

ビワ果実の原料および缶詰製品の香気寄与成分

高橋 英史, 隅谷 栄伸, 稲田有美子,
森 大蔵, 中野 長久*

Potent Aroma Volatiles in Fresh Loquat and its Canned Product

Hidehito Takahashi, Hidenobu Sumitani, Yumiko Inada,
Daizo Mori and Yoshihisa Nakano*

The volatile constituents of fresh loquat (*Eriobotrya japonica* LINDL. cv. Tanaka), its canned product immediately after canning and the stored products were investigated. Volatiles were isolated by simultaneous distillation and extraction under reduced pressure, and identified 78 compounds by a capillary column GC-MS. The flavor dilution factor (FD factor) was decided by aroma extraction dilution analysis (AEDA) with GC-olfactometry (GC-O).

Fifteen and nineteen compounds significantly contributing to the aroma of fresh loquat and that of the canned product were found by AEDA, respectively. The most potent aroma compounds in fresh loquat was phenylacetaldehyde (FD factor=256). In addition, other aroma compounds having FD factor=64, hexanal, (*E*)-2-hexenal, hexanoic acid, β -ionone may play important roles in fresh loquat aroma. On the other hand, the most potent aroma compounds in the canned product was β -ionone (FD factor=256). After three months storage at room temperature, furfural (FD factor=4) and 5-methyl-2-furfural (FD factor=1) was perceived by GC-O. When stored at 37°C for three months, the FD factor of furfural increased to 64.

Key words : Loquat, Loquat *Eriobotrya japonica* LINDL., Canned Loquat, Volatile Constituents, GC-MS, Aroma Extraction Dilution Analysis, GC-olfactometry, Phenylacetaldehyde, β -Ionone, Aroma.

ビワ (*Loquat Eriobotrya japonica* LINDL.) は、日本の西南暖地に原産したと推定されている¹⁾、肉質が軟らかく多汁で甘味と酸味がほどよく調和した果実である。熟した果肉 (花托) は、糖分としてはフルクトース、スクロースを含み、還元糖が5.1~7.7%と比較的高い割合で含有され、全有機酸の83%はリンゴ酸である²⁾。他の成分における大きな特徴はカロテノイド類 (ビタミンA効力400IU~5600IU) とカリウム (210mg/100g) 含量が高く、ビタミンC (5mg/100g) とナトリウム (1mg/100g) 含量が低い点にある^{2) 3)}。

日本の主要栽培品種は、糖分が高く大果の茂木と田中である¹⁾。果実の端境期の5~6月には、

* : 大阪府立大学農学部応用生物化学科

注 本論文は日本食品科学工学会誌, Vol.47, No.4, 302~310 (2000) 掲載論文を転載したものである。

ビワは特異な存在となっているが、原料輸送および保存中にクロロゲン酸が酵素作用を受けるため、加工中非常に褐変しやすく取り扱いが難しい果実である⁴⁾。長期保存ができないため日本では缶詰にされることが多い。缶詰への利用は、わが国の缶詰創始者といわれる松田雅典が、明治13年に長崎で始めている⁵⁾。缶詰にすると還元的雰囲気のため色調をよく留め、果実缶詰の中でも、その形態の美しさは際立っており、視覚的にもおいしさを誘う食品である。

ビワの香気は他の果実に比べるとかなり弱い。ビワの揮発性成分に関しては、ShawとWilson⁶⁾がアメリカ産ビワ（品種不詳）の果皮を含む果実全体について、FröhlichとSchreier⁷⁾がスペイン産ビワ（品種不詳）の果肉について、高垣⁸⁾が日本産ビワ（品種不詳）について報告しているが、ビワ加工品の揮発性成分についての報告は見当たらない。

そこで、日本産ビワの生鮮果実の果肉とそれを用いて製造したシラップ漬缶詰（以下ビワ缶詰と略す）の揮発性成分の同定、定量、香気に寄与する成分の特定、さらにビワ缶詰の保存中における揮発性成分の変化を調べることを目的として実験を行ったので報告する。本報告は試料より減圧連続蒸留抽出で得られた揮発性成分についてのみの結果である。

実 験 方 法

1. 実験材料および試薬

香川県産のビワ（田中種）の生鮮果実を市場から入手し実験に供した。ビワの pH は4.6、屈折計糖度は12°であった。缶詰は製造直後、室温（約15～25℃）1ヶ月間と3ヶ月間保存および37℃、1ヶ月間と3ヶ月間保存したものを試料とした。

和光純薬工業特級ジクロロメタンを抽出溶媒として用いた。住友精化特製高純度ヘリウムガス（Zero-U）を GC-MS 測定用に用いた。水は超純水製造装置 ELGASTAT UHQ（Elga Ltd., Lane End, U. K.）によって処理したものを用いた。

2. ビワシラップ漬缶詰製造方法

ビワ生鮮果実の果梗をナイフで果梗部より切断除去し、直径8mmの円筒状のステンレス製穿孔器で果梗部より種子に達するまで真っ直ぐにうがち、維管束部分を抜き取り、さらに花落部から直径16mmの穿孔器を差込み種子に達するまでうがち、この穴から種子取り匙で種子と壁膜を除去した。全試料が同様の操作を終えるまでの間、酵素的褐変防止のため、果実は0.05%のL-アスコルビン酸溶液に漬けた。次に90℃に加温した水の中で5分間ブランチングを行った。冷却後、手で果皮を剥皮した。4号缶（ブリキ缶、天地塗装、胴内面サイドシーム部以外無塗装の溶接缶）に果肉を240g充填した。そして、製品の平衡 pH が3.7、屈折計糖度が18°となるように、クエン酸を0.2%、L-アスコルビン酸を0.05%含むよう調製した砂糖溶液を缶に195g充填し、内容総重量を435gとした。チャンババキュームゲージの読みを-64kPaにした5Mバキュームシーマで巻締、低温回転殺菌機を用い95℃で25分間の回転（5rpm）殺菌後、缶内の温度が40℃以下になるまで流水で冷却した。実験に供するまで室温（約15～25℃）および恒温庫（37℃）に保存した。

3. 減圧連続蒸留抽出法による揮発性成分の抽出と濃縮

試料は次のように調製後、揮発性成分を減圧連続蒸留装置で抽出した。ビワ生鮮果実の果肉：缶詰製造方法と同様の方法で、果梗、果頂、種子を除去した後に、手で果皮を剥皮した果肉500gに200gの超純水を加えてホモジナイズした後、さらに水100gを加えたものを試料とした。ビワ缶詰：2缶の内容物全量をホモジナイズし試料とした。2缶分のビワの充填重量480gを試

料重量とした。

減圧連続蒸留抽出には Nickerson と Linkens⁹⁾ によって考案され、Schultzら¹⁰⁾ によって改良された装置をほぼ文献通りの寸法で製作したものを用いた。蒸留には 2 口の 2 l 丸底フラスコを用い、一方の口に温度計を取り付けた。抽出溶媒は 100 ml 容のナス型フラスコに注入したジクロロメタン 50 ml を使用した。冷却管には -10℃ の冷媒を循環した。蒸留フラスコの温度が 65℃ となったときに減圧コックを閉じ、定圧状態で 2 時間蒸留抽出した。抽出溶液に内標準としてシクロヘキサノール (1 mg/1 ml ジクロロメタン溶液) の一定量を添加後、無水硫酸ナトリウムを加え振とう、脱水した。ゲデルナダニッシュ濃縮装置を用い約 500 μ l まで濃縮後、さらに、寒剤 (氷 + 食塩) 中で、窒素をシリンジ針から吹き込んで約 100 μ l まで濃縮した。その 3 μ l を GC-MS に注入し同定、定量するとともに AEDA の試料とした。

4. 揮発性成分の分離、同定および定量

揮発性成分の分離、同定は以下のシステムで行った。GC-MS: Hewlett Packard 6890 シリーズ GC/MSD システム。カラム: DB-Wax (J&W Scientific), 長さ 60 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m, 溶融シリカキャピラリーカラム。キャリアガス: ヘリウム, 線速度 25 cm/sec. スプリット比: 20:1。注入口温度: 260℃。カラム温度: 40℃, 5 分間保持, 3℃/min で 200℃まで昇温。トランスファーライン温度: 250℃。イオン化 EI: 70 eV。走査: m/z 10-300, 1 秒間 1.58 回。

Hewlett Packard Chemstation System によりデータ解析およびライブラリーサーチを行った。マススペクトルと Kováts の保持指標が標準物質と一致するものを同定とした。

定量は、シクロヘキサノールを内標準とし、感度補正なしで (補正係数 = 1), 各成分の含有量を求めた。2 成分同時溶出ピークはマスキロマトグラフィーにより各成分の定量を行った。ピワ缶詰の揮発性成分含有量はピワの充填重量 (2 缶あたり 480 g) を試料重量として計算した。

5. Flavor dilution factor の測定

Grosch¹¹⁾ が提唱している Aroma extract dilution analysis (以下 AEDA と略す) の方法を用いた。Gas chromatography-olfactometry (以下 GC-O と略す) を実施し、各成分の香気への寄与度を示す Flavor dilution factor (以下 FD factor と略す) を測定し、香気に顕著に寄与する成分の特定を行った。

装置は次のように設定した。GC: Shimadzu GC-9A。検出器: 水素炎イオン化検出器。カラム: DB-Wax (J&W Scientific), 長さ 30 m, 内径 0.53 mm, 膜厚 1.0 μ m, 溶融シリカキャピラリーカラム。キャリアガス: ヘリウム, 線速度 20 cm/sec. 注入口温度: 250℃ (スプリットレス)。カラム温度: 40℃, 5 分間保持, 3℃/min で 220℃まで昇温。キャピラリーカラムの出口をオープン内で 2 股に分岐し、一方は水素炎イオン化検出器に、もう一方は、ジーエルサイエンス (株) 製におい嗅ぎアダプター ODO-1 (エアフローコントローラー付) に接続し、揮発性成分の検出およびにおい嗅ぎが同時に行えるようにした。

FD factor は、AEDA に準じ、100 μ l まで濃縮した香気濃縮物をジクロロメタンで 4⁻ⁿ (n = 0, 1, 2, 3, 4, 5) と段階的に希釈し、それぞれの希釈物を GC に 3 μ l 注入し、各揮発性成分の香りの特徴を表記しながら測定した。

実験結果および考察

1. ピワ原料果実および缶詰製品保存中の揮発性成分

原料果実の果肉、缶詰製造直後、室温で 1 ヶ月間、3 ヶ月間および 37℃で 1 ヶ月間、3 ヶ月

Table 1 Volatile compounds of fresh fruit and the canned products of Loquat (*Eriobotrya japonica* LINDL. cv. Tanaka)

Peak No.	Compounds	K1 (DB-Wax)	Fresh	Concentration, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^a				
				Canned Products, Storage Time ^b				
				0	1 month	3 months		
					Room temp.	37°C	Room temp.	37°C
Aldehydes								
2	2, 2-Dimethylpropanal	803	—	—	—	—	4.4	3.0
19	Hexanal	1082	42.5	3.1	2.8	2.5	tr	tr
27	Heptanal	1185	—	—	0.9	0.9	—	—
29	(<i>E</i>)-2-Hexenal	1219	113.2	—	—	—	—	—
46	Nonanal	1399	2.1	5.6	2.2	2.2	—	—
50	Furfural	1466	—	23.1	74.7	192.2	200.5	562.2
54	Benzaldehyde	1529	0.3	2.7	4.3	3.8	2.2	3.0
58	5-Methyl-2-furfural	1578	—	—	1.3	3.3	2.8	10.0
61	β -Cyclocitral	1634	4.5	20.6	20.9	24.6	22.6	29.0
64	Phenylacetaldehyde	1647	1.0	1.8	1.6	2.0	1.4	tr
71	1-Dodecanal	1710	—	7.4	4.0	8.0	—	—
72	4-Ethylbenzaldehyde	1750	—	1.1	2.0	2.5	0.8	0.7
			163.6	65.4	114.7	242.0	234.7	607.9
Alcohols								
8	Ethanol	937	—	3.2	0.6	—	—	—
14	(<i>r</i>)-Amyl alcohol	1018	0.5	0.7	1.0	1.2	5.4	4.3
18	2-Methyl-3-buten-2-ol	1044	0.3	2.7	3.7	3.0	3.2	4.5
20	Isobutanol	1096	—	—	—	1.7	—	—
23	1-Butanol	1148	1.1	6.1	6.2	6.9	6.5	6.6
24	1-Penten-3-ol	1162	1.4	tr	tr	tr	tr	—
26	3-Penten-2-ol	1181	2.3	4.6	0.7	0.9	0.7	1.7
28	Isoamyl alcohol	1211	—	0.6	0.4	0.6	0.5	0.5
31	3-Methyl-3-buten-1-ol	1253	0.3	0.6	0.8	0.7	—	—
32	1-Pentanol	1255	—	—	0.5	0.5	—	—
39	(<i>Z</i>)-2-Penten-1-ol	1325	4.3	tr	tr	tr	tr	tr
40	Prenol	1326	1.1	1.8	1.6	1.3	1.6	1.2
43	1-Hexanol	1358	30.6	0.8	0.8	1.2	—	—
45	(<i>Z</i>)-3-Hexen-1-ol	1389	14.5	0.3	0.8	1.6	—	—
51	2-Ethyl-1-hexanol	1495	—	0.6	1.4	1.9	1.5	2.9
56	Linalool	1552	tr	0.8	0.9	1.4	tr	tr
70	α -Terpineol	1706	—	—	—	0.7	—	1.1
75	(<i>E</i>)-Carveol	1845	—	0.7	1.5	3.2	0.8	2.5
82	2-Phenyl ethyl alcohol	1922	tr	tr	tr	tr	tr	tr
87	1-Dodecanol	1974	—	2.2	2.8	4.2	1.8	5.0
91	Nerolidol	2046	—	—	6.1	7.7	9.7	13.9
			56.4	25.7	29.8	38.7	31.7	44.2
Acids								
49	Acetic acid	1451	—	1.1	1.1	1.3	1.8	2.9
68	2-Methylbutyric acid	1675	17.5	58.3	74.1	193.4	186.3	129.1
76	Hexanoic acid	1851	1.8	3.8	5.2	5.3	7.8	10.2
85	2-Ethylhexanoic acid	1956	—	10.2	7.7	6.7	13.8	15.3
92	Octanoic acid	2067	—	1.3	0.8	0.2	6.6	9.8
96	Nonanoic acid	2173	—	3.6	0.2	0.5	9.7	13.2
101	Decanoic acid	2279	—	—	—	—	15.5	25.0
106	Benzoic acid	2444	—	—	—	—	3.0	4.4
107	Dodecanoic acid	2492	9.6	17.9	12.6	14.2	83.2	250.6
			28.9	96.2	101.7	221.6	327.7	460.5
Esters								
60	Diethylene glycol monoethyl ester	1627	0.4	1.4	1.5	1.8	2.6	3.9
94	Methyl cinnamate	2088	—	16.1	13.8	12.7	11.1	8.0
95	Ethyl cinnamate	2144	—	2.5	2.0	1.6	1.8	1.9
			0.4	20.0	17.3	16.1	15.5	13.8
Ketones								
3	Acetone	813	8.1	49.9	40.3	35.9	59.6	44.9
21	3-Penten-2-one	1126	—	—	1.0	0.1	—	—
22	5-Hexen-2-one	1130	—	—	—	1.1	1.6	7.7
33	Dihydro-2-methyl-3(2 <i>H</i>)-furanone	1266	—	—	4.7	13.6	14.0	42.6
34	Acetoin	1288	1.6	6.6	9.1	13.7	6.7	9.7
35	Cyclohexanone	1295	4.0	7.5	7.9	7.6	6.6	7.2
37	Acetol	1302	—	6.2	18.4	20.4	16.2	50.7
38	2, 6, 6-Trimethylcyclohexanone	1322	0.7	2.9	3.8	4.6	3.1	5.5
41	6-Methyl-5-hepten-2-one	1341	—	1.3	1.3	1.6	1.0	1.3
52	Acetyl furan	1509	—	1.5	14.4	37.8	34.7	87.8
66	Acetophenone	1659	—	—	1.3	1.4	1.2	2.1
77	Geranylacetone	1862	1.6	8.9	10.9	9.2	6.7	10.1
84	β -Ionone	1953	5.0	28.1	28.9	31.1	26.5	28.6
			21.0	112.9	142.0	178.1	177.9	298.2

continued

Lactones								
47	α -Angelicalactone	1436	-	-	1.9	2.3	1.1	1.5
63	γ -Butyrolactone	1638	-	-	-	2.2	1.5	5.2
			0.0	0.0	1.9	4.5	2.6	6.7
Phenols								
97	Eugenol	2177	0.6	2.0	3.1	4.1	5.4	11.4
98	Isothymol	2217	-	4.7	11.3	16.7	22.5	58.6
105	4-Vinylphenol	2397	-	2.6	3.7	4.8	5.0	9.8
			0.6	9.3	18.1	25.6	32.9	79.8
Hydrocarbons								
1	Octane (C8)	800	-	-	-	1.5	-	-
6	Nonane (C9)	900	0.4	0.3	1.0	-	-	-
73	Octadecane (C18)	1800	-	0.6	0.7	0.7	0.5	-
			0.4	0.9	1.7	2.2	0.5	0.0
Others								
4	(<i>t</i>)-Amyl chloride	814	-	-	-	-	20.1	11.9
5	Tetrahydrofuran	859	-	-	-	2.4	1.4	2.2
10	Diacetyl	975	4.7	4.5	tr	tr	tr	tr
12	Acetonitrile	1002	6.1	4.2	4.5	2.9	6.3	7.4
15	Trichloromethane	1018	7.6	16.5	6.4	4.8	10.4	8.2
16	Methylbenzene	1036	0.5	1.3	1.2	1.2	0.7	0.9
17	1-Chloro-3-methyl-2-butene	1037	-	-	-	-	7.0	5.5
25	α -Terpinene	1179	-	2.3	3.7	4.7	2.9	5.1
67	Furfuryl alcohol	1665	-	-	-	1.4	1.3	6.8
81	Butylated Hydroxytoluene	1916	-	-	-	6.5	5.4	6.8
83	Benzeneacetonitrile	1937	-	-	1.5	1.8	1.4	3.2
86	Benzothiazole	1971	1.3	2.4	1.6	1.9	1.2	2.8
			20.2	31.2	18.9	27.6	58.1	60.8
Unknowns								
7	UK	905	-	-	-	5.2	12.8	21.2
9	UK	966	-	-	2.9	3.0	20.8	15.0
11	UK	997	-	-	-	-	29.6	21.0
13	UK	1013	6.1	3.8	5.5	4.0	-	-
30	UK	1235	3.2	6.5	7.0	7.7	6.3	7.2
36	UK	1298	-	-	-	-	-	6.6
42	UK	1345	-	-	-	2.1	2.4	4.3
44	UK	1376	-	-	2.2	3.1	2.4	5.3
48	UK	1451	-	-	-	3.8	5.3	8.9
53	UK	1518	-	-	-	-	-	5.9
55	UK	1547	-	3.4	2.0	1.4	2.0	4.0
57	UK	1563	-	1.4	3.1	5.0	-	-
59	UK	1597	2.9	13.2	13.8	17.5	14.9	21.3
62	UK	1634	-	-	-	16.1	21.5	109.8
65	UK	1649	-	-	-	-	-	18.1
69	UK	1688	-	-	-	-	-	4.2
74	UK	1810	-	-	-	-	-	12.7
78	UK	1871	-	3.7	3.8	4.1	3.2	6.1
79	UK	1875	1.2	3.9	5.3	7.2	4.1	4.6
80	UK	1893	-	-	-	2.8	1.2	4.1
88	UK	2001	-	16.6	14.0	13.8	18.1	6.7
89	UK	2004	3.0	20.7	9.2	4.6	4.1	20.7
90	UK	2033	-	3.0	5.2	-	-	-
93	UK	2074	-	2.1	6.2	6.5	6.3	7.9
99	UK	2224	-	4.7	5.6	5.8	5.6	4.1
100	UK	2250	-	-	5.4	5.9	7.4	6.4
102	UK	2286	-	-	4.2	3.5	6.6	11.2
103	UK	2360	1.9	11.2	7.7	7.3	8.8	10.7
104	UK	2377	-	4.8	5.6	3.4	4.5	11.1
108	UK	2511	-	-	-	-	-	117.8
			18.3	99.0	108.7	133.8	187.9	476.9
			309.8	460.6	554.8	890.2	1069.5	2048.8

^a Concentrations were calculated from total ion intensity by internal standard method (IS=cyclohexanol) without response correction;

^b Concentrations based on the weight of canned pulps;

tr, trace;

-, Not detected.

間保存した缶詰製品の揮発性成分の同定、定量結果を官能基ごとに分類し Table 1 に示す。

原料果実で10ppb以上存在した成分は、(*E*)-2-Hexenal (113.2ppb), Hexanal (42.5ppb), 1-Hexanol (30.6ppb), 2-Methylbutyric acid (17.5ppb), (*Z*)-3-Hexen-1-ol (14.5ppb) であった。2-Methylbutyric acid 以外は全て緑の香りを醸し出す成分である。2-Methylbutyric acid は缶詰にすることにより急激に増加し、最大10倍以上の増加を示した。

アルデヒド類は原料果実の全揮発性成分の52.8%を占めたが、缶詰にすると (*E*)-2-Hexenal が消失したため14.2%となった。(*E*)-2-Hexenal と Hexanal は炭素数13の炭化水素に Hydroperoxide lyase が反応し生成されるといわれ¹²⁾、スペイン産ビワも Hexanal (2.4mg/kg) (*E*)-2-Hexenal (1.8mg/kg) の順に量が多いと報告がある⁷⁾。Furfural は原料果実には存在しなかったが、缶詰製造直後に23.1ppbとなり、室温1ヶ月間後74.7ppb、37℃1ヶ月間後192.2ppb、室温3ヶ月間後200.5ppb、37℃3ヶ月間後562.2ppbと保存期間が長くなるにつれて増加し、高温では特にその増加は顕著であった。Furfural は、ミカンシラップ漬缶詰¹³⁾と同様にビワ缶詰の保存条件の指標として有用であることが明らかとなった。Benzaldehyde は原料果実では0.3ppbであったが缶詰製造直後に約9倍程度に増加し、その後の保存中の変化は少なかった。5-Methyl-2-furfural は缶詰にしてからの保存中に生成し、高温で保存すると一段と増加することがわかった。 β -Cyclocitral は生鮮果実の果肉では4.5ppbで、缶詰製造直後に20.6ppbとなりその後は微増した。 β -Cyclocitral はトマト (ホールで3ppb)¹⁴⁾、マテ茶¹⁵⁾、ルイボス茶¹⁶⁾、緑茶 (10ppb)¹⁷⁾、マンゴ (Alphonso種で10ppb)¹⁸⁾、アブリコット¹⁹⁾等の揮発性成分として見出されているが、これまでビワ果実には見出されていなかった。これは干し草の匂いがした。 β -Cyclocitral はカロテノイドの光酸化で生成するとの報告²⁰⁾もあるが、缶詰には遮光性があるため、缶詰製造工程で β -Carotene が熱分解し β -Cyclocitral が生成^{21), 22)}したと考えられる。Phenylacetaldehyde は原料果実では1.0ppbであり、缶詰製造直後には1.8ppbと微増したが、その後、室温で3ヶ月間保存しても変化はほとんどなかった。しかし、37℃で3ヶ月間保存するとそれはほとんどなくなった。Phenylacetaldehyde が田中種のビワ原料果実の香気に最も影響を与えている成分であることが、GC-O でわかった。ShawとWilson⁶⁾は果皮のついたアメリカ産ビワ果実の主要な揮発性成分は Phenyl ethyl alcohol, 3-Hydroxy-2-butanone, 3-Hexen-1-ol, 2-Hexen-1-ol, Phenylacetaldehyde で、最も支配的な成分は Phenyl ethyl alcohol であり、香りの寄与率が低い成分は Ethyl acetate, 3-Methyl-1-butanol, Methyl cinnamate, β -Ionone であるとしている。FröhlichとSchreier⁷⁾はスペイン産ビワ果実に Phenyl ethyl alcohol の存在を確認しているが、これが重要な香気成分であるとは言及しておらず、Phenylacetaldehyde は確認していない。Phenylacetaldehyde は、アブリコット²³⁾、イエローパッションフルーツ²⁴⁾、リュウガン蜂蜜²⁵⁾、ダーズリン紅茶^{26), 27)}、ケニア産紅茶²⁸⁾等に含まれる揮発性成分であり、醤油のジクロロメタンによる香味抽出物の中性画分の主成分²⁹⁾との報告もある。

アルコール類では、缶詰にすると1-Butanolが増加し、1-Hexanol, (*Z*)-3-Hexen-1-olが減少した。Eugenol は保存時間の増加や保存温度が高くなると増加した。

酸類は2-Methylbutyric acid 以外は保存時間が長くなるにつれて増加する傾向にあった。

エステル類は Methyl cinnamate と Ethyl cinnamate が缶詰にすると生成し、保存中の量的な変化はほとんど認められなかった。これらは GC-O では感知されなかった。

ケトン類は、醤油にキャラメル臭を付与するとされる Acetol が原料果実には存在しなかったが、缶詰にすると生じ、37℃で3ヶ月間保存後には50.7ppbまで増加した。しかし、GC-O では感知されなかった。 β -Ionone は原料果実で5ppbであったが、缶詰にすると28.1ppbとなり約5倍に増加し、その後の保存中での増減はなくほぼ一定量で推移した。これは、アブリコットビュ

ーレ、グレープ、マンゴの報告³⁰⁾や β -Cyclocitralと同様^{21) 22)}に、缶詰製造工程での加熱によって β -Carotene が分解し β -Ionone が生成したためと考えられる。

ラクトン類は、原料果実にも缶詰製造直後にも確認されなかったが、保存1ヶ月間後に存在が確認された。

その他の成分では Diacetyl が原料果実に4.7ppb存在し、缶詰にしてからは保存中に減少した。

2. ビワ原料果実と缶詰製品の香気への寄与率の高い成分および保存中の変化

AEDA による香気寄与成分の探索により、原料果実の香気に寄与率の高い成分を15成分確認した。さらに、ビワ缶詰の香気に寄与率の高い成分は、ビワ果肉の15成分に4成分 (Furfural, Benzaldehyde, 5-Methyl-2-furfural, 4-Ethylbenzaldehyde) が追加された合計19成分であった。これら19成分について GC-O にて確認した香調を Table 2 にまとめて示す。

AEDA による FD factor の測定においてビワ試料は1~256の範囲であった。FD factor の値を縦軸に香気成分を横軸とするアロマグラムを、原料果実の果肉 (Fig. 1 A)、ビワ缶詰製造直後 (Fig. 1 B)、室温で3ヶ月間保存後 (Fig. 1 C)、37℃で3ヶ月間保存後 (Fig. 1 D) について示す。

原料果実では、Phenylacetaldehyde が FD factor=256を唯一示した。これより、田中種のビワ原料果実の香気に最も寄与している成分は Phenylacetaldehyde であると考えられた。Phenylacetaldehyde は GC-O ではバラ様の香調であった。次の段階の FD factor=64 は、Hexanal (GC-Oで緑の香調)、(E)-2-Hexenal (GC-Oで緑の香調)、 β -Ionone (GC-Oでキンモクセイ Contortae Oleaceae *Osmanthus fragrans* Lour var. *aurantiacus* の花様の甘味のある香調)、Hexanoic acid (GC-Oで生っぽい香調)であった。FD factor=16は、(Z)-2-Penten-1-

Table 2 Potent aroma compounds and aroma description from GC-O of fresh fruit and canned product of loquat (*Eriobotrya Japonica* LINDL. cv. Tanaka)

Peak No.	Compound	Odor description
10	Diacetyl	Buttery
19	Hexanal	Fatty green
24	1-Penten-3-ol	Fusel oil
29	(E)-2-Hexenal	Fresh, Strong green
39	(Z)-2-Penten-1-ol	Almond, Sweet
43	1-Hexanol	Fatty green
45	(Z)-3-Hexen-1-ol	Green, Sweet
50	Furfural	Dried bonito stock, Soy sauce like
54	Benzaldehyde	Almond, Apricot
56	Linalool	Mandarin orange, Floral
58	5-Methyl-2-furfural	Apricot
61	β -Cyclocitral	Hey
64	Phenylacetaldehyde	Rose, Floral
68	2-Methylbutyric acid	Cheese
72	4-Ethylbenzaldehyde	Apricot with green
76	Hexanoic acid	Rotten fish
82	2-Phenyl ethyl alcohol	Black tea, Rose
84	β -Ionone	<i>Osmanthus fragrans</i> flower like, Apricot
97	Eugenol	Carnation

The peak numbers correspond to the numbers in Table 1.

ol (GC-O でアーモンド様の香調) のみであり, FD factor=4 は, Diacetyl (GC-O でバター様の香調), 1-Hexanol (GC-O でやや油っぽい緑の香調), Linalool (GC-O でミカンもしくは花様の香調) だった. FD factor=1 は, 1-Penten-3-ol (GC-O でフーゼル油様の香調), (Z)-3-Hexen-1-ol (GC-O で甘味を伴う緑の香調), β -Cyclocitral (GC-O で干草様の香調), 2-Methylbutyric acid は (GC-O でチーズ様の香調), Phenyl ethyl alcohol (GC-O で紅茶様もしくはバラ様の香調), Eugenol (GC-O でカーネーション様の香調) だった. これらの成分は, 果実や製品の香気に対して, FD factor に応じた寄与をしているのではないかと推察される.

ビワ缶詰製造直後は, 原料果実の香気に対し最も寄与率の高かった Phenylacetaldehyde の寄与率が下がり (FD factor=64), β -Ionone が FD factor=256 となった. Phenyl ethyl alcohol と Eugenol は FD factor=64 となり, 缶詰にすることによって製品香気への寄与率が上昇したと考えられる. そして, Benzaldehyde, 4-Ethylbenzaldehyde が新たに GC-O により感知された. (E)-2-Hexenal と 1-Hexanol は GC-O で全く認められなかった. また, Diacetyl, Hexanal,

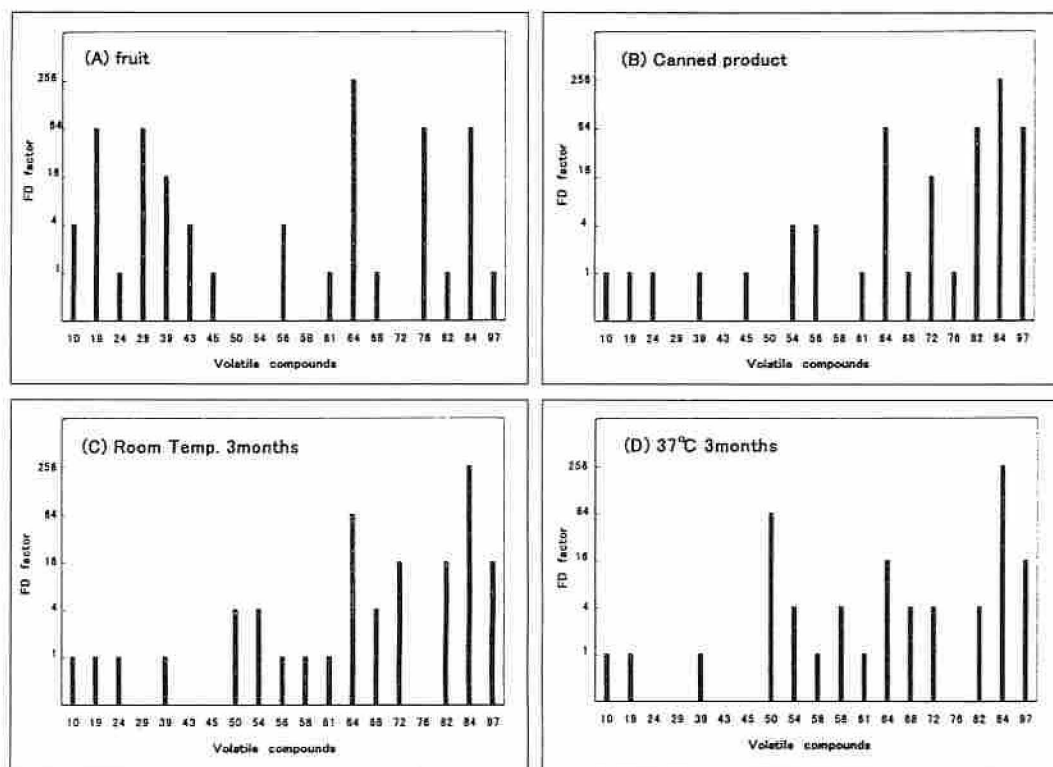


Fig. 1 Flavour dilution chromatograms of major contributors to aroma of fresh loquat fruit and the canned product by AEDA.

Loquat is *Eriobotrya japonica* LINDL. cv. Tanaka. (A), fresh loquat fruit; (B), canned product immediately after canning; (C), canned product stored for three months at room temperature; (D), canned product stored for three months at 37°C.

The peak numbers correspond to the numbers in Table 1.

10	Diacetyl	19	Hexanal	24	1-Penten-3-ol	29	(E)-2-Hexenal
39	(Z)-2-Penten-1-ol	43	1-Hexanol	45	(Z)-3-Hexen-1-ol	50	Furfural
54	Benzaldehyde	56	Linalool	58	5-Methyl-2-furfural	61	β -Cyclocitral
64	Phenylacetaldehyde	68	2-Methylbutyric acid	72	4-Ethylbenzaldehyde	76	Hexanoic acid
82	Phenyl ethyl alcohol	84	β -Ionone	97	Eugenol		

(Z)-2-Penten-1-ol, Hexanoic acid の FD factor は減少した。

室温で3ヶ月間保存した缶詰でもビワらしい香りを留めていたが、これは依然として Phenylacetaldehyde が FD factor=64, β -Ionone が FD factor=256 と高いことと一致した。Phenyl ethyl alcohol と Eugenol はいずれも FD factor が64から16と減少し、Hexanal と Linalool は FD factor=1であった。最も含有量の多い 2-Methylbutyric acid (186.3ppb) は、FD factor が1から4に増加した。原料果実と製造直後の缶詰において GC-O では感知されなかった、Furfural (GC-O で饅だし様の香調) および 5-Methyl-2-furfural (GC-O でアプリコット様の香調) が感知された。これらは注入溶液の分解により生成したと考えられる。(Z)-3-Hexen-1-ol と Hexanoic acid は GC-O で感知されなかった。

37℃で3ヶ月間保存後は、Furfural の FD factor は64と高くなった。Phenylacetaldehyde の FD factor は16, β -Ionone の FD factor は256であった。Benzaldehyde, 5-Methyl-2-furfural, 2-Methylbutyric acid, 4-Ethylbenzaldehyde, Phenyl ethyl alcohol の FD factor は4, Hexanal と Linalool の FD factor は1となった。Diacyetyl, (Z)-2-Penten-1-ol, Benzaldehyde, β -Cyclocitral, 2-Methylbutyric acid, Eugenol は保存温度の影響を受けなかった。1-Penten-3-ol は GC-O により認められなかった。

37℃で3ヶ月間の保存は、常温では少なくとも1年間の貯蔵に相当するが³¹⁾、この保存条件下で、Phenylacetaldehyde, Phenyl ethyl alcohol, Hexanal, Linalool は消失することなく存在し、それぞれ、バラ様、紅茶様、新鮮感を感じさせる緑の香り、果実らしさを感じさせる花様の香りに寄与していると考えられる。

要 約

ビワ(田中種)の原料果実およびシラップ漬缶詰の減圧連続蒸留で得られた揮発性成分について、Aroma extract dilution analysis (AEDA) を用いた Gas chromatography- olfactometry (GC-O) による、Flavor dilution factor (FD factor) の測定を行い、原料果実および缶詰製品の香気への寄与率の高い成分を探索した。

揮発性成分は GC-MS 分析で78成分を同定した。原料果実、缶詰の香気に寄与率の高い成分は、それぞれ15, 19成分であった。

原料果実の香気に最も寄与率が高いと考えられる成分は Phenylacetaldehyde で、GC-Oではバラ様の香調であった。それに次ぐ成分は、Hexanal, (E)-2-Hexenal, Hexanoic acid, β -Ionone であった。

一方、缶詰製品の香気には、GC-Oではキンモクセイの花様の香調の β -Iononeが最も寄与率が高いと考えられ、それに次ぐ成分は Phenylacetaldehyde と Eugenol であった。缶詰にすると (E)-2-Hexenalは消失した。

ビワ缶詰は37℃で3ヶ月間保存すると、 β -Ionone と Phenylacetaldehyde の FD factor が、それぞれ256と16となり、Furfural (GC-Oで饅だし様の香調) は64まで増加した。Phenyl ethyl alcohol, Hexanal, Linalool は消失することなく存在し、それぞれ、紅茶様、新鮮感を感じさせる緑の香り、果実らしさを感じさせる花様の香りに寄与していると考えられた。

文 献

- 1) 志村 勲：世界有用植物事典，堀田 満，緒方 健，新田あや，星川清親，柳 宗民，山崎 耕宇編（平凡社，東京），p.425（1989）。
- 2) Roy, S. K., Khurdiya, D. S. and Waskar, D. P. : Handbook of Fruit Science and Technology,

- ed. by Salunkhe, D. K. and Kadam, S. S., (Marcel Dekker, Inc., New York), p.539 (1995).
- 3) 香川 綾：四訂食品成分表（女子栄養大学出版部，東京），p.175 (1991).
 - 4) 森 光國・柿崎興一・多根寛子：缶詰時報，**45**，366 (1966).
 - 5) 山中四郎：日本缶詰史，I，（日本缶詰協会），p.27 (1962).
 - 6) Shaw, P.E. and Wilson III, C. W. : *J. Food Sci.*, **47**, 1743 (1982).
 - 7) Fröhlich, O. and Schreier, P. : *J. Food Sci.*, **55**, 176 (1990).
 - 8) 高垣仁志：香料，**189**，73 (1996).
 - 9) Nickerson, G. B. and Likens, S. T. : *J. Chromatogr.*, **21**, 1 (1966).
 - 10) Schultz, T. H., Frath, R. A., Mon, T. R., Eggling, S. B. and Teranishi, R. : *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 446 (1977).
 - 11) Grosch, W. : *Trends in Food Science & Technology*, **4**, March, 68 (1993).
 - 12) Sanz, C., Olias, J. M. and Perez, A. G. : *Phytochemistry of Fruit and Vegetables*, ed. by Tomás-barberán, F. A. and Robins, R. J., (Clarendon Press, Oxford), p.125 (1997).
 - 13) 高橋英史・隅谷栄伸・稲田有美子・達家清明・森 大蔵：食科工，**46**，59 (1999).
 - 14) Buttery, R. G., Teranishi, R., Ling, L. C., Flath, R. A., and Stern D. J. : *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 1247 (1988).
 - 15) Kawakami, M., and Kobayashi, A. : *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1275 (1991).
 - 16) Kawakami, M., Kobayashi, A. and Kator, K. : *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 633 (1993).
 - 17) Shimoda, M., Shigematsu, H., Shiratsuchi, H., and Osajima Y. : *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1621 (1995).
 - 18) Engel, K. H. and Tressl, R. : *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 796 (1983).
 - 19) Takeoka, G. R., Flath, R. A., Mon, T. R., Teranishi, R. and Guentert M. : *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 471 (1990).
 - 20) Kawakami, M. and Shibamoto, T. : *Agric. Biol. Chem.*, **55**, 1839 (1991).
 - 21) Onyewu, P.N., Daun, H. and Ho, C. T. : *Thermal Generation of Aromas* ed. by Parliament, T. H., McGorin, R. J. and Ho, C. T., (American Chemical Society, Washington, DC), p.247 (1989).
 - 22) Yamanishi, T., Kawakami, M., Kobayashi, A., Hamada, T. and Musalam, Y. : *Thermal Generation of Aromas* ed. by Parliament, T. H., McGorin, R. J. and Ho, C. T., (American Chemical Society, Washington, DC), p.310 (1989).
 - 23) Gómez, E. and Ledbetter, C. A. : *J. Sci. Food Agric.*, **74**, 541 (1997).
 - 24) Werkhoff, P., Güntert, M., Krammer, G., Sommer, H. and Kaulen J. : *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 1076 (1998).
 - 25) 市村信友：香料，**182**，133 (1994).
 - 26) 重松洋子・下田満哉・箴島 豊：日食工誌，**41**，768 (1994).
 - 27) 熊沢賢二・増田秀樹・西村 修・加藤龍夫：食科工，**45**，728 (1998).
 - 28) Owuor, P.O. : *J. Sci. Food Agric.*, **59**, 189 (1992).
 - 29) Nonomura, N., Sasaki, M. and Yokotsuka, T. : *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1753 (1984).
 - 30) Crouzet, J., Etievant, P. and Bayonove, C. : *Food Flavours Part C. The Flavour of Fruits* ed. by Morton, I. D. and Macleod, A. J., (Elsevier Science Publishing Company INC., New York), p.43 (1990).
 - 31) 森光國：レトルト食品，岸本昭監修，堤陽太郎，山口尹通編（光琳，東京），p.224 (1994).