温州ミカン果汁の品質改善と果皮利用に関する研究

(第3報) インライン搾汁方式で得た各種カンキツ精油の
成分について

伊 福 靖*・前田久夫*・沢村正義**

Studies on Improvements of *Citrus unshiu* Juice Quality and Utilization of Peels

Part IV. Components of various *Citrus* essential oils recovered
from the waste from an In-Line juice extractor

YASUSHI IFUKU*, HISAO MAEDA* and MASAYOSHI SAWAMURA**

Employing *Citrus unshiu*, *Citrus natsudaidai* and *Citrus kabos*, essential oils were recovered from the waste fluid extruded from an In-Line juice extractor.

Such physical and chemical properties as specific gravity, refractive index, specific rotation, acid value and aldehyde content of each essential oil were examined. Gas chromatography was conducted to separate aromatic constituents. The major components of each essential oil were D-limonene, γ -terpiene, myrcene and α -pinene. As aroma components 25 compounds were found in *Citrus unshiu* oil, 27 in *Citrus natsudaidai* oil and 27 in *Citrus kabos* oil.

(Received Sep. 13, 1975)

カンキツの果皮油（以下精油）については YAMANISHI ら¹⁾が行った温州ミカンの精油成分の研究に始まり、数多くの報告²⁾³⁾が行われており、夏柑についても OHTA ら⁴⁾および志賀ら⁵⁾に続いて MAEKAWA ら⁶⁾が、ガスクロマトグラフィーにより精油成分の分析を行っている。また、芳香を有し、料理用に珍重されているカボスの精油成分については 篠島ら⁷⁾がこれを分析し報告している。しかしながら、これらの報告に用いられた実験材料はすべて実験的な規模で压榨され、抽出されたものであり、工業的に採取した材料についての報告は服部ら⁸⁾がロール式压榨法で夏柑果皮から精油を採取したもの以外に見当たらない。インライン搾汁機で果汁を搾汁する際、多量に排出される搾汁粕の洗浄排水を遠心分離機にかけ、連続的に精油を採取し、これを精製して冷凍濃縮果汁にカットバックする方法は古くからアメリカなど諸外国で採用されているが、わが国では温州ミカンの精油含

有量が少ないため、採取が困難とされ、この方法を採用した工場はきわめて少ない。著者らは既に上記の方法で得た温州ミカンの精油について時期別成分の差異を検討し、報告⁹⁾したが、さらに夏柑およびカボスについても同方式によって調製した精油の物理化学恒数の測定、ガスクロマトグラフィーによる成分の分析、ならびに従来の報告との比較を行い、実験的な規模で果皮から直接採取した精油に比較してほとんど変らない精油成分を有することを確認したので、その結果につき報告する。

実験方法

1. 実験材料

(1) 温州ミカン (*Citrus unshiu*) の精油

昭和49年12月に当工場へ持込まれた和歌山県産の普通温州ミカンインライン搾汁機 (FMC 製作) で搾汁し、搾汁粕の洗浄液を遠心分離機にかけ、得られた精油

* 和歌山県経済農業協同組合連合会海南食品工場 (海南市日方新浜 1294)

Kainan Food Factory of Agricultural Economic Federation of Wakayama Prefecture. Kainan-shi, Wakayama.

** 九州大学農学部食糧化学工学科 (福岡市東区箱崎 6-10-1)

Faculty of Agriculture, Kyushu University. Hakozaki-tyo, Fukuoka.

Fig. 1. Fractionation of essential oils from peels of *Citrus* fruits

を直ちに実験に供した。

(2) 夏柑 (*Citrus natsudaidai*) の精油

昭和 50 年 3 月に持込まれた和歌山県産の夏柑について同様の処理を行い、得られた精油を直ちに実験に供した。

(3) カボス (*Citrus kabos*) の精油

昭和 49 年 10 月に大分県竹田市農業協同組合から持込まれたカボスを同様の処理を行い、得られた精油を実験に供した。

2. 実験方法

(1) 精油の物理化学恒数

分離した精油の物理化学恒数については比重、屈折率、旋光度、酸価およびアルデヒド含量を既報⁹⁾と同じ方法で測定した。

(2) 精油中性画分の分離

遠心分離機によって分離した精油は YAMANISHI ら¹⁰⁾の方法に従い、Fig. 1 の方法で抽出および分画し、そ

の中性画分をガスクロマトグラフィーの試料とした。

(3) 精油中性画分のガスクロマトグラフィー

精油中性画分の分析には島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-4BPF 型を用い、カラムは 15% PEG-6,000, Celite 545 (60~80 メッシュ) を内径 3 mm, 長さ 3 m のガラスカラムに充填したものを使用した。カラム温度は 150°C の恒温および 70~170°C の昇温 (4°C/min) で行い、検出器および試料注入部の温度はそれぞれ 200°C, 230°C とした。キャリアガス (N_2) は流速 35 ml/min の条件で行い、成分の同定は標準品との相対保持時間を比較することにより行った。

実験結果および考察

1. 精油の物理化学恒数の比較

温州ミカン、夏柑、カボスの物理化学恒数を比較、測定した結果を Table 1 に示す。

すなわち、3 種の精油とも比重、屈折率はほとんど同じであった。屈折率はカボスが 1.4745 で他の 2 種に比べ、やや低い値であったが、精油の主要成分である α -limonene の屈折率である 1.473 に近い値であった。旋光度では温州ミカンの +90.3 に比し、カボスは +72.6 と低く、両者間にかかなりの差がみられた。酸価が最も高かったのは夏柑であり、温州ミカン、カボスの順に低い値を示した。温州ミカンの精油の酸価は原料の収穫時期⁹⁾により差がみられるから、今回の実験に用いた精油の酸価が低かったのは供試原料が比較的新鮮なものであったからと推察される。アルデヒドの含量はカボスが最も多く、0.60% を示し、温州ミカンの 0.42% がこれに次いだ。夏柑は最も低く、0.35% であった。

2. 精油中性画分のガスクロマトグラフィー

(1) 恒温式 (150°C) における精油成分の分離

カラム温度 150°C, 恒温式による温州ミカン、夏柑、

Table 1. Physical and chemical properties of essential oils from *Citrus* fruits

	<i>C. unshu</i> oil	<i>C. natsudaidai</i> oil	<i>C. kabos</i> oil
Specific gravity (d_{4}^{25})	0.8487	0.8478	0.8434
Refractive index (n_D^{25})	1.4748	1.4750	1.4745
Specific rotation (α_D^{25})	+90.3	+86.7	+72.6
Acid value	0.84	1.02	0.66
Aldehyde (%)	0.42	0.35	1.60

カボスの高沸点成分についてガスクロマトグラフィーを行い、3種の精油の高沸点成分を比較検討した。そのうち、温州ミカンでの結果を Fig. 2 に示す。

すなわち、ピーク 11 (以下 P-11) 以降の高沸点成分のうちでは P-17 の linalool, P-26 の β -elemene, P-30 の citronellol が多く、P-29 の caryophyllene, P-28 の α -terpineol など検出された。

次に夏柑のガスクロマトグラムを Fig. 3 に示す。

すなわち、夏柑でとくに高いピークを示したのは P-17 の linalool であり、P-15 の decanal, P-28 の α -terpineol, P-29 の caryophyllene, P-30 の citronellol がこれに次いだ。その他には P-26 の β -elemene

Fig. 2. Chromatogram of the higher boiling fractions of essential oil from *Citrus unshiu* peels
Column: 15% PEG-6000 on Celite 545 (60-80 mesh)
Column temp.: 150°C

Fig. 3. Chromatogram of the higher boiling fractions of essential oil from *Citrus natsudaidai* peels
Column: 15% PEG-6000 on Celite 545 (60-80 mesh)
Column temp.: 150°C

が検出された。

カボスのガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す。

カボスの高沸点成分は温州ミカン、夏柑に比べて数多くのピークを示した。P-17 の linalool が最も高いピークを示し、P-26 の β -elemene がこれに次いだ。その他、P-19 の *n*-decylaldehyde, P-31 の *n*-decylalcohol, P-14, P-25 の未知成分, P-28 の α -terpineol, P-29 の caryophyllene, P-30 の citronellol などが検出された。

(2) 昇温式による精油成分の分離

低沸点部の分離をよくするため、カラム温度を 70°C より 170°C に昇温せしめ、低沸点部から高沸点部に至るガスクロマトグラフ分析を行った。

まず、温州ミカンについて行ったガスクロマトグラムを Fig. 5 に示す。

すなわち、主要成分は P-7 の *D*-limonene であり、P-8 の α -terpinene, P-5 の myrcene, P-1 の α -pinene, P-9 の *p*-cymene, P-3 の β -pinene などが低沸点部に検出された。高沸点部は前述の恒温式よりも多くのピークが検出された。とくに P-30 の citronellol, P-26 の β -elemene のほか、P-23 (未同定), P-29 の caryophyllene などが検出された。

次に夏柑での結果を Fig. 6 に示す。

すなわち、温州ミカンと同じように低沸点成分が多く、主要な成分は P-7 の *D*-limonene であり、P-8 の γ -terpinene, P-5 の myrcene, P-1 の α -pinene, P-9 の *p*-cymene が低沸点部で検出された。高沸点成

Fig. 4. Chromatogram of the higher boiling fractions of essential oil from *Citrus kabos* peels
Column: 15% PEG-6000 on Celite 545 (60-80 mesh)
Column temp.: 150°C

Fig. 5. Chromatogram of essential oil from *Citrus unshiu* peels

Column: 15% PEG-6000 on Celite 545 (60-80 mesh)

Column temp.: 70-170°C, programming rate 4°C/min

Fig. 6. Chromatogram of essential oil from *Citrus nat. udaidai* peels

Column: 15% PEG-6000 on Celite 545 (60-80 mesh)

Column temp.: 70-170°C, programming rate 4°C/min

分では前述の温州ミカンと同様に、恒温式に比し多数のピークが検出された。とくに目立ったのは P-17 の linalool が高いピークを示し、P-15 の decanal, P-28 の α -terpineol, P-29 の caryophyllene, P-30 の citronellol がこれに次いだ。また、P-14, P-23, P-25 に未知の成分が検出された。

カボスについて行ったガスクロマトグラムを Fig. 7 に示す。

低沸点成分ではやはり P-7 の d-limonene が主体であったが、P-5 の myrcene が温州ミカン、夏柑に比べてとくに高いピークを示した。また P-8 の γ -terpinene, P-1 の α -pinene, P-3 の β -pinene, P-9 の p-cymene など多数検出された。高沸点成分は 150°C の恒

温における結果と一致し、P-17 の linalool と P-14 (未同定), P-16 (未同定), P-26 の β -elemene, P-31 の n-decyl-alcohol などが検出された。とくにカボスの精油の特色としては P-5 の myrcene が、高沸点成分としては P-17 の linalool が多かったことと、多数のピークが検出されたことであろう。

3. 各精油の組成比の比較

各精油のガスクロマトグラムから求められた組成比を Table 2 に示す。

温州ミカンは表から明らかにように d-limonene が 87.06% を占め、既報⁹⁾および KITA ら⁸⁾の報告に一致したが、篠島ら⁷⁾の報告に比べるとやや高い数値であった。次に多いものとしては γ -terpinene, myrcene, α -pinene, β -pinene, p-cymene などのテルペン系炭化水素で占められ、P-10 までの低沸点成分は 97.16% であった。高沸点成分としては citronellol, β -elemene, caryophyllene, decanal などが検出された。しかし、これらの量は収穫時期、貯蔵条件によって変る⁹⁾ので、従

来の報告²⁾³⁾と比較するのは困難である。

夏柑の主要成分も d-limonene であり、84.51% を占めていた。テルペン系炭化水素が温州ミカンと同様に高率で、 γ -terpinene, myrcene, α -pinene, p-cymene などの低沸点成分が全体の 96.91% を占めた。この数値は OHTA ら⁴⁾、および MAEKAWA ら⁶⁾の報告値に近似していたが、志賀らの報告⁵⁾した数値をわずかに上回った。高沸点成分のなかでは linalool が最も多く、0.73% を示したが、この数値は MAEKAWA らの報告値⁶⁾を上回った。その他の高沸点成分としては α -terpineol, caryophyllene, decanal, citronellol などが検出されたが、その数値は従来の報告⁴⁾⁵⁾⁶⁾に近似していた。

カボスの d-limonene は 72.17% で他の 2 種の精油

Fig. 7. Chromatogram of essential oil from *Citrus kabos* peels

Column: 15% PEG-6000 on Celite 545 (60-80 mesh)

Column temp.: 70-170°C, programming rate 4°C/min

に比べると、約 10% 低い値であった。他方、myrcene が 17.62% もあって、カボスの特色を示した。この数値は温州ミカン、夏柑の 6 倍近い含有率である。 α -pinene, β -pinene, γ -terpinene は他の 2 種に比し、低い含有率であった。低沸点成分の全体に占める割合は他のものと同様に 96.52% と高率であった。D-limonene, myrcene の含有率は他の報告⁷⁾にほぼ一致した。高沸点成分のなかでは linalool が多く、温州ミカンの 9.5 倍、夏柑の 1.4 倍と

Table 2. Identification and relative amounts of the aroma components of essential oil from *Citrus* fruits

Peak No.	Constituent	Peak area (%)		
		<i>C. unshiu</i>	<i>C. natsudaidai</i>	<i>C. kabos</i>
1	α -Pinene	1.21	0.93	0.83
2	Camphene	—	0.01	0.01
3	β -Pinene	0.54	0.48	0.41
4	Unidentified	—	trace	—
5	Myrcene	2.31	2.78	17.65
6	Unidentified	0.01	—	—
7	D-Limonene	87.03	84.51	72.17
8	γ -Terpinene	5.01	7.31	4.68
9	<i>p</i> -Cymene	0.57	0.68	0.63
10	Unidentified	0.44	0.21	0.14
11	α -Copaene	0.07	—	—
12	Unidentified	0.01	—	—
13	γ -Elemene	0.05	0.03	trace
14	Unidentified	0.13	0.14	0.35
15	Decanal	0.11	0.33	0.18
16	Unidentified	0.07	—	0.36
17	Linalool	0.10	0.73	0.95
18	Unidentified	—	trace	—
19	<i>n</i> -Decylaldehyde	0.08	0.05	0.26
20	Unidentified	0.03	0.02	0.08
21	"	—	—	trace
22	"	—	trace	—
23	"	0.31	0.12	0.19
24	"	—	trace	—
25	"	0.13	0.15	0.16
26	β -Elemene	0.48	0.21	0.27
27	Unidentified	0.15	0.13	—
28	α -Terpineol	0.13	0.38	0.21
29	Caryophyllene	0.31	0.33	0.12
30	Citronellol	0.61	0.28	0.11
31	<i>n</i> -Decylalcohol	0.08	0.14	0.24
32	Unidentified	—	—	trace
33	"	—	0.05	trace
34	"	—	—	trace
35	"	—	—	trace

いう高い含有率であったこと、*n*-decylaldehyde, *n*-decylalcohol が他の 2 種に比し、多く含まれていたこと、さらに未知の成分のなかに数多いピークが検出されたことなどがカボスの精油の特色といえよう。

要 約

インライン搾汁機による搾汁時に多量に排出される搾汁粕の洗浄液から、連続的に遠心分離して得られる精油の成分を知る目的から、温州ミカン、夏柑、カボスの精油を採取し、物理化学恒数の測定、ガスクロマトグラフ分析を行い、次の結果を得た。

(1) 温州ミカン、夏柑、カボスとも比重、屈折率には大きな差異はみられなかった。旋光度はカボスが最も低く、酸価は夏柑が高く、カボスが最も低かった。アルデヒド含量はカボスが多く、夏柑と温州ミカンは同程度であった。

(2) PEG-6,000 を用いたカラムで、150°C の恒温式と 70°C~170°C の昇温式で高沸点成分と全体成分に分けて分離したが、3 種に共通した主要成分は、*D*-limonene, γ -terpinene, myrcene, α -pinene などであり、テルペン系炭化水素が 96~97% の高率を占めた。とくに夏柑では γ -terpinene, linalool が多く、カボスは myrcene, linalool, *n*-decylaldehyde, *n*-decylalcohol などが多く検出された。

(3) 温州ミカンの精油から 25, 夏柑から 27, カボスからは 27 の成分を検出し、組成比を従来の報告と比較したが、それぞれの数値は実験的規模で行われた分析値

と近似しており、今後、インライン搾汁機の利用により良質の精油を連続的に採取しうる見通しを得た。

終りにあたり終始、御指導、御助言、御校閲を賜わった九州大学芥田教授、箴島助教授ならびに発表を許可していただいた横矢乾会長に深謝します。

文 献

- 1) YAMANISHI, T., KOBAYASHI, A., MIKUMO, Y., NAKASONE, Y., KITA, M. and HATTORI, T.: *Agr. Biol. Chem.*, **32**, 593 (1968).
- 2) 泉 嘉郎・伊藤 三郎：果汁協会報, **176**, 10 (1972).
- 3) KITA, Y., NAKAYA, Y., KOBAYASHI, A. and YAMANISHI, T.: *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 1559 (1969).
- 4) OHTA, Y. and HIROSE, Y.: *Agr. Biol. Chem.*, **30**, 1196 (1966).
- 5) 志賀 実：香料テルペン精油化学討論会発表要旨, **11**, 36 (1967).
- 6) MAEKAWA, K., KODAMA, M., KUSHII, M. and MITAMURA, M.: *Agr. Biol. Chem.*, **31**, 373 (1967).
- 7) 箴島 豊・沢村正義・橋永文男・古谷貞治：九大農芸誌, **25**, 155 (1971).
- 8) 服部達彦・小西 正：食品工誌, **10**, 8 (1963).
- 9) 伊福 靖・前田 久夫・沢村 正義・箴島 豊・芥田 三郎：食品工誌, **22**, 217 (1975).
- 10) YAMANISHI, T., KIRIBUCHI, T., SAKAI, M., FUJITA, N., IKEDA, Y. and SASA, K.: *Agr. Biol. Chem.*, **27**, 193 (1963).

(昭和 50 年 9 月 13 日受理)