

ブドウ果汁の遊離有機酸含量測定法に関する再考

白石美樹夫・藤島宏之・平川信之
(園芸研究所)

果汁の pH 変化を観測しながら、ブドウ 9 品種の滴定酸含量を中和法および電位差法によって測定した。電位差法に比べて中和法では酸含量が常に高く測定され、両法間の偏差は 0.02~0.05 の範囲にあり、平均 0.03 であった。中和法では、濃着色した果汁試料の当量点の判定が極めて困難であった。電位差法による滴定曲線の一次微分解析から、当量点は pH7.61~7.98 の範囲にあり、平均 7.75 であった。果実 136 単位 (1 単位当たり 10 果粒) について、電位差法 (当量点 pH7.8) による酸含量値 (Y) と実測導電率値 (X) との間には直線回帰関係 ($Y = 0.02998X - 0.5583$, $r = 0.994$) が認められ、1%水準で有意に適合した。ブドウ用酸含量測定器 (富士平工業社製アシライザー・モデル 5G) に内蔵された回帰式を用いて、実測導電率値から酸含量を算出し、中和法および電位差法による酸含量値と比較した。中和法との偏差は 0.03~0.05 で平均 0.04 であったのに対し、電位差法との偏差は 0~0.02 で平均 0.01 であった。

[キーワード: ブドウ, 中和法, 導電率, 電位差法, 電気化学法, 遊離酸]

A Proposed Revision of Measurement of Free Organic Acid Content in Grape Juice. SHIRAIKI Mikio, Hiroyuki FUGISHIMA, Nobuyuki HIRAKAWA (Fukuoka Agricultural Research Center, Chikushino, Fukuoka 818 - 8549, Japan) *Bull. Fukuoka Agric. Res. Cent.* 21 : 35 - 39 (2002)

Free acid contents of grape juice in 9 cultivars were measured by alkalimetry (phenolphthalein and potentiometric titration) together with monitoring changes in pH values. The deviation of free acid content by the difference between phenolphthalein - and potentiometric - method ranged from 0.02 to 0.05 with average of 0.03, and the acid content by the former method was always in higher than that by the latter one. In the well-colored juice sample, determination of equivalence point by phenolphthalein method was very difficult. From the primary derivative analysis on a titration curve, the equivalence point (pH value) varied from 7.61 to 7.98, averaging 7.75. From 136 units of juice sample (10 grape berries per unit), linear regression equation was expressed in the following formula ($Y = 0.02998X - 0.5583$, $r = 0.994^{**}$; Y: free acid content, X: specific conductance, **: significant at 1% level). Using an electrochemical method, free acid content was calculated by the built-in linear regression equation in Aclizer Model 5G (Fujihira Co. Ltd.). Deviation of free acid content by the difference between phenolphthalein - and electrochemical - method ranged from 0.03 to 0.05 with average of 0.04, whereas the deviation ranged from 0 to 0.02 with average of 0.01 between potentiometric - and electrochemical method.

[Key words: grape, free acid, phenolphthalein titration, potentiometric titration, electrochemical method, specific conductance]

緒 言

果実の品質因子としての酸味は、果汁中の有機酸含量の算術的变化に対応する²⁰⁾。化学反応系における水素イオン濃度の測定に多用される pH メーターは、水素イオン濃度の対数変化に比例する量を計測するため、酸味の測定には不適切である²⁰⁾。従って、果実の酸味を表示する指標として一般にアルカリ滴定による遊離有機酸濃度 (以下、酸含量と略す) が用いられており、電位差法あるいは中和法によって測定を行う。電位差法は、当量点が判定しにくい着色溶液、懸濁溶液、希薄溶液などの各種試料に適用できる他、滴定の自動化が容易にできるため、カンキツ^{13),26)}、リンゴ¹¹⁾、モモ⁵⁾、トマト^{6),18)} およびイチゴ^{22),23)} など国内外で広く用いられている。

ブドウでは、電位差法によるアルカリ滴定が欧米の研究機関において一般的に行われている^{2,16)} が、当量点について国際的に統一した値は決定されていない。一方、わが国では中和法が繁用されているが、肉眼による滴定終了の判定、特に着色した果汁においては推定の域を出ず、疑義が持たれる。同様な問題は、近年、藤原ら⁹⁾ や

穴戸ら²⁷⁾ によって着色果汁を有するトマトやイチゴの品質評価において改めて指摘されている。

農林水産省ぶどう育種指定試験事業では、福岡および山梨県の両試験地において、電位差法による酸含量²⁴⁾ および電気化学法による酸含量^{14),25)} 測定法が開発された。特に電気化学法については、ブドウ育種試験における交雑実生果実の酸含量測定迅速・高精度化を目的として、福岡の試験地が主導的に実用化した⁷⁾。すなわち、箴島ら²⁰⁾ による電気化学理論を基礎に不二電機社との試作機の共同開発を経て、富士平工業社によるアシライザーモデル 1~5G シリーズの市販化に至った。最終版のモデル 5G は日本園芸農業協同組合連合会による認定を受け、日園連式ブドウ用酸度計として流通現場や一部の研究機関において使用されている。

しかし、ブドウ果汁の酸含量測定法について、わが国の公的なブドウ調査基準^{15),28)} におけるアルカリ滴定操作の規定はいまだ明確ではなく、また、電気化学法についても迅速かつ高精度分析法としての理解は十分ではない。

そこで、本研究では過去数十年に亘って国内外で行わ

れてきたブドウ果汁の酸含量測定法についての総括的な議論を行うために、アルカリ滴定分析における当量点について中和法および電位差法を用いて比較・検証するとともに、電気化学理論を用いた酸含量測定法についても再考証した。

材料および方法

試験 1 : アルカリ滴定分析

1998年に園芸研究所に栽植しているブドウ9品種('Alden', 'Buffalo', 'Campbell Early', '巨峰', 'Portland', 'ルビー・オクヤマ', '翠峰', 'Steuben', '陽峰')を供試した。品種当たり2~3果房を用い、各房から任意に20果粒採取してひとまとめにして分析試料とした。'Campbell Early'および'Steuben'は未熟果を、その他の品種は成熟果をガーゼをろ過材として圧搾し、供試液を得た。糖度は屈折糖度計によって測定した。アルカリ滴定では、試料5mLに脱イオン水20mLを加えて5倍に希釈した後、スターラーで攪拌しながら1%フェノールフタレイン溶液を指示薬として0.1規定水酸化ナトリウムで滴定し、pH変化をpHメーター(東亜電波工業製 HM-20S)で観測した。得られた観測値から滴定曲線を作成し、さらに単位水酸化ナトリウム当たりのpH値の変化量(pH/mL)を算出する一次微分解析を行い、pH/mLの極大値を当量点として求めた。滴定操作における測定誤差を最小限にするため、1試料につき3反復行うアルカリ滴下量が同一であることを常に確認した¹⁹⁾。酸含量(%、w/v)を求める計算では、0.1規定水酸化ナトリウム1mLに相当する酒石酸換算係数(=0.0075g)を適用した²⁰⁾。

試験 2 : 電気化学分析

2000年に園芸研究所に栽植しているブドウ樹から成熟度の異なる果粒を採取し、10果粒を1分析単位として総計136単位を供試した。電気化学分析は箴島¹⁹⁾の方法に従って行った。すなわち、搾汁後、試料0.1mLに脱イオン水30mLを加えて300倍希釈とし、25±0.1℃の恒温条件下で導電率($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)を測定した。反復は1分析単位当たり2回とした。導電率の測定には富士平工業社製のマルチコンダクトメーターMC-86を、電極には富士平工業社製の輝白金板電極セル1×1.5cm(セル定数、 $\theta=1.090\text{cm}^{-1}$)を、温度調節にはヤマト科学社製の電子冷熱装置BD-16およびBF-21を使用した。測定用水には、導電率 $2.0\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下の脱イオン水を用いた。なお、導電率測定と並行して電位差滴定(当量点pH7.8)による酸含量の測定を行い、実測した導電率値との回帰関数の適合性(説明変数:導電率, 目的変数:酸含量)について統計検定を行った。

結果および考察

アルカリ滴定では、酢酸鉛法、中和法および電位差法の三法が知られている。酢酸鉛法では無機のリソ酸塩まで測定するため、実際の果汁分析では真の酸含量値よりも高く計測される点が問題である²⁰⁾。中和法および電位

差法では、リン酸塩は約50%しか滴定しないので真の酸含量値に近似する測定値が得られる¹⁹⁾。本実験では、分析の開始から終了までのpH変化を逐次観測し、中和法と電位差法の違いによる酸含量値の比較を行った。'巨峰'の果汁5倍希釈溶液の滴定曲線および一次微分曲線を第1図に示した。

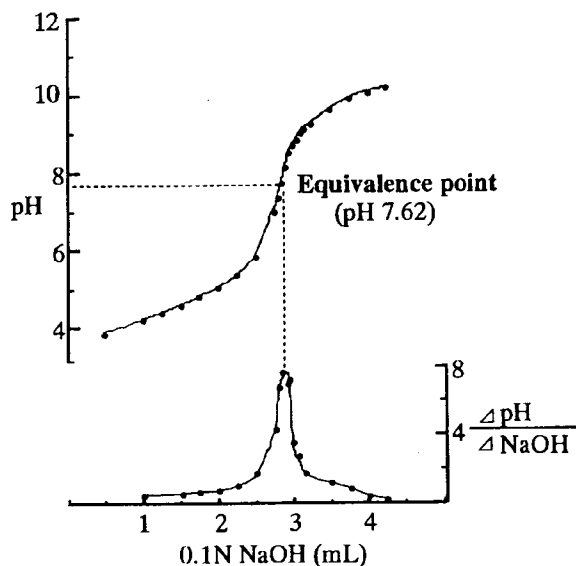


Fig. 1

'巨峰'の酸含量について、中和法では被検液の赤変(pH8.47)から計算すると0.45%であったのに対し、電位差法では一次微分曲線の変曲点から当量点はpH7.62と読み取られ、0.42%であった。同様にして、他の品種についても中和法と電位差法による酸含量値の比較を行った(第1表)。電位差法に比べて中和法では酸含量が常に高く測定され、両法間の偏差値の変異幅は0.02~0.05であり、平均0.03であった。この偏差は、pH7.6付近に当量点がある'ルビー・オクヤマ'および'陽峰'において顕著であり、0.05と大きかった。

中和法では、pH指示薬であるフェノールフタレインの赤変点(pH8.3付近)を指標に滴定することが原則であるが、一般には被検液が薄桃色(pH8.4)を越えて桃色(pH8.8)を呈するまで滴定することが多く(第2図A)、測定者の判定誤差による当量点変動は大きいと見積られる。さらに、第2図Bに示したように、果汁中にアントシアニン色素を多量に溶出する一部の栽培および野生ブドウでは滴定終了の判定が極めて困難であり、推測による判定誤差は大きくなる。本実験においても、着色果汁を呈する'Alden', 'Buffalo'および'Campbell Early'では、滴定終了近くで被検液が暗茶色となり、中和法の判定基準²¹⁾であるマンセル式スタンダードカラーの5YR7/8~2.5YR6/12あるいは、リッジュー:カラースタンドのCream- BuffからPink- Buffに変わる点を肉眼判定することは不可能であった。このため、被検液のpH値が8.4を呈した時点をもって滴定終了とした。また、これらの品種では、脱イオン水による希釈率を10倍および20倍としても正確に赤変点を肉眼判定することは困難であった(データ未

Table 1. Comparison of titratable acidity of juice in grape cultivars determined by phenolphthalein titration (A), potentiometric titration (B) and electrochemical measurement (C).

Cultivar	°Brix	Titratable acidity (% as tartaric acid)				Deviation		
		A (EP) ¹⁾	B (EP) ¹⁾	C ³⁾	(SC) ²⁾	A-B	A-C	B-C
Alden	16.8	0.48 (8.49)	0.46 (7.86)	0.45 (145.6)		0.02	0.03	0.01
Buffalo	17.6	0.61 (8.49)	0.58 (7.98)	0.58 (163.6)		0.03	0.03	0
Campbell Early	12.8	1.31 (8.45)	1.28 (7.73)	1.26 (256.9)		0.03	0.05	0.02
Kyoho	19.0	0.45 (8.47)	0.42 (7.62)	0.40 (138.3)		0.03	0.05	0.02
Portland	12.4	0.35 (8.45)	0.32 (7.79)	0.32 (127.9)		0.03	0.03	0
Ruby Okuyama	14.0	0.45 (8.45)	0.40 (7.62)	0.41 (140.3)		0.05	0.04	0.01
Suiho	17.0	0.32 (8.47)	0.29 (7.75)	0.29 (123.8)		0.03	0.03	0
Steuben	15.4	0.95 (8.48)	0.92 (7.79)	0.90 (207.3)		0.03	0.05	0.02
Yoho	22.0	0.54 (8.41)	0.49 (7.61)	0.50 (152.6)		0.05	0.04	0.01
Mean		8.46	7.75			0.03	0.04	0.01

1) Equivalence point: pH value

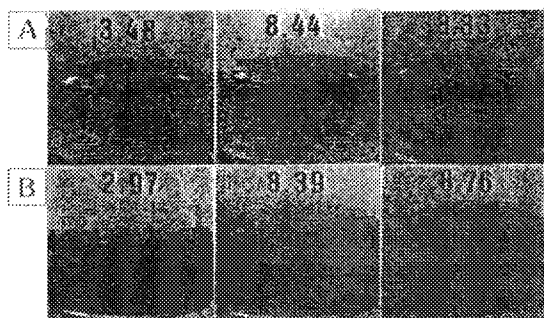
2) Specific conductance as expressed by $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 3) $y = 0.00729 \times \text{SC} - 0.6125$ (y : titratable acidity, as % tartaric acid)

Fig. 2

掲載)。

電位差法によって解析した当量点の変異は pH7.61~7.98 であり、平均 7.75 であった (第 1 表)。電位差法によるブドウ果汁の当量点については、国際的には欧州の pH7.0¹⁶⁾ とアメリカ合衆国の pH8.2²¹⁾ が代表的であるが、両 pH 値とも設定の理論的根拠が不明である。pH7.0 は、強酸-強塩基および弱酸-弱塩基の場合にのみ用いられる当量点の値である³⁾ が、ブドウ果汁の場合は弱酸-強塩基の関係となるので適切ではない。一方、Lott and Barrett¹²⁾ は、ブドウ 'Concord' の滴定曲線の解析において当量点は pH7.5 と判定し、さらに滴定終了時の pH 値が 8.3 以上となる中和法は過剰滴定であると指摘している。同様な解析から、白石²⁴⁾ は 'Campbell Early' 7.6, 'Delaware' 7.7, '甲州' 7.8, 'ネオ・マスカット' 7.8 と報告している。電位差法における当量点について、他の果実に関するわが国での研究事例では、カンキツ類 pH7.8~8.0¹³⁾、リンゴ pH8.0¹⁴⁾、トマトおよびイチゴ pH8.0⁹⁾ である。これらの事実から、電位差法における果実類の当量点は一般に pH7.5~7.9 の範囲にあると報告した Roberts²¹⁾ の知見の正当性を支持できる。

Sinclair²⁶⁾ によれば、緩衝作用の強いカンキツ果汁の当量点は純粋なクエン酸溶液と異なり、フェノールフタレイン変色域 (pH8.30~10.0) より低い pH 領域にあることが化学量論的に証明されている。クエン酸に加えて酒石酸やリンゴ酸などの多塩基性酸を多く含むブドウ果汁も緩衝作用が強い^{24,10)} ため、カンキツ果汁と同様に、

当量点は pH8.3 よりも当然低くなるのが推察される。事実、本実験において、7.6~7.8 の pH 領域における電位飛躍 (pH/mL) は大きく、一次微分曲線も鋭敏な傾きを示していた。従って、電位差法によるブドウ果汁のアルカリ滴定では、pH7.8 を通過するまでアルカリ規定液を滴下すればよいことになる。

以上の知見を総括すると、ブドウ果汁のアルカリ滴定については、中和法は理論的にも分析精度においても問題があるため、電位差法が適切であると結論できる。しかしながら、電位差法によるアルカリ滴定では、分析操作に労力と熟練を要するばかりでなく、試薬の力価変動にも十分な注意を払わねばならず、研究室や生産現場での迅速かつ高精度な分析は困難である。そこで、箄島¹⁹⁾ は、電位差法によるアルカリ滴定に代わる分析法として、強電解質共存下で有機酸から解離した水素イオン濃度 (活量) の微小変化を官能以上の感度で計測し得る電気化学分析法を開発した。本法による測定誤差は有機酸換算 $\pm 0.02\%$ であり、電位差法と同程度とみなしうる。測定理論は、試料を適度に希釈した被検液の示す導電率 (X , $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$) と酸含量 (Y , %有機酸) との間に極めて強い正の相関関係、すなわち、 $Y = aX + b$ の式が成立することを基礎としている。ここで、 a は測定しようとする有機酸の第 1 解離定数に支配される定数であり、 b は試料中の強電解質濃度によって決まる定数である。

供試果実 136 単位について、実測した導電率と電位差滴定 (当量点 = pH7.8) から算出した酸含量との関係式を求めた (第 3 図)。得られた回帰式 ($Y = 0.02998X - 0.5583$, $r = 0.994$) は、酒石酸換算 0.21~3.40% の遊離有機酸を含むブドウ果汁について 1% 水準で有意な統計的適合性が認められた。

電気化学分析法では、アルカリ滴定と比べて、測定者の熟練度ならびに果汁試料の着色程度とも無関係に測定できる点が特に優れている。分析所要時間はアルカリ滴定の 1/3 以下¹⁴⁾ であり、また、カンキツ⁹⁾、イチゴ²⁷⁾ およびトマト⁸⁾ で実証されているように、本法の適用は公的研究機関での酸含量測定に推奨されている。

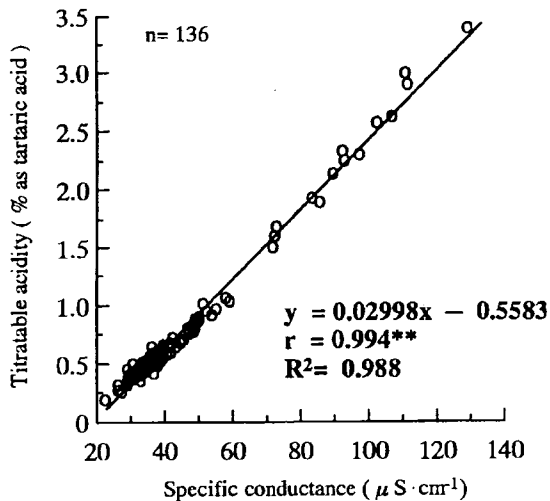


Fig. 3

本実験では、導電率測定用の電極材として輝白金板 (Pt-bright)¹⁹⁾ を用いた。Pt-bright 電極の応答所要時間は約零秒であり、30分以上の連続測定、硝酸や洗剤による洗浄、滅菌などの操作に伴うセル定数の変動はない。さらに、果汁中に多種含まれるコロイド性高分子による電極表面の被膜形成が起こりにくい特性を有し、保守管理上特に問題がない。一方、市販の白金黒付白金板 (Pt-Pt) 電極では、応答に1分以上要し、10分以上の連続測定では、前記した吸着に起因する被膜形成によって測定値の変動現象が認められる点が大いなる問題である。箄島¹⁹⁾ によれば、輝白金板電極のセル定数変動の標準偏差は0.005と化学量論的に無視しうる程度であるため、本法による回帰式の修正は5年間不要であったと報告している。

一般に市販されているブドウ用酸含量測定機器 (以下、酸度計と略す) の中で、日園連式ブドウ用酸度計アシライザー・モデル5G (富士平工業社製) は、山梨県果樹試験場ぶどう育種指定試験地における望月の研究¹⁴⁾ を基礎に開発されている。本酸度計に内蔵されている直線回帰式は、 $Y = 0.00729X - 0.6125$ ($r = 0.995$) であり、酒石酸換算0.1~3.5% (当量点 = pH7.8) の遊離有機酸を含むブドウ果汁について1%水準で有意に適合する。本酸度計は携帯型なので、場所を選ばずに10mL程度の小容量の試験管を用いて迅速な測定が実施できる。また、測定される導電率値の誤差変動に最も影響を及ぼす因子は被検液の温度変化である¹⁹⁾ が、本酸度計は、自動温度補正回路を有しているため、実際面での運用において支障がないよう配慮されている。測定に際しては、試料0.1mLに0.01Mイミダゾール水溶液6mLを加えた (60倍希釈) 後、機器付属の電極で測定する。岡山ら¹⁷⁾ によれば、イミダゾールは極めて水溶解性が高い有機弱塩基であり、低希釈倍率では解離度が低下する有機酸の電導性を著しく改善し、電気化学法による高精度の酸含量測定を可能にすると報告されている。

そこで、本研究では、上記したブドウ用酸度計の適用性について、直線回帰式の再検証を行った。試験1で供試した9品種 (第1表) のブドウ果汁を用い、試料0.5mL

に0.01Mイミダゾール水溶液を加えて計30mLとし、25 ± 0.1℃の恒温条件下で導電率を試験2に準じて測定した。得られた導電率値 (140.3~256.9 μs·cm⁻¹) を用いて望月の回帰式¹⁴⁾ から酸含量を算出し、中和法および電位差法による酸含量との偏差を比較した (第1表)。中和法との偏差は0.03~0.05であり、平均0.04であった。この偏差は、滴定終了の判定をpH8.4 (薄桃色) 以上で行った場合はさらに拡大すると予測される。一方、電位差法との偏差は0~0.02で小さく、平均0.01の偏差内であり、トマト¹⁸⁾ やカンキツ¹⁹⁾ と同様に良好な一致性が認められた。すなわち、本酸度計の表示値は、電位差法によって実測されるアルカリ置換可能水素イオン濃度に相当すると結論でき、品種比較や育種実生調査におけるブドウ果実品質の簡易高精度測定法として推奨できる。ただし、留意点として、希釈水溶液に用いるイミダゾールは溶液状態での長期貯蔵において電気化学的に不安定な性状を呈する¹⁹⁾ ため、分析点数分の薬液を使用直前に調整して使いきることが肝要である。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、アルカリ滴定および電気化学分析操作について懇篤なる御指導を賜りました元九州大学教授箄島豊先生に謹んで感謝の意を表す。また、分析機器の貸与並びにアシライザー開発の経緯について種々御助言を頂いた元指定試験地主任白石眞一博士に感謝申し上げる。

引用文献

- 1) AMERINE, M. A. and C. S. OUGH (1980) Methods of analysis of musts and wines. John Wiley & Sons, NewYork: 341.
- 2) AMERINE, M. A., H. W. BERG, R. E. KUNKEE, C. S. OUGH, V. L. SINGLETON and A. D. WEBB (1979) Technology of Wine Making AVI Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut: 77 - 139.
- 3) 浅田誠一・内出 茂・小林基宏 (1988) 図解とフローチャートによる定量分析. 技報堂出版: 40 - 42.
- 4) BOULTON, R. (1980) The general relationship between potassium, sodium and pH in grape juice and wine. Amer. J. Enol. Vitic., **31**: 182 - 186.
- 5) BROOKSM, S. J., J. N. MOORE and J. B. MURPHY (1993) Quantitative and qualitative changes in sugar content of peach genotypes [Prunus persica (L.) Batsch.]. J. Amer. Soc. Hort. Sci. **118**: 97-100.
- 6) CHETELATH, R. T., J. W. DEVERNA and A. B. BENNETT (1995) Effects of the Lycopersicon chmielewskii sucrose accumulator gene (sucr) on fruit yield and quality parameters following introgression into tomato. Theor. Appl. Genet. **91**: 334 - 339.
- 7) 福岡県農業総合試験場園芸研究所ぶどう育種指定試験地 (1996) 各試験地における研究業績. 指定試験

- 事業70周年記念誌資料編 農林水産技術会議事務局：194 - 199.
- 8) 藤原孝之・磯崎真英・小西信幸・坂倉 元(2000) 電気伝導度法によるトマトおよびイチゴ果汁の遊離有機酸濃度の測定. 日食工誌 **47** : 227 - 232
- 9) 伊庭慶昭(1987) カンキツの調査方法. 農林水産省果樹試験場興津支場編 : 5 - 12.
- 10) ILAND, P. G. and B. G. COOMBE(1988) Malate, tartrate, potassium, and sodium in flesh and skin of Shiraz grapes during ripening: concentration and compartmentation. Amer. J. Enol. Vitic. **39** : 71 - 76.
- 11) 駒村研三・壽松木 章・福本將志・加藤公道・佐藤雄夫(2000) リンゴ園における長期窒素施肥の生育, 収量および果実品質に及ぼす影響. 園学誌 **69** : 617 - 623
- 12) LOTT, R. V. and H. C. BARRETT (1967) The dextrose, levulose, sucrose, and acid content of the juice from 39 grape clones. Vitis **6** : 257-268.
- 13) 松本明芳・白石眞一. 1977. カンキツの有機酸に関する研究(第1報) 果実有機酸分析法の検討. 福岡園試報B(園芸) **15** : 1 - 17.
- 14) 望月 太(1989) ブドウ用携帯酸度計による果汁中の有機酸計測の実用化. 農業および園芸 **64** (7) : 847 - 852.
- 15) 農林水産省果樹試験場(1994) 育成系統適応性検定試験・特性検定試験調査方法. 農林水産省果樹試験場 : 117.
- 16) O. I. V. (1990) Acidite totale. Recueil des methodes internationales d'analyse des mouts. O. I. V. Paris : 155 - 156.
- 17) 岡山謙一・松本 清・山本正次・箆島 豊(1980) 電気化学的有機酸含量測定法に対する有機弱塩基(イミダゾール, 2-アミノピリジン)水溶液系の導入. 日食工誌 **27** : 179 - 182.
- 18) 大田英明・清水義昭・河野澄夫・早川 昭・渡辺敦夫・木村 進(1980) 電気伝導度測定法による加工用トマトの有機酸含量の計測. 日食工誌 **27** : 354 - 357.
- 19) 箆島 豊(1981) 食品中の有機酸含量及び食塩含の電気化学的測定. 日食工誌. **28** : 608 - 613.
- 20) 箆島 豊・松本 清・岡山謙一・沢村正義・中島正利・橋永文男・白石眞一・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. 日食工誌. **23** : 262 - 267.
- 21) ROBERTS, W. L. (1935) Report on pectic and electrometric titration acidity. J. Assoc. Offic. Agric. Chem. **18** : 599 - 602.
- 22) 佐藤 裕・山川 理(1989) 生食用イチゴ果実の品質評価と選抜法. 野菜茶試研報 **D2** : 19 - 27.
- 23) SHAW, D. V., R. S. BRINGHURST and V. VOTH. (1987) Genetic variation for quality traits in an advanced-cycle breeding population of strawberries. J. Amer. Soc. Hort. Sci. **112** : 699-702.
- 24) 白石眞一(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. 園学要旨昭和50春 : 120 - 121.
- 25) 白石眞一・角 利昭(1975) 果汁遊離酸の簡易測定法の検討. 園学要旨昭和50春 : 118 - 119.
- 26) SINCLAIR, W. B. (1961) Organic acids and buffer properties. The Orange. California Univ. Press : 161 - 190.
- 27) 穴戸良洋・熊倉裕史・佐藤 俊・内海敏子(1991) イチゴの糖・酸度の簡易測定法. 東北農業研究 **44** : 277.
- 28) 山梨県果樹試験場(1993) 平成4年度種苗特性分類調査報告書(ブドウ). 山梨県果樹試験場 : 20