

‘水晶ブントン’果実のエチレン処理と苦味成分および香気成分の変化

西川和孝^{1*}・岡林秀典¹・Solomon Bassore Mitiku²・沢村正義²

¹ 高知県農業技術センター 783-0023 南国市廿枝 1100

² 高知大学農学部 783-8502 南国市物部乙 200

Bitter and Volatile Compounds in Ethylene-treated *Citrus grandis* [L.] Osbeck Fruits

Kazutaka Nishikawa^{1*}, Hidenori Okabayashi¹, Solomon Bassore Mitiku² and Masayoshi Sawamura²

¹ Kochi Prefectural Agriculture Research Center, Nankoku 783-0023

² Faculty of Agriculture, Kochi University, Nankoku 783-8502

Summary

‘Suisho-buntan’ (*Citrus grandis* [L.] Osbeck) fruits were treated with 0, 20 and 40 ppm ethylene for 72 hr in the dark. After the treatment, the coloring and the secondary metabolites (naringin and volatile compounds) of ‘Suisho-buntan’ fruits were investigated. The 20 and 40 ppm ethylene-treated fruits advanced degreening of the fruit, compared with the untreated fruits. Analyses for naringin and volatile compounds by HPLC and capillary GC and GC-MS, respectively, revealed that ethylene treatment or the exposure period had no effect on the amount of naringin and the flavoring compounds of cold-pressed oils (CPO) in the fruits. These results suggest that exposure of ‘Suisho-buntan’ to 20 and 40 ppm ethylene for 72 hr is useful for degreening of fruit for shipment to the market.

Key Words: *Citrus grandis*, CPO (cold-pressed oil), ethylene, naringin, volatile compounds.

緒言

‘水晶ブントン’ (*Citrus grandis* [L.] Osbeck) は高知県で育成された二倍体品種の特産果樹で、‘土佐ブントン’と比べ収穫・貯蔵から出荷までの期間が短く、耐寒性が弱いものの品質は優れている。‘水晶ブントン’はカラーリングによる計画出荷の目的でエチレン処理が施されている。そのエチレン処理濃度は14~50 ppmと施設により異なり、エチレン濃度と処理後の二次代謝成分の変動についての詳細な報告はほとんどない。特に、‘水晶ブントン’は糖や酸の個体差が大きく、品質の基準として糖や酸の含量をそろえることが困難であるため、外観色調としての脱緑の度合い、並びに苦味、香気成分といった二次代謝成分の含量が重要な要素となる。今までの研究報告から‘水晶ブントン’の二次代謝成分には、テルペノイド (Sawamura ら, 1990), フラボノイド (Nishiura ら, 1969; 伊庭ら, 1985), リモノイド (蔡ら, 1998)等の成分が含まれていることがわかっている。その中でも、ナリンギンやリモニンは苦味成分として知られ、また、香気

成分としては主成分のリモネン、ヌートカトンをはじめとする特有の揮発性成分が含まれている (Nishiura ら, 1969; Sawamura・Kuriyama, 1988; Sawamura ら, 1990)。そこで本研究では、食味や品質の上でエチレン処理後の二次代謝成分の変化が重要であると考え、主成分である苦味配糖体のナリンギン含量と香気成分の変化を調査し、計画出荷による商品価値の向上について検討した。

材料および方法

1. 材料

2000年9月9日に高知県土佐市北原のハウス果樹園より収穫したものの中から、着色初期の‘水晶ブントン’(果重450g程度)果実を用いた。

2. エチレン処理

3台のインキュベーター(サンヨー社製MIR-252, 28℃)にそれぞれ30果の供試果実を入れ、エチレン処理を施した。現場での予備試験(エチレンの処理14ppm, 72時間)においてはカラーリングが不完全であったため、エチレン処理濃度を0(無処理区), 20, 40ppmとした。これらの濃度となるようにエチレンガス流出器(岩谷産業社製)をインキュベーターに装着後、ガスを72時間通気した。通気した空気中のエチレン濃度は、ガスクロマト

2001年1月24日 受付. 2001年9月3日 受理.

*Corresponding author.

*現在: 鳴門教育大学

グラフ (GC; 島津社製 GC-15A, 活性アルミナカラム: 60-80 mesh, 3 mm i. d. × 2 m, 60 °C, 検出器:FID)にて8時間毎に測定し, 必要に応じて調節を行った (吉村ら, 1996; 石丸ら, 1999).

3. 果実の果皮色

供試果実はいずれも各区分からそれぞれ15果とし, 色彩色差計 (ミノルタ社製 CR-300) を用いて各果実の赤道部同一箇所 (1果につき4箇所均等位置) の色彩を L, a, b 値で測定した.

4. ナリンギンの分析

カンキツの苦味成分の一つであるナリンギンの定量分析は, 高速液体クロマトグラフィー (HPLC; 日本分光社製) により行った. 果実サンプル (果実部 4.0 g, 磨砕無し) をメタノール (10 ml) で16時間室温にて抽出した. 抽出物をミリポアフィルター (0.45 μm) でろ過し, このろ液を HPLC の分析試料とした. HPLC の条件は以下の通りとした (Nishikawa ら, 1999). カラム: Wakosil-II 5C18 AR (4.6 mm i. d. × 250 mm), 移動相溶媒: A; 1 mM テトラブチルアンモニウム (酢酸にて pH 2.9 に調整), B; アセトニトリル (A : B = 9:1 → 1:4, 30 min), 流速: 0.6 ml · min⁻¹, カラム温度: 40 °C, 検出波長: 280 nm. HPLC 分析におけるピークの同定は, Rt (リテンションタイム) と UV スペクトル (フォトダイオードアレイ検出器: 島津社製 SPD-M10AVP) により行った.

5. 精油試料の調製と分析

Sawamura・Kuriyama の方法 (1988) により '水晶ブント' の冷圧油 (Cold-pressed oil: CPO) を 3, 10, 20,

30日毎に調製し, GC (島津社製 GC-14A, FID) により定量分析を行った. GC の条件は以下の通りとした. カラム: DB-WAX キャピラリーカラム (0.25 mm i. d. × 60 m, 0.25 μm 厚膜), カラム温度: 70 °C (2 min) → 2 °C · min⁻¹ → 230 °C (20 min), 試料気化室温度: 250 °C, 検出器温度: 250 °C, キャリアーガス: 窒素, ガス流量: 1.0 ml · min⁻¹. また, 定性分析として上と同じ GC 条件で GC-MS (島津社製 GC-17A / QP-5000) も行った (Mitiku ら, 2000).

結果および考察

'水晶ブント' の果皮色の変化を測定したところ, エチレン処理区 (20, 40 ppm) では処理後3日間で急激な脱緑を示した. 40 ppm 処理区の方が 20 ppm 処理区より若干早く果皮の黄化が進んだが, 20日目にはほとんど差は認められなくなった. 明度を示す L 値および緑色~赤色を示す a 値は, それぞれ3日目から処理区と無処理区間で有意な差が認められた (第1表). L 値および a 値は, 処理区において6日目からほぼ一定値となったのに対し, 無処理区では徐々に増加した. また, 青色~黄色を示す b 値は, 処理区の方が無処理区より若干早く増加したが, 貯蔵期間を通して有意な差は認められなかった (第1表). 全体的に無処理の果実は色付きのばらつきが大きく, 徐々に黄化が進んだものの, 30日目においても完全な脱緑はみられず, L, a, b 値の増加も処理区より遅くなる傾向を示した (第1表). 以上のことから, '水晶ブント' 果実のエチレン処理 (20, 40 ppm, 72時間) は, カラーリ

Table 1. Changes of the color indices L, a and b during 0 to 30 days of storage at 28 °C.

Treatment	0 day			3 days		
	L	a	b	L	a	b
0 ppm	70.22 ± 7.25 ^a ^y	-16.56 ± 2.23a	45.91 ± 3.08a	73.65 ± 6.55a	-14.17 ± 3.58a	48.58 ± 3.06a
20 ppm	70.73 ± 7.35a	-16.86 ± 2.29a	46.01 ± 3.32a	79.02 ± 3.20b	-7.35 ± 3.23b	52.79 ± 3.13a
40 ppm	70.09 ± 6.64a	-17.78 ± 2.21a	47.10 ± 3.04a	78.71 ± 3.19b	-7.33 ± 2.14b	53.79 ± 2.97a
Treatment	6 days			10 days		
	L	a	b	L	a	b
0 ppm	75.09 ± 5.88a	-12.40 ± 4.20a	49.68 ± 2.48a	75.67 ± 5.41a	-12.27 ± 1.18a	49.90 ± 2.20a
20 ppm	80.25 ± 1.50b	-5.36 ± 1.57b	51.03 ± 2.68a	80.87 ± 3.63b	-5.20 ± 1.71b	50.87 ± 1.39a
40 ppm	80.15 ± 2.29b	-5.63 ± 1.21b	53.09 ± 1.52a	80.78 ± 3.47b	-5.27 ± 2.38b	52.22 ± 1.92a
Treatment	20 days			30 days		
	L	a	b	L	a	b
0 ppm	75.92 ± 2.05a	-11.21 ± 1.03a	50.93 ± 1.23a	76.33 ± 1.14a	-9.41 ± 2.12a	52.25 ± 2.10a
20 ppm	80.53 ± 1.79b	-5.32 ± 0.81b	53.21 ± 1.25a	80.58 ± 1.29b	-5.32 ± 0.41b	53.23 ± 1.88a
40 ppm	80.69 ± 2.00b	-5.29 ± 1.27b	53.03 ± 1.23a	80.73 ± 1.15b	-5.26 ± 0.47b	53.23 ± 1.82a

^aData are means ± SE (n=15).

^yDifferent letters in the same columns indicate significant differences ($P < 0.05$).

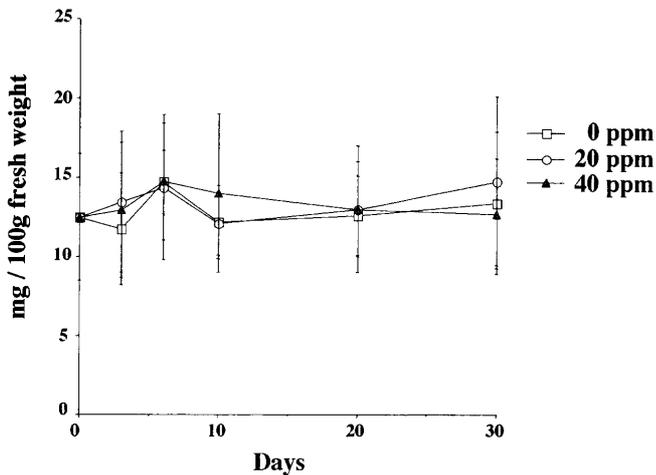


Fig. 1. Naringin concentrations in *Citrus grandis* fruits treated with or without 20 and 40 ppm ethylene for 72 hr. Vertical bars represent SD of the mean (n=3).

ングが順調に進むことが明らかとなった。

ブンタンの果実や果汁には、ナリンギンのようなフラボノイド類が含まれていることが報告されている (Nishiura ら, 1969; 伊庭ら, 1985). ナリンギンは苦味配糖体であり, 20 mg/100 g 以上で苦味を感知し食味に影響を及ぼす (伊庭ら, 1985; Drewnoski ら, 1997). そこで '水晶ブタン' 果実 (果肉部) のナリンギン含量の経時的变化を調べた. エチレン無処理および処理果実ともにナリンギン含量は, 30日目までほぼ同程度の含量を示した (第1図). ナリンギンの含量は最高でもエチレン処理 (40 ppm) 果実の6日目の 14.7 ± 3.7 mg/100 g であったため, エチレン処理により苦味を増すことはなかった. 実際に果肉部の官能試験を行った結果, ナリンギンに由来すると推察される苦味はわずかに感じる程度であり変化がなかった. このように本研究の結果から, '水晶ブタン' 果実のエチレン処理の有無および貯蔵期間にかかわらず, ナリンギン含量は大きく変化しないものと考えられた.

また '水晶ブタン' 果実は, マイルドな芳香を有することも特徴の一つである. そこで, エチレン処理濃度および貯蔵期間別における果実のフレーバー組成の経時的变化を調べた. 果皮のCPOをGCおよびGC-MSにより定量・定性分析を行った結果, 29種類の成分を同定した (第2表). そのうち, テルペン系炭化水素類はリモネン, ミルセン, α -ピネンなどの17種類であった. 他にはカンキツ類の特徴的なフレーバーを示すと考えられる含酸素化合物のアルデヒド類 (n -オクタナール, デカナールなどの6種類), アルコール類 (リナロール, α -テルピネオールなどの3種類) およびエステル類 (オクチルアセテート, ゲラニルアセテートの2種類) が検出された. フレーバーの主成分はカンキツ類に共通に含有され, 近年各種抗ガン作用を示すことが明らかになったリモネン (Crowell, 1997; Gould, 1997; Nakaizumi ら, 1997) であり, 貯蔵期間を通して 86.66~88.43% の高含量で推移

した. リモネンに次ぐ成分として, γ -テルピネンが 5.32~6.78%, ミルセンが 1.66~1.75%, β -フェランドレンが 0.97~1.21% と比較的高い含量であった. また, ブンタン類果実に特徴的な成分である n -オクタナール (0.21~0.27%), デカナール (0.20~0.26%), リナロール (0.11~0.14%), シトロネロール (0.02~0.04%) は, 貯蔵期間中大きな変動はみられなかった (第2表). 今回ブンタン類に特徴的な成分であるヌートカトンは, 検出することができなかった. これは, ブンタン類の中でも '水晶ブタン' はヌートカトン含量が最も少ない品種であり, さらに栽培条件, 収穫時期や成熟度が異なることに起因すると考えられる (Sawamura, 2000). その他の成分も '水晶ブタン' 果実のエチレン処理の有無および貯蔵期間にかかわらず香り成分組成の変化はなかった (第2表).

このように, エチレン処理によって '水晶ブタン' の果皮の脱緑が急激に促進されるが, 果皮表層部フラバド層の油胞に存在する揮発性成分の代謝はエチレン処理によっても影響されないという結果となった. 大東・森永 (1984) は, ウンシュウミカンにおいて果実の成熟度と生体酵素反応によるアルデヒド類, アルコール類, エステル類の生合成との相関性について報告している. また, '土佐ブタン' は貯蔵期間中 (90~120日間) にブンタン特有のフレーバーが強くなるという報告 (Sawamura ら, 1989) もある. しかし今回行った '水晶ブタン' のエチレン処理では '土佐ブタン' のような特有フレーバーの増加傾向はみられなかった. さらに, 果実内の苦味成分であるナリンギン含量の変動もほとんどなかったことから, 果皮が完全に黄化していないにもかかわらず, 収穫時にすでにある程度可食適期に達している, いわゆる果肉先熟状態にあった. このことから, エチレン処理によって果皮も黄化が促進され, 商品価値が上がるために計画出荷が可能となる結果を示した. 最後に本研究では, '水晶ブタン' の品質として重要であると考えられる外観色調としての脱緑の度合い, 並びに苦味, 香り成分の二次代謝成分に関して調査を行ったが, 今後はそれら以外の要因も含め, さらにエチレン処理と代謝に関する詳細な研究が必要であると思われる.

摘 要

'水晶ブタン' (*Citrus grandis* [L.] Osbeck) 果実を, 72時間暗黒条件下で, 0, 20, 40 ppm の各濃度でエチレン処理した. 処理後, '水晶ブタン' 果実のカラーリングと二次代謝成分 (ナリンギンおよび香り成分組成) について調査した. その結果, 無処理区と比較して, エチレン処理 (20, 40 ppm) した果実において脱緑の促進がみられた. また, 果実の二次代謝成分の分析の結果, 果肉のナリンギン含量と果皮の冷圧油 (CPO) の香り成分組成は, エチレン処理の有無および貯蔵期間に関わらず, 大きな変動がみられなかった. 以上の結果より, '水晶ブタン'

Table 2. Changes in composition of cold-pressed oil from 'Suisho-buntan' fruits with or without ethylene treatment for 72 hr.

Compound	0 day Rt (min)	3 days			10 days			20 days			30 days			
		0 ppm	20 ppm	40 ppm	0 ppm	20 ppm	40 ppm	0 ppm	20 ppm	40 ppm	0 ppm	20 ppm	40 ppm	
		[1.14] ^z	[1.01]	[1.47]	[1.30]	[1.25]	[1.53]	[1.56]	[0.90]	[1.14]	[1.29]	[0.79]	[0.80]	[1.00]
<i>The terpene hydrocarbons</i>														
α -Pinene	(11.53)	1.11 ^y	1.02	1.06	1.10	1.10	1.10	1.14	1.15	1.17	1.11	1.00	1.01	1.02
Camphene	(12.91)	tr ^x	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -Pinene	(14.41)	0.50	0.38	0.40	0.45	0.44	0.40	0.47	0.52	0.57	0.42	0.38	0.41	0.44
Sabinene	(14.74)	0.13	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14	0.13	0.12	0.12	0.12
Myrcene	(16.17)	1.69	1.73	1.73	1.74	1.72	1.75	1.66	1.71	1.69	1.74	1.66	1.66	1.66
α -Phellandrene	(16.63)	0.04	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
α -Terpinene	(17.32)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10	0.12	0.11	0.10	0.09	0.09	0.10
Limonene	(19.11)	87.29	88.05	88.12	87.72	87.85	88.37	87.94	86.66	86.95	88.24	87.48	88.43	87.69
β -Phellandrene	(19.24)	1.19	1.20	1.20	1.19	1.17	1.19	0.97	1.19	1.20	1.21	1.17	1.19	1.20
γ -Terpinene	(20.91)	6.20	5.32	5.52	5.78	5.82	5.41	5.96	6.78	6.37	5.60	5.56	5.63	5.82
<i>p</i> -Cymene	(22.10)	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.06	0.04	0.05	0.09	0.05
Terpinolene	(22.86)	0.31	0.23	0.26	0.29	0.29	0.21	0.27	0.20	0.30	0.21	0.15	0.16	0.19
δ -Elemene	(33.76)	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -Cubebene	(37.94)	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -Caryophyllene	(42.73)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04
Germacrene-D	(49.69)	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
δ -Cadinene	(52.40)	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
<i>The oxygenated components</i>														
<i>Aldehydes</i>														
<i>n</i> -Octanal	(22.75)	0.24	0.23	0.22	0.23	0.23	0.22	0.23	0.27	0.25	0.22	0.21	0.22	0.22
Nonanal	(29.08)	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02
Citronellal	(34.54)	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03
Decanal	(35.81)	0.24	0.23	0.25	0.26	0.23	0.21	0.22	0.23	0.24	0.21	0.20	0.20	0.22
Neral	(47.68)	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05
Geranial	(50.72)	0.12	0.13	0.14	0.15	0.14	0.12	0.12	0.15	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13
<i>Alcohols</i>														
Linalool	(38.63)	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.11	0.11	0.14	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12
α -Terpineol	(48.64)	0.10	0.10	0.11	0.11	0.10	0.09	0.10	0.11	0.10	0.10	0.09	0.08	0.10
Elemol	(58.27)	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
<i>Esters</i>														
Octyl acetate	(34.11)	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.03	0.04
Geranyl acetate	(51.87)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
<i>Other</i>														
<i>trans</i> -Limonene oxide	(33.75)	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

^zThe yield (%) of CPO to the flavedo.^yThe constituents of the CPO are shown in w/w%.^xTrace (peak area less than 0.005%).

のエチレン処理 (20, 40 ppm, 72時間) はカラーリングによる計画出荷において有効であることを示した。

引用文献

- 蔡 護華・夏 晓明・渡部由香・橋永文男. 1998. ブンタン果実 (*Citrus grandis* Osbeck) に存在するリモノイド配糖体合成活性. 園学雑. 67: 453-458.
- Crowell, P. L. 1997. Monoterpenes in breast cancer chemoprevention. *Breast Cancer Res. Treat.* 46: 191-197.

大東 宏・森永邦久. 1984. ウンシュウミカン果実の成熟に伴う香気成分の変化. 園学雑. 53: 141-149.

- Drewnoski, A., S. A. Henderson and A. B. Shore. 1997. Taste responses to naringin, a flavonoid, and the acceptance of grapefruit juice are related to genetic sensitivity to 6-*n*-propylthiouracil. *Am. J. Clin. Nutr.* 66: 391-397.
- Gould, M. N. 1997. Cancer chemoprevention and therapy by monoterpenes. *Environ. Health Perspect.* 105: 977-999.

- 伊庭慶昭・福田博之・垣内典夫・荒木忠治. 1985. 果実の成熟と貯蔵. p.159. 養賢堂. 東京.
- 石丸 恵・山本貴司・森岡 啓・上田悦範・茶珍和雄. 1999. ハウスカキ '刀根早生' 果実の CO₂ 脱渋における CO₂ 濃度の漸次低下処理がエチレン生成に及ぼす影響. 園学雑. 68: 890-896.
- Mitiku, S. B., M. Sawamura, T. Itoh and H. Ukeda. 2000. Volatile components of peel cold-pressed oils of two cultivars of sweet orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) from Ethiopia. Flavour Fragr. J. 15: 240-244.
- Nakaizumi, A., M. Baba, H. Uehara, H. Iishi and M. Tatsuta. 1997. *d*-Limonene inhibits *N*-nitrosobis (2-oxopropyl) amine induced hamster pancreatic carcinogenesis. Cancer Lett. 117: 99-103.
- Nishikawa, K., H. Furukawa, T. Fujioka, H. Fujii, K. Mihashi, K. Shimomura and K. Ishimaru. 1999. Flavone production in transformed root of *Scutellaria baicalensis* Georgi. Phytochemistry 53: 209-213.
- Nishiura, M., S. Esaki and S. Kamiya. 1969. Flavonoids in Citrus and related genera. Agric. Biol. Chem. 33: 1109-1118.
- Sawamura, M. 2000. Volatile components of essential oils of the *Citrus* genus. Recent Res. Devel. Agricultural & Food Chem. 4: 131-164.
- Sawamura, M. and T. Kuriyama. 1988. Quantitative determination of volatile constituents in the pummelo (*Citrus grandis* Osbeck forma Tosa-buntan). J. Agric. Food Chem. 36: 567-569.
- Sawamura, M., S. Kuwahara, K. Shichiri and T. Aoki. 1990. Volatile constituents of several varieties of pummelos and a comparison of the nootkatone levels in pummelos and other Citrus fruits. Agric. Biol. Chem. 54: 803-805.
- Sawamura, M., T. Tsuji and S. Kuwahara. 1989. Changes in the volatile constituents of pummelo (*Citrus grandis* Osbeck foma Tosa-buntan) during storage. Agric. Biol. Chem. 53: 243-246.
- 吉村公一・阿部一博・茶珍和雄. 1996. エチレン処理したカットニンジンにおける苦味形成と切断面から組織内部への距離との関係. 日食保蔵誌. 22: 205-209.