

# ヘッドスペース固相マイクロ抽出（HS-SPME）法及びガスクロマトグラフィー質量分析（GC/MS）法による果実加工品中の香気成分分析

多田 修輔\*, 小川 浩史\*, 菅野 達朗\*, 大類 仁\*

## Analysis of aroma components in processed fruit products by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) method and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

TADA Shusuke\*, OGAWA Hirofumi\*, KANNO Tatsuro\* and ORUI Hitoshi\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

This study analyzed and compared the aroma of syrups and juices derived from grapes and date palm to determine whether discernible differences could be objectively identified. Fragrance components of one syrup purified from raw white grapes, two types of raw grapes (red and white grapes), nine commercially available straight juices (five red grape juices and four white grape juices), one date palm juice, and one date palm syrup were measured using gas chromatography. The headspace solid phase microextraction (HS-SPME) method was used to measure each sample and the components were compared. From the comparison of components, five volatile components common to grape juice and raw grapes could be identified. These 5 components were not detected in the syrup. For date palms, 13 volatile components were detected in juice but were not detected in syrup. These facts suggest that the presence or absence of certain aroma components can be used as an indicator to distinguish between sugar water and juice for grapes and date palms.

### 1. 緒 言

関税率表第 20.09 項に分類される果汁は、果実を機械的に搾汁すること等によって得られ、原料となる果実の甘味、酸味、風味（香味）、色等の果汁の特性を有しているものである。

一方、果汁を酵素処理、イオン交換処理等を行うことにより、甘味は強いが香気や酸味をほとんどなくしたものがあり、これらは食品や飲料用の原料に使用される。このような物品は、果汁の特性が残っていないため、糖水として第 17.02 項に分類される。果汁の特性があるかを判断する上で、香気成分を分析することにより、果汁の特性があるかを判断するための知見を得られる可能性がある。本研究では、香気成分を迅速かつ簡便に抽出でき、かつ低コストで分析が可能な HS-SPME 法（ヘッドスペース固相マイクロ抽出法）と GC/MS 法（ガスクロマトグラフィー質量分析法）を組み合わせた手法により、果実のなかで生産量が多いぶどう及び中東などで多く生産されているなつめやし（デーツ）について、「生鮮のぶどう」、「ぶどうジュース」及び「ぶどう由来の糖水」並びに「なつめやしジュース」及び「なつめやし由来の糖水」の香気成分を分析し、どのような差異があるか比較することにより、ジュースと糖水の判別が可能かどうか検討した。

### 2. 実 験

#### 2.1 試料及び試薬

##### 2.1.1 試料

生鮮のぶどう

（市販の赤ぶどう 1 試料、市販の白ぶどう 1 試料）

ぶどうジュース

（市販の赤ぶどうストレートジュース 5 試料、市販の白ぶどうストレートジュース 4 試料、いずれも香料不使用）

ぶどう由来の糖水

（上記の生鮮の白ぶどうから精製した糖水 1 試料。なお、果汁の特性を失ったものを用意した。）

なつめやしジュース

（輸入品 1 試料）

なつめやし由来の糖水

（輸入品 1 試料。なお、果汁の特性を失ったものを用意した。）

##### 2.1.2 試薬

塩化ナトリウム、粒状活性炭（以上、富士フイルム和光純薬工業）、活性化ベントナイト、珪藻土（以上、シグマアルドリッチ）、ペクチナーゼ（東京化成工業）、強酸性イオン交換樹脂（DIAION PK228）、強塩基性陰イオン交換樹脂（DIAION SA20A）（以上、三菱化成工業）

\* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

## 2.2 装置及び測定条件

### ・ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)

装置 : GCMS-QP2020 NX (島津製作所)

オートサンプラー : AOC-6000 Plus (島津製作所)

カラム : DB-5MS 長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu$ m

カラム温度 : 50  $^{\circ}$ C (5 min)  $\rightarrow$  (10  $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  240  $^{\circ}$ C (13min)

注入口温度 : 250  $^{\circ}$ C

キャリアガス : He, 流量 2.2 mL/min

注入法 : スプリットレス

### ・Smart SPME 用ファイバー (5 種類) (島津製作所)

100  $\mu$ m PDMS ファイバー

(ポリジメチルシロキサン)

85  $\mu$ m Acrylate ファイバー

(アクリレート)

95  $\mu$ m Carbon WR/PDMS ファイバー

(カーボンワイドレンジ/ポリジメチルシロキサン)

65  $\mu$ m DVB/PDMS ファイバー

(ジビニルベンゼン/ポリジメチルシロキサン)

80  $\mu$ m DVB/Carbon WR/PDMS ファイバー

(ジビニルベンゼン/カーボンワイドレンジ/ポリジメチルシロキサン)

### ・真空乾燥器

装置 : Vacuum Oven ADP300 (ヤマト科学)

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 揮発性成分の抽出方法

各試料に塩化ナトリウムを約 20%の割合になるように加え、よく混合し、20 mL 容の Head-Space ボトルに密封した。オートサンプラーのヒートブロックを用いて攪拌し、50  $^{\circ}$ C で 5 分間加熱し、平衡化した。平衡化したボトルに SPME ファイバーを挿入し、50  $^{\circ}$ C で 30 分加熱し、揮発性成分を気相抽出で捕集し、2.2 の測定条件で GC-MS により測定した<sup>1)</sup>。

### 2.3.2 ぶどう糖水の精製方法

生鮮のぶどうから糖水の精製は太田ら<sup>2)-5)</sup>の方法を参考にして行った。

## 2.4 ピークの同定方法

GC-MS によって得られたクロマトグラムのピークマススペクトルと Wiley Registry of Mass Spectral Data, 12th Edition ライブラリーのマススペクトルとの一致によって同定した。

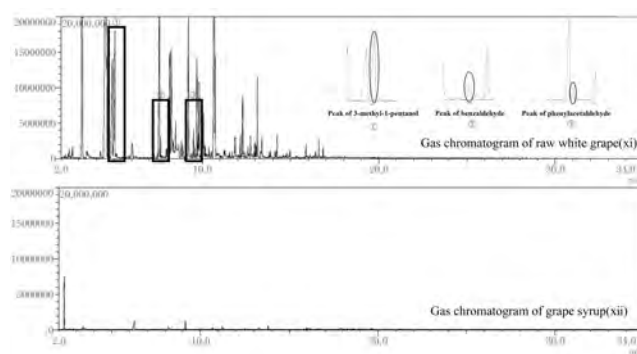


Fig.1 Gas chromatogram comparison of raw white grape(xi) and grape syrup by DVB/PDMS fiber

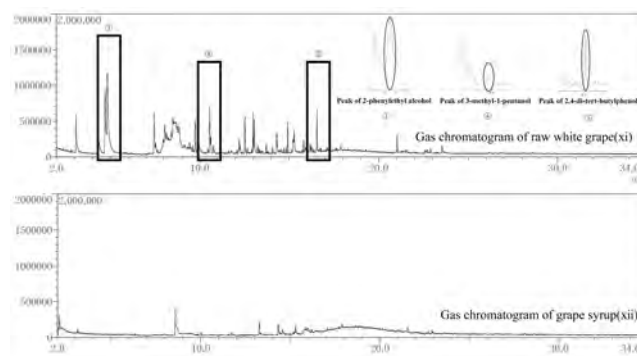


Fig.2 Gas chromatogram comparison of raw white grape(xi) and grape syrup by Acrylate fiber

## 3. 結果及び考察

### 3.1 揮発性成分の同定

「生鮮のぶどう」、「ぶどうジュース」、「ぶどう由来の糖水」、「なつめやしジュース」及び「なつめやし由来の糖水」について、多種類の揮発性成分を捕集する目的で 5 種類のファイバーを用いてそれぞれ測定を行った。

### 3.2 揮発性成分の差異

#### 3.2.1 揮発性成分の官能基別分類

「生鮮のぶどう」及び「ぶどうジュース」、「ぶどう由来の糖水」の試料から検出された合計 162 種類の揮発性成分を Table 1-3 に示す。アルコール 68 種類、エステル 22 種類、アルデヒド 17 種類、ケトン 22 種類、カルボン酸を含むその他の化合物 33 種類を同定した。

「生鮮のぶどう」及び「ぶどうジュース」の揮発性成分については、アルコールが多く検出され、ぶどうの香気成分として報告<sup>3)-6)</sup>のある 2-フェニルエチルアルコールがすべてのぶどう試料で検出された。

「なつめやしジュース」及び「なつめやし由来の糖水」試料から検出された合計 49 種類の揮発性成分を Table 4 に示す。アルコール 15 種類、エステル 5 種類、アルデヒド 10 種類、ケトン 11 種

類, その他の化合物 8 種類を同定した。

なつめやしの揮発性成分については, アルコールが多く検出され, なつめやしの香気成分として報告<sup>7)</sup>のあるノナナールが「なつめやしジュース」及び「なつめやし由来の糖水」で検出された。

### 3.2.2 生鮮のぶどう及びぶどう加工品中の揮発性成分の確認

「生鮮のぶどう」及び「ぶどうジュース」の 11 試料間で, 3-メチル-1-ペンタノール, ベンズアルデヒド, フェニルアセトアルデヒド, 2-フェニルエチルアルコール, 2,4-ジ-tert-ブチルフェノールの 5 つの成分を共通して含有することを確認した。

糖水の原料である「生鮮の白ぶどう」と「ぶどう由来の糖水」のクロマトグラム及び各成分の保持時間の拡大図を比較したものを Fig.1 及び Fig.2 に示す。糖水のクロマトグラムは, 「生鮮のぶどう」及び「ぶどうジュース」の試料に比べ, ピーク数の減少が確認され, 上記 5 つの成分についても, 確認できなかった。このことから, 5 つの成分は, 果汁から糖水への精製過程で消失した可能性が示された。

このことから, 5 成分を確認することで, 果汁の特性の有無を判別する際の指標となる可能性がある。

Table 1 Components in each identified functional group (grape products)

components type	imported straight red grape juice			
	i	ii	iii	iv
alcohol	<ul style="list-style-type: none"> <li>6-Hepten-1-ol</li> <li>Phenethyl alcohol</li> <li>1-Pentanol, 3-ethyl-4-methyl-, (3S)</li> <li>Benzyl alcohol</li> <li>2-Ethylhexan-1-ol</li> <li>1-Hexanol</li> <li>1-Heptanol</li> <li>(+)-5-methyl-2-hexanol</li> <li>3-Methyl-1-butanol</li> <li>DL-2-Methyl-1-butanol</li> <li>1-Nonanol</li> <li>trans-2-Octen-1-ol</li> <li>3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>2-Octen-1-ol</li> <li>(Z)-2-Octen-1-ol</li> <li>1,5,7-Octatrien-3-ol</li> <li>trans-2-Hepten-1-ol</li> <li>1-Octen-3-ol</li> <li>(1S,2R,4R)-1,3,3-trimethylbornan-2-ol</li> <li>3-Methylthiopropanol</li> <li>2,3-Butanediol</li> <li>Terpinen-4-ol</li> <li>Glycol</li> <li>3-Octanol</li> <li>Linalool oxide furanoid</li> <li>cis-4-Hepten-1-ol</li> <li>1-Pentanol</li> <li>Linalool</li> <li>cis-2-Hexenol</li> <li>trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>Leaf alcohol</li> <li>trans-3-Hexan-1-ol</li> <li>2,4-Di-tert-butylphenol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>2-methyl-1-penten-3-ol</li> <li>(±)-alpha.alpha.4-trimethylcyclohex-3-ene-1-methanol</li> <li>Phenethyl alcohol</li> <li>2-Propyl-1-heptanol</li> <li>Benzyl alcohol</li> <li>2-Ethylhexan-1-ol</li> <li>1-Heptanol</li> <li>3-Methyl-1-butanol</li> <li>DL-2-Methyl-1-butanol</li> <li>trans-2-Octen-1-ol</li> <li>3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>(Z)-2-Octen-1-ol</li> <li>1-Octen-3-ol</li> <li>(1S,2R,4R)-1,3,3-trimethylbornan-2-ol</li> <li>1-Hydroxy-2-methyl-5-isopropylbenzene</li> <li>2,3-Butanediol</li> <li>Terpinen-4-ol</li> <li>Glycol</li> <li>Linalool oxide furanoid</li> <li>1-Pentanol</li> <li>2,4,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 1-isobutyrate</li> <li>cis-2-Hexenol</li> <li>trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>Leaf alcohol</li> <li>trans-3-Hexan-1-ol</li> <li>2,4-Di-tert-butylphenol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Phenethyl alcohol</li> <li>Benzyl alcohol</li> <li>2-Ethyl-1-hexanol</li> <li>2-Ethylhexan-1-ol</li> <li>1-Hexanol</li> <li>1-Heptanol</li> <li>3-Methyl-1-butanol</li> <li>2-Octanol</li> <li>DL-2-Methyl-1-butanol</li> <li>3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>(Z)-2-Octen-1-ol</li> <li>1-Octen-3-ol</li> <li>(1S,2R,4R)-1,3,3-trimethylbornan-2-ol</li> <li>Linalool oxide furanoid</li> <li>Hexanol</li> <li>1-Pentanol</li> <li>2,4,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 1-isobutyrate</li> <li>Linalool</li> <li>cis-2-Hexenol</li> <li>trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>Leaf alcohol</li> <li>trans-3-Hexan-1-ol</li> <li>2,4-Di-tert-butylphenol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Phenethyl alcohol</li> <li>1-Pentanol, 3-ethyl-4-methyl-, (3S)</li> <li>Benzyl alcohol</li> <li>NEROL</li> <li>3-Ethoxy-1-propanol</li> <li>3-Methyl-1-butanol</li> <li>DL-2-Methyl-1-butanol</li> <li>(E)-2,6-Dimethyl-3,7-octadiene-2,6-diol</li> <li>6-Ethenyl-2,2,6-trimethylhexan-3-ol</li> <li>3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>2,6-Dimethyl-7-octene-2,6-diol</li> <li>1,5,7-Octatrien-3-ol</li> <li>1-Octen-3-ol</li> <li>(1S,2R,4R)-1,3,3-trimethylbornan-2-ol</li> <li>2,3-Butanediol</li> <li>Terpinen-4-ol</li> <li>Glycol</li> <li>2,6-dimethyl-5,7-octadien-2-ol</li> <li>Linalool oxide furanoid</li> <li>1-Pentanol</li> <li>2,4,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 1-isobutyrate</li> <li>Linalool</li> <li>trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>Leaf alcohol</li> <li>2,4-Di-tert-butylphenol</li> </ul>
ester	<ul style="list-style-type: none"> <li>Benzaldehyde</li> <li>Phenethyl acetate</li> <li>Methyl salicylate</li> <li>Isoamyl acetate</li> <li>Hexyl acetate</li> <li>6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-propionate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Benzaldehyde</li> <li>Ethyl phenylacetate</li> <li>Phenethyl acetate</li> <li>Isoamyl acetate</li> <li>Hexyl acetate</li> <li>6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-propionate</li> <li>Ethyl isobutyrate</li> <li>Ethyl lactate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Benzaldehyde</li> <li>Hexyl acetate</li> <li>6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-propionate</li> <li>cis-3-Hexenyl Acetate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Benzaldehyde</li> <li>Phenethyl acetate</li> <li>Ethyl Hexanoate</li> <li>Isoamyl acetate</li> <li>Hexyl acetate</li> <li>6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-propionate</li> <li>Bisobutyric acid 2,4,4-trimethylpentane-1,3-diyl ester</li> <li>sec-butyl butyrate</li> </ul>
aldehyde	<ul style="list-style-type: none"> <li>Furfural</li> <li>Phenylacetaldehyde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Furfural</li> <li>Phenylacetaldehyde</li> <li>Nonanal</li> <li>Hexylmethanoate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Furfural</li> <li>Phenylacetaldehyde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Furfural</li> <li>Phenylacetaldehyde</li> <li>2-(4-Methyl-3-cyclohexenyl)propanal</li> </ul>
ketone	<ul style="list-style-type: none"> <li>6-Hexanclactam</li> <li>Damascenone</li> <li>4-Hexen-3-one, 6,6,6-trichloro-</li> <li>γ-Butyrolactone</li> <li>4-tert-Butylcyclohexanone</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>γ-Nonalactone</li> <li>6-Hexanclactam</li> <li>4-Methyl-3-penten-2-on</li> <li>2-methyl-2,4-heptadien-6-one</li> <li>Damascenone</li> <li>Tolylene-2,4-diisocyanate</li> <li>1-(4-Trifluoromethyl-phenyl)-ethanone</li> <li>Acetophenone</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>6-Hexanclactam</li> <li>3-Octanone</li> <li>2-methyl-2,4-heptadien-6-one</li> <li>Damascenone</li> <li>Tolylene-2,4-diisocyanate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>γ-Nonalactone</li> <li>6-Methyl-5-hepten-2-one</li> <li>Damascenone</li> </ul>
other	<ul style="list-style-type: none"> <li>Heptanoic acid</li> <li>Nonanoic acid</li> <li>Octanoic acid</li> <li>Lauric acid</li> <li>2-Ethylhexanoic acid</li> <li>Neryl oxide</li> <li>Decanoic acid</li> <li>Vitispirane</li> <li>Isobutyric acid</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Heptanoic acid</li> <li>Nonanoic acid</li> <li>Octanoic acid</li> <li>Hexanoic acid</li> <li>2-Ethylhexanoic acid</li> <li>Decanoic acid</li> <li>1,4-Cineole</li> <li>4-chlorobutanoic acid</li> <li>Vitispirane</li> <li>Isobutyric acid</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nonanoic acid</li> <li>Octanoic acid</li> <li>Hexanoic acid</li> <li>Decanoic acid</li> <li>Vitispirane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Butyric Acid</li> <li>Nonanoic acid</li> <li>Octanoic acid</li> <li>2-Isopropenyl-5-methyl-5-vinyltetrahydrofuran</li> <li>Hexanoic acid</li> <li>2-Ethylhexanoic acid</li> <li>Neryl oxide</li> <li>1,2,3-Propanetriol,1,4-diacetate</li> <li>cis-3,7-Dimethyl-1,3,6-Octatriene</li> <li>1,3,6-Octatriene,3,7-dimet</li> <li>4-chlorobutanoic acid</li> <li>Vitispirane</li> <li>2,6,6-trimethyl-2-ethenyltetrahydropyran</li> <li>p-Cymene</li> </ul>

Table 2 Components in each identified functional group (grape products)

components type	imported straight red grape juice	imported straight white grape juice		
	v	vi	vii	viii
alcohol	<ul style="list-style-type: none"> <li>Phenethyl alcohol</li> <li>Benzyl alcohol</li> <li>NEROL</li> <li>3-Methyl-1-butanol</li> <li>DL-2-Methyl-1-butanol</li> <li>6-Ethynyl-2,2,6-trimethylhexan-3-ol</li> <li>3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>1,5,7-Octatrien-3-ol</li> <li>1-Octen-3-ol</li> <li>(1S,2R,4R)-1,3,3-trimethylbornan-2-ol</li> <li>2,3-Butanediol</li> <li>4-(1-Methylethyl)benzyl alcohol</li> <li>2-Methyl-6-methylene-7-octen-2-ol</li> <li>2-Heptanol</li> <li>Terpinen-4-ol</li> <li>Glycerol</li> <li>2,6-dimethyl-5,7-octadien-2-ol</li> <li>Linalool oxide furanoid</li> <li>1-Pentanol</li> <li>Linalool</li> <li>Leaf alcohol</li> <li>trans-3-Hexen-1-ol</li> <li>2,4-Di-tert-butylphenol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Phenethyl alcohol</li> <li>1-Pentanol, 3-ethyl-4-methyl-, (3S)</li> <li>Benzyl alcohol</li> <li>2-Ethylhexan-1-ol</li> <li>1-Hexanol</li> <li>1-Heptanol</li> <li>1-Dodecanol</li> <li>3-Methyl-1-butanol</li> <li>2,6-tert-Butyl-4-methylphenol</li> <li>DL-2-Methyl-1-butanol</li> <li>1-Nonanol</li> <li>3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>(Z)-2-Octen-1-ol</li> <li>1,5,7-Octatrien-3-ol</li> <li>1-Octen-3-ol</li> <li>(1S,2R,4R)-1,3,3-trimethylbornan-2-ol</li> <li>Glycerol</li> <li>2-propylpentan-1-ol</li> <li>Linalool oxide furanoid</li> <li>Hexanol</li> <li>2,4,4-Trimethyl-1,3-pentenediol 1-isobutyrate</li> <li>cis-2-Hexenol</li> <li>trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>Leaf alcohol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>cis-α,α,5-Trimethyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-methanol</li> <li>Phenethyl alcohol</li> <li>2-Propyl-1-heptanol</li> <li>Benzyl alcohol</li> <li>2-Ethylhexan-1-ol</li> <li>1-Hexanol</li> <li>3-Methyl-1-butanol</li> <li>DL-2-Methyl-1-butanol</li> <li>cis-2-Penten-1-ol</li> <li>3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>1,5,7-Octatrien-3-ol</li> <li>(1S,2R,4R)-1,3,3-trimethylbornan-2-ol</li> <li>2,3-Butanediol</li> <li>Tetrahydrofuran-2-ol</li> <li>Terpinen-4-ol</li> <li>Glycerol</li> <li>2-propylpentan-1-ol</li> <li>Linalool oxide furanoid</li> <li>Hexanol</li> <li>1-Pentanol</li> <li>cis-2-Hexenol</li> <li>trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>Leaf alcohol</li> <li>trans-3-Hexen-1-ol</li> <li>2,4-Di-tert-butylphenol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Phenethyl alcohol</li> <li>2-Propyl-1-heptanol</li> <li>Benzyl alcohol</li> <li>2-Ethylhexan-1-ol</li> <li>1-Hexanol</li> <li>3-Methyl-1-butanol</li> <li>DL-2-Methyl-1-butanol</li> <li>cis-2-Penten-1-ol</li> <li>3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>1,5,7-Octatrien-3-ol</li> <li>(1S,2R,4R)-1,3,3-trimethylbornan-2-ol</li> <li>2,3-Butanediol</li> <li>Tetrahydrofuran-2-ol</li> <li>Terpinen-4-ol</li> <li>Glycerol</li> <li>2-propylpentan-1-ol</li> <li>Linalool oxide furanoid</li> <li>Hexanol</li> <li>1-Pentanol</li> <li>cis-2-Hexenol</li> <li>trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>Leaf alcohol</li> <li>trans-3-Hexen-1-ol</li> <li>2,4-Di-tert-butylphenol</li> </ul>
ester	<ul style="list-style-type: none"> <li>Benzaldehyde</li> <li>Phenethyl acetate</li> <li>Ethyl butyrate</li> <li>Ethyl Hexanoate</li> <li>Isomyl acetate</li> <li>6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-propionate</li> <li>Ethyl lactate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Benzaldehyde</li> <li>hex-2-enyl acetate</li> <li>Hexyl acetate</li> <li>6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-propionate</li> <li>Bisobutyric acid 2,4,4-trimethylpentane-1,3-diol ester</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Benzaldehyde</li> <li>Ethyl lactate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Benzaldehyde</li> <li>6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-propionate</li> <li>1-Ethyl Lactate</li> <li>Bisobutyric acid 2,4,4-trimethylpentane-1,3-diol ester</li> <li>Ethyl lactate</li> </ul>
aldehyde	<ul style="list-style-type: none"> <li>Furfural</li> <li>Furfural</li> <li>Phenylacetaldehyde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Furfural</li> <li>Phenylacetaldehyde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Furfural</li> <li>Phenylacetaldehyde</li> <li>Nonanal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Furfural</li> <li>Phenylacetaldehyde</li> <li>Nonanal</li> <li>hex-2-enal</li> </ul>
ketone	<ul style="list-style-type: none"> <li>γ-Nonalactone</li> <li>2-Heptanone</li> <li>6-Methyl-5-hepten-2-one</li> <li>Damascenone</li> <li>Tolylene-2,4-diisocyanate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>6-Hexanclactam</li> <li>3,4-Dihydro-β-ionone</li> <li>Damascenone</li> <li>3,3,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-one</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>6-Hexanclactam</li> <li>Damascenone</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>6-Hexanclactam</li> <li>Damascenone</li> <li>γ-Butyrolactone</li> </ul>
other	<ul style="list-style-type: none"> <li>Heptanoic acid</li> <li>Nonanoic acid</li> <li>Octanoic acid</li> <li>2-Isopropenyl-5-methyl-5-vinyltetrahydrofuran</li> <li>Hexanoic acid</li> <li>2-Ethylhexanoic acid</li> <li>Neryl oxide</li> <li>1,3,6-Octatriene,3,7-dimet</li> <li>1,4-Cineole</li> <li>delta-2-Carene</li> <li>isoterpinene</li> <li>Vitispirane</li> <li>2,6,6-trimethyl-2-ethenyltetrahydropyran</li> <li>tetrahydro-2,2-dimethyl-5-(1-methyl-1-propenyl)-furan</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Heptanoic acid</li> <li>Nonanoic acid</li> <li>Octanoic acid</li> <li>Hexanoic acid</li> <li>2-Ethylhexanoic acid</li> <li>Neryl oxide</li> <li>1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene</li> <li>1,4,5-trimethyl-5,6-dihydronaphthalene</li> <li>Octadecane</li> <li>Vitispirane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nonanoic acid</li> <li>Octanoic acid</li> <li>2-Ethylhexanoic acid</li> <li>Decanoic acid</li> <li>4-chlorobutanoic acid</li> <li>Vitispirane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nonanoic acid</li> <li>Octanoic acid</li> <li>Hexanoic acid</li> <li>Decanoic acid</li> <li>Octadecane</li> <li>Vitispirane</li> </ul>

Table 3-1 Components in each identified functional group (grape products)

components type	imported straight white grape juice	raw red grapes	raw white grapes	syrup
	ix	x	xi	xii
alcohol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phenethyl alcohol</li> <li>• 2-Propyl-1-heptanol</li> <li>• 2-Ethylhexan-1-ol</li> <li>• 1-Hexanol</li> <li>• 1-Heptanol</li> <li>• 3-Methyl-1-butanol</li> <li>• DL-2-Methyl-1-butanol</li> <li>• Hotrienol</li> <li>• 3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>• (Z)-2-Octen-1-ol</li> <li>• 1,5,7-Octatrien-3-ol</li> <li>• 1-Octen-3-ol</li> <li>• 1-Hydroxy-2-methyl-5-isopropylbenzene</li> <li>• Terpinen-4-ol</li> <li>• Linalool oxide furanoid</li> <li>• 2,4,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 1-isobutyrate</li> <li>• cis-2-Hexenol</li> <li>• trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>• Leaf alcohol</li> <li>• trans-3-Hexan-1-ol</li> <li>• 2,4-Di-tert-butylphenol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 3-Methyl-1-butanol</li> <li>• 1-Pentanol</li> <li>• 3-Methyl-2-buten-1-ol</li> <li>• 2,3-Butanediol</li> <li>• Hexanal</li> <li>• trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>• 3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>• 1-Octen-3-ol</li> <li>• 2,5-dimethyl 4-methoxy furan-3-one</li> <li>• (Z)-2-Octen-1-ol</li> <li>• Phenethyl alcohol</li> <li>• 3-Methyl-1-butanol</li> <li>• 1-Pentanol</li> <li>• 3-Methyl-2-buten-1-ol</li> <li>• 2,3-Butanediol</li> <li>• Hexanal</li> <li>• trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>• 3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>• 1-Octen-3-ol</li> <li>• 2,5-dimethyl 4-methoxy furan-3-one</li> <li>• (Z)-2-Octen-1-ol</li> <li>• Phenethyl alcohol</li> <li>• 1-Pentanol</li> <li>• Hexanal</li> <li>• trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>• 3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>• 1-Octen-3-ol</li> <li>• (Z)-2-Octen-1-ol</li> <li>• 1-Octanol</li> <li>• Phenethyl alcohol</li> <li>• Terpinen-4-ol</li> <li>• 3,7-Dimethyl-6-octen-4-ol</li> <li>• 2,4-Di-tert-butylphenol</li> <li>• 3-Methyl-1-butanol</li> <li>• 1-Pentanol</li> <li>• Leaf alcohol</li> <li>• trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>• 3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>• (+)-5-methyl-2-hexanol</li> <li>• 1-Heptanol</li> <li>• 1-Octen-3-ol</li> <li>• 2-Octanol</li> <li>• (Z)-2-Octen-1-ol</li> <li>• 2-Nonanol</li> <li>• Phenethyl alcohol</li> <li>• Terpinen-4-ol</li> <li>• 2,4-Di-tert-butylphenol</li> <li>• 3-Methyl-1-butanol</li> <li>• 2,3-Butanediol</li> <li>• 3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>• 1-Heptanol</li> <li>• (Z)-2-Octen-1-ol</li> <li>• 2-Nonanol</li> <li>• Phenethyl alcohol</li> <li>• 2,4-Di-tert-butylphenol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 6-Hepten-1-ol</li> <li>• Phenethyl alcohol</li> <li>• Geraniol</li> <li>• NEROL</li> <li>• trans-2-Octen-1-ol</li> <li>• 3-methyl-1-pentanol, (±)</li> <li>• 1,5,7-Octatrien-3-ol</li> <li>• 1-Octen-3-ol</li> <li>• Linalool oxide furanoid</li> <li>• Hexanal</li> <li>• 1-Pentanol</li> <li>• Linalool</li> <li>• cis-2-Hexenol</li> <li>• trans-2-Hexen-1-ol</li> <li>• 2,4-Di-tert-butylphenol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-Ethylhexan-1-ol</li> <li>• Diethylene Glycol Monoethyl Ether</li> <li>• 1-Dodecanol</li> </ul>

Table 3-2 Components in each identified functional group (grape products)

components type	imported straight white grape juice ix	raw red grapes x	raw white grapes xi	syrup xii
ester	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Benzaldehyde</li> <li>• Ethyl phenylacetate</li> <li>• Phenethyl acetate</li> <li>• 6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-propionate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ethyl 2-butenate</li> <li>• Ethyl 3-hydroxybutyrate</li> <li>• Benzaldehyde</li> <li>• Ethyl Hexanoate</li> <li>• Methyl salicylate</li> <li>• Ethyl phenylacetate</li> <li>• Phenethyl acetate</li> <li>• Ethyl 3-hydroxybutyrate</li> <li>• Benzaldehyde</li> <li>• Ethyl Hexanoate</li> <li>• Methyl salicylate</li> <li>• Ethyl phenylacetate</li> <li>• Phenethyl acetate</li> <li>• Benzaldehyde</li> <li>• Ethyl Hexanoate</li> <li>• Methyl salicylate</li> <li>• Ethyl phenylacetate</li> <li>• Phenethyl acetate</li> <li>• Ethyl 2-hydroxybenzoate</li> <li>• Ethyl caprate</li> <li>• ethyl (2E,4E)-2,4-decadienoate</li> <li>• Ethyl 2-butenate</li> <li>• Ethyl 3-hydroxybutyrate</li> <li>• Benzaldehyde</li> <li>• Hexyl acetate</li> <li>• hex-2-enyl acetate</li> <li>• Phenethyl acetate</li> <li>• Ethyl 3-hydroxybutyrate</li> <li>• Benzaldehyde</li> <li>• Ethyl phenylacetate</li> <li>• Phenethyl acetate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Benzaldehyde</li> <li>• hex-2-enyl acetate</li> <li>• 6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-propionate</li> </ul>	
aldehyde	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Furfural</li> <li>• Phenylacetaldehyde</li> <li>• hex-2-enal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• hex-2-enal</li> <li>• 2-Heptenal</li> <li>• Phenylacetaldehyde</li> <li>• hex-2-enal</li> <li>• 2-Heptenal</li> <li>• Phenylacetaldehyde</li> <li>• hex-2-enal</li> <li>• 2-Heptenal</li> <li>• Phenylacetaldehyde</li> <li>• Nonanal</li> <li>• Decyl aldehyde</li> <li>• 3-Heptylacrolein</li> <li>• 2-Undecenal</li> <li>• hex-2-enal</li> <li>• Phenylacetaldehyde</li> <li>• Phenylacetaldehyde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• trans,trans-2,4-Heptadienal</li> <li>• Decyl aldehyde</li> <li>• Phenylacetaldehyde</li> <li>• oct-2-enal</li> <li>• 2-Undecenal</li> <li>• trans,trans-2,4-Decadien-1-al</li> <li>• 3-Heptylacrolein</li> <li>• hex-2-enal</li> <li>• 2-Heptenal</li> <li>• trans,trans-2,4-Nonadienal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Furfural</li> <li>• Nonanal</li> </ul>
ketone	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 7-Nonalactone</li> <li>• 6-Hexanelactam</li> <li>• Damascenone</li> <li>• 1-Octen-3-one</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Damascenone</li> <li>• 6-Hexanelactam</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 6-Methyl-5-hepten-2-one</li> <li>• 3-Octen-2-one</li> <li>• 2-Methyl-1-penten-3-one</li> <li>• trans-3,trans-5-octadien-2-one</li> <li>• 2,6-Dimethyl-2,6-undecadien-10-one</li> <li>• (Z)-6,10-Dimethylundeca-5,9-dien-2-one</li> <li>• 1-Octen-3-one</li> </ul>	
other	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Heptanoic acid</li> <li>• Nonanoic acid</li> <li>• Octanoic acid</li> <li>• Hexanoic acid</li> <li>• Neryl oxide</li> <li>• 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene</li> <li>• Decanoic acid</li> <li>• Isovaleric acid</li> <li>• 4-chlorobutanoic acid</li> <li>• Vitispirane</li> <li>• 2,6,6-trimethyl-2-ethenyltetrahydropyran</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolane</li> <li>• 2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolane</li> <li>• DL-Limonene</li> <li>• Octadecane</li> <li>• heptadecane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-Octene, 2-methyl-6-methylene-</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toluene</li> <li>• Pyridine</li> <li>• Nonanoic acid</li> <li>• Octanoic acid</li> <li>• Hexanoic acid</li> <li>• 2-Ethylhexanoic acid</li> </ul>

Table 4 Components in each identified functional group (date palm products)

components type	imported date palm juice	imported date palm syrup
	xiv	xv
alcohol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-Ethylhexanol</li> <li>• Diethylene Glycol Monoethyl Ether</li> <li>• 1-Dodecanol</li> <li>• 1-Tridecanol</li> <li>• 2,3-Butanediol</li> <li>• <math>\alpha</math>-Hydroxytetrahydrofuran</li> <li>• Furfuryl alcohol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (<math>\pm</math>)-<math>\alpha,\alpha,4</math>-trimethylcyclohex-3-ene-1-methanol</li> <li>• Phenethyl alcohol</li> <li>• 2-Ethylhexanol</li> <li>• Diethylene Glycol Monoethyl Ether</li> <li>• 1-Dodecanol</li> <li>• 3-Methyl-1-butanol</li> <li>• 2,3-Butanediol</li> <li>• <math>\alpha</math>-Hydroxytetrahydrofuran</li> <li>• Glycerol</li> <li>• 2-propylpentan-1-ol</li> <li>• cis-Linalool oxide</li> <li>• 2,4-Di-tert-butylphenol</li> <li>• Furfuryl alcohol</li> </ul>
ester	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diisobutyl phthalate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-Butoxyethyl acetate</li> <li>• 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-, propanoate</li> <li>• Methyl 2-furanoate</li> <li>• Ammonium acetate</li> <li>• Diisobutyl phthalate</li> </ul>
aldehyde	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Furfural</li> <li>• Decyl aldehyde</li> <li>• Safranal</li> <li>• Phenylacetaldehyde</li> <li>• 1-Nonanal</li> <li>• 1-Ethyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde</li> <li>• 5-Methyl furfural</li> <li>• 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Furfural</li> <li>• Decyl aldehyde</li> <li>• 1-Nonanal</li> <li>• 1-tetradecylaldehyde</li> <li>• 5-Methyl furfural</li> <li>• 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde</li> <li>• Hexanal</li> </ul>
ketone	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-Acetyl pyrrole</li> <li>• 2-Acetylfuran</li> <li>• 2-Furylhydroxymethylketone</li> <li>• Damascenone</li> <li>• 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-one</li> <li>• Solerone</li> <li>• 2-Methyltetrahydrofuran-3-one</li> <li>• Ethyl 2-furyl ketone</li> <li>• Isophorone</li> <li>• 2-cyclopenten-1,4-dione</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-Acetylfuran</li> <li>• <math>\alpha</math>-Angelica lactone</li> </ul>
other	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nonanoic acid</li> <li>• Octanoic acid</li> <li>• 2-Ethylhexanoic acid</li> <li>• 2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolane</li> <li>• Decanoic acid</li> <li>• Benzoic acid</li> <li>• 2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nonanoic acid</li> <li>• Octanoic acid</li> <li>• 2-Ethylhexanoic acid</li> <li>• 2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolane</li> <li>• Decanoic acid</li> <li>• Benzoic acid</li> </ul>

Table 5 Percentage of each fiber detected

chemical name	fiber				
	PDMS	DVB/PDMS	CAR/PDMS	Acrylate	DVB/CAR/PDMS
3-methyl-1-pentanol	91%	55%	91%	100%	55%
benzaldehyde	73%	100%	91%	64%	100%
phenylacetaldehyde	45%	100%	45%	9%	100%
2-phenylethyl alcohol	91%	91%	91%	100%	82%
2,4-di-tert-butylphenol	64%	0%	82%	100%	0%

### 3.2.3 なつめやし加工品中の揮発性成分の確認

「なつめやしジュース」で検出されたが、「なつめやし由来の糖水」で検出されなかった揮発性成分を 13 種類確認した。アルコールは 1 種類、アルデヒドは 3 種類、ケトン は 9 種類を確認した。このほかに、「なつめやしジュース」と「なつめやし由来の糖水」間で共通して検出された成分は 20 種類あり、「なつめやし由来の糖水」には検出されたが、「なつめやしジュース」には検出されなかった成分を 14 種類確認した。

「なつめやしジュース」と「なつめやし由来の糖水」の揮発性成分の差異は、なつめやしから加工品への製造過程で特定の揮発性成分がなくなった可能性がある。また、原料のなつめやしの品種や成熟状態がジュースと糖水で異なることによって生じた可能性も考えられる。

なつめやし加工品については、「なつめやしジュース」で検出されたが、「なつめやし由来の糖水」で検出されなかった 13 種類の揮発性成分を確認することで、なつめやしの果汁の特性の有無を分類する判断材料となる可能性がある。

### 3.2.4 SPME ファイバーの検討

糖水を除く、「生鮮のぶどう」及び「ぶどうジュース」の 11 試料に共通して含有することを確認した 5 つの成分について、各ファイバーの検出率を Table 5 に示す。ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドの 2 成分については、DVB/PDMS ファイバーと DVB/CAR/PDMS ファイバーにより 11 試料全てで検出されており、3-メチル-1-ペンタノール、2-フェニルエチルアルコール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノールの 3 成分については、Acrylate ファイバーにより 11 試料全てで検出されている。よって、今回使用した試料間において、5 成分の含有を分析するには、「DVB/PDMS ファイバー及び Acrylate ファイバーの組み合わせ」若しくは「DVB/CAR/PDMS ファイバー及び Acrylate ファイバーの組み合わせ」が適していると考えられる。

「なつめやしジュース」と「なつめやし由来の糖水」で差異が

確認できた 13 種類の成分について、各ファイバーの検出率を Table 6 に示す。最も検出率が高いのは Acrylate ファイバーであり、13 種類の成分をすべて確認するには「DVB/PDMS ファイバー、Acrylate ファイバー及び DVB/CAR/PDMS ファイバー」を使用するのが適していると考えられる。

## 4. 要 約

本研究では、HS-SPME 法及び GC-MS 法を用いて、「生鮮のぶどう」、「ぶどうジュース」及び「ぶどう由来の糖水」並びに「なつめやしジュース」及び「なつめやし由来の糖水」の香気成分を測定し、ジュースと糖水の判別が可能かどうか検討した。

ぶどう加工品については、5 種類 (3-メチル-1-ペンタノール、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、2-フェニルエチルアルコール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール) の揮発性成分が、ジュースでは確認されたが糖水では確認されなかった。

なつめやし加工品については、13 種類 (2-アセチルピロール、1-トリデカノール、サフラナール、フェニルアセトアルデヒド、2-フリル (ヒドロキシメチル) ケトン、1-エチル-1H-ピロール-2-カルボアルデヒド、ダマセノン、2,3-ジヒドロ-3,5-ジヒドロキシ-6-メチル-4H-ピラン-4-オン、ソレロン、2-メチルテトラヒドロフラン-3-オン、エチル (2-フリル) ケトン、イソホロン、2-シクロペンテン-1,4-ジオン) の揮発性成分が、ジュースでは確認されたが糖水では確認されなかった。

上記の結果から、ぶどう加工品については、5 種類の成分を確認し、なつめやし加工品については、13 種類の成分を確認することが、ジュースと糖水を関税分類するための判断材料の一つとなる可能性が示唆された。

Table 6 Percentage of detections for each component

chemical name	fiber				
	PDMS	DVB/PDMS	CAR/PDMS	Acrylate	DVB/CAR/PDMS
• 2-Acetyl pyrrole	0%	100%	100%	100%	100%
• 1-Tridecanol	0%	100%	0%	0%	0%
• Safranal	0%	0%	100%	100%	0%
• Phenylacetaldehyde	0%	0%	100%	100%	100%
• 2-Furylhydroxymethylketone	0%	0%	0%	0%	100%
• 1-Ethyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde	0%	0%	0%	100%	0%
• Damascenone	0%	0%	100%	100%	0%
• 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-one	0%	100%	0%	0%	0%
• Solerone	0%	0%	100%	100%	100%
• 2-Methyltetrahydrofuran-3-one	0%	0%	100%	100%	100%
• Ethyl 2-furyl ketone	0%	0%	100%	100%	0%
• Isophorone	0%	0%	0%	100%	0%
• 2-cyclopenten-1,4-dione	0%	0%	0%	100%	0%
Percentage of fibers detected for each component	0%	23%	54%	77%	38%



## 文 献

- 1) 南館 正知, 宮下 広海, 松澤 昌夫, 今井 真矢 : 関税中央分析所報, **60**, 43, (2020).
- 2) 太田 英明, 殿原 慶三, 與座 宏一, 野方 洋一 : 日本食品工業学会誌, **39**, No.12, 1105 (1992).
- 3) 社団法人 日本果汁協会 : “最新 果汁・果実飲料辞典”, P.147 (1997), (朝倉書店).
- 4) 太田 英明, 筏島 豊 : 日本食品工業学会誌, **29**, No.2, 93 (1982).
- 5) 松下 聿宏, 渡辺 純哉 : 日本イオン交換学会誌, **13**, No.2, 53 (2002).
- 6) 平野 健, 安原 正幸, 岡本 五郎 : 岡山大農学報, **83**, 1 (1994).
- 7) El Arem Amira a, Flamini Guido b, Saa Emna Behija a, Issaoui Manel c, Zayene Nesrine a, Ferchichi Ali d, Hammami Mohamed c, Helal Ahmed Nouredine a, Achour Lot : *Food Chemistry*, 127(2011).