

ウメ及びカボスの品質保持に及ぼすエチレン・アセトアルデヒド除去剤とフィルム密封包装の効果

誌名	園藝學會雜誌
ISSN	00137626
著者	箴島, 豊 和田, 浩二 伊東, 裕子
巻/号	55巻4号
掲載ページ	p. 524-530
発行年月	1987年3月

ウメ及びカボスの品質保持に及ぼすエチレン・アセトアルデヒド 除去剤とフィルム密封包装の効果¹

箴島 豊・和田浩二

九州大学農学部 812 福岡市東区箱崎

伊東裕子

宇部短期大学家政学科 755 宇部市文京町

Effects of Ethylene-Acetaldehyde Removing Agent and Seal-Packaging
with Plastic Films on the keeping Quality of Mume (*Prunus
mume* Sibe. et Zucc.) and Kabosu (*Citrus sphaerocarpa
hort. ex Tanaka*) Fruits

Yutaka OSAJIMA and Kouji WADA

Faculty of Agriculture, Kyushu University, Higashi-ku, Fukuoka 812

Hiroko Ito

Department of Home Economic, Ube Junior College, Bunkyo-cho, Ube 755

Summary

A simple CA storage method using both ethylene-acetaldehyde (E·A) removing agent and seal-packaging with plastic film bags was applied to mature-green Japanese apricot (Mume) (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.) and green Kabosu fruits (*Citrus sphaerocarpa* hort. ex Tanaka). The effects of each gas level in the seal-packaged bag (ethylene, acetaldehyde and carbon dioxide) on the keeping quality and physiological injury were examined by using the film properties as parameter.

(1) Mature-green Mume could be stored at 20°C for more than 9 days by this method.

(2) The physiological injury on mature-green Mume increased remarkably at a carbon dioxide level of about 20% and occurred in almost all fruits at higher than 25%. Whereas in the presence of E·A removing agent, the physiological injury was suppressed remarkably and the ratio of injured fruits was 0-4% at a carbon dioxide level below 25%.

(3) When green Kabosu fruits were stored at 5°C by this method, degreening and the physiological injury were not detected for more than 4 months.

(4) The physiological injury on Kabosu fruits increased remarkably at an acetaldehyde concentration above 2 ppm and reached 100% at 10 ppm.

(5) The level of carbon dioxide in seal-packaged bag had a significant influence on ethylene and acetaldehyde production, and it was determined by both the respiration of fruit and the gas permeability of film.

緒 言

エチレンは植物の老化ホルモン(1)として知られ、最

¹ 1986年7月18日 受理

エチレン・アセトアルデヒド除去剤の開発とその利用に関する研究. 第2報.

近ではクリマクテリック果実のみならず広く植物体によって産生(4)されることが報告されている。一方、アセトアルデヒドは生鮮果菜類の低温(8)・CA貯蔵(5,6,7)、特に高炭酸ガス(低酸素)条件下で発生し、植物体に致命的な障害を及ぼすと考えられる。

エチレンの示す幅広い生理活性を利用しようとする試

みは、研究、実用の両面から多くの注目を集めている。果実類の追熟促進、催色、摘果等を目的としたエチレン発生剤の開発は順調に進み、すでに実用化されている。これに比べて実用的なエチレン除去剤の開発とその利用技術の確立は、品質劣化防止（鮮度保持）はもとより、熟度の進んだ高品質農産物の供給を可能にするものとして期待されているにもかかわらず現在も遅々として進んでいない。一方、プラスチックフィルム密封包装(2, 3, 6)は簡易 CA 貯蔵法に属し、青果物の鮮度保持に有効と考えられ、一部実用化されているが、条件設定が難しく、わずかなガス濃度変化で大きな生理障害を生じる致命的な欠点を有している。

著者らは前報(10)において、安全で高いエチレン除去能をもち、しかも取り扱いやすく低コストの標品の開発を行った。本標品は代謝異常産物であるアセトアルデヒドをもエチレンと同様に除去しうる。

本研究ではこのエチレン・アセトアルデヒド除去剤とプラスチックフィルム密封包装を併用する簡易 CA 貯蔵・流通技術の確立を目的とし、各種プラスチックフィルムの特性と袋内炭酸ガス、エチレン、アセトアルデヒド濃度及び鮮度保持、生理障害抑制効果の関係について一連の検討を行ったので報告する。

材料及び方法

1. エチレン・アセトアルデヒド除去剤(10)

著者らの開発した標品（以後 E・A 除去剤と略記する）を用いた。すなわち、粒状活性炭を臭素酸ナトリウムと希硫酸を用いて一定条件下で反応処理した後、加熱乾燥した。本標品のエチレンに対する最大処理能は 27 ml/g であった。また、エチレンとの反応生成物はジブロモエタン (1, 2-dibromoethane) であるが、この物質は標品内に強く保持され漏出ししない。すなわち、最大処理能以上のエチレン (50 ml/g) で処理した E・A 除去剤 10 g を 130 ml 容共栓三角フラスコに入れ、室温、50°C 及び 100°C に 4 時間保ち、その上面ガス（ヘッドスペースガス）0.5 ml を経時的にガスクロマトグラフィー (FID, PEG 6000) に供した。その結果、どの温度条件においてもジブロモエタンはもとより、エチレンに由来するピークは全く検出されなかった。

2. 試料

ウメ (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.): 市販緑熟果を用いた。ウメ 1 kg (57~58 個) 及び E・A 除去剤 (20 g) をポリエチレンフィルム袋に入れ輪ゴムで密封し、20°C で貯蔵した。

カボス (*Citrus sphaerocarpa* hort. ex Tanaka):

大分県竹田市農協より入手した出荷用カボス緑果を用いた。カボス 2 kg (約20個) 及び凝縮水除去用紙製シート 1 枚、E・A 除去剤 10 g をポリエチレンフィルム袋に入れ密封した。各試験区とも 10~16 袋を一定期間 5°C で貯蔵した後、無作為に 1 袋を抽出して分析に供した。

3. ヘッドスペースガス濃度の測定

ポリエチレンフィルム袋内のヘッドスペースガスを一定量採取してガスクロマトグラフィーに供した。

エチレン：前報(10)に準じた。アセトアルデヒド：カラムは 25% PEG 6000/simalite 60~80 mesh (2 m×4 mm φ, ガラス製), キャリヤーガスは N₂ 40 ml/min, カラム温度は 85°C とした。検出器は FID を用いた。炭酸ガス：カラムは Silicagel 60~80 mesh (2 m×4 mm φ, ガラス製), キャリヤーガスは He 40 ml/min, カラム温度は 85°C とし、検出器は TCD を用いた。

4. 緑果率、腐敗率の算出

ウメ及びカボスの緑果率、腐敗率はそれぞれ試料 1 袋中の全果に対する緑果、腐敗果の比率で表した。

緑果の判定は、日本園芸植物標準色票(11)を基準として行った。

結果及び考察

1. ウメの常温貯蔵

メーカー、製造法、フィルム厚、加工法の異なる 9 種類のポリエチレン袋を用いて貯蔵実験を行った。第 1 表に本実験に用いたフィルムの特性を示した。H 3 及び SC は中圧法・高密度タイプ、SA と SB はそれぞれ高圧法及び中圧法による低密度タイプである。H 3, SC に防曇加工を行った HD, SD の場合、ガス透過性において前者は未処理のものより減少し、後者は増加した。EVA はポリエチレンに酢酸ビニルを加えた樹脂で、ガス透過性は高くなっている。

各フィルム製袋にウメの緑果 1 kg を入れ密封したの

Table 1. Properties of plastic films.

Film	Thickness (μm)	Gas permeability (ml/m ² ·24hr·atm)	
		O ₂	CO ₂
HD	30	3,300	11,000
H 3	30	4,120	12,700
EVA	30	4,950	15,800
SA	30	4,350	12,500
SB	30	5,250	12,700
SC20	20	5,700	17,200
SC30	30	3,980	13,600
SC50	50	2,800	11,500
SD	30	4,060	15,000

Table 2. Gas concentrations and qualities of Mume fruits in sealed films after storage for 9 days at 20°C.

Film	Control				E·A removing agent ² added			
	C ₂ H ₄ (ppm)	CO ₂ (%)	Green fruits (%)	Injured fruits (%)	C ₂ H ₄ (ppm)	CO ₂ (%)	Green fruits (%)	Injured fruits (%)
HD	59.4	29.0	97	100	37.8	24.6	58	0
H3	32.8	23.5	63	38	2.7	19.3	75	0
EVA	98.3	17.3	65	0	57.4	14.0	65	0
SA	237.9	17.1	60	12	42.1	17.2	67	0
SB	150.2	16.6	63	2	27.7	17.0	73	0
SC20	257.8	13.0	62	9	91.7	11.6	70	0
SC30	113.5	20.0	86	62	3.4	16.5	86	0
SC50	34.7	30.4	100	100	14.7	24.1	100	4
SD	108.3	17.5	81	14	18.5	19.3	100	9

² E·A removing agent : ethylene-acetaldehyde removing agent

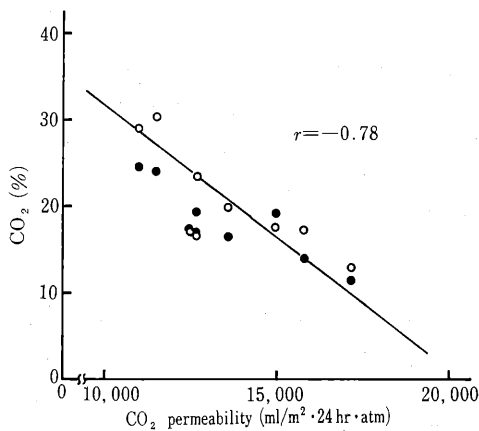


Fig. 1. Correlation between CO₂ permeability of films and CO₂ concentration in sealed films packed with Mume fruits and E·A removing agent (●) or no agent (○), after storage for 9 days at 20°C.

ち、20°C の恒温室で9日間貯蔵した。E·A 除去剤添加区、対照区における袋内ガス濃度（炭酸ガス、エチレン）及び1袋中の緑果率、障害果率を第2表に示した。並行した開封実験区のウメは貯蔵2日目には完全に黄化した。

呼吸、代謝に果実の個体差がないと仮定した場合、袋内の炭酸ガス濃度差は各フィルムの特性によって生じる。ウメ密封袋内の炭酸ガス濃度と使用フィルムの炭酸ガス透過性の関係を第1図に示した。両者間には有意の相関関係が認められた。しかし、E·A 除去剤添加区では対照区に比べて低濃度傾向を示したことは注目される。

対照区のエチレン濃度は貯蔵5日目（10~20 ppm）から急増し、9日目には30~250 ppm となり、フィルム

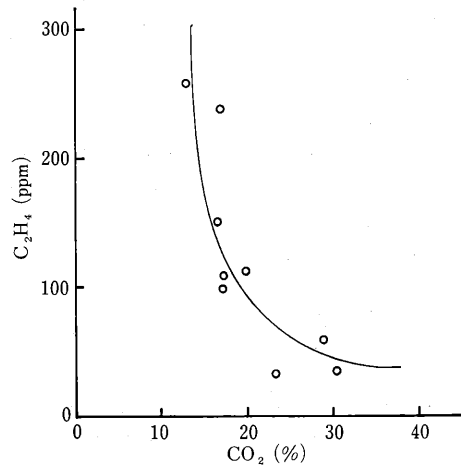


Fig. 2. Effect of CO₂ concentration on C₂H₄ production. Gas concentrations in sealed films packed with Mume fruits without E·A removing agent were measured.

種類間で大きな差を生じた。9日目における対照区のエチレンと炭酸ガス濃度間には第2図の関係がみられ、エチレン生成が炭酸ガスによって指数関数的に抑制されることが明示されている。E·A 除去剤添加の場合、その効果は明らかで5日目には微量のエチレンが検出されただけでなかった。しかし9日目には3~90 ppm の残存量を示した。この残存エチレン量と炭酸ガス濃度の関係は第3図に示したように炭酸ガス濃度20~22%で最少となった。これより低濃度炭酸ガス環境下ではエチレン生成が大であるために、また高濃度環境では障害果に基づくエチレンの多量発生故に残存エチレン量が多くなったものと考えられる。

生理障害、すなわち果皮に褐色斑点を生じて腐敗に至る障害の発生は、E·A 除去剤の添加によって激減した。障害果発生率と袋内炭酸ガス濃度の間には第4図の

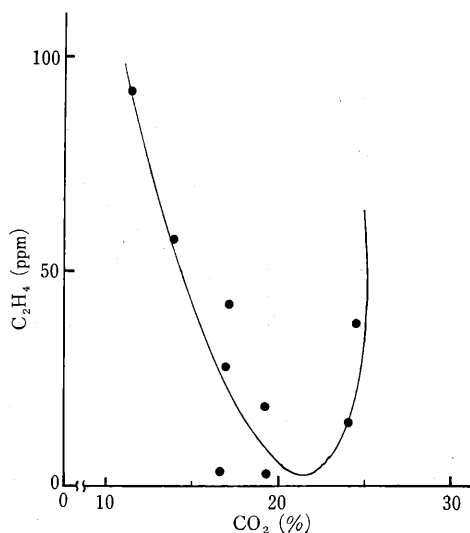


Fig. 3. Relationship between CO₂ and C₂H₄ concentrations in sealed films packed with Mume fruits and E·A removing agent, after storage for 9 days at 20°C.

関係がみられた。対照区 (—○—) の場合、障害果が急激に増加する炭酸ガス濃度は約 20% であった。E·A 除去剤添加区 (—●—) では、第 1 図に示すように袋内炭酸ガス濃度も低下する一方、障害果の発生率は炭酸ガス 25% 前後でも 0~4% と極端に小さく (対照区では 100%)、E·A 除去剤によるアセトアルデヒド除去効果が明瞭に示されている。

緑果率は HD を除くと E·A 除去剤の添加により上昇したが、緑色保持に対する効果は生理障害抑制ほど劇的でなかった。対照区においてはいずれのフィルムも 60% 以上の緑果率を示した。同一製造法でフィルム厚が異なる SC 20, 30, 50 の場合、緑果率はエチレン濃度と負相関 ($r = -1.00$) を、炭酸ガス濃度と正相関 ($r = 0.97$) を示しているが、製造法、加工法が異なると一定の傾向を示さず、どちらかといえばエチレン濃度 ($r = -0.60$) よりも炭酸ガス濃度 ($r = 0.79$) に依存する傾向がみられた。これに対して、E·A 除去剤添加区では炭酸ガス濃度が多いフィルム区で対照に比べ減少しているにもかかわらず緑果率は大きくなっており、エチレン除去の効果が示されている。すなわち、緑果率と炭酸ガス濃度との間には相関が認められなかった ($r = 0.26$)。

以上の結果から明らかなように、本除去剤を用いると従来の CA 貯蔵の常識を超えた高炭酸ガス濃度下での貯蔵が可能であり、しかも短期間では常温下での鮮度保持、すなわち流通過程での品質劣化防止が可能となる。しかしながら、青ウメの貯蔵に適したフィルムが H 3

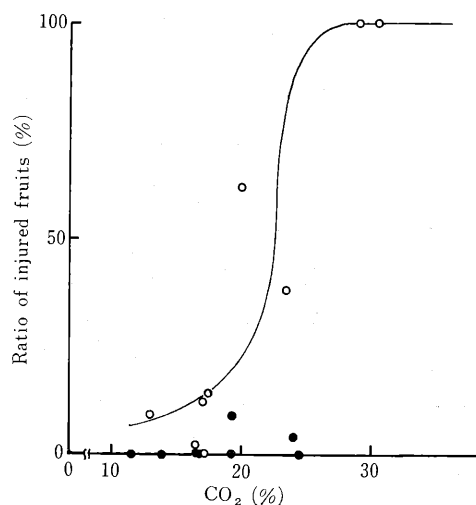


Fig. 4. Relationship between CO₂ concentrations and ratio of physiological injury of Mume fruits in sealed films packed with E·A removing agent (●) or without agent (○), after storage for 9 days at 20°C.

と SC 30 のわずか 2 種であったことから明らかなように、本技術の実用化にはフィルムの選択が重要であり、しかもフィルムの適性判断がガス透過性だけでなく、他の因子をも含めてなされなければならないことは注目に値すると思われる。なお、本実験で SC 50 は全果緑色であったが、57 個中 2 個に、わずかとはいえ障害がみられたことから実用上は SC 30 を最適とし、H 3 がこれに次ぐとする。

青ウメの常温 (22°C) 貯蔵を行った宮崎 (6) の場合、青ウメ 0.4 kg をポリエチレン袋に密封し酸素濃度を 4~5% 以下に保つことにより、追熟の開始 (鮮度保持期間) を無包装区 (3~4 日で黄化) より 2 日程、またこれにエチレン除去剤を併用すればさらに 2 日程度延長し得ると報告している。この実験では過マンガン酸カリウム製剤という非実用的なエチレン除去剤を用い、さらにウメの量が少なく、また用いられたフィルムも限られたものではあるが、本実験と同様の結果を得ており、本実験結果と併せて実用化に資するところ大と考える。

2. カボスの貯蔵

カボス緑果約 2 kg を 6 種のフィルム製袋に密封し、5°C に貯蔵した。貯蔵 76 日目に開封し、E·A 除去剤の交換と腐敗果の除去を行った。袋内の炭酸ガス、エチレン及びアセトアルデヒド濃度の貯蔵 23, 54, 79, 115 日目における測定値を第 3 表に示した。炭酸ガス発生量 (袋内炭酸ガス濃度) はウメに比べ低かった。フィルム

Table 3. Concentrations of CO_2 , CH_3CHO and C_2H_4 in sealed films packed with Kabosu fruits and E·A removing agent after storage at 5°C.

Storage time (days)	23			54			79			115		
	CO_2 (%)	CH_3CHO (ppm)	C_2H_4 (ppm)	CO_2 (%)	CH_3CHO (ppm)	C_2H_4 (ppm)	CO_2 (%)	CH_3CHO (ppm)	C_2H_4 (ppm)	CO_2 (%)	CH_3CHO (ppm)	C_2H_4 (ppm)
H 3 (30)	10.9	1.00	0	7.1	5.44	2.69	17.6	18.60	3.10	14.9	14.56	14.56
H 4 (40)	9.0	1.64	1.90	7.6	3.00	2.83	9.7	7.68	3.31	16.8	9.44	9.44
S C 25 (25)	5.9	0	2.70	—	8.32	—	6.5	4.76	0.90	5.9	2.60	2.60
S C 30 (30)	7.4	0.20	0.08	8.8	3.28	0.95	6.4	7.40	1.53	9.7	5.12	5.12
S C 35 (35)	10.7	1.88	0	9.3	—	—	—	8.64	3.17	16.8	11.36	11.36
S D (30)	6.9	2.16	0.08	7.0	—	—	—	8.32	1.08	7.7	3.40	3.40

の特性に由来する炭酸ガス濃度と、代謝異常産物であるアセトアルデヒドの間には第5図に示すような有意の正相関 ($r=0.88$) が認められた。高炭酸ガス濃度条件がアセトアルデヒドの発生を促していることが示されている。一方、第6図に示すように、エチレンはアセトアルデヒド濃度 2.5 ppm 以下ではほとんど検知されなかったが、2.5 ppm を境として急増し、その後アセトアルデヒド濃度が増大してもエチレン濃度は一定量 (3 ppm) で変化しなかった。

貯蔵 115 日目におけるアセトアルデヒド濃度と障害果率の関係を第7図に示した。アセトアルデヒド濃度が 2 ppm を超えると急激に生理障害や腐敗が生じ、8 ppm 以上では全果に障害を生じた。アセトアルデヒド量 2 ppm は炭酸ガス濃度 6% に相当し、ウメ (20%, 第4図) に比べて炭酸ガス耐性は小さい。

本実験結果とウメの障害果率と炭酸ガス濃度との関係 (第4図) を併せ考えると、炭酸ガス障害の発生を次のように説明できよう。高炭酸ガス下では TCA サイクルがスムーズに回転せず、蓄積したビルビン酸からアセ

トアルデヒドを生成し、これを体外に排出する。環境中アセトアルデヒド濃度が 2 ppm 以上に達すると果実は急速に生理障害を呈する。このとき、環境中のアセトアルデヒドを除去すれば高炭酸ガス下でも障害を生じない。したがって、高炭酸ガス下で多発する障害は直接的にはアセトアルデヒド障害と呼ぶべきであろう。

フィルム別のカボス低温貯蔵後の品質を第8図に示した。SC 25 (中圧法・高密度ポリエチレン, 25 μm 厚) が最も良結果を示し、4か月後でも80%が健全 (緑色) であり、20% にわずかなピットングが認められたものの腐敗果は皆無であった。翌年度の繰返し実験でも5か月以上の鮮度保持が可能であった。しかし同一種フィルムの SC 20 (20 μm 厚) では黄化が進み、SC 30 (30 μm 厚) では腐敗率が大きくなり、ガス透過率の差が明確に現れた。ウメの場合 SC 30 が最良であったのに比べ、カボスは炭酸ガス耐性が小さいことから、SC 30 よ

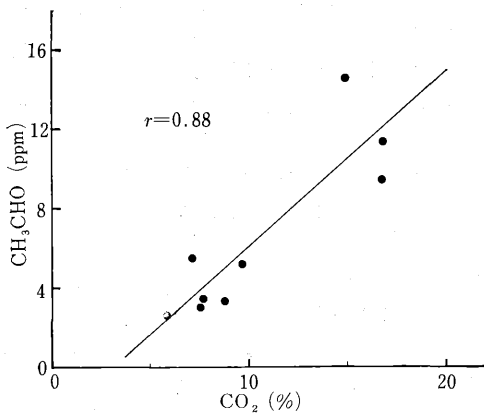


Fig. 5. Relationship between CO_2 and CH_3CHO concentrations in sealed films packed with Kabosu fruits and E·A removing agent, after storage for 54 and 115 days at 5°C.

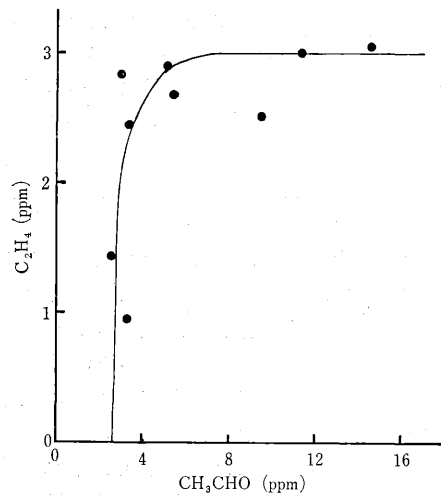


Fig. 6. Relationship between CH_3CHO and C_2H_4 concentrations in sealed films packed with Kabosu fruits and E·A removing agent, after storage for 54 and 115 days at 5°C.

りはガス透過性の大きい SC 25 が良い結果を示した。なお、本法による貯蔵 115 日目の緑色カボスは、貯蔵 0 日目 (9 月 22 日) に対し、搾汁率 80%、酸度 40%、全糖量 80% であった。

北川ら(3)によるスタチの貯蔵実験では、ポリエチレン袋 (20~30 μm 厚) に密封し、1~2°C に貯蔵することが蒸散防止、緑色保持に効果的であったとしている。しかし炭酸ガス濃度が 5% を超すとピッチング等の生理障害を生じ、本実験のカボス障害果発生炭酸ガス濃度 6

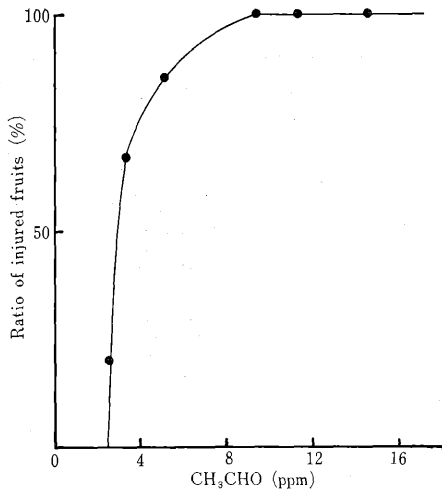


Fig. 7. Relationship between CH₃CHO concentrations and ratio of injured fruits in sealed films packed with Kabosu fruits and E·A removing agent, after storage for 115 days at 5°C.

% とほぼ一致していた。無包装カボスの低温貯蔵を行った郷田(9)によると、1°C では脱緑は抑制されたが低温障害を生じ、5°C では脱緑抑制効果は劣るが低温障害は抑制されたとある。これらの結果から、実用的な 5°C のフィルム密封貯蔵の場合生理障害が大いに懸念されたが、本実験で示したようにフィルムの選択と E·A 除去剤の併用により 4~5 月の脱緑及び生理障害抑制が可能であった。

本実験に用いた E·A 除去剤は水ぬれによりエチレンとの接触を断たれ、結果としてその除去能を低下する。現在、水ぬれ防止を目的として種々の表面処理、あるいは水蒸気に対して選択的バリアー性を持つ E·A 除去剤の包装材料の選択、製造を急いでいる。同時に本剤の反応機構の解明、さらには E·A 除去剤添加が炭酸ガス濃度を低下させる機構及び生理障害抑制機構の解明に向けて研究中である。

摘 要

E·A 除去剤とプラスチックフィルム密封包装を併用する簡易 CA 貯蔵法をウメ、カボスに適用し、炭酸ガス、エチレン及びアセトアルデヒド濃度と鮮度保持効果、生理障害抑制効果との関連性を、包装フィルムの性質をパラメータとして検討した。

1. ウメ緑果は本法によると 20°C、9 日以上の貯蔵が可能であった。
2. ウメの生理障害は炭酸ガス濃度約 20% 環境下から激増し、25% 以上では全果に障害を生じた。E·A 除去剤は生理障害を顕著に抑制し、25% 炭酸ガス濃度下に

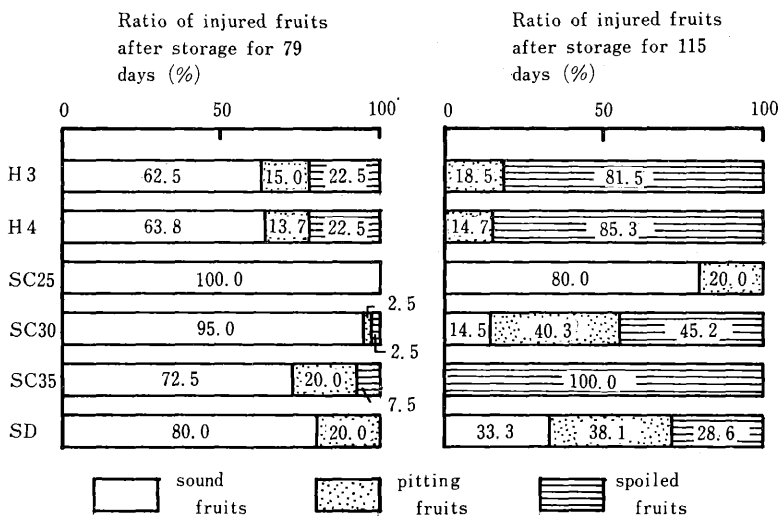


Fig. 8. Effect of films on quality of Kabosu fruits stored at 5°C.

においても障害の発生は0~4%であった。

3. 本法により低温(5°C)の貯蔵を行ったカボス緑果は4か月以上の脱緑抑制及び生理障害抑制が可能であった。

4. カボス緑果は袋内アセトアルデヒド濃度が2ppmを超えると急激に生理障害を生じ、10ppmでは全果に障害が発生した。

5. エチレン及びアセトアルデヒドの発生は密封袋内炭酸ガス濃度に影響された。この炭酸ガス濃度の高低は、対象青果物の呼吸量とフィルムのガス透過性によって決定された。

引用文献

1. 兵藤 宏. 1978. 果実の成熟(追熟)とエチレン. 化学と生物. 16: 217-227.
2. 石井 勝・大久保増太郎. 1984. 低温とポリエチレン袋密封包装によるニラの鮮度保持. 園学雑. 53: 87-95.
3. 北川博敏・川田和秀・樽谷隆之. 1982. スダチの貯蔵における温度, 包装, 予措の効果. 園学雑. 51: 350-354.
4. KUSUNOSE, H. and M. SAWAMURA. 1980. Ethylene production and respiration of postharvest acid citrus fruits and wase satsuma mandarin fruit. Agric. Biol. Chem. 44: 1917-1922.
5. LIDSTER, P. D., H. J. LIGHTFOOT and K. B. MCRAE. 1983. Production and regeneration of principal volatiles in apples stored in modified atmospheres and air. J. Food Sci. 48: 400-402.
6. 宮崎丈史. 1983. 青ウメの鮮度保持に及ぼす包装とエチレン除去の効果. 園学雑. 52: 85-92.
7. 村岡信雄・森 健・伊坂 孝・田村太郎. 1985. リンゴ果実の炭酸ガス障害. 第2報. 品種, 熟度および貯蔵による老化度がその症状に及ぼす影響. 食総研報. 46: 40-44.
8. 邨田卓夫・古 衡山. 1966. バナナ果実の追熟生理および貯蔵に関する研究. 第5報. 果実の低温障害に伴う生理化学的变化(その2). 食品工誌. 13: 466-471.
9. 邨田卓夫. 1982. カボス果実の貯蔵生理に及ぼす温度の影響. 園学雑. 50: 516-520.
10. 箴島 豊・園田 毅・山本房江・中島正利・下田満哉・松本 清. 1983. エチレン吸収剤の開発とその利用に関する研究. 農化誌. 57: 1127-1133.
11. 植物標準色票編集委員会. 1984. 日本園芸植物標準色票. 日本色彩研究所. 東京.