ラ・フランスの香気成分と西洋ナシ香気パターンの品種間比較

飛塚幸喜
(山形県工業技術センター)

平成 15 年 2 月 13 日受理

*Aroma components of La France and comparison of aroma patterns of different pears*Koki TOBITSUKA
Yamagata Research Institute of Technology,
2-2-1 Matsuei, Yamagata, Yamagata 990-2473, Japan

Twenty-four volatile components of the *La France* (*Pyrus communis* L.) variety of pear were identified by using headspace GC analysis. The volatile components mainly belonged to three categories, including alcohols (8 kinds), aldehydes (4 kinds), and esters (10 kinds). As a result of measurement by AEDA (Aroma Extract Dilution Analysis) on the degree of contribution of each component to fragrance, hexyl acetate and butyl acetate were the highest in contribution, followed by acetaldehyde, hexyl aldehyde, and other acetic acid esters.

Next, the composition of the main 16 volatile components of 10 varieties of pears was compared. The composition and quantity of volatile components were different by variety to a large extent, and the varieties that contained a large amount of volatile components were the varieties with a strong sensuous fragrance. When cluster analysis was done using the GC peaks area of each volatile component as a variable, a parent and crossbreed formed the same cluster in many varieties, and correlation was detected between the affinity among varieties and cluster formation.

(Received February 13, 2003)

Key words: pear; *La France*; flavor; aromagram; aroma pattern

緒 言

現在、西洋ナシの国内収穫量は年間約 31,100 トン（平成 14 年）と言われ、県別収穫量では山形県が全国収穫量の 61% を占め、次いで長野県 (9%)、青森県 (6%)、岩手県 (6%) の順となっている¹⁾。主要生産県の山形県では西洋ナシ収穫量の約 86%（平成 14 年）をラ・フランスが占めている²⁾。数ある西洋ナシ類の中でも、ラ・フランスは甘酸味のバランス、肉質ともに優れ^{3), 4)}、また独特の上品な芳香をもつことから、現在西洋ナシの主力品種となっている。

Shiota は simultaneous distillation extraction (SDE 法) によりラ・フランスおよびパートレットの香気成分を抽出し、各々の熟度と香気成分量の変化を比較検討している。またラ・フランス香気成分については、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシルが特に多く含まれ、4 成分の合計が全香気成分量の 70.6%（GC ピーク面積比）を占めると報告している⁵⁾。

本研究ではラ・フランス香気成分の香気組成に関する知見を得るため、ヘッドスペース GC 法により香気成分を分析し、また各香気成分の香気に対する寄与度を評価するた

め、aroma extract dilution analysis (AEDA 法) による解析を行った。さらに西洋ナシ 10 品種の香気成分組成を比較し、また香気成分組成のクラスター分析による分類を試みた。

ラ・フランスの香気成分組成、香気に寄与する成分の特定、ならびに各種西洋ナシ品種間の香気成分差異などが明らかになれば、西洋ナシ果実の品質評価や育種改良、および西洋ナシを原料とした加工食品の品質評価手法の一助になる⁶⁾と思われる。

実験方法

(1) 供試材料

山形県立園芸試験場（寒河江市）において収穫された、西洋ナシ (*Pyrus communis* L.) 10 品種（エルドラド、オーロラ、シルバーベル、ジェネラル・レクラーク、ハイランド、パートレット、バラード、マルゲリット・マリーラ、ラ・フランス、ル・レクチェ）を用いた。すべてのサンプルは収穫後冷蔵保存し、15℃にて追熟を行い適熟となったものを用いた。

(2) ダイナミックヘッドスペース GC-MS 分析 (DHS-GC-MS 分析)

100 mL 容ナス型フラスコにすり下ろした果肉 10 g を入れ、36℃に保温しながら、窒素ガス (100 mL/min) にて 5 分間バージ後、5 分間ドライバージ (100 mL/min) した。香気成分捕集管は内径 4 mm のサンプルチューブに Carboxen-569, Carbotrap, Carbotrap-C (SUPELCO 社) を 3 層に充填し用いた。捕集成分の GC-MS への導入は CHROMPACK 社製揮発性成分濃縮導入装置 CP4020 型を用い、サンプルチューブ温度 280℃、コールドトラップ温度 -150℃で行った。GC-MS 分析は (株) 島津製作所製 GC-MS-QP5050 型を用いた。GC-MS 分析条件は以下のとおりである。キャリアーガス: He, 204 kPa。カラム: DB-WAX, 0.25 mm i.d.×60 m, フィルム厚 0.5 μm (J & W Scientific 社)。カラム温度: 40℃(10 min)→200℃(3℃/min)。検出器: EI (70 eV)。

(3) スタティックヘッドスペース GC 分析 (SHS-GC 分析)

25 mL 容ガラスバイアルに、すり下ろした果肉 10 g を入れ 36℃保温、20 分間攪拌後、36℃に保持したガラスシリンジにてヘッドスペースガス 0.5 mL を GC に注入した。GC 分析は (株) 島津製作所製 GC-17A 型を用いた。GC 分析条件は以下のとおりである。キャリアーガス: He, 18 kPa。カラム: CBP20-W25-100, 0.53 mm i.d.×25 m, フィルム厚 1.0 μm ((株) 島津製作所)。カラム温度: 40→80℃ (3℃/min), 80→170℃ (5℃/min)。検出器: FID (250℃)。

(4) GC-sniffing 分析

GC-MS カラム出口にてキャリアーガスを 1 対 1 に分岐し、一方を MS 部へ、他方を匂い嗅ぎ装置に接続した。臭

い嗅ぎ装置では、ガス出口で加湿空気 (50 mL/min) を通気しながら官能評価を行った。

(5) ラ・フランス香気成分の AEDA (Aroma Extract Dilution Analysis) 分析

100 mL 容ガラス製シリンジに、すり下ろした果肉 20 g および空気 100 mL を入れ密栓し、36℃保温、20 分間振とう後、シリンジ内の空気部を DHS-GC-MS 分析用の香気成分捕集管に通気しサンプリングした。捕集管を 8 本用意し、各々に通気する空気部の量を 200×2^{-n} mL ($n=0 \sim 7$) と 8 段階に変化させてサンプリングし、それぞれの捕集管について GC-sniffing 分析を行い匂いを感じられなくなる n を求めた。なおサンプルガス量 200 mL ($n=0$) のサンプリング時は、100 mL 容シリンジを 2 本使用した。また使用したラ・フランス果肉はすべて同一の果実より調整した。

(6) クラスタ分析

統計解析ハンドブック (ウインドウズ版) 多変量解析 (共立出版(株)) を用い、各香気成分の GC ピーク面積値を変数とし、最長距離法 (ミンコフスキー距離) で行った。

実験結果および考察

(1) ラ・フランス香気成分と AEDA (Aroma Extract Dilution Analysis) 分析

Fig. 1 に DHS-GC-MS 法によるラ・フランス揮発性成分のトータルイオンクロマトグラムおよび 24 ピークの同定結果を示した。分析の結果、ラ・フランスの揮発性成分は主にエステル類 (10 種)、アルコール類 (8 種)、アルデヒド類 (4 種) より構成され、検出されたエステル類はすべて酢酸エステルであった。なお同定した 24 成分はすべて標準品とマススペクトル、リテンションタイムの一致を確認した。Shiota⁵⁾ はラ・フランス香気成分には多くのエ

Fig. 1. Total Ion Chromatogram of *La France* Volatile Compounds (DHS-GC-MS)

1: diethyl ether, 2: acetaldehyde, 3: propionaldehyde, 4: methyl acetate, 5: butyraldehyde, 6: ethyl acetate, 7: methanol, 8: ethanol, 9: propyl acetate, 10: 2-methyl-1-propyl acetate, 11: 1-propanol, 12: butyl acetate, 13: hexylaldehyde, 14: 2-methyl-1-propanol, 15: 3-methyl-1-butyl acetate, 16: 1-butanol, 17: pentyl acetate, 18: 2-methyl-1-butanol, 19: 1-pentanol, 20: hexyl acetate, 21: 1-hexanol, 22: heptyl acetate, 23: acetic acid, 24: octyl acetate

ステル類（全 GC ピーク面積値の 73.2%）とアルコール類（全 GC ピーク面積値の 13.4%）が含まれるとしており、上記の結果と多くの成分で一致していたが、本分析では Shiota が報告していないアセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドなどの成分が検出された。

次にラ・フランス香気を形成する主要成分を特定するため AEDA 法による解析を試みた。AEDA 法は GC に注入する香気成分量を段階的に減らし（香気濃縮物を希釈）ながら GC-Sniffing 分析し、各成分の匂いが感じられなくなる最終の希釈倍率 (FD factor) を求め、香気への寄与度を評価するものである。一般に AEDA 法は液状の香気濃縮物を用いて行うのに対し、Guth と Grosch⁷⁾ は茶類（乾燥茶葉）の香気評価において乾燥茶葉を SHS-GC 法により分析し、GC に注入するヘッドスペースガス量を 40 mL から 0.5 mL まで変化させ GC-sniffing 分析し、各成分の匂いを感じる最少のヘッドスペースガス量を求めることにより香気寄与度を評価している。本研究ではこの方法にならない、GC に注入するヘッドスペースガス量を段階的に変化させ GC-sniffing 分析することにより、各成分の香気寄与度を評価した。なお、ラ・フランスサンプルは多水分試料であるためヘッドスペースガスに多量の水蒸気が含まれ、GC-MS に直接注入できないことから、ヘッドスペースガスをまず香気成分捕集管に捕集し、ドライパージにより水分を除去後 GC-MS に導入した。なお、ヘッドスペース法は高沸点成分に対する感度がやや低い反面、実際の香気成分組成を変化させることなくサンプリングできることから食品の香気評価を目的とした分析には適している^{8)~12)}こ

とを考慮し本方法を用いた。

Fig. 2 にラ・フランス香気成分のアロマグラムを示した。本分析条件では 11 成分が香気成分として感知され、なかでも酢酸ヘキシルおよび酢酸ブチルが FD factor 7 と最も高い値を示した。この 2 成分は官能的にも果物様の甘い香気を示し、寄与度の高いラ・フランス香気成分であると思われた。次いでアセトアルデヒド、ヘキシルアルデヒドが FD factor 2 と比較的高い値を示し、その他酢酸エステル類 6 種が FD factor 1 から FD factor 0 を示した。一般にアルデヒド類は、植物の青臭（みどりの香気）の主要な構成成分であることが知られており、これらもまたラ・フランス香気の主要構成成分であると思われた。以上の結果より、果物様の甘い香気を示す各種酢酸エステル類およ

Fig. 2. Aromagram of La France

Fig. 3. Dendrogram of 10 Kinds Pears Connected on the Basis of the 16 Peaks Area (SHS-GC)

Table Volatile Components of 10 Kinds Pears (SHS-GC)

Compound	Retention index	Aurora Peak area (%)	Ballade Peak area (%)	Barlett Peak area (%)	Eldorado Peak area (%)	General Lecterc Peak area (%)
Acetaldehyde	723	2590 ± 851* (0.42)	10193 ± 5576* (5.90)	1756 ± 1124* (2.08)	1262 ± 320* (1.64)	1161 ± 602* (0.89)
Propionaldehyde	805	99 ± 25 (0.02)	70 ± 38 (0.04)	35 ± 18 (0.04)	0 ± 0 (0)	0 ± 0 (0)
Methyl acetate	843	50468 ± 31967 (8.26)	8839 ± 2816 (5.11)	11313 ± 9805 (13.42)	1770 ± 780 (2.30)	185 ± 155 (0.14)
Ethyl acetate	905	116197 ± 78972 (19.02)	48938 ± 11706 (28.31)	23628 ± 10770 (27.91)	8563 ± 4233 (11.12)	3460 ± 2579 (2.64)
Methanol	917	9734 ± 4394 (1.59)	6072 ± 1293 (3.51)	7956 ± 5659 (9.44)	1643 ± 406 (2.13)	538 ± 275 (0.41)
Ethanol	955	10387 ± 7423 (1.70)	34715 ± 2763 (20.08)	10074 ± 4105 (11.95)	2833 ± 899 (3.68)	7471 ± 5118 (5.71)
Propyl acetate	994	26974 ± 9652 (4.42)	9966 ± 2166 (5.76)	2548 ± 924 (3.02)	2304 ± 207 (2.99)	760 ± 150 (0.58)
2-Methyl-1-propyl acetate	1035	206 ± 112 (0.03)	323 ± 84 (0.19)	24 ± 13 (0.03)	151 ± 10 (0.20)	0 ± 0 (0)
1-Propanol	1061	391 ± 107 (0.06)	344 ± 93 (0.20)	232 ± 89 (0.27)	126 ± 4 (0.16)	115 ± 61 (0.09)
Butyl acetate	1097	149156 ± 90849 (24.42)	26426 ± 5817 (15.29)	12699 ± 4559 (15.06)	38310 ± 5096 (49.73)	50908 ± 16856 (38.90)
Hexylaldehyde	1111	954 ± 1100 (0.16)	170 ± 60 (0.10)	3637 ± 3104 (4.31)	1588 ± 429 (2.06)	600 ± 192 (0.46)
3-Methyl-1-butyl acetate	1148	196 ± 89 (0.03)	361 ± 109 (0.21)	37 ± 9 (0.04)	56 ± 18 (0.07)	0 ± 0 (0)
1-Butanol	1173	213 ± 82 (0.03)	133 ± 17 (0.08)	138 ± 80 (0.16)	165 ± 22 (0.21)	521 ± 238 (0.40)
Pentyl acetate	1199	2923 ± 1244 (0.48)	734 ± 139 (0.42)	377 ± 54 (0.45)	1137 ± 104 (1.48)	1348 ± 292 (1.03)
Hexyl acetate	1294	240335 ± 146076 (39.34)	25587 ± 11363 (14.80)	9949 ± 4398 (11.80)	17127 ± 1367 (22.23)	63815 ± 31157 (48.76)
Heptyl acetate	1395	50 ± 2 (0.01)	0 ± 0 (0)	0 ± 0 (0)	0 ± 0 (0)	0 ± 0 (0)
Total		610,873	172,870	84,303	77,033	130,880

Compound	Retention index	Highland Peak area (%)	La France Peak area (%)	Le Lectier Peak area (%)	Marguerite Marillat Peak area (%)	Silver Bell Peak area (%)
Acetaldehyde	723	5368 ± 1506* (4.01)	4545 ± 1009* (1.00)	28541 ± 2414* (13.48)	4588 ± 1476* (1.31)	1798 ± 310* (1.43)
Propionaldehyde	805	56 ± 11 (0.04)	43 ± 16 (0.01)	212 ± 15 (0.10)	30 ± 15 (0.01)	105 ± 39 (0.08)
Methyl acetate	843	550 ± 99 (0.41)	702 ± 104 (0.15)	7570 ± 1087 (3.57)	6609 ± 1568 (1.88)	1000 ± 234 (0.80)
Ethyl acetate	905	3910 ± 717 (2.92)	13825 ± 4684 (3.05)	101503 ± 16180 (47.93)	61722 ± 13205 (17.60)	1987 ± 677 (1.58)
Methanol	917	1629 ± 252 (1.22)	1048 ± 756 (0.23)	3474 ± 574 (1.64)	2311 ± 1341 (0.66)	3925 ± 516 (3.21)
Ethanol	955	6399 ± 760 (4.79)	27904 ± 3612 (6.16)	30861 ± 5414 (14.57)	12504 ± 3936 (3.57)	5671 ± 2166 (4.51)
Propyl acetate	994	727 ± 92 (0.54)	1547 ± 215 (0.34)	2544 ± 204 (1.20)	2191 ± 154 (0.62)	3799 ± 619 (3.02)
2-Methyl-1-propyl acetate	1035	0 ± 0 (0)	56 ± 7 (0.01)	173 ± 20 (0.08)	110 ± 23 (0.03)	145 ± 4 (0.12)
1-Propanol	1061	123 ± 16 (0.09)	292 ± 45 (0.06)	196 ± 14 (0.09)	161 ± 21 (0.05)	434 ± 53 (0.35)
Butyl acetate	1097	75840 ± 11167 (56.72)	138434 ± 9451 (30.54)	14923 ± 1084 (7.05)	113729 ± 26378 (32.43)	57151 ± 11794 (45.48)
Hexylaldehyde	1111	124 ± 31 (0.09)	824 ± 150 (0.18)	534 ± 243 (0.25)	1410 ± 1572 (0.40)	657 ± 257 (0.52)
3-Methyl-1-butyl acetate	1148	202 ± 16 (0.15)	155 ± 40 (0.03)	593 ± 38 (0.28)	59 ± 14 (0.02)	170 ± 23 (0.14)
1-Butanol	1173	398 ± 68 (0.30)	1445 ± 145 (0.32)	194 ± 37 (0.09)	330 ± 40 (0.09)	531 ± 90 (0.42)
Pentyl acetate	1199	642 ± 79 (0.48)	2297 ± 480 (0.51)	760 ± 60 (0.36)	1206 ± 261 (0.34)	1992 ± 826 (1.59)
Hexyl acetate	1294	37734 ± 9387 (28.22)	260179 ± 35524 (57.39)	19697 ± 3535 (9.30)	143770 ± 46273 (40.99)	46300 ± 17581 (36.84)
Heptyl acetate	1395	0 ± 0 (0)	49 ± 3 (0.01)	0 ± 0 (0)	0 ± 0 (0)	0 ± 0 (0)
Total		133,702	453,342	211,772	350,731	125,666

*Mean ± standard deviation (Aurora, Barlett n=7; Highland, Marguerite Marillat, Silver Bell n=5; Ballade, Eldorado, General Lecterc, La France, Le Lectier n=4)

びフレッシュな青臭を示すアルデヒド類が混合し、ラ・フランス香気を形成していると思われた。

(2) 西洋ナシ 10 品種の香気成分比較

西洋ナシ香気成分の品種間差異を比較検討するため、西洋ナシ 10 種類を SHS-GC 分析し、検出された主要な 16 成分のピーク面積値および面積比 (%) を Table に示した。分析の結果、品種の違いにより香気成分組成に大きな差異があることがわかった。10 品種のうち総ピーク面積値が最も大きい品種はオーロラで、次いでラ・フランス、マルゲリット・マリーラの順であった。これら 3 品種は西洋ナシの中でも特に香気の強い品種と言われている⁴⁾。総ピーク面積値が大きい品種は官能的にも香気が強い結果となった。また総ピーク面積値の最も小さいエルドラドとオーロラを比較すると総ピーク面積値に約 8 倍の差があり、品種により大きな違いがあることがわかった。またピーク面積比においても、品種により大きな違いが見られた。このような揮発性成分組成の違いが、各々の西洋ナシ品種における香気の強さや特徴を形成しているものと推測された。ラ・フランスでは、Fig. 2 の AEDA 分析結果から最も寄与度の高い香気成分とされた酢酸ヘキシルおよび酢酸ブチルが、ピーク面積比でもその多くを占めた（酢酸ヘキシル 57.4%, 酢酸ブチル 30.5%）。なお Shiota⁵⁾ が、主にパートレットの香気成分の一つとして報告した (*E, Z*)-2,4-デカジエン酸エステル類が本分析では検出されなかったが、これは (*E, Z*)-2,4-デカジエン酸エステル類は沸点が比較的高く、ヘッドスペース法では十分な捕集ができなかったためと思われる。

(3) 香気成分組成のクラスター分析

Table の結果から、各ピーク面積値は品種により大きな違いが見られるものの、その組成には三つの類似したパターンが見られた。1. 総ピーク面積値が小さく、酢酸エチル、エタノール、酢酸ブチルが比較的多いもの（バラード、パートレット）。2. 総ピーク面積値が大きく、酢酸ヘキシル、酢酸ブチル、酢酸エチルの 3 成分が多いもの（オーロラ、マルゲリット・マリーラ）。3. 酢酸ブチル、酢酸ヘキシルの 2 成分のみが多いもの（ジェネラル・レクラーク、ハイランド、シルバーベル）などである。そこでこれらピーク面積値をもとに各品種の分類を試みた。Aishima¹³⁾、14) は醤油香気の評価において、主要な香気成分データを基にクラスター分析を行い醤油の分類を試みている。これにならい Table に示した 16 成分のピーク面積値を変数としてクラスター分析を行い、Fig. 3 にそのデンドログラムを示した。

デンドログラムは距離 1.1 の切断で二つのクラスター (a, b) となり、マルゲリット・マリーラとその交配種のオ

ーロラが一つのクラスター b を形成し、パートレットとパートレットの交配種（オーロラを除く）はすべてクラスター a に含まれた。さらにクラスター a は距離 0.5 の切断により二つのクラスター (c, d) となり、クラスター c はパートレットとその交配種のみで構成され、クラスター d にはドゥウィアンヌ・ドゥ・コミスを通じた交配親とするジェネラル・レクラークおよびハイランドが含まれた。これらの結果から近縁の品種が一つのクラスターを形成する傾向が見られたが、これは交配親の香気生成に関する形質が交配種に遺伝することにより、近縁の品種では類似した香気組成を示したためと思われる。以上の結果は、西洋ナシの育種において、作出される交配種の香気組成の予測可能性を示すものと思われ、西洋ナシ育種への応用も可能と思われた。

要 約

ヘッドスペース GC 法によりラ・フランスの揮発性 24 成分を同定した。揮発性成分は主にアルコール類 (8 種)、アルデヒド類 (4 種)、エステル類 (10 種) から構成されていた。AEDA 法により各成分の香気寄与度を測定したところ、酢酸ヘキシル、酢酸ブチルの寄与度が最も高く、次いでアセトアルデヒドおよびヘキシルアルデヒド、その他の酢酸エステル類の順であった。

西洋ナシ 10 品種の主要な揮発 16 成分を比較したところ、品種により揮発性成分の組成および量に大きな違いが見られ、揮発性成分量の最も多い品種と少ない品種では、総ピーク面積値で約 8 倍の違いが見られた。また揮発性成分量の多い品種は官能的にも香気が強い品種であった。各揮発性成分の GC ピーク面積値を変数としてクラスター分析を行ったところ、多くの品種で交配親と交配種が一つのクラスターを形成し、品種間の近縁度とクラスター形成に相関が見られた。

謝 辞 西洋ナシサンプルをご提供いただき、また有益なご助言をいただいた山形県立園芸試験場の新野 清氏に感謝いたします。

- 1) 農林水産省統計情報部：農林水産統計速報（平成 14 年）。
- 2) 東北農政局山形統計情報事務所：農林水産統計速報（平成 14 年）。
- 3) 浅妻 力：バラエティ西洋なし（1995）。
- 4) 社団法人日本果樹種苗協会：特産のくだものせいやなし，pp. 29-59（1990）。
- 5) H. Shiota: *J. Sci. Food Agric.*, **52**, 421-429（1990）。
- 6) 田村啓敏： *Aroma Research*, **1**, 28-36（2000）。
- 7) H. Guth and W. Grosch: *Flavour and Fragrance Journal*, **8**, 173-178（1993）。
- 8) 小林彰夫：醸協，**85**, 630-636（1990）。
- 9) 下田満哉：日食工誌，**38**, 260-267（1991）。

- 10) 杉沢 博: 日食工誌, **35**, 564-572 (1988). (1996).
11) 小林彰夫: 日食工誌, **41**, 165-171 (1994). 13) T.Aishima: *J. Food. Sci.*, **47**, 1562-1567 (1982).
12) 日本食品科学工学会編: 新・食品分析法, pp. 688-696 14) T. Aishima: *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 2759-2767 (1982).
-