細菌利用エチレン除去剤によるCA出庫リンゴの品質保持

白 晋和*・阿部一博*・岩田 隆*・橋本 正**・森田昭彦**

Effect of a Bacterial Ethylene Absorbent on Keeping
Quality of Apples Removed from CA StorageJinhe BAI*, Kazuhiro ABE*, Takashi IWATA*,
Tadashi HASHIMOTO** and Akihiko MORITA***College of Agriculture, University of Osaka Prefecture,
Mozu-umemachi, Sakai, Osaka 591**Central Research Institute, Nissin Food Products Co. Ltd.
Nozomachi, Kusatsu, Siga 525

Using 'Starking Delicious' apple fruits which have been in commercial CA store for 4 months and transferred to air, effect of a bacterial ethylene absorbent on the keeping quality of the fruits was investigated, comparing with commercial catalytic metal ethylene absorbent (chemical agent). Each of the 10kg fruits was sealed with or without absorbents in bags of 0.03mm thickness of polyethylene, and held at 1 °C and 20 °C.

The bacterial absorbent showed ethylene removing ability which was almost comparable to the chemical agent at 20 °C, but much lower ability at 1 °C. The chemical agent removed ethylene even at low temperature. Ethylene disappeared once in the bags with both absorbents, but accumulated considerably in the latter half of the holding period at 20 °C.

Concentrations of oxygen and carbon dioxide in the bags were little affected with both absorbents. Decrease of organic acid content, softening and discoloration of flesh were retarded by sealing in bags as compared with the fruits in perforated bags, but significant additional effect of both absorbents was not found as compared with package without ethylene absorbents.

(Received Dec. 17, 1988)

緒 言

最近、エチレン除去剤による青果物の品質保持についての研究が多くなり、ある程度実用化もされている^{1)~10)}。実用化されているエチレン除去剤には活性炭や鉬物粉末などの物理的吸着剤、過マンガン酸カリウムや臭素などの化学反応剤、あるいは金属による酸化触媒剤などがあるが、エチレン除去能力、価格、誤って口にした場合の危険性、あるいは廃棄物による環境汚染のおそれな

ど、それぞれに問題を抱えており、いずれも、まだ理想的なものとはいえないのが現状であり^{1), 11)}、青果物の品質低下を抑制できる新しい鮮度保持剤の研究開発が必要である。

一方、自然界にはエチレン除去の能力を持つカビや細菌が数多く存在することが知られており、橋本らはエチレン除去能力をもつ細菌を土壌より分離したところ、この細菌は15℃以上でエチレン除去能力を強く示し、数回繰り返して使用してもエチレン除去速度は低下しないこと

* 大阪府立大学農学部 (〒591 堺市百舌鳥梅町)

** 日清食品株式会社中央研究所 (〒525 滋賀県草津市野路町)

を報告した¹²⁾。山田ら¹³⁾、森田ら¹⁴⁾、阿部ら¹⁵⁾はこの細菌を用いて25℃で各種青果物をポリエチレン包装して貯蔵効果を調べたが、青果物の種類によってはその外観や栄養成分の変化を抑える効果のあることがわかった。

一方、リンゴ果実は長期貯蔵されるものであるが、日本でも近年C A貯蔵がかなり実用されるようになった¹⁶⁾。しかし、このC A貯蔵されたリンゴの出庫後の品質保持が保証されなければ、C A貯蔵が実際に有効とはいえない。リンゴは大量のエチレンを生成する果実であるから、エチレンが品質変化と密接に関係する可能性がある^{17)~20)}。

そこで本研究では、新しい型のエチレン除去剤である細菌剤の有効性を調べる研究の一環として貯蔵庫より出庫したリンゴ果実を流通させる場合の品質保持について検討を行った。

材料及び方法

リンゴ果実は青森県産の‘スターキング・デリシャス’で、1987年秋に収穫後1988年2月29日まで商業用C A貯蔵庫(温度: 1℃, CO₂: 4%, O₂: 3%)で貯蔵されていたものを用いた。出庫後直ちに46個ずつ(約10kg)を厚さ0.03mmの低密度ポリエチレン袋に緩衝材を用いて2段に詰め、発泡スチロール箱(内法: 18×36×43cm)で外装した。この際、次記の4区を設けた。

- ①有孔包装区(直径0.5mm孔300個、以下有孔区と略記する)。
- ②密封包装区(以下密封区と略記)。
- ③細菌利用エチレン除去剤封入密封包装区(以下細菌剤区と略記)。エチレン除去剤は、橋本らの開発した細菌(*Kurtia* 属)懸濁液¹²⁾を濾紙に含ませたものを、徳山ソーダ社製NFシート袋に封入。1箱当たり12パック使用。
- ④クラレケミカル(株)製の活性炭に塩化パラジウムを吸着させた触媒酸化式エチレン除去剤封入密封区(以下化学剤区と略記)。市販10g封入剤を1箱当たり12パック使用。

これらを大阪府立大学の研究室に常温輸送後、3月2日(出庫後2日)より1℃及び20℃に保持し、逐次分析に供した。包装袋内のエチレン及び炭酸ガス濃度は袋内ガス1mlを採取してガスクロマトグラフィー(GC)で分析した。GCはYanaco G80、炭酸ガス測定用カラムPorapak Q(2m×3mm)、エチレン測定用カラム活性アルミナ(1m×3mm)、キャリアーガスHe(40ml/min)、カラム温度60℃とし、検出器としてエチレンは水

素炎イオン化型、炭酸ガスは熱伝導型を用いた。酸素濃度は袋内ガス10mlを採取して、酸素分析計(TORAY工業製LC700型)で測定した。果実の全糖及び還元糖は80%エタノール抽出物をソモギー・ネルソン法²¹⁾、遊離酸は滴定法(滴定終点pH8.1)、果肉硬度(5個体のそれぞれ3カ所測定: 破断力)はカードメーター(飯尾電機製301型)、果皮と果実切断面の色は5個体のそれぞれの5カ所を測色計(日本電色製1001DP型)で測定し平均値で示した。

結 果

1. エチレン除去剤がポリエチレン袋内のエチレン、O₂、CO₂濃度に及ぼす影響

ポリエチレン包装内のエチレン濃度は、1℃でも20℃でも最も高かったのは密封区で、20℃では保持期間が長くなるとともに増加し、33日後には、約500ppmに達した。1℃密封区では初期に400ppm以上になり、その後減少したものの約300ppmの濃度を維持した。有孔区は両温度とも保持期間を通じて殆ど検出されなかった。化学剤区は1℃でも20℃でもエチレン除去効果が高く、ほぼ完全に除去されたが、20℃では後半になるとエチレンが検出されるようになり、約20ppmの濃度を示した。

一方、細菌剤区は20℃では3日後から急速にエチレン除去能力が高まり、5日後にはほとんどエチレンがみられなくなったが、後半には蓄積するようになり、保持15日後頃に一時約50ppmの濃度を示した。1℃では細菌剤のエチレン除去効果が低く、密封区の約2/3の濃度で推移した(Fig. 1)。

袋内の酸素濃度は、1℃では密封区が最も低い濃度を示し、保持当初約10%まで低下したが、その後漸次増加し、69日後約13%になった。細菌剤区は密封区より約1~2%高く、化学剤区は密封区より約3~4%高かったが、いずれも密封区とほぼ同じ傾向の変化を示した。20℃では、密封及び両エチレン除去剤区で急速に減少し、3日後2~3%になり、その後数%まで漸増した。密封区より化学剤区は少し高く、細菌剤区は少し低かったが、保持日数の経過につれて、差が小さくなる傾向がみられた(Fig. 2)。

袋内炭酸ガス濃度は、密封区では1℃で2~4%、20℃で6~10%を示し、エチレン除去剤区は化学剤、細菌剤とも密封区よりやや低い濃度を示した。有孔区は20℃で一時高い濃度を示したものがあったが、ほとんど検出されなかった(Fig. 3)。

Fig. 1 Change of ethylene concentration in polyethylene bags.

Fig. 2 Change of O_2 concentration in polyethylene bags.

2. 出庫後の果実の品質変化

果肉の有機酸含量は1℃では4区とも漸次減少し、エチレン除去剤を封入した効果は明らかでなかった。20℃でも4区とも減少したが、有孔区の減少が急速であった。33日後、単なる密封区は有孔区と同程度になったが、両エチレン除去剤封入区は明らかに高い値を示した (Fig. 4)

Fig. 5 に糖含量の変化を示した。糖含量は全糖が10～11%で、1℃および20℃において、4区とも大きな変化はみられなかった。還元糖含量は8～9%で、やはりあ

まり変化はみられなかった。

Fig. 6 に果肉硬度を示したが、20℃では4区とも急速に減少し、とくに有孔区は初期に顕著な低下がみられた。16日頃まで密封による硬度低下抑制効果はある程度みられたが、エチレン除去剤区も急速に低下した。33日後では全区ともほとんど差がみられなくなった。1℃でも硬度低下は明らかで、33日までは両エチレン除去剤封入あるいは密封区の低下は有孔区に比べてゆるやかであったが、69日後では差がみられなくなった。

果肉の測色値の変化をみると、a値はマイナス域で絶

Fig. 3 Change of CO₂ concentration in polyethylene bags.

Fig. 4 Effect of ethylene absorbents on contents of free organic acids of apple flesh

Fig. 5 Effect of ethylene absorbents on contents of total and reducing sugars of apple flesh.

Fig. 6 Effect of ethylene absorbents on firmness of apple flesh.

Fig. 7 Change of flesh color during keeping period.

対値が減少し、b値はプラス域で増加する傾向がみられた。

Fig. 7 は果肉色相の変化を明らかにするため $|a|/b$ 値の変化を示したものであるが、保持中に小さくなる傾向がみられた。この値の減少は肉眼的には果肉が黄化、あるいは、うすく褐変する傾向と一致した。20°Cでは有孔区の減少が顕著であった、密封区、エチレン除去剤区は16日まで変化が抑制されたがその後急減し、33日後には4区ともかなり小さくなった、この時点では少し褐変がみられた。一方、1°Cでは $|a|/b$ 値が全保持期間を通じて、徐々に減少したが、やはり有孔区は他の3区より早く低下した。密封及びエチレン除去剤封入区の間では両温度とも一定した差異がみられなかった。

出庫後店頭で陳列された時の品質変化を調べる目的で1°Cと20°Cで前記品質分析と同じ期間(0~69日)保持した後、開封し、室温(約18°C)で0, 2, 5, 10日間放置したときの果肉色の変化も測定した。20°C放置期間

中にも $|a|/b$ 値が低下したが、その速度は密封区と化学剤区に保持してあったものではより速く、有孔区と細菌剤区のものでは遅かった。また、1°Cにあったものの方が、20°C保持のものより $|a|/b$ 値の減少が急速であった。

考 察

エチレン除去剤を青果物の鮮度保持を目的として利用する研究報告は幾つかみられる。間苧谷ら³⁾ならびに張ら⁸⁾はそれぞれカキ果実を用いた実験で包装内のエチレンを除去することによって、果実内部のエチレン濃度及びACC含量の減少と、果実の軟化防止効果を報告している。宮崎⁴⁾ならびに張ら⁷⁾は青ウメを材料としたそれぞれの研究において、エチレン除去剤の使用により、果実の軟化、褐変及び黄化などが抑制されることを認めている。LIU²⁾はバナナで環境エチレンの除去によって、包装期間中ばかりでなく、包装を開除した後も呼吸量の

増加や追熟が抑制されることを示した。SMITH と REYES¹⁰⁾ はセルリーについて、環境エチレンの除去により、10週間のC A貯蔵後、対照より健全残存量が顕著に多いことを報告している。水野及び寺井¹⁾ はトマトとメロンでエチレン除去により果実の軟化の抑制及び内容成分の保持が、単なるポリエチレン包装より優れていることを明らかにした。

一方、STENVERS と BRUINSMA²²⁾ はトマトを使った研究結果で、包装した果実の鮮度保持においてエチレンの存在の有無は重要ではなく、炭酸ガスの存在が最も重要であるとし、下川²³⁾ はブドウで環境中に果実自らが放出したエチレンは成熟ホルモンとしての役割がなく、果実成熟度合の指標にすぎないと報告している。

細菌利用エチレン除去剤は生物のもつ特殊な能力を利用してエチレン除去の目的を達しようとするものである。細菌であるから、その増殖と生理機能活性の増大には、一定の環境条件が必要である。本実験では1℃では細菌除去剤のエチレン除去能力は20℃に比べると低かった。しかし、単なる密封区に比べると明らかに低いエチレン濃度を示した。20℃では細菌が増殖し、エチレンの除去能力が最大になるのに3～5日を要し、この間化学剤に比べて効果の出現が遅れた。その後のエチレン除去能力は、一概には比較できないが、本実験の使用量でほぼ化学剤に匹敵する除去効果が得られた。ただし、細菌をエチレン除去剤として利用するためには、より能力の高いものを選択し改善する余地が十分に考えられる。

本研究では有孔区に比べて、ポリエチレン袋密封による硬度や有機酸の減少抑制は明らかであったが、エチレン除去剤封入効果は化学剤と細菌剤、いずれも明確でなかった。これについては下記のように考えられる。本研究で使用した材料は長期間C A貯蔵した後に在庫したリンゴで、エチレンを大量に生成するものであった。したがって、20℃において細菌剤で処理してもエチレン濃度を20ppm以下に低くするまで5日間必要であった。いったんエチレン濃度がほとんど検出されなくなった後も、後半には再びエチレンが蓄積するようになり、貯蔵中一時的に50ppmを越えることもみられた。化学剤区でも後期には20ppmを越えた。一般にエチレンが生理的作用を示す閾値は1ppm未満であるといわれているから²⁴⁾、両エチレン除去剤区とも本実験ではエチレン除去能力が不十分であったと思われる。

本実験で使ったリンゴは1袋当たり約10kgで、資料によると、リンゴのエチレン生成量は10～100 $\mu\text{l/kg} \cdot \text{hr}$ で¹⁹⁾、10kgのリンゴであると100～1,000 $\mu\text{l/hr}$ も生成

していることになる。今回用いた細菌剤は12パックで約50 $\mu\text{l/hr}$ の除去能力程度と推定される^{12)～15)}。エチレンはポリエチレン袋を透過して放出され、また密封条件下では生成が抑制されるので、必ずしも通常空気中での生成量に見合う除去能力を必要としないが、リンゴはエチレンを完全に除去するのが困難な材料の一つと思われる。

ただし、リンゴのエチレン生成量は品種によって著しく差がある²⁵⁾ので、エチレン除去剤の効果が品種によって異なることもあり得る。岡本と熊谷⁹⁾によると、リンゴ‘祝’及び‘ふじ’においては、脱酸素剤と脱エチレン剤の併用区で、優れた品質保持効果が認められたが、‘スターキング・デリシャス’では、ポリエチレン袋密封区との差異が認められなかった。エチレン除去剤の利用はエチレン生成能との関連において検討することが重要と考えられる。

要 約

C A貯蔵庫より在庫したリンゴ‘スターキング・デリシャス’果実について、細菌利用エチレン除去剤の品質保持効果を調べた。同除去剤と果実10kgをポリエチレン袋に密封し(細菌剤区)、その有効性を触媒酸化型エチレン除去剤(化学剤区)及び単なる密封区と比較した。

(1) 細菌利用エチレン除去剤は20℃ではほぼ化学剤区に匹敵するエチレン吸収能力を示したが、1℃では除去効果が低かった。化学剤は1℃でも20℃でもエチレン除去能力が高かった。20℃では両区とも貯蔵後半になると若干エチレンの蓄積がみられた。

(2) 袋内炭酸ガスは密封により高い濃度を維持し、エチレン除去剤の影響はほとんどなかった。酸素濃度は密封により低くなったが、エチレン除去剤区はいずれも単なる密封区を若干上回った。

(3) 果肉の有機酸含量、果肉硬度及び果肉色などの果実品質要因については密封による鮮度保持効果がみられたが、両エチレン除去剤区とも、単なる密封区に比べて顕著な差を示さなかった。

謝 辞：本研究の材料入手についてご配慮いただいた青森県リンゴ試験場工藤亜義氏、株式会社ヤマダイ青果の大里由太郎氏、農林水産省果樹試験場吉岡博人氏に深謝の意を表する。

引用文献

- 1) 水野 進・寺井弘文：神大農研報，13，235 (1979)
- 2) LIU, F. W.: *Hortscience*, 5, 1, 25 (1970)
- 3) 間亭谷徹・山田昌彦・栗原昭夫・秋元稔万・井伊谷雄平：園学雑，51，2，195 (1982)

- 4) 宮崎丈史：園学雑，**52**, 1, 85 (1983).
- 5) 箴島 豊・園田 毅・山本房江・中島正利・下田満哉・松本 清：農化誌，**57**, 11, 1127 (1983)
- 6) 箴島 豊・和田浩二・伊東裕子：園学雑，**55**, 4, 524 (1987)
- 7) 張 世明・茶珍和雄・岩田 隆：園芸学会大会要旨，昭62秋，642 (1987)
- 8) 張 世明・茶珍和雄・上田悦範・岩田 隆：園芸学会大会要旨，昭62春，468 (1987)
- 9) 岡本辰夫・熊谷 太：弘前大農報，**42**, 1 (1984)
- 10) SMITH, R. B. and REYES, A. A.: *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **113**, 3, 390 (1988)
- 11) 箴島 豊：園芸学会大会昭62秋シンポジウム講演要旨，140 (1987)
- 12) 橋本 正・寺田正樹・南 純一・山田孝和・森田昭彦：園芸学会大会要旨，昭62秋，626 (1987)
- 13) 山田孝和・寺田正樹・南 純一・阿部一博・奥田義二：園芸学会大会要旨，昭62秋，628 (1987)
- 14) 森田昭彦・寺田正樹・南 純一・阿部一博・奥田義二：園芸学会大会要旨，昭62秋，630 (1987)
- 15) 阿部一博・奥田義二・森田昭彦・寺田正樹・南 純一：園芸学会大会要旨，昭62秋，632 (1987)
- 16) 工藤亞義：日食工誌，**29**, 7, 435 (1982)
- 17) YANG, S. F. and HOFFMAN, N. F.: *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, **35**, 155 (1984)
- 18) 岩田 隆：農流技研会報，**49**, 13 (1983)
- 19) 茶珍和雄：園芸学会大会昭62秋シンポジウム講演要旨，129 (1987)
- 20) 兵藤 宏：園芸学会大会昭62秋シンポジウム講演要旨，122 (1987)
- 21) 大阪府立大学農学部園芸学教室編：園芸学実験・実習，第2版（養賢堂，東京），p157, (1983)
- 22) STENVERS, N. and BRUINSMA, J.: *Nature*, **253**, 532 (1975)
- 23) 下川敬之：農及び園，**55**, 10, 1289 (1980)
- 24) KNEE, M., SMITH, S. M. and JOHNSON, D. S.: *J. Hort. Sci.*, **58**, 4, 521 (1983)
- 25) 北村利夫・岩田 隆・落合理利・福島忠昭：園学雑，**49**, 2, 277 (1980)

(昭和63年12月17日受理)