渋ガキ果実の揮発性成分について

平 智・大井雅也*・渡部俊三

山形大学農学部 997 鶴岡市若葉町

Volatile Compounds of Astringent Persimmon Fruits

Satoshi Taira, Masaya Ooi and Shunzo Watanabe

Faculty of Agriculture, Yamagata University, Tsuruoka, Yamagata 997

Summary

In an evaluation of the relationship between volatile compounds and flavors in persimmons, such compounds from the flesh of different astringent persimmon cultivars were analyzed, and the changes in these compounds after removal of astringency with carbon dioxide were studied. Volatiles from 'Hiratanenashi', 'Yokono', and 'Atago' persimmon fruit were steam-distilled under reduced pressure before and after the removal of astringency. The distillates were partitioned against diethyl ether and the extracts in the organic phase were analyzed by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. At least nine out of 23 volatile compounds which were isolated and identified including *n*-butanol, 3-methyl butanol, *n*-hexanol, (Z)-3-hexen-1-ol, 2-methyl hexanol, acetoin, and acetic acid were common to the three cultivars. The cultivars varied both qualitatively and quantitatively. The total volatile compounds detected were greater in fruits after the treatment for removal of astringency than before the treatment. The degree of qualitative change in the volatile compounds during treatment differed depending on the cultivar; it was largest in 'Yokono' and smallest in 'Hiratanenashi'.

緒 言

カキ果実の香りに関する研究は、バナナ果実やメロン果実など独特の強い香りを持つものに比べてきわめて少なく、Horvat ら (1991) の果肉由来の揮発性成分に関する報告と Lyon ら (1992) の貯蔵中における香りの官能的な変化に関する報告があるにすぎない。

カキ果実から揮発する香りは確かに弱い、官能的にはカキ特有の香りは存在するものと判断される。しかも、経験的に、甘ガキ、渋ガキを問わず品種間で、また、渋ガキの場合は脱渋方法の違いによって、果実の香りは微妙に異なっていると思われる。

本報告では、これらの点を確かめるための第一歩として、渋ガキ 3 品種を供試して、果実の香りを構成す

る成分である可能性の高い果肉由来の揮発性成分が、品種間ならびに脱渋処理の前後でどのように異なるかについて検討を加えた。

材料および方法

1. 材料および脱渋方法

山形大学農学部実験圃場栽植のカキ '平核無' (不完全渋ガキ) 成木の果実ならびに京都大学農学部附属京都農場栽植の '横野' および '愛宕' (いずれも完全渋ガキ) 成木の成熟果 (ほぼ全面に着色したもの) を、未脱渋のまま、あるいは炭酸ガス (CO₂) によって脱渋したのちに分析に供試した。

CO₂ 処理は、採取した果実 15 個前後を 20 liter 容のデシケーターに入れて、80%以上の濃度になるように CO₂ を封入し、20℃条件下で行った。処理はそれぞれの品種が完全に脱渋するまでとした。処理期間は品種によって異なったが、2 日ないし 3 日間であった。

1995 年 8 月 10 日 受理

本報告の概要は園芸学会平成 7 年度春期大会で発表した。

*現在：兵庫県立播磨農業高校

2. 水蒸気蒸留

5 liter 容の丸底フラスコに 1 kg の果肉切片 (約 5 mm 角のもの) と蒸留水 150 ml を入れ、さらに内部標準として、*n*-ドデカン (‘平核無’の場合) または *n*-ヘキサデカン (‘横野’および‘愛宕’の場合) の 100 ppm 溶液を 1 ml 加えて、まず 90 分の減圧水蒸気蒸留を行った。このとき、丸底フラスコを入れたウォーターバスの温度は 37 °C とした。

90 分後にいったん減圧条件を解除し、凍結した凝縮トラップを解凍したのち、再び 150 ml の蒸留水を丸底フラスコに加えて、先と同じ条件でさらに 90 分間蒸留を行った。

3. GC および GC-MS 分析

2. で得られた蒸留液を集めて、精製したジエチルエーテルで抽出した。抽出は、100 ml で 1 回、次いで 50 ml で 2 回行った。得られた抽出液は、無水硫酸ナトリウムを加えて冷凍庫中で一晩脱水した。脱水が完了した抽出液は、エバポレーターを用いて、40 °C で約 1 ml になるまで減圧濃縮し、さらに N_2 ガスを吹き付けて、約 20 μ l にまで濃縮した。そのうちの 1 μ l をガスクロマトグラフ (GC) およびガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) にかけて揮発性成分の定性ならびに定量分析を行った。

GC および GC-MS 分析の条件は、第 1 図に示すとおりである。

A. GC analysis

- Model GC-14A (Shimadzu)
- Capillary column, DB-Wax fused silica
Length, 60 m; i. d., 0.32mm
- Temperature, 70°→200°C (2°C·min⁻¹)
- Detector, flame ionization detector
- Carrier gas, He (80 kPa)
- H₂, 70 kPa
- Air, 60 kPa
- Chart speed, 2 mm·min⁻¹

B. GC-MS analysis

- Model M-2000 (Hitachi)
- Capillary column, DB-Wax fused silica
Length, 60 m; i. d., 0.32mm
- Temperature, 70°→200°C (2°C·min⁻¹)
- Carrier gas, He (80 kPa)
- Ionization voltage, 70 eV
- Ion source temperature, 200°C

Fig. 1. Analytical conditions for GC (A) and GC-MS (B) in identification of volatile compounds.

結 果

1. 揮発性成分の捕集または抽出方法の検討

本実験ではまず、カキ果実の揮発性成分をできるだけ自然に近い状態で分析するために、それらの捕集方法あるいは抽出方法について若干の検討を行った。

まず、デシケーターに縦方向に四つに切った果実を入れ、ヘッドスペースガス中に揮発する成分をポーラスポリマービーズである Tenax GC あるいは Tenax TA に吸着捕集したのち、エーテルで溶出してガスクロで分析する方法を試みた。この方法によると果実が実際に放つ香りをほぼ自然に近い状態で分析することが可能である。しかし、カキ果実の場合、捕集される揮発性成分の量がきわめて少なく、それらの分離・同定はきわめて困難であった。

つぎに、アセトンなど 2, 3 の有機溶媒による果肉組織からの直接抽出法について検討した。しかし、この場合は抽出液中にきょう雑物が多く含まれ、ガスクロ分析はやはり困難であった。

これらの結果より、現時点でカキ果実の揮発性成分を分析するには、従来から食品の揮発性成分の分析にもっとも一般的に用いられている蒸留法によるのが妥当であるものと考えられた。

また、水蒸気蒸留に供試する材料の状態の影響についても若干の検討を行った。すなわち、‘平核無’の未脱渋果の果肉をジューサーで磨砕して得た果汁を供試して、本実験で採用した果肉細片を供試したときと全く同様の減圧水蒸気蒸留を行った。その結果、ヘキサン-3-オール、(E)-ヘキセン-1-オールおよび (E)-2-ヘキセナールは果汁を供試した場合にのみ検出された。一方、果肉細片を供試したときに検出された *n*-ノナデカン、*n*-エイコサン、*n*-プロパノール、イソブチルアルコール、*n*-ノナノール、デカナールおよびゲラニルアセトン果汁を供試したときには検出されなかった (以上データ略)。

このように、同じ‘平核無’の未脱渋果でも水蒸気蒸留に供試するときの材料の状態が異なると検出される揮発性成分が異なっていた。このことは、果肉をあらかじめ磨砕するなどして細胞を破壊すると、細胞内の代謝作用や酵素作用に変化が生じ、生成される揮発性成分も変化してくることを示しているものと考えられる。したがって、カキ果実の揮発性成分の分析・評価においては、少なくとも供試材料の状態や抽出条件を統一して行う必要があることが明らかになった。

2. '平核無'果実の揮発性成分と脱渋処理の前後における変化

第2図は'平核無'未脱渋果の果肉細片から得られた揮発性成分のガスクロマトグラムである。

GC-MS分析の結果、図中に示したような13種類の揮発性成分が同定された。これらのなかでは、*n*-エイコサン、(Z)-3-ヘキセン-1-オール、デカナールおよび酢酸がそのほかに検出された成分に比べて比較的多く含まれていた。また、*n*-プロパノール、イソブチルアルコール、*n*-ブタノール、3-メチルブタノール、*n*-ヘキサノール、(Z)-3-ヘキセン-1-オール、2-エチルヘキサノールおよび*n*-ノナノールのアルコール類が最も多く含まれていた(第1表)。このうち、(Z)-3-ヘキセン-1-オールは“青葉アルコール”とも呼ばれている若葉のような青臭いにおいを有する物質である。しかし、それ以外にはとくに特徴的なにおいを有する成分は含まれておらず、かつ、主成分といえる物質も存在しなかった。

つぎに、'平核無'のCO₂脱渋果の揮発性成分のガスクロマトグラムを第3図に示した。

CO₂脱渋果では、未脱渋果には存在しなかったアセトイン(ただし、この物質は無臭)が検出されたが、そのほかに検出された成分の種類は未脱渋果とまったく同様であった。ただし、アルデヒド類のデカナールやアルコール類のイソブチルアルコール、*n*-ブタノールおよび3-メチルブタノールは、未脱渋果に比べると20倍から150倍量であり、きわめて多量に検出されるようになった(第1表)。

なお、未脱渋果のクロマトグラム(第2図)にみられたNo. 18のピークは、かなり大きなピーク面積を有したが同定できなかった。また、このピークは未脱渋果のみに存在し、脱渋果(第3図)には認められなかった。

3. 揮発性成分の品種間差異

'横野'の未脱渋果からは、'平核無'には検出されなかったトリデカン、ヘキサン-3-オール、カプリル酸およびベラルゴン酸が検出された。しかし、'平核無'果実に検出された*n*-ノナデカン、*n*-エイコサン、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、(Z)-3-ヘキセン-1-オール、*n*-ノナノールおよびゲラニルアセトンはいずれも検出されなかった(第1表)。

一方、CO₂処理して脱渋した'横野'果実からは、未脱渋果には存在しなかった*n*-ブタノール、1-ペンテン-3-オール、3-ブテン-2-オール、*n*-ヘキサノール、(Z)-3-ヘキセン-1-オールおよび(E)-2-ヘキセン-1-オールが検出された。このように、'横野'の揮発性成分には'平核無'に比べて、脱渋処理の前後で大きな質的变化が認められた。さらに、イソブチルアルコールや3-メチルブタノールなどの成分は、いずれも未脱渋果より脱渋後の果実において数倍量以上に増加した。逆に、2-メチルヘキサノールや酢酸、さらにベラルゴン酸のように脱渋後に減少する成分も認められた。このように、揮発性成分のうちのいくつかは脱渋前後で量的にも変化することがわかった(第1表)。

'愛宕'は、未脱渋果およびCO₂脱渋果ともに、ほかの2品種に比べて検出された揮発性成分の数が少な

Fig. 2. Gas chromatogram tracing of volatile compounds from mature, astringent 'Hiratanenashi' persimmon.

Table 1. Volatile compounds from fruit flesh of 'Hiratanenashi', 'Yokono', and 'Atago' persimmon before (A) and after (B) removal of astringency with CO₂.

RT (min)	Compounds	Area of peak in					
		‘ Hiratanenashi’		‘ Yokono’		‘ Atago’	
		A	B	A	B	A	B
Hydrocarbons							
9.4	tridecan	—	—	—	—	—	1227
47.3	<i>n</i> -nonadecan	65	221	—	—	—	—
52.8	<i>n</i> -eicosane	217	165	—	—	—	—
Alcohols							
5.4	<i>n</i> -propanol	9	823	88	441	—	—
6.5	isobutyl alcohol	16	1955	109	1227	—	—
7.9	<i>n</i> -butanol	49	1221	—	263	903	1011
8.4	1-penten-3-ol	—	—	—	107	15	209
9.6	hexan-3-ol	—	—	131	—	—	—
10.1	3-methyl butanol	23	3393	137	837	40	606
15.1	3-buten-2-ol	—	—	—	193	—	—
16.7	<i>n</i> -hexanol	23	169	—	228	—	136
18.5	(<i>Z</i>) -3-hexen-1-ol	246	983	—	371	138	121
19.7	(<i>E</i>) -2-hexen-1-ol	—	—	—	209	—	—
24.4	2-ethyl hexanol	55	235	554	130	250	318
34.5	<i>n</i> -nonanol	58	81	—	—	—	—
Aldehyde							
26.6	decanal	195	9336	29710	—	—	—
Ketones							
13.6	acetoin	—	659	—	5992	133	2716
45.6	geranylacetone	43	110	—	—	—	—
Acids							
22.1	acetic acid	183	277	2353	1271	421	727
56.2	capric acid	—	—	475	—	—	—
62.2	pelargonic acid	—	—	2806	741	401	1191
64.8	caprylic acid	—	—	—	—	18908	26447
Phenols							
48.8	phenols	—	—	—	—	109	644

RT, retention time in gas chromatography.

Values in the table are peak area relative to that of the internal standard (*n*-dodecan for 'Hiratanenashi' and *n*-hexadecan for 'Yokono' and 'Atago', 0.1 μ l $\cdot$ kg⁻¹ flesh), taken to be 10,000.

—, not detected.

った。'愛宕'では、トリデカンと*n*-ヘキサノールは脱渋後の果実のみに含まれていた。そのほかの成分も、量的にみれば未脱渋果よりも脱渋果の方に、多いもので20倍量程度とかなり多量に検出された。なお、カブリン酸は供試した3品種のうち'愛宕'にのみ、しかも、分離・同定された成分のうち最も多量に検出された。

以上の結果から、本実験に供試した渋ガキ3品種の果肉切片由来の揮発性成分には明らかに品種間差異が認められた。さらに、それらはCO₂脱渋処理の前後で、質的あるいは量的に変化することが明らかであった。

考 察

本研究の結果、減圧水蒸気蒸留法によって、渋ガキ

Fig. 3. Gas chromatogram tracing of volatile compounds from mature, 'Hiratanenashi' persimmon after treatment with CO₂ to remove astringency.

‘平核無’の果肉由来の13種類の揮発性成分が同定された。同じような蒸留法によって、たとえば、モモ果実から33種類 (Kakiuchi・Ohmiya, 1991), スモモ果実から36種類 (Horvat ら, 1992), グアバ果実から38種類 (Chyan ら, 1992) の揮発性成分が同定されている。これらの果実に比べると、今回同定されたカキ果実の揮発性成分はその種類がかなり少なかった。このことはカキ果実の香りの弱さを反映しているのかもしれない。

今回、分離・同定された揮発性成分はその種類も量も少なかったが、供試品種間で差が認められ、さらに同一品種でも脱渋処理の前後で質的あるいは量的な変化が認められた。ただし、同定された成分のなかには、主成分ともいえるものは存在せず、かつ、それ単独で何か特徴的なにおいを有する物質も含まれていなかった。したがって、同定された揮発性成分とカキ特有の香りとの直接的な関連は明らかではなかった。しかし、果実の香りがかりに複数の揮発性成分が複雑に混ざり合うことによって形成されているとすれば、本研究の結果は、カキ果実の香りが品種間や脱渋処理の前後で異なっていることを示している可能性は十分にあるものと思われた。

Horvat ら (1991) は、果肉のホモジネートをヘキサンを抽出溶媒に用いて減圧連続蒸留することによって、カキ‘富有’、‘正月’および‘会津身不知’果実をはじめとする7品種について揮発性成分の分離・同定を行っている。その結果、(E)-2-ヘキセナールおよび

酢酸ボルニルを主成分とする10種類の揮発性成分が同定されている。これらの成分は供試した品種 (甘ガキと渋ガキの両方を含む) の間で量的な違いは認められたものの、質的差異はまったく認められていない。Ito (1986) もカキの揮発性成分には完熟果実でも品種による差異が認められないと述べている (ただし、具体的なデータは示されていない)。

本研究の分析結果は、Horvat ら (1991) の報告とは異なり、同氏らがカキ果実のおもな揮発性成分であるとする (E)-2-ヘキセナールも酢酸ボルニルも、ともに検出されなかった。この理由については明らかではないが、供試した材料の状態と抽出溶媒の違いが考えられる。すなわち、本研究では約5 mm 角に切った果肉切片を用いたのに対して、Horvat らは果肉のホモジネートを用いている。また、抽出溶媒としては、本研究では蒸留水を用いたが、Horvat らはヘキサンを用いている。Horvat らのヘキサンによる減圧連続蒸留法に比べると、本研究で用いた方法の方がよりマイルドな抽出条件を提供しているものと考えられることから、Horvat らの実験で品種間差が認められなかったのは、ヘキサンによる減圧連続抽出という、本実験に比べてより強いと考えられる条件で抽出を行ったためとも考えられる。いずれにしても、抽出条件の違いが本研究の結果と Horvat らの研究結果が異なるおもな原因になっている可能性は高いものと推察される。

平ら (1987) は、‘平核無’の果実の品質ならびに貯蔵性が脱渋方法の違いによってかなり異なってくるこ

とを報告しているが、果実の食味や風味の違いについては言及していない。板村ら (1991) は、産地の異なる渋ガキ‘西条’と‘平核無’果実を比較して、‘西条’の方が食味の総合評価が高い傾向があると述べているが、果実の香りについては調査を行っていない。

一方、Lyon ら (1992) は、甘ガキ‘富有’果実の長期貯蔵中の風味の変化を調査する際に香りに関するかなり詳しい官能検査を行っている。それによると、“土くささ” (Aroma-“Earthy”) や“野菜臭” (Aroma-“Fall-vegetable”) および“穀物臭” (Aroma-“Frush-cut-corn”) などによって構成される“富有”果実特有の香りは、貯蔵中にかなり変化することが示されている。

本研究に供試した‘横野’や‘愛宕’果実は‘平核無’に比べて、渋ガキ品種のなかで、どちらかといえかなり個性的な風味を持つ品種である。具体的な言葉で表現するのは難しいが、官能的にもこれらの品種間の香りには違いが感じられる。また、同一品種においては、未脱渋果より脱渋後の果実の方がその品種独特の香りが強く感じられる。

これらの事実と先に述べた板村ら (1991) や Lyon ら (1992) の報告を考え合わせると、カキ果実の香りは弱いながらも重要な品質構成要因であり、品種や脱渋の前後、さらに脱渋の方法によって異なっているものと考えられる。果肉由来の揮発性成分が品種間や脱渋処理の前後で異なった本研究の結果は、そのことを示している可能性が高いものと思われる。

しかし、本研究では個々の品種の香りの特徴づけるような揮発性成分の存在は確認できなかった。また、今回検出された揮発性成分が、どの程度にカキ果実の香りに寄与しているのかについても明らかにはできなかった。したがって、現時点では、カキ果実の香りの強弱やよしあしについての評価は、やはり Lyon らが行ったような官能検査法に頼らざるを得ないと考えられる。著者らは、本報告とは別に、脱渋方法や品種の違いが果実の品質や食味におよぼす影響について、香りに関する官能検査も取り入れながら検討を進めている (平ら, 1993; Taira ら, 1994) ので、これらの結果についても別に取りまとめたと考えている。

摘 要

渋ガキ果実の果肉に由来する揮発性成分が、品種間および脱渋処理の前後でどのように異なるかを調査した。

渋ガキ‘平核無’、‘横野’および‘愛宕’の未脱渋果お

よび炭酸ガス脱渋果の果肉細片を減圧水蒸気蒸留した。得られた蒸留液はジエチルエーテルで抽出した後に濃縮し、ガスクロマトグラフおよびガスクロマトグラフ質量分析装置で、濃縮液中に含まれる揮発性成分の分析を行った。

その結果、いずれの品種からも *n*-ブタノール、3-メチルブタノール、*n*-ヘキサノール、(Z)-3-ヘキセン-1-オール、2-メチルヘキサノール、アセトインおよび酢酸を含む9種類以上の揮発性成分が検出された。揮発性成分の種類は品種間でかなり異なっていた。また、3品種ともに、未脱渋果に比べて脱渋後の果実から多量の揮発性成分が検出された。脱渋処理の前後では揮発性成分は質的にも変化したが、その変化の程度は品種によってかなり異なり、‘横野’で最も大きく、‘平核無’は変化が小さかった。

これらのことから、渋ガキ果実の果肉に由来する揮発性成分は、品種によって異なること、さらに、それらの揮発性成分は脱渋処理の前後で量的かつ質的に変化することが明らかになった。

謝 辞 本研究で行ったガスクロマトグラフならびにガスクロマトグラフ質量分析には、農水省野菜・茶業試験場の間 浩美氏の数々の御配慮と東尾久雄・伊藤秀和両氏の懇切な御指導を賜りました。ここに記して、心からの感謝の意を表します。

引用文献

- Chyan, C. C., S. Y. Chen and C. M. Wu. 1992. Differences of volatile and nonvolatile constituents between mature and ripe guava (*Psidium guajava* Linn) fruit. *J. Agric. Food Chem.* 40: 846-849.
- Horvat, R. J., G. W. Chapman Jr., S. D. Senter and J. A. Robertson. 1992. Comparison of the volatile compounds from several commercial plum cultivars. *J. Sci. Food Agric.* 60: 21-23.
- Horvat, R. J., S. D. Senter, G. W. Chapman Jr. and J. A. Pyne. 1991. Volatile compounds from mesocarp of persimmons. *J. Food Sci.* 56: 262-263.
- 板村裕之・内藤隆次・山門 努・中山 浩. 1991. カキ‘西条’および‘平核無’の果実品質. 島根大農研報. 25: 5-10.
- Ito, S. 1986. Persimmon. In: S. P. Monselise (ed.). *CRC handbook of fruit set and development*. p. 355-370. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kakiuchi, N. and A. Ohmiya. 1991. Changes in the composition and content of volatile constituents in peach fruit in relation to maturity at harvest and artificial ripening. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.* 60: 209-216.
- Lyon, B. G., S. D. Senter and J. A. Payne. 1992. Quality

characteristics of oriental persimmons (*Diospyros kaki* L. cv. Fuyu) grown in the southeastern United States. J. Food Sci. 57 : 693-695.

平 智・久保康隆・杉浦 明・苫名 孝. 1987. 脱渋方法の違いがカキ '平核無' 果実の収穫・脱渋後の品質および貯蔵性に及ぼす影響. 園学雑. 56 : 215-221.

Taira, S., M. Ooi, H. Egashira and S. Watanabe. 1994.

Fruit quality and taste of Japanese persimmon after removal of astringency. Abstracts, 24 th International Horticultural Congress, 21-27 August, Kyoto, No. P-24-14.

平 智・大井雅也・板村裕之・渡部俊三. 1993. 脱渋方法の違いがカキ '平核無' 果実の品質と食味におよぼす影響. 園学雑. 62 (別2) : 192-193.