

グアバの成熟に伴う揮発性成分の生成

橋永文男・島 佳久・伊藤三郎

(青果保蔵学研究室)

昭和61年8月6日 受理

Production of Volatile Components of Guava during Maturation

Fumio HASHINAGA, Yoshihisa SHIMA and Saburo ITOO

(Laboratory of Postharvest Physiology and Preservation of Fruits and Vegetables)

緒 言

果実の成熟は風味、色、肉質等の著しい変化を伴うことが知られているが、しかし香りの生成については種類や品種により異なり、また成分の構成も複雑なため、解明されていない部分が多い。

熱帯果実であるグアバ (*Psidium guajava* L.) は特有の香りを有するとともにビタミン C 含量が極めて高く、生食や果汁として利用され、我が国では九州南部、南西諸島等で生産されている。また葉はグアバ茶として利用されている。そこで果実の香気成分生成との相関を調べるために同時に葉についても揮発性成分を測定した。

グアバの香気成分についてはこれまでいくつかの報告^{1,2,4-6,8)}があるが、いずれも水蒸気蒸留や溶媒抽出を行って測定したものであり、必ずしも生体の香気成分とは一致しない。またこれらの報告は完熟果の香気成分のみであり、成熟に伴う香気成分の変化を研究したのも見当たらない。

本実験では果実の香気成分の生成を明らかにするため、成熟に伴う香気成分の消長を測定した。経時的に採収した果実と葉のヘッドスペースガスをできるだけ生体に近い状態で香気成分を測定するとともに、グアバ果実の成熟に伴う香気成分生成のメカニズムを知るための基礎的な研究を行ったので報告する。

材 料 と 方 法

1. 供試材料

グアバ (*Psidium guajava* L.) は鹿児島大学農学部付属農場指宿植物試験場産のものを用いた。供試樹は A-1 の系統 (桃色系果肉, 1981年定植) と A-6 の系統 (白色系果肉, 1981年定植) のものをそれぞれ2樹ずつ選定した。A-1 と A-6 はアジア産グアバの実生から、同試験場で選抜、栄養繁殖されたものである。

1985年に6月から10月まで約1か月おきに、葉は幼葉 (0.4 g) を6月から8月まで、成葉 (2-3 g) を6月から10月まで採収した。果実も葉と同じ日に7月から10月まで採収し、それぞれ幼果 (緑色, 6.5 g)、未熟果 (緑色, 17-18 g)、成熟果 (淡緑色-黄緑色, 50-80 g)、完熟果 (黄色, 50-70 g) とした。採収後は葉、果実ともに水洗したのち実験に供した。

2. 揮発性成分の吸着

生葉は5gを細かく刻んでカラム管に詰め、果実は50gを8つ切りにし、果皮は薄くむいたものをそれぞれ50 mlの三角フラスコに入れ、また切断しない果実は200gをデシケータに入れた。26℃に保持し、これらの試料のヘッドスペースガスをポンプで毎分60 mlの流速で1,800 ml吸引し、テナックス-GC 0.3 gを充てんした捕集管に吸着させた。

3. 揮発性成分の測定

揮発性成分を吸着させた捕集管を加熱導入装置 (島津 FLS-3) に装着し、200℃まで急速加熱することにより、水素炎検出器を備えたガスクロマトグラフ (島津 GC-8APF) に揮発性成分を導入した。カラムは熔融シリカキャピラリーカラム (PEG-20M, 0.24mm×50 m) を用いた。キャリアーガスとして窒素0.55 ml/分、スプリット比 (1:86)、試料気化室200℃、初期温度50℃、最終温度180℃、昇温速度2℃/分、レンジ10、アッテネーション1の条件で測定した。

結 果

1. 葉及び果実の主要な揮発性成分

果実と葉のガスクロマトグラフから94のピークが検出され、標準物質の保持時間及び数種の文献^{2, 5, 6)}の保持時間の比較から33成分を同定した (Table 1)。果実には特徴的なエステルが多く、葉にはアルデヒドが比較的多かった。またセスキテルペンは葉にも果実

Tabel 1. Volatile components detected in the leaves and fruits of guava

Peak no.	Retention time	Component	Content	
			Leaves	Fruits
1	10.0	Acetaldehyde	+	+
4	12.1	Ethyl acetate	+	++
5	12.6	Methyl propionate		+
8	14.0	Valeraldehyde	++	+
10	14.8	α -Pinene	+	
12	15.3	Propyl alcohol	+	
13	15.5	Ethyl butyrate	+	++
17	17.1	Isobutyl alcohol	++	++
19	17.6	Hexanal	+	
23	19.3	β -Pinene	+	+
24	19.6	Butyl alcohol	++	+
26	20.2	Myrcene	+	+
30	21.9	Limonene	++	+
31	22.5	Isoamyl alcohol		+
32	22.7	1,8-Cineol	++	
34	23.7	Hexyl formate	+	
36	24.6	Ethyl caproate	+	++
37	24.9	Amyl alcohol	+	
40	26.5	Hexyl acetate	+	+
42	27.3	Caprylaldehyde	+	
46	28.9	<i>cis</i> -3-Hexenyl acetate *	++	++
52	32.6	<i>cis</i> -3-Hexenol *	++	+
54	33.5	Pelargonaldehyde	+	
59	35.9	Ethyl caprylate		+
61	36.9	Heptyl alcohol		+
64	38.3	Octyl acetate	+	+
65	39.6	Caprinaldehyde	+	
69	41.3	Benzaldehyde	+	
71	42.8	Octyl alcohol	+	+
75	44.9	β -Caryophyllene	++	++
80	48.7	α -Humulene *, Nonyl alcohol	+	++
83	50.7	α -Terpineol	+	
85	51.8	β -Bisabolene *	++	++

* Literature=2), 5), 6)

にも多量に存在した。

2. 果実の生育中の揮発性成分の変化

グアバ果実 (A-6) のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示し, Table 2 には代表的な成分の含量をあげた。未熟果の主要な成分はイソブチルアルコール, β -カリオフィレン, α -フムレン, β -ビサボレン, ブチルアルコール, シス-3-ヘキセノール, リモネンであり, これらは成熟に伴い減少した。また酢酸エチル, ミルセン, 酢酸シス-3-ヘキセニルもかなり存在していた。成熟果では未熟果に検出された酢酸エチル, 酢酸シス-3-ヘキセニルが一時的に増加した。

完熟果においては, 未熟果, 成熟果に存在していたイソブチルアルコール, ブチルアルコール, ミルセン,

リモネン, シス-3-ヘキセノール, β -カリオフィレン, α -フムレン, β -ビサボレンが急減した。一方, 酢酸エチル, プロピオン酸メチル, カプロン酸エチル, カプリル酸エチルが顕著に増加した。

3. 葉の揮発性成分

グアバ葉 (A-6) の8月と10月における揮発性成分を Fig. 2 に示した。8月の幼葉, 成葉, 10月の成葉と進むにつれて揮発性成分が増加し, とくにピーク7, バレルアルデヒド, イソブチルアルコール, ブタノール, ピーク33, 酢酸ヘキシル, 酢酸シス-3-ヘキセニル, ピーク49, シス-3-ヘキセノール, ペラルゴンアルデヒド, ピーク60が顕著であった。C₆化合物ではシス-3-ヘキセノール, ヘキサナールであり,

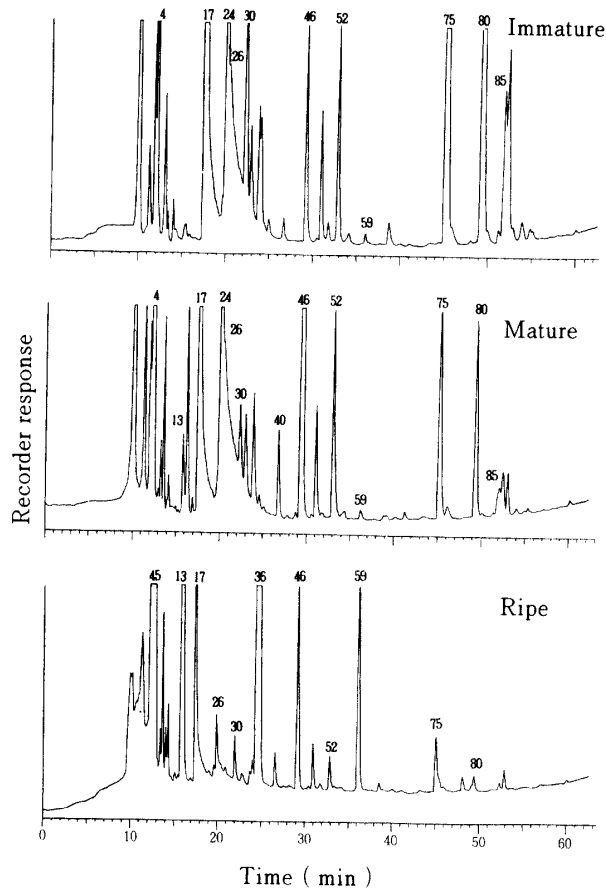


Fig. 1. Changes in volatile components of guava fruit during maturation.

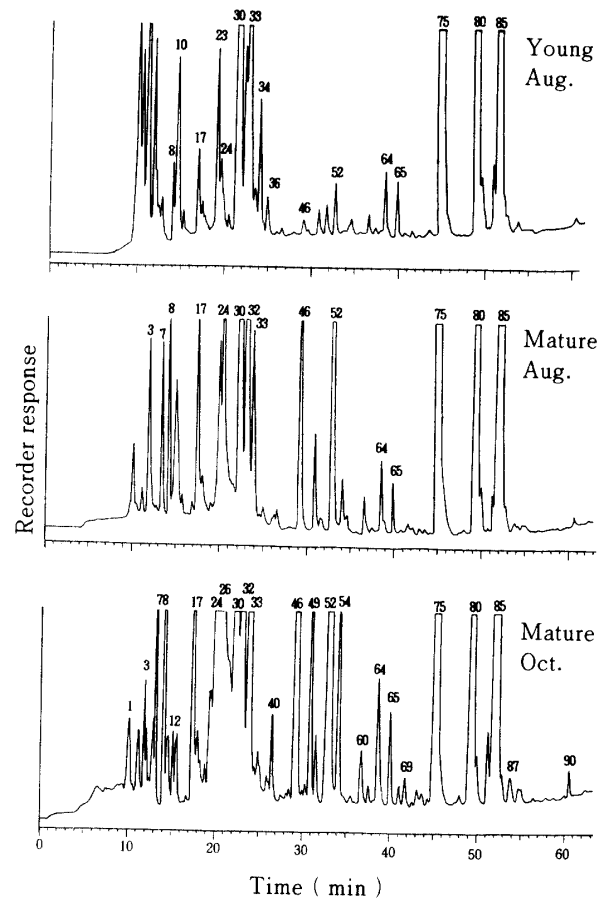


Fig. 2. Gas chromatograms of volatile components in guava leaf during maturation.

Table 2. Changes in major volatile components during maturation of guava fruits

Peak no.	Component	Peak area (counts×100)		
		Immature	Mature	Ripe
4	Ethyl acetate	320	1591	3979
5	Methyl propionate	Trace	Trace	484
13	Ethyl butyrate	2	46	1714
17	Isobutyl alcohol	1107	824	291
24	Butyl alcohol	586	591	31
26	Myrcene	156	160	13
30	Limonene	139	42	27
36	Ethyl caproate	5	23	2164
46	<i>cis</i> -3-Hexenyl acetate	157	763	163
52	<i>cis</i> -3-Hexenol	158	187	20
59	Ethyl caprylate	7	7	169
75	β -Caryophyllene	1145	199	45
80	α -Humulene, Nonyl alcohol	891	163	14
85	β -Bisabolene	157	25	12

n-ヘキサノールは検出されなかった。また果実で減少した β -カリオフィレン、 α -フムレン、 β -ビサボレンはかなり多量に存在し、あまり変化は見られなかった。さらに幼葉と成葉では、シス-3-ヘキセノールがどの月の幼葉でも変わらなかったが、成葉では6月から8月にかけて急増する点が異なっていた (Fig. 3)。

4. 未熟果の果皮の揮発性成分

未熟果皮には Fig. 4 に示したようにミルセン、1, 8-シネオール、リモネン、 β -カリオフィレン、 α -フムレン、 β -ビサボレンが多い点で葉のガスクロマトグラムと類似していた。果皮では、未熟果の果肉にも比較的多く存在した酢酸エチル、イソブチルアルコールは少なく、ピーク6, 16, 49の未同定成分が多かった。

5. 系統間の差異

果実をそのままデシケータに入れて揮発性成分を測定した結果、A-1とA-6の系統間でリモネン含量に

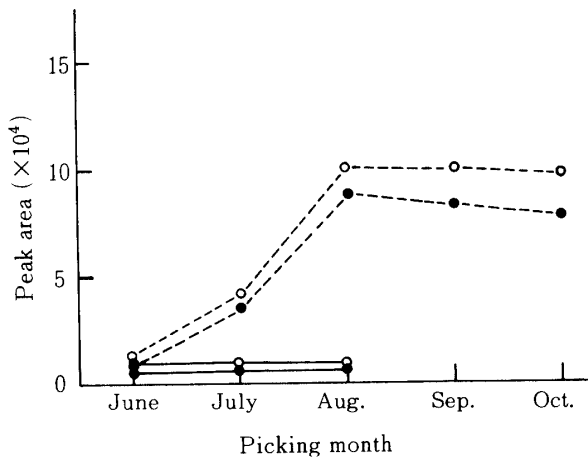


Fig. 3. Seasonal changes in *cis*-3-hexenol of guava leaf.

—: Young leaf, ○: A-1 strain,
: Mature leaf, ●: A-6 strain.

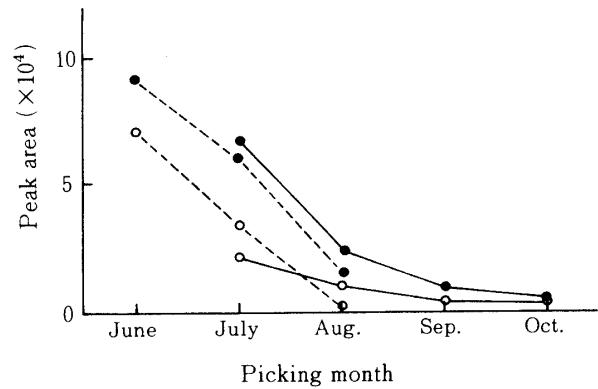


Fig. 5. Seasonal changes in limonene of young guava leaf and fruit.

—: Fruit, ○: A-1 strain,
: leaf, ●: A-6 strain.

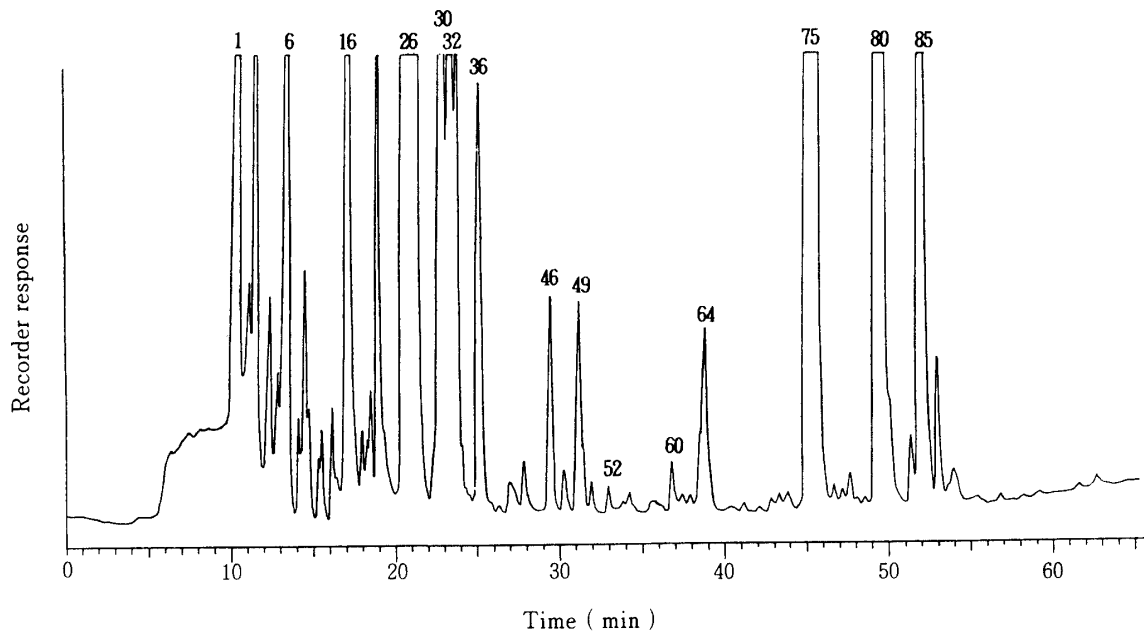


Fig. 4. Gas chromatogram of volatile components in the peels of immature guava fruits.

最も差があった (Fig. 5). 幼葉と果実中のリモネンの量は A-6 が A-1 より有意に多く、果実ではとくに幼果で顕著な差異があり、その差は 3 倍であったが、成熟に伴い両者とも減少し、成熟果では同じレベルになった。また Fig. 3 に示されているように葉のシス-3-ヘキセノールは逆に A-6 の方が生育期間中少なかった。

考 察

グアバ果実と葉のヘッドスペースガスを捕集する方法によって揮発性成分を測定した結果、葉にアルデヒドが数種検出された。これは生葉を細かく刻んだため各種の酸化酵素などが働いたことと、加熱処理をしないことのためと考えられる。リノレン酸からリポキシ

ゲナーゼにより C_6 化合物を生じ、これがさらに酸化還元される系^{3, 7)}が存在するが、グアバ葉の C_6 アルコールは n -ヘキサノールの代わりにシス-3-ヘキセノールが多く、この成分は幼葉では少なく、成葉では6月から8月にかけて急増しているのが特異的であった (Fig. 3)。一方、乾燥葉を測定すると生葉に比べてシス-3-ヘキセノール、酢酸シス-3-ヘキセニルが著しく減少することが認められた (橋永ら未発表)。

未熟果でミルセン、リモネン、セスキテルペン (β -カリオフィレンなど)が多く、これらは果皮に多く存在し、イソブチルアルコール、ブチルアルコールは果皮に少なかった。果実と葉の相関についてみると未熟果の果皮と葉の揮発性成分のガスクロマトグラムが類似しており、これらの間には強い相関がある。このことから未熟果に多いテルペン類は葉から転流し、成熟果に多いエステル類は果実内で合成されていることが推測される。

グアバ果実の香りの生成には次の現象が関与していると考えられる。(1)果皮に多く存在するミルセン、リモネン、セスキテルペン (β -カリオフィレンなど)のようなテルペン類が成熟に伴って減少あるいは消失する。(2)果肉中のイソブチルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール類が減少する。(3)果肉において酢酸エチル、酪酸エチル、カプロン酸エチル、カプリル酸エチルなどの C_2 - C_8 の炭素数が偶数の酸のエチルエステルが急速に生成される。

このようにグアバ果実の香りは減少する成分と増加する成分の平衡によって保持されている。さらに完熟果に存在する一連のエチルエステルとしては微量ではあるがより高分子の C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} の酸のエチルエステルが検出されており²⁾、グアバにおける香氣成分の前駆物質の検索とその代謝経路の解明は今後の課題である。

一方、グアバの香氣成分については Stevens ら⁶⁾は β -イヨノン、Idstein ら¹⁾は 3(2H)-フラノン類、Wilson ら⁸⁾は β -カリオフィレンをあげ、MacLeod ら²⁾は緑色グアバの香りとしてベンズアルデヒドと α -フムレンを、成熟グアバの香りとして酢酸 2-メチルプロピル、ミルセン、酢酸ヘキシル、カプロン酸エチル、 β -カリオフィレン、 α -セリネンをあげている。香りのいき値はガスクロマトグラフの感度と異なり、また、数種の成分の混合によって特徴的な香りになるが、上述のように果実の成熟に伴って増加するエステル類がグアバ果実の香りの一因と考えられる。

要 約

果実の成熟に伴う香氣成分の生成のメカニズムについて基礎的な知見を得るため、グアバ (*Psidium guajava* L., 桃色果肉の A-1 と白色果肉の A-6 の系統)の果実と葉を経時的に採取し、そのヘッドスペースガスをテナックス-GC に吸着させ、ガスクロマトグラフで分析した。

葉と果実中に 96 成分を検出し、そのうち 33 成分を同定した。果実中には特徴的なエステルが多く存在し、葉にはアルデヒドとセスキテルペンが多かった。未熟果で主要な成分はイソブチルアルコール、ブチルアルコールおよび β -カリオフィレンのようなセスキテルペンで、これらは果実の成熟に伴い減少した。またミルセンと酢酸エチルもかなり存在した。成熟果では酢酸エチルと酢酸シス-3-ヘキセニルがとくに増加した。

完熟果では未熟果、成熟果に存在したイソブチルアルコール、ブチルアルコール、ミルセン、シス-3-ヘキセノール、 β -カリオフィレンのようなセスキテルペンが急速に減少した。一方、酢酸エチル、カプロン酸エチル、カプリル酸エチルが急増し、とくに酢酸エチル、カプロン酸エチルが顕著に増加した。また葉は未熟果およびその果皮の揮発性成分のパターンと類似していた。

これらの結果からグアバ果実の香りの生成には次の現象が関与していると考えられる。(1)成熟による果皮の黄化に伴い、果皮に多く存在したミルセン、リモネン、 β -カリオフィレンのようなセスキテルペン、果肉中のイソブチルアルコール、ブチルアルコールが減少する。(2)完熟果において酢酸エチル、カプロン酸エチル、カプリル酸エチルなどの C_2 - C_8 の炭素数が偶数の酸のエチルエステルが急増する。

謝辞 グアバ試料を提供くださいました鹿児島大学農学部付属農場指宿植物試験場の石畑清武助教授に謝意を表する。

文 献

- 1) Idstein, H. and Schreier, P. : Volatile constituents from guava fruit (*Psidium guajava* L.). *J. Agr. Food Chem.*, **33**, 138-143 (1985)
- 2) MacLeod, A. J. and Gonzalez de Troconis, N. : Volatile flavour components of guava. *Phytochemistry*, **21**, 1339-1342 (1982)
- 3) 関谷次郎: 高等植物の茎葉器官分化と緑葉における香氣成分生成に関する研究. 農化誌, **59**, 1161-1169 (1985)

- 4) 塩田晴康：グァバの果実とフレーバー。香料, No. 121, 23-30 (1978)
- 5) 塩田晴康・南 務・恒屋知之：グァバ近縁種の果実の香気成分。香料, No. 123, 35-39 (1980)
- 6) Stevens, K. L., Brekke, J. E. and Stern, D. J. : Volatile constituents in guava. *J. Agr. Food Chem.*, 18, 598-599 (1970)
- 7) Stone, E. J., Hall, R. M. and Kazeniac, J. : Formation of aldehydes and alcohols in tomato fruit from U-¹⁴C-labeled linolenic and linoleic acids. *J. Food Chem.*, 40, 1138-1141 (1975)
- 8) Wilson, III, C. W. and Shaw, P. E. : Terpene hydrocarbons from *Psidium guajava* L., *Phytochemistry*, 17, 1435-1436 (1978)

Summary

In order to get basic data on production of aroma components during fruit maturation, the headspace gas of the fruits and leaves of guava (*Psidium guajava* L., strain A-1 of pink flesh and A-6 of white flesh) was adsorbed on Tenax-GC and analysed by gas chromatograph.

Thirty-three components out of 96 peaks were identified in the leaves and fruits. The fruits contained a large amount of esters of some particular character, and the leaves contained aldehydes and sesquiterpenes. Major components in immature fruits were isobutyl alcohol, butyl alcohol and sesquiterpenes such as β -caryophyllene, and these decreased in accordance with fruit maturation : myrcene and ethyl acetate were contained in large quantities, as well. In mature fruits, ethyl acetate and *cis*-hexenyl acetate increased in particular.

In ripe fruits, isobutyl alcohol, butyl alcohol, myrcene, *cis*-3-hexenol and sesquiterpenes such as β -caryophyllene, existing both in immature and mature fruits, decreased rapidly. On the other hand, the levels of ethyl acetate, ethyl caproate and ethyl caprylate increased, especially the increases of ethyl acetate and ethyl caproate were remarkable. Volatile constituent patterns of guava-leaves were similar to those of immature fruits and their peels.

From these results, it is presumed that the following phenomena concern chiefly with the formation of aroma of the mature fruits ; (1) volatile components existing largely in the peel such as myrcene, limonene and sesquiterpenes (β -caryophyllene etc.) decreased in the flesh, as the peel of the fruits turned yellow with ripening. (2) in the matured fruit flesh, a rapid production occurred on the even-carbon-numbered ethyl esters counting from 2 to 8, particularly, on ethyl acetate and ethyl caproate.