農産缶詰食品の品質指標に関する研究

(第5報) モモ缶詰の揮発性成分

森 光 國*

Studies on Quality Index of Canned Agricultural Foods

Part V. Volatile components of canned peach

MITSUKUNI MORI*

In order to evaluate the flavour quality of canned peaches, the aroma of canned peaches produced from six cultivars was investigated, preliminarily. Volatile components of canned peaches were concentrated by lyophilization followed by solvent extraction of the distillates and were examined by GLC, GC-MS and silicagel column chromatography respectively. About 75 to 80 components were resolved and there was no difference among cultivars, qualitatively. 28 components were estimated or identified by mass spectrometry, as well as comparison of GLC retention data with known compounds. The identified components were γ -C₆- γ -C₁₀, δ -C₁₀, γ -C₁₂ lactones, benzaldehyde, heptadecane, benzylalcohol, β -ionone. Percentage of these lactones in canned peach volatile amount to 31.9-53.2%. Therefore, lactones would be useful to evaluate the quality of canned peach on aroma. On aromatic aldehydes which extracted directly from syrup with diethyl ether, six spots were detected on PPC and one of them was identified as vanillin.

(Received Sept. 24, 1976)

モモの缶詰は、世界各国で生産されておりわが国でもミカンについて多い代表的な果実缶詰である。諸外国では、使用される原料としては黄肉種がほとんどであるのに対し、わが国では主に大久保種で代表されるように白肉種が多い。

モモ果実を缶詰加工する際、剥皮の作業性からみて、原料の熟度管理が非常に重要で、熟度のすすんだものは湯剥きが可能であるが未熟果は剥皮が難しく、止むを得ずアルカリ剥皮を行なっている。しかしアルカリ剥皮は廃水処理における負荷が大きくなる。

熟度管理はこうした剥皮作業の面だけではなく、缶詰製品の品質にも影響を及ぼす¹⁾。なかでも香気成分等のフレーバーに影響することは十分予想される。

モモ果実の香気成分については、SEVENANTS ら²⁾および Do ら³⁾の報告があり、ラクトン化合物が主要な香気成分とされている。しかしわが国の白肉種を主とした品

種および生果と缶詰加工との関係等についての報告はみられない。そこでモモ缶詰の品質を香気成分から評価してみることにし、まずわが国の品種のいくつかを選び、その香気成分を調べた。

実験方法

1. 材料

モモ (*Plums persica*, L.) 果実の供試試料として、布目早生、砂子早生、白鳳、豊白桃 (いずれも山梨県一宮町産)、大久保および缶桃 5 号 (農林省果樹試験場産、神奈川県平塚市) を用いた。水洗後半切し、沸騰水中で 6 分間湯通し、冷水中に入れ、手で剥皮した。品種により粘核のものと離核のものとがあり条件を同じにするために核つきのまま缶詰にした。すなわち 5 号白缶に 220 g 充填し、熱水を加え内容総量を 300 g とし、直ちに真空巻締した。これを 95°C、23 分間殺菌したものを実験に

* (社)日本缶詰協会研究所 (横浜市保土ヶ谷区狩場町 460)

Research Laboratory of The Canners Association of Japan, 460, Kariba-cho, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken.

供するまで0°C下で貯蔵した。砂糖添加に由来する揮発性成分を無くすため、水煮缶詰とした。

2. 香気物質の調製

缶詰モモ香気成分の捕集法として、いろいろな方法で予備実験を行なったが、将来生果と比較検討するため、高真空低温下で蒸留するLyophilization法を採用した⁴⁾。実験装置はFig. 1に示すように、すべて共栓によるパイレックスガラス製とした。缶詰試料を低温のまま開缶し、核を除いてオモジナイズし、スラリーとする。これを5lの丸底フラスコ2個に250mlずつ加え、ドライアイス・アセトン浴中で薄膜状に永結させ、セットしたのち直ちにLyophilizationを行なった。モモの香気成分は、比較的沸点の高いものが多いので、完全に水分が蒸発したのち(5時間)、直角管を連結し蒸留フラスコを従にし、これを60°Cの水槽に浸漬し、さらに1時高真空で吸引を継続した。終了後トラップをはずし、一夜室温で解凍した。これに食塩を飽和させ、精製エーテルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後40°Cで500μlまで濃縮し、そのうち10μlをガスクロマトグラフに注入した。

3. シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離

モモの香気成分の特徴をさらに検討するため、常法どおりシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって炭化水素、含酸素化合物に分画した。すなわちLyophilizationによって得た香気濃縮物を、10gのシリカゲル(120°C, 5時間活性化)のカラム(1.5cm i.d.×45cm)のカラムに加え、ペンタン(100ml, 画分A), エチルエーテル(100ml, 画分B), メタノール(50ml, 画分C)で順次溶出させ、各画分の香気の特徴を検討した。

4. 分離と同定

Lyophilizationによって得た缶詰モモの香気濃縮物をガスクロマトグラフ(島津4BM)およびGC-MS(Varian T-600)により分離・同定を行なった。GCの

分析条件は図中に示した。香気成分の同定は、標準物質とのマススペクトル, GCのベンズアルデヒドに対する相対保持時間の一致および標準添加物による確認をもって行なった。なお各香気成分の比率は別ピークの高さの比率から算出した。

5. Aromatic aldehyde の分離と同定

シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる画分Cの香気の特徴からAromatic aldehydeの存在が予想され、とくに核付きのものを缶詰加工した場合の香気は、より一層甘い芳香を呈するようになる。そこで、缶詰の液汁部をエーテル抽出し、常法どおり酸、塩基を除去し、中性部分について濃縮後直接ペーパークロマトグラフィー(東洋濾紙No. 50, 展開溶媒n-ブタノール/2%アンモニア(5:3, v/v)にて展開し、5% phloroglucinol-HCl液および0.5% 2,4-DNPH-2N HCl液を噴霧し、Aromatic aldehydeの検出を行なった⁹⁾。また2,4-DNPH液を噴霧後濾紙を2N HCl, 水でよく洗ったのち風乾させ、呈色部分を切りとり、エタノールで溶出させ、UV吸収スペクトル, 赤外線吸収スペクトル(日本分光, IR-G)を測定した。

結果および考察

1. 缶詰モモ香気成分のGCおよびGC-MSによる分析結果

モモ缶詰のうち缶桃5号, 大久保および布目早生の香気成分のガスクロマトグラムをFig. 2に示す。これからわかるように、低沸点のものよりも比較的沸点の高いもので占められ、品種間差異については、GC上のピークのパターンはほとんど同じで、各ピークの量比に差が認められた。ただし、エーテル抽出、濃縮の過程で低沸点のものが揮散したおそれもあるため、常法どおりホジネートを直接Head space vapour法でいわゆるトップノートについて調べたところ、溶媒ピーク部分に隠れていた2,3のピーク(Acetaldehydeなど)の存在が明らかになったが、比較的高沸点の多いモモにあっては、余り適当な方法ではないと考えられた。

各ピークのBenzaldehydeに対する相対保持時間、標準物質添加による確認およびマススペクトル等から、Table 1に示すような28の成分が同定ないし推定された。従来から報告されているようにラクトン化合物、エステル等の存在が明らかになったが、従来報告されていない炭化水素の存在も判明した。ラクトン

Fig. 1. Apparatus for lyophilization

A: flask (5l) for lyophilization

B: trap (500 ml, dry-ice acetone mixture)

C: trap (500 ml, liquid nitrogen)

Fig. 2. Gas chromatograms of canned peach volatile isolated by lyophilization

0.3 mm i.d. $\times$ 2 m, glass column, packed with 5% Carbowax 20 M on Gas Pack-F (60-80 mesh); temperature programmed from 50° to 210° at 3°C/min.; sample size, 10 μ l ether extract (500 μ l from 500 ml of peach homogenate)

のなかでも量的に多いのは、 γ -Caprolactone および γ -Decalactone であった。Benzaldehyde は *prunus* 属に共通して存在しているといわれている⁸⁾。Fig. 3 に主要

な香気成分のマスペクトルを示す。

また供試 6 品種の香気成分のうち、ラクトン化合物の占める比率を Table 2 に示す。ラクトン化合物の量比は、原料熟度によって差のあることが予想されるが、本実験の限りでは、全体の香気の 31.9~53.2% を占め、なかでも γ -Caprolactone と γ -Decalactone の比率の高いことがわかる。

ラクトン化合物は、一般に甘い芳香を有し、果実ではモモのほかアズキ⁷⁾、サンタローザスモモ⁸⁾、パイナップル⁷⁾等にも存在することが報告されている。

このようにモモ缶詰の香気には、ラクトン化合物がかなりの比率で含有しており、モモ缶詰の品質をフレーバーから評価する際、ラクトン化合物の量的測定がその指標となりうる可能性があると思われる。

2. 各画分の香気特性

シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる画分 A, B, C について、それぞれ溶媒除去後の香気特性を調べた。Table 3 に示すように、画分 A はワックス臭があり、画分 B は、モモ特有の強い甘い芳香を有し、画分 C は甘いチョコレート甘があった。画分 B, C をさきのガスクロマトグラフィーにより測定したところ、ラクトンを主成分とする画分であることが確認されたが、画分 C は高沸点のためか、この条件下では検出されないものが多いようであった。

3. Aromatic aldehyde

Aromatic aldehyde は、一般に沸点の高いものが多く、前述のように、ガスクロマトグラフィーでは、さら

Table 1. Volatile compounds of canned peach

Peak No.	Compound	Relative retention	Method of identification	
			R.T.	MS
1	Ether			
2	Acetone		R.T.	
4	Ethyl acetate	0.11	"	
5	Ethyl alcohol	0.13	"	
12	Isoamyl acetate	0.33	"	MS
17	Isoamyl alcohol	0.45	"	
18	Hexyl formate	0.47	"	
23	Hexyl acetate	0.56	"	
26	Hexyl alcohol	0.72	"	
31	Acetic acid	0.88	"	
32	Furfural	0.92	"	
33	Benzaldehyde	1.00	"	MS
35	Linalool	1.07	"	
40	Hexadecane	1.23	"	
42	γ -caprolactone	1.35	"	MS
44	Heptadecane	1.48	"	MS
47	γ -heptalactone	1.56	"	MS
48	Octadecane	1.58	"	
49	Benzyl alcohol	1.62	"	MS
51	γ -octalactone	1.70	"	MS
52	β -ionone	1.73	"	MS
53	Nonadecane	1.75	"	
56	γ -nonalactone	1.86	"	MS
57	Cinnamaldehyde	1.90	"	
60	γ -decalactone	2.03	"	MS
61	2-heneicosane	2.08	"	
62	δ -decalactone	2.10	"	MS
68	γ -dodecalactone	2.34	"	MS
69	δ -dodecalactone	2.40	"	

Table 2. Percentage of lactones in canned peach volatile compounds

Lactones	Percentage of lactones					
	Peach cultivars*					
	1	2	3	4	5	6
γ -caprolactone	17.3	13.1	12.5	9.8	16.9	11.9
γ -heptalactone	.6	.7	.6	1.1	.6	.7
γ -octalactone	1.4	.7	1.1	2.8	.7	7.6
γ -nonalactone	.2	1.1	1.5	.5	.3	Tr.
γ -decalactone	17.6	12.1	17.6	28.6	16.1	17.0
δ -decalactone	1.6	3.4	2.7	2.9	1.1	2.2
γ -dodecalactone	.8	.8	1.8	6.1	1.9	4.6
δ -dodecalactone	Tr	Tr	Tr	.4	Tr	Tr
Total lactones	38.5	31.9	37.8	53.2	37.6	44.0

* 1: Nunomewase (clingstone, white), 2: Sunagowase (clingstone, white), 3: Hakuho (clingstone, white), 4: Toyohakuto (clingstone, white), 5: Okubo (freestone, white), 6: Kantogogo (clingstone, yellow)

Table 3. Fraction of peach aroma by silicagel column chromatography

Fraction	Solvent	Compound	Aroma
A	Petane (100 ml)	Hydrocarbons	Waxy
B	Diethyl ether (100 ml)	Oxygenated compounds	Sweet peach like
C	Methanol (50 ml)	Oxygenated compounds	Sweet chocolate like

Fig. 3. Mass spectra of lactones isolated from canned peach

にカラム温度を上げる必要がある。そこで検出感度は劣るが、比較的簡単な検出法として、ペーパークロマトグラフィーで検討した。Fig. 4 に示すように、protocatechuic aldehyde, vanillin, cinnamaldehyde, benzaldehyde のほか不明のものいくつか検出された。比較的沸点の低い benzaldehyde と cinnamaldehyde は、揮散しやすいため量的には少なかった。量的に多いスポット1および2について、濾紙に2,4-DNPH-HCl 液を噴霧してヒドラゾンとし、UV 吸収を測定したところ、スポット1は 399 nm、スポット2は 397 nm に最大吸収がみられ、 α , β -不飽和カルボニル特有のスペクトルを示した。スポット2は IR から Fig. 5 に示すように vanillin であることが確認された。

いずれにしても、モモには Aromatic aldehyde の存

Fig. 4. PPC of ether extract from canned peach and authentic aromatic aldehyde

S: ether extract from canned peach, 1: cinnamaldehyde, 2: protocatechuic aldehyde, 3: vanillin, 4: benzaldehyde Solvent: *n*-Butanol /2% NH_4OH (5:3, v/v)

在が確認され、モモ缶詰の香気にラクトン、アルコール、エステル、炭化水素などと共に有意に関係していると考えられる。

要 約

モモ缶詰の品質をフレーバーから評価するための前段階として、6品種の原料を用いてつくった缶詰の香気成分について検討した。香気濃縮物は、lyophilization を行ない、得られた蒸留液をエーテル抽出して調製した。これを GLC, GC-MS, シリカゲルカラムクロマトグラフィーの方法で分析した。分離された成分は、品種間にほとんど差はなく、約 75~80 で、そのうち 28 成分が相対保持時間、マススペクトルから推定あるいは同定された。同定された成分は $\gamma\text{C}_6\sim\gamma\text{C}_{10}$, γC_{12} , δC_{10} の各ラクトン, benzaldehyde, heptadecane, benzylalcohol, β -ionone であった。揮発性成分中のこれら全ラクトンの占める割合は 31.9~53.2% で、従ってモモ缶詰のフレーバーを評価するのに有用と考えられる。

また Aromatic aldehyde については、PPC 上に6個のスポットが得られ、そのうち量的に多いものとして vanillin が同定された。

Fig. 5. Infrared spectra of vanillin 2,4-DNPs isolated from canned peach

— isolated from canned peach
 ---- authentic vanillin 2,4-DNPs

おわりに原料を提供していただいた農林省果樹試験場、山梨県一宮町農業協同組合に深謝いたします。

文 献

- 1) 松田好祐: 缶詰製造講義 I (日本缶詰協会編), p. 104 (1970).
- 2) SEVENANTS, M.R. and JENNING, W.G.: *J. Food Sci.*, **31**, 81 (1966).
- 3) DO, J.Y., SALUNKHE, D.K. and OLSON, L.E.: *ibid*, **34**, 618 (1969).
- 4) 今川紀久子・山西 貞・小鹿三男: 農化, **48**, 561 (1974).
- 5) KANADGE, T. A.: *Prikladnaya Biokhimiya i Microbiologiya* (USSR), **4**, 349 (1968).
- 6) HULME, A.C.: *The Biochemistry of Fruits and Their Products I*, (Academic Press), p. 252 (1970).
- 7) TANG, C. S. and JENNING, W. G.: *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 252 (1968).
- 8) FORREY, R.R. and FLATH, R.A.: *ibid*, **22**, 496 (1974). (昭和51年9月24日受理)