[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi* Vol.54, No.1, pp. 21~25, 1980]

伊予柑の香気特性について

山西 貞, 府川誠子, 竹井瑤子*

(お茶の水女子大学食品化学研究室, *現在, 広島大学教育学部)

昭和 54 年 7 月 30 日 受 理

Aroma Characteristics of *Citrus iyo*

T. YAMANISHI, S. FUKAWA and Y. TAKEI

Laboratory of Food Chemistry, Ochanomizu University, Tokyo 112

In order to find the aroma characteristics of *Citrus iyo*, the chemical compositions of the essential oil of *C. iyo* have been studied.

The essential oil was prepared from fresh peel of the best quality of *C. iyo* by means of lyophilization.

Since the oxygenated fraction had the typical aroma of *C. iyo*, analysis and characterization of the components were carried out on the carbonyl and non-carbonyl fractions.

The quantities of main aroma components, *i.e.* eight carbonyls and fourteen non-carbonyl compounds, in the essential oil were determined.

The compositional characteristics of the essential oil from *C. iyo* were found in predominant quantity of linalool and relatively large amounts of decanal, perillaldehyde, geranyl acetate and neryl acetate.

However, the key substance which contributes to the aroma characteristics of *C. iyo* could not be identified, because of its very minor content. (Received July 30, 1979)

緒 言

本研究室における国産柑橘類の香気成分に関する一連の研究として⁽¹⁻³⁾, 今回は香気のとくに高い伊予柑につき、その香気特性をしらべた。

伊予柑 *Citrus iyo* Hort., ex. Tanaka は、スイートオレンジ類に属し、原産地は山口県で穴門ミカンと呼ばれていたが、愛媛県に移植され、現在ではこの県の特産となっている。12月に採果され、翌春まで貯蔵追熟されて3月中旬頃から市場に出荷される。その果皮は、国産柑橘類の中で最も香り高く、甘く爽やかな強い香は、柑橘果汁の香気改良に有効と考えられる。伊予柑果皮油の成分に関しては、前川⁽⁴⁾が19種の化合物をガスクロマトグラフィーの保持時間のみで同定している。また広井と高岡⁽⁵⁾は、コールドプレス法で得られた果皮油とその残留物を水蒸気蒸留して得られた精油について成分の単離同定を行い、52種の化合物を明らかにしている。しかし、香気特性との関連は未詳である。

本研究においては、伊予柑香気特性に関与する主要成

分の組成をある程度明らかにしたので報告する。

実 験 方 法

1. 実験材料 愛媛県松山市温泉農業協同組合で12月集荷され、3月中旬まで追熟された最適熟度の非常に香気の高い特選品を用いた。1個の平均重量は約200gで、果皮重量はその約25%であった。この果皮の油胞を含む部分をなるべく薄くけずり、香気濃縮物(精油)調製用の材料とした。

2. 精油の調製 A法: 1.8kgの材料を脱イオン水2lとともにミキサーにかけ、布袋で搾り、得られた汁液を前報⁽³⁾と同様の凍結蒸留を行い、精油を得た。収量約0.5%。

B法: 毎回、200gの材料に飽和食塩水400mlを加え、ミキサーにかけ、さらにディスパーズミキサー(10,000rpm)で粥状にしたものを、そのまま凍結蒸留し、精油を得た。収量約1.3%。

3. 精油の分画 精油の一部は、常法に従い、シリカゲルカラムを用い、ヘキサン溶出部(炭化水素部)と

エーテル溶出部(含酸素部)に分画した。含酸素部の一部はさらに、ジラールT試薬を用い、アンバーライトIRC 50を触媒とし、カルボニル部および非カルボニル部に分けた。また、精油および含酸素部の一部は、ガスクロマトグラフィー(GC)による分画も行った。

4. 分析および同定, 定量 i) 分析機器: ガスクロマトグラフ日本電子 JGC 810 型, TCD 付。精油および各部の「におい」の組成の検知と分画捕集に用いた。

ガスクロマトグラフ直結質量分析計(GC-MS) (a) 日立 K 53 GC-日立 RMU 4 型 MS. (b) 日立 063 GC-日立 RMU 6 型 MS.

GC カラム (1) 15% Triton X 305 on Diasolid S 80/100 mesh 充填ステンレスカラム, 内径 3mm, 長さ 3m. (2) 23% Carbowax 20 M on Chromosorb W 60/80 mesh 充填ステンレスカラム, 内径 3mm, 長さ 3m. (3) 25% SE 30 on Chromosorb W 60/80 mesh 充填ステンレスカラム, 内径 3mm, 長さ 1m. (4) 液相 FFAP, SCOT ガラスキャピラリーカラム, 内径 0.28mm, 長さ 30m.

赤外分光光度計 日本分光 IRA-1 型

ii) 分析条件: 各図および表中に記載したとおりである。

iii) 同定: 各化合物の同定は GC のカラム出口における「におい」, 保持時間(t_R)および MS につき, 標準物質との一致および前報^(1,2)の結果との比較によった。含量の多い成分については, GC により単離捕集し, IR の測定を行った。

iv) 定量: 同定された化合物の定量は, TCD および MS の TIC (total ion current) によるガスクロマトグラムのピーク面積より, 次の式を用い, 近似値を算出した。

$$\text{精油 1g 中の個々の成分量 (mg)} = \frac{S}{R} d \times \frac{V}{v}$$

S: 各成分のピーク面積 (cm^2)

R: 同定化合物の標準物 1 μ l 当りのピーク面積 (標準化合物の定容量混合液につき, S を求めたと同条件で GC 分析して求められた。)

d: 個々の標準化合物の比重^(6,7)

v: カルボニルあるいは非カルボニル部試料の注入量 (μ l)

V: 1g 精油中のカルボニル部, 非カルボニル部の容量 (各部の収量を平均比重すなわちカルボニ

ル部は 0.85, 非カルボニル部は 0.86 で除した値, μ l)

実験結果

A 法および B 法により調製された 2 種の精油をカラム Triton X 305 を用い, GC により分析した結果は, Fig. 1 に示すとおり, かなり異なっていた。A 法による精油を Fig. 1 に示すごとく, 7 区分に分取し, それぞれの区分の「におい」と, 各区分の GC-MS 分析した結果を Table I に示す。Fig. 1 および Table I から, 精油 A には, とくに linalool と terpinen-4-ol が非常に多くなっていることが分る。B 法による精油は, A 法による精油より, 新鮮な伊予柑の優れた芳香が強く, 分析, 同定用には主として精油 B を用いた。そのシリカゲルカラムクロマトグラフィーの結果, 含酸素部の収量は 4.6 % であった。

伊予柑特有の芳香は含酸素部にあったので, この部分

Table I. Outline of Aroma Composition of the Peel Oil from *Citrus iyo*

Fraction No. trapped on column Triton X 305	Aroma of the individual traps	Main components in the individual traps identified by GC-MS on column Carbowax 20M ^a
I	Sweet candy-like Greenish Woody	Ethyl acetate Ethanol β -Pinene
II	Citrusy Lemon-like	Limonene
III	<i>p</i> -Cymene-like Floral Acidic, oily Orange juice-like	<i>p</i> -Cymene Hexanol <i>cis</i> -3-Hexene-1-ol <i>cis</i> and <i>trans</i> -Linalooloxides (furanoid)
IV	<i>C. iyo</i> -like Linalool-like Citrusy, brisky	Linalool Decanal
V	Woody Moldy Canned orange juice-like	Terpinen-4-ol
VI	Orange candy-like	α -Terpineol
VII	Perilla-like Violet and hay-like	Perillaldehyde

^a Conditions of GC-MS analysis were as follows: Column temperature 70° to 180°C (programming rate 2°C/min). Carrier gas flow rate 25 ml/min.

Fig. 1. Gas Chromatograms of the Essential Oil from *Citrus iyo* prepared by Methods A and B. Analytical conditions: Equipment, JEOL JGC 810. Column, Triton X 305. Temperature, 70°→190°C (2°C/min). Carrier gas, Helium 30 ml/min. Detector, TCD.

Fig. 2. GC-MS Analysis of the Carbonyl and Non-carbonyl Fractions of the Essential Oil from *Citrus iyo*. Analytical conditions: Equipment, Hitachi K 53 GC-RMU 4 MS. Column, Carbowax 20 M. Temperature, 70°→180°C (2°C/min). Detector, TIC. Ionization voltage, 70 eV. Peak: a, octanal; b, nonanal; c, decanal; d, undecanal; e, dodecanal; f, carvone; g, perillaldehyde; h, butyl butyrate; i, hexyl acetate; j, 3-methylpentanol?; k, hexanol; l, methyl octanoate; m, hexyl butyrate; n, linalooloxides (furanoid); o, octyl acetate; p, linalool; q, a terpene alcohol; r, terpinen-4-ol; s, citronellyl acetate; t, α -terpineol; u, neryl acetate; v, geranyl acetate; w, nerol; x, geraniol.

Fig. 3. Gas Chromatographic Separation of the Most Contributory Part to the Aroma Characteristics of *Citrus iyo* from the Neutral Fraction and GC-MS Analysis of the Trapped Sample. A. Gas chromatographic separation, B. GC-MS analysis of trap II, C. GC-MS analysis of trap II. Analytical conditions: Equipment; A. JEOL JGC 810, B. Hitachi K 53 GC-RMU 4 MS, C. Hitachi 063 GC-Hitachi RMU 6 MS. Column; A. Triton X 305, B. SE 30, C. FFAP. Temperature; A. $70^{\circ} \xrightarrow{2^{\circ}\text{C/min}} 190^{\circ}\text{C}$, B. $70^{\circ} \xrightarrow{2^{\circ}\text{C/min}} 180^{\circ}\text{C}$, C. $80^{\circ} \xrightarrow{2^{\circ}\text{C/min}} 140^{\circ}\text{C}$. Ionizing energy of MS; B. 70 eV, C. 20 eV. Peak: a, nonanal; b, linalooloxide (*trans*, furanoid); c, *cis*-isomer of b; d, octyl acetate; e, decanal; f, linalool; g, nonanol; h, α -terpineol; i, linalooloxide (*cis*, pyranoid); j, *trans*-isomer of i.

の分析同定に焦点を絞った。ジラール T 試薬による分画の結果、カルボニル部および非カルボニル部の割合は、それぞれ含酸素部の約 12% および 88% であった。カルボニル部および非カルボニル部の GC-MS 分析の結果は Fig. 2 に示すとおりである。Triton X 305 カラムを用いても同様の結果が得られた。含酸素部全体の GC 分析において、linalool ピークの裾の部分に、伊予柑特有の甘く爽やかな強い香りがあったので、Fig. 3 に示すごとく、linalool 付近のピークを捕集し、これを SE 30 カ

Table II. Quantities of the Main Constituents in the Oxygenated Fraction^a of Essential Oil from *Citrus iyo*

Main constituents	mg/g essential oil
Carbonyl fraction ^b	
Octanal	0.15
Nonanal	0.25
Decanal	1.50
Undecanal	0.21
Dodecanal	+
Carvone	0.49
Geranial	+
Perillaldehyde	1.02
Non-carbonyl fraction ^c	
Hexanol	0.17
Linalool	10.41
Linalooloxides (furanoid)	0.10
Terpinen-4-ol	0.82
α -Terpineol	1.29
Geraniol	0.33
<i>trans</i> -Carveol	0.23
Butyl butyrate	0.13
Hexyl acetate	0.24
Octyl acetate	0.27
Linalyl acetate	+
Citronellyl acetate	0.41
Neryl acetate	1.19
Geranyl acetate	1.54

^a Essential oil from *C. iyo* consisted of 95.4% of hydrocarbon fraction and 4.6% of oxygenated fraction.

^b Yield: 5.5 mg from 1 g essential oil.

^c Yield: 40.5 mg from 1 g essential oil.

ラムおよび FFAP カラムを用い、GC-MS 分析した。Fig. 3 に示すように量的に多い成分はすべて既知物質であった。

同定された化合物の精油中の含量は Table II に示したとおりで、linalool が圧倒的に多く、次に多いものは geranyl acetate, decanal, α -terpineol, neryl acetate, perillaldehyde であった。

考 察

精油の調製法の比較において、A 法は収量も悪く、香質にも変化がみられたのは、布袋で搾った残渣の方に、なお精油分が残っていたことと、酵素の作用によって、linalool が異常に多くなり、また他の成分の生成も起ったためではないかと推察される。B 法では、飽和食塩水中で、微細な粒とし、そのまま凍結蒸留されたので、成分の変化はほとんど起らなかったものと考えられる。

伊予柑の香りの特徴を見出すため、精油組成について検討すると、linalool および perillaldehyde が、温州みかん⁽²⁾その他の柑橘類の果皮油^(8,9)に比べ非常に多いこと、また geranyl acetate, neryl acetate, decanal など甘い柑橘香に関与する成分が比較的多いことが特徴としてあげられる。

伊予柑の特有香の質的主成分 (key substance) は、GC 分析において、linalool のピークの裾の方に存在することが分ったが、ごく微量のため解明できなかった。FFAP カラムによる GC-MS 分析において、小さな未知ピークが数個存在したが、この中のいずれかではないかと推測している。現在、新たに大量の材料から、この物質の単離を試みようとしている。

要 約

伊予柑の香気特性を化学的に明らかにする目的で、伊予柑果皮より凍結蒸留法を用い、精油を調製し、香気特性を示す含酸素部について分析、同定、定量を行った。同定された主な成分、すなわち、カルボニル化合物 8 種および非カルボニル化合物 14 種につき、精油中の含量を求めた。伊予柑果皮油の組成の特徴として、linalool が非常に多いこと、また decanal, perillaldehyde, geranyl acetate および neryl acetate が比較的多いことがあげられた。しかし、伊予柑特有香をもつ key sub-

stance の構造は微量のため解明できなかった。

本研究は文部省科学研究費によったことを記し、謝意を表します。

また、本研究に用いた標準化合物のご提供と、FFAP, SCOT カラムによる GC-MS 分析をしていただいた高砂香料工業株式会社 村木 繁氏、特選伊予柑をご分譲いただいた愛媛県松山市温泉農業協同組合の上松保夫氏に深謝いたします。

- (1) T. Yamanishi, A. Kobayashi, Y. Mikumo, Y. Nakasone, Y. Kita and S. Hattori: *Agric. Biol. Chem.*, **32**, 593 (1968).
- (2) Y. Kita, Y. Nakatani, A. Kobayashi and T. Yamanishi: *ibid.*, **33**, 1559 (1969).
- (3) 今井紀久子, 山西 貞, 小鹿三男: *農化*, **48**, 561 (1974).
- (4) K. Maekawa, M. Kodama, M. Kushii and M. Mitamura: *Agric. Biol. Chem.*, **31**, 373 (1967).
- (5) 広井 満, 高岡大輔: *日化*, 1339 (1973).
- (6) The Merck Index, 9th ed, 1976.
- (7) S. Arctander: "Perfume and Flavor Chemicals," Vol. I, II, Elizabeth, N. Y., 07207, U. S. A., 1969.
- (8) P. E. Shaw: *Agric. Food Chem.*, **27**, 246 (1979).
- (9) P. E. Shaw and R. L. Coleman: *ibid.*, **22**, 785 (1974).