

ポンカン果実の成熟に対するエスレル (2-Chloroethylphosphonic acid) 処理の影響

橋永文男・西 保則・大和文明*・伊藤三郎

(青果保蔵学研究室)

昭和54年8月19日 受理

Effect of Ethrel (2-Chloroethylphosphonic Acid) on the Maturity of Ponkan-Fruit

Fumio HASHINAGA, Yasunori NISI, Fumiaki YAMATO and Saburo ITOO

(Laboratory of Postharvest Physiology and Preservation of Fruits and Vegetables)

緒 言

亜熱帯性カンキツであるポンカンは鹿児島県では12月に収穫される。暖地では果実内成分は充実しているにも拘らず、着色が十分でないため、エスレル (2-chloroethylphosphonic acid, エチレン発生剤) 散布による着色促進が試みられ、実用化されつつある²⁾。しかしながら植物生長調節物質であるエチレンはノン・クライマクテリック (non-climacteric) 果実であるカンキツ類に対しては果皮の着色促進 (クロロフィルの分解) 以外にはその作用はあまり明らかなでない^{3,12,15)}。

ウンシュウミカンやナツミカンの実験では着色促進効果があるほかに糖や酸の減少が起ること⁹⁾ およびカロチノイドの変動があること¹⁰⁾ などが報告されている。

ポンカン果実に対するエスレル処理効果は着色促進を目的として研究されているので²⁾、著者らは主として果実内成分に対するエチレンの作用の有無を明らかにするために対照区と比較しながら実験を行なったものであり、その一部を報告する。

実験材料および方法

鹿児島県吹上町のポンカン園でエスレル散布試験を2か年にわたって行なった。1976年度は25年生ポンカン (*Citrus reticulata* Blanco) 10樹を選定し、エスレル 100 ppm を枝別処理した (11月1日)。翌年度は8年生ポンカン10樹に 200 ppm のエスレル溶液を樹別処理した (10月26日)。対照区も同数定め、エスレル散布直前と処理後2週間おきに各区20個ずつの果実を

午前中に採取して測定した。さらに 10°C と常温に貯蔵した果実についても同様に分析して比較した。なお3月15日測定の果実は4%の予措を行なったのち貯蔵したものである。

まず採取した果実の赤道面の色を測色色差計 (日本電色 ND-K6B 型) で測定した。ハンドジュースーで果肉を搾汁し、得られた果汁について pH メータ (堀場 M-7 型) で pH および 0.1 N 水酸化ナトリウムで pH 8.2 まで滴定することによって酸度を測定した。またアンバーライト IR-120 [H] に通したのち上述の滴定法で全酸を求めた。

糖組成の測定：遠沈 (3,000 rpm, 10分) した果汁 5 ml をアンバーライト IR-120 [H] およびアンバーライト IR-45 [OH] に通したのち 100 ml に定容した。これより 0.2 ml または 0.5 ml をとって凍結乾燥し、ピリジン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン (10:2:1) および内部標準として n-ドコサン (2 mg/ml) を含む TMS 化剤を 0.2 ml 加え、室温で10分間振盪しながら反応させたのち、1 μ l をガスクロマトグラフ (島津 GC-4B 型) に注入した。5% Silicone DC-52⁷⁾ (Chromosorb W) を充填した 3 mm \times 3 m のステンレスカラムを用い、190°C に20分間保持後、毎分 5°C で 270°C まで昇温した。イオン化検出器で測定し、ピーク面積をインテグレータ (ITG-4A 型) を用いて求め、予め標準品より作製した検量線より糖含量を算出した。

全窒素：果皮と果肉に分けて、ケルダール法を用いて分析した。

タンパク質分布：SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動により果肉と果皮のタンパク質を時期別に比較した。まず果肉および果皮のアセトン粉末を作り、その 100 mg に 0.1 M クエン酸ナトリウム緩衝液 (pH

本研究の一部は文部省科学研究費 (特定研究) の助成を受けた。

* 現在ラサール学園

6.0) 5 ml を加え, 5°C で 12 時間保ってタンパク質を抽出し, 遠沈した上澄を泳動用試料とした. スラブ電気泳動装置 (SPG-1400) に厚さ 1 mm の 10% ゲルの薄層を作り (pH 8.8), 20 mA で 4 時間泳動したのち, コマシーブリリアントブルーでタンパク質バンドを染色した.

実験結果

1. 果皮色に対する影響

(1) 着色促進 1976年と1977年のポンカン20個の果皮色の平均値を Fig. 1 に示した. 一般にポンカンの

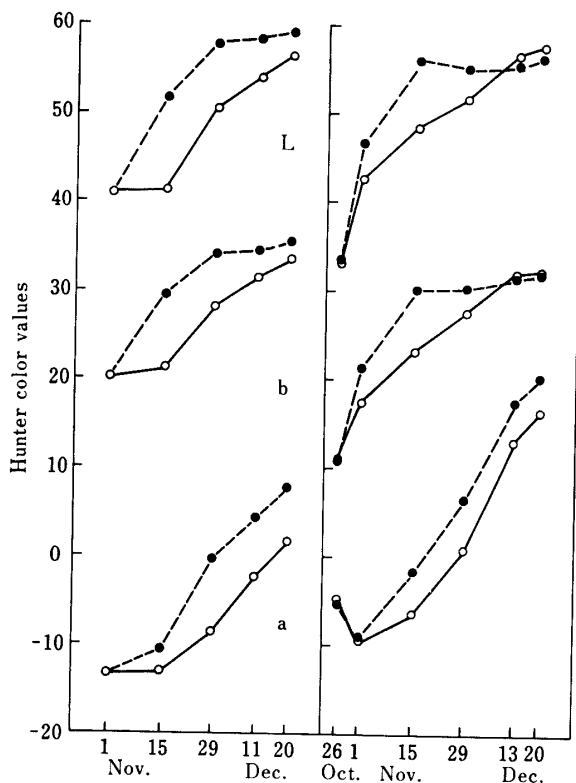


Fig. 1. Effect of Ethrel on the color of ponkan-fruit.

Left : 1976, Ethrel 100 ppm

Right: 1977, Ethrel 200 ppm

果皮色は 11 月に L, a, b 値とも急激に増加するが^{a)}, その増加はエスレル処理によりすべて促進された. 特に L 値と b 値は 11 月下旬にピークに達するが, 赤色を示す a 値は対照区と平行して増加を続けた.

(2) 貯蔵中の変化 11月30日採集のポンカン有孔ポリ袋に入れ, 常温と 10°C に貯蔵し, 経時的に L, a, b を測定した. Fig. 2 に示したように L 値, b 値は同じ挙動を示した. 常温区の方が低温区 (10°C) より早く増加し, 1 週間でピーク (10°C 区は 2 週間) に

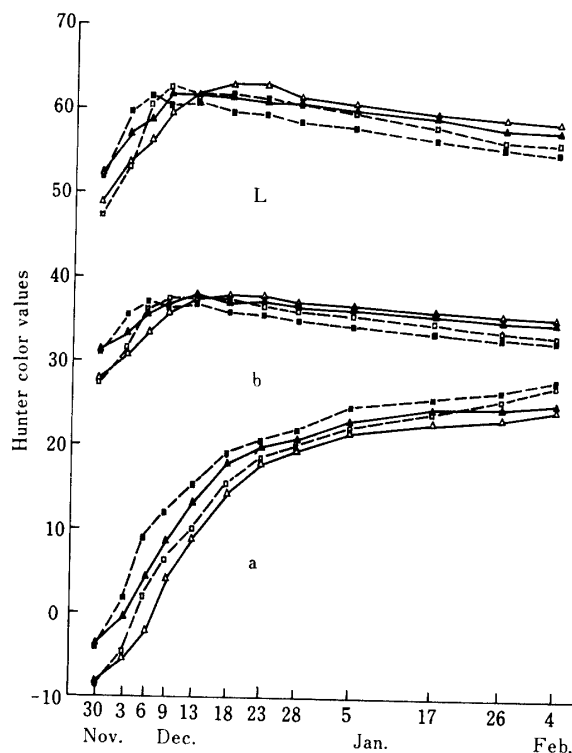


Fig. 2. Effect of Ethrel on the color of ponkan-peel during storage.

△—△ 10°C control
▲—▲ 10°C test
□—□ Room temp. control
■—■ Room temp. test

達したのち減少し, 逆に 10°C 区より低くなった. また a 値も同じく, 常温・処理区が最も高く, 10°C・無処理区が最低であった. 8 週間以降は常温・無処理区も低温・処理区の果実より高くなった.

2. 果実の組成に対する影響

(1) 個体重 採取した果実の平均個体重を測定した結果を Fig. 3 に示したが, 両年度ともエスレル散布後は処理区の増加率が著しかった. 1976年度は 11 月下旬に最高に達したのちわずかに減少したが, 処理以後全期間を通じて果実重が 5 g 以上増加していた. それらを貯蔵すると処理区と無処理区との差が少し縮まったが, 処理区の方が平均個体重が大きいまま経過した. 1977年度も同じく, 処理区の方が明らかに増加していた.

(2) 果肉割合 エスレル処理後 2 週間目で特に果肉率の減少, すなわち果皮率の増加が顕著になり, 以後処理区の果肉率は無処理区より低いままであった (Fig. 4). 予措処理した果実 (3 月 15 日分析) は常温区の果肉率が低温区より低くなった. さらに 1977 年度も同じく処理区の果皮率が高いことが認められた.

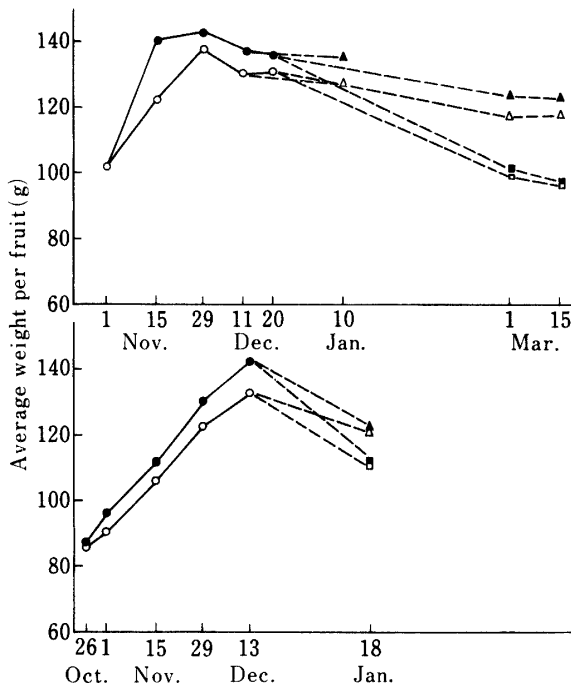


Fig. 3. Effect of Ethrel on the average weight of ponkan-fruit.

Top : 1976, Ethrel 100 ppm
Bottom: 1977, Ethrel 200 ppm
March 15: Sample with drying pretreatment (4%)
○—○: Control △, ▲: 10°C storage
●—●: Test □, ■: Room temperature storage

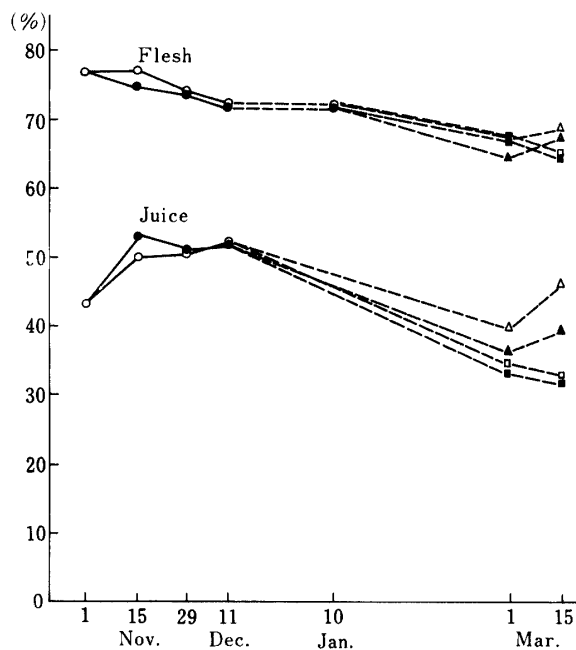


Fig. 4. Effect of Ethrel on the ratio of flesh and juice to the whole fruit.

○—○: Control △, ▲: 10°C storage
●—●: Test □, ■: Room temperature storage

(3) 搾汁率 処理後2週間は処理区の搾汁率の方が対照区より増加し、以後徐々に減少の傾向を示した。しかし無処理区の搾汁率は増加を続けたので12月以後は処理区の搾汁率の方が低下した (Fig. 4). 貯蔵するこの傾向がいつそう明らかになり、無処理・10°C区が最も高く、処理・常温区が最も低くなった。

3. 有機酸に対する影響

1976年度は遊離酸および全酸とも、2週間後に下がり、以後は対照区とほとんど変わらなかった (Table 1). 200 ppm 散布の1977年度は処理区の方がかなり低く (約0.1%), それに伴って pH は酸含量とは反対に処理区の方が高くなった。

4. 糖に対する影響

(1) ブリックス Fig. 5 に示したように1976年度のエスレル 100 ppm 散布の場合は明らかに対照区より増加の傾向を示した。貯蔵すると無処理区との差がさらに大きくなった。すなわち、収穫時においてブリックスは0.8度、1か月貯蔵で1.0度以上、対照区に比べて高くなった。しかし、3月15日分析の予措区の

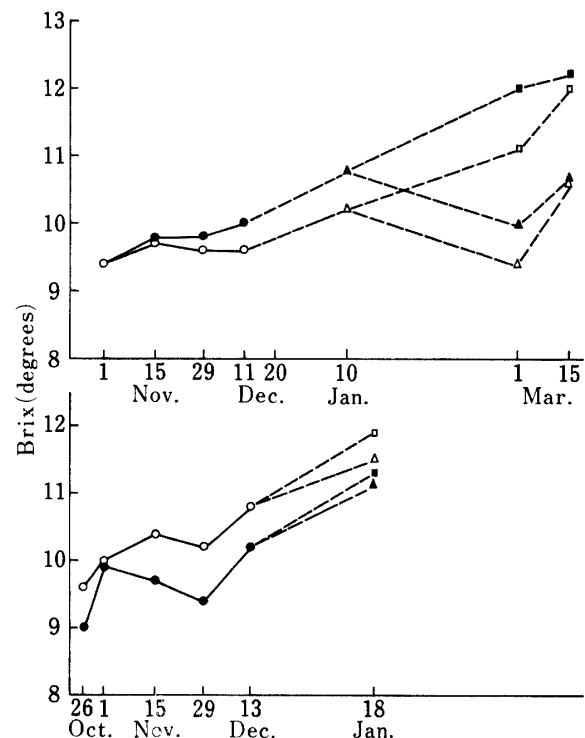


Fig. 5. Effect of Ethrel on Brix in the juice of ponkan.

Top : 1976, Ethrel 100 ppm
Bottom: 1977, Ethrel 200 ppm
March 15: Sample with drying pretreatment (4%)
○—○: Control △, ▲: 10°C storage
●—●: Test □, ■: Room temperature storage

Table 1. Effect of Ethrel on titratable acidity, total acids and pH in the juice of ponkan

Date	Titratable acidity (%)		Total acids (%)		pH	
	Control	Test	Control	Test	Control	Test
(1976)						
Nov. 1	1.34	—	1.60	—	3.08	—
" 15	1.14	1.03	1.55	1.41	3.30	3.45
" 29	0.78	0.82	1.08	1.09	3.60	3.60
Dec. 11	0.65	0.67	0.96	1.01	3.70	3.65
Jan. 10, 10°C	—	—	—	—	4.21	4.20
Mar. 1, 10°C	0.12	0.12	0.47	0.49	5.30	5.24
" RT	0.23	0.23	0.64	0.67	4.90	4.82
Mar. 15, 10°C	0.15	0.15	0.56	0.55	5.11	5.17
" RT	0.24	0.24	0.69	0.73	4.83	4.93
(1977)						
Oct. 26	2.07	2.22	2.15	2.56	2.88	2.72
Nov. 1	1.70	1.66	1.92	1.97	3.05	3.05
" 15	1.39	1.26	1.59	1.44	3.08	3.16
" 29	1.11	0.95	1.29	1.18	3.22	3.33
Dec. 13	0.97	0.83	1.25	1.10	3.45	3.57
Jan. 18, 10°C	0.81	0.74	1.07	1.04	3.86	3.83
" RT	0.79	0.77	1.04	1.01	3.88	3.89

RT: Room temperature, March 15: Sample with drying pretreatment (4%)

Titratable acidity was expressed as citric acid.

Table 2. Effect of Ethrel on the sugar composition of ponkan-fruit

Ethrel : 200 ppm

Sugar (%)		Oct. 26	Nov. 1	Nov. 15	Nov. 29	Dec. 13	Jan. 18	
							10°C	Room temp.
<i>Flesh</i>								
Fructose	C	2.08	2.28	2.37	2.29	2.56	3.02	2.67
	T	1.87	2.19	2.14	2.36	2.49	2.92	2.90
Glucose	C	1.86	1.70	2.01	2.02	2.00	2.26	2.55
	T	1.63	1.79	1.71	1.95	1.96	2.18	2.62
Inositol	C	0.08	0.08	0.07	0.08	0.12	0.13	0.12
	T	0.07	0.08	0.06	0.08	0.12	0.11	0.12
Sucrose	C	3.83	4.71	5.31	4.90	4.78	5.42	5.82
	T	3.59	4.65	4.58	4.28	4.37	5.02	5.09
Total sugar	C	7.85	8.77	9.76	9.29	9.46	10.83	11.16
	T	7.16	8.71	8.49	8.67	8.94	10.23	10.73
Red. sug.	C	50.2	45.4	44.9	46.4	48.2	48.8	46.8
Total sug.	T	48.9	45.7	45.3	49.7	49.8	49.9	51.4
<i>Peel</i>								
Fructose	C	1.01	1.93	2.24	2.85	3.72	3.67	3.63
	T	0.86	1.97	2.31	3.09	3.78	4.07	4.07
Glucose	C	1.29	1.84	1.89	2.08	2.99	2.90	3.14
	T	1.03	1.65	1.77	1.84	2.85	3.06	2.95
Inositol	C	0.12	0.13	0.12	0.14	0.16	0.15	0.17
	T	0.11	0.13	0.14	0.14	0.18	0.15	0.17
Sucrose	C	1.19	1.14	1.01	1.15	0.69	0.37	0.38
	T	0.82	0.84	1.28	1.19	0.76	0.39	0.42
Total sugar	C	3.61	5.04	5.26	6.22	7.56	7.09	7.32
	T	2.82	4.95	5.50	6.26	7.57	7.67	7.61
Red. sug.	C	63.7	74.8	78.5	79.3	88.7	92.7	92.5
Total sug.	T	67.0	73.1	74.2	78.8	87.6	93.0	92.2

C: Control, T: Test

果実は無処理区が増大したためその差が小さくなった。1977年は処理前に比べてわずかな減少を示した。また貯蔵すると常温区の方が低温区より高い値を示した。

(2) 糖組成 エスレル処理でわずかな減少を示した1977年度の糖組成を果肉と果皮とで測定した

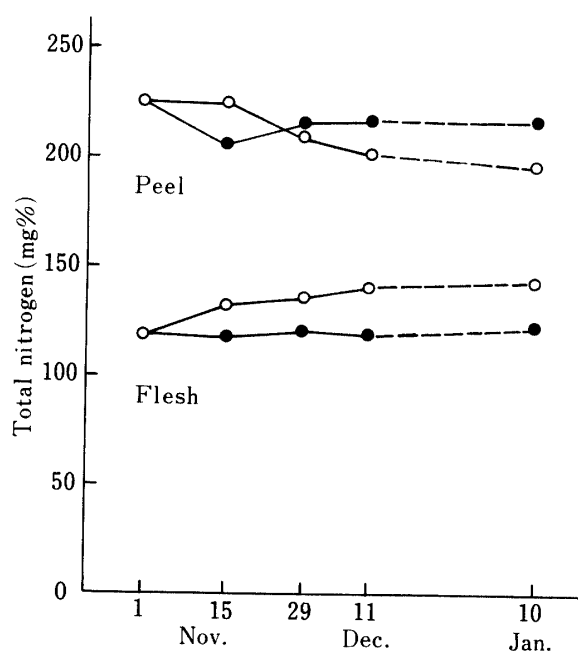


Fig. 6. Effect of Ethrel on the total nitrogen of ponkan, 1976.

○—○ Control
●—● Ethrel 100ppm

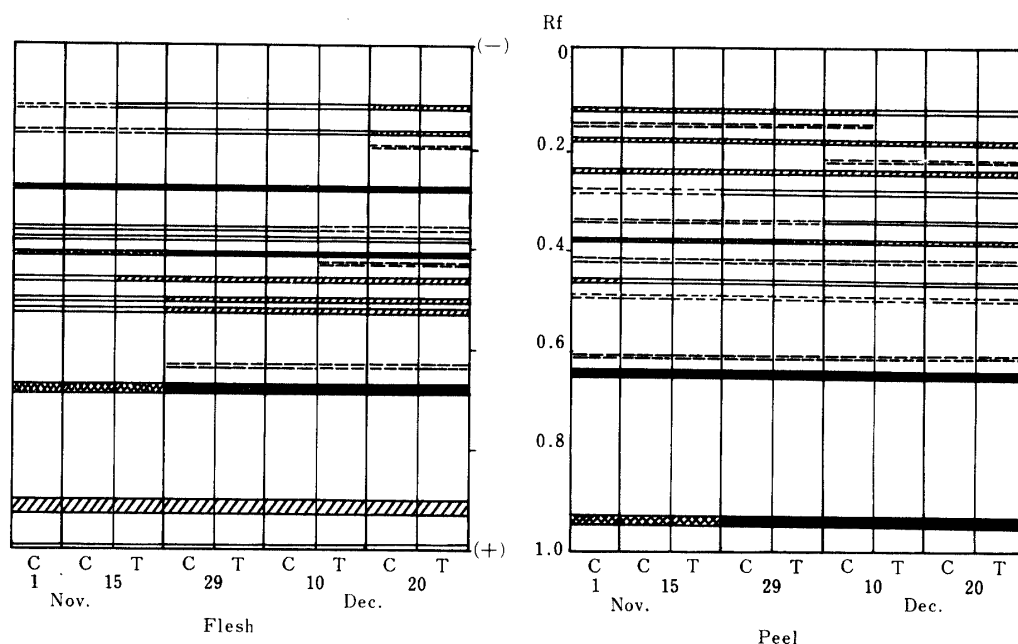


Fig. 7. Effect of Ethrel on the protein in ponkan-fruit.
C: Control T: Test

(Table 2). その結果、果肉では果糖、ブドウ糖、ショ糖が成熟に伴って増加したが、処理区の増加が遅れ、対照区より少なくなった。これらのうちショ糖の減少が他に比べて大きいので還元糖の割合が処理区の方でわずかに増加した。

果皮ではエスレル処理により果糖が増加し、ブドウ糖が減少した。果肉に比べて果皮のショ糖含量は少なく、また処理によってもごくわずかな増加を示した。したがって還元糖の割合は貯蔵中には90%以上になり、処理区の方がわずかに少ない程度であった。糖アルコールであるイノシトールは変化を受けなかった。

5. 全窒素およびタンパク質に対する影響

(1) 全窒素 果皮の全窒素は無処理区より増加の傾向があったが、果肉においては処理区の方が少なくなった (Fig. 6).

(2) タンパク質 SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動の結果 (Fig. 7), 果肉において15本のバンドが認められ、果皮では13本のバンドが得られた。時期別に比較すると処理区の方が無処理区よりわずかに早く変化することが認められた。しかしエスレル処理により顕著な変化を示すタンパク質バンドは認められなかった。

考 察

ノン・クライマクテリック型果実であるカンキツ類に対するエスレル処理効果は主として着色促進である。

果肉内容成分についてはあまり顕著な変化はなく、ウンシュウミカンで糖と酸の減少⁹⁾、またナツミカンでカロチノイド組成の変化¹⁰⁾等が見いだされている。ポンカンに対してもその効果が認められ、収穫時期を早めることが可能になってきた²⁾。

本実験に用いたエスレルは実用可能な 100 ppm (1976年)、と 200 ppm (1977年) であり、処理によって 1~2 週間の着色促進作用が認められた。これらの果実を対照区と比較しながら経時的に測定したものであり、貯蔵試験も合せて考えると L 値、b 値の増加は単に成熟時期を早めていることを示すものであり、成熟促進作用の結果である。他方、a 値は処理によって増加を続け、単なる成熟促進ではなく、クロロフィラーゼの活性化¹⁴⁾ やその他の要因によるクロロフィルの分解およびクリプトキサンチンや β -シトラウリンなどのカロチノイドの合成⁸⁾ が考えられる。

エスレル濃度に関係なく最も明らかな作用が認められたのは果実重の増大であった。1976 年度 (Fig. 3) の結果より明らかなように、成熟促進による肥大の増加だけでなく、果実重が最大値に達したのちも無処理区より大きく、有意差と考えられる。さらに肥大効果はまず果皮率の増加から起こり (Fig. 4)、つづいて果肉がより急速に増大するものと推察される。また搾汁率が一時的に増加したのは細胞膜組織の軟化によるものであろう。

エスレル散布によるカンキツへの作用は一般に糖や酸の含量に影響を与えないか¹¹⁾ 減少させるといわれているが、これらはエスレル濃度が高い場合に認められたものである^{9,13)}。しかし、低濃度である 100 ppm のエスレルを用いた本実験では明らかな糖の増加があった。エスレル濃度と着色促進に関する報告で、著者らは触れていないが 100 ppm 散布のときが最大のブリックス値を示していたこと⁴⁾ は本実験の結果と一致した。200 ppm の場合は対照区と比べて増加しているとは考えられず、より高濃度になると呼吸作用の増大⁹⁾ や老化促進に伴う減少が起るかもしれない。したがって、散布時期や気温等の要因もあるが、ポンカンに対しては 100 ppm 程度のエスレル散布によって増糖効果を期待できると考えられる。

ポンカンの成熟に伴って特に果肉のショ糖が増加することが認められているが¹⁾、本実験においても果糖、ブドウ糖、ショ糖が増加し、またエスレル処理に対して同じ挙動を示して変化した。ショ糖の変化が最も大きかった (Table 2)。したがって減糖の場合はショ糖の減少が最も著しく、そのため還元糖割合がわずかに

増加することが明らかになった。したがってエスレルは特定の糖の合成や代謝に影響を及ぼさないものと考えられる。

キンカンにおいても上述と同じような結果が得られ⁵⁾、そのほか香気成分や遊離アミノ酸などの変化も見いだされているが (著者ら、未発表)、ポンカン果実に対するエスレル処理の影響は成熟促進に関連する着色促進、肥大促進、減酸、低濃度散布時の増糖などがあり、一方、特定の変化を助長する因子としてカロチノイドの合成 (a 値の増加)、個体重の増加、高濃度散布時の減糖、果皮率の増加などがあるものと考えられる。

要 約

ポンカン (*Citrus reticulata* Blanco) にエスレル (2-Chloroethylphosphonic acid) 散布を行ない、2 週間ごとに採取してポンカン果実の成熟に及ぼすエスレルの影響を物理的、化学的に測定した。

1. エスレル 100 ppm と 200 ppm の散布は果実の着色を促進した。貯蔵果実においても同じ傾向がみられ、L, a, b 値の増加が促進されたが、a 値は貯蔵中も増加を続けた。その効果は 10°C 貯蔵よりも常温貯蔵の方が大きかった。

2. エスレル処理により果実が肥大促進されるとともに平均個体重の増加が認められ、個体当たり 5~10 g の増加を期待できることを見いだした。

3. 果肉率はエスレル処理により減少した。すなわち果皮の肥大割合が果肉より大きいことが明らかになった。搾汁率は散布後 2 週間でエスレル処理区の方が高かったが、以後次第に減少し、対照区より低くなった。遊離酸と全酸はエスレル濃度に関係なく減少し、それに伴って pH は増加した。

4. ブリックスはエスレルが 100 ppm の低濃度の場合に増加し (0.5~1.0 度)、反対に 200 ppm に濃度が高くなるとわずかな減少が認められた。糖組成の測定結果、各糖が相対的に変化した。ショ糖の変化が他に比べて大きい。全糖が減少した場合は還元糖の割合が増加した。

5. 全窒素は果皮で後期に増加し、果肉では減少した。タンパク質分布は処理区の方が早く変化し、成熟促進作用を示していた。

謝辞 本実験を遂行するにあたり、便宜をはかりエスレル散布や有益な助言を頂いた本学果樹園芸学研究室の岩堀修一助教授に謝意を表します。またポンカン園を提供いただいた有馬正徳氏、馬場実氏および散布に協力いただいた農業改良普

及員の西田吉孝, 恒吉武雄氏にお礼を申し上げます.

文 献

- 1) 伊藤三郎・橋永文男・沢 大作: 亜熱帯性果実の果汁品質に関する研究 I. ポンカン・タンカンの有機酸, 糖分および香気成分等の時期別変化. 鹿大農学術報告, **No. 25**, 73-83 (1975)
- 2) 岩堀修一・富永茂人・大畑徳輔: エスレルによるポンカン果実の着色促進. 鹿大農学術報告, **No. 27**, 7-13 (1977)
- 3) 岩堀修一・米山三夫・大畑徳輔: エスレルによるキンカン果実の着色促進. 鹿大農学術報告, **No. 29**, 43-48 (1979)
- 4) 藤崎 満・水流 洋: エスレルによるポンカンの着色促進試験 (散布濃度と回数). 常緑果樹関係除草剤・生育調節剤試験成績集録, 204-206 (1979)
- 5) 橋永文男・岩堀修一・伊藤三郎: キンカン果実に対するエスレル処理の影響. 昭53秋園芸学会発表要旨, 380-381 (1978)
- 6) 橋永文男・富永茂人・大畑徳輔: 成熟・貯蔵に伴うカンキツ果実の成分変化. 鹿大農学術報告, **No. 28**, 149-155 (1978)
- 7) Heartherbell, D. A.: Rapid concurrent analysis of fruit sugars and acids by gas-liquid chromatography. *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 1095-1107 (1974)
- 8) Stewart, I. and Wheaton, T. A.: Carotenoids in citrus: Their accumulation induced by ethylene. *J. Agric. Food Chem.*, **20** (2), 448-449 (1972)
- 9) 広瀬和栄・山本正幸・大東 宏: カンキツの着色促進に関する研究. 第1報. エスレル (エチレン発生剤) 処理による温州ミカンの着色促進効果について. 園試報, **10**, 17-34 (1970)
- 10) Hirose, K. and Daito, H.: Studies on acceleration of coloring or degreening of citrus fruit. III. Effects of Ethrel (ethylene releasing compound) on the acceleration of coloring and carotenoid pattern of the Natsuda-idai (*Citrus natsuda-idai* Hayata). *Bull. Hort. Res. Sta., Japan Ser. B*, **No. 10**, 34-50 (1970)
- 11) 禰 泰雄: 農業および園芸分野におけるエスレル実用面について. 植物の化学調節, **8** (2), 84-96 (1973)
- 12) 北川博敏・足立修三・樽谷隆之: 温州ミカンの着色促進に関する研究 (第1報). エチレン処理方法と葉緑素分解との関係. 園学雑, **40**, 90-94 (1971)
- 13) 真子正史・大垣智昭: 温州ミカンの着色促進に関する試験. エスレル (エチレン発生剤) の効果と実用性について. 神奈川園試研報, **19**, 13-20 (1971)
- 14) Shimokawa, K., Shimada, S. and Yaeo, K.: Ethylene-enhanced chlorophyllase activity during degreening of *Citrus unshiu* Marc. *Scientia Hort.*, **8**, 129-135 (1978)
- 15) Young, R. and Jahn, O.: Degreening and abscission of citrus fruit with preharvest application of 2-chloroethylphosphonic acid (Ethephon). *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **97**, 237-241 (1972)

Summary

The purpose of the present investigation was to determine the effect of Ethrel (2-chloroethylphosphonic acid) on the maturity of ponkan fruit (*Citrus reticulata* Blanco). Ponkan fruits sprayed with Ethrel (100 ppm, 200 ppm) were picked successively at an interval of two weeks, and the composition of fruit was measured physically and chemically as compared with the untreated fruit.

1. Ethrel at 100 ppm and 200 ppm accelerated the degreening of ponkan fruit. The fruits stored at room temperature and 10°C had a tendency to enhance *L*, *a* and *b* values of ponkan peel more rapidly than the values of the control fruits. Especially, the increasing value of *a* was higher than that of the untreated fruit throughout the storage period.

2. It was found that Ethrel enhanced the average of fruit weight as well as the advancement of the fruit maturity, and the amount of increase reached 5-10 g per fruit as compared with the untreated fruits.

3. The Ethrel-treatment of ponkan fruit was proved to have a reduced ratio of flesh to the whole fruit. The juice content per fruit increased after two weeks and then decreased gradually and became lower than that of the untreated fruits. The contents of titratable acidity and total acid showed the least amount of decrease with the treatment of Ethrel, while pH increased a little.

4. The ponkan treated with Ethrel at a low concentration of 100 ppm showed the increase of Brix value (0.5-1.0 degree) in the juice. This tendency became more pronounced during the storage. A high level of Ethrel (200 ppm), however, decreased slightly Brix value of ponkan fruit. The composition of sugar changed relatively with the level of Ethrel, and the ratio of reducing sugar to the total sugars changed according to the sucrose content, because sucrose content was effected more remarkably by Ethrel, while the other sugars were less effected.

5. The total nitrogen of the ponkan peel increased, while the flesh showed a decreased value than that of the control. The protein distribution pattern showed that the maturity of ponkan fruit could be accelerated by Ethrel.