◇◇◇◇ 原著論文 ◇◇◇◇

モモ果実香気成分の界面前進凍結濃縮

飛塚幸喜^{1,†}, 安食雄介¹, 野内義之¹, 宮脇長人²

¹ 山形県工業技術センター, ² 石川県立大学

Progressive Freeze-concentration of Aroma Components of Peach Fruits

Koki TOBITSUKA^{1,†}, Yusuke AJIKI¹, Yoshiyuki NOUCHI¹, and Osato MIYAWAKI²

¹Yamagata Research Institute of Technology, 2-2-1 Matsuei, Yamagata, Yamagata 990-2473, Japan

²Ishikawa Prefectural University, 1-308 Suematsu, Nonoichi-Machi, Ishikawa 921-8836, Japan

Because it does not involve heating, “freeze-concentration” is one of the most suitable methods for concentrating thermally unstable materials, for instance, aroma components. We, therefore, tried to prepare a concentrate of the aroma components of peach fruits by progressive freeze-concentration. Condensated water containing the aroma components of peach fruits was obtained by vacuum distillation of fresh juice using a rotary evaporator, and was further concentrated by progressive freeze-concentration. When the distillation-condensate was concentrated 11.6 times (volume to volume) by the progressive freeze-concentration, the major aroma components of peach fruits (γ -decanolactone, (*E*)-2-hexen-1-ol, 1-hexanol, (*Z*)-3-hexenyl acetate and so on) were concentrated almost to the theoretical limit, about 8–12 times. The aroma components that were incorporated in the ice phase were less than 0.5%, even in the worst cases ((*E*)-2-hexen-1-ol). In summary, the aroma components of peach fruits were very effectively concentrated to a high degree with good yields by progressive freeze-concentration.

Keywords: progressive freeze-concentration, flavor, aroma, peach

1. 緒 言

果汁飲料や果実加工食品などの製造では、製品の風味を高めるため多くの場合に香料が添加される。香料は天然物から抽出される「天然香料」、化学合成などにより製造される「合成香料」、両者を混合して得られる「調合香料」に大別される [1] が、これらのなかで天然香料には天然物の安心感があるため消費者からは最も好まれると推測される。しかし、現在市販されている果実天然香料の多くはレモン、ライム、グレープフルーツなど柑橘類由来のものが多く、柑橘類以外ではイチゴ、リンゴ、パイナップルなどがあるもののその種類は極めて限られる。これは柑橘類では果皮を圧搾することにより香料の原料となる精油を容易に得られるのに対して、柑橘類以外の果実ではこれが得られず、香気成分の採取が困難なためである。

一般に、柑橘類以外の果実から産業的に香気成分を抽出、濃縮する際には芳香回収装置とよばれる精留塔が用いられる。しかし、本手法は試料の加熱処理を伴い、香気成分の濃縮率を上げるとそれに応じて試料への加熱量も増えるため、熱による香気成分の変質を考慮するとあまり高濃度に濃縮することができないといわれている [2]。本手法で得られる香気成分水溶液の濃度は高々 1.5 g/kg 程度とされる [2]。果実から抽出した香気成分を香料素材として利用するためにはできるだけ高濃度に濃縮することが必要で、また香気成分の熱変性を考慮すると濃縮操作は非加熱であることが望ましい。

これまで我々は、天然由来の香料素材として活用することを目的に、果実香気成分の抽出、濃縮に関する研究を行ってきた [3–6]。様々な濃縮方法があるなかで、試料の加熱処理を伴わない手法である凍結濃縮法、とくに界面前進凍結濃縮法 [7–9] に着目して種々検討してきた。界面前進凍結濃縮法は宮脇らが提唱するもので、従来法である懸濁結晶法と比較して装置コストを大きく低減できるとされる。前報 [6] では西洋ナシ果実（ラ・フランス）を試験対象として、果汁を減圧蒸

(受付 2010 年 5 月 28 日, 受理 2010 年 8 月 30 日)

1 〒990-2473 山形県山形市松栄2-2-1

2 〒921-8836 石川県石川郡野々市町末松一丁目308 番地

† Fax: 81-23-644-3228, E-mail: tobitsukako@pref.yamagata.jp

留して得られる凝縮水を界面前進凍結濃縮することにより、香気成分を効率良く濃縮できることを報告した。本研究では、モモ果実香気成分の濃縮に界面前進凍結濃縮法を適用し、いくつかの知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 モモ果汁

2009年に山形県で収穫されたモモ果実（川中島白桃 9.8 kg）を水洗し種子を取り除いた後、破砕機で破砕した。これを果実搾汁用の布袋に入れ、油圧搾汁機（KS-1型、池田機械工業㈱）を用いて圧搾した。操作圧力は最大で約 50 kg/cm²とした。得られた果汁（4.0 kg）をポリプロピレン製容器（容量 250 mL）に分注して-80℃で貯蔵した。使用時に必要量を流水中で解凍した。

2.1.2 モモ果汁減圧蒸留凝縮水

ロータリーエバポレータ（N-1000K型、東京理化学器械㈱）を用いて、モモ果汁（1.2 L）を減圧蒸留した。60℃に保持したウオーターバスでモモ果汁を加温し、アスピレータで減圧、冷却器には氷水を循環させて約 0℃に保持した。得られた凝縮水（860 mL）を-30℃で貯蔵し、使用時に流水中で解凍した。

2.2 方法

2.2.1 モモ果汁減圧蒸留凝縮水の界面前進凍結濃縮

富士高压機器㈱製の円筒形試料容器（内径約 50 mm×高さ約 180 mm；側面、約 4 mm 厚透明アクリル樹脂製；底面、約 32 mm 厚ステンレス鋼製）に、モモ果汁減圧蒸留凝縮水 180 mLを入れた。凝縮水を攪拌（700 rpm）しながら、円筒形試料容器を冷媒（-15℃）中に降下（5 mm/h）させた。約 17 時間経過した後、凍結せずに残った水溶液を採取した。なお、凝縮水の攪拌にはアズワン㈱製のハイパワーミキサー SM-102型および攪拌羽根 F-40型、冷媒の冷却には東京理化学器械㈱製のプロクールバス NCB-3200型、試料容器の降下には富士高压機器㈱製の界面前進凍結濃縮装置を用いた。

2.2.2 生成氷の部分融解

2.2.1の操作で濃縮液を採取した後、試料容器に残った円柱形の氷を取り出してブフナ漏斗の上に静置した。これを室温で放置し、氷が融解して得られる水溶液（以下、融解液）を 10 の画分に分けて採取した。

2.2.3 モモ果汁の分析（pH、比重、ブリックス糖度、酸度）

pH の測定にはガラス電極式の pH メータ（F-22 型、㈱堀場製作所）を用いた。比重の測定には浮ひょう式の比重計（標準比重計、㈱東亜計器製作所）を用いた。ブリックス糖度の測定には自動温度補正式手持屈折計（MASTER-A1T 型、㈱アタゴ）を用いた。モモ果汁 10

mL の pH を 8.2 とするのに要する N/10 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量（mL）を酸度とし、これよりクエン酸換算値を算出した。

2.2.4 モモ香気成分の分析

試料 1 mL、塩化ナトリウム 0.4 g および内部標準溶液（1%ベンジルアルコール水溶液）100 μ L をガラス製バイアル（内径約 20 mm×高さ約 45 mm）に入れ、PTFE 被覆セプタムで密封した。これをオートサンブラ（AOC-5000 型、㈱島津製作所）で 50℃に保持しながら 500 rpm で 10 分間攪拌した後、ヘッドスペースガス 1 mL を GC（GC-17A 型、㈱島津製作所）に注入した。分析は 3 回行い平均値を求めた。

GC 分析条件は以下のとおり。キャリアガス；He（22kPa）、スプリット比；1 対 1、カラム、DB-WAX（内径 0.53 mm×長さ 30 m、膜厚 0.5 μ m、Agilent Technologies）、カラム温度；40℃（5 min）、40 → 220℃（7℃/min）、220℃（10 min）、検出器；FID（250℃）。

2.2.5 浸透圧測定

試料 2.5 mL をプラスチック製試験管に入れ、試料中心部にサーミスタセンサをセットして、-20℃で全体を凍結させた後、試験管ミキサー（Iwaki TM-251）を用いて、室温で強く攪拌しながら、解凍過程を測定（Takara Thermistor D641）し、解凍曲線の屈曲点から凝固点温度を 0.01℃の精度で測定し、これを浸透圧に換算した [10, 11]。

3. 結果および考察

Table 1 に試験に用いたモモ果汁の性状を示す。川中島白桃は糖度が高く、香りも上品な品種といわれる。

Table 2 にモモ果汁を減圧蒸留して得られた凝縮水（以下、凝縮水）、凝縮水を界面前進凍結濃縮した濃縮液（以下、凍結濃縮液）の主な香気成分濃度、ならびに凍結濃縮液の香気成分の濃縮倍率を示す。モモの香気成分は γ -ラクトン類、 δ -デカラクトンなどのラクトン類の存在が特徴で、なかでも γ -デカノラクトンが多く含まれるといわれる [12, 13]。Table 2 に示した 10 成分のなかでも γ -デカノラクトンの濃度が最も高く、凝縮水で 1110 μ g/L であった。その他の成分では、(E)-2-ヘキセン-1-オール、1-ヘキサノール、(Z)-3-ヘキセン-1-オール、(Z)-3-ヘキセニルアセテート、ベンズアルデヒドなどの濃度が高かった。これらは過去の報告 [14-17] においても、一般にモモ果実に多く含ま

Table 1 Properties of peach juice.

pH	Density (g/mL)	Brix (%)	Acidity* (g/100 g)
4.48	1.053	12.3	0.22

*As citric acid

Table 2 Volatile components in distillation-condensate of peach juice, freeze-concentrate of the distillation-condensate, and their concentration rate.

Compound	K. I.	Concentration ($\mu\text{g/L}$)		Concentration rate (b/a)
		Distillation condensate ^a	Freeze-concentrate ^b	
Hexyl acetate	1283	12.1	70.5	5.82
(Z)-3-Hexenyl acetate	1329	44.5	388	8.71
1-Hexanol	1368	99.3	1120	11.3
(E)-3-Hexen-1-ol	1379	<10	14.3	—
(Z)-3-Hexen-1-ol	1399	75.2	730	9.70
(E)-2-Hexen-1-ol	1421	249	2920	11.7
Benzaldehyde	1561	43.2	499	11.5
γ -Octanolactone	1944	<10	1220	—
β -Ionone	1966	<10	26.0	—
γ -Decanolactone	2176	1110	9150	8.21

れる香気成分であるといわれている。

Table 2 に示した凝縮水の界面前進凍結濃縮試験では、180 mL の凝縮水から 15.5 mL の凍結濃縮液が得られた。よって体積比 (180/15.5) で約 11.6 倍に濃縮された計算となる。これに対して (E)-2-ヘキセン-1-オール、ベンズアルデヒドおよび 1-ヘキサノールの濃縮倍率はおよそ 11 から 12 倍、(Z)-3-ヘキセン-1-オール、(Z)-3-ヘキセニルアセテートおよび γ -デカノラクトンの濃縮倍率はおよそ 8 から 10 倍程度となり、前述の計算値 (11.6 倍) と比較的近い値となった。酢酸ヘキシルの濃縮倍率は計算値の半分程度 (5.82 倍) と低かったが、これは酢酸ヘキシルの濃度が低く、試験操作中に揮散や吸着などにより失われたためと推察された。なお凝縮水、凍結濃縮液ともにモモ果実を想起させる香りを有していた。参考として、Fig. 1 に凍結濃縮液のガスクロマトグラムを示す。

Table 3 に、凝縮水の界面前進凍結濃縮操作で生成した氷を融解させて得られた水溶液 (以下、融解液) の香気成分濃度を示す。約 16.4 mL ずつ 10 の画分に分け

て融解液を採取し、得られた順に Fraction number 1~10 とした。

画分 1 では、(E)-2-ヘキセン-1-オール (14.1 $\mu\text{g/L}$)、(Z)-3-ヘキセニルアセテート (10 $\mu\text{g/L}$ 未満)、1-ヘキサノール (10 $\mu\text{g/L}$ 未満) およびベンズアルデヒド (10 $\mu\text{g/L}$ 未満) の 4 成分が少量検出されたが他の 6 成分は検出されず、画分 2 から画分 10 では全ての成分が検出されなかった。画分 1 に含まれる (E)-2-ヘキセン-1-オールの量は、濃縮前の凝縮水 (180 mL 中) に含まれる量の約 0.5% であることから、本濃縮操作により氷に取り込まれる香気成分はごくわずかであることがわかった。これまでの報告では、界面前進凍結濃縮試験における濃縮倍率は数倍程度のものが多いが [18, 19]、本研究では多くの成分を 10 倍前後に濃縮できたのに加えて、氷に取り込まれた溶質量も少なく極めて効率良く濃縮できた。

Table 4 に試験に用いたモモ果汁と凝縮水の浸透圧を示す。凝縮水の浸透圧は低く、果汁のおよそ 18 分の 1 であった。これはモモ果汁の溶質の大部分を占める糖類や有機酸類が減圧蒸留により分離され、凝縮水には

Fig. 1 GC chromatogram of freeze-concentrate of the distillation-condensate of peach juice.

1. Hexyl acetate, 2. (Z)-3-hexenyl acetate, 3. 1-hexanol, 4. (E)-3-hexen-1-ol, 5. (Z)-3-hexen-1-ol, 6. (E)-2-hexen-1-ol, 7. benzaldehyde, 8. benzyl alcohol, 9. γ -octanolactone, 10. β -ionone, 11. γ -decanolactone.

Table 3 Volatile components in partially-melt fraction of ice phase formed in progressive freeze-concentration of the distillation-condensate of peach juice.

Compound	K. I.	Fraction number	
		1	2~10
Hexyl acetate	1283	N.D.	N.D.
(Z)-3-Hexenyl acetate	1329	<10	N.D.
1-Hexanol	1368	<10	N.D.
(E)-3-Hexen-1-ol	1379	N.D.	N.D.
(Z)-3-Hexen-1-ol	1399	N.D.	N.D.
(E)-2-Hexen-1-ol	1421	14.1	N.D.
Benzaldehyde	1561	<10	N.D.
γ -Octanolactone	1944	N.D.	N.D.
β -Ionone	1966	N.D.	N.D.
γ -Decanolactone	2176	N.D.	N.D.

$\mu\text{g/L}$

Table 4 Osmotic pressure of peach juice and distillation-condensate of peach juice.

	Juice	Distillation-condensate
Osmotic pressure (MPa)	1.28	7.19×10^{-2}

含まれないためである。

界面前進凍結濃縮では、試料溶液の浸透圧が高いほど氷晶層に溶質が取り込まれやすいことが知られている [20, 21]。本研究では凝縮水の浸透圧が低いため、溶質が氷にほとんど取り込まれることなく効率良く濃縮されたものと考えられる。過去に我々は、西洋ナシ（ラ・フランス）を試験対象として同様の試験を行ったが、凝縮水を約 12 倍濃縮したときに氷に取り込まれた香気成分量は多いものでも投入量の 3% 未満となり、本研究結果と同様に効率良く濃縮された [6]。以上のことから、凝縮水のように浸透圧の低い試料の濃縮において界面前進凍結濃縮は極めて有効な手法であると考えられた。

4. 結 論

凍結濃縮は加熱を伴わないマイルドな手法であるため、香気成分など熱に不安定な物質の濃縮に適していると考えられる。本論文では、界面前進凍結濃縮法によるモモ果実香気成分水溶液（モモ果汁の減圧蒸留凝縮水）の濃縮を試み、以下の知見を得た。

モモ果汁の減圧蒸留凝縮水（180 mL）を界面前進凍結濃縮して濃縮液（15.5 mL）を得た（体積比で約 11.6 倍濃縮）。この操作により、多くのモモ果実香気成分がおおよそ 10 から 11 倍程度に濃縮され（(E)-2-ヘキセン-1-オール, 11.7 倍；ベンズアルデヒド, 11.5 倍；1-ヘキサノール, 11.3 倍；(Z)-3-ヘキセン-1-オール, 9.70 倍など）理論値に近い濃縮倍率となった。一方、界面前進凍結濃縮操作で生成した氷に取り込まれた香気成分の量は、最も多いものでも投入量の約 0.5% であった（(E)-2-ヘキセン-1-オール）。界面前進凍結濃縮法により、モモ果実香気成分は効率良く濃縮されることがわかった。

謝 辞

本研究は平成 21 年度農林水産省委託事業（新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業，研究課題番号：2038）の委託を受けて行った。記して謝意を表す。

引 用 文 献

1) S. Shimizu, H. Kakuta, M. Makino; “Food and the Flavor (Syokuhin to kaori)”, Kohrin, Tokyo, Japan, 2004, pp.

117-120.

2) Glico Dairy Products Company, Limited; “Method of making highly concentrated aroma components of fruit, and the foods mixed them (kazitsu houkou seibun no kounousyukueki no seizou houhou oyobi gaiseizou houhou niyori erareta kounousyukueki wo haigoushita syokuhin)”. Koukai Tokkyo kouhou, Heisei 8-215 (1996).

3) K. Tobitsuka, Y. Ajiki, Y. Nouchi, Y. Hayakawa, Y. Kamiya, O. Miyawaki; “Progressive freeze-concentration of aroma component aqueous solution (kaimenzensin touketsu nousyukuhou niyoru koukiseibun suiyoueki no nousyuku)”. Nippon syokuhin kougakukai taikai kouenyousi, 23 (2009).

4) K. Tobitsuka, Y. Ajiki, Y. Nouchi, O. Miyawaki; “Progressive freeze-concentration of aroma components of La France pear (kaimenzensin touketsu nousyukuhou niyoru rahuransu koukiseibun no nousyuku)”. Nippon syokuhin kougakukai taikai kouenyousi, 24 (2009).

5) A. Yuba, K. Watabe, K. Tobitsuka, O. Miyawaki; “Progressive freeze-concentration of La France pear condensed water (kaimenzensin touketsu nousyukuhou niyoru rahuransu gyouusyukueki no nousyuku)”. Nippon syokuhin kougakukai taikai kouenyousi, 103 (2009).

6) K. Tobitsuka, Y. Ajiki, Y. Nouchi, O. Miyawaki; “Progressive freeze-concentration of aroma components of La France pear” (in Japanese). Japan J. Food. Eng., **11**, 31-36 (2010).

7) O. Miyawaki; “Recent progress in freeze concentration” (in Japanese). Refrigeration, **77**, 31-37 (2002).

8) O. Miyawaki; “Freeze-concentration and membrane-concentration” (in Japanese). Food Chemicals, **4**, 69-73 (2003).

9) O. Miyawaki; “Engineering approach for food processing at low temperatures” (in Japanese). Japan J. Food Eng. technol., **6**, 221-228 (2005).

10) O. Miyawaki, A. Saito, T. Matsuo, K. Nakamura, Activity and activity coefficient of water in aqueous solutions and their relationships with solution structure parameters. Biosci. Biotech. Biochem., **61**, 466-469 (1997).

11) F. Dumont, P. A. Marechal, P. Gervais, Influence of cooling rate on *Saccharomyces cerevisiae* destruction during freezing: unexpected viability at ultra-rapid cooling rates. Cryobiology, **46**, 33-42 (2003).

12) M. Fujimaki, T. Hattori, K. Hayashi, S. Arai; “Cyclopedia of Spice (Kouryou no Jiten)”, Asakurasyoten, Tokyo, Japan, 1991, p. 142.

13) Japanese spice society; “Encyclopedia of Smell (Kaori no Hyakkajiten)”, Asakurasyoten, Tokyo, Japan, 2006, pp. 592-594.

14) N. Kakiuchi, A. Ohmiya; Changes in the composition and content of volatile constituents in peach fruits in relation

- to maturity at harvest and artificial ripening. J. Japan. Soc. Hort. Sci., **60**, 209-216 (1991).
- 15) G. R. Takeoka, R. A. Flath, M. Guntert, W. Jennings; Nectarine volatiles: Vacuum steam distillation versus headspace sampling. J. Agric. Food Chem., **36**, 553-560 (1988).
 - 16) N. Narain, T. C. Y. Hsieh, C. E. Johnson; Dynamic headspace concentration and gas chromatography of volatile flavor components in peach. J. Food Sci., **55**, 1303-1307 (1990).
 - 17) R. J. Horvat, G. W. Chapman, Jr., J. A. Robertson, F. I. Meredith, R. Scorza, A. M. Callahan, P. Morgens; Comparison of the volatile compounds from several commercial peach cultivars. J. Agric. Food Chem., **38**, 234-237 (1990).
 - 18) O. Miyawaki, L. Liu, Y. Shirai, S. Sakashita, K. Kagitani; Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. J. Food Eng., **69**, 107-113 (2005).
 - 19) A. Yuba, O. Miyawaki; "Application of progressive freeze-concentration in salt manufacture from deep-ocean water (Kaiyousinsousui karano seien niokeru kaimenzensin touketsu nousyukuhou no ouyou)". Nippon nougeikagakukai taikai kouenyousi, 69 (2009).
 - 20) X. Gu, M. Watanabe, T. Suzuki, O. Miyawaki; Limiting partition coefficient in a tubular ice system for progressive freeze-concentration. Food Sci. Technol. Res., **14**, 249-252 (2008).
 - 21) X. Gu, T. Suzuki, O. Miyawaki; Limiting partition coefficient in progressive freeze-concentration. J. Food Sci., **70**, 546-551 (2005).

要 旨

凍結濃縮は加熱を伴わないマイルドな濃縮手法であるため、香気成分など熱に不安定な物質の濃縮に適している。そこで我々は界面前進凍結濃縮法による、モモ香気成分の濃縮を試みた。

モモ果汁を減圧蒸留してモモ香気成分を含む凝縮水を採取した。得られた凝縮水を界面前進凍結濃縮し、モモ香気成分を濃縮した。凝縮水を体積比で11.6倍濃縮したところ、主なモモ香気成分（ γ -デカノラクトン、(*E*)-2-ヘキセン-1-オール、1-ヘキサノール、(*Z*)-3-ヘキセニルアセテート、その他）の濃度は、およそ8~12倍前後となり、比較的理論値に近い濃縮率となった。一方、界面前進凍結濃縮操作で生成した氷に取り込まれた香気成分量は、最も多いものでも投入量の約0.5%であった（(*E*)-2-ヘキセン-1-オール）。界面前進凍結濃縮法により、モモ香気成分は効率良く濃縮されることがわかった。