トマト果実の追熟過程におけるフレーバー 成分の変化について

鄭 泰泳, 倉田忠男*, 加藤博通, 藤巻正生*

(東京大学農学部農芸化学科, *お茶の水女子大学家政学部食物学科)

昭和 54 年 4 月 12 日 受 理

Changes of Flavor Components of Tomato Fruits during Artificial Ripening

Tae-Yung CHUNG, Tadao KURATA,* Hiromichi KATO
and Masao FUJIMAKI*

*Department of Agricultural Chemistry, The University of Tokyo,
Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113*

**Department of Food and Nutrition, Ochanomizu University,
Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112*

The change of volatile components at various ripening stages of field grown tomato fruits and also those of artificially ripened tomato fruits from various ripening stages at 20°C under dark or natural light, were investigated. Volatile components were collected by steam-distillation and headspace trapping method using Porapak Q and cellulose powder, and analysed by GC and GC-MS.

1) From the steam-distillation were identified 79 components, and 68 components by headspace trapping, which were aldehydes, alcohols, phenols, ketones, esters, aromatic hydrocarbons, terpenes and others.

2) Green tomato-like odor of artificially ripened tomato fruits to the stage more than "red" from stage "mature-green" was stronger than that of field-ripened tomato fruits at stage "red" and further, tomato juice-like odor of artificially ripened tomato fruits at 20°C in the dark was stronger than that of field-ripened tomato fruits at stage "red".

3) Volatile components in the steam-distillate of field-grown tomato fruits generally increased with ripening, particularly middle and high boiling components. On the other hand, volatile components in the headspace showed complicated changes in the course of ripening, especially in the case of artificially ripened tomato fruits.

(Received April 12, 1979)

一般に生食用トマト果実は、産地から完熟果で出荷されることは少なく、未熟果で摘果された後、流通過程に完熟果となり、消費者の手に渡されるのが普通である。しかし、収穫、集荷、輸送、売買等の過程においては量的なバランスを取るため、一時的な貯蔵が必要となり、その場合追熟および貯蔵過程における成分変化が品質に影響を及ぼすものと考えられる。そこで著者らはトマト果実の追熟および貯蔵中のフレーバー成分の変化について調べ、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 実験材料 本実験で用いた試料トマト果実は昭和 51 年 7 月 1 日から 30 日までの間に東京農工大学農場で収穫した大型福寿 2 号である。収穫したトマト果実は果皮表面の着色度に従い、肉眼の判定により便宜上次の 6 段階に分けた。熟度 1(=Mature green): 果面が完全に緑白色のもの。熟度 2(=Breaker): 着色部が全体の 10% 以下のもの。熟度 3(=Turning): 着色部が 10~30% のもの。熟度 4(=Pink): 着色部が 30~60% の

Table I. Average Storage Periods Required for Ripening under Two Environmental Conditions

Ripening stages of field grown tomato fruits before storage	Environmental conditions	
	(A)	(B)
1. Mature-green	8 days	7 days
2. Breaker	4 days	4 days
3. Turning	4 days	3 days
4. Pink	3 days	3 days
5. Light-red	2 days	2 days
6. Red	2 days	2 days

(A) 20°C, dark room. (B) 20°C, natural light.

もの。熟度 5(=Light red) : 着色部が 60~90% のもの。熟度 6(Red) : 着色部が 90~95% のものである。一方、これらのトマト果実を 20°C 暗黒下および 20°C 自然光下の条件で貯蔵して追熟させ、着色部が 100% 近くなったものを完熟果(熟度 7)として用いた。上記の両条件下で追熟させるのに要した日数は Table I のとおりであった。

2. GC および GC-MS による水蒸気蒸溜液に含まれる揮発性成分の分析 熟度 1, 3 および 6 の試料トマト果実をおのおの約 1 kg を用い、よく磨砕した後フラスコに入れ、常法に従い、常圧下で 1 時間半ずつ水蒸気蒸溜を行った。次いで、水蒸気蒸溜液を食塩で飽和させ、エーテルで 3 回抽出し、脱水した後常圧下でおのおの一定量に濃縮し、一定量ずつ取り GC-5A (Shimadzu Model 5A gas chromatograph FID, column: glass capillary column (0.28mm×60m) coated with Carbowax 20M, split ratio: (1:15), column temp.: 50→190°C(4°C/min), carrier gas: N₂(1.3ml/min), injection port and detector temp.: 200°C) および GC-MS(Hitachi Model M-50 mass spectrometer connected with Hitachi Model 063 gas chromatograph, ionization voltage: 25eV, ion source temp.: 200°C, carrier gas: He 0.2kg/cm², column temp.: 50→170°C(3°C/min), injection port temp.: 200°C) で分析した。成分の同定はまず GC-5A 型を用い、標品で *t_R*(保持時間)を確認した後 GC-MS で得られた mass spectra の fragmentation と比較して同定した。また、分取用に改造した GC-4A(Table IV を参照)を用い、流出ピークの匂いを嗅ぐと同時に種々の時間間隔で、流出成分の分取を行った。次いで分取試料をエーテルに溶解し、濾紙片につけて官能的評価を行うとともに、各分取試料の主成分を調べることを目的として上記の GC およ

Fig. 1. Apparatus for Collecting the Volatiles Contained in the Headspace Vapor.

び GC-MS による再分析を行った。

3. GC および GC-MS によるヘッドスペース試料に含まれる揮発性成分の分析 樹熟果および上記の貯蔵条件下での完熟果実をそれぞれ 1 kg ずつ取り、乳鉢で磨砕し 40°C の湯浴中で加温し、窒素ガス (50ml/min) を合計 48 時間ずつ流し、揮発性成分を追いつ出し、Fig. 1 に示したように Porapak Q (日本クロマト工業製品, 50~80mesh) とセルロース粉末 (東洋濾紙 type A, 100~200mesh) に吸着させた後、両吸着剤に捕集させた揮発性成分をエーテルで抽出し、脱水した後常圧下でおのおの一定量に濃縮し、一定量ずつ取り、2 と同じ GC および GC-MS 条件下で分析を行った。一方、おのおのヘッドスペース試料を本研究室から選ばれた数人により、濾紙片を用いる方法で官能評価を行った。なお、揮発性成分の変化を調べる目的で内部標品 *n*-hexadecane のピーク面積を $1(5 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\mu\text{l})$ に相当) とした場合の各成分のピーク面積を比較した。

実験結果および考察

1. 水蒸気蒸溜液に含まれる揮発性成分の分離、同定および変動

トマト果実の水蒸気蒸溜液に含まれる揮発性成分は GC および GC-MS を中心とする機器分析の手法により約 100 種以上同定されて来た^(2,4)。本実験で用いた前記の GC 条件により Fig. 2 に見られるように約 200 のピーク成分が分離され、GC および GC-MS により Table II に示したように 79 種が同定された。Table III に示したように大体において各揮発性成分の量は熟度が進むに従い、増加する傾向があるといえるが、熟度 1, 3 においてはあまり変化なく、熟度 6 で増加するもの (hexanal, *cis*-3-hexenol, furfural, phenylacetaldehyde, guaia-col, 4-vinylguaia-col など)、熟度が進むに従い順次増加するもの (3-methyl-1-butanol, 2-methyl-2-hepten-

Table II. Volatile Components in the Steam-distillate and Headspace Vapor of Maturity 1, 3 and 6 of Field Grown Tomato Fruits

Compound	Peak No.	t_R (min)	Steam-distillate	Headspace	
				C	P
Aromatic hydrocarbons					
Benzene	12	9.8	+	+	+
Toluene	24	11.5	+	+	+
Ethylbenzene	39	13.6	+		+
<i>m</i> -Xylene	41	13.9	+	+	+
Cumene	46	15.0	+	+	+
1-Phenylpropane	50	15.9	+	+	+
Styrene	58	17.2	+	+	+
<i>p</i> -Cymene	61	17.8	+	+	+
1-Phenylbutane	70	19.2	+	+	+
Naphthalene	134	31.7	+		+
Terpene hydrocarbons					
α -Pinene	23	11.4	+		+
Camphene	31	12.3	+		+
Sabinene			*		*
<i>d</i> -Limonene	48	15.5	+		+
Alcohols					
Methanol	5	9.0	+	+	+
Ethanol	9	9.4	+	+	+
1-Propanol	21	11.1	+	+	
Propan-2-ol	8	9.3	+		
1-Butanol	38	13.5	+	+	+
2-Butanol	19	10.8	+	+	+
Allyl alcohol	33	12.8	+		
1-Penten-3-ol	42	14.3	+	+	+
3-Methyl-1-butanol	47	15.3	+	+	+
1-Pentanol	55	16.5	+	+	+
<i>cis</i> -3-Hexenol	78	20.8	+	+	+
<i>trans</i> -2-Hexenol	82	21.6	+	+	+
1-Hexanol	73	19.7	+	+	+
1-Octen-3-ol	90	23.1	+	+	+
1-Heptanol	89	23.0	+	+	+
1-Octanol	108	26.1	+	+	+
Furfuryl alcohol	122	28.9	+	+	+
Linalool	106	25.8	+	+	+
Benzyl alcohol	152	35.0	+	+	+
2-Phenylethanol	158	36.0	+	+	
<i>cis</i> -Linalooloxide (Furanoid)	88	22.7	+	+	+
α -Terpineol	128	30.3	+	+	
Phenols					
Methyl salicylate	139	32.7	+	+	+
<i>o</i> -Hydroxyacetophenone	142	33.3	+	+	+
Guaiacol	150	34.6	+	+	+
<i>o</i> -Cresol	167	38.5	+	+	
Eugenol	187	43.9	+	+	
4-Vinylguaiacol	189	44.8	+		
Aldehydes					
Acetaldehyde			*		*
2-Propenal			*		*
Pentanal	16	10.3	+	+	+
3-Methylbutanal	10	9.4	+	+	+

Compound	Peak No.	t_R (min)	Steam-distillate	Headspace	
				C	P
Hexanal	30	12.3	+		+
<i>trans</i> -2-Pentenal	37	13.5	+	+	+
<i>cis</i> -3-Hexenal	40	13.8	+	+	+
<i>trans</i> -2-Hexenal	51	16.0	+	+	+
<i>trans</i> -2-Heptenal	71	19.3	+	+	+
<i>trans</i> -2-Octenal	87	22.6	+	+	+
<i>trans</i> -2-Nonenal	107	25.9	+	+	+
Furfural	91	23.3	+		+
Benzaldehyde	103	25.3	+	+	+
Phenylacetaldehyde	121	28.8	+		
Hydrocinnamaldehyde	140	32.8	+	+	+
<i>trans</i> -Cinnamaldehyde	173	39.9	+	+	
<i>trans, trans</i> -2, 4-Hexadienal	83	21.7	+	+	
<i>trans, trans</i> -2, 4-Decadienal	144	33.7	+	+	+
Citral	133	31.3	+	+	+
Ketones					
2-Butanone	7	9.1	+	+	+
2-Pentanone	15	10.1	+	+	+
2-Hexanone	27	12.0	+		+
3-Penten-2-one	35	12.9	+	+	+
2-Heptanone	44	14.7	+		
2-Methyl-2-hepten-6-one	72	19.5	+	+	+
2-Methyl-2, 4-heptadien-6-one	113	27.2	+		
Geranylacetone	151	34.8	+		
β -Ionone	162	37.0	+	+	+
Lactones					
1, 4-Butanolide	117	28.3	+		
2, 4-Dimethyl-2-nonen-4-olide	188	44.5	+		
Esters					
Ethyl formate	2	8.4	+	+	+
Ethyl acetate	6	9.0	+	+	+
Butyl acetate	28	12.1	+		
Amyl acetate	36	13.3	+	+	+
<i>trans</i> -3-Hexenyl acetate	68	18.7	+	+	+
Sulfide					
Dimethyldisulfide	29	12.3	+		
Thiazole					
2-Isobutylthiazole	84	21.8	+		+

+ : Component identified by GC only.

* : Component identified by MS only.

+* : Component identified by GC+MS.

C : The headspace vapor obtained by cellulose trap.

P : The headspace vapor obtained by Porapak Q trap.

6-one, eugenol など) および熟度が進んでもあまり変化しないもの (α -pinene, 2-butanone, *trans*-2-pentenal, *trans*-2-hexenal など) と大別することができた。なお、熟度 1, 3 および 6 のトマト果実の水蒸気蒸溜液において共通的な点は低沸点成分に比べ、 t_R 25~50 分までの中高沸点成分の変化が目立ったことである。熟度が進むにつれて成分の量的変化が起るのはトマト果実内部の代

謝過程の変動および加熱による第 2 次生成物の混入に起因すると考えられる。トマト果実は熟度が進むことによりクロロフィルが徐々に分解消失され、リコピン、キサントフィル類およびカロチン類が生成され、トマト果実特有の色調を呈し、リコピンの含量は全色素の 85~90 % であることが知られている⁽⁴⁾。熟度が進むに従い 2-methyl-2-hepten-6-one の量が増加する現象は、Cole

Fig. 2. Gas Chromatogram of Volatile Concentrate of Tomato Fruits Obtained by Steam-distillation. GC conditions. Shimadzu Model 5 A gas chromatograph, FID. Stationary liquid: Carbowax 20 M. Column: Glass capillary column 0.28mm×60m. Split ratio: (1:15). Column temp.: 50→190°C(4°C/min). Carrier gas: N₂ (1.3 ml/min). Injection port and detector temp.: 200°C.

Table III. Relative Amounts of Some Volatiles Contained in the Steam-distillate of Maturity 1, 3 and 6 of Field Grown Tomato Fruits

Peak No.	Compound	Mature-green	Turning	Red
2	Ethyl formate	+	+	+
5, 6	Methanol, Ethyl acetate	≡	≡	≡
7	2-Butanone	t	t	t
8	2-Propanol	+	≡	≡
9, 10	Ethanol, 3-Methylbutanal	≡	≡	≡
12	Benzene	+	+	+
15, 16	2-Pentanone, Pentanal	≡	≡	≡
19	2-Butanol	t	+	≡
21	1-Propanol	+	≡	≡
23	α -Pinene	+	+	+
24	Toluene	+	+	+
27	2-Hexanone	+	+	≡
28	Butyl acetate	+	+	+
29	Dimethyldisulfide	+	+	≡
30, 31	Hexanal, Camphene	≡	≡	≡
33	Allyl alcohol	t	t	+
35	3-Penten-2-one	t	t	t
36	Amyl acetate	t	t	t
37	<i>trans</i> -2-Pentenal	+	+	+
38	1-Butanol	≡	≡	≡
39	Ethylbenzene	+	+	+
40	<i>cis</i> -3-Hexenal	+	+	+
41, 42	<i>m</i> -Xylene, 1-Penten-3-ol	+	+	≡
44	2-Heptanone	≡	+	≡
46	Cumene	t	t	t
47	3-Methyl-1-butanol	+	≡	≡
48	<i>d</i> -Limonene	+	+	≡
50	1-Phenylpropane	+	+	≡
51	<i>trans</i> -2-Hexenal	+	+	≡
55	1-Pentanol	≡	+	≡

Peak No.	Compound	Mature-green	Turning	Red
58	Styrene	t	t	t
61	<i>p</i> -Cymene	t	t	t
68	<i>trans</i> -3-Hexenyl acetate	+	++	++
70	1-Phenylbutane	+	+	+
71	<i>trans</i> -2-Heptenal	t	t	t
72	2-Methyl-2-hepten-6-one	+	++	++
73	1-Hexanol	t	t	+
78	<i>cis</i> -3-Hexenol	t	t	+
82	<i>trans</i> -2-Hexenol	t	t	t
83	<i>trans, trans</i> -2, 4-Hexadienal	t	t	+
84	2-Isobutylthiazole	t	t	+
87	<i>trans</i> -2-Octenal	t	t	+
88	<i>cis</i> -Linalooloxide (Furanoid)	t	t	+
89, 90	1-Heptanol, 1-Octen-3-ol	t	t	+
91	Furfural	++	++	++
103	Benzaldehyde	+	+	+
106	Linalool	++	++	++
107	<i>trans</i> -2-Nonenal	t	t	t
108	1-Octanol	t	t	+
113	2-Methyl-2, 7-heptadien-6-one	t	+	++
117	1, 4-Butanolide	+	+	+
121	Phenylacetaldehyde	++	++	++
122	Furfuryl alcohol	+	+	++
128	α -Terpineol	+	+	+
133	Citral	+	+	++
134	Naphthalene	+	+	+
139	Methyl salicylate	++	++	++
140	Hydrocinnamaldehyde	t	t	t
142	<i>o</i> -Hydroxyacetophenone	t	t	t
144	<i>trans, trans</i> -2, 4-Decadienal	t	t	t
150	Guaiacol	++	++	++
151	Geranylacetone	t	+	++
152	Benzyl alcohol	++	++	++
158	2-Phenylethanol	++	++	++
162	β -Ionone	+	+	+
167	<i>o</i> -Cresol	t	t	t
173	<i>trans</i> -Cinnamaldehyde	t	t	+
187	Eugenol	+	++	++
188	2, 4-Dimethyl-2-nonen-4-olide	+	+	+
189	4-Vinylguaiacol	++	++	++

These signals show the size of each peak in the steam-distillate.
t, very small; +, small; ++, middle; ++, large.

らの報告⁽⁷⁾に見られるように水蒸気蒸溜中においてリコピンの熱分解により生成されると考えられる。次いで、熟度 1, 3 および 6 のトマト果実の水蒸気蒸溜液から得られた各揮発性成分濃縮物の収量は 0.2~0.3g であった。濃縮物の匂いは新鮮なトマト果実にほぼ似ているが、若干油様の匂いを感じられた。GC-4A 型による匂い嗅ぎの結果、 t_R 0~20 分の画分の未熟トマト果実などに特徴的な青臭い匂いは熟度 1, 3 の果実において若

干感じられたが、熟度 6 の果実ではほとんど感じられなかった。一方、加工トマト果実の特徴的な匂いあるいはトマトジュース様匂いは熟度 6 の果実の方が熟度 3 の果実より強く感じられた。しかし、GC-4A 型を用いて保持時間別に分取した試料の官能評価の結果は Table IV に示したように、強い未熟トマト果実臭は t_R 20~40 分の画分に、またトマトジュース様匂いは t_R 40~60 分の画分に感じられた。そこで t_R 40~60 分に分取試料を前記

Table IV. Organoleptic Evaluation of Fractions Obtained by Preparative Gas Chromatography

Fraction No.	Range of t_R	Organoleptic evaluation
1	0~20 min	Grassy
2	20~40 min	Strong green tomato fruit odor
3	40~60 min	Tomato juice-like odor
4	60~120 min	Over-ripe persimmon-like odor (Sweat, β -Ionone-like odor)

GC conditions. Shimadzu Model 4A gas chromatograph, TCD. Column: Stainless column 3mm $\times$ 3m. Stationary phase: 20% Carbowax 20M on Diasolid L. Column temp.: 50 $\rightarrow$ 190 $^{\circ}$ C (4 $^{\circ}$ C/min). Detector temp.: 230 $^{\circ}$ C. Injection port temp.: 200 $^{\circ}$ C.

の GC-5A 型の分析条件により再分析した結果、約 30 以上の成分が含まれていることがわかり、これらの成分はこの GC 条件では 30~50 分の t_R を有するものであった。また、水蒸気蒸溜液に含まれている未同定成分中にもトマト果実のフレーバーに重要な役割を果たすものがあると思われるので、今後さらに成分同定を行う必要があると考えられる。

2. ヘッドスペース中に含まれる揮発性成分の分離、同定および変動

最近、Dirinck⁽⁵⁾ らはトマト果実のヘッドスペース中に含まれる揮発性成分の分析により約 30 種を同定した。本実験では、Porapak Q とセルロース粉末の 2 種の吸着剤を用い、有香物質を分けて吸着させた後、前記の GC-5A 型分析条件で分析した結果、約 120 のピーク (Porapak Q のみに認められるピーク約 20、セルロース粉末のみに認められるピーク約 10、両方に認められるピーク約 90) 成分が分離され、そのうち 68 種が Table II に見られるように GC および GC-MS により同定された。Fig. 3 に示したとおり、Porapak Q の場合、主に t_R 9~25 分の間に現われる低沸点成分のピークが目立つ一方、Fig. 4 において見られるようにセルロース粉末の場合、 t_R 30~50 分の間に現われるいわゆる中高沸点成分のピークが主なものであった。また、両吸着部にはそれぞれ特徴的な匂いが吸着されることがわかった。前者には、主として青臭いかつ多少刺激的な匂いが含まれたが、後者にはトマトジュース様匂いが含まれていた。従来、新鮮なトマト果実臭に寄与する成分としては *cis*-3-hexenal^(1,3,5), *trans*-2-hexenal⁽³⁾, hexanal⁽⁵⁾, *cis*-3-hexenol⁽⁵⁾, 2-isobutylthiazole^(1,5), *trans, trans*-2,4-deca-

Fig. 3. Gas Chromatogram of the Headspace Vapor of Tomato Fruit Obtained by Porapak Q Trap. The peak numbers in this chromatogram are based on that of the whole volatile steam-distillate. GC condition of this gas chromatogram is the same as shown in Fig. 2.

Fig. 4. Gas Chromatogram of the Headspace Vapor of Tomato Fruit Obtained by Cellulose Trap. The peak numbers in this Chromatogram are based on that of the whole volatile steam-distillate. GC condition of this gas chromatogram is the same as shown in Fig. 2.

dienal⁽²⁾ および β -ionone⁽²⁾ などが報告されているが、*trans, trans*-2,4-decadienal は官能評価の結果、若干油様の匂いに近く感じられた。本実験においては *cis*-3-hexenal, *trans*-2-hexenal, hexanal, *cis*-3-hexenol はいずれも Porapak Q に多量吸着されることがわかった。一方、*trans, trans*-2,4-decadienal, β -ionone はセルロース粉末に多く含まれた。

つぎに樹熟果および種々追熟条件下での完熟果実から得られたヘッドスペース試料の官能評価を行った結果、Table V に見られるように樹熟果の場合青臭いかつ刺激的な匂いは未熟なものほど強く感じられる傾向を示し、一方トマトジュース様匂いは熟度が進むにつれて強くなる傾向を示した。

さらに、熟度 1, 3, 6 の果実を暗黒下および自然光下での完熟果実の青臭いトマト果実臭およびトマトジュース様匂いを調べた。Table V に示されるように暗黒下での完熟果実の場合は自然光完熟果の場合より青臭いトマト果実臭およびトマトジュース様匂いが強く感じられた。さらに暗黒下完熟の場合、青臭いトマト臭およびトマトジュース様匂いは熟度 1 からの完熟果の方が強かった。また自然光完熟の場合熟度 6 からの完熟果では非常に弱かった。しかし、樹熟果の水蒸気蒸溜液から得られ

Table V. Organoleptic Evaluation of the Headspace Vapor Obtained from Traps Containing Porapak Q or Cellulose

Sample	Green tomato fruit-like odor ^a	Tomato juice-like odor ^b
Field grown tomato fruits of		
Mature-green	++	+
Turning	++	+
Red	+	++
Artificially ripened tomato fruits (A) ^c		
from stage of Mature-green	+++	+++
from stage of Turning	++	+++
from stage of Red	+	+++
Artificially ripened tomato fruits (B) ^d		
from stage of Mature-green	+	+
from stage of Turning	++	+
from stage of Red	±	±

^a Odor trapped by Porapak Q.^b Odor trapped by cellulose powder.^c Tomato fruits ripened from Mature-green, Turning and Red at 20°C, dark room.^d Tomato fruits ripened from Mature-green, Turning and Red at 20°C, natural light.

+++ , very strong ; ++ , strong ; + , medium ; ± , weak ; ± , very weak.

た全揮発性成分濃縮物とヘッドスペースのエーテル抽出液において匂いの差はあったが、水蒸気蒸溜液の場合ヘッドスペース試料に比べると青臭いトマト果実臭およびトマトジュース様匂いを含みながらかなり強い油様の匂いを呈した。ヘッドスペースの場合は未熟トマト果実を連想させる匂いとかかなり甘い感じのあるトマトジュース様の匂いを呈した。

樹熟果および種々の追熟条件下での完熟果実における成分の変化は Table VI に示したような非常に複雑さを見せている。樹熟果の場合、熟度が進むに従い増加するもの (2-butanol など)、減少するもの (ethyl acetate, 1-butanol など)、増加した後減少するもの (ethyl formate, benzene など) および減少した後増加するもの (*m*-xylene, 1-pentanol など) に大別された。しかし、樹熟果の水蒸気蒸溜液における成分変化と比較してみれば同じ増減の傾向を見せていない。これらは実験操作の違いによるものと考えられる。

熟度 1 から上記の両追熟条件下での完熟果実の場合、熟度 1 の果実に比べ、減少する傾向を見せる成分としては ethyl formate, toluene などがあり、暗黒下での完熟果実の場合には増加する傾向を見せても自然光存在下での完熟果実の場合には減少するか、あるいはあまり変化しない傾向を見せるものとしては 2-pentanone, 2-butanol などがあった。完熟果実において増加する傾向を見せるものは guaiacol, eugenol などがあった。

熟度 3 からの完熟果実は熟度 3 の果実に比べ、増加するものは 2-butanol, 1-butanol などがあり、減少する傾向を見せるものは benzene, 1-propanol などがあり、暗黒下での完熟果実においては減少する傾向を見せても自然光存在下での完熟果実においては増加するか、あるいはあまり変化しない傾向を見せるものは ethyl acetate などがあった。

熟度 6 からの完熟果実は熟度 6 の果実に比べ、増加する傾向を見せるものは 1-pentanol, 1-butanol などがあり、減少する傾向を見せるものは hydrocinnamaldehyde などがあり、暗黒下での完熟果実においては減少する傾向を見せても自然光存在下での完熟果実においては増加する傾向を見せるものは *d*-limonene, 1-phenylpropane などがあった。

以上の成分間の変動と前述の官能評価との関連については現在検討中である。なお、水蒸気蒸溜液に高濃度に含まれている 4-vinylguaiacol は樹熟果および完熟果のヘッドスペース中にはその存在が全く認められなかった。この理由としては沸点が高いことも考えられるが、米ぬかなどで報告されているように ferulic acid から熱分解によって生成したと考えられる⁽⁶⁾。

要 約

トマト果実の追熟および貯蔵中におけるフレーバー成分の変化を調べることを目的として樹熟果および暗黒下

Table VI. Relative Amounts^a of Some Volatile Compounds Contained in the Headspace Vapor of Field Grown and Artificially Ripened Tomato Fruits

Peak No.	Compound	Field grown tomato fruits of			Artificially ripened tomato fruits from stage of					
		M.g	T	R	(A)			(B)		
					M.g	T	R	M.g	T	R
2	Ethyl formate	17	41	0	0	0	0	0	0	4
6	Ethyl acetate	202	37	10	1	10	34	38	36	33
9	Ethanol	60	49	20	30	34	44	8	41	44
12	Benzene	32	147	0	6	0	8	0	8	0
15	2-Pentanone	78	97	47	84	68	73	4	93	59
19	2-Butanol	6	8	39	48	65	17	2	57	67
21	1-Propanol	110	123	56	108	88	81	2	88	83
26	Toluene	133	140	5	54	1	2	3	27	9
27	2-Hexanone	284	164	204	260	369	403	74	824	359
38	1-Butanol	163	92	23	140	122	49	7	127	40
41	<i>m</i> -Xylene	87	24	55	76	58	44	9	136	92
47	3-Methyl-1-butanol	31	26	151	165	109	66	31	217	200
48	<i>d</i> -Limonene	33	3	42	16	42	18	14	40	81
50	1-Phenylpropane	92	20	103	36	107	49	14	112	257
55	1-Pentanol	47	10	37	48	74	40	15	72	72
58	Styrene	1	0	1	1	0	2	2	3	1
61	<i>p</i> -Cymene	1	2	1	2	0	0	0	0	0
70	1-Phenylbutane	30	5	19	1	42	28	16	28	113
73	1-Hexanol	13	3	14	16	14	7	11	19	30
82	<i>trans</i> -2-Hexenol	1	0	0	0	0	0	0	1	0
88	<i>cis</i> -Linalooloxide (Furanoid)	8	10	8	80	7	7	6	6	10
89	1-Heptanol	7	0	4	1	4	2	0	4	5
103	Benzaldehyde	20	4	6	7	13	5	2	14	10
106	Linalool	1	2	2	3	1	0	5	2	0
140	Hydrocinnamaldehyde	84	3	95	5	12	19	14	14	48
142	<i>o</i> -Hydroxyacetophenone	5	1	4	5	5	3	2	7	25
144	<i>trans, trans</i> -2, 4-Decadienal	8	3	17	6	8	7	4	31	5
150	Guaiacol	7	3	19	27	19	25	27	35	14
152	Benzyl alcohol	2	52	12	53	14	15	12	10	20
158	2-Phenylethanol	0	0	2	2	1	2	3	2	0
187	Eugenol	0	10	3	6	5	5	14	16	1

(A) Tomato fruits ripened from M.g (Mature-green), T (Turning) and R (Red) at 20°C, dark room.

(B) Tomato fruits ripened from M.g, T and R at 20°C, natural light.

^a Peak area of *n*-hexadecane used for internal standard=1.

または自然光下、20°Cでの完熟果実の追熟過程におけるフレーバー成分の変化について検討した。

(1) GCおよびGC-MSによる分析の結果：水蒸気蒸溜液から79種の揮発性成分、ヘッドスペース試料から68種の揮発性成分を同定した。これらの中で2-propanal, sabinene, *trans*-2-octenal, *trans*-2-nonenal, 1-octen-3-ol, 2,4-dimethyl-2-nonene-4-olideなどが新しく同定された。

(2) 官能評価の結果：青臭いかつ多少刺激的な匂いには低沸点のアルコールおよびアルデヒド類などが関与し、トマトジュース様匂いは本実験で用いた条件下では

30～50分の t_R を有する複合香氣であると考えられる。

樹熟果の場合、青臭い匂いは未熟な果実ほど強く、トマトジュース様匂いは熟度の進んだものほど強かった。青臭いトマト果実臭は概して完熟果の方が熟度6の果実よりも強い傾向を示した。一方、トマトジュース様匂いは暗黒下での完熟果実の方が熟度6の果実よりも強く、逆に自然光下での完熟果は熟度6の果実より弱かった。

(3) 樹熟果の水蒸気蒸溜液における成分変化：熟度が進むにつれて全体的に増加する傾向があり、とくに中高沸点部の揮発性成分の含量が多くなった。

(4) 樹熟果および完熟果のヘッドスペース試料にお

ける成分変化：樹熟果の場合，熟度が進むに従い増加するもの，減少した後増加するものおよび増加した後減少するものと大別できたが，完熟果においては追熟条件の違いにより非常に複雑な傾向を見せた。

- (1) S. T. Kazenica and R. M. Hall : *J. Food Sci.*, **35**, 519 (1970).
- (2) R. C. Buttery, R. M. Seifert, D. C. Guadagni and L. C. Ling : *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 524 (1971).
- (3) D. G. Guadagni, R. C. Buttery and D. W.

Vanstrom : *J. Sci. Food Agric.*, **23**, 1445 (1972).

- (4) 木村 進, 渡辺敦夫：トマト加工技術，農林省，1974, p.14.
- (5) Patrick Dirinck, Luc Schreyen, Fredy Van Wassenhove and Nicaes Schamp : *J. Sci. Food Agric.*, **27**, 499 (1976).
- (6) M. Fujimaki, T. Tsugita and T. Kurata : *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 1721 (1977).
- (7) E. R. Cole and N. S. Kapur : *J. Sci. Food Agric.*, **8**, 366 (1957).