れた。両者の組成比はほぼ等量であった。GC とソモギイ法による結果はよく一致した。鹿児島産酢では糖は検出されなかった。

6) 窒素化合物は鹿児島産酢中に 550~700 ppm の高い値を示し、その他は 150 ppm であった。窒素の大部分は非たん白態であった。

本研究の概要は、昭和52年5月21日、日本栄養・食糧学会第31回総会（東京）で発表した。

文 献

- 1) 公正取引委員会告示第12号（昭和45年3月10日）
- 2) 東 邦雄, 水元弘二, 盛 敏, 前田フキ: 鹿児島県工業試験場年報, 20, 58 (1973)
- 3) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, p. 493 (1973),

金原出版（東京）

- 4) 上野景平: キレート滴定法, p. 339 (1964), 南江堂（東京）
- 5) 外海泰秀, 田中清子: 食衛誌, 15, 331 (1974)
- 6) 厚生省: 第九改正日本薬局方, 653 (1976)
- 7) Willis, J.B.: *Spectrochim. Acta.*, 16, 551 (1960)
- 8) Malmstadt, H.V and Chambers, W.E.: *Anal. Chem.*, 32, 225 (1960)
- 9) David, D.J.: *Analyst*, 84 536 (1959)
- 10) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, p. 74 (1973), 金原出版（東京）
- 11) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, p. 94 (1973), 金原出版（東京）
- 12) FAO/WHO Codex/Analys/68/11 "Quantitative Determination of Sugars in Honey by Gas Chromatography" (1968)
- 13) 水元弘二, 南園博幸, 盛 敏, 東 邦雄: 鹿児島県工業試験場年報, 22, 67 (1971)

(昭和52年12月22日受理)

レモン酒の香気の劣化について

木 村 恵 子, 岩 田 伊 平
日本女子大学家政学部食物学科

Deterioration of Lemon-shu Flavor

Keiko KIMURA, Ihei IWATA

Department of Food and Nutrition, Japan
Women's University, Bunkyo-ku, Tokyo

The so-called "lemon-shu" prepared by immersing lemon slices in white liquor showed the deterioration in flavor during storage for several days. The flavor fraction extracted with hexane examined by gas chromatography. *p*-Cymene, 2-*p*-tolyl-propene and 2-*p*-tolyl-2-ethoxypropane were detected as factors responsible for the deterioration flavor, although 2-*p*-tolyl-2-propanol was not detected. Since citral was expected to be their precursor, it was removed from the lemon oil by the aluminum oxide treatment. This citral-free lemon oil showed no changes in flavor, even when it was stored in the citric acid solution for three weeks. After that, *p*-cymene-like odor was gradually increased, but no deterioration products from citral were detected by gas chromatography. The untreated lemon oil added in the citric acid solution gave off an unpleasant odor within several days of the storage. *p*-Cymene, 2-*p*-tolyl-propene, 2-*p*-tolyl-2-ethoxypropane and 2-*p*-tolyl-2-propanol

were apparently detected as the deterioration products from this lemon oil itself.

(Received January 13, 1978)

レモンの果皮に含まれるレモンオイルは、酸性溶液中でしだいに不快臭を生じる。この原因がシトラールの劣化によるものと考え、シトラールの劣化生成物から *α*-サイメン, 2-*p*-トリル-プロペン, 2-*p*-トリル-2-エトキシプロパンおよび 2-*p*-トリル-2-プロパノールを分離^{1,2}している。

本実験では、劣化したいわゆる“レモン酒”の香気成分中に、シトラールの劣化生成物が存在するかどうかをガスクロマトグラフィーによって調べた。さらにレモンオイルおよびシトラールを除いたレモンオイルについても、クエン酸溶液中でどのように香気成分が変化するか比較した。

実 験 の 部

1. 実験材料

レモンはカリフォルニア産の市販品を用いた。シトラール, α -ピネン, β -ピネン, *d*-リモネンおよび *α*-サイメンは市販特級試薬（東京化成）を用いた。

2. いわゆる“レモン酒”の調製と香気成分の分析方法

レモンを5mmの厚さの輪切りにして、アルコール分が35%となるようにエタノールおよび水を加えて、38°Cの恒温器中に保存してときどき振盪した。この溶液の一定容を採取し、ヘキサン抽出、水洗および脱水後減圧下に溶媒を留去して、ガスクロマトグラフィーによる成分の分析を行なった。

3. レモンオイルの調製と保存方法

レモンの果皮の黄色部を細切りしてエタノールおよびヘキサンを用いて抽出し、抽出液を水洗および脱水して、減圧下に溶媒を留去してレモンオイルを得た。

これにアルコール分が35%となるようにエタノールおよび6%クエン酸溶液を加えてよく混合した。前述のレモン酒と同様の方法で恒温器中に保存し、成分の分析を行なった。

4. レモンオイルからシトラールを除く方法

前述の方法で調製したレモンオイル 30 g をヘキサン 755 ml に溶解し、酸化アルミニウム (300 メッシュ, 和光純薬) 300 g を加えてよく振盪した。しばらく放置後、ヘキサン抽出液と酸化アルミニウム部に分け、後者をさらにヘキサン 200 ml で3回抽出した。抽出液を合わせ減圧下に溶媒を留去した。

このシトラールを除いたレモンオイルは、レモンオイルと同様の方法で保存し成分の分析を行なった。

5. シトラールの定量法

Schwartz ら³⁾の方法に準じてレモンオイルを 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン・セライトカラム (以下 2,4-DNPH カラムと略す) を通過させることによって、

Fig. 1. Gas chromatogram of the flavor fraction from the lemon-shu after storage for 4 weeks.

Column: 25% diethylene glycol succinate (4mm $\times$ 1.5 m). Column temperature: 150°C. Carrier gas: N_2 (40 ml/min). 1, *n*-hexane; 2, α -pinene; 3, β -pinene; 4, *d*-limonene; 6, *p*-cymene; 10 and 19, deteriorated β -pinene; 11, 2-*p*-tolyl-propene; and 13, 2-*p*-tolyl-2-ethoxypropane.

シトラールを 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (以下 2,4-DNPHz と略す) とした。これをエタノールに溶解して一定容にメスアップし、その一定容をシリカゲルの薄層板に带状にスポットした。5%のエーテルを含むヘキサンで展開し、シトラールのシス型 (グラニアル) およびトランス型 (ネラル) の 2,4-DNPHz を分離した。おのおのの色帯をかき取りエーテル抽出して、得られた 2,4-DNPHz をエタノールに溶解して一定容にメスアップした。日立 101 形分光光度計を用いて、各エタノール液の波長 382 nm における吸光度を測定し、レモンオイル中のグラニアルおよびネラルの含量を算出した。このさい計算には、シトラールから同様の方法で得られたグラニアルおよびネラルの 2,4-DNPHz の分子吸光係数 33,300 および 28,800 を用いた。

結果および考察

1. いわゆる“レモン酒”の香気の変化について

レモン酒は数日で薬臭い香気を生じた。レモン酒を4週間保存したもののガスクロマトグラムは Fig. 1 に示したとおりである。ガスクロマトグラム上のピーク 2, 3, 4, 5, 6, 7, 14 および 15 は、レモンの果皮中のレモンオイルからも見いだされた。ピーク 2, 3, 4 および 6 は、それぞれ α -ピネン、 β -ピネン、*d*-リモネンおよ

Fig. 2. Gas chromatograms of the deterioration products from citral.

---- before storage, — after 4 weeks storage in a citric acid solution. Conditions: the same as in Fig. 1. 1, *n*-hexane; 6, *p*-cymene; 11, 2-*p*-tolyl-propene; 13, 2-*p*-tolyl-2-ethoxypropane; 21, citral; and 25, 2-*p*-tolyl-2-propanol.

Fig. 3. Gas chromatograms of lemon oil.

Conditions: the same as in Fig. 1. 1, *n*-hexane; 2, α -pinene; 3, β -pinene; 4, *d*-limonene; 6, *p*-cymene; 10 and 19, deteriorated β -pinene; 11, 2-*p*-tolyl-propenen; 13, 2-*p*-tolyl-2-ethoxypropane; 21, citral; and 25, 2-*p*-tolyl-2-propanol.

Fig. 4. Gas chromatograms of lemon oil treated with aluminum oxide.

Conditions: the same as in Fig. 1. 1, *n*-hexane; 2, α -pinene; 3, β -pinene; 4, *d*-limonene; 6, *p*-cymene; 10 and 19, deteriorated β -pinene.

び *l*-サイメンの保持時間とよく一致した。ピーク 11 および 13 は Fig. 2 に示したように、シトラールからの劣化生成物の 2-*l*-トリル-プロペンおよび 2-*l*-トリル-2-エトキシプロパンとよく一致した。*l*-サイメンはシトラールの劣化生成物からも、レモンの果皮中のレモンオイルからも検出された。シトラール劣化生成物 (Fig. 2) に見られたピーク 25 の 2-*l*-トリル-2-プロパノールは、劣化したレモン酒の香気成分からは検出されなかった。このものはクエン酸溶液中で 2-*l*-トリル-プロペンおよび 2-*l*-トリル-2-エトキシプロパンへ移行することを、すでに報告している。

ピーク 10 および 19 は β -ピネンあるいは *d*-リモネンなどの劣化生成物と考えられ検索中である。4 週間以後はガスクロマトグラム上ほとんど違いが見られなかった。

2. レモンオイルの香気の変化について

レモンオイルをクエン酸溶液中におくと、1 週間後に缶入りオレンジジュースのような香気になり、2 週間後には葉臭い匂いになった。レモンオイルの保存前後のガスクロマトグラムは Fig. 3 に示したとおりである。保存前のレモンオイルに見られるピーク 21 のシトラールは、2 週間後には完全に消失して、ピーク 11, 13 および 25 の 2-*l*-トリル-プロペン、2-*l*-トリル-2-エトキシプロパンおよび 2-*l*-トリル-2-プロパノールを生成した。ピーク 6 の *l*-サイメンは保存前後で量的な変化を、ガスクロマトグラム上明らかにできなかった。

ピーク 19 は保存前のレモンオイル中に見られるピーク 18 と同一のもので、保存中に β -ピネンあるいは *d*-リモネンなどから生成され、増加したものと考えられる。2 週間以後はガスクロマトグラム上、ほとんど違いが見られなかった。

3. シトラールを除いたレモンオイルの香気の変化について

Bernhard⁴⁾ は冷圧搾レモンオイル中のシトラールの含量が、0.61% であると述べ、Lund ら⁵⁾ はゲラニールが 1.6%、ネラールが 0.78% であると報告している。本実験に用いたレモンオイル中のシトラールの含量は、2,4-DNPH カラム処理法により定量した結果、ゲラニールが 0.98%、ネラールが 0.81% であった。

シトラールを除いたレモンオイルは、クエン酸溶液中で 3 週間は香気が変わらず、その後わずかに *l*-サイメンのような匂いが増したが、他の劣化生成物臭は感じられなかった。

シトラールを除いたレモンオイルの保存前後のガスクロマトグラムは、Fig. 4 に示したとおりである。2 週間後のガスクロマトグラムから、 β -ピネンあるいは *d*-リモネンなどの劣化生成物と思われるピーク 10 および 19 が検出されたが、シトラール劣化生成物のピーク 11, 13 および 25 はまったく検出されなかった。その後のガスクロマトグラムにおいても同様であった。

3 週間後 *l*-サイメンのような匂いがわずかに増したが、ガスクロマトグラム上でその量的な変化を見ることはできなかった。

要 約

いわゆる“レモン酒”の劣化した香気成分中にシトラールの劣化生成物が存在するかどうか、ガスクロマトグラフィーによって調べた。またレモンオイルおよびシトラールを除いたレモンオイルが、クエン酸溶液中で香気および成分において、どのように変化するかを比較した。

1) レモン酒の劣化した香気からシトラール劣化生成物の、*l*-サイメン、2-*l*-トリル-プロペンおよび 2-*l*-トリル-2-エトキシプロパンが検出された。

2) レモンオイルの劣化した香気から、レモン酒の場合に検出された上記 3 種類のシトラール劣化生成物および 2-*l*-トリル-2-プロパノールが検出された。

3) シトラールを除いたレモンオイルは、クエン酸溶液中で 3 週間は香気が変わらず、シトラール劣化生成物も検出されなかった。

文 献

- 1) 岩田伊平, 平川智子, 加藤博通, 桜井芳人: 食品工試, 15, 285 (1968)
- 2) 岩田伊平, 山本長代: 栄養と食糧, 31, 389 (1978)
- 3) Schwartz, D.P. and Parks, O.W.: *Anal. Chem.*, 33, 1396 (1968)
- 4) Bernhard, R.A.: *J. Chromatogr.*, 3, 471 (1960)
- 5) Lund, E.D. and Bryan, W.L.: *J. Food Sci.* 41, 1194 (1976)

(昭和 53 年 1 月 13 日受理)