成分変化からみたパイナップル果実の追熟性について

塩見慎次郎^{*1}・丁野久美^{*1}・中村怜之輔^{*1}

Postharvest ripening of pineapple fruits in terms of changes in some chemical constituents

SHIOMI Shinjiro, CHONO Kumi and NAKAMURA Reinosuke

^{*1} Faculty of Food Culture, Kurashiki Sakuyo University
3515, Tamashima Nagao, Kurashiki, Okayama 710-0292

Postharvest ripening of pineapple fruit, which is classified as a non-climacteric fruit, was studied from the viewpoint of changes in contents of sugars, organic acids and free amino acids during storage in fruits harvested at different stages of maturity. In immature and mature green fruits, total sugar content (sucrose + fructose + glucose) was not increased, although glucose and fructose contents decreased and sucrose content slightly increased in immature fruit. Total organic acid content (citrate + malate) during on-tree ripening rapidly increased from immature to mature green stage and decreased in ripe fruit to a certain extent, which reflected the change in citrate content. The same pattern of change in organic acid content was observed in immature and mature green fruits during storage. Asparagine, the main free amino acid in pineapple, was accumulated during development, and increased in immature and mature green fruits during storage, similar with the pattern of on-tree change in accordance with the change in organic acid. These results demonstrate that some chemical constituents, organic acids and free amino acids, change even after harvest similarly with the pattern of changes during on-tree ripening, and reconfirmed the characteristics that pineapple fruit partially perform postharvest ripening.

(Received May 20, 2004 ; Accepted Jul. 20, 2004)

収穫された果実は、収穫後にも樹上での成熟と同様の成熟現象が起こるかどうかで追熟型、非追熟型果実に大別され、どちらの型に属するかによって基本的な収穫後の取り扱い技術が大きく異なる。一般的に追熟型果実はエチレンに依存して成熟するクライマクテリック型果実であり、非追熟型果実はエチレンに依存せずに成熟するノンクライマクテリック型果実である^{1),2)}。

パイナップル果実は収穫後にも着色が進行するものの食味が向上することはない^{1),3)~5)}、またエチレン処理によって呼吸のクライマクテリックや内容成分の変化を含む成熟全般が促進されない^{3),4)}ことから、これまで非追熟型果実に分類されてきた^{1),2)}。しかし、パイナップル果実における収穫後の変化様相は追熟型果実と非追熟型果実の中間的な性質を示すとされ²⁾、パイナップル果実の追熟性の有無についてはまだ検討の余地が残されているように思われる。塩見ら⁶⁾はパイナップル果実の収穫後の成熟現象をガス代謝と果皮色の変化から調べた結果、これらの変化が樹上での変化と同様に起こることから、パイナップルは一部追熟性をもつと述べている。また、

果皮の着色は収穫熟度に関係なく進行し、果皮色の変化にエチレンが関与していることを、エチレン作用阻害剤である1-メチルシクロプロペン(1-MCP)を用いて示した。そこで本研究では、パイナップル果実の追熟性について、樹上での内容成分の変化が収穫後にも起こるのかどうかという点からさらに検討することを目的とした。

実験方法

1. 供試材料および処理区

実験材料として高知県の生産園で栽培された'Smooth Cayenne'を用いた。1999年および2000年に開花後90日(未熟果, immature), 135日(緑熟果, mature green), 160日(適熟果, ripe)で収穫し、25℃、暗黒下で保持した。また、収穫後の成熟の進行速度とエチレンとの関係をみるために、エチレンの類似化合物でありエチレンと同様の生理作用をもつプロピレン、およびエチレン作用阻害剤である1-メチルシクロプロペン(1-MCP)の処理を、塩見ら⁶⁾の方法に従って行った。

^{*1} くらしき作陽大学食文化学部 (〒710-0292 岡山県倉敷市玉島長尾3515)
E-mail: SHIOMI Shinjiro; shiomi@ksu.ac.jp

2. 分析方法

内容成分として、糖・有機酸・遊離アミノ酸含量を液体クロマトグラフィーで分析した。果実の赤道部から果肉5gを採取し、分析を行うまで -30°C で凍結保存した。分析には処理区あたり3果実を用い、分析値は平均値 $\pm$ 標準誤差(SE)で表した。

糖・有機酸・遊離アミノ酸の分別はSHIOMIら⁷⁾の方法に従って行った。すなわち、果肉サンプルを80%エタノールでホモジナイズして減圧濃縮したのち、陽イオン交換樹脂(アンバーライトCG-120)と陰イオン交換樹脂(ムロマックWGR)を通過させることによって各画分に分けた。分別後、各画分は高速液体クロマトグラフィーで分析・定量した。糖分析にはHitachiゲル2618カラム(日立, $8 \times 500\text{mm}$, 室温)とRIディテクタ(Shodex RI SE-11), 溶離液として超純水を用いた。有機酸分析にはイナートシルC8カラム(GLサイエンス, $4.6 \times 250\text{mm}$, カラム温度 40°C)とUVディテクタ(波長 210nm), 溶離液として 0.1M リン酸二水素アンモニウム($\text{pH}2.5$)を用いた。遊離アミノ酸分析には、ウォーターズの高速液体クロマトグラフ(WatersTM486ディテクタ, 波長 254nm)で、逆相カラム(ピコタグカラム $3.9 \times 30\text{cm}$, 46°C)を用いるプレラベル法⁸⁾(Pico-TagTM法)によって定量した。

実験結果

1. 異なる熟度で収穫した果実の、貯蔵中の糖含量の変化

Fig. 1に未熟・緑熟・適熟段階で収穫したパイナップル果実の、 25°C での貯蔵中の糖含量の変化を示した。パイナップル果実における主要な糖はすでに報告されている^{4), 9)}とおりショ糖、果糖およびブドウ糖であった。収穫時の糖含量についてみると、トータルの糖含量(ショ糖+果糖+ブドウ糖)が未熟果(immature 0 day)では6.2%, 緑熟果(mature green 0 day)で14.5%, 適熟果(ripe 0 day)では17.3%であり、収穫熟度の進行に伴って急激に増加した。糖組成でみると、未熟果においてはショ糖、果糖、ブドウ糖の順に量が多くなったが、緑熟果および適熟果では、ショ糖が10%を超える主要な糖であり、ブドウ糖・果糖含量は未熟果と同程度(数%)しか含まれなかった。 25°C での貯蔵中の変化についてみると、未熟果ではショ糖が多少増加し、ブドウ糖が急激に、果糖が緩やかに減少した結果、糖組成が収穫時と全く逆転した。しかし、トータルの糖含量は収穫時と比べて貯蔵後38日には1%余り減少した結果、4.8%となった。緑熟果と適熟果においては糖組成・含量ともに収穫後に大きな変化はみられず、未熟果・緑熟果ともに収穫後に適熟果のレベルまで糖が蓄積することにはなかった。

Fig. 1 Changes in sugar contents of pineapple fruits during storage at 25°C

Each column represents the mean of three replications. Vertical bars show $\pm$ SE (standard error).

2. 異なる熟度で収穫した果実の、貯蔵中の有機酸含量の変化

Fig. 2に異なる熟度で収穫したパイナップル果実の、貯蔵中の有機酸含量の変化を示した。パイナップルにおける主要な有機酸は既報^{4), 9)}どおりクエン酸とリンゴ酸であった。収穫時の有機酸含量は、未熟果ではリンゴ酸が多少多いもののクエン酸とほぼ等量含まれ、総有機酸含量(クエン酸+リンゴ酸)は0.56%であった。その後発育に伴って緑熟果で1.14%へ増加した後、適熟果ではやや減少して0.84%となった。緑熟果と適熟果ではクエン酸がリンゴ酸の2倍以上を占め、樹上での発育に伴ってクエン酸が急激に蓄積された。その一方、リンゴ酸含量は、収穫熟度が進んでも大きくは変化しなかった。 25°C での貯蔵中の総有機酸含量の変化をみると、未熟果では貯蔵後24日にかけて0.92%へといったん急激に増加した後、貯蔵後38日には0.57%へ減少した。緑熟果では、貯蔵後11日にかけて最高値(1.36%)に達した後、21日後には1.05%へ減少した。適熟果では、9日後、14日後と総有機酸含量が微増する傾向がみられた。貯蔵中の有機酸含量の変化は、いずれの収穫熟度においてもクエン酸含量の変化を反映しており、樹上成熟に伴うクエン酸含量の変化と一致した。

Fig. 2 Changes in organic acids contents of pineapple fruits during storage at 25°C

Each column represents the mean of three replications. Vertical bars show $\pm$ SE.

Fig. 3 Changes in contents of free amino acids of pineapple fruits during storage at 25°C

Each column represents the mean of three replications. Vertical bars show $\pm$ SE.

3. 異なる熟度で収穫した果実の、貯蔵中の遊離アミノ酸含量の変化

Fig. 3に異なる熟度で収穫した果実の、貯蔵中の遊離アミノ酸含量の変化を示した。いずれの収穫熟度においても、パイナップル果実に含まれる遊離アミノ酸はアスパラギン、アラニン、セリン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、リジンなどであった。その中でも特にアスパラギンが量的に最も多く含まれていた。収穫時のアスパラギン含量についてみると、未熟果では18.6mg/100gであったが、収穫熟度が進むにつれて緑熟果の39.3mg/100g、適熟果の60.5mg/100gへと急激に増加した。このような樹上での変化の様相は収穫後の変化にもみられた。すなわち、すべての収穫熟度において25°Cでの貯蔵中にアスパラギン含量の増加がみられた。特に未熟果では収穫時の18.6mg/100gから貯蔵後24日の43.2mg/100g、貯蔵後38日の50.3mg/100gへ、緑熟果では39.3mg/100gから貯蔵後11日の46.6mg/100g、貯蔵後21日の61.0mg/100gへと増加した。その他のアミノ酸については、未熟果においてアラニンおよびセリンが貯蔵中に蓄積されるほかは、顕著な変化はみられなかった。

4. プロピレンおよび1-MCPを処理した場合の成分の変化

収穫後の成熟の進行速度とエチレンとの関係を見るために、プロピレンおよび1-MCPで処理した果実につ

いても内容成分の分析を行ったが、無処理果実における分析結果とほとんど差異が認められなかった(データ省略)。

考 察

パイナップル果実は収穫後の呼吸パターンからノンクライマクテリック型果実に分類され¹⁾、その中でも呼吸が増加し続けることからイチゴなどとともに末期上昇型果実と呼ばれる^{2),6)}。パイナップル果実の収穫後の成熟現象をガス代謝の面から調べた塩見ら⁶⁾の報告をみると、エチレン作用阻害剤である1-MCPの処理によって未熟果になるほどその進行速度が遅くなり、ガス代謝と果皮色の変化が樹上での変化と同様であることから、パイナップルは少なくとも一部追熟性をもつものと考えられた。そこで本研究では、収穫後の内容成分の変化と追熟性との関連についてさらに調べたところ、プロピレンと1-MCPの処理による影響はみられず、成分変化にエチレンは関与していないと考えられた。しかし、樹上成熟に伴って起こる有機酸含量およびアミノ酸含量の変化が収穫後も同様に進行することが明らかとなり (Fig. 2, Fig. 3)、内容成分の変化からみても追熟現象が起こることが示された。また、未熟果と緑熟果では貯蔵中の着色の進行および成分変化に伴ってパイナップル特有の芳香揮発成分が産生されたが、収穫後の有機酸、アミノ酸の

増加がこれに関与しているのかもしれない。しかし、食味に最も影響する糖含量についてみると、未熟果においてブドウ糖と果糖の含量の多少が貯蔵中に逆転しショ糖含量が増加するという、糖組成の変化の面から樹上成熟に似た変化がみられたが、未熟果および緑熟果においてトータルの糖含量が増加しなかった (Fig.1)。これは、すでによく知られているとおり^{1), 4), 10)}、パイナップル果実には樹上成熟に伴ってデンプンが蓄積されないためであると考えられる。実際、本実験においてもデンプン含量の分析を試みたが、検出されなかった。このことが高品質のパイナップルを消費者に提供することを難しくしている原因の一つとなっている。つまり、食味の点からみると適熟果の段階で収穫することが望まれるが、その段階で収穫したのでは棚持ち期間が短く、長期輸送に耐えない。パイナップル果実は低温貯蔵を行うと低温障害を受けるため、10℃以下で保持することはできない⁹⁾。緑熟段階で収穫すると、有機酸含量が高く (Fig.2) 糖含量が不十分であり (Fig.1)、収穫後には本実験で示したとおり糖含量が増加しないため食味は向上しない。

本実験で用いた 'Smooth Cayenne' は収穫後に着色は進行するものの食味は向上しない。そればかりか果実の収穫熟度を外観だけからの確に判断することが非常に難しい品種である。季節や環境条件によっては果皮が緑色でも過熟になることがあり、また果皮が黄色でも未熟の場合もあるからである¹⁰⁾。実際に販売されているパイナップル果実の、内容成分からみた品質を調べるために、スーパーマーケットより輸入パイナップル果実を入手し糖・有機酸含量を分析したところ、トータルの糖含量が14.79 g/100 g、総有機酸含量が1.26 g/100 g (各々3果実の平均値) で、本実験における緑熟果とほぼ同じ値となった。つまり、これらの果実は流通期間を考慮して適熟段階よりかなり前の熟度で収穫された果実であると思われた。SMITH¹⁰⁾は果実の比重と食味との間に相関があると報告しており、収穫熟度判定の一つの基準として考慮すべきかもしれない。

以上より、パイナップル果実においては収穫適期を的確に判断し、収穫時の状態をある程度の期間保持するための研究が現在でも重要であり、より高品質の果実を消費者に提供するための実際的な技術開発が求められていると考えられる。

要 約

ノンクライマクテリック型果実に分類されるパイナップル果実の追熟性を、異なる熟度で収穫した果実の貯蔵中の糖含量、有機酸含量およびアミノ酸含量の変化の点から調べた。収穫後、未熟果においてはブドウ糖と果糖が減少しショ糖が多少増加したが、未熟果および緑熟果におけるトータルの糖含量 (ショ糖+果糖+ブドウ糖) は増加しなかった。樹上での成熟に伴う総有機酸含量

(クエン酸+リンゴ酸) は未熟果から緑熟果へ急増したのち、適熟果ではやや減少した。この変化はクエン酸含量の増減を反映していた。貯蔵中は、未熟果と緑熟果において樹上と同様の有機酸含量の変化が観察された。パイナップルの主要な遊離アミノ酸であるアスパラギンは樹上での成熟に伴って蓄積され、貯蔵中には未熟果と緑熟果において含量が増加した。この変化は有機酸と同様に樹上での変化のパターンと一致した。以上の結果より、パイナップル果実は内容成分としての有機酸と遊離アミノ酸含量が樹上成熟に伴う変化と同様のパターンで収穫後も変化することが明らかとなり、一部追熟する特性が再確認された。

文 献

- 1) BIALE, J. B. and YOUNG, R. E.: Recent Advances in the Biochemistry of Fruit and Vegetables (Academic Press, London), p.1 (1981)
- 2) 杉浦 明: 果樹園芸ハンドブック (養賢堂, 東京), p.675 (1991)
- 3) DULL, G. G., YOUNG, R. E. and BIALE, J. B.: Respiratory patterns in fruit of pineapple, *Ananas comosus*, detached at different stages of development, *Physiol. Plant.*, **20**, 1059 (1967)
- 4) DULL, G. G.: The Biochemistry of Fruits and their Products (Academic Press, London), vol.2, p.303 (1971)
- 5) GORTNER, W. A., DULL, G. G. and KRAUSS, B. H.: Fruit development, maturation, ripening, and senescence: A biochemical basis for horticultural terminology, *HortScience*, **2**, 141 (1967)
- 6) 塩見慎次郎・丁野久美・西川美穂・岡部真実・中村 怜之輔: パイナップル果実の収穫後の呼吸, エチレン生成, および果皮色の変化に及ぼす1-メチルシクロプロペン (1-MCP) の影響, 日食保蔵誌, **28**, 11 (2002)
- 7) SHIOMI, S., KUBO, Y., WAMOCHO, L. S., KOAZE, H., NAKAMURA, R. and INABA, A.: Postharvest ripening and ethylene biosynthesis in purple passion fruit, *Postharvest Biol. Technol.*, **8**, 199 (1996)
- 8) 綱沢 進・崎山文夫: 日本生化学会編, 続生化学実験講座2, タンパク質の化学 (上) (東京化学同人, 東京), p.209 (1987)
- 9) PAULL, R. E.: Biochemistry of Fruit Ripening (Chapman & Hall, London), p.291 (1993)
- 10) SMITH, L. G.: Pineapple specific gravity as an index of eating quality, *Trop. Agric.*, **61**, 196 (1984)

(平成16年5月20日受付, 平成16年7月20日受理)