

琉球大学学術リポジトリ

パイナップル果実の糖・有機酸合成に関する研究

メタデータ	言語: 出版者: 川満芳信 公開日: 2010-03-17 キーワード (Ja): 糖類, クエン酸, 有機酸, パイナップル, リンゴ酸, シュークロース, シュウ酸, ブロメライン, タンパク, 有機酸類, 糖酸比 キーワード (En): Malic Acid, Ananas comosus L.Merr., Sugar, Oxalic Acid, Organic Acid, Citric Acid, Ananas comosus (L.) Merr., Blomelain, Sucrose 作成者: 川満, 芳信, Kawamitsu, Yoshinobu メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/16387

パインアップル果実の糖・有機酸合成
に関する研究

(研究課題番号：05660019)

平成6年度科学研究補助金（一般研究C）

研究成果報告書

平成7年3月

研究代表者 川満芳信
(琉球大学農学部)

研究組織

研究代表者：川満芳信（琉球大学農学部）

研究協力者：濱上昭人（琉球大学農学部学生）
与儀喜代政（琉球大学農学部学生）

研究経費

平成5年度 1800千円

平成6年度 300千円

計 2100千円

研究発表

- (1) 濱上昭人・川満芳信・野瀬昭博 1993. パインアップル果実の糖類及び有機酸類の季節的变化. 沖縄農業研究会 第32回大会講演会要旨 p. 7-8.
- (2) 川満芳信・与儀喜代政 1995. パインアップル果実のプロメライン活性の品種間差異. 日作紀 63(別2): 予定

結 言

沖縄県の基幹作物のひとつであるパイナップルは、海外の安価な商品との厳しい競争を強いられている。農家にとっては缶詰用よりも単価の高い生食用パイナップル果実生産への期待が高まっている。しかし、夏季収穫果は評判が良いものの春実及び秋実においては酸味が強く、生果用には適さない。また、収穫後の低温貯蔵による品質劣化も問題となっている。今後、沖縄のパイナップル産業を存続、発展させるためにも新しい品種の育種や春実及び秋実の品質向上、並びに収穫後の品質の維持・管理などが重要な課題である。

パイナップルの品質は果実中の各種成分によって決定されている。糖酸比は品質を示す重要な指標の一つであり、糖度が高い場合や酸度が低い場合、糖酸比は高くなる。また、パイナップル果実は部位によっても品質が異なる。従って、各種成分の季節間、品種間及び部位間比較を行えば良質パイナップル果実の実体を明らかにすることが出来る。

ところで、植物由来のプロテアーゼは動物の消化酵素に比べその存在や性質、生体内での役割はあまり知られていない。パッションフルーツの場合は、ジュース工場で作業員の手が荒れるという訴えからプロテアーゼの存在が明かとなった(伊藤, 1991)。パイナップル果実中においてもタンパク質分解酵素ブロメラインが含まれ、食後に舌が痛く感じられる現象とこのプロテアーゼはなんらかの関係があると考えられる。しかし、ブロメラインと品質の関係について議論した報告は少ない。

本研究では、最初にパイナップル6品種の食品化学的成分およびブロメライン活性を調べ、良質果実の特性を総合的に検討した。次に、主力品種であるN67-10の夏から冬果実の品質の季節変化を調査し、冬季果実の低品質の原因について検討した。さらに、保存温度が未熟果及び適熟果の各成分にどのような影響を及ぼすのかを調べた。

材料及び方法

供試材料：品種間差異を調べた実験では、*Ananas comosus* (L.) Merr. cv. Smooth cayenneの系統N67-10, Cayenne×Queenのボゴール及びN86, Brancoのジュピー及びペローラペルナンブコ(以下、ペローラと略す)、メイピア群のクリームの6品種(各5個体)を用いた。クリーム以外の果実は1994年8月9日に、また、クリームは9月21日に収穫し翌日分析を行った。品質の季節変化を調べた実験では、N67-10の果実を8月9日、9月10日、10月3日、11月4日、12月6日に5個体採取した。

貯蔵温度が果実品質に及ぼす影響についての実験では、収穫1週間前の未熟果を8月22日に、また3～5分熟程度の適熟果を8月26日にそれぞれ12個体採取した。これら全てのパインアップル果実は沖縄県農業試験場名護支場より分譲を受けたものである。

各種成分の品種間比較

パインアップル果実を上部，下部，下部の芯(以下，芯と略す)に3分割し，それぞれの部位についてBrix，pH，各種糖および有機酸含量を測定した。さらに，それぞれの下部についてはタンパク質含量及びプロメライン活性を測定し，食味アンケートも併せて実施した。

各種成分の季節的变化

パインアップル果実を上部，下部，下部の芯(以下，芯と略す)に3分割し，それぞれの部位についてBrix，pH，各種糖および有機酸含量を測定した。さらに，果実下部についてはタンパク質含量及びプロメライン活性を測定した。

貯蔵温度が各種成分に及ぼす影響

未熟果及び適熟果をそれぞれ4℃区(冷蔵庫)，一般的なパイン貯蔵温度としての15℃区(恒温器)，25℃区(室温)に各4個体ずつ保存し，収穫日より0，2，4，6，8日目にサンプリングを行った。サンプリングに際しては，パイン果実の上部及び下部の中央部分からコルクボーラーを用いて果肉をくり抜き，各々のBrix，pH，各種糖および有機酸含量を測定した。

分析方法：各サンプルより果汁を採取し，屈折計アタゴ100形でBrixを，pHメーター(東亜社製，HM-20S)でpHを測定した。また，各品種の果実下部について品種名は伏せ，食べる順番はランダム設定して10～17名の人に試食してもらい，甘味，酸味，舌の痛み，総合的な美味しさの4項目についてそれぞれ5段階評価を行った。各評価を点数化し平均値をその品種の官能的評価とした。

各種糖類及び有機酸類の含量は以下のように測定した。まず，各サンプルの果肉または果芯を約2～3g試験管に取り生重測定後，超純水を適量加え100℃で10分間煮沸した。その後，ミラクロスで搾汁し，Final volume(FV)を測定した後4,500rpmで10分間遠心分離した。その上澄液を希釈してサンプルとした。

糖類は高速液体クロマトグラフ(島津製作所，ポンプLC-6A，検出器RID-6A，カラムSCR-101N)で定量した。移動相は超純水を用い，流量 $0.8\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ，カラムオープン温度は50℃に設定した。測定前に標準液(Sucrose 3,000ppm，Glucose 500ppm，Fructose 500ppm)を用いて2回検量した。その後，サンプル1mlあたり0.25mgのアンバーライト(MB-3)を入れて30分間放置し，メンブレンフィルター(ADVANTEC社，孔径

0.45 μm)で濾過したのち、その濾液10 μl を分析した。

各種有機酸の内クエン酸及びリンゴ酸分析には高速液体クロマトグラフ(島津製作所製, ポンプLC-10A, 検出器CDD-6A, カラムSCR-102H)を使用した。移動相は 5mM p-トルエンスルホン酸溶液, 緩衝液には5mM p-トルエンスルホン酸, 100 μM EDTA, 20mM Bis-tris混合溶液を用い, 流量0.8ml \cdot min $^{-1}$, カラムオープン温度40 $^{\circ}\text{C}$ に設定した。測定前に標準液(クエン酸 200ppm, リンゴ酸 100ppm)を用いて2回検量した。その後, 上記のサンプルをメンブレンフィルター(ADVANTEC社, 孔径0.45 μm)で濾過したのち, その濾液10 μl を分析した。サンプルはオートインジェクタ(島津製作所製, SIL-10A)で自動注入した。

シュウ酸の分析には, イオンクロマトグラフ(ダイオネック社製, 検出器 CDM-2, カラム IONPAC AS4A-SC)を使用した。溶離液には4mM Na₂CO₃, 1.5mM NaHCO₃溶液を用い, 流量は2.0ml \cdot min $^{-1}$ に設定した。測定前にシュウ酸1ppm標準液で2回検量した後, サンプルをメンブレンフィルターで濾過した濾液の約1mlを分析に供した。各種糖類及び有機酸類含量の算出には(1)式を用いた。

$$\text{含 量 (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW)} = \frac{\text{成分濃度(ppm)} \times \text{希釈率} \times \text{FV(ml)}}{\text{生重(g)} \times 1000} \quad (1)$$

タンパク質含量の測定には, BradfordらによるCoomassie Brilliant Blue G-250 (CBB G-250)を用いる方法を使用した(Bradford, 1985)。同方法はタンパク質とCBB G-250の結合による595nmの吸光度の増加を分光光度計を用いて測定する。CBB G-250溶液5mlにタンパク質標準溶液(牛血清アルブミン, BSA)を0.1ml添加し, よく混合し約2分後, 595nmの吸光度を測定し5点検量線を作成した。BSAは20, 40, 60, 80, 100 $\mu\text{g}\cdot$ 0.1ml $^{-1}$ を用いた。試料は以下に述べるプロメライン用の上澄み液0.1mlを上記同様CBB G-250溶液5mlに加え595nmの吸光度を測定し, 検量線よりタンパク質含量を定量した。果肉におけるタンパク質含量の算出には(2)式を用いた。

$$\text{Protein content(mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW)} = \frac{10 \times \text{PC} \times \text{FV(5ml)}}{\text{FW} \times 1000} \quad (2)$$

ここでFVはFinal volume(ml), FWは生重(g), PCは抽出液中のタンパク質含量($\mu\text{g}\cdot$

0.1ml⁻¹)である。

ブロメラインの活性は、パパイン抽出緩衝液(Zucker, 1985)を用い、抽出後の反応過程はプロテアーゼ活性測定として知られているカゼイン法(Murachi, 1970)を採用した。原理的には、ブロメラインはペプチド、アミド、エステル結合を加水分解するので、熱変性カゼインを基質としてトリクロロ酢酸可溶性ペプチドの増加量を275nmの吸光度測定により定量する方法に依っている。

サンプルはコルクボーラーでくり抜き(約5~7g)、液体窒素で凍結させ-40℃冷凍で保存した。測定に際し、生重を測定した後(約0.1g)、抽出用緩衝液5ml及び PVP 0.05g、海砂0.1gを加えて氷冷した乳鉢(4℃)で磨砕抽出した。その抽出液を一層のミラクロスで濾過し、12,000rpmで10分間遠心分離を行い上澄み液を得た。この上澄み液の0.8mlと0.15Mシステイン0.2ml、カゼイン溶液5.0ml(pH7.2)を加えて35℃でインキュベートし反応を行わせた。10分後トリクロロ酢酸溶液(TCA)5.0mlを素早く注入し反応を停止させ、35℃で30分以上インキュベートした。その後、凝固した蛋白質を濾紙(ADVANTEC社, NO.5C)で除去し、その濾液における275nmの吸光度を分光光度計(島津製作所, UV-2000)で測定した。基質のカゼイン溶液を加える前にTCAで反応を停止させたブランクとの吸光度の差をもってブロメライン活性とした。

なおブロメライン活性値の算出には以下の(3)式を用いた。

$$\text{Activity } (\Delta \text{OD} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW} \cdot \text{min}^{-1}) = \frac{\Delta \text{OD}_{275} \times \text{FV}(5\text{ml})}{\text{EV}(0.8\text{ml}) \times \text{FW} \times \text{RT}(10\text{min})} \quad (3)$$

ここで、EVは抽出液、RTは反応時間である。

測定系が正しいか否かを確認するため、抽出酵素液量と活性との関係を調べた(Fig.1)。抽出酵素液を緩衝液で3/4, 1/2, 1/4, 1/8に希釈し活性を測定したところ、0.25以下では活性は直線的に上昇した。

このプロテアーゼの定量法に関して、35℃、pH7.2の条件で1分間にチロシン1μgに相当する275nmの吸光度の増加が1unitであり(Murachi, 1970)、チロシンとΔODとの検量線を作成し、生重1g当りのunitの変化を求めた。また、比活性はタンパク質1mg当りのunit変化をで表した。

チロシンによる検量線は、0, 40, 80, 120, 160, 200μg・ml⁻¹のチロシンを含むTCA溶液を準備し、assayのTCA溶液にこれらのチロシン標準液を使用して、275nmの吸光度を測定した(Fig. 2)。Fig. 3がそのチロシンによる5点検量線の結果である。ブロメライン活性測定には以下の試薬を使用し、測定手順はFig. 4に示した。

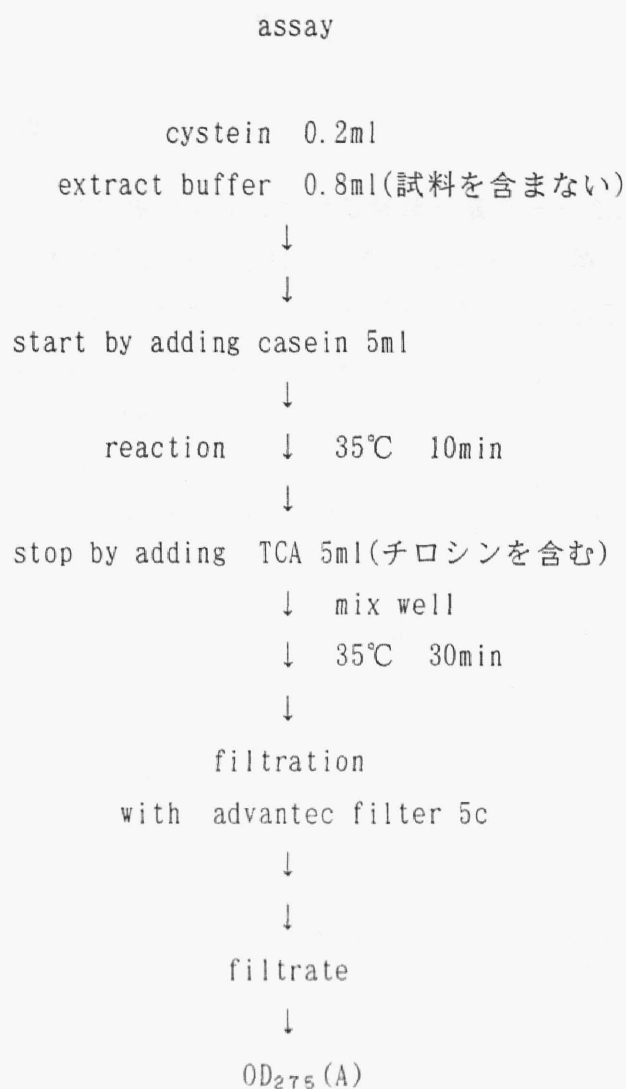


Fig.2. チロシンによる検量線作成の手順

カゼイン溶液は、カゼイン3gに0.03M リン酸Buffer(pH7.5)250mlを加えて沸騰浴中で15分攪はんし溶かした(pH 7.2)。リン酸bufferは、KH₂PO₄を2.2683gとNa₂HPO₄を2.366g加え500mlにFill upした。

抽出液は、100mM Tris-HCl (pH7.5), 2mM EDTA-Na₂, 1mM MgCl₂, 0.25% β-ME(2-メルカプトエタノール), 1mM PMSF(phenylmethanesulfonyl fluoride), 20μM leupeptin, 2.5mM Iodo-acetateであった。

トリクロロ酢酸(TCA)溶液は、トリクロロ酢酸 9g, 酢酸ナトリウム 15g, 純酢酸 (glacial acetate)19.5mlに超純水を加えて500mlにした。

L-システイン溶液は、0.15Mシステイン溶液(0.2635g・10ml⁻¹)を用意し使用毎に調整した。

結 果

各種成分の品種間差異

Fig. 5にパインアップル6品種の果実における糖類含量を示した。部位別にはボゴール、クリーム以外の品種は芯(core)において高い値を示し、特に、N67-10及びN86において顕著であった。下部(lower)における各品種のGlucose含量を比較すると、クリーム、N86、N67-10で高く($24\sim 22\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$)、ジュピー及びペローラで低い($13\sim 15\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$)。Tukeyの多重比較検定の結果、1%水準でクリームとジュピー及びペローラとの間に有意な差が見られた。

Sucroseについては全ての品種の下部で高い値を示した。下部において品種を比較するとボゴール及びN86で高く($90\sim 87\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$)、N67-10、ジュピー及びペローラは $65\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ と低い値を示したが、品種間に有意な差は見られなかった。

Fructoseについてみると、N67-10、ボゴール、クリームにおいては上部(upper)に比べ下部が高く、N86、ジュピー及びペローラは部位による含量の差は小さかった。各品種の下部でFructose含量を比較するとクリーム、N86、N67-10が比較的高く($24\sim 26\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$)、ペローラで最低値($17\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$)を示した。クリームとペローラの間で1%水準で有意な差が認められた。

上記3糖を加算した全糖(Total sugar)についてみると、N86を除く全品種において下部で高く上部で低い値を示した。下部においてはN86、ボゴール、クリームで $129\sim 134\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ と高い値を示し、ジュピー及びペローラで $96\sim 99\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ と低かった。ペローラはボゴール、N86及びクリームとの間に、また、ジュピーとN86の間に5%水準で有意な差がみられた。

次に、クエン酸(Citric acid)含量についてみると、ほとんどの品種において上部、下部、芯の順にその含量は多い傾向があり、品種別ではクリームが $6.5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ で最も高く、ジュピーの $2.2\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ が最低値であった(Fig. 6)。クリームは他5品種との間に1%水準で有意な差がみられた。

リンゴ酸(Malic acid)に関しては、N67-10、N86では部位による差はみられず、ボゴール、ジュピー、ペローラは上部で高い傾向を示した(Fig. 6)。各品種の下部でリンゴ酸含量を比較すると、クリームが $2.8\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ と最高値を示し、最低値は $0.9\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ のペローラであった。クリームは他5品種との間に1%水準で有意な差を示した。

シュウ酸(Oxalic acid)含量は $0.02\sim 0.04\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ と上述の有機酸に比べ少ない(Fig. 6)。品種別ではジュピーが最も高く($0.039\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$)、N67-10において最低値($0.026\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$)を示した。しかし、各品種間において有意な差はみられなかった。

全有機酸含量は、クリームを除いたほとんどの品種で上部、下部、芯の順に分布していた(Fig. 6)。下部の全有機酸含量はクリームが $9.3\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ と突出して高く、ジュピーが $3.3\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ で最低値を示した。クリームと他5品種との間に1%水準で有意な差がみられた。

おいしさの指標として用いられている糖酸比(全糖含量/全有機酸含量)をFig. 7に示した。全ての品種においても芯で高く、次いで下部、上部の順であった。繊維質が多く一般に食用に適さない芯において糖酸比が高くなった原因は、有機酸含量が低いため、果実中における糖及び有機酸の分布や合成部位を考えると興味深い。各品種の下部における糖酸比を比較すると、ボゴール、N86のカイエ \times クイーン群が高く(40~37)、クリームが低い値を示した。しかし品種間において有意な差はみられなかった。

全糖に対する各糖の割合をみると、上部と下部で同じ傾向を示し、Sucroseが約65%、Glucoseが15%、Fructoseが約20%を占めた(Fig. 8)。クリームを除く品種の芯は他の部位と比べてSucroseは低く、Glucoseの割合は高い傾向にあった。品種別にみると、ボゴールはSucroseの割合が70%と高く、N67-10及びクリームは約60%で低かった。

全有機酸に占める各有機酸の割合については、上部、下部ともクエン酸が約70%、リンゴ酸が約30%、シュウ酸が約1%であった。N67-10、N86、クリームの芯においてはリンゴ酸の比率が高く36~44%を占め、そのためクエン酸が低比率となった。品種の下部において比較するとペローラ及びN67-10で比較的クエン酸の割合が高く、ジュピーはその割合が低かった。クリームは各部位ともシュウ酸の割合が低く0.3~0.4%であった。

Fig. 9にプロメライン活性、タンパク質含量及びタンパク質当りのプロメライン活性を示した。プロメライン活性についてはペローラが最大値を示し、最も活性が低いのはN67-10であった。両品種間には1%水準で有意な差がみられた。果肉中におけるタンパク質含量に関しては、ボゴール及びクリームが $2.6\sim 2.2\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ と高く、ジュピー、ペローラ及びN67-10において $0.8\sim 1.2\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ とその含量は低かった。ボゴール及びクリームはN67-10、ジュピー、ペローラとの間に、N86はジュピー、ペローラとの間に5%水準で有意な差がみられた。

タンパク質含量当りの活性をみると、ペローラ及びジュピーは高い値を示し、他の品種においてその値は低く、比較的類似していた。しかし各品種間において有意差はみられなかった。

食味アンケートの結果をFig. 10に示した。甘味(Sweet)については、N86、ボゴールが高く、全糖含量と一致した。酸味(Acidity)については、クリームやN67-10が高い値を示し、全有機酸含量と一致していた。舌の痛み(Pain to tongue)については、

N67-10, クリームで高く, 比較的有機酸含量と傾向が似ている. 総合的なおいしさ (Total taste)については, N67-10及びボゴールにおいて高く, ジュピーが最低値であった.

果実成分の季節的变化

Fig. 11にN67-10果実における糖類の季節的变化を示した. Sucrose含量についてみると上部及び下部は夏実から冬実にかけて殆ど変化せず, 12月果の芯においては8月果より67%その含量は減少した. Glucoseに関しては, 上・下部は冬実にかけて上昇し, 芯では変化はみられなかった. 下部において12月果では67%増加した. Fructoseについては上・下部共に夏から冬に上昇し, 下部は55%増加した. 芯においてはほとんど変化はみられなかった. 全糖含量は, 上部ではほとんど変化せず下部は18%と多少増加傾向がみられ, 芯においては32%減少した.

有機酸類の季節的变化についてFig. 12に示した. クエン酸含量は上部と下部ではほぼ同量で, 冬実にかけて3.9倍も上昇した. 芯におけるクエン酸の変動は比較的小さく, 12月果が約1.5倍高かった. リンゴ酸については各部位とも8月果から11月果にかけてその含量は上昇し, その後減少する傾向がみられた. 12月果の下部では約3.5倍のリンゴ酸含量の増加がみられた. シュウ酸については上部, 下部とも10月果から12月果の上昇が顕著であった. 芯においては9月果で最高値がみられ, 冬実において低下した. 全有機酸含量は果実全体に同量分布し, また, 夏実から冬実にかけて3.6倍も上昇した. 芯においては季節変化が比較的小さく, 1.8倍冬実が高かった.

有機酸と関係が予想される果汁のpHについては, 各部位とも時期が進むに連れ低下し, 約pH4から3.2まで低下した(Fig. 13). 芯のpHは果肉のそれより高い値で推移し, 上部及び下部はほぼ同様な値を示した.

糖酸比における芯, 下部, 上部の順は季節変化は観察されず, 上・下部では10月果までに急激に低下し, その後は平行に推移した(Fig. 14). 12月果の下部においては8月果に比べ約75%低下し, 糖酸比は8.1であった. 芯の糖酸比においては比較的緩やかに低下した.

Fig. 15に糖構成比の季節的变化を示した. どの部位においても冬期に向かうとSucroseの割合は減少し, それに相反してGlucose及びFructoseの割合が増加した. 下部についてみると8月果はSucrose:Glucose:Fructoseが59:20:21であったのに対し, 12月果においては44:28:28に変化した. 芯においてはSucroseの割合が低く, その比率の低下も著しかった.

有機酸の構成比についてみると, 各部位ともクエン酸及びリンゴ酸の比率は季節を通して顕著な変化は見られず, 冬実の有機酸の増加に対してはクエン酸及びリン

ゴ酸は同じ割合で変化した。シュウ酸は夏実において最も比率が高く、冬実ではそれは1/2~1/3に低下した。1/2~1/3部位別では上、下部の構成比は類似してクエン酸:リンゴ酸が7:3であるが、下部は上部より比較的リンゴ酸の割合が高くなる傾向にあった。芯においてはリンゴ酸の割合が高く、クエン酸:リンゴ酸が6:4である。

Fig. 16はパインアップル果実下部におけるプロメライン活性、タンパク質含量及び比活性の季節変化を表している。活性は8月果で最も低く、その後上昇し11月果が最高値を示した。タンパク質含量は夏実で高く、冬実で減少する傾向を示し、それに伴い比活性は秋実から冬実かけて上昇した。

貯蔵温度が各種成分に及ぼす影響

貯蔵温度が収穫1週間前の未熟果と、3~5分黄化した適熟果に及ぼす影響を調査した(Fig. 17)。全糖含量については未熟果(Immature)及び適熟果(mature)の双方において下部が有意に高く、両果実間に差は見られなかった。全有機酸含量においては未熟果では下部が、また、適熟果では上部の含量が高い傾向を示したものの有意な差はなかった。糖酸比についてみると、未熟果の部位では差がなく、適熟果の上部と下部においては有意な差がみられた。下部について未熟果と適熟果を比較した場合は、両者に有意な差はみられなかった。糖構成比については両果実ともに部位間で大きな差は見られないが、未熟果に比べ適熟果はSucroseの割合が高いことがわかる(Fig. 18)。また、有機酸の構成比をみると上部より下部の方が、未熟果より適熟果の方がリンゴ酸の割合が高い傾向にあった。

Fig. 19に貯蔵温度別の未熟果実中における各糖類の経時変化を示した。収穫日の値を100とし、その後の変化を相対値で示した。まず、Sucroseについてみると25℃保存が2日目に大きく上昇し、その後、6日目までは緩やかに増加して8日目で減少した。上部より下部において変化が大きかった。15℃保存は緩やかに上昇し6日目で最高値を示した後低下した。15℃保存の果実上部は変化が小さかった。4℃保存は8日目まで緩やかに上昇し続け、上部の方が下部より変化が大きかった。Glucoseについてみると、両部位は類似した動きを示し、4℃保存は他の貯蔵温度に比べ上昇が著しく4日目でピークがみられた。15℃保存は減少が小さく、25℃保存は8日目には約50%まで低下した。Fructoseについては4℃>15℃>25℃保存の順で、両部とも同様な変化を示した。全糖含量は、4℃保存では4日目までに約30%増加し、その後低下する傾向がみられた。15℃保存は6日目まで糖含量を維持するが8日目に低下した。25℃保存の下部は2日目で約10%上昇するものの、その後低下に転じ3処理区のうち最も減少が顕著であった。

次に、貯蔵温度別の未熟果実中における各有機酸類の経時変化をFig. 20に示した。クエン酸については4℃保存及び15℃保存は類似しており約10～20%上昇した。一方、25℃保存は2日目においてわずかに上昇し、その後8日目までに0日目の約60%と著しく低下した。リンゴ酸は、どの温度処理区においても増加傾向にあり、特に、4℃保存は約2～2.5倍と顕著であった。15℃保存は緩やかに増加し、8日目には約1.5倍であった。25℃保存は2日目で約1.5倍にまで上昇し、その後はわずかに減少傾向にあった。シュウ酸については各温度処理区とも2日目に約1.5～2倍と急激に上昇し、4℃保存及び15℃保存では4日目においてピークがみられその後低下した。25℃保存は上、下部ともに2日目で上昇し4日目で著しく低下し、その後は緩やかに低下した。全有機酸についてみると4℃保存は含量の増加が著しく(約30～50%増)、ついで15℃保存において上昇傾向が認められた。25℃保存は2日目で有機酸が増加し、その後は顕著に減少した(約30%減小)。糖酸比に関しては4℃保存で2日目から4日目でピークに達し、その後は低下した(Fig. 21)。15℃保存の上部では直線的に減少し(約30%減)、下部では6日目までほとんど変化はみられないが、8日目で約70%に低下した。25℃保存の上部ではほとんど変化が無く、下部は8日目までに約15%上昇した。

Fig. 22に貯蔵温度別の適熟果実中における各糖類の経時変化を示した。Sucroseについてみると、4℃保存の下部、15℃及び25℃保存の上部は2日目から4日目においてピークがみられ、6日目で低下し再び8日目で上昇する傾向がみられた。4℃保存の上部は6日目まで変化はみられず、8日目において約30%上昇した。25℃保存の下部は2日目で約20%上昇し、その後緩やかに低下した。Glucoseにおいては、4℃保存は4日目で最高値を示し、15℃保存は2日目に約20～30%上昇したのち、6日目まで変化はみられず、上部は減少し、下部は増加傾向を示した。25℃保存の上部は2日目に上昇し、その後は顕著に低下した。25℃保存の下部においては6日目まで変化せず、8日目で減少した。Fructoseについてみると、4℃保存は上部では8日目で、下部は4日目でピークがみられる。15℃保存は4日目までに約20～50%の上昇があり、その後は徐々に減少した。25℃保存は上部において変化が激しく2日目で約50%増加し、8日目までに約50%に減少した。25℃保存の下部では4日目で約20%増加し、その後緩やかに減少し8日目では0日目の約90%の値を示した。全糖は4℃保存の下部では2日目で約40%増加し、その後の変化は小さかった。15℃保存の場合は4日目までに約30%上昇しその後上部では減少し、下部では変化が小さかった。25℃保存においては2日目でピークがみられ、その後は低下した。下部より上部の方が変動は大きかった。

適熟果実中における各有機酸類の経時変化についてみると(Fig. 23)、クエン酸に関して4℃保存は上、下部ともに10%前後の幅で変化し、傾向は類似していた。15℃保存は6日目から8日目でピークがみられ、約10～15%上昇した。25℃保存の上部は減少の度合が比較的大きく、8日目までに約70%になった。25℃保存の下部は殆ど変化

はみられなかった。リンゴ酸については4℃保存は上、下部同様に8日目まで直線的に上昇した(約30~40%)。15℃保存の場合は2日目において上部で約20%、下部で約50%の増加がみられ、それ以降は変化しなかった。一方、25℃保存は2日目で約10%増加し、その後約50~70%にまで減少した。シュウ酸は15℃保存及び25℃保存の上部を除いてはそれぞれ4日目にピークに達した。25℃保存の上部では2日目に約40%上昇し、その後減少傾向にあった。全有機酸についてみると、4℃保存は上、下部ともにその変化は小さく、15℃保存は上昇の度合が大きかった。25℃保存の場合は下部より上部において変動が大きく、8日目には約70%にまで有機酸は低下した。

適熟果実中における糖酸比の経時変化は、全体的に増加する傾向にあった(Fig. 24)。4℃保存下部が2日目で約70%、25℃保存上部が4日目で約50%増加し、その後低下した。15℃保存の場合は上部に比べ下部において、糖酸比の上昇は大きかった。25℃保存の下部においては8日目までその変化は乏しかった。

考 察

果実のおいしさの要因として糖及び有機酸類は重要であるが、品種によってそれらの含量にどの程度の差異があるか興味深い。全糖及び全有機酸含量における品種間比較からも明らかのように、特に、糖含量において品種の特徴が示された。下部に着目すると、カイエン×クイーン群のポゴール及びN86は糖含量が高く、またポゴールはSucroseの比率が約70%と他の品種(60~65%)に比べ高いのが特徴的である。メイピア群のクリームは生重1gあたり約9mgも有機酸含量を含み、他品種よりも2倍以上高かった。N67-10における有機酸の季節変化(Fig. 12)は、10月3日収穫果において10~13mg・g⁻¹FWでクリームもN67-10と同量の有機酸を含んでいた。しかし、クリームは糖含量がN67-10に比べ15%程高く、収穫時期の気象条件から判断して糖酸比は高いといえる。一方、branco群のジュピー及びペローラに関しては、糖及び有機酸の両成分が最も低い。これとは対照的に、ジュピー、ペローラとクリームの成分蓄積量の違いは興味深い点である。

次に、プロメラインについて考察する。このプロテアーゼは比較的古くから知られ、その性質や利用の面から多くの研究がある。プロメラインの性質はパパイヤに含まれるパパンと類似しており、反応最適温度は35℃、最適pHは6~8、基質特異性が広く、システインで活性化されるシステインプロテアーゼである。この酵素は内服により抗炎症効果があることから主に医療目的で利用され、また、台湾などでは工業的に生産を行っている(当山ら、1969)。

Ballsら(1941)は、Cayenne種に比べPernambuco種においてプロメライン活性が高

いことを報告しており、本研究においてもペローラ(Perola de Pernambuco)で最も高く、N67-10は低いことが認められた(Fig. 9)。また、比活性はペローラ及びジュピーのbranco群が高い傾向を示し、プロメラインを生産するにあたってこの2品種は有用であると言える。

プロメラインと食味アンケートにおける”舌の痛み”と比較すると、プロメライン活性の低いクリームやN67-10などで高く、活性の高いジュピー及びペローラで低く、両者は必ずしも一致しなかった。むしろ、有機酸含量と傾向が類似していた(Fig. 6)。しかし、パインアップルと同様に有機酸組成が生重当り約1%でその90%がクエン酸で占められているウンシュウミカンやグレープフルーツにおいてはパインのような痛みは感じられず、また、これらの果肉にプロテアーゼが存在するという報告は無い(鶴, 1993)。恐らく、プロメラインの影響で有機酸に対し敏感になったため、有機酸含量の高い品種において舌の痛みを強く感じたと考えられ、プロメラインの活性の高低よりも、その存在の有無が問題であると考えられる。

総合的なおいしさは、プロメライン活性及び”舌の痛み”の結果と対応しなかった。N67-10やボゴールといった栽培品種でその評価点が高く、糖酸比に差が無いものの糖及び有機酸含量の少ないジュピーが最低値を示した。従って”舌の痛み”はおいしさの評価には影響せず、糖及び有機酸の含量が大きなウエイトを占めていると考えられる。しかし、舌の痛みが少ないジュピーやペローラには一度に多く食べられるという利点があり、食べやすいパインの生産のためにも”舌の痛み”は重要な品質の要因といえる。

良質パインの条件としては、N67-10やボゴールをモデルとすると生重1g当り100mg以上の糖と5mg程度の有機酸を含んでいて甘味と酸味のバランスがとれた果実であるといえる。

次に、N67-10を用いた各成分の季節変化について考察する。全糖含量は季節で変化せず、むしろ冬季に上昇する傾向にあった(Fig. 11)。一方、有機酸含量は夏から冬実にかけて著しく増加し(Fig. 12)、その結果、糖酸比は著しく低下した(Fig. 14)。全糖含量がほとんど変化しなかった理由として、葉の光合成及び果実の呼吸との関係が考えられる。パインアップル葉のCO₂交換速度は、光飽和点が約30~50klx、最適温度は昼温25℃、夜温15℃であり、また短日条件下においてそのCAM型光合成が活発になると言われている。沖縄本島においては12月~2月において日射不足があるもののパインアップルのCO₂収支のレベルでは十分な生育が達成されるものと考えられる(野瀬, 1986)。従って8~12月の間、葉においては光合成が十分行われ、また冬に向かうにつれ気温の低下で呼吸は抑制されるため、果実においては糖が蓄積し易い条件になると考えられる。次に、有機酸については、季節を通してクエン酸とリンゴ酸の比率に変化はみられないことから(Fig. 15)、冬季においては有機酸が全

体的に増加した。果実中における有機酸合成のメカニズムに関しては不明な点が多く、一般に有機酸含量は発育中期に最高値に達し、その後呼吸基質として消費されるため減少するが、パインアップルなどの場合は完熟期近くまで有機酸含量が増加するといわれる(杉浦ら, 1991)。従って、冬実における有機酸の著しい増加は、冬実においては夏実に比べその呼吸活性が低いために有機酸の蓄積が促進された予想される。

次に、プロメライン活性の季節変化については夏実において低く秋～冬実で高い傾向がみられた(Fig. 16)。これは冬実における有機酸との相乗効果で、食味を著しく低下させる。生体内でのプロメラインの役割については不明であるが、普通プロテアーゼは生体内において不活性な状態であるといわれ、パインアップル果汁のpHが約3.2～4.0であることからプロメライン活性は抑制されていると考えられ、今後明らかにしなければならない問題である。

未熟果と適熟果についてみると、全糖、全有機酸及び糖酸比において両者には違いはみられなかった(Fig. 17)。しかし構成比でみると未熟果は適熟果に較べSucroseの割合が小さく、クエン酸の割合は高いことがわかる(Fig. 18)。未熟果においては約7日から10日のうちに構成比などが変化して食に適する果実になるといえる。

貯蔵温度の違いによる未熟果及び適熟果における各成分の経時変化についてみると、未熟果において4℃保存は糖及び有機酸の両方が増加し、他の温度区では糖含量が低下する傾向にあった。適熟果においては、4℃保存では糖は上昇し有機酸は変化が小さく、15℃保存では糖及び有機酸含量が上昇し、また25℃保存の場合は両成分ともに減少した。従って、未熟果においてはいずれの温度も不適であり、適熟果の場合は4℃保存が適していると言える。未熟果の4℃保存は有機酸の上昇、特にリンゴ酸が顕著に増加した(Fig. 20)。適熟果の4℃及び15℃保存においてもリンゴ酸の上昇はみられるが、未熟果の場合ほど著しくない。低温貯蔵中におけるリンゴ酸の増加が酸味を上昇させ品質低下の原因といわれている(吉武ら, 1993)。このリンゴ酸の上昇の原因については不明だが、熱帯、亜熱帯の果実であるパインアップルは低温障害をうけることが知られ、この現象も低温障害の1つであると考えられる。

今後の課題としては、プロメライン活性の抑制因子を明かにするとともにその生体内での役割の究明、冬実の有機酸蓄積のメカニズムとその制御の栽培学的または生理学的研究、また低温貯蔵下でのリンゴ酸増加の原因究明及びその抑制環境の研究などが挙げられる。

摘 要

本研究では，N67-10，ボゴール，ジュピー，ペローラ，N86，クリームの6品種の果実を用いて部位別の各化学成分を分析した．また，下部においてはブロメライン活性などを測定した．品種N67-10の8月から12月までの各種成分の季節的変化を調査した．さらに，各貯蔵温度下における未熟果及び適熟果の各化学成分の経時変化を調査した．

- 1) ボゴール，N86は糖含量が高く，ボゴールは全糖中Sucroseの比率が高かった(約70%)．ジュピー，ペローラは糖及び有機酸含量が低く，クリームは両方とも高かった(Fig. 5, 6, 8)．
- 2) ブロメライン活性はペローラで有意に高く，N67-10で有意に低かった(Fig. 9)．
- 3) 食味アンケートの結果，舌の痛みとブロメライン活性との関係は一致せず，むしろ有機酸含量と傾向が類似していた(Fig. 10)．
- 4) 糖含量は夏実から冬実にかけて殆ど変化はなく，一方，有機酸含量については冬実において夏実の約3.6倍も増加した(Fig. 11, 12)．
- 5) ブロメライン活性は8月果で低く，秋及び冬実で高い傾向を示した(Fig. 16)．
- 6) 未熟果においては，糖・有機酸は4℃保存で上昇し25℃保存では減少した．15℃保存では糖は減少し有機酸は上昇する傾向にあった(Fig. 19, 20)．
- 7) 適熟果においては，4℃保存は糖は上昇し有機酸は変化せず，15℃保存では糖及び有機酸が上昇し，25℃保存は糖・有機酸ともに減少した(Fig. 22, 23)．
- 8) 未熟果は4℃保存で，適熟果は4℃保存及び15℃保存でリンゴ酸の増加率が顕著であった(Fig. 20, 23)．

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，供試材料のパインアップル果実の提供と適切な御指導をして頂いた沖縄県農場試験場名護支場の比嘉正和氏並びに岩本由美女史に感謝の意を表す．

参考文献

- Balls, A. K. and R. R. Thompson 1941. Bromelin. Properties and commercial production. *Ind. Eng. Chem.* 33:950-953.
- Bradford, M. M. 1976. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* 72:248-254.
- 福井哲也・伊藤正樹 1991. タンパク質定量法. 廣川書店 p.63-77.
- 伊藤三郎 1991. 果実の科学. 朝倉書店 p.154-159.
- 金城清郎・照屋比呂子 1963. パインアップル果実の品質に関する研究. *沖縄農業* 2(2):289-293.
- Murachi, T. and H. Neurath 1960. Fractionation and specificity study on stem bromelain. *J. Biol. Chem.* 235:99-107.
- Murachi, T. 1970. Bromelain enzymes. *Meth. Enzymol.* 19:273-284.
- 村地 孝 1966. 植物起源のプロテアーゼ. *蛋白質・核酸・酵素.* 11:335-341.
- 野瀬昭博 1986. パインアップルのCAM型光合成に関する研究. *琉大農学報.* 33:59-63.
- 岡 啓・中西建夫 1980. パイナップルの栽培と品種の分類. 55(4):543-549.
- 当山清善 1963. プロメリンの性質について. *沖縄農業.* 2(1):22-25.
- 当山清善 1969. プロメリンの性質について. *琉大農学報.* 16:141-146.
- 鶴 大典・船津 勝 1993. 蛋白質分解酵素II. 学会出版センター p.145-180.
- 杉浦 明・稲葉昭次 1991. 新果樹園芸学. 朝倉書店 p.153-189.
- 吉武 均・小那覇安優 1993. パイナップル果実収穫後の酸味上昇と貯蔵温度. *九農研.* 55:238.
- Zucker, S., D. J. Buttle, M. J. H. Nicklin and A. J. Barrett 1985. The proteolytic activities of chymopapain, papain, and papaya proteinase III. *Biochim. Biophys. Acta.* 828:196-204.