果物時計草 (*Passiflora edulis* Sims.) に関する 食品化学的研究

(第1報) 果汁中の一般成分および揮発性物質について

門 田 利 作*・中 村 武 彦*

Food Chemical Studies of Passion Fruit, *Passiflora edulis* Sims

Part I. General chemical compositions and volatile substances in juice

RISAKU KADOTA and TAKEHIKO NAKAMURA

Total solid, carbohydrate, and organic acid contents of passion fruit juice were 16.97%, 12.36% and 2.13%, respectively, indicating that carbohydrates and organic acid contents in total solid were 77% and 13% respectively.

The contents of volatile substances obtained by distillation under a reduced pressure from juice were 36 ppm. These were separated into acidic fraction and neutral fraction consisting of ester, alcohol and carbonyl compounds. The acid fraction was methylated with diazomethan and the neutral one was saponified after treatment with saturated sodium bisulfide. Both components were investigated by gas liquid chromatography.

Fourteen peaks were detected from an acid fraction and 43 peaks from a neutral one. Major compounds of these peaks were assumed as follows: as acids, acetic, propionic, *n*-butyric and *n*-caproic, as esters, ethyl butyrate, *n*-butyl caproate, *n*-hexyl butyrate, bornyl acetate, *n*-hexyl caproate and as alcohol, *iso*-hexyl alcohol, *n*-hexyl alcohol and *DL*- α -phenyl ethyl alcohol. Ester and alcohol occupied in the neutral fraction about 92% and 7% respectively, but carbonyl compounds were undetected.

(Received June 9, 1972)

果物時計草 (*Passiflora edulis* Sims.) はブラジル原産の熱帯、亜熱帯性の果実であり、その品種も約400種ほど、存在するといわれているが、食用に供されるのは黄色種 (*P. edulis* f. *flavicarpa*), 紫色種 (*P. edulis*) など数種に限定されている。果物時計草 (パッションフルーツを略し以下パッションとする。) についての学術的研究はわが国では少ないが、諸外国では PRUTHI¹⁾ が報告しているように、多くの研究がある。

わが国ではパッションの利用、消費ともにきわめて少ないが、外国では多く、清涼飲料およびジュースとして利用されている。この果実の風味は混合果実の風味を持っているといわれ、独特な強い芳香を持ち、しかも栄養に富んでいる。

無霜の比較的暖い地域では年間を通じて露地栽培が可能のため、宮崎県では南部の串間地方で栽培されている。一時は生産量が多かったが、貯蔵の困難さ、加工処理上の問題で、年々、生産量が減少しているが、現在南口の特産品として5倍の濃縮果汁が市販されている。しかしその嗜好性、その他の問題のため、果汁としての消費は少ない現状である。この果汁を単独に用いるよりも重山ら²⁾、服部³⁾の報告にあるように、みかん果汁など、他の果汁と混合して用いた方がよいとされている。また MULLER ら⁴⁾が報告しているように、果汁をブランデー、スピリット、焼酎などの醸造品の原料として用いるなど、応用面についても研究が行なわれている。

著者らは独特なしかも強い風味を有する、パッション

* 宮崎大学農学部 (宮崎市船塚町 100)

Department of Agricultural chemistry, Faculty of Agriculture, Miyazaki University. Miyazaki-shi.

果汁の加工利用、応用面を考慮して、まず化学成分についての基礎研究を行なって来ているが、今回は果汁の一般成分ならびに揮発性物質についての研究結果を報告する。

実験方法

1. 実験材料

宮崎県串間市都井で1970年に露地栽培された完熟果(品種、紫色種)を用いた。

2. 果汁の調製

収穫した果実を水洗、乾燥後、半分に割り、内容物をスプーンでとり出し、ガーゼを用いて絞り、その絞り汁を果汁とし、実験に供するまで -20°C に凍結保存した。

3. 一般分析

果汁を常法に従って、水分(常圧加熱)、灰分(灰化法)、粗脂肪(エーテル抽出法)、粗蛋白(ケルダール法)、糖(ベルトラン法)、総酸(アルカリ滴定法)およびビタミンC(インドフェノール法)の分析を行ない、それぞれの含量を果汁100gに対する割合で表わした。

4. 揮発性物質の回収

Fig. 1に示す、減圧蒸溜による方法をとった。すなわち果汁を $35\sim 40^{\circ}\text{C}$ に保温し、A, B, Cなる冷却用トラップはそれぞれ食塩+氷、ドライアイス+メタノール、ドライアイス+アセトンで冷却し、揮発性物質を捕集した。蒸溜は果汁の芳香がほとんど消失するまで窒素ガス気流中、30 mmHgの減圧下で行なった。蒸溜後、各トラップを室温にし、食塩を飽和させたのち、 5°C に一夜放置を行なった。官能的に果汁の芳香に最も近いトラップBを実験に供した。揮発性物質をエーテル抽出を行ない、実験に用いるまで -20°C に保存した。トラップA, Cは今回は実験に用いなかった。

Fig. 1. Distillation Apparatus for Trapping Volatile Substances

A: Water bath ($35\sim 40^{\circ}\text{C}$)
 B: First trap (ice+NaCl, $-15\sim -20^{\circ}\text{C}$)
 C: Second trap (dry ice+methanol -50°C)
 D: Third trap (dry ice+acetone, -80°C)

5. 揮発性有機酸の分離と同定

トラップBに捕集した揮発性物質のエーテル溶液を3%重炭酸ソーダ溶液10 mlで3回(計30 ml)抽出し、重炭酸ソーダ層は果汁の芳香がなくなるまでエーテルで洗い、6N硫酸でpH1にし、遊離した酸類をエーテル抽出し、脱水後、丸山⁵⁾の方法で有機酸をメチルエステルとして、ガスクロマトグラフィーで分離、同定を行なった。

6. 揮発性物質の分離と同定

トラップBに捕集した揮発性物質の量は非常に少量であるので、各官能基別に単離、分画するのは困難なため、酸性物質、塩基性物質を除去した中性物質のエーテル溶液を1回水洗い後、飽和重亜硫酸液を加えて 0°C で3時間攪拌を行ない、カルボニル化合物を除去、さらに3%苛性カリ溶液でケン化して、エステルを除き、それぞれの反応後のクロマトグラムのピークの数、成分比の変化による消去法によって分離、同定を行なった。

7. ガスクロマトグラフィー

揮発性物質の分離と同定には水素炎検出器を備えた島津4A-PF型のガスクロマトグラフで、分離カラムは径4 mm、長さ3 mのガラスカラムにPEG-6000を60~80 meshのChromosorb W. (HMS処理)に25%含浸させたものと、DEGSを60~80 meshのCeliteに15%含浸させた充填剤をつめた2種類のものを用いた。カラム温度 $60\sim 180^{\circ}\text{C}$ の昇温($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、キャリアガス(He)の流速は40 ml/minの条件下で行なった。

各成分の同定には標品の保持時間と炭素数、保持時間および相対保持時間の一致から同定し、さらに成分の組成はピークの総面積に対する各ピークの面積の百分率で表わした。

8. エステル化合物の合成

標品および合成に用いた試薬は全て市販の特級試薬を用いた。

メチルエステルはジアゾメタン法⁶⁾、そのほかのエステルはVANMYKら⁶⁾の方法に準じて行なった。すなわち5gの三フッ化ホウ素エーテル錯塩を各無水アルコール20 mlに溶解してエステル化剤を調製し、各有機酸のエーテル溶液に0.5 mlのエステル化剤を加えたのち、10分間加熱し、反応混液に冷水を加えたのち、未反応の酸類を重炭酸ソーダで除去して各エステルを得て、標品として用いた。

実験結果

パッション果実 15 kg (373個, 1個平均重量40g)

の果皮, 果汁, 種子 (絞り粕を含む) の重量はそれぞれ 7.45, 4.25 (3.95 *l*) および 3.16 kg であった。全重量に対する割合は, 49.67, 28.33, 21.07% であった。

実験に用いた果汁の比重は 1.0750 (20°C) で pH は 3.12 であった。

1. 一般分析

果汁の一般成分の分析を常法に従って行なった結果は Table 1 のとおりである。果汁中の固型物のほとんどは炭水化物であり, 蛋白, 粗脂肪の含量は少なく, 酸度が高い結果を得た。

2. 揮発性物質の捕集

Fig. 1 の装置の A, B, C の各トラップにおける凝縮液はそれぞれ 1500 ml, 50 ml でトラップ C にはほとん

ど捕集されなかった。

食塩を飽和させたのち, 官能的にその芳香をみると A, C のトラップは弱く, 果汁の芳香性と異なっており, トラップ B の芳香は果汁のものと同じと考えられるので, 揮発性物質の研究にはトラップを用いることにしたが, 捕集された揮発性物質の含量は 36 ppm であった。

3. 揮発性有機酸

3% 重炭酸ソーダで抽出された有機酸のメチルエステルのガスクロマトグラフィーの結果, 15 個のピークを生じ, そのクロマトグラムは Fig. 2 のとおりである。各成分を標品の保持時間, [相対保持時間 (*n*-カプロン酸=1.00)] の一致から同定し, その組成比を Table 2 に示す。15 個のピークのうち酢酸, プロピオン酸など

Table 1. Composition of Passion Fruit Juice

Chemical constituent	%/juice 100 g	%/solid
Moisture	83.03	—
Ash	0.48	2.83
Crude protein	0.65	3.83
Crude fat	0.21	1.24
Reducing sugar	9.02	53.15
Non-reducing sugar	1.97	16.61
Starch	1.37	8.67
Acidity	2.21	13.02
Vitamine C (mg)	15.22	—

Table 2. Identification and Quantitative Value of Acid Fractions of Volatile Oil from Passion Juice

Peak No.	Retention time	Percentage (%)	Organic acid
1	2.9	9.32	Acetic
2	4.0	1.61	—
3	4.2	1.25	—
4	4.8	77.59	Propionic
5	6.8	3.14	<i>n</i> -Butyric
6	8.0	0.22	<i>iso</i> -Valeric
7	13.4	0.35	<i>iso</i> -Caproic
8	16.3	4.44	<i>n</i> -Caproic
9	19.0	0.51	—
10	20.6	0.18	Enanthic
11	25.9	1.19	—
12	28.0	0.11	—
13	28.7	0.35	<i>n</i> -Caprylic
14	39.2	0.74	<i>n</i> -Capric

Fig. 2. Chromatogram of Acid Fractions of Volatile Substances from Passion Fruit Juice

Column: PEG-6000, 25% silanized chromosorb W (60~80 mesh) 3 m×4 mm I.D. (glass)
Temp.: 60~180°C. (2°C/min.)
Carrier: He, Flow rate: 40 ml/min.
Detector: FID

10 個の成分の存在を確認した。おもな成分としてプロピオン酸、酢酸、*n*-酪酸、*n*-カプロン酸の割合が高く、それぞれ 77.95, 9.32, 4.44 および 3.14% でとくにプロピオン酸の含量が高い結果を得た。

果汁中の全揮発性有機酸をケルダール蒸溜法によって測定した結果 2.12 ppm の含量であった。

4. 揮発性中性物質

トラップ B のエーテル溶液を希アルカリ、塩酸で酸性部、塩基性部を除いた中性物質のクロマトグラムでは 46 個のピークを生じ、重亜硫酸ソーダ処理ではピーク数、成分比に変化はなく、希アルカリでケン化後 21 個のピークに減少した。そのクロマトグラムを Fig. 3 に示した。成分の同定および成分組成の結果は Table 3 のとおりである。中性物質のケン化による消失ピークはエステル化合物で、アルコール類はそのまま残り、Fig. 3, Table 3 より中性物質中のピークの半数はエステルで 25 個のうち 18 個の成分を推定し、エステル化合物は中性物質の約 92% の割合を示し、おもな成分として *n*-酪酸エチル、*n*-カプロン酸ブチル、*n*-カプロン酸エチル、*n*-酪酸ヘキシル、*n*-カプロン酸ヘキシルおよび酢酸ボルネオールの 6 個の成分含量が高く、これらは総エステル化合物中 90% を示した。

中性物質中のアルコール化合物 21 個のうち 14 個の成分を推定し、*iso*-ヘキサノール、*n*-ヘキサノール、DL- α -フェニルエタノールの含量が比較的多く、中性物質中アルコール化合物は 7.66% の割合を示し、*iso*-ヘキサノール、*n*-ヘキサノール、DL- α -フェニルエタノールの割合は 1.57, 2.14, 2.03% であり、アルコール化合物中約 74% を占める結果を得た。

考 察

パッション果汁は独特な風味を有し、一般組成中、糖、酸の含量は高く、ビタミン C に富む果実と考えられ、そのほかの果汁の文献値⁷⁾⁸⁾と比較を行なうと、みかん果汁に類似しているが、原果汁に同等量の砂糖を加えて、さらに 2~3 倍量にうすめて飲料に供されることを考えあわせると、酸の含量が高く、濃厚な果汁でないと考えられる。

果汁の香気成分の含量は果汁に対して 36 ppm であったことを考えあわせると、黄色種と大体一致するが、品種によって、その香気成分組成の上で相違するとも考えられる。

Hiu ら⁹⁾はハワイ産の黄色種の香気成分の研究結果を報告している。その組成の官能基別の分析によると、香

Fig. 3. Chromatograms of Neutral Fractions of Volatile Substances from Passion Fruit Juice
Condition was like as described in Fig. 2.
A: Neutral fraction B: After saponificated with 3% KOH

Table 3. Identification and quantitative Value of Neutral Fraction of Volatile Oils from Passion Juice

Peak No.	Percentage (%)	Compound	Peak No.	Percentage (%)	Compound
1	0.14	Methyl acetate	23	0.18	Ethyl caprylate
2*	0.70	Methyl alcohol	24	2.21	<i>n</i> -Hexyl <i>iso</i> -valeianate
3*	—	—	25	t	<i>n</i> -Hexyl valerianate
4	0.28	Ethyl acetate	26	t	—
5	—	—	27*	0.32	<i>iso</i> -Octyl alcohol
6*	0.14	Ethyl alcohol	28	0.14	—
7	33.88	Ethyl butyrate	29*	0.49	<i>n</i> -Octyl alcohol
8	0.53	Methyl valerianate	30	5.25	Bornyl acetate
9*	0.07	<i>n</i> -Butyl alcohol	31*	14.35	<i>n</i> -Hexyl caproate <i>n</i> -Nonyl alcohol
10*	0.07	<i>n</i> -Pentyl alcohol	32	t	—
11	0.04	Methyl caproate	33	3.50	<i>iso</i> -Amyl caprylate
12*	0.11	<i>iso</i> -Amyl alcohol	34	t	Geranyl acetate
13	0.63	<i>n</i> -Butyl butyrate <i>n</i> -Hexyl acetate	35	t	—
14	7.46	Ethyl caproate	36	t	—
15	t	—	37*	0.29	<i>n</i> -Decyl alcohol
16	0.25	<i>iso</i> -Amyl butyrate	38	0.18	—
17*	1.57	<i>iso</i> -Hexyl alcohol	39*	0.60	α -Terpineol
18	—	<i>n</i> -Butyl valerianate	40*	0.28	α -Geraniol
19*	2.14	<i>n</i> -Hexyl alcohol	41*	0.06	β -Nerol
20	0.35	—	42	0.11	—
21*	11.13	<i>n</i> -Butyl caproate <i>l</i> -Linalol	43*	2.03	DL- α -Phenyl ethyl alcohol
22	9.80	<i>n</i> -Hexyl butyrate	44	t	—
			45*	0.14	—

t: Trace, —: Undetected, *: Peaks detected after saponification

気成分中の 95% 以上はエステル化合物であって、カルボニル基、アルコール性 OH 基および酸の存在を認めていない。

著者らの行った、宮崎県産の紫色種の揮発性物質中、カルボニル化合物は中性物質のエーテル溶液を重亜硫酸ソーダ処理後のクロマトグラムのピーク数および成分比において変化は認められなかったのでカルボニル化合物は存在しないと考えられる点で一致するが重炭酸ソーダ抽出、ケン化後のクロマトグラムから、酸、アルコール化合物は存在するものと考えられるが、揮発性物質中の占める割合は少なく、微量とも考えられる。

成分の分離と同定には 2 種類のカラムを用いて、標品の炭素数と保持時間の関係、保持時間および相対保持時間の一致から推定を行ない、各ピーク中には数個の成分が含まれると考えられるので、いくつかのピークにはそれらの化合物を併記した。しかし黄色種の揮発性物質のおもな成分として、*n*-酪酸エチル、*n*-カブロン酸エチル、*n*-カブロン酸ブチル、*n*-カブロン酸ヘキシルがそれぞれ 1.0, 11.6, 14.2, 73% の割合を占め、なかでも

n-カブロン酸ヘキシルが多く、*n*-酪酸エチルの含量が少なく、これら 4 種のエステルは紫色種でもおもな成分と考えられるが、その組成において *n*-酪酸エチルがカブロン酸ヘキシルより多く、そのほかに酢酸ボルネオールとも考えられる化合物も多く含まれている。

クロマトグラム中のピークが比較的大きなものはケン化後にほとんど消失するのでこれらはエステルであり、*n*-カブロン酸ブチル、*n*-カブロン酸ヘキシルのピークは *l*-リナロール、*n*-ノニルアルコールのピークと一致するが、ケン化後、それらのピークの相対比は非常に低いため、ピーク 21 と 31 はそれぞれ *n*-カブロン酸ブチル、*n*-カブロン酸ヘキシルと考えられる。

果汁中の揮発性物質中、エステル、酸、アルコール化合物の存在を確認し、その成分の大部分はエステル化合物である。そのエステル化合物のなかでも最も強く、果実よりの芳香を有する酪酸エステルおよびカブロン酸エステルの割合が高く、果汁の香気はこれらエステルに由来し、酸、アルコール類もなんらかの影響を持つものと考えられる。

要 約

パッション果汁の一般組成および揮発性物質についての実験結果を要約すると次のとおりである。

果汁の一般組成からパッションは酸、糖、ビタミンCに富む果実である。

果汁の揮発性物質は 36 ppm 含まれ、その組成はエステル、アルコール、酸化合物であり、ガスクロマトグラフィーより、中性物質中約 90% はエステルで、アルコールは 7%、酸の含量はごく微量である。

揮発性有機酸としておもに酢酸、ピロピオン酸、*n*-酪酸、*n*-カプロン酸を含み、なかでもプロピオン酸の割合が高かった。アルコールは *n*-ヘキサノール、DL- α -フェニルエタノールを含み、エステルとして *n*-酪酸エチル、*n*-カプロン酸エチル、*n*-酪酸ブチル、*n*-酪酸ヘキシル、酢酸ボルネオール、*n*-カプロン酸ヘキシルをおもに含み、これら化合物がパッションの揮発成分の主成分をなしていることは他の果実にはみられない特徴を有している。

本報告の一部は昭和 43 年 4 月、日本農芸化学大会で講演した。終りに本実験に手助けされた豊村俊文君、試料の提供に御援助下さった、宮崎県串間市都井の岸洋氏に感謝の意を表わす。

文 献

- 1) PRUTHI, J. S.: *Advances in Food Research*, Vol. 12, Academic Press. p. 203 (1963).
- 2) 重山俊男・村上八郎: 宮大時報, 10, 163 (1964).
- 3) 服部達彦: 果汁・果実飲料ハンドブック, 朝倉書店, 357 (1967).
- 4) MULLER, C. J. and KEPNER, R. E.: *J. Food Sci.*, 29, 569 (1964).
- 5) 丸山正生: 医学のあゆみ, 50, 205 (1964).
- 6) VANWYK, C. J. et al.: *J. Food Sci.*, 26, 557 (1961).
- 7) 科学技術庁資源調査会編: 日本食品標準成分表, 大蔵省印刷局, 78 (1962).
- 8) 岩田久敏: 食品化学各論, 養賢堂, 106 (1964).
- 9) HUI, D. N. and SHEUER, P. J.: *J. Food Sci.*, 26, 557 (1961).

(昭和 47 年 6 月 9 日受理)