貯蔵温度がパインアップル果実の揮発性成分の 生成に及ぼす影響

金子勝芳*・大城信雄**

Influence of Storage Temperature on Volatile Productions of Pineapple Fruit

KANEKO Katsuyoshi* and OHSHIRO Nobuo**

*National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries,
2-1-2 Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305

**Okinawa Agriculture Experimental Station,
4-222 Shurisakiyama-cho, Naha-shi, 903

Pineapples were stored at 10°C and 30°C, and the influence of temperature on synthesis of volatile compounds was examined. Volatile compounds of whole fruits were trapped by the headspace method using a Tenax TA column, and components over ten were detected by gas liquid chromatography. Main components were identified as esters, such as methyl n-hexanoate, methyl acetate, and ethyl acetate, and also as ethyl alcohol. When pineapples were stored at 10°C, the level of trapped volatiles was very low and the volatiles increased only slightly during storage, however, almost all the volatiles increased sharply during storage at 30°C following the low temperature storage. The pattern of the increase in the volatiles differed among the components, and the degree of increase in methyl n-hexanoate became smaller as the low temperature storage precedent was prolonged. On the contrary, methyl acetate and ethyl alcohol increased more significantly as the low temperature storage was prolonged. These changes in metabolism of the volatiles seem to play an important role in weakening the flavor of pineapples stored at low temperatures.

(Received Apr. 15, 1996)

我が国におけるパインアップル生産は明治になってから沖縄に導入され、その後沖縄県における基幹作物の一つとして発展してきた^{1),2)}。しかし、沖縄県におけるパインアップル生産はこれまで缶詰向けが主体であったために、平成2年4月からのパインアップル缶詰・果汁の自由化に伴い、缶詰の生産量は大幅に減少し、今後は生食用パインアップルの生産に転換せざるを得ない状況となった。国内産パインアップルの需要拡大を図るためには、鮮度・味ともに輸入品をしのぐ高品質な青果を安定

的に供給するための生産流通技術を確立することが課題となっている³⁾。

青果物の品質低下を防ぐための手段として、低温下での輸送、貯蔵が一般的な方法として利用されているが、青果物の種類によって貯蔵に適する温度が異なる。パインアップルの場合、これまで、緑熟果が10~15.6°C、完熟果が4.5~7°Cが貯蔵に適する温度とされている⁴⁾。しかし、生産者や流通業者らによって、これまでの経験から低温貯蔵を行うと、出庫後の果実は香気が劣化する

* 農林水産省食品総合研究所 (〒305 つくば市観音台2-1-2)

** 沖縄県農業試験場 (〒903 那覇市首里崎山町4-222)

ことが指摘されていた。そのため、高品質の果実を供給するためには貯蔵温度と揮発性成分の生成との関係を明らかにする必要がある。

ここでは、貯蔵温度および低温貯蔵期間がパインアップル果実の揮発性成分の生成にどのような影響を及ぼすかについて検討したので報告する。

実験材料および方法

1. 実験材料

パインアップル果実は1989年8月に沖縄県農業試験場名護支場で収穫された‘N67-10’を実験に用いた。果実を沖縄から食品総合研究所（食総研，茨城県つくば市）まで輸送する方法として、常温輸送と低温輸送の二通りの方法で行った。常温輸送では、温度管理を行わず、すべて常温下（30℃前後）で行った。果実は8月28日に収穫し、29日に航空輸送、30日に食総研着後、直ちに揮発性成分の測定を行い、測定後は速やかに10℃と30℃にそれぞれ貯蔵した。なお、10℃貯蔵のものは貯蔵6日目に貯蔵温度を30℃に変え貯蔵した。また、30℃貯蔵したものも貯蔵6日目に1日のみ10℃で貯蔵し、その後30℃貯蔵に戻した。一方、低温輸送は収穫後予冷を行い、輸送中も蓄冷剤などを用いてほぼ10℃前後に保った。低温輸送の果実は、8月14日に収穫、予冷を行い、15日蓄冷剤による低温下で航空輸送し、16日食総研着後に10℃と30℃にそれぞれ貯蔵し、17日より揮発性成分の測定を行った。低温輸送後の貯蔵温度は、30℃で変温なしと10℃に5日間—その後30℃、および10℃に12日間—その後30℃貯蔵の3区分を設けた。

常温輸送と低温輸送に用いた試料は、両実験を同時に行うことが試料を分析する上で困難であったため、収穫時期の異なる果実を使用した。いずれの実験でも、それぞれの時期に通常の収穫適期として収穫された果実を用いた。

貯蔵温度は、予冷および低温貯蔵では一般的に10℃が用いられていたことから10℃貯蔵とパインアップルの収穫時期である8月の常温下での貯蔵を想定して30℃貯蔵を設定した。

試料の貯蔵は通常のパインアップル輸送に用いる段ボール箱に入れ、それぞれの温度で行った。

2. 揮発性成分の測定

揮発性成分の測定はTenax TAを用いたヘッドスペース法により行った⁵⁾。なお、揮発性成分の測定は同一果実を非破壊的手法で経時的に測定する必要があったため、パインアップルを収穫したままの状態（果実に冠芽

Fig. 1 Tenax trapping system of headspace volatiles of pineapple fruit

1: sample, 2: teflon tube, 3: Tenax trap tube, 4: Tenax TA, 5: air cylinder, 6: sample vessel

が着いた状態)で連続的に使用した。揮発性成分の捕集法はFig.1に示したごとく、果実一個を大型のデシケータに入れ、デシケータの底部分より一定流速（100ml/min）で耐圧容器（ボンベ）に入っている空気を通気させ、ヘッドスペース中の揮発性成分をデシケータ上部から試料捕集管に導き、その中に充てんしたTenax TAに10分間吸着させた。測定時の果実品温はそれぞれの貯蔵温度とほぼ同じ状態で行った。貯蔵温度を変温した場合も変温後約24時間後に測定した。Tenax TAに捕集された揮発性成分のガスクロマトグラフへの導入は加熱導入装置（島津製作所FLS-3型）を使用し、200℃で2分間加熱する方法により行った。

3. ガスクロマトグラフィーの条件

ガスクロマトグラフィーの分析条件として、装置は島津GC-7AG型でFIDを使用した。カラムは3mm (i.d.) × 300cmのガラスカラムを、充てん剤はPEG-6000を60~80メッシュのUniport Bに15%含浸させたものを用いた。カラム温度は最初の4分間を60℃の定温、以後は165℃まで5℃/minの速度で昇温した。検出された揮発性成分は標品の保持時間の対比より推定するとともに一部の成分は日立M80を用いたGC-M Sにより同定を行った。図に示した各成分の値はピーク面積値をもって表示した。

実験結果および考察

1. ヘッドスペース法によるパインアップルの揮発性成分特性

Tenax TAを用いたヘッドスペース法によって検出された揮発性成分のガスクロマトグラムをFig. 2に示した。検出された主な成分はPeak (P)-2がmethyl acetate, P-3がethyl acetate, P-6がmethyl n-butyrate, P-9がmethyl n-hexanoateであるなどエステル類が大部分で、その他にP-4のethyl alcoholや未同定 (P-1, P-5, P-11) の成分がいくつか検出された。ガスクロマトグラムには10数個のピークしか検出されていないが、これは果実全体を丸ごと測定したために果実表面から出る揮発性成分量が比較的少ないことが原因と思われる。収穫直後の果実から検出される揮発性成分の数や量は非常に少なく、P-1, P-2, P-4, P-9等の成分がわずかに検出されるのみであった。

パインアップル果実は成熟が進むにしたがい通常、着果部位に近い小果から黄色みが増してくる。実験に用いた収穫直後の果実はほとんど黄色みがなく着色も進んでおらず、官能的にも果実表面からはパインアップル特有の香りも少ない状態であったために検出される成分の数や量が少なかったものと思われる。しかし、30℃貯蔵により果実表面の着色が黄色みを増すにしたがい検出される揮発性成分の量は増加した。各温度での貯蔵は果実が完全に黄色みを帯びた完全着色するまで行った。その

ため、貯蔵の最後の段階では果肉全体が氷浸状態となり完熟を過ぎた過熟果となっていたものと思われる。

パインアップルの揮発性成分に関してはこれまで多くの研究がなされ、すでに130以上の成分の存在が確認されている^{6)~10)}。主な成分はエステル類で特にメチルおよびエチルエステルが多く、アルコールおよびカルボニル化合物は比較的少ないことが知られている。本研究でのTenax TAを用いたヘッドスペース法によって検出された主要な成分も大部分がエステル類であった。これまで、パインアップルの特徴的な香りを構成している成分として、methyl 3-methylthiopropionateおよびethyl 3-methylthiopropionateの2種の含硫エステルや2, 5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanoneなどが知られている¹¹⁾。また、香気に重要な微量成分として、1-(E,Z)-3,5-undecatrieneおよび1-(E,Z,Z)-3,5,8-undecatetraeneが報告されている¹²⁾。しかし、これらの成分は比較的沸点が高いことなどから、いずれも本研究でのヘッドスペース法では検出されなかった。また、検出されていても微量のために定量が不可能であるものと思われる。

2. 貯蔵温度と揮発性成分の生成との関係

常温輸送での代表的な成分の変化をFig. 3~Fig. 5に示した。Methyl n-hexanoateは、30℃貯蔵によって成分量 (ピーク面積値) は急激に増加し、その後もわずかながら増加を続けた。この果実を30℃ 6日目に1日のみ10℃貯蔵に移すと、低温下では急激に成分量は減

Fig. 2 Gas chromatogram of headspace volatiles of pineapple fruit by Tenax trapping
P-2: methyl acetate, P-3: ethyl acetate,
P-4: ethyl alcohol, P-6: methyl n-butyrate,
P-9: methyl n-hexanoate

Fig. 3 Changes in methyl n-hexanoate of pineapple fruit transported at ambient temperature during storage at 10°C and 30°C

---▲--- : 10°C storage
—○— : 30°C storage

少し、再び30℃に戻すと急増するが、10℃に移す前の30℃のときよりやや多い程度であった。10℃貯蔵ではほとんど成分量の増加は見られなかったが、6日目に30℃に移すと急増し、30℃2日目以降はやや減少した(Fig.3)。

Methyl acetateは30℃での貯蔵中にわずかに増加する程度であるが、1日でも10℃で貯蔵し、その後に

Fig. 4 Changes in methyl acetate of pineapple fruit transported at ambient temperature during storage at 10°C and 30°C

---▲--- : 10°C storage
—○— : 30°C storage

Fig. 5 Changes in ethyl alcohol of pineapple fruit transported at ambient temperature during storage at 10°C and 30°C

---▲--- : 10°C storage
—○— : 30°C storage

30℃に戻すと成分量は急激に増加した。また、10℃貯蔵では全く増加しないが、10℃6日目に30℃に移すと10℃時の約30倍の量に急激な増加を示し、以後はほぼ横ばい状態となった(Fig.4)。

Ethyl alcoholは30℃で成分量は増加したが、30℃のものを10℃に1日貯蔵を行った後に30℃に移すと10℃に移す前の30℃時の数倍の量に急増した。10℃では成分量は少なく、しかもほとんど増加しないが、30℃に移すと約100倍近い急激な増加を示した(Fig.5)。

Ethyl acetateは図に示していないが、貯蔵温度や温度変化に対する成分量の増減の傾向はmethyl n-hexanoateとほぼ同様なパターンを示した。その他の成分は検出される成分量が少ないこともあり、変化が必ずしも明らかでないが貯蔵温度が揮発性成分の生成に影響を及ぼすことは少ないものと推察された。

低温輸送におけるmethyl n-hexanoateは、低温輸送後に30℃にすると直線的に増加した。一方、引き続き10℃に貯蔵した場合、成分量が少なくほとんど変化しないが、30℃に移すと成分量は増加した。しかし、30℃での増加は10℃の期間が長くなるほど明らかに少なくなる傾向が認められた(Fig.6)。

Methyl acetateは、30℃での成分量は増加するが、輸送期間の短期間のみ低温状態に置かれたものでは増加する割合が非常に少なく、10℃5日間、および12日間では、30℃に移すと急激に増加し、低温貯蔵期間が長いものほど増加する割合は高かった。特に、10℃12日

Fig. 6 Changes in methyl n-hexanoate of pineapple fruit transported at low temperature during storage at 10°C and 30°C

---▲--- : 10°C storage
—○— : 30°C storage

Fig. 7 Changes in methyl acetate of pineapple fruit transported at low temperature during storage at 10°C and 30°C

---▲--- : 10°C storage
—○— : 30°C storage

Fig. 8 Changes in ethyl alcohol of pineapple fruit transported at low temperature during storage at 10°C and 30°C

---▲--- : 10°C storage
—○— : 30°C storage

間貯蔵は大幅な増加を示し、輸送期間のみ低温であったものに比べ、約50~60倍の増加量であった。また、低温貯蔵期間が長くなると低温貯蔵期間中でも成分量は増加する傾向を示した (Fig.7)。

Ethyl alcoholは30°Cで増加するが、10°Cでも貯蔵期間が長くなるとわずかに増加した。10°C期間の長いもののほど30°Cでの増加する割合が高く10°C時の30~40

Fig. 9 Changes in ethyl acetate of pineapple fruit transported at low temperature during storage at 10°C and 30°C

---▲--- : 10°C storage
—○— : 30°C storage

倍の量となるものもあった (Fig.8)。

Ethyl acetateは10°Cではほとんど増加せず、30°Cになると増加するが、増加する割合は10°Cでの貯蔵期間と直接的な関係は見られず (Fig.9)、2週間程度の低温貯蔵期間の影響は少ないものと思われる。P-1やP-6では、低温貯蔵期間と各成分の貯蔵中の変化との間には明らかな関係が認められなかったことから、これらの成分の生成に関しては低温貯蔵期間による影響は少ないものと思われる。

これまでパインアップルは低温処理によって香気が悪化することが経験的に知られているが、10°Cに置かれると揮発性成分の生成に大きな影響を及ぼすことが認められた。特に、methyl n-hexanoateは低温貯蔵期間が長くなるほどその後30°C貯蔵しても成分の生成量が少なくなった。実際、実験材料を観察すると低温貯蔵期間が長くなるほど果実の官能的な香りは少なくなったが、methyl n-hexanoateの成分量もそれとほぼ比例して少なくなる傾向を示した。このことから、ヘッドスペース法によって検出される成分のうちmethyl n-hexanoateはパインアップルの特徴的な香りを構成する重要な成分の一つと考えられる。

一方、methyl acetateやethyl alcoholは10°C貯蔵期間が長いほど激増する傾向を示した。これらの低温貯蔵条件下におけるethyl alcoholの増加はメロン¹³⁾の場合も認められている。揮発性成分としてのethyl alcoholは官能的匂いに寄与しないとされているが¹⁴⁾、

間接的には香り成分に関与するエステル類の生成に影響を及ぼしているものと考えられる。また、メロンの低温貯蔵によってメロンの香氣に関連するエステル合成酵素の活性が低下することが報告されている¹⁵⁾。パインアップルでも低温貯蔵によって特有の香りを構成している成分の合成酵素の活性が低下することによって香氣の劣化が起こるものと推察される。

低温下での貯蔵期間が揮発性成分の生成に大きな影響を与えていることが明らかとなったが、輸送方法の違いが揮発性成分の生成に及ぼす影響については、本研究では必ずしも十分なデータを集めることができなかった。しかし、果実を短期間でも低温条件下に置いた後に夏期の常温 (30℃ 前後) に戻すと成分量が急激に増加する成分があることから、短期間の低温処理であったも揮発性成分組成が変化することも考慮する必要があるものと思われる。そのため、低温輸送と揮発性成分との関係についてはさらに詳細な検討が必要である。

要 約

パインアップルの貯蔵温度が揮発性成分の生成に及ぼす影響を調べるために、貯蔵温度を10℃と30℃で行い、それぞれの条件下での揮発性成分の変化を検討した。

Tenaxを用いたヘッドスペース法による揮発性成分は果実全体を果皮、冠芽の着いた状態で測定すると10数成分が検出された。主な成分は methyl n-hexanoate, methyl acetate, ethyl acetate 等のエステル類と ethyl alcoholであった。

貯蔵温度がパインアップルの揮発性成分の生成に大きく影響することが明らかとなった。10℃貯蔵では検出される成分量は非常に少なく、貯蔵中もほとんど増加しないが、30℃貯蔵では大部分の成分が増加した。また、10℃貯蔵後に30℃貯蔵を行うと増加する成分が多いが、増加するパターンは成分によって異なる。Methyl n-hexanoateの場合は10℃貯蔵後に30℃貯蔵を行うと、10℃貯蔵期間が長いものほど生成量は少なくなった。Methyl acetate, ethyl alcoholは10℃貯蔵期間が長いものほど30℃貯蔵時に急激な増加を示した。その他の成分は10℃貯蔵による影響は少なかった。

文 献

- 1) 沖縄県農林水産部：パインアップル関係資料 (1983)
- 2) 沖縄県農林水産部流通園芸課：果樹生産関係資料 (1984)
- 3) 農林水産省農林水産技術会議事務局振興課：特定農産物緊急技術開発事業実施基本計画, p.235 (1989)
- 4) Amer. Soc. Heat Raf. Agr-Cond. Eng. Inc.: ASHREA, Guide and Data Book, 483 (1962)
- 5) 金子勝芳・今井 徹・片山 脩：日食工誌, **27** 407 (1980)
- 6) HOWARD, G. E. and HOFFMAN, A.: *J. Sci. Fd Agric.*, **18** 106 (1967)
- 7) CREVELING, R. K., SILVERSTEIN, R. M. and JENNING, W. G.: *J. Food Sci.*, **33**, 284 (1968)
- 8) RALF, G. B., FRIEDRICH, D. and SIEGFRIED, N.: *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1237 (1983)
- 9) FLATH, R. A. and FORREY, R. R.: *J. Agric. Food Chem.* **18**, 306 (1970)
- 10) 日本香料協会：香料 No. 138, 292 (1983)
- 11) WILHELM, P., ALAIN, V., JEAN-PIERRE, P. and GUNTHER, O.: *J. Sci. Food Agric.*, **32**, 1132 (1981)
- 12) RALF, G. B., FRIEDRICH, D., HUBERT, K., SIEGFRIED, N. and BERNHARD, S.: *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 232 (1985)
- 13) 農林水産省農林水産技術会議事務局研究開発課：一般別枠研究「ポストハーベストフィジオロジーの解明による高品質野菜・果実の供給技術の開発」主要研究成果集 (1995)
- 14) TERANISHI, R., HORNSTEIN, I., ISSENBERG, P. and WICK, E. L. (杉沢 博, 小林彰夫訳)：フレーバー研究法, 南江堂 (1974)
- 15) 食品総合研究所：一般別枠研究「ポストハーベストフィジオロジーの解明による高品質野菜・果実の供給技術の開発」平成5年度推進会議資料 (1994)

(平成8年4月15日受理)