リンゴ‘スターキング・デリシャス’果実の食味保持と 揮発性成分生成に及ぼすポリエチレン包装の影響

上田悦範¹・白 晋和^{1*}・吉岡博人²

¹大阪府立大学農学部 593 堺市学園町 1-1

²果樹試験場盛岡支場 020-01 盛岡市下厨川字鍋屋敷

Effects of Polyethylene Packaging on Flavor Retention
and Volatile Production of ‘Starking Delicious’ Apple

Yoshinori Ueda¹, Jin-He Bai¹ and Hiroto Yoshioka²

¹College of Agriculture, University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka 593

²Morioka Branch, Fruit Tree Research Station, Shimokuriyagawa, Morioka 020-01

Summary

‘Starking Delicious’ apple fruit (*Malus domestica* Borkh.) were packaged hermetically in low density polyethylene bags of 30 and 50 μ m thicknesses, and stored for 11 weeks at 8°C. Oxygen concentrations in 30 and 50 μ m thick bags ranged from 12~15% and 5~9% ; carbon dioxide concentrations 4% and 5~6%, respectively. The polyethylene packaging inhibited carbon dioxide and ethylene evolution. Softening of apples in 30 and 50 μ m thick bags was retarded 2 and 4 weeks, respectively, compared with the fruits in perforated bags.

The characteristic volatiles of apple, such as butyl acetate and 2-methylbutyl acetate were produced at the beginning of storage. In perforated bags, the production of these esters was high on early period of the storage. But, as senescence of the fruit proceeded, ethyl alcohol and ethyl esters became the dominant volatiles.

In the 50 μ m thick package, the production of ethyl alcohol and ethyl esters, which are non-characteristic aromatic compounds for apple, was enhanced shortly after packaging; whereas production of butyl acetate and 2-methylbutyl acetate was decreased. These changes in the production of aromatic compounds resulted in an off-flavor.

In the 30 μ m thick package, the production of butyl acetate and 2-methylbutyl acetate was slightly inhibited, whereas ethyl alcohol and the esters were low during storage.

緒 言

通気性を有する低密度ポリエチレンフィルムによる青果物の密封包装は、青果物の呼吸によって包装袋内が適度に低濃度酸素ならびに高濃度炭酸ガスのガス条件となることから、簡便に Modified atmosphere (MA) 貯蔵の効果をj得ることが期待できる。しかし、ポリエチレンフィルムの厚さによってガスの透過性が異なるため、青果物の種類に合わせて適切なフィルムを選定しないと、ガス環境の変化が少な過ぎて密封包

装の効果がなかったり、過度となって生理的障害を誘発するおそれがある(岡本ら, 1962)。

青果物の包装に関する従来の研究は鮮度保持技術への利用が主で、果実の品質要因として極めて重要な芳香についての研究例は少ない。Controlled atmosphere (CA) 貯蔵により、果実の特徴的な香りが減少したり(Lidster ら, 1981, 1983)、オフフレーバーが発生することがみられ(Anderson, 1967; Blanpied ら, 1968)。また、ポリエチレン包装によって果実に異臭を生じるという報告があるが(岡本ら, 1962; Liu, 1978)、芳香に寄与する揮発性成分の動向や、その変化の原因を追跡した報告はほとんどない。本研究

1992年7月14日 受理。

*現在：財団法人大阪環境事業経営管理協会。

は、ポリエチレン包装貯蔵のリンゴ果実の食味に対する影響を調べるとともに、特に香気成分に着目し、環境ガス条件が揮発性成分の生成に及ぼす影響を検討した。

材料および方法

1. 実験材料および貯蔵方法

実験に使用したリンゴ果実は、果樹試験場盛岡支場で栽培された‘スターキング・デリシャス’である。1988年10月30日収穫し、その翌日大阪府立大学宛に宅配運送した。発送3日後に研究室に到着し、その後8℃に貯蔵した。以降の貯蔵温度としては8℃を選んだが、これは実際の冷蔵貯蔵温度でなく、流通最終段階のスーパーや小売店での室内冷却棚温度の平均温度程度と考えた。果実の収穫は通常の収穫期よりやや遅れていたこともあって、研究室到着後、十数個の切断検査によって果実の半数には“みつ”が生じていることがわかった。到着の翌日、低密度ポリエチレン袋(260×380 mm)に1袋当たり果実4個ずつを包装して、次の3区を設けた。1、有孔包装区(厚さ30 μm, 直径5 mm 穴100個, 開孔率約1% 以下有孔区と略す)。2、厚さ30 μmの低密度ポリエチレン袋密封包装区(以下薄手区)。3、厚さ50 μmの低密度ポリエチレン袋密封包装区(以下厚手区)。また有孔区、包装区とも分析日当たり3袋を用意した。袋内ガスおよび成分の測定は貯蔵期間中(11週間)、週ごとに行った。すべての測定値は3袋の平均値である。

2. 果肉硬度、遊離酸および可溶性固形物含量の測定

EFFEGIのFT 327型 Penetrometerで果肉硬度を測定した。果実を剥皮し赤道面を3か所測定しその平均値で表した。プランジャーの直径は1 cmであった。単位はポンド(Lb)目盛りを読み取った。

遊離酸については、果実の可食部を乳鉢ですりつぶし、ガーゼ2重で搾って果汁を得て、その10 mlを用いて、0.1 N NaOHで滴定し、リンゴ酸として換算した。

可溶性固形物含量は屈折糖度計で上記果汁を測定しBrixの度数で示した。

3. ポリエチレン包装による袋内酸素、炭酸ガスおよびエチレン濃度の測定

袋内ガス分析は冷蔵庫(8℃)に貯蔵している状態のままで1 mlを採取して、ガスクロマトグラフィー(GC)で分析した。GC装置はYanaco G 80, 酸素測定用カラムはMolecular sieve 5A(2 m×3 mm 内径)、

炭酸ガス測定用カラムはPorapak Q(2 m×3 mm), エチレン測定用カラムは活性アルミナ(1 m×3 mm), キャリヤーガスはHe(40 ml・min⁻¹)を用い、カラム温度は60℃として測定した。検出器として酸素と炭酸ガスはTCD, エチレンはFIDを用いた。

4. ポリエチレン包装貯蔵後における果実の揮発性成分生成量の測定

貯蔵リンゴを袋内から取出し、20℃で6時間放置した後、3個体を半割し、それぞれの半分(350~400 g)を供試した。それを1,250 ml デシケーター内に30分間密封後、ヘッドスペース気体を注射器で5 ml採取し、GCで測定した。デシケーターは各区3個用意した。カラムはPG 9000(1 m×3 mm, 内径)で、昇温(60℃→120℃, 4℃・min⁻¹)により測定した。キャリヤーガスは窒素(40 ml・min⁻¹), 検出器はFIDを用いた。

5. 貯蔵果実の炭酸ガス排出量およびエチレン生成量の測定

上記揮発性成分測定用のデシケーター中の炭酸ガス、エチレン量を測ることにより、果実の炭酸ガス排出量、エチレン生成量を算出した。密封30分後に、各区3個のデシケーターよりヘッドスペースの気体を1 ml, 各々2本を採取し、GCで炭酸ガス排出量およびエチレン生成量を測定した。この測定ではリンゴを半割にした場合の炭酸ガス、エチレンの生成量をみているが、以前のCA貯蔵の実験において(未発表)、果実を半割すると個体レベルの炭酸ガス、エチレンの生成量に比べ2倍~2倍半の生成量があった。しかし熟度が違ってもその比率は変わらなかったため、リンゴを半割して測定したことを明示して炭酸ガス、エチレン生成量とした。

結果および考察

1. ポリエチレン包装による袋内酸素、炭酸ガスおよびエチレン濃度の変化

8℃貯蔵中におけるポリエチレン包装内の酸素濃度は薄手区、厚手区とも減少した後やや上昇する傾向がみられたものの、薄手区は12~15%, 厚手区は5~9%の範囲で推移した。袋内炭酸ガス濃度は薄手区が4%前後、厚手区が5~6%であった。袋内エチレン濃度は薄手区と厚手区とも貯蔵につれて増加し、最大値は400 ppmを超えた(第1図)。

2. 果実の炭酸ガス排出量およびエチレン生成量

第2図に示すように有孔区の炭酸ガス排出量は貯蔵

Fig. 1. Oxygen (upper section), carbon dioxide (middle), and ethylene (bottom) concentrations in polyethylene bags during storage at 8°C. ▲, 30 μm thick bags; ■, 50 μm thick bags; ○, Perforated bags.

4週頃まで顕著に増大し、炭酸ガス生成のピークはほぼ貯蔵4~6週後に現れた。これはクライマクテリック・マキシマムと考えられる。厚手区では貯蔵8週まで呼吸の増大を抑制したが、9週以降に炭酸ガス生成が急増した。薄手区は両者の中間的な変化傾向であったがやはり9週以後に顕著に増大した。

エチレン生成量は有孔区が明らかにクライマクテリック・ライズの型を示したが、生成のピークは炭酸ガスのピークより約1~2週間遅く、貯蔵7週頃に出現した。両密封区は密封によりただちにエチレンの生成

Fig. 2. Carbon dioxide (upper) and ethylene production (lower) of apple fruit held at 20°C for 6 hr after removal from 8°C room. The halved apples were incubated for 30 min at 20°C in a jar after which the headspace gas was analyzed. ▲, 30 μm thick bags; ■, 50 μm thick bags; ○, Perforated bags.

が低下したが、5週以降に急増し、貯蔵10週前後がピークとなった。密封区のエチレンのピーク値は有孔区より低く、厚手区は薄手区より低かった(第2図)。これは包装内の酸素濃度および炭酸ガス濃度の蓄積の程度と対応しており、厚手区のエチレン生成は薄手区より抑制された。

3. 果肉硬度、遊離酸含量および可溶性固形物含量の変化

果肉硬度は貯蔵につれて低くなったが、ほぼ10ポンド以下になると食味が低下し硬度上の品質限界になると考えられた。有孔区は貯蔵4週でこの限界以下になったのに対して、薄手区と厚手区はそれぞれ6週と8週まで維持された(第3図)。リンゴの食味の指標は一般に糖、酸および果肉硬度で表される。上記の因子であらわされる食味保持に対してはポリエチレン包

Fig. 3. Effect of polyethylene packaging on changes of flesh firmness (upper) and organic acids contents (lower) of apples stored at 8°C.
▲, 30 μ m thick bags; ■, 50 μ m thick bags; ○, Perforated bags.

装は有効であるといういくつかの研究報告がみられる(岡本ら, 1961; 白ら, 1989). 本研究においても, 厚さ 30 μ m (薄手区) 50 μ m のポリエチレン包装 (厚手区) ととも果肉硬度保持に対する効果が明らかで, ポリエチレン包装により良好な食味保持の期間を延長することができた.

貯蔵中, 果肉の遊離酸含量は, いずれの処理区も減少の傾向がみられたが, やはり有孔区は最も速く, 厚手区は遅かった (第 3 図). しかし, pH はいずれの処理区も約 3.8~4.0 で, 貯蔵中の変化は少なかった (データ省略).

果実の可溶性固形物含量は約 13°Brix でいずれの処理区も貯蔵中あまり変化しなかった (データ省略).

4. ポリエチレン包装貯蔵後における揮発性成分生成の変化

第 4 図は貯蔵当初の揮発性成分のガスクロマトグラムを示している. ピーク番号の化学物質名は標品とのリテンションタイムの比較によって推定した. このなかから香りおよびオフフレーバーに関与すると思われ

Fig. 4. A chromatogram of headspace volatiles from 'Starking Delicious' apple at the beginning of storage. Halved apples were incubated for 30 min at 20°C in a jar.

る代表的な揮発性成分のいくつかを対象として, その変化傾向を第 5, 6 図に示した.

1) ブチルアセテート, 2-メチルブチルアセテート: リンゴの特徴的な香気にブチルアセテートや 2-メチルブチルアセテートなどのエステルが寄与していることが報告されている (林・矢島, 1980; Mattheis ら, 1991 b). 上記エステル類は貯蔵前の果実においてかなりの量が生成されており, すでに良好な香気を有していた. 有孔区では両エステルの生成量はさらに貯蔵 5~6 週まで上昇し, 以後減少した. 有孔区は貯蔵初期には硬度もあり香気も上昇するので食味は良好であった. 両密封区は始めその生成を抑制したが, 後期に漸次増加し, 末期に有孔区を超えた. この間やや厚手区の方が薄手区より抑制程度が強かった (第 5 図). このようにポリエチレン包装により貯蔵初期に香気生成が抑制されるのは果実の食味の点からは好ましくないと考えられる. 有孔区におけるこれらのエステルの急激な増加や両密封区の 4 週以降の増加は果肉硬度の低下と平行していた. したがって果肉の細胞がルーズになることがエステル香気の生成に都合がよいようであったが, 貯蔵が長くなり, 果肉硬度の品質限界以下になったときに, リンゴ特有の香気が増大しても実用上意味のないことと考えられる. この二つのエステルの他にも同様に変化をするピークが 2~3 みられた.

2) エチルアルコール: 厚手区では密封包装後, エチルアルコールが大量に生成した. しかし, 貯蔵が進

Fig. 5. Butyl acetate (upper) and 2-methylbutyl acetate (lower) in halved apple fruit treated as in Fig. 2. $\blacktriangle$, 30 μ m thick bags; $\blacksquare$, 50 μ m thick bags; $\circ$, Perforated bags.

Fig. 7. Ethyl acetate (upper) and ethyl butyrate (lower) in apple fruit treated as in Fig. 2. $\blacktriangle$, 30 μ m thick bags; $\blacksquare$, 50 μ m thick bags; $\circ$, Perforated bags.

Fig. 6. Ethyl alcohol production in apple fruit treated as in Fig. 2. $\blacktriangle$, 30 μ m thick bags; $\blacksquare$, 50 μ m thick bags; $\circ$, Perforated bags.

むと急速に減少した。一方、有孔区では貯蔵初期にはほとんど生成しなかったが、貯蔵が進み果肉の軟化が進むとともに急増した。薄手区では全貯蔵期間中その生成がほとんどみられなかった (第6図)。厚手区の酸素濃度は5~9%程度で、この包装袋の大きさ (260

×380 mm) および封入個数 (4個) では酸素濃度1%以下のような植物組織に対して一般的にいわれる嫌気条件にならなかったことが明らかであった (第1図)。また、果実空隙中の酸素濃度は袋内と比べて、ほとんど同じか、わずかに低い程度であることはすでに報告した (白ら, 1990)。したがって厚手区での貯蔵初期でみられるアルコール生成は炭酸ガス蓄積 (5~6%) による嫌気呼吸と考えられる。また有孔区の貯蔵後期でみられるアルコール生成は、外界のガス組成に関係なく、果実老化に伴う代謝系変動による (岡本, 1961) と考えられる。

3) エチルアセテートおよびエチルブチレート: エチル系エステルとして、その生成量の変動はエチルアルコールの消長とよく一致した。この結果は嫌気的なガス条件をリングに与えた Mattheisら (1991 a) の結果と一致した。すなわち、厚手区では前期で大量に生成、貯蔵が進むにつれて急速に減少した。有孔区では貯蔵初期にはほとんど生成せず、後期に急増した。薄手区では全貯蔵期間中生成がほとんどみられなかった (第7図)。

厚手区の貯蔵初期および有孔区の後期に大量に生成したエチル系エステルはリンゴの香気とは異なった香りを有した。これらのエステルと、同時に生成するエチルアルコールは本来は果実芳香成分の一部であるが、多量またはアンバランスに蓄積すれば、異臭を呈すると思われる。

薄手区は対照の有孔区に比べてリンゴの特徴的な香気成分の生成は少し抑制されたが、エチルアルコールおよびエチル系エステルの大量生成は起こらなかった。また果肉の硬度の保持などがみられるので、小売段階での食味保持には優れていると思われる。

また、両包装区の揮発性成分生成に対する相違は、嫌気呼吸を起こす環境ガス濃度の範囲と追熟を抑制し、硬度を保持するガス範囲が明確に区別できることを示している。

以上通常の流通・小売段階での棚温度として考えた8℃貯蔵でのスターキング・デリシャスの低密度ポリエチレン密封、小袋包装では、硬度・酸度の保持には厚手区(50 μm)のフィルムが優れていたが、エチルアルコール等が蓄積し異臭が感じられた。薄手区(30 μm)はリンゴの香気がやや減少するもののエチルアルコールなどの蓄積もなく、有孔区に比べ果肉硬度の低下は約2週遅れ、食味は優れていた。勿論、50 μm の厚手区がリンゴのアルコール生成を促し、包装に不適という結果は8℃においてのことで、これより低い温度で行う普通冷蔵貯蔵ではアルコールの生成は起こらないものと考えられる。神戸ら(1975)は袋の大きさ、収納するリンゴの量により品質保持に違いがあることを報告しているが、同温度においても包装形態が違えばリンゴの香気成分も当然影響を受けると考えられる。したがってその基礎になる厳密な温度、ガス条件と異臭の原因物質であるエチルアルコールの生成・代謝との関係、さらには果実の老化との関係を調べる必要がある。

摘 要

岩手県産リンゴ‘スターキング・デリシャス’を大阪に常温輸送後直ちに低密度ポリエチレン袋で密封包装し、8℃で11週間貯蔵した。ポリエチレン袋は厚さ30 μm (薄手区)および50 μm (厚手区)を用いた。また対照として、有孔包装(30 μm , 開孔率約1%)も設けた。密封包装により、酸素濃度は薄手区で12~15%, 厚手区で5~9%になり炭酸ガス濃度は薄手区で4%, 厚手区で5~6%になった。密封包装により袋内は低酸素、高炭酸ガス条件となり、果実の呼吸量

およびエチレン生成量は有孔区より抑制された。果肉の軟化も有孔区に比べ薄手区で2週、厚手区で4週程度遅れた。

ブチルアセテートや2-メチルブチルアセテートなどのリンゴ香気に寄与する揮発性成分は貯蔵開始時にも生成量がかなりあった。

有孔包装では貯蔵後も増加し、貯蔵後5週で最高値になった。その後果実の老化が進むとともに、エチルアルコールおよびそのエステルの生成が急増した。

厚手区では貯蔵中、ブチルアセテート、2-メチルブチルアセテートの生成が抑制され、またただちにエチルアルコールおよびエチルエステルが大量に生成し、異臭と感じられた。

一方、薄手区では上記リンゴの香気に寄与する両エステルの生成がやや抑制されたが、エチルアルコール、エチルエステルの生成は低レベルを保った。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、御指導、御助言を賜った大阪府立大学農学部名誉教授 岩田隆氏および園芸利用学研究室教授 茶珍和雄氏に対して深謝の意を表します。

引用文献

- Anderson, R. E. 1967. Experimental storage of eastern-grown 'Delicious' apples in various controlled atmospheres. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 91: 810-820.
- 白 晋和・阿部一博・岩田 隆・橋本 正・森田昭彦. 1989. 細菌利用エチレン除去剤によるCA出庫リンゴの品質保持. *日食低温誌*. 15: 119-125.
- 白 晋和・上田悦範・岩田 隆・吉岡博人. 1990. ポリエチレン包装がリンゴ果実の揮発性成分生成に及ぼす影響——とくに果実内ガス濃度との関係について. *園学雑*. 59(別冊2): 714-715.
- Blanpied, G. D., R. M. Smock and L. C. Frank. 1968. Some factors influencing the ethanol content of harvested apple fruits. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 92: 748-754.
- 林 和夫・矢島 泉. 1980. 食品のフレーバー成分. p. 139-140. 藤巻正生・服部達彦・林 和夫・荒井綜一編. *香料の辞典*. 朝倉書店. 東京.
- 神戸和猛登・今喜代治・久米靖徳・田口辰雄. 1975. リンゴ果実のポリエチレン包装による鮮度保持. *秋田県果樹試研報*. 7: 1-34.
- Lidster, P. D., K. B. McRae and K. A. Sanford. 1981. Responses of 'McIntosh' apples to low oxygen storage. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 106: 159-162.
- Lidster, P. D., H. J. Lightfoot and K. B. McRae. 1983. Production and regeneration of principal volatiles in apples stored in modified atmospheres and air. *J. Food Sci.* 48: 400-405.
- Liu, F. W. 1978. Ripening bananas with ethephon in

- three polymeric film packages. HortScience 13 : 688-690.
- Mattheis, J. P., D. A. Buchanan and J. K. Fellman. 1991a. Changes in apple fruit volatiles after storage in atmospheres inducing anaerobic metabolism. J. Agric. Food Chem. 39 : 1602-1605.
- Mattheis, J. P., J. K. Fellman, P. M. Chen and M. E. Patterson. 1991 b. Changes in headspace volatiles during physiological development of Bisbee Delicious apple fruit. J. Agric. Food Chem. 39 : 1902-1906.
- 岡本辰夫. 1961. 貯蔵リンゴの生化学的研究 (第3報) リンゴ酸の代謝. 農化. 35 : 1355-1360
- 岡本辰夫・堀津圭祐・原田順厚. 1961. リンゴ果実のポリエチレン袋による貯蔵について. 弘前大学農研報. 7 : 23-28.
- 岡本辰夫・堀津圭祐・原田順厚. 1962. リンゴ果実のポリエチレン袋による貯蔵について. (第2報) 弘前大学農研報. 8 : 29-33.