



キュウリの低温障害と有機酸の変化(園芸農学)

広瀬, 智久

(Citation)

神戸大学農学部研究報告, 12(1):21-27

(Issue Date)

1976

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLDOI)

<https://doi.org/10.24546/00228508>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/00228508>



キュウリの低温障害と有機酸の変化

広瀬 智 久*

(昭和50年8月11日受理)

CHANGES OF ORGANIC ACID AFFECTED BY CHILLING INJURY OF CUCUMBER FRUITS

Tomohisa HIROSE

Abstract

1. Cucumber fruits taken from 3, 6 and 12 days after flowering were placed at 5°C and 20°C respectively and changes of organic acids during storage were analysed at 2 days intervals.

2. At 5°C, chilling injuries such as unpleasant flavor, muddy exudation and softening of flesh appeared on the fruit and the times of appearance were earlier in the younger fruits. At 20°C, decay on the fruits taken from 3 days after flowering occurred at the same time as on the fruits stored at 5°C, but there was no decay in older fruits.

3. Titratable acidities were only about 10% of total acidities. While total acidities decreased with advancing maturity, titratable acidities did not change considerably. Titratable acidities of fruits stored at 5°C became lower than those stored at 20°C in the later stage of storage period. This tendency was marked in the younger fruits. Volatile acid contents were very low and decreased with maturity.

4. Malic acid content was the highest, followed by citric acid of non-volatile acids. Both acids contained more in the younger fruits. Malic acid contents of fruits stored at 5°C decreased during storage and became lower compared with those at 20°C. There were no significant differences in citric acid contents between 5°C and 20°C. Oxalic acid, unknown acid, and very small amounts of succinic and cis-aconitic acid were also detected.

5. Contents of pyruvic acid did not change in the fruits stored at 20°C, but increased gradually at 5°C by the time of the occurrence of softening of flesh by the chilling injury and then decreased.

α -Keto glutaric acid content decreased during storage and the rate was rapid at 5°C compared with 20°C.

Oxaloacetic acid content was very low and did not show any consistent tendency during storage, but become slightly higher in the fruits stored at 5°C than at 20°C.

前報^{2,3)}において、キュウリの低温障害の症状は、果実の熟度と密接な関係があり、若い果実ほど短期間の冷蔵で出現することを述べた。本報では果実に含まれる一連の有機酸の貯蔵期間中の消費を、種々の熟度の果実について調べ、低温障害の発生過程との関係を検討した。

実験材料及び方法

5月8日播種後、慣行法により栽培して得た近成山東の果実を実験材料とした。すなわち開花最盛期の7月24日から8月2日の間に開花した果実を、開花後3日、開花後6日および開花後12日の3回に収穫し、それぞれ5°Cと20°Cの恒温室に分けて貯蔵した。収穫した果実は

直ちにトプジン1000倍液で消毒後、所定の恒温室内でプラスチック製のチャンバーに詰め、これに一度水中を通した空気を送って、貯蔵期間中常に通気状態に保った。

貯蔵した果実の1個当りの平均重量および長さは、開花後3日収穫区 9g・13cm, 6日収穫区 120g・30cm, 12日収穫区 680g・50cmであった。貯蔵後2日毎に一定個数の果実(開花後3日区8本, 6日区5本および12日区2本)を取り出して、種子部を除去後、さらに各果から均等に一部分を採取して25~50gとし、これを揮発性酸およびケト酸分析の試料溶液の調整にあてた。さらに残部より均等に採取した果実25~50gを、凍結後-20°C冷凍庫に貯蔵して、随時その他の有機酸分析のための資料溶液を調整した。

* 保蔵加工学研究室

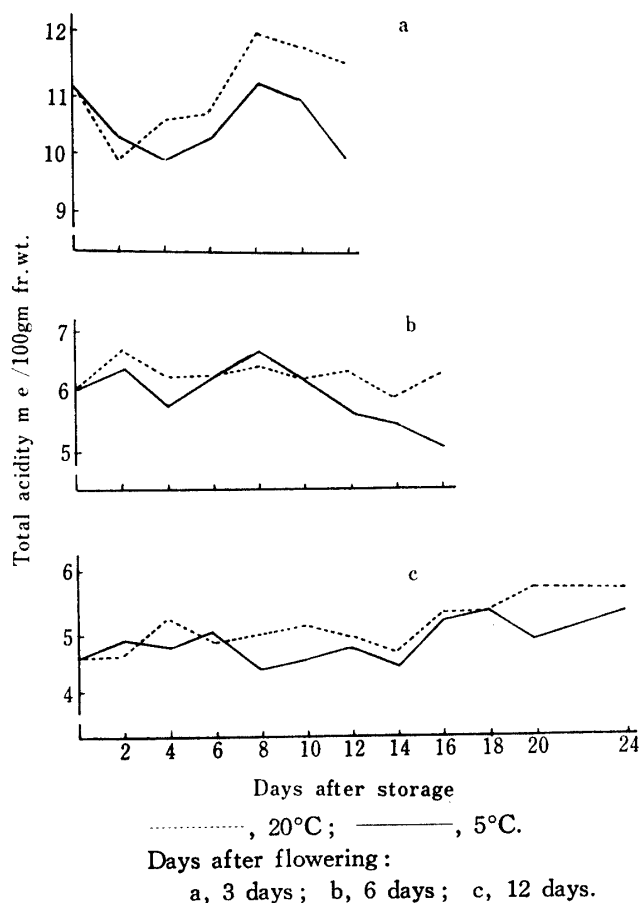


Fig. 1. Changes of total acidity of fruits during storage in relation to maturity and temperature.

試料溶液の調整 全酸、遊離酸および不揮発性酸の分析のための、試料溶液の調整は凍結試料を少量ずつ破碎し、熱湯へ入れ酵素の不活性化を行った後、さらにホモジナイズして、遠心分離後の上澄を定容した。

揮発性酸およびケト酸分析の資料溶液は、材料を直ちに細断し冷却した過塩素酸溶液を加えて、低温でホモジナイズ後冷却遠心により不溶物を除去し、その上澄を定容した。

全酸 一定量の試料溶液を、H型の強酸性カチオン交換樹脂 (Amberlite IR 120B) のカラムを通した後、0.01N NaOH で滴定した。

遊離酸 試料溶液を直ちに0.01N NaOH で滴定して求めた。

揮発性酸 一定量の試料溶液にオルトリン酸を加えてPH1.5~2.0とし、更に飽和量の硫酸マグネシウムを加えた後、水蒸気蒸留 (1時間半) を行って、その留液を0.01N NaOH で滴定した。

ケト酸^{5,7)} 一定量の試料溶液に 2, 4-Dinitropheny-

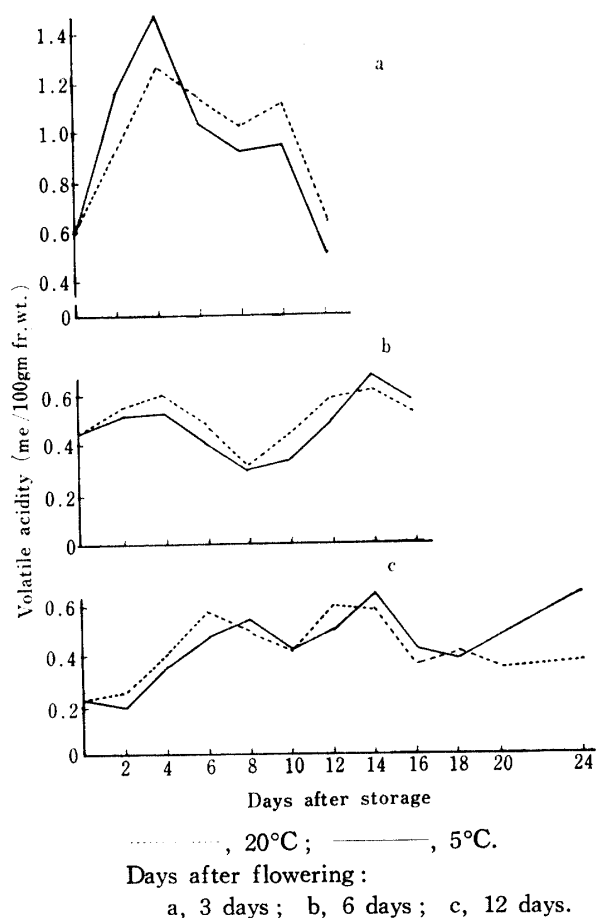


Fig. 2. Changes of volatile acidity of fruits during storage in relation to maturity and temperature.

hydrazine試薬を加え、ヒドラゾン化した後、酢酸エチルで抽出を行った。酢酸エチルを減圧により除去した後0.1N NaHCO₃ とベンゼンを加えて激しく振りまぜてケト酸のヒドラゾンを水層に移し、分液した水層を冷却希塩酸で微酸性として、再び酢酸エチルで抽出した。

酢酸エチルを減圧乾固して得られたヒドラゾンを一定量のアセトンで溶解し、シリカゲルの薄層クロマトグラフィにより展開した。展開剤には、石油エーテル:ギ酸エチル (65:35) を用いた。

ケト酸のヒドラゾンのスポット部分を削り取り、炭酸ナトリウム:重炭酸ナトリウム溶液 (50:5g/ℓ) の一定量に溶解後上澄液を、分光光度計で比色 (ピルビン酸, α・ケトグルタル酸 380mμ, オキサロ酢酸377.5mμ) し標品で作られた標準曲線により算出した。

不揮発性酸 試料溶液の一定量を CO₃ 型の強塩基性アニオン交換樹脂 (Dowex-1×4) のカラムを通し、酸を吸着した後、炭酸アンモニウムで溶出した。溶出液の炭酸アンモニウムを濃縮乾固後、H型にした強酸性カチ

オン交換樹脂 (*Amberlite IR 120B*) カラムにより酸を遊離した。

流出液は減圧乾固後、少量のエタノールに溶解して、ペーパークロマトグラフィーにより展開した。展開剤として、エチルエーテル：ギ酸：水 (15 : 3 : 1) を、また発色剤として *BPB* エタノール溶液を用いた。

特に重要と思われるリンゴ酸およびクエン酸の定量を行うため、精製試料の一定量を角型口紙の一端に14cmの帯状につけて同様に展開し、*BPB* 試薬の噴霧により現われた帯状スポットの内、該当部分を切り取り細断して

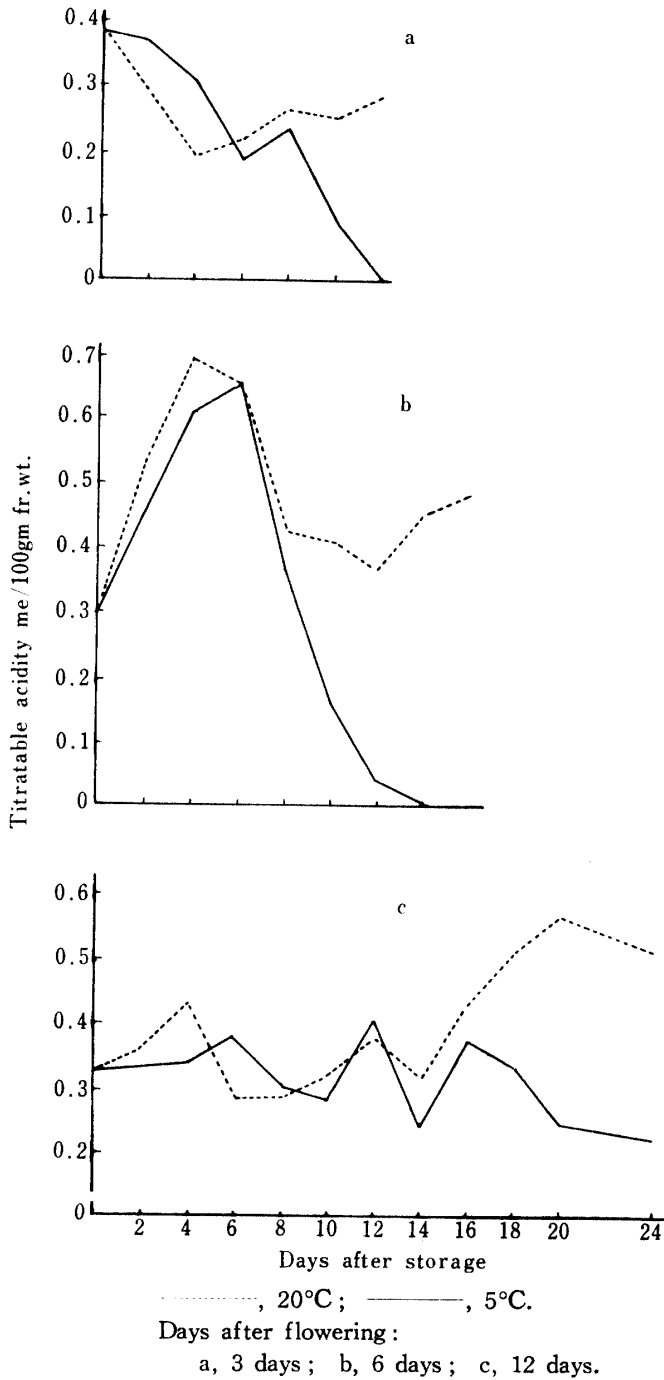


Fig. 3. Changes of titratable acidity of fruits during storage in relation to maturity and temperature.

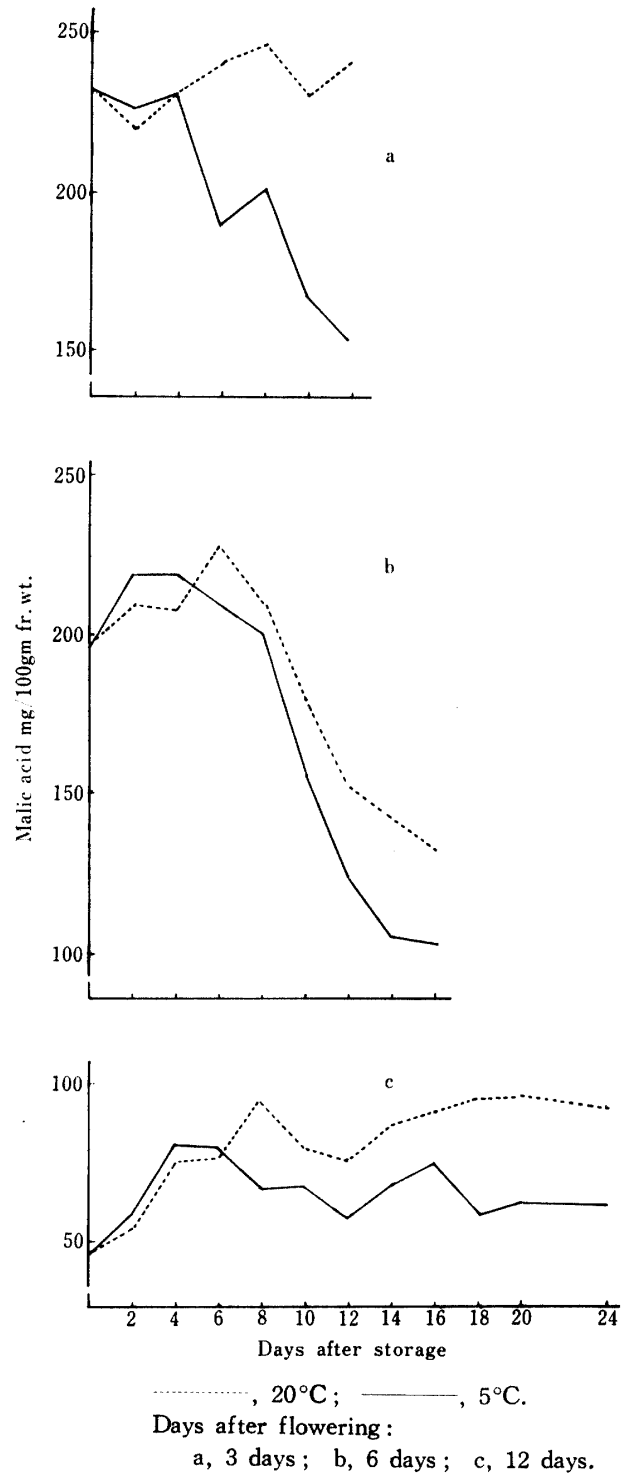


Fig. 4. Changes of content of malic acid of fruits during storage in relation to maturity and temperature.

脱塩水で数回抽出し、抽出液を合して0.01N NaOHで滴定した。

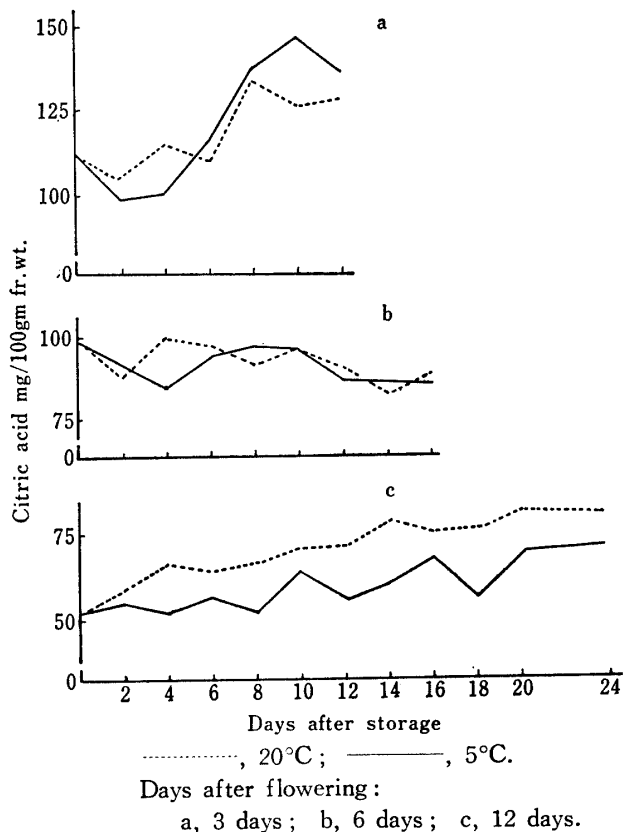


Fig. 5. Changes of content of citric acid of fruits during storage in relation to maturity and temperature.

結果および考察

外観の変化 5°Cに貯蔵した場合、キュウリの低温障害時特有の異臭が発生したが、発生の時期は開花後3日収穫区の果実は、貯蔵後8日頃、開花後6日収穫区は12日頃、そして開花後12日収穫区は18日頃と、若い果実ほど早期であった。20°C貯蔵においても、ほぼ同時期に5°C貯蔵の場合とは異ったカビ様の異臭が発生したが、開花後12日収穫区の老熟果では24日になっても発生しなかった。

5°C貯蔵の果実では、異臭発生後それぞれ2~4日後果実表面に部分的軟化が認められ、開花後3日の若い果実は、その2日後に全面的に軟化した。しかし開花後6日および12日区は、実験終了の24日にいたるまで軟化部分はあまり拡大しなかった。20°C貯蔵の場合は開花後3日収穫区の若い果実は、5°Cの軟化と同時期に腐敗したが、開花後6日及び12日区においては、24日にい

たっても全く果肉の軟化腐敗を認めなかった。

全酸 全酸含量の貯蔵中の変化は第1図のようになった。開花後3日収穫区は貯蔵当初やや増加し、8日目以後果実の障害が現われる頃から減少した。この減少は、5°C貯蔵の方が著しかったので、末期には貯蔵温度による差異はかなり大きくなった。開花後6日収穫区から12日区と、果実の熟度が進むにつれて収穫時の含有量が低下すると共に、貯蔵後の経時的变化も少なくなった。従って貯蔵温度による差異も小となった。

揮発性酸 揮発性酸も第2図に示すように、熟度が進むにつれ減少したが、貯蔵中の変化には特定の傾向はなく、また貯蔵温度の影響も認められなかった。

遊離酸 遊離酸の含有量の変化を第3図に示した。収穫時の遊離酸含有量は熟度が進んでも特に減少することはない。5°C貯蔵においては、外観的に低温障害が現われるにつれ急減したが、同時期の20°C貯蔵では減少は認められず、むしろわずかながら増加の傾向を示し、大久保ら⁸⁾ 福島ら¹⁾の報告とほぼ一致した。

不揮発性酸 クロマトグラムを観察すると最も多量に含まれているのがリンゴ酸及びクエン酸であり、これらの推移を数量的に表わすと、第4図、第5図のようになった。

リンゴ酸は各区とも貯蔵初期には増加するが、異臭発生の直前から減少する。この傾向は5°C貯蔵の方が著しく、末期になるに従って両温度区の含有量の差は顕著となった。

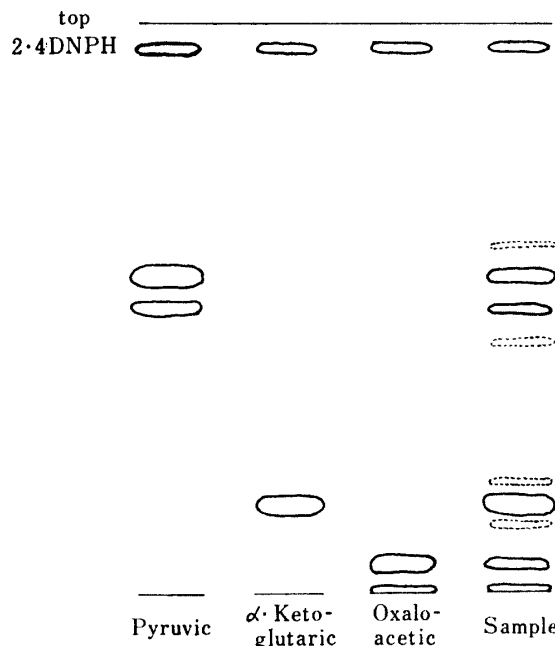


Fig. 6. Identification of keto acids of cucumber fruit by a thin layer chromatogram.

クエン酸は収穫当初、熟度の若い果実ほど含有量が大
きいが、貯蔵後の消長は果実の熟度および、貯蔵温度に
より特別の傾向を示さなかった。

リンゴ酸、クエン酸の他に、比較的多量のシユウ酸お
よびシユウ酸と重なってわづかに Rf の大きい未知酸が
存在した。これらの酸は、抽出が不完全なためか、不規

則な推移を示し、また貯蔵温度による相異は認められな
かった。なお、全試験区を通じ、コハク酸、シスアコニ
ット酸の位置にかすかなスポットを検出したが、熟度、
貯蔵期間、温度等との間に特別な関係を見出すことは出
来なかった。

ケト酸 ケト酸の薄層クロマトグラムの標準的な例と
して、開花後6日収穫果について展開した結果を第6図
に示す。ケト酸は極めて不安定でその 2・4-Dinitrophe-
nylhydrazone も異性体を生じ、検出はかなり困難であ
るが、本実験ではピルビン酸、 α ケトグルタル酸および
オキザロ酢酸の3種のケト酸を同定することが出来た。
その他に4ケの同定不能なスポットが認められたが、い

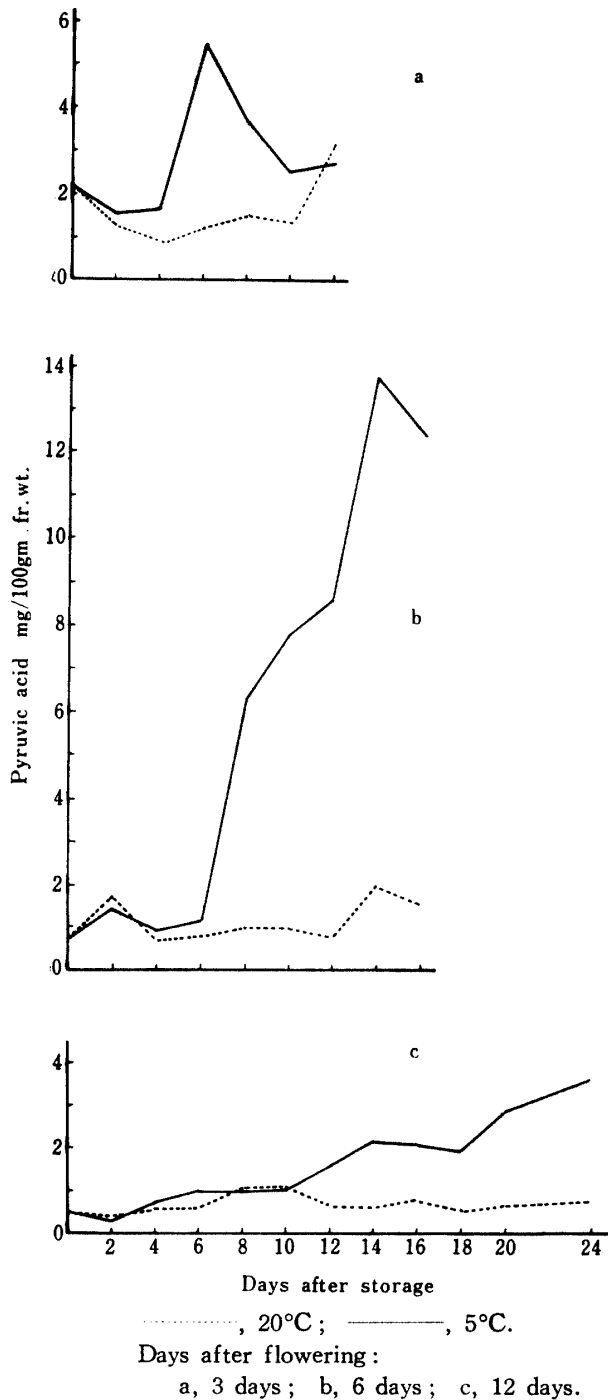


Fig. 7. Changes of content of pyruvic acid of fruits during storage in relation to maturity and temperature.

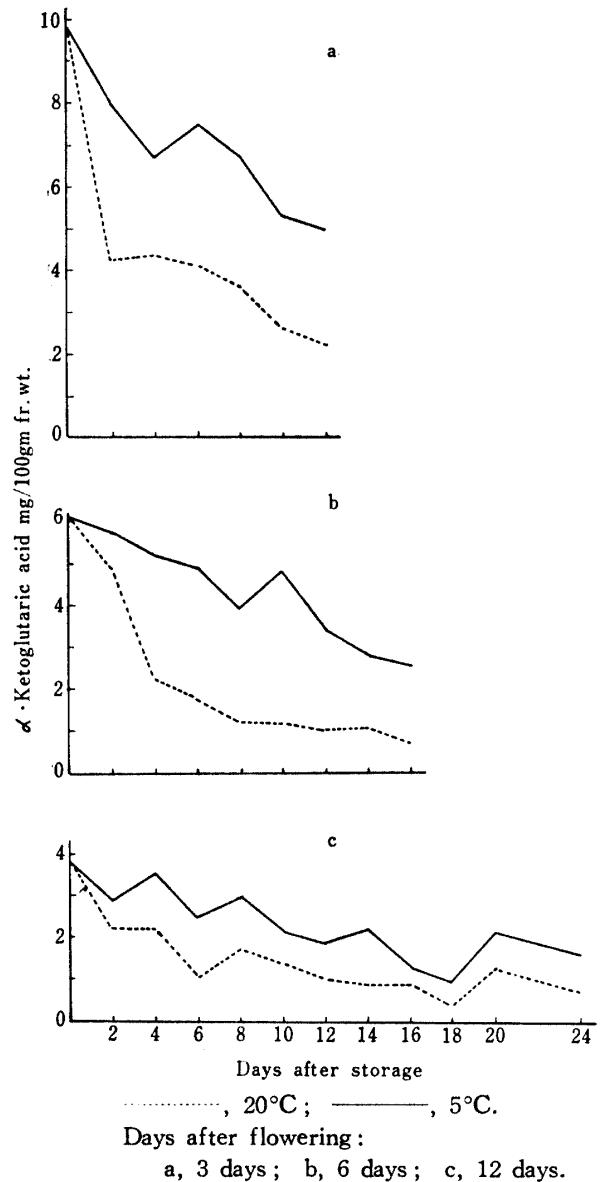


Fig. 8. Changes of content of α -ketoglutaric acid of fruits during storage in relation to maturity and temperature.

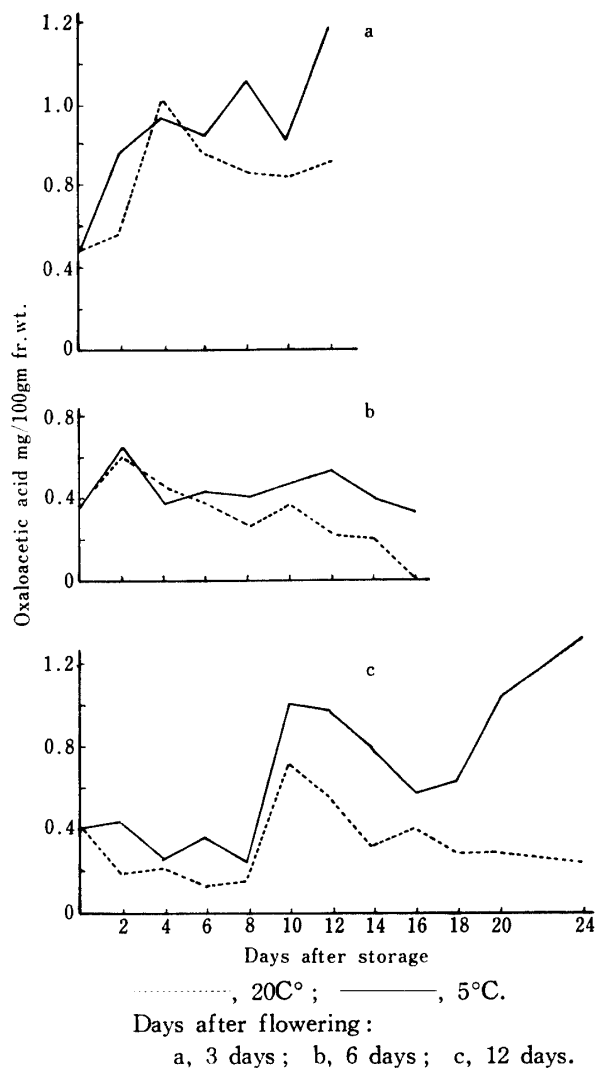


Fig. 9. Changes of content of oxaloacetic acid of fruits during storage in relation to maturity and temperature.

づれも微量であったので、上記3種類のケト酸についてその変化を調査した。

ピルビン酸は第7図に示すように、終始微量で20°Cにおいてはほとんど変化がないが、5°Cの場合は低温障害の徴候が現われる時期まで次第に増加し、その後若い果実では、果実表面の軟化等が激しくなるにつれ減少した。一般にピルビン酸は高濃度では有害に働き、組織内に蓄積することはない。しかし本実験の場合低温貯蔵のキュウリにおいては、顕著な蓄積を示したその時期は、障害の症状が早く現われた若い果実ほど早かった。従ってキュウリの低温障害とピルビン酸の蓄積との間には、何らかの密接な関係があるものと考えられる。

第8図の α ケトグルタル酸は、若い果実ほど高濃度に含有され、果実が老熟するにつれ、また貯蔵日数が長

くなるにつれ減少した。貯蔵温度についてみると、20°Cの場合の減少速度が早く、従って5°C貯蔵の含有量が常に高かった。低温障害果実における α ケトグルタル酸の蓄積について、リンゴ⁴⁾、バナナ⁸⁾、ピーマン⁹⁾等では明らかな報告があるが、本実験の場合はキュウリの低温貯蔵中において、 α ケトグルタル酸は蓄積するのではなく、貯蔵中の減少傾向が低温により抑制されているものと思われる。

オキサロ酢酸の含有量の変化を第9図に示した。20°Cの場合に比較して5°C貯蔵では、やや大となる傾向があった。HULMEら⁴⁾は低温貯蔵中のオキサロ酢酸の蓄積がリンゴの低温障害発生の重要な原因の一つであることを指摘しているが、キュウリの場合オキサロ酢酸の含有量は極めて少く、そのような明らかな蓄積を認めるにはいたらなかった。

摘 要

- 1) 開花後3日、6日、および12日収穫のキュウリ（近成山東）をそれぞれ5°Cと20°Cに貯蔵し、1日おきに取出して分析し有機酸の消長を調べた。
- 2) 5°C貯蔵の果実は、異臭、白濁液の発生軟化等の障害症状を呈したが、これらの症状は収穫時の熟度の若い果実ほど早く現われた。20°C貯蔵の果実においても開花後3日収穫区の若い果実は、5°C貯蔵の果実と同時期に腐敗したが、老熟果には変化を認めなかった。
- 3) 全酸含量中、遊離酸の量は約10%程度に過ぎず、また全酸含量が老熟果になるに従って減少するのに対し、遊離酸含量と果実の熟度との間に特別な関係はなかった。5°C貯蔵果実においては、いずれの酸も貯蔵末期には20°Cの場合よりも、明らかに低くなった。この傾向は若い果実ほど顕著であった。揮発性酸の含有率は極めて微量であり、果実の熟度が進むにつれ減少した。
- 4) 不揮発性酸中、リンゴ酸が最も多く、クエン酸がこれに次いだ。両者とも若い果実ほど多量に含有された。リンゴ酸は5°C貯蔵においては末期に著しく減少して20°Cの場合の含有率より低くなったが、クエン酸ではそのような変化を示さなかった。

その他にシユウ酸及び類似の未知酸と、極めて微量のコハク酸及びシスアユニット酸が存在したが、これ等の含有量の推移には特別な傾向が認められなかった。

- 5) ピルビン酸の含有量は、20°C貯蔵では変化しなかったが、5°Cでは低温障害で果肉が軟化する時期まで次第に増加し、その後減少した。 α ケトグルタル酸は、貯蔵当初から次第に減少したが、5°C貯蔵に比べ20°Cの場合の方が急速であった。

オキザロ酢酸は含有量が非常に少く、消長過程は不規則であったが、貯蔵末期になるに従って、20°Cの場合に比べ5°Cの含有量がやや大となる傾向があった。

引用文献

- 1) 福島忠昭, 山崎真人: 園芸学会発表要旨, 414—415 1974春.
- 2) 広瀬智久: 神大農研報, 9, 38—42, 1971.
- 3) ——: 神大農研報, 12, 1976.
- 4) HULME, A. C., W. H. SMITH and L. S. C. WOOLTORTON: *J. Sci. Food Agric.*, 15, 303—307, 1964.
- 5) ISHERWOOD, F. A. and D. H. CRUICKSHANK: *Nature*, 173, 121—122, 1954.
- 6) 邨田卓夫, 小机信行, 緒方邦安: 日食工誌, 14, 348—353, 1967.
- 7) 成田耕造, 村上孝夫: クロマトグラフィーの実際, 広川書店, p. 628—634, 1970.
- 8) 大久保増太郎, 前沢辰雄: 園学雑, 34, 334—342, 1965.
- 9) 緒方邦安, 小机信行, 邨田卓夫: 園学雑, 37, 249—255, 1968.