

成熟・貯蔵に伴うカンキツ果実の成分変化

橋永文男・冨永茂人*・大畑徳輔**

(昭和52年8月31日 受理)

Changes of Components in Citrus Fruits During Maturation and Storage

Fumio HASHINAGA, Shigeto TOMINAGA and J. T. OOHATA

(Laboratory of Postharvest Physiology and Preservation of Fruits and Vegetables, ** Laboratory of Pomology)

緒 言

果実の成熟現象には果皮色、果肉硬度、果梗部の着生強度、果肉成分、果実呼吸などの変化が一般にみられ、ことに仁果類や核果類では呼吸の変化、成分の変化、果肉の軟化などが顕著であり、これらが生理的成熟判定の指標となっている¹³⁾。カンキツではこのような目立った現象が認められず、カンキツ果実の品質と熟度を問題にする場合、糖や酸の含量、両者の比率などが指標として用いられ、また実際の収穫期判定には果皮の色が目安になる場合が多い。ところが生理的熟期を追求すると、これらの指標だけでは不十分な点が多く、ひいては実際の適熟期の判定にも支障をきたすことになる。

果実の生理からみた収穫適期はカンキツの品種によって異なるし、同じ品種でもその果実の用途によって異なる。最近では薬剤等による果皮の着色が検討されカンキツの成熟促進に応用されようとしているが^{9, 14)}、この場合でも成熟期の判定が問題となる。したがってカンキツ果実の成熟過程を基本的に解明するには生理代謝的な観点から解決しなければならない。

果実の成熟過程においてアルコール、アルデヒドなどが生成され、組織内に蓄積されることが報告されている¹³⁾。果実中のエタノール含量は果実の生育中漸増し、その最大値は果実が腐敗する直前であるが、エタノールの増加率が急激な変化を起こす時期があり、成熟期判定の指標として用いる可能性がある^{2, 3, 4)}。また果実の貯蔵においては貯蔵条件の悪化に伴い、エタ

ノールの蓄積が過度になり、異味異臭^{5, 6, 10, 11)}が生じて商品価値が低下する。それで、エタノールの蓄積条件を研究することにより、果実の経済的価値の減少防止と樹上でのエタノール蓄積機構の推察ができよう。

この実験では、カンキツ特有の成熟現象を生理的な面から明らかにし、成熟現象の解明に知見を加えるとともに、採取適期の判定に必要な基礎的知識を得ることを目的とした。

材料に早生ウンシュウ、普通ウンシュウ、ポンカンを用い、生長、成熟および貯蔵に伴う果汁成分の消長と果皮の着色度を測定し、それらの相互関係と品種間差異を明らかにするとともに形態的变化との関連を調べ、果汁中のエタノールの熟度判定、品質判定の指標としての可能性を検討した。

実験材料および方法

実験1 樹上果実の成分変化

1973~75年の2か年にわたり、鹿児島大学唐湊果樹園のおのおの22年生の早生ウンシュウ (*Citrus unshiu* var. *praecox* Tanaka)、普通ウンシュウ (*Citrus unshiu* Marc.)、ポンカン (*Citrus reticulata* Blanco) からの採収果について約10日おきに、果汁成分を測定した。各品種3樹ずつを用い、各樹より3個ずつの標本を3組とって測定し、9標本の平均値で出した。

1973~74年は果皮の着色度、果汁中のエタノール、糖、酸の含量を、1974~75年は果皮の着色度、果実重、果皮重、果汁中のエタノール、アセトアルデヒド、糖、酸の含量を測定した。

まず、果実の全重と果皮重とをはかり、果肉はハンドジューサーで搾汁し、成分測定に供した。果皮の着色度は赤道部の平均的な着色部分を直径10mmについて測色色差計(日本電色製, ND-K6B)を用いて測定した。糖は屈折糖度計、酸は0.156Nの水酸化ナトリウムによる中和滴定法を用い、クエン酸パーセ

本報告の一部は園芸学会昭和50年秋季大会で発表した。

* 現在 農林省四国農業試験場 善通寺市善通寺町3番地

Shikoku Agricultural Experiment Station
(Ministry of Agriculture and Forestry)

ントとして表わした。エタノール、アセトアルデヒドは 10 ml の果汁をワクチンキャップで密閉した 50 ml の三角フラスコに入れ、40°C の定温湯浴で 60 分間加熱した後、ヘッドスペースをガスクロマトグラフで測定した⁴⁾。標準液を同様に処理し検量線を作製した。ガスクロマトグラフは島津 GC-4 B 型、カラムは 3 mm×3 m、充填剤は Polyethylene glycol 20 M (10%, Shimalite) を用い、窒素ガス 40 ml/min、カラム温度 100°C とし、水素炎イオン化検出器により測定した。

実験 2 貯蔵果実の果汁成分の変化

1974 年 1 月に実験 1 と同様に唐湊果樹園の樹令 20 年の普通ウンシュウ、ポンカンの採取果について、無包装のものと同厚さ 0.03 mm のポリ袋に包んだものとに分け、5°C の冷蔵庫に貯蔵し、4 日、8 日、15 日、30 日後に果汁中のエタノール、糖、酸の含量を測定した。

1974 年 12 月に同様に唐湊果樹園の 21 年生の普通ウンシュウ、ポンカンの採取果を 5°C、15°C、25°C に貯蔵し、5 日、10 日、15 日、20 日、30 日後に果汁中のエタノール、糖、酸の含量を測定した。

実験結果

実験 1 樹上果実の成分変化

果汁中のエタノール含量の変化は早生ウンシュウ、普通ウンシュウでは両年とも 12 月初旬まで漸増したが、12 月 10 日頃から急激に増加した (Fig. 1, 2)。ポンカンも漸増したが、ウンシュウミカンで見られるような急激な増加は観察されず、1973 年の 12 月中旬以降やや大きな増加がみられただけであった。1973 年の早生ウンシュウでは 10 月初旬に低いピークがみられた (Fig. 1)。

果汁中のアセトアルデヒド含量は早生ウンシュウ、普通ウンシュウともに 12 月中旬まではほぼ同じレベルであり、その後やや増加した。ポンカンでは同じ程度の含量で、1 月初旬に小さいピークがあった (Fig. 3)。

糖含量は両年ともに、3 品種とも最終調査日まで増加しつづけた。品種間では 9 月中旬以降は早生ウンシュウが普通ウンシュウよりやや高く、ポンカンはウンシュウミカンより常に高かった (Fig. 4, Table 1)。

酸含量は両年ともに、3 品種とも急激な減少の後、ほぼ一定のレベル (約 1%) を維持した。1% レベルに達する時期は早生ウンシュウで 10 月下旬、普通ウンシュウで 11 月中旬、ポンカンで 12 月中旬であった

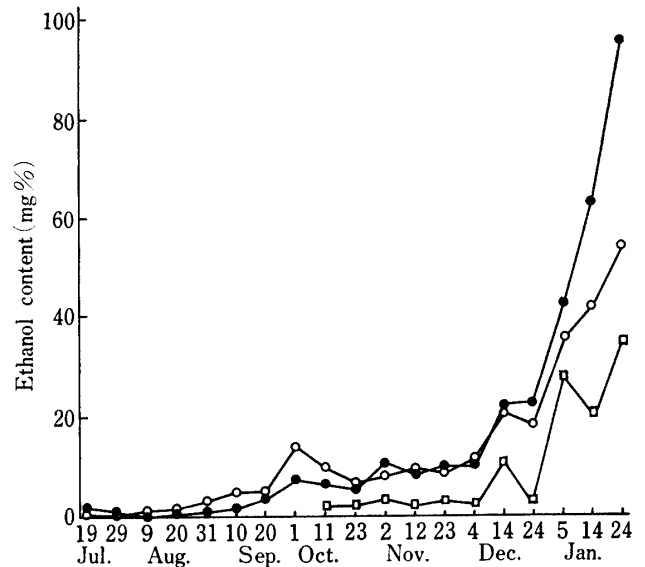


Fig. 1. Seasonal changes of ethanol content in citrus fruits (1973-1974).

○—○ Early satsuma mandarin
●—● Common satsuma mandarin
□—□ Ponkan

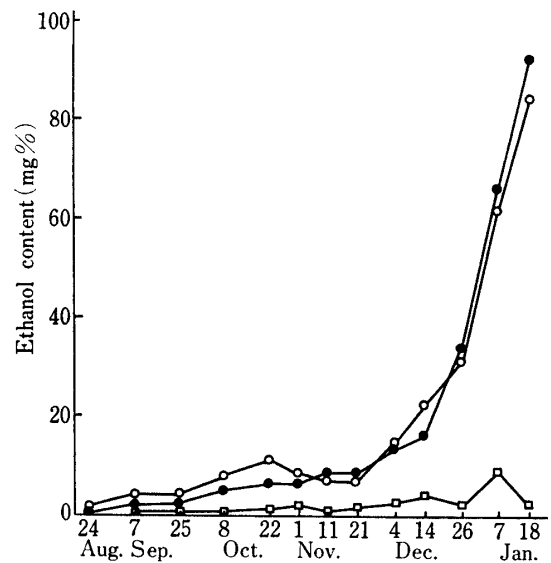


Fig. 2. Seasonal changes of ethanol content in citrus fruits (1974-1975).

○—○ Early satsuma mandarin
●—● Common satsuma mandarin
□—□ Ponkan

(Fig. 5, Table 1).

果実重は早生ウンシュウが 10 月下旬、普通ウンシュウが 11 月中旬、ポンカンが 12 月中旬に最高値に達し、その後ほぼ同一レベルであった。ポンカンでは 12 月中旬に最高値に達した後減少した (Fig. 6)。

果皮重は果実重と同様に早生ウンシュウで 10 月下

Table 1. Seasonal changes of some compositions in citrus fruits (1974-1975)

	Aug. 24	Sep. 7	25	Oct. 8	22	Nov. 1	11	21	Dec. 4	14	26	Jan. 7	18
Early satsuma mandarin													
Brix	6.4	6.9	7.1	7.5	7.9	8.5	8.7	8.9	9.2	9.2	10.1	9.9	10.7
Acid(%)	3.07	2.36	1.72	1.26	1.18	0.95	0.93	0.90	0.88	0.84	0.87	0.82	0.88
L	46.2	47.0	54.8	59.2	68.5	61.6	60.7	59.0	57.2	58.1	56.7	56.4	55.9
a	-5.3	-5.8	-2.1	-2.9	1.6	13.6	18.2	21.9	24.2	24.5	25.4	23.3	24.8
b	9.2	10.4	9.5	15.6	25.1	38.3	38.3	35.5	34.6	34.7	33.4	32.8	32.6
Common satsuma mandarin													
Brix	6.8	7.0	7.0	7.2	7.5	8.1	8.5	8.6	9.1	9.2	9.7	9.8	10.2
Acid(%)	3.43	3.12	2.43	1.88	1.51	1.24	1.22	1.12	1.05	1.02	0.99	0.93	0.95
L	44.7	49.3	50.6	50.9	55.1	47.9	55.0	57.6	57.1	56.5	56.7	55.0	55.4
a	-2.8	-7.7	-0.9	-0.4	-2.0	-6.2	3.0	14.9	22.7	24.6	25.3	25.7	27.3
b	6.5	10.3	5.2	5.6	10.5	27.1	32.7	34.8	34.2	33.9	34.1	32.4	33.3
Ponkan													
Brix		8.8	8.5	8.9	9.1	9.4	9.3	9.7	10.2	10.1	11.0	11.3	12.0
Acid(%)		5.60	4.35	3.23	2.33	1.88	1.42	1.14	0.95	0.88	0.81	0.79	0.76
L		48.8	50.0	49.9	52.0	34.3	38.6	51.8	55.3	58.2	58.0	57.5	56.3
a		1.1	-0.4	-0.5	-1.2	-10.3	-12.8	-6.7	3.8	13.8	19.5	21.8	22.6
b		3.1	4.8	4.4	6.5	15.0	19.5	29.4	32.5	34.8	34.7	34.1	33.2

L, a, b: the Hunter color value

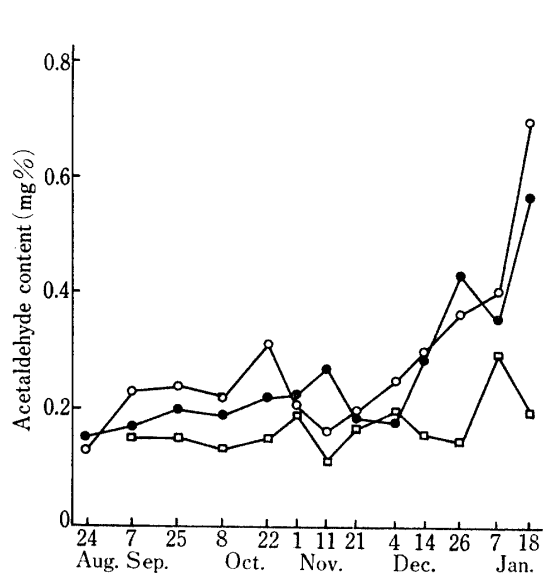


Fig. 3. Seasonal changes of acetaldehyde content in citrus fruits (1974-1975).

- Early satsuma mandarin
- Common satsuma mandarin
- Ponkan

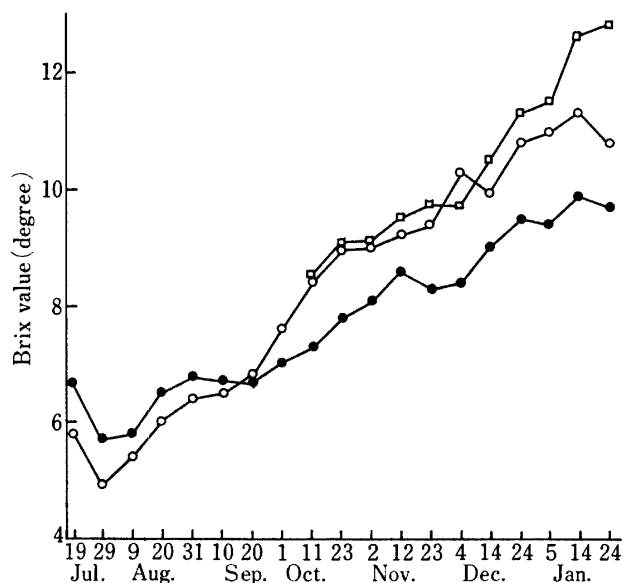


Fig. 4. Seasonal changes of Brix in citrus fruits (1973-1974).

- Early satsuma mandarin
- Common satsuma mandarin
- Ponkan

旬, 普通ウンシュウで11月上旬に最高値に達し, その後はほぼ同一レベルであったが, ポンカンでは12月中旬に最高値に達し, その後減少した (Fig. 7).

色差計による果皮の着色示度は両年ともに明度を示すL値は早生ウンシュウで10月上, 中旬, 普通ウンシュウで11月上旬, ポンカンで12月上旬にほぼ最高値に達した後漸減した (Fig. 8). 赤色度を示すa値

は早生ウンシュウで11月下旬, 普通ウンシュウで12月上旬, ポンカンで12月下旬にほぼ最高値に達したが, ポンカンではその後も増加の傾向を示した (Fig. 9). 黄色を示すb値は早生ウンシュウで10月中旬, 普通ウンシュウで11月上旬, ポンカンで12月上旬にほぼ最高値に達した後漸減した (Fig. 10).

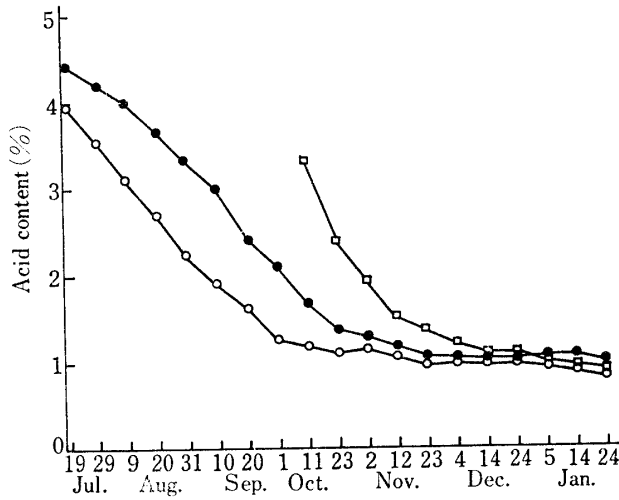


Fig. 5. Seasonal changes of acids in citrus fruits (1973-1974).

- Early satsuma mandarin
- Common satsuma mandarin
- Ponkan

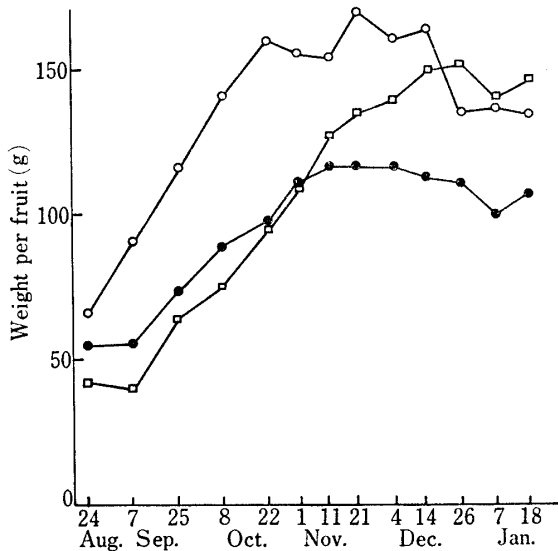


Fig. 6. Seasonal changes of growth of citrus fruits (1974-1975).

- Early satsuma mandarin
- Common satsuma mandarin
- Ponkan

実験2 貯蔵果実の果汁成分の変化

エタノール含量は両品種とも、無包装のものでは漸増し、30日後に普通ウンシュウで90mg%,ポンカンで20mg%になった。ポリ包装したものでは急激な増加がみられ、普通ウンシュウで180mg%,ポンカンでは入庫時の120倍の370mg%であった。無包装のものでは普通ウンシュウの方がポンカンより多かったが、ポリ包装のものではポンカンの方が普通ウン

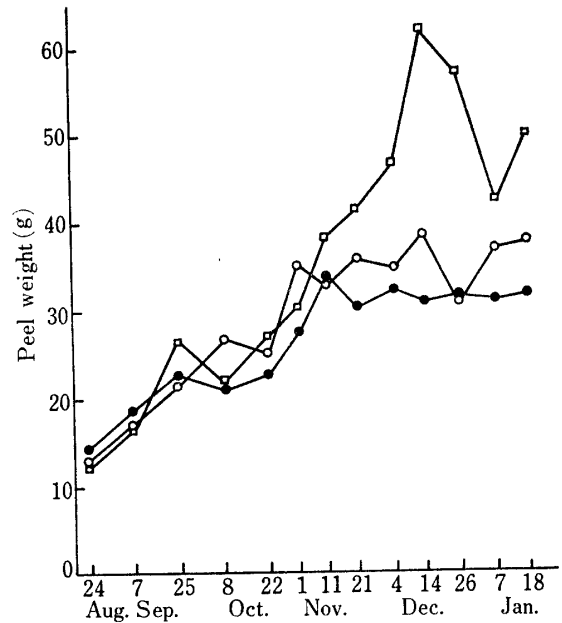


Fig. 7. Seasonal changes of peel-weight of citrus fruits (1974-1975).

- Early satsuma mandarin
- Common satsuma mandarin
- Ponkan

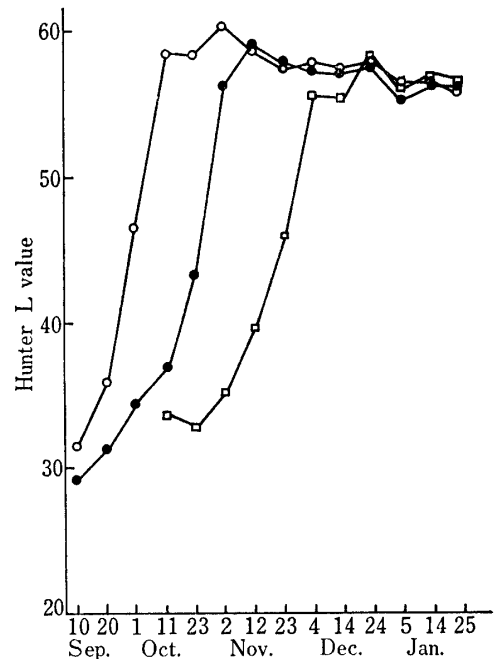


Fig. 8. Seasonal changes in the Hunter (L) value of the rind of citrus fruits (1973-1974).

- Early satsuma mandarin
- Common satsuma mandarin
- Ponkan

シュウより多かった (Table 2). しかし糖酸の含量には包装の有無による差がなかった。

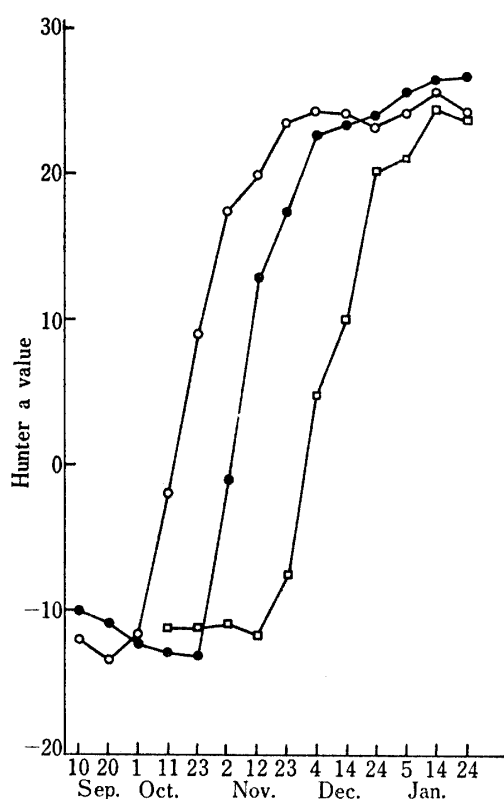


Fig. 9. Seasonal changes in the Hunter (a) value of the rind of citrus fruits (1973-1974).

- Early satsuma mandarin
- Common satsuma mandarin
- Ponkan

貯蔵温度の影響についてはエタノール含量が普通ウンシュウでは 15°C で一番増加した。ついで 25°C で、5°C のものが一番少なかった。ポンカンでは 25°C のものが 30 日後に激増したが、15°C のものと 5°C のものはほとんど増加がみられなかった (Table 3)。ポンカンでは 15°C のものと 5°C のものは 15 日後にはかなりの程度のす上がりが発生し、特に 5°C のものでは極端に発生した。一方、糖と酸の含量は貯蔵温度による差がなかった。

考 察

実験 1 樹上果実の成分変化

樹上の果実では形態的变化ならびに果汁中の糖、酸含量の消長は品種間差が認められ、従来の結果と同じ傾向であった。

果皮の色調は色差計示度で表示したが、視覚とは a 値が強い関連があるように思われた。品種による早晚はあるが、L 値、b 値が a 値より 20 日位早く最高値に達した。続いて酸含量が一定になり、その後エタノ

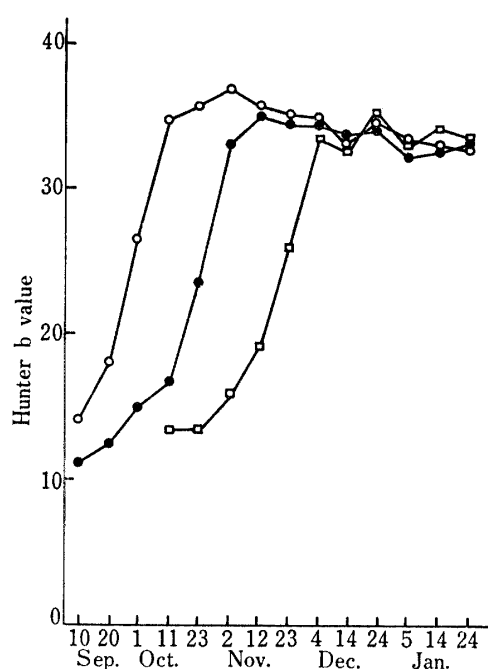


Fig. 10. Seasonal changes in the Hunter (b) value of the rind of citrus fruits (1973-1974).

- Early satsuma mandarin
- Common satsuma mandarin
- Ponkan

Table 2. Effect of packing on ethanol contents in citrus fruits during storage at 5°C

Storage days	Satsuma mandarin		Ponkan	
	0.03mm	None	0.03mm	None
0	33	33	3	3
4	33	41	33	7
8	87	49	225	10
15	137	52	206	12
30	181	94	374	24

mg/100 ml

Table 3. Effect of storage temperature on ethanol content in citrus fruits

Storage days	Satsuma mandarin			Ponkan		
	5	15	25	5	15	25(°C)
0	18	18	18	5	5	5
5	37	63	42	2	4	18
10	48	50	73	8	12	11
15	37	79	64	1	3	15
30	54	145	103	5	4	101

mg/100 ml

ール含量の急激な変化がみられた。しかしポンカンでは調査期間中には急激な変化はみられなかった。本実

験の結果から果皮の色調には果肉の完熟とは、かなり異なった成熟過程が認められた。

酸含量が一定になった後も代謝的な変化が進行しているが、酸が果実の生理代謝上のような役割をなしているかは明確でなく、酸含量のみを熟度指標として用いることは問題であろう。

近年、米国においてオレンジやグレープフルーツを材料として果汁中のエタノール含量を成熟指標に用いる試みがあり、オレンジでは大体 25 mg % の果実を成熟果とみなしている^{2,3)}。エタノールは代謝産物であり、若い果実では少なく、代謝活性の衰退とともに蓄積しはじめるといわれている^{1,7)}。

成熟を生理代謝的な面からみると、代謝の衰えた頃が完熟期ともみなされるが、本実験のエタノールの急増する時を完熟期と推定すれば、その時期が最高の食味品質を示し、カンキツ果実の生理的完熟期とも考えられる。この時期におけるエタノール含量の変化は極めて急激で、普通ウンシュウ、早生ウンシュウでは含量が大体 20~30 mg % の時が完熟期であると考えられる。ポンカンでは寒害防止のため早生ウンシュウ、普通ウンシュウと同時に収穫を終えたが、調査期間以後にエタノールの急増が起こると推察される。果実を生食用以外に供する場合、その目安のエタノール含量の基準を変えることによって目的に合った果実が採取できる可能性がある。エタノールと同様にアセトアルデヒドも漸増したが、その含量が極めて少なかったので問題にならなかった。

最近、わが国で果実中のエタノール、アセトアルデヒド含量を測定し、それらの急激な変化は起こらないという報告がなされたが¹⁾、その報告のエタノール、アセトアルデヒド定量法が本実験の定量法と異ったため、本報告と違った結果が得られたものと思われる。

実験2 貯蔵果実の果汁成分の変化

貯蔵実験中に水分蒸散による濃縮が原因と思われる糖の増加が認められた。また高温においたものは萎凋による果皮の硬化がみられた。ポンカンでは 15°C と 5°C においたもので、す上がりがみられ、特に 5°C に保蔵したものは著しかった。これは無予措で貯蔵したことに起因すると考えられる。

貯蔵果実中のエタノールは異味異臭と関係が深く^{5, 6, 10, 11)}、また貯蔵条件の適否を決める指標にも用いられる^{6, 7)}。貯蔵中のエタノールの増加は低温ほど少なく⁸⁾、また高温下でも高酸素条件では少ないといわれている¹²⁾。つまり、エタノール蓄積は低酸素条件下での無気呼吸がその主因であると思われる。本実験にお

いて温度が高い区で特に多量のエタノール蓄積がみられたことは、高温による果皮萎凋により果肉内部の極端な無気化が起こったものであり、同様に本実験のポリ包装のエタノール蓄積も低酸素条件によるものと推察される。

摘 要

1. ウンシュウミカン（早生、普通）とポンカンの3種について熟度と関連させながら、成熟、貯蔵中の果汁成分（特にエタノール）を経時的に測定した。
2. 樹上の果実は成熟が進むにつれてエタノール含量が漸増し、12月下旬以後は急激に増加した。アセトアルデヒドは漸増しているが、その総量は少なかった。果皮を色差計示度でみると果肉に明確な変化が起こるより明らかに早く最高値に達し、果皮の方が果肉よりも早く成熟期にはいるという結果が得られた。代謝産物であるエタノールが急増する時期は果実の生理的完熟期に相当した。
3. 貯蔵果実では無気呼吸によるものと思われるエタノール蓄積が起こった。蓄積は高温下で著しかったが、これは果皮の萎凋による果肉内部の低酸素化によるものと推定される。ポンカンでは 15°C 以下の貯蔵条件で、す上がりが認められ、5°C では極端になった。
4. 果皮と果肉の成熟は別々に進行することが明らかになり、エタノール含量を果肉の生理代謝的な成熟指標の1つとして利用できると考えられる。

文 献

- 1) 大東 宏・広瀬和栄：カンキツの成熟に関する研究（第4報）温州ミカン果実のエチルアルコールおよびアセトアルデヒド含量について。園芸学会昭和49年秋季大会発表要旨，94-95（1974）
- 2) Davis, P. L.: Relation of ethanol content of citrus fruits to maturity and to storage conditions, *Proc. Fla. State Hort. Soc.*, **83**, 294-298（1970）
- 3) Davis, P. L.: Relation of ethanol content of citrus fruits to maturity and to storage conditions, *Citrus Industry Mag.*, **52**(3), 5-6, 8, 10（1971）
- 4) Davis, P. L. and Chace, W. G., Jr.: Determination of alcohol in citrus juice by gas chromatographic analysis of headspace, *Hort Science*, **4**, 117-119（1969）
- 5) Davis, P. L. and Hofmann, R. C.: Effects of coatings on weight loss and ethanol buildup in juice of oranges, *J. Agr. Food Chem.*, **23**, 455-458（1973）

- 6) Davis, P. L., Hofmann, R. C. and Hatton, T. T., Jr.: Temperature and duration of storage on ethanol content of citrus fruits. *HortScience*, **9**, 376-377 (1974)
- 7) Davis, P. L., Roe, B. and Bruemmer, J. H.: Biochemical changes in citrus fruits during controlled-atmosphere storage. *J. Food Sci.*, **38**, 225-229 (1973)
- 8) 伊庭慶昭・西浦昌男・山田彬雄: 貯蔵温湿度が温州ミカンの腐敗に及ぼす影響. 園芸学会昭和42年春季大会発表要旨, 398-399 (1967)
- 9) 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)
- 10) 梶浦一郎: オレンジのワックス処理と異臭の発生. 果実日本, **28**(11), 56-60 (1973)
- 11) Norman, S.M. and Craft, C. C.: Production of ethanol, acetaldehyde and methanol by intact oranges during and after nitrogen storage. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **96**, 464-467 (1971)
- 12) 樽谷隆之: ポリエチレン・冷蔵法に関する研究 (第5報) 組織内ガス組成について. 園芸学会昭和42年秋季大会発表要旨, 294-295 (1967)
- 13) 若名 孝: 果実の生理. 養賢堂, 東京, 97-234 (1970)
- 14) Young, R. and Jahn, O.: Degreening and abscission of citrus fruit with preharvest applications of (2-chloroethyl) phosphonic acid (ethephon). *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **97**, 237-241 (1972)

Summary

The changes in ethanol and acetaldehyde contents of satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) and ponkan (*Citrus reticulata* Blanco) fruits, observable in relation with maturity, were investigated during the growing season and storage.

Ethanol content of satsuma mandarin fruit increased gradually in accordance with its maturation and towards the end of December when the fruit reached near full maturity it began to increase suddenly. Therefore it was assumed that ethanol content could be used as an index to physiological ripeness of citrus fruit. Acetaldehyde in the juice increased during maturation, too, but its amount was not so much. On the other hand, in ponkan fruit its accumulation was slower than that of satsuma mandarin. Before the flesh reached ripening, the Hunter color values (L, a and b) of the rind had reached a maximum. Accordingly it resulted that the peel of citrus fruit reached maturity earlier than the flesh did.

During storage, ethanol accumulation in citrus fruit, which was assumed to be attributed to anaerobic respiration, was observed in great quantities with a rise of temperature during storage. In this case, a higher temperature also promoted the severity of the peel wilting. In ponkan fruit granulation was observed during storage at 15°C and 5°C of these, the one at 5°C being severer.