

エタノール発生剤利用による 渋柿の脱渋と包装貯蔵^{†1}

古田道夫* 浅野聡* 今井誠一*

Removal of Astringency and Packaging-storage of Japanese Astringent Persimmon by Using Ethanol Vapor Generator

Michio FURUTA*, Satoshi ASANO*, Seiichi IMAI*

Packaging for keeping quality of 'Hiratanenashi' persimmon fruit was examined in combination of ethanol vapor generator and packaging film.

Ethanol vapor generator continuously generated ethanol gas at 0°C, leading to deastringing of stored fruits after 55 days. A piece of this ethanol generator containing 1~3g of ethanol was used for one package of six fruits (1.03~1.07kg) and good conditions were obtained by sealing them in a package (20×28cm²) with a low-density polyethylene film (50 μm thickness). When the package was kept at 0°C under these conditions, the gas in the package contained approximately 3% of O₂ and 5% of CO₂, comparable to those optimum CA condition (O₂ 2~3%, CO₂ 5~6%). Thus the fruits could keep the value as a commercial article through 85 days.

Further, it was observed that the respiratory rate of persimmon was raised by treatment with ethanol gas.

Keywords: Japanese persimmon, Removal of astringency, Ethanol vapor generator, Polyethylene film, Modified atmosphere packaging, Optimum CA condition, Respiratory rate

渋柿「平核無」を簡便かつ品質よく貯蔵するため、市販のエタノール発生剤とフィルム包装を組み合わせた脱渋、貯蔵方法を検討した。

供試エタノール発生剤は、0°Cで持続的にエタノールガスを発生した。また、包装貯蔵果実は55日で脱渋した。このようなエタノール発生剤1個(エタノール含有量1~3g)と果実6個(1.03~1.07kg)を1包装単位とした時、その包装条件は厚さ50 μmの低密度ポリエチレンフィルムを用い、20×28cm²となるようにシールするのが適当であった。こうした条件で包装した果実を0°Cで貯蔵すると、包装内ガス組成は概ねO₂ 3%、CO₂ 5%になり、渋柿の適正CA条件(O₂ 2~3%、CO₂ 5~6%)に近似し、果実は85日近くまで商品性を保持した。

一方、エタノールガス処理により果実呼吸量の増加が見られた。

キーワード: 柿、脱渋、エタノール発生剤、ポリエチレンフィルム、MA包装、適正CA条件、呼吸量

* 新潟県食品研究所 (〒959-13 新潟県加茂市新栄町2-25) : Food Reserch Institute, Niigata Prefecture, 2-25, Shinei-cho, Kamo-shi, Niigata, 959-13

^{†1} この報文を「機能性資材の利用による果実の出荷調節技術、第3報」とする。前報(第2報)文献10)。

1. 緒言

渋柿は甘柿と異なり、収穫後に脱渋処理（渋抜き）を行うため、また冷蔵果実の出庫後の急速な軟化を防止するため、フィルム包装が必要不可欠¹⁾である。一方、脱渋処理は作業そのものが煩わしい上、通常にエタノール処理した果実は軟化の進行も早く^{1)~3)}、脱渋柿の実用貯蔵は甘柿ほど普及していないのが実状である。

このため、渋柿貯蔵の実用化を推進するには、簡便で果実軟化の抑制に優れた脱渋貯蔵法を検討する必要があると思われた。そこで、現在、加工食品の品質保持に広く使われているエタノールガス発生剤^{4)~6)}（以下、エタノール発生剤）に着目し、これを脱渋剤として果実と共にフィルム包装冷蔵する方法を検討した。併せて、エタノールガスの果実呼吸量におよぼす影響を調べ、呼吸量との関連でエタノール発生剤使用時の適正包装フィルムについて考察した。

2. 実験方法

2.1 果実及びエタノール発生剤

果実は1990年10月31日収穫の‘平核無’

で、新潟県巻町農協選果場で機械選別した165~180gの果実を入手し、試験に供した。

エタノール発生剤は、フロイント産業（株）製のアンチモールド102[®]、F1、F1.5、F3タイプを用いた。なお、当該製剤1個の公称エタノール含有量は各々1g、1.5g、3gとなっている。

2.2 フィルム及び果実の包装・貯蔵法

包装フィルムは、厚さ50 μ mの市販低密度ポリエチレン（以下、LDPE50）及び厚さ60 μ mの包装試験用低密度ポリエチレン（旧、製品科学研究所。現、物質工学工業研究所提供。以下、LDPE60）を用いた。20 $^{\circ}$ Cにおける供試フィルムのガス透過度は、Table 1の様であり、両フィルムはガス透過度が違う事を確認した。なお、ガス透過度は湯田ら⁴⁾の方法に準じてガスクロマトグラフィー法でガス濃度を測定し、作成したガス濃度変化グラフより計算して求めた。

果実の包装は、20 \times 30cm²のポリエチレン袋内に果実6個（1.03~1.07kg）を並べ、エタノール発生剤1個を同封した後、袋の開口部より2cmの所、即ち袋サイズが20 \times 28cm²となるようにシールした。なお、果実は予冷や脱渋等の前処理はせず、直接ポリエチレン

Table 1 Gas permeability of plastic films used

Film	Thickness (μ m)	Permeability at 20 $^{\circ}$ C		
		Ethanol ^(Z) (g/m ² ·24hr*)	Carbon dioxide ^(Z) (m l/m ² ·24hr·atm)	Oxygen ^(Y) (m l/m ² ·24hr·atm)
LDPE ^(X)	50	9.6	17500	—
LDPE ^(X)	60	7.5	13500	4150

(Z) Gas chromatography method, * Discrepancy of ethanol vapor pressure \approx 44mmHg

(Y) JIS-Z-1707 method, Japan polyolefin industry trade association

(X) Low density polyethylene

袋に入れた。また、包装果実は直ちに0℃貯蔵した。

2.3 調査、分析法

(1) 果実品質及び成分、呼吸量

品質調査は、冷蔵庫より取り出した果実の外観や果肉障害の有無及び渋味等を、当研究所職員5名で官能検査した後、果肉部の剥皮硬度¹⁾、可溶性タンニン含量²⁾及びエタノール含量³⁾を各々既報に準じて測定した。なお、官能検査には1回につき5袋の果実(30個)を供し、渋味が無く、また果肉部に水浸状障害が全く無い、あるいは極く軽微な果実を健全果とし、次式により商品率を計算した。即ち、商品率(%) = 健全果個数 × 100 / 調査個数、である。

果実呼吸量は、容量2.72ℓのプラスチック製容器に果実3個(523~535g)を入れて密閉し、一定時間後に容器内に蓄積した二酸化炭素(CO₂)量を測定して算出した。

この場合、呼吸量に及ぼすエタノールガスの影響を知り、包装フィルムとの関連を考察するため、果実を次の様に処理した。まず、果実3個とエタノール溶液(99.5%)を含浸させた濾紙(径12.5cm)を容器中で18時間密閉した。この後、容器の蓋を開けて果実を保存し、1日数時間だけ蓋を閉じて呼吸量を測定した。なお、容器は3個用意し、濾紙へは果実1kg当たり2.5mℓまたは1.0mℓとなる様にエタノール溶液を浸み込ませた。対照区の濾紙には水2.5mℓを浸み込ませた。また、濾紙と果実は直接接触しない様にした。

(2) ガス採取及び分析法

エタノール発生剤を密封した容器(12.1ℓ容量のデシケーター)からのガス採取は、容

器とミニポンプ(容器内空気攪拌用、柴田科学MP-2型)を連結しているゴム管部分から行った。また、呼吸量測定容器及びフィルム包装内のガスは、容器またはフィルムに直接ガスタイトシリンジ針を刺して採取した。但し、針を刺す部分には予めガスクロマトグラフィ(GC)用のシリコンチップ、あるいは三枚重ねの布製ガムテープ小切片¹⁰⁾を接着しておき、ガス採取時のガス漏れ防止を図った。採取ガスは、既報^{1) 10) 11)}のGC条件で分析した。

3. 結果及び考察

3.1 エタノール発生剤のガス放出特性

供試製剤のエタノールガス放出特性を知るため、製剤を密閉容器に入れて容器内のエタノールガス濃度変化を調べ、その結果をFig. 1に示した。

容器内のエタノールガス濃度は、20℃区において急速に高くなり、やがて飽和した。一方、0℃ではその増加はゆるやかで、増加速度は概ね20℃の1/10であった。また、この際0℃において、製剤とエタノール水溶液(38%)とで各々のガス発生速度を比較すると(両者のエタノール量は同じ)、前者は概ね48時間で、後者は5時間以内に飽和濃度に達した。

この様に、供試製剤のガス放出速度は温度が下がると遅くなり、かつエタノール水溶液よりも遥かに遅かった。

3.2 製剤のエタノール含有量と貯蔵果実の品質、成分変化

‘平核無’の脱渋に必要な十分なエタノール量

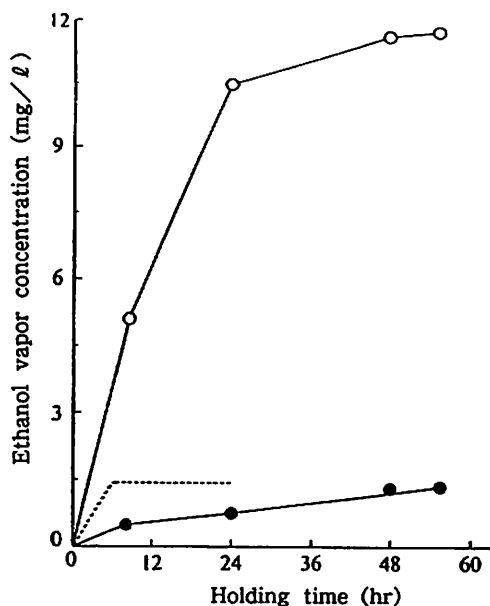


Fig. 1 Changes in ethanol vapor concentration in glass chamber with ethanol vapor generator at 20°C and 0°C
 -○- 20°C, -●- 0°C
 Control: 38% ethanol solution, at 0°C
 Glass chamber: 12.1 l
 Ethanol vapor generator: 'ANTIMOLD 102'[®], type F1.5 (FREUND SANGYO Co. Ltd.)

は、果実がその重量の0.10~0.15%^{(8) (12)}のエタノールを取り込んだ時といわれるので、1袋中の果実重量を考慮して1~3gのエタノールを含有する製剤を供試した。この際、同時にエタノール溶液添加区及び無添加区を設け、製剤区果実との品質比較を行った。

Fig. 2は、エタノール含量1g、1.5g、3gのエタノール発生剤1個、または38%エタノール水溶液5mlを果実6個(1.03~1.07kg)と共にフィルム包装して0°C貯蔵した時の果実硬度及び果実成分変化を示している。

製剤のエタノール含量が多くなる程、果実硬度は低下し、果実内エタノール含量は増し、果実中の可溶性タンニン含量は減少した。これを経時的に見ると、果実硬度と果実

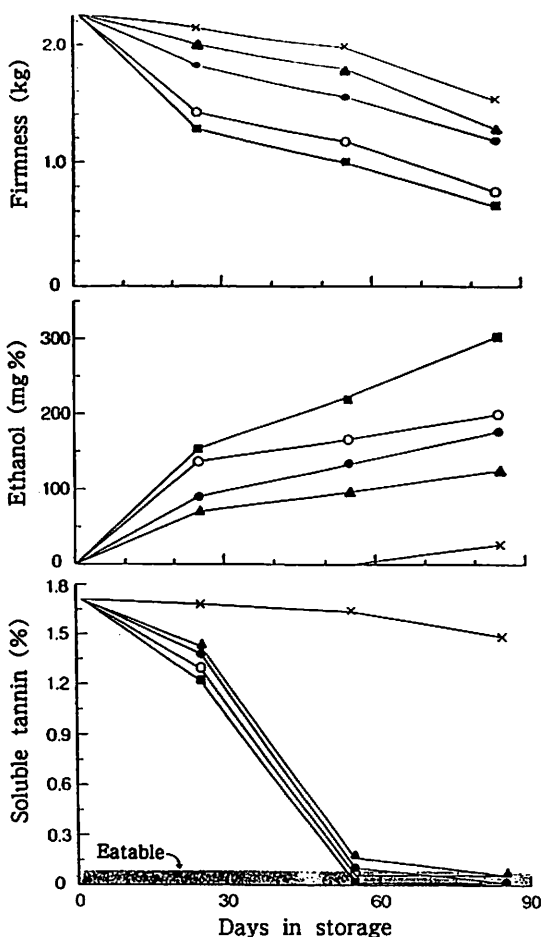


Fig. 2 Changes in firmness, ethanol and soluble tannin in Hiratanenashi fruits during storage at 0°C

- x- Control: non ethanol treatment
- Ethanol solution 38%, 5ml
- ▲- Ethanol vapor generator 'ANTIMOLD 102'[®] type F1
- Ethanol vapor generator 'ANTIMOLD 102'[®] type F1.5
- Ethanol vapor generator 'ANTIMOLD 102'[®] type F3

Six fruits (≈1kg) were packaged in LDPE 50 (20×28cm²).

Firmness: universal fruits pressure tester with a cylinder plunger 5mm in diameter.
 Soluble tannin: expressed as D-catechin.

内エタノール含量は貯蔵25日までの変化が大きく、可溶性タンニン含量は貯蔵25日から

55日にかけて変化が大きかった。また、エタノール溶液添加区の果実硬度、成分含量は各々1.5g製剤区と3g製剤区の間位であったが、エタノール無添加区の果実硬度、成分変化は非常に少なかった。

一方、官能的にはエタノール無添加区は最後まで渋かったが、貯蔵55日目では1g製剤区は少し渋く、他は脱渋していた。この、1g製剤区の果実は貯蔵85日目の調査では完全に脱渋していた。なお、外観の点で、エタノール溶液を添加した区は果実が水濡れしていたが、製剤区は濡れていなかった。

この様に、エタノール発生剤と共に包装・貯蔵した渋柿は、0℃の低温下で製剤からのエタノールガスを吸収し、製剤のエタノール含有量に応じた速さで脱渋し、軟化した。一方、市場出荷時の渋柿は脱渋と同時に果実硬度が1.2kg¹⁾以上ないと、流通過程での日持ちが悪く、商品性が劣る。従って、当該貯蔵法の実用化を図る場合、使用するエタノール発生剤は、果実の出荷時期を勘案して適量なエタノール含有製剤を選択することが重要と思われた。なお、今回の実験では貯蔵55日及び85日目は、暦日では12月26日及び1月25日になり、市場で柿の商品価値¹³⁾が最も高まる時期に相当した。

ところで、Fig. 2の果実内エタノール濃度より、1袋中の全果実(6個:1.03~1.07kg)に含まれるエタノール量を計算すると、貯蔵85日目では各区分とも袋内に挿入した製剤のエタノール量よりも果実中のエタノール量が多くなった。これは、果実が脱渋・軟化するにつれ、果実自体がエタノールを生成する現象⁹⁾に起因すると思われた。

3.3 適正包装フィルム

渋柿の従来貯蔵法¹⁾は、まず果実を室温で脱渋処理し、次に改めて果実を包装して冷蔵する。これに対して、当該貯蔵法は果実の包装・冷蔵が先で、脱渋処理は果実の貯蔵と平行して行われる形になる。そこで、処理手順が当該法になった時、包装フィルムは従来と同じで良いか否か検討した。この場合、フィルムは従来法で適正とされたLDPE60と、これよりガス透過度がやや高い(Table 1)市販のLDPE50とで比較したが、後者については前回¹⁾及び室温(16~17℃)包装貯蔵成績¹⁴⁾などから推測し、概ね妥当と考え供試した。また、包装形態などは前回¹⁾と同じにした。

Table 2は、果実6個(1.03~1.07kg)をエタノール含有量1.5gのエタノール発生剤1個と共にLDPE50、LDPE60で包装して0℃貯蔵した時の果実品質であり、Fig. 3は貯蔵中の包装内ガス組成変化を示している。

果実の脱渋速度及び硬度は、フィルム間で大差なかったが、障害果の発生率にかなり違いがあり、LDPE50区では少なく、LDPE60区で多く発生し、結果的に後者は前者より商品率が低下した(Table 2)。この際に見られた障害果は、果肉の一部が水浸状になり軟化するもので、CA貯蔵柿のCO₂過剰障害果¹⁵⁾に類似していた。

一方、貯蔵中の包装内ガス組成変化を見ると(Fig. 3)、LDPE50区は概ねO₂4%、CO₂5%で平衡化し、LDPE60区はO₂2%、CO₂8~9%で平衡化していた。但し、この場合、酸素濃度は分析条件の関係でアルゴンを含んだ値であり、実質O₂濃度は約1%¹⁶⁾のアルゴンを差し引いた値となる。

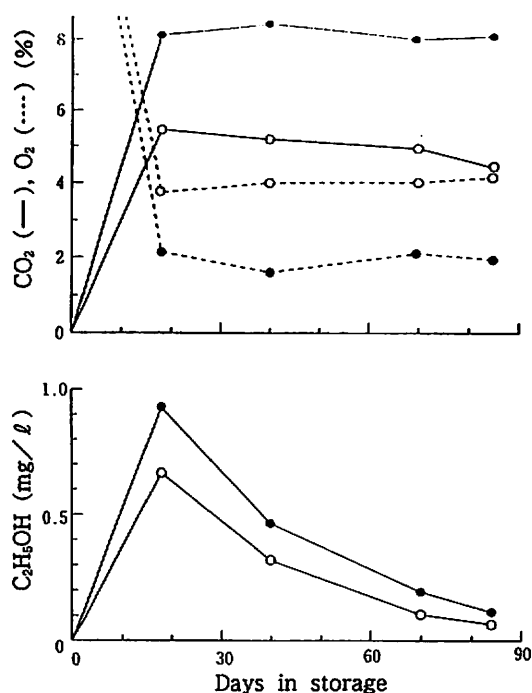


Fig. 3 Changes in carbon dioxide, oxygen and ethanol vapor concentration in film package of hiratanenashi fruits with ethanol vapor generator during storage at 0°C

○— LDPE50 ●— LDPE60

Packaging condition: see the footnote of Table 2

包装内のエタノールガス濃度は、貯蔵18日頃が最高で以後漸減したが、フィルム間ではLDPE60区がLDPE50区より高く推移した。

以上の様に、本実験では果実の貯蔵品質及び包装内ガス組成(最適CA条件¹⁾)は、O₂ 2~3%、CO₂ 5~6%の両面において、包装フィルムはLDPE50の方がLDPE60よりも良好な結果を示した。

3.4 エタノールガスの果実呼吸量におよぼす影響並びに包装フィルムとの関連

前述の様に、渋柿の包装貯蔵では脱渋処理の仕方で適合する包装フィルムが違ったので、エタノール処理を施した果実の呼吸量を測定し、包装フィルムとの関連を考察した。

Fig. 4に、最初の一定時間エタノールガス中で密閉した果実を、その後大気中に開放して保存した時の果実呼吸量変化を示した。

15°Cの呼吸量は、当然ながら0°Cよりも大きかったが、いずれの温度においてもエタノールガスに触れた果実は呼吸量が大きく増加し、ガスから開放されると呼吸量は徐々に減少して4日後には対照区(無処理)に近似し

Table 2 Effects of packaging films on destringency and keeping quality of hiratanenashi fruits after storage for 55 and 85 days at 0°C

Film and thickness (μm)	Astringency after storage for 55 days	Fruits quality after storage for 85 days		
		Injured fruits ^(Z) (%)	Fruits firmness (kg)	Ratio of salable fruits (%)
LDPE50 ^(Y)	±~— ^(X)	7	1.17	93
LDPE60 ^(Y)	—	23	1.21	77

(Z) Water logged flesh tissue

(Y) Film size, 20×28cm²

(X) ± slight astringency, — non astringency

Ethanol vapor generator was 'ANTIMOLD 102'[®], type F1.5 and six fruits (≈1kg) were packaged in film bag.

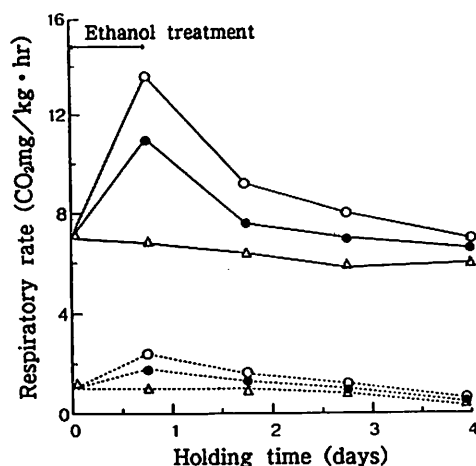


Fig. 4 Changes in respiratory rate of hiratanenashi fruits treated by ethanol at 15°C and 0°C

- Ethanol (99.5%) 2.5m l/kg fruits
- Ethanol (99.5%) 1.0m l/kg fruits
- △ Non treatment
- 15°C
- 0°C

てきた。この場合、呼吸量の増加率はエタノールガス濃度の高い区分ほど大きかった。

渋柿のエタノール処理に伴う呼吸量変化については、既に常温域(10~25°C)では測定^{9) 17) 18)}されているが、今回の試験によりエタノールガスは0°Cの低温下でも常温おけると同様な生理的影響をおよぼしている事が確認された。この結果、適正包装フィルムは、果実呼吸量との関連で次の様に考えられた。即ち、エタノール発生剤使用の場合、包装内果実は常にエタノールガスに触れているので(Fig. 3)、その呼吸量はかなり高くなっている。このため、包装内はフィルムのガス透過度がやや大きいLDPE50の方が好適MA(Modified Atmosphere)となる。これに対し従来貯蔵法¹⁾は、果実をエタノール溶液で脱渋処理した後、数日以降に改めて包装し、貯蔵する。従って、果実は呼吸量が無処理な

みに低下した時点で包装され、包装後はエタノールガスに触れない。このため、従来貯蔵法¹⁾ではLDPE60のフィルム包装で好適MAになるものと推察された。

しかし、渋柿の貯蔵品質はMA効果だけでなく、脱渋処理法に大きく影響される点の特徴^{2) 3)}であり、貯蔵法の改善は脱渋処理法の改善と同時に進行されてこそ、実用的効果を発揮するよう思われた。

4. 結論

渋柿‘平核無’を供し、これを簡便かつ品質よく長期貯蔵する目的で、市販のエタノール発生剤と共に包装、冷蔵する方法を検討した。貯蔵果実の成分分析及び官能検査の結果、エタノール含有量1.5gの製剤1個と果実6個(約1kg)をLDPE50(有効寸法20×28cm²)で包装し、これを0°C貯蔵した場合、果実は貯蔵後55日までに脱渋し、少なくとも85日間は商品性を保持した。同時に、貯蔵中の包装内ガス組成変化、並びにエタノール処理に伴う果実呼吸量の変化を測定し、エタノール発生剤を使用する場合の適正包装フィルムは、LDPE50であることを検証した。また、従来貯蔵法の様に果実をエタノール溶液で脱渋処理し、数日以降に改めて包装貯蔵する場合と、本法の様にエタノール発生剤を果実に同封して包装貯蔵する場合とで、適合フィルムが異なるのは、両者で包装内の果実呼吸量が異なるためと推察した。

<引用文献>

- 1) 古田道夫、浅野聡、今井誠一、包装研究、8(1)、11(1987)

- 2) 樽谷隆之、真部正敏、園芸学会雑誌、29 (2) 114 (1960)
- 3) 田中喜久、“果実の成熟と貯蔵”(伊庭慶昭、福田博之、垣内典夫、荒木忠治編)、養賢堂、p.67 (1985)
- 4) 湯田定利、高橋順子、柳沢洋、包装研究、5 (1), 29 (1984)
- 5) 徳岡敬子、三原由美、鴨田淳、石谷孝佑、日本食品工業学会誌、38 (12), 1111 (1991)
- 6) 宮尾俊平、包装技術、30 (9), 1135 (1992)
- 7) 湯田定利、高橋順子、見田明継、包装研究、7 (1), 1 (1987)
- 8) 加藤公道、園芸学会雑誌、53 (2), 127 (1984)
- 9) 荒木忠治、古田道夫、金子勝芳、明田川太七郎、園芸学会雑誌、44 (2), 183 (1975)
- 10) 古田道夫、浅野聡、今井誠一、日本包装学会誌、3 (2), 102 (1994)
- 11) 浅野聡、古田道夫、新潟県食品研究所報告、23, 5 (1988)
- 12) 浅野聡、古田道夫、新潟県食品研究所報告、24, 35 (1989)
- 13) 杉本好弘、農業および園芸、63 (5), 621 (1988)
- 14) 北尾次郎、松田好祐、藤牧進、近藤陽子、伊藤行雄、農産加工技術研究会誌、4 (3), 87 (1957)
- 15) Sylvia, G., Ruth, B. A and N. Metal, J. Amer. Soc. Hort. Sci, 100 (2), 95 (1975)
- 16) T. Hirata, T. Nishiyama, H. Sato, Y. Ishikawa, T. Shiina and T. Ishitani, J. Pack. Sci. Technol. Japan, 2 (1), 15 (1993)
- 17) 板村裕之、園芸学会雑誌、55 (1), 89 (1986)
- 18) 板村裕之、北村利夫、平智、原田久、伊藤教善、高橋芳治、福島忠昭、園芸学会雑誌、60 (3), 695 (1991)

(原稿受付 1994年9月 1日)

(審査受理 1995年1月12日)