必ずしも出現しないが、細菌数の 2~10% ぐらいである。

(4) 天候は風向、風速が工場内の菌数に影響を与えるが、晴雨にはあまり影響がない。

(5) 製造所において、倉庫ならびに選別所の落下菌は作業の関係で多数を示し、窓側、出入口の付近も菌数が多くなっている。

(6) その他

(i) 原料搬入の影響は作業所内におよび、とくに風向は強い影響を与える。

(ii) 扇風機は煮豆の冷却に使用したが、煮豆の菌数の増加は、このために 15 倍となった。また、扇風機の

羽根の塵埃も微生物源となる。

(iii) 作業場、とくに選別所と加工所の間をビニールカーテンで仕切ることにより落下菌数は 10% 減少した。

(iv) 充填室を個室とし、殺菌灯、エアーコンディショニングを装置することにより落下菌は 1/4 に減少し効果があった。

(本報告の一部は 1966 年度日本食品工業学会で講演した。)

終りに臨み本研究に御援助を頂いた牧昌助、伊藤政明、高田仁、早坂薫の諸君に感謝の意を表します。

(1966 年 5 月 10 日受理)

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)

邨田卓夫*・古 衡 山**

ある種の青果物が凍結点よりはるかに高い温度で低温障害を受け、品質の劣変や貯蔵性の低下を招くことはよく知られており¹⁾、その発生機構についても 2, 3 報告^{2)~6)}がみられ、種々の立場から研究が進められているが、今なお根本原因については不明な点が多い。

前報⁷⁾に述べたとおり緑熟バナナは低温障害の発生に伴って果色がぐすみ、障害が進むと追熟処理中に果皮の褐変や裂果がみられ、ついには腐敗する。

本研究ではバナナ果実の低温障害に伴う生理化学的变化を調べ、障害の発生機構について推論した。

材料および方法

1. 実験材料

材料は南米エクアドル産のバナナ (*Musa sapientum* L., *Gros-Michel*) を神戸港入荷後加工業者から購入して用いた。一部台湾産の *Sin-zun* を併用した。

2. 実験方法

アセトアルデヒドおよびアルコールの定量、カタラーゼ活性の測定は前報⁸⁾に準じた。果実の組織切片の呼吸

は前報⁹⁾に準じてワールブルグ検圧計を用いて測定した。脱水素酵素活性の測定は Thünberg tube を用いて 0.5 g の組織切片 1×1×1 mm を pH 7.2 の 1/15 M リン酸緩衝液 3.0 ml 中に入れ、真空ポンプで減圧後 30°C で 10⁻³ M メチレンブルー 1.0 ml を加え、その青色の退色時間で測定した。褐変物質についてのペーパークロマトグラフィーは 25 g の果皮をエタノール、水で 2 回 (55 cc) 抽出し、これを 2 ml に濃縮後その 0.05 ml を Toyo-No. 51 濾紙で展開した。発色には 1% 塩化第二鉄アルコール溶液を用いて噴霧した。

実験結果ならびに考察

1. 低温障害に伴う呼吸の変化

バナナ果実の低温障害の症状は 3°~5°C で、果皮については第 1 表のように進展するが、同表に示したとおり、緑熟果、黄熟果とも障害が軽度の時期に一時 O₂ 吸収量が増大し、その後障害の進展に伴って O₂ 吸収量は急激に減少する。

果肉でも第 2 表に示すように緑熟、黄熟果とも障害の

* 大阪府立大学農学部園芸利用学研究室 (堺市百舌鳥梅町 4 丁)

** Department of Vegetable Crops, University of California, Davis (Davis 95616, California, U.S.A.) Studies on Post-Harvest Ripening and Storage of Banana Fruits. Part V. Physiological studies of chilling injury in bananas fruits (2). By TAKAO MURATA and HAN-SAN KU.

進展に伴って O_2 吸収量は急減する。この傾向は低温障害サツマイモのミトコンドリアおよび組織を用いて行なった LIEBERMAN ら²⁾、MINAMIKAWA ら³⁾ の結果と一致する。RQ の変化は両表から明らかなように障害が進み O_2 吸収量が減少すると急増する。

つぎに TCA-cycle の succinic dehydrogenase の特異的阻害剤としてよく知られているマロン酸の添加効果は、第3表に示したように緑熟、黄熟の健全果でみられる O_2 吸収量に対する抑制効果が障害果では果皮、果肉ともみられなくなる。これは障害に伴って TCA-cycle 中の酵素系の活性が低下することを示している。

DNP (2, 4-ジニトロフェノール) の添加効果は、第4表のとおり健全緑熟果でみられる添加効果が障害果ではみられず、逆に抑制効果が現われてくる。この傾向も 0°C に1週間貯蔵したサツマイモについての MINAMIKAWA ら³⁾ の結果と一致する。

LIEBERMAN ら²⁾ によればサツマイモの低温障害では障害の進展に伴って P/O 比率が低下し、健全イモで 1.0~1.9 である比率が 7.5°C に9~10週間貯蔵した障害イモでは 0.1 に低下することが示されており、この事実から当然低温障害に伴う O_2 吸収量の減少の原因として ADP 濃度の不足が考えられるが、上記の DNP の添加効果の結果からわかるように、障害果では uncoupler を加えても O_2 吸収が増大しないので、低温障害に伴う O_2 吸収の減少の原因は他に求めなければならない。

青果物の低温耐性および低温障害の発生機構については種々の角度から究明が続けられている。Lewis⁴⁾ は低温耐性の弱いトマト、スイカなどの幼葉柄の trichome の原形質流動が 10°C 付近で停止するか弱くなり、 5°C または 0°C で急速に停止するが、低温耐性の強いダイコン、ニンジンなどでは 0°C または 2.5°C では停止し

第1表 バナナ果実の低温障害と果皮組織切片の呼吸の変化

健 全 果				障 害 果			
貯蔵日数 (常温)		O_2	RQ	貯蔵日数 ($3^\circ\sim 5^\circ\text{C}$)		O_2	RQ
緑熟果	0 (日)	95 ($\mu\text{l/g/h}$)	0.94	(日)		($\mu\text{l/g/h}$)	
	3~4	234	0.98	3~4	全面積の 1/4 褐変	324	0.78
	5~7	226	1.02	5~7	" 1/2 "	281	0.98
	7~9	301	1.19	7~9	全面 褐 変	135	0.98
	14~	390	1.27	14~	全面 黒 褐 色 化	21	6.21
黄熟果	0	320	1.34				
	2	390	1.27	2	全面積の 1/4 褐変	429	1.06
	4	339	1.31	4	" 1/2 "	191	1.59
	8	—	—	8	全面 褐 変	3	9.32
	10~	227	1.43	10	全面 黒 褐 色 化	0	∞

第2表 バナナ果実の低温障害と果肉組織切片の呼吸の変化

健 全 果				障 害 果			
貯蔵日数 (常温)		O_2	RQ	貯蔵日数 ($3^\circ\sim 5^\circ\text{C}$)		O_2	RQ
緑熟果	0 (日)	117 ($\mu\text{l/g/h}$)	0.94	(日)		($\mu\text{l/g/h}$)	
	3~4	182	1.09	3~4	全面積の 1/4 褐変	120	0.90
	5~7	198	1.11	5~7	" 1/2 "	65	3.22
	14~	83	1.63	14~	全面 黒 褐 色 化	0	∞
黄熟果	0	93	1.76				
	2	84	1.62	2	全面積の 1/4 褐変	92	2.23
	4	70	2.39	4	" 1/2 "	42	3.10
	10~	51	3.64	10~	全面 黒 褐 色 化	7	9.82

第3表 健全果および障害果の組織切片の O_2 吸収に対するマロン酸の添加効果 (比数)

		健全果		障害果	
		無添加	添 加	無添加	添 加
緑熟果	果皮	100	89	100	107
	果肉	100	80	100	99
黄熟果	果皮	100	90	100	103
	果肉	100	84	100	101

注: マロン酸の最終濃度 0.01 M

第4表 健全果および障害果の組織切片の O_2 吸収に対する DNP の添加効果 (比数)

		健全果		障害果	
		無添加	添 加	無添加	添 加
緑熟果	果皮	100	119	100	45
	果肉	100	115	100	79
黄熟果	果皮	100	82	100	69
	果肉	100	82	100	86

注: DNP の最終濃度 5×10^{-4} M

ないところから、この原形質流動の停止が低温障害に密接に関与すると考えている。また LYONS ら⁵⁾は低温耐性の弱いトマト果実、サツマイモなどのミトコンドリア膜は低温耐性の強いエンドウ豆の epicotyl、カリフラワーの芽などのものに比べて不飽和脂肪酸の含有率が小さく、浸透圧に対するミトコンドリア膜の flexibility が小さいことをあげ、これらの違いが果実の低温耐性の相違の原因であるとしている。BAUR ら⁶⁾はバナナ果実の細胞膜の透過性が追熟に伴って変化することを報告しており、バナナでは品種、季節、栽培条件のほか成熟度が低温耐性に密接に関係し、未熟果ほど低温耐性が弱いことを考え合わせると上記の報告は興味深い。

いっぽう HULME ら⁷⁾はリンゴ果実の低温障害の進展に伴ってオキサロ酢酸が蓄積するところから TCA-cycle の活性の低下が低温障害の原因であろうとしている。

第3表のマロン酸の添加効果の結果からみて、低温障害バナナでも TCA-cycle に jaming が生じていることが当然推測される。われわれの実験¹⁰⁾ではリンゴ果肉の組織は 0.025 M 以上の濃度のコハク酸によって O_2 吸収、 CO_2 排出とも強く抑制され遂には褐変するので、バナナでも TCA-cycle の jaming によって生じた基質の過蓄積はそれ自体 TCA-cycle の酵素系、電子伝達系の酵素に強い影響を与えるものと考えられる。

つぎに 0.5 M ビルビン酸 (Na) の添加効果は第1図

第1図 健全果および障害果の果皮の組織切片の呼吸に対するビルビン酸 (Na, 最終濃度, 0.05 M) の添加効果

にみられるように、普通緑熟果ではほとんどみられない CO_2 に対する添加効果が障害果組織ではみられるようになり、障害の進展に伴って pyruvic carboxylase の活性が増大することがわかり、前述の障害に伴う RQ の増大の現象が理解できる。

2. 果実の低温障害とアセトアルデヒド、アルコールの生成およびその生理的影響

pyruvic carboxylase の活性の増大は当然果実のアセトアルデヒド、アルコールの生成を促すものと考えられるが⁹⁾、第5表に示したように緑熟、黄熟果とも障害果ではアセトアルデヒドおよびアルコール含量が増大し、黄熟果では障害がひどい場合はアルコール含量が 200 mg% を越える。

ここに生じたアセトアルデヒドが組織の脱水素酵素にどのような影響を与えるかをみたのが第6表である。アセトアルデヒドは明らかに脱水素酵素の活性を抑える。このことから組織内においてアセトアルデヒドの正常な代謝系に異常をきたし、ある濃度以上にアセトアルデヒドが蓄積すれば脱水素酵素の活性を抑え2次的に障害を促進するものと推測される。

果実のエチレン生成については多くの報告があり、このうち SIMOKAWA ら^{12) 13)} はビルビン酸およびアセトアルデヒドをエチレン生成の給源と考えている。BURG ら¹⁴⁾ のようにエチレン生成に ATP が必要で

第5表 バナナ果実の低温障害とアセトアルデヒドおよびアルコール含量 (mg%)

		緑熟果		黄熟果	
		ア ル デ ヒ ド	ア ル コ ール	ア ル デ ヒ ド	ア ル コ ール
果皮	健全果	0.0	0	0.6~2.9	15.0
	障害果	1.9	8.0	4.8	70.0
果肉	健全果	0.6	5~10	1.6	63
	障害果	3.0	15~60	11.8	100~250

第6表 黄熟バナナの脱水素酵素の活性におよぼすアセトアルデヒドの影響(メチレンブルー退色時間)

	果 皮	果 肉
無 添 加 対 照 区	45 秒	1 分 20 秒
10 ⁻² M ACH 0.5 ml 添加区	4 分 30 秒	7 分

あるとすれば、さきの TCA-cycle の反応系の活性低下に伴う ATP 生成量の不足と考え合わせて、バナナ果実の低温障害果が在庫後明りょうな呼吸の cl. rise を示さない現象ははなはだ興味がある。

3. 低温障害と果皮の褐変機構

第7表からわかるように低温障害果はどの熟度段階においても果皮、果肉ともカタラーゼの活性が増大する。前述のように呼吸の主経路が低温障害に伴なって阻害されるので、酸化基質をほかに求める結果カタラーゼが活性化するものと考えられるが、この現象は当然褐変物質の生成に直接、間接関与するものと推測される。

バナナ果皮の褐変物質をペーパークロマトグラフィーによって分離すると第8表のようになり、チロシンおよび dopa (3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン) 標品と同じ Rf 値のところにスポットを生じる。このスポットを健全果皮および障害果皮について比較すると第2図のように障害果のほうがスポットが大きく褐変関連物質の量が多いことがわかる。このスポットを 1% 塩酸-メ

第7表 バナナ果実の低温障害とカタラーゼ活性 (Kf 値)

	Pre. Cl.		Cl.		Post Cl.	
	果皮	果肉	果皮	果肉	果皮	果肉
健 全 果	23	12	12	7.4	200	150
障 害 果	50	150	158	239	302	521

第8表 バナナ果皮の褐変関連物質のペーパークロマトグラフィーによる分離

	Rf 値		
	BuOH: AcOH:H ₂ O 4: 1: 5	Phenol:H ₂ O 80%	BuOH: Pyridine NaCl 飽和水
果 皮	[0.36 0.29	0.45	0.43 0.35
チロシン	0.37	0.45	0.43
Dopa	0.29	0.22	0.35
Dopamine	0.42*	—	—

注: * GRIFFITHS¹⁵⁾

タノールで抽出し分光光度計で比色測定したのが第3図で Rf 0.36, 0.29 の両スポットからの抽出液とも明らかに障害果のほうが高いピークを示して障害果組織にチロシンおよび dopa の量が多いことがわかる。

褐変機構については多くの報告^{15)~19)}があり、このうち PALMER¹⁹⁾ は精製したバナナのポリフェノールオキシダーゼについて詳細に性質を調べ、チロシン、チラミン、0-クレゾール、P-クレゾールなどのモノフェノールは本酵素では酸化されないところから、本酵素の基質はジフェノールであるとし、このうち Km 値の小さい dopamine (3,4-ジヒドロキシフェニルエチルアミン) が褐変基質であるとして dopamine から melanin 生成の proposed reaction mechanism を提出しているが、

第2図 健全果および障害果の果皮の褐変物質のペーパークロマトグラム

(1: チロシン標品, Rf 0.37 からの抽出液 2: 障害果皮, Rf 0.36 からの抽出液 3: 健全果皮, Rf 0.36 からの抽出液 4: Dopa, 標品, Rf 0.29 からの抽出液 5: 障害果皮 Rf 0.29 からの抽出液 6: 健全果皮 Rf 0.29 からの抽出液)

第3図 健全果および障害果の褐変物質のペーパークロマトグラムの 1% HCl-MeOH 抽出液についての吸収曲線

第9表 緑熟果皮の組織切片の O₂ 吸収量に対するフェノール物質の添加効果

無 対 照	添 加 区	添 加 区					
		$10^{-2}M$ <i>P</i> -クレゾール	$10^{-3}M$ チロシン	$10^{-2}M$ カテコール	$10^{-2}M$ レゾルシン	$10^{-3}M$ Dopa	$10^{-2}M$ ピロガロール
100		144	113	262	101	121	171

注：反応条件 { 組織 0.5 g (1×1×1 mm)
0.5 M リン酸緩衝液 2.7 ml (pH 6.0)
20% KOH 0.3 cc 基質 0.3 ml 全量 3.8 ml

第9表に示すように果皮組織では P-クレゾール、チロシンなどのモノフェノールでも O₂ 吸収量に対する添加効果がみられ、前記のペーパークロマトグラフィーの結果とも考え合わせると、バナナ果皮中に存在するチロシンがチロシナーゼによって酸化褐変するか、dopa とともにつぎのように反応して dopamine を生じ褐変反応に重要な役割を果たすものと考えられる。

リンゴでは低温障害による果肉の内部褐変の発生は低温貯蔵の途中で果温を一時上げることによってかなり防止できることが知られているが⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、バナナの場合果皮の褐変反応は自然条件下では酸化重合のいっぽう方向に進むので、低温障害を受け呼吸の主経路が阻害され、褐変反応が果皮組織で一度進みはじめるとこれを抑制することは非常に困難になる。したがって貯蔵中に低温障害が発生した場合、できるだけ被害が軽度の段階で早急に追熟加工の処理を行ない経済的損失を軽度にとめることが望ましい。

要 約

(1) 低温障害の進展に伴って緑熟果、黄熟果の果皮、果肉両組織とも O₂ 吸収量が激減し、RQ が増大する。
(2) 緑熟果、黄熟果の果皮、果肉組織の O₂ 吸収に対してみられるマロン酸の抑制効果が、低温障害果ではみられなくなる。また緑熟健全果でみられる DNP の添加効果が低温障害果ではみられなくなる。

(3) 低温障害果では CO₂ 排出量に対するピルビン酸の添加効果が増大し、緑熟、黄熟果の果皮、果肉ともアセトアルデヒド、アルコール含量が増大する。

(4) アセトアルデヒドはバナナ組織の脱水素酵素の活性を抑制する。

(5) 低温障害果の果皮および果肉組織のカタラーゼ活性は健全果に比べていづれの熟度でも大きい。

(6) バナナ果皮の褐変関連物質としてチロシンおよび dopa が認められ、両者とも低温障害果の果皮に含量が多い。

以上のようなことからバナナ果実が低温に遭遇すると低温耐性の弱いある種の酵素系の活性が低下し、その結果正常な呼吸系が阻害され、中間代謝産物を生じ、これらがさらに呼吸系に影響を与え、カタラーゼ、ポリフェノールオキシダーゼが活性化し褐変基質の多い果皮組織で褐変変化が起こるものと推論した。

本研究の要旨は1963年園芸学会春季大会で発表した。

文 献

- 1) 瓜谷郁三：食品工誌，**12**，(11)，487 (1965)。
- 2) LIEBERMAN, M., CRAFT, C.C., AUDIA, W.V. and WILCOX, M.S.: *Plant Physiol.*, **33**, 307 (1958)。
- 3) MINAMIKAWA, T., AKAZAWA, T. and URITANI, I.: *Plant & Cell Physiol.*, **2**, 301 (1961)。
- 4) LEWIS, D.A.: *Science*, **124**, 75 (1956)。
- 5) LYONS, J.M., WHEATON, T.A. and PRATT, H.K.: *Plant Physiol.*, **39**, 262 (1964)。
- 6) HULME, A.C., SMITH, W.H. and WOOLTORTON, L.S.C.: *J. Sci. Food Agr.*, **15**, 303 (1964)。
- 7) 邨田卓夫・緒方邦安：食品工誌，**13**，367 (1966)。
- 8) 邨田卓夫・古 衡 山・緒方邦安：食品工誌，**12**，(4)，121 (1965)。
- 9) 古 衡 山・邨田卓夫・緒方邦安：食品工誌，**12**，(5)，163 (1965)。
- 10) BAUR, J.R. and WORKMAN, M.: *Plant Physiol.*, **39**, 540 (1964)。
- 11) 邨田卓夫・上田悦範：未発表。
- 12) SIMOKAWA, K. and KASAI, Z.: *Plant & Cell*

- Physiol.*, **7**, 1 (1966)
- 13) 下川敬之・葛西善三郎：日本農芸化学会 昭和 41 年度大会講演要旨集, p. 17 (1966).
- 14) BURG, S.P. and THIMANN, H.V.: *Plant Physiol.*, **35**, 24 (1960).
- 15) GRIFFITHS, L.A.: *Nature*, **184**, 58 (1959).
- 16) PALMER, J.K.: *Plant Physiol.*, **36**, (suppl.), xxxviii (1961).
- 17) BUCKLEY, E.H.: *Plant Physiol.*, **36**, (suppl.), xxxviii (1961).
- 18) FINKLE, B.J. and NELSON, R.F.: *Nature*, **197**, 902 (1963).
- 19) PALMER, J.K.: *Plant Physiol.*, **38**, 508 (1963).
- 20) SMITH, W.H.: *Nature*, **181**, 275 (1958).
- 21) PADFIELD, C.A.S.: *New Zealand J. Agr. Res.*, **9**, 78 (1966).

(1966 年 5 月 28 日受理)

クリの成分と加工法に関する研究（第1報）

ク リ 澱 粉 の 性 状*

真部孝明**・久保 進**

近年クリは有望果樹として全国的に作付け面積が急増の一途をたどっており、生産量も漸次増加の傾向にある。ほかの果樹とは異なり、新植されるものは加工面での原料不足に当てられることを目的としたものが大半であり、クリに関する限り加工を離れては考えられない現状である。また全生産量のうち加工に向けられる比重のきわめて大きいものである。

成分的にはほかの果実類と比較して水分含量が少なく、澱粉を主体として、穀類、いも類に類似しているため、おのずから加工方法も果実加工というよりはむしろ菓子加工に近い面がある。加工品としては種々存在するが、現在その大半がシラップ漬（甘露煮）製品である。一般的なクリ加工法については 2, 3 の成書^{1)~3)}にも記載されており、主要生産果の試験研究機関^{4)~6)}でも行なっているが、まだ基礎的な研究はほとんど見当たらない。

クリ加工工程上の問題点は非常に多いが、水煮段階での温度設定の基準、胴割れ、酸処理による表面硬化、黒変などの問題に関して、クリ成分との関連において追求する必要があると考えられる。水煮の際の胴割れに関しては松井ら⁷⁾が果実の組織上から来るものと、それと関係なく不規則なものの 2 通り存在することを認めている。後者については温度変化に伴う内容成分の変化が

関与しているのではないかと考えられる。

クリ果乾物中には澱粉が 70~80% 前後を占めていることから、加工上に澱粉の及ぼす影響はきわめて大きいものと考えられる。クリ澱粉については成書⁸⁾にも記載されており、またアミロース、アミロペクチンの比率については滝⁹⁾の報告があるが、本報では 1 品種を選定し、顕微鏡観察による組織中の澱粉粒の状態、のり化温度、温度変化とそれに伴う粘度変化、比重、などについて検討した。

実 験 方 法

1. 材料および澱粉、アミロースおよびアミロペクチンの調製

(1) 材 料

愛媛県果樹試験場鬼北分場で栽培している、品種つくばを完熟期（9 月 25 日）に採取したものを用いた。原料は平均重 22.9 g、鬼皮、渋皮、果肉の割合はそれぞれ 15.1%, 8.4%, 76.6% であった。一般分析値は、水分 56.98%, 澱粉 24.90%, 粗蛋白質 2.97%, 直接還元糖 0.141%, 転化糖 2.75%, 灰分 0.86% であった。

(2) 澱粉の調製

佐藤¹⁰⁾のコメ澱粉の調製法に準じて第 1 図のようにし

* 愛媛県総合化学技術指導所業績 第 27 号

** 愛媛県総合化学技術指導所（松山市宮西町 75）

Studies on the Constituents and Processing Methods of Japanese Chestnut. Part I. Some properties of Japanese Chestnut's starch. By TAKA AKI MANABE and SUSUMU KUBO.