

温州ミカン果汁の発揮成分に関する研究 (1)

誌名	食品総合研究所研究報告 = Report of National Food Research Institute
ISSN	03019780
著者	金子, 勝芳 片山, 脩
巻/号	36号
掲載ページ	p. 44-50
発行年月	1980年3月

温州ミカン果汁の揮発性成分に関する研究

(第1報) 温州ミカン果実の部位別の揮発性成分組成

金子 勝芳・片山 脩

Studies on Volatiles from Satsuma Mandarin Juice

Part 1. Difference of volatile components among each part of Satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) fruit

Katsuyoshi KANEKO and Osamu KATAYAMA

Investigation of the difference of volatile components from peel, flesh and flesh contained juice sac of Satsuma mandarin fruit (*Citrus unshiu* Marc.) shown as follows: About 45 components were detected as volatile of the peel. Most of the main components were essential oil constituents, d-limonene (peak No. 17) content in the peel volatiles indicated high level (Sugiyama variety:83% and the Early variety:65%). Only slight difference was shown between the flesh volatiles and volatiles of the flesh contained juice sac. Large amount of methanol (peak No. 6) and ethanol (peak No. 7) were contained in flesh volatiles, the alcohols took about 99% of total sum of the volatiles. Difference of the gaschromatogram pattern of peel volatiles was found clearly between Sugiyama variety and the Early variety.

わが国において生産される柑橘果汁は温州ミカンが主体である。温州ミカンは生食用としては優れた特徴をもっているが果汁にした場合の品質は一般にオレンジなど外国産のものに比較して香りが少なく、清涼感あるいは新鮮さを感じさせるには乏しいという欠点があり、いわゆる風味の点で問題のあることが指摘されている¹⁻³⁾。天然果汁は原料果実の品質がそのまま果汁の品質につながる。そのため風味のすぐれた果汁を得るには、まず原料の段階における風味成分の種類、性状と加工処理におけるそれらの挙動を十分に把握しておく必要がある。

果汁の風味に関与する主要な因子の一つに揮発性成分があるが、その大部分は果皮に含まれる精油に由来するもので、果皮成分は果汁の風味に重要な役割を果している。従って搾汁による果皮成分の混入程度を適正にすることが望ましく、果皮成分含量の比較的多いインライン搾汁機、比較的小さいリーマー搾汁など種々のものが検討されている。果汁の各揮発性成分とその由来する果実部位との関係を明らかにするため、温州ミカン果実の果皮、果肉、じょうのう各部の揮発性成分組成を検討したのでその結果を報告する。

試料および実験方法

1. 実験材料

供試果実は果樹試験場興津支場(静岡県清水市興津)産で、早生温州は昭和52年10月31日に採取した“宮川”を、また普通温州は昭和52年12月5日に採取した“杉山”を用いた。

2. 試料調製

温州ミカン果実を果皮、果肉-1(じょうのうのついたまま)、果肉-2(じょうのうを脱皮し、さじょうのみとしたもの)の3区分に分割した。試料の調製は果実を採取後、低温に保存し2~3日以内に行なった。

(1) 果皮汁

果実から果皮のみ(アルベドも含む)を取り、果皮重の3~5倍量の水を加えミキサーで磨砕し、これを果皮汁とした。揮発性成分の回収にはそのまま用いた。

(2) じょうのう混入果汁

前記果肉-1をミキサーにかけ磨砕したものをじょうのう混入果汁とし、そのまま用いた。

(3) じょうのう脱皮果汁

前記果肉—2をミキサーで磨砕したものをじょうのう脱皮果汁とし、そのまま用いた。

3. 実験方法

(1) 揮発性成分の回収

各部位別の磨砕汁約1kgを5lの4口フラスコに入れ、直ちに窒素ガスを通じた低温真空蒸留装置⁴⁾を用いて蒸留し、発生する揮発性成分を0°C、-20°C、-70°C、の3つのコールドトラップに捕集した。ガスクロマトグラフの試料は-70°Cトラップ捕集分を用いた。蒸留の条件は恒温槽温度30~32°C、フラスコ内温度(試料の温度)25~26°C、真空度5~6mmHgで蒸留時間は約90分である。

(2) ガスクロマトグラフィーの条件

装置は島津GC-5A形(FID)で、カラムは3mmi.d.×3mのステンレス管にPEG-6,000を60~80メッシュのCelite 545に15%含浸させた充填剤を詰めた。カラム温度は初期の5分間を70°Cの定温、以後5°C/minの割合で170°Cまで昇温、170°C到達後は170°Cの定温とした。キャリアガスは窒素(60ml/min)を用いた。インテグレータは横河・ヒューレット・パッカード3,380Aを使用した。

実験結果および考察

1. 普通温州ミカン果実の各部位別の揮発性成分組成

(1) 果皮汁

果皮を磨砕した果皮汁のガスクロマトグラムをFig. 1(A)に示す。柑橘果実のもつ香気は主に果皮の油胞中に存在する精油成分によることが知られているが、温州ミカン果皮汁でも精油の影響が大きく約40数成分が検出された。面積百分率を求めその比率をTable 1に示したが、表から明らかなようにピーク17(以下P-17と略す)が多く83.7%を占めている。標品の保持時間との対比からP-17はd-limoneneと推定した。温州ミカンの精油成分についてはこれまで多くの報告^{8)~10)}がみられ、構成成分の98%前後がテルペン系炭化水素で占められ、その主成分はd-limoneneであることが明らかにされている。d-limoneneについては温州ミカンの果皮の精油でKITAら⁶⁾は93.4%、伊福ら⁹⁾は89~90%、YAJIMA¹⁰⁾らは88.3%と報告しており、果皮汁は83%とそれらの分析値よりやや低い値となっている。これは抽出方法の違いによるもので筆者らの方法は果皮全体の揮発性成分を回収する方法で精油のみの抽出物とは構成比率がやや異なるものと考えられる。しかし果皮汁で検出される成分の大部分は精油成分と一致する。P-17の次に多いも

のとしてP-9, P-15, P-20, P-28などがあり、それぞれ2.3%~2.9%の範囲にあり、大部分がテルペン系炭化水素であった。P-16は1.5%、P-12が1%と、これら7成分で果皮成分の約96%以上を占めている。その他ではP-13が0.8%、P-26が0.6%、P-14, P-19, P-21, P-35がそれぞれ0.2~0.4%となっており、これらの成分が構成比率からみると主要な成分となっている。これまで検出された成分の中で標品の保持時間の対比からP-6 methyl alcohol, P-7 ethyl alcohol, P-9 α -pinene, P-13 β -pinene, P-15 myrcene, P-17 d-limonene, P-20 γ -terpinene, P-21 p-cymene, P-33 citronellal, P-35 linalool, P-38 terpinen-4-ol, P-41 β -elemene, P-43 β -caryophyllene, P-44 α -terpineol, P-45 citronellolと推定された。-70°Cトラップに捕集された香気濃縮物は精油部と水溶性部にわかれ、それぞれ異なったガスクロパターンを示すが本報ではそれらを混合し、5 μ lをガスクロの試料とした。この香気濃縮物は官能的には必ずしも良好な温州ミカンの匂いではなく、やや青くさい匂いであった。-20°Cトラップ捕集分は官能的に新鮮なミカンの強い香りであったが、ガスクロマトグラムは構成成分が少なく、量的にも少量であった。ガスクロマトグラム上には多数の成分が検出されるが香りに寄与する成分はそれほど多くないものと思われる。ガスクロマトグラムに検出される成分と官能的な評価との関係については実験を続ける予定である。

(2) じょうのう混入果汁

じょうのう混入果汁にはさじょう、じょうのうの他に若干のアルベドも混入している。Fig. 1(B)のガスクロマトグラムからじょうのう混入果汁は低沸点部に含有比の高い成分があり、とくにP-7は86%を占め、P-6, P-7で約99%にも達し、果皮を除いた果肉部分の主要な揮発性成分となっている。P-6はメタノール、P-7はエタノールで、これらのアルコール類はほかの果実の場合にも揮発性成分として多量に含まれているがエタノールは一般にはフレーバーの寄与成分ではないとされている¹¹⁾。しかしエタノールは果汁の貯蔵中にも重要な役割を果たしており、とくに果汁中の微生物との関連で果汁品質を左右し、果汁の良否の指標の一つになりうるとされている¹²⁾。貯蔵中のエタノールの動向と果肉中に含まれるエタノールとの関係については不明であるが、エタノールはフレーバーに直接的に寄与しなくても果汁の品質にかかわる主要な成分の一つであると考えられる。P-6, P-7以外の成分は量的にはごく少量であるが主な成分はP-16が0.2%で、その他P-9, P-17, P-18, P-19,

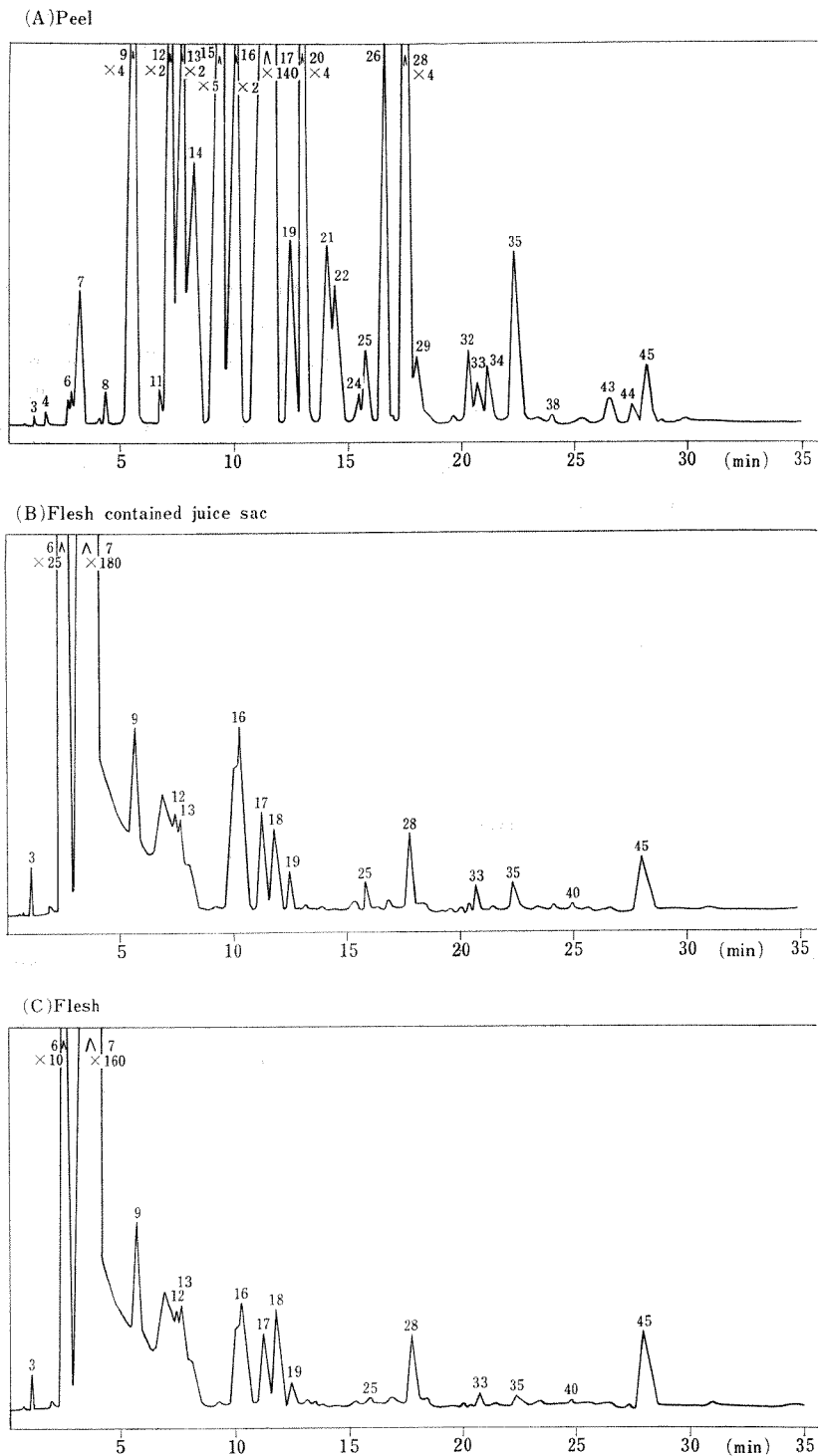


Fig. 1. Gas chromatographic comparison of volatile components among each part of sugiyama variety of satsuma mandarin fruits.

Table 1. Relative amounts of volatile components in each part of sugiyama variety of satsuma mandarin fruits

Peak No.	Peak area (%)			Peak No.	Peak area (%)		
	(A)	(B)	(C)		(A)	(B)	(C)
1	—	trace	—	25	0.04	0.01	0.003
2	trace	trace	trace	26	0.65	0.003	0.004
3	0.002	0.008	0.007	27	—	—	—
4	0.002	trace	—	28	2.32	0.02	0.02
5	trace	0.007	0.006	29	0.03	trace	trace
6	0.01	12.26	6.58	30	—	trace	0.001
7	0.11	86.86	92.58	31	trace	0.001	0.002
8	0.11	—	—	32	0.04	0.004	0.002
9	2.72	0.08	0.09	33	0.02	0.01	0.008
10	—	—	—	34	0.03	0.001	0.001
11	0.02	0.13	0.15	35	0.21	0.01	0.005
12	1.07	0.05	0.04	36	—	trace	—
13	0.81	0.10	0.13	37	0.002	0.001	0.004
14	0.38	trace	trace	38	0.009	0.001	—
15	2.98	trace	trace	39	—	—	—
16	1.54	0.22	0.10	40	trace	0.003	—
17	83.75	0.06	0.06	41	0.002	0.002	trace
18	—	0.06	0.07	42	—	—	—
19	0.28	0.02	0.01	43	0.02	trace	0.001
20	2.33	0.001	0.004	44	0.02	—	0.001
21	0.25	trace	trace	45	0.05	0.03	0.06
22	0.12	trace	—	46	0.15	—	—
23	trace	trace	trace	47	trace	—	0.003
24	0.01	0.002	trace	48	trace	—	—

(A): Peel (B): Flesh contained juice sac (C): Flesh

P-25, P-28, P-33, P-45 が 0.01~0.08% と微量であった。果皮汁に多い P-17 の d-limonene は 0.06% と微量であり、しかも検出される成分の数、量ともに果皮に比べ非常に少なく、果皮部と果肉部の揮発性成分組成の違いが明らかとなった。-70°C トラップ捕集分をみると精油部がほとんどなく大部分が水溶性部であった。官能的にも匂いが少なく、やや青くさい匂いが感じられる。

(3) じょうのうの脱皮果汁

果皮、じょうのうを取り除いたさじょうのみの揮発性成分のガスクロマトグラムは Fig. 1 (C) に示したが、じょうのう混入果汁のガスクロマトグラムより構成成分、含有量ともにやや少ない程度で非常に似たガスクロマトパターンを示し、じょうのう成分が新鮮果汁の香気に影響する度合はあまり大きくないように思われる。量的に多い P-6, P-7 のアルコールは約 99% とじょうのう混入果汁と同じであったが、P-7 のエタノールは 92% と

多く、エタノールは他の果実同様果肉中に含まれていることが推察される。その他の成分はじょうのう混入果汁と大きな違いはみられなかった。

2. 早生温州ミカン果実の各部位別の揮発性成分の特徴

(1) 果皮汁

収穫時期を異にする早生温州の果皮汁のガスクロマトグラムと面積百分率をそれぞれ Fig. 2(A) および Table 2 に示す。検出される成分数は普通温州と大きな違いはみられないが、ガスクロマトパターンに明らかな相違が認められた。普通温州で 83% を占めていた P-17 の d-limonene は早生温州では 65% と少なくなっている。また P-9, P-12, P-13, P-14, P-15, P-16 の成分も普通温州より少ない傾向がみられる。しかし P-6, P-7 のアルコールは普通温州で、ごく少量しか検出されなかったのが、早生温州は約 10% にも達している。その他 P-19

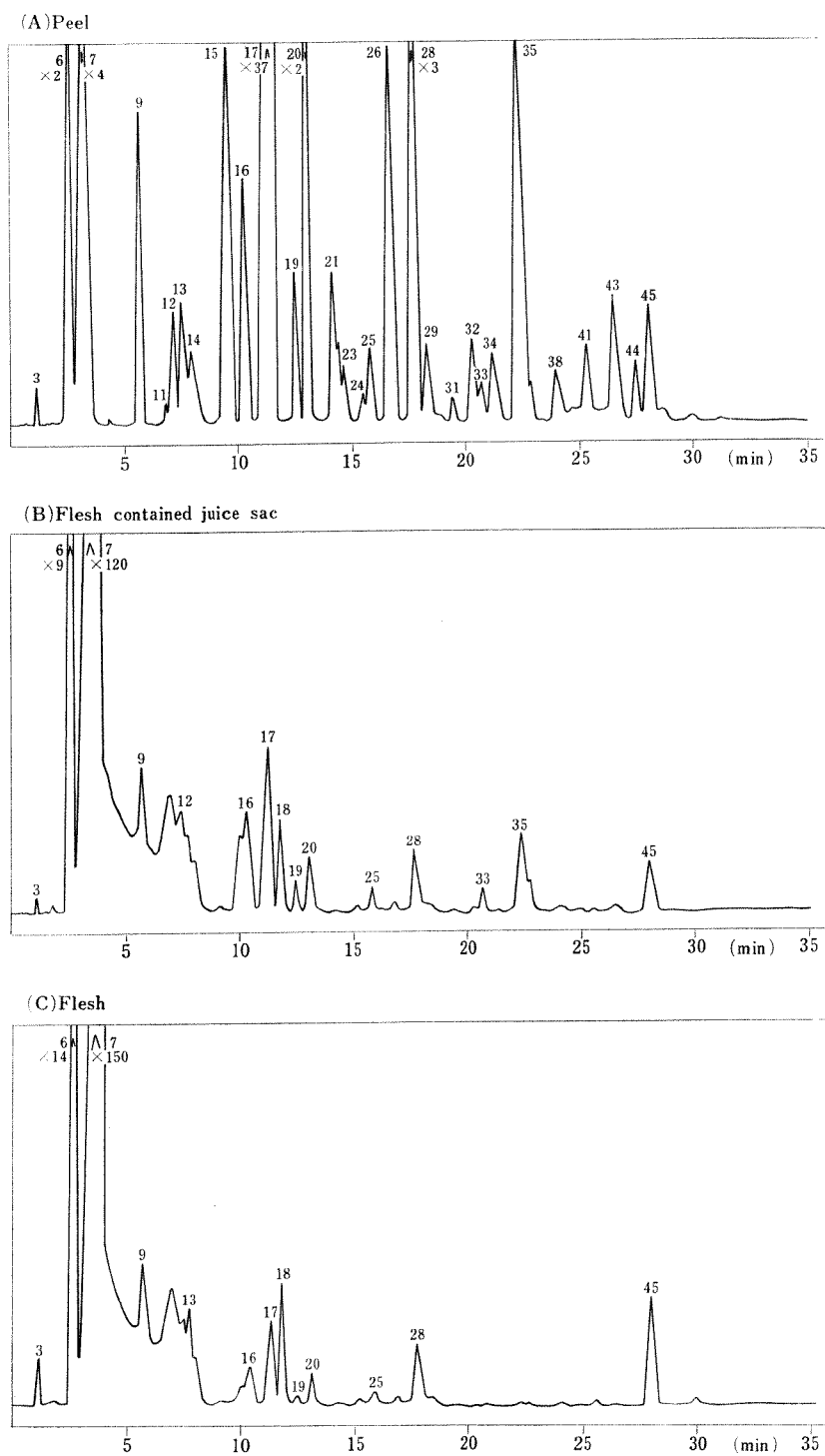


Fig. 2. Gas chromatographic comparison of volatile components among each part of early variety of satsuma mandarin fruits.

Table 2. Relative amounts of volatile components in each part of early variety of satsuma mandarin fruits

Peak No.	Peak area (%)			Peak No.	Peak area (%)		
	(A)	(B)	(C)		(A)	(B)	(C)
1	—	—	—	25	0.18	0.006	0.003
2	trace	—	—	26	1.91	0.003	0.003
3	0.02	0.002	0.01	27	—	—	—
4	trace	trace	trace	28	5.36	0.01	0.01
5	—	0.006	0.006	29	0.24	trace	trace
6	4.34	7.40	8.14	30	—	—	—
7	7.29	91.50	91.19	31	0.06	trace	trace
8	0.004	—	—	32	0.19	0.002	trace
9	1.45	0.04	0.04	33	0.08	0.008	0.001
10	—	—	—	34	0.16	0.002	trace
11	0.03	0.16	0.20	35	2.20	0.05	0.001
12	0.53	0.08	trace	36	trace	trace	trace
13	0.57	0.07	0.12	37	trace	trace	0.001
14	0.26	0.04	trace	38	0.16	0.001	—
15	1.94	trace	trace	39	—	—	—
16	1.18	0.10	0.02	40	0.06	trace	—
17	65.65	0.30	0.04	41	0.26	trace	—
18	—	0.05	0.06	42	trace	trace	0.001
19	0.69	0.01	0.001	43	0.32	0.004	trace
20	3.22	0.03	0.01	44	0.11	—	0.001
21	0.69	trace	trace	45	0.20	0.05	0.08
22	trace	—	—	46	0.04	trace	—
23	0.27	—	—	47	0.04	trace	0.003
24	0.05	0.003	0.004	48	0.01	—	—

(A): Peel (B): Flesh contained juice sac (C): Flesh

以降の大部分のピークの面積百分率は早生温州の方が多
い。とくに P-29 以降の成分は明らかに量的にも多いこ
とが認められた。このように普通温州は P-9~P-17 の
中間部分の成分の量が多いのに対し、早生温州は低沸点
の P-6, P-7 および高沸点部の P-29 以降の成分の含有
量が多く、果皮汁での普通、早生温州の揮発性成分の間
には明らかなガスクロマトパターンの相違が認められた。収
穫時期によって果皮に含まれる精油の量やその構成成分
も違うことが指摘されており⁹⁾、果実の成熟に伴う果皮
成分の変動が果汁の品質に大きな影響を与えるので果汁
品質の点からも収穫時期は重要な問題となる。

(2) じょうのう混入果汁およびじょうのう脱皮果汁

じょうのう混入果汁 (Fig. 2 (B)) およびじょうのう
脱皮果汁 (Fig. 2 (C)) ではガスクロマトグラム上に明
らかな相違はみられない。普通温州でみられた P-7 のエ
タノール含量の違いも認められなかった。普通温州との

比較では P-6, P-7 を除いた他のピークの含有量が少な
いため、早生、普通温州の間には特徴的な差異は明らか
でなかったが、相対的に普通温州の方が成分の含有量は
やや多い傾向がある。

要 約

普通および早生温州ミカン果実を果皮、じょうのう混
入果肉およびじょうのう脱皮果肉に 3 分割し、各部位の
磨碎汁の揮発性成分組成の比較と早生、普通の揮発性成
分組成の相違について調べた結果を得た。

(1) 果皮汁は精油成分が大部分で、検出される成分の
数、量ともに多く、とくに精油の主成分である P-17 の
d-limonene は普通温州で 83% を占めている。また早生
温州は 65% と普通温州より少ない。

(2) じょうのう混入果汁およびじょうのう脱皮果汁の
間には大きな違いはみられず、非常に似たガスクロマト

グラムを示した。成分組成ではメタノール、エタノールが約99%を占め、その他の成分は微量であった。

(3) 早生、普通温州を比較すると果皮汁では早生温州は低沸点部と高沸点部の成分の含有量が多い。また普通温州は温州ミカン果汁の香りの主成分と思われるテルペン系炭化水素類が多く検出され、早生、普通温州の間には明らかなガスクロパターンの相違が認められた。じょうのう混入、じょうのう脱皮果汁では早生、普通温州の相違は明らかでなかった。

本報告の概要は昭和54年4月8日園芸学会春季大会において発表した。

終りに試料の御供与および多くの助言と協力を頂いた果樹試験場興津支場、荒木忠治室長、泉嘉郎主任研究官ならびに標品を頂いた高砂香料株式会社に深く感謝致します。

文 献

- 1) 荒木忠治: 食品工業, **19** (10), 45 (1976).
- 2) 荒木忠治: 食品工業, **19** (12), 73 (1976).
- 3) 木村 進: 農業および園芸, **52**, 1345 (1977).
- 4) 片山 脩・渡辺敦夫・大和一字: 食品工誌, **13**, 415 (1966).
- 5) YAMANISHI, T., KOBAYASHI, A., MIKUMO, Y., NAKASONE, Y., KITA, M. and HATTORI, S.: *Agric. Biol. Chem.*, **32**, 593 (1968).
- 6) KITA, Y., NAKATANI, Y., KOBAYASHI, A. and YAMANISHI, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **33**, 1559 (1969).
- 7) 泉 嘉郎・伊藤三郎: 果汁協会報, **176** (10), 10 (1972).
- 8) 今川紀久子・山西 貞・小鹿三男: 農化, **48**, 561 (1974).
- 9) 伊福 靖・前田久夫・沢村正義・箆島 豊・芥田三郎: 食品工誌, **22**, 217 (1975).
- 10) YAJIMA, I., YANAI, T., NAKAMURA, M., SAKAKIBARA, H. and HAYASHI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 259 (1979).
- 11) TERANISHI, R., HORNSTEIN, I., ISSENBERG, P. and WICK, E.L. (杉沢 博, 小林彰夫訳): フレーバー研究法, 南江堂 (1974).
- 12) 昭和49年度総合助成(中核研究)試験事業補助金による研究報告書 (1975).