貯蔵ウンシュウミカンの異味および異臭生成に及ぼす ポリエチレン包装内ガスの影響

郭 信子¹・上田悦範¹・黒岡 浩¹・山中博之²

¹大阪府立大学農学部 593 堺市学園町

²羽衣学園短期大学 592 堺市浜寺南町

Effect of Gas Condition in Polyethylene Package on the Occurrence of Off-flavor
of Stored Satsuma Mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) Fruit

Shin-ja Kwak¹, Yoshinori Ueda¹, Hiroshi Kurooka¹ and Hiroyuki Yamanaka²

¹ College of Agriculture, University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka 593

² Hagoromo-gakuen Junior College, Sakai, Osaka 592

Summary

The effect of environmental gas conditions on the occurrence of off-odor or off-taste in stored Satsuma mandarin fruits was investigated. The fruit was hermetically packaged in polyethylene bags with or without the inclusion of ethylene or CO₂ gas, and with or without the inclusion of their absorbents. The samples were then stored at 20°, 8°, or 1°C. The control fruits were stored in perforated bags.

1. The organoleptic tests of fruits after storage in perforated bags revealed that off-odor occurred after 15 days at 20°C and after 1 month at 8°C.

2. The concentration of dimethyl sulfide (DMS), the causal compound of off-odor, in the central cavity of the fruits increased sharply after 15 days storage at 20°C in all treatments. At 8°C, the concentration increased gradually when the fruit packed in perforated bag or in bags with CO₂ absorbent. At 1°C, DMS level remained very low in all treatments.

3. In bags containing CO₂ absorbent, the low CO₂ concentration resulted in a greater DMS accumulation at 20°C and 8°C than it did at 1°C. Ethylene absorbent (KMnO₄ type) decreased the DMS concentration at 20°C because it also absorbed DMS.

4. Fruit decay and off-taste of the juice developed rapidly at all temperatures when 100% CO₂ was introduced in bags at the beginning of storage. Inclusion of 1,000 ppm ethylene at the beginning of storage also promoted the production of off-taste and decay. In other treatments, the off-taste developed gradually. The ethanol concentration in the juice increased markedly in CO₂ and ethylene-treated fruit.

緒 言

ウンシュウミカンの貯蔵中に異味および異臭が発生することが知られている。これまで主に貯蔵果実の剥皮時ならびに食用時に感ずる異臭について研究を続けてきた。そして、この異臭成分がウンシュウミカン加工臭(沢村ら, 1978)と同じ dimethylsulfide (DMS) であり、低温貯蔵ではその生成が抑えられること(郭ら, 1987)、貯蔵中に前駆物質である

methionine-s-methylsulfonium (MMS) 含量が増大し、それに伴って DMS 生成が多くなることなどを見出した(郭ら, 1990)。一方、貯蔵ミカンの果汁が貯蔵中徐々に異味を感じるようになるが、これについてはアルコールの蓄積と関連して述べられることが多い(Davis・Hofmann, 1973)。しかし異味と DMS との関係については不明な点が多い。本報告では異味生成と異臭生成との発生時期等を比較し、さらにポリエチレン包装におけるガス組成が異味ならびに異臭生成にどのように影響するかを調査した。

材料および方法

大阪府立大学農場産の普通ウンシュウミカン（杉山系）を風乾予措した後、厚さ0.03 mmのポリエチレン袋（28×30 cm）に4個体ずつ入れ20°、8°および1℃に貯蔵した。このとき有孔区（径5 mm穴16個）、密封区、CO₂処理区（100%のCO₂を封入）、CO₂吸収区（ソーダーライム 20 g封入）、エチレン処理区（約1,000 ppmのエチレンを封入）およびエチレン吸収区（過マンガン酸カリウム型吸収剤10 g封入）を設けた。各区は分析日（貯蔵15日、1か月、2か月および3か月後）ごとに2袋用意し、密封した実験区ではガス漏れのないことを確かめ実際の分析にはいずれか一方の袋を分析に供した。

DMSの測定にはポリエチレン袋内あるいは果実中心部の空隙から1 mlのガスを注射器で採りFPD検出器（flame photometric detector）を装備したガスクロマトグラフィー（GC）で分析した。カラム（1 m×3 mmφ）はダイヤソリッドS（担体）に液相として20% Tween 20を処理したものを使用し、カラム槽は60℃に保った。袋内のCO₂およびO₂濃度はGC（TCD検出器）で測定した。CO₂濃度の測定にはPolapak Qカラム（50~80 mesh, 2 m×3 mmφ, 60℃）を使用し、O₂濃度の測定にはMolecular Sieve 5Aカラム（40~60 mesh, 2 m×3 mmφ, 60℃）を使用した。ポリエチレン袋内のC₂H₄濃度は活性アルミナカラム（60~80 mesh, 2 m×3 mmφ, 70℃）を用い、GC（FID検出器）で測定した。

果汁中のエタノール含量の分析はBartolomeらの方法で行った（Bartolome・Hoff, 1972）。また異臭の官能検査としては20°、8°、1℃貯蔵ミカンの15日後および1か月後の果実を剥皮した時のにおいて、じょうのうを膜ごと食した時のにおいを7~9人のパネラーで判定する方法を採用した。評点は0：まったく異臭なし、1：ふるくさい異臭がわずかにある、2：ふるくさい異臭がある、3：ふるくさい異臭がつよい、とした。この際、その都度新しく収穫した直後の果実も判定させた。食味テストは貯蔵1か月後、2か月後、3か月後の各処理区のミカンから調製した果汁と、収穫直後の果実搾汁を-90℃で保存したもの（標準）とを比較し、評点をつけた。評点尺度は標準に比べ、-3：非常にわるい、-2：わるい、-1：ややわるい、0：標準と同じ、1：ややよい、2：よい、3：非常によい、とした。アルコールの最小感知濃度のテストは収穫直後のミカン果汁に、0.1、0.5、1、

2.5、5%となるようにエタノールを添加した標準エタノール果汁を調製し、これらをエタノールの低濃度のものから順に食味し、異味を感じる濃度をアルコールの最小感知濃度とした。果汁中のDMSの最小感知濃度テストも収穫直後のミカンの果汁にDMS濃度がそれぞれ1、5、10、50、100 ppmになるようにDMSを添加した標準DMS果汁を調製し、同様にして最小感知濃度を決定した。

結果および考察

1. ポリエチレン包装内ガス濃度と貯蔵ミカンの様相

ウンシュウミカンポリエチレン袋で密封包装し、内部ガス条件を変えて3か月間20°、8°、1℃に貯蔵した。20℃有孔包装のミカンは水分蒸発が激しく、1か月半後にはしなびが目立った（水分損失 約15%）。また、ポリエチレン袋に密封した実験区（20℃）では袋内が減圧になり袋が果実に密着した。8℃でも3か月後にそのような密着現象がみられた。エチレン処理区は20℃で貯蔵2か月後、8℃で3か月後に腐敗する個体が多かった。CO₂処理区はエチレン処理区よりさらに腐敗しやすく、20℃では1か月で全果腐敗し、8°および1℃でも2か月で全果腐敗した。1℃ではCO₂処理区を除いて各密封処理区とも減圧収縮もあまりなく、3か月後の貯蔵打ち切り時まで健全であった。

袋内CO₂濃度の貯蔵中の変化についてみると（第1図）、100% CO₂処理区は貯蔵当初急減したが、それでも他の区と比べると明らかに高い含量を示し、20℃では半月後14%、8°および1℃では1か月後10%程度であった。CO₂吸収区は20℃では1.5%、8℃では0.5%、1℃では0.2%程度で推移し、他の密封区より低くソーダーライムの効果がみられたが、有孔区のようにほとんど0という値にはならなかった。他の区は20℃で5%程度、8℃では3~4%程度で変化し、1℃では2~3%程度で推移した。

O₂濃度は第2図のようである。各温度の包装区はCO₂処理区を除いて常に4~5%以上あり、極端な低酸素状態にはならなかった。CO₂処理区では処理直後で2~3%になった。

袋内のエチレン濃度については、エチレン処理区は貯蔵当日の約1,000 ppmより急減して5日後には20℃で約5 ppm、8℃で20 ppm、1℃では110 ppmになった。低温の方が袋内エチレンが保持される傾向にあったが、貯蔵15日後で他の包装区とほとんど同

Fig. 1. Changes in carbon dioxide concentration in polyethylene bags of Satsuma mandarin fruit during storage. ●; perforated, ■; sealed, ◆; sealed with CO₂ gas (100%), ▲; sealed with CO₂ absorbent, ○; sealed with C₂H₄ gas (1,000 ppm), □; sealed with C₂H₄ absorbent.

Fig. 2. Changes in oxygen concentration in polyethylene bags of Satsuma mandarin fruit during storage. ●; perforated, ■; sealed, ◆; sealed with CO₂ gas (100%), ▲; sealed with CO₂ absorbent, ○; sealed with C₂H₄ gas (1,000 ppm), □; sealed with C₂H₄ absorbent.

じレベルの0.2 ppm 以下になった。CO₂およびエチレン処理区の障害が起こった区ではエチレンが徐々に上昇し、貯蔵後期に約1 ppm 以上になった。

2. 貯蔵ウンシュウミカンの異臭

前報(郭ら, 1987)で述べたように、剥皮時および食用時に感じる異臭は果実空隙内のDMS濃度が増加

Fig. 3. Changes in dimethyl sulfide concentration in central cavity of Satsuma mandarin fruit during storage. Fruits were stored at various temperatures after curing for 3 days at room temperature. H; harvest day, ●; perforated, ■; sealed, ◆; sealed with CO₂ gas (100%), ▲; sealed with CO₂ absorbent, ○; sealed with C₂H₄ gas (1,000 ppm), □; sealed with C₂H₄ absorbent.

Table 1. Organoleptic test of off-odor detected in Satsuma mandarin.

Fruits tested	Score ²
Test I Fresh ^x	0.11 a ^y
After 15 days storage (20°C)	1.28 b
After 15 days storage (8°C)	0.22 a
After 15 days storage (1°C)	0.39 a
Test II Fresh	0.22 a
After 1 month storage (20°C)	2.29 b
After 1 month storage (8°C)	1.86 b
After 1 month storage (1°C)	0.36 a

² Mean of scores judged by 7~9 members using the following hedonic scales. 0; no off-odor, 1; slight off-odor, 2; off-odor, 3; extreme off-odor.

^y Significant difference at 5 or 1% level between different alphabetical letters.

^x Fresh fruits were harvested on test days.

すると感じられるようになる。今回行った官能検査は12月9日に同一樹より収穫した果実を有孔包装し、20°, 8°, 1°Cで15日および1か月貯蔵後に評価した。その際樹上に残した果実を収穫し、新鮮果実として評価したが、これらは収穫時期を問わず、まったく異臭が感じられなかった。これに対して20°C貯蔵の果実は15日ですでに異臭が認められた。また1か月後の官能検査の結果では、20°および8°Cでは異臭が認められたが1°C貯蔵ではほとんど認められなかった(第1表)。

ポリエチレン包装貯蔵中の果実中心部の空隙中のDMS濃度は第3図のとおりであった。異臭の官能検査と比較するため有孔区のDMS値をみると、20°C貯蔵15日で1.5 ppm程度、1か月後で1 ppmであり、8°C貯蔵1か月後は0.1 ppmであった。1か月後20°C、8°Cともに異臭を感じたという官能検査の結果とDMS濃度とを比較すると、空隙中のDMS濃度が0.1 ppmでも異臭を感じたことになる。真鍋(1975)によるとDMS標品の空気中で最小感知濃度は約0.2 ppmとしているが、ミカン剥皮、食用時にはもう少し低濃度でも感じるようである。この理由としてミカンを剥皮し、じょうのうを口に入れたときは、ミカンの空隙中のDMSが口腔より直接鼻孔に移行、刺激することによって考えられる。有孔区以外の各密封区でも20°C貯蔵では空隙中のDMS濃度が15日後に最高値を示し、1か月および2か月後では低下した。8°CではCO₂吸収区を除いて各処理区のDMS生成は有孔区より低く抑えられた。1°CではDMS濃度が各区と

も 0.03 ppm 以下の低濃度であった。

20°Cおよび8°CのCO₂吸収区は他の密封区と比べてDMS生成が多い傾向を示した。したがってCO₂がある程度高濃度に含まれる条件(他の密封区)はDMS生成を抑制すると思われる。この機構については明らかではないが、カットキャベツにおいて含硫化合物系の異臭生成に対してCO₂が抑制するという報告(坂根, 1991)と一致している。一方有孔区のCO₂濃度はCO₂吸収区より低いにもかかわらずDMS濃度はCO₂吸収区ほど増加していなかった。これは有孔区のO₂濃度が他の密封区より多いことに関係があるかもしれない。エチレン吸収区において20°C貯蔵のミカン空隙中のDMS濃度が低いのはエチレン吸収剤がDMSも吸収するためで、事実、袋内のDMS濃度を測定したところほとんどDMSは検出されなかった。さらにデシケータに100 ppm程度のDMS蒸気をエチレン吸収剤とともに密封したところ、1時間後には0.01 ppmに減少したことを確かめた。これらの事実より、20°Cではミカン空隙中のDMS濃度はエチレン吸収剤によって低くなってはいるが、まだ最小感知濃度よりも高く、やはり異臭を抑えるには低温におく必要があると考えられる。

3. 貯蔵ウンシュウミカンの果汁の食味評価とエタノール含量

ウンシュウミカンを貯蔵し、果汁を調製した後食味テストを行ったところ、8°Cおよび1°C貯蔵区においては貯蔵期間が長くなるに伴って食味の評点が落ちていった(第4図)。20°C貯蔵では1か月後に貯蔵開始日より若干食味評点がよくなっているものがあるが、これは酸味が低下し、甘味を強く感じられることによるものと思われる。処理別にみると、CO₂処理区では全温度区とも20°Cでは半月、8°Cおよび1°Cでも1か月後にはつよい異味を示した。エチレン処理区では8°Cおよび1°Cでやや食味の低下が早いようであった。全体的にみるとCO₂処理区を除いて貯蔵1か月で急に食味評点がわるくなるということとはなかった。既述のように、有孔区の官能検査では異臭は20°Cでは15日後、8°Cでは貯蔵1か月で感じられたので、ウンシュウミカン貯蔵中の異味と異臭とは並行しては起こらないことがわかる。収穫直後の果汁にDMSを添加して食味に対する最小感知濃度を調べたところ、ほとんどのパネラーは5 ppm程度を最小感知濃度と評価しており、異臭の場合より非常に高い濃度レベルであった。また、DMSの異味はパネラーのコメントによる

Fig. 4. Deterioration of taste of Satsuma mandarin juice from fruit stored at various temperatures. H; harvest day, -3; intense off-taste, -2; off-taste, -1; slight off-taste, 0; same as control (fresh), 1; slightly good taste. ●; perforated, ■; sealed, ◆; sealed with CO₂ gas (100%), ▲; sealed with CO₂ absorbent, ○; sealed with C₂H₄ gas (1,000 ppm), □; sealed with C₂H₄ absorbent.

Fig. 5. Changes in ethanol concentration in the juice of Satsuma mandarin fruit stored at various temperatures. H; harvest day, ●; perforated, ■; sealed, ◇; sealed with CO₂ gas (100%), ▲; sealed with CO₂ absorbent, ○; sealed with C₂H₄ gas (1,000 ppm), □; sealed with C₂H₄ absorbent.

と舌に刺激性を感じさせるものであり、ミカンの異味とは質が異なるようであった。したがって DMS は異臭の原因物質ではあるが、ミカンの貯蔵中の食味の低下の主な原因物質ではないと判断される。

次に貯蔵果実の果汁の異味程度の評価と関連してエタノール含量の変化を調査した (第 5 図)。果汁中のエタノール含量は全温度区とも CO₂ 処理区で高い値を示して異味評価とよく一致した。しかしエチレン処理区でも 20° と 8° で CO₂ 処理区と同程度のエタノールが蓄積した。エチレン処理区は食味検査 (第 4 図) によるとそれほど食味の低下は大きくないから、エタノールのみが異味物質とは考えにくい。エチレン処理は貯蔵末期に腐敗果が多くなり 8° で 3 か月後はエタノール測定ができなかった。エタノールを収穫直後の果汁に添加し、果汁中のエタノールの味覚に対する最小感知濃度を調べたところ、エタノール濃度が 0.5 ~ 2.5 % で異味として感じられた。ところが 20° 貯蔵ミカンでみると CO₂ 処理区では 15 日後でもそれほど果汁中のエタノール濃度が高くなかった (0.25 %)。それでも CO₂ 処理区は食味テストでは異味が感じられたので、エタノールの蓄積が異味の主な原因物質であると考えがたい。ただしエタノールと他の物質が相乗作用によって異臭が生じることも充分考えられる。いずれにしても、エタノール蓄積が貯蔵中急増するミカンは食味が悪くなるか、あるいは腐敗しやすい状態であるという指標にはなると考えられる。カンキツ類のワックス処理 (Davis・Hofmann, 1973; Cohen ら, 1990), CA 貯蔵 (Davis ら, 1973) 等でも同様にエタノール蓄積がみられているが、これらはすべて食味の低下と並行していると述べられている。今回の研究ではミカンの異味と異臭は意識的に区別して扱っているが実際的にはミカンの古臭く感じる異味あるいは異臭は総合的なものであろうと考えられる。ミカンの貯蔵中において、異臭が発生を始める貯蔵初期では、まだ果汁が美味なため、異臭そのものも強く感じないが、果汁の異味の生成が始まるとすでに生成している異臭と相乗されてウンシュウミカンの異味、異臭感が増大されるものと思われる。

摘 要

ウンシュウミカンポリエチレン包装し、エチレンあるいは CO₂ 処理、エチレン除去剤あるいは CO₂ 除去剤封入処理を行い、20°, 8°, 1° 貯蔵中における異臭および異味の生成を調べた。対照区として有孔ポリエチレン包装を行った。

1. 食用時に感じる異臭は有孔区について官能検査により測定したところ、20℃では15日、8℃では1か月後に感じられた。

2. 異臭の原因物質である dimethyl sulfide (DMS) の果実空隙中の濃度は20℃においてすべての貯蔵区で15日貯蔵後最高値になった。8℃では有孔区とCO₂吸収区において徐々に増加した。1℃ではどの処理区もDMS濃度は低かった。

3. CO₂吸収剤を封入すると、20℃および8℃ではDMS濃度は有孔区ならびに他の密封区に比べて大きくなった。1℃ではその効果はあまりみられなかった。過マンガン酸カリウム系エチレン吸収剤を封入すると、20℃ではDMSも吸収し、空隙中のDMS濃度を低くした。

4. 貯蔵開始時に100%CO₂処理すると各温度区とも食味の劣化が速く、腐敗も速く起こった。エチレン処理区もやや食味の劣化と腐敗果の発生を促進した。他の処理区では果実貯蔵中食味は徐々に劣化した。果汁のエタノール濃度はCO₂処理区およびエチレン処理区で急増した。

謝 辞 本研究を遂行するにあたり、御助言を賜った大阪府立大学農学部園芸利用学研究室の岩田 隆教授、ならびに同研究室の諸氏に対して深謝の意を表します。

引用文献

- Bartolome, L. G. and J. E. Hoff. 1972. Gas chromatographic methods for the assay of pectinmethylesterase, free methanol, and methoxy groups in plant tissues. *J. Agr. Food Chem.* 20 : 262-269.
- Cohen, E., Y. Shalom and I. Rosenberger. 1990. Post-harvest ethanol buildup and off-flavor in 'Murcott' Tangerine fruits. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 115 : 775-778.
- Davis, P. L. and R. C. Hofmann. 1973. Effects of coatings on weight loss and ethanol buildup in juice of oranges. *J. Agr. Food Chem.* 21 : 455-458.
- Davis, P. L., B. Roe and J. H. Bruemmer. 1973. Biochemical changes in citrus fruits during controlled-atmosphere storage. *J. Food Sci.* 38 : 225-229.
- 郭 信子・上田悦範・福長信吾. 1987. 貯蔵温州ミカン果実の異臭について. *日食低温誌.* 13 : 133-138.
- 郭 信子・上田悦範・黒岡 浩・山中博之. 1990. 温州ミカンの貯蔵中における異臭発生とイオウ化合物との関係. *日食工誌.* 37 : 799-804.
- 真部孝明. 1975. 温州ミカン果汁の加熱に伴う低沸点成分の変化と異臭生成との関連について. *日食工誌.* 22 : 337-342.
- 坂根康秀. 1991. 嫌気条件下でのカットキャベツの異臭に及ぼす二酸化炭素の影響. *農化.* 65 : 755-757.
- 沢村正義・下田満哉・笈島 豊. 1978. 温州ミカンの加熱臭に関する研究. (3). *農化.* 52 : 281-287.