

ノート

プルーンの香気成分

猪 間 進, 出来 三 男, 早 野 弘 道*

Analysis of Aroma Extracted from Prune

Susumu INOMA, Mitsuo DEKI and Hiromichi HAYANO*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

Aroma extracted from prune following procedure was investigated, Aroma was extracted and fractionated from distillate obtained by steam distillation of dry prune, prune extract or prune juice, and extracted solution obtained by extraction with ethanol from dry prune. The determination and identification were performed by gas chromatography (GC) and gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS).

Aroma rich fraction was neutral and acidic. That main components were furfural, furfural derivative, benzaldehyde, aromatic aldehyde, fatty acid, fatty acid methyl ester and higher hydrocarbon. The components characterized of prune were not detected in aroma extracted from prune.

1 緒 言

スモモは、バラ科サクラ属 (Rosaceae Prunus) に属する植物で、欧州系、東洋系、北米系の 3 系統がある。果実は完全に熟すと甘くなるが、酸味が強いところから酸桃 (スモモ) と言われた。欧州系 (Prunus Domestica Lindley) は、乾果を中心とした加工用が主で、生食用は少ない。これに対して東洋系の日本スモモ (Prunus Salicina Lindley) は生食用として優れた品種で、そのほとんどは生食され加工用は少ない。北米系 (Prunus Americana Marsh) は、品質において劣っている。

欧州系 (西洋スモモ) は、プラム (Plum) と呼ば

れている (近年、日本スモモもプラムと呼ばれるようになってきた)。プラムの乾燥した果実のことを、プルーン (Prune) と言う。種子を除かなくても醗酵せずに乾果になるのは西洋スモモに限られている。プルーンは、アメリカのカリフォルニアで世界の 70% 程度が生産されているが、これはフランスからの移民が欧州系の D'Agen 種を移植したことによる。プルーンはミラクルフルーツとして欧米ではふるくから親しまれており、パイ、ジャム、シチュー、缶詰、果実酒、ジュースなど料理用、製菓用として一般的に利用されている。日本では、ミネラル、ビタミンを多く含む便秘、貧血等により健康食品のイメージが強い。昨今の健康食品嗜好を反映し、その消費は伸びている。消費

*大蔵省税関中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

量の伸びに伴い利用方法も多様化し、それに応じてその輸入形態にも変化が生じてきている。日本の年間輸入量は約 1 万トンで、主にアメリカから輸入している。従来は乾果がほとんどであったが、最近はエキ스가半数を占めている。また、プルーンジュース、缶詰等の調製食料品、プルーン精油レジノイド、調製プルーン香料としても輸入されてきている。これらは、それぞれ税番、税率が異なり、それを決めるためには分析を必要とするものもある。たとえば、エキス、香料では、植物性エキスとして税番 13. 02、果実の調製品として税番 20. 08、精油として税番 33. 01、香気性物質の混合物として税番 33. 02 等に分類することが考えられ、この分類を決めるためには、プルーンの組成が明らかにされている必要がある。果実の香気成分については多くの研究がなされている。日本スモモについては主要な生産地である山梨県において、プラム及びプラムジュースについては欧米において研究が進んでいるが、プルーンについての研究文献についてはあまり見当たらない。それで、ここではプルーン乾果、プルーンエキス、プルーンジュースを水蒸気蒸留したその留出液及びプルーン乾果をエタノール抽出したものから香気性物質を抽出分画し、ガスクロマトグラフィー（以下「GC」という。）及びガスクロマトグラフィーを直結した質量分析計（以下「GC-MS」という。）によって分離同定し、プルーンの香気性物質について検討したので報告する。

2 実験方法

2. 1 試料

実験に使用した試料は、合成保存料等が入っていないことを確認した市販のものを使用した（カリフォルニア産 D' Agen 種種ぬきソフトタイププルーン乾果、エキス、ジュース。商標：SUN - MAID）。

2. 2 GC の条件

装置：島津 GC-7AG. FID 検出。

カラム：PEG - 20MP 5% をコートした Uniport HT80 - 100mesh を充てんした 3mm × 200cm のガラスカラム

カラム温度：50 ~ 240 4 / min 昇温

注入口温度：280

キャリアーガス：He (50ml / min)

2. 3 GC - MS の条件

装置：日立 M - 80 B 型二重収束質量分析計

カラム：PEG - HT 5% をコートした Uniport HT60 - 80mesh を充てんした 3mm × 200cm のガラスカラム

カラム温度：50 ~ 240 4 / min 昇温

注入口温度：280

キャリアーガス：He (20ml / min)

イオン電圧：70ev イオン化室温度：160

2. 4 香気性物質の捕集

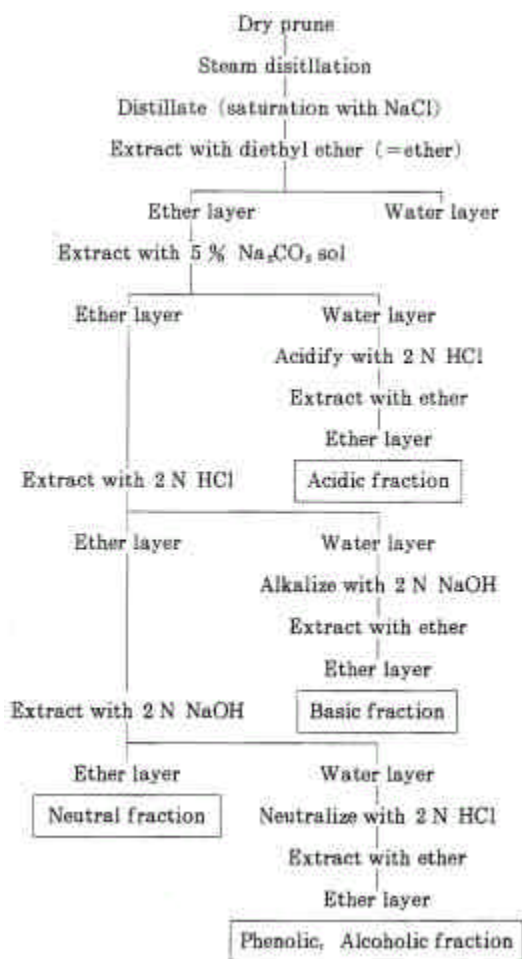


Fig. 1 Schema of procedure of extraction and fractionation of aroma from distillate obtained by steam distillation of dry prune

水蒸気蒸留法（ブルーン乾果）

ミキサーにかけて破碎したブルーン乾果約 330g を三ツ口フラスコにとり、常圧で留出液（氷水で冷却）が約 1700ml となるまで水蒸気蒸留を行った。留出液は塩化ナトリウムを飽和させ一夜塩析を行ったのち、分液ロートを用いてエーテルで香気性物質を抽出した（50ml ずつのエーテルで 3 回抽出）。

このエーテル抽出液から Fig. 1 に従って香気性物質を、中性、酸性、塩基性、フェノール・アルコール性画分に分画抽出した。

エタノール抽出法（ブルーン乾果）

ミキサーにかけて破碎したブルーン乾果約 160g を三角フラスコにとり、80%エタノールまたは 50%エタノールを各 600ml ずつ加え、一夜放置したのち遠心分離した。上澄液は、エーテルを加えた際に分層するようにアルコール濃度が約 20% になるように希釈した後、Fig. 2 に従って香気性物質を中性、酸性、塩基性、フェノール・アルコール性画分に分画抽出した。

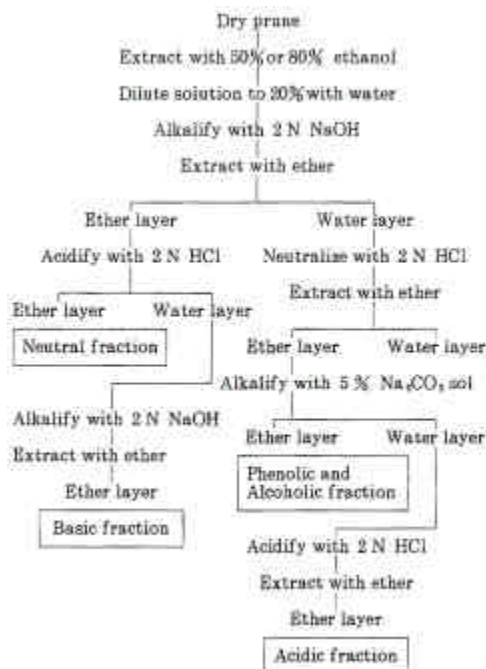


Fig. 2 Schema of procedure of extraction and fractionation of aroma from extracted solution obtained by extraction with ethanol of dry prune

ブルーンエキス

ブルーンエキス約 90g を三ツ口フラスコにとり、常圧で留出液（氷水で冷却）が約 800ml となるまで水蒸気蒸留を行った。留出液は塩化ナトリウムを飽和させ一夜塩析を行ったのち、分液ロートを用いてエーテルで香気性物質を抽出した（50ml ずつのエーテルで 4 回抽出）。

水蒸気蒸留されない成分の確認のため、水蒸気蒸留残液に塩化ナトリウムを飽和させ一夜塩析を行ったのち、分液ロートを用いてエーテルで香気性物質を抽出した（50ml ずつのエーテルで 4 回抽出）。

ブルーンジュース

ブルーンジュース約 190g を三ツ口フラスコにとり、常圧で留出液（氷水で冷却）が約 700ml となるまで水蒸気蒸留を行った。留出液は塩化ナトリウムを飽和させ一夜塩析を行ったのち、分液ロートを用いてエーテルで香気性物質を抽出した（50ml ずつのエーテルで 3 回抽出）。

分画及び抽出した各エーテル層からのエーテルの除去

分画及び抽出した各エーテル層は、無水硫酸ナトリウムを加えて 4 時間以上乾燥したのち、29℃、-20cmHg の減圧でロータリーエバポレーターを用いて大部分のエーテルを除去し、残りのエーテルは室内に放置して自然に揮発させた。終点は、重量変化、温水につけた時のゆらぎ現象、エーテル臭の官能試験によった。

香気性物質の分離と同定

得られた香気性物質のうち酸性画分についてはジアゾメタンによりメチルエステル化したのち、他の画分及び分画しないものはそのまま GC により分離し、ガスクロマトグラムにおける主要成分について GC-MS により同定を行った。

3 結 果

3.1 収 率

各画分の収率は Table. 1 に示すとおりで、予想より低かった。

Table.1 Yield

Unit : %

Class	Yield	Fractionation			
		Neutral	Acidic	Phenol ic. Alc oholic	Basic
A	0.0103	0.0075	0.0017	0.0003	0.0009
B	0.252	0.14	0.04	0.063	0.01
C	0.258	0.21	0.008	0.027	0.015
D	0.0087				
E	0.022				
F	0.0024				

A : Extract of steam distillation of dry prune

B : Extract with 80% ethanol of dry prune

C : Extract with 50% ethanol of dry prune

D : Extract of steam distillation of prune extract

E : Extract of steam distillation residue of prune extract

F : Extract of steam distillation of prune juice

3. 2 乾果の水蒸気蒸留物の分離及び同定

中性画分の分離及び同定

中性画分は、甘い芳香のする黄色の液体で、冷却すると固化する。GC により分離すると、多くの成分が検出される(Fig. 3)。その主なピークについて、GC-MS により成分の同定を行った。

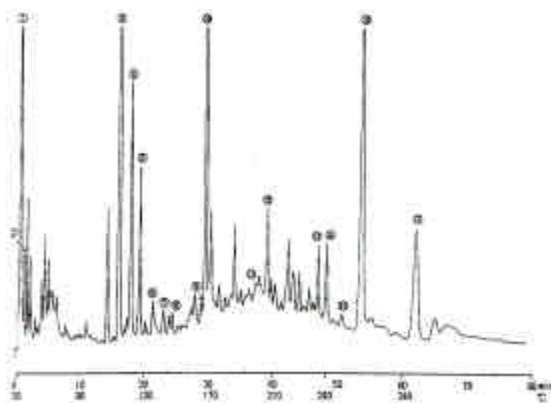


Fig. 3 Neutral fraction of extract of steam distillation of dry prune

最多成分であるピークは、その開裂パターンから、furfural と同定した。同様に、ピーク , , , , , , , 及び は、それぞれ benzaldehyde , 5 - methylfurfural , benzylaldehyde , - terpineol , 2 - phenyl ethanol , methyl hexadecanoate , dihydroactinolide , n - nonacosane と同定した。

なお、ピーク は GC 注入時の溶媒のエーテル、ピーク は抽出溶媒のエーテル中の酸化防止剤、ピーク 及び は水蒸気蒸留の際に使用したシリコンチューブ中の可塑剤である。

酸性画分の分離及び同定

酸性画分をジアゾメタンでメチルエステル化したものは甘い芳香のする山吹色の液体で、GC により分離すると、多くの成分が検出される (Fig. 4)。その主なピークについて、GC - MS により成分の同定を行うと、ピーク , , , , , , , 及び は、それぞれ C₆ , C₈ , C₉ , C₁₂ , C₁₄ , C₁₆ , C₁₈ 脂肪酸のメチルエステル、ピーク 及び はリノール酸、リノレン酸のメチルエステル、ピーク は methyl benzoate , ピーク は methyl cinnamate (C₁₄ と未分離) と判明した。

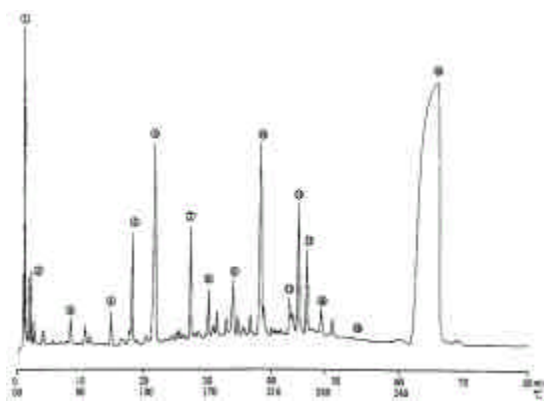


Fig. 4 Acidic fraction of extract of steam distillation of dry prune

これらのことから、酸性成分は高級脂肪酸、benzoic acid 等からなることがわかった。

なお、ピーク は GC 注入時の溶媒のエーテル、ピーク は抽出溶媒のエーテル中の酸化防止剤、ピーク 及び は水蒸気蒸留の際に使用したシリコンチューブ及びジアゾメタンの栓に使用したシリコンゴム中の可

塑剤である。

塩基性及びフェノール性画分の分離及び同定

塩基性及びフェノール性画分は無臭の山吹色の液体で、GC により分離したが香気性物質と考えられるピークは検出されなかった。

3.3 乾果のエタノール抽出物の分離及び同定

抽出に用いたエタノール濃度（80%または50%）による差はほとんど認められなかった。

中性画分の分離及び同定

中性画分は甘い芳香のするレモン色の液体で、GC により分離したが、数個の成分が検出されるのみである (Fig. 5)。GC - MS により、ピーク 1 は, ethyl hexadecanoate, ピーク 2 は, methyl nonadecadienoate と同定された。

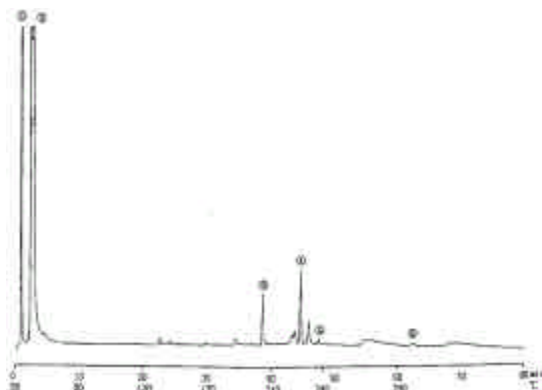


Fig. 5 Neutral fraction of extract with ethanol of dry prune

なお、ピーク 1 は GC 注入時の溶媒のエーテル、ピーク 2 は抽出に用いたエタノール、ピーク 3 は抽出溶媒のエーテル中の酸化防止剤、ピーク 4 は栓に使用したシリコンゴム中の可塑剤である。

酸性画分の分離及び同定

酸性画分をジアゾメタンでメチルエステル化したものは甘い芳香のする濃こげ茶色の液体で、GC により分離すると、多くの成分が検出される (Fig. 6)。その主なピークについて、GC - MS により成分の同定を行うと、ピーク 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100 は methyl benzoate, methyl hexadecanoate, methyl octadecanoate, methyl linoleate, methyl linolenate と判明した。こ

れらのことから、酸性成分は乾果の水蒸気蒸留の場合と同じく高級脂肪酸, benzoic acid 等からなることがわかった。

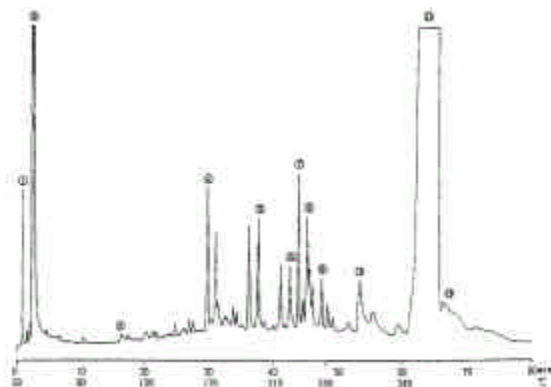


Fig. 6 Acidic fraction of extract with ethanol of dry prune

なお、ピーク 1 は GC 注入時の溶媒のエーテル、ピーク 2 は抽出に用いたエタノール、ピーク 3 は抽出溶媒のエーテル中の酸化防止剤、ピーク 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 はジアゾメタンの栓に使用したシリコンゴム中の可塑剤である。

塩基性及びフェノール性画分の分離及び同定

塩基性及びフェノール性画分は無臭の山吹色の液体で、GC により分離したが香気性物質と考えられるピークは検出されなかった。

3.4 エキスの水蒸気蒸留物の分離及び同定

エキスの水蒸気蒸留物は、甘い芳香のする黄色の液体で、GC により分離すると、多くの成分が検出され

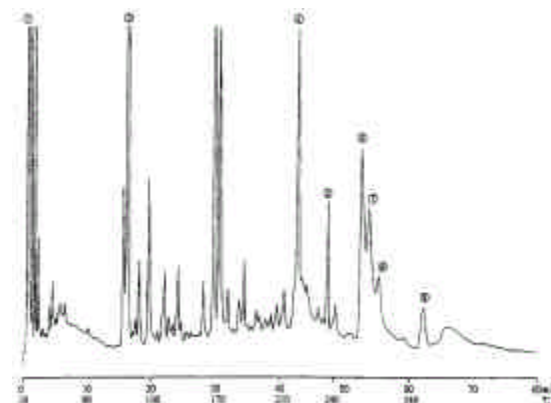


Fig. 7 Extract of steam distillation of prune extract

る (Fig. 7)。GC - MS により、その主なピークであるピーク , 及び ~ は, furfural, hydroxy methyl furfural, nonacosane と判明した。

なお、ピーク は GC 注入時の溶媒のエーテル、ピーク は抽出溶媒のエーテル中の酸化防止剤、ピーク 及び は水蒸気蒸留の際に使用したシリコンチューブ中の可塑剤である。

3.5 エキスの水蒸気蒸留残液抽出の分離及び同定

エキスの水蒸気蒸留残液抽出物は、甘い芳香のする濃こげ茶色の液体で、GC により分離すると、多くの成分が検出される (Fig. 8)。GC - MS によりその主なピークであるピーク , 及び は, furfural, 2,3-dihydrobenzofuran, hydroxymethyl furfural と判明した。

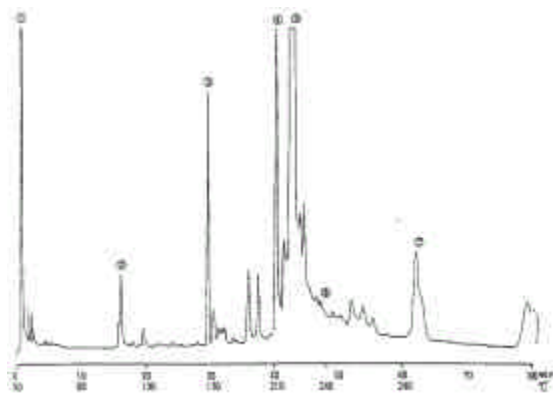


Fig. 8 Extract of steam distillation residue of prune extract

なお、ピーク は GC 注入時の溶媒のエーテル、ピーク は抽出溶媒のエーテル中の酸化防止剤、ピーク 及び は水蒸気蒸留の際に使用したシリコンチューブ中の可塑剤である。

3.6 ジュースの水蒸気蒸留物の分離及び同定

ジュースの水蒸気蒸留物は、甘い芳香のする黄色の液体で、GC により分離すると、多くの成分が検出される (Fig. 9)。GC - MS により、その主なピークであるピーク 及び は furfural, nonacosane と判明した。

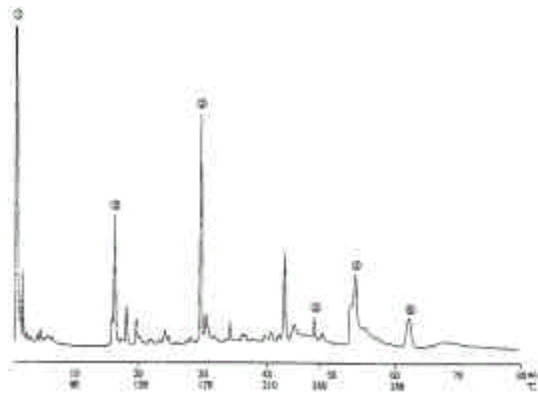


Fig. 9 Extract of steam distillation of prune of prune juice

なお、ピーク は GC 注入時の溶媒のエーテル、ピーク は抽出溶媒のエーテル中の酸化防止剤、ピーク 及び は水蒸気蒸留の際に使用したシリコンチューブ中の可塑剤である。

以上のことをまとめると、ブルーンの揮発成分は中性及び酸性画分に多く、その主なものは furfural, furfural 系化合物, benzaldehyde, 芳香族アルデヒド, 脂肪酸, 脂肪酸メチルエステル, 高級炭化水素等である。ブルーンに特異的なものは特に検出できなかった。

3.7 輸入申告されたブルーン香料との比較

分析依頼を受けたブルーンレジノイドの場合、検出された成分は furfural, furfural 系化合物, benzaldehyde, 芳香族アルデヒド, 脂肪酸, 脂肪酸メチルエステル, 脂肪酸エチルエステル, 高級炭化水素等で今回の実験結果と同様である。

4 考 察

ブルーンについての文献を調べると、1975 年にフランスのモントネットがブルーンの揮発性成分について報告している。これは今回試料として用いたのと同じダジャン種のブルーン乾果 3.6kg を液体窒素で冷却粉碎後、40 , 8~10mmHg で減圧蒸留し、液体フロンで抽出した後 10~15 μ ままで濃縮したものを GC - MS で分析したもので、Table. 2 のようなものが報告されている。

ノート プルーンの香気成分

Table. 2 Main volatile components in prune (Variety : D' Agen) (By Moutounet : 1975 France)

undecane	dihydroactinolide
dodecane	butanol
tridecane	benzyl alcohol
tetradecane	phenylethyl alcohol
pentadecane	diethyl succinate
hexadecane	ethyl cinnamate
heptadecane	γ -decalactone
furfural	1,8-cineol
furyl methyl ketone	α -terpineol
benzaldehyde	benzothiazole
phenyl acetaldehyde	diphenyl amine
p-methoxy benzaldehyde	

このうち今回の実験で検出できたものは、炭化水素、furfural、benzaldehyde、芳香族アルデヒド、phenyl ethanol、 α -terpineolであった。

文献では化合物名のみが報告されており、量的なことは記載されていない。今回の実験において、試料を水蒸気蒸留では乾果は約 300g、エキ스는約 90g、ジュースは約 190g を使い、エタノール抽出には乾果を約 190g 使ったが、文献に比べ 1/10 程度と少ないことからさらに数倍の試料を使えば微量の香気成分も検出可能と思われる。

今回は官能試験を行わなかったため、プルーン香の主体はわからない。プラム香として知られているもののうち、benzaldehyde、ethyl nonanoate、phenyl ethanolは検出されたが、linalool、methyl cinnamate、 γ -decalactone、 γ -octalactone は検出されなかった。(Table.3)。

Table. 3 Main components with aroma like plum in plum (variety : Victoria)

benzaldehyde	linalool
ethyl nonanoate	methyl cinnamate
γ -decalactone	γ -octalactone
2-phenylethyl alcohol	

水蒸気蒸留抽出物、エタノール抽出物は強いプルーンの芳香がするが、分画物からはプルーン香が消失してしまうので、分画中に揮発もしくは変成を受けた

ものと思われるが、その原因を明らかにすること、水蒸気蒸留の際に凝縮しないヘッドスペース部分は強いプルーンの芳香がすることからヒドラジン化等で固定化しその成分を同定すること、プルーン香の主体を明らかにすること等が今後の課題と考える。

薄層クロマトグラフィーにより糖類、遊離アミノ酸について分離した。エタノール抽出物、プルーンエキス、プルーンジュース共に、糖類はブドウ糖、果糖が主で、他に麦芽糖、オリゴ糖などが少し検出された。

ハーネス法により直接還元糖として定量すると、エタノール抽出物は約 10%、プルーンエキスは 35%、プルーンジュースは約 10%であった。

遊離アミノ酸については、アスパラギン酸アミドが主で、アスパラギン酸が少し検出された。

5 要 約

プルーン乾果、プルーンエキス、プルーンジュースを水蒸気蒸留したその留出液及びプルーン乾果をエタノール抽出したものから香気性物質を抽出分画し、GC及びGC-MSによって分離同定し、プルーンの香気性物質について検討した。

プルーンの揮発成分は中性及び酸性画分に多く、その主なものは furfural、furfural 系化合物、benzaldehyde、芳香族アルデヒド、脂肪酸、脂肪酸メチルエステル、高級炭化水素等である。プルーンに特異的なものは特に検出できなかった。

文 献

- 1) 光井好生 : 香料 , No.138 , 199 (1983)
- 2) M. Moutounet et al : Compres Rendus Seances Academie Agriculture , Vol 61 , 581 (1975)
- 3) H. M. M. Ismail et al : Journal of Science of Food and Agriculture , Vol 32 , 498 (1981)
- 4) H. M. M. Ismail et al : Journal of Science of Food and Agriculture , Vol 32 , 631 (1981)
- 5) H. M. M. Ismail et al : Zeitschrift fur Lebensmittel Untersuchung und Forschung , Vol 171 , 24(1980)
- 6) 川端省三 , 出来三男 : 本誌 , No.17 , 63 (1977)
- 7) 日本果汁協会監修 : “ 果汁・果実飲料事典 ” 朝倉書店 , P328 ~ P331 (1981)