

リンゴ果実の着色並びに果皮障害に関する研究

野 呂 昭 司

(青森県りんご試験場)

キーワード：リンゴ，有袋，着色，温度，蜜，果皮障害，油状性，貯蔵やけ，陽向面果皮
褐変，アントシアニン，クロロフィル，糖質，有機酸，脂質，揮発成分

目 次

第1章 序 論.....	6
第2章 リンゴ果実の生長並びに気温の変化.....	8
I 緒 言	8
II 材料及び方法	8
1. 幼果期から成熟期に至るリンゴ果実の生長曲線	8
2. 幼果期から成熟期に至る気温の変化	8
III 結 果	8
IV 考 察	10
V 摘 要	10
第3章 リンゴ果実の生育に伴うアントシアニンとクロロフィルの季節的変化.....	11
I 緒 言	11
II 材料及び方法	11
1. アントシアニンの季節的変化	11
(1) 6月上旬の生育初期における品種別アントシアニン色素の分離とその組成比	11
(2) 品種別アントシアニンの季節的消長	11
2. リンゴ果皮のクロロフィル色素の季節的変化	11
III 結 果	12
1. アントシアニンの季節的変化	12
(1) 6月上旬の生育初期における品種別アントシアニン色素の分離とその組成比	12
(2) 品種別アントシアニンの季節的消長	12
2. リンゴ果皮のクロロフィル色素の季節的変化	12
IV 考 察	14
V 摘 要	15
第4章 リンゴ果実の糖質及び有機酸の季節的変化.....	16
I 緒 言	16
II 材料及び方法	16
1. リンゴ果実における幼果期から成熟期に至る糖質及びキナ酸の季節的変化	16
(1) リンゴ果皮における糖質及びキナ酸の季節的変化	16
(2) リンゴ果肉における糖質及びキナ酸の季節的変化	16
2. リンゴ果実における幼果期から成熟期に至る他の有機酸の変化	16
(1) リンゴ果皮における他の有機酸の季節的変化	16
(2) リンゴ果肉における他の有機酸の季節的変化	17
III 結 果	17
1. 幼果期から成熟期に至るリンゴ果実の糖質の季節的変化	17
(1) リンゴ果皮における糖質の季節的変化	17
(2) リンゴ果肉における糖質の季節的変化	17
2. リンゴ果実における幼果期から成熟期に至る有機酸の変化	17
(1) リンゴ果皮における有機酸の季節的変化	17
(2) リンゴ果肉における有機酸の季節的変化	20
IV 考 察	20
V 摘 要	22

第5章 リンゴの成熟期におけるアントシアニン、糖質、シトラマル酸及び蜜発生の生成に及ぼす 気温較差並びに気温の高低の影響	24
I 緒 言	24
第1節 気温較差の影響	24
1. 材料及び方法	24
1) 果皮におけるアントシアニン量、糖質及びシトラマル酸の分析	24
2) 果肉における糖質及びシトラマル酸の分析	24
3) 蜜発生程度の評点方法	24
2. 結 果	25
1) 果皮におけるアントシアニン量、糖質及びシトラマル酸の比較	25
(1) アントシアニンの時期別消長	25
(2) 果皮における糖質の時期別変化	25
(3) 果皮におけるシトラマル酸の時期別変化	26
2) 果肉の糖質及びシトラマル酸の時期別変化並びに蜜の発生	26
(1) 果肉における糖質の変化	26
(2) 果肉におけるシトラマル酸の変化	26
(3) 蜜発生の変化	26
第2節 気温の高低の影響	27
1. 材料と方法	27
2. 結 果	27
1) 気温とアントシアニンの関係	27
2) 果皮及び果肉のシトラマル酸の変化	27
3) 果皮及び果肉の糖質の変化	27
(1) 果皮における変化	27
(2) 果肉における変化	27
4) 蜜の発生	27
II 考 察	28
III 摘 要	32

第6章 リンゴの赤色品種と黄色品種の着色期における糖質及び有機酸の相違並びに シトラマル酸のアントシアニン色素の生成に及ぼす影響	34
I 緒 言	34
II 材料及び方法	34
1. 糖質及び有機酸の分析	34
2. 赤色品種及び黄色品種におけるシトラマル酸のアントシアニン生成に及ぼす影響	34
III 結 果	35
1. 赤色品種と黄色品種における糖質及び有機酸の比較	35
2. シトラマル酸のアントシアニンの増加に対する影響	35
IV 考 察	37
V 摘 要	39

第7章 リンゴの黄色品種の有袋果と無袋果における糖質と有機酸の相違並びにその アントシアニン色素の生成に及ぼす影響	41
I 緒 言	41
II 材料及び方法	41
1. 有袋果と無袋果のアントシアニン量の比較	41
2. 糖質及び有機酸の分析	41
3. 有袋果と無袋果における果糖とクエン酸のアントシアニン生成に及ぼす影響	41

III 結 果	42
1. 有袋果と無袋果のアントシアニン量の相違	42
2. 有袋果と無袋果における糖質及び有機酸の比較	42
3. 果糖とクエン酸のアントシアニン生成に及ぼす影響	44
IV 考 察	46
V 摘 要	46
第8章 収穫期におけるリンゴ‘ジョナゴールド’果皮の油状現象.....	48
I 緒 言	48
II 材料及び方法	48
III 結 果	48
1. 果皮の主な脂質の同定	48
2. 収穫時期別果皮の油状性の消長	48
3. 果皮における脂質の収穫時期別変化	48
4. 主要不飽和脂肪酸処理による油状現象	48
IV 考 察	48
V 摘 要	50
第9章 リンゴ‘陸奥’の有袋栽培が貯蔵中のやけ症状と揮発成分に及ぼす影響	51
I 緒 言	51
II 材料及び方法	51
1. 有袋果と無袋果の貯蔵中のやけ発生率	51
2. 有袋果と無袋果の果皮における揮発成分の分析	51
3. <i>trans</i> -2-hexenal, n-butyl acetate 及び farnesene 添加処理が果皮のやけ様症状発生に及ぼす影響	51
4. リンゴ果皮の貯蔵やけ様症状に及ぼす C ₆ -アルデヒドとその C ₆ -アルコールの影響の差異	51
5. 貯蔵やけ様症状に及ぼす linolenic acid と linoleic acid の影響の差異	51
III 結 果	52
1. 有袋果と無袋果の貯蔵やけの発生率及び程度	52
2. 有袋果と無袋果の果皮における揮発成分の相違	52
3. <i>trans</i> -2-hexenal, n-butyl acetate 及び farnesene 添加処理が果皮の貯蔵やけ様症状の発生に及ぼす影響	52
4. C ₆ -アルデヒドとその C ₆ -アルコールの貯蔵やけ様症状に及ぼす影響の差異	52
5. 貯蔵やけ様症状に及ぼす linolenic acid と linoleic acid の影響の差異	52
IV 考 察	55
V 摘 要	57
第10章 リンゴ‘北斗’の有袋栽培が貯蔵中の陽向面果皮褐変障害の発生と揮発成分に及ぼす影響.....	58
I 緒 言	58
II 材料及び方法	58
1. 有袋果と無袋果における陽向面やけの差異	58
2. 有袋果と無袋果の貯蔵中における揮発成分の差異	58
3. <i>trans</i> -2-hexenal, 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, <i>trans</i> -3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetate 及び farnesene の陽向面やけ様症状に及ぼす影響	59
4. リンゴ果皮の陽向面やけ様症状に及ぼす C ₆ -アルデヒドとその C ₆ -アルコールの影響	59
5. 陽向面やけ様症状に及ぼす linolenic acid と linoleic acid の影響	59
III 結 果	59
1. 有袋果と無袋果における陽向面やけの差異	59

2. 有袋果と無袋果の貯蔵中における揮発成分の差異	59
3. <i>trans</i> -2-hexenal, 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, <i>trans</i> -3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetate 及び farnesene の陽向面やけ様症状に及ぼす影響	59
4. C ₆ -アルデヒドとそのC ₆ -アルコールの陽向面やけ様症状に及ぼす影響	59
5. 陽向面やけ様症状に及ぼすlinolenic acidとlinoleic acidの影響	59
IV 考 察	59
V 摘 要	64
第11章 総合考察	65
第12章 総 括	73
引用文献	77
Summary	80

第1章 序

日本におけるリンゴの品質は主に外観が重視され、果実の着色に結びつくアントシアニン生成増加のために摘葉や玉回しなどの光環境を改善する着色管理作業に最も労力が費やされている。また、リンゴ果実の品質はアントシアニンの生成量のみならず、糖質や有機酸、及び蜜の発生も重要で、これらは食味を大きく支配する要因として考えられている。

一方、収穫期における‘ジョナゴールド’果皮の油状性や低温貯蔵中の‘陸奥’及び‘北斗’における果皮褐変のような果皮障害の発生もまた外観を著しく損ね、リンゴの品質を低下させる。

したがって、品質把握のためにアントシアニン、クロロフィル、糖質、有機酸、脂質及び果皮障害との関与が指摘されている揮発成分などの化学分析は果実の品質管理上有効な手段になり得る。

本報告では主として第2章から第7章まではリンゴ果実の着色と他の成分との関連性に着目し、第2章で生育期間における果実の肥大と気温の季節変化を調べるとともに第3章で幼果期から収穫期にかけてのアントシアニン及びクロロフィルの季節変化を調べた。

また、成熟果における赤色及び黄色品種のアントシアニンの種類は調べられているが（奥瀬・直木, 1975; Sun·Francis, 1967; Timberlake·Bridle, 1971）、生育初期の赤色及び黄色品種の幼果におけるアントシアニンの種類を調べた報告はほとんどみあたらない。そのため、第3章ではさらに幼果期におけるアントシアニンの種類及び品種間におけるその相対的な存在量を調べ、赤色品種と黄色品種の成熟果におけるアントシアニン生成との関連性を検討した。

第4章では果実の食味に影響を与える糖質や有機酸のうち、アントシアニンの生成に特異的に関与する成分が存在することを想定してこれらの季節変化を調べた。

第5章では成熟期におけるリンゴ樹の気温を人工気象室により制御して温度と果実のアントシアニン生成、蜜の発生、糖質及び有機酸の関連性を併せて検討した。また、従来よりアントシアニンの生成には昼夜の気温較差が関係すると言われているが、リンゴ樹を用いてこれを実験的に検証した報告はほとんどみあたらない。そこで、第5章ではさらにこのことを検証するために人工気象室を用いて温度較差がある場合と無い場合を設定し、アントシアニン量、糖質、有機酸及び蜜発生の有無を調べ、この問題を検討した。

秋季の着色期においてはリンゴの赤色品種と黄色品種との間に明らかな赤色の相違が存在することは言うまでもない。そこで、第6章ではこれらの赤色及び黄色品種

論

の間に着色に関与する成分の差異が存在することを想定し、両者における糖質や有機酸の差異を比較検討した。また、相違する成分についてアントシアニンの生成に及ぼす影響も調べた。

黄色品種の‘陸奥’は二重袋のような遮光性の強い有袋栽培を行うと収穫期には無袋果より有袋果で著しい赤色の増加が観察される。そこで、第7章では有袋栽培により果皮中に特異的に増加する糖質あるいは有機酸が存在することを想定し、成熟期におけるこれらの成分の有袋果と無袋果の成分の差異を検討した。さらにその差異のみられた成分のアントシアニン生成に及ぼす影響も併せて検討した。

収穫期における‘ジョナゴールド’は過熟になると果皮表面に油状現象が発生する。この障害は青森県では俗に‘油あがり’と言われ、リンゴに触れたときの不快感や塵あいの付着のために消費者に嫌われることが多い。そこで、第8章ではその油状現象を明らかにするために、その原因物質として常温で液状の不飽和脂肪酸を想定して収穫時期別脂質の分析を行うとともに、検出された主要不飽和脂肪酸の処理が果皮に油状現象を発現させるかどうかを検討した。

青森県のリンゴ生産量は全国の約半分を占めるほど多く、そのためにリンゴを長期間にわたって貯蔵する必要がある。しかし、リンゴを長期間貯蔵すると果皮に褐変障害を生ずることがある。この障害は果実の外観を著しく損ね、販売上大きな支障を来す。そこで、その原因物質を検索し、その代謝機構を明らかにすることはその障害防止対策を講ずる上で重要である。

‘陸奥’等の未熟果実を約半年にわたって低温貯蔵すると、貯蔵後期には果皮に褐変障害（貯蔵やけ）が生じやすい。逆に、‘北斗’の低温貯蔵では貯蔵数か月以内の早い時期に陽向面側の果皮に褐変障害（俗称、陽向面やけ）が発生しやすい。この二つの果皮褐変障害はいずれも遮光性の強い二重袋を用いた有袋栽培により減少する。そのため、この有袋栽培による果皮褐変障害の減少理由を明らかにするために、第9章では‘陸奥’の貯蔵やけについて、第10章では‘北斗’の陽向面やけについて貯蔵やけの原因物質と考えられている α -farnesene (Anet, 1969; Huelin·Cogniola, 1968; Rowanら, 1995) に着目しながら他の原因物質の可能性も想定して貯蔵中の揮発成分の分析を行った。さらに、有袋果と無袋果で差がみられた成分やその関連する物質の果皮褐変症状に及ぼす影響も検討した。

謝

本研究を取りまとめるに当たり、弘前大学農学生命科学部教授奥野智旦博士より御懇篤なる御指導をいただき、且つ本論文の御校閲を賜った。また、弘前大学農学生命科学部前教授奥瀬一郎博士、青森県りんご試験場元場長福島住雄博士より絶えざる激励と有益な御教示を賜った。島津製作所株式会社東京カスタマーサポートセンター係長橋和丘陽氏にはガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-MS）による脂質及び有機酸の分析を、長岡

辞

香料株式会社技術開発研究所分析室室長花房正芳氏、同元係長新井俊行氏には GC-MS 及び GC による揮発成分の分析を賜った。さらに青森県りんご試験場前場長工藤仁郎氏、同場長工藤亞義氏、同栽培部長齋藤貞昭氏、及び同栽培部職員に多大なる御教示及び御協力をいただいた。

以上の諸氏に対し、衷心より感謝申し上げます。

第2章 リンゴ果実の生長並びに気温の変化

I 緒言

リンゴ果皮の赤色色素のアントシアニン量や緑色色素のクロロフィル量は果実の成熟度合いの把握や外観に対する販売上の理由から重要視される。ここではリンゴ果実の季節的生育の変化を横径、縦径及び体積として捉え、生育ステージ把握の指標とした。

言

一方、生育期における気温は果実の生育やアントシアニンの生成に影響を与えることが知られているため、果実の生育初期の6月から生育後期の11月まで季節的な気温の変化も併せて調べた。

II 材料及び方法

1. 幼果期から成熟期に至るリンゴ果実の生長曲線

青森県りんご試験場は場に栽植された赤色品種の20年生‘スターキング・デリシャス’と20年生‘ふじ’の無袋果、及び黄色品種の20年生‘陸奥’の無袋果と有袋果について果径及び体積の生長曲線を調べた。調査は各品種の採取時期に合わせて‘スターキング・デリシャス’が1992年6月3日（満開後17日）から2週間ごとに10月21日まで11回、「ふじ」と‘陸奥’の無袋果が6月3日（‘ふじ’は満開後19日、‘陸奥’は満開後21日）から2週間ごとに11月4日まで12回にわたって行った。供試樹数は各品種とも3樹用い、調査果数は1樹当たり15個、1品種あたり合計45個を供試した。‘陸奥’の有袋果と無袋果については結実枝上で有袋果と無袋果ができるだけ交互に隣り合うように配置し、1樹当たりそれぞれ15個ずつ、3樹合計45個ずつを供試した。用いた袋は市販の遮光用大袋（16.2×19.3cm、外袋は外側が黄緑で内側が黒の紙、中袋は黒色のパラフィン紙、内袋は赤のパラフィン紙で構成される三重袋；遮光率100%）で、6月10日に袋掛けを行った。三重袋の外袋は果実の着色のため9月28日に外袋と中袋を除去し、日焼け防止の理由からその4

日後の10月2日に内袋を除去した。

果径の測定方法は、各品種ともラベルを付けた同一果実について6月3日から2週間ごとにノギスを用いて果実の最大横径と最大縦径を測定して行った。有袋果の果径の測定は袋を除去せずにを行い、袋の厚さを差し引いて算出した。体積の測定は果実を球と見なして横径と縦径の合計値を4で除して半径を算出し、求めた。栽培方法は青森県における慣行栽培に準じた。

2. 幼果期から成熟期に至る気温の変化

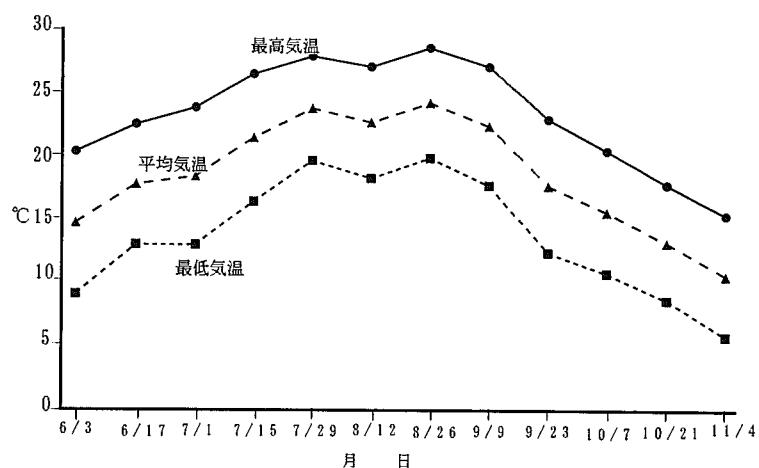
青森県りんご試験場は場（東経140度37分、北緯40度38分、海拔70m）に設置された最高温度計と最低温度計により日最高気温と日最低気温を測定し、その平均値から日平均気温を求めた。

果径の2週間ごとの測定日に合わせて、その測定日の前2週間の間の日最高気温、日最低気温及び日平均気温の平均値を移動平均として算出し、それぞれ最高気温、最低気温及び平均気温とした。これらの気温の算出は1992年6月3日から2週間ごとに11月4日まで行った。

III 結果

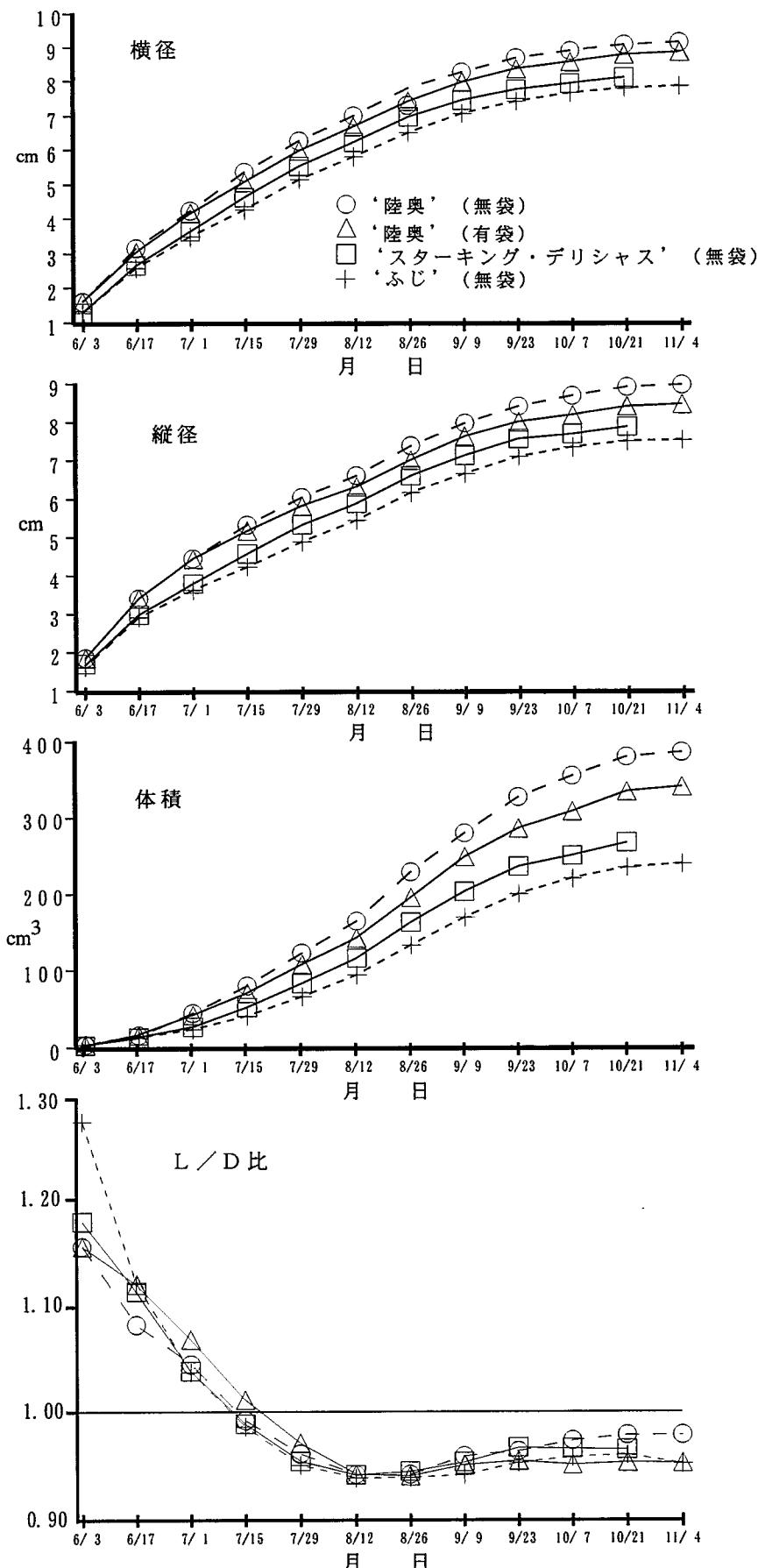
リンゴ果実の生育期間中における気温の変化は第1図に示したとおりである。

また、リンゴ果実の幼果期から成熟期に至る果実の横径、縦径及び体積の変化は第2図に示したとおりである。



第1図 1992年の幼果期から成熟期に至る気温の変化

² 気温は調査月日前2週間の平均値を移動平均として表示した。



第2図 幼果期から成熟期における果実の横径、縦径及び体積変化

² 体積は横径と縦径から球として算出した。

IV 考

時期別L/D比（縦径/横径比）をみると、生育初期ほど高かったが、7月29日以降ではほぼ横這いの傾向を示した。縦径と横径が同一になる（L/D=1）時期は‘スターキング・デリシャス’、‘ふじ’及び‘陸奥’無袋果が7月1日から7月15日の間に、‘陸奥’有袋果が幾分遅い7月15日から7月29日の間にみられた。この結果から、縦径と横径が同一になる（L/D=1）時期の把握は有袋果と無袋果のような生育初期における縦径又は横径の差の少ない果実の生育ステージを捉える上で重要な指標となり得ると考えられる。

リンゴ果実の生長は横径又は縦径からみると、いずれの品種でも6月の初期生育の旺盛時には急上昇のシグモイド曲線を呈した。一方、果実の体積から生長をみた場合ではいずれの品種でも典型的なシグモイド曲線を示し、8月中下旬の夏季に旺盛な生育を示した。このような生長曲線は既知の報告（Westwood, 1978；中川, 1988a）と同様であった。

本調査の開始日は6月3日で、‘スターキング・デリシャス’では満開後17日、‘ふじ’は満開後19日、‘陸奥’は満開後21日に相当し、ほぼ開花後の2～3週間目に相当する。この時期は細胞分裂が最も盛んな時期に相当する（中川, 1988b）と考えられ、果実の横径や縦径の急激な増加をみた。その後の6月17日はほぼ開花後の4～6週間に相当し、細胞分裂がほぼ終了する時期（中川, 1988b）と考えられている。したがって、その後の急激な

V 摘

赤色品種の‘スターキング・デリシャス’と‘ふじ’の無袋果、黄色品種の‘陸奥’の無袋果と有袋果について6月3日の生育初期から収穫期まで2週間ごとに果径及び体積の生長曲線を調べるとともに、時期別気温も併せて記録した。

1. 横径と縦径の増加は、各品種とも初期生育の旺盛時には急上昇のシグモイド曲線状に推移した。
2. 体積の時期別增加は各品種とも典型的なシグモイド曲線状を示し、生育初期の6月上旬は緩慢、8月中下旬は最も旺盛で、生育後期は再び緩慢になった。
3. 縦径と横径が同一になる（L/D=1）時期は‘スター

察

体積の増加は細胞数の増加によるものではなく、細胞径の増加によると考えられた。

生育期の気温の変化を平均気温でみると、6月3日と10月7日はほぼ同じ15°Cを示し、夏季の8月26日では約24°Cを示した。小原（1985）はリンゴ果実の時期別肥大量と最高気温、降水量及び日照時間との関係を調べた結果、満開日から30日後までの体積の肥大量と最高気温の相関が最も強く、しかもこの時期が気象の影響を最も受けやすいことを報告した。しかし、小原（1985）は収穫期の果実の大きさとそれらの気象要素との間にはほとんど有意な相関が得られなかったことから、短期間の單一気象要素で収穫期の果実肥大を決定づけられないことを報告した。

6月3日の発育初期では赤色品種及び黄色品種に関わらず果皮の着色が観察され、その時期の平均気温は約15°Cであること、また秋季の10月上旬頃に赤色品種で着色は観察されるが、この時期の平均気温も約15°Cの低温域を記録している。

Arakawa（1991）はリンゴのアントシアニン生成の適温は品種やリンゴの成熟度合いで異なるものの、全般におよそ15°C前後の低温域に存在することを報告した。

したがって、生育期間における気温の変化は果実の生長よりはむしろ着色に大きく影響している可能性が考えられた。

要

キング・デリシャス’、‘ふじ’及び‘陸奥’のいずれの無袋果よりも‘陸奥’の有袋果で遅かった。

4. 幼果期から成熟期に至る平均気温の変化及び場における果実の着色をみると、6月3日ではおよそ15°Cを示し、赤色品種や黄色品種を問わずリンゴ果皮に着色が観察された。その後、夏季にかけて気温は上昇し、約24°Cを記録したが。それに伴っていずれの品種も着色はほとんど消失した。秋季にかけて気温は下降し、10月7日には再び15°Cになったが、この時期では赤色品種や有袋栽培を行った‘陸奥’で再び着色が観察された。

第3章 リンゴ果実の生育に伴うアントシアニンと クロロフィルの季節的变化

I 緒 言

本章では赤色品種及び黄色品種のそれぞれの無袋果について発育初期における幼果のアントシアニンの組成を調べるとともに、赤色品種の無袋果及び黄色品種の無袋

果と有袋果についてアントシアニン量とクロロフィル量の季節的消長も調べた。

II 材料及び方法

1. アントシアニンの季節的变化

(1) 6月上旬の生育初期における品種別アントシアニン色素の分離とその組成比

赤色品種の‘スターキング・デリシャス’、‘ふじ’及び黄色品種の‘陸奥’と‘ゴールデン・デリシャス’の成木樹を供試し、1992年6月3日に各品種の幼果（無袋果）を約100個採取した。さらに対照として0°Cに貯蔵した成熟果の‘スターキング・デリシャス’5個（無袋果）を用いた。

アントシアニンの分析は、果皮を剃刀で切り出した後Sun·Francis (1967) 及び奥瀬・直木 (1975) の方法に準じて次のようにして行った。すなわち赤色部分の果皮を剃刀により採取し、1%メタノール性塩酸でアントシアニンを抽出した後、濾紙(2×40 cm, 東洋濾紙No.50)を供試し、n-ブタノール：酢酸：水(6:1:2 v/v)の展開溶媒を用いたペーパークロマトグラフィーによりアントシアニンを分離した。さらに分離された色素の分画ゾーンを鉢で濾紙ごと切り取り、再び1%メタノール性塩酸で再抽出した後、530 nmで吸光度を測定した。各アントシアニンの分画比率はその吸光度の比率(%)で表した。

幼果と成熟果のアントシアニン画分の比較は、成熟果の‘スターキング・デリシャス’における既知画分(Sun·Francis, 1967)のRf値との比較で行った。

(2) 品種別アントシアニンの季節的消長

青森県りんご試験場ほ場に栽植された赤色品種の20年生‘スターキング・デリシャス’と20年生‘ふじ’の無袋果、さらに黄色品種の20年生‘陸奥’の無袋果と有袋果の4処理について季節的消長を調べた。供試樹数は各処理とも5樹用いた。なお、有袋果の処理方法は第2章の果径を測定した場合と同様に三重袋（遮光率100%）を使用し、処理月日及び除袋時期も全て同じである。

果実の採取日は第2章における果径の測定日に合わせて1992年6月3日から2週間ごとに‘スターキング・デリシャス’が10月21日まで、その他の品種は11月4日まで行った。供試果数は、6月3日と6月17日では幼果の

ため1樹より20個、1採取時期当たり5樹合計100個を採取した。果皮の採取は、直径5.5 mmのコルクボーラーで果実1個から2片、10個より合計20片を採取し、Sun·Francis (1967) の方法に従って10 mlの1%メタノール性塩酸に入れてアントシアニンを抽出した。この溶液を1採取時期当たり合計10溶液ずつを作成し、10反復とした。これらの溶液について分光光度計により530 nmの吸光度を測定し、その測定値を平均した。この値を1 cm²当たりに換算して単位面積当たりの吸光度値とした。

7月1日以降では果実を1樹より10個、1採取時期当たり5樹合計50個を採取した。果皮の採取は、直径7 mmのコルクボーラーで果実1個から4片、5個より合計20片を採取し、前述と同様に10 mlの1%メタノール性塩酸に入れて時々攪はんしながらアントシアニンを溶出した。この溶液を1採取時期当たり合計10ずつを作成し、前述と同様にアントシアニンを測定した。

2. リンゴ果皮のクロロフィル色素の季節的变化

アントシアニンの季節的消長を調べた同一果実を供試した。果実の採取日はアントシアニンの分析と同様、第2章における果径の測定日に合わせて6月3日から2週間ごとに‘スターキング・デリシャス’が10月21日まで、その他の品種は11月4日まで行った。供試果数は、6月3日と6月17日では幼果のため1樹より20個、1採取時期当たり5樹合計100個を採取した。果皮の採取は、直径5.5 mmのコルクボーラーで1果から2片、10果より合計20片を採取し、Arnonの方法(清水, 1980)にしたがって10 mlの80%アセトンに入れて時々攪はんしながらクロロフィルを溶解した。この溶液を1採取時期当たり合計10溶液ずつを作成し、10反復とした。これらの溶液について分光光度計により645 nmと663 nmの吸光度を測定し、それぞれの測定値を平均した。この値に基づいてArnonの式(清水, 1980)により全クロロフィル(クロロフィルa+クロロフィルb)量、クロロフィルa及びクロロフィルbの量を求め1 cm²当たりに換算して単位面積当たり量とした。

7月1日以降では果実を1樹より10個、1採取時期当

たり5樹合計50個を採取した。果皮の採取は、直径7mmのコルクボーラーで果実1個から4片、5個より合計20片を採取し、前述と同様に10mlの80%アセトンに入れ

て時々攪はんしながらクロロフィルを溶解した。この溶液を1採取時期当たり合計10溶液ずつを作成し、前述と同様にクロロフィル量を算出した。

III 結 果

1. アントシアニンの季節的变化

(1) 6月上旬の生育初期における品種別アントシアニン色素の分離とその組成比

6月上旬の生育初期における幼果の品種別アントシアニン色素のペーパークロマトグラフィーによる画分のRf

値と成熟果の既知画分のRf値は第1表に示したとおりである。

また、リンゴの発育初期における幼果のアントシアニン画分の組成比と成熟果のアントシアニン画分の組成比の比較は第2表に示したとおりである。

第1表 リンゴの生育初期の幼果におけるアントシアニン画分のRf値^z

品種	成熟果における既知画分のRf値 ^y		
	I	II	III
0.25	0.31	0.36	
スターキング・デリシャス	0.25	0.29	0.34
ふじ	0.24	0.29	0.35
陸奥	0.24	0.29	0.35
ゴールデン・デリシャス	0.24	0.30	0.35

^z ペーパークロマトグラフィーのRf値<奥瀬・直木(1975)による方法>

^y Sun・Francis(1967)の方法により成熟果の「スターキング・デリシャス」におけるアントシアニンを抽出し、その分画をI, II, IIIとした。

第2表 リンゴの生育初期の幼果におけるアントシアニン画分の組成比と成熟果のその画分^zの組成比の比較

品種	分離画分の組成比(%)		
	I	II	III
幼果			
スターキング・デリシャス	76.3	7.0	6.7
ふじ	77.3	13.4	9.3
陸奥	84.4	9.3	6.3
ゴールデン・デリシャス	87.0	8.2	4.8
成熟果			
スターキング・デリシャス	59.0	23.0	18.0

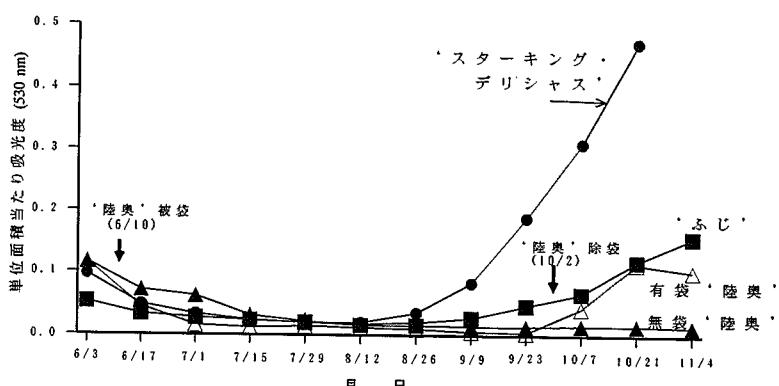
^z 第1表と同じ方法による画分

(2) 品種別アントシアニンの季節的消長

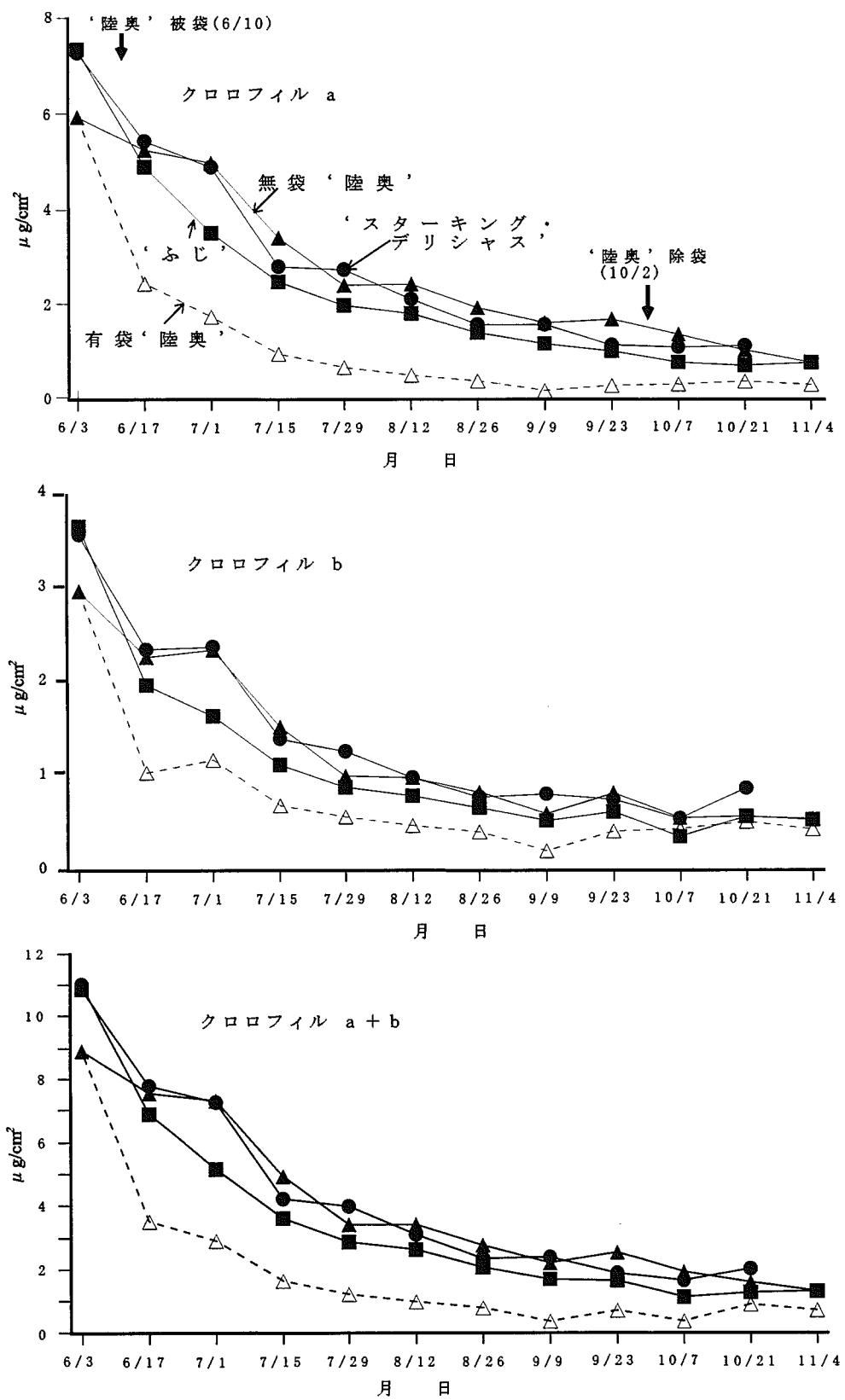
各品種及び「陸奥」の有袋果と無袋果におけるアントシアニンの季節的消長は第3図に示したとおりである。

2. リンゴ果皮のクロロフィル色素の季節的变化

リンゴ果皮におけるクロロフィルa, クロロフィルb及び全クロロフィル(クロロフィルaとクロロフィルbの合計値)色素量の季節的变化を調べたところ、第4図のとおりであった。



第3図 幼果期から成熟期に至るアントシアニンの時期別変化



第4図 幼果期から成熟期に至るクロロフィルの季節的変化

IV 考

6月上旬の発育初期にリンゴの赤色及び黄色品種を問わず、陽向面側の果皮に赤色が観察される。この幼果期の‘スターキング・デリシャス’、‘ふじ’、‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の果皮における赤色色素を抽出し、ペーパークロマトグラフィーを行い、そのRf値を成熟果の‘スターキング・デリシャス’におけるアントシアニン色素の既知画分(Sun·Francis, 1967)のRf値と比較したところ、いずれの品種においても3つの画分(Rf値の少ない順にI, II, IIIと記す)のみが確認された。

これまで‘スターキング・デリシャス’、‘ふじ’及び‘陸奥’の成熟果ではいずれも上記の3画分のアントシアニンの存在が報告されているが(Sun·Francis, 1967; 奥瀬・直木, 1975), 本実験により6月の幼果においても同様にこれらの3画分が存在することが明らかになった。しかし、成熟果における黄色品種の‘ゴールデン・デリシャス’においては画分のIとIIのみが存在すること(奥瀬・直木, 1975), また同じ‘ゴールデン・デリシャス’で画分のIのみが存在すること(Sun·Francis, 1967)が報告されている。すなわち、研究者による相違はみられるものの、成熟果の‘ゴールデン・デリシャス’では3つの画分のアントシアニンが全て存在している訳ではないことが報告されており、幼果の‘ゴールデン・デリシャス’におけるアントシアニンの3画分の存在と大きく異なった。

これらの結果から、黄色品種の‘ゴールデン・デリシャス’では生長に伴ってアントシアニンにおける合成経路の機能低下が何らかの理由で生じていることが示唆される。

一方、これらの品種の幼果におけるこれら3画分の組成比をみると、最も多い画分はいずれの品種でもIで、次いでII, IIIの順に多かった。これらの順はSun·Francis(1967)の報告した成熟果における‘スターキング・デリシャス’と同様であった。

‘スターキング・デリシャス’における発育初期の幼果と成熟果のアントシアニンの画分組成比を比較すると、幼果の方が成熟果よりIの比率が大きく、逆にIIとIIIの比率が少なかった。

一方、成熟果の‘ゴールデン・デリシャス’においては赤色品種に比べて画分のIIとIIIを欠いていること(Sun·Francis, 1967), 又はIIIを欠いていること(奥瀬・直木, 1975)から、相対的にIの比率が高くなっている。

したがって、アントシアニンの合成機能が果実の発育ステージや赤色及び黄色品種の相違により異なる可能性が示唆される。

Sun·Francis(1967)によれば画分の主成分I及び少

察

量成分II, IIIはそれぞれシアニジン-3-ガラクトシド、シアニジン-3-アラビノシド、シアニジン-7-アラビノシドと同定された。しかし、Timberlake·Bridle(1971)によれば主成分はシアニジン-3-ガラクトシドで画分Iに相当し、他の少量成分はシアニジン-3-グルコシド、シアニジン-3-アラビノシド、シアニジン-3-キシロシドでこれらの成分は抽出や精製法、さらに品種によって画分II或いはIIIに相当すること、さらにこれらの4成分のアシル誘導体が存在することが報告された。

アントシアニン量の季節的变化をみると、6月の発育初期から夏季にかけては減少し、その後の秋季に至る気温の低下に伴って赤色品種の‘スターキング・デリシャス’と‘ふじ’、及び黄色品種の‘陸奥’の無袋果では増加した。しかし、‘陸奥’の無袋果では陽向面部に幾分着色が観察されるものの、ほとんど増加しなかった。

発育初期と成熟期のアントシアニン量を単位面積当たりで比較すると、成熟期の方が‘スターキング・デリシャス’で約5.6倍、‘ふじ’で約2.6倍、‘陸奥’の有袋果で約1.4倍で多かった。この結果から‘陸奥’以外の品種では成熟期のアントシアニン量の生成能力は発育初期より高いことが考えられる。‘陸奥’の場合では成熟期における有袋果は発育初期とほぼ同程度のアントシアニン量が生成されているのに対して無袋の‘陸奥’ではほとんど生成が認められることから、遮光性の被袋が‘陸奥’のアントシアニン合成能力を高める効果があると示唆される。

久保ら(1988)はフェニルアラニンアンモニアリーゼ(PAL)活性の季節的消長を調べた結果、赤色品種及び黄色品種とも発育初期は高いが夏季には低下し、秋季には再び上昇することを報告し、本章における赤色品種のアントシアニンの消長と類似のパターンを示した。

クロロフィルの季節的变化をみると、いずれの品種でもクロロフィルa, クロロフィルb及びその合計値とも発育初期から秋季にかけて減少し、特に‘陸奥’の有袋果では被袋直後の減少が著しかった。果実の生育中ではクロロフィルが減少することが知られており(Knee, 1972), 本章においても同様の結果が示された。また、クロロフィルの幼果期から夏季にかけての急激な減少は果実の急激な肥大に伴う単位面積当たりの濃度の減少によるもので、果実1個当たりでは変化が少ないことが報告されている(荒川ら, 1984)。しかし、‘陸奥’の無袋果に比較して有袋果における被袋後からの急激なクロロフィルやアントシアニンの減少はクロロフィルやアントシアニンの分解の可能性を示唆していると考えられる。

第2章で示したように移動平均気温の季節的变化をみ

ると、発育初期の6月3日は約15°Cであったが、その後は上昇し、秋季には下降して10月7日に再び約15°Cになった。この消長は赤色品種のアントシアニン量の変化と逆のパターンを示した。

成熟期のアントシアニンは約15°C前後で増加することが知られているが（Arakawa, 1991），生育初期のアントシアニン生成もまた気温と密接に関係していることが考えられる。

V 摘

6月上旬の幼果期における赤色品種（‘スタークリング・デリシャス’，‘ふじ’）と黄色品種（‘陸奥’，‘ゴールデン・デリシャス’）の果皮のアントシアニンの種類と組成比を検討した。さらに‘スタークリング・デリシャス’と‘ふじ’の無袋果，‘陸奥’の無袋果と有袋果についてアントシアニンとクロロフィルの季節的消長も調べた。

1. 幼果期における品種別アントシアニン色素の種類は赤色品種及び黄色品種を問わず、ペーパークロマトグラフアフィーのRf値の低い順にⅠ，Ⅱ，Ⅲの3画分が認められた。
2. 幼果期におけるこれらの構成比率をみると、いずれの品種でも画分Ⅰが最も多く、次いでⅡ，Ⅲの順に多かった。またこれらの品種別構成比率を比較すると、主画分のⅠは赤色品種より黄色品種の方が高かった。
3. ‘スタークリング・デリシャス’において幼果と成熟果の構成比率を比較すると、画分Ⅰは幼果の方が高く、

要

逆に画分ⅡとⅢは低かった。

4. 品種別アントシアニンの季節的消長を調べた結果、6月上旬の幼果期から7月中旬頃にかけていずれの品種でもアントシアニンは減少した。赤色品種の‘スタークリング・デリシャス’と‘ふじ’ではそれぞれ8月下旬頃と9月上旬頃より再び増加した。しかし、黄色品種の‘陸奥’の無袋果では成熟期でもほとんど増加しなかった。しかし、‘陸奥’の有袋果では9月下旬の除袋後にアントシアニンが増加した。
5. クロロフィルの季節的消長をみると、クロロフィルa，クロロフィルb，及びこれらの合計量はいずれもどの品種においても生育初期ほどクロロフィル量が多く、その後の夏季から成熟期にかけて減少した。‘陸奥’の有袋果と無袋果の比較ではいずれのクロロフィルも被袋直後の減少が無袋果より急激で、その後の推移は無袋果より少ない状態で経過した。

第4章 リンゴ果実の糖質及び有機酸の季節的変化

I 緒言

リンゴの糖質と有機酸は果実のエネルギー代謝に関与するのみならず、果実の味覚を大きく支配する重要な要素である。しかし、果実の幼果期から成熟期にかけて果皮及び果肉におけるこれらの成分の季節的変化を調べた

報告は少ない。

そこで、幼果期から収穫期にかけてこれらの成分を分別定量し、その変化量の大きい成分に着目して考察した。

II 材料及び方法

第3章でアントシアニンとクロロフィルの分析に用いた果実を供試し、果皮及び果肉の糖質と有機酸を次のようにして分析した。用いた品種及び‘陸奥’の有袋処理は第3章と同様である。

1. リンゴ果実における幼果期から成熟期に至る糖質及びキナ酸の季節的変化

(1) リンゴ果皮における糖質及びキナ酸の季節的変化

果実の採取は果径、アントシアニン及びクロロフィルの測定日に合わせて6月3日から2週間ごとに‘スタークリング・デリシャス’が10月21日まで、‘ふじ’及び‘陸奥’の有袋果と無袋果は11月4日まで行った。供試果数は、6月3日と6月17日では幼果のため各品種及び‘陸奥’の有袋果と・無袋果とも1採取時期当たり1樹より20個、5樹合計100個を用いた。果皮の採取は、6月3日から6月17日までは直径7mmのコルクボーラーで1採取時期当たり果実1個から3片のディスクを、果実100個より合計300片のディスクを打ち抜き、できるだけ果肉を付けないように剃刀で果皮を採取して秤量した。7月1日以降では果実を1樹より10個、1採取時期当たり合計50個を同様に供試した。果皮の採取は直径7mmのコルクボーラーで果実1個から6片のディスクを、果実50個より合計300片のディスクを採取して秤量した。

これらの果皮を約20mlの80%エタノールに入れ、数秒間煮沸して酵素活性を失活させた後ホモジナイザー(AM-11、日本精機製作所)で粉碎した。その後、さらに80%エタノールで糖質を抽出し、全量を250mlに定容した。

糖質及びキナ酸の定量については、このエタノール溶液2mlを供試し、窒素ガス気流中で溶媒を除去した。その後、既報の方法(Sennello, 1971; 岩田ら, 1973)によりN-(トリメチルシリル)イミダゾール(TSIM)及びトリメチルクロルシラン(TMCS)を用いてトリメチルシリル(TMS)誘導体を作製し、キャピラリーカラムによるガスクロマトグラフで分析した。分析条件及び内部標準は第5図のとおりである。

(2) リンゴ果肉における糖質及びキナ酸の季節的変化

前述の果皮の糖質の場合と同様に6月3日から6月17日にかけては合計100個の果実を、7月1日以降では合計50個の果実を供試した。果肉の採取は次のようにして行った。すなわち、6月3日から6月17日には果実の赤道部から果心部に向けて直径7mmのコルクボーラーを差しこみ、内部の果肉を取り出した。この果肉のうち、果皮と果心部の中央付近の果肉を1果実当たり約2mmの長さで切り出した。これを果実100個について同様に採取し、すべて合わせた後に秤量した。

一方、7月1日以降では同様に同じコルクボーラーで果肉を採取した後、約4mmの長さに切り出した。これを果実50個について採取し、全て合わせた後に秤量した。これらの果肉は前述の果皮の場合と全く同様にして糖質及びキナ酸の分別定量を行った。

2. リンゴ果実における幼果期から成熟期に至る他の有機酸の変化

(1) リンゴ果皮における他の有機酸の季節的変化

前述における果皮の糖質の抽出に用いた80%エタノール液250mlのうち、その上澄み液200mlを供試した。この溶液のエタノールをフラッシュエバポレータにより除去した後、既報の方法(山下ら, 1974)によりイオン交換樹脂を用いて遊離有機酸を捕集した。この溶液の水分をフラッシュエバポレータで除去した後、5mlのエタノールに溶解した。この一部を窒素ガス気流中で乾燥した後、既報の方法(Knapp, 1979)によりビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA)及びTMCSを用いてTMS誘導体を作製し、糖質と同一キャピラリーカラムによるガスクロマトグラフで分析した。分析条件及び内部標準は第8図のとおりである。

これらのガスクロマトグラムについて、時期別に著しく変化するピークを検索し、その少量成分のピークをガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)により標準物質との比較で同定した。さらにその物質を時期別にガスクロマトグラフで分別定量した。

(2) リンゴ果肉における他の有機酸の季節的变化

前述における果肉の糖質の抽出に用いた80%エタノール液 250 ml のうち、その上澄み液 200 ml を供試した。有機酸の分析は果皮の場合と全く同様にして行った。

III 結

1. 幼果期から成熟期に至るリンゴ果実の糖質の季節的変化

生育中のいずれの品種の果実においても果皮及び果肉における主要糖質は果糖、ブドウ糖及びショ糖で、他に少量のソルビトールが検出された（第5図）。

(1) リンゴ果皮における糖質の季節的変化

リンゴ果皮における糖質の季節的変化は第6図に示したとおりである。

(2) リンゴ果肉における糖質の季節的変化

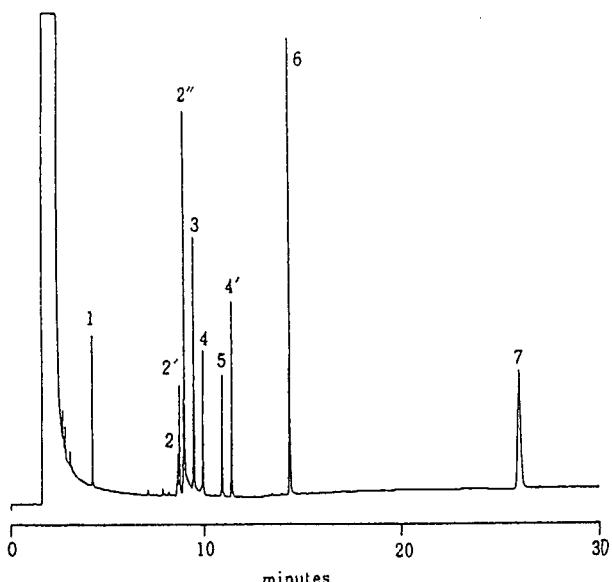
リンゴ果肉における品種別糖質の季節的変化は第7図のとおりである。

2. リンゴ果実における幼果期から成熟期に至る有機酸の変化

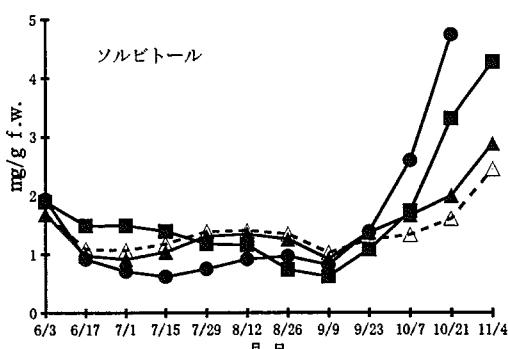
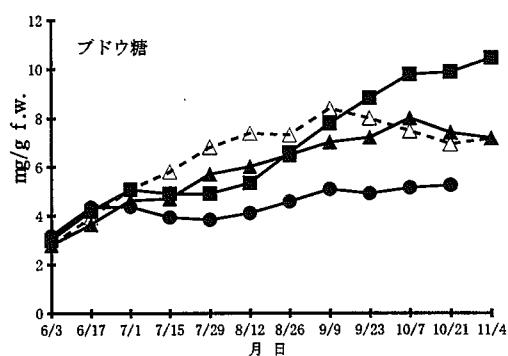
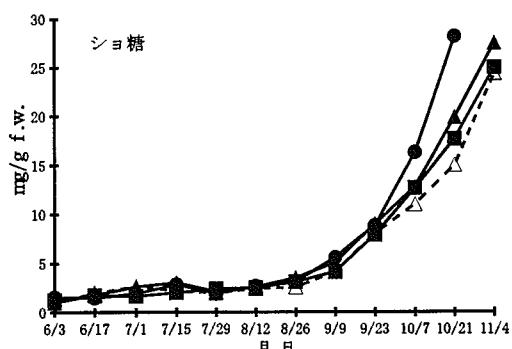
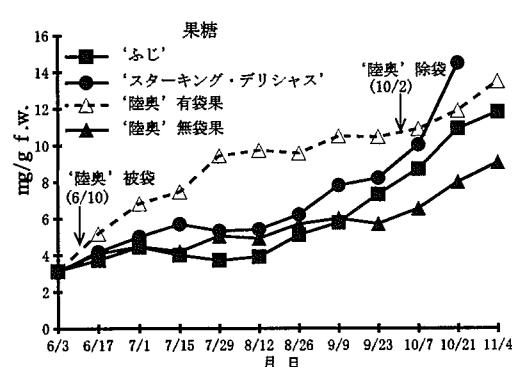
(1) リンゴ果皮における有機酸の季節的変化

リンゴ果皮における有機酸の季節的変化を調べたところ、時期別変化の大きい成分として主要な有機酸はリンゴ酸とキナ酸が見い出された。また時期別変化の大きい少量成分としては二つのピークが認められ、GC-MSによる標準物質との比較でそれぞれシトラマル酸及びクエン酸と同定された（第8、9、10、11図）。

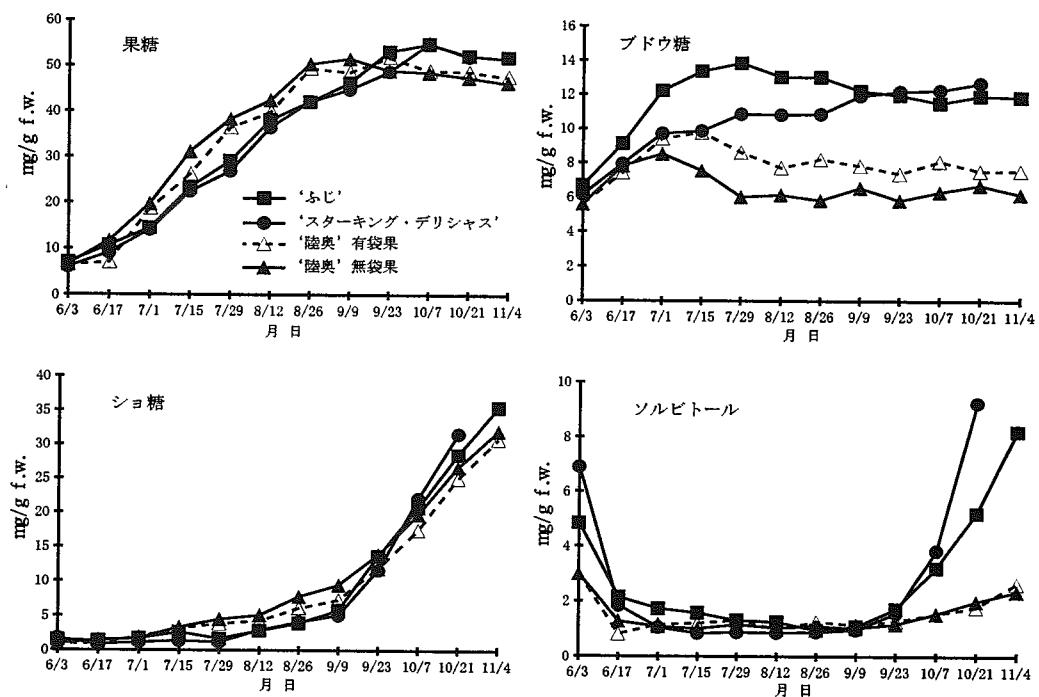
果



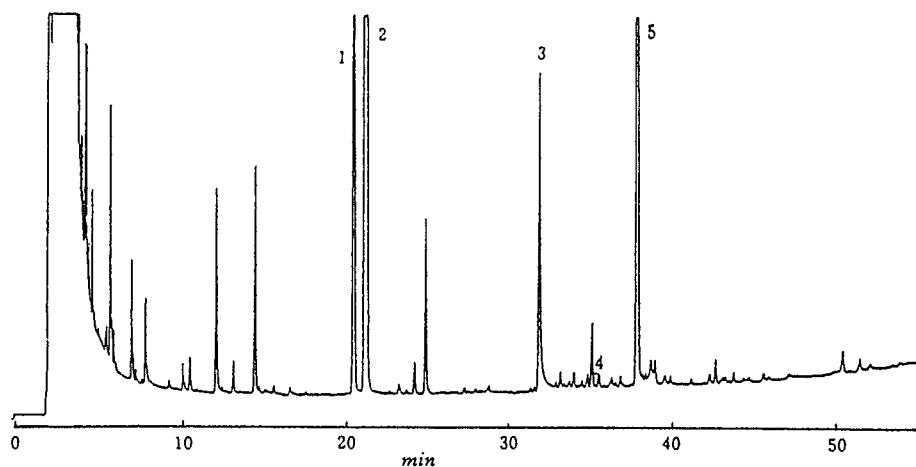
第5図 8月下旬の‘スターキング・デリシャス’果皮における80%エタノール抽出物のTMS化物のガスクロマトグラム
 1, リンゴ酸；2, 2', 2'', 果糖；3, キナ酸；4, 4', ブドウ糖；5, ソルビトール；6, n-ドコサン(内部標準)；
 7, ショ糖
 分析条件；カラム, CBP1 25m×0.2mm；注入温度, 280°C；カラム温度, 170→250°C (5°C/min)；キャリヤーガス, N₂ (0.8ml/min)；スプリット比, 1:45；検出器, FID；
 分析機器, 島津製作所製 GC-R1A.



第6図 リンゴ果皮の幼果期から成熟期に至る糖質の季節的変化



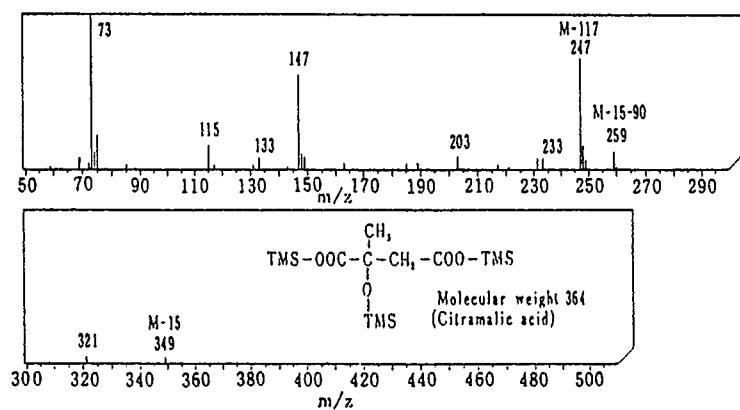
第7図 リンゴ果肉の幼果期から成熟期に至る糖質の季節的变化



第8図 10月上旬の「スターキング・デリシャス」果皮における有機酸のTMS誘導体のガスクロマトグラム

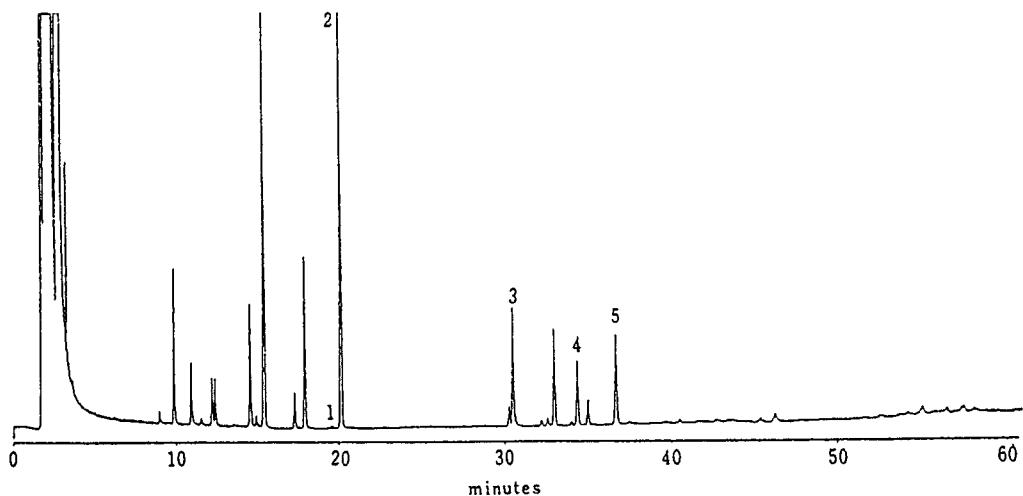
1, シトラマル酸; 2, リンゴ酸; 3, アントラセン(内部標準); 4, クエン酸; 5, キナ酸。

分析条件: カラム, CBP1 25 m × 0.2 mm ID; 注入口温度, 280°C; カラム温度, 100→250°C (5°C/min); キャリヤーガス, N₂ (0.8 ml/min); スプリット比, 1:45; 検出器, FID; 分析機器, 島津製作所製 GC-R1A.



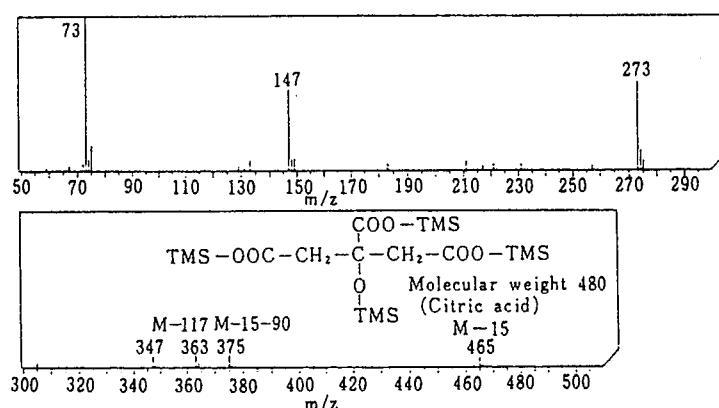
第9図 第8図におけるシトラマル酸のTMS誘導体のマススペクトラム

GC-MSによる分析条件及び分析機器: カラム, CBP1 25 m × 0.2 mm ID; カラム温度, 100→250°C (5°C/min); 注入口温度, 280°C; キャリヤーガス, He; イオン源温度, 250°C; イオン化電圧, 70 eV; 分析装置, Shimadzu QP-1000.



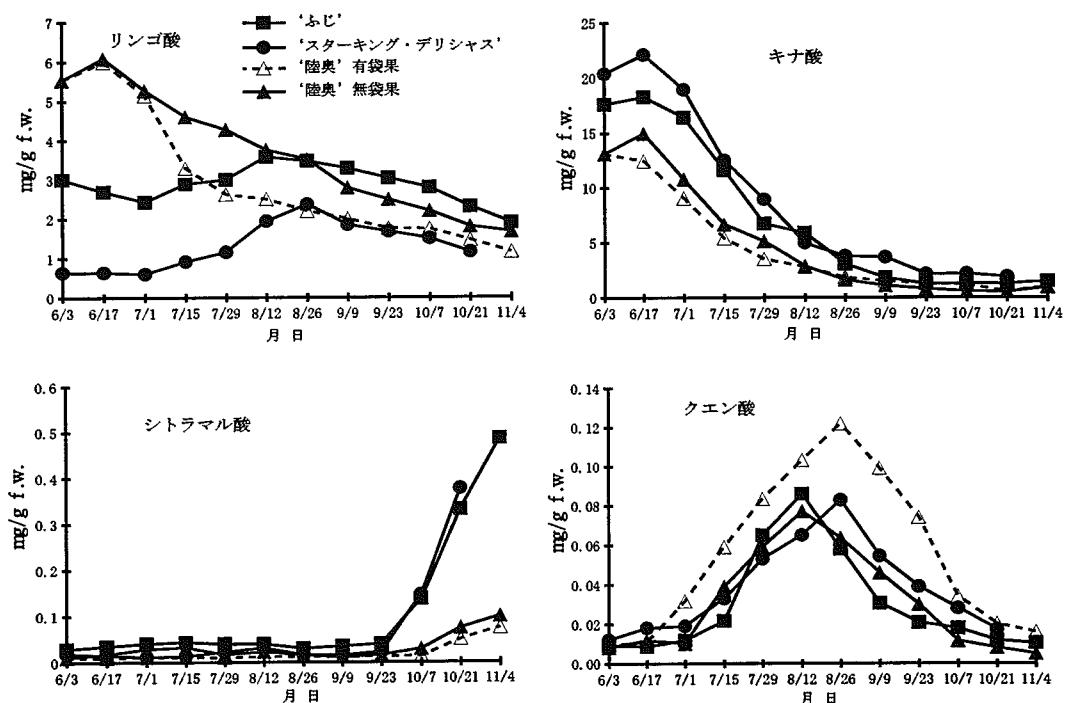
第10図 10月上旬の「陸奥」果皮における有機酸のTMS誘導体のガスクロマトグラム

1, シトラマル酸; 2, リンゴ酸; 3, アントラセン(内部標準); 4, クエン酸; 5, キナ酸
分析条件及び分析機器は第8図と同じ。

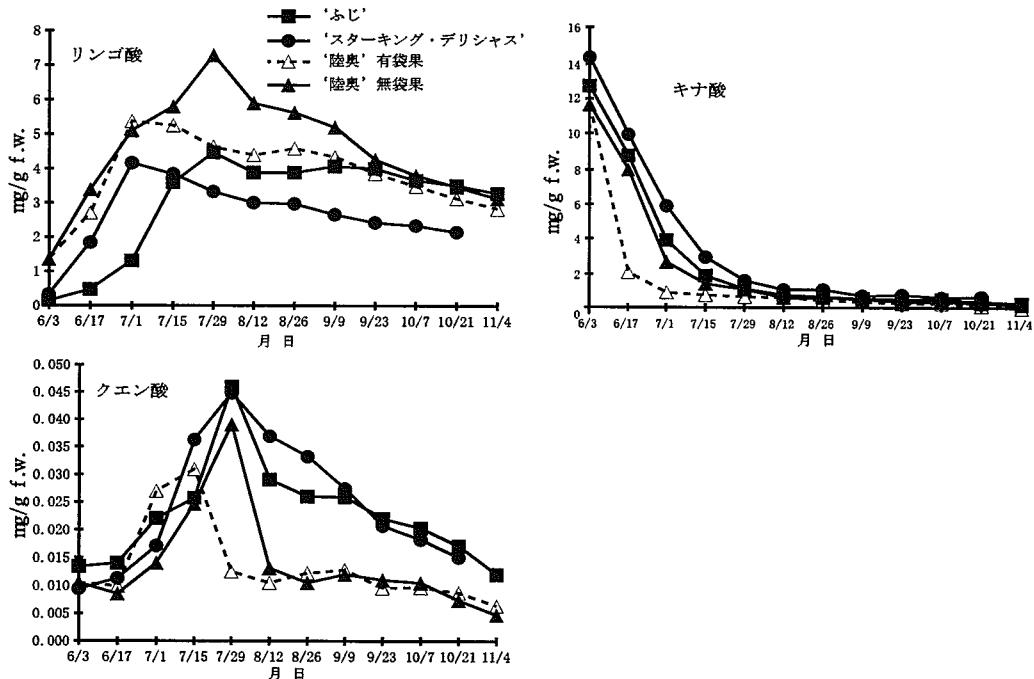


第11図 第10図におけるクエン酸のTMS誘導体のマススペクトラム

分析条件及び分析機器は第9図と同じ。



第12図 リンゴ果皮の幼果期から成熟期に至る有機酸の季節的変化



第13図 リンゴ果肉の幼果期から成熟期に至る有機酸の季節的变化

リンゴ酸、キナ酸、シトラマル酸及びクエン酸の果皮における季節的変化は第12図に示したとおりである。

(2) リンゴ果肉における有機酸の季節的変化

時期別変化の大きい成分として主要な有機酸は果皮の

IV 考察

リンゴの糖質と有機酸は食味を支配する大きな要因として知られ（飯野ら, 1981），それらの適度な比は食味上重要視されている。

一方，果実に含まれるショ糖はアントシアニンを増加することが知られており（Faust, 1965a, 1965b；Smock, 1966），また有機酸のうち，果皮に含まれるシトラマル酸（citramalic acid）は窒素の多施用区よりも無窒素区で多く，しかもアントシアニン量との間に正の有意な相関が存在することが知られている（齋藤, 1995）。このように，糖質と有機酸は着色に関与することが示唆されるが，リンゴの果皮や果肉においてこれらの季節的変化を調べた報告は少ない。

青森県では有袋栽培が病虫害防除や果実の物理的傷害の軽減よりもむしろ外観向上のために行われている。しかし，被袋直後からの糖質や有機酸の季節的変動を調べた報告はほとんどみあたらない。そこで，赤色品種の‘スタークリング・デリシャス’と‘ふじ’，黄色品種の‘陸奥’を供試し，さらに‘陸奥’では有袋栽培を行った果実も併せて果皮や果肉の糖質と有機酸の季節的変動を調べた。

果皮及び果肉における糖質の季節的変化をみると，果

場合と同様，リンゴ酸とキナ酸が見い出された。また他の少量成分としては一つのピークが認められ，GC-MSによりクエン酸と同定された。

これらの有機酸の季節的変化は第13図に示すとおりである。

察

皮の果糖は‘陸奥’の無袋果や他の品種で9月上旬から増加したのに対して，‘陸奥’の有袋果では被袋直後から増加した。また被袋以降ではいずれの時期でも果糖は‘陸奥’の有袋果が無袋果よりも多かった。これに対して果肉の果糖は‘陸奥’の有袋果も含めていずれの品種でも発育初期から急激に増加し，‘陸奥’の有袋果と無袋果ではほぼ9月上旬以降に，その他の品種では10月上旬以降に横這いとなった。‘陸奥’の果肉においては有袋果と無袋果の果糖の差は明らかでなかった。

果肉における果糖の季節的な増加はYamaki・Ishikawa (1986) の報告と一致したが，果皮において‘陸奥’の無袋果よりも有袋果で果糖が増加することはこれまでのところ報告がなく，その代謝も明らかでない。Yamaki・Ishikawa (1986) は生育中における‘ジョナゴールド’果実の4つのソルビトール酵素，すなわちグルコース-6-リン酸を還元してソルビトール-6-リン酸の生成を触媒するソルビトール-6-リン酸脱水素酵素，ソルビトールから果糖の生成を触媒するNAD依存性ソルビトール脱水素酵素とNADP依存性ソルビトール脱水素酵素，さらにソルビトールからブドウ糖への酸化を触媒するソルビトール酸化酵素の季節的変化を調べた結果，NAD依存性ソル

ビトール脱水素酵素の活性が最も高く、その活性の変化は果糖の変化に対応することを報告した。すなわち、リンゴ果実に特異的に多い果糖は主としてこの酵素活性によることを示唆している。

本報告の‘陸奥’有袋果の果皮の果糖における特徴的な増加にはこのNAD依存性ソルビトール脱水素酵素が関わっている可能性が推察される。

果皮におけるブドウ糖はいずれの品種でも生育期間中漸増の傾向を示したが、他の糖質よりも変化量は少なかった。果肉におけるブドウ糖は6月上旬の発育初期から7月上旬、中旬にかけて増加したが、その後はあまり変化はみられなかった。このように生育中におけるブドウ糖はいずれの品種の果皮及び果肉においても他の糖質よりも変化が少なかった。同様の結果はYamaki・Ishikawa(1986)の報告においてもみられる。その理由としてYamaki・Ishikawa(1986)は、ソルビトール酸化酵素の活性はNAD依存性ソルビトール脱水素酵素の5分の1で少ないことを示唆している。

ショ糖は果皮及び果肉ともいずれの品種でも発育初期から8月中旬までほとんど変化がみられなかつたが、9月以降の成熟期で著しい増加がみられた。成熟期における果肉内のショ糖の増加はYamaki・Ishikawa(1986)及び齋藤(1995)も報告している。ショ糖の蓄積についてはリンゴやアジアナシなどのバラ科果樹の報告(Yamaki・Ishikawa, 1986; Moriguchiら, 1992; 山木, 1992)があり、スクロース合成酵素とスクロースリン酸合成酵素の関与が示唆され、特に前者は活性が高いことから関わりが重要視されている。しかし、ショ糖を果糖とブドウ糖に分解する酸性インベルターゼの活性はソルビトール酵素より全般に低く、しかもショ糖の増加と逆比例的な関係は得られないことから、その役割は明らかにされていない。

ソルビトールは全般に果糖、ブドウ糖及びショ糖よりも少ないものの、時期別比較では果皮及び果肉ともいずれの品種でも発育初期と成熟後期で多かつた。特に成熟後期のソルビトールの増加は蜜の発生しやすい‘スタークリング・デリシャス’と‘ふじ’で蜜の発生し難い‘陸奥’よりも増加した。

ソルビトールが果実内で他の糖質よりも少ない理由として、Yamaki・Ishikawa(1986)は葉から転流されるソルビトールは果実内では容易に他の糖質に変換されることを示唆している。Williams(1966)は、ソルビトールの増加が成熟後期で蜜の発生しやすい‘スタークリング・デリシャス’果実でみられ、その増加時期は果実内の蜜発生の進展と葉におけるソルビトールの減少時期と一致することを報告した。すなわち、果実内のソルビトールの増加は葉のソルビトールに由来することを示唆した。本報告でも‘スタークリング・デリシャス’や‘ふじ’の成熟後期

でソルビトールの増加や蜜発生をみたが、そのソルビトールは葉に由来する可能性が示唆される。

ハトロン紙(遮光率72%)を使用した有袋果における各糖質の減少は近藤(1992)の報告にみられるが、遮光性の強い三重袋(遮光率100%)を使用した本報告における果皮及び果肉の時期別分析では有袋果のショ糖が成熟期で幾分少ない傾向にあるものの、他の糖質の減少はみられなかつた。むしろ、本報告では果皮における‘陸奥’の無袋果よりも有袋果の果糖の増加が特徴的で、この結果はこれまでの報告ではみあたらない。しかも、有袋果の果皮における夏季のブドウ糖の増加傾向や果肉における被袋後のブドウ糖の増加傾向が認められた。

リンゴ果実の糖組成と気温の関係について、山田ら(1988)は成熟期の果実温度を制御した結果、高温では低温に比べてブドウ糖の割合は増加するが、ショ糖の割合は低下することを報告した。苦名ら(1988)は温暖な地域で栽培されたリンゴ果実は冷涼な地域で栽培された果実よりもブドウ糖の割合が高く、逆にショ糖の割合が低いことを報告した。一方、果実の生育中における南面の三重袋内の気温は無袋果表面温度に比べて著しく高いことが知られており(青森りんご試験, 1987), したがって本報告のような三重袋使用の有袋果におけるブドウ糖の増加やショ糖の減少傾向は高温の影響の可能性が示唆される。

リンゴ果実の生育中における有機酸の時期別ガスクロマトグラムの比較を行った結果、果皮ではリンゴ酸、キナ酸、シトラマル酸及びクエン酸に相当するピークの変化が、また果肉ではリンゴ酸、キナ酸及びクエン酸に相当するピークの変化がそれぞれ認められ、ガスクロマトグラフィー・質量分析計によりそれらの成分を確認した。そこで、これらの有機酸に着目し、その季節的変動を調べた。

リンゴ酸の季節的変動をみると、‘スタークリング・デリシャス’と‘ふじ’の果皮では8月中旬から下旬頃にかけて、‘陸奥’の果皮では6月中旬に増加のピークがみられ、果肉ではいずれの品種でも7月上旬から下旬にかけてピークがみられた。生育中におけるこのようなリンゴ酸の増加のピークはリンゴ果肉でこれまでの報告にもみられる(Ulrich, 1970)。

‘陸奥’の有袋果と無袋果におけるリンゴ酸の差をみると、果皮では7月中旬以降で有袋果が少なく、果肉では7月下旬から9月上旬にかけて有袋果が少ない傾向を示したもの、それ以外の時期では差が明らかでなかつた。有袋果と無袋果の滴定酸度によるリンゴ酸含量の比較では近藤(1992)は両者に有意差が認められないことを報告し、神戸(1976)は両者に差がある場合と無い場合を述べており、両者の間には必ずしも一定の差はみられていない。その理由として神戸(1976)は袋の種類や袋か

け以外の要因の影響を示唆している。

キナ酸の季節的変動をみると、果皮では‘陸奥’の有袋果以外6月中旬に増加のピークがみられ、‘陸奥’の有袋果では生育の初期ほど多かったが、その後はいずれの場合も減少した。果肉ではキナ酸はいずれの品種でも生育初期ほど多く、その後は著しく減少した。果実の生育中におけるキナ酸量はリンゴ(Ulrich, 1970) やキウイ(Okuse・Ryugo, 1981) 果実で生育初期ほど多いことが知られているが、本報における果皮及び果肉の場合でもほぼ同様の結果を示した。

キナ酸の‘陸奥’における有袋果と無袋果の比較の結果、果皮では6月中旬から7月下旬まで有袋果が少ない傾向がみられ、果肉では6月中旬から7月中旬頃まで有袋果が無袋果より少なかった。

高等植物におけるキナ酸の合成はD-エリトロース-4-リン酸とフォスフォエノールピルビン酸の縮合で始まり、デオキシD-アラビノ-ヘプツロン酸-7-リン酸が生成される(Buren, 1970)。さらにこの生成物は二価コバルトの存在で環化されて5-デヒドロキナ酸が生成し、この中間体から一方はキナ酸が、他方はシキミ酸が合成される(Buren, 1970)。これらのポリフェノールの生産には光合成生産物の関与も示唆されているが(Buren, 1970)、被袋後のキナ酸量の低下は遮光による光合成生産物の低下の可能性と関連性があるのかも知れない。

果皮におけるシトラマル酸の季節的変動をみると、10月上旬以降の成熟期でいずれの品種でも増加した。特にその増加は黄色品種の‘陸奥’の有袋果と無袋果よりも赤色品種の‘スターキング・デリシャス’と‘ふじ’で著しかった。しかし、果肉におけるシトラマル酸はいずれの品種でも痕跡程度で、時期別変動はほとんど認められなかった。

シトラマル酸の存在はリンゴ、セイヨウナシ、バナナの果実や微生物で知られており(Ulrich, 1970; 香月・田口, 1980)、その主な生合成は①シス-アコニット酸の脱炭酸、②ブドウ糖の分解より生ずるメサコン酸経由、③アセチル-CoAとピルビン酸との縮合、④プロピオニル-CoAとグリオキシリ酸との縮合より生ずるエリトロ-3-メチルマリル-CoA経由があげられている(香月・田口, 1980)。しかし、成熟期のリンゴ果皮で増加するシトラマル酸の代謝については報告がみあたらない。

クエン酸の季節的変動を調べた結果、果皮ではいずれの品種でも8月中旬から下旬にかけて、果肉では7月

中旬から下旬にかけて増加のピークがみられた。このような生育期におけるクエン酸の増加のピークはリンゴ(Ulrich, 1970) やキウイ(Okuse・Ryugo, 1981) 果実においても報告されている。

クエン酸における‘陸奥’の有袋果と無袋果の比較では果皮で被袋後の7月上旬以降特異的に有袋果が無袋果より多かったのに対して果肉では明らかな差異は認められなかった。

夜間ににおける有機酸の蓄積についてはベンケイソウ型植物で知られ、リンゴ酸のみならずクエン酸の蓄積も報告されている(Lüttge, 1988)。リンゴ酸とクエン酸の夜間ににおける蓄積の生理化学的な相違についてLüttge(1988)は次のようなことを報告した。すなわち、リンゴ酸の蓄積では1モルの6单糖の分解から2モルの二酸化炭素が2モルのオキザロ酢酸として固定され、さらに2モルのリンゴ酸に還元されるが、これは乾燥地帯での炭素や水分の獲得及び保持に適していることを示唆した。これに対して6单糖をソースとしたクエン酸の蓄積では二酸化炭素の固定は行われないが1モルの6单糖から1モルのクエン酸が生成されるため、炭素のリサイクルには好都合なことを示唆した。ここでもし、アセチル-CoAの生成がピルビン酸の脱炭酸によらず、他のソース、例えば脂肪酸のβ酸化から得られるならば、アセチル-CoAとオキザロ酢酸の合成によるクエン酸の生成は二酸化炭素の固定につながることを暗に示した。

また、リンゴ酸とクエン酸が6单糖より分解されてそれぞれ液胞に貯蔵されるエネルギー収支を比較すると、リンゴ酸の蓄積では1モルの6单糖から2モルのリンゴ酸が液胞貯蔵されるのに2モルのATPの損失が生ずるが、クエン酸の蓄積では1モルの6单糖から1モルのクエン酸が液胞貯蔵されるのに約6モル(分解が細胞質グルカミトコントリアかで異なる)のATPが逆に利得として得されることを示した(Lüttge, 1988)。したがって、クエン酸の蓄積はリンゴ酸よりもエネルギー的に有利なことが考えられる。

本報では‘陸奥’の被袋後の果皮では無袋果よりも有袋果でクエン酸が多いことを明らかにしたが、有袋による遮光や昼間の袋内の高温はリンゴ果実にとって厳しい環境になるため、ベンケイソウ型植物のようなクエン酸代謝が行われる可能性が推察される。しかし、このことについてはさらに慎重な検討が必要である。

V 摘

赤色品種の‘スターキング・デリシャス’と‘ふじ’及び黄色品種の‘陸奥’について、6月の発育初期から収穫期まで2週間ごとに果皮及び果肉の糖質及び有機酸の季節的变化を調べた。‘陸奥’については三重袋を使用

要

した有袋果と無袋果の季節的差異も検討した。その結果は次のとおりである。

1. 生育中の果皮及び果肉の主要糖質はいずれの品種でも果糖、ブドウ糖及びショ糖で、他に少量のソルビ

- トールが検出された。
2. いずれの品種でも生育中の季節的変化が大きい有機酸として、主要な成分は果皮ではリンゴ酸とキナ酸が見い出され、少量成分としてシトラマル酸とクエン酸が見いだされた。しかし、果肉ではこれらの成分のうち、シトラマル酸はいずれの時期でも痕跡程度に過ぎなかつた。
3. 果皮の果糖は‘陸奥’の無袋果や他の品種で9月上旬から増加した。これに対して果肉の果糖はいずれの品種でも発育初期から急激に増加した。‘陸奥’の有袋果では被袋後の6月中旬から果糖が増加し、その後はいずれの時期でも有袋果が無袋果よりも果糖が多くつた。
4. 果皮におけるブドウ糖はいずれの品種でも生育期間中漸増の傾向を示した。果肉におけるブドウ糖は6月上旬の発育初期から7月上、中旬にかけて増加したが、その後はあまり変化はみられなかつた。生育中におけるブドウ糖はいずれの品種の果皮及び果肉においても他の糖質よりも変化が少なかつた。
5. ショ糖は果皮及び果肉ともいずれの品種でも発育初期から8月中旬までほとんど変化がみられなかつたが、9月以降の成熟期で著しく増加した。‘陸奥’の有袋果と無袋果の比較では果皮で10月以降に、果肉で8月以降に有袋果が幾分少ない傾向にあつた。
6. ソルビトールは全般に果糖、ブドウ糖及びショ糖より少ないものの、時期別比較では果皮及び果肉ともいずれの品種でも発育初期と成熟後期で多かつた。特に成熟後期のソルビトールは蜜の発生しやすい‘スター・キング・デリシャス’と‘ふじ’で蜜のほとんど発生しない‘陸奥’よりも増加した。
7. リンゴ酸の季節的変動をみると、いずれの品種の果皮及び果肉でも生育中に増加のピークが認められた。‘陸奥’の有袋果と無袋果におけるリンゴ酸の差をみると、果皮では7月中旬以降で有袋果が少なく、果肉では7月下旬から9月上旬にかけて有袋果が少ない傾向を示したもの、それ以外の時期では差が明らかでなかつた。
8. キナ酸の季節的変動をみると、果皮ではいずれの品種でも6月中旬の発育期で多かつたが、その後はいずれも減少した。果肉ではキナ酸はいずれの品種でも発育初期ほど多く、その後は著しく減少した。キナ酸の‘陸奥’における有袋果と無袋果の比較では、果皮及び果肉とも被袋直後の6月中旬から7月中、下旬頃まで有袋果が少ない傾向がみられた。
9. 果皮におけるシトラマル酸の季節的変動をみると、10月上旬以降の成熟期でいずれの品種でも増加した。特にその増加は黄色品種の‘陸奥’の有袋果と無袋果よりも赤色品種の‘スター・キング・デリシャス’と‘ふじ’で著しかつた。しかし、果肉におけるシトラマル酸はいずれの品種でも痕跡程度で、時期別変動はほとんど認められなかつた。
10. クエン酸の季節的変動を調べた結果、いずれの品種の果皮及び果肉とも生育中に増加のピークが認められた。‘陸奥’の有袋果と無袋果の比較では果皮で7月上旬以降特異的に有袋果が無袋果より多かつたのに対して果肉では明らかな差異は認められなかつた。

第5章 リンゴの成熟期におけるアントシアニン、糖質、シトラマル酸及び蜜発生の生成に及ぼす気温較差並びに気温の高低の影響

I 緒言

リンゴの着色は果皮に含まれるアントシアニンによることが知られており、その増加は従来より最低気温と最高気温の較差によって促進されると言われきたが、実際に検証した報告はみあたらない。

一方、第4章において‘スターキングデリシャス’のような赤色品種では着色期に果皮中の有機酸のうち、シ

トラマル酸が特異的に増加することを報告した。しかし、昼夜の気温較差や気温の高低がアントシアニン、糖質、シトラマル酸及び蜜の発生に及ぼす影響はよく知られていないため、気温較差や気温の高低の実験区を設定して実験を行った。

第1節 気温較差の影響

1. 材料及び方法

直径60cmの鉢に植えた12年生‘スターキング・デリシャス’(台木M.26)を8樹供試し、次のような実験を行った。すなわち、人工気象室(小糸工業株式会社製)を用い、低温変温区(最低気温10°C～最高気温20°C)及び低温恒温区(15°C昼夜一定)、また高温変温区(最低気温20°C～最高気温30°C)及び高温恒温区(25°C昼夜一定)を設定し、春季から一般ほ場と同様の管理を行ったリンゴ樹を1987年9月2日に各区2樹ずつ搬入した。この場合の低温の両区は‘スターキング・デリシャス’の着色が進むりんご試験場の平年平均気温の10月第1半旬を、また高温の両区は果実の成長が旺盛な当場平年平均気温の8月第1半旬をそれぞれ考慮して設定した。温度処理時期は1987年9月2日から10月12日までの40日間行った。採光はガラス越しの太陽光を利用した。

果実の収穫は9月2日、9月11日、9月21日、9月30日及び10月12日の5回にわたって採取し、供試果実数は1採取時期当たり1樹5個、1区合計10個とした。

1) 果皮におけるアントシアニン量、糖質及びシトラマル酸の分析

上記の果実のうち、アントシアニン量の測定のために果実の最も濃厚な赤色果皮部分から直径8mmの円形切片を1果実より5個採取し、第4章に準じてそれらを10mlの1%メタノール性塩酸に入れてアントシアニンを抽出し、この溶液の吸光度を530nmの波長で測定した。

糖質及びシトラマル酸の抽出は次のようにして行った。すなわち、第4章に準じてそれぞれの果実から直径18mmのコルクボーラーで1果実につき5個、1処理区当たり合計50個のディスクを切り出し、できるだけ果肉をつけないようにして採取した。これらの果皮は約20mlの80%エタノールに入れ、褐変防止のために数秒間煮沸後ホモジナイザーで粉碎した。その後、さらに80%エタ

ノールを加えて抽出し、全量を250mlに定容した。

糖質の定量には、この抽出液2mlを供試した。この溶液を窒素ガス流中で除去した後、第4章に従ってトリメチルシリル(TMS)誘導体を作製し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

シトラマル酸の定量には、前述の80%エタノール抽出液200mlを供試した。この溶液のエタノールをフラッシュエバポレータにより除去した後、第4章と同様にイオン交換樹脂を用いて遊離有機酸を捕集した。次いで、この溶液の水分をフラッシュエバポレータで除去した後、5mlの80%エタノールに溶解した。このうち1mlを窒素ガス流中で乾燥した後、第4章と同様の方法でTMS誘導体を作製し、ガスクロマトグラフィーで分析した。

2) 果肉における糖質及びシトラマル酸の分析

果実の赤道部位上の4方向から果心に向けて直径8mmのコルクボーラーを突き刺し、果皮と果心の中央部分の果肉を採取した。これらの果肉を前述の果皮と同様にして抽出し、糖質及びシトラマル酸の分析を第4章と同様の分析条件で行った。

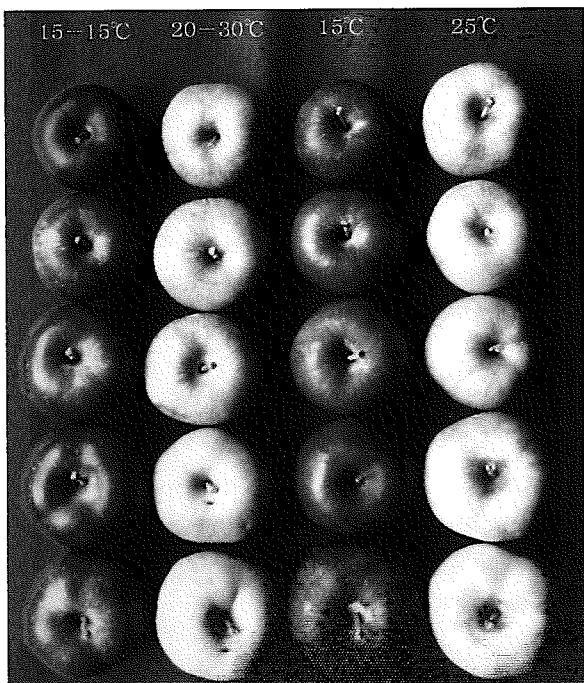
3) 蜜発生程度の評点方法

採取時期別に果実を赤道面に沿って輪切りにし、青森県りんご指導要項(青森県りんご課、1987)に準じて0～4の範囲で評点した。

2. 結

1) 果皮におけるアントシアニン量、糖質及びシトラマ
ル酸の比較

(1) アントシアニンの時期別消長



第14図 「スターキング・デリシャス」の着色に及ぼす高温及び低温
域における変温区と恒温区の影響

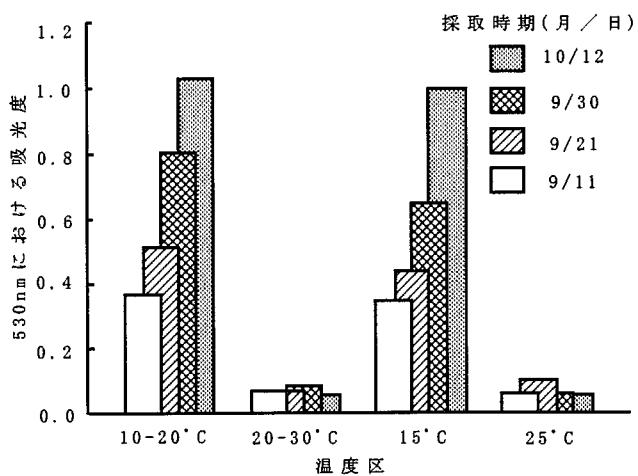
z 1987年9月2日-10月12日まで温度処理をした。
写真的果実は10月12日に収穫。

果

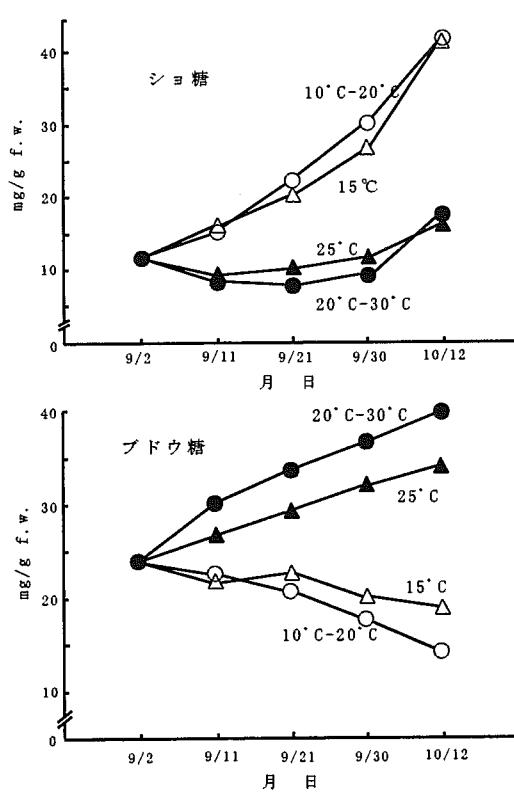
最終採取時期の温度処理別着色の結果を第14図の写真に示した。また、アントシアニン量の時期別変化は第15図に示したとおりである。

(2) 果皮における糖質の時期別変化

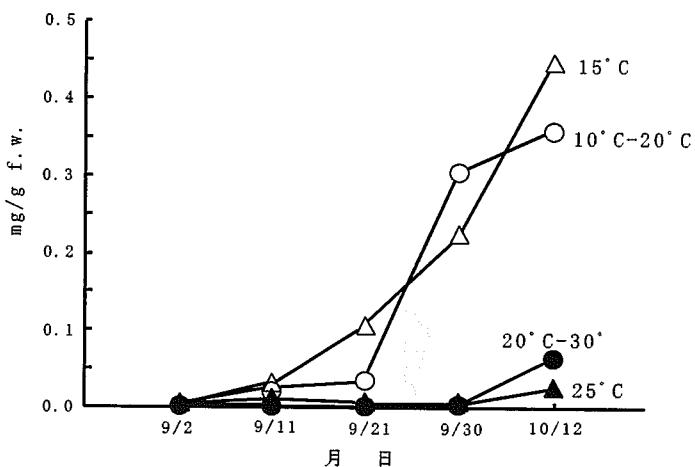
果皮における糖質の時期別分析結果は第16図に示したとおりである。



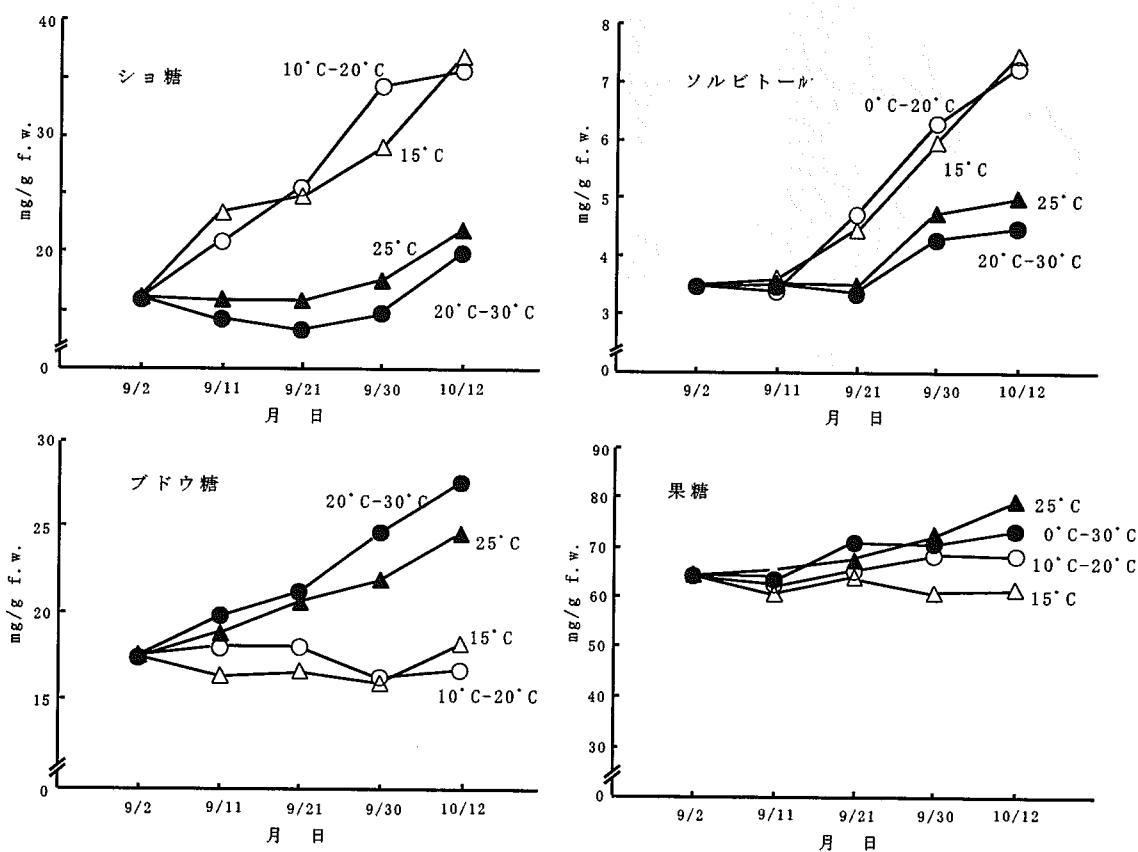
第15図 アントシアニンの生成に及ぼす気温較差の影響
温度処理時期は第14図と同じ。



第16図 果皮における糖質の生成に及ぼす気温較差の影響



第17図 シトラマル酸の生成に及ぼす気温較差の影響



第18図 果肉における糖質の生成に及ぼす気温較差の影響

(3) 果皮におけるシトラマル酸の時期別変化

果皮におけるシトラマル酸の時期別分析結果は第17図に示した。

2) 果肉の糖質及びシトラマル酸の時期別変化並びに蜜の発生

(1) 果肉における糖質の変化

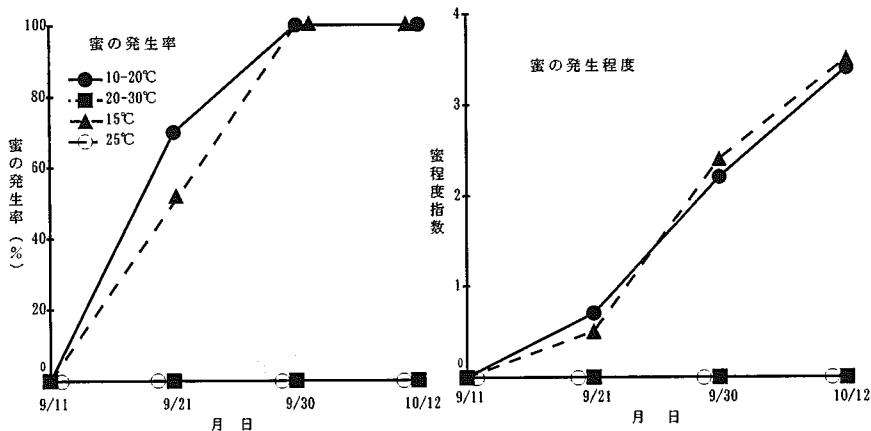
果肉中の糖質の時期別分析結果は第18図に示したとおりである。

(2) 果肉におけるシトラマル酸の変化

果肉中のシトラマル酸はいずれの時期の温度処理でもほとんど痕跡程度しか検出されなかった。

(3) 蜜発生の変化

時期別蜜の発生の変化は第19図に示したとおりである。



第19図 蜜の発生率及び蜜発生程度に及ぼす気温較差の影響

第2節 気温の高低の影響

1. 材料と方法

直径60cmの鉢植え13年生‘スタークリング・デリシャス’(台木M.26)を供試し、次のような実験を行った。すなわち、人工気象室(小糸工業株式会社製)を用い、10°C、15°C、20°C及び25°Cの4区に気温を設定し、春季から一般は場と同様の管理を行ったリンゴ樹を1988年8月30日にそれぞれの区に4本ずつ搬入した。この温度処理は同年10月9日まで40日間継続した。採光はガラス越しの自然光を利用した。

果実の採取時期は8月30日、9月9日、9月19日、9月29日及び10月9日の5回にわたって行い、供試果実数は各時期ごとに1樹より2個、1処理区当たり合計8個の果実を採取した。

上記の果実のうち、アントシアニン量の測定のために果実の最も濃厚な赤色果皮部分から直径8mmの円形切片を1果実より5個採取し、第1節と同様にアントシアニンを抽出し、この溶液の吸光度を530nmの波長で測定した。

糖質及びシトラマル酸の抽出は次のようにして行った。すなわち、第1節と同様にそれぞれの果実から直径

18mmのコルクボーラーで1果実につき6個、1処理区当たり合計48個のディスクを切り出し、できるだけ果肉をつけるないようにして採取した。これらの果皮は約20mlの80%エタノールに入れ、褐変防止のために数秒間煮沸後ホモジナイザーで粉碎した。その後、さらに80%エタノールを加えて抽出し、全量を250mlに定容した。

糖質の定量には、この抽出液2mlを供試し、この溶媒を窒素ガス気流中で除去した後、第4章にしたがってトリメチルシリル(TMS)誘導体を作製し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

シトラマル酸の定量には、前述の80%エタノール抽出液200mlを供試した。この溶液のエタノールをフラッシュエバポレータにより除去した後、第4章と同様にイオン交換樹脂を用いて遊離有機酸を捕集した。次いで、この溶液の水分をフラッシュエバポレータで除去した後、5mlの80%エタノールに溶解した。この1mlを窒素ガス気流中で乾燥した後、第4章と同様の方法でTMS誘導体を作製し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

蜜程度の把握は第一節と同様に行った。

2. 結

1) 気温とアントシアニンの関係

最終採取時期の果実における気温別着色の度合いを第20図の写真に示した。

また、採取時期別における処理気温とアントシアニン量の変化を第21図に示したとおりである。

2) 果皮及び果肉のシトラマル酸の変化

果皮におけるシトラマル酸の変化は第22図に示した。

果肉においてはいずれの時期の処理でも痕跡程度であった。

果

3) 果皮及び果肉の糖質の変化

(1) 果皮における変化

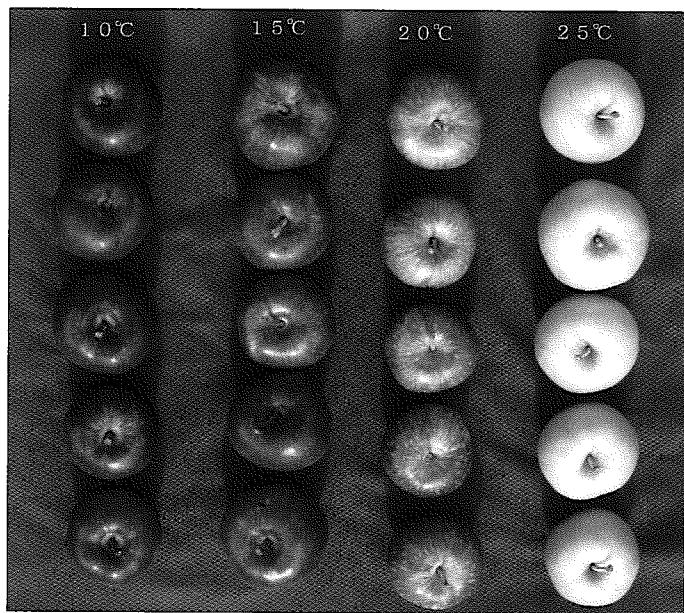
果皮における主要成分のショ糖、ブドウ糖、果糖及びソルビトールの温度別変化は第23図に示したとおりである。

(2) 果肉における変化

果肉におけるショ糖、ブドウ糖及びソルビトールの温度別変化を第24図に示した。

4) 蜜の発生

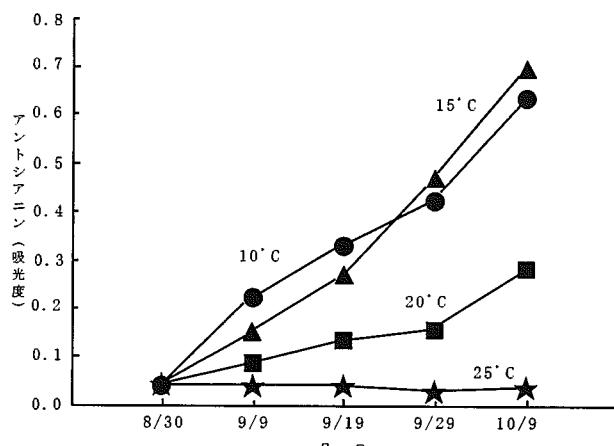
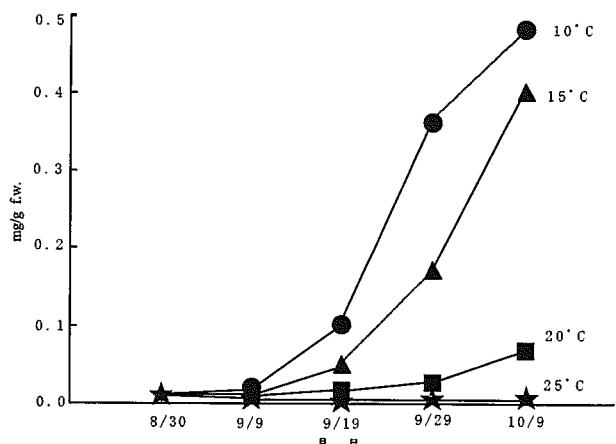
採取時期別蜜の発生は第25図に示したとおりである。



第20図 「スターキング・デリシャス」の着色に及ぼす気温の高低の影響

* 温度処理時期：1988年8月30日-10月9日

写真の果実は10月9日に収穫した。

第21図 アントシアニンの生成に及ぼす気温の高低の影響
(「スターキング・デリシャス」)第22図 シトラマル酸の生成に及ぼす気温の高低の影響
(「スターキング・デリシャス」)

II 考

リンゴの成熟期の気温は果皮のアントシアニン生成や糖質の種類別変化に大きく影響することが知られている(Recasensら, 1983; 山田ら, 1988)。

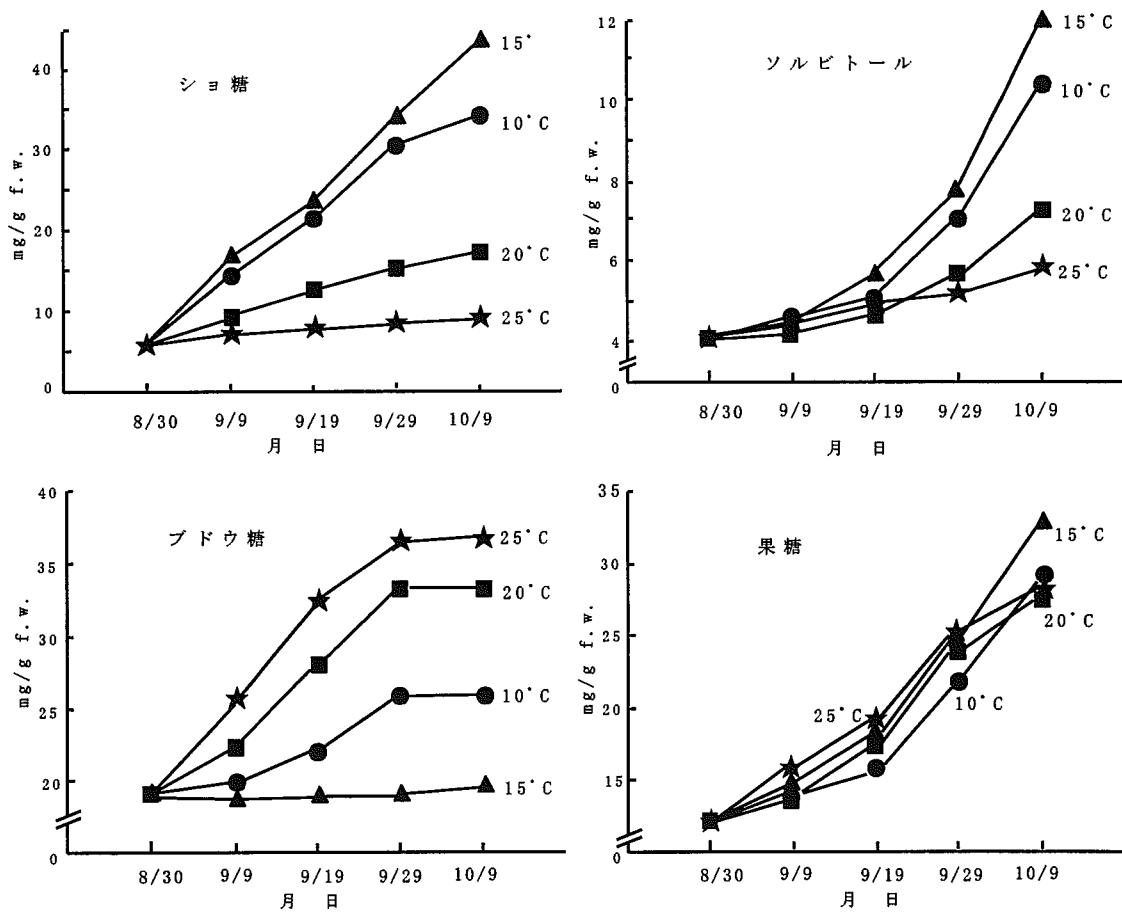
一方、昼夜間の気温については、昼の気温が高く、夜温が低下したいわゆる昼夜の気温較差が大きい場合にアントシアニンが増加することが従来より言われてきた。しかし、昼夜間の気温較差がリンゴのアントシアニン生成や他の成分変化にどのように影響しているかを検証した報告はみあたらない。

本報告ではまず昼夜の気温較差の影響を調べるために高温(20~30°C)と低温(10~20°C)の二つの条件のもとで、それぞれ昼夜間の気温較差が存在する変温区(10

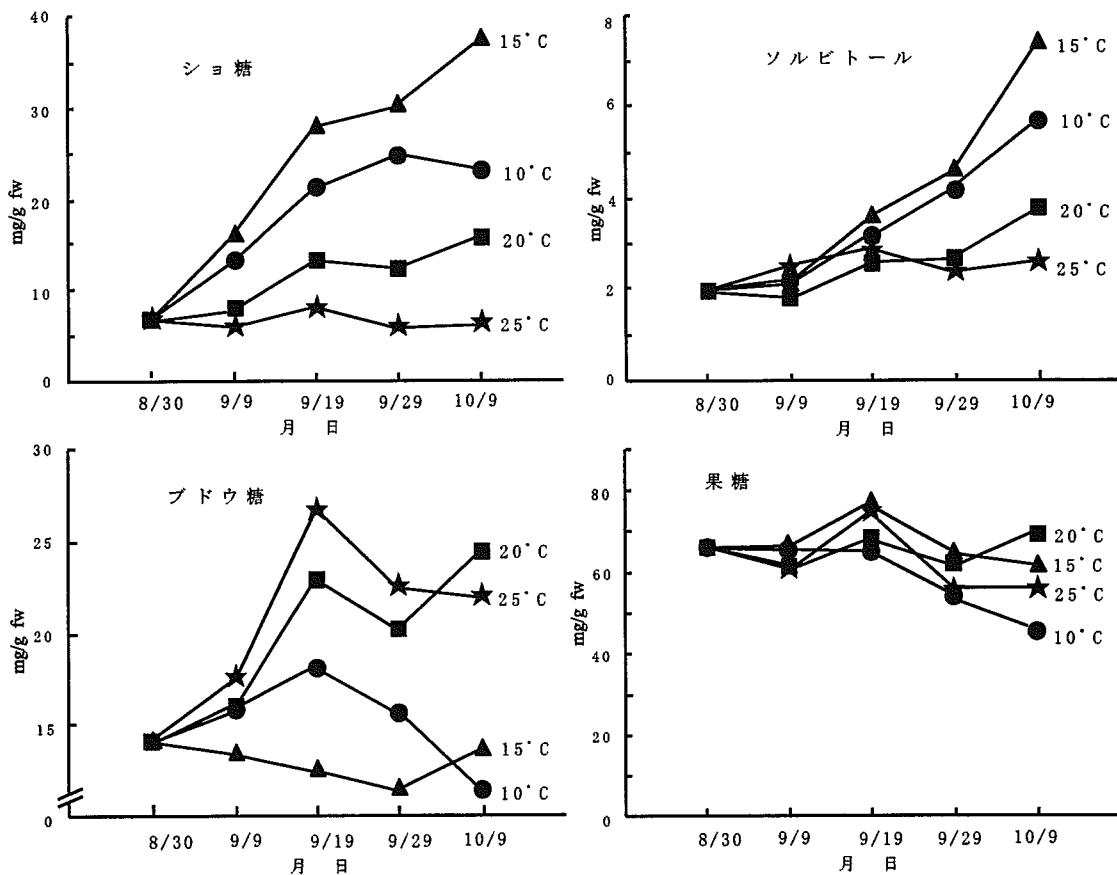
察

~20°C, 20~30°C)と存在しない恒温区(15°C, 25°C)を設定してアントシアニン、糖質、シトラマル酸の変化及び蜜症状の発生を検討した。

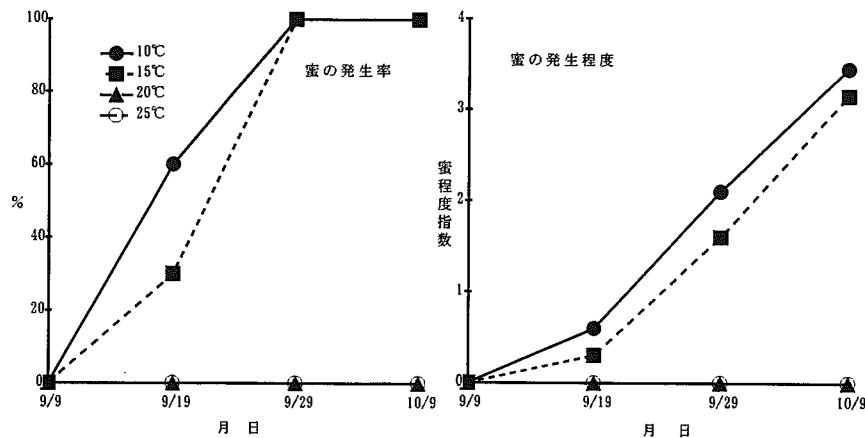
その結果、アントシアニン量の時期別変化をみると、低温の変温区及び恒温区はともに採取時期が遅くなるにつれて増加したが、両者の間にはほとんど差がみられなかった。これに対して高温の変温区及び恒温区はともに採取時期が遅くなてもアントシアニンはほとんど増加しなかった。この結果は、アントシアニン量の差は昼夜間の気温較差よりはむしろ気温の高低そのものに大きく影響されることを示している。いずれにしても、気温とリンゴ果皮のアントシアニンの関連性は数多く報告され



第23図 果皮における糖質の生成に及ぼす温度の高低の影響



第24図 果肉における糖質の生成に及ぼす温度の高低の影響



第25図 蜜発生率及び蜜発生程度に及ぼす温度の高低の影響

ているが (Diener-Naumann, 1981; Recasens ら, 1983; Arakawa, 1991; Curry, 1997), リンゴ樹全体を変温処理した昼夜の気温較差がアントシアニンの増加を促す報告はみあたらない。

一方, 果皮における糖質の時期別分析結果をみると, ショ糖は低温の変温区及び恒温区とも採取時期が遅くなるにつれて増加したが, 高温の両区はあまり増加しなかつた。また, 変温区と恒温区の差の比較では低温及び高温のいずれの場合でもほとんど差はみられなかつた。

果皮におけるブドウ糖は高温の両区でやや増加したが, 低温の両区では逆にやや減少した。変温区と恒温区の比較では低温及び高温の場合でも類似の傾向がみられた。

果皮におけるソルビトールの時期別変化を検討した結果, 初期の採取時期ではほとんど差がみられなかつた。しかし, 後期の採取時期では低温の両区も, また高温の両区とともに増加したが, その増加程度は低温の方が大きかつた。

果皮の果糖の時期別変化は高温及び低温のいずれの処理区においても漸増する傾向がみられたが, 変温区と恒温区の間にはほとんど差がみられなかつた。

すなわち, 昼夜間の変温及び恒温に係わらず果皮中のショ糖及びソルビトールは高温よりも低温で増加がみられ, 逆にブドウ糖は低温よりも高温で増加がみられた。これらの結果はアントシアニンの場合と同様, 糖質の差も昼夜間の気温較差よりはむしろ気温の高低そのものに大きく影響されることを示している。

一方, 果肉中の糖質の時期別分析結果も検討したが, その結果は果皮の場合とほぼ同様の傾向を示した。

果皮のシトラマル酸と気温の関係は, 低温の変温区と恒温区はともに採取時期が遅くなると増加したが, 高温の両区はほとんど増加しなかつた。また, 変温区と恒温区の比較でも低温及び高温のいずれの場合でもほとんど差がみられなかつたことから, 果皮中のシトラマル酸の増加も昼夜の気温較差よりはむしろ気温の高低そのもの

に関連していると考えられる。

果肉中のシトラマル酸は低温区の最も遅い採取時期でもほとんど痕跡程度しか検出されず, 時期別変化もみられなかつた。この結果から, 果肉中のシトラマル酸は気温の影響がほとんどないと考えられる。しかも, シトラマル酸の代謝は果皮と果肉では著しく異なることが示唆された。

蜜症状の発生を調査した結果, 後期の採取時期における低温の変温区と恒温区で100%の発生率をみたが, 高温の両区では蜜の発生は全くみられなかつた。また, 変温区と恒温区との間に差がみられなかつたことから, 蜜症状の発生にも昼夜の気温較差よりはむしろ低温そのものが影響しているように思われた。

以上の結果から, リンゴの成熟過程では昼夜の気温較差よりはむしろ気温の高低そのものが大きく影響していることが明らかである。

次に, アントシアニンやシトラマル酸に着目しながら, 糖質, 有機酸及び蜜の発生に影響を与える温度を特定するため, 昼夜とも恒温の10°C, 15°C, 20°C及び25°Cの4段階を設け, リンゴ樹全体を温度処理して果皮及び果肉の成分変化を調べた。

その結果, アントシアニン量は10°Cと15°Cの低温では採取時期が遅くなるにつれて増加した。次いで20°C区でアントシアニンの増加みられ, 25°C区ではほとんど増加しなかつた。10°Cと15°Cの両区の時期別変化を比較すると, 初期の9月19日までは10°C区の方が15°C区よりアントシアニン量が多かつたが, 9月29日以降の後期では逆に15°C区が10°C区より多い傾向にあつた。

成熟期のアントシアニン量に対する気温の影響について, Faragher (1983), Diener-Naumann (1981) 及び Arakawa (1991) は未熟な果実の最適気温は低温域にあるが, 逆に熟した果実では高温域に遷移することを報告している。本章における10°C区と15°C区の比較でもこれらの報告と類似する傾向がみられた。この理由として, フェニルアラニンアンモニアリーゼ (PAL) の活性が未熟

果よりも成熟果で高いことが知られている (Faragher, 1983)。一方、晩生種の‘ふじ’では未熟期から成熟期にかけて今回と同様の温度処理を行った結果、いずれの時期でも低温ほどアントシアニンが増加することが報告されている (野呂, 1993)。これらの結果はアントシアニンの増加に対する適温が品種によって異なることを示している。

果皮におけるシトラマル酸の温度別変化の比較では、採取時期が遅くなるにつれて低温ほどシトラマル酸が増加した。特に10°Cと15°Cの両区の増加が著しかったが、25°C区ではほとんど増加しなかった。したがって、この有機酸は15°C以下の低温で著しく増加することが明らかで、この結果はアントシアニンの増加パターンとよく似ていた。

糖質の変化をみると、果皮のショ糖は調査時期全体を通じて15°C区、10°C区、20°C区の順に増加したが、25°C区ではほとんど増加しなかった。この結果は採取時期後半における果皮のアントシアニン量の増加の順とよく一致する。また、ショ糖はアントシアニン量を増加する (Faust, 1965a, 1965b; Smock, 1966) ことから、15°C以下の低温におけるショ糖とアントシアニンの顕著な増加は互いに関連性があるものと考えられる。果皮におけるブドウ糖に対する温度の影響では、いずれの時期でも25°Cが最も多く、続いて20°C、10°C、15°Cの順に多かった。このブドウ糖の温度別増加の順序は全時期を通じてショ糖と全く逆の関係を示した。果皮におけるソルビトールに及ぼす温度の影響は、9月29日以降の後期で15°Cが最も増加し、次いで10°C、20°C区、25°Cの順に増加した。この増加の温度別順序はショ糖の場合と同様で、ブドウ糖の場合と逆の関係にあった。果皮における果糖の変化は、いずれの温度区も時期が遅くなるにつれて増加したが、温度処理間の差は明らかでなかった。

一方、果肉におけるショ糖、ブドウ糖、ソルビトール及び果糖に対する温度別影響は果皮の場合と概ね類似していた。これらの糖質に対する温度の影響は前述の低温域と高温域における気温較差の有無の影響を調べた結果と同様であった。

糖質の組成割合に及ぼす温度の影響について、山田ら (1988) は低温ではショ糖の割合が高いが果糖やブドウ糖の割合は低くなる傾向があることを報告した。本実験の結果では果皮及び果肉とも変温及び恒温に係わらずショ糖及びソルビトールは低温で増加したが、逆にブドウ糖は高温で増加した。これらの結果を比較すると、ショ糖とブドウ糖の関係は一致したが、ソルビトールと果糖の関係には相違があるように思われた。この結果は気温の処理方法の相違に起因することが考えられる。すなわち、本実験では気温処理の対象がリンゴ樹全体となっておりのに対し、前者は果実温のみが対象となっているこ

とがあげられる。

一方、苦名・山田 (1988) は産地間の糖組成を比較した結果、冷涼な産地ほどブドウ糖の割合が低く、逆にショ糖の割合が高いことを報告しているが、この結果は本実験結果からも推察された。このような糖組成に及ぼす気温の影響についてはその機構がまだ明らかにされていない。

蜜の発生をみると、低温の10°Cと15°Cで発生がみられたが、高温の20°C及び25°Cでは全く発生しなかった。この結果も前述の低温域と高温域における気温較差の影響を調べた結果とよく一致する。したがって、蜜の発生は‘スターキング・デリシャス’ではおよそ15°C以下の低温で発生することが明らかである。

Yamadaら (1994) は成熟期における‘ひめかみ’と‘ふじ’の果実温を制御した結果、「ひめかみ」では23°C~15°C(昼夜間)以下の低温で、「ふじ」では18°C~10°C(昼夜間)以下の低温で蜜発生が増大することを報告した。Williams・Billingsley (1973) 及び工藤ら (1983) は、蜜発生は氷点付近又はそれ以下の低温で増加することを報告したが、前述の結果は蜜発生の増加は必ずしも氷点付近以下とは限らないことを示唆する。

ソルビトールと蜜発生については、蜜部分の果肉のソルビトールは非蜜部分より多いこと (Williams, 1966; 野呂ら, 1972), 成熟期の蜜発生の増加とともに果実内のソルビトールも増加すること (Williams, 1966; 野呂ら, 1972) が知られている。しかし、Yamadaら (1994) は成熟期における果実温のみを制御した結果、蜜発生が多い低温域では蜜発生が少ない高温域よりソルビトールの含量はむしろ少ない傾向があり、したがって蜜発生はソルビトール含量と無関係であることを報告した。この結果は本報告における鉢植えのリンゴ樹全体を低温域で処理した結果と全く逆の結果を示している。

一般ほ場の収穫期における‘スターキング・デリシャス’や‘ふじ’の蜜発生は果肉内部の維管束周辺に発生しやすいが、‘つがる’や‘陸奥’では8月頃の高温時に果実の一部が水浸状になることがある。これを収穫期に発生する蜜症状と区別して早期ミツ (福田, 1989) 又は津軽地方では果肉の内側の維管束周辺よりはむしろ果皮に近い部分に発生しやすいうことから俗に‘外蜜’と呼ばれている。この現象の発生は夏季の高温によると考えられており (福田, 1989), 特に遮光性が強く、内部が高温になりやすい二重袋や三重袋を掛けた‘陸奥’や‘世界一’で夏季の高温時に発生しやすい。Yamadaら (1994) の報告は、成熟期の果実温のみの処理で高温域の方が低温域よりもむしろソルビトールが増加しやすい傾向を示唆している。したがって、この‘外蜜’現象は高温時におけるソルビトールの増加と関連している可能性を考えられるが、このことについては今後の詳細な検討が必要である。

ある。

ソルビトールと低温については、氷点付近又はそれ以下の低温は樹液のソルビトールを増加することが報告され (Williams・Billingsley, 1973 ; Ichiki・Yamaya, 1982), 凍害に対する耐凍性との関連性が指摘されている。したがって、15°C以下の低温では‘スターキング・デリシャス’の果実における蜜発生もソルビトールの増加を伴うことから果実の耐凍性と関連している可能性が考えられる。

一方、果糖などの糖類は細胞内の液胞内に蓄えられるのに対し、ソルビトールは細胞膜を透過する性質が強く、細胞の外に侵出しやすい (福田, 1989)。また、成熟とともに果実内にソルビトールが集積すると、ソルビトールのかなりの部分は細胞間隙に集積し、その結果、ソルビトールは細胞間隙の浸透圧を高め、周囲の組織から水分を吸収して細胞間隙が水浸状になり、蜜症状が発生すると考えられている (福田, 1989)。蜜部分は非蜜部分より

も水分が多く、しかもアセトアルデヒドやエタノールが多い (野呂ら, 1972) ことは蜜部分が嫌気的な状態に置かれていることを示し、これらの結果は前述の結果を裏付ける。

リンゴにおけるソルビトールの生成については、葉で光合成により二酸化炭素がグルコース-6-リン酸、ソルビトール-6-リン酸を経てソルビトールに変換され、果実に転流されることが明らかにされている (Grant・Rees, 1981)。蜜発生直前又は直後の強い摘葉は蜜発生の増加を抑制し (野呂ら, 1995 ; 大場ら, 1996)，果実内のソルビトールを減少させる (野呂, 1995) ことは前述の蜜発生の機構を支持すると考えられる。

このように‘スターキング・デリシャス’では、昼夜の気温較差に係わらず成熟期における15°C以下の気温がアントシアニン、シトラマル酸、ショ糖及びソルビトールの増加のみならず、蜜発生をも促すことが明らかとなった。

III 摘

鉢植えの12年生‘スターキングデリシャス’樹を供試し、人工気象室を利用して9月2日から10月12日まで昼夜の気温較差がある場合と無い場合の比較を次の4処理区、すなわち低温変温区（最低気温10°C～最高気温20°C）及び低温恒温区（15°C昼夜一定）、高温変温区（最低気温20°C～最高気温30°C）及び高温恒温区（25°C昼夜一定）を設定し、果実のアントシアニン量、糖質、シトラマル酸及び蜜発生に及ぼす気温較差の影響を調べた。

さらに、鉢植えの13年生‘スターキング・デリシャス’樹を供試し、人工気象室を利用して8月30日から10月9日まで昼夜恒温の10°C、15°C、20°C、25°Cの温度区を設定して果実に対する温度の高低の影響を調べ、アントシアニン量、糖質、シトラマル酸及び蜜発生に影響を与える温度を特定した。

その結果は次のとおりである。

1. アントシアニン量は、気温較差の有無の実験では低温の変温区及び恒温区とも採取時期が遅くなるにつれて増加したが、両区の間には差がほとんどみられなかつた。また、高温の変温区及び恒温区では両区ともほとんどアントシアニンが増加しなかつた。すなわち、気温較差の影響は認められなかつた。

温度の高低の実験では、アントシアニン量は15°C以下の低温で著しく増加した。時期別比較では処理時期の早い未熟な時期で低温ほど増加したが、処理時期が遅く成熟が進んだ時期では15°Cで最も多く、次いで10°C、20°C、25°Cの順で多かつた。すなわち、最適気温は未熟期と成熟期で異なつた。

2. 果皮におけるシトラマル酸は、気温較差の有無の実験では低温の両区とも採取時期が遅くなるにつれて増

要

加したが、両区の間には差がみられなかつた。高温では両区ともあまり増加せず、しかも両区の間には差がみられなかつた。したがって、気温較差の影響は確認されなかつた。果肉中では採取時期が遅くなつても痕跡程度のシトラマル酸が検出されるに過ぎず、各処理区間の差はほとんどみられなかつた。

温度の高低の実験では果皮におけるシトラマル酸は採取時期が遅くなるにつれて低温ほど増加し、特に15°C以下の低温における増加が著しかつた。

3. 果皮中の糖質をみると、気温較差の有無の実験では低温の両区とも採取時期が遅くなるにつれてショ糖及びソルビトールの増加がみられたが、両区の間には大きな差がみられなかつた。高温では両区ともブドウ糖の増加がみられたが、両区の間には大きな差はみられなかつた。果肉中の糖質の変化はほとんど果肉の場合と類似の傾向を示した。したがって、気温較差の影響は認められなかつた。

温度の高低の実験では、果皮のショ糖は調査時期全体を通じて15°Cが最も多く、次いで10°C、20°C、25°Cの順に多かつた。この増加の順序は採取時期後半における果皮のアントシアニン量の増加の順と一致した。果皮のブドウ糖は、いずれの時期でも25°Cが最も多く、次いで20°C、10°C、15°Cの順に多かつた。この順序は全時期を通じてショ糖と全く逆の関係にあつた。果皮のソルビトールは後半の採取時期で15°Cが最も増加し、次いで10°C、20°C、25°Cの順に増加した。この順はショ糖の場合と同様で、ブドウ糖の場合と逆の関係にあつた。果皮の果糖は温度処理間の差が明らかでなかつた。一方、果肉におけるこれらの糖質に対する温

度別影響は果皮の場合と概ね似ていた。

4. 果肉の蜜発生をみると、気温較差の有無の実験では低温の両区とも後半の採取時期で100%の発生率を示し、しかも蜜の発生程度も同程度で気温較差の影響はみられなかった。高温の両区では全く発生がみられなかつた。

温度の高低の実験では、蜜の発生は低温の10°Cと15°Cでみられ、蜜の発生程度は前者の方が後者より多い

傾向がみられた。しかし、20°C及び25°Cでは全く発生しなかつた。

5. 以上の結果から、スターキング・デリシャス'では、昼夜の気温較差の有無に係わらず15°C以下の気温がアントシアニン、シトラマル酸、ショ糖及びソルビトールの増加のみならず、蜜発生をも促すことが明らかとなつた。

第6章 リンゴの赤色品種と黄色品種の着色期における糖質及び有機酸の相違並びにシトラマル酸のアントシアニン色素の生成に及ぼす影響

I 緒 言

前章において‘スターキング・デリシャス’や‘ふじ’の赤色品種ではアントシアニンの増加に伴い、果皮ではシトラマル酸が黄色品種より特異的に増加することを明らかにした。

本章では他の赤色及び黄色品種についてもその結果を

検証するとともに両者における糖質の相違も併せて検討した。

さらに、両者において相違のみられる成分についてリンゴ果皮の円形切片を用いて、アントシアニン色素の生成に及ぼす影響を調べた。

II 材料及び方法

赤色品種として‘つがる’、‘旭’、‘紅玉’及び‘スターキング・デリシャス’の4品種を、また黄色品種として‘ゴールデン・デリシャス’及び‘陸奥’の2品種を供試した。採取時期は‘紅玉’、‘スターキング・デリシャス’、‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’では共に1986年8月29日、9月9日、9月19日、9月30日及び10月13日の5回とした。一方、‘旭’は同年9月9日、9月19日、9月30日及び10月13日の4回、‘つがる’は同年8月29日、9月9日及び9月19日の3回とした。供試果実数は1採取時期当たり1品種10個とした。

1. 糖質及び有機酸の分析

前述のように果実を採取した後、それぞれの果実から直径18mmのコルクボーラーで1果につき5個、合計50個のディスクを切り出し、出来るだけ果肉をつける状態で果皮を採取した。これらの果皮は約20mlの80%エタノールに入れ、数秒間煮沸して酵素活性を失活させた後、ホモジナイザーで粉碎した。その後、さらに80%エタノールで有機酸及び糖質を抽出し、全量を250mlに定容した。

糖質及び有機酸のリンゴ酸とキナ酸の定量については、このエタノール溶液2mlを供試し、第4章と同様にSennello (1971) 及び岩田ら (1973) の方法によりトリメチルシリル (TMS) 誘導体を作製し、キャピラリーカラムによるガスクロマトグラフで分析した。分析条件は第4章第5図に示したとおりである。

他の有機酸については、前述の80%エタノール抽出液200mlを供試して、フラッシュエバポレータによりエタノールを除去した後、第4章と同様にイオン交換樹脂を用いて遊離有機酸を捕集した。この溶液の水分をフラッシュエバポレータで除去した後、エタノールに溶解した。この一部(1/5)を窒素ガス気流中で乾燥した後、第4章と同様にTMS誘導体を作製し、糖質と同一キャピラリーカラムによるガスクロマトグラフで分析した。これ

らのガスクロマトグラムについて、赤色品種と黄色品種間で異なるピークを時期別に検索し、そのピークを第4章と同様にガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)により同定した。さらにその物質を着色時期別にガスクロマトグラフで第4章と同様の方法により定量した。

2. 赤色品種及び黄色品種におけるシトラマル酸のアントシアニン生成に及ぼす影響

赤色品種と黄色品種の果皮で差がみられたシトラマル酸のアントシアニン生成に及ぼす影響を調べるために、1987年9月上旬から10月上旬にかけて赤色品種として‘スターキング・デリシャス’、‘ふじ’、‘国光’、‘紅玉’及び‘つがる’の未熟果を、また黄色品種として‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の未熟果をそれぞれ採取し、この果皮を用いて次のような実験を行った。すなわち、市販のシトラマル酸(L-シトラマル酸、Na塩)を供試し、‘国光’では0ppm、100ppm、200ppm、400ppmの4段階、他の品種では0ppm、50ppm、100ppm、200ppmの4段階のそれぞれ異なる濃度の溶液で検討した。調査はArakawaら (1986) の方法に準じて直径8cmの容器にろ紙を入れ、濃度の異なる水溶液を10mlずつ加えた。その中に同一果実より直径18mm、厚さ約2mmの果皮切片を1容器当たり7個採取して入れ、乾燥を防ぐために市販のポリ塩化ビニル製の薄いフィルムで覆いをした。これを15°Cの定温器に入れ、放電ランプ(DR125/T1C、東芝)を用いて光を照射し、3日間約10,000ルックスのもとに置いた。また、果皮に光が均等に照射されるように半日ごとに容器を半回転させた。

アントシアニンの測定に当たっては、Sun-Francis (1967) の方法に基づいて10mlの1%メタノール性塩酸で果皮切片のアントシアニンを溶出し、この溶液の吸光度を530nmの波長で測定した。効果は一元配置法による統計処理により判定した。

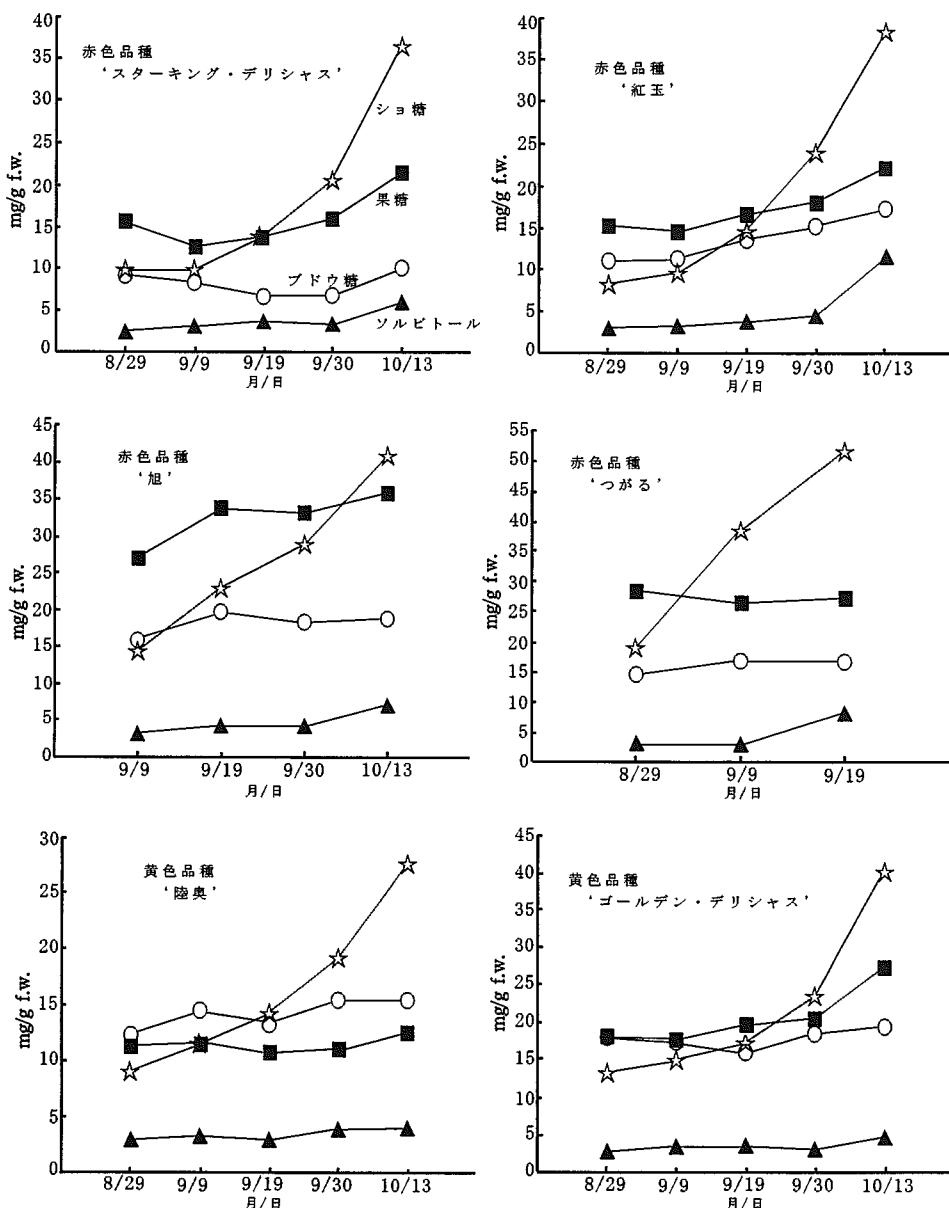
III 結

1. 赤色品種と黄色品種における糖質及び有機酸の比較

品種を問わず主な可溶性の糖質は果糖、ブドウ糖、ショ糖及びソルビトールで、それらの採取時期別変化は第26図に示したとおりである。

赤色品種の‘紅玉’及び黄色品種の‘ゴールデン・デリシャス’の果皮より抽出された有機酸のTMS誘導体のガスクロマトグラムは第27図に示したとおりである。

有機酸について赤色品種と黄色品種の採取時期別ピークの相違を検索したところ、第27図のピーク1の存在が確認された。このピークのTMS化物はGC-MSの電子衝撃によるイオン化により CH_3 , $\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$, さらに CH_3 と $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ が特徴的に開裂し、その結果、それぞれ分子イオン（分子量を示し、Mと表す）より m/z



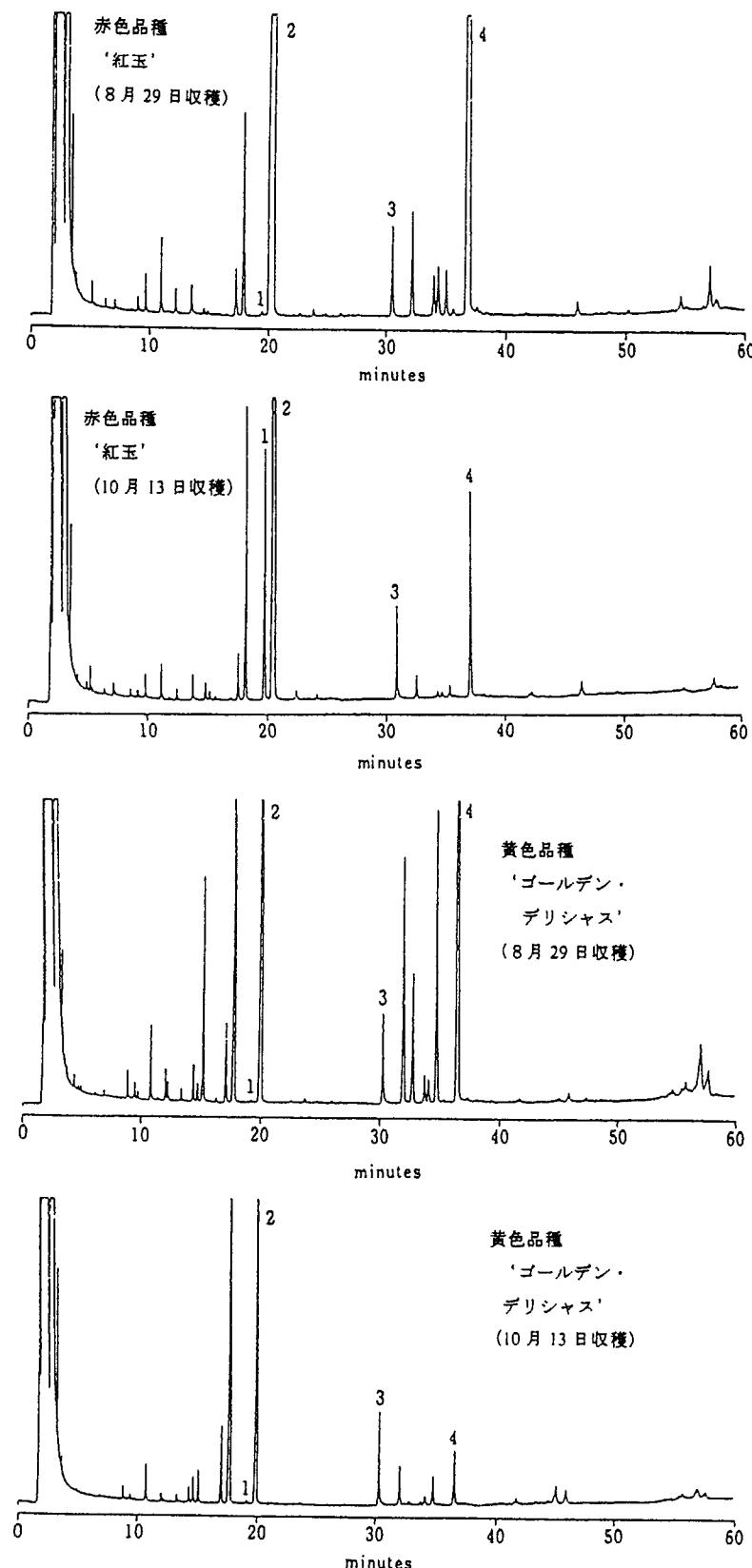
第26図 着色期におけるリンゴ果皮の糖質の変化

果

15, m/z 117 及び m/z (15+90) だけ少ないフラグメントを生成していることが示された（第9図の M-15, M-117 及び M-15-90 のピーク）。この結果よりこのピークはシトラマル酸と同定された。そのため、この有機酸に注目して時期別に他の主要有機酸と併せてその変化を調べたが、その結果は第28図に示した。

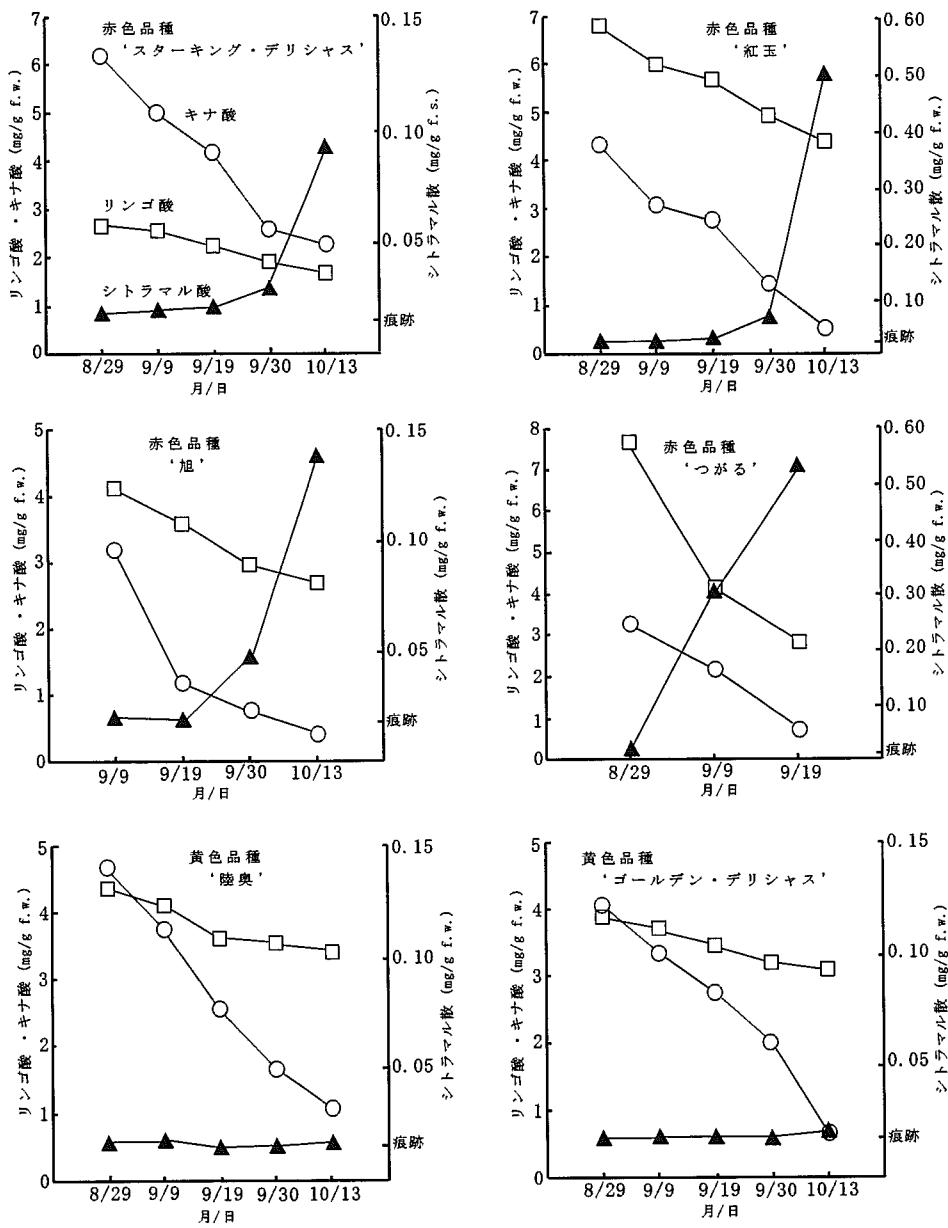
2. シトラマル酸のアントシアニンの増加に対する影響

赤色及び黄色品種における濃度別シトラマル酸のアントシアニンの増加に対する影響は第29図に示したとおりである。



第27図 「紅玉」及び「ゴールデン・デリシャス」の果皮よりイオン交換樹脂で得られた有機酸のTMS誘導体のガスクロマトグラム

1, シトラマル酸；2, リンゴ酸；3, アントラセン(内部標準)；4, キナ酸。
分析条件は第7図と同じ。ピーク1と同じマススペクトラムを第9図に示した。



第28図 着色期におけるリンゴ果皮の有機酸の変化

IV 考察

ほ場においては、「つがる」、「旭」、「紅玉」と「スタークリン・デリシャス」などの赤色品種と「ゴールデン・デリシャス」と「陸奥」のような黄色品種との間に明らかな赤色の相違が観察されることは言うまでもない。この赤色が発現する時期は品種により異なり、青森県ではおよそ「つがる」が9月上旬から中旬、「旭」が9月中旬から下旬、「紅玉」及び「スタークリン・デリシャス」が9月下旬から10月上旬頃である。一方、黄色品種の「ゴールデン・デリシャス」と「陸奥」では、およそ9月下旬から10月上旬頃樹上で陽向面に位置した果実のみに薄い赤色が現われるにすぎない。

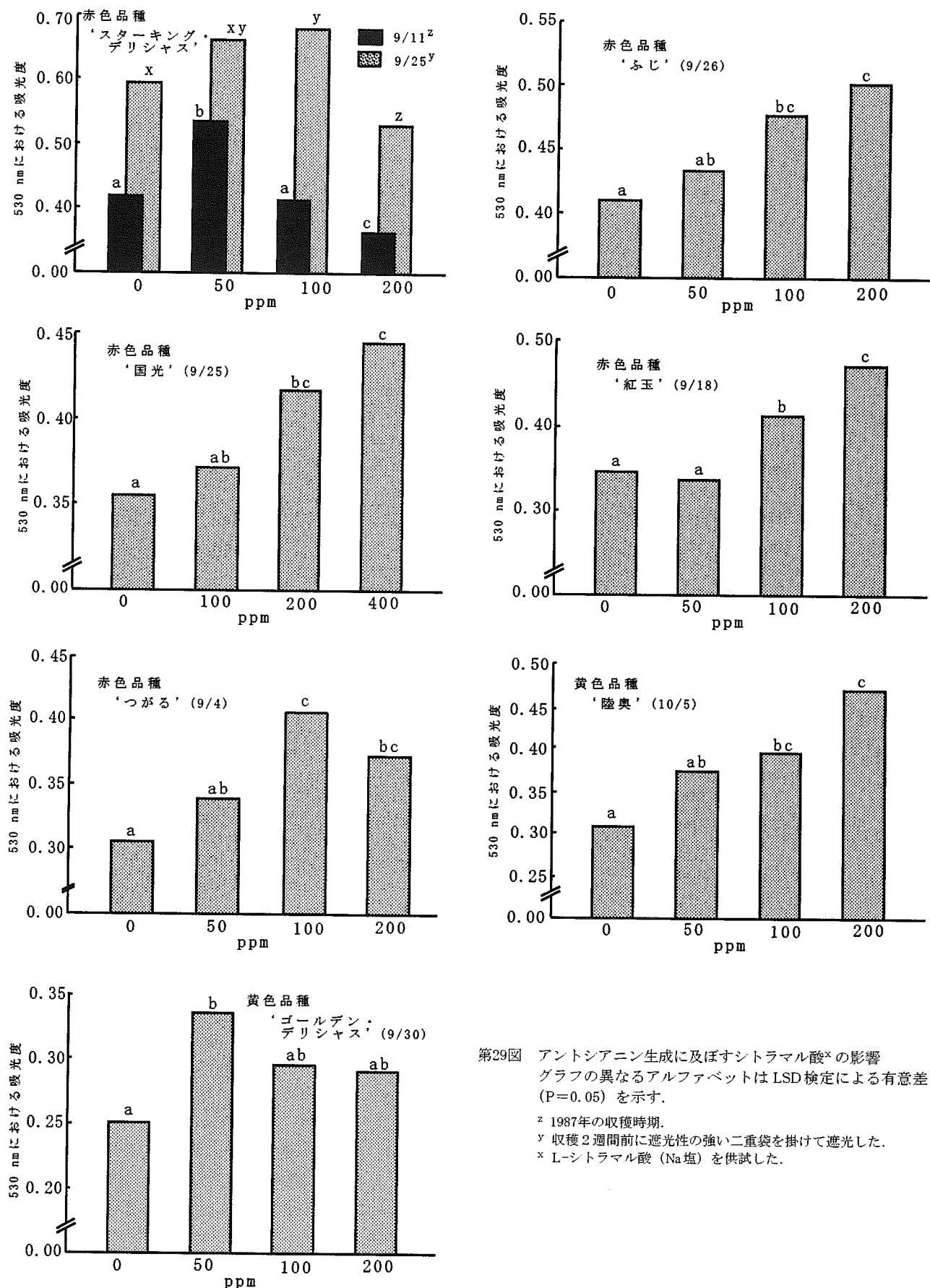
このように赤色品種と黄色品種の赤色の相違について

察

はフェニルアラニンアノミアリーゼ (PAL) の活性、エチレン及び照射する光源の波長などが検討されてきた (Arakawa ら, 1986; 久保ら, 1988)。しかし、その理由についてはまだ不明な点が多い。

そこで本章では、赤色品種の果皮においてはアントシアニンの増加に関連する糖質あるいは有機酸が存在することを想定し、時期別に成分分析を行った。その結果、糖質の採取時期別変化は赤色品種及び黄色品種とも採取時期が遅くなるにつれてショ糖が著しく増加し、またブドウ糖及び果糖もその傾向がみられた。しかし、両者の間には差がみられなかった。

一方、有機酸の主成分であるリンゴ酸とキナ酸につい



第29図 アントシアニン生成に及ぼすシトラマル酸^xの影響
グラフの異なるアルファベットはLSD検定による有意差
(P=0.05)を示す。

^z 1987年の収穫時期。

^y 収穫2週間前に遮光性の強い二重袋を掛けて遮光した。

^x L-シトラマル酸(Na塩)を供試した。

てみると、採取時期が遅くなるにつれて減少し、その程度は‘つがる’を除いて特にキナ酸が大きかった。しかし、その変化については可溶性の糖質と同様、赤色品種と黄色品種の間には差がみられず、Tomana の報告(1983)と同様の結果を示した。

他の有機酸について赤色品種と黄色品種のピークの相違を詳細に検索したところ、そのピークは GC-MS によりシトラマル酸と同定された。そのため、この有機酸に着目して各品種の果皮における着色時期別変化を調べた。その結果、赤色品種の‘つがる’、‘旭’、‘紅玉’及び‘スターキング・デリシャス’では採取時期が遅くなり、着色が進展した時期になると、シトラマル酸含量が著しく増加した。また赤色品種では、リンゴ酸及びキナ酸のみならず、他の有機酸のピークも採取時期が遅くなると減少する傾向がみられたが、シトラマル酸のみは逆に増加した。

一方、黄色品種の‘ゴールデン・デリシャス’及び‘陸奥’では採取時期が遅くなり、しかも果皮に薄い赤色が観察される10月13日でもシトラマル酸はほとんど増加せず、わずかに痕跡程度が検出されるに過ぎなかった。すなわち、この有機酸は‘つがる’、‘旭’、‘紅玉’及び‘スターキング・デリシャス’のような赤色品種の着色後期では著しく増加しているが、‘ゴールデン・デリシャス’及び‘陸奥’のような黄色品種では着色後期の同時期になつてもほとんど増加せず、その量はわずかに痕跡程度であった。このような赤色品種と黄色品種の差異は第4章における赤色品種の‘スターキング・デリシャス’及び‘ふじ’と黄色品種の‘陸奥’の生育時期別比較においても同様にみられる。

以上の結果をもとに、市販のシトラマル酸(L-シトラマル酸、Na 塩)を供試し、アントシアニンの増加に対する影響を赤色品種の‘つがる’、‘紅玉’、‘スターキング・デリシャス’、‘ふじ’及び‘国光’、黄色品種の‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の果皮切片を使用して検討した。その結果、赤色品種及び黄色品種の相違に関わらず、いずれの品種においてもシトラマル酸を添加した溶液は無添加の溶液よりもアントシアニンを増加した。しかし、その最適濃度は品種により異なった。

すなわち、着色後期では赤色品種が黄色品種よりシトラマル酸が著しく増加していること、また調査した全て

V 摘

着色初期から後期にかけてリンゴの果皮における有機酸及び糖質を時期別に分析し、赤色品種(4品種)と黄色品種(2品種)の成分的な変化を比較した。さらに、その相違する成分についてリンゴ果皮の円形切片を用いてアントシアニンの生成に及ぼす影響を調べた。その結果は次のとおりである。

の品種に対してシトラマル酸はアントシアニンを増加させることを考えると、前述の赤色品種と黄色品種におけるアントシアニン量の差異の要因の一つとしてシトラマル酸の存在量が関係している可能性が考えられる。

また、‘スターキング・デリシャス’について9月11日採取と9月25日採取の果実を用いて採取時期別効果を比較したが、9月25日採取果は最適濃度が高かった。これらの結果からその最適濃度は品種や時期によりかなり変動することが考えられる。

齋藤(1995)はリンゴ樹における窒素の多施用区と無窒素区のアントシアニンとシトラマル酸の消長を調べた結果、窒素の多施用区は無窒素区よりもアントシアニン濃度が低いばかりでなく、シトラマル酸濃度も低いことを報告した。さらに、齋藤(1995)は果皮中のシトラマル酸濃度とアントシアニンレベルとの間には正の高い相関が存在することを報告し、アントシアニン生成に対するシトラマル酸の関与を認めた。しかし、その生成機構は明らかにされていない。

アントシアニンの化学構造をみるとアグリコンの部分はシアニジンで、このA環はアセチル-CoA に由来する3分子のマロニル-CoA から、またB環はシキミ酸経路に由来するフェニルアラニン又はチロシンからそれぞれ合成されることが知られている(服部・下郡山, 1968; 石本, 1971)。一方、既報のL-シトラマル酸についてアセチル-CoA の代謝をみると、一方はL-シトラマル-CoA を経てアセチル-CoA とピルビン酸に、他方はピルビン酸と酢酸に変化し、さらにピルビン酸はアセチル-CoA に変化することが知られている(香月・田口, 1980)。

したがって、シトラマル酸とアントシアニンの増加との関係を考えると、シアニジンにおけるB環の合成と言うよりはむしろA環の合成に関係している可能性が推測される。上記に述べた以外にシトラマル酸の存在はアントシアニンの生成増加を刺激することも考えられるが、いずれにしてもこの増加機構についてはさらに詳細な検討が必要なことは言うまでもない。本章ではシトラマル酸のアントシアニンの増加に対する影響をL型で検討したが、D型についてもさらに検討が必要と考える。

以上の結果から、シトラマル酸はリンゴのアントシアニンの増加に関与することが明らかにされた。

要

1. 果皮における主要糖質のブドウ糖、果糖、ソルビトール及びショ糖の採取時期別変化をみると、赤色品種及び黄色品種とも採取時期が遅くなるにつれてショ糖が著しく増加した。しかし、どの糖質の変化についても赤色品種と黄色品種の間には差がみられなかった。
2. 果皮における主要有機酸のリンゴ酸とキナ酸は採取

時期が遅くなるにつれて減少した。しかし、その変化については赤色品種と黄色品種の間に差がみられなかつた。

3. 他の有機酸について着色時期別に赤色品種と黄色品種の成分的な相違を検索したところ、シトラマル酸の存在が確認された。この有機酸は採取時期が遅くなり、赤色品種の着色が進んだ時期になると、著しく増加した。一方、黄色品種では若干の赤色が観察された時期

になってもこの有機酸はあまり増加せず、わずかに痕跡程度検出されるに過ぎなかつた。

4. 市販のシトラマル酸(Na塩)を供試し、赤色品種(5品種)と黄色品種(2品種)を用いてこの有機酸のアントシアニンの増加に及ぼす影響を調べたが、全ての品種でアントシアニンの増加が確認された。

5. これらの結果から、シトラマル酸はリンゴのアントシアニンの増加に関与することが明らかにされた。

第7章 リンゴの黄色品種の有袋果と無袋果における糖質と有機酸の相違 並びにそのアントシアニン色素の生成に及ぼす影響

I 緒言

第4章で‘陸奥’は本来黄色品種にも関わらず、遮光性の強い有袋栽培を行うと着色期には果皮に赤色色素が発現し、着色果となることを報告した。しかし、このような黄色品種の遮光袋利用による有袋栽培での赤色色素の発現機構については不明な点が多い。

そのため、本章では‘陸奥’以外に他の黄色品種の‘ゴー

ルデン・デリシャス’についても有袋果のアントシアニンの増加を検証するとともに、成熟期における有袋果と無袋果の果皮で着色に関与する糖質や有機酸の存在を想定して成分的な相違を調べた。さらに、その相違する成分がアントシアニンの生成に及ぼす影響を明らかにするために、リンゴの果皮切片を用いて検討した。

II 材料及び方法

黄色品種の‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’を供試し、1986年6月3日に有袋果と無袋果が結果枝上で交互になるように市販の遮光用小袋(11.8×15.5cm, 二重袋)を掛け、その後、有袋果は7月3日に市販の遮光用大袋(16.2×19.3cm, 二重袋)に掛け替えた。

1. 有袋果と無袋果のアントシアニン量の比較

前述の果実のうち、アントシアニン量の測定のために両品種とも一部の有袋果は日焼け防止の理由から慣行にしたがって9月27日に外側の袋を除去し、その3日後に内側の袋を除去した。

両品種ともそのようにして除袋した有袋果と無袋果をそれぞれ20個ずつ10月17日に収穫した。このうち1果実の赤色果皮部分より直径8mmの円形切片を5個採取し、第6章と同様に10mlの1%メタノール性塩酸に入れてアントシアニンを溶出し、この溶液の吸光度を530nmの波長で測定した。対照には無袋果を用いた。

2. 糖質及び有機酸の分析

前述のように袋掛けを行った‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の有袋果を供試し、両品種とも8月29日、9月9日、9月19日、9月30日及び10月13日の5回にわたり果実を採取した。対照には無袋果を用いた。供試果実数は有袋果及び無袋果とも1採取時期当たり1品種10個とした。供試材料の果皮はそれぞれの果実から直径18mmのコルクボーラーで1果実につき5個、合計50個のディスクを切り出し、出来るだけ果肉をつけない状態で採取した。これらの果皮は約20mlの80%エタノールに入れ、酵素活性を失活させるために数秒間煮沸後ホモジナイザーで粉砕した。その後、さらに80%エタノールを加えて有機酸及び糖質を抽出し、全量を250mlに定容した。

糖質及び有機酸のリンゴ酸とキナ酸の定量には、この抽出液2mlを供試した。第4章と同様にトリメチルシリ

ル(TMS)誘導体を作製し、ガスクロマトグラフにより分析した。分析条件は第5図の脚注に示したとおりである。

他の少量有機酸の分析試料については、前述の80%エタノール抽出液200mlを供試し、第4章と同様に遊離有機酸を捕集した。次いで、この溶液の水分をフラッシュエバポレータで除去した後、エタノールに溶解し、この一部(1/5)を第4章と同様にTMS誘導体を作製し、ガスクロマトグラフで分析した。分析条件は第8図の脚注に示したとおりである。これらのガスクロマトグラムについて、有袋果と無袋果で異なるピークを時期別に検索し、そのピークをガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)で第4章と同様に同定した。さらに第4章と同様の方法でその物質を時期別にガスクロマトグラフで定量した。

3. 有袋果と無袋果における果糖とクエン酸のアントシアニン生成に及ぼす影響

有袋果と無袋果で異なる果糖とクエン酸がアントシアニンを増加するかどうかを検討するために、1987年9月下旬から10月上旬にかけて‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の有袋果と無袋果の未熟果を採取し、この果皮を用いて次のような方法で検討した。すなわち、市販の果糖とクエン酸(Na塩)を供試し、果糖は0%, 1%, 2%, 4%の4段階、クエン酸は‘陸奥’の場合では0ppm, 100ppm, 200ppm, 400ppmの4段階、‘ゴールデン・デリシャス’の場合では0ppm, 50ppm, 100ppm, 200ppmの4段階のそれぞれ異なる濃度の溶液で検討した。調査は第6章と同様に直径8cmの容器にろ紙を入れ、果糖及びクエン酸の濃度の異なる水溶液を10mlずつ入れた。その中に同一果実より直径18mm、厚さ約2mmの果皮切片を1容器当たり7個採取して入れ、乾燥を防ぐために市販のポリ塩化ビニル製の薄いフィルムで覆いをした。これを15°Cの定温器に入れ、放電ランプ(DR

125/TLC(東芝)を用いて光を照射し、3日間約10,000ルックスのもとに置いた。また、果皮に光が均等に照射されるように容器を半日当たり半回転させた。

生成したアントシアニンの測定に当たっては、前述と

同様に10mlの1%メタノール性塩酸で果皮切片のアントシアニンを溶出し、この溶液の吸光度(530nm)を測定した。

III 結

1. 有袋果と無袋果のアントシアニン量の相違

樹上における‘陸奥’の有袋果と無袋果の着色の相違は第30図の写真に示したとおりである。

着色期における‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の有袋果と無袋果のアントシアニン量の相違を第31図に示した。

2. 有袋果と無袋果における糖質及び有機酸の比較

‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’とも果皮における主な糖質は果糖、ブドウ糖、ショ糖及びソルビト

果

ルで、主な有機酸はリンゴ酸とキナ酸が示され、そのガスクロマトグラムの相違は第32図に示した。

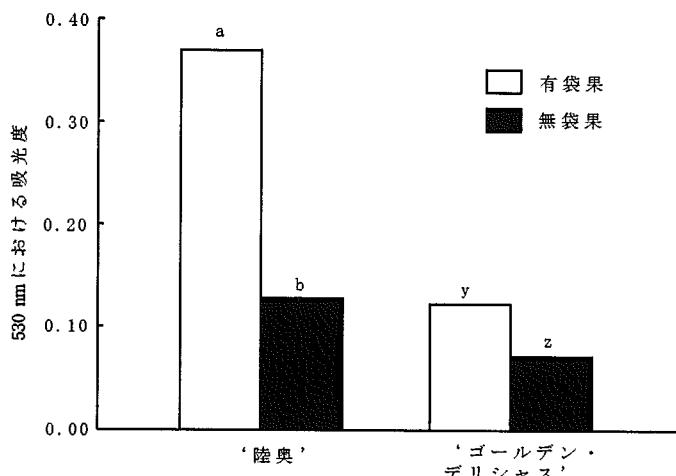
また、‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の有袋果と無袋果の果皮における糖質の時期別変化は第33図に示したとおりである。

一方、少量有機酸について両品種の有袋果と無袋果の採取時期別ピークの相違を検索したところ、第34図のピーク4が確認された。

このピークのTMS化物はGC-MSの電子衝撃によるイオン化により CH_3 , $\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$, さらに CH_3 と

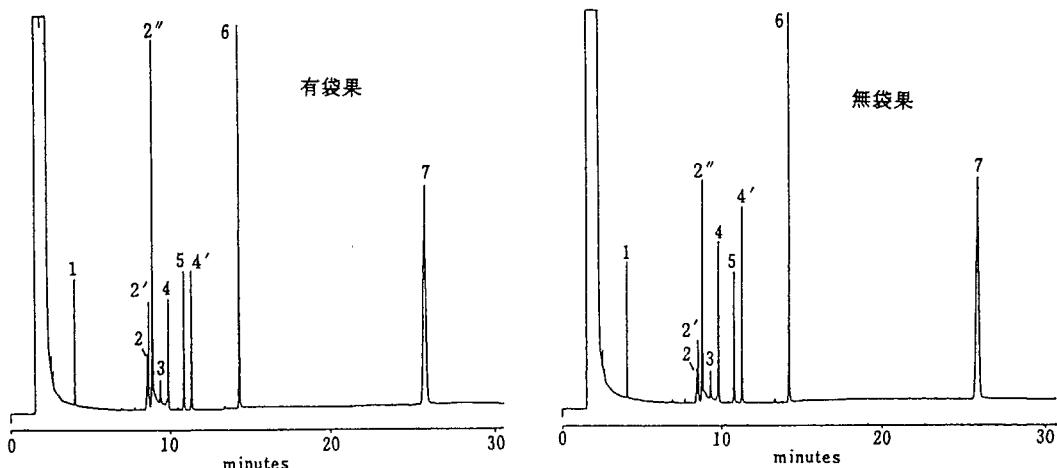


第30図 樹上の‘陸奥’における二重袋使用の有袋果と無袋果の着色の相違

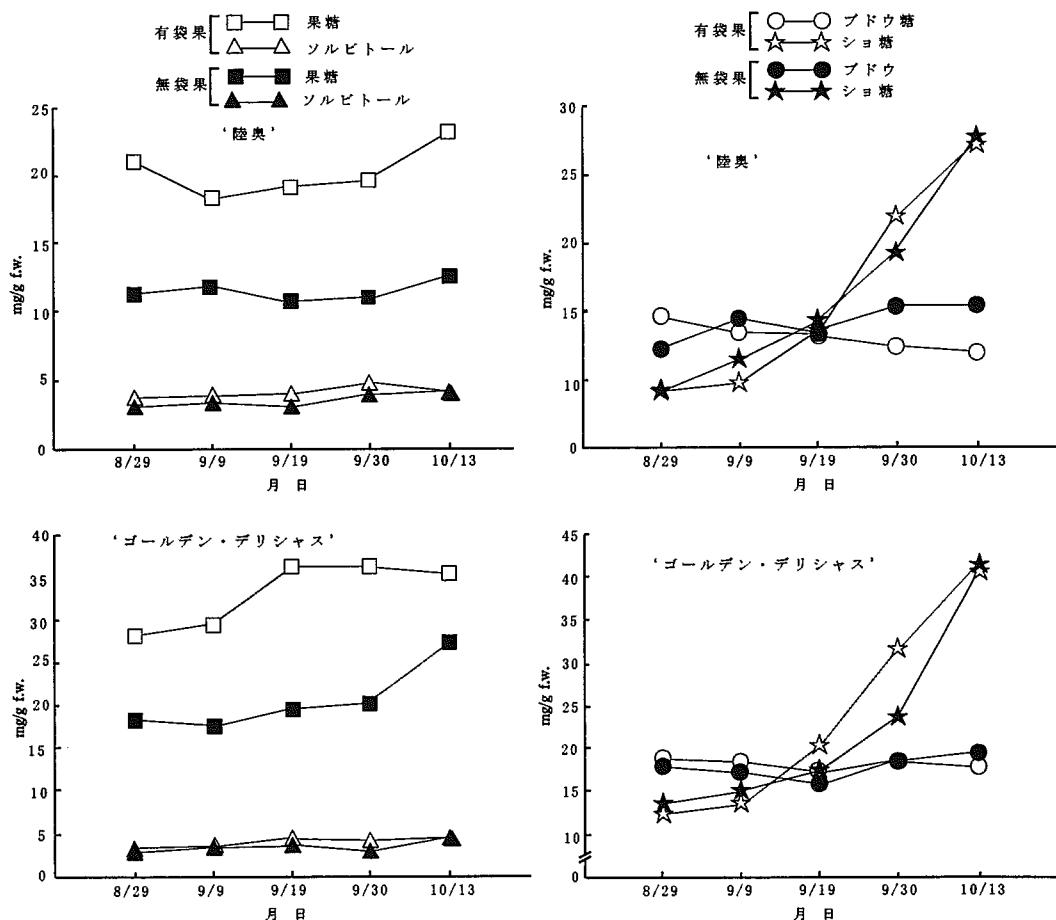


第31図 ほ場における黄色品種の有袋果と無袋果のアントシアニン量の相違

^z 図の異なるアルファベットはF検定により有意水準5%レベルで有意差あり。

第32図 「陸奥」の有袋果と無袋果の果皮における80%エタノール抽出物のTMS誘導体のガスクロマトグラム
(10月13日収穫)

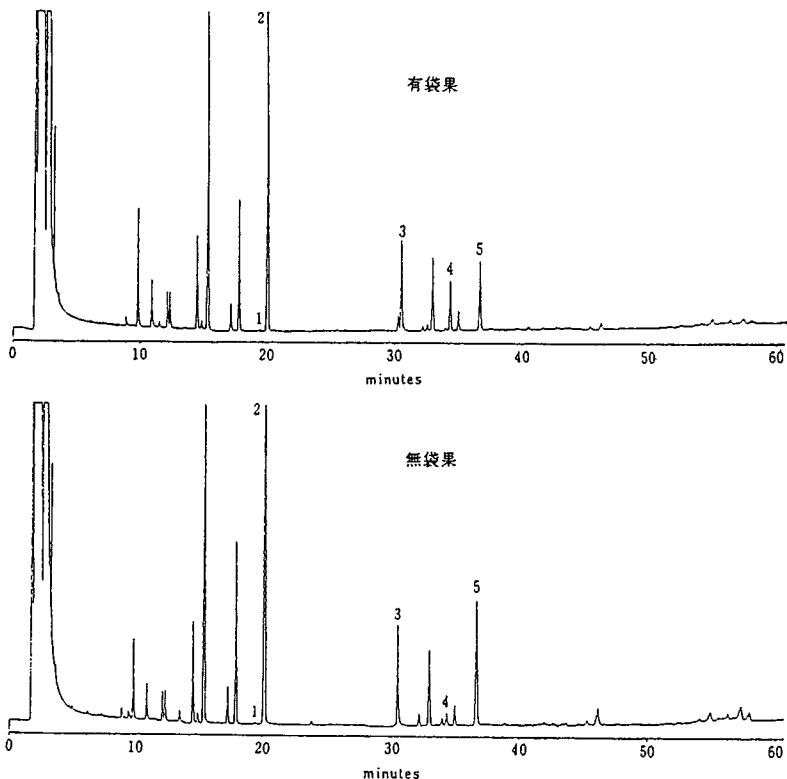
1, リンゴ酸；2, 2', 2'', 果糖；3, キナ酸；4, 4', ブドウ糖；5, ソルビトール；
6, n-ドコサン(内部標準)；7, ショ糖
分析条件及び分析機器は第5図と同じ。



第33図 黄色品種の「陸奥」及び「ゴールデン・デリシャス」の果皮における糖質の変化

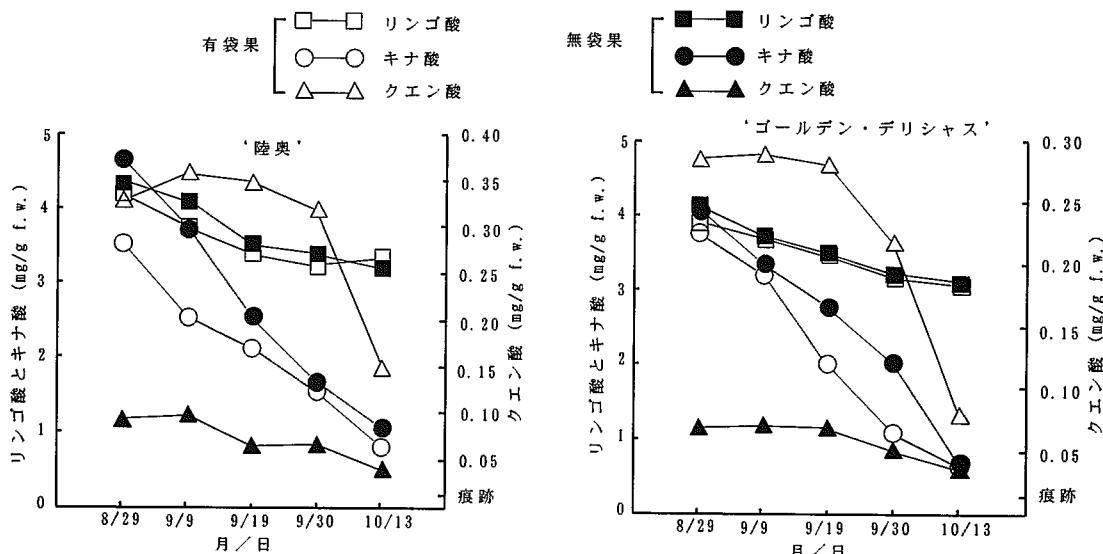
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ が特徴的に開裂し、その結果、それぞれ分子イオン(分子量を示し、Mと表す)より $m/z 15$, $m/z 117$ 及び $m/z (15+90)$ だけ少ないフラグメントを生成していることが観察された(第11図の M-15, M-117 及び M-15-90 のピーク)。この結果からピーク 4 の物質はクエン

酸と同定された。そこで、この有機酸に着目して時期別に定量し、両品種の有袋果と無袋果の果皮における変化を主要成分のリンゴ酸やキナ酸と併せて調べたが、その結果は第35図に示したとおりである。



第34図 ‘陸奥’の有袋果と無袋果の果皮における有機酸のTMS誘導体のガスクロマトグラム(10月13日収穫)

1, シトラマル酸; 2, リンゴ酸; 3, アントラゼン(内部標準); 4, クエン酸; 5, キナ酸。
ピーク4と同じマススペクトラムは第11図に示した。分析条件及び分析機器は第8図と同じ。

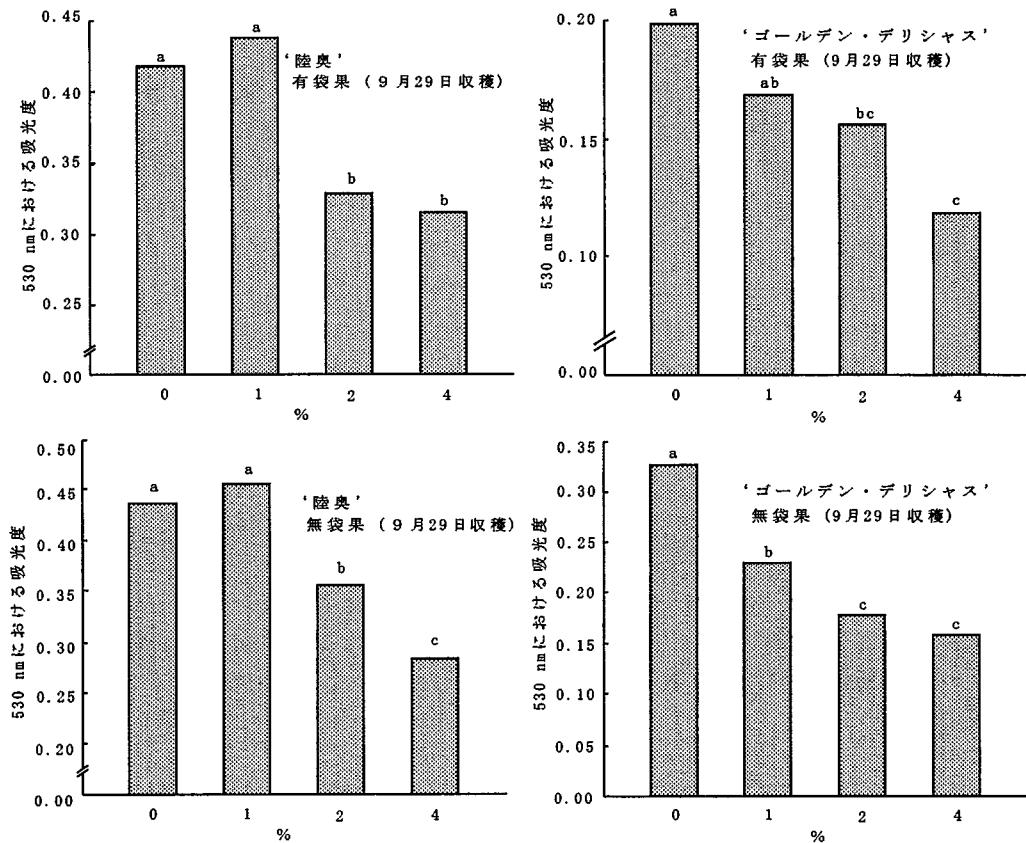


第35図 黄色品種の‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の果皮における有機酸の変化

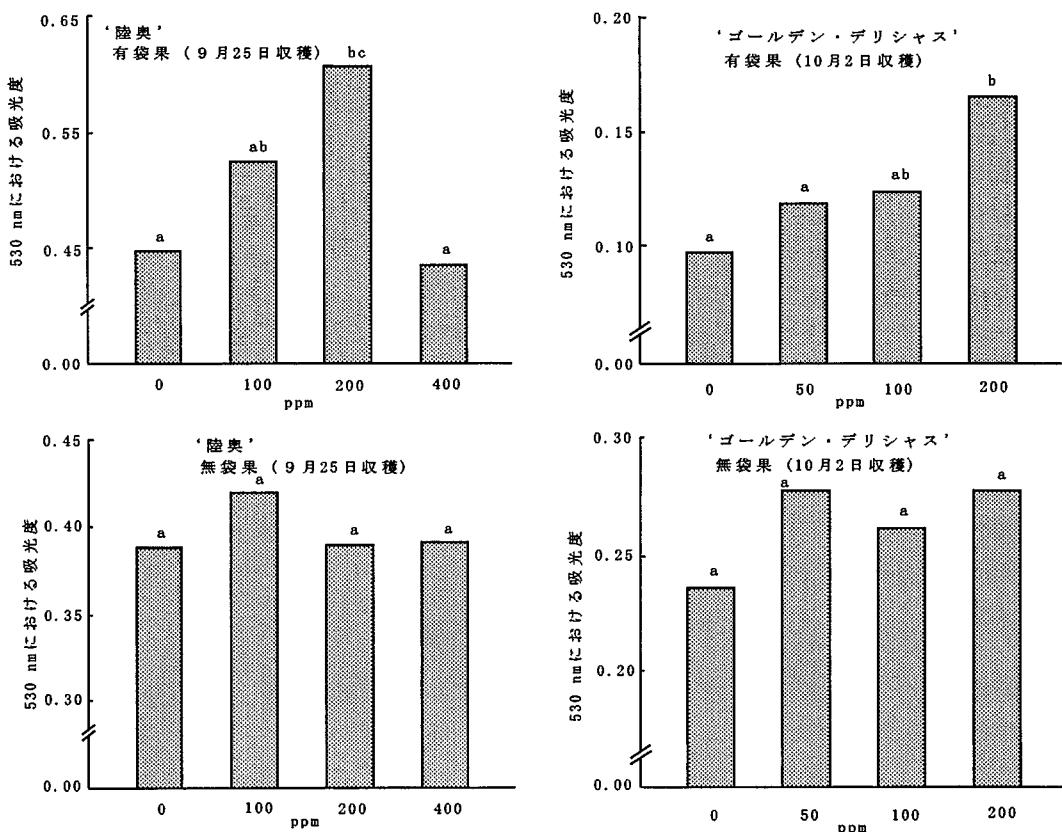
3. 果糖とクエン酸のアントシアニン生成に及ぼす影響

アントシアニンの増加に及ぼす果糖の影響は第36図に示したとおりである。

また、アントシアニンの増加に及ぼすクエン酸の影響は第37図に示したとおりである。



第36図 有袋果と無袋果における果糖のアントシアニン生成に及ぼす影響
図の異なるアルファベットは有意差検定により 5 % レベルで有意差あり。



第37図 有袋果と無袋果におけるクエン酸 (Na塩) のアントシアニン生成に及ぼす影響
図の異なるアルファベットは有意差検定により 5 % レベルで有意差あり。

IV 考

リンゴの袋掛けは、元来果実の害虫を防ぐために用いられた栽培方法であった。しかし、現在では主として着色増加による外観の向上のための手段として用いられている。特にこの有袋栽培により赤色が著しく増加する品種として‘印度’(菊池, 1964)及び‘陸奥’(青森りんご試, 1981)のような黄色品種が知られている。

本章においても黄色品種の‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’を用いたば場実験で両品種とも有袋果は無袋果よりアントシアニン量が増加し、特にその差は‘陸奥’で大きいことを確認した。しかし、このような黄色品種の有袋栽培によるアントシアニン色素の生成機構については未だ不明な点が多い。

そこで、本章では‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の有袋果の果皮中にアントシアニン生成に関与する糖質あるいは有機酸が存在することを想定し、8月下旬から10月中旬にかけて有袋果と無袋果で異なるそれらの成分の差異を検索した。

その結果、糖質については両品種ともいずれの採取時期でも有袋果は無袋果より果糖が多くかった。しかし、他の糖質についてはあまり差がみられなかった。この結果は第4章における‘陸奥’の果皮の有袋果と無袋果の季節的变化を調べた結果と一致した。

一方、有機酸についてみると、両品種とも主成分のリンゴ酸とキナ酸は採取時期が遅くなるにつれて減少したが、有袋果と無袋果との間には差がみられなかった。しかしながら、他の少量有機酸について有袋果と無袋果の採取時期別ピークの相違を検索したところ、その相違するピークはGC-MSによりクエン酸と同定された。そのため、この有機酸に注目して両品種の有袋果と無袋果の果皮における時期別変化を調べた。その結果、両品種ともいずれの採取時期でも有袋果の果皮は無袋果のそれよりクエン酸含量が多く、特にその差は採取時期の早い8月29日から9月30日の未熟果で大きく、約4～5倍量の差を示した。しかし成熟の進んだ10月13日ではその差は減少した。この結果は第4章における‘陸奥’の有袋果と無袋果の季節的变化の比較で8月の夏季に最も差異が大きいことと一致する。

一方、シトラマル酸は赤色品種で着色後期の果皮に多

V 摘

黄色品種の‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’を供試し、有袋果と無袋果のアントシアニン生成量の差異を比較した。また、8月下旬から10月中旬の成熟期にかけて有袋果と無袋果の果皮における糖質及び有機酸の成分的な相違を検索するとともに、さらに、その相違のみられた物質のアントシアニン生成に及ぼす影響を果皮

察

く存在し(第4章、第5章、第6章)、しかもそれがアントシアニン生成に関与することを第6章で報告した。そのため、この有機酸について検討した結果、最も遅い採取時期でも有袋果と無袋果のその含量はそれぞれ痕跡程度で両者の間には差がみられなかつた。この結果から、黄色品種の被袋によるアントシアニン色素の増加機構は赤色品種と異なる可能性があることが示唆される。

以上の結果を考慮して、アントシアニンの増加に及ぼす果糖とクエン酸の影響を調べた。その結果、両品種の有袋果及び無袋果とも果糖によるアントシアニンの生成増加は認められず、むしろその濃度が増加するにつれてアントシアニン量は減少した。果糖がアントシアニンの増加に効果がないことはSmock(1966)の報告にもみられる。

一方、アントシアニンの生成増加に及ぼすクエン酸の影響は有袋果のみにみられ、この結果からクエン酸が果皮のアントシアニンの生成増加に及ぼす影響は有袋果と無袋果で異なることが考えられる。

有袋果と無袋果のアントシアニン生成の相違について、荒川(1988)は、白色光+紫外光を照射した実験で‘陸奥’のみならず他の赤色品種も、有袋果は無袋果より未熟期のアントシアニン生成量が著しく多いが、成熟が進むにつれてその生成量は減少することを報告した。

本章では‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の着色期の果皮における糖質及び有機酸を経時的に分析し、有袋果と無袋果の差異を比較したが、その中でクエン酸含量の差が大きいことを確認した。しかも両品種とも有袋果におけるクエン酸の着色期の消長は荒川(1988)の報告した有袋果のアントシアニン生成量の変化と類似のパターンを示した。

また、クエン酸は‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の有袋果と共にアントシアニン生成を促すことから、この有機酸はこれら品種の有袋果におけるアントシアニン生成に何らかの関連があるものと推察された。しかし、両品種の無袋果でアントシアニンの生成増加が確認されなかつたことを考えると、この有機酸についてはさらに詳細な検討が必要と考えられる。

要

切片を用いて検討した。その結果は次のとおりである。

1. ば場実験の結果、両品種とも有袋果は無袋果よりもアントシアニン生成量が増加した。
2. 両品種の有袋果及び無袋果とも果皮における可溶性の主要糖質はブドウ糖、果糖、ソルビトール及びショ糖である。これらの糖質について有袋果と無袋果にお

ける採取時期別相違をみると、いずれの採取時期でも両品種の有袋果は無袋果より果糖多かった。しかし、他の糖質はあまり差がみられなかった。

3. 果皮における主要有機酸はリンゴ酸とキナ酸で、それらは有袋果及び無袋果とも採取時期が遅くなるにつれて減少した。しかし、両品種とも有袋果と無袋果との間に量的な相違はみられなかった。
4. 他の有機酸についても採取時期別に有袋果と無袋果の成分的な相違を検索したところ、クエン酸の量的差異が確認された。この有機酸は両品種ともいずれの採取時期でも有袋果が無袋果より多かった。特にその差は採取時期の早い8月下旬から9月下旬の未熟果で大

きかったが、熟期の進んだ10月中旬ではその差は減少した。

5. 市販の果糖とクエン酸(Na塩)を供試し、それらの果皮のアントシアニン生成に対する影響を検討した。その結果、果糖は両品種の有袋果及び無袋果ともアントシアニンの生成増加に対する影響はみられなかつた。一方、クエン酸は両品種とも有袋果のみでアントシアニンの生成量を増加したが、無袋果ではその効果がみられなかつた。
6. これらの結果から、クエン酸は前述のような黄色品種の有袋果のみでアントシアニンの生成増加に何らかの関連があるものと推察された。

第8章 収穫期におけるリンゴ ‘ジョナゴールド’ 果皮の油状現象

I 緒

リンゴ ‘ジョナゴールド’ は収穫時期が遅れると、果皮が油状性を示し、俗に‘油あがり’と言われる現象を呈する。この現象は塵あいの付着、リンゴに触れた時の不快感などにより消費者に嫌われることが多い。

言

そこで、この品種の油状性物質を明らかにするために、未熟期から成熟期にかけて果実を収穫し、常温で液状の不飽和脂肪酸に着目して果皮の脂質の変化を調べたので報告する。

II 材料及び方法

青森県りんご試験場ほ場の12年生 ‘ジョナゴールド’ (台木 M.26) を供試し、1983年9月21日、10月1日、10月11日、10月21日及び10月27日の5回にわたって各時期ごとに果実を10個ずつ収穫した。

脂質の抽出は直径7mmのコルクボーラーで果皮を1果実より2片ずつ、合計20片の果皮をできるだけ果肉をつけないように採取した。次に、これらの果皮を5mlのクロロホルムに入れ、時々攪はんしながら脂質を溶解した。このうち、1mlを供試して、溶媒を窒素気流で除き、ジアゾメタンでメチルエステル化した。その後、窒素気

流で過剰のジアゾメタンを除き、ヘキサンに再容解してガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)による分析試料とした。

各収穫時期における主な物質の確認はマスクロマトグラフィー及びマススペクトルで行い、収穫時期に伴う成分変化の把握はマスクロマトグラフィーにより面積を算出して行った。GC-MSの機種及び分析条件は第38図の脚注に示した。

一方、収穫時期別油状性の消長は手の触感により-~+4の範囲で調査した。

III 結

1. 果皮の主な脂質の同定

収穫時期別にマスクロマトグラムを観察したところ、収穫時期が遅くなるに従って成分の増加みられた。そのため、同定は最も遅い収穫時期の10月27日の果実で行った。その結果は第38図のとおりである。

果

2. 収穫時期別果皮の油状性の消長

9月21日から10月11日にかけて収穫した未熟果では油状性は全く感じられなかつたが、その後の後期収穫では油状性が感じられ、その消長を第3表に記した。

3. 果皮における脂質の収穫時期別変化

同定された脂質の収穫時期別変化は第4表に示したとおりである。

4. 主要不飽和脂肪酸処理による油状現象

油状性の現れていない10月21日収穫の ‘ジョナゴールド’ 果皮に市販の linoleic acid (C_{18:2}) を塗布したところ、果皮のろう質物が溶解され、自然発生の油状性と非常に良く似た油状現象が現れた。

察

リンゴ果皮におけるろう質物の主な成分としては、パラフィン、アルコール及び脂肪酸型化合物としてC₁₂からC₃₁の化合物が、またトリテルペノイド型環式化合物としてursolic acidが報告されている (Sando, 1923; Chibnallら, 1931; Markleyら, 1932; Baker・Martin, 1963; Mazliak, 1970; 苛名, 1970)。これらの脂質の中で常温で液状の物質は palmitoleic acid, oleic acid, linoleic acid およびlinolenic acid が挙げられる。

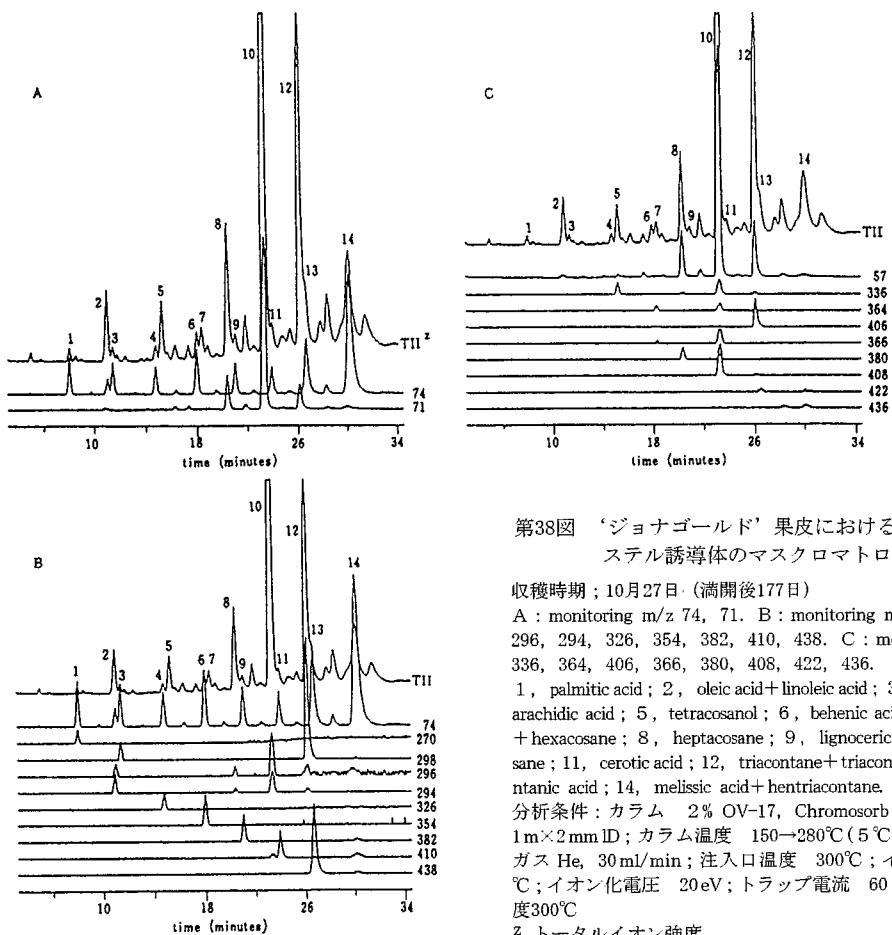
本章ではリンゴ ‘ジョナゴールド’ 果皮における油状性の原因物質として常温で液状の不飽和脂肪酸を想定し、この脂肪酸に着目して収穫時期別脂質の分析を行った。

この結果を見ると、緑色がまだ濃厚な9月21日から10

月1日の収穫果では不飽和脂肪酸は全く検出されなかつた。しかし、10月11日収穫の果実では linoleic acid が痕跡程度検出されたが、まだ油状性は感じられなかつた。

その後成熟が進み、果皮に油状性が認められた10月21日収穫の果実では linoleic acid が増加し、また oleic acid も痕跡程度検出された。さらに成熟が進んだ10月27日収穫の果実では油状性もかなり増加し、また linoleic acid と oleic acid もかなり増加した。

したがって、油状性の発生と消長が一致する不飽和脂肪酸は linoleic acid が挙げられる。また、最も遅い収穫時期では不飽和脂肪酸の oleic acid も増加していることから、この oleic acid もまた油状性に関与しているものと考えられる。



第38図 ‘ジョナゴールド’ 果皮における脂質のメチルエステル誘導体のマスクロマトログラム

収穫時期：10月27日（満開後177日）

A : monitoring m/z 74, 270, 298, 296, 326, 354, 382, 410, 438. B : monitoring m/z 74, 270, 298, 296, 294, 326, 354, 382, 410, 438. C : monitoring m/z 57, 336, 364, 406, 366, 380, 408, 422, 436.

1, palmitic acid; 2, oleic acid+linoleic acid; 3, stearic acid; 4, arachidic acid; 5, tetracosanol; 6, behenic acid; 7, hexacosanol+hexacosane; 8, heptacosane; 9, lignoceric acid; 10, nonacosane; 11, cerotic acid; 12, triacontane+triacontanol(?); 13, montanic acid; 14, melissic acid+hentriacanthane.

分析条件：カラム 2% OV-17, Chromosorb W (80-100 mesh), 1m×2mm ID; カラム温度 150→280°C (5°C/min); キャリヤーガス He, 30ml/min; 注入口温度 300°C; イオン源温度 270°C; イオン化電圧 20eV; トップ電流 60μA; セパレータ温度300°C

z トータルイオン強度

第3表 リンゴ‘ジョナゴールド’果皮における油状性の収穫時期別変化

収穫時期(月/日)	9/21	10/1	10/11	10/21	10/27
油状性	—	—	—	+	3+

z 評点方法：−未検出；+非常に軽度；2+軽度；3+重度；4+非常に重度

第4表 収穫時期における‘ジョナゴールド’果皮の脂質の変化

脂 質	収 穫 時 期									
	9/21 ^z		10/ 1		10/11		10/21		10/27	
	面積 ^y	% ^x	面積	%	面積	%	面積	%	面積	%
脂肪酸										
C ₁₆	—	w	—	—	tr ^v	—	7,563	82.7	9,148	100
C ₁₈	—	—	—	—	tr	—	7,825	62.4	12,550	100
C ₁₈ :1	—	—	—	—	—	tr	—	4,993	100	
C ₁₈ :2	—	—	—	—	tr	—	15,160	72.9	20,790	100
C ₂₀	—	—	—	—	2,214	12.7	10,170	58.4	17,400	100
C ₂₂	tr	—	1,917	5.0	6,440	17.0	20,940	55.1	37,990	100
C ₂₄	—	—	9,494	28.8	8,621	26.1	17,560	53.2	32,980	100
C ₂₆	4,216	12.4	9,860	28.9	11,420	33.5	23,020	67.5	34,090	100
C ₂₈	36,110	30.0	23,790	19.8	42,630	35.4	82,780	68.8	120,400	100
C ₃₀	155,600	60.5	77,920	30.3	147,000	57.1	165,600	64.3	257,400	100
アルコール										
C ₂₄	—	—	tr	—	2,443	16.7	11,090	76.0	14,600	100
C ₂₆	—	—	tr	—	2,062	37.7	4,771	87.3	5,465	100
パラフィン										
C ₂₆	—	—	tr	—	tr	—	tr	—	tr	—
C ₂₇	7,951	49.4	12,190	75.8	4,140	25.7	11,150	69.3	16,080	100
C ₂₉	70,590	79.6	84,210	94.9	59,080	66.6	73,170	82.5	88,730	100
C ₃₀	tr	—	tr	—	tr	—	4,933	205.0	2,404	100
C ₃₁	484	7.3	2,217	33.5	1,870	28.3	tr	—	6,609	100

z 満開後141日。y マスクロマトグラフによって算出された面積。x 10月27日の面積に対するパーセント。

w 未検出。v 痕跡。

本報告の結果では不飽和脂肪酸のうち, linoleic acid と oleic acid のみが確認されたが, Mazliak (1970) が報告しているような palmitoleic acid 及び linolenic acid の確認はできなかつた。このことに関してはリンゴの品種, 気象条件及び収穫時期などの相違が考えられる。

一方, 油状性の出現時期と linoleic acid の増加時期が一致していることから, この結果をもとにしてまだ油状性の現れていない10月21日収穫の‘ジョナゴールド’果皮に市販の linoleic acid を塗布したところ, 果皮のろう質物が溶解され, 自然発生の油状性と非常に良く似た油状現象が現れた。

したがって, ‘ジョナゴールド’果皮の油状性を示す原因物質として linoleic acid が考えられ, その後に発生する oleic acid はさらに油状性を助長するものと考えられる。すなわち, 果皮の油状現象はこれらの不飽和脂肪酸が溶媒として作用し, 他の脂質を溶解している現象と推察される。

V 摘

収穫時期におけるリンゴ‘ジョナゴールド’果皮の油状性物質を明らかにするために, 未熟期から成熟期にかけて常温で液状の不飽和脂肪酸に着目して GC-MS により果皮の脂質を分析した。その概要は次のとおりである。

1. 収穫時期が遅くなると果皮における脂質の種類及び量ともに增加了。
2. 最も遅い収穫時期における主な脂質として17種類の脂肪族化合物が同定された。これらの脂質の中で, 常温で液状の物質は oleic acid と linoleic acid が存在する。
3. 未熟果で未検出又は痕跡程度で, その後の成熟果で增加了脂質は palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid 及び triacontane であった。また, 不飽和脂肪酸のうち, oleic acid は linoleic acid より遅れて果皮に

linoleic acid は必須脂肪酸として知られ (今堀・山川, 1984), 健康上支障を来すことはないことは明らかである。

他の脂質についてみると, 収穫時期の初期から多量に存在する脂質として melissic acid, nonacosane, montanic acid, heptacosane 及び cerotic acid が挙げられる。このうち, melissic acid と nonacosane, 及び montanic acid と heptacosane は脂肪酸の脱炭酸によりパラフィンが生成する関係にあるが, リンゴの果皮中でもこのような脱炭酸の可能性が考えられる。

以上の結果から, 収穫時期における脂質の変化は非常に急激で, そのためにこれらの物質の変化により収穫適期の把握が可能と思われる。特に, ‘ジョナゴールド’の油状性及び熟期判定の指標物質としては linoleic acid と oleic acid が良好と考えられる。しかし, この点に関してはさらに詳細な検討が必要と考える。

要

出現した。

4. 果皮の油状性の発生と消長が一致し, しかも常温で液状の脂質は linoleic acid である。
5. 油状性が発現していない‘ジョナゴールド’果皮に市販の linoleic acid を塗布したところ, 果皮のろう質物が溶解され, 自然発生の油状性と良く似た油状現象が現れた。
6. 以上の結果から, ‘ジョナゴールド’果皮の油状性を示す原因物質として linoleic acid と oleic acid が推察された。

第9章 リンゴ‘陸奥’の有袋栽培が貯蔵中のやけ症状と揮発成分に及ぼす影響

I 緒 言

低温貯蔵中に発生するリンゴ果皮の褐変障害は貯蔵やけと言われ、遮光性の強い二重袋を使用した有袋栽培で低下する。しかし、その理由についてはほとんど研究されていない。

本章では有袋栽培による貯蔵やけの減少理由を明らか

にするために、貯蔵やけとの関連性が報告されている α -farnesene に着目しながら他の原因物質の可能性も想定し、有袋果と無袋果の揮発成分の相違を比較した。さらに、その相違する成分がやけ症状を発現させるかどうかを検討した。

II 材料及び方法

‘陸奥’を供試し、1990年6月1日に有袋果と無袋果が結果枝上で互いに隣接するように市販の遮光用小袋(11.8×19.3cm, 外袋は外側が白で内側が黒の紙、内袋は黒のパラフィン紙で構成される二重袋)を掛け、その後、有袋果は7月11日に市販の遮光用大袋(16.2×19.3cm, 外袋は外側が黄緑で内側が黒の紙、内袋は赤のパラフィン紙で構成される二重袋)に掛け替えた。二重袋の外袋は果実の着色のため9月28日に除去し、日焼け防止の理由からその4日後に内袋を除去した。果実は10月22日に収穫し、直ちに0℃で貯蔵した。

1. 有袋果と無袋果の貯蔵中のやけ発生率

貯蔵やけの発生率の調査は、有袋果と無袋果の果実それぞれ58個ずつについて、貯蔵後64日、127日、183日及び245日に行った。有意差の検定は時期別に χ^2 検定により行った。さらに、貯蔵やけの程度の調査を0から5までの範囲で評点し、有意差の検定は時期別にF検定により行った。その評点方法は第39図の脚注に示した。

2. 有袋果と無袋果の果皮における揮発成分の分析

貯蔵やけの調査時期に合わせて有袋果と無袋果の果皮の揮発成分を次のように分析した。すなわち、有袋果と無袋果の果実それぞれ10個ずつを供試し、貯蔵やけが発生しやすい果実の赤道部からいわゆる赤道部にかけての果皮を全てナイフで剥き、ジューサーで破碎した。果皮の採取に当たっては、貯蔵やけの有無に係わらずいずれの貯蔵時期でも同じ部分を採取した。また破碎の際、褐変を抑制するために少量の食塩を添加した。

次に窒素気流中で30mmHgの減圧下、40℃の湯煎にて減圧水蒸気蒸留を行った。蒸留液のトラップは石川ら(1994)の方法と同様に3か所設け、それぞれのトラップをメタノール・ドライアイスの冷媒で冷却した。これらのトラップの蒸留液を合わせ、精製ジエチルエーテルを加えて揮発成分を抽出した。これに無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、ろ過後にロータリーエバボレーターで

濃縮してガスクロマトグラフ・質量分析計及びガスクロマトグラフにより分析した。分析条件は第5表の脚注に示したとおりである。有袋果と無袋果の各成分における量的比較は、溶媒を除く総検出ピーク面積に対する各成分の面積比(%)で行った。

3. *trans*-2-hexenal, n-butyl acetate 及び farnesene 添加処理が果皮のやけ様症状発生に及ぼす影響

市販の *trans*-2-hexenal, n-butyl acetate 及び farnesene(異性体含有)を用い、これら薬剤処理によって貯蔵やけ症状が発現するかどうかを検討した。すなわち、0℃で貯蔵した‘陸奥’の果実を用い、1994年3月8日(貯蔵134日後)及び6月14日(貯蔵232日後)に岡本(1958)の方法を一部変更して密栓標本びん中に果実を吊り下げ、0から2,760 μ mole·l⁻¹までの8段階の濃度の薬剤蒸気中に20℃で20時間保持し、障害の発生の有無を調査した。その評点方法は第6表の脚注に示したとおりである。

4. リンゴ果皮の貯蔵やけ様症状に及ぼす C₆-アルデヒドとその C₆-アルコールの影響の差異

植物体でその存在が知られている二つの C₆-アルデヒド(畠中, 1981)、すなわち *trans*-2-hexenal と n-hexanal、さらにそのそれとのアルコール、すなわち *trans*-2-hexenol と n-hexanol の市販品を供試し、前述の揮発成分の場合と同様の処理方法で C₆-アルデヒドとそのアルコールの貯蔵やけ様症状に及ぼす差異を比較した。供試果実の無袋の‘陸奥’は1995年10月25日に収穫し、直ちに0℃に冷蔵した。調査は貯蔵やけの発生が見られる8か月後の1996年6月26日に行った。

5. 貯蔵やけ様症状に及ぼす linolenic acid と linoleic acid の影響の差異

trans-2-hexenal と n-hexanal の植物体におけるそれとの前駆物質、すなわち linolenic acid と linoleic acid(畠中, 1981)の市販品を用い、酸素の存在する空気中と酸

素を遮断した窒素ガス中で次のような実験を行った。

1995年10月25日収穫の‘陸奥’の無袋果を0℃に貯蔵した。調査は貯蔵やけの発生が見られる7か月後の5月29日に果実5個ずつを供試し、同一果実の赤道部に直径約20mmの円形状にlinolenic acidとlinoleic acidの市販品の原液をそれぞれ筆で塗布した。その際、塗布後に両不飽和脂肪酸液が流れて混合しないように直径30mmのステッカーに予め直径約20mmの穴を開け、それを果皮に張った後に塗布した。処理果実は0℃で空気中に4日

間保持した。同様にして両不飽和脂肪酸を処理した果実5個を内径28cmのデシケータに入れ、予め0℃で冷却した窒素ガスで内部の空気を置換し、0℃で4日間保持した。

調査は第8表の脚注に示すように0から5の範囲で4日間毎日評点した。デシケータ内の調査はガラス越しに同様に行なった。有意性の検定はDuncanの多重検定により行った。

III 結

1. 有袋果と無袋果の貯蔵やけの発生率及び程度

貯蔵時期別やけの発生率及びその程度は第39図に示した。

2. 有袋果と無袋果の果皮における揮発成分の相違

時期別に同定された成分及びその有袋果と無袋果の果皮における揮発成分の相違の構成比率は第5表のとおりである。

3. *trans*-2-hexenal, n-butyl acetate及びfarnesene添加処理が果皮の貯蔵やけ様症状の発生に及ぼす影響

貯蔵134日後と貯蔵232日後の時期に影響を検討した結果、いずれも*trans*-2-hexenal処理は最も低濃度で貯蔵やけ様症状が発現したが、その写真は第40図に示した。

果

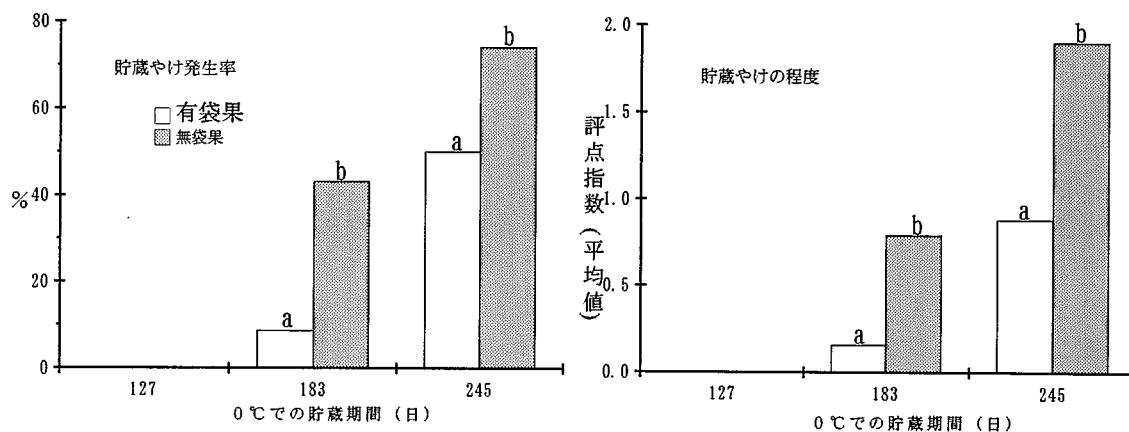
trans-2-hexenal, n-butyl acetate及びfarneseneの添加処理が果皮の貯蔵やけ様症状の発生に及ぼす影響は第6表に示したとおりである。

4. C₆-アルデヒドとそのC₆-アルコールの貯蔵やけ様症状に及ぼす影響の差異

C₆-アルデヒドとそのC₆-アルコールの貯蔵やけ様症状に及ぼす濃度別影響の差異は第7表に示したとおりである。

5. 貯蔵やけ様症状に及ぼすlinolenic acidとlinoleic acidの影響の差異

空気の存在下あるいは窒素ガス中におけるlinolenic acidとlinoleic acidの貯蔵やけ様症状に及ぼす差異を検討した結果は第8表に示したとおりである。



第39図 貯蔵中における‘陸奥’の有袋果と無袋果の貯蔵やけ発生率及び程度の相違

² 評点方法：未検出0、非常に軽度1、軽度2、中庸3、重度4、非常に重度5。評点の5は果実の表面積の50%以上の障害を示す。
図中の異なるアルファベットは発生率の場合 χ^2 検定により、程度の場合F検定によりそれぞれ有意差($P=0.01$)を示す。

第5表 貯蔵中のリンゴ‘陸奥’果皮における有袋果と無袋果の揮発成分の相違

同定揮発成分 ^z	ピーク面積 ^y (%)							
	貯蔵64日後		貯蔵127日後		貯蔵183日後		貯蔵245日後	
	有袋	無袋	有袋	無袋	有袋	無袋	有袋	無袋
Acetic acid	0.29	0.16	0.23	0.13	1.04	0.54	0.55	0.14
Hexanoic acid	1.37	0.43	1.08	0.39	0.29	0.23	0.74	0.28
2-Ethyl hexanoic acid	tr ^w	tr	tr	tr	tr	tr	0.23	0.10
Ethanol	2.87	1.16	2.26	0.98	11.39	1.56	0.97	0.92
iso-Propanol	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.74	0.26
n-Propanol	0.25	0.20	0.19	0.17	tr	tr	1.04	1.02
iso-Butanol	0.70	1.24	0.55	1.05	1.21	2.41	0.86	0.17
2-Pentanol	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.99	0.50
n-Butanol	9.71	6.06	7.65	5.14	41.36	7.28	20.36	24.33
1-Penten-3-ol	tr	0.50	tr	0.43	tr	tr	0.28	0.09
iso-Pentanol	1.43	0.56	1.12	0.47	2.35	0.79	3.98	2.90
n-Pentanol	0.98	0.39	0.77	0.33	0.59	0.14	1.16	1.00
n-Hexanol	7.82	4.05	6.16	3.43	2.92	5.19	8.29	10.53
cis-3-Hexenol	0.12	0.28	0.19	0.24	0.18	tr	tr	tr
trans-2-Hexenol	0.86	1.46	0.67	1.24	0.45	tr	1.23	1.24
2-Methyl 3-heptenol	0.76	0.45	0.60	0.38	1.28	1.94	1.28	1.91
2-Ethyl hexanol	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.16	0.09
Linalool	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.28	0.08
cis-Linalool oxide (furanoide)	0.28	0.21	0.22	0.18	0.20	0.25	tr	tr
trans-Linalool oxide (furanoide)	0.16	0.09	0.12	0.09	0.07	tr	tr	0.05
n-Octanol	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.48	0.11
l-Menthol	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.16	0.14
α-Terpineol	0.27	0.21	0.21	0.18	0.07	0.13	tr	tr
3-Methyl thiopropanol	tr	tr	tr	tr	tr	tr	1.32	1.86
Benzyl alcohol	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.30	0.10
Acetaldehyde	1.7	1.59	1.37	tr	tr	2.04	0.79	0.72
n-Hexanal	tr	tr	tr	tr	tr	tr	2.68	2.77
trans-2-Hexenal	2.60	13.12	2.04	11.13	1.13	19.45	1.78	9.07
Acetoin	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.39	tr
2-Methyl 2-hepten 6-one	0.39	0.35	0.31	0.29	0.43	0.52	0.58	0.57
Ethyl formate	0.78	0.54	0.61	1.35	0.51	0.61	0.46	0.30
Ethyl acetate	1.95	0.79	1.53	0.67	2.19	1.27	4.47	1.73
Methyl n-butyrat	0.31	0.13	0.24	0.15	tr	0.47	0.49	0.27
Ethyl n-butyrat	tr	tr	tr	tr	0.45	0.25	tr	tr
iso-Butyl acetate	0.67	0.39	0.53	0.33	tr	tr	tr	0.26
n-Butyl acetate	4.19	9.18	3.30	7.78	0.98	3.30	1.04	3.78
iso-Amyl acetate	1.76	1.83	1.38	1.55	2.18	2.51	0.76	1.24
n-Amyl acetate	1.39	1.43	1.09	1.21	0.52	0.72	0.74	0.75
Methyl n-hexanoate	0.78	0.24	0.62	0.20	0.05	0.25	0.35	0.27
n-Butyl n-butyrat	1.80	1.85	1.42	1.57	0.14	0.82	0.83	0.35
Ethyl n-hexanoate	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.35
n-Butyl 2-methyl butyrate	1.09	0.47	0.86	0.40	0.15	tr	tr	tr
n-Hexyl acetate	10.25	13.77	8.07	11.67	3.35	5.62	5.24	7.21
n-Amyl n-butyrat	0.53	0.35	0.41	0.29	0.06	0.22	tr	tr
cis-3-Hexenyl acetate	0.34	0.20	0.27	0.17	0.09	0.12	tr	tr
trans-2-Hexenyl acetate	0.68	0.61	0.54	0.52	0.30	0.51	tr	tr
n-Butyl n-hexanoate	1.33	1.70	1.05	1.44	0.22	1.43	1.04	0.37
n-Hexyl n-butyrat	1.36	1.84	1.07	1.56	0.19	0.69	1.78	1.23
n-Hexyl 2-methyl butyrate	0.58	0.37	0.46	0.31	0.21	0.20	0.51	tr
Ethyl 3-hydroxy butyrate	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.19	tr
n-Amyl hexanoate	0.27	0.19	0.28	0.16	tr	tr	tr	tr
n-Hexyl hexanoate	2.46	2.28	1.93	1.93	0.53	0.27	tr	0.28
n-Butyl n-octanoate	0.31	0.27	0.24	0.23	0.08	0.17	tr	tr
Ethyl 3-methyl thiopropionate	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.26	0.49
iso-Bornyl acetate	1.23	0.72	0.97	0.61	tr	tr	tr	tr
n-Butyl 3-hydroxy butyrate	0.27	0.18	0.14	0.15	0.11	tr	tr	tr
Benzyl acetate	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.16	0.09
n-Hexyl n-octanoate	0.09	0.13	tr	0.11	0.06	0.19	tr	tr
C ₁₀ H ₂₂	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.11
C ₁₃ H ₂₈	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
C ₁₄ H ₃₀	tr	0.15	tr	tr	tr	tr	0.48	0.36
C ₁₈ H ₃₈	0.18	0.06	tr	0.06	0.06	0.12	tr	tr
C ₁₉ H ₄₀	0.14	tr	tr	0.05	tr	tr	tr	tr
(E,E)- α -Farnesene	10.64	13.14	8.37	11.14	2.37	1.74	1.21	1.83
Estragole	0.12	0.06	0.09	0.05	0.09	0.22	tr	tr
その他 ^x	21.91	14.62	38.79	28.09	20.15	35.83	28.56	17.59
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

^z GC-MSによる同定。その分析条件。カラム, PEG 20M 50m×0.25mm ID; カラム温度, 70→210°C(3°C/min); 注入口温度, 250°C; キャリヤーガス, He 30ml/min; イオン源温度, 180°C; イオン化電圧, 70eV; 分析装置, Hitachi GC-MS M-80B.^y GCによる分析。その分析条件。カラム, PEG 20M 50m×0.25mm ID; カラム温度, 80→240°C(3°C/min); 注入口温度, 250°C; キャリヤーガス, He 30ml/min; 検出器, FID; 分析装置, Hitachi 663-30.^x マイナーピーク。未確認物質も含まれている。^w 痕跡。



第40図 「陸奥」の貯蔵果における実際の貯蔵やけ(A, A')とtrans-2-hexenal処理(172 μM·l⁻¹)による貯蔵やけ様症状(B, B')

第6表 「陸奥」における貯蔵やけ様障害の発生に及ぼす揮発成分の影響

揮発成分	0℃での貯蔵日数	封入濃度(μmol·l⁻¹)							
		0	43.1	86.2	172	345	690	1,380	2,760
<i>trans</i> -2-Hexenal	134 ^z	— ^x	±	+	2+	3+	4+	5+	5+
	232 ^y	—	+	+	3+	4+	5+	5+	5+
n-Butyl acetate	134	—	—	—	±	2+	3+	4+	5+
	232	—	—	—	—	+	2+	3+	4+
Farnesene (Mixed isomers)	134	—	—	—	—	—	—	—	—
	232	—	—	—	—	—	—	—	—

^z 処理月日：1994年3月8日.^y 処理月日：1994年6月14日.^x 発生評点方法：—、未検出；±、痕跡；+、非常に軽度；2+、軽度；3+、中庸；4+、重度；5+、非常に重度.

評点5+は果実表面積の90%以上の障害を示す.

第7表 「陸奥」のやけ様症状に及ぼすC₆-アルデヒドとそのアルコールの影響

揮発成分	封入処理濃度(μM·l⁻¹)							
	0	43.1	86.2	172	345	690	1,380	2,760
<i>trans</i> -2-Hexenal	—	±	+	2+	4+	5+	5+	5+
<i>trans</i> -2-Hexenol	—	—	—	—	—	±	2+	3+
n-Hexanal	—	—	—	+	2+	4+	5+	5+
n-Hexanol	—	—	—	—	—	±	+	3+

^z 調査方法は第6表と同じ.

1996年6月26調査

第8表 「陸奥」におけるやけ様症状に及ぼすC₁₈-不飽和脂肪酸の影響

C ₁₈ -不飽和脂肪酸	処理後の状態	1日後 ^z	2日後	3日後	4日後
Linolenic acid	空気	0.0a	0.7a	1.0a	2.0a
Linoleic acid	空気	0.0a	0.0b	0.0b	0.3b
Linolenic acid	窒素	0.0a	0.0b	0.0b	0.5b
Linoleic acid	窒素	0.0a	0.0b	0.0b	0.0b

^z 0℃で貯蔵後、1996年5月29日処理^y 評点方法：0 未検出、1 非常に軽度、2 軽度、3 中庸、4 重度、5 非常に重度.

末尾の異なるアルファベットはDuncanの多重検定により有意差(P=0.05)を表す.

IV 考

遮光性二重袋使用による有袋栽培では貯蔵やけが減少することが報告されているが（工藤ら，1991），その理由についてはほとんど明らかにされていない。今回，有袋果と無袋果における貯蔵やけの発生率の相違を調べ，有袋果は無袋果より貯蔵やけの発生率が少なく，その程度も軽いことを確認した。

遮光と貯蔵やけの関係についてこれまでの報告をみると，収穫前の成熟期における遮光は貯蔵やけを増加することが知られている（Shutak・Kitghin, 1966；Barden・Bramlage, 1994a）。しかし，本実験のように生育初期から二重袋で果実を強く遮光し，着色のために収穫のほぼ1か月前に除袋するような有袋栽培では貯蔵やけが明らかに減少することが確認された。これらの結果は，遮光する果実の生育ステージによって貯蔵やけの発生が異なることを示唆している。

リンゴの貯蔵やけは換気の不十分な状態で発生しやすいこと，気体状の脂肪酸エステル処理によって発生することなどから，リンゴ果実より発生する揮発成分が関与すると考えられている（Meigh, 1970）。その発生原因物質として α -farneseneの関与を示唆する多くの報告がなされてきた（Huelin・Cogniola, 1968；Meigh・Filmer, 1969；Barden・Bramlage, 1994a, 1994b）。

そこで，貯蔵やけの原因物質として考えられている (E,E) - α -farneseneに着目すると，有袋果と無袋果の構成比率に大きな差異はみられなかった。また，貯蔵中における‘陸奥’果皮の主な揮発成分の同定を行ったところ，両者とも同じ65種類の成分が同定された。次に，両者における成分の構成比率を比較したところ， $trans$ -2-hexenalの差異が最も大きく，次いでn-butyl acetateの差異が大きかった。

これらの結果を考慮し，貯蔵134日後及び貯蔵232日後に市販の $trans$ -2-hexenal, n-butyl acetate及びfarnesene(異性体含有)の3成分について‘陸奥’の果皮に対する影響を検討したが，いずれの時期でも $trans$ -2-hexenalは最も低濃度で貯蔵やけ様症状が発現し，n-butyl acetateはこれに次いだ。しかし，farneseneは高濃度においても貯蔵やけ様症状が全く発生しなかった。この結果から， $trans$ -2-hexenalはn-butyl acetateよりも低濃度でリンゴ果皮にやけ様症状を引き起こすことが明らかになった。しかし，この実験からはfarnesene処理によるやけ様症状の発生は確認できなかった。

Anet (1969) は生体外で α -farneseneの自動酸化物から共役トリエンを分離同定したこと，またHuelin・Cogniola (1970a) は酸素の存在下で α -farneseneを自動酸化し，その酸化物処理によりやけ様症状が発生したことを報告した。さらにHuelin・Cogniola (1970a) はdiphenylamine

察

が α -farneseneから共役トリエンに至る酸化を阻害することを報告している。これらの報告以来，現在に至るまで貯蔵やけと紫外吸収に基づく光学的測定による共役トリエンとの関係について多くの報告がみられる（Lurieら, 1991；Du・Bramlage, 1993）。最近，Rowanら (1995) はリンゴ果皮より α -farneseneの自動酸化物と考えられるその共役トリエンを分離同定した。しかし，今回の分析では‘陸奥’の有袋果は無袋果より貯蔵やけが少ないにも係わらず，両者の間にはその共役トリエンの前駆物質と考えられる (E,E) - α -farneseneの差がみられないことから，この物質が貯蔵やけの原因物質と見なすには疑問が残る。

また，貯蔵やけはdiphenylamineやethoxyquinのような抗酸化剤処理により減少することが知られており（Meigh, 1970；工藤ら, 1991），この結果は貯蔵やけが明らかに酸化現象によることを示している。

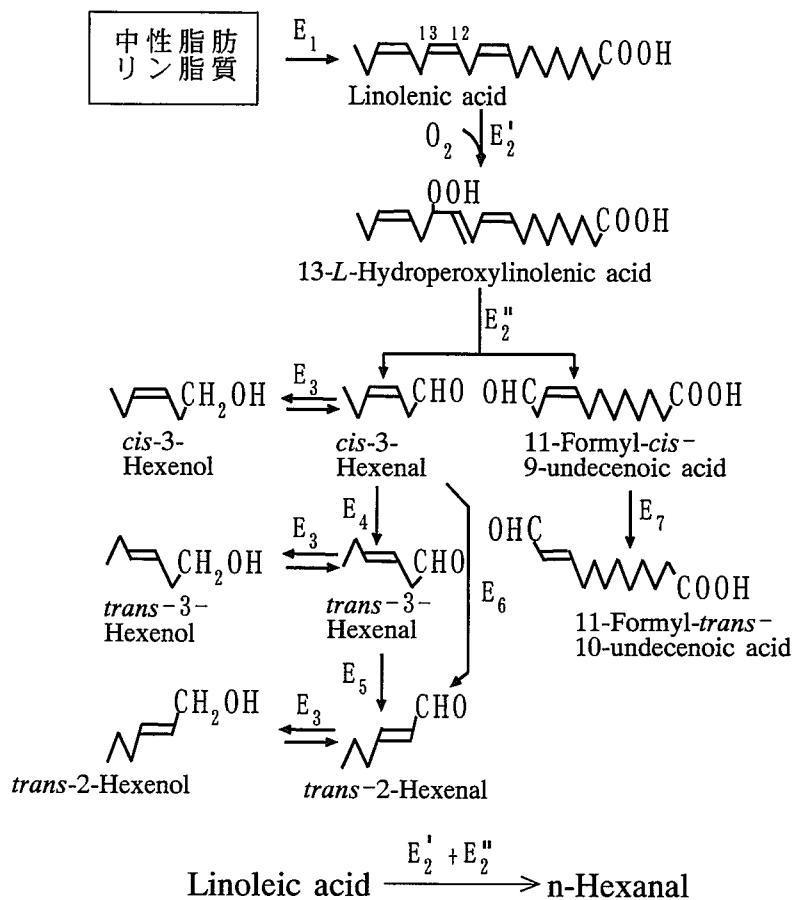
本研究で着目した3成分のうち，n-butyl acetateは貯蔵やけ様症状を発生させることは既に知られているが（岡本, 1958）， $trans$ -2-hexenalはグリーン臭又は未熟成分として知られているものの（畠中, 1981；石川ら, 1994），貯蔵やけとの関連性については全く知られていない。

また，収穫の早過ぎるリンゴ果実は未熟成分の $trans$ -2-hexenalを多く含むことは知られているが（石川ら, 1994），このような果実は貯蔵やけもまた多発することが知られている（Shutak・Kitghin, 1966；工藤, 1984；Barden・Bramlage, 1994a, 1994b）。

無袋果に比較し貯蔵やけの発生が少ない有袋果では $trans$ -2-hexenalが著しく少なく，しかも低濃度でやけ様症状を引き起こすことから， $trans$ -2-hexenalの貯蔵やけに対する関与の可能性が大いに示唆された。

α -farneseneと貯蔵やけの関係については，品種間では確かに障害を発生しやすい品種は発生しにくい品種よりも α -farnesene量が多いが（Huelin・Cogniola, 1968；Meigh, 1970），収穫時期の早晚では，収穫時期が早いほど貯蔵やけ症状がひどくなるにも係わらず， α -farnesene量の差はほとんどないことが報告されている（Meigh, 1970）。

α -farnesene処理の貯蔵やけに及ぼす影響についてHuelin・Cogniola (1970b) は，エタノール溶液による浸せき実験で褐変症状が発生したものの実際の貯蔵やけ症状とは異なること，また α -farneseneの単独処理では本報告と同様，やけ様症状は発生しないことを報告している。この結果は，添加された α -farneseneがリンゴ果皮中で必ずしも自動酸化されてやけの原因物質と考えられる酸化物を生成している訳ではないことを示唆している。



第41図 C₁₈-不飽和脂肪酸からの C₆-アルデヒド及び C₆-アルコールの生合成 (Hatanaka ら, 1983)
E₁: Acylhydrolase E'₂: Lipoxygenase E''₂: Hydroperoxide lyase E₃: Alcohol dehydrogenase E₄₋₇: Isomerase & Isomerizing factor

trans-2-hexenal の植物体における生成について畠中 (1981) 及び Sekiya ら (1982) が次のような詳細な報告をしている。すなわち, lipoxygenase により linolenic acid に酸素が添加されて, 過酸化物 13-L-hydroperoxylinolenic acid が生成され, この中間体が hydroperoxide lyase により開裂して *cis*-3-hexenal と 11-formyl-*cis*-9-undecenoic acid が作成される。この *cis*-3-hexenal から異性化を通して *trans*-2-hexenal が生成され, さらにこれが還元されて *trans*-2-hexenol が作成される (第41図)。

この代謝図から明らかなように, C₆-アルデヒドが還元されて C₆-アルコールに変換されると貯蔵やけ様症状に対する感受性がどのように変化するかを調べた。その結果, *trans*-2-hexenal と *trans*-2-hexenol, n-hexanal と n-hexanol のいずれの場合でも C₆-アルデヒドは C₆-アルコールより低濃度で障害が発現した。この結果は生成された C₆-アルデヒドが C₆-アルコールにスムーズに変換されると障害が発生し難くなる可能性を示唆している。

本研究では貯蔵64日後及び127日後の貯蔵前期においては無袋果は有袋果より *trans*-2-hexenal が多いにも係わらず貯蔵やけが発生していないが, その理由としてこの時期では無袋果が有袋果より *trans*-2-hexenol が多いことが関係しているように推察される。すなわち, この

時期の無袋果では *trans*-2-hexenal から *trans*-2-hexenolへの変換が速やかに行われていることが示唆される

貯蔵やけが有袋果よりも無袋果で多い貯蔵183日後及び245日後の貯蔵後期では *trans*-2-hexenal は無袋果が有袋果よりも多いものの *trans*-2-hexenol は共に低レベルで無袋果と有袋果の間に差がほとんどみられなかった。このような貯蔵後期では *trans*-2-hexenal から *trans*-2-hexenolへの変換が貯蔵前期ほど速やかに行われていないことが示唆される。したがって, 貯蔵やけの発生は前述の C₆-アルデヒドと C₆-アルコールの障害に対する感受性の相違が要因の一つとして関連している可能性を考えられる。

さらに第41図から明らかなように *trans*-2-hexenal と n-hexanal のそれぞれの前駆物質は linolenic acid と linoleic acid で, これらの C₁₈-不飽和脂肪酸が貯蔵やけ様症状を発現するかどうかを調べた。その結果, 両不飽和脂肪酸とも貯蔵やけ様症状を示すことが明らかにされた。両者の比較では linolenic acid が linoleic acid より貯蔵やけ様症状が早く発現し, しかもその程度も著しかった。また, 同様の処理を窒素ガス中で行ったところ, 貯蔵やけ様症状が linolenic acid 処理で特に著しく減少し, 次いで linoleic acid 処理でもその傾向がみられた。この結果か

ら、これらの不飽和脂肪酸処理による果皮褐変障害は空気中の酸素を必要とする酸化現象であることを示唆している。一方、植物体における lipoxygenase は酸素を必要とし、果肉の白色細胞より緑色細胞で活性が強いこと、linoleic acid より linolenic acid に対して強く作用することが知られているが（畠中、1981），上記の結果はこのこととよく一致する。

一方、普通冷蔵の高酸素状態よりも CA 貯蔵の低酸素状態で貯蔵やけが少ないことから（工藤、1984），この代

謝系における酵素的な酸素の取り込みと貯蔵やけとの関連性が考えられるが、このような生成経路はリンゴの果皮では報告がなく、今後さらに検討が必要と考える。

いずれにしても貯蔵やけは酸化現象によると考えられるが、その酸化が α -farnesene の自動酸化によるものか、又は *trans*-2-hexenal の生成過程における酵素的な酸素の取り込みによるものか、さらには全く別な酸化によるものかは今後の研究を待たなければならない。

V 摘

‘陸奥’を供試し、有袋果と無袋果の貯蔵やけの発生を比較した。また、有袋果と無袋果の貯蔵中における果皮の揮発成分の相違を検索し、さらにその相違する成分についてリンゴ果皮に及ぼす影響を検討した。

1. 有袋果は無袋果より貯蔵やけが少なかった。
2. 貯蔵中における果皮の主な揮発成分の同定を行ったところ、有袋果と無袋果に共通して65種類の成分が同定され、両者の間に成分的な差異はみられなかった。
3. 貯蔵期間中で無袋果より有袋果で特異的に少ない成分に着目し、両者における成分の構成比率を検索した結果、*trans*-2-hexenal の差異が最も大きく、次いで n-butyl acetate の差異が大きかった。
4. 貯蔵やけの原因物質として考えられている (*E,E*)- α -farnesene についても有袋果と無袋果の構成比率の比較をしたが、差異はみられなかった。
5. 市販の *trans*-2-hexenal, n-butyl acetate 及び farnesene (異性体含有) を貯蔵果実に添加処理し、果皮に及ぼす影響を検討した。その結果、*trans*-2-hexenal は最も低濃度で貯蔵やけ様症状を呈し、n-butyl acetate

要

はこれに次ぐ濃度で発生した。しかし、farnesene 処理では全く発生しなかった。

6. C_6 -アルデヒドとその C_6 -アルコールの貯蔵やけ様症状に及ぼす影響の差異を比較した結果、*trans*-2-hexenal は *trans*-2-hexenol より、また n-hexanal は n-hexanol より低濃度で貯蔵やけ様症状が発現した。
7. 貯蔵やけ様症状に及ぼす linolenic acid (*trans*-2-hexenal の前駆物質) と linoleic acid (n-hexanal の前駆物質) の影響の差異を比較した。空気の存在下では linolenic acid と linoleic acid の両方で貯蔵やけ様症状が発生した。両者の比較では linolenic acid が linoleic acid よりその症状が早く発現し、褐変程度も前者が著しかった。窒素ガス中では貯蔵やけ様症状が linolenic acid 処理で特に著しく減少し、次いで linoleic acid 処理でもその傾向がみられた。
8. これらの結果から、‘陸奥’の有袋果における貯蔵やけの減少に *trans*-2-hexenal や n-butyl acetate の減少が要因の一つとして関与している可能性が示唆された。

第10章 リンゴ‘北斗’の有袋栽培が貯蔵中の陽向面果皮褐変障害の発生と揮発成分に及ぼす影響

I 緒言

リンゴ‘北斗’(‘ふじ’×‘陸奥’)の低温貯蔵中に発生する果皮障害は染み状の黒褐色を呈する(第42図の写真)。この障害は陽向面側に発生しやすいことから青森県では俗に‘陽向面やけ’と呼ばれている(以下、この障害を陽向面やけと記載する)。

この陽向面やけもまた従来の貯蔵やけと同様、遮光袋利用の有袋栽培により減少するが、その理由については

ほとんど研究されていない。

本章では有袋栽培によるその減少理由を明らかにするために、貯蔵やけとの関連性が報告されている α -farneseneやその他の揮発成分の可能性を想定し、有袋果と無袋果の揮発性分の相違を比較した。さらに、その相違する成分及びその関連物質の陽向面やけに及ぼす影響を検討した。

II 材料及び方法

1. 有袋果と無袋果における陽向面やけの差異

‘北斗’を供試し、1992年6月10日に有袋果と無袋果が結果枝上で互いに隣接するように市販の遮光用二重袋(16.2×19.3cm、外袋は外側が黄緑で内側が黒の紙、内袋は赤のパラフィン紙で構成される)を掛けた。果実を着色するために二重袋の外袋を9月28日に除去し、日焼け防止の理由からその4日後に内袋を除去した。果実は10月28日に収穫し、直ちに0℃で貯蔵した。

陽向面やけの発生率の調査は、有袋果と無袋果の果実それぞれ100個を供試し、貯蔵2か月後(1992年12月)、4か月後(1993年2月)及び6か月後(1993年4月)に行った。有袋果と無袋果における有意差の検定は時期別に χ^2 検定により行った。さらに、陽向面やけの程度の調査を第43図の脚注に示すように0から5までの範囲で評点し、有意差の検定は時期別にF検定により行った。

2. 有袋果と無袋果の貯蔵中における揮発成分の差異

陽向面やけの調査時期に合わせて上述の有袋果と無袋

果の果皮の揮発成分を第9章に準じて次のように分析した。すなわち、有袋果と無袋果の果実それぞれ10個ずつを供試し、陽向面やけが発生しやすい果実の赤道部からこうあ部にかけての果皮を全てナイフで剥き、ジューサーで破碎した。果皮の採取に当たっては、いずれの貯蔵時期でも陽向面やけの有無に係わらず同じ部分を採取した。また破碎の際、褐変を抑制するために少量の食塩を添加した。次に石川ら(1994)の方法に準じてこれに内部標準物質としてn-butyl benzeneを加え、窒素気流中で30mmHgの減圧下、40℃の湯煎にて減圧水蒸気蒸留を行った。蒸留液のトラップは3か所設け、それぞれのトラップをメタノール・ドライアイスの冷媒で冷却した。これらのトラップの蒸留液を合わせ、精製ジエチルエーテルを加えて揮発成分を抽出した。これに無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、ろ過後にロータリーエバボレータで濃縮してガスクロマトグラフ・質量分析計及びガスクロマトグラフにより分析した。分析は1反復とした。分析条件は第9表の脚注に示した。



第42図 ‘北斗’の陽向面
果皮褐変障害

3. *trans*-2-hexenal, 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, *trans*-3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetate 及び farnesene の陽向面やけ様症状に及ぼす影響

trans-2-hexenal, 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, *trans*-3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetate 及び farnesene (異性体含有) の市販品を供試し、これら薬剤処理によって陽向面やけ様症状が発現するかどうかを検討した。すなわち、1993年10月28日収穫の‘北斗’の無袋果を0°Cで貯蔵し、貯蔵2か月後（1993年12月）と貯蔵4か月後（1994年2月）に第9章に準じて密栓標本びん中に果実を吊り下げ、0から2,760 μmol·l⁻¹まで8段階の濃度の薬剤蒸気中に20°Cで20時間保持し、障害の発生の有無を調査した。処理は1薬剤濃度当たり1反復とした。その評点方法は第10表の脚注に示したとおりである。

4. リンゴ果皮の陽向面やけ様症状に及ぼす C₆-アルデヒドとその C₆-アルコールの影響

前述の二つの C₆-アルデヒド、すなわち *trans*-2-hexenal と n-hexanal、さらにそのそれぞれのアルコール、すなわち *trans*-2-hexenol と n-hexanol の市販品を供試し、前述の揮発成分の場合と同様の処理方法で C₆-アルデヒドとそのアルコールの陽向面やけ様症状に及ぼす差異を比較した。供試果実の‘北斗’は1995年10月28日に収穫し、

III 結

1. 有袋果と無袋果における陽向面やけの差異

有袋果と無袋果における貯蔵時期別陽向面やけの発生率及びその程度の差異は第43図に示した。

2. 有袋果と無袋果の貯蔵中における揮発成分の差異

貯蔵時期別に有袋果と無袋果の揮発成分を調べた結果、両者の揮発成分の種類及び含有量は第9表に示したとおりである。

3. *trans*-2-hexenal, 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, *trans*-3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetate 及び farnesene の陽向面やけ様症状に及ぼす影響

有袋果と無袋果の比較において有袋果で少ない成分、すなわち *trans*-2-hexenal, 2-methyl-butan-1-ol, n-hex-

直ちに0°Cで冷蔵した。調査は2か月後（1995年12月）と4か月後（1996年2月）に行った。

5. 陽向面やけ様症状に及ぼす linolenic acid と linoleic acid の影響

trans-2-hexenal と n-hexanal の植物体におけるそれぞれの前駆物質、すなわち linolenic acid と linoleic acid (畠中, 1981) の市販品を用い、酸素の存在する空气中と酸素を遮断した窒素ガス中で次のような実験を行った。

1995年10月28日収穫の‘北斗’の無袋果を0°Cで貯蔵した。調査は貯蔵2か月後（1995年12月）と4か月後（1996年2月）に果実10個ずつを供試し、同一果実の赤道部に直径約20 mm の円形状に linolenic acid と linoleic acid の市販品の原液をそれぞれ筆で塗布した。その際、塗布後に両不飽和脂肪酸液が流れて混合しないように直径30 mm のステッカーに予め直径約20 mm の穴を開け、それを果皮に張った後に塗布した。処理果実は0°Cで空气中に4日間保持した。同様にして両不飽和脂肪酸を処理した果実10個を内径28 cm のデシケータに入れ、予め0°Cで冷却した窒素ガスで内部の空気を置換し、0°Cで4日間保持した。

調査は第12表の脚注に示すように0から5の範囲で4日間毎日評点した。デシケータ内の調査はガラス越しに同様に行なった。有意性の検定は Duncan の多重検定により行った。

果

nal, n-propanol, *trans*-3-hexenol, n-hexyl propionate 及び n-amyl acetate の陽向面やけ様症状に及ぼす影響、さらに貯蔵やけの原因物質と考えられている farnesene の影響を調べた結果は第10表に示した。

4. C₆-アルデヒドとその C₆-アルコールの陽向面やけ様症状に及ぼす影響

C₆-アルデヒドとその C₆-アルコールの陽向面やけ様症状に及ぼす影響の相違は第11表に示したとおりである。

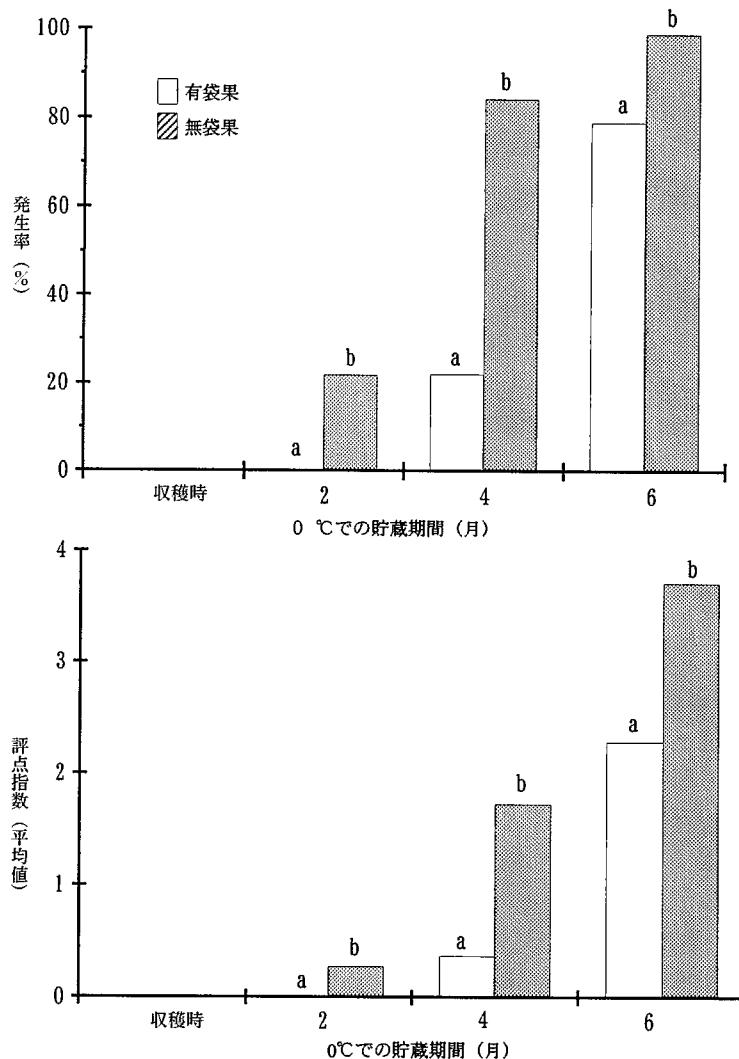
5. 陽向面やけ様症状に及ぼす linolenic acid と linoleic acid の影響

陽向面やけ様症状に及ぼす linolenic acid と linoleic acid の影響は第12表に示したとおりである。

察

る（青森りんご試、1994；Mattheis, 1996）。この障害は従来の貯蔵やけと同様に果皮のみに現れ、果肉まで及ぶことはほとんどない。

‘ふじ’と‘陸奥’の交雑品種である‘北斗’はこの障



第43図 貯蔵中における‘北斗’の有袋果と無袋果の陽向面やけ発生率及び程度の相違

^z評点方法:未検出0, 非常に軽度1, 軽度2, 中庸3, 重度4, 非常に重度5. 評点の5は果実の表面積の50%以上の障害を示す. 図中の異なるアルファベットは発生率の場合 χ^2 検定により、程度の場合F検定によりそれぞれ有意差($P=0.01$)を示す.

害の発生が著しく、本報告のように貯蔵4か月後で約80%以上の発生をみた。近年、「ゴールデン・デリシャス」と「ふじ」の交雑品種である「アキタゴールド」においてもこの陽向面やけが報告されている（秋田果試、1994）。このように、この陽向面やけは特定の品種で特異的に発生がみられる。

従来の貯蔵やけは主に果実のていあ部付近又は陰向面上に発生しやすい（第9章；Warner, 1994）のに対して陽向面やけは主に陽向面側又は陽向面と陰向面の境界付近に発生しやすい（工藤、1984；Warner, 1994）。しかも、陽向面やけは二重袋のような遮光袋利用によって減少すること（野呂、1993；Warner, 1994；Mattheis, 1996, 1997），年によっては収穫時から既に散見されることから、果実の生育中における光の影響が考えられる。

その上、この障害は早期収穫よりもむしろ後期収穫で発生が多く（工藤、1984；青森りんご試、1990），しかも抗酸化剤により抑制され難い点（青森りんご試、1993；Warner, 1994；Mattheis, 1996）は従来の貯蔵やけと明ら

かに異なる。しかし、前述のように二重袋を使用した有袋栽培で抑制されること、さらにCA貯蔵で減少すること（青森りんご試、1994；Mattheis, 1996）から、従来の貯蔵やけと共通した点もまたみられる。

そこで、「北斗」における陽向面やけの原因物質として従来の貯蔵やけと同様に揮発成分を想定し、有袋果と無袋果における揮発成分の差異を比較検討した。

貯蔵中における果皮の主な揮発成分の同定を行ったところ、両者とも同じ50種類の成分が同定された。次に、無袋果よりも有袋果で少ない成分に着目し、両者における成分の量的差異を比較したところ、*trans*-2-hexenalの差が最も大きく、次いで2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, *trans*-3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetateの順に差がみられた。これらの成分のうち、*trans*-2-hexenalはグリーン臭を示す未熟成分として知られ、しかも貯蔵中における‘陸奥’の有袋果と無袋果の揮発成分の比較では有袋果で最も少ない成分であることから（第9章）、このアルデヒドは遮光袋利用による

第9表 貯蔵中のリンゴ‘北斗’果皮における有袋果と無袋果の揮発成分の相違

同定揮発成分 ^z	揮発成分濃度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) ^y							
	収穫時 ^x		貯蔵2か月後		貯蔵4か月後		貯蔵6か月後	
	有袋果	無袋果	有袋果	無袋果	有袋果	無袋果	有袋果	無袋果
Ethanol	758.09	1359.32	3011.92	2818.80	4611.72	3245.50	3000.48	6696.96
n-Propanol	11.13	31.18	2.78	3.34	3.34	5.76	4.56	29.18
iso-Butanol	tr ^w	3.60	1.35	1.27	0.40	2.62	3.55	tr
2-Pentanol	tr	tr	2.67	1.57	5.40	5.49	7.87	19.63
n-Butanol	64.85	108.78	108.88	93.35	101.24	132.43	157.29	422.49
2-Methyl-butan-1-ol	31.79	60.79	7.43	9.20	6.32	14.72	18.76	81.37
n-Pentanol	0.88	1.74	0.69	0.53	0.45	0.58	3.24	9.74
n-Hexanol	19.58	34.39	34.02	21.78	36.23	62.94	92.58	224.08
trans-3-Hexenol	3.21	6.22	3.23	3.32	1.98	5.42	4.07	10.03
cis-Linalool oxide (furanoid)	0.25	1.29	0.46	0.61	1.10	1.07	2.30	7.35
trans-Linalool oxide (furanoid)	0.29	0.82	0.29	0.22	0.43	0.31	0.78	3.16
2-Methyl-3-hepten-1-ol	tr	tr	1.72	1.52	4.31	3.07	7.06	15.64
n-Octanol	0.71	0.78	1.72	0.29	2.34	1.73	3.10	4.58
n-Hexanal	6.68	12.61	3.10	3.35	8.77	21.92	18.23	57.37
trans-2-Hexenal	19.02	47.05	9.37	31.93	8.51	56.08	14.94	60.45
2-Methyl butyric acid	80.74	127.06	0.87	0.70	1.61	1.43	7.75	6.86
Ethyl formate	0.67	2.86	0.49	0.38	0.94	1.13	0.80	4.02
Ethyl acetate	3.05	3.51	4.32	3.18	6.47	5.14	4.36	10.42
iso-Butyl acetate	0.52	0.51	1.10	0.52	0.78	0.75	0.81	2.16
Ethyl n-butyrate	2.47	2.59	0.59	0.54	4.36	2.20	11.34	15.70
Ethyl 2-methyl butyrate	1.69	1.92	0.08	0.05	0.46	0.37	2.07	3.19
n-Butyl acetate	6.16	4.86	9.17	17.20	10.94	12.10	5.57	3.73
iso-Amyl acetate	6.28	9.54	3.26	9.27	2.17	5.38	2.53	tr
n-Amyl acetate	0.38	0.55	0.41	0.91	0.46	0.76	0.36	0.45
n-Butyl n-butyrate	1.59	2.47	4.25	4.18	2.95	4.74	1.98	1.50
Ethyl n-hexanoate	3.19	21.34	5.18	2.11	3.32	3.48	14.51	15.20
n-Hexyl acetate	6.04	8.11	17.93	26.50	18.49	30.44	17.69	13.82
iso-Amyl 2-methyl butyrate	0.27	0.81	tr	tr	0.12	0.26	0.09	0.24
n-Propyl hexanoate	1.97	3.59	0.65	0.38	0.58	0.52	0.87	1.62
n-Amyl 2-methyl butyrate	0.43	0.89	0.56	0.42	0.26	0.57	0.45	0.31
n-Hexyl propionate	0.71	1.88	0.65	0.94	0.53	1.81	0.47	0.85
n-Butyl hexanoate	26.28	32.41	21.56	9.71	17.75	13.97	17.33	11.20
n-Hexyl n-butyrate	1.48	1.43	9.07	5.76	12.47	14.94	12.26	10.18
n-Hexyl 2-methyl butyrate	18.94	27.51	5.31	3.17	5.80	9.72	6.90	10.73
Ethyl octanoate	0.82	1.16	0.25	0.08	0.55	0.30	2.50	5.06
iso-Amyl hexanoate	2.15	3.01	tr	tr	tr	tr	tr	tr
n-Amyl hexanoate	3.33	4.50	1.26	0.56	1.41	1.30	1.56	1.07
n-Propyl octanoate	1.39	3.16	0.11	0.09	0.14	0.15	0.19	tr
Ethyl 3-hydroxy butyrate	0.45	0.93	tr	0.19	tr	tr	1.75	20.35
n-Hexyl hexanoate	67.71	76.70	43.31	11.91	57.14	41.96	61.76	28.95
n-Butyl octanoate	16.14	20.97	10.76	4.09	1.66	0.95	tr	0.38
iso-Amyl octanoate	2.98	3.83	0.53	0.27	0.77	0.88	1.02	0.98
n-Hexyl heptanoate	0.94	2.20	0.49	0.38	0.80	1.06	1.00	2.48
n-Amyl octanoate	0.94	0.99	0.49	0.22	0.80	0.48	0.99	1.09
n-Hexyl octanoate	5.43	7.19	3.09	0.95	3.58	2.72	4.44	2.46
n-Butyl decanoate	0.25	1.39	0.31	0.25	0.16	0.25	0.07	tr
(Z,Z)- α -Farnesene	3.78	5.58	1.29	0.47	1.21	1.96	1.17	1.80
(E,E)- α -Farnesene	929.94	1020.04	307.45	86.57	340.58	257.17	217.82	103.56
Limonene	0.91	0.87	0.18	0.16	1.45	2.61	0.26	0.09
Estragole	0.34	1.20	0.74	0.53	0.92	0.74	1.01	3.08

^z GC-MSによる同定。その分析条件。カラム、TC-WAX 60m×0.25mm ID；カラム温度、70→210°C (3°C/min)；注入口温度、250°C；キャリヤーガス、He 30ml/min；イオン源温度、180°C；イオン化電圧、70eV；分析装置、Hitachi GC-MS M-80B。

^y n-Butyl benzeneを内部標準としたGCによる分析。その分析条件。カラム、TC-WAX 60m×0.25mm ID；カラム温度、80→240°C (3°C/min)；注入口温度、250°C；キャリヤーガス、He 30ml/min；検出器、FID；分析装置、Hitachi 663-30。

^x 収穫時期、10月28日、1992. ^w 痕跡 (<1μg·kg⁻¹)。

有袋栽培で特異的に減少することが考えられる。貯蔵やけの関連物質と考えられている (E,E)- α -farneseneは‘陸奥’の場合(第9章)と同様、本実験においても有袋果と無袋果の間の差に一定の傾向は認められなかった。

これらの結果を考慮して、貯蔵2か月後と4か月後に市販の trans-2-hexenal, 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, trans-3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetate及びfarnesene(異性体含有)の8成分について‘北斗’の果皮に及ぼす影響を検討したところ、trans-2-

hexenalとn-hexanalの両C₆-アルデヒド処理が最も低濃度で陽向面やけ様症状が発現し、次いでn-amyl acetate, n-hexyl propionate, 2-methyl-butan-1-olの順に発現した。しかし、n-propanol, trans-3-hexenol及びfarneseneはいずれの時期の高濃度処理においても陽向面やけ様症状は発生しなかった。これらの結果はC₆-アルデヒド類が低濃度で障害を発現しやすいのに対してアルコール類はむしろ発生し難い傾向にあることを示唆している。

このことを確認するために、貯蔵2か月後及び4か月

第10表 ‘北斗’ 果皮における陽向面やけ様発生に及ぼす揮発成分の影響^z

揮発成分	貯蔵期間 (月)	濃度 ($\mu\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)							
		0	43.1	86.2	172	345	690	1,380	2,760
<i>trans</i> -2-Hexenal	2	— ^y	—	—	±	3+	4+	5+	5+
	4	—	—	±	3+	4+	5+	5+	5+
2-Methyl-butan-1-ol	2	—	—	—	—	—	—	—	+
	4	—	—	—	—	—	—	—	—
n-Hexanal	2	—	—	±	2+	3+	5+	5+	5+
	4	—	—	±	+	3+	5+	5+	5+
n-Propanol	2	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>trans</i> -3-Hexenol	2	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—
n-Hexyl propionate	2	—	—	—	—	—	—	—	+
	4	—	—	—	—	—	—	±	2+
n-Amyl acetate	2	—	—	—	—	2+	4+	5+	5+
	4	—	—	—	—	2+	4+	5+	5+
Farnesene ^x	2	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—

^z 1993年10月28日収穫後、直ちに0°Cで2か月又は4か月間貯蔵し、20°Cで20時間処理した。^y 発生評点方法：—、未検出；±、痕跡；+、非常に軽度；2+、軽度；3+、中庸；4+、重度；5+、かなり重度。

評点の5+は果実の表面積の90%以上の障害を示す。

^x 异性体含有。第11表 ‘北斗’ 果皮における C₆-アルデヒドとそのアルコールの陽向面やけ様障害^z の相違

アルデヒド 又はアルコール	貯蔵期間 (月)	封入濃度 ($\mu\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)							
		0	43.1	86.2	172	345	690	1,380	2,760
<i>trans</i> -2-Hexenal	2	— ^y	—	—	+	3+	5+	5+	5+
<i>trans</i> -2-Hexenol	2	—	—	—	—	—	—	2+	2+
<i>trans</i> -2-Hexenal	4	—	—	±	2+	4+	5+	5+	5+
<i>trans</i> -2-Hexenol	4	—	—	—	—	—	+	2+	3+
n-Hexanal	2	—	—	—	+	3+	5+	5+	5+
n-Hexanol	2	—	—	—	—	—	—	—	2+
n-Hexanal	4	—	—	±	2+	3+	5+	5+	5+
n-Hexanol	4	—	—	—	—	—	±	+	3+

^z 1995年10月28日収穫後、直ちに0°Cで2か月又は4か月間貯蔵し、処理した。^y 評点方法は第10表と同じ。第12表 ‘北斗’ 果皮の陽向面やけ様障害^z に及ぼす C₁₈-不飽和脂肪酸の影響

貯蔵 ^y 時期	C ₁₈ -不飽和脂肪酸	処理後の 状態	処理後の日数			
			1	2	3	4
2か月	Linolenic acid	空気	0.0a ^x	2.5a	4.6a	4.6a
	Linoleic acid	空気	0.0a	1.0b	2.8b	3.5a
	Linolenic acid	窒素ガス	0.0a	0.0c	0.0c	1.0b
	Linoleic acid	窒素ガス	0.0a	0.0c	0.0c	0.0b
4か月	Linolenic acid	空気	0.0a	0.8a	1.7a	3.3a
	Linoleic acid	空気	0.0a	0.0b	0.7b	1.7b
	Linolenic acid	窒素ガス	0.0a	0.0b	0.0c	0.8c
	Linoleic acid	窒素ガス	0.0a	0.0b	0.0c	0.2d

^z 直径20mm円内に C₁₈-不飽和脂肪酸を塗布した後、0°Cで4日間保持した。^y 1995年10月28日収穫後、直ちに0°Cで2か月又は4か月貯蔵した。^x 陽向面やけの発生評点：0未検出、1非常に軽度、2軽度、3中庸、4重度、5非常に重度。
末尾の異なるアルファベットは Duncan の多重検定で有意差 (P=0.01) を示す。

後に今回検出された *trans*-2-hexenal と n-hexanal の両 C₆-アルデヒドとそれぞれの C₆-アルコールである *trans*-2-hexenol と n-hexanol の陽向面やけ様障害に対する差異を比較したところ、いずれの時期でも C₆-アルデヒドはその C₆-アルコールより低濃度で障害が発現することを確認した。この結果は、障害を発生しやすい C₆-アルデヒドがその C₆-アルコールに還元されると障害が軽減される可能性を示唆している。

一方、*trans*-2-hexenal 及び n-hexanal の前駆物質はそれぞれ linolenic acid, linoleic acid (畠中, 1981) で、これらの成分がリンゴ果皮に及ぼす影響を調べた結果、両不飽和脂肪酸とも陽向面やけ様症状を示した。両者の比較では linolenic acid が linoleic acid より早く発現し、しかもその陽向面やけ様症状もひどかった。また、同様の処理を窒素ガス中で行ったところ、いずれの不飽和脂肪酸でも空気中の場合より症状の発現が著しく抑制された。この結果から、これらの不飽和脂肪酸処理による果皮褐変障害は空気中の酸素を必要とする酸化現象であることが示唆される。一方、植物体における lipoxygenase は酸素を必要とし、果肉の白色細胞より緑色細胞で活性が強いこと、linoleic acid より linolenic acid に対して強く作用することが知られているが (畠中, 1981), 上記の結果はこのこととよく一致する。

また、陽向面やけは酸素の多い普通冷蔵よりも酸素の制限された CA 貯蔵で減少するが、これは CA 状態による酸素の制限と関連している可能性が考えられ、このことからも陽向面やけは酸化現象の可能性が示唆される。

trans-2-hexenal の植物体における生成については畠中 (1976, 1977, 1981), Sekiya ら (1982) 及び畠中ら (1983) は第41図に示したような報告をしている。外的な刺激 (日射や温度等の気象、物理的傷害等) で葉緑体やラメラ膜を構成している脂質、すなわち linolenic acid や linoleic acid を含有している中性脂肪・リン脂質がこの膜からはずれ、これに acylhydrolase が作用して遊離不飽和脂肪酸が生成する。linolenic acid の場合では lipoxygenase の作用で空気中の酸素が付加され、過酸化物 13-L-hydroperoxylinolenic acid が生成される。次にこの中間体が hydroperoxide lyase により開裂して *cis*-3-hexenal と 11-formyl-*cis*-9-undecenoic acid を生成し、この *cis*-3-hexenal から異性化を通して *trans*-2-hexenal が生成される。また、linoleic acid の場合では lipoxygenase と hydroperoxide lyase の触媒によって n-hexanal が生成される。

今回の分析の結果、「北斗」の無袋果では *trans*-2-hexenal, n-hexanal 及び *trans*-3-hexenol は収穫時から貯蔵中にかけてほぼ同様の消長を示したが、これは第41図に示される代謝と関連している可能性が考えられる。これらの成分の中で *trans*-2-hexenal と n-hexanal は本研究で着目した 8 成分のうち、最も低濃度で陽向面やけ様症状

を発現しており、しかもそれぞれの還元生成物のアルコールはそのアルデヒドよりも障害が発生し難いことが示された。

一方、貯蔵後期に貯蔵やけが発生しやすい「陸奥」では C₆-アルデヒドのうち貯蔵初期で *trans*-2-hexenalのみが測定され、貯蔵後期になって *trans*-2-hexenal と n-hexanal が測定されている (第9章) のに対し、貯蔵初期から陽向面やけが発生しやすい「北斗」では収穫時より *trans*-2-hexenal と n-hexanal の二つの C₆-アルデヒドが測定されている。また、これらの還元生成物のアルコールをみると、「陸奥」では貯蔵初期より *trans*-2-hexenol と n-hexanol の二つの C₆-アルコールが存在する (第9章) のに対し、「北斗」では収穫時から貯蔵後期まで n-hexanol のみが存在しているにすぎない。これらの C₆-アルデヒドと C₆-アルコールの代謝が「北斗」の貯蔵初期からの陽向面やけ発生に関与している可能性が考えられる。しかし、このことについてはさらに詳細な検討が必要である。

Fonda ら (1997) は、「ふじ」に対する長波長紫外線の照射では果皮褐変障害が発生しないが短波長紫外線の照射では発生すること、さらに Mattheis (1997) は 254 nm の短波長紫外線では「ふじ」における自然発生の陽向面やけと区別がつかないほどよく似た症状を発現することを報告した。

太陽光線における紫外線はその生物学的作用効果によって長波長域 (UVA, 400–320 nm), 中波長域 (UVB, 320–290 nm), 短波長域 (UVC, 290–190 nm) 及び真空紫外線 (vacuumUV, 190–100 nm) に分類される (佐藤, 1991)。地上に到達する太陽光線は酸素や特にオゾンによる紫外線の吸収のためにおよそ 300 nm より長波長の連続スペクトル光線からなる (佐藤, 1991)。この結果から、地上に到達しない人工的な UVC 照射による陽向面やけ様症状の発生は自然発生の障害と異なる可能性が考えられる。しかし、UVCの方が UVB より短時間で作用効果が現れる (佐藤, 1991) ことも知られており、紫外線の影響は否定できない。したがって、紫外線と陽向面やけの発生については UVB やその強度、照射時間、さらに水蒸気等大気の状態の影響も併せて検討が必要と思われる。

以上のことを考慮して陽向面やけの発生を総合的にみると、一つの可能性として次のようなことが推察される。すなわち、この障害は特定の品種で光の影響を受けやすく、そのために主として陽向面側が特異的に傷害を受けて linolenic acid や linoleic acid が遊離され、第41図に示すような lipoxygenase による脂質過酸化反応が陽向面やけに関係していることが推察される。しかし、このことについてには抗酸化剤の影響や品種特異性等、今後の詳細な検討が必要なことは言うまでもない。

従来の貯蔵やけの原因物質として, (E,E)- α -farnesene の自動酸化物が指摘され、Amet (1969) はその自動酸化

物から生体外で共役トリエンを分離同定した。また Rowan ら (1995) はリンゴ果皮中からその共役トリエンを分離同定した。しかし、‘陸奥’や‘北斗’の有袋果と無袋果の揮発成分の比較で明らかに (E, E) - α -farnesene は両者の間で大きな差がみられないこと、本実験のように ethanol が多く成熟が進んだ状態 (野呂ら, 1972) で収穫された‘北斗’では (E, E) - α -farnesene の存在量が非常に多いにも係わらず、従来の貯蔵やけはほとんど発生しないことから (E, E) - α -farnesene と従来の貯蔵や

けとの関係はさらに詳細な吟味が必要と思われる。ただ、‘北斗’においては陽向面やけが特異的に多いことからこの障害に対して (E, E) - α -farnesene の酸化物が関与する可能性は否定できない。

いずれにしても、陽向面やけは従来の貯蔵やけと同様、酸化現象の可能性が示唆されるが、その代謝の機構の解明には (E, E) - α -farnesene 等の非酵素的酸化、さらには他の成分の関与の可能性も含めて今後さらに詳細な検討が必要である。

V 摘

貯蔵初期から‘北斗’果皮の陽向面側に生ずる褐変現象（俗称、‘陽向面やけ’）について有袋果と無袋果の比較を行った。また、収穫時と貯蔵中の両者の果皮における揮発成分の相違を検索するとともに、相違する成分及びその関連物質の果皮に及ぼす影響を検討した。

1. 有袋果は無袋果より陽向面やけが減少した。
2. 有袋果と無袋果の主要揮発成分の同定を行ったところ、両者に共通して50種類の成分が同定された。
3. 無袋果より有袋果で少ない成分に着目し、両者における含有量の差異を比較したところ、*trans*-2-hexenal の差が最も大きく、次いで 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, *trans*-3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetate の順に差がみられた。
4. 差がみられた成分の市販品を供試し、果皮に及ぼす影響を検討した結果、*trans*-2-hexenal と n-hexanal の両 C₆-アルデヒド処理が最も低濃度で陽向面やけ様症状を発現し、次いで n-amyl acetate, n-hexyl propionate, 2-methyl-butan-1-ol の順に発現した。n-propanol,

要

trans-3-hexenol 及び貯蔵やけの関連物質として知られている farnesene (異性体含有) 処理では陽向面やけ様症状は発生しなかった。

5. 検出された C₆-アルデヒドとその C₆-アルコールの果皮に及ぼす影響を検討したところ、*trans*-2-hexenal は *trans*-2-hexenol より、また n-hexanal は n-hexanol より低濃度で陽向面やけ様症状が発現した。
6. *trans*-2-hexenal と n-hexanal のそれぞれの前駆物質、linolenic acid と linoleic acid の果皮に及ぼす影響を調べた結果、両者とも陽向面やけ様症状を発現した。この障害は linoleic acid より linolenic acid で早く、しかもひどく現れた。また、窒素置換状態では両不飽和脂肪酸処理とも空気中より障害が著しく抑制された。
7. これらの結果から、‘北斗’の有袋果における陽向面やけの減少に linolenic acid から *trans*-2-hexenalへの代謝が主要な要因の一つとして関与している可能性が示唆された。

第11章 総 考 察

本報告では合理的な果実品質の管理作業の把握のために主として果実の生育期間におけるアントシアニンの経時的变化及びその合成過程関連物質に関わる成分の検索を化学分析的手法で行うとともに、果皮障害の原因物質についても同様の手法で検索した。

横径又は縦径でみた場合の増加が最も著しい幼果期では赤色品種や黄色品種を問わず、果実の陽向面部位では赤色が観測される。この赤色は夏季に至る果実の肥大とともにほぼ消失し、赤色品種では秋季に再び増加する。秋季の成熟期におけるアントシアニンの3つの画分（Rf値の低い順より、I, II, IIIと記述する）は報告されているが（Sun・Francis, 1967），幼果期の未熟期におけるその組成を調べた報告はほとんどみあたらない。

そのため、この幼果期においてアントシアニンの画分を調べた結果、赤色品種の‘スタークリング・デリシャス’と‘ふじ’、黄色品種の‘陸奥’と‘ゴールデン・デリシャス’のいずれの品種の果皮においても3画分のみの存在が確認された。

これまで‘スタークリング・デリシャス’、‘ふじ’及び‘陸奥’の成熟果ではいずれも上記の3画分のアントシアニンが報告されているが（Sun・Francis, 1967；奥瀬・直木, 1975），6月の幼果においても同様に存在することを確認した。しかし、成熟果における黄色品種の‘ゴールデン・デリシャス’では画分のIとIIのみが存在すること（奥瀬・直木, 1975），又は同じ‘ゴールデン・デリシャス’で画分のIのみが存在すること（Sun・Francis, 1967）が報告されている。すなわち、研究者による相違がみられるものの、成熟果の‘ゴールデン・デリシャス’では3つの画分はすべて存在する訳ではないことが報告されており、幼果の‘ゴールデン・デリシャス’におけるアントシアニンの3画分の存在と大きく異なった。

これらの結果から、黄色品種の‘ゴールデン・デリシャス’では生長に伴ってアントシアニンにおける合成経路の機能低下が何らかの理由で生じていることが示唆される。

一方、発育初期の幼果におけるこれら3画分の組成比をみると、いずれの品種でも最も多い画分はIで、次いでII、IIIの順に多かった。これらの順はSun・Francis (1967) の報告した成熟果における‘スタークリング・デリシャス’と一致した。

‘スタークリング・デリシャス’における発育初期の幼果と成熟果の画分比の比較では、幼果の方が成熟果よりIの比率が大きく、逆にIIとIIIの比率が少なかった。

一方、成熟果の‘ゴールデン・デリシャス’においては赤色品種に比べてIIとIIIを欠いていること（Sun・

Francis, 1967），又はIIIを欠いていること（奥瀬・直木, 1975）から、相対的にIの比率が高くなっている。

したがって、アントシアニンの合成機能が果実の発育ステージや赤色及び黄色品種の相違により異なる可能性が示唆される

Sun・Francis (1967) によれば画分の主成分I及び少量成分II、IIIはそれぞれシアニジン-3-ガラクトシド、シアニジン-3-アラビノシド、シアニジン-7-アラビノシドと同定された。しかし、Timberlake・Bridle (1971) によれば主成分はシアニジン-3-ガラクトシドで画分Iに相当し、他の少量成分はシアニジン-3-グルコシド、シアニジン-3-アラビノシド、シアニジン-3-キシロシドでこれらの成分は抽出や精製法、さらに品種によって画分II或いはIIIに相当すること、さらにこれらの4成分のアシル誘導体が存在することが報告された。

アントシアニン量の季節的変化をみると、6月の発育初期では多かったが、その後の夏季に至る果実の肥大や気温の上昇とともに減少し、秋季に至る気温の低下に伴って赤色品種の‘スタークリング・デリシャス’と‘ふじ’、黄色品種の‘陸奥’の有袋果では増加した。しかし、‘陸奥’の無袋果では陽向面部位に幾分着色が観察されるものの、秋季のいずれの時期でもほとんど増加しなかつた。

発育初期と成熟期のアントシアニン量を単位面積当たりで比較すると、成熟期の方が‘スタークリング・デリシャス’で約5.6倍、‘ふじ’で約2.6倍、‘陸奥’の有袋果で約1.4倍で多いことから、‘陸奥’以外の品種では成熟期のアントシアニン量の生成能力は発育初期より高いことが考えられる。‘陸奥’の場合、成熟期における有袋果で発育初期とほぼ同程度のアントシアニン量が生成されているのに対して無袋の‘陸奥’ではほとんど生成が認められないことから、遮光性の被袋が‘陸奥’のアントシアニン合成能力を高める効果があると示唆される。

久保ら (1988) はフェニルアラニンアンモニアリーゼ (PAL) 活性の季節的消長を調べた結果、赤色品種及び黄色品種とも発育初期は高いが夏季には低下し、秋季には再び上昇することを報告し、本報告における赤色品種のアントシアニンの消長と類似のパターンを示した。また、久保ら (1988) は、黄色品種の‘ゴールデン・デリシャス’においては秋季の着色期にアントシアニンの増加がほとんどみられないにも係わらず、PAL活性が増加していることから、PAL活性の増加はアントシアニンの生成に必要条件ではあるが、十分条件にはなり得ないことを報告している。

果皮に含まれるクロロフィルの季節的変化をみると、

いずれの品種でもクロロフィルa, クロロフィルb及びその合計値とも発育初期から秋季にかけて減少し、特に‘陸奥’の有袋果では被袋直後の減少が著しかった。また、これらのクロロフィル量における品種の差異には大差がみられず、アントシアニンと全く異なる消長を示した。したがって、クロロフィルの消長とアントシアニンの生成は直接関連性がないと考えられる。

果実の生育中ではクロロフィルが減少することが知られているが(Knee, 1972), 本報告においても同様の結果が示された。また、クロロフィルの幼果期から夏季にかけての急激な減少は果実の急激な肥大に伴う単位面積当たりの濃度の減少によるもので、果実1個当たりでは変化が少ないことが報告されている(荒川ら, 1984)。しかし、‘陸奥’の無袋果に比較して‘陸奥’の有袋果における被袋後からの急激なクロロフィルやアントシアニンの減少はクロロフィルやアントシアニンの分解の可能性が示唆される。

果実の生育期における平均気温の季節的变化をみると、発育初期の6月3日は約15°Cであったが、その後は上昇し、秋季には下降して10月7日に再び約15°Cになった。したがって、生育初期及び終期においてもアントシアニン合成量は気温と密接に関係していると考えられる。このことは、成熟期の採取果実を用いたアントシアニン生成に対する最適気温は15°C前後に存在する(Arakawa, 1991)という結果からも支持される。

ほ場においては、‘つがる’, ‘旭’, ‘紅玉’及び‘スタークリング・デリシャス’のような赤色品種と‘ゴールデン・デリシャス’及び‘陸奥’のような黄色品種との間に明らかな赤色の相違が観察されることは言うまでもない。

本報告では赤色品種の果皮において糖質と有機酸のうち、アントシアニンの増加に関与する物質が存在することを想定し、時期別成分分析を行った。

糖質の採取時期別変化は赤色品種及び黄色品種とも採取時期が遅くなるにつれてショ糖が著しく増加し、またブドウ糖及び果糖もその傾向がみられたが、両者の間には差がみられなかった。一方、有機酸の主成分であるリンゴ酸とキナ酸の変化においても可溶性の糖質と同様、赤色品種と黄色品種の間には差がみられず、Tomana(1983)の報告と同様の結果を示した。

他の少量有機酸について赤色品種と黄色品種のピークの相違を時期別に詳細に検索したところ、そのピークはガスクロマトグラフィー・質量分析計(GC-MS)によりシトラマル酸と同定された。そのため、この有機酸に着目して各品種の果皮における着色時期別変化を調べた。赤色品種の‘つがる’, ‘旭’, ‘紅玉’及び‘スタークリング・デリシャス’では採取時期が遅くなり、着色が進んだ時期になると、シトラマル酸含量が著しく増加した。また、赤色品種ではリンゴ酸及びキナ酸のみならず、他

の有機酸のピークも採取時期が遅くなると減少する傾向がみられたが、シトラマル酸のみは逆に増加した。

一方、黄色品種の‘ゴールデン・デリシャス’及び‘陸奥’では採取時期が遅くなり、しかも果皮に薄い赤色が観察される時期でもシトラマル酸はほとんど増加せず、その量はわずかに痕跡程度であった。すなわち、この有機酸は赤色品種の着色後期では著しく増加しているが、黄色品種では着色後期の同時期になどもほとんど増加せず、その量はきわめて少ないと確認した。この結果から、赤色品種におけるアントシアニンの増加とシトラマル酸の間に関連性が存在する可能性が示唆される。しかし、実際にこの有機酸を添加処理してリンゴ果実のアントシアニンの生成増加を検証した報告はみあたらぬ。

そこで、市販のシトラマル酸(L-シトラマル酸, Na塩)を供試し、アントシアニンの増加に及ぼす影響を赤色品種の‘つがる’, ‘紅玉’, ‘スタークリング・デリシャス’, ‘ふじ’及び‘国光’, 黄色品種の‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の果皮切片を使用して検討した結果、赤色品種及び黄色品種の相違に係わらず、いずれの品種においてもシトラマル酸を添加した溶液は無添加の溶液よりもアントシアニンを増加した。しかし、その最適濃度は品種により異なった。すなわち、着色後期では赤色品種が黄色品種よりシトラマル酸が著しく増加していること、また調査した全ての品種に対してシトラマル酸はアントシアニンを増加させることを考えると、前述の赤色品種と黄色品種におけるアントシアニン量の差異の要因の一つとしてシトラマル酸の存在量が関係している可能性が考えられる。

また、‘スタークリング・デリシャス’について9月11日採取と9月25日採取の果実を用いて採取時期別効果を比較したが、9月25日採取果は最適濃度が高かった。これらの結果から、その最適濃度は品種や時期によりかなり変動することが考えられる。

齋藤(1995)は、リンゴ樹における窒素の多施用区は無窒素区よりもアントシアニン濃度が低いばかりでなく、シトラマル酸濃度も低いこと、果皮中のシトラマル酸濃度とアントシアニンレベルとの間に正の高い相関が存在することを報告し、アントシアニン生成に対するシトラマル酸の影響を認めた。しかし、その生成機構は明らかにされていない。

アントシアニンの化学構造をみると、アグリコンの部分はシアニジンで、このA環はアセチル-CoAに由来する3分子のマロニル-CoAから、またB環はシキミ酸経路に由来するフェニルアラニン又はチロシンからそれぞれ合成されることが知られている(服部・下郡山, 1968; 石本, 1971)。一方、既報のL-シトラマル酸についてアセチル-CoAの代謝をみると、一方はL-シトラマル-CoAを

経てアセチル-CoAとピルビン酸に、他方はピルビン酸と酢酸に変化し、さらにピルビン酸はアセチル-CoAに変化することが知られている（香月・田口、1980）。したがって、シトラマル酸とアントシアニンの増加との関係を考えると、シアニジンにおけるB環の生合成と言うよりはむしろA環の生合成に関係している可能性が推測される。

上記に述べた以外にシトラマル酸の存在はアントシアニンの生成増加を刺激することも考えられるが、いずれにしてもこの増加機構についてはさらに詳細な検討が必要なことは言うまでもない。

成熟期における昼夜間の気温については、昼の気温が高く、夜温が低下したいわゆる昼夜の気温較差が大きい場合にアントシアニンが増加することが従来より言われてきた。しかし、昼夜間の気温較差がリンゴのアントシアニン生成や他の成分変化にどのように影響しているかを検証した報告はみあたらない。

本報告ではまず昼夜の気温較差の影響を調べるために‘スターキング・デリシャス’樹を供試し、高温（20~30°C）と低温（10~20°C）の二つの条件のもとでそれぞれ昼夜間の気温較差が存在する変温区（10~20°C、20~30°C）と存在しない恒温区（15°C、25°C）を設定してアントシアニン、可溶性糖質、シトラマル酸の変化のみならず、蜜症状の発生も併せて検討した。

その結果、昼夜間の変温及び恒温の相違に係わらずアントシアニン、シトラマル酸、蜜発生、果皮や果肉中のショ糖及びソルビトールは高温よりも低温で増加がみられ、逆にブドウ糖は低温よりも高温で増加がみられた。これらの変化は昼夜間の気温較差よりはむしろ気温の高低そのものに大きく影響されることを示している。

いずれにしても、気温と採取果を用いたリンゴ果皮のアントシアニンとの関連性は数多く報告されているが（Diener-Naumann, 1981; Recasensら, 1983; Arakawa, 1991; Curry, 1997），リンゴ樹全体を変温処理した昼夜の気温較差がアントシアニンの増加を促す報告はみあたらない。

次に、アントシアニンやシトラマル酸に着目しながら、糖質、有機酸及び蜜の発生に影響を与える温度を特定するために、昼夜とも恒温の10°C、15°C、20°C及び25°Cの4段階を設け、「スターキング・デリシャス」のリンゴ樹全体を温度処理して果皮及び果肉の成分変化を調べた。

その結果をみると、成熟期における15°C以下の温度処理がアントシアニン、シトラマル酸、果皮や果肉のショ糖及びソルビトールの増加のみならず、蜜発生をも促すことが明らかとなった。

アントシアニン量における10°Cと15°Cの両区の比較では、処理時期の早い未熟な時期で10°C区の方が15°C区よりアントシアニン量が多かったが、処理時期の遅い後期

採取果では逆に15°C区が10°C区より多い傾向にあった。

成熟期のアントシアニン量に対する気温の影響について、Diener-Naumann (1981), Faragher (1983) 及び Arakawa (1991) は未熟な果実の最適気温は低温域にあるが、逆に熟した果実では高温域に遷移することを報告している。本報告における10°C区と15°C区の比較でもこれらの報告と類似する傾向がみられた。この理由として、フェニルアラニンアノミアリアーゼ (PAL) の活性が未熟果よりも成熟果で高いことが知られている (Faragher, 1983)。一方、晩生種の‘ふじ’では未熟期から成熟期にかけて今回と同様の温度処理を行った結果、いずれの時期でも低温ほどアントシアニンが増加することが報告されている（野呂、1993）。これらの結果はアントシアニンの増加に対する適温が品種によって異なることを示している。

糖質の組成割合に及ぼす温度の影響について、山田ら (1988) は低温ではショ糖の割合が高いが果糖やブドウ糖の割合は低くなる傾向があることを報告した。本実験の結果では果皮及び果肉とも変温及び恒温に係わらずショ糖及びソルビトールは低温で増加したが、逆にブドウ糖は高温で増加した。これらの結果を比較すると、ショ糖とブドウ糖の関係は一致したが、ソルビトールと果糖の関係には相違があるように思われた。この結果は気温の処理方法の相違に起因することが考えられる。すなわち、本実験では気温処理の対象がリンゴ樹全体となっているのに対し、前者は果実温のみが対象となっていることがあげられる。

一方、苦名・山田 (1988) は産地間の糖組成を比較した結果、冷涼な産地ほどブドウ糖の割合が低く、逆にショ糖の割合が高いことを報告しているが、この結果は本実験結果からも推察された。このような糖組成に及ぼす気温の影響についてはその機構がまだ明らかにされていない。

本報告では、蜜発生は低温域における恒温区の10°Cと15°C、変温区の10~20区で発生がみられたが、高温域における恒温区の20°Cと25°C、変温区の20~30°Cでは全く発生しなかった。

Yamadaら (1994) は成熟期における‘ひめかみ’と‘ふじ’の果実温を制御した結果、‘ひめかみ’では15°C~23°C（昼夜間）以下の低温で、‘ふじ’では10°C~18°C（昼夜間）以下の低温で蜜発生が増大することを報告した。Williams-Billingsley (1973) 及び工藤ら (1983) は、蜜発生は氷点付近又はそれ以下の低温で増加することを報告したが、前述の結果は蜜発生の増加は必ずしも氷点付近以下とは限らないことを示している。

ソルビトールと蜜発生については、蜜部分の果肉のソルビトールは非蜜部分より多いこと (Williams, 1966; 野呂ら, 1972)，成熟期の蜜発生の増加とともに果実内のソ

ルビトールも増加すること (Williams, 1966; 野呂ら, 1972) が知られている。しかし, Yamada ら (1994) は成熟期における果実温のみを制御した結果, 蜜発生が多い低温域では蜜発生が少ない高温域よりソルビトールの含量はむしろ少ない傾向があり, したがって蜜発生はソルビトール含量と無関係であることを報告した。この結果は本報告における鉢植えのリンゴ樹全体を低温域で処理した結果と全く異なった結果を示している。

一般は場の収穫期における‘スタークリング・デリシャス’や‘ふじ’の蜜発生は果肉内部の維管束周辺に発生しやすいが, ‘つがる’や‘陸奥’では8月頃の高温時に果実の一部が水浸状になることがある。これを収穫期に発生する蜜症状と区別して早期ミツ (福田, 1989) 又は津軽地方では果肉の内側の維管束周辺よりはむしろ果皮に近い部分に発生しやすいため俗に‘外蜜’と呼ばれている。この現象の発生は夏季の高温によると考えられており (福田, 1989), 特に遮光性が強く, 内部が高温になりやすい二重袋や三重袋を掛けた‘陸奥’や‘世界一’で夏季の高温時に発生しやすい。Yamada ら (1994) の報告は, 成熟期の果実温のみの処理で高温域の方が低温域よりもむしろソルビトールが増加しやすい傾向を示唆している。したがって, この‘外蜜’現象は高温におけるソルビトールの増加と関連している可能性が考えられるが, このことについては今後の詳細な検討が必要である。

ソルビトールと低温については, 氷点付近又はそれ以下の低温は樹液のソルビトールを増加することが報告され (Williams·Billingsley, 1973; Ichiki·Yamaya, 1982), 凍害に対する耐凍性との関連性が指摘されている。したがって, 15°C以下の低温では‘スタークリング・デリシャス’の果実における蜜発生もソルビトールの増加を伴うことから果実の耐凍性と関連している可能性が考えられる。

一方, 果糖などの糖類は細胞内の液胞内に蓄えられるのに対し, ソルビトールは細胞膜を透過する性質が強く, 細胞の外に侵出しやすい (福田, 1989)。また, 成熟とともに果実内にソルビトールが集積すると, ソルビトールのかなりの部分は細胞間隙に集積し, その結果, ソルビトールは細胞間隙の浸透圧を高め, 周囲の組織から水分を吸収して細胞間隙が水浸状になり, 蜜症状が発生すると考えられている (福田, 1989)。蜜部分は非蜜部分よりも水分が多く, しかもアセトアルデヒドやエタノールが多い (野呂ら, 1972) ことは蜜部分が嫌気的な状態に置かれていることを示し, これらの結果は前述の結果を裏付ける。

リンゴにおけるソルビトールの生成については, 葉で光合成により二酸化炭素がグルコース-6-リン酸, ソルビトール-6-リン酸を経てソルビトールに変換され, 果

実に転流されることが明らかにされている (Grant·Rees, 1981)。蜜発生直前又は直後の強い摘葉は蜜発生の増加を抑制し (野呂ら, 1995; 大場ら, 1996), 果実内のソルビトールを減少させる (野呂, 1995) ことは前述の蜜発生の機構をよく支持すると考えられる。

リンゴの袋掛けは, 元来果実の害虫を防ぐために用いられた栽培方法であった。しかし, 現在では主として着色增加による外観の向上のための手段として用いられている。特にこの有袋栽培により赤色が著しく増加する品種として‘印度’ (菊池, 1964) 及び‘陸奥’ (青森りんご試, 1981) のような黄色品種が知られている。しかし, このような黄色品種の有袋栽培によるアントシアニン色素の生成機構については未だ不明な点が多い。

そこで, ‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の有袋果の果皮において糖質及び有機酸のうち, アントシアニン生成に関連する物質が存在することを想定し, 8月下旬から10月中旬の未熟期から成熟期にかけて経時的に分析を行った。

その結果, 糖質については両品種ともいずれの採取時期でも有袋果は無袋果より果糖が多くあったが, 他の糖質についてはあまり差がみられなかった。一方, 有機酸についてみると, 主成分のリンゴ酸及びキナ酸は両品種とも有袋果と無袋果との間に差がみられなかった。しかしながら, 他の少量有機酸について有袋果と無袋果の採取時期別ピークの相違を検索したところ, その相違するピークはGC-MSによりクエン酸と同定された。そのため, この有機酸に注目して両品種の有袋果と無袋果の果皮における時期別変化を調べた。その結果, 両品種ともにいずれの採取時期でも有袋果の果皮は無袋果よりクエン酸含量が多く, 特にその差は採取時期の早い8月29日から9月30日の未熟果で大きかった。しかし, 熟期の進んだ10月13日ではその差は減少した。

以上の結果を考慮して, アントシアニンの増加に及ぼす果糖とクエン酸の影響を調べたところ, 両品種の有袋果及び無袋果とも果糖によるアントシアニンの生成増加は認められず, むしろその濃度が増すにつれてアントシアニン量は減少した。果糖がアントシアニンの増加に効果がないことは Smock (1966) の報告にもみられる。

一方, アントシアニンの生成増加に及ぼすクエン酸の影響は両品種とも有袋果のみにみられ, この結果からクエン酸が果皮のアントシアニンの生成増加に及ぼす影響は有袋果と無袋果で異なることが考えられる。

有袋果と無袋果のアントシアニン生成の相違について, 荒川 (1988) は白色光+紫外光を照射した実験で‘陸奥’のみならず, 他の赤色品種も有袋果は無袋果より未熟期のアントシアニン生成量が著しく多いが, 成熟が進むにつれてその生成量は減少することを報告している。

本報告では‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’

の着色期における有袋果と無袋果の糖質及び有機酸の差異を比較したが、その中でクエン酸含量の差が大きいことを確認した。しかも両品種とも有袋果におけるクエン酸の着色期の消長は荒川（1988）の報告した有袋果のアントシアニン生成量の変化と類似のパターンを示した。

また、クエン酸は‘陸奥’及び‘ゴールデン・デリシャス’の有袋果で共にアントシアニン生成を促すことから、この有機酸はこれらの品種の有袋果におけるアントシアニン生成に何らかの関連があるものと推測された。しかし、両品種の無袋果でアントシアニンの生成増加が確認されなかつたことを考えると、この有機酸についてはさらに詳細な検討が必要と考えられる。

一方、赤色品種の着色後期で増加するシトラマル酸について検討した結果、最も遅い採取時期でも有袋果と無袋果におけるその含量は両品種ともきわめて少なく、両者の間には差がみられなかつた。したがつて、被袋による黄色品種のアントシアニンの増加機構は赤色品種のそれと異なる可能性が示唆される。

リンゴの糖質と有機酸は食味を支配する大きな要因として知られ（飯野ら、1981），それらの適度な比は食味上重要である。

果実に含まれるショ糖はアントシアニンを増加することが知られ（Faust, 1965a, 1965b ; Smock, 1966），また有機酸のうち、果皮に含まれるシトラマル酸は上述したようにその添加処理がアントシアニンを増加すること、窒素の多施用区よりも無窒素区で多く、しかもアントシアニン量との間に正の有意な相関が存在することが知られている（齋藤、1995）。このように糖質と有機酸は着色に関与することが示唆されるが、シトラマル酸に着目しながらリンゴの果皮や果肉において発育初期の幼果期から成熟期に至るこれらの季節的変化を調べた報告はみあたらない。

また、上記の9月以降の成熟期では有袋果の果皮が無袋果より果糖とクエン酸が多いことを述べたが、幼果期の被袋直後から有袋果と無袋果におけるこれらの成分の差異を調べた報告はみあたらない。

そこで、赤色品種の‘スターキング・デリシャス’と‘ふじ’の両無袋果及び黄色品種の‘陸奥’の無袋果を供試し、さらに‘陸奥’では有袋果も併せてアントシアニンとの関連性が想定されるショ糖及びシトラマル酸に着目してこれらの季節的変化を調べた。

その結果、ショ糖は果皮及び果肉ともいずれの品種でも発育初期から8月中旬までは低レベルでほとんど変化がみられなかつたが、9月以降の成熟期ではいずれの品種の果皮及び果肉においても既知の結果（Yamaki-Ishikawa, 1986；齋藤、1995）と同様著しい増加がみられた。この成熟期におけるショ糖の増加は前述の赤色品種及び‘陸奥’の有袋果におけるアントシアニンの増加時期とほ

ぼパターンが一致する。

果皮におけるシトラマル酸の季節的变化をみると、発育初期から夏季にかけては低レベルで推移したが、10月上旬以降の成熟期でいずれの品種でも増加した。特にその増加は黄色品種の‘陸奥’の有袋果と無袋果よりも赤色品種の‘スターキング・デリシャス’と‘ふじ’で著しかつた。この結果は前述の成熟期における赤色品種と黄色品種のシトラマル酸の相違と同様であった。しかし、果肉におけるシトラマル酸はいずれの時期及びいずれの品種においてもほぼ痕跡程度で、時期別変化はほとんど認められなかつた。すなわち、シトラマル酸は秋季における着色期の果皮においてのみ増加することが明らかになつた。したがつて、この有機酸は果実の成熟現象と密接に関わる可能性が示唆される。

一方、‘陸奥’の有袋果と無袋果の果皮における糖質及び有機酸の比較では、果糖は‘陸奥’の無袋果や他の品種の無袋果でも9月上旬から増加したのに対して、‘陸奥’の有袋果では被袋直後から果糖が増加し、被袋後のいずれの時期でも有袋果は無袋果より多かつた。しかし、‘陸奥’の果肉においては有袋果と無袋果の間に果糖の差はみられなかつた。

Yamaki・Ishikawa (1986) は生育中における‘ジョナゴールド’果実の4つのソルビトール酵素のうち、ソルビトールから果糖の生成を触媒するNAD依存性ソルビトール脱水素酵素の活性が最も高く、その活性の変化は果糖の変化に対応することを報告した。すなわち、リンゴ果実に特異的に多い果糖は主としてこの酵素活性によることを示唆している。本報告の‘陸奥’有袋果の果皮における果糖の特徴的な増加にはこのNAD依存性ソルビトール脱水素酵素が関わっている可能性が推察されるが、これについては今後さらに詳しい検討が必要である。

一方、クエン酸の季節的変化を調べた結果、果皮ではいずれの品種でも8月中旬から下旬にかけて、果肉では7月中旬から下旬にかけて増加のピークがみられた。このような生育期におけるクエン酸の増加のピークはリンゴ（Ulrich, 1970）やキウイ（Okuse・Ryugo, 1981）果実においても報告されている。クエン酸における‘陸奥’の有袋果と無袋果の比較では果皮で被袋後の7月上旬以降特異的に有袋果が無袋果より多かつたのに対して果肉では明らかな差異は認められなかつた。

夜間、すなわち暗所におけるクエン酸の蓄積の利点についてLüttge (1988) はベンケイソウ型植物におけるリンゴ酸との比較で次のような報告をした。すなわち、クエン酸の蓄積はリンゴ酸の蓄積よりも炭素のリサイクルに好都合なこと、6单糖より分解されてリンゴ酸とクエン酸がそれぞれ液胞に貯蔵されるエネルギー収支を比較した結果、リンゴ酸の蓄積では1モルの6单糖から2モルのリンゴ酸が液胞貯蔵されるのに2モルのATPの

損失が生ずるが、クエン酸の蓄積では1モルの6単糖から1モルのクエン酸が液胞貯蔵されるのに約6モル（分解が細胞質ゾルかミトコンドリアかで異なる）のATPが逆に利得として得られることを示した。

一方、遮光性の強い袋内は昼間には高温にさらされることが知られている（青森りんご試、1987）。したがって、有袋による遮光や昼間の袋内の高温はリンゴ果実にとって厳しい環境になるため、ベンケイソウ型植物のようなクエン酸代謝が行われる可能性が推察されるが、このことについてはさらに慎重な検討が必要である。

‘ジョナゴールド’の果皮は、収穫時期が遅く過熟になるとべとつきが現れ、いわゆる油状現象（青森県では俗称‘油あがり’と言われている）を呈する。しかし、この原因物質を特定した報告はみあたらない。

本報告ではこの油状性を示す原因物質として常温で液状の不飽和脂肪酸を想定し、未熟期から油状性を示す過熟期まで果皮における脂質の分析を行った。

その結果、油状性の発生と消長が一致した不飽和脂肪酸はlinoleic acidであった。また、不飽和脂肪酸のoleic acidはlinoleic acidよりも遅れて検出され、油状性の増加とともに両不飽和脂肪酸は増加した。量的な比較ではlinoleic acidがoleic acidより多く認められた。リンゴ果皮におけるこれらの両不飽和脂肪酸の存在はMazliak(1970)の報告にもみられる。

油状現象の発生を検証するために、主要不飽和脂肪酸のlinoleic acidを油状性がまだ現れていない‘ジョナゴールド’果皮に塗布したところ、果皮のろう質物が溶解され、自然発生の油状性と非常に良く似た油状現象が現れた。

この結果から、‘ジョナゴールド’果皮の油状性を示す主要原因物質としてlinoleic acidが考えられ、その後に発生するoleic acidはさらに油状性を助長するものと考えられる。すなわち、果皮の油状現象はこれらの不飽和脂肪酸が溶媒として作用し、他の脂質を溶解している現象と推察された。

linoleic acidは必須脂肪酸として知られ（今堀・山川、1984）、健康上何ら支障を来すことは明らかである。

‘陸奥’を5か月以上に亘る長期貯蔵をすると、貯蔵後期ではていあ部付近の果皮が褐変することがある。この現象は貯蔵やけと言われ、遮光性の強い有袋栽培で減少する（工藤ら、1991）。しかし、この減少理由について成分的に調べた報告がみあたらない。

本報告では二重袋を使用した‘陸奥’の有袋果と無袋果を供試し、貯蔵やけの発生消長を調べるとともに、貯蔵やけに関する物質として考えられている α -farnesene (Anet, 1969; Huelin・Coggia, 1970; Rowanら, 1995)に着目しながら他の原因物質の可能性も想定して貯蔵時

期別に調べた。

その結果、有袋果は無袋果より貯蔵やけが減少することが確認されたが、検出された(E,E)- α -farneseneは有袋果と無袋果の間で大きな差異がみられなかつた。

そこで、無袋果よりも有袋果で少ない他の成分に着目して有袋果と無袋果の差異を調べたところ、いずれの貯蔵時期でもtrans-2-hexenalの差異が最も大きく、次いでn-butyl acetateの差異が大きかつた。

これらの結果を考慮し、貯蔵134日後及び貯蔵232日後に市販のtrans-2-hexenal, n-butyl acetate及びfarnesene(異性体含有)の3成分について‘陸奥’の果皮に対する影響を濃度別に検討したが、いずれの時期でもtrans-2-hexenalは最も低濃度で貯蔵やけ様症状が発現し、n-butyl acetateはこれに次いだ。しかし、farneseneは高濃度処理においても貯蔵やけ様症状が全く発生しなかつた。この結果から、trans-2-hexenalはn-butyl acetateよりも低濃度でリンゴ果皮にやけ様症状を引き起こすことが明らかになった。しかし、この実験からはfarnesene処理によるやけ様症状の発生は確認できなかつた。

本研究で着目した3成分のうち、n-butyl acetateは貯蔵やけ様症状を発生させることは既に知られているが（岡本、1958）、trans-2-hexenalはグリーン臭又は未熟成分として知られているものの（畠中、1981；石川ら、1994），貯蔵やけとの関連性については全く知られていない。

また、収穫の早過ぎるリンゴ果実は未熟成分のtrans-2-hexenalを多く含むことは知られているが（石川ら、1994），このような果実は貯蔵やけもまた多発することが知られている（Shutak・Kitghin, 1966；工藤、1984；Barden・Bramlage, 1994a, 1994b）。

無袋果に比較して貯蔵やけの発生が少ない有袋果ではtrans-2-hexenalが著しく少なく、しかも低濃度でやけ様症状を引き起こすことから、trans-2-hexenalの貯蔵やけに対する関与の可能性が大いに示唆された。

trans-2-hexenalの植物体における生成について畠中(1981)及びSekiyaら(1982)が次のような報告をした。すなわち、lipoxygenaseによりlinolenic acidに酸素が添加されて、過酸化物13-L-hydroperoxylinolenic acidが作成され、この中間体がhydroperoxide lyaseにより開裂してcis-3-hexenalと11-formyl-cis-9-undecenoic acidを生成する。このcis-3-hexenalから異性化を通してtrans-2-hexenalが生成し、さらにこれが還元されてtrans-2-hexenolが作成される。

この代謝から明らかのように、C₆-アルデヒドが還元されてC₆-アルコールに変換されると貯蔵やけ様症状に対する感受性がどのように変化するかを調べた。その結果、trans-2-hexenalとtrans-2-hexenol, n-hexanalとn-hexanolのいずれの場合でもC₆-アルデヒドはC₆-アルコー

ルより低濃度で障害が発現した。この結果は生成された C₆-アルデヒドが C₆-アルコールに速やかに変換されると障害が発生し難くなる可能性を示唆している。

本研究では貯蔵64日後及び127日後の貯蔵前期においては無袋果は有袋果より *trans*-2-hexenal が多いにも係わらず貯蔵やけが発生していないが、その理由としてこの時期では無袋果が有袋果より *trans*-2-hexenol が多いことが関係しているように推察される。すなわち、この時期の無袋果では *trans*-2-hexenal から *trans*-2-hexenol への変換が速やかに行われている可能性が示唆される。

貯蔵やけが有袋果よりも無袋果で多い貯蔵183日後及び245日後の貯蔵後期では *trans*-2-hexenal は無袋果が有袋果よりも多いものの *trans*-2-hexenol は共に低レベルで無袋果と有袋果の間に差がほとんどみられなかった。このような貯蔵後期では *trans*-2-hexenal から *trans*-2-hexenol への変換が貯蔵前期ほど速やかに行われていないことが示唆される。したがって、貯蔵やけの発生は前述の C₆-アルデヒドと C₆-アルコールの障害に対する感受性の相違が要因の一つとして関連している可能性が考えられる。

trans-2-hexenal と n-hexanal のそれぞれの前駆物質は linolenic acid と linoleic acid で（畠中，1981），これらの C₁₈不飽和脂肪酸が貯蔵やけ様症状を発現するかどうかを調べた結果、両不飽和脂肪酸とも貯蔵やけ様症状を示すことが明らかにされた。両者の比較では linolenic acid が linoleic acid より貯蔵やけ様症状が早く発現し、しかもその程度も著しかった。また、同様の処理を窒素ガス中で行ったところ、貯蔵やけ様症状が linolenic acid 処理で特に著しく減少し、次いで linoleic acid 処理でもその傾向がみられた。この結果から、これらの不飽和脂肪酸処理による果皮褐変障害は空気中の酸素を必要とする酸化現象であることを示唆している。

一方、植物体における lipoxygenase は酸素を必要とし、果肉の白色細胞より緑色細胞で活性が強いこと、linoleic acid より linolenic acid に対して強く作用することが知られているが（畠中，1981），上記の結果はこのこととよく一致する。

一方、普通冷蔵の高酸素状態よりも CA 貯蔵の低酸素状態で貯蔵やけが少ないとから（工藤，1984），この代謝系における酵素的な酸素の取り込みと貯蔵やけとの関連性が考えられるが、このような生成経路はリンゴの果皮では報告がなく、今後さらに検討が必要と考える。

近年、リンゴの貯蔵初期より発生する新しい果皮障害として‘北斗’（‘ふじ’×‘陸奥’）の褐変障害が報告されている（野呂，1993）。この障害は主として陽向面側に発生しやすいことから、青森県では俗に‘陽向面やけ’と言われている（以下、この障害を陽向面やけと記載する）。この障害は‘ふじ’（工藤，1984；Warner，1994）

や‘アキタゴールド’（秋田果試，1994）においても報告され、遮光性の強い有袋栽培により減少する（野呂，1993；Warner，1994；Mattheis，1996，1997）。しかし、その理由は明らかにされていない。

本報告では二重袋を使用した‘北斗’の有袋果と無袋果を用い、貯蔵やけとの関与が報告されている α -farnesene に着目しながら他の原因物質の可能性も考慮して貯蔵時期別に揮発成分を調べた。

その結果をみると、‘北斗’の有袋果は無袋果より陽向面やけが減少したが、‘陸奥’の貯蔵やけの場合と同様、検出された (E,E)- α -farnesene は有袋果と無袋果で一定の差異が認められなかった。

そのため、無袋果よりも有袋果で少ない他の揮発成分に着目して貯蔵時期別に検索したところ、*trans*-2-hexenal の差が最も大きく、次いで 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, *trans*-3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetate の順に差がみられた。これらの成分のうち、*trans*-2-hexenal はグリーン臭を示す未熟成分として知られ、しかも貯蔵中における‘陸奥’の有袋果と無袋果の揮発成分の比較では有袋果で最も少ない成分であることから、このアルデヒドは遮光袋による有袋栽培で特異的に減少することが考えられる。

これらの結果を考慮して、貯蔵 2 か月後と 4 か月後に市販の *trans*-2-hexenal, 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, *trans*-3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetate 及び farnesene（異性体含有）の 8 成分について‘北斗’の果皮に及ぼす影響を検討したところ、*trans*-2-hexenal と n-hexanal の両 C₆-アルデヒド処理が最も低濃度で陽向面やけ様症状が発現し、次いで n-amyl acetate, n-hexyl propionate, 2-methyl-butan-1-ol の順に発現した。しかし、n-propanol, *trans*-3-hexenol 及び farnesene はいずれの時期の高濃度処理においても陽向面やけ様症状は発生しなかった。これらの結果は C₆-アルデヒド類が低濃度で障害を発現しやすいのに対してアルコール類はむしろ発生し難い傾向にあることを示唆している。

このことを確認するために、貯蔵 2 か月後及び 4 か月後に今回検出された *trans*-2-hexenal と n-hexanal の両 C₆-アルデヒドとそれぞれの C₆-アルコールである *trans*-2-hexenol と n-hexanol の陽向面やけ様障害に対する差異を比較したところ、いずれの時期でも C₆-アルデヒドはその C₆-アルコールより低濃度で障害が発現した。この結果は‘陸奥’の場合と同様、障害を発生しやすい C₆-アルデヒドがその C₆-アルコールに還元されると障害が軽減される可能性を示唆している。

一方、*trans*-2-hexenal 及び n-hexanal の前駆物質はそれぞれ linolenic acid, linoleic acid（畠中，1981）で、これらの成分がリンゴ果皮に及ぼす影響を調べた結果、両

不飽和脂肪酸とも陽向面やけ様症状を示した。両者の比較では linolenic acid が linoleic acid より早く発現し、しかもその陽向面やけ様症状もひどかった。また、同様の処理を窒素ガス中で行ったところ、いずれの不飽和脂肪酸でも空気中の場合より症状の発現が著しく抑制された。この結果から、これらの不飽和脂肪酸処理による果皮褐変障害は空気中の酸素を必要とする酸化現象であることが示唆される。一方、植物体における lipoxygenase は酸素を必要とし、果肉の白色細胞より緑色細胞で活性が強いこと、linoleic acid より linolenic acid に対して強く作用することが知られているが（畠中、1981），上記の結果はこのこととよく一致する。

また、陽向面やけは酸素の多い普通冷蔵よりも酸素の制限されたCA貯蔵で減少する（青森りんご試、1994；Mattheis, 1996）が、これはCA状態による酸素の制限と関連している可能性が考えられ、このことからも陽向面やけは酸化現象の可能性が示唆される。

trans-2-hexenal の植物体における生成については外的な影響と関連して畠中（1976, 1977, 1981）、Sekiya ら（1982）及び畠中ら（1983）の報告がある。

一方、貯蔵後期に貯蔵やけが発生しやすい‘陸奥’では C₆-アルデヒドのうち貯蔵初期で *trans*-2-hexenal の

みが測定され、貯蔵後期になって *trans*-2-hexenal と n-hexanal が測定されているのに対し、貯蔵初期から陽向面やけが発生しやすい‘北斗’では収穫時より *trans*-2-hexenal と n-hexanal の二つの C₆-アルデヒドが測定されている。また、これらの還元生成物のアルコールをみると、‘陸奥’では貯蔵初期より *trans*-2-hexenol と n-hexanol の二つの C₆-アルコールが存在するのに対し、‘北斗’では収穫時から貯蔵後期まで n-hexanol のみが存在しているにすぎない。これらの C₆-アルデヒドと C₆-アルコールの代謝が‘北斗’の貯蔵初期からの陽向面やけ発生に関与している可能性が考えられる。しかし、このことについてはさらに詳細な検討が必要である。

以上のこと考慮して陽向面やけの発生を総合的にみると、一つの可能性として次のようなことが推察される。すなわち、この障害は特定の品種で光の影響を受けやすく、そのために主として陽向面側が特異的に傷害を受け linolenic acid や linoleic acid が遊離され、lipoxygenase による脂質過酸化反応が陽向面やけに関係していることが推察される。しかし、このことについては抗酸化剤の影響や品種特異性等、今後の詳細な検討が必要なことは言うまでもない。

第12章 総括

本報告では主として果実の肥大に伴う果皮のアントシアニンの消長に着目してクロロフィルの季節的变化を調べるとともに、そのアントシアニンと関連すると考えられる果皮及び果肉の糖質と有機酸の季節的変動、及びそれらに対する温度の影響を蜜の発生と併せて検討した。

さらにリンゴの果皮傷害、すなわち収穫期における‘ジョナゴールド’果皮の油状現象、‘陸奥’果皮で貯蔵後期に発生する褐変障害(貯蔵やけ)、‘北斗’果皮で貯蔵初期より発生する陽向面部位の褐変障害(俗称、陽向面やけ)について発生要因物質の検討も行った。その概要は次のとおりである。

1. 赤色品種の‘スターキング・デリシャス’と‘ふじ’の無袋果、黄色品種の‘陸奥’の無袋果と有袋果について6月3日の生育初期から収穫期まで2週間ごとに果径及び体積の成長曲線を調べるとともに、時期別気温も併せて記録した。

横径と縦径の増加は各品種ともシグモイド曲線状に推移し、初期ほど増加量が多かった。体積の時期別増加はいずれの品種でも横径又は縦径のシグモイド曲線と異なる典型的なシグモイド曲線を示し、生育初期の増加は緩慢で、8月中旬が最も旺盛であった。縦径と横径が同一になる(L/D=1)時期は‘スターキング・デリシャス’、‘ふじ’及び‘陸奥’のいずれの無袋果よりも‘陸奥’の有袋果で遅かった。

幼果期から成熟期に至る平均気温の変化及び場における果実の着色をみると、6月3日ではおよそ15°Cを示し、赤色品種や黄色品種を問わずリンゴ果皮に着色が観察された。その後、夏季にかけて気温は上昇し、約24°Cを記録したが、それに伴っていずれの品種も着色はほとんど消失した。秋季にかけて気温は下降し、10月7日には再び15°Cになったが、この時期では赤色品種や有袋栽培の‘陸奥’で再び着色が観察された。

2. 6月上旬の幼果期における赤色品種(‘スターキング・デリシャス’、‘ふじ’)と黄色品種(‘陸奥’、‘ゴールデン・デリシャス’)の果皮のアントシアニンの種類と組成比を検討した。さらに‘スターキング・デリシャス’と‘ふじ’の無袋果、‘陸奥’の無袋果と三重袋使用の有袋果についてアントシアニンとクロロフィルの季節的消長を調べた。

幼果期における品種別アントシアニン色素の種類は赤色品種及び黄色品種を問わず、ペーパークロマトグラフィーのRf値の低い順にI、II、IIIの3画分が認められた。幼果期におけるこれらの構成比率をみると、

いずれの品種でも画分Iが最も多く、次いでII、IIIの順に多かった。またこれらの品種別構成比率を比較すると、主画分のIは赤色品種より黄色品種の方が高かった。‘スターキング・デリシャス’において幼果と成熟果の構成比率を比較すると、画分Iは幼果の方が高く、逆に画分IIとIIIは低かった。

品種別アントシアニンの季節的消長を調べた結果、6月上旬の幼果期から7月中旬頃にかけていずれの品種でもアントシアニンは減少した。赤色品種の‘スターキング・デリシャス’と‘ふじ’ではそれぞれ8月下旬頃と9月上旬頃より再び増加した。しかし、黄色品種の‘陸奥’の無袋果では成熟期でもほとんど増加しなかった。しかし、‘陸奥’の有袋果では9月下旬の除袋後にアントシアニンが増加した。

クロロフィルの季節的消長をみると、クロロフィルa、クロロフィルb、及びこれらの合計量はいずれもどの品種においても生育初期ほどクロロフィル量が多く、その後の夏季から成熟期にかけて減少した。‘陸奥’の有袋果と無袋果の比較ではいずれのクロロフィルも被袋直後の減少が無袋果より急激で、その後の推移は無袋果より少ない状態で経過した。

3. 赤色品種の‘スターキング・デリシャス’と‘ふじ’及び黄色品種の‘陸奥’について、6月の発育初期から収穫期まで2週間ごとに果皮及び果肉の糖質及び有機酸の季節的変動を調べた。‘陸奥’については三重袋使用の有袋果と無袋果の季節的差異も検討した。

生育中の果皮及び果肉の主要糖質はいずれの品種でも果糖、ブドウ糖及びショ糖で、他に少量のソルビトールが検出された。

いずれの品種でも生育中の季節的変化が大きい有機酸として、主要な成分は果皮ではリンゴ酸とキナ酸が見い出され、少量成分としてシトラマル酸とクエン酸が見いだされた。しかし、果肉ではこれらの成分のうち、シトラマル酸はいずれの時期でも痕跡程度に過ぎなかった。

果皮の果糖は‘陸奥’の無袋果や他の品種で9月上旬から増加した。これに対して果肉の果糖はいずれの品種でも発育初期から急激に増加した。‘陸奥’の有袋果では被袋後の6月中旬から果皮の果糖が増加し、その後はいずれの時期でも有袋果が無袋果よりも果皮の果糖が多かった。

果皮におけるブドウ糖はいずれの品種でも生育期間中漸増の傾向を示した。果肉におけるブドウ糖は6月上旬の発育初期から7月上旬にかけて増加したが、

その後はあまり変化はみられなかった。生育中におけるブドウ糖はいずれの品種の果皮及び果肉においても他の糖質よりも変化が少なかった。

ショ糖は果皮及び果肉ともいずれの品種でも発育初期から8月中旬までほとんど変化がみられなかつたが、9月以降の成熟期で著しく増加した。「陸奥」の有袋果と無袋果の比較では果皮で10月以降に、果肉で8月以降に有袋果が幾分少ない傾向にあつた。

ソルビトールは全般に果糖、ブドウ糖及びショ糖より少ないものの、時期別比較では果皮及び果肉ともいずれの品種でも発育初期と成熟後期で多かつた。特に成熟後期のソルビトールは蜜の発生しやすい「スターキング・デリシャス」と「ふじ」では蜜のほとんど発生しない「陸奥」よりも増加した。

リンゴ酸の季節的変動をみると、いずれの品種の果皮及び果肉でも生育中に増加のピークが認められた。「陸奥」の有袋果と無袋果におけるリンゴ酸の差をみると、果皮では7月中旬以降で有袋果が少なく、果肉では7月下旬から9月上旬にかけて有袋果が少ない傾向を示したもの、それ以外の時期では差が明らかでなかつた。

キナ酸の季節的変動をみると、果皮ではいずれの品種でも6月中旬の発育期で多かつたが、その後はいずれも減少した。果肉ではキナ酸はいずれの品種でも生育初期ほど多く、生育が進むにつれて著しく減少した。キナ酸の「陸奥」における有袋果と無袋果の比較では、果皮及び果肉とも被袋直後の6月中旬から7月中、下旬頃まで有袋果が少ない傾向がみられた。

果皮におけるシトラマル酸の季節的変動をみると、10月上旬以降の成熟期でいずれの品種でも増加した。特にその増加は黄色品種の「陸奥」の有袋果と無袋果よりも赤色品種の「スターキング・デリシャス」と「ふじ」で著しかつた。しかし、果肉におけるシトラマル酸はいずれの品種でも痕跡程度で、時期別変動はほとんど認められなかつた。

クエン酸の季節的変動を調べた結果、いずれの品種の果皮及び果肉とも生育中に増加のピークが認められた。「陸奥」の有袋果と無袋果の比較では果皮で7月上旬以降特異的に有袋果が無袋果より多かつたのに対して果肉では明らかな差異は認められなかつた。

4. 鉢植えの12年生「スターキングデリシャス」を供試し、人工気象室を利用して9月2日から10月12日まで昼夜の気温較差がある場合と無い場合の比較を次の4処理区、すなわち低温変温区（最低気温10°C～最高気温20°C）及び低温恒温区（15°C昼夜一定）、高温変温区（最低気温20°C～最高気温30°C）及び高温恒温区（25°C昼夜一定）を設定し、果実のアントシアニン量、糖

質、シトラマル酸及び蜜の発生に着目しながら影響を調べた。

アントシアニン量は、低温の変温区及び恒温区とも採取時期が遅くなるにつれて増加したが、両区の間には差がほとんどみられなかつた。また、高温の変温区及び恒温区ではほとんどアントシアニンが増加しなかつた。

果皮中の糖質をみると、低温の両区とも採取時期が遅くなるにつれてショ糖及びソルビトールの増加がみられたが、両区の間には大きな差がみられなかつた。高温では両区ともブドウ糖の増加がみられたが、両区の間には大きな差はみられなかつた。果肉中の糖質の変化はほとんど果皮の場合と類似の傾向を示した。

果皮におけるシトラマル酸は低温の両区とも採取時期が遅くなるにつれて増加したが、両区の間には差がみられなかつた。高温では両区ともあまり増加せず、しかも両区の間には差がみられなかつた。果肉中では採取時期が遅くなつても痕跡程度のシトラマル酸が検出されるに過ぎず、各処理区間の差はほとんどみられなかつた。

果肉の蜜発生をみると、低温の両区とも後半の採取時期で100%の発生率を示し、しかも蜜の発生程度も同程度であった。高温の両区では全く発生がみられなかつた。

以上の結果から、リンゴの成熟過程においては昼夜の気温較差よりはむしろ気温の高低そのものが大きく影響していることが推察された。

5. 鉢植えの13年生「スターキング・デリシャス」を供試し、人工気象室を利用して8月30日から10月9日まで10°C、15°C、20°C、25°Cの温度区を設定し、果実に対する温度の高低の影響を特定した。

アントシアニン量は処理時期の早い未熟な時期では低温ほど増加した。しかし、処理時期が遅く、成熟が進んだ時期では15°Cで最も多く、次いで10°C、20°C、25°Cの順に多かつた。

果皮におけるシトラマル酸の温度別変化の比較では、採取時期が遅くなるにつれて低温ほど増加した。

果皮のショ糖は調査時期全体を通じて15°Cが最も多く、次いで10°C、20°C、25°Cの順に多かつた。この増加の順序は採取時期後半における果皮のアントシアニン量の増加の順と一致した。

果皮のブドウ糖は、いずれの時期でも25°Cが最も多く、次いで20°C、10°C、15°Cの順に多かつた。この順序は全時期を通じてショ糖と全く逆の関係にあつた。

果皮のソルビトールは後半の採取時期で15°Cが最も増加し、次いで10°C、20°C、25°Cの順に増加した。この順はショ糖の場合と同様で、ブドウ糖の場合と逆の

関係にあった。

果皮の果糖は温度処理間の差が明らかでなかった。一方、果肉におけるこれらの可溶性糖質に対する温度別影響は果皮の場合と概ね似ていた。

蜜の発生は低温の10°Cと15°Cでみられ、蜜の発生程度は前者の方が後者より多い傾向がみられた。しかし、20°C及び25°Cでは全く発生しなかった。

以上の結果から、「スターキング・デリシャス」では15°C以下の気温がアントシアニン、シトラマル酸、ショ糖及びソルビトールの増加のみならず、蜜発生をも促すことが明らかとなった。

6. 着色初期から後期にかけてリンゴの果皮における有機酸及び糖質を時期別に分析し、赤色品種（4品種）と黄色品種（2品種）の成分的な変化を比較した。さらに、その相違する成分についてリンゴ果皮の円形切片を用いてアントシアニンの生成に対する影響を調べた。

果皮における主要糖質のブドウ糖、果糖、ソルビトール及びショ糖の採取時期別変化をみると、赤色品種及び黄色品種とも採取時期が遅くなるにつれてショ糖が著しく増加した。しかし、いずれの糖質の変化についても赤色品種と黄色品種の間には差がみられなかつた。

果皮における主要有機酸のリンゴ酸とキナ酸は採取時期が遅くなるにつれて減少した。しかし、その変化については赤色品種と黄色品種の間に差がみられなかつた。

他の有機酸について着色時期別に赤色品種と黄色品種の成分的な相違を検索したところ、シトラマル酸の存在が確認された。この有機酸は採取時期が遅くなり、赤色品種の着色が進んだ時期になると、著しく増加した。一方、黄色品種では若干の赤色が観察された時期になってもこの有機酸はあまり増加せず、わずかに痕跡程度検出されるに過ぎなかつた。

市販のシトラマル酸（Na塩）を供試し、赤色品種（5品種）と黄色品種（2品種）を用いてこの有機酸のアントシアニンの増加に対する影響を調べたが、全ての品種でアントシアニンの増加が確認された。

これらの結果から、シトラマル酸はリンゴのアントシアニンの増加に関与することが明らかにされた。

7. 黄色品種の「陸奥」及び「ゴールデン・デリシャス」を供試し、有袋果と無袋果のアントシアニン生成量の差異を比較した。また、8月下旬から10月中旬の成熟期にかけて有袋果と無袋果の果皮における糖質及び有機酸の成分的な相違を検索するとともに、さらに、その相違のみられた物質のアントシアニン生成に及ぼす

影響を果皮切片を用いて検討した。

ほ場実験の結果、両品種とも有袋果は無袋果よりもアントシアニン生成量が増加した。

両品種の有袋果及び無袋果とも果皮における可溶性の主要糖質はブドウ糖、果糖、ソルビトール及びショ糖である。これらの糖質について有袋果と無袋果における採取時期別相違をみると、いずれの採取時期でも両品種の有袋果は無袋果より果糖が多くなつた。しかし、他の糖質はあまり差がみられなかつた。

果皮における主要有機酸はリンゴ酸とキナ酸で、それらは有袋果及び無袋果とも採取時期が遅くなるにつれて減少した。しかし、両品種とも有袋果と無袋果との間に量的な相違はみられなかつた。

他の有機酸についても採取時期別に有袋果と無袋果の成分的な相違を検索したところ、クエン酸の量的差異が確認された。この有機酸は両品種ともいずれの採取時期でも有袋果が無袋果より多かつた。特にその差は採取時期の早い8月下旬から9月下旬の未熟果で大きかつたが、熟期の進んだ10月中旬ではその差は縮小した。

市販の果糖とクエン酸（Na塩）を供試し、それらが果皮のアントシアニン生成に対する影響を検討した。その結果、果糖は両品種の有袋果及び無袋果ともアントシアニンの生成増加に対する影響はみられなかつた。一方、クエン酸は両品種とも有袋果のみでアントシアニンの生成量を増加したが、無袋果ではその効果がみられなかつた。

これらの結果から、クエン酸は前述のような黄色品種の有袋果のみでアントシアニンの生成増加に何らかの関連があるものと推察された。

8. 収穫時期におけるリンゴ「ジョナゴールド」果皮の油状性物質を明らかにするために、未熟期から成熟期にかけて常温で液状の不飽和脂肪酸に着目して果皮の脂質を分析した。

収穫時期が遅くなると果皮における脂質の種類及び量ともに増加した。最も遅い収穫時期における主な脂質として17種類の脂肪族化合物が同定された。これらの脂質の中で、常温で液状の物質はoleic acidとlinoleic acidが存在する。

未熟果で未検出又は痕跡程度で、その後の成熟果で増加した脂質はpalmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid及びtriacontaneであった。また、不飽和脂肪酸のうち、oleic acidはlinoleic acidより遅れて果皮に出現した。

果皮の油状性の発生と消長が一致し、しかも常温で液状の脂質はlinoleic acidである。

油状性が発現していない「ジョナゴールド」果皮に

市販の linoleic acid を塗布したところ、果皮のろう質物が溶解され、自然発生の油状性と良く似た油状現象が現れた。

以上の結果から、「ジョナゴールド」果皮の油状性を示す原因物質として linoleic acid と oleic acid が推察された。

9. 「陸奥」を供試し、貯蔵中における有袋果と無袋果のやけの発生を比較した。また、有袋果と無袋果の貯蔵中における果皮の揮発成分の相違を検索し、さらにその相違する成分についてリンゴ果皮に及ぼす影響を検討した。

有袋果は無袋果より貯蔵やけが少なかった。貯蔵中における果皮の主な揮発成分の同定を行ったところ、有袋果と無袋果に共通して65種類の成分が同定され、両者の間に成分的な差異はみられなかった。

貯蔵期間中で無袋果より有袋果で特異的に少ない成分に着目し、両者における成分の構成比率を検索した結果、*trans*-2-hexenal の差異が最も大きく、次いで n-butyl acetate の差異が大きかった。

貯蔵やけの原因物質として考えられている(*E,E*)- α -farnesene についても有袋果と無袋果の構成比率の比較をしたが、差異はみられなかった。

市販の *trans*-2-hexenal, n-butyl acetate 及び farnesene (異性体含有) を貯蔵果実に添加処理し、果皮に及ぼす影響を検討した。その結果、*trans*-2-hexenal は最も低濃度で貯蔵やけ様症状を呈し、n-butyl acetate はこれに次ぐ濃度で発生した。しかし、farnesene 処理では全く発生しなかった。

C_6 -アルデヒドとその C_6 -アルコールの貯蔵やけ様症状に及ぼす影響の差異を比較した結果、*trans*-2-hexenal は *trans*-2-hexenol より、また n-hexanal は n-hexanol より低濃度で貯蔵やけ様症状が発現した。

貯蔵やけ様症状に及ぼす linolenic acid (*trans*-2-hexenal の前駆物質) と linoleic acid (n-hexanal の前駆物質) の影響の差異を比較した。空気の存在下では linolenic acid と linoleic acid の両方で貯蔵やけ様症状が発生した。両者の比較では linolenic acid が linoleic acid よりその症状が早く発現し、褐変程度も前者が著しかった。窒素ガス中では貯蔵やけ様症状が linolenic acid 処理で特に著しく減少し、次いで linoleic acid 処理でもその傾向がみられた。

これらの結果から、「陸奥」の有袋果における貯蔵やけの減少に *trans*-2-hexenal や n-butyl acetate の減少が要因の一つとして関与している可能性が示唆された。

10. 貯蔵初期から「北斗」果皮の陽向面側に生ずる褐変現象（俗称、「陽向面やけ」）について有袋果と無袋果の比較を行った。また、収穫時と貯蔵中の両者の果皮における揮発成分の相違を検索するとともに、相違する成分及びその関連物質の果皮に及ぼす影響を検討した。

有袋果は無袋果より陽向面やけが減少した。有袋果と無袋果の主要揮発成分の同定を行ったところ、両者に共通して50種類の成分が同定された。

無袋果より有袋果で少ない成分に着目し、両者における含有量の差異を比較したところ、*trans*-2-hexenal の差が最も大きく、次いで 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, *trans*-3-hexenol, n-hexyl propionate, n-amyl acetate の順に差がみられた。

差がみられた成分の市販品を供試し、果皮に及ぼす影響を検討した結果、*trans*-2-hexenal と n-hexanal の両 C_6 -アルデヒド処理が最も低濃度で陽向面やけ様症状を発現し、次いで n-amyl acetate, n-hexyl propionate, 2-methyl-butan-1-ol の順に発現した。n-propanol, *trans*-3-hexenol 及び貯蔵やけの関連物質として知られている farnesene (異性体含有) 処理では陽向面やけ様症状は発生しなかった。

検出された C_6 -アルデヒドとその C_6 -アルコールの果皮に及ぼす影響を検討したところ、*trans*-2-hexenal は *trans*-2-hexenol より、また n-hexanal は n-hexanol より低濃度で陽向面やけ様症状が発現した。

trans-2-hexenal と n-hexanal のそれぞれの前駆物質、linolenic acid と linoleic acid の果皮に及ぼす影響を調べた結果、両者とも陽向面やけ様症状を発現した。この障害は linoleic acid より linolenic acid で早く、しかもひどく現れた。また、窒素置換状態では両不飽和脂肪酸処理とも空気中より障害が著しく抑制された。

これらの結果から、「北斗」の有袋果における陽向面やけの減少に linolenic acid から *trans*-2-hexenal への代謝が主要な要因の一つとして関与している可能性が示唆された。

引 文 献

- 秋田果試編. 1994. 収穫時期別果実品質と貯蔵性. 秋田果試業務報告. p. 99.
- Anet, E. F. L. J. 1969. Autoxidation of α -farnesene. Aust. J. Chem. 22 : 2403-2410.
- 青森県りんご課編. 1987. 収穫と貯蔵. 昭和62年りんご指導要項. p. 208-217.
- 青森りんご試編. 1981. 青森県りんご試験場50年史. p. 256.
- 青森りんご試編. 1987. 果実用袋の有無及び種類と貯蔵性. 青森りんご試業務年報. p. 138-139.
- 青森りんご試編. 1990. 北斗の有袋・無袋別及び収穫時期別陽向面やけの発生調査. 青森りんご試業務年報. p. 106.
- 青森りんご試編. 1993. 北斗の貯蔵やけに対する薬剤の影響. 青森りんご試業務年報. p. 41.
- 青森りんご試編. 1994. 収穫時期と貯蔵後の品質. 青森りんご試業務年報. p. 65.
- 荒川 修. 1988. リンゴ数品種の着色特性:袋掛け及び光質の違いが成熟段階におけるアントシアニン生成の変化に及ぼす影響. 園学雑. 57 : 373-380.
- Arakawa, O. 1991. Effect of temperature on anthocyanin accumulation in apple fruit as affected by cultivar, stage of fruit ripening and bagging. J. Hort. Sci. 66(6) : 763-768.
- 荒川 修・堀 裕・尾形亮輔. 1984. リンゴ果実の着色におけるクロロフィル含量とアントシアニン生成との関係. 園学要旨. 昭59東北支部 : 17-18.
- Arakawa, O., Y. Hori and R. Ogata. 1986. Characteristics of color development and relationship between anthocyanin synthesis and phenylalanine ammonia-lyase activity in 'Starking Delicious', 'Fuji' and 'Mutsu' apple fruits. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 54 : 424-430.
- Baker, E. A. and J. T. Martin. 1963. Cutin of plant cuticles. Nature. 199 : 1268-1270.
- Barden, C. L. and W. J. Bramlage. 1994a. Separating the effects of low temperature, ripening, and light on loss of scald susceptibility in apples before harvest. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 119 : 54-58.
- Barden, C. L. and W. J. Bramlage. 1994b. Accumulation of antioxidants in apple peel as related to preharvest factors and superficial scald susceptibility of the fruit. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 119 : 264-269.
- Buren, J. V. 1970. Fruit phenolics. p.269-304. In : Hulme, A. C. The biochemistry of fruits and their products. Academic Press, London and New York.
- Chibnall, A. C., S. H. Piper, A. Pollard, J. A. B. Smith and E. F. Williams. 1931. The wax constituents of the apple cuticle. Biochem. J. 25 : 2095-2110.
- Curry, E. A. 1997. Temperature for optimum anthocyanin accumulation in apple tissue. J. Hort. Sci. 72(5) : 723-729.
- Diener, -H. -A. and W. D. Naumann. 1981. Influence of day and night temperatures on anthocyanins synthesis in apple peel. Gartenbauwissenschaft. 46(3) : 125-132.
- Du, Z., and W. J. Bramlage. 1993. A modified hypothesis on the role of conjugated trienes in superficial scald development on stored apples. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 118 : 807-813.
- Faragher, J. D. 1983. Temperature regulation of anthocyanin accumulation in apple skin. J. Exp. Bot. 34(147) : 1291-1298.
- Faust, M. 1965a. Physiology of anthocyanin development in McIntosh apple. I. Participation of pentose phosphate pathway in anthocyanin development. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 87 : 1-9.
- Faust, M. 1965b. Physiology of anthocyanin development in McIntosh apple. II. Relationship between protein synthesis and anthocyanin development. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 87 : 10-20.
- Fonda, H. N., J. K. Fellman, X. Fan and J. P. Mattheis. 1997. Reaction of apple skin following UV exposure. Hort. Sci. 32(3) : 535-536.
- 福田博之. 1989. リンゴのミツ症状. 化学と生物. 27(5) : 340-344.
- Grant, C. R. and T. ap Rees. 1981. Sorbitol metabolism by apple seedlings. Phytochemistry. 20 : 1505-1511.
- 畠中顯和. 1976. 青葉アルコールをめぐって (1). 化学と生物. 14 : 788-793.
- 畠中顯和. 1977. 青葉アルコールをめぐって (2). 化学と生物. 15 : 39-47.
- 畠中顯和. 1981. 植物起源の香気発現の機構. 有機合成化学. 39 : 142-153.
- 畠中顯和・梶原忠彦・関谷次郎. 1983. 青葉アルコールの生合成不飽和脂肪酸へのO₂添加反応に於ける立体特異性の周辺. 香料・テルペン及び精油化学に関する討論会講演要旨集. p. 23-25.

- 服部静夫・下郡山正巳. 1968. 生体色素. p. 50-88. 朝倉書店. 東京.
- Huelin, F. E. and I. M. Coggiola. 1968. Superficial scald, a functional disorder of stored apples. IV Effect of variety, maturity, oiled wraps and diphenylamine on the concentration of α -farnesene in the fruit. *J. Sci. Food Agri.* 19 : 297-301.
- Huelin, F. E. and I. M. Coggiola. 1970a. Superficial scald, a functional disorder of stored apples. V Oxidation of α -farnesene and its inhibition by diphenylamine. *J. Sci. Food Agri.* 21 : 44-48.
- Huelin, F. E. and I. M. Coggiola. 1970b. Superficial scald, a functional disorder of stored apples. VII Effect of applied α -farnesene, temperature and diphenylamine on scald and the concentration and oxidation of α -farnesene in the fruit. *J. Sci. Food Agri.* 21 : 584-589.
- Ichiki, S. and H. Yamaya. 1982. Sorbitol in tracheal sap of dormant apple shoots as related to cold hardiness. Ed. P. H. Li and A. Sakai. Plant cold hardiness and freezing stress. Volume 2. p. 181-187. New York, London, Tokyo.
- 飯野久栄・大和田隆夫・小沢百合子・山下市二. 1981. 果実類の糖および酸含量と嗜好に関する研究. (第1報) リンゴについて. *食総研報.* 38 : 62-66.
- 今堀和友・山川民夫監修. 1984. 生化学辞典. 東京化学同人. 東京.
- 石川祐子・大宮あけみ・垣内典夫・樋村芳記・吉岡博人・金子勝芳. 1994. 1991年台風19号による落下リンゴ果汁の香気成分特性. *日食工誌.* 41 : 129-134.
- 石本 真. 1971. Metabolic maps. p. 66-67. 共立出版. 東京.
- 岩田有三・佐々木義幸・折口和範・小島 炳. 1973. 食品中の糖および糖アルコールの定量. *日食工誌.* 20 : 60-65.
- 神戸和猛登. 1976. 収穫と貯蔵. p. 135-144. 今喜代治・川島東洋一編. リンゴ無袋栽培技術. 誠文堂新光社. 東京.
- 菊池卓郎. 1964. リンゴ果実の着色と袋掛けの効果に関する品種間差異について. 弘大農報. No. 10 : 89-99.
- Knapp, D. R. 1979. Handbook of analytical derivatization reactions. p. 214-215. Wiley-Interscience, New York.
- Knee, M. 1972. Anthocyanin, carotenoid, and chlorophyll changes in the peel of Cox's Orange Pipin apples during ripening of and off the tree. *J. Exp. Bot.* 23(74) : 184-196.
- 近藤 悟. 1992. リンゴ果実の各種糖類及びアスコルビン酸含量に及ぼす環境要因の影響. *日食工誌.* 39 : 1112-1118.
- 香月裕彦・田口正明. 1980. 有機酸の代謝. p. 96-102. 日本生化学会編. 代謝マップ—経路と調節—. 日本生化学会. 東京化学同人.
- 久保康隆・平 智・石尾慎史・杉浦 明・苦名 孝. 1988. 西南暖地におけるリンゴ数品種の着色—とくにアントシアニン生成と PAL 活性、エチレン生成との関連について—. 園学雑. 57(2) : 191-199.
- 工藤和典・樋村芳記・福田博之・西山保直. 1983. ふじの収穫前樹上凍結果の品質・貯蔵性について. 園学要旨. 昭58東北支部 : 33-34.
- 工藤亜義. 1984. 収穫と貯蔵. p. 201-239. 津川 力編著. りんご栽培技術. 養賢堂. 東京.
- 工藤亜義・小原信実・工藤仁郎. 1991. リンゴ‘王林’の普通冷蔵における貯蔵性及びやけ病の抑制. 青森りんご試報. No. 27 : 125-152
- Lurie, S., J. D. Klein and R. B. Arie. 1991. Prestorage heat treatment delays development of superficial scald on 'Granny Smith' apples. *HortSci.* 26 : 166-167.
- Lüttge, U. 1988. Day-night changes of citric acid levels in crassulacean acid metabolism: phenomenon and ecophysiological significance. *Plant, Cell and Environment.* 11 : 445-451.
- Markley, K. S., S. B. Hendricks and C. E. Sando. 1932. Further studies on the wax like coating of apples. *J. Biol. Chem.* 98 : 103-107.
- Mattheis, J. 1996. Maturity and storage of Fuji in Washington State. *Good Fruit Grower.* 47(16) : 53-54.
- Mattheis, J. P. 1997. Identification of factors contributing to Fuji stain. Project No. 5350-43000-002-07T. CRIS/USDA.
- Mazliak, P. 1970. Lipids. p. 209-238. In : A. C. Hulme. The biochemistry of fruits and their products. Academic Press, London and New York.
- Meigh, D. F. 1970. Apple Scald. p. 555-569. In : A. C. Hulme. The biochemistry of fruits and their products. Academic Press. London and New York.
- Meigh, D. F. and A. A. E. Filmer. 1969. Natural skin coating of the apple and its influence of scald in storage. III α -Farnesene. *J. Sci. Food Agri.* 20 : 139-143.
- 中川昌一. 1988a. 果樹園芸原論. p. 236-249. 養賢堂.

- 中川昌一. 1988b. 果樹園芸原論. p. 250-277. 養賢堂.
- 野呂昭司. 1993. 果実の収穫後生理と品質. 2 リンゴの栽培管理と品質. 園学シンポ要旨. 平5秋: 196-212.
- 野呂昭司・齋藤貞昭・工藤亞義. 1995. 摘葉がリンゴの品質に及ぼす影響. 園学要旨. 平7東北支部: 11-12.
- 野呂昭司・斎藤貞昭・三上敏弘. 1972. リンゴ果実における内部かっ変の要因に関する研究（第2報）収穫期における蜜症状の分析とその成因について. 園学要旨. 昭47秋: 374-375.
- 小原信実. 1985. 気象条件とリンゴ果実の生育および成熟—青森県における状況一. 農および園. 60(8): 57-62.
- 岡本辰夫. 1958. りんごヤケ病に関する研究（第1報）揮発性物質によるヤケ病の人工発生. 弘大農報. No.4: 47-50.
- 奥瀬一郎・直木 哲. 1975. リンゴ枝梢樹皮のアントシアニンに関する研究. 弘大農報. No.24: 56-64.
- Okuse, I. and K. Ryugo. 1981. Compositional changes in the developing 'Hayward' kiwi fruit in California. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 106(1): 73-76.
- 大場誠司・菊地秀喜・千葉佳朗・佐藤 寛. 1996. 摘葉時期がリンゴ‘ふじ’の樹体生育と果実品質に及ぼす影響. 園学雑65別 2: 134-135.
- Recasens, D. I., S. Recasens and M. Mlina. 1983. Influence of low temperatures on anthocyanin synthesis in red apple varieties. Primer Congreso Nacional, II. p.605-613.
- Rowan, D. D., J. M. Allen, S. Fielder, J. A. Spicer and M. A. Brimble. 1995. Identification of conjugated triene oxidation products of α -farnesene in apple skin. J. Agric. Food Chem. 43: 2040-2045.
- 齋藤 寛. 1995. リンゴ樹体生長、収量及び果実品質に及ぼす窒素多肥の影響. 弘大農報. 58: 198-314.
- Sando, C. E. 1923. Constituents of the wax-like coating on the surface of the apple. J. Biol. Chem. 56: 457-468.
- 佐藤吉昭. 1991. 太陽光線と皮膚. p. 3-16. 佐藤吉昭編著. 光線過敏症. 金原出版. 東京.
- Sekiya, J., H. Kamiuchi and A. Hatanaka. 1982. Lipoxygenase, hydroperoxide lyase and volatile C₆-aldehyde formation from C₁₈-fatty acid during development of *Phaseolus vulgaris* L. Plant & Cell Physiol. 23: 631-638.
- Sennello, L. T. 1971. Gas chromatographic determination of fructose and glucose in syrups. J. Chromatog. 56: 121-125.
- 清水 碩. 1980. クロロフィル. 林 孝三編. 植物色素. p. 229-238. 養賢堂. 東京.
- Shutak, V. G. and J. T. Kitghin. 1966. Effect of time of harvest and apple color on storage scald. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 88: 89-93.
- Smock, R. M. 1966. Laboratory studies of anthocyanin development in McIntosh apples. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 88: 80-88.
- Sun, B. H. and F. J. Francis. 1967. Apple anthocyanins: Identification of cyanidin-7-arabinoside. J. Food Sci. 32: 647-649.
- 苦名 孝. 1970. 果実の生理. p. 164-165. 養賢堂. 東京.
- Timberlake, C. F. and P. Bridle. 1971. The anthocyanins of apples and pears: the occurrence of acyl derivatives.
- Tomana, T. 1983. The effects of environmental temperatures of fruit maturation. J. Korean Soc. Hort. Sci. 24: 276-288.
- 苦名 孝・山田 寿. 1988. 栽培地の異なるリンゴ果実における成熟期の糖組成の変化. 園学雑. 57: 178-183.
- Ulrich, R. 1970. Organic acids. p.89-118. In: Hulme, A. C. The biochemistry of fruits and their products. Academic Press, London and New York.
- Warner, G. 1994. Skin browning of Fuji confounds researchers. Good Fruit Grower. 45(5): 25.
- Westwood, M. N. 1978. Temperature-zone pomology. p.199-201. W. H. Freeman and Company. San Francisco.
- Williams, M. W. 1966. Relationship of sugars and sorbitol to water core in apples. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 88: 67-75.
- Williams, M. W. and H. D. Billingsley. 1973. Watercore development in apple fruits as related to sorbitol levels in the tree sap and to minimum temperatures. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 98(2): 205-207.
- 山田 寿・浜本 清・杉浦 明・苦名 孝. 1988. リンゴ果実の成熟に及ぼす果実温度の影響. 園学雑. 57: 173-177.
- Yamada, H., H. Ohmura, C. Arai and M. Terui. 1994. Effect of preharvest fruit temperature on ripening, sugars, and watercore occurrence in apples. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 119(6): 1208-1214.
- 山木昭平. 1992. IVニホンナシ果実の成熟における生理・生化学. 園学シンポ要旨. 平4秋: 36-46.
- Yamaki, S. and K. Ishikawa. 1986. Roles of four sorbitol related enzymes and invertase in the seasonal alteration of sugar metabolism in apple tissue. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 111: 134-137.
- 山下市二・田村太郎・吉川誠次・島本富明・松本明芳. 1974. 果実中の揮発性および不揮発性有機酸のガスクロマトグラフィーによる定量. 農化. 48: 151-154.

Studies on Coloring and Skin Disorders on Apples

Shoji Noro

Keywords : apples, bagging, coloring, temperatures, watercore, skin disorders, greasiness, scald, stain, anthocyanins, chlorophylls, sugars, organic acids, lipids, volatiles

Summary

Seasonal changes in levels of anthocyanin, chlorophyll and fruit size were investigated in red and yellow colored apple cultivars mainly noting color development. Seasonal changes in sugars and organic acids were also studied in the skin and the flesh in relation to development of anthocyanin. Effects of controlled temperatures on the development of anthocyanin, sugars, organic acids and watercore were studied during fruit maturation.

Furthermore, apple skin disorders i.e. greasiness in 'Jonagold' apples at harvest time, superficial scald in 'Mutsu' apples and stain in 'Hokuto' apples during storage were studied to determine the causes of the phenomena. The results are summarized as follows.

1. Diameter, length and volume of apple fruits were recorded every two weeks from 3 June to respective harvest time in red colored (unbagged Starking Delicious and Fuji fruits) and yellow colored (bagged with triple paper bags and unbagged Mutsu fruits) apple cultivars. The bagging method is as follows; young 'Mutsu' fruits were covered individually with commercial triple paper bags for shading from 10 June to late September, according to the usual way in Aomori Prefecture. The outer and middle bags were removed on 28 Sep. and the inner bag was removed after four days.

The shapes of sigmoid curves that showed fruit growth were different with the growth parameters. The growth curves by fruit diameter and length showed single sigmoides that increased remarkably at early stages of the growth in all cultivars. The growth curves by volume showed typical single sigmoides that increased slowly at early stages of the growth in all cultivars. The time when a fruit length became the same as the diameter ($L/D=1$) delayed in bagged fruit than in unbagged ones.

Mean temperature every two weeks was recorded at the same time. In early June, temperature of about 15°C was recorded, and coloring was observed in all cultivars regardless of red or yellow colored apple cultivars at this time. After that, the temperature increased until late summer, and reached about 24°C. Accompanied by the temperature, coloring disappeared almost in all cultivars. From late summer to autumn, the temperature decreased and reached about 15°C again. At this time, coloring was observed in the red colored cultivars and the bagged yellow colored cv. Mutsu right after removing the inner bag.

2. Three separated bands of anthocyanins and the quantitative ratios of them were investigated in red colored apple cultivars (Starking Delicious and Fuji) and yellow colored apple cultivars (Mutsu and Golden Delicious) at early stages of the fruit growth in early June.

Three separated bands of a major component (I) and more mobile minor bands (II and III) on paper chromatography were found in the skins regardless of red or yellow colored cultivars. On comparison of the ratios of their bands, I was the greatest, followed by II and III, in that order in all cultivars. Comparison in the ratios of their bands between red and yellow colored cultivars showed that I was greater in the yellow colored cultivars than in the red colored cultivars. In 'Starking Delicious', the ratios of their bands between young fruit at the early stage of growth in June and ripe ones at harvest time were compared; the ratio of I was greater in young fruit than in ripe ones, and the ratios of II and III were smaller in young fruit than in ripe ones.

Furthermore, seasonal changes in anthocyanin and chlorophyll levels were studied in red colored cultivars (unbagged Starking Delicious and Fuji fruits) and yellow colored cultivar (bagged with triple paper bags and unbagged

Mutsu fruits ; the bagging method is the same as 1).

The anthocyanin level decreased from early June to mid July in all cultivars. In red colored cvs Starking Delicious and Fuji, the anthocyanin level increased respectively from late August and early September. In bagged 'Mutsu' fruit, the anthocyanin level increased right after removing inner bag in early October, whereas in unbagged ones, anthocyanin level hardly increased.

Seasonal changes in chlorophyll contents were investigated, and at the early stages of growth, all of the chlorophyll a, chlorophyll b and the total (chlorophyll a + chlorophyll b) were great. However, all of them decreased gradually after that until harvest time. On comparison of chlorophyll levels between bagged and unbagged 'Mutsu' fruits, all of the chlorophyll levels decreased more remarkably in bagged fruit than unbagged ones right after bagging in June. The difference between bagged and unbagged fruits was found until the harvest time.

3. Seasonal changes in sugars and organic acids in skin and flesh were studied every two weeks using red colored apple cvs Starking Delicious and Fuji and Yellow colored apple cv. Mutsu from the beginning of growth in early June to respective harvest time in late October or early November. As for 'Mutsu', differences in seasonal changes in those between bagged with triple paper bags and unbagged fruits were also investigated. The bagging method is the same as 1.

Main sugars in skin and flesh during the growth were fructose, glucose and sucrose, and minor sugar was sorbitol (sugar alcohol) in any cultivars.

Fructose contents in skin in unbagged 'Mutsu' and other cultivars increased from early September. However, in bagged 'Mutsu' fruit skin, the fructose content increased after bagging in mid June, and the content was greater in bagged fruit than in unbagged ones after that at any time. On the other hand, fructose contents in flesh increased remarkably from the beginning of the growth in all cultivars. In flesh, no difference was found in fructose content between bagged and unbagged 'Mutsu' fruits.

Glucose contents in skin increased gradually throughout the growth in all cultivars. The glucose content in flesh increased from beginning of growth in early June to early or mid July, and remained almost constant after that. Changes in glucose contents in skin and flesh during the growth were less than other sugars in all cultivars.

No change was found in sucrose content in skin and flesh from beginning of the growth in June to mid August in all cultivars, whereas it increased remarkably at the maturation period after September. Comparison in sucrose contents between bagged and unbagged 'Mutsu' fruits revealed that the content tended to be smaller in bagged fruit than in unbagged ones in skin after October, and in flesh after August.

Sorbitol content was smaller generally than fructose, glucose and sucrose contents in skin and flesh. On comparison during season, sorbitol content in both skin and flesh was greater at the early stages of growth and the later stages of ripening in all cultivars. The sorbitol content was especially greater in watercore-susceptible 'Starking Delicious' and 'Fuji' than in watercore-unsusceptible 'Mutsu' at the later stages of ripening.

Malic and quinic acids in skin and flesh in all cultivars were found as major organic acids that had seasonal changes during the growth, and citramalic and citric acids in skin were found as minor organic acids that had seasonal changes in all cultivars. Among them, a trace amount of citramalic acid in flesh was detected in any harvest time in all cultivars.

On comparison of the seasonal change in malic acid content, the peak was found in skin and flesh during the growth in all cultivars. The difference in malic acid content between bagged and unbagged 'Mutsu' fruits was compared, and the content tended to be smaller in bagged than in unbagged fruit in skin after mid July, and to be smaller in bagged ones than in unbagged ones in flesh from late July to early September. The difference was not clear in the other season.

On comparison in the seasonal change in quinic acid content, the content in skin and flesh was great at the early stage of the fruit growth in June in all cultivars, and decreased after that as the fruit grew. Comparison in quinic acid contents between bagged and unbagged 'Mutsu' fruits showed that the content tended to be smaller in bagged fruit than in unbagged ones right after bagging in mid June until mid or late July in both skin and flesh.

Citramalic acid content in skin increased after early stages of ripening in early October in all cultivars. The

increase was especially greater in red colored cvs Starking Delicious and Fuji than in yellow colored cv. Mutsu in both bagged and unbagged fruits. However, in flesh, only trace amounts of citramalic acid were detected and no change was found during the growth in all cultivars.

Seasonal change in citric acid content was investigated and the peak of the increase was found in skin and flesh during the growth. Citric acid content between bagged and unbagged 'Mutsu' fruits was compared, and the content in skin was greater in bagged fruit than in unbagged ones after early July, whereas no clear difference was found in flesh.

4. Potted, 12-year-old 'Starking Delicious' trees were grown at constant temperatures of 15 or 25°C or at alternating day/night temperatures of 20/10°C or 30/20°C during fruit maturation (2 Sep. - 12 Oct.).

The level of anthocyanin in the skin increased under the lower temperature regimes (15°C or 20/10°C) but remained at a constant low level under the higher temperature regimes. Skin and flesh sucrose contents increased under low temperatures but remained at a more-or-less constant low level under high temperatures. Glucose contents of skin and flesh increased under high temperatures and remained low at low temperatures.

Fructose contents were not affected by treatments. Only trace amounts of citramalic acid were found in the flesh but the level in the skin increased under low temperatures and remained low under high temperatures.

Watercore appeared at the later stages of ripening under low temperatures but not under high temperatures.

It is concluded that low temperatures are better for fruit ripening regardless of the difference in the temperature between day and night.

5. Potted, 13-year-old 'Starking Delicious' trees were grown at constant temperatures of 10, 15, 20 and 25°C respectively during fruit maturation (30 Aug. - 9 Oct.).

Anthocyanin levels increased as the temperatures were low at the early and unripe stages. But, in the later stages of ripening, the level of anthocyanin increased greatest at 15°C, followed by 10, 20 and 25°C, in that order. Under 25°C, the anthocyanin level remained at a constant low level.

Only trace amounts of citramalic acid were found in the flesh, but the level in the skin increased greater as the temperatures were low and the harvest was delayed.

Skin sucrose content increased greatest at 15°C, followed by 10, 20, 25°C in that order throughout the harvest time. The order of this increase coincided with the order of the increase of the anthocyanin level at later stages of ripening. Skin glucose content increased greatest at 25°C, followed by 20, 10, 15°C in that order at any harvest time. This order showed a contrary relationship with sucrose throughout the harvest time. Skin sorbitol contents increased the same as the order of the sucrose contents at the later stages of ripening. Skin fructose contents were not affected by treatments. Effects of temperatures on sugars of flesh were similar to those on skin sugars.

Watercore appeared at the later stages of ripening only under 10 and 15°C temperatures, but not under 20 and 25°C. The intensity of watercore at 10°C tended to be greater than at 15°C.

6. To study the cause of the difference in anthocyanin levels between red and yellow colored apple cultivars, sugars and organic acids from the skins of six cultivars were analyzed by GC during color development. The main sugars were glucose, fructose, sorbitol and sucrose, and the main organic acids were malic and quinic acids.

Red (Jonathan, Starking Delicious, Tsugaru and McIntosh) and yellow (Golden Delicious and Mutsu) apple cultivars showed similar increases in sucrose concentrations and decreases in malic and quinic acids during ripening. All cultivars showed only trace amounts of citramalic acid (trimethylsilyl derivative, MW 364; identified by GC-MS) initially, but the red cultivars showed a large increase in the later stages of ripening, whereas the concentration remained low in the yellow cultivars.

When citramalic acid was applied as its sodium salt under the light of a discharge lamp to discs of unripe skin which did not show any red coloration, anthocyanin content increased over that of untreated discs. The optimum concentration of the acid for anthocyanin development varied among cultivars.

7. Many apple growers in Japan use double paper bags for the yellow colored apple cv. Mutsu, to enhance red color formation and to remove ground color.

To study the cause of the red color formation, young fruits of the yellow colored apple cvs, Mutsu and Golden

Delicious, were covered individually with commercial double paper bags for shading from early June to late September, according to the usual way in Aomori Prefecture. The fruits were harvested in middle October, and anthocyanin content was measured for bagged and unbagged fruits. The anthocyanin level was greater in bagged fruits than in unbagged ones in both cultivars.

Sugars and organic acids in the apple skin of both cultivars obtained from late August to middle October were analyzed by GC after being derivatized with trimethylsilyl agents.

In both cultivars, the main sugars were glucose, fructose, sorbitol and sucrose, and the main organic acids were malic and quinic acids. Throughout the period tested, the content of fructose was much higher in bagged fruit than in unbagged ones in both cultivars. No differences were found in the other main components between bagged and unbagged fruits in either cultivar.

Compositional changes in other minor organic acids were also investigated between bagged and unbagged fruits in both cultivars, using GC and GC-MS; citric acid was identified as a component which had the most quantitative difference. A small amount of citric acid was detected before coloring, and it decreased slightly at the later stages of coloring in the unbagged fruit. However, in bagged fruit, a large amount of citric acid was detected before the stages of coloring, and it decreased remarkably at the later stages.

Commercial citric acid (sodium salt) and fructose were applied to disks of unripe skin from bagged and unbagged fruits of both yellow colored cvs Mutsu and Golden Delicious, and the disks were irradiated with the light of a discharge lamp. When citric acid was applied, the content of anthocyanin increased compared to that of the control only in the skin of the bagged fruit of both cultivars. When fructose was applied, the anthocyanin level in the skin of both cultivars did not increase, regardless of bagging treatment.

Thus, citric acid appears to be related to the development of anthocyanin only in bagged fruit of the yellow colored apple cultivars.

8. To determine the cause of a greasy phenomenon of the skin of apple cv. Jonagold, the main lipids of the skin were analyzed by GC-MS, particularly noting the unsaturated fatty acids, which were fluid at normal temperature.

As harvest was delayed, the number of components and the quantity of the lipids of the skin increased. The compositions of 17 aliphatic lipids were identified.

In the stages before ripening, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid and triacontane were scarcely detected, whereas in the stages after ripening, these lipids increased. Among them, lipids fluid at normal temperature were oleic acid and linoleic acid. Oleic acid was detected later than linoleic acid. The time of the increase in linoleic acid coincided with the appearance of greasiness of the skin.

When commercial linoleic acid was painted on skin which had not shown the greasiness, the wax of the skin was melted and the greasy phenomenon similar to the natural appearance was produced.

It was concluded that the natural greasiness of the 'Jonagold' skin was caused by linoleic and oleic acids.

9. Many Japanese apple growers use double paper bags to cover yellow colored apple cv. Mutsu to enhance red color formation during their growth.

To study the effect of the double paper bagging on superficial scald, young 'Mutsu' fruits were covered individually with commercial double paper bags from early June to late September as usual in Aomori prefecture. These fruits were harvested in late October and stored at 0°C.

Incidence of superficial scald between bagged and unbagged (control) fruits was recorded and volatiles in the apple skin were determined by GC-MS and GC during storage.

There was less scald in bagged fruit than in unbagged ones. The same 65 volatiles were identified in the skin of bagged and unbagged fruits during storage. Differences in content of volatile compounds were studied noting the compounds whose content is smaller in the skin of bagged fruit than those in unbagged ones, and the difference in *trans*-2-hexenal content was the greatest among the volatiles, followed by n-butyl acetate. No difference was found in (*E,E*)- α -farnesene content, whose oxidation products are believed to cause superficial scald.

Exposure of healthy 'Mutsu' apples to *trans*-2-hexenal, n-butyl acetate, and farnesene (mixed isomers) at 20°C for 20 hours showed that *trans*-2-hexenal induced scald-like injury at the lowest concentration; whereas n-butyl acetate produced a similar degree of injury at a higher concentration. No symptoms of scald appeared on fruits

exposed to farnesene.

Comparison in scald-like injury between C₆-aldehydes and its C₆-alcohols i.e. *trans*-2-hexenal and *trans*-2-hexenol, n-hexanal and n-hexanol, showed that the injury was greater in C₆-aldehyde than in its respective C₆-alcohol.

Application of linolenic and linoleic acids, respective precursors of *trans*-2-hexenal and n-hexanal, on 'Mutsu' apple skin at 0°C for four days induced scald-like injury in both unsaturated acids. The injury was greater in linolenic acid than in linoleic acid. However, the degree of the injury decreased in nitrogen gas.

Results suggest that shading of the apples by double paper bagging reduces concentration of *trans*-2-hexenal and n-butyl acetate, which were used in these experiments to induce scald-like injury to 'Mutsu' apples.

10. The apple cv. Hokuto is very susceptible to a new skin-browning disorder called stain during storage. To study the cause of 'Hokuto' stain, young fruits were individually covered with commercial double paper bags from early June to late September. These shaded fruits were harvested in late October and stored at 0°C for up to six months. Incidence of stain between bagged and unbagged (control) fruits during storage at 0°C was recorded and volatiles in their skins were determined by GC-MS and GC during storage.

There was less stain in bagged fruit than in unbagged ones. The same 50 volatiles were identified in the skins of bagged and unbagged fruits during storage. Differences in content of volatile compounds in the skin of bagged fruit were compared to those in unbagged fruit, noting the compositions whose contents were smaller in the skin of bagged fruit than those in unbagged ones. The difference in content of *trans*-2-hexenal was the greatest among the volatiles, followed by 2-methyl-butan-1-ol, n-hexanal, n-propanol, *trans*-3-hexenol, n-hexyl propionate and n-amyl acetate, in that order. No difference was found in (*E,E*)- α -farnesene whose oxidation products are believed to cause superficial scald.

Exposure of healthy 'Hokuto' apples to seven volatiles and farnesene (mixed isomers) at 20°C for 20 hours showed that both *trans*-2-hexenal and n-hexanal induced stain-like injury at the lowest concentration, followed by n-amyl acetate, n-hexyl propionate and 2-methyl-butan-1-ol, in that order. No symptoms of stain appeared on fruits exposed to n-propanol, *trans*-3-hexenol and farnesene.

Comparison in stain-like injury between C₆-aldehydes and its C₆-alcohols i.e. *trans*-2-hexenal and *trans*-2-hexenol, n-hexanal and n-hexanol, revealed that the injury was greater in C₆-aldehyde than in its respective C₆-alcohol.

Application of linolenic and linoleic acids, respective precursors of *trans*-2-hexenal and n-hexanal, on 'Hokuto' apple skin at 0°C for four days induced stain-like injury in both unsaturated acids. The injury was greater in linolenic acid than in linoleic acid. However, the degree of the injury decreased remarkably in nitrogen gas.

Results suggest that shading of the apples by double paper bags reduces concentration of *trans*-2-hexenal characteristically and that the shading is related to metabolism of linolenic acid to *trans*-2-hexenal, which were used in these experiments to induce stain-like injury to 'Hokuto' apples.