	60.52	62.67	63.47	81.07
Oct. 5	62.79	63.13	63.32	80.83
14	63.91	63.87	63.88	80.49
21	65.82	64.52	64.46	78.91
28	66.82	67.62	65.59	78.57
Nov. 5	67.27	69.06	66.05	79.73
11	66.94	69.46	65.87	79.36
18	65.43	67.83	63.59	77.06
25	65.58	71.75	67.71	77.20
Dec. 2	66.57	68.50	66.71	77.58
9	—	—	—	77.27
16	66.03	70.68	66.23	76.32
25	65.88	67.81	66.55	77.52
Jan. 7	67.98	65.39	67.25	75.34
20	67.78	65.39	66.84	74.66
Feb. 3	68.69	66.10	66.66	75.68
17	66.78	66.00	65.39	73.25
Mar. 3	64.38	66.03	64.90	
17	66.69	64.56	65.57	
Apr. 4	65.69	65.60	64.12	
14	62.02		62.05	
28	60.88		59.38	

一般に果実の生育初期では果皮の方が果肉よりも生育が先行するのが認められた。その後、果肉歩合は増加して、ナツミカン、‘福原オレンジ’及びヒュウガナツともに、8月下旬～9月上旬にかけて50%を越えた。‘宮川早生’では9月下旬～10月上旬、ヒュウガナツ及び‘福原オレンジ’では11月下旬、ナツミカンは1月～2月にかけて最高値に達した。それ以後は、いずれの種類においても果肉歩合は低下していった。すなわち、生育後期の果実重量の増加は果皮歩合の増大によるところが大きいものと考えられた。久保田ら(67)、垣内ら(55)、及び沢村ら(119)も果皮歩合を調査しているが、調査間隔が長いので最

高値を示す時期が明確には捕えられていない。

果肉中全酸濃度は、いずれの種類も生育初期には低く、その後急激に上昇した (Fig.3-3)。すなわち、‘宮川早生’では7月下旬～8月上旬、ヒュガナツ8月下旬、‘福原オレンジ’9月中旬、ナツミカンでは10月上旬に最高濃度を示した。その後は、いずれの種類とも酸濃度は低下していった。全酸濃度の最高値はナツミカン、ヒュウガナツ、‘宮川早生’、‘福原オレンジ’の順であり必ずしも収穫果実中の全酸濃度の順にはならなかった。また、最高値の差は収穫果実中の全酸濃度の差ほど大きくはなかった。概して、収穫果実中全酸濃度の高い果実は最高濃度に達する時期が遅く、しかもその後の濃度低下速度がゆるやかであるのが認められた。

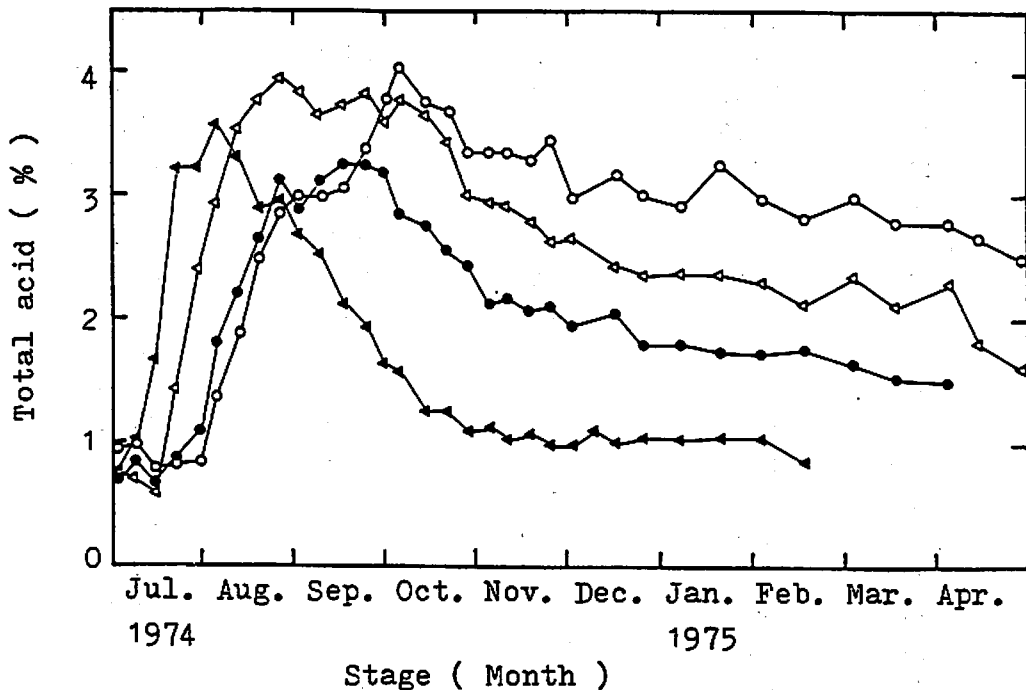


Fig.3-3. Seasonal changes in total acid concentration in citrus pulps.

See Fig.3-1 for the explanation of the symbols.

なお、‘宮川早生’を収穫期以後も樹上に残し引き続き調査したが、濃度変化は小さく、2月中旬で若干低下をみせたのみであった。

Fig. 3-4に示されたように、結合酸濃度は果実の生育初期を除けば時期的変化は小さく、しかも種類間差も比較的小さかった。結合酸濃度の時期的変化が小さいことはトマト(113)や‘バレンシア’(131)でも認められている。このことは果実肥大と塩基の果実への流入のバランスがとれていることをうかがわせるものである。結合酸に用いられる塩基の80～90%はカリウムである(147)。果実肥大に対してもカリウムの役割が大きいことは知られており、カリウムの果実への転流が結合酸の増加と果実肥大の両方に影響を及ぼしているものと考えられる。結合酸の時期的並びに種類間濃度変化が小さいため、全酸濃度の変化は遊離酸濃度に支配された。

従って、全酸濃度の高い種類ほど遊離酸率 (遊離酸/全酸×100) が高くなった (Table 3-2)。

Table 3-3 から、種類間遊離酸濃度差は減酸速度により決定づけられることが明らかである。久保田

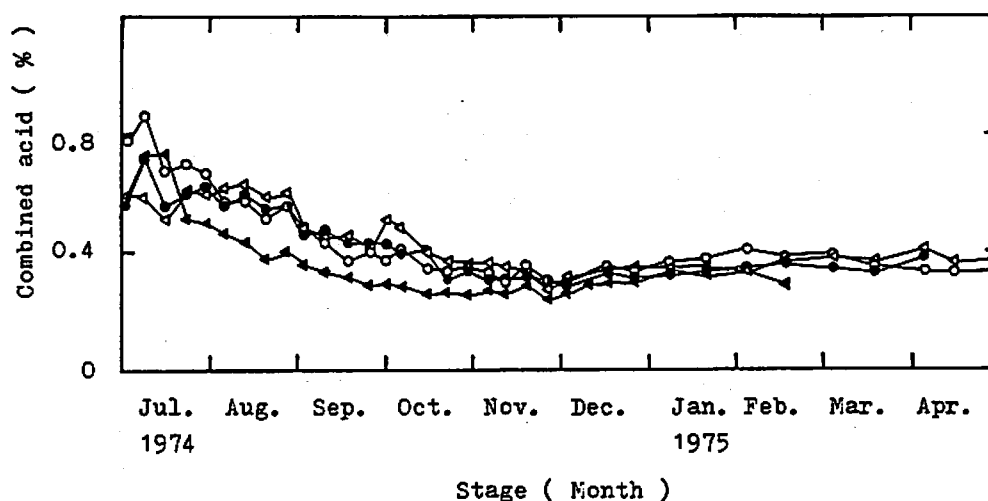


Fig. 3-4. Seasonal fluctuation in combined acid concentrations in citrus pulps. See Fig.3-1 for the explanation of the symbols.

Table 3-2. Variations in the ratio of free acid to total acid in the pulp of citrus fruit.

Dates	(%)			
	Natsumikan	Fukuhara	Hyuganatsu	Satsuma
Jul. 1	15.10	16.58	16.40	22.16
8	27.17	14.42	16.96	43.57
15	14.79	17.11	17.17	56.21
22	14.52	29.92	57.02	84.04
29	21.81	43.57	74.93	84.31
Aug. 5	56.50	68.75	78.66	86.88
12	68.87	72.99	82.06	80.91
19	79.06	79.25	87.07	86.76
26	80.51	82.33	84.67	86.44
Sep. 2	84.44	83.95	86.81	86.74
9	85.20	84.60	87.80	86.70
17	87.78	86.66	87.60	85.06
24	87.97	86.56	88.63	85.25
30	90.10	86.56	85.69	82.01
Oct. 5	89.75	85.99	86.99	82.05
14	90.68	84.92	88.91	79.17
21	90.90	87.90	89.17	78.93
28	89.40	87.96	87.86	76.49
Nov. 5	90.22	85.34	87.63	75.63
11	90.84	85.57	87.90	74.90
18	89.10	81.35	87.98	73.48
25	91.28	85.68	89.47	75.71
Dec. 2	89.90	85.36	88.04	73.27
9	—	—	—	73.73
16	88.97	83.97	85.91	70.68
25	88.56	81.89	84.79	70.59
Jan. 7	87.37	81.48	84.93	66.81
20	88.42	80.26	85.13	69.28
Feb. 3	86.14	79.65	84.95	67.47
17	86.29	79.32	82.18	66.86
Mar. 7	86.70	79.00	83.36	
17	87.00	78.40	82.57	
Apr. 4	88.20	74.35	82.06	
14	88.53		79.82	
28	85.28		76.08	

Table 3-3. Seasonal variations in free acid concentration in the pulp of citrus fruits.

Dates	(%)			
	Natsumikan	Fukuhara	Hyuganatsu	Satsuma
Jul. 1	0.174	0.134	0.132	0.198
8	0.136	0.122	0.120	0.573
15	0.118	0.116	0.107	0.945
22	0.120	0.264	0.820	2.704
29	0.187	0.481	1.795	2.723
Aug. 5	0.798	1.249	2.304	3.105
12	1.307	1.613	2.903	2.881
19	1.965	2.104	3.187	2.502
26	2.305	2.574	3.362	2.566
Sep. 2	2.518	2.425	3.342	2.331
9	2.556	2.627	3.209	2.183
17	2.688	2.828	3.272	1.806
24	2.980	2.806	3.397	1.649
30	3.420	2.762	3.073	1.349
Oct. 5	3.622	2.449	3.279	1.296
14	3.416	2.348	3.246	0.992
21	3.355	2.253	3.059	0.994
28	2.993	2.099	2.644	0.840
Nov. 5	3.030	1.822	2.581	0.859
11	3.045	1.857	2.559	0.776
18	2.945	1.743	2.447	0.797
25	3.161	1.808	2.344	0.752
Dec. 2	2.687	1.666	2.347	0.728
9	—	—	—	0.816
16	2.830	1.737	2.087	0.719
25	2.667	1.468	2.000	0.745
Jan. 7	2.554	1.472	2.024	0.668
20	2.872	1.399	2.027	0.734
Feb. 3	2.572	1.374	1.964	0.699
17	2.430	1.397	1.753	0.573
Mar. 3	2.595	1.302	1.954	
17	2.423	1.198	1.739	
Apr. 4	2.452	1.119	1.885	
14	2.350		1.454	
28	2.130		1.195	

ら(67)は環境条件を異にした場合の果汁酸濃度差は減酸速度により生じることを示している。本実験における種類間濃度差と環境条件による濃度差の生じ方に共通点がみられるのは興味深い。

一果肉当り全酸含量 (Fig. 3-5) は、果実の生育が進むとともに増加した。‘宮川早生’では9月上

旬, '福原オレンジ' とヒュウガナツは10月中旬, ナツミカンは11月上旬に, 最高値に達した。その後, '宮川早生' は直ちに含量の減少を示したが, '福原オレンジ' 及びヒュウガナツは10月中旬から12月下旬までの約90日間, ほぼ一定の値を取り続けた後に, 減少を示した。

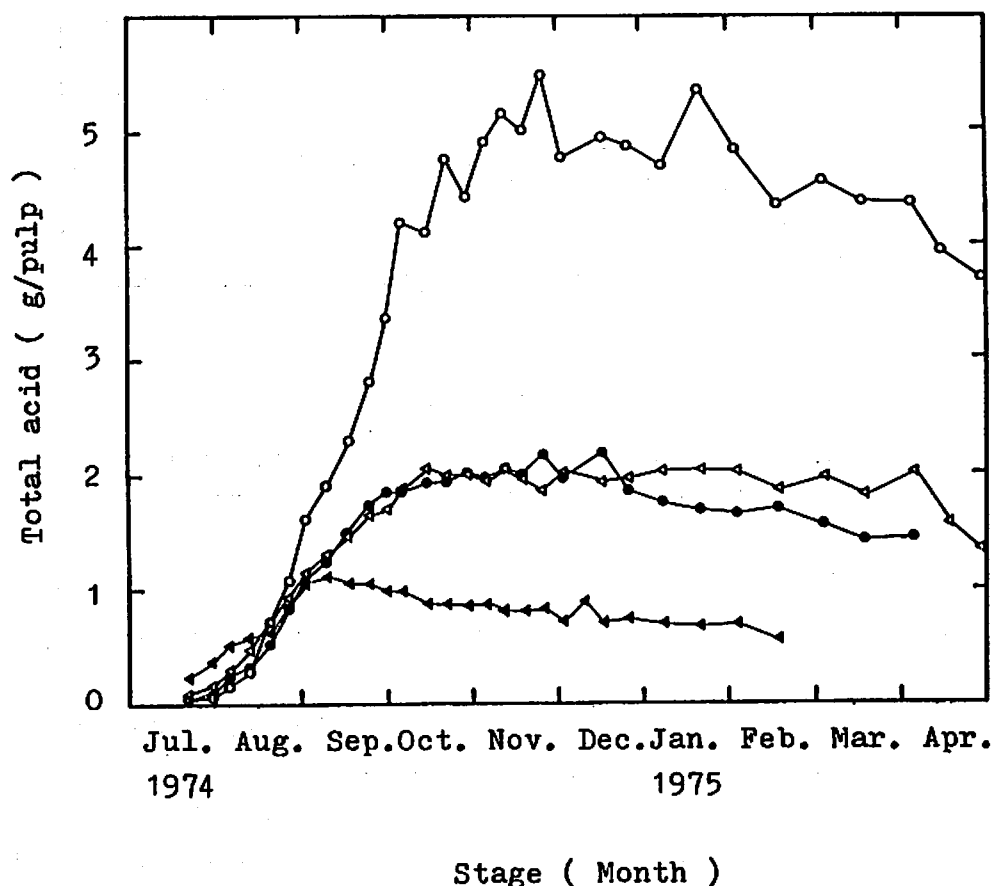


Fig. 3-5. Seasonal changes in total acid contents in citrus pulps.
See Fig. 3-1 for the explanation of the symbols.

結合酸含量 (Fig. 3-6) は, 果実生育の初期を除けば, 遊離酸含量 (Table 3-4) より少なく, 変動も小さかった。しかし, 果実の生育に伴って徐々に増加し続けた。2月に至って, '宮川早生' とナツミカン は結合酸の減少を示したが, 他の二者はなお増加を続けた。従って, 全酸含量の変化は遊離酸の影響を強く受けるのが認められた。特に全酸含量の低下は, 遊離酸の減少によってもたらされることが明らかとなった。また, 結合酸含量が遅くまで増加を続けることは, 塩基が遅い時期まで果肉へ流入することを示しているものであり, しかも生成された結合酸は果肉中で比較的安定であり, 代謝され難いものであると推察された。従来も, 果実中の酸の絶対量を求めた例 (55, 56, 114) はあったが, 全酸, 遊離酸, 結合酸を間隔を短く, しかも生育の初期から, 過熟期に至るまでの調査したものは他に見当たらない。

その結果, 結合酸は見かけ上安定であり, 果実内に集積していく傾向があること, 減酸に対しては遊離酸の減少によるところが大きいこと, などが明らかになった。しかも種類の特徴も遊離酸の方に現れることが明らかになった。

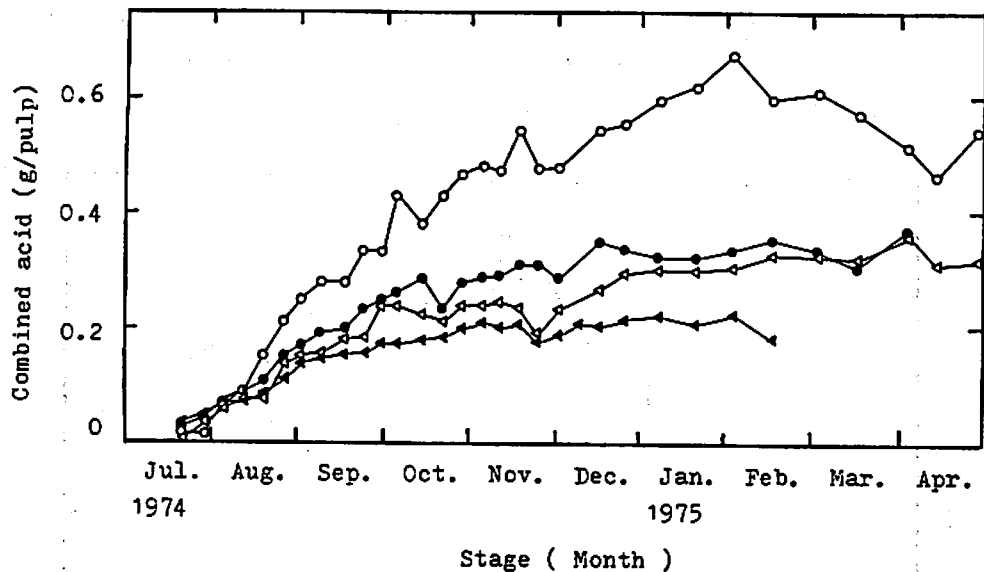


Fig. 3-6. Changes in combined acid contents of citrus pulps during the maturation. Sec Fig.3-1 for the explanation of the symbols.

Sinclairら(131)は、'バレンシア'において、遊離酸含量のピークを12月に認め、その後の増減は実験及びサンプリング誤差であると考えている。また、果汁中の酸濃度の低下は果実肥大に伴う果汁容積の増大による希釈であると考察している。

しかし、本結果によれば、遊離酸濃度の減少は希釈によるものという考えは果実生育の全期間にあてはまるものではなく、明らかに絶対量の減少による遊離酸濃度低下が存在した。

オレンジ果汁のpH値は弱酸と強塩基の溶液について成り立つ理論式により近似的に求めることができ、 $\log[\text{塩}]/[\text{酸}]$ により影響を受けるとされる(131)。崎山はトマトにおいてpH値と $\log[\text{塩}]/[\text{酸}]$ の相関を求め $r=0.95$ と高い相関係数を得ている。ここで塩は結合酸、酸は遊離酸のことである。従って、カンキツ果実が収穫期に近づくにつれて、結合酸濃度はほとんど変化せず、遊離酸濃度が低下するという実験事実は、この間に果汁pH値が上昇することを示すとともに $[\text{塩}]/[\text{酸}]$ 比がより1に近づくことを意味する。すなわち、果肉pH値の上昇とそれに伴う緩衝能の増大は、酸味が柔らかく、爽やかになって行くことを明示するものである。

果肉中の有機酸を分析した結果、いずれの果実からもクエン酸、リンゴ酸、コハク酸、マロン酸、シュウ酸、サク酸及びギ酸の7種類が検出され、森(88)の取りまとめた結果と同じであった。しかし、酒石酸、キナ酸、プロピオン酸、酪酸、カブロン酸は認められず、さらに、児玉ら(63)が測定した安息香酸も検出できなかった。これは、量的に少なかったことと、1-ブチルエステル化では測定できない酸であったことが原因であろう。

この中では、クエン酸が圧倒的に多く全体の65~97%を占め、次いでリンゴ酸が多く全体の3~30%、その他の酸は極く微量であり、合計してもほとんどの場合数%にしかならなかった(Fig. 3-7)。この場合、クエン酸の占有率が低い時は、その分、リンゴ酸が占有率を高めており、両者の合計は常に90%以上の値を示すのが特徴であった。カンキツ果実においてリンゴ酸の量がクエン酸の量と同等もしくは多い

Table 3-4. Seasonal changes in free acid contents in the pulp of citrus fruits.

Dates	(mg/pulp)			
	Natsumikan	Fukuhara	Hyuganatsu	Satsuma
Jul. 22	4	11	24	206
29	47	39	133	318
Aug. 5	97	169	237	437
12	196	249	387	498
19	575	417	636	551
26	875	713	795	759
Sep. 2	1366	891	1000	907
9	1623	1050	1127	956
17	2016	1292	1294	896
24	2469	1502	1456	906
30	3021	1594	1458	803
Oct. 5	3768	1599	1631	797
14	3710	1634	1823	691
21	4318	1701	1774	689
28	3948	1737	1760	655
Nov. 5	4425	1694	1718	654
11	4686	1746	1791	599
18	4460	1675	1727	584
25	5009	1855	1666	540
Dec. 2	4284	1677	1749	516
9	—	—	—	584
16	4393	1829	1657	494
25	4305	1518	1664	509
Jan. 7	4104	1441	1715	454
20	4729	1359	1714	474
Feb. 3	4156	1316	1708	463
17	3743	1355	1519	369
Mar. 3	3959	1240	1649	
17	3809	1108	1494	
Apr. 4	3866	1072	1650	
14	3483		1232	
28	3152		1004	

場合もある(8, 17)。しかし、これは果実中酸濃度が極端に低い果実に限って認められているのであり、一般にはクエン酸が圧倒的に多いことが知られている(58)。本実験で得られた結果でも、果肉中酸濃度の低い種類及び濃度の低い生育時期にクエン酸の占有率低下が認められた。

クエン酸濃度の時期的変化 (Fig. 3-8) は、全酸の時期的変化とほぼ一致した動きを示した。ここで用いた4種とも、クエン酸が圧倒的に多いことから考えても、全酸の濃度変化はクエン酸の濃度変化に

より支配されていることが明らかである。一方、リンゴ酸濃度 (Fig. 3-8) もクエン酸濃度とよく似た時期的変化を示したが、濃度のピークはクエン酸よりも若干、先行した。また、果実の生育後期では低濃度であり、時期的変化も小さく、種類間差もクエン酸の場合ほど大きくはなかった。

すなわち、種類を異にした場合の果実中有機酸濃度差に対してはリンゴ酸はほとんど影響を及ぼさないことが示された。

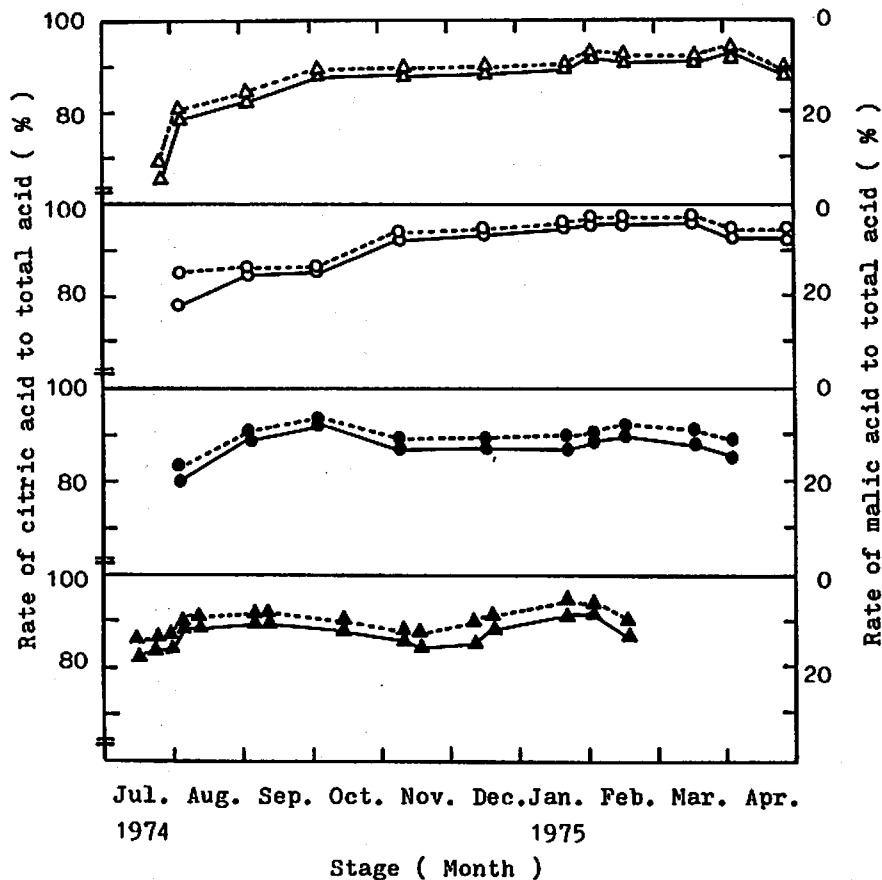


Fig. 3-7. Changes in malic, citric, and the other minor acids composition in citrus pulp. Upper the dotted line, under the straight line and between the two lines show malic, citric and the other minor acids, respectively. See Fig. 3-1 for the explanation of the symbols.

カンキツ果実の生育初期にリンゴ酸やクエン酸が高濃度であることは、この時期に葉から果肉へ流入した糖(120)が解糖過程を通じて速やかに酸に変化していることを示すものである。他の物質への変化の前駆体としての酸を供給するTCAサイクルはカンキツ果実にも存在することが示唆されている(9, 65, 66)。果実生育初期にリンゴ酸濃度が高い事実や久保田ら(67)の示したアスパラギン酸の高濃度、さらに沢村ら(119)が示した、固定された二酸化炭素は最初リンゴ酸に入る事実等、どれも糖がピルビン酸を通じ、炭素固定反応によってTCAサイクルに取り込まれていることを示すものである。実際、果肉のホモジネ

ートは果肉が若い時ほど炭酸の暗固定が活発であることが Huffaker ら (39) によって示されている。

リンゴ酸濃度の種類間差が小さいため、酸濃度の高い種類ほどクエン酸/リンゴ酸比が高まるのが認められた。Bogin ら (9) 及び Clark ら (16) も高酸果実で、クエン酸/リンゴ酸比が高いのを認め、これはカタラーゼの活性が低いためであると考察している。すなわち、カタラーゼの活性が低いと過酸化水素が集積し、その結果ピルビン酸→パラピルビン酸→シトラマレートの反応が進行し、集積したシトラマレートはアコニターゼを阻害するためクエン酸→シスアコニット酸の反応が低下し、そのためクエン酸濃度が高まったものと考えられている。事実、クエン酸/リンゴ酸比はレモン (滴定酸度 1.16me/g 果肉)、オレンジ (0.37 me/g 果肉)、スウィートライム (*Citrus limettioides* Tanaka, 0.03me/g 果肉) の順になることが示されている。

一果肉当りクエン酸含量の変化は全く全酸と一致した (Fig. 3-9)。一方、リンゴ酸含量はナツミカンの9月を除けば11~12月に至るまで増加を示し、その後は減少傾向を示した。リンゴ酸はクエン酸に比較して含量も少なく時期的変化も小さかった。‘宮川早生’は9月、‘福原オレンジ’及びヒュウガナツは11月、ナツミカンは1月にクエン酸の絶対量のピークが認められた。垣内ら (55, 56) もクエン酸絶対量の調査を実施したが、調査間隔が広いため必ずしも最高値を得ているかどうか疑問である。本実験では前もって滴定酸を綿密に調査したうえで、重点時期を逃すことなく有機酸分析をしているため、最高値の時期の信頼性は高いものと考ええる。

ナツミカン、‘福原オレンジ’及びヒュウガナツはクエン酸の絶対量が最高値に達した後、約3ヶ月間は一定値にとどまった。従って、この間 (11月~1月) のこれら果実中のクエン酸濃度の減少は希釈効果のみによってもたらされたものといえる。この現象は‘バレンシア’でも認められている (102)。一方、‘宮川早生’のみは、クエン酸の絶対量が最高値に達した直後から、絶対量の減少を示しており、希釈効果のみによるクエン酸濃度の低下の時期がほとんど認められないのが特徴であった。

リンゴ酸含量は生育初期から後期にかけて徐々に増加するが、生育後半の濃度変化がほとんどなく、果

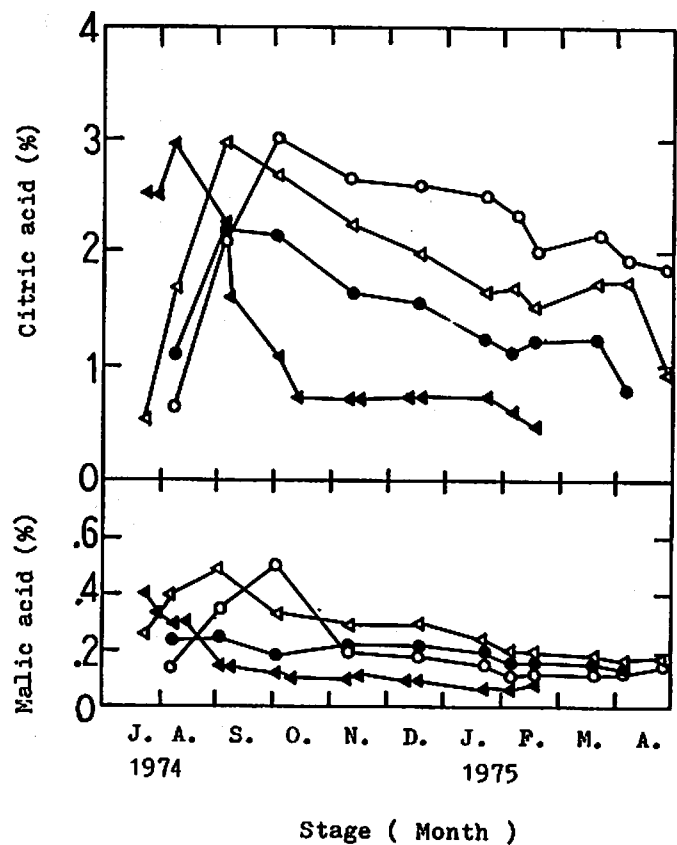


Fig. 3-8. Variation in citric and malic acid concentration in various citrus pulps during their maturation. See Fig.3-1 for the explanation of the symbols.

実が老化して始めて絶対量及び濃度の低下を示した (Fig. 3-9)。すなわち、果実の成熟時期を通して、リンゴ酸は希釈による相対量の減少及び代謝による絶対量の減少を補うに必要なだけの量を生成するものと考えられる。

以上の結果、カンキツ特にウンシュウミカンの果肉中の酸濃度の低下に対しては希釈効果のみならず絶対量減少効果、特にクエン酸の絶対量減少効果が大きく関与していることが明らかとなった。この際、クエン酸は呼吸に用いられ、アミノ酸素材として利用されるものと思われるが、一部には糖への再合成も認められている (119)。しかし、この間の詳細については必ずしも十分に解明されているわけではなく、今後研究し検討しなければならない。

(4) 小 括

全酸濃度はいずれの種類においても生育初期に低く、8~10月にかけて上昇し、最高値に達した後急

激に低下した。全酸濃度の最高値と収穫果実中の全酸濃度の関連性は小さかった。一方、結合酸は果実の生育初期に高濃度であるが生育に伴って濃度低下を示した。遊離酸に比較して結合酸濃度の時期的変化は少なく、種類間差も小さかった。従って、全酸濃度の変化は遊離酸濃度に支配された。

一果肉中全酸含量は果実の生育に伴って増加し、早熟な種類ほど早く最高値に達する傾向が見られた。ウンシュウミカンは最高値に達した後、直ちに減少を示したが、他の種類は70~90日間、その値にとどまった後に減少した。

従って、ウンシュウミカンは希釈のみによる濃度低下を示す時期がほとんどないのが特徴であった。結合酸の絶対量は果実の肥大に伴って増加し、変動は遊離酸に比較して小さかった。

有機酸分析の結果、クエン酸が圧倒的に多く全有機酸の65~97%を占めた。次いでリンゴ酸が3~30%であり、その他の酸は合計しても数%であった。リンゴ酸濃度は果実の生育初期に高く、その後低下した。また、絶対量は果実の生育に伴って、徐々に増加した。リンゴ酸の濃度及び絶対量ともにクエン酸に比べて時期的変化も種類間差も小さかった。従って、全酸の変化はクエン酸含量によって支配されていた。すなわち、果肉中全酸絶対量の生育後半における減少はクエン酸の減少によるものであることが明らかと

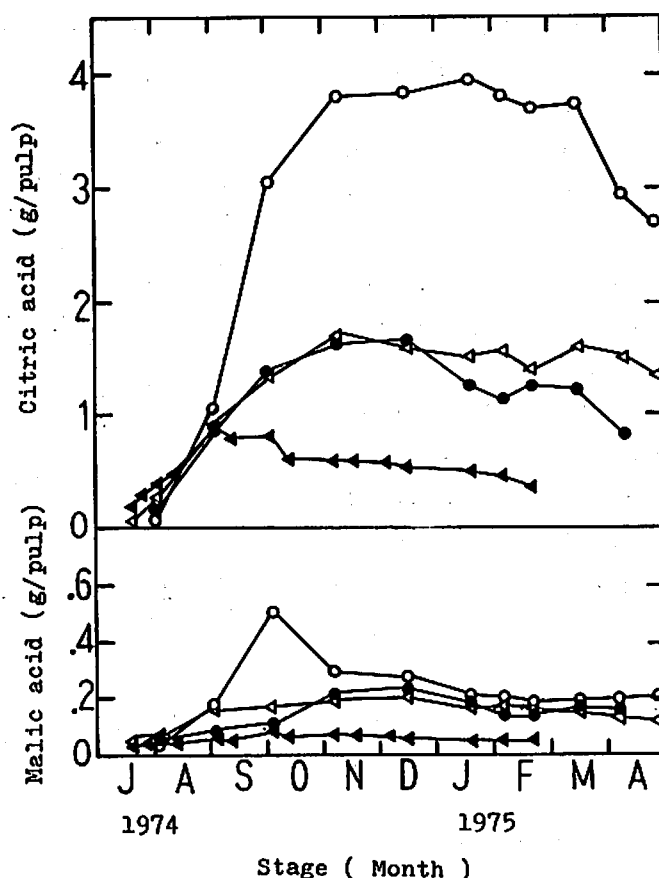


Fig. 3-9. Seasonal changes in malic and citric acid contents in various citrus pulps. See Fig.3-1 for the explanation of the symbols.

なった。

カンキツ果実の種類別特徴は、有機酸濃度の変動よりも、一果肉中有機酸絶対量、すなわち、クエン酸の絶対量の変動によく現れた。

2. ウンシュウミカン果実中滴定酸の時期的変化

(1) 緒 言

ウンシュウミカンは生産過剰とはいっても、我が国における最も優れたカンキツであり、今後も安定した生産を確保する必要がある。そのためには高品質果実の生産はもとより、一部は中晩生カンキツへ更新することが勧められている。しかしながら、同時にウンシュウミカン自体の出荷期間を拡大するために、極早生温州を導入することも効果的な手段である。現在、多数の研究者が極早生温州の探索と育成を試みているが、消費者の好みに合う、すなわち、早期に酸濃度が低くなる品種を短期に得るのは困難である。そこで、本節では品種によって酸濃度差の生じる過程や機作を明らかにすることにより、減酸過程の特長を明確にしようと考えた。これによって、早晩生判定の指標を得て進んで極早生温州選抜の基準を得ようとした。

(2) 材料及び方法

〈試料〉福岡県立園芸試験場内に栽植されていた‘宮川早生’、‘杉山温州’、‘今村温州’の3品種を供試した。各品種につき2樹を用いた。樹冠上の30果を無作為に選び、これらに札をつけ、サンプリングに先立って毎回横径を測定し、平均横径を求めた。この横径を有する果実を6～10個、樹冠の各方位より集めた。

〈果肉中酸濃度の測定〉果皮を取除いた後、果肉をホモブレンダーでホモジナイズし、80%アルコール溶液として酸を抽出した(33)。抽出液の一部を用いて遊離酸を測定し、他の一部を用いてイオン交換樹脂法(第2章、第2節)で全酸を測定した。一つのサンプルに付き2回抽出を行い、1回抽出液ごとに3回の測定を行った。滴定量はクエン酸換算で求め、全酸と遊離酸の差を結合酸とした。酸濃度と果肉重量から各滴定酸の絶対量を得た。

〈遊離酸濃度に及ぼす酸の絶対量の増減(絶対量効果)と果実肥大(希釈効果)の影響〉酸濃度の変化に対する酸の絶対量効果と希釈効果を算出した。すなわち、1回目と2回目の調査時点でのクエン酸の絶対量をそれぞれ C_1 、 C_2 g、果肉重量を P_1 、 P_2 gとすると果実が肥大することによる濃度低下は $(C_1/P_1 - C_1/P_2) \times 100\%$ であり、これをこの間の日数 D で割れば1日当りの濃度低下量となる。これが希釈効果である。一方、絶対量の増加(減少)による濃度上昇(低下)は $(C_2 - C_1)/P_1 \times 100\%$ 、1日当りの濃度上昇(低下)量はこれを D で割った値となる。これが絶対量効果である。希釈効果と絶対量効果の差は、
$$\frac{C_2 - C_1}{P_2} \times \frac{100}{D} - \left(\frac{C_1}{P_1} - \frac{C_1}{P_2} \right) \times \frac{100}{D} = \left(\frac{C_2}{P_2} - \frac{C_1}{P_1} \right) \times \frac{100}{D}$$
となり、これがみかけ上の1日当りの酸の濃度上昇(低下)量になる。

(3) 結果と考察

〈果肉重〉各品種の果実は、いずれも順調な果肉重の増加を示した(Table 3-5)。「宮川早生」と「杉山温州」は「今村温州」よりも果実の生育が若干先行した。

〈果肉中酸濃度〉遊離酸濃度は果実の極く生育初期には低いが、果実肥大に伴って急激に上昇し、8月～9月にかけて最高値に達し、その後は収穫期にかけて減少した。遊離酸濃度の最高値は2.8～3.3%の

範囲にあり、‘今村温州’が最も高く、‘宮川早生’、‘杉山温州’と続いた。

Table 3-5. Changes in the pulp weight and free acid concentration of satsuma mandarin fruit.

Dates	Pulp weight (g/fruit)			Free acid (% as citric acid)		
	Miyagawa	Sugiyama	Imamura	Miyagawa	Sugiyama	Imamura
Jul. 22	7.6	4.7	4.2	2.70	1.40	1.37
29	11.6	8.3	7.2	2.72	2.16	2.04
Aug. 5	14.1	12.6	10.1	3.11	2.78	2.72
12	17.3	15.8	11.5	2.88	2.53	2.95
19	22.1	21.8	18.1	2.50	2.50	3.23
26	29.6	31.9	26.3	2.57	2.31	3.26
Sep. 2	38.9	38.1	34.3	2.33	2.21	3.20
9	43.8	41.1	37.8	2.18	2.21	3.11
17	49.6	48.3	41.4	1.81	1.94	2.99
24	54.9	54.5	46.9	1.65	1.84	2.84
30	59.5	66.3	51.1	1.35	1.47	2.63
Oct. 5	61.5	70.3	53.2	1.30	1.27	2.41
14	69.8	75.6	65.2	0.99	1.15	2.00
21	69.3	76.8	72.7	0.99	0.97	1.74
28	77.1	79.9	75.3	0.84	0.93	1.57
Nov. 5	76.1	79.6	76.6	0.86	0.86	1.47
11		81.2	78.7		0.79	1.34
18		80.1	76.8		0.78	1.20
25		78.6	76.7		0.79	1.15
Dec. 2			76.9			1.04
9			75.9			1.07
16			76.3			1.00
25			76.3			1.04

‘杉山温州’が最高値に達する時期は‘今村温州’より早く、‘宮川早生’とはほぼ一致した。従って、遊離酸濃度の最高値を示す時期はフツウンシュウとワセウンシュウの差を示すものとはいえなかった。従来も遊離酸濃度の時期的変化を調べた例(37, 55)はあったが、サンプルを精選し、調査間隔を密にしたデータは本報以外にない。

結合酸濃度は幼果では比較的高く、時として1%にも達することがあった(Table 3-6)が、以後徐々に減少し、11月には最低濃度を示し、その後、若干上昇し、12月に至った。なお、結合酸濃度の品種による差は認められない。

＜果肉中の酸の絶対量＞ 果肉中の遊離酸の絶対量は、果実の生育に伴って増加し、最高値に達した後、いずれの品種でも収穫期まで着実な減少を示した(Fig. 3-10)。

ワセウンシュウはフツウンシュウに比較して、酸の集積が早くから始まり、しかも最高値に達するのが早かった。すなわち、‘宮川早生’は9月上旬に、‘杉山温州’及び‘今村温州’は共に9月下旬に最高

Table 3-6. Changes in the concentration and total amount in combined acid of satsuma mandarin pulp.

Dates	(% as citric acid)			(mg/pulp)		
	Miyagawa	Sugiyama	Imamura	Miyagawa	Sugiyama	Imamura
Jul. 22	0.51	1.04	0.69	39	50	29
29	0.51	0.60	0.70	59	49	50
Aug. 5	0.47	0.48	0.58	66	61	59
12	0.43	0.45	0.59	75	70	67
19	0.38	0.51	0.54	85	119	97
26	0.40	0.34	0.59	119	109	154
Sep. 2	0.36	0.34	0.51	139	131	173
9	0.34	0.27	0.41	147	111	155
17	0.32	0.32	0.42	157	152	173
24	0.29	0.29	0.38	159	159	178
30	0.30	0.29	0.37	176	189	188
Oct. 5	0.28	0.27	0.37	174	188	195
14	0.26	0.26	0.34	182	196	224
21	0.27	0.24	0.30	184	186	215
28	0.26	0.26	0.30	201	205	226
Nov. 5		0.28	0.30		219	225
11		0.21	0.30		197	235
18		0.25	0.30		200	237
25		0.23	0.27		180	208
Dec. 2			0.28			215
9			0.31			232
16			0.35			263
25			0.32			240

値に達した。垣内ら(55)の調査間隔のさらに広いデータからもワセウンシュウとフツウンシュウでは、遊離酸の絶対量に達する時期に差があることがうかがえる。すなわち、ウンシュウミカンは種類によって果肉中の遊離酸絶対量が最高を示す時期が異なるといえよう。‘杉山温州’の遊離酸濃度の最高期は‘宮川早生’に近かったが、絶対量の最高期は同じフツウンシュウの‘今村温州’と一致した。すなわち、ワセウンシュウとフツウンシュウの差は遊離酸の濃度よりも果肉中絶対量によく現れた。

遊離酸絶対量の最高値期は代謝の転換期とみなすことができる。最高値期以前の酸の集積が消費を上回り、以後は消費が集積を上回る。従って、濃度の最高値期よりも絶対量の最高値期の方がワセウンシュウとフツウンシュウの差をより明確に示すのは当然であろう。

Sinclairら(131)は、果実生育後期のクエン酸濃度の減少は希釈によってのみ生じると述べている。しかし、本実験の結果によれば、いずれの種類においても明らかに絶対量の減少による濃度低下が認められる。特に、ウンシュウミカンにおいては希釈のみによる濃度低下の時期がほとんど認められず、これがウンシュウミカンがカンキツの中で最も早熟な種類(45)である理由の一つであろう。結合酸の絶対量は、果実肥大に伴って増加を続け、減少を示すことはなかった。従って、みかけ上は結合酸は安定であり、代

謝されにくいものと思われる。また、品種や種類による差も結合酸には認められなかった。

＜遊離酸濃度に及ぼす希釈効果と絶対量効果＞ 果実が極く若い時期を除けば、果肉の中では遊離酸が圧倒的に多く、品種による差も遊離酸濃度のみに現れた。しかも遊離酸は結合酸より味覚に対する影響は直接的であるので、品種による遊離酸濃度の差が生じる過程及び機作を明らかにしようとした。希釈効果及び絶対量効果の変化に従い、遊離酸濃度の変化を4期に分けた (Fig. 3-11)。第1期は絶対量効果と希釈効果が最も大きい時期であり、特に絶対量の増加が著しいため、この時期は遊離酸濃度の上昇が顕著であった。第2期では、両効果とも中位であるが、希釈効果が絶対量効果を上回るため、遊離酸濃度の減少が始まる。第3期では、絶対量の減少が始まるため、希釈効果と相俟して急速な濃度低下が起こる。最後の第4期は、両効果とも小さくはなるが確実に存在し、遊離酸濃度は徐々に低下して収穫期に至った。

ワセウンシュウとフツウンシュウの差は、第2期及び第3期に認められた。ワセウンシュウの‘宮川早生’は8月から9月2日まで (第2期) の絶対量の増加がフツウンシュウに比べて少ないため、遊離酸濃度の減少率が高くなった。その上、‘宮川早生’は第3期に約2～3週間早く入り、濃度低下が、フツウンシュウに比べて早まるのが認められた。ワセウンシュウの‘宮川早生’は、幼果における遊離酸の生成速度が遅い (絶対量増加効果が小さい) うえに、早く絶対量の減少を始めるため、フツウンシュウに比べて早く遊離酸濃度の低下が進行するものといえる。同じ、フツウンシュウの‘杉山温州’と‘今村温州’の差は、第1,3期に認められた。‘今村温州’における遊離酸の絶対量の増加は著しいため、第2期へ約3週間遅れて入った。しかも、第3期に約1週間遅れて入った。これに反して、第3,4期の絶対量減少効果に両者の差がないため‘今村温州’の遊離酸濃度低下が遅れ、収穫期も遅れた。

(4) 小 括

ウンシュウミカンの品種の違いによる酸濃度差の生じる過程と機作を明らかにしようとした。

1) 遊離酸濃度の最高値期は‘杉山温州’と‘宮川早生’が同じであり、‘今村温州’は両者より遅れた。このことは、遊離酸の濃度変化には品種や種類の差が現れにくいことを示している。

2) 結合酸濃度は幼果では比較的高いが、果実の成熟が進むと共に低下し、しかも幼果期以外の時期的変化は小さかった。また、品種や種類による差も結合酸には認められなかった。従って、品種や種類によ

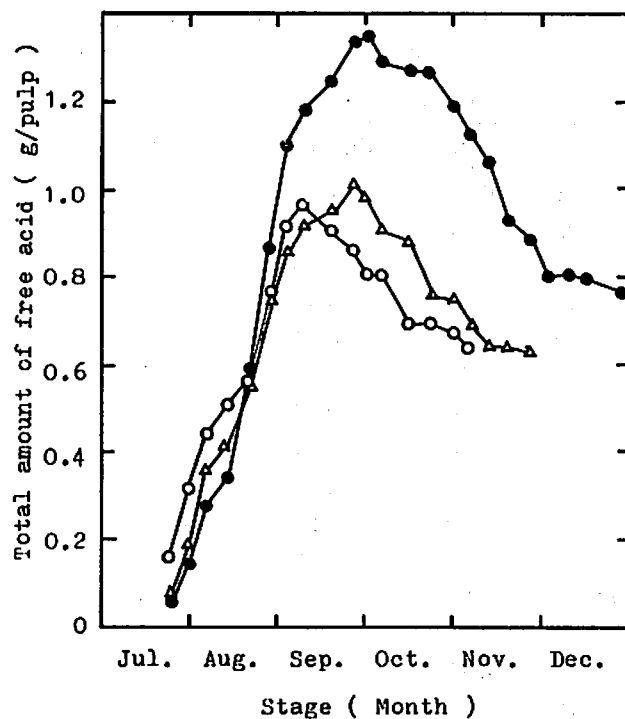


Fig. 3-10. Variation in the total amount of free acid during maturation.
(○): Miyagawa, (△): Sugiyama,
(●): Imamura.

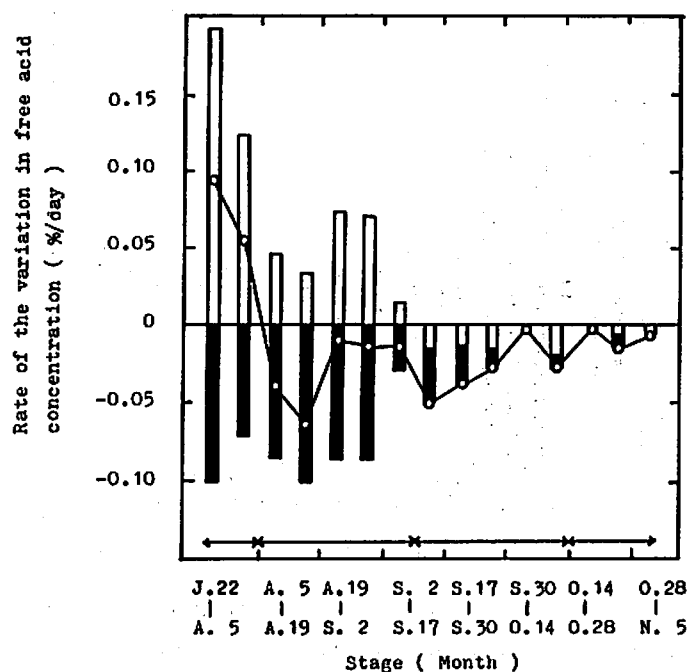


Fig. 3-11a. Effects of dilution due to fruit enlargement and of the total amount of free citric acid per fruit of the pulp on the diurnal variation of free acid concentration in the Miyagawa fruit. Solid bar: effect of dilution. open bar: effect of the total amount of citric acid, open circle: the difference of the two effects. (↔): The period of each phases of changes in acid concentration.

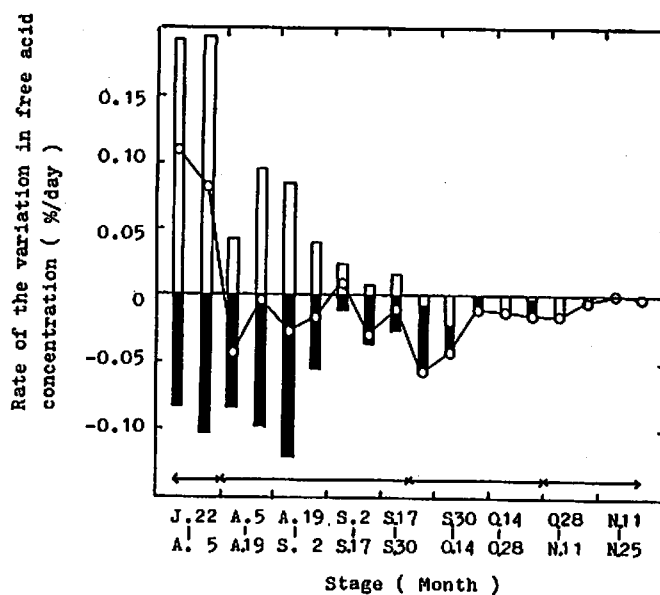


Fig. 3-11b. Effects of dilution due to fruit enlargement and of the total amount of free citric acid per fruit of the pulp on the diurnal variation of free acid concentration in the Sugiyama fruit. See Fig. 3-11a for the explanation of the symbols.

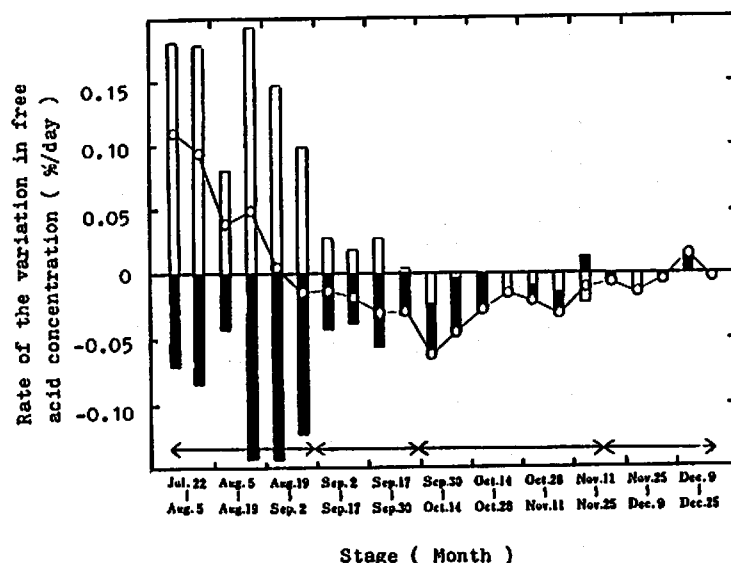


Fig. 3-11c. Effects of dilution due to fruit enlargement and of the total amount of free citric acid per fruit of the pulp on the diurnal variation of free acid concentration in the Imamura fruit. See Fig. 3-11a for the explanation of the symbols.

る全酸濃度の差は、主として遊離酸濃度の差から生じてくることが明らかとなった。

3) 遊離酸の絶対量は果実の生育と共に増加し、最高に達した後減少した。この遊離酸の絶対量の明らかな減少は、カンキツ類の中でも特に熟期の早いウンシュウミカンの特徴であった。

4) 結合酸の絶対量は生育と共に増加し、減少を示すことは、ほとんどなかった。また、品種や種類による差も認められなかった。

5) ワセウンシュウはフツウンシュウに比べて、幼果の酸の生合成速度が遅い（絶対量増加効果が小さい）うえに、酸の絶対量の減少が早く始まるため酸の切れが早くなり、収穫期が早くなった。同じフツウンシュウの‘杉山温州’と‘今村温州’では、‘今村温州’が遅い時期まで多量に酸を合成するため酸の切れが悪く、最も収穫期が遅れた。ウンシュウミカンの品種による収穫期の差は絶対量効果の時期的変化によく現れた。特に絶対量減少効果が始まる時期、すなわち、第3期に入る時期が収穫期の早晩の指標となり得ること、進んで極早生温州選抜の基準となり得ることを示した。

3. ウンシュウミカンの果実中有機酸の時期的変化

(1) 緒言

カンキツ果実の有機酸濃度の時期的変化は、これまでもいくつか報告されている(18, 55, 102)。しかし、これらは、いずれも平均的果実を採取していない、調査間隔が広い、濃度変化の重要期を逸しているなどの欠点が認められる。本節では、平均的な果実を幼果期から過熟期まで選び出し、1週間から2週間の間隔で滴定酸を測定し、濃度及び絶対量の重要期について有機酸を分析した。

(2) 材料及び方法

福岡県立園芸試験場内に栽植された‘宮川早生’、‘杉山温州’及び‘今村温州’の3品種を各2樹ずつ供試した。‘福原オレンジ’を対照カンキツとして同時に分析した。分析果実の採取は1974年7月に開始し、‘杉山温州’は同年11月、‘宮川早生’及び‘今村温州’は1975年2月、‘福原オレンジ’は1975年4月に終了した。前節（第3章、第2節）に述べたとおり、平均果実を採取し、果肉中滴定酸の時期的変動から濃度及び絶対量の重要な転換期を選定し、これらについて有機酸の定量分析（126, 150）を行った。

(3) 結果と考察

果実重量の変化から供試果実の生育は順調であった（Table 3-7）。ガスクロマトグラムにはギ酸、サク酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸及びクエン酸のピークが認められた。クエン酸のピークが圧倒的に高く、リンゴ酸がこれに続いた。他の有機酸のピークは極めて小さかったため、これらのデータは除外した。

Table 3-7. Changes in fruit weight during development.

Dates	Variety and strain (g)			
	Satsuma			Sweet orange
	Miyagawa	Sugiyama	Imamura	Fukuhara
Jul. 22	13.9	10.8	10.9	19.8
29	19.3	15.1	14.9	25.7
Aug. 5	21.3	22.2	18.5	34.7
12	25.6	26.7	20.3	39.1
Sep. 2	50.6	52.2	49.2	70.4
9	55.5	56.1	52.6	76.6
Oct. 5	76.1	90.8	70.9	103.4
14	86.7	96.7	83.2	109.0
Nov. 11	97.9	106.0	100.0	135.4
18	95.1	106.3	101.2	141.6
Dec. 9	92.6		99.0	—
Jan. 20	86.5		97.7	148.5
Feb. 3	87.5		100.0	145.0
17	87.8		98.0	145.5
Mar. 17				143.3
Apr. 4				146.0

〈果肉中有機酸濃度〉 クエン酸は果実が極めて若い時は低濃度であったが、果実の生育と共に急激な濃度上昇を示した。‘宮川早生’と‘杉山温州’では、クエン酸濃度の最高値は8月初期に認められ、‘今村温州’では9月の初旬であった。その後、果実の成熟につれてクエン酸濃度は低下した（Fig. 3-12）。クエン酸濃度はウンシュウミカン、オレンジ類を用いた他の報告でも夏季から秋季にかけて最高値を示している（18, 102, 103）。しかし、クエン酸濃度と成熟の特性は関連性が認められない。本実験の結果でもワセウンシュウの‘宮川早生’とフツウウンシュウの‘杉山温州’はクエン酸濃度のピークは同時期であり、一方のフツウウンシュウの‘今村温州’はこれより約1ヶ月後にピークを示した。また、‘宮川早生’と‘今村温州’では収穫果実中のクエン酸濃度が異なるのに濃度最高値には大差がなかった。この傾向は種類を比較した場合（第3章、第1節）にも認められており、クエン酸の濃度から種類及び品種の成

熟の早晩を特徴づけることは困難である。一方、リンゴ酸濃度の時期的変化は2つの型に大別された (Fig. 3-13)。
 ‘今村温州’は8月中旬にリンゴ酸濃度の最高値を示した。これに対して他の2品種と‘福原オレンジ’は若い時ほどリンゴ酸濃度は高く、ピークを示すことはなかった。また、リンゴ酸濃度はクエン酸に比較して、数値そのものも低いうえに、時期的及び品種的

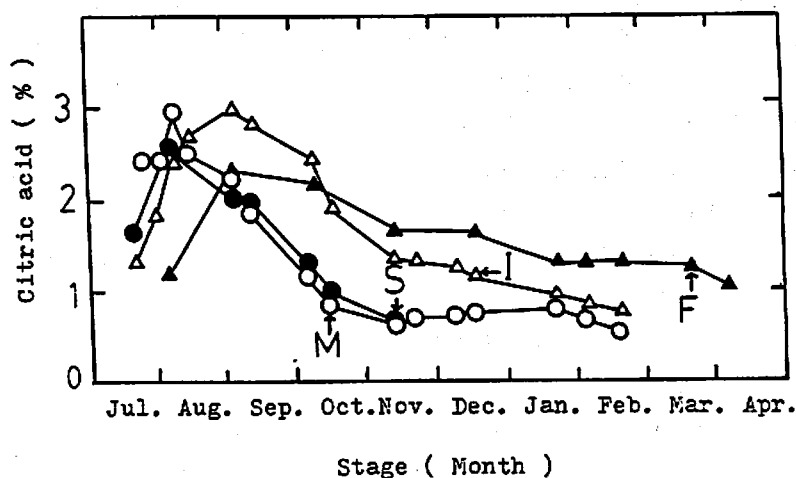


Fig. 3-12. Changes in the citric acid concentration in the pulp during fruit development. (O) : Miyagawa, (●) : Sugiyama, (Δ) : Imamura, (▲) : Fukuhara, (M, S, I, F) : Harvest times of Miyagawa, Sugiyama, Imamura and Fukuhara, respectively.

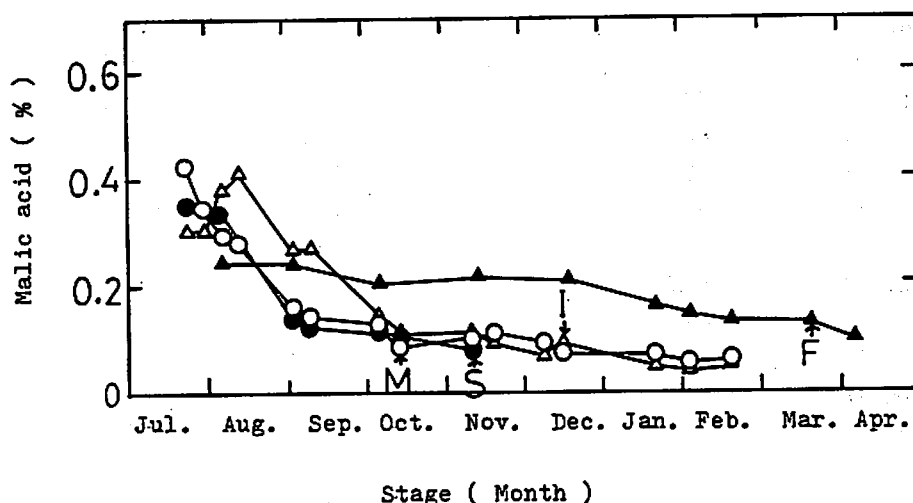


Fig. 3-13. Changes in the malic acid concentration in the pulp during fruit development. Symbols are the same as Fig. 3-12.

変動も小さかった。この傾向も前節 (第3章, 第1節) で種類間差異を比較したときに認められたものと同様であった。

＜果肉中有機酸の絶対量＞ 果肉中のクエン酸の絶対量は幼果の時は極めて少量であるが生育に伴って急激に増加する。‘宮川早生’は9月上旬, ‘杉山温州’と‘今村温州’は10月上旬に最高に達した。その後、絶対量は減少した (Fig. 3-14)。
 ‘福原オレンジ’も同様な傾向を示したが、11月上旬に最高値に達して、約2ヶ月間その値にとどまって後に減少を示す点が異っていた。従って、オレンジ類の場合は希釈効

果のみによって酸濃度低下をもたらす期間が約2ヶ月間もあるが、ウンシュウミカンでは希釈効果と絶対量減少効果が同時に作用する時期が早く認められるため減酸効果が大きく、早く収穫することができるようになった。リンゴ酸は、ウンシュミカンでは11月、‘福原オレンジ’では12月に絶対量の最高値を示し、その後減少した (Fig. 3-15)。ウンシュウミカンの場合リンゴ酸の減少量は極めて少なく、絶対量減少効果による酸濃度の減少はクエン酸の消失によりもたらされた。

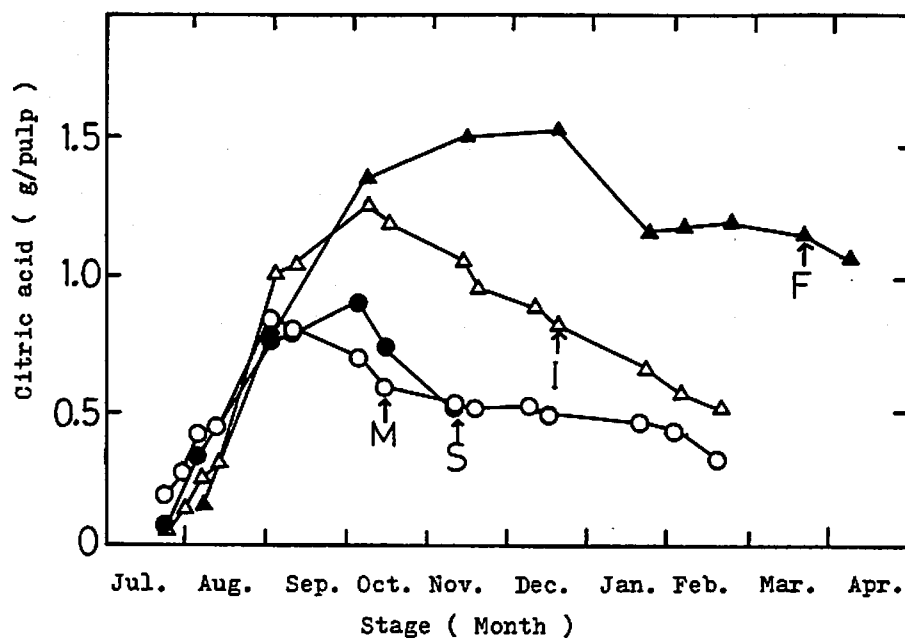


Fig. 3-14. Seasonal changes in the absolute amount of citric acid in the fruit pulp. Symbols are the same as Fig. 3-12.

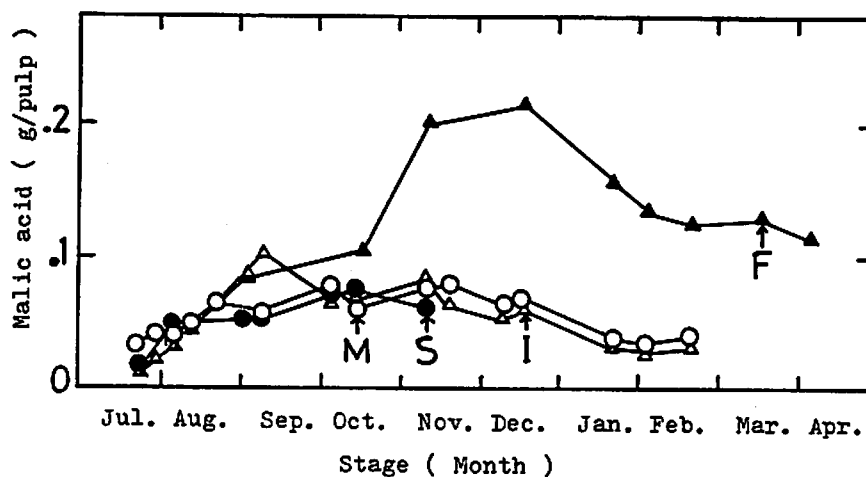


Fig. 3-15. Seasonal changes in the absolute amount of malic acid in the fruit pulp. Symbols are the same as Fig. 3-12.

ここに供試した3品種の中で‘宮川早生’はクエン酸の絶対量最高値に最も早く達し、‘杉山温州’及び‘今村温州’はこれから約1ヶ月遅れた。‘杉山温州’は果実の生育期間を通じ、常に‘今村温州’よりも著しく低いクエン酸濃度を示しながら、クエン酸絶対量の最高期はほとんど同時期であった。従って、ワセウンシュウ及びフツウンシュウの差はクエン酸の濃度よりも絶対量によく現れた。この事実は種類間を比較した場合にも認められた(第3章, 第1節)。

(4) 小 括

ウンシュウミカンの品種及び種類(ワセウンシュウ, フツウンシュウ)による有機酸及び絶対量の時期的変化の差異を検討した。対照種類として‘福原オレンジ’を供試した。ウンシュウミカンの効果では有機酸濃度の著しい増加が認められるが、8月上旬～9月上旬に最高値に達した後減少した。酸濃度の変化に対してはクエン酸が支配的であり、リンゴ酸をはじめとする微量酸の影響はほとんど認められなかった。ウンシュウミカンの品種及びカンキツ種類の特徴はクエン酸の濃度よりも絶対量の変化によく現れた。特に、クエン酸の絶対量が減少し始める時期(第3期の開始時期)と収穫期の早晚性の関連性が高かった。この特徴はウンシュウミカンと‘福原オレンジ’を比較した場合にも認められた。すなわち、収穫期の早い種類ほど早くクエン酸絶対量が減少を始める(第3期に入る)のが明らかとなった。

第4章 環境条件がカンキツ果実の品質に及ぼす影響

カンキツの品質は環境条件によって影響を受けるといわれる(47, 71, 84)。品質の中で特に食味と関連の深い有機酸と糖が受ける影響については従来、滴定酸と糖度(屈折糖度計示度)を調査したものが多く、組成を検討した例はほとんどない。また、品質差の生じる過程や機作を明確にした報告は全くないといつてよい。

そこで本章では環境条件の中で、特に影響の強いとされる土壌の種類、標高、地域の三要因を取り上げ、これらにより果実品質が受ける影響を主として有機酸及び糖組成を中心に検討した。特に有機酸については環境条件により濃度差の生じる過程を明らかにしようとした。

1. 土壌の種類がウンシュウミカンの有機酸に及ぼす影響

(1) 緒 言

土壌の種類を異にする場合に生じる果実品質の差は、養水分供給力の違いによる(47, 70)と考えられているが、まだ不明な点も多く(31)品質差の生じる過程や機作について検討した研究はほとんどない。ここではウンシュウミカンを供試し、品質の中でも特に嗜好と直接結びつく有機酸を取り上げ土壌の種類を異にすることによって濃度差の生じる過程及び機作を明らかにしようとした。

(2) 材料及び方法

1975年、福岡県粕屋郡に分布する花こう岩質土壌(砂質)及び第三紀層土壌(粘質)に栽植されている‘宮川早生’園をそれぞれ3園ずつ選定し、各園ごとに3樹を調査した。これら調査樹から平均的果実を第3章第1節に準じて採取し、果肉を取り出してホモジナイズ後、Fernandez-Floresら(33)の方法に従って80%エチルアルコールで有機酸を抽出した。さらに、この抽出液の一部を用いてガスクロマトグラフィー(150)により有機酸の分別定量分析を行った。有機酸濃度に果肉重量を乗じて一果肉当りの絶対量とした。

(3) 結果と考察

果実の生育曲線はゆるやかなS字を示し、順調な生育がうかがわれた(Table 4-1)。砂質な花こう岩質土壌よりも粘質な第三紀層土壌の果実で果皮歩合が高くなるため、同じ重量の収穫果実であっても果肉重量には土壌により差が若干認められた。同様な結果は栗山ら(70)によっても得られており、一般に果皮は土壌中の粘土や腐植が多いと厚くなり、果皮歩合の高い果実となると推察されている。

果肉のエチルアルコール抽出液のガスクロマトグラムには7種類の有機酸が検出された。クエン酸が圧倒的に多く、リンゴ酸がこれに続いた。これ以外の有機酸(ギ酸、サク酸、シュウ酸、マロン酸及びコハク酸)は生育のどの時点においても全有機酸の5%未満であり、果実中有機酸濃度を左右する程の量ではなかった。

〈有機酸濃度〉 クエン酸は極く若い果実では比較的低濃度であったが、生育が進むにつれて濃度が高まり、8月に最高に達した。その後、収穫期(11月11日)にかけて急激に低下した(Table 4-2)。一方、リンゴ酸は果実が若い程その濃度が高く、果実の生育と共に濃度が低下して8月以降ほぼ一定の濃度にとどまった。その濃度の変動幅はクエン酸に比べて著しく小さい。シュウ酸、マロン酸及びコハク酸はリンゴ酸同様、果実の生育初期程高濃度を示した。一方、揮発性のギ酸及びサク酸は生育後半に検出された。

土壌の種類別にみた場合、第三紀層産果実ではクエン酸濃度が8月下旬を除いて、常に花こう岩果実に

Table 4-1. Seasonal changes in the fruit growth of satsuma mandarin.

Dates	Granite *			Tertiary **		
	Weight(g)		Percent of Peel	Weight(g)		Percent of Peel
	Fruit	Pulp		Fruit	Pulp	
Jul. 10	10.6	3.6	66.0	12.1	3.2	73.6
25	26.0	15.5	40.4	24.1	13.9	42.3
Aug. 11	36.4	24.6	32.4	36.1	24.1	33.2
28	55.8	42.0	24.7	55.1	40.9	25.8
Sep. 11	72.0	56.5	21.5	69.4	53.9	22.3
Oct. 8	110.5	90.1	18.5	108.7	88.8	18.3
Nov. 11	131.0	104.4	20.3	129.2	100.6	22.1

*Fruit grown on the granite soil.

**Fruit grown on the tertiary soil.

Table 4-2. Changes in organic acid concentration of the pulp of satsuma mandarin fruit. (%)

Acids	Soils	Dates						
		Jul.10	Jul.25	Aug.11	Aug.28	Sep.11	Oct. 8	Nov.11
Formic	Granite(G)	0	0	0	0	0	0	0
	Tertiary(T)	0	0	0	0	13	0	0
Acetic	G	0	0	0	2	0	2	Tr.
	T	0	0	0	1	3	3	Tr.
Oxalic	G	17	8	3	7	Tr.	2	3
	T	14	6	3	5	Tr.	2	4
Malonic	G	31	8	7	5	6	3	4
	T	25	8	8	7	6	5	5
Succinic	G	16	12	8	7	6	4	3
	T	16	14	8	7	6	3	2
Malic	G	318	293	192	148	139	116	91
	T	361	331	199	153	133	92	87
Citric	G	1232	1871	2162	2265	1384	840	618
	T	1316	2357	2303	2114	1696	924	690

比べて高かった。一方、リンゴ酸濃度は果実の生育初期に第三紀層果実で高いのを除けば、他の時期では両土壌間にはほとんど差がなかった。他の微量酸にもリンゴ酸同様、土壌の種類による差は全く認められなかった。従って、土壌の種類による有機酸濃度の差はクエン酸濃度の相違によって生じたと明言できる。

<有機酸絶対量> クエン酸は果実の生育に伴って絶対量が増加し、8月下旬から9月上旬に最高値に達した (Table 4-3)。土壌の種類別にみた場合、クエン酸は生育期間を通して第三紀層果実で概して高い値を示した。一方、最高値に達する時期は花こう岩果実で早く、それだけ熟期が早まると推察された。

Table 4-3. Changes in the total amount of organic acid per fruit of the pulp of satsuma mandarin. (mg/pulp)

Acids	Soils	Dates						
		Jul.10	Jul.25	Aug.11	Aug.28	Sep.11	Oct. 8	Nov.11
Formic	Granite(G)	0	0	0	0	0	0	0
	Tertiary(T)	0	0	0	0	5	0	0
Acetic	G	0	0	0	1	0	2	0
	T	0	0	0	1	2	3	Tr.
Oxalic	G	1	1	1	3	Tr.	2	3
	T	1	1	1	2	Tr.	2	4
Malonic	G	1	1	2	2	4	3	4
	T	1	1	2	3	3	4	5
Succinic	G	1	2	2	3	3	4	3
	T	1	2	2	3	3	3	3
Malic	G	8	47	48	62	78	105	94
	T	8	45	48	63	72	82	82
Citric	G	44	290	532	951	782	757	645
	T	47	328	555	865	914	821	694

リンゴ酸の絶対量は生育前半には土壌の種類による差がほとんどなかったが、後半には花こう岩果実で逆に高い値となった。これはリンゴ酸が生育後半には一定濃度を示すのに対し、果肉重量が花こう岩果実で高かったことに由来する。シュウ酸をはじめその他の微量酸には土壌の種類による差は全く認められなかった。以上の結果、一果肉中有機酸絶対量の土壌の種類による差はクエン酸の絶対量の差により生じることが明確となった。

〈クエン酸濃度の1日当り増減量〉 果実の生育に伴う有機酸濃度の変化は、果実肥大と有機酸の絶対量により決定されるが、前述のように特にクエン酸の影響が支配的であるので、クエン酸濃度に及ぼす希釈とクエン酸絶対量の影響を1日当りで求めてみた (Fig. 4-1, Fig. 4-2)。方法は第3章、第2節に準じた。

7月における希釈効果は大きい、これを上回るクエン酸の絶対量増加効果があるためクエン酸濃度は顕著に上昇した。8月に入っても引き続き希釈効果と絶対量増加効果は大きかったが、両効果が相殺するため、この間のクエン酸の濃度変化は小さかった。9月には希釈効果に加えて絶対量減少効果が生じるため、クエン酸濃度の著しい低下が認められた。10月以降、収穫期までは希釈と絶対量減少効果がわずかつ引き続き認められるため着実なクエン酸濃度の低下を示している。土壌の種類によるクエン酸濃度の1日当り増減量の差は酸合成の盛んな7月と、酸代謝の転換期の9月とに明らかに現れた。すなわち、第三紀層果実では7月における絶対量増加効果が花こう岩果実の約30%も高い値を示しており、このことが、この時期の第三紀層果実の果肉中有機酸の高濃度をもたらしたと考えられる。さらに、この時期のリンゴ酸濃度が第三紀層果実で花こう岩果実に比べて14~15%高い値を示したことも炭酸固定反応の促進を裏付けており、そのためクエン酸の集積が高まったものと考えられる。一方、9月上旬においては、第三紀層果実では、まだクエン酸の絶対量増加効果が認められるにもかかわらず、花こう岩果実では既に絶対量減少効果が現れており、クエン酸濃度の1日当りの低下量に大差を生じ、そのため花こう岩果実中の酸濃度が低

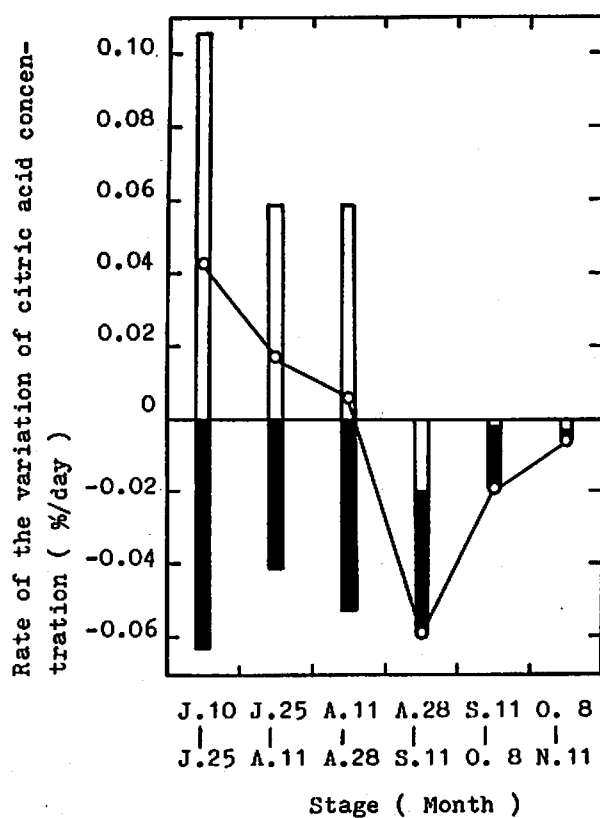


Fig. 4-1. Effects of dilution due to fruit enlargement and of the total amount of citric acid per fruit of the pulp on the diurnal variation of citric acid concentration in the granite soil fruit. Solid bar: effect of dilution, open bar: effect of the total amount of citric acid per fruit of the pulp, open circle: the difference of the two effects.

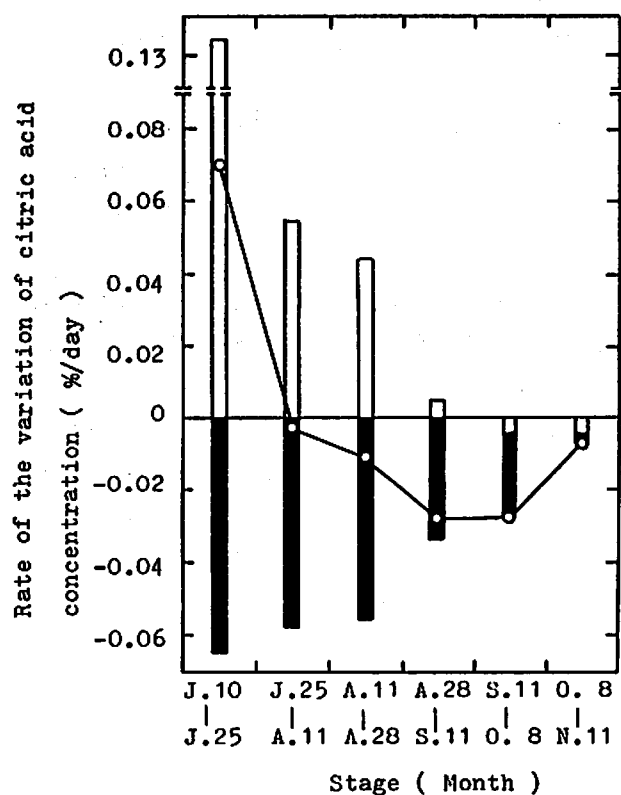


Fig. 4-2. Effects of dilution due to fruit enlargement and of the total amount of citric acid per fruit of the pulp on the diurnal variation of citric acid concentration in the tertiary soil fruit. Solid bar: effect of dilution, open bar: effect of the total amount of citric acid per fruit of the pulp, open circle: the difference of the two effects.

くなったものといえる。その後の有機酸の希釈効果、絶対量効果は比較的小さいため、この9月上旬のクエン酸の絶対量の変化の差が収穫果実中の有機酸濃度に大きく影響したと考えられる。以上、土壌の種類による果肉中有機酸濃度の差は、7月の酸合成の盛んな時期のクエン酸集積量と9月の酸代謝の転換期のクエン酸消失量の差によってもたらされることが明らかとなった。

(4) 小 括

1) 果肉中クエン酸濃度は8月下旬を除けば常に第三紀層果実で高い値を示した。一方、リンゴ酸濃度は果実の生育初期には第三紀層果実で高い値を示したが、他の時期では差がほとんどなかった。少量ながら含まれている他の有機酸にはいずれの時期においても土壌の種類の差は全く認められなかった。

2) 果肉中クエン酸の絶対量は、果実の全生育期間を通して第三紀層果実で高い値を示した。一方、クエン酸の絶対量が最高に達する時期は花こう岩果実の方が早く、それだけ成熟が先行するのがうかがわれる。リンゴ酸の絶対量は生育前半には土壌の種類による差は認められなかったが、後半には花こう岩果実でかえって高い値を示した。その他の有機酸には土壌の種類の差は全く認められなかった。

3) クエン酸濃度に及ぼす希釈効果と絶対量効果を求めたところ、酸合成の最盛期である7月に絶対量増加効果が第三紀層果実で約30%も高い値を示した。また、酸代謝の転換期である9月において第三紀層果実の方が遅くまで絶対量増加効果を示した。以上の2点が第三紀層果実のクエン酸濃度を、ひいては全有機酸濃度を高く推移させる原因であった。

2. 地質系統がウンシュウミカンの糖組成に及ぼす影響

(1) 緒 言

果実の食用上の品質は種々の要因により構成されているが、糖及び酸は味に直接関係すると共に、その測定が比較的容易であるため特に重要な性質とされている。糖は多くの種類の果実の中で可溶性固形物の大部分を占め、また、絶対量も多いためこれの多少は果実品質の評価上重要な意味を持つ。果実中の糖の量は品種、栽培管理及び環境条件などにより大きく左右されることが報告されている(47, 72)が、これらの中でいう糖は屈折糖度計示度(糖度)による可溶性固形物の値であり、糖の分別定量分析値は示されていない。そのため定性的知見を与えるに過ぎない。

本節では、ウンシュウミカン果実中の糖組成の生育に伴う変化を明らかにすると共に、地質系統による糖組成の差を同時に求めようとした。

(2) 材料及び方法

1972年に福岡県粕屋郡新宮町及び古賀町に分布する花こう岩質土壌、第三紀層土壌及び洪積層土壌に栽培されている‘宮川早生’園の中で例年安定した生産を挙げている園を各3園ずつ選定した。樹令は10年生から15年生のものとした。8月17日を第1回とし、以後約10月20日まで4回にわたって果実を採取した。分析果実の園の代表樹4本から、それぞれ生育の平均的なものを樹冠の赤道面上の各方位から集めた。果実をはく皮後、果肉をハンドジューサーでしぼり、分離した果汁を約5分間遠心分離し、上澄液をさらにろ紙(東洋ろ紙No.2)でろ過して分析供試液とした。

果汁の可溶性固形物量は屈折糖度計示度(糖度)で示し、酸は水酸化ナトリウムによる中和滴定によりクエン酸換算で求めた(92)。糖の分別定量分析はTing(137)の方法により行った。

(3) 結果と考察

地質系統のちがいがウンシュウミカンの果汁品質の時期的変化に及ぼす影響をTable 4-4に示した。

Table 4-4. Effects of soils on the juice quality of satsuma mandarin.

Factors	Soils *	Dates			
		Aug.17	Sep. 7	Sep.28	Oct.20
Brix (%)	G	7.2	7.4	8.3	9.3
	T	7.5	7.3	7.9	9.2
	D	7.6	7.4	8.5	9.4
Acid (%)	G	3.99	2.65	1.76	1.07
	T	4.42	2.83	1.81	1.04
	D	3.91	2.65	1.76	0.95
Brix-Acid ratio	G	1.8	2.8	4.7	8.7
	T	1.7	2.6	4.4	8.8
	D	1.9	2.8	4.8	9.9
Total sugar (%)	G	3.29	4.55	6.14	7.61
	T	3.44	4.36	5.67	7.44
	D	3.93	4.70	6.33	7.69
Reducing sugar (%)	G	1.96	2.54	2.89	3.22
	T	1.96	2.32	2.60	3.11
	D	2.16	2.65	2.97	3.25
Reducing-Total sugar ratio	G	59.6	55.8	47.1	42.3
	T	57.6	53.2	45.9	41.8
	D	55.0	56.4	46.9	42.3
Total sugar-Acid ratio	G	0.8	1.7	3.5	7.1
	T	0.8	1.5	3.1	7.2
	D	1.0	1.8	3.6	8.1

*G:Granite, T:Tertiary, D:Dilvium.

糖度は果実の生育と共に増加し第三紀層及び洪積層土壌の果実では8月17日から9月7日にかけて糖度が若干低下した。これは主としてクエン酸の著しい低下に起因するものと推定される。前章（第3章、第1節）の実験結果から明らかなように、この時期ではまだクエン酸の絶対量が減少する時期ではないので、クエン酸濃度の低下は果実中の果汁量の急激な増加による希釈によるものと考えられる。花こう岩質土壌の果実の場合は果汁量の増加及び酸の減少を補う以上の可溶性固形物の増加があったために、この間の糖度の減少が認められなかったものであろう。糖酸比は果実の生育と共に高い値を示した。地質系統別にみた場合、洪積層土壌で収穫期に高い値を示したが、他の時期では大差がなかった。なお、1965年と1972年の6月から10月にかけての降水量の変化において6月及び9月は両年の差はほとんど認められなかったが、7月、8月及び10月では1972年の方が著しく降水量が多かった。果汁中の全糖濃度は果実の生育が進むと共に高まった。第三紀層の果実では9月における全糖濃度が他の土壌のものよりも低い値を示した。門屋(54)は乾燥条件下では多糖類やタンパク質の生合成が抑えられ糖含量が高まると推定している。従って、第三紀層の果実で9月に全糖含量が低くなったのは7月及び8月の降水量が多かったため、排水の悪い第三紀層での9月の土壌水分が高かったことによると考える。花こう岩果実と洪積層果実の果汁中全糖濃度の差は、ほとんど認められなかった。還元糖濃度も全糖濃度とほぼ一致した時期的変化を示し、果

実が生育するに従い高い値を示した。地質系統別、時期別にみて、全糖濃度が高い方が、還元糖濃度も高い値を示し両者の相関は高かった。しかし、果実の生育が進むとともに全糖の増加に比較して還元糖の増加は小さくなるため還元糖率は8月の約60%から10月の40%に次第に低下していった。収穫果実中の還元糖率は他のカンキツとほぼ同等であった(56, 115)。

果汁中の糖の分別定量分析を時期別に行い、各種糖濃度の変化を求め Fig. 4-3 の結果を得た。グルコースは8月17日の約0.8%が10月20日の収穫期には約1.5%に、フラクトースは約1%が約1.8%に、シュクロースは約1.3%が約4.5%に、いずれも生育と共に高濃度を示した。それぞれの糖濃度の増加率は約90%, 80%及び250%であり、シュクロースの増加率が最高であった。従って、生育後期における糖濃度の上昇に対してはシュクロースの集積によるところが大であった。シュクロースの甘味に対する重要性はメロン果実でも認められており(24)、ウンシュウミカンの成熟に伴う甘味の著しい向上はシュクロースの集積によるものと思われる。地質系統別にみた場合、洪積層果実の果汁中においては、いずれの糖も比較的高い値を示した。花こう岩果実と第三紀層果実には差が認められなかった。各糖が全糖中に占める割合を Table 4-5 に示した。グルコースは8月17日の約27%が収穫期には18%に低下、フラクトースは約33%が22%に低下、シュクロースは約40%が58%に上昇した(Table 4-5)。

グルコースとフラクトースの全糖中に占める割合の時期的変化はほとんど一致しており、両者の比はどの時期においても1に近い値を示した。一方、シュクロースとグルコースの比は両者の濃度変化の差を反映して8月17日の約2から収穫期には約3にまで変化した(Fig. 4-4)。

Widdowsonら(146)はオレンジ類果汁の中の各糖を定量し、グルコース約25%, フラクトース約25%, シュクロース約50%であると報告している。これに対しウンシュウミカン果汁ではグルコース約20%, フラクトース約20%, シュクロース約60%となっており、オレンジ類に比べるとシュクロースの割合が高いのが特徴であった。地質系統別にみた場合、8月17日には花こう岩果実の果汁中でグルコース及びフラクトースの割合が高く、果実の生育が遅れる傾向が認められた。9月7日及び28日には第三紀層果実においてシュクロースの割合が他の二者に比べて高く、果実の生育がやや進んでいる傾向を示した。しかし、これらの差は、わずかであり、収穫期にはどの果実もほぼ同じ糖組成を示し、果実生育の差は認められなくなった。以上、ウンシュウミカン果汁の糖含量の果実生育に伴う変化を示した。土壤

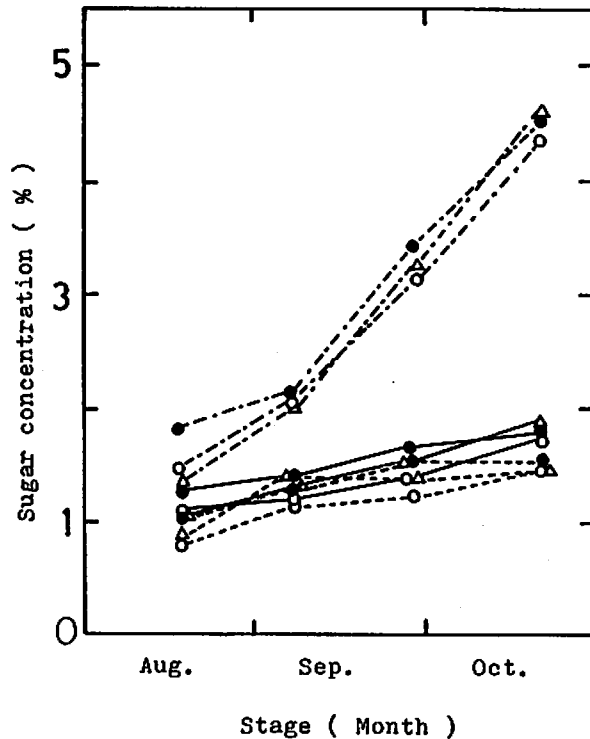


Fig.4-3. Changes in sugar concentration during fruit growth in various soils. (○): tertiary, (△): granite, (●): dilvium, (---): glucose, (—): fructose, (— · —): sucrose.

Table 4-5. Seasonal changes in suger composition of fruits from various soils.

Soils	Sugars	Dates			
		Aug. 17	Sep. 7	Sep. 28	Oct. 20
Granite	Glucose	27.05 %	28.79 %	22.80 %	18.79 %
	Fructose	32.52	27.03	24.27	23.39
	Sucrose	40.43	44.18	52.93	57.89
Tertiary	Glucose	23.26	26.38	20.63	19.35
	Fructose	33.72	26.83	25.22	22.45
	Sucrose	43.02	46.79	54.14	58.20
Dilvium	Glucose	24.17	28.51	23.06	19.77
	Fructose	30.79	27.87	23.85	22.50
	Sucrose	45.04	43.62	53.08	57.74

の種類による糖含量の差は、洪積層果実で他の二者より高いのが認められた。しかし、花こう岩と第三紀層の差はほとんど認められなかった。また、土壌による全糖の差は認められても糖組成には大差がなく、この点是有機酸の場合のクエン酸の量により全酸の量が左右されるのとは様相を異にした。また、土壌による果汁品質の差は、糖よりも有機酸によりもたらされる部分が大いことが推察された。

(4) 小 括

1) 時期的変化：糖度は生育初期に著しい果実肥大の影響を受けて若干低下する場合もあるが、その後は生育に伴って上昇した。全糖は生育期間を通じて急激に増加した。糖濃度の8月17日から10月20日までの上昇率はグルコースが約90%, フラクトースが約80%, シュクロースが約250%であり、シュクロースの集積が糖濃度の上昇に最も大きく関与した。

2) 地質系統による差：果汁品質（糖酸比）の地質系統による差は糖含量よりも遊離酸含量により生じる部分が多い。また、地質系統による果汁の糖濃度差は認められても糖組成には明確な差がなかった。

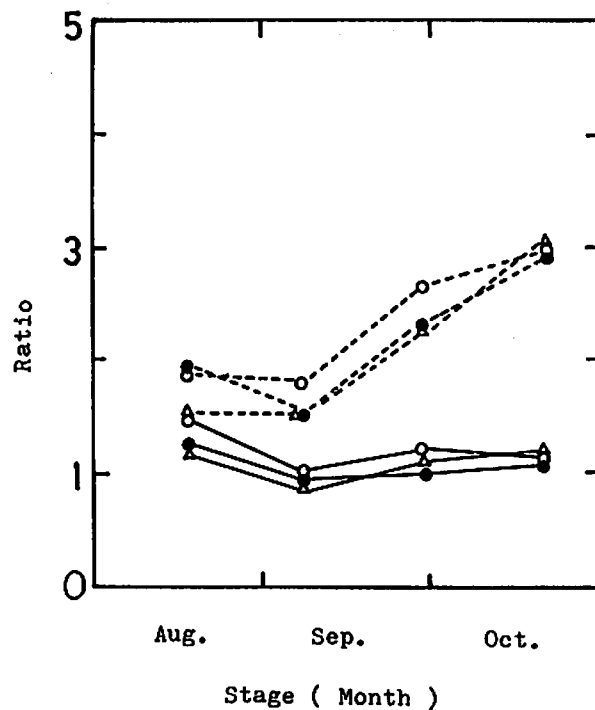


Fig. 4-4. Seasonal changes in the ratios of fructose and sucrose to glucose in satsuma mandarin juice.
(----) : sucrose/glucose,
(—) : fructose/glucose, See Fig.4-3 for the explanation of the other symbols.

3. 標高がウンシュウミカンの品質、主として酸含量に及ぼす影響

(1) 緒 言

標高も果実品種に影響を及ぼす要因とみなされ、数多くの報告がみられる(71, 84, 85, 89)。しかし、これらの報告の中で果実品質の差の生じる過程や機作に触れたものはない。ここでは、ウンシュウミカンを対象に標高により品質差、特に遊離酸含量に差が生じる過程や機作を明らかにし、出荷時期の判定や区分のための基礎資料を得ようとした。

(2) 材料及び方法

1975年に福岡県山門郡山川町において、標高約100m(A100園)、と約200m(B200園)の地点に標準的な生育を示す‘宮川早生’園をそれぞれ1園ずつ選定した。各園の中で生育中庸かつ着果適正の樹を3樹ずつ選び、これらを調査樹とした。調査は7月29日から11月10日まで約2週間に1回、計8回実施した。各調査樹の垂主枝上に着生した果実を毎回30果ずつ横径調査し、平均横径を求め、この平均横径を有する果実を6～8個、樹冠の各方位より採取した。

全重、果皮重及び果肉重を測定し、果皮歩合を算出した。果肉の一部をホモジナイズ後80%エチルアルコール溶液として酸を抽出した。残った果肉は、まとめてハンドジューサーでしぼり、ろ過(東洋ろ紙No.2)後、ろ液の可溶性固形物量を屈折糖度計による糖度として、また遊離酸量を0.1規定水酸化ナトリウムによる滴定法によりクエン酸換算で求めた。両者の値から糖酸比を算出した。80%エチルアルコール抽出液を用いて、イオン交換樹脂法(第2章、第2節)により全酸、遊離酸、結合酸濃度を求め、これらに果肉重を乗じて、一果肉当りの絶対量を求めた。果肉重と一果肉中遊離酸の絶対量から、遊離酸濃度の変化に及ぼす果実肥大(希釈)の効果と、遊離酸の絶対量の効果を、前法(第3章、第2節)に従って求めた。

(3) 結果と考察

果実の生育曲線はゆるやかなS字を示し順調な生育がうかがわれた(Table 4-6)。A100園では8月13日までは果径、全果重ともにB200園より優れたが、その後はB200園が勝り、収穫期には大差なくなった。果皮重は、果実の生育期間を通してB200園で高い値を示し、そのため果皮歩合も全期間を通して

Table 4-6. Seasonal changes in the fruit growth of satsuma mandarin.

Dates	A(100)				B(200)			
	Diameter (cm)	Weight(g)		Percent of Peel	Diameter (cm)	Weight(g)		Percent of Peel
		F*	P**			F*	P**	
Jul. 29	3.84	26.4	18.4	31.6	3.74	24.0	14.7	38.8
Aug. 13	4.44	40.2	29.7	26.1	4.39	37.8	26.8	29.1
27	4.89	52.1	41.6	20.2	5.05	56.8	44.0	22.5
Sep. 12	5.25	70.2	58.5	16.7	5.47	73.3	60.0	18.1
26	5.61	84.0	69.7	17.0	5.91	89.7	72.4	19.3
Oct. 9	5.90	96.3	79.1	17.9	6.24	102.8	83.9	18.4
24	6.34	112.4	94.0	16.4	6.52	117.3	93.6	20.2
Nov. 10	6.56	123.4	100.6	18.5	6.73	124.3	99.5	20.0

*F: Flesh, **P: Pulp.

高くなり、皮の厚い果実となった。栗山ら(71)は果皮の厚さに対する標高の影響はないとしているが、中島ら(89)は標高が高くなると果皮が厚くなることを報じている。本結果は中島らと一致した。

果汁の糖度及びクエン酸濃度は、ほとんど全期間を通してB 200園で高い値を示したが、糖酸化には大差がなかった(Table 4-7)。中島らも標高の高いところでのクエン酸濃度の高まりを認めているし、立地要因の寄与度を現象数量化の手法を用いて推定した松本ら(85)の報告でも標高200mを越えると遊離酸含量が高まることを述べている。標高の高いところでは気温が低いため、果実の呼吸もおさえられ、呼吸基質である酸の消耗が少ないため酸含量が高く推移するのであろう。

Table 4-7. Changes in the juice quality of satsuma mandarin fruits during their growth.

Dates	A (100)			B (200)		
	(%)		Brix-Acid ratio	(%)		Brix-Acid ratio
	Brix	Citric acid		Brix	Citric acid	
Jul. 29	9.0	4.29	2.1	9.8	4.23	2.3
Aug. 13	8.2	4.05	2.0	8.1	4.11	2.0
27	8.4	3.13	2.7	9.0	3.64	2.5
Sep. 12	8.8	2.60	3.4	9.0	3.08	2.9
26	9.0	1.76	5.1	9.5	2.15	4.4
Oct. 9	8.9	1.32	6.7	9.4	1.45	6.5
24	8.7	1.09	8.0	9.4	1.18	8.0
Nov. 10	9.5	0.97	9.8	10.8	1.13	9.6

果肉中の遊離酸は果実の生育と共に急激な濃度低下を示した。A 100園は生育の極く初期はB 200園より高濃度を示したが8月後期以後は逆転し、B 200園の方が高い遊離酸濃度を示した(Fig. 4-5)。果肉中の遊離酸の絶対量は果実の生育初期には急激な増加を示し、9月中旬に最高値に達した後は、やはり急速に減少していった。生育の極く初期にはA 100園で絶対量が高い値を示した(Fig. 4-6)。

結合酸濃度は8月下旬までは比較的高い値を示したが、9月以降は低濃度となり、生育に伴う濃度変化も小さくほぼ一定の値を示した(Table 4-8)。標高による差も遊離酸に比較して無視しうるほど小さかった。結合酸の絶対量は、二、三の例外はあるものの、生育期間を通して増加傾向であった。従って減少する場合が少ないということは遊離酸に比べ、代謝されることが少なく見かけ上は安定な形と思われる。また、収穫果実の果肉中では全酸の絶対量の中の約20~25%を結合酸が占めるにすぎず、他の75~80%は遊離酸で占められていた(Table 4-9)。この傾向は果実生育の初期を除いた他のほとんどの時期に認められており、全酸の動きは遊離酸量により支配的に左右されることが示された。遊離酸濃度は果実肥大(希釈)と酸の絶対量の増減により左右される。そこで、これらの両効果を1日当りの遊離酸濃度の変化量として求めた(Fig. 4-7, Fig. 4-8)。標高差は、果実肥大による希釈効果には影響を及ぼさなかったが、絶対量の効果には大きな影響を及ぼした。すなわち、A 100園ではB 200園に比べて、8月13~27日の絶対量の効果が著しく小さかった。また、8月27日~9月12日の絶対量の効果も2分の1以下であった。一方、9月12~26日の絶対量の減少効果もB 200園で大きかった。すなわち、A 100園に比べB 200

園では絶対量の増加及び減少による濃度の上昇、低下の変動が著しいことが特徴であった。従って、B 200園での8月13日～9月12日での約1ヶ月間の絶対量の急激な増加が、この園で生産された果実中の遊離酸濃度を生育の後期まで、常に高く維持させた原因であったといえよう。

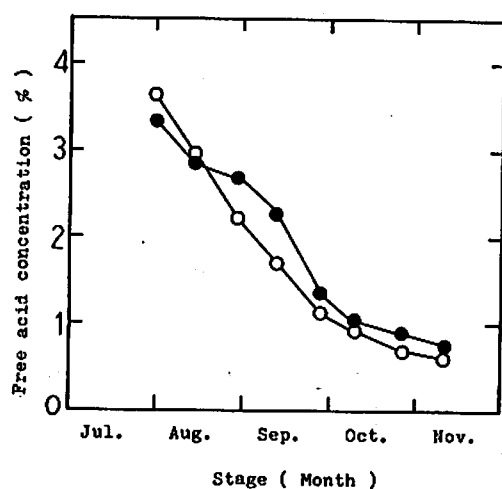


Fig. 4-5. Variation in the free acid concentration during maturation.
(○) : A100, (●) : B200.

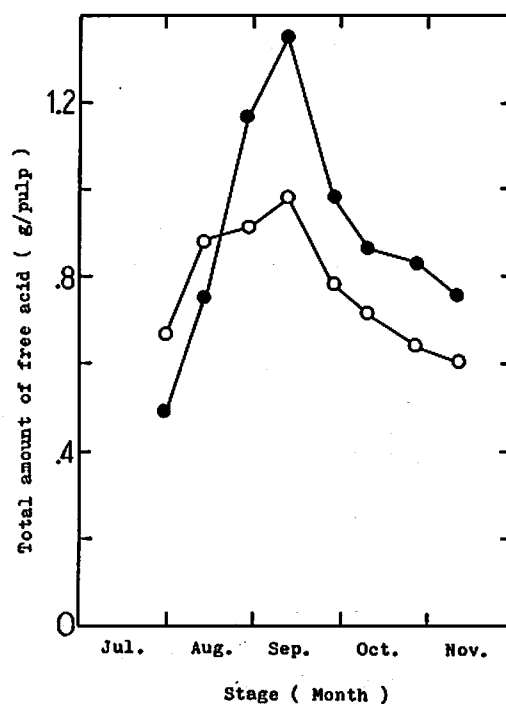


Fig. 4-6. Variation in the total amount of free acid during maturation.
(○) : A100, (●) : B200.

Table 4-8. Changes in the concentration and total amount of combined acid of satsuma mandarin pulp.

Dates	% as citric acid		mg/pulp	
	A (100)	B (200)	A (100)	B (200)
Jul. 29	0.69	0.64	125	94
Aug. 13	0.25	0.36	74	96
27	0.31	0.40	129	176
Sep. 12	0.24	0.26	140	156
26	0.27	0.21	188	152
Oct. 9	0.23	0.23	182	193
24	0.23	0.25	216	234
Nov. 10	0.20	0.26	201	259

Table 4-9. Changes in the concentration and total amount of total acid of satsuma mandarin pulp.

Dates	% as citric acid		mg/pulp	
	A (100)	B (200)	A (100)	B (200)
Jul. 29	4.31	4.07	793	598
Aug. 13	3.22	3.18	956	852
27	2.51	3.06	1044	1346
Sep. 12	1.92	2.52	1123	1512
26	1.40	1.57	976	1137
Oct. 9	1.13	1.25	894	1049
24	0.91	1.14	855	1067
Nov. 10	0.80	1.02	805	1015

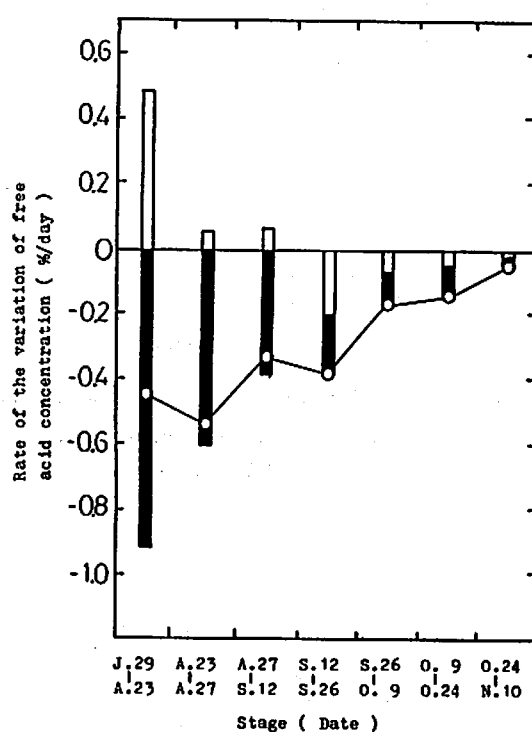


Fig. 4-7. Effects of dilution due to fruit enlargement and of the total amount of free acid per fruit of the pulp on the diurnal variation of free acid concentration in the A100 fruits. Solid bar: effect of dilution, open bar: effect of the total amount of free acid, open circle: the difference of the two effects.

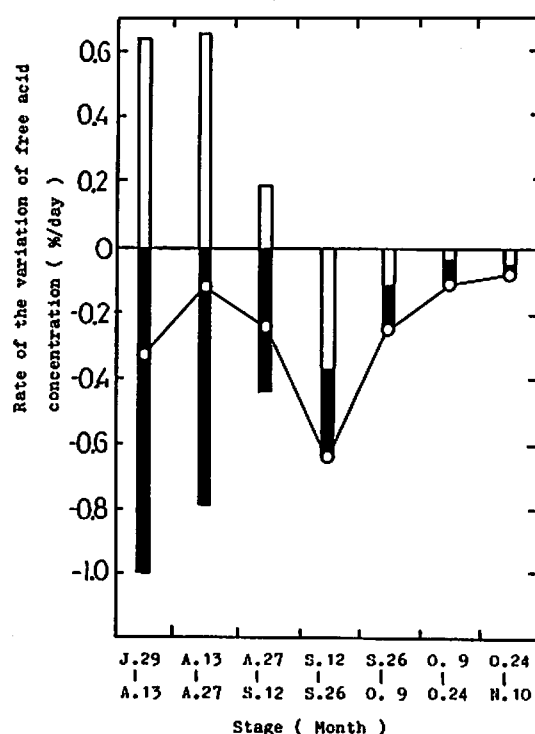


Fig. 4-8. Effects of dilution due to fruit enlargement and of the total amount of free acid per fruit of the pulp on the diurnal variation of free acid concentration in the B200 fruits. See Fig. 4-7 for the explanation of the symbols.

(4) 小 括

標高がウンシュウミカンの果実品質に及ぼす影響を検討するため、福岡県山門郡山川町に標高100mと200mのところで標準的な生育を示す園を選定した。各園の中で適正結果した樹を3樹選び、果実品質を調査した。

1) 果実の生育は、いずれの園でも順調であった。

収穫果実の重量には、ほとんど差がなかったが、果皮歩合は果実生育の全期間を通じて標高の高いB 200園で高い値を示した。

2) 果汁の糖度、遊離酸濃度ともB 200園で高い値を示したが、糖酸比には差がなかった。

3) 果肉中の遊離酸は濃度、絶対量とも生育の初期は標高の低いA 100園で高い値を示したが、8月下旬以降はB 200園で高い値を示し収穫期に至った。結合酸は果実の生育初期は比較的高濃度を示すが、9月以降は低濃度となり、その後は生育に伴う濃度変化も小さく、比較的一定の値を示した。標高による差は遊離酸に比べ小さいため、生育の初期を除くと全酸の動きは遊離酸の動きにより支配的に左右された。

4) B 200園はA 100園に比べて、希釈の効果は差がないが絶対量の増減による効果は大きく、遊離酸の生合成速度(絶対量の増加効果)及び遊離酸の分解速度(絶対量の減少効果)とも大きかった。また、B 200園は効果時、特に8月中旬から9月中旬にかけて酸の生成がA 100園に比べて著しく大きかった。これがB 200園の収穫果実中の遊離酸濃度を高くした最大の要因であった。

4. 地域差がウンシュウミカンの品質に及ぼす影響

(1) 緒 言

立地要因がウンシュウミカンの品質に及ぼす影響を、松本ら(85)は現象数量化の手法を用いて検討し、地域性が最大の要因であることを指摘している。事実、白石(123)はウンシュウミカンの着色に及ぼす自然環境の影響を検討し、果皮カロチノイド含量とカロチノイドパターン、果肉カロチノイド含量、果肉中成分含量に明確な地域差を認めた。また、Rasmussenら(103)もアメリカ合衆国内の四ヶ所において‘バレンシア’果実中の有機酸含量に差があることを認めた。さらに、福岡県においても、生産されるウンシュウミカンの品質に地域差のあることが指摘されている(19)。しかし、自然環境は複雑な相互関係にあるため単一の要因で割り切ることができず(123)地域差の生じる原因の究明はともかくとして地域による果実品質差の生じる過程や機作さえも明確に示した例はない。ここでは福岡県の主要産地である県北、県南、内陸にそれぞれ代表的ワセウンシュウ園を選定し、主として果肉中遊離滴定酸に差が生じる過程と機作を明らかにしようと試みた。

(2) 材料及び方法

県北は新宮町、県南は山川町、内陸は黒木町に典型的な果実を生産する‘宮川早生’の15年生前後の園を選定した。各園に中庸な生育をし、適正に着果した樹を3樹ずつ選び調査樹とした。この3本の調査樹のさらに1本を選び、これの南面に配置する垂主枝上に着生する果実30個をラベルした。調査は1975年7月29日を第1回とし、約15日間に1回の割合で11月10日まで8回実施した。この調査回数ごとに、ラベルした果実30個の横径を、調査し、この平均値を求めた。さらに、この平均値と同じ横径を有する果実6～10個を樹冠の赤道面上の各方位より樹ごとに集め調査果実とした。

果実の全重、果肉重を測定し、果肉歩合、果皮歩合を算出した。じょうのうの4～5個を果肉の各方位より集め、ハンドジューサーで搾汁し、ろ過(東洋ろ紙No.2)後、ろ液の遊離滴定酸を水酸化ナトリウム

による滴定法によりクエン酸換算で求め、さらに可溶性固形物を屈折糖度計により糖度として求めた。

残りのじょうのうの各部位から果肉を取り集め、ホモブレンダーでホモジナイズ後、80%エチルアルコール溶液で、滴定酸を抽出した。この溶液の一部を用い、イオン交換樹脂法により全酸、遊離酸、結合酸濃度をクエン酸換算で求めた。得られた各滴定酸濃度に果肉重を乗じ一果肉当たり絶対量とした。

遊離滴定酸濃度に及ぼす果実肥大（希釈）の影響と絶対量の影響を第3章、第2節に準じて求めた。

(3) 結果と考察

〈果実の生育〉 果実の横径は直線に近いゆるやかな放物線、重量はゆるやかなS字曲線を描き、いずれも順調な果実の生育を裏付けた。収穫果実は横径、重量共に黒木果実で最高となり、新宮果実、山川果実と続いた。この傾向は8月下旬から認められた。果皮歩合は幼果ほど高い値を示し、生育と共に低下し、山川果実では9月下旬、新宮、黒木果実では10月上旬に最低値に達し、その後は再び上昇した。収穫果実の果皮歩合は黒木果実で最高となり、新宮、山川果実と続いた。重量の大きい果実ほど果皮歩合が高かったため果実重量の地域差は比較的小さかった（Table 4-10）。果皮歩合が果実の生育の一時点で最低値を

Table 4-10. Seasonal changes in the fruit growth of satsuma mandarin.

Location	Date	Diameter (cm)	Weight		Percent of peel
			Fruit	Pulp (g)	
Shingu	Jul. 29	3.99	32.1	19.8	38.3
	Aug. 13	4.30	38.3	26.5	30.8
	27	5.02	55.5	41.7	24.8
	Sep. 12	5.47	75.6	59.6	21.2
	26	5.96	96.1	78.8	18.0
	Oct. 9	6.31	117.0	96.8	17.3
	24	6.61	127.5	104.2	18.3
	Nov. 10	6.72	129.0	104.3	19.1
Kuroki	Jul. 29	3.61	21.6	12.0	44.4
	Aug. 13	4.46	38.8	25.7	33.8
	27	5.19	61.3	45.7	25.4
	Sep. 12	5.61	77.2	60.4	21.8
	26	6.06	99.3	79.0	20.4
	Oct. 9	6.30	115.0	93.3	18.9
	24	6.60	126.5	99.8	21.1
	Nov. 10	6.89	134.2	104.1	22.4
Yamakawa	Jul. 29	3.84	26.9	18.4	31.6
	Aug. 13	4.44	40.2	29.7	26.1
	27	4.89	52.1	41.6	20.2
	Sep. 12	5.25	72.2	58.5	19.0
	26	5.80	87.0	72.2	17.0
	Oct. 9	6.15	107.0	87.8	17.9
	24	6.44	119.5	98.0	18.0
	Nov. 10	6.60	126.0	102.7	18.5

示すことは著者ら(83)も認めているところであり、内容品質の向上を期待するあまり、収穫期をいたずらに遅らせることは皮の厚い果実を出荷することになるので好ましくない。また、年により、品種により果皮歩合に差があることも周知であり、これらに加えて地域による差もここで認められた。

〈果汁品質〉 果汁の可溶性固形物濃度は10月以降は上昇の一途を示したが、それ以前は変動が大きく、果実の生育後半は肥大に伴う希釈効果を強く受けることがうかがわれた(Table 4-11)。

Table 4-11. Changes in the quality of fruit juice during the growth of satsuma mandarin.

Date	Location								
	Shingu			Kuroki			Yamakawa		
	(%)		Bx-Acid ratio	(%)		Bx-Acid ratio	(%)		Bx-Acid ratio
	Brix	Acid		Brix	Acid		Brix	Acid	
Jul. 29	8.9	3.05	2.6	8.6	3.89	2.2	8.4	4.29	2.0
Aug. 13	7.5	3.36	2.2	7.7	3.64	2.1	8.1	4.05	2.0
27	8.2	2.62	3.1	7.5	3.35	2.2	8.4	3.13	2.7
Sep. 12	8.3	2.47	3.4	7.7	2.63	2.9	8.8	2.60	3.4
27	8.1	2.22	3.6	7.6	1.80	4.2	8.6	1.76	4.9
Oct. 9	7.6	1.27	6.0	7.6	1.19	6.4	8.9	1.32	6.7
24	7.8	1.03	7.7	7.9	0.91	8.5	9.0	1.09	8.3
Nov. 10	8.2	0.96	8.5	8.3	0.79	10.5	9.5	0.90	10.6

新宮果実は、全生育期間を通じて糖度が低く、しかも生育後半の酸の切れが悪いため糖酸比が最も低く、低品質果実となった。山川果実は糖度、酸ともに高く味の濃い果実となった。黒木果実は糖度は新宮果実と大差なく、低い値を示したが、酸の切れが早かったため糖酸比は山川果実と大差なくなった。果汁中滴定酸濃度は新宮果実では8月11日に最高を示す山型のパターンを示したが、黒木及び山川果実では減少のみのパターンを示した。Clements (18) 及び前章(第3章, 第2節)に示されたように、オレンジ類及びウンシュウミカンでは、生育の極く初期には滴定酸濃度が低く、その後上昇して再び低下する山型のパターンを描く。従って、黒木及び山川果実でも、もっと早くから分析すれば山型のパターンを示したものとされる。換言すれば、新宮果実は初期生育が遅れたものと考えられる。

〈果肉中滴定酸濃度〉 全滴定酸(全酸)は8月11日に最大値を示す山型のパターンを新宮果実では示したが、他の2地域の果実では低下方であった。前述のように、これは新宮果実の生育が遅れていることを示すものであろう(Table 4-12)。遊離滴定酸(遊離酸)も全酸同様の時期的変化を示した。濃度の最高値は山川、黒木、新宮の順となったが、収穫果実中濃度は新宮、山川、黒木の順となり、必ずしも初期濃度は収穫果実濃度に反映しなかった。このことは、果実の遊離酸濃度は生育途上、種々の要因を受けることをうかがわせるものである。一方、結合滴定酸(結合酸)濃度は遊離酸に比較して値も小さく、時期変動も少なかった。特に9月以降の遊離酸濃度の減少期にはほぼ一定の濃度を保った。また、地域による差はほとんど認められなかった。従って、地域による酸濃度差は主として遊離酸によってもたらされた。

〈果肉中滴定酸の絶対量〉 全酸の絶対量は新宮果実で9月26日、黒木果実で8月27日、山川果実で9月12日に最高値に達し、その後直ちに低下した。収穫果実中の全酸濃度の低い果実はほど早く全酸絶対量の最高値に達した。従って、濃度が最高値を示す時期よりも、絶対量が最高を示す時期の方が、収穫果実中

Table 4-12. Seasonal changes in the concentration and total amount of the acids in the pulp of satsuma mandarin.

Location	Dates	Titratable acid					
		(%)			(mg/pulp)		
		Total	Free	Comb.	Total	Free	Comb.
Shingu	Jul. 29	2.32	1.90	0.42	459	376	83
	Aug. 13	2.62	2.32	0.30	694	615	80
	27	2.46	2.17	0.29	1026	905	121
	Sep. 12	1.93	1.72	0.21	1150	1025	125
	26	1.47	1.23	0.24	1158	969	189
	Oct. 9	1.14	0.90	0.24	1104	871	232
	24	1.00	0.76	0.24	1042	792	250
	Nov. 10	0.92	0.68	0.24	960	709	250
Kuroki	Jul. 29	3.79	2.95	0.84	455	354	101
	Aug. 13	3.13	2.63	0.50	804	676	129
	27	2.67	2.30	0.37	1220	1051	169
	Sep. 12	1.75	1.51	0.24	1057	912	145
	26	1.25	1.02	0.23	988	806	182
	Oct. 9	1.09	0.84	0.25	1017	784	233
	24	0.83	0.59	0.24	828	589	240
	Nov. 10	0.77	0.52	0.25	802	541	260
Yamakawa	Jul. 29	4.31	3.62	0.69	793	666	127
	Aug. 13	3.37	2.97	0.40	1001	882	119
	27	2.51	2.20	0.31	1044	915	129
	Sep. 12	1.92	1.68	0.24	1123	983	140
	26	1.40	1.12	0.28	1011	809	202
	Oct. 9	1.13	0.90	0.23	992	790	202
	24	0.91	0.68	0.23	892	666	225
	Nov. 10	0.82	0.60	0.22	842	616	226

の酸濃度の関連性が高かった。酸の絶対量が、増加から減少に転換する時期の早晚で濃度の地域差が決定づけられた。この事実は、種類・品種を比較した場合にも認められており（第3章，第1，2節），地域による酸濃度差も絶対量の変動により生じて来るのが明らかとなった。遊離酸の絶対量は，新宮果実で9月11日，黒木果実で8月27日，山川果実で9月11日に最高値を示し，全酸の変化に類似していた。収穫果実中の遊離酸濃度の最も低い黒木果実で最も早く絶対量が最高に達した。結合酸の絶対量は新宮果実で初期量が少なく，生育の遅れがうかがわれた。しかし，後半は順調に増加し，他の2地域に追いついた。結合酸は遊離酸に比較すると少量であり，地域差は小さかった。

＜遊離酸濃度に及ぼす希釈効果と絶対量効果＞ 果肉中遊離酸濃度の日変化量に及ぼす希釈と絶対量の影響を3地域の果実について比較した（Fig. 4-9）。新宮果実は，生育初期の希釈効果が小さい上に，絶対量増加効果が大きく，しかも遅くまで増加を示す（第3期の開始が遅れる）ため収穫果実中の酸濃度が最も高くなった。山川果実では7月29日から8月27日までの絶対量増加効果は黒木果実に比較して著しく

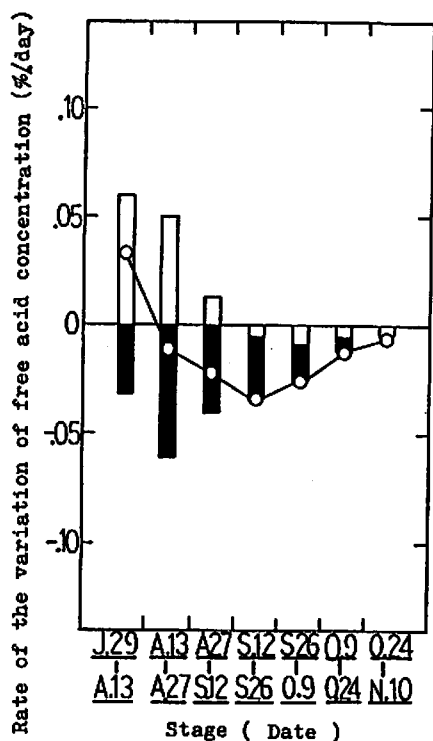


Fig.4-9a Effects of dilution due to fruit enlargement and of the total amount of free acid per fruit of the pulp on the diurnal variation of free acid concentration in the Shingu fruit. Solid bar: effect of dilution, open bar: effect of the total amount of free acid, open circle: the difference of the two effects.

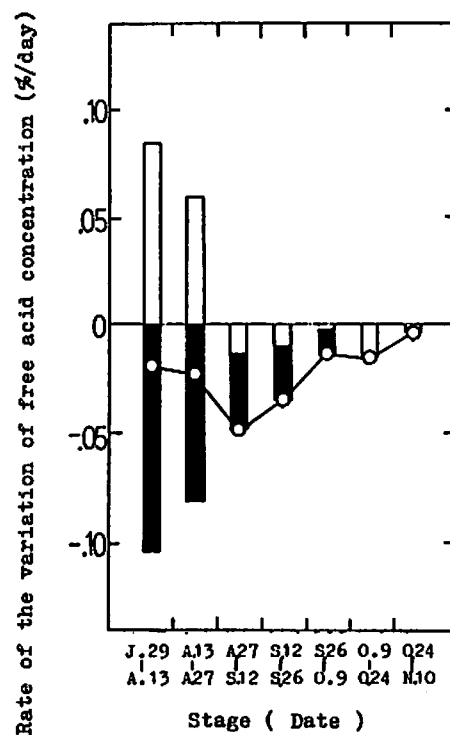


Fig.4-9b Effects of dilution due to fruit enlargement and of the total amount of free acid per fruit of the pulp on the diurnal variation of free acid concentration in the Kuroki fruit. See Fig.4-9a for the explanation of the symbols.

小さかったが、本実験開始前（7月29日以前）に集積された酸の量が黒木果実の1.9倍もあったため、最終果実中の酸濃度は、まだ山川果実で高かった。黒木果実では、極く幼果期の遊離酸の集積量が少ない上に、早い時期から絶対量の減少を始める（第3期の開始が早い）ため、遊離酸濃度は最低となった。すなわち、幼果期の遊離酸の集積量と第3期の開始の早晩が、収穫果実中の遊離酸濃度を左右するものと推定された。第3期の早晩の影響については種類・品種の比較の際（第3章、第1、2節）でも認められており、絶対量の減少の早晩が収穫果実中酸濃度の多少に及ぼす重要性がうかがわれた。

(4) 小 括

地域によりウンシュウミカンの品質、特に酸含量差の生じる過程と機作を明らかにしようと試みた。

1) 果実の生育は、いずれの地域でも順調であった。収穫果実は、黒木、新宮、山川の順で大きくなったが、大きい果実ほど果皮歩合が高かったため果肉重量にはほとんど差が認められなかった。

2) 果汁中遊離酸濃度は新宮果実では8月11日に最高値を示す山型のパターンを示したが、山川及び黒

木果実の減少を示すのみであった。従って、山川、黒木果実は初期生育が新宮果実より先行したものと推定された、収穫果の果汁中遊離酸濃度は新宮、山川、黒木果実の順で高い値を示した。果汁中可溶性固形物濃度は、収穫果では山川果実で最も高く、黒木と新宮果実の間の差はなかった。

3) 果肉中遊離酸濃度は7月29日では山川、黒木、新宮の順で高濃度となったが、収穫果実中では新宮、山川、黒木となり初期濃度は収穫果中濃度を予想させるものではなかった。

4) 新宮果実は生育初期の希釈効果が小さい上に、絶対量増加効果が大きく、しかも遅くまで増加を示すため収穫果中の果肉中酸濃度が最も高くなった。山川果実では7月29日から8月27日までの絶対量増加効果は黒木果実に比較して小さいが、調査開始以前に集積された酸の量が黒木果実の1.9倍もあったため収穫果実中の酸濃度は山川果実で高くなった。黒木果実では極く幼果期の遊離酸の集積量が少ない上に早期に絶対量の減少を始めるため、最低の酸濃度となった。すなわち、幼果期の遊離酸の集積量と第3期(絶対量減少効果)の開始の早晩が地域による果肉中酸濃度の差をもたらすことが明らかとなった。

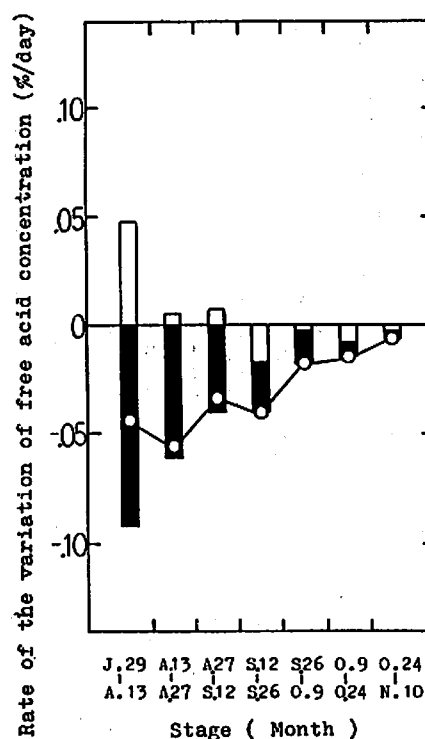


Fig. 4-9c Effects of dilution due to fruit enlargement and of the total amount of free acid per fruit of the pulp on the diurnal variation of free acid concentration in the Yamakawa fruit. See Fig. 4-9a for the explanation of the symbols.

第5章 栽培条件がカンキツ果実の品質に及ぼす影響

果実品質は栽培条件によって左右されるといわれる(23, 72, 73, 115, 136)。施肥量もその一つであり、果実品質に及ぼす影響が種々報告されている(94, 144, 145)。しかしながら、試験結果は必ずしも共通したものばかりが得られたわけではなく、場合によっては全く逆の傾向が認められている。本章では肥料要素の中でも特に果実品質に及ぼす影響の強いチッソとカリウムの施肥量の試験を、ほ場条件で成木を用い、長年月にわたり実施し、従来の成果をも含めて施肥量の効果を明確にしようと考えた。リン酸については我が国における過剰、欠乏の例はほとんどなく、施肥効果も不明な部分が多く(38)、試験の必要性が少なかったため除外した。

一方、高品質果実を生産するために、密植園では間伐、系統の悪い園では改植が強力に推進されている。これら翌年の生育を考慮する必要のない樹に対し、環状除皮処理を施す園が増えてきた。しかし、本処理が果汁品質、特に有機酸組成に及ぼす影響については、これまでに全く検討されていない。そこでウンシュウミカンに対する環状除皮処理の影響を葉中成分、果実品質の面から検討した。

1. チッソの施用量がウンシュウミカンの葉中成分、収量ならびに品質に及ぼす影響

(1) 緒言

カンキツ生産に対する施肥の影響の中では、チッソによるものが最も大きく、しかも早くから現れる(80, 111, 112)。従って、カンキツのチッソ施肥試験は多数あり Embletonら(30)は、種々のカンキツ類を用いた試験に関する優れた取りまとめを行っている。我が国でも、主要カンキツであるウンシュウミカンのチッソ施肥試験の例は多く、石原(41, 93)によりその成績の一部がまとめられた。しかしながら、各試験機関で得られた結果は若木を用いた、ポット試験である。チッソ処理の幅がせまい、試験期間が短いなどの欠点を有する試験によるものであり、実用上多くの問題点を残している。

本実験では、チッソの施用量の幅を広くとり、ほ場で成木を用い、長年月(11年間)試験することによって、チッソ施用量が、ウンシュウミカンに及ぼす影響を明らかにしようとした。特に品質に及ぼす影響を明確にし、高品質果実を安定して生産するための、葉中チッソ濃度の適値を得ようとした。

(2) 材料及び方法

福岡県立園芸試験場内に栽植されたウンシュウミカン(‘石川うんしゅう’, 1968年当時、9年生)を用い、1968年の春肥より処理を開始した。台木はカラタチ(*Poncirus trifoliata* Raf.)であり、3.6m×7.2mの無底わくに2樹ずつ植え付けられており、この2樹を1区とした。試験開始時のチッソの施用量は、0(N-0区)、7.5(N-0.5区)、15(N-1区)、30(N-2区)及び45(N-3区)Kg・10a⁻¹・yr⁻¹とした。ここでN-1区は福岡県果樹施肥基準に合わせた。リン酸及びカリウムは、それぞれ10.5, 12Kg・10a⁻¹・yr⁻¹を各区とも等量施用した。1974年に至り、N-1区の葉中チッソ濃度が3%を下まわったうえ、樹勢も低下したため、チッソの施用量をそれぞれ0, 12.5, 25, 50, 及び75Kg・10a⁻¹・yr⁻¹に補正した。同時にリン酸及びカリウムを17.5, 20Kg・10a⁻¹・yr⁻¹とした。チッソは硫酸アンモニウム、リン酸は熔成リン肥、カリウムは硫酸カリウムとして、年間3回に分施した。1区は2樹よりなっており、5処理、2反復の合計10区20樹とし、他の栽培方法は慣行によった。

1968年から1971年まで毎月、上層土(0~20cm)を採取し、電気伝導度(EC)及び無機態チッソの変動を調べた。

毎月8月下旬に不着果枝の春葉を採取し、葉分析を実施した。チッソはマイクロケルダール法、リン酸はバナジウム法、カリウムは炎光法、カルシウムとマグネシウムは原子吸光法により測定した(15, 40, 116)。

12月中～下旬に、1樹ごとに着果数と重量を測定し収量調査をした。収穫に先立って、樹冠の赤道面上の各方位より、生育中庸な果実を15～20個ずつ集め、これらについて果実分析を行った。果皮、果肉重量を測定し、果皮歩合を算出した。果肉はハンドジュースで榨汁後、3000 rpm, 10分間遠心分離し、上澄液をろ過した。調整果汁の糖度を屈折糖度計法、クエン酸を水酸化ナトリウム滴定法により求め、両値から糖酸比を算出した。

1972年産果実については果汁の糖組成をTing (137)の方法で、1973年産果実については果汁の有機酸組成をブチルエステル化によるガスクロマトグラフィー法(126, 150)により求めた。さらに、1978年及び1979年産果実について、果皮の着色調査を、測色色差計(日本電色工業株式会社製ND-101 DP)によって行った。

(3) 結果と考察

〈土壌中硝酸態チッソ〉 土壌中の無機態チッソは、施肥直後はアンモニア態と硝酸態として存在したが、通常2～3週間経過すると、ほとんど硝酸態チッソに変化した。硝酸態チッソの動きを毎月1回、4年間調査したところ(Fig. 5-1), チッソ施肥量が多い区ほど高い硝酸態チッソ濃度を示し、処理は目的通り行われたことが確認された。

〈葉分析〉 チッソの施肥量と葉中要素濃度の11年間の平均値の相関を求めたところ(Table 5-1), チッソでは $r=0.929^{**}$, リンでは $r=-0.773^{**}$, カリウムでは $r=-0.661^{*}$ の有意な相関係数が得られた。カルシウムとマグネシウムには有意な相関は認められなかった。

通常、葉中マグネシウム濃度とチッソ施肥量には正相関があるといわれている(106), ここで供試した土壌は粘質であり、しかもカリウムの天然供給量が多かったため、マグネシウムの吸収が多チッソ区でも促進されず、両者の間に有意な相関を生じなかったと推定される。

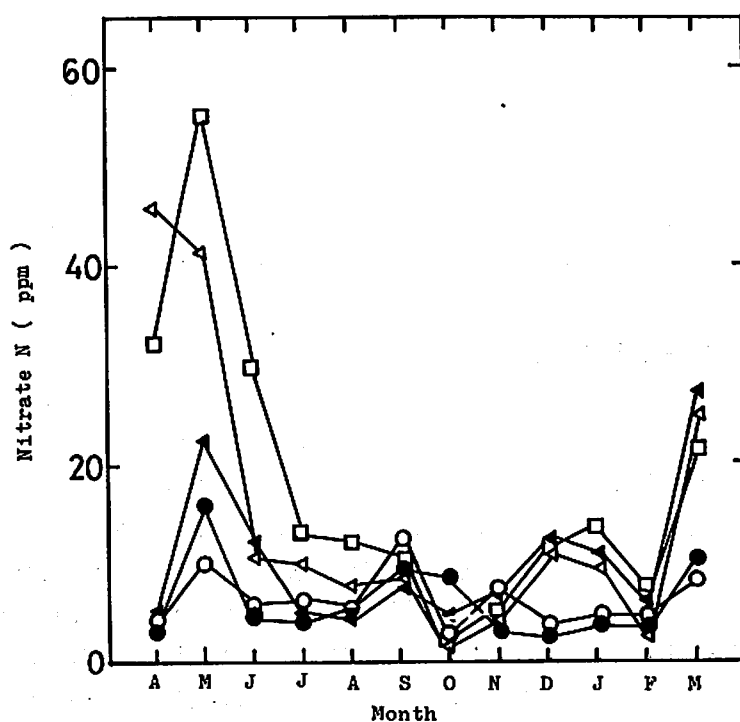


Fig. 5-1. Seasonal changes in nitrate nitrogen of upper layer soil averaged from 1969 to 1972.

(●): N-0, (○): N-0.5, (▲): N-1,
(△): N-2, (□): N-3.

Table 5-1. Relation of nitrogen rates to average leaf mineral contents analyzed from 1968 to 1979.

Treatment	Macronutrients (%)				
	N	P	K	Ca	Mg
N-0	2.83	0.253	1.99	3.03	0.291
N-0.5	2.92	0.193	1.90	3.10	0.300
N-1	3.07	0.174	1.80	3.14	0.296
N-2	3.19	0.167	1.79	3.00	0.285
N-3	3.28	0.165	1.82	3.09	0.300
r	0.929	-0.773	-0.661	-0.024	0.080
Significance	**	**	*	NS	NS

** Significant at 1% level. * Significant at 5% level.

NS : Not significant.

11年間の平均値で有意な相関が認められたチッソ、リン酸及びカリウムの三要素について、1969年から1979年まで各年ごとの相関係数を求めた(Fig.5-2)。チッソの施用量と葉中チッソ濃度には初年目から有意な正相関が認められた。一方、葉中リン濃度は、処理後3年目から、葉中カリウムは11年間の中で6年間のみチッソの施用量と有意な負相関を示した。葉中チッソ濃度が初年目から最終年まで毎年チッソの施用量と高い相関を示す($r = 0.663^{**} \sim 0.927^{**}$)ことは、葉中チッソ濃度をチッソ施肥の指標として用い得ることを示すものである。

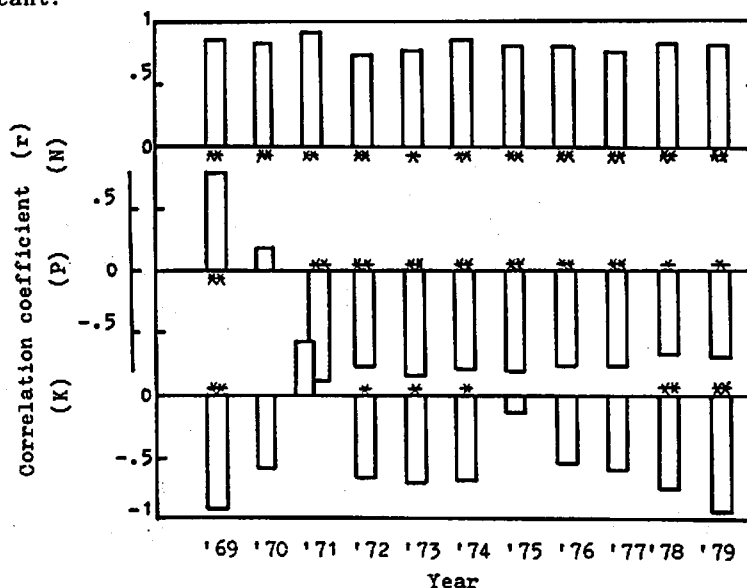


Fig.5-2. Relationship between nitrogen rates and N, P, K contents in leaves during 11 years. ** Significant at 1% level, * significant at 5% level.

＜収量＞ 最高収量はN-1区(チッソ施用量 $15 \rightarrow 25 \text{ Kg} \cdot 10 \text{ a}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$)で得られた。これよりもチッソ施用量が多くなると着果数が少なくなり、施用量が少なくなると果実が小さくなって、いずれも収量が低下した(Table 5-2)。収量の年次変化からみると、チッソを過剰に施用した区(N-3区)では1975年以降著しい隔年結果が認められた。一方、チッソが不足した区(N-0区)では初年目から収量の増加が少なかった。これらに比べるとチッソの適量を施用した区(N-1区)では着実な収量増加が認められた(Fig. 5-3)。

11年間の平均収量(一樹当りの重量)と葉中チッソ濃度の相関を求めたところ二次回帰式が最もよく

あてはまり ($R=0.466$), 回帰式から求めた最高収量は葉中チッソ濃度が 2.93% の時に得られた (Fig. 5-4)。

Table 5-2. Effects of nitrogen fertilization on the yield of satsuma mandarin.

Treatment	Average of 11 years		Fruit weight(g)
	Number/tree	Weight(Kg/tree)	
N-0	345	45.3	131
N-0.5	344	45.9	133
N-1	347	48.6	140
N-2	305	42.4	139
N-3	308	41.3	134

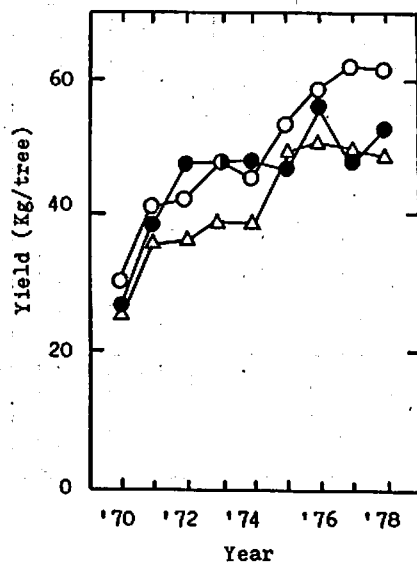


Fig. 5-3. Effects of nitrogen fertilization on the changes in yield expressed by kg per tree. (●): N-0, (○): N-1, (△): N-3. The value of yield was obtained by averaging the data of three successive years; e.g. the figure for 1970 was the average of values from 1969 to 1971.

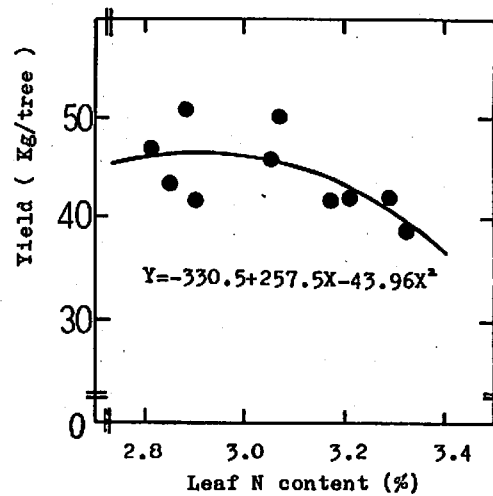


Fig. 5-4. Relationship between leaf nitrogen content and average yield of satsuma mandarin tested for 11 years.

米国カリフォルニア州におけるオレンジの試験結果を取りまとめた結果, Embletonら (28) は葉中チッソ濃度 2.3% で最高収量が得られるとした。アリゾナ州における, Sharplesら (122) の結果は 2.2% であり, カリフォルニアの成績よりも若干低くなっている。

Reitzら (106) 及び Calvart (12) は, カリフォルニアのこの値はアルカリ土壤に栽培されるフロリダの 'バレンシア' やテンプル (*Citrus temple hort. ex Y. Tanaka*) にも

適用できることを示した。グレープフルーツの成績(28)によれば葉中チッソ濃度の適値は2.0~2.2となっており、他の種類に比べて低くなっている。石原(41)は我が国における温州ミカンの試験をまとめ、高収量をあげるために必要な葉中チッソ濃度の最低値を3.05%とした。

これらの結果からみると種類によって葉中チッソの適値が異なっており、グレープフルーツ、オレンジ、ウンシュウミカンの順で高い値となっている。また、地域によっても適値に若干の差があるのがうかがわれる。実際にオレンジを米国から我が国に導入し、生育させると葉中チッソの適値が3%以上になることが、しばしば経験されており、環境条件によっても葉中チッソ濃度の適値は変動するものと考えられる。

本実験によって得られた北部九州におけるウンシュウミカンの生産に対する葉中チッソ濃度の適値は2.93%であり、石原(41)が全国的にまとめた3.05%に対し、若干低い値となった。

〈果実品質〉 果皮歩合は、チッソの施用量が少ない区で低下した。ただし、標準量より過剰に施用しても著しく上昇するものではなかった。これは果皮歩合に上限らしいもの(29~30%)が存在するため、これ以上極端に果皮の割合が増えるものではないからであろう。他のカンキツ類でもチッソを多用すると果皮が厚くなることが知られており(30, 151)、果皮が厚くなったため果皮歩合が増加したものと考えられる。果皮をうすくするためには、葉中チッソ濃度を3%以下に保つことが有効である。この傾向は年次変化においても認められた。例えば、N-1区のみをみた場合、葉中チッソ濃度が3.0%以下の年は、果皮歩合も27%以下を示している(Table 5-3)。

Table 5-3. Effects of nitrogen rate on the percent of peel of satsuma mandarin fruit during 11 years.

Treat ment	Year										
	'69	'70	'71	'72	'73	'74	'75	'76	'77	'78	'79
N-0	27.1	25.1	26.3	24.8	21.4	22.4	22.6	23.0	25.2	23.7	21.6
N-0.5	26.8	25.0	27.4	26.1	22.6	24.2	23.3	25.0	27.1	26.9	24.7
N-1	28.0	25.1	28.0	27.1	23.1	25.7	24.7	26.5	28.0	29.0	25.0
N-2	28.3	27.4	28.6	26.9	24.4	26.2	25.7	27.3	27.9	28.6	26.0
N-3	28.7	26.3	28.4	27.1	25.2	25.9	25.4	26.8	28.1	29.2	25.8
r [§]	.914**	.549	.645*	.707*	.914**	.794**	.848**	.766**	.617*	.727**	.759**
Leaf N % of N-1	3.47	2.76	3.17	3.06	2.81	2.96	3.15	2.95	3.28	3.25	2.88

§ : Relation of N rate to percent of peel.

** Significant at 1% level, * significant at 5% level.

果汁の糖度、クエン酸、糖酸比の11年間の平均値と、チッソの施用量との相関を求めたところ、それぞれ、 $r = -0.459$, $+0.758^{**}$, -0.765^{**} の相関係数が得られた。そこで各年ごとの相関係数を求めたところ、糖度は1971, 73, 76年に負、クエン酸は1970年を除いたすべての年に正、糖酸比は1970年を除いたすべての年に負の有意な相関係数を示した(Fig. 5-5)。

果皮の着色を1978年と1979年の2ヶ年間、測色色差計で調査した結果、施用チッソ量が少ない区ほど着色が促進されることが認められた。特にa値がN-0区、N-0.5区で著しく高い値となった(Table 5-4)。

グレープフルーツを用いての試験で、Martin (76, 77) は果実の生産にとって冬季のチッソは必要だが、夏季のチッソが高すぎると品質低下につながるとした。Jones ら (53) は年間を通してチッソを多用すると大玉果となり、果面が粗く、果皮も厚くなることを報告した。しかも、着色が遅れ、果汁中の糖度は低く、クエン酸含量が高まることを示した。‘バレンシア’ とグレープフルーツの試験でも Jones ら (48) は冬季のチッソ施用は、葉中チッソ濃度を上昇させるが、果汁や果皮のチッソ含量には影響を及ぼ

さないとした。また、春季のチッソ施用は葉中チッソや幼果のチッソ濃度を増加させても、果汁や果皮のチッソ濃度には影響を与えないことが示されている (30)。オレンジを用いたチッソ施肥の試験の結果でも、チッソを多用すると果皮が厚くなる (4, 27, 50), 糖度が下がりクエン酸濃度が高まる (53), 着色が遅れる (49, 106, 108) などの傾向が認められており、ウンシュウミカンでの本実験結果と一致している。

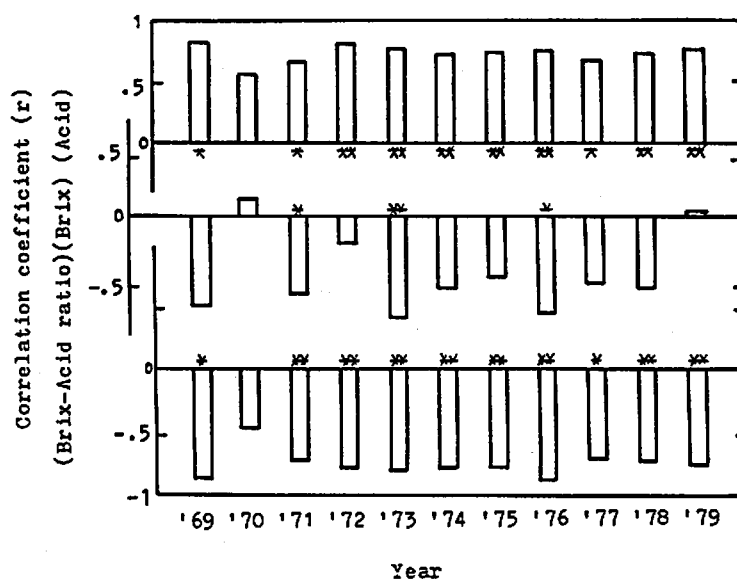


Fig. 5-5. Effects of nitrogen rates on the juice quality of satsuma mandarin during 11 years.
** Significant at 1% level, * significant at 5% level.

Table 5-4. Relationship between nitrogen rates and peel color development.

Treatment	1978			1979		
	L	a	b	L	a	b
N-0	68	27	27	64	42	24
N-0.5	65	25	25	62	35	23
N-1	63	15	23	64	27	24
N-2	64	14	21	62	25	23
N-3	61	6	23	62	23	23
Relation of N rate to peel color (r)	-0.862	-0.877	-0.689	-0.433	-0.936	-0.360
Significance	**	**	*	NS	**	NS

** Significant at 1% level, * Significant at 5% level, NS: Not significant.

以上の結果、チッソを多用することは品質低下をもたらし、好ましくないので生産を維持するに十分なだけの量を用いれば、それ以上のチッソを用いないように注意することが、高品質果実の安定生産へ結びつくものと考え。北部九州におけるウンシュウミカンのチッソ施用量は成木(15~20年生)で生産量を10a当り4トン目標にした場合、 $25\text{Kg} \cdot 10\text{a}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ 程度が適量であり、しかも、葉中チッソ濃度を2.93%あたりに維持するのが望ましいと結論する。

＜果汁中糖組成及び有機酸組成＞ 果汁の糖組成を1972年産果実、有機酸組成を1973年産果実について求めた。結果はTable 5-5、Table 5-6の通りであり、有機酸の分別定量分析における代表的ガスクロマトグラムをFig.5-6に示した。

Table 5-5. Effect of nitrogen rates on the sugar composition of fruit juice of satsuma mandarin.

(December, 1972)

Treatment	Total sugar (%)	Reducing sugar (%)	Sucrose (%)	Glucose (%)	Fructose (%)
N-0	8.24	3.35	4.89	1.37	1.98
N-0.5	7.54	3.21	4.33	1.34	1.87
N-1	7.65	3.29	4.35	1.36	1.94
N-2	8.19	3.39	4.79	1.29	2.11
N-3	7.32	3.29	4.03	1.25	2.04
Correlation coefficient to N rate	-0.396	0.094	-0.463	-0.734**	0.643*

** Significant at 1% level, * Significant at 5% level.

Table 5-6. Effect of nitrogen rates on the organic acid composition of fruit juice of satsuma mandarin.

(December, 1973)

Treatment	(mg/100ml juice)					
	Total	Acetic	Oxalic	Succinic	Malic	Citric
N-0	1268	2	18	21	93	1134
N-0.5	1155	12	16	21	90	1016
N-1	1163	6	21	19	82	1035
N-2	1387	tr.	21	23	86	1257
N-3	1422	tr.	18	21	88	1295
Correlation coefficient to total acid		-0.728**	0.291	0.659	0.225	0.998**

** Significant at 1% level.

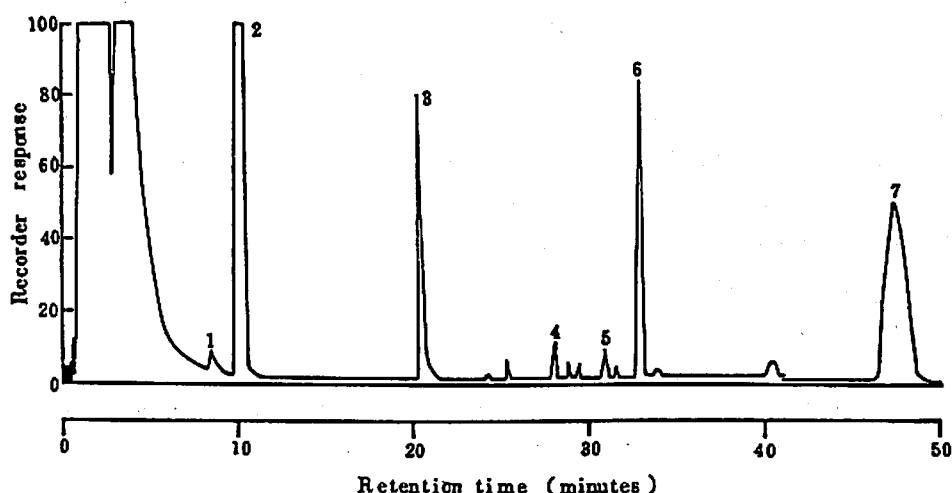


Fig.5-6. A gas chromatogram of the butyl derivatives of organic acid in citrus fruit juice. 1:acetate, 2:di-butyl ether, 3:n-dodecane, 4:oxalate, 5:succinate, 6:malate, 7:citrate.

全糖含量は各処理区間に若干の差が認められた。しかし、その差はチッソの施用量と相関を示すものではなかった。糖組成において還元糖は比較的一定の値を示した。従って全糖の差は非還元糖の差によるものであった。一方、還元糖においてはグルコースとフラクトースの比は約2対3でありフラクトースの方がやや高い値を示した。チッソの施用量とグルコースは負の相関($r=0.734^{**}$)を示し、フラクトース含量とは正の相関を示した($r=0.643^{**}$)。

リンゴ果実を分析した結果(62)によれば、幼果には澱粉が多量に含まれているが、成熟に伴って澱粉は減少し、糖分が増加している。糖分の内訳をみると、果実の生育初期には還元糖が著しく増加し、果実が一定の大きさに達すると非還元糖が増加するとされている。以上の結果から小林(62)は果実の生育に伴って、澱粉→還元糖→非還元糖、の化学変化が絶えず行われていると考えている。ウンシュウミカンでも同様な変化が行われているとすれば、糖分としての最終産物である非還元糖の集積程度により収穫果実中の糖含量が左右されるものと考えられる。

有機酸組成については、クエン酸が全体の約90%と圧倒的に多く、リンゴ酸の7%がこれに続いた。以下コハク酸、シュウ酸、サク酸の順であったが、これらはいずれも微量であり、合計しても2%に満たなかった。

遊離滴定酸の場合と同様、全酸含量もチッソの施用量を増すとともに増加することが認められた。全酸と各有機酸の相関においてはクエン酸との相関が最も高いことが認められた。これに対し、リンゴ酸との相関は低かった($r=0.225$)。すなわち全酸含量とかかわりなくリンゴ酸濃度は比較的一定の値を取ることが認められた。リンゴ酸濃度が比較的一定の値を取るとは、Clements(18)は‘バレンシア’を用い、白石ら(125)はウンシュウミカンを用いて認めているところであり、この酸は濃度変化が小さいものと考えられる。全酸含量に対するコハク酸及びサク酸の相関はそれぞれ $r=0.659$, $r=-0.728^{**}$ と高い値を示した。しかし、これらの酸は絶対量が著しく少ないので全酸含量に及ぼす影響は無視し得る。以上の結果から全酸含量に対してはクエン酸含量が支配的であり、チッソの施用量の差により生じる全酸含量の差は、すなわちクエン酸の差であることが明示された。

(4) 小 括

ウンシュウミカン成木を用い、ほ場で、処理幅を広くとり、長期間（11年間）チッソの施用量試験を実施した。

1) チッソの施用量を増すと共に葉中チッソ濃度は高い値を示した。両者の相関は例年 $r = 0.663^{**}$ ~ 0.927^{**} と高く、葉中チッソ濃度をチッソ施肥の指標として用い得ることを示すものである。

2) 葉中リンとカリウム濃度はチッソ施用量と負の相関を示し、カルシウムとマグネシウム濃度には有意な相関は認められなかった。

3) 最高収量はチッソ施用量を 15 から $25 \text{ Kg} \cdot 10 \text{ a}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ に管理した場合に得られた。チッソの施用量がこれよりも多くても少なくとも収量は低下し、隔年結果も著しくなった。11年間の平均収量と葉中チッソ濃度の相関を求めたところ、二次回帰式が最もよくあてはまり、回帰式から求めた最高収量は葉中チッソ濃度が 2.93% の時に得られた。

4) 果皮歩合はチッソの施用量が少ない区で低下した。果皮歩合を低くするには葉中チッソ濃度を 3% 以下に保てばよいことが示された。

5) チッソの施用量と果汁のクエン酸濃度、糖酸比は負の有意な相関が認められたが、糖度とは有意な相関が認められなかったが、糖度とは有意な相関が認められなかった。従ってチッソを多用するとクエン酸濃度の高い、低品質果実になることが示された。

6) 果皮の着色は、チッソ施用量が多い区ほど遅れた。

7) 果汁の糖組成はチッソの施用量によって大きくは影響されなかった。有機酸組成は、チッソの施用量の多い区ほどクエン酸の量が多くなり、他の有機酸の量には関係しなかった。

2. カリウムの施用量がウンシュウミカンの葉中成分、収量並びに品質に及ぼす影響

(1) 緒 言

カリウムはチッソに次いで肥料要素としての重要性が高い(69)。そのため、カリウムの施用量の試験例は海外では多く、これに関する優れた取りまとめも行われている(29, 30)。カリウムが果実品質に及ぼす影響の中で施肥量を増すと果実サイズが増大するという報告は多い(100, 108, 135)。オレンジ及びグレープフルーツでは、カリウムの施用量を増すと果皮が厚くなるため全果に対する果汁割合が減少した(108, 135)。また、カリウムの施用量を増すと果実の酸濃度が高まる(25, 52, 104, 132)ため糖酸比が低下すると考えられている。一方、可溶性固形物に対する効果は、まちまちである。ただ、レモンだけは他のカンキツ果実とは様相を異にしており、カリウムを多用すると果皮の厚さを減じ、全果に対する果汁歩合が増加するため、レモン栽培にとって有利であると考えられている(25, 26)。

カリウムを多用することにより果皮が厚くなったり、果汁の酸濃度が高まるため、貯蔵用の果実の生産地では意識的にカリウムを多用している。しかるに、以上のカリウムの施肥試験のデータはいずれも海外で、しかも他の種類を用いて得られたものであり、ウンシュウミカンに適應できるか否か不明である。我が国でもウンシュウミカンのカリウム施肥試験がないわけではないが、結果は必ずしも一致していない。ここでは、ほ場で成木を用い、長年月試験することにより、温暖多雨な北部九州におけるカリウム施肥の影響を明確にし、合理的な施肥量を求めようとした。

(2) 材料及び方法

福岡県立園芸試験場内の平坦な花こう岩埴土に $3.6 \text{ m} \times 7.2 \text{ m}$ の無底のコンクリートわくを設け、各わ

くに2樹ずつ栽植されているウンシュウミカン‘石川うんしゅう’を用い1968年より処理を開始した。樹令は当時9年生であった。カリウムの施用量は、0 (K-0区), 6 (K-0.5区), 15 (K-1区), 24 (K-2区)及び36 (K-3区) $\text{Kg} \cdot 10\text{a}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ とした。チッソ及びリン酸は15, 10.5 $\text{Kg} \cdot 10\text{a}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ を各区とも等量施用した。1974年に至り、樹令、樹容積の増加を考慮し、カリウムの施用量を0, 10, 20, 40, 60 $\text{Kg} \cdot 10\text{a}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ に各区補正した。さらにチッソ、リン酸をそれぞれ25, 17.5 $\text{Kg} \cdot 10\text{a}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ に増加した。

1区2樹2反復で実験を行った。カリウムの分施割合は春肥40%, 夏肥30%及び秋肥30%であり、肥料形態は硫酸カリウムとした。チッソは硫酸アンモニウム、リン酸は熔成リン肥の形で施用した。葉分析は佐藤(116)及び石原(40)の方法に準じた。果実分析は毎年収穫直前に、樹冠の赤道面上より生育中庸な果実を採取し行った。

採取果実は重量を測定後、はく皮し、果肉重を測定した。両者の値を用い果肉歩合及び果皮歩合を求めた。果肉は電動ジュースー(ナショナルMJ 100型)を用い果汁を分離した。これをさらにろ過(東洋ろ紙No.2)して供試液とした。屈折糖度計により糖度を、フェノールフタレインを指示薬とする中和滴定法により遊離滴定酸量を求めた。さらに両値を用いて糖酸比を算出した。収穫は、例年12月に行い、1樹ごとに個数と重量を求めた。この両者の値から一果平均重を算出した。土壌pH(KCl)をガラス電極法(101), ECを電気伝導度計法(34)により測定した。また、ショーレンベルガー装置を用いて(68)溶出液について交換性塩基量を測定した。

(3) 結果と考察

収量を1個当りの着果数及び重量で求めた(Table 5-7)。8年間平均の1樹当りの着果数は300~367個で、処理区間の差は大きかったが、処理による一定の傾向は認められなかった。年によってカリウムの施用量と着果数の間には正もしくは負の高い相関を認めながらも、平均すると一定の傾向は認められなくなった($r=0.276$)。重量も着果数と全く同じ傾向を示した。すなわち、1969年、71年、75年はそれぞれカリウムの施用量と重量には $r=-0.634^*$, -0.637^* , -0.600 と負の相関、1974年、76年は $r=0.734^{**}$, 0.713^* と正の相関を示したが、8ヶ年間の平均では $r=0.257$ と相関が低くなった。着果数及び重量共に試験期間中確実に自然増を示しており、さらには部分的に隔年結果の様相も認められている。このため、年次間及び樹体間の変動が大きくなり、カリウム施肥による収量への影響が打消されてしまったものと考えられる。いい換えれば、カリウム施肥の収量に対する影響は、樹体の生育の盛んな時期、すなわち樹容積の拡大に伴う収量の自然増が認められる時期には、認められにくいし、さらにせん定、摘果など収量を直接左右する栽培技術や気象条件の影響より小さいことが推察された。

一果平均重は1970年及び71年に、 $r=-0.657^*$, -0.598 と比較的高い負の相関を示したが、その他の年には明確な傾向は認められなかった。8ヶ年間の平均値は133~137gであり、処理間の変動は小さく、カリウムの施用量との相関も低かった($r=-0.289$)。カリウムの施用量が収量に対する影響を検討した例は多いが、結果は必ずしも一致していない。例えばBahrtら(2)は‘バレンシア’、Sitesら(133)は‘バレンシア’及び‘ハムリン’、Smithら(135)はグレープフルーツ、Jonesら(51)はレモンをそれぞれ用いて試験した結果、カリウムの施用量が多いほど収量が高くなることを認めた。一方、Reuther(107)は‘バレンシア’、Deszyckら(22)はグレープフルーツ、坂本ら(110)はウンシュウミカンを用い、カリウム施用量が収量に及ぼす影響は小さいと報告した。また、上記のカリウムの施用量が収量に影響する場合にしても極端に過剰や欠乏になった時であり、通常の栄養状態の範囲では、収量に

対するカリウム施肥の影響は出難いとする報告が多い(38)。葉中カリウム濃度が1%を切るような著しい欠乏状態に限って収量が低下する現象が認められている(2, 133, 135)。本結果では、カリウムの葉中濃度で著しく欠乏、過剰の値を示すものではなく、K-0区やK-3区においてさえも葉中カリウム濃度は適量の範囲に留まっていた(Table 5-8)。

Table 5-7. Influence of potassium fertilization to fruit size and yield of satsuma mandarin.

Factors Influenced	Treatment	Year								Average
		1969	'70	'71	'72	'73	'74	'75	'76	
No. of fruit per tree	K-0	290	140	257	565	272	317	426	422	336
	K-0.5	226	201	262	553	300	271	417	327	320
	K-1	214	223	211	460	219	340	323	413	300
	K-2	244	242	263	562	282	444	386	512	367
	K-3	198	244	207	497	217	408	311	466	319
	r	-0.635*	0.567	-0.393	-0.269	-0.420	0.712**	0.683*	0.626*	0.276
Yield (Kg/tree)	K-0	38.5	20.9	39.8	67.0	41.0	38.7	60.6	51.0	44.7
	K-0.5	30.4	27.5	41.8	68.5	40.8	35.2	57.3	42.0	42.9
	K-1	27.0	31.6	32.5	56.7	32.6	44.6	46.0	52.4	40.4
	K-2	32.3	31.1	38.3	70.6	41.5	58.5	58.1	64.3	49.3
	K-3	24.9	30.6	29.8	59.5	32.5	53.0	44.6	57.9	41.6
	r	-0.634*	0.454	-0.637*	-0.247	-0.415	0.734**	-0.600	0.713*	0.257
Fruit size (g/fruit)	K-0	132	149	155	118	151	122	142	121	136
	K-0.5	134	136	160	124	136	130	137	129	136
	K-1	126	142	154	123	149	131	142	127	137
	K-2	132	128	146	126	147	132	151	127	136
	K-3	125	126	145	120	150	130	143	125	133
	r	-0.033	-0.657*	-0.598	-0.032	0.196	0.397	0.417	0.259	-0.289

** Significant at 1% level, * Significant at 5% level.

カリウムの施用量を異にしても、樹のカリウム栄養状態にほとんど異常を生じなかったことも収量に差が認められなかった理由の一つと考えられる。カリウムの施用量を増すと果実サイズが増加するという成績も多い(100, 105, 108)が、収量差が認められなかったのと同じ理由で、本報ではこの傾向が認められなかったものとする。

葉中多量要素濃度に対するカリウム施肥の影響を Table 5-8 に示した。チッソ濃度とカリウム施用量の間には 1975 年には高い負の相関が得られた。8 年間の平均値では、全く相関が認められなかった($r = 0.014$)。リン濃度では、1969 年には負、1976 年には正の相関が得られたが、通年すると有意な相関は得られなかった($r = -0.295$)。カリウム濃度は、カリウムの施用量を大幅に違えたにもかかわらず 8 ケ年の平均では有意な相関を認めることができなかった。ただ、1973 年及び 1976 年にはそれぞれ高い正の相関 $r = 0.560$, $r = 0.780^{**}$ を認めている。カリウムのみならず、他の多量要素においてもそれらの葉中濃度とカリウム施用量の間に相関が認められる年と、そうでない年があり、時には全く逆の

Table 5-8. Relationship of macronutrient concentration in satsuma mandarin leaves to potassium fertilization.

Nutrient	Treatment	Year								Average
		1969	'70	'71	'72	'73	'74	'75	'76	
N	K-0	3.38	2.71	3.27	—	2.73	3.00	3.23	2.89	3.09
	K-0.5	3.41	2.62	3.22	—	2.73	2.93	3.19	2.88	3.05
	K-1	3.58	2.35	3.14	—	2.61	2.89	2.91	2.95	3.01
	K-2	3.65	2.62	3.01	—	2.76	2.76	2.95	3.12	3.08
	K-3	3.49	2.83	3.01	—	2.74	3.18	2.89	3.15	3.13
	r	0	0.377	0.812**	—	-0.195	0.229	-0.743**	0.826**	0.014
P	K-0	0.199	0.139	0.176	0.170	0.175	0.176	0.180	0.157	0.171
	K-0.5	0.199	0.130	0.189	0.166	0.190	0.199	0.185	0.158	0.175
	K-1	0.182	0.117	0.170	0.168	0.183	0.191	0.187	0.160	0.169
	K-2	0.167	0.125	0.181	0.166	0.170	0.175	0.162	0.161	0.165
	K-3	0.174	0.121	0.175	0.173	0.182	0.183	0.178	0.164	0.167
	r	-0.686*	-0.483	0.125	0.230	0.118	0.205	-0.439	0.639*	-0.295
K	K-0	1.96	2.00	1.96	1.73	1.83	1.82	2.10	1.59	1.87
	K-0.5	1.97	1.98	1.95	1.77	1.87	1.80	2.20	1.72	1.88
	K-1	1.93	1.79	1.81	1.67	1.81	1.63	2.14	1.79	1.93
	K-2	1.86	1.90	2.09	1.74	1.85	1.63	2.02	1.81	1.86
	K-3	1.90	1.87	2.05	1.78	1.95	1.68	2.18	1.91	1.92
	r	-0.161	-0.487	0.470	0.172	0.560	-0.600	-0.047	0.780**	0.193
Ca	K-0	3.74	2.80	3.27	3.20	2.79	3.67	3.28	3.25	3.30
	K-0.5	3.68	2.52	3.22	2.64	2.60	3.41	3.24	2.68	3.06
	K-1	3.44	2.67	3.08	3.04	2.79	3.79	3.15	2.96	3.18
	K-2	3.25	2.35	2.81	2.94	2.73	3.61	3.33	2.98	3.08
	K-3	2.97	2.65	2.81	2.87	2.66	3.83	3.14	3.05	3.09
	r	-0.806**	-0.358	0.791**	-0.415	-0.149	0.378	-0.418	0	-0.742**
Mg	K-0	0.27	0.30	0.31	0.30	0.31	0.30	0.37	0.27	0.30
	K-0.5	0.27	0.31	0.31	0.28	0.29	0.28	0.35	0.26	0.29
	K-1	0.23	0.28	0.31	0.30	0.30	0.29	0.32	0.25	0.29
	K-2	0.26	0.31	0.31	0.30	0.28	0.28	0.28	0.24	0.28
	K-3	0.26	0.31	0.31	0.29	0.28	0.28	0.34	0.23	0.29
	r	-0.172	0.239	0.010	0.103	-0.630*	-0.392	-0.546	-0.906**	-0.666*

** Significant at 1% level. * Significant at 5% level.

NS: Not significant.

相関が認められる年もあった。これは葉中要素濃度は葉の成熟過程によって異なることや、同じ時期に採葉した場合でも年によって濃度が異なることから考えられる。

カルシウム濃度の場合は 1969 年及び 1971 年に負の相関が認められており、8ヶ年間の平均値でも

$r = -0.742^{**}$ と高い負の相関が認められた。マグネシウム濃度は1973年と1976年にそれぞれ $r = -0.630^{**}$, -0.906^{**} , 通年の平均値でも $r = -0.666^{**}$ と有意な負の相関が認められた。Reeseら (104) もオレンジを用いた試験で、カリウムの施用量が少ない区ほど葉中カルシウムとマグネシウムの濃度が上昇することが認めている。従って、カリウムの施用量を著しく変化させた場合は葉中の塩基バランスがこわれるおそれがあるといえよう。

果実品質要因の中で果皮歩合、糖度、滴定酸及び糖酸比に対するカリウム施肥の影響をTable 5-9に示した。果皮歩合は1969年と1976年に有意な正の相関を認めたが、8ヶ年間の平均値では全く相関が認められなかった ($r = 0.073$)。果汁の糖度は1971年に正、滴定酸は1969年、1971年及び1973年に正、1976年には負の有意な相関を示したが、8ヶ年間の平均値ではいずれも $r = 0.218$, $r = 0.389$ と低い相関しか得られなかった。ただ、無カリウム区で例年糖度が低いことが認められた。糖酸比にも有意な相関は認められなかった ($r = 0.000$)。一般に、カンキツ果実の品質に対するカリウム施肥の影響は、果

Table 5-9. Effect of potassium fertilization on the quality of satsuma mandarin fruits.

Factor	Treatment	Year								Average
		1969	'70	'71	'72	'73	'74	'75	'76	
Peel (%)	K-0	26.4	25.2	28.7	24.8	25.1	26.9	24.8	26.9	26.1
	K-0.5	27.3	23.7	27.4	26.1	24.7	24.7	24.0	25.7	25.5
	K-1	27.9	24.2	28.6	27.1	23.7	26.3	24.3	26.3	26.1
	K-2	28.6	24.3	27.3	26.9	24.0	26.3	25.2	27.2	26.2
	K-3	28.2	25.2	27.1	27.1	23.4	25.1	24.3	27.6	26.0
	r	0.830 ^{**}	0.196	-0.244	-0.260	-0.647 [*]	-0.288	0.070	0.621 [*]	0.073
Brix (%)	K-0	11.4	9.7	10.8	11.2	11.2	10.4	10.8	10.4	10.7
	K-0.5	11.8	10.9	10.8	11.0	11.5	11.3	11.4	10.9	11.2
	K-1	11.4	10.6	11.0	11.2	11.5	11.1	11.3	10.3	11.1
	K-2	12.0	10.6	11.2	11.1	11.3	10.6	11.2	10.1	11.0
	K-3	11.7	10.7	11.2	11.2	11.4	11.0	11.3	9.6	11.0
	r	0.477	0.430	0.826 ^{**}	0.105	0.127	0.073	0.460	-0.599	0.218
Acid (%)	K-0	1.22	1.18	1.24	1.21	1.01	1.02	1.19	1.07	1.14
	K-0.5	1.25	1.21	1.24	1.19	1.06	0.94	1.14	1.05	1.14
	K-1	1.25	1.18	1.23	1.19	1.01	0.98	1.13	1.08	1.13
	K-2	1.35	1.15	1.25	1.24	1.10	0.95	1.19	1.00	1.15
	K-3	1.43	1.22	1.28	1.22	1.04	0.91	1.16	0.97	1.15
	r	0.982 ^{**}	0.084	0.656 [*]	0.243	0.797 ^{**}	-0.532	-0.045	-0.778 ^{**}	0.389
Brix-Acid Ratio	K-0	9.3	8.2	8.7	9.3	11.1	10.2	9.1	9.7	9.5
	K-0.5	9.4	9.0	8.7	9.2	10.9	12.0	10.0	10.4	10.0
	K-1	9.1	9.0	8.9	9.4	11.4	11.3	10.0	9.6	9.8
	K-2	8.9	9.2	9.0	9.0	10.4	11.2	9.4	10.1	9.7
	K-3	8.2	8.8	8.8	9.2	11.0	12.1	9.7	9.9	9.7
	r	-0.936 ^{**}	0.170	0.316	-0.245	0.212	0.372	-0.507	0.010	0.000

** Significant at 1% level. * Significant at 5% level.

NS: Not significant.

皮が厚くなる(108, 135), 酸濃度が高まる(51, 52, 132)として取りまとめられているが, ここでは, これらの傾向は全く認められてなかった。これは, カリウムの施用量は変化させてもこれに応じた樹の栄養状態になっていなかったのが原因であろう。

カリウムの施用量の差が樹の栄養状態(葉分析値)に十分反映されなかった原因を知るために土壌中の交換性カリウム濃度を測定した(Table 5-10)。カリウムはぜい沢に吸収される要素であるといわれるにしては多用区の葉中濃度が上がらなかった。1972年1973年はこの点に留意してK-1区, K-2区及びK-3区の交換性カリウム濃度を測定し, この原因を探った。

試験後期に至るとカリウム少量区での葉中塩基バランスがこわれ始めたので1976年にはK-0区, K-0.5区も加えて跡地の土壌中交換性カリウムの濃度を測定した(Table 5-11)。同時にカリウムの吸収に影響すると考えられる塩基としてカルシウムとマグネシウムも定量分析した。その結果, 試験開始前半では, 上層の交換性カリウムのみが多用区で高まっており, 下層では処理区間の差は, ほとんど認められなかった。すなわち, 施用した過剰のカリウムは上層に蓄積したり, 流亡や固定化することにより, 細

Table 5-10. Changes in pH(KCl), EC values and exchangeable bases of treated soils in relation to potassium fertilization.

(a) pH value and EC value

Factor	Treatment	Years					Average
		1969	1970	1971	1972	1976	
pH(KCl)	K-0	5.0	4.9	5.4	5.8	6.1	5.4
	K-0.5	4.9	4.8	4.1	5.5	5.9	5.0
	K-1	5.1	4.6	6.4	5.2	6.0	5.5
	K-2	4.7	4.3	4.5	4.9	5.9	4.9
	K-3	5.1	4.5	4.2	4.2	6.2	4.8
EC (mS/cm)	K-0	0.155	0.300	0.400	0.358	0.205	0.284
	K-0.5	0.255	0.285	0.245	0.225	0.194	0.241
	K-1	0.440	0.305	0.420	0.368	0.226	0.352
	K-2	0.325	0.350	0.295	0.406	0.234	0.322
	K-3	0.780	0.305	0.320	0.421	0.365	0.438

(b) Exchangeable bases

Layer	Treatment	me					
		K		Ca		Mg	
		1972	1973	1972	1973	1972	1973
Upper (0-20cm)	K-1	1.07	1.13	6.40	9.25	0.68	1.56
	K-2	1.06	1.34	5.07	7.75	0.77	1.29
	K-3	1.35	1.64	5.99	9.70	1.13	1.49
Lower (20-40cm)	K-1	0.67	0.72	3.06	4.10	0.36	0.65
	K-2	0.61	0.57	3.29	3.70	0.58	0.53
	K-3	0.66	0.81	2.23	3.30	0.41	0.45

根密度の高い下層での交換性カリウムの量への影響を減じたものと考えられる。一方、8年後の交換性カリウム濃度は上、下層ともカリウム施用量の多い区ほど高い値を示し、このことが1976年の葉中カリウム濃度とカリウムの施用量の相関が高まった原因であると考えられる。すなわち、カリウム施肥の影響は、埴壌土以上に粘質な土壌では短期間では、出ないと考えられる。しかも、8ヶ年間無カリウム区でも、まだ交換性カリウムが欠乏の域には至っていないことなどから考えても、カリウム施肥により、果実品質を左右するには事実上困難であると推定される。

Table 5-11. Analyses of the soils after eight-year treatment.

Layer	Treatment	pH		EC (mS/cm)	Exchangeable bases (me)		
		H ₂ O	KCl		K	Ca	Mg
Upper (0-20cm)	K-0	5.8	5.2	0.679	1.2	11.5	2.5
	K-0.5	7.1	6.1	0.257	1.8	13.1	2.5
	K-1	6.4	5.5	0.254	2.0	8.9	2.8
	K-2	6.4	5.4	0.198	2.1	9.4	2.5
	K-3	6.4	5.5	0.368	2.7	9.4	2.4
	r	0.263	-0.195	-0.329	0.916	-0.474	-0.168
Lower (20-40cm)	K-0	6.4	5.5	0.378	0.8	7.5	2.1
	K-0.5	6.1	5.1	0.164	1.4	5.8	1.7
	K-1	5.8	4.8	0.133	0.9	8.7	1.7
	K-2	6.0	4.9	0.131	1.6	4.8	1.2
	K-3	5.9	5.0	0.235	2.1	5.4	1.2
	r	-0.259	-0.272	0.235	0.801	-0.292	-0.824

1969, 70, 71, 72, 76年にpH(KCl)とECを測定した (Table 5-10)。カリウム施用量の多い区ほど概して高いEC値を示し、処理の影響が認められた。pH(KCl)値は大差が認められず生理的酸性肥料とされる硫酸カリウムは、硫酸アンモニウムほど土壌の酸性化に関与しないものと思われた。ここに供試した土壌のようにカリウムの天然供給量の多い園では、葉分析により葉中カリウム濃度を測定して、それが適量の範囲にある場合は、カリウムの施用量を標準量の2分の1以下に減じてでも差し支えないと考えられる。ただし、無カリウムにすると養分吸収のバランスがこわれるものと考えられるので避けなければならない。また、砂質土壌のように極端にカリウム欠乏の出易い園を除けば、カリウムの施用量の増減による収量増加及び果実品質の向上は期待できないものとする。

(4) 小 括

1樹当りの8年間平均着果数は300~367個、平均重量40~49Kg、と処理区間の変動は大きかったが、カリウムの施用量との相関は小さく、収量に対するカリウム施肥の影響は、ほとんど認められなかった。一果平均重は、133~137gであり処理による差は、ほとんどなかった。

葉中三要素濃度に対するカリウムの施用量の影響は、ほとんど認められなかった。カルシウムとマグネシウム濃度はカリウムの施用量と負の相関を示し、不適当なカリウム施肥は葉中の塩基バランスをこわすものとして推定された。

果皮歩合及び果汁品質には処理の差が認められなかった。ただ、無カリウム区で糖度が低いため糖酸比の小さい低品質果実となることがうかがわれた。土壌分析の結果、施用したカリウム肥料の影響は処理後、5年間位までは上層にしか現れない。また、無カリウム区の下層でも高い交換性カリウム濃度を維持し続けていることが認められた。以上の結果、埴壌土以上の粘質でカリウムの移行が遅い土壌、さらにカリウムの天然供給量の多い土壌では、細根の分布の多い下層土の交換性カリウム濃度に差を生じ難い。従って、カリウム施肥の影響が、樹体栄養、収量さらに果実品質へと現れるには、かなり長時間を要するものと推定され、實際上、カリウムの施肥量の多少によって果実品質を左右しさらに貯蔵性を高めることは短期間の処理では困難である。

3. 主枝の環状除皮処理がウンシュウミカンの果実品質に及ぼす影響

(1) 緒 言

カンキツの主枝に対する環状除皮処理は果実の熟期を早め、品質向上の効果は高いが、処理した枝の衰弱がひどく、翌年へ及ぼす影響が大きいとされている(74, 140)。そのため、高品質果実の生産が望まれながらも、この技術は事実上利用されなかった。ところが近年、ウンシュウミカンの生産過剰が問題となり、品種更新のため伐採、改植の例が多くなり、これら改植予定樹は翌年の生育を考慮する必要がないため環状除皮処理を施し得るものとして、再度、見直しをされるようになった。

主枝への環状除皮処理は、従来、品質向上効果が高いとはいわれながらも、栄養状態や、果汁中の糖及び有機酸組成への影響を明確にした例はほとんどない。ここでは、処理方法を二通り用い、これらの効果を比較すると共に、葉成分、糖組成並びに有機酸組成に及ぼす影響を検討した。

(2) 材料及び方法

福岡県立園芸試験場内に栽培されたウンシュウミカン‘石川うんしゅう’19年生を供試した。供試樹はいずれも3本主枝仕立てであり、管理は慣行により均一に行われ、いずれも生育は中庸であった。1977年6月中旬に主枝の一本に鋸目環状除皮処理(鋸目区)、もう一本に、除皮逆接処理(逆接区)をほどこし、残った一本を無処理とした(Fig.5-7)。

除皮逆接処理の場合、主枝の円周の約20%は切り取らずにそのまま残した。1区1主枝とし3区6反復で実験した。なお、果実品質は方位によっても影響を受けるため、各処理区が各方位に位置するように配慮した(Fig.5-8)。

8月下旬に不着果枝春葉を採取し、常法(40, 116)により葉分析を行った。12月中旬に果実を各区より8~10個採取し、常法(92)により果汁分析を行った。なお、10月中旬に各区とも20~30果を選び、果実の横径を調査した。果汁の一部に95%

エチルアルコールを加え、約80%溶液とし、糖及び有機酸の分別定量分析を行った。糖はTing氏(137)のフェリサイアナイド比色法、有機酸は1-ブチルエステル化によるガスクロマトグラフィー法(150)に

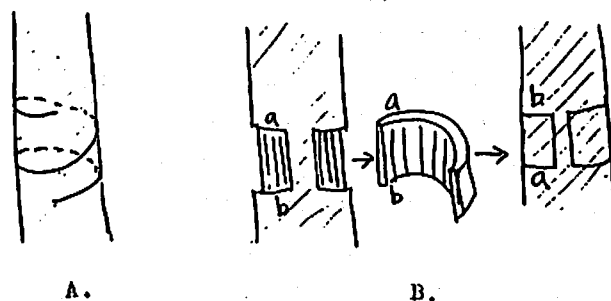


Fig.5-7. Treatment on the main boughs. A: double-saw-cut girdling, B: bark upside-down girdling. About 20% of main bough circumference was left for treatment A.

より分析した。

(3) 結果と考察

葉中ドウ澱度は鋸目区において他の二区より有意に低い値を示した。それ以外の葉中成分濃度には処理間の有意差が認められなかった (Table 5-12)。

有意差とはならなかったものの、鋸目区は無処理区に比べてチッソとカリウムの濃度が低く、カルシウム濃度が高い傾向が認められた。一般に

カンキツでは葉令が進むと葉中カルシウム濃度は上昇し、また8月以後果実が肥大すると共にカリウム濃度は低下するといわれている (82, 83)。従って、鋸目区の葉は無処理区に比べて成熟が進む傾向がうかがわれた。また鋸目区、逆接区の葉中チッソ濃度が低いことは果実の品質向上に働くものと考えられる。ナイフで主幹を一周だけ傷つけた場合、2週間で元の養分吸収状態になるといわれている (35)。本実験は鋸目で2周傷つけているため、回復には長時間を要したと考えられるが、もっと早く葉分析を実施しておけば他の成分にも有意差が認められたかもしれない。

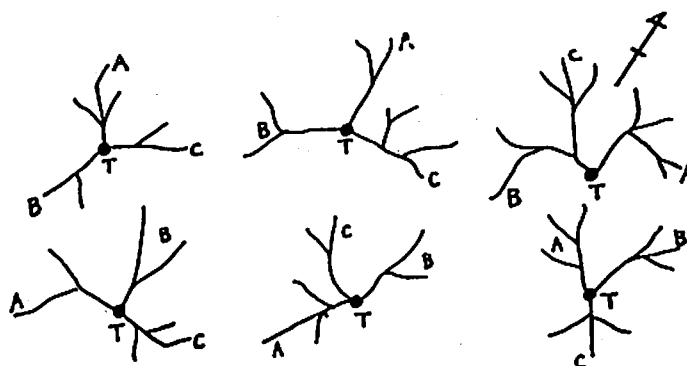


Fig. 5-8. Arrangement of the tree tested. A: double-saw-cut girdling, B: bark up-side-down girdling, C: control, T: trunk.

Table 5-12. Effects of girdling on the nutrient concentration in leaves.

Treatment ⁺	(%)					(ppm)		
	N	P	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Cu
A	3.07	0.160	1.63	3.25	0.381	32	77	3.8
B	3.08	0.159	1.75	3.12	0.389	32	82	4.4
C	3.15	0.162	1.72	3.14	0.386	33	76	4.4
Significance	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	**

+See Fig. 5-7 for the explanation of the symbols.

** Significant at 1% level. NS: Not significant.

10月中旬に果実横径を調査し、果実肥大への影響を検討した (Table 5-13)。無処理区に比べ、処理をした2区は共に果実肥大が促進された。処理部分の上部では、通常炭水化物や有機酸が集積するといわれている (74) が、そのために果実への物質転流の量が多くなり果実肥大へと結びついたものと考えられる。

収穫果実を調査した結果、果皮歩合、果汁歩合には差が認められなかった。また、果汁の糖度には有意差が認められなかったが、滴定酸量は鋸目区で他の二区より明らかに低い値を示したため、鋸目区の果実は糖酸比の高い高品質果実となった。時任ら (140) は主幹処理により糖度は高く、クエン酸量は低くなり、著者の結果よりも高い効果を得ている。彼らは木質部を2mmに達するまで傷つけており、それだけ影響が強く出たものと考えられる。

Table 5-13. Effects of girdling on the fruit quality of satsuma mandarin.

Treatment ⁺	Fruit diameter (cm)	Percent of peel	Percent of juice	(%)		Brix - Acid ratio
				Brix	Acid	
A	6.38	27.5	64.5	11.8	1.07	11.2
B	6.27	26.7	64.9	11.6	1.15	10.1
C	6.07	27.1	64.3	11.5	1.18	9.8
Significance	*	NS	NS	NS	*	*
l. s. d. (5%)	0.18	—	—	—	0.05	0.9

+See Fig.5-7 for the explanation of the symbols.

*Significant at 5% level. NS:Not significant.

果汁の80%アルコール抽出液を用いて滴定酸、糖を分析した結果 (Table 5-14), 全酸, 遊離酸共, 鋸目区で無処理より有意に濃度低下を示した。また, 果実の成熟度を示すと思われる結合酸率も, 鋸目区で無処理より高い値を示し, 鋸目区の果実の成熟促進がうかがわれた。

Table 5-14. Effects of girdling on the acidities of 80% ethanol extract of satsuma mandarin fruit.

Treatment ⁺	Acidity			(%)
	Total	Free	Combined	Combined/Total
A	1.47	1.10	0.37	25.3
B	1.56	1.17	0.39	24.8
C	1.59	1.22	0.37	23.4
Significance	*	*	*	*
l. s. d. (5%)	0.10	0.05	0.01	1.5

+See Fig.5-7 for the explanation of the symbols.

*Significant at 5% level.

糖については, 糖度と同様に全糖, 還元糖, 非還元糖のいずれにも有意差は認められなかった (Table 5-15)。

Table 5-15. Effects of girdling on the sugar composition of 80% ethanol extract of satsuma mandarin fruit.

Treatment ⁺	Sugar (%)			(%)
	Total	Non-reducing	Reducing	Reducing/Total
A	9.16	4.78	4.38	47.8
B	8.92	4.83	4.09	45.9
C	8.87	4.60	4.27	48.0
Significance	NS	NS	NS	

+See Fig.5-7 for the explanation of the symbols.

NS:Not significant.

有機酸の分別定量分析の結果、クエン酸濃度は鋸目区と無処理区の間有意差が認められたが、リンゴ酸には有意差が認められなかった (Table 5-16)。従って、果汁中の滴定酸濃度の差は、クエン酸の消失の程度の差によることが示された。また、リンゴ酸の構成率が無処理区より、鋸目区で高いことは、鋸目区の果実の成熟が進んでいることを示すものといえよう。

Table 5-16. Effects of girdling on the sugar and organic acid composition of fruit juice.

Treatment +	Sugar (%)			Acid (%)		(%)
	Sucrose	Glucose	Fructose	Malate	Citrate	Malate Malate + Citrate
A	4.78	2.06	2.32	0.098	1.096	8.2
B	4.83	1.94	2.15	—	—	—
C	4.60	1.98	2.30	0.102	1.270	7.4
Significance	NS	NS	NS	NS	*	*

+ See Fig.5-7 for the explanation of the symbols.

*Significant at 5% level. NS:Not significant.

一方、糖の分別定量分析の結果からは処理による有意差は認められなかった。従って、環状除皮処理の影響は糖組成よりも有機酸組成に強く現れることが明らかとなった。また、環状除皮の方法は、除皮逆接処理よりも、鋸目処理の方が効果が高いことが示された。これは鋸目処理の方は養分の転流路が完全に遮断されているのに対し、除皮逆接区は主枝の円周の20%が残されているためであろう。以上、鋸目で主枝処理をすると栄養状態は無処理区より進行し、その結果、果実は肥大し、果実の成熟も促進された。有機酸の中では、特にクエン酸の消失が早まり、滴定酸量が減少し、その結果、糖酸比の高い高品質果実となることが明らかとなった。ただし、環状除皮は翌年の収量低下をもたらす危険性を有している(74, 140)ため、間伐及び伐採予定樹に限って用いるのが望ましい。

(4) 小 括

間伐樹、伐採予定樹を対象に環状除皮処理が果実品質に及ぼす影響を検討した。

葉中ドウ濃度は、鋸目区で有意に他の二区より低下した。有意差は認められなかったが、鋸目区では無処理区に比べ、葉中チッソとカリウムの濃度が低下し、カルシウム濃度が上昇する傾向があった。従って、鋸目区では葉の成熟が促進される傾向が示された。果実の肥大は、鋸目区、逆接区とも無処理区より明らかに促進された。果汁の糖度には処理の有意差はなかったが、滴定酸量は鋸目区で他の二区より有意に低下した。糖酸比もこれらの値を反映して、鋸目区で有意に高い値を示し、他の二区よりも高品質果実となった。全酸、遊離酸共鋸目区で無処理区で無処理区よりも有意に低下した。逆接区でも遊離酸は無処理区よりも有意に低下したが、全酸には有意差が認められなかった。全糖、還元糖、非還元糖には有意差が認められず、シュクロース、グルコース、フラクトース含量にも有意差はなかった。

有機酸の分別定量分析の結果、クエン酸濃度には、鋸目区と無処理区の有意差が認められたが、リンゴ酸濃度には有意差が認められなかった。

第6章 総 合 考 察

カンキツ果実の代謝過程において、果肉中の主要成分である糖類と共に有機酸類が生成、分解、蓄積されており、これら有機酸のうちトリカルボン類(TCA)サイクルに関する有機酸を分別定量分析することは、カンキツ果実の成熟生理と品質構成要因を検討するうえに極めて重要なことである。

従来のカンキツ果実の有機酸分析法は、いずれも高度の技術と長時間を要し、しかも試料の採取法、調整法、分析法はそれぞれ独立したものとして別個に検討されているため、いずれの方法を用いても分析のどの段階かで信頼性を欠くデータとなり、果実中における有機酸の変化を適確にとらえることができなかった。特にカンキツの種類、品種及び栽培条件・環境条件による有機酸の濃度及び絶対量の変化を明確に把握するためには、試料の採取から定量分析に至るまでの一貫した分析方法を組立てる必要があった。そこで、各分析過程を個々に検討し、最終的には栽培現場と試験研究現場におけるカンキツ果実の有機酸定量分析法の確立を図った。

カンキツ果汁の滴定酸度は、通常電位差滴定法により求められる。本法によればリン酸塩は50%しか滴定しない(129)うえに、過剰滴定が避けられるため、酢酸塩法やフェノールフタレイン滴定法より正確な値が得られる。しかし、滴定曲線から中和点を求める手順が繁雑すぎるため、調査現場では便宜上純粋クエン酸の変曲点pH 8.5を用いる場合が多い(43)。

ところが実際にカンキツの種類別に中和点を求めたところ、pH 7.8~8.2の範囲に存在し、しかも酸濃度の高いものほど中和点のpH値は高かった。また、果実の生育初期ほど $\Delta \text{pH} / \Delta \text{ml NaOH}$ の値が小さく、中和点のpH値は低かった。従って、電位差滴定で酸度を求める場合は、カンキツの種類、果実の生育時期により中和点が異なることに留意せねばならない。

次にカンキツ果肉のエチルアルコール抽出液の全酸をイオン交換樹脂法によって測定する場合、溶出液の中和点を電位差滴定で正確に求めさえすれば、エチルアルコールを除去する必要がないことを確認した。実際には、エチルアルコールが高濃度であるとイオン交換樹脂を通過する間に気泡を生じて操作が困難となるうえに、中和点が果汁のものから大きく離れるので適当でない。抽出液を脱イオン水で3倍程度に希釈したものが最適である。

有機酸の分別定量分析には従来、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、紫外吸収法等が主として用いられた。しかし、これらの方法は自動化(61)も含めて高度の技術と長時間を要する。近年はガスクロマトグラフィーの利用が試みられメチル化(36)、TMS化(117)による分析例がある。山下ら(150)はブチルエステル化により揮発性、不揮発性酸の同時分析を可能にした。彼らが果実中の有機酸分析に用いたカラムはReoplex 400を充填したものであり、20% Silicone DC 550は不適と結論されている(149)。しかし、カラムのエージングを十分に行えば20% Silicone DC 550は彼らが指摘するようなベースラインの不安定さは無くなるうえに、Reoplex 400に比べて著しくノイズが少ないため、クエン酸が圧倒的に多く、その他の有機酸は微量であるカンキツ果実の分析には最適のカラムであることを明らかにし、これによって微量の有機酸類も精度高く測定できるようになった。

また、カンキツ果実中の有機酸の抽出方法を①純水、②熱純水、③80%エチルアルコール、④熱80%エチルアルコールについて比較した結果、抽出率、操作の簡便さ、揮発性有機酸の捕集、酵素の不活性化、抽出液の保存性等を考慮し、80%エチルアルコール抽出が有機酸の定量分析に最適であると結論する。

さらに、樹冠の着果部位及び1つの果実の部位により、有機酸組成、滴定酸度及びその他の品質要因に

も差があることから、分析用果実は樹冠の赤道面上の各方位から集めること、分析用果汁または果肉は可能な限り全果を供試するか、または各部位から集めて試料調整すべきであることを指摘した。

以上、試料の採取、調整、定量分析の各方法について個々に最適な方法を見出し、これらを総合して組立てることにより、カンキツ果実の有機酸を生産現場、試験研究の場で簡便で安価に、しかも精度高く定量分析することが可能となった。本法の確立によって従来繁雑であった果実有機酸の定量分析が多数同時に行えるようになり、微量有機酸を含めて果実内の変化が明確に得られるようになった。有機酸は重要な品質要因であると同時に呼吸基質でもあり、生理的役割は大きい。従って、その量的変化が精度高く得られることは、果実生理の研究上意義あるものと考えられる。

ここで確立された1-ブチルエステル化によるガスクロマトグラフィーを用いて、ウンシュウミカン果汁中の有機酸を分別定量分析した結果、ギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸及びクエン酸を検出した。垣内ら(55)は、'宮川早生' '林温州' (*Citrus unshiu* Marc. cv. Hayashi) の果汁からそれぞれクエン酸、リンゴ酸、シュウ酸、 α -ケトグルタル酸、コハク酸、未知酸-1及び複雑な未知酸の7画分の存在を確認し、伊藤ら(44)は'宮迫温州' (*Citrus unshiu* Marc. cv. Miyasako) において14画分の有機酸を検出している。第1画分にカプリン酸、カプロン酸、n-酪酸、カプリル酸、2画分にはプロピオン酸、アクリル酸がそれぞれ混在し、3には酢酸、4にはピルビン酸、アジピン酸の混合、5にはフマル酸、6にはギ酸とグルタミン酸、7には β -ヒドロキシ酪酸、8にはコハク酸、乳酸、 α -ケトグルタル酸、9にはマロン酸、10にはシュウ酸とシス・アコニット酸、11にはグリコール酸、12にはリンゴ酸、13にはクエン酸をそれぞれ検出している。しかし、伊藤らの検出した有機酸の中には極く微量なものも多く、また分離が困難なものもある。久保田ら(67)は、'尾張温州' (*Citrus unshiu* Marc. cv. Owari) '杉山温州' においてそれぞれ、コハク酸、シュウ酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、未知酸-1, 2の存在を確認している。大東ら(20)はシリカゲルカラムと液体クロマトグラフを用いてウンシュウミカン进行分析した結果、果汁中有機酸はクエン酸を主要酸とし、リンゴ酸、イソ・クエン酸、ピルビン酸、グルクロン酸、コハク酸、乳酸、ピロ・グルタミン酸及び α -ケトグルタル酸などが他に含まれるとしている。いずれも微量酸には若干の差異が認められるものの主要酸はほとんど一致していた。微量酸についてはまだ十分に確認されていないものも多く、またその存在の意義も不明なものも多い。これらカンキツ果実中に蓄積される有機酸は、葉からの転流によるものではなく、果肉内で葉から転流してきた糖を素材として生合成されたものと考えられている。Erickson(32)のレモンの接木実験やHuffakerら(39)による砂じょう細胞中のフォスホエノールピルビン酸、カルボキシラーゼとカルボキシキナーゼの存在の証明もこの事実を裏づけている。また久保田ら(67)は果汁と葉では有機酸組成が違ふこと、沢村ら(118, 119)は ^{14}C -トレーサー法を用いた実験から果実へ転流してきた糖は有機酸の基質となって分解されることを明らかにしている。カンキツ果実内での糖と有機酸の蓄積と消失の推移は、果実の成熟過程の代謝作用を考察するうえで最も重要な点である。これら両成分の動的変化を調査することによりカンキツの種類、品種の特性を明確化できるものと考えられる。特に有機酸の動的変化は糖のそれよりさらに変化に富み、果実品質に直接関与するものである。

新品種や種類の酸含量からみた場合の品質特性並びに各種要因が有機酸含量に及ぼす影響を適確に知るために、既存の代表的カンキツの有機酸の消長の典型を求め、これと比較することが必要である。従来カンキツ果実の有機酸消長を調べた例は多い(18, 55, 102, 103)が、いずれも収穫期付近の結果しかないもの、比較した種類・品種の数が少ない、分析果実の採取・調整に配慮がない、時期変化の重要な時点を

逃している、調査間隔が長い、調査樹の生育が正常でない、などの欠点を有している。そのために得られた結果は必ずしも種類・品種の特徴を十分に示すものとはいえない。そこで、これらの欠点をすべて補った調査を行い、九州における代表的なカンキツ種類、品種の有機酸消長を示した。また、近縁な品種間の比較を行う場合は、特徴を一層明確にするために、酸濃度に対する希釈効果（果実肥大に伴う濃度変化）と絶対量効果（果実内の酸絶対量の増減に伴う濃度変化）を求めることにより有機酸の変化を4期に大別することを提案する。すなわち、第1期は希釈効果、絶対量効果共に著しく大きい。特に絶対量増加効果が大きいために酸濃度は上昇する。第2期は両効果共に中程度であるが希釈効果の方が大きいために酸濃度は低下する。第3期では絶対量減少効果が生じるため、希釈効果と相剋して急激な濃度低下を示す。第4期は両効果とも認められるが、いずれも小さくなるため酸濃度の低下は弱まり収穫期に至る。

この4期を比較することで品種の特徴が一層鮮明に現れるようになった。

4種のカンキツ（ウンシュウミカン、ヒュウガナツ、‘福原オレンジ’、ナツミカン）の有機酸の消長において種類、品種の特徴は、全酸の濃度よりも絶対量の方によく現れた。すなわち、収穫果実中酸濃度の高いもののほど全酸の絶対量が最高値に達する時期が遅く、最高値にとどまる期間が長い。絶対量そのものも大きな値を示した。結合酸の絶対量は生育と共に増加した。しかし、遊離酸に比較して量的に少ない。種類間差も小さいため全酸絶対量の変化は遊離酸により支配されている。Sinclair (131)は、‘バレンシア’において遊離酸の絶対量のピークを12月に認め、その後の増減はサンプリング誤差であると考えた。さらに果汁中の酸濃度の低下は果実肥大に伴う果汁容積の増大による希釈であると考察している。しかし、本実験の結果では明らかに遊離酸含量の低下が認められており、カンキツの酸濃度低下は希釈と絶対量減少の両者によりもたらされることを明示した。ウンシュウミカンにおける遊離酸絶対量の早い時期における鋭いピークは、本種が最も早熟な種類であることの裏づけである。

カンキツの生育時期別有機酸を分別定量分析した結果、どの時期においてもクエン酸が圧倒的に多く、全有機酸の65～97%を占めた。次いでリンゴ酸が3～30%、その他の微量酸は合計しても数%にしか達しなかった。従って、クエン酸とリンゴ酸の合計は常に95%以上を示した。生育時期別にみた場合、生育の初期にリンゴ酸濃度が高いのが特徴であった。これはこの時期に葉で生合成された糖が転流して来て(120)、解糖過程を経て速やかに酸に変化していることを示すものである。しかし、リンゴ酸が比較的高い、果実の生育の極く初期を除けば、他のすべての時期においてクエン酸は90%以上を占めており種類間による酸濃度及び絶対量の変化はクエン酸の変化と考えてよい。すなわち、早熟な種類ほどクエン酸の集積過程が早く完了し、しかも消失過程への転換期が短いのが特徴であった。従って、新品種の導入にあたっては、クエン酸の絶対量の時期的変化から熟期の早晩を推定することが可能であると考えられる。

有機酸主成分のクエン酸の蓄積については、クエン酸の生成はアセチルCoAとオキサロ酢酸(OAA)からミトコンドリア内のシトレートシンターゼの媒介によって行われ、アセチルCoAはミトコンドリア外のフォスホエノールピルビン酸(PEP)がピルビン酸に変化して常に供給されているが、OAAはTCAサイクル中でクエン酸を基とした有機酸の合成、分解過程を経て最終的に生成されたものである。クエン酸が液胞中で貯蔵され続けることによって、それだけOAAの生成量が減り、クエン酸合成材料としてのアセチルCoAとの間に量的不均衡を生じて、クエン酸生成を阻害する。クエン酸が連続生合成され蓄積されるためにはOAA生成のバイパスが必要である。PEPから二酸化炭素を取り込んでOAAを生成する回路とピルビン酸から二酸化炭素を取り込んでリンゴ酸を生成してOAAへと変化する2つの回路が認められている(9)。

ワセウンシュウ(‘宮川早生’)はフツウンシュウ(‘杉山温州’, ‘今村温州’)に比べて第2期の絶対量増加効果が小さいうえに、絶対量の減少効果の始まる第3期に早く入るため早熟となる。同じフツウンシュウの‘杉山温州’と‘今村温州’の差は第1期のみに認められた。‘今村温州’の第1期における絶対量増加効果が著しく大きいために第2期に入るのが約3週間遅れた。このために遊離酸濃度の減少が遅れることとなった。

ウンシュウミカンにおける酸濃度は動的変化についての報告例と大筋においてよく一致している。大東ら(20)は‘興津早生’(Citrus unshiu Marc. cv. Okitsuwase)でクエン酸は終始9割を占め、次いででリンゴ酸が優位を占めたが、リンゴ酸は未熟果に多く含有され成熟に伴って減少することを報告した。久保田ら(67)は‘尾張温州’の8月下旬のリンゴ酸含量は11.60me/100mlに減少することを報告している。沢村ら(119)は¹⁴Cトレーサー実験において‘林系普通温州’における8月後期のリンゴ酸の生成割合はクエン酸よりも大きく、9月後期からのクエン酸代謝衰退に伴ってリンゴ酸生成割合も減少すると報告している。

ウンシュウミカンの代表的品種の希釈効果、絶対量効果を求めることにより、遊離酸濃度の観点からそれぞれの特徴を明確にすることができた。今後、優良品種、特に現在要望の強い極早生品種の探索、育成に際し本手法を活用すれば従来の品種との酸含量の面での比較が容易になり、短期間にその目的を達し得るものと確信する。さらに有機酸分析を行った結果、種類別のところで得られた結果と同様クエン酸が圧倒的な主要酸であり、遊離酸の濃度変化に現れるウンシュウミカン品種の特徴もまたすべてクエン酸の消長により支配されることが確認された。ここで得られた有機酸の消長は、平均的果実を採取しており、しかも前もって滴定酸の動きを求めて、その変化から重点時期を取り出して分析しているため、代謝の転換期などが適確に把握されている。従って、従来得られたデータに比較すると極めて精度高いものとなっている。本実験の結果はまた温暖多雨地帯におけるカンキツの代表的種類、品種の有機酸変化の典型を示したものと考える。

環境条件の差異により有機酸濃度が影響を受けるといわれる(47)。コンピューターを用いたウンシュウミカン園の果実品質に及ぼす要因を数量化I類のプログラムによる多要因解析を行った結果(127)によれば、果汁中の酸濃度に対して、地質母材、標高、地域の3要因による寄与が最も大きいことが指摘されている。

地質母材による果実の酸濃度差は、養水分供給力の違いにより生じる(47, 70)といわれるが、原因についてはまだ不明な点が多い(31)。粘質土壌(第三紀層)と砂質土壌(花こう岩質)との比較結果は、果肉中有機酸濃度は粘質土壌産の果実で高くなった。有機酸を分別定量分析した結果、クエン酸のみに濃度差が認められた。リンゴ酸をはじめその他の微量酸は量的にも少ないうえに変化もクエン酸に比較して小さかった。クエン酸濃度に対する希釈効果と絶対量効果を両土壌に生産された果実について求めたところ、砂質土壌産果実では第1期が遅くまで認められたが、第2期がほとんどなく直ちに第3期に入った。すなわち、絶対量の減少効果が早く認められるようになった。一方、粘質土壌産果実は、第1期は早く終わったが、第2期が遅くまで続き、絶対量の増加効果が長期間認められた。しかも、第1期における絶対量増加効果が極めて大きいために収穫果実中の有機酸濃度が高くなっている。地質母材の差異が有機酸濃度に影響を及ぼす過程と機作がこれではば解明されたものと考えられる。

カンキツ栽培園地の標高が果実の品質に及ぼす影響を報告した例は多い。標高差によって生じる環境要因は主として気象要因、特に温度要因があげられる。ウンシュウミカンにおける標高との関係をみた栗山

(71), 中島ら(89)の報告での一致点は、秋季における高温、特に夜温の高いこと、この温度差が酸濃度の減少に寄与し、開花期の遅れが成熟の遅れ、特に酸の高濃度維持をもたらすとしている。今回行った山川町地域における標高差の実験において、果肉中の遊離酸濃度に対する希釈効果と絶対量効果を求めたところ、標高による希釈効果にはほとんど差は認められず、絶対量効果にのみ差異を認めている。すなわち、標高の高い所では第2期における絶対量の増加効果が著しく大きいために、第3期における絶対量減少効果が大きくても収穫果実中の遊離酸濃度が高くなっている。成熟の遅れの有無について有機酸の絶対量の変化をみると、ピークは両者とも同じ時期に示されており、希釈及び絶対量効果から見ても、各生育時期の遅れは認められない。従って、標高差による酸濃度差は第2期における絶対量増加効果の差により生じることが明らかとなった。

カンキツ生産上、地域の問題は自然環境の問題である。自然環境は複雑な相互関係にあるため単一の要因では割り切ることができない(123)。従って、ここでは地域差の生じる原因を究明するのではなく、複雑な相互関係の影響を受けた果実の品質差が生じる過程及び機作を明らかにしようとした。地域の問題を気象との関係から調査したものに Rasmussen ら(103)の報告がある。アメリカ各地のカンキツ地帯における‘バレンシア’果汁中酸含量の季節的変化を気象との関連でみており、テキサスでは春先、暖かい気候が早く訪れ気温も他地域より高く、そのため酸は早く増加するが、カリフォルニアでは春先から気温の上昇が遅れ、その幅も狭いことや雨量が少ないなどの誘因によって酸の増加傾向は他の地域より遅れる。そして酸の減少のしかたはカリフォルニアのリバーサイドでは秋冬季において気温がかなり低いために他の地域より鈍くなっている。しかし、この報告においても地域による酸濃度差の生じる過程や機作については全く触れられていない。そこで本調査では福岡県内の3ヶ所を気象、地質母材等を検討してその地域の典型的ミカン園を選定し、ウンシュウミカンの品質差が生じる過程を遊離酸濃度を中心に明らかにしようと考えた。

北部の新宮産果実は第1、2期の希釈効果が小さいうえに、第2期へ入る時期が遅れるために最も酸濃度が高くなった。南部の山川産果実の第2期における絶対量増加は同じ南部の内陸部の黒木産果実より小さかったが、調査開始(7月下旬)以前に集積された遊離酸の量が黒木産果実の約1.9倍もあったために、黒木産果実より収穫果実中の酸濃度は高くなった。黒木産果実は7月下旬以前の集積(第1期の絶対量増加効果)が少ないうえに、第3期に最も早く入るために収穫果実中酸濃度は最低となった。以上の結果、黒木産果実、山川産果実、新宮産果実の順で成熟が進行するのが明らかとなった。従って、地域による果実中酸濃度差は、酸濃度変化のパターンからみた場合の熟期の差によりもたらされることが示された。

カンキツ生産地域のこれら酸濃度の動的変化の傾向は国内のウンシュウミカン産地にも認められ、九州と四国地域の果実酸濃度は、中部や東海地域の果実よりも早く酸濃度が低下し、初夏の幼果期に気温が高いほど酸濃度が早く最高値に達するので収穫期には酸濃度が低下することが認められている。果実の生育期間中の有機酸の増減について Vines ら(143)は、グレープフルーツを用いて全期間中のTCAサイクルに参与するミトコンドリア活性とコハク酸、クエン酸、 α -ケトグルタル酸とリンゴ酸生成との関係を調べ、未熟果のミトコンドリア活性は低く、果実発育に伴って急速に活性は高まり、果実が十分に成熟した時点では低下することを認め、ミトコンドリア活性の高低は果肉中全酸の増減傾向と一致すると報告した。さらに、コハク酸では8月に、クエン酸も8月に、 α -ケトグルタル酸では7~9月においてそれぞれミトコンドリアにおける合成能が高いことを示している。また、全酸濃度の最も低い4~5月期にはこれらの各有機酸生合成能が著しく低下することを報告している。酸濃度の増減にはこのようにミトコンドリア

の大部分の酵素の酸化的リン酸化の能力と活性に関連している。

栽培条件による果実品質への影響についても多数報告がある(13, 14, 79, 81)。中でもチッソとカリウムは品質に及ぼす影響が強いため施用量の決定は高品質果実生産のための最も重要な技術の1つである。従来の施肥試験の欠点を十分に補う試験区を設け、高品質果実を安定して生産するための施肥量、並びに葉中要素濃度を得ようとした。11年間の長期間、ほ場でウンシュウミカン‘石川うんしゅう’の成木を用いた実験の結果、チッソの施用量と葉中チッソ濃度には初年目から正の相関が認められた。一方、葉中リン濃度とは処理3年目から負の相関を認めた。従って、葉中チッソ濃度をチッソ施肥の指標として用いばよいことが明らかである。葉中カリウム濃度への影響は年次によって異なっており、一定の傾向は認められなかった。チッソ施肥の影響は葉中のN/P比に一層明確に現れることが推定され、本値をチッソ施肥の指標として用いる可能性が示唆された。

チッソの施用量が過剰でも不足しても収量は低下する。今回の結果、チッソの施用量が $15 \rightarrow 25 \text{ Kg} \cdot 10 \text{ a}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ (14年生以下 $\rightarrow$ 15年生以上)で最高収量となった。チッソ過剰区($45 \rightarrow 75 \text{ Kg} \cdot 10 \text{ a}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$)では隔年結果が著しいため、不足区(無チッソ)では初期から収量増が少ないため、いずれも標準区より収量が低下した。葉中チッソ濃度と収量の相関を求めたところ二次回帰式が最もよくあてはまり($Y = -3305 + 257.5x - 43.96x^2$)、最高収量は葉中チッソ濃度が2.93%の時に得られることが示された。この値はオレンジの2.3%(28)、グレープフルーツの2.0~2.2%(28)に比較すると高い値であるが、石原(41)の取りまとめたウンシュウミカンの3.05%より若干低い値となった。米国におけるオレンジの例ではカリフォルニア州(28)では2.3%が適値であるのに対し、アリゾナ州(122)では2.2%が適値となっており、同一品種でも地域により適値に差があるものと思われる。そのために石原が全国的に取りまとめた結果と温暖多雨地帯における本実験の結果に若干の差が生じたものと考えられる。

果実品質に及ぼすチッソ施肥量の影響を検討した結果、果皮歩合はチッソが少ないと低下し、また果皮歩合を低下させるためには葉中チッソ濃度を3%以下に保てばよいことが示された。果汁中の滴定酸とは施肥量処理後3年目以降連続して正の相関を示した。一方、糖度とは11年間で3年間は負の有意な相関を示した。有意性はないが他の6年間も負の相関を示した。果皮の着色もチッソの多用で遅延しており、チッソの施用量の増加は果実品質に対してマイナスの要因であることが明確となった。しかし、施肥の影響が明確に、しかも連続して現れるのは、処理後3~4年後であり、葉中要素濃度に及ぼす影響も同様な傾向が認められている。

果汁の糖組成を求めた結果、全糖含量は処理区間に若干の差が認められたがチッソの施用量と相関を示すものではなかった。糖組成において還元糖は比較的一定の値を示した。小林(62)はリンゴ果実の糖分の変化から、生育に伴って、澱粉 $\rightarrow$ 還元糖 $\rightarrow$ 非還元糖の化学変化が行われていると推定している。従って、ウンシュウミカンでも同様な変化が起っていると仮定すれば、本実験の結果から糖分としての最終産物である非還元糖の集積程度により、収穫果実中の糖含量が左右されることが考えられる。

有機酸分析の結果、滴定酸同様にチッソ施用量の増加と共に有機酸濃度が高まり、各有機酸とチッソ施用量の相関関係は、クエン酸との相関が最も大きく($r = 0.998^{**}$)リンゴ酸とは相関がほとんど認められず($r = 0.225$)他はコハク酸($r = 0.659^{**}$)とサク酸($r = 0.723^{**}$)とは有意な相関を認めたが、これらは極めて微量であり全有機酸濃度を左右することはなかった。従って、全酸含量に対してはクエン酸含量が支配的であり、チッソ施用量の差による全酸含量の差はクエン酸集積量の差であることが明らかになった。

カリウムはチッソに次いで肥料要素としての重要性が高い(69)。そのため海外諸国ではカンキツに対するカリウム施用量試験が多く(29, 100, 135), その取りまとめも試みられている(30)が、我が国では比較的少ないうえに取りまとめも少ない(42, 95), 従って、海外での試験結果や他の果実での成績を盲目的に応用している場合が多い。九州においても貯蔵ミカンの生産地帯では、果実の貯蔵性を増すために果皮の厚い、酸濃度の高い果実とすることが必要と考えられており、そのためカリウムの施用量が多くなっている現状にある。カリウムの肥効性を明らかにする本実験は9年間の長期間継続試験となった。

収量を1樹当りの着果数及び重量で求め、カリウムの施用量との相関を求めたところ、年度によっては有意な相関を認めたが9年間の平均値とは、それぞれ $r = 0.256, 0.257$ の低い相関係数しか得られなかった。従って、カリウムの施用量と収量の間には関連性がないものと判断した。一方、一果平均重もカリウムの施用量と何ら関連性がなく($r = 0.289$), カリウム施用量と収量の関連を検討した従来の成績では必ずしも結果の一致をみていない(2, 22, 107, 110, 133)。これは収量は樹令が進むと共に自然増があるうえに、隔年結果、せん定、摘果などの栽培技術や気象条件の影響を強く受けるため施肥の影響を打消したのが原因でないかと考えられる。さらに、カリウムの施用量が収量に影響することを見出した報告はほとんどの場合、カリウムが過剰の場合や欠乏の場合に限られており、通常の栄養状態の範囲ではカリウム施肥の影響は出難いものと考えられる。例えば葉中カリウム濃度が1%以下のような欠乏状態の場合に収量低下が認められている(2)が、本実験では9年間カリウムを施用しなかった場合でも葉中カリウム濃度は適量(40)の範囲を保っており、そのために収量への影響が出なかったものと結論する。

葉中多量要素に及ぼすカリウム施用量の影響もほとんど認められなかった。但し、カリウムの施用量が多くなるとカルシウム($r = -0.742^{**}$), マグネシウム($r = -0.666^{*}$)の濃度が低下するのが認められた。Reeseら(104)もオレンジで同様の報告をしており、カリウムの施用量を変えることにより塩基のバランスがかわることがうかがわれた。

果実品質の中で、果皮歩合及び果汁の可溶性固形物、滴定酸、糖酸比に及ぼすカリウム施肥の影響を求めたところ、単年度では有意な相関が認められる場合があっても、9年間で平均するとカリウム施肥の影響はほとんどなかった。一般にカンキツ果実の品質に対するカリウム施肥の影響は、果皮が厚くなる(108), 酸濃度が高くなる(27, 51, 52, 105)として取りまとめられている。本実験ではカリウムの施用量を変化させても、これに応じた樹の栄養状態になっていなかったため、これらの傾向が認められなかったものと考えられる。カリウム施用の影響が樹の栄養状態(葉分析値)に十分反映されなかった原因を知るために、土壌中の交換性塩基を測定した。その結果、処理後4年目と5年目ではカリウムを多用した区でも上層土中の交換性カリウム濃度しか増加しておらず、下層土に対する影響は認められなかった。一方、8年後の交換性カリウム濃度は上・下層ともカリウム施用量に応じた値を示した。従って、カリウム施肥の影響は、土壌にさえ短期間では現れないことから、樹の栄養状態に影響を及ぼすにはさらに長年月を要するものと考えられる。しかも、8年間カリウムを施用しなかった区でも土壌の交換性カリウムは欠乏域には至らなかったことから、本実験に供試した埴埴土のようにち密でカリウムの天然供給量の多い土壌に植えられたウンシュウミカンの果実品質をカリウム施肥によって左右するのは極めて困難であり、可能としても長年月を要するため実的でないことを示した。

ウンシュウミカンの過剰生産を契機に間伐樹、伐採予定樹に対し、環状除皮処理を施して品質向上を図る例が増えている。しかし、環状除皮処理が品質へ及ぼす影響はまだ十分には明らかにされていない。短期的な果実品質向上の目的での鋸目環状除皮(鋸目)と除皮逆接(逆接)の影響を検討した。葉中成分に

対する影響は有意には認められなかったが、鋸目処理によりチッソとカリウムの濃度が低下し、カルシウム濃度が高まる傾向が認められた。一般にカンキツでは葉令が進むと葉中カリウム濃度が低下し、カルシウム濃度が高まるといわれている(28)。従って、鋸目処理によって葉の成熟が進行することが推定され、また葉中チッソ濃度が低下することも果実品質を高める方向に働くものと考えられる。鋸目及び逆接処理によって果実は有意に肥大したが、これは処理した枝の上部では葉中で生合成された炭水化物や有機酸が集積するためである(74)。

収穫果実の滴定酸は鋸目処理で有意に低下し、その結果として糖酸比も有意に高まった。時任ら(140)は主幹の木質部に深さ2mmに達する傷をつけることにより糖度が高まり滴定酸が低下するのを認めた。時任らの処理は本実験の処理に比較して明らかに樹体に及ぼす影響は強い。従って、環状除皮処理の影響は先ず酸濃度の低下として現れ、次いで糖度に現れるものと推定される。

果汁の糖組成には処理の差がほとんど認められなかったが、有機酸組成ではクエン酸に有意差が認められた。従って、鋸目処理による滴定酸の濃度低下はクエン酸の消失量が多かったためであり、それだけ果実の成熟が先行したのと考えられる。

熟度の指標と考えられるリンゴ酸構成率の値が鋸目処理により高まっており、このことを裏づけている。環状除皮処理することにより樹体の栄養状態が先行する傾向にあることから、果実肥大が促進され有機酸の中でもクエン酸の消失が早まり、滴定酸が減少し糖酸比の高い、高品質果実となることが明らかになった。

カンキツ果実の高品質生産を指向して、その品質評価の中心的存在である有機酸についての研究をとりまとめた。有機酸の定量分析はカンキツ果実の評価のために多くの改良が加えられ、その現場測定法として箴島ら(97)の電気伝導度法に基礎を置く測定機器の開発は、カンキツ選果場における厩化、品質管理に大きな貢献を果たした。しかし、これとても本研究によって確立されたサンプリング法、抽出方法、滴定法等との関連性を見逃がすことはできない。有機酸組成の測定法としてブチルエステル化によるガスクロマトグラフィーの実用化は、カンキツのみならず果実を研究対象とする試験研究場面で大きく貢献しつつある。今後青果物の生産と流通場面の試験研究の発展が期待されている。

カンキツの育種、環境要因の解析、栽培技術の改善、貯蔵流通技術の向上等、国際化を迎えた我が国のカンキツ産業にとってこれから取組まねばならない課題はあまりにも大きい。今回研究と検討を行った各種要因による樹体内での品質要因(糖、有機酸など)についても、その生合成・分解・転流に対する諸影響はまだ十分には解明されていない。今後の研究課題としては、これら諸反応に関与する酵素系の研究が残されており、高品質果実の安定生産の中で取り組む予定である。

第7章 総 括

近年の温州ミカンの過剰生産は社会問題化しており、その解決が急がれている。そのためには高品質果実を生産し、消費の拡大を図ると同時に品種構成を改善し、出荷期の調整をすることが必要である。

有機酸は食味と関連しているため、果実品質及び出荷期の判定に対して果す役割は大きく、これを中心に検討することが問題解決に対し最も効果的である。果実の有機酸は従来からも重要視されてはきたものの、これに関する総合的知見は乏しいのが現実である。

本研究ではカンキツ果実の品質を有機酸の消長を中心に検討し、品種・系統並びに各種要因による変動を明らかにするための実験を行い、以下の成果を得た。

第1に、従来のカンキツの有機酸測定法は、高度の技術と長時間を要し、試料への配慮も少ないため分析点数が限られ、サンプリング誤差も大きい欠点を有し果実内の品質変動などを細かく捕えるには実用的でない。従って、生産現場で、試料の採取から分析に至るまでの迅速、簡便かつ精度高い有機酸の分析方法を組立てる必要があった。そこで、着果部位及び果肉部位による品質差を明らかにすると共に果肉からの有機酸の抽出方法を検討した。その結果、試料の採集方法及び抽出方法を決定した。次いで電位差滴定による滴定法の測定方法、ガスクロマトグラフィーによる有機酸の定量方法を確立した。以上を組み合わせることによりカンキツ果実中有機酸を精度高く分析し得るようになった。

第2に、品種構成を改善するための新品種・系統の導入にあたっては、従来のカンキツ類の有機酸消長を明らかにし、これと比較すると同時に出荷期並びに熟期判定の指標を求める必要がある。そこで、有機酸濃度に及ぼす希釈効果と絶対量効果を求めることにより、種類間比較が容易になることを示した。さらに、熟期の判定に対し、遊離酸絶対量、即ちクエン酸絶対量がピークに達する時期を1指標とすることを提案した。

第3に、果実品質は環境条件により強く影響を受けるが、中でも地質系統、標高、地域の3要因の影響が著しいことが知られている。しかしながら、これら要因が、果実品質に及ぼす影響が現れる時期や強さについては明らかにされていない。そこで、有機酸濃度に及ぼす影響を希釈効果、絶対量効果に分けて明らかにし、環境条件が果肉中有機酸濃度に及ぼす過程並びに機作を示した。

第4に、栽培条件が有機酸に及ぼす影響を検討した。施肥の中でもチッソとカリウムを取り上げ、温州ミカンの収量、葉中成分、果実品質に及ぼす影響を長期間検討した。その結果、チッソの多用はクエン酸濃度を高めるため、糖酸比の低い果実を生産する上に、果皮歩合も高く、着色も遅延し、品質上からみた場合マイナス効果が大きかった。さらに、葉中チッソ濃度はチッソ施肥の指標になることを示し、最高収量は葉中チッソ濃度を2.9%程度に保つことで得られることを明らかにした。

カリウムはチッソに比較して施肥効果が小さく、花こう岩系の粘質土壌ではカリウムの天然供給量が多いため、カリウムの施肥量をコントロールすることによる品質向上は実際上期待できなかった。

間伐樹及び伐採樹を対象に、短期的品質向上を目的とする環状除皮処理は葉の生育を促進させ、果汁中のクエン酸低下をもたらすことを示した。

以上の結果、有機酸分析が果実の生産現場で迅速に行えるようになり、は場実験の成果が正当に得られることになった。さらに本法を用い、我が国のカンキツの代表的品種、系統の有機酸の時期的変化を明らかにし、同時に熟期の早晩の指標を設定した。これによって、今後、効率的新品種、新系統の導入が可能となった。また、環境条件並びに栽培条件が果汁中酸濃度に及ぼす影響の過程、機作を明らかにすることにより、適地判定、品質向上技術策定に対し大きく寄与することになった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始懇篤な御指導を賜わり、かつ、有益な御助言をいただいた九州大学教授 上本俊平博士に対して、深甚なる感謝の意を表する。また、懇篤な御指導と校閲の労をとられた九州大学教授 箴島豊博士並びに同助教授 白石真一博士に衷心より感謝申し上げる。

本研究の遂行に際し、絶えず御指導と御激励をいただいた旧福岡県立園芸試験場 土壤肥料研究室長 畠中洋氏、福岡県農業総合試験場 経営環境研究所 化学部長 松井正徳氏並びに多くの援助と御助言をいただいた同園芸研究所長 栗山隆明氏に厚く感謝申し上げます。また、有機酸の分析に関しては有益な御指導を多々いただいた農林水産省食品総合研究所 食品理化学部長 田村太郎博士、富山県食品研究所 次長 山下市二氏に感謝する。さらに、日頃御批判と御協力いただいた旧福岡県立園芸試験場 土壤肥料研究室の職員各位に対し心から感謝の意を表する。

引 用 文 献

1. Amerine, M. A., and A. J. Winkler. 1942. Maturity studies with California grapes. II. The titratable acidity, pH and organic acid content. *Proc. Amer. Hort. Sci.* 40:313-324.
2. Bahrt, G. M., and W. R. Roy. 1940. Progress report of the effects of no potassium and various sources and amounts of potassium on citrus. *Proc. Fla. State Hort. Sci.* 53:26-34.
3. Bartholomew, E. T., and W. B. Sinclair. 1941. Unequal distribution of soluble solids in the pulp of citrus fruits. *Plant Physiol.* 16:293-312.
4. Bouma, S., and G. A. McIntyre. 1963. Factorial field experiment with citrus. *J. Hort. Sci.* 38(3):175-198.
5. 別府英治・渡部悦也・山口勝市. 1973. 温州ミカン果実の均質化に関する研究. 園学会昭48年秋発表要旨. pp. 96-97.
6. Biale, J. B. 1961. Postharvest physiology and chemistry. In: *The Orange*. Edited by W. B. Sinclair. Univ. of Calif. pp. 96-130.
7. Bitters, W. P. 1961. Physical characters and chemical composition as affected by scions and rootstocks. In: *The Orange*. Edited by W. B. Sinclair. Univ. of Calif. pp. 56-95.
8. Bogin, E., and L. C. Erickson. 1965. Activity of mitochondrial preparations obtained from Faris sweet lemon fruit. *Plant Physiol.* 40:566-569.
9. Bogin, E., and A. Wallace. 1966. Organic acid synthesis and accumulation in sweet and sour lemon fruits. *Proc. Amer. Hort. Sci.* 89:182-194.
10. Brunelle, R. L., R. L. Shooneman, and G. E. Martin. 1967. Quantitative determination of fixed acids in wines by gas liquid chromatographic separation of trimethyl-silylated derivatives. *J. AOAC.* 50(2):329-334.
11. Bulen, W. A., J. E. Varner, and R. C. Burrell. 1952. Separation of organic acids from plant tissues. *Anal. Chem.* 24(1):187-190.
12. Calvart, D. V. 1970. Response of 'Temple' oranges to varying rates of nitrogen, potassium, and magnesium. *Proc. Fla. State Hort. Sci.* 83:10-15.
13. Cary, P. A., and P. G. J. Weerts. 1977. Crop management factors affecting growth, yield and fruit composition of citrus. *Proc. Intern. Soc. Citriculture.* 1:39-43.
14. Cassin, R. J., P. Favreau, S. Marchal, P. Lossois, and P. Martin-Prevel. 1977. Influence of fertilization on growth, yield and leaf mineral composition of 'Clementine' mandarin of three rootstocks in Corsica. *Proc. Intern. Soc. Citriculture.* 1:49-57.
15. Chapman, H. D., and P. F. Pratt. 1961. Method of analysis for soils, plants, and waters. Univ. of Calif.

16. Clark, R. B., and A. Wallace. 1963. Dark CO₂ fixation in organic acid synthesis and accumulation in citrus fruit vesicles. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 83:322-332.
17. Clements, R. L. 1964. Organic acids in citrus fruits. I. Varietal differences. *J. Food Sci.* 29:276-280.
18. Clements, R. L. 1964. Organic acids in citrus fruits. II. Seasonal changes in the orange. *J. Food Sci.* 29:281-286.
19. 第23回全国かんきつ研究大会準備委員会事務局. 1975. 福岡のかんきつ. pp. 36-37.
20. 大東 宏. 1979. 温州ミカン果実の成熟生理に関する研究. pp. 33-96.
21. 大東 宏・富永茂人. 1981. ウンシュウミカンの異なる樹形における着果部位の果実品質, 特に糖, 有機酸及びアミノ酸組成について. *園学雑.* 50(2):143-156.
22. Deszyck, E. J., and R. C. J. Koo. 1957. Potash Fertilization in a mature Duncan grapefruit orchard. *Proc. Soil Crop Sci. Soc. Fla.* 17:302-310.
23. De Villers, J. I. 1969. The effect of differential fertilization on the yield, fruit quality, and leaf composition of oranges. *Proc. First Intern. Citrus Sympo.* 3:1661-1668.
24. Eguchi, H., and K. Fujieda. 1969. Chromatographic analysis of sugar accumulation in fruit of cucumis melo L. *Bull. Hort. Rea. Sta. Series D6*:49-55.
25. Embleton, T. W., and W. W. Jones. 1966. Potassium and lemon fruit quality. *Calif. Citrog.* 51:269.
26. Embleton, T. W., and W. W. Jones. 1966. Effect of potassium on peel thickness and juiciness of lemon fruit. *Hort. Sci.* 1:25-26.
27. Embleton, T. W., W. W. Jones, and J. Kirkpatrick. 1956. Influence of applications of dolomite, potash, and phosphate on quality, grade, and composition of Valencia orange fruit. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 67:191-201.
28. Embleton, T. W., W. W. Jones, L. K. Labanauskas, and W. Reuther. 1973. Leaf analysis as a diagnostic tool and guide to fertilization. In: *The Citrus Industry III*. Edited by W. Reuther, et al. Univ. of Calif. pp. 183-210.
29. Embleton, T. W., W. W. Jones, A. L. Page, and P. G. Platt. 1969. Potassium and California citrus. *Proc. First Intern. Citrus Sympo.* 3:1569-1603.
30. Embleton, T. W., H. J. Reitz, and W. W. Jones. 1973. Citrus Fertilization. In: *The Citrus Industry III*. Edited by W. Reuther et al. Univ. of Calif. pp. 122-182.
31. 園芸学会編. 1973. 園芸学会全編. 養賢堂. p. 177.
32. Erickson, L. C. 1957. Citrus fruit grafting. *Science.* 125:994.
33. Fernandez-Flores, E., D. A. Kline, and A. R. Johnson. 1970. Fruits and fruit products. *J. AOAC.* 53:17-20.
34. 藤沼善亮・木下 彰・橋田茂和. 1970. 塩類濃度. 土壌養分分析法. 養賢堂. pp. 45-52.
35. Furr, J. R., P. C. Reese, and Hrnciar. 1945. Nitrogen absorption of ringed orange trees in sand culture. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 46:51-54.

36. Gee, M. 1965. Methyl esterification of nonvolatile plant acids for gas chromatographic analysis. *Anal. Chem.* 37:926-928.
37. 橋永文男・富永茂人・大畑徳輔. 1978. 成熟・貯蔵に伴うカンキツ果実の成分変化. *鹿大農学報*. 28:149-155.
38. Hernández, J. 1981. Effect of nitrogen, phosphorus and potassium on yield, fruit quality and nutritional status of 'Valencia late' orange. *Proc. Intern. Soc. Citriculture*. 2:564-566.
39. Huffaker, R. C., and A. Wallace. 1959. Dark fixation of CO₂ in homogenates from citrus leaves, fruit, and roots. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 74:348-357.
40. 石原正義. 1975. 果樹の葉分析法, 栽培作物分析測定法. 養賢堂. pp. 424-446.
41. Ishihara, M. 1976. Leaf analysis as a guide to nitrogenous fertilizer application in satsuma mandarin orange orchards. *JARQ*. 10(2):74-78.
42. 石原正義・長谷嘉臣・佐藤公一. 1965. 温州ミカンのカリ栄養に関する研究. I. 温州ミカンの生長, 葉分析, 樹体分析ならびに果実の品質に及ぼす窒素とカリの相互作用. *園試報*. A4:19-44.
43. 伊東秀夫. 1976. ミカンの味と栽培技術(2). *農及園*. 51(3):406-410.
44. 伊藤三郎・橋永文男・沢 大作. 1975. 亜熱帯性果実の果汁品質に関する研究. I. ポンカン, タンカンの有機酸, 糖分および香気成分等の時期的変化. *鹿大農学部*. 25:73-83.
45. 岩崎藤助. 1966. カンキツ栽培法. 養賢堂. p.97.
46. Johnson, L. A., and D. E. Carrol. 1973. Organic acid and sugar contents of scuppernong grapes during ripening. *J. Food Sci.* 38:21-24.
47. Jones, W. W. 1961. Environmental and cultural factors influencing the chemical composition and physical characters. In: *The Orange*. Edited by W. B. Sinclair. Univ. of Calif. pp. 25-55.
48. Jones, W. W., W. P. Bitters, and A. H. Finch. 1944. The relation of nitrogen absorption to nitrogen content of fruit and leaves in citrus. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 45:1-4.
49. Jones, W. W., and T. W. Embleton. 1959. The visual effect of nitrogen nutrition on fruit quality of Valencia oranges. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 73:234-236.
50. Jones, W. W., and T. W. Embleton. 1967. Yield and fruit quality of 'Washington' navel orange trees as related to leaf nitrogen and nitrogen fertilizer. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 91:138-142.
51. Jones, W. W., and T. W. Embleton. 1973. Response of young lemon trees to potassium and zinc application—yield and fruit quality. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 53:91-102.
52. Jones, W. W., and E. R. Parker. 1949. Effect of nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers and of organic materials on the composition of Washington navel orange juice. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 53:91-102.
53. Jones, W. W., C. W. Van Horn, and A. H. Finch. 1945. The influence of nitrogen

- nutrition of the tree upon the ascorbic acid content and other chemical and physical characteristics of grapefruit. Univ. of Arizona Agr. Expt. Sta. Tech. Bull. 106: 456-484.
54. 門屋一臣. 1974. 温州ミカンの水分生理. 農及園. 49(12):1459-1462.
 55. 垣内典夫・伊庭慶昭・伊藤三郎. 1970. カンキツ果汁の基礎的研究. I. 温州ミカンの有機酸および糖分の時期別変化. 園試報. B10:149-162.
 56. 垣内典夫・伊藤三郎. 1971. カンキツ果汁の基礎的研究. II. 夏カンおよび福原オレンジの有機酸と糖分の時期別変化. 園試報. B11:101-117.
 57. 神吉久遠・岸野 功. 1973. 温州ミカンの品質に關与する要因の変量解析. 園学会昭48年秋発表要旨. pp. 98-99.
 58. Kefford, J. F. 1959. The chemical constituents of citrus fruits. In: Advances in food research. Edited by C. O. Chichester. et al. Academic Press. pp. 285-372.
 59. Kefford, J. F., and B. V. Chandler. 1970. The chemical constituents of citrus fruits. Academic Press. pp. 5-22. pp. 31-37.
 60. Kennedy, E. P., and H. A. Barker. 1951. Paper chromatography of volatile acids. Anal. Chem. 23:1033-1034.
 61. Kesner, L., and E. Muntwyler. 1966. Automatic determination of weak organic acids by partition column chromatography and indicator titration. Anal. Chem. 38(9):1164-1168.
 62. 小林 章. 1969. 果樹園芸総論. 養賢堂. pp. 292-293.
 63. 児玉雅信・別所康守・久保 進. 1975. 温州ミカンおよび夏ミカンの揮発性酸. 食工試. 21(7): 351-357.
 64. 久保直哉・真ゆみ子・萩沼之孝. 1974. キュウリの貯蔵条件と品質および成分の変化. 食工試. 21(7):351-357.
 65. 久保田収治・赤尾勝一郎. 1970. 温州ミカン果実中での有機酸の生成集積について(その1). 原子力平和利用研究成果報告書. 9:223-225.
 66. 久保田収治・赤尾勝一郎. 1971. 温州ミカン果実中での有機酸の生成集積について(その2). 原子力平和利用研究成果報告書. 10:270-272.
 67. 久保田収治・福井春雄・赤尾勝一郎. 1972. 温州ミカンの施肥合理化に関する研究(第9報)温州ミカン果汁中の糖, 有機酸, 遊離アミノ酸組成の果実肥大成熟過程における変化. 四国農試報. No24: 73-96.
 68. 蔵本正義・小菅伸朗・高橋和司. 1970. 塩基置換容量・全置換性塩基・塩基飽和度, 土壤養分分析法. 養賢堂. pp. 33-44.
 69. 黒上泰治. 1965. 果樹園芸各論. 下巻. 養賢堂. pp. 275-281.
 70. 栗山隆明. 1971. 温州ミカンの品質に関する研究(第3報)地形並びに土壌と果実の品質について. 福岡園試研報. 10:1-15.
 71. 栗山隆明・下大迫三徳. 1969. 温州ミカンの品質に関する研究(第2報)局地気象と果実の品質について. 福岡園試研報. 8:1-14.

72. 栗山隆明・白石真一・吉田 守・下大迫三徳. 1974. 温州ミカンの品質に関する研究 (第4報) 土壌水分が果実の品質におよぼす影響について. 福岡園試研報. 13:1-15.
73. Levy, Y., A. Bar-Akiva, and Y. Vaadia. 1978. Influence of irrigation and environmental factors on grapefruit acidity. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 103:73-76.
74. Lewis, L. N., and D. MacCarthy. 1973. Pruning and girdling of citrus. In: The Citrus Industry III. Edited by W. Reuther et al. Univ. of Calif. pp. 211-229.
75. Martin, G. E. 1971. Determination of fixed acids in commercial wines by gas-liquid chromatography. J. Agr. Food Chem. 19(5):995-998.
76. Martin, J. P., W. P. Bitters, and J. O. Ervin. 1959. Influence of exchangeable Na, and K and of excess lime on growth and chemical composition of trifoliolate orange seedlings. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 74:308-312.
77. Martin, J. P., R. B. Harding, and S. Murphy. 1953. Effect of various soil exchangeable cation ratios on growth and chemical composition of citrus plants. Soil Sci. 76:285-295.
78. Martin, W. E. 1939. Some effects of cultural practices upon tree composition, yield and quality of Marsh grapefruit in Arizona. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 37:68-75.
79. Martin, W. E. 1939. Nitrogen nutrition in relation to yield and quality of grapefruit. Plant physiol. 14:606-607.
80. Maxell, N., and A. Damus. 1958. Fertilizing red grapefruit in sod culture. J. Rio Grande Val. Hort. Sci. 12:19-21.
81. McColloch, R. C., F. T. Bingham, and D. G. Aldrich. 1957. Relation of soil potassium and magnesium to magnesium nutrition of citrus. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21:85-88.
82. 松本明芳・畠中 洋. 1971. 温州ミカンの葉中および果汁成分の時期的変化に関する研究. 福岡園試研報. 10:31-34.
83. 松本明芳・松井正徳・畠中 洋. 1978. 温州ミカンの葉中成分の時期的変化に関する研究. 福岡園試研報. 16:23-33.
84. 松本和夫. 1973. 柑橘園芸新書. 養賢堂. pp.197-217.
85. Matsumoto, K., S. Chikaizumi, Hoe In Oku, and J. Watanabe. 1972. Studies on the contribution of environmental and internal factors affecting the edible quality and exterior appearance of satsuma mandarin fruits. I. Estimation of the contribution of some factors influencing the total soluble solids and free acid content of juice. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 41(2):171-178.
86. 松本和夫・許 仁 玉・近泉惣次郎・一色重善・森重定昌. 1971. 温州ミカンの品質を左右する要因の解析 (第2報) 果汁の糖度と遊離酸含量に対する園内要因の寄与度推定. 園学会昭46年秋発表要旨. pp. 30-31.
87. McCrosky, L. P. 1976. An enzymic assay for acetate fruit juices and wines. J.

- Agr. Food Chem. 24(3): 523-526.
88. 森 健. 1968. 果実の有機酸. 研究と展望. 1:38-47.
 89. 中島利幸・大垣智昭. 1971. 温州ミカンの集出荷方法改善に関する研究(第1報) 標高, 方位と果実の品質の変異について. 神奈川園試研報. 19:1-18.
 90. 西浦昌男・伊庭慶昭・木原武人・許 仁 玉. 1968. 温州ミカンの着果状態が果実の品質に及ぼす影響. 園学会昭48年春発表要旨. pp. 72-73.
 91. 野村男次. 1955. 夏カンの化学的研究. 山口大農学報別冊.
 92. 農林省果樹試験場興津支場. 1969. カンキツの各種調査方法.
 93. 農林省果樹試験場. 1975. カンキツのチッ素施肥に関する研究集録.
 94. 小笠原佐与市・中井 久・伊藤晴允. 1967. 温州ミカンの施肥量に関する研究. 山口農試研報. 20:55-60.
 95. 奥地 進・坂本辰馬. 1967. 温州ミカン成本に対する硫酸塩と塩化物肥料ならびにカリ増施の影響. 愛媛果試研報. 5:27-35.
 96. 箴島 豊・沢村正義・橋永文男・古谷貞治. 1971. カンキツ酢(酸用果汁)の分析化学的研究. 九大農芸雑誌. 25(3・4):155-162.
 97. 箴島 豊・松本 清・岡山謙一・沢村正義・中島正利・橋永文男・白石真一・芥田三郎. 1976. 食品の酸味とその電気化学的測定に関する研究(第1報) 電導度測定法に基礎を置く食品中の有機酸含量測定法. 食工誌. 23(6):262-267.
 98. 大城 晃・石田 隆. 1974. 温州ミカンの品質判定の簡易化に関する研究(第1報) 遊離酸とpHの関係. 園学雑. 42(4):389-397.
 99. Palmer, J. K., and D. M. List. 1973. Determination of organic acids in foods by liquid chromatography. J. Agr. Food Chem. 21(5):903-906.
 100. Parker, E. R., and W. W. Jones. 1950. Orange fruit sizes in relation to potassium fertilization in a long-term experiment in California. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 55:101-113.
 101. Peech, M. 1965. Hydrogen-ion activity. In: Method of soil analysis. Edited by Black et al. Amer. Soc. of Agronomy Inc. pp. 914-926.
 102. Rasmussen, G. K. 1964. Seasonal changes in the organic acid content of Valencia orange fruit in Florida. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 84:181-187.
 103. Rasmussen, G. K., A. Peynado, R. Hilgeman, J. R. Furr, and G. Cahoon. 1966. The organic acid content of Valencia oranges from four locations in the United States. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 89:206-209.
 104. Reese, R. L., and R. C. J. Koo. 1975. N and K fertilization effects on leaf analysis, tree size, and yield of three major Florida orange cultivars. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 100(2):195-198.
 105. Reese, R. L., and R. C. J. Koo. 1975. Effect of N and K fertilization on internal and external fruit quality on three major Florida orange cultivars. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 100(4):425-428.

106. Reitz, H. J., and R. C. J. Koo. 1960. Effect of nitrogen and potassium fertilization on yield, fruit quality, and leaf analysis of Valencia orange. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 75:244-252.
107. Reuther, W., and P. F. Smith. 1950. A preliminary report on the relation of nitrogen, potassium, and magnesium fertilization to yield, leaf composition, and the incidence of zinc deficiency in oranges. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 56:27-33.
108. Reuther, W., and P. F. Smith. 1952. Relation of nitrogen, potassium, and magnesium fertilization to some fruit qualities of Valencia orange. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 59: 1-12.
109. Robert, W. L. 1935. Report on pectic acid and electrometric titration acidity. *J. AOAC.* 18:599-602.
110. 坂本辰馬・奥地 進. 1963. 温州ミカン成木に対する6年間のカリ肥料の影響について. *園学雑.* 32(4):256-264.
111. 坂本辰馬・奥地 進. 1968. 温州ミカンの樹の生長, 果実の品質, 葉中の窒素含量に及ぼす窒素供給時期の影響. *園学雑.* 37(1):30-36.
112. 坂本辰馬・奥地 進. 1969. 温州ミカン果実の酸・可溶性固形物に及ぼすチッソ栄養の影響. *園学雑.* 38(4):300-308.
113. 崎山亮三. 1966. トマト果実内酸含量の発育中の変化. *園学雑.* 35(1):36-42.
114. 崎山亮三. 1970. 数種の果実における発育中の酸含量の変化. *園学雑.* 39(2):26-31.
115. Samish, Z., and A. Cohen. 1949. Composition of oranges in Israel. Jewish Agency Palestine, Agr. Research Sta. Rohovoth. Bull. No.51.(Cited from *The Chemical Constituents of Citrus Fruits*. Edited by J. F. Kefford. Academic Press.)
116. 佐藤公一. 果樹の葉分析法, 作物試験法. 戸川義次ら編. 農業技術協会. pp.337-353.
117. 沢村正義. 1973. カンキツ類の品質に関する分析化学的研究. 九大農食品分析研報. 第1号.
118. 沢村正義・箴島 豊. 1973. ^{14}C -トレーサー法による温州ミカンの転流物質に関する研究. *農化.* 47(11):733-735.
119. 沢村正義・橋永文男・箴島 豊. 1973. ^{14}C -トレーサー法による温州ミカンの有機酸と糖の季節的变化に関する研究. *農化.* 47(9):571-576.
120. 沢村正義・中島正利・箴島 豊. 1975. ^{14}C -トレーサー法による温州ミカンの転流物質に関する研究. *農化.* 49(11):603-607.
121. Schenker, H. H., and Rieman III. 1953. Determination of malic, tartaric and citric acid in fruit by ion exchange chromatography. *Anal. Chem.* 25:1637-1639.
122. Sharples, G. D., and R. H. Hilgeman. 1960. Influence of differential nitrogen fertilizer on production, trunk growth, fruit size and quality and foliage composition of Valencia orange tree in central Arizona. *Proc. First Intern. Citrus Sympo.* 3:1569-1578,
123. 白石真一. 1972. カンキツ果実の着色に関する研究. 九大農学位論文.
124. 白石真一. 1975. ブドウ育種の基礎的研究(第1報) 果実の有機酸について. 園学会昭50年春発表要旨. pp.120-121.

125. 白石真一・松本明芳. 1974. カンキツの有機酸代謝に関する研究(第2報) 温州ミカン果汁中の有機酸含量と組成の検討. 園学会昭49年秋発表要旨. pp.32-33.
126. 白石真一・松本明芳・栗山隆明. 1974. カンキツの有機酸代謝に関する研究(第1報) 1-ブチルエステル化によるガスクロマトグラフィー. 園学会昭49年春発表要旨. pp.32-33.
127. 白石真一・松本明芳. 未発表.
128. 白石利雄. 1970. ミカン果実の糖酸分布と搾汁法による分析誤差の関係について. 園学会昭45年春発表要旨. pp.40-41.
129. Sinclair, W. B. 1961. Organic acids and buffer properties. In: The Orange. Edited by W. B. Sinclair. pp.161-190.
130. Sinclair, W. B., E. T. Bartholomew, and R. C. Ramsey. 1945. Analysis of the organic acids of orange juice. Plant Physiol. 20:3-18.
131. Sinclair, W. B., and R. C. Ramsey. 1944. Changes in the organic acid content of Valencia orange during development. Bot. Gaz. 106:140-148.
132. Sites, J. W. 1950. The effect of variable potash fertilization on the quality and production of Duncan grapefruit. Proc. Fla. State Hort. Soc. 63:60-68.
133. Sites, J. W., and E. J. Deszyck. 1952. Effect of varying amounts of potash on yield and quality of Valencia and Hamlin oranges. Proc. Fla. State Hort. Sci. 65:92-98.
134. Smith, P. F. 1969. Effects of nitrogen rates and timing of application on Marsh grapefruit in Florida. Proc. First Intern. Citrus Sympo. 3:1559-1567.
135. Smith, P. F., and G. K. Rasmussen. 1960. Relationship of fruit size, yield and quality of Marsh grapefruit to potash fertilization. Proc. Fla. State Hort. Soc. 73:42-49.
136. 鈴木鉄男. 1975. 夏季の土壌乾燥にともなう温州ミカン果実の収縮程度と採集果の品質との関係. 農及園. 50(7):919-920.
137. Ting, S. V. 1956. Rapid colorimetric methods for simultaneous determination of total reducing sugars and fructose in citrus juices. J. Agr. Food Chem. 4(3):263-266.
138. Ting, S. V. 1969. Distribution of soluble components and quality factors in the edible portion of citrus fruits. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 94:515-519.
139. Ting, S. V., and H. M. Vines. 1966. Organic acids in the juice vesicles of Florida Hamlin orange and Marsh seedless grapefruit. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 88:291-297.
140. 時任俊広・迫田和好. 1977. 温州ミカンの環状剥皮に関する研究(第3報) 早生温州の主幹処理が品質並びに翌年の生育に及ぼす影響. 園学会昭52年秋発表要旨. pp.36-37.
141. 苫名 孝. 1971. 果実の生理. 養賢堂. p.29, p.159, pp.173-186.
142. 内田 誠・吉永勝一・河瀬憲次. 1976. 福原オレンジの結果部位が品質に及ぼす影響. 園学会昭51年春発表要旨. pp.136-137.

143. Vines, H. M., and J. F. Metcalf. 1967. Seasonal changes in oxidation and phosphorylation in mitochondrial preparation from grapefruit. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 90: 86-92.
144. Wallace, A., S. H. Cameron, and P. A. T. Wieland. 1955. Variability in citrus fruit characteristics, including the influences of position on the tree and nitrogen fertilization. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 65:99-108.
145. Wallace, A., M. H. Kimball, R. T. Mueller, and H. V. Welch, Jr. 1952. Influence of nitrogen fertilizers on orange trees and on the soil in the coastal zone of southern California. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 59:22-30.
146. Widdowson, E. M., and R. A. McCance. 1935. The available carbohydrate of fruits. Determination of glucose, fructose and starch. *Biochem. J.* 29:151-156.
147. 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.
148. 山下市二・田村太郎. 1973. 揮発性および不揮発性有機酸のガスクロマトグラフィーによる同時分析条件の検討. *食工誌.* 20(1):22-25.
149. 山下市二・田村太郎・吉川誠治・島本富明・松本明芳. 1974. 果実中の揮発性および不揮発性有機酸のガスクロマトグラフィーによる同時定量. *農化.* 48(2):151-154.
150. 山下市二・田村太郎・吉川誠治・鈴木重治. 1973. 揮発性および不揮発性のガスクロマトグラフィーによる同時定量のためのブチルエステル化. *分析化学.* 22(10):1334-1341.
151. Young, T. W., and R. C. J. Koo. 1967. Effects of nitrogen and potassium fertilization on Persian limes on Lakeland fine sand. *Proc. Fla. State Hort. Soc.* 80:337-342.

Summary

Overproduction of the satsuma mandarin has been an economic problem in recent years in Japan. In order to solve this difficulty, an increase in public demand and coordination of the marketing period are required. To this objective, producing high quality fruit and decreasing the percentage of satsuma mandarin of all citrus fruits are necessary.

Because organic acid is relevant to taste, fruit quality is evaluated and marketing period is usually determined by its content. Therefore, it should be most effective to study organic acid in fruits for the purpose described above. However, few reports dealing with organic acid in citrus fruit have been published.

In the present study, I tried to clarify the effects of various factors which influence fruit quality, especially organic acid.

The results obtained are as follows :

1. The usual analytical methods for organic acid of citrus fruits have required skillful techniques. Also, no attention has been paid to methods for samples. Therefore, a rapid, accurate and handy method for organic acid analysis must be established throughout the whole analytical process (from collecting samples to acid analysis).

Effect of the position of the fruit in the canopy, the part of the pulp and extraction method on the acid content in the fruit, were investigated. As a result, methods for collecting samples and extraction of acid were determined. Secondly, the potentiometric titration method for free acid and an improved gas chromatographic method for organic acid were established. After these methods are combined into one procedure, organic acid in the fruit can be analyzed successfully.

2. When new varieties and strains are introduced to improve the varietal composition of citrus fruits, some indices for maturation characteristics are needed. The effects of dilution due to fruit enlargement and the absolute amount of the acid which can be measured by the method devised in this study are valuable for a comparison of maturation characteristics.

Furthermore, it is obviously recognized that the peak of the absolute amount of free acid or citric acid can serve as an index for maturation period.

3. Fruit quality is strongly influenced by environmental factors, especially by soil type, altitude and location. The mechanism of the effects of environmental factors on organic acid content were shown by their effects on dilution and absolute amount.

4. The effects of cultivation factors on organic acid were investigated. Fruit

quality, yield and leaf analysis were affected by long period treatment with nitrogen and potassium fertilizer in the orchard.

Excessive nitrogen produced higher acid and fruits with thicker peels. Color development in the peel was delayed with much nitrogen. Accordingly, it is clear that nitrogen fertilizer has a negative effect on fruit quality. Nitrogen content in the leaf can be used as an index for nitrogen fertilization. Maximum yield is expected when the leaf nitrogen content is maintained around 2.9%.

Potassium has less effect on fruit quality than nitrogen. As heavy granite soil supplies much potassium naturally, it is impractical to control fruit quality by changing the potassium level in the soil. Girdling a tree hastens the maturation of its leaves and produces lower acid fruit.

5. As the organic acid of citrus fruit can be analyzed rapidly at the place of production, the results of orchard experiments can be evaluated properly. Seasonal changes in the organic acid of typical varieties and strains of citrus fruit were obtained. At the same time, indices for fruit maturation characteristics were determined. As a result, new varieties and new strains can be introduced effectively.

If the processes and mechanisms of the effects of environment and cultivation factors on fruit quality are clarified, it will contribute to the selection of suitable places for citrus orchard construction and the improvement of cultivation techniques for producing high quality fruit.

福岡県農業総合試験場特別報告
第1号

カンキツの品質要因, 主として
有機酸の消長に関する研究

発行 昭和62年1月

福岡県農業総合試験場
(福岡県筑紫野市大字吉木)

著者 松 本 明 芳

印刷所 出田印刷有限公司

福岡県行政資料

分類記号	所属コード
PA	0704106
登録年度	登録番号
61	35