

カンキツの白かび病の発病防止に及ぼすソルビン酸 及びソルビン酸カリの効果

北川 博敏, 北畑 良二*, 川田 和秀

EFFECT OF SORBIC ACID AND POTASSIUM SORBATE ON THE CONTROL OF SOUR ROT OF CITRUS FRUITS

Hirotohi KITAGAWA, Ryoji KITAHATA and Kazuhide KAWADA

Summary

(1) In agar culture test, when pH of the media was not adjusted sorbic acid was nearly as effective as SOPP (sodium ortho-phenylphenate) to control sour rot (*Geotrichum candidum* Lk. ex Pers.), but potassium sorbate was less effective.

(2) When pH of the media was adjusted, the effectiveness of sorbic acid and potassium sorbate was the same and both were more effective than SOPP at lower pH than 5.

(3) Two% potassium sorbate was effective to control sour rot inoculated artificially to lemons. When it was treated as the 50°C water solution by dipping lemons for 2 minutes, the effectiveness was the same or more than SOPP.

1. 培地試験において、pH を調整しない場合、ソルビン酸は白かび病菌 (*Geotrichum candidum* Lk. ex Pers.) に対し SOPP より劣ったが、それに近い効果があった。これに対し、ソルビン酸カリはかなり劣った。

2. 培地試験で、pH を調整すると、ソルビン酸とソルビン酸カリの効果は同一であった。そして、pH 5 附近以下では SOPP よりも大きな効果があった。

3. レモンを用いた接種試験では、2%ソルビン酸カリは室温及び 50°C 水溶液の2分間浸漬処理で白かび病の防除に効果があり、50°C での効果は2% SOPP と同等あるいは、それ以上であった。

緒 言

白かび病 (Sour rot) は *Geotrichum candidum* Lk. ex Pers. に起因するカンキツ果実の重要な流通病害である。この病害は、アメリカ西海岸やオーストラリアのような乾燥地で生産される果実に発生が多いといわれている。オレンジ、グレープフルーツなども腐敗させるが、特にレモンに多く発生する。しかも、レモンでは病状の進行が早く、つぎつぎ接触伝染して遂には一箱全部がおかされることがある⁽⁴⁾。このため、わが国に年間10~12万トン輸入されているカリフォルニアレモンの最大の病害となっている。

果実の流通中の病害を防除するため、収穫後の果実に処理する保存剤が開発され世界各国で使用されている。しかし、白かび病に対しては効果のある保存剤が少なく、現在広く使われている保存剤の中では、オルトフェニールフェノール (OPP) が効果を示すだけにすぎない^(1,4,10,12)。

OPP がカンキツの保存剤として効果のあることは1930年代にイギリスで発見されたが、果皮に薬害を発生させやすいため実用化は困難であった。その後、処理液の pH を調節することによって薬害を減少できることがわかり、OPP のナトリウム塩である SOPP の2%液 (pH 約12) に果実を約2分間浸漬する方法及び1.5~2.0%の SOPP を洗剤と共に泡状にして果実に処理する方法が開発された。いずれの場合も薬害を避けるため果実は直ちに水洗されて

* 現在：大果大阪青果株式会社勤務

いる。現在、カリフォルニア、アリゾナ州では、国内向け、輸出向けを問わずほとんど全てのカンキツ果実にこの処理が行われている。しかし、日本に輸入された果実を調査すると、白かび病の発生が多く、SOPP の処理で十分とはいえないのが現状である。

1978年、Smoot and McCornack⁽¹¹⁾ は、ソルビン酸カリがカンキツ類の腐敗防止に効果のあることを発表した。ついで、Nelson ら⁽⁷⁾ は、ソルビン酸カリをチアベンダゾール (TBZ) またはベノミルに併用すると、ベンズイミダゾール系薬剤耐性の緑かびに効果が大きいと報告している。著者ら⁽⁵⁾ も、ソルビン酸カリと TBZ を混用すると、緑かび病および青かび病に対して相乗的な効果があることを報告した。

ソルビン酸及びそのカリ塩のソルビン酸カリ (ソルビン酸類) は、わが国でも多くの食品に許可されている安全性の高い合成保存剤である。

この研究は、白かび病に対するソルビン酸類の効果の程度を培地試験と接種試験で OPP と比較検討したものである。

材料及び方法

実験は1983～1984年に香川大学農学部で行った。白かび病菌は、輸入されたカンキツ果実に発病していたものから採取した。

培地の試験は、1区5枚のシャーレに各濃度の試薬を加えたジャガイモ・ショ糖・寒天培地に菌叢先端部の菌糸切片を植えて 25°C に保ち、4日後に菌叢の直径を測定して加えた試薬の効果の程度を比較した。

果実への接種は、輸入された市販のレモンにくぎで深さ 3mm、直径 1.5mm の傷を1個当り14か所つけ、孢子濃度が $4\sim 5 \times 10^5/\text{mm}^3$ の懸濁液に約10秒間浸漬して行った。なお、孢子液には緑かび及び青かびの発生を防ぐため、チアベンダゾール (TBZ) を 3,000ppm になるように添加した。接種8時間後に各保存剤の溶液および水 (対照区) に浸漬処理し、25°C の高温状態に5日間放置し、発病個所を数えて発病率を求めた。1処理区にレモン30個を使ったが、それを10個ずつの3区にわけ、分散分析して有意差の検定を行った。

培地及び処理溶液の pH の調整は、NaOH 及び HCl によって行った。培地の pH の調整はオートクレーブ前に行ったが、オートクレーブ後に寒天をすりつぶして再び pH を測定し正確な培地の pH を求めた。培地の pH の実験は pH 4.2～8.5 で行ったが、この範囲外では寒天が固まらなかったためである。

なお、いずれの場合も現行の2% SOPP を処理区に加えて効果の程度を比較した。接種試験では特にことわらない限り薬液の浸漬時間は1分間としたが、SOPP は実際の処理方法に従って2分間浸漬し、その後軽く水洗した。

結 果

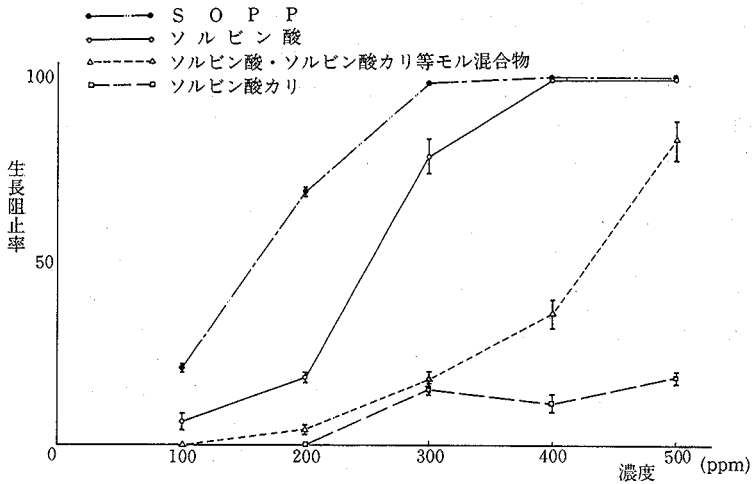
培地試験

まず、ソルビン酸、ソルビン酸カリ、ソルビン酸とソルビン酸カリの等モル混合物及び SOPP の100, 200, 300, 400, 500ppm を含む培地で白かび菌を培養したところ、第1図の結果を得た。

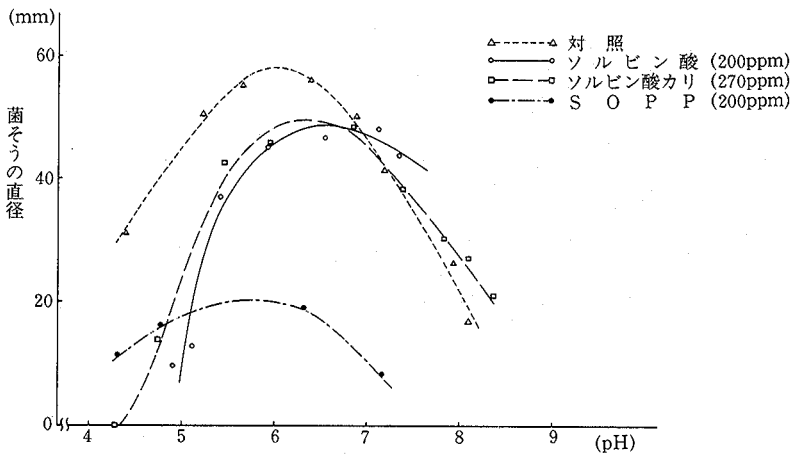
すなわち、SOPP は 300ppm でほぼ完全に菌の生長を阻止したが、ソルビン酸は 400ppm にならないと完全には生長を阻止しなかった。また、ソルビン酸とソルビン酸カリの等モル混合物及びソルビン酸カリはもっと効果が劣った。特に、ソルビン酸カリは効果が少なく、500ppm でも約20%しか生長を抑制できなかった。この試験は他の3つの異なった果実から採取した白かび病菌を用いて行ったが、いずれも同様な傾向が認められた。

次いで、ソルビン酸の 200ppm、ソルビン酸カリの 270ppm、SOPP の 200ppm を含む培地の pH を調整し、pH 4.2～8.5 の範囲で、pH の違いによる効果の程度を比較した。なお、ソルビン酸カリの 270ppm は、ソルビン酸に換算すると 200ppm に相当する濃度である。

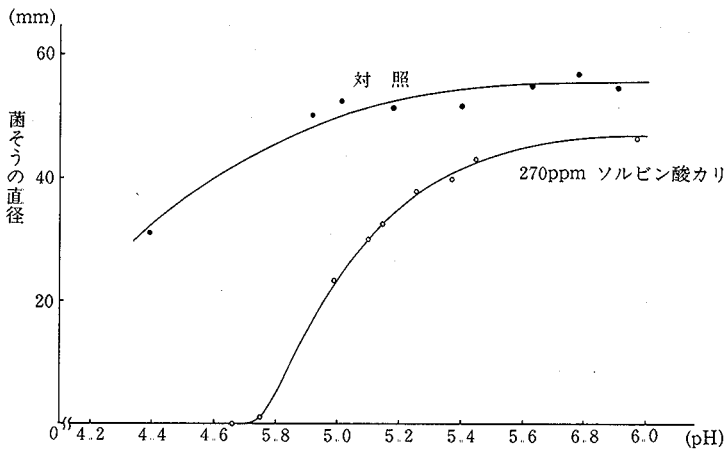
その結果は第2図に示したが、白かび病菌の生長は培地の pH に大きく左右され、pH 6 附近で最もよく生長し、それより pH が低くても高くても劣った。ソルビン酸、ソルビン酸カリ及び SOPP の白かびに対する効果も pH によって大きく左右され、特にソルビン酸、ソルビン酸カリは pH 7 以上では保存剤無添加の培地とほとんど変らなかった。これに対し、SOPP は広い範囲で効果が大きかった。しかし、ソルビン酸、ソルビン酸カリは pH 5 以下では SOPP よりも大きな効果を示した。特に pH 4.5 附近では菌の生長を完全に阻止していた。また、200ppm のソル



第1図 白かびの生長に対する種々の濃度のソルビン酸及びソルビン酸カリの効果 (培地試験)



第2図 白かびの生長に対する pH を調整したソルビン酸及びソルビン酸カリの効果 (培地試験)



第3図 白かびの生長に対する pH を調整したソルビン酸カリの効果 (培地試験)

ビン酸と 270 ppm のソルビン酸カリは同一 pH ではほとんど同じ程度の効果があった。

pH 4.5 附近でソルビン酸の効果が大きいかを確かめるために、270 ppm のソルビン酸カリで pH 4~6 を詳細に検討した結果は第3図に示す通りである。これによっても、ソルビン酸の効果は pH に大きく左右され、pH 4.7 以下で完全に菌の生長を阻止することが確認できた。この試験は他の2つの異なった果実から採取した白かび病菌についても行ったが、いずれも同様なことが認められた。

接種試験

まず、2%のソルビン酸カリ (pH 7.9) 及び pH を6.4まで低くした2%ソルビン酸カリの効果と2% SOPP と比較したところ、第1表に示すように pH を調整しなかった2%ソルビン酸カリの効果が最も大きく、pH を6.4に調整した2%ソルビン酸カリと2% SOPP とはほぼ同じ程度の効果であった。この pH 6.4 は、2%のソルビン酸カリ液に塩酸を滴下し、沈澱が生じない範囲の最低 pH である。

第1表 白かび病に対する2%ソルビン酸カリの効果 (接種試験)

処 理 区	処理液の pH	発 病 率
水 (対照)	5.8	26.4
2%ソルビン酸カリ	7.9	4.5**
水	6.3(調整)	26.4
2%ソルビン酸カリ	6.4(調整)	6.9*
2% SOPP	12.5	6.7*

注. * は5%, ** は1%水準で対照区に比し有意差。

次いで、pH を調整しない2%ソルビン酸カリ、0.16%ソルビン酸、2% SOPP と同じ pH に調整した2%ソルビン酸カリ及び2% SOPP の効果を比較した。また、比較のためにそれぞれの実験区の pH に調整した水でも処理した。なお、ソルビン酸の0.16%液は常温で溶解する最高濃度で、このときの pH は2.7であった。

その結果は第2表に示した通りで、2%ソルビン酸カリは pH 8.0 でも12.3でも同じほどの効果があり、これに比べると0.16%ソルビン酸は pH は低くても効果が劣った。なお、この時の試験ではソルビン酸カリは SOPP に効果が劣った。

第2表 白かび病に対するソルビン酸及びソルビン酸カリの効果 (接種試験)

処 理 区	処理液の pH	発 病 率
水 (対照)	8.0(調整)	46.7
2%ソルビン酸カリ	8.0	17.0*
水	3.0(調整)	28.8
0.16%ソルビン酸	2.7	23.3
水	12.3(調整)	47.9
2%ソルビン酸カリ	12.3	16.2*
2% SOPP	12.4	7.1**

注. * は5%, ** は1%水準で対照区に比し有意差。

高濃度のソルビン酸の溶液を得るために、50°C の40%アルコール、50°C のナタネ油、50°C の水に溶すことを考え、それぞれソルビン酸を最高濃度の2%ソルビン酸/50°C 40%エチルアルコール、0.7%ソルビン酸/50°C ナタネ油、0.5%ソルビン酸/50°C 水と、2%のソルビン酸カリを比較したところ、第3表に示すように、50°C の2%ソルビン酸カリ水溶液の効果が最も大きく、SOPP と変らなかった。

2%ソルビン酸カリの 50°C 処理の効果を確認するため、pH 無調整と5.8に調整したもので処理したところ、50°C の水に5分間浸漬することだけでも SOPP に近い効果があったが、50°C の2%ソルビン酸カリは室温での処理および SOPP に比べ、いずれの pH でも効果が大きかった (第4表)。

第3表 白かび病に対する種々の溶媒に溶かしたソルビン酸の効果 (接種試験)

処理区	処理液の pH	発病率
水 (対照)	5.6	14.5
水 150°C	5.7	12.9
2%ソルビン酸/50°C 40%エチルアルコール	3.3	14.0
0.7%ソルビン酸/50°C ナタネ油	—	39.8
0.5%ソルビン酸/50°C 水	3.1	11.2
2%ソルビン酸カリ/50°C 水	8.0	4.7*
2%ソルビン酸カリ	8.1	7.4
2% SOPP	12.5	4.5*

注. * は 5%水準で対照区に比し有意差.

第4表 白かび病に対する 50°C のソルビン酸カリ液の効果 (接種試験)

処理区	処理液の pH	浸漬時間	発病率
水 (対照)	5.6	1分	16.2
水/50°C	5.7	5分	5.0*
2%ソルビン酸カリ/50°C	7.8	5分	1.9**
2%ソルビン酸カリ/50°C	5.8(調整)	5分	2.1**
2%ソルビン酸カリ	8.1	5分	6.4*
2% SOPP	12.4	2分	4.0*

注. * は 5%, ** は 1%水準で対照区に比し有意差.

第5表 白かび病に対する 50°C のソルビン酸カリと処理時間の効果 (接種試験)

処理区	処理時間	発病率
水 (対照)	1分	17.0
2%ソルビン酸カリ	2分	7.8*
2%ソルビン酸カリ	5分	9.6*
2%ソルビン酸カリ/50°C	2分	2.9**
2%ソルビン酸カリ/50°C	5分	5.2**
2% SOPP	2分	3.9**

注. * は 5%, ** は 1%水準で対照区に比し有意差.

50°C 処理の効果を確かめるため, 2%のソルビン酸カリに常温と 50°C とで2分間と5分間浸漬処理した. その結果は第5表に示したとおりである. すなわち, 2%ソルビン酸カリを室温で処理するより, 50°C で処理する方が効果が大きく, その際の浸漬時間は2分でよかった.

考 察

まず, 培地試験でソルビン酸, ソルビン酸カリ, ソルビン酸とソルビン酸カリの等モル混合物の効果を調査したところ, ソルビン酸は SOPP には劣るが, SOPP に近い効果があることがわかった. これに対し, ソルビン酸とソルビン酸カリの等モル混合物及びソルビン酸カリはかなり劣った (第1図).

次いで, pH を調整してソルビン酸とソルビン酸カリの効果を調査したところ, ソルビン酸カリは同じ pH では同じ濃度のソルビン酸とほぼ同じ効果を示した (第2図). したがって, 第1図において, ソルビン酸カリやソルビン

酸とソルビン酸カリの等モル混合物の効果が劣ったのはソルビン酸としての濃度が低いことにもよるが、ソルビン酸カリは水溶液で pH がソルビン酸より高いことに大きく原因していたと思われる。

そして、ソルビン酸、ソルビン酸カリ共に、pH が高いと SOPP に劣るが、pH 5 以下では同じ濃度の SOPP よりも効果が大きかった。特に pH 4.5~4.7 ではソルビン酸として 200 ppm の濃度で完全に菌の生長を阻止した。

Smoot and McCornack⁽¹¹⁾ は、種々のカンキツの病害に対するソルビン酸カリの効果を pH 4.5 に調整した培地上で調査している。そして、100 ppm で白かび病菌の生長を 52% 阻止した結果を得ており、低い pH でソルビン酸カリが白かび病に対して効果のあることを示唆している。

一般に、ソルビン酸の抗菌作用は pH が低いほど大きいことはよく知られていることである^(2,8)。このため、ソルビン酸及びソルビン酸カリは酸性食品に多く使われているが、カンキツの果実にかびが発生し始める果皮部の pH は 5.0~5.5 が多く⁽⁹⁾、この意味ではカンキツはソルビン酸の効果が大きい食品といえることができる。

次いで、このような培地の試験成績をふまえて、レモンを使った接種試験を行った。そして、pH を調整しない 2% のソルビン酸カリ (pH 7.9) は 2% の SOPP よりも効果が大きい結果を得た。ところが、ソルビン酸カリの沈澱が生じない最低 pH の 6.3 まで低くした 2% ソルビン酸カリは、pH を調整しないものより効果が劣った (第 1 表)。

ソルビン酸カリの抗菌作用は、非解離型の分子濃度に左右され、pH 4 ぐらまでは低いほど効果が大きいことが知られている⁽⁸⁾。しかし、ソルビン酸カリは pH を下げると溶解度が減少する。一方、ソルビン酸の水溶液は pH は低い水には難溶である。そこで、飽和水溶液に近い 0.16% のソルビン酸 (pH 2.7) と、pH 8.0 の 2% ソルビン酸カリ (pH 未調整)、pH を 2% SOPP と同じ 12.3 に調整した 2% ソルビン酸カリの効果を比較した。その結果、2% ソルビン酸カリは pH 8.0 でも、pH 12.3 でも同じほどの効果があるのに対し、0.16% のソルビン酸は大きな効果がなかった。なお、この試験では、ソルビン酸カリは SOPP に劣った (第 2 表)。

このため、ソルビン酸が比較的高濃度に溶解する 50°C で、水、40% エチルアルコール、ナタネ油などに溶して処理したが、pH は高くても 2% のソルビン酸カリを 50°C で処理したものの効果が最も大きかった (第 3 表)。

そこで、50°C 2% ソルビン酸カリに果実を 5 分間浸漬する処理を行ったところ、50°C の水に 5 分間浸漬するだけでもかなりの効果があったが、2% ソルビン酸カリは pH 7.8 でも 5.8 でも 2% SOPP 以上の効果を示した (第 4 表)。

ソルビン酸は、微生物がそれ自体では殺菌されない程度の加熱時に共存すると、著しく微生物の死滅を促進することが知られており⁽²⁾、白かび菌に対しても同様な効果が生じたものと思われる。

しかし、50°C 溶液に 5 分間浸漬することは果実に害作用を生ずるかも知れない。そこで、いま一度 2% ソルビン酸カリを室温と 50°C で 2 分間と 5 分間処理したところ、室温で処理するより 50°C で処理するほうが効果が大きいことが確認できると共に 2 分間の処理で十分効果があることがわかった (第 5 表)。

金山ら⁽³⁾ は、2% ソルビン酸カリ及び 0.5% ソルビン酸に室温または 50°C でレモン、オレンジ、グレープフルーツを 2 分間浸漬処理してソルビン酸の種残存量を測定した。

その結果によると、ソルビン酸カリは処理の温度に関係なくほぼ一定の残存があり、その最大値は、オレンジでの 60 ppm であった。また、その残存量は、水洗することにより 10% 以下まで減少した。

一方、ソルビン酸による処理はソルビン酸カリによる処理より残存量が大きく、また処理温度が高いほど残存量は上昇し、その最大値は、50°C のグレープフルーツでの 288 ppm であった。そして、水洗による減少は、ソルビン酸カリの場合よりも少なかった。水洗による減少の大きさから、ソルビン酸カリは柑橘の表面に多く存在し、一方、ソルビン酸は、油に溶けやすいため本処理条件では油胞中など果皮中に存在する傾向にあると考えられる。なお、ソルビン酸、ソルビン酸カリ処理共に果肉中の残存は認められなかった。

以上の結果から考えると、処理条件を調整することによりソルビン酸類は実用的な白かび病の防除に OPP 類と同等あるいはそれ以上の効果があると思われる。

また、この研究の接種試験は常に 2% SOPP に 2 分間浸漬する処理を対照にしてソルビン酸の効果を判定した。しかし、SOPP は薬害を生じやすいため、選果場での実用的な処理では 2 分間の浸漬処理が実行されず、2 分以内に水洗されているのが実状である。この点、ソルビン酸類は本研究でも薬害を生じなかったし、薬害を生じたとの報告もない。したがって、薬害の点を考慮すると、ソルビン酸類のほうが実的に十分な処理が行うことができ、OPP より効果の大きい可能性もある。

なお、白かび病は、わが国にも存在するが現在では大きな問題にはなっていない⁽⁶⁾。しかし、かつて白かび病が大

きな問題にならなかったフロリダ産グレープフルーツに最近甚しい発生が認められている。晩生カンキツの栽培が増大しているわが国でも将来重要病害になる可能性がないことはない。ソルビン酸類は、わが国の重要病害の緑かび、青かびに効果があるが、加えて将来は白かび病に対しても必要になるかも知れない。

引用文献

- (1) ECKERI, J. W.: Control of diseases of fruits and vegetables by postharvest treatment, *Ann. Rev. Phytopathology*, **5**, 391-432 (1967).
- (2) 春田三佐夫: 最新食品微生物制御システムデータ集, 490, サイエンスフォーラム (1983).
- (3) 金山龍男, 山本宗満, 小堺 博, 田中智子, 生泉真理子: 高速液体クロマトグラフィーによる柑橘類のソルビン酸残存量の定量, 上野製薬(株)研究所未公表データ (私信), (1984).
- (4) 北川博敏: 柑橘の貯蔵・輸送における保存剤とその効果〔1〕, 〔2〕, *農業及び園芸*, **54**, 1121-1127, 1254-1260 (1979).
- (5) 北川博敏, 谷 利一: カンキツの緑かび病及び青かび病の発病防止に及ぼすソルビン酸カリとチアベンダゾール混用の効果, *園芸学会雑誌*, **52**, 235-239 (1984).
- (6) 倉本 孟, 山田駿一: ウンシュウミカンにおける白かび病の発生, *果樹試験場報告*, **B2**, 87-95 (1975).
- (7) NELSON, P. M., R. W. WHEELER, and P. D. McDONALD,: Potassium sorbate in combination with benzimidazoles reduces resistant penicillium digitatum decay in citrus, *Proc. Int. Soc. Citriculture*, **2**: 820-823 (1981).
- (8) 野本正雄, 新川保太郎, 奈良橋快子: ソルビン酸の有効濃度に就いて, *農産加工技術研究会誌*, **2**, 109-111 (1955).
- (9) SINCLAIR, W. B.: The oranges, 184, *Univ. of Calif.*, (1960).
- (10) SMOOT, J. J., L. G. HOUCK, and H. B. JOHNSON,: Market diseases of citrus and other subtropical fruits, *U. S. D. A. Agr. Handbook*, No. 398, 37-38 (1971).
- (11) SMOOT, J. J. and A. A. McCORNACK,: The use of potassium sorbate for citrus decay control, *Proc. Fla. State Hort. Soc.*, **91**, 119-122 (1978).
- (12) 樽谷隆之, 北川博敏: 園芸食品の流通・貯蔵・加工, 74-80, 養賢堂 (1982).

(1984年5月31日 受理)