

## 香酸カンキツ果汁の香気成分について

高田 優紀<sup>1)</sup> 武曾 歩<sup>2)</sup> 折田 綾音<sup>1)</sup> 山本 久美<sup>3)</sup>  
 船越 淳子<sup>4)</sup> 太田 英明<sup>5)</sup>

## The Volatile Compounds of Sour Citrus Juice

Yuki Takada<sup>1)</sup> Ayumi Musou<sup>2)</sup> Ayane Orita<sup>1)</sup> Kumi Yamamoto<sup>3)</sup>  
 Atsuko Funakoshi<sup>4)</sup> Hideaki Ohta<sup>5)</sup>

(2017年11月22日受理)

## 緒言

カンキツはアジア東南部を中心に広く普及し、現在は世界中で栽培されている果実である。平成26年産特産果樹生産動態等調査によると、我が国のカンキツ収穫量は32.6万tと記載されている<sup>[1]</sup>。カンキツには多くの品種が確認されており、爽やかな香気を生かして生食、果汁、加工品等様々な形で消費されている。カンキツの中でシークワシャー、ユズ、レモン等のように果汁の酸味や果皮の香気を楽しむカンキツを香酸カンキツと呼ぶ<sup>[2,3]</sup>。香酸カンキツは、特異的な風味をもつことから、他のカンキツと香気成分の組成が異なると考えられる<sup>[4-6]</sup>。

一般的にカンキツの香気成分分析は、香気成分の捕集後、ガスクロマトグラフィー (GC) およびガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS) を用いて行う。香気成分の捕集法には、水蒸気蒸留して精油を含む香気成分を抽出する水蒸気蒸留法、*n*-pentane にて抽出する溶媒抽出法、吸着液相を塗布したファイバーにて香気成分を捕集する無溶媒抽出法である固相マイクロ抽出 (SPME: Solid Phase Micro Extraction) 法等がある<sup>[7-10]</sup>。その中で SPME 法は、試料の調製と精製および濃縮を簡便かつ迅速に行うことが出来るため、カンキツの香気成分の分析にも広く利用されてきた<sup>[11-13]</sup>。

図1には、我が国特有の香酸カンキツの1つであるユズの主要な香気成分を示した。植物性食品の炭化水素化合物は主に C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> のイソプレンを基本単位としたモノテルペンやセスキテルペン炭化水素化合物がある。カンキツの香気成分の90%以上は炭化水素化合物であり、*d*-Limonene が大部分を占めている。含酸素化合物は

酸素原子を構造に含む有機化合物であり、酸類、アルコール類、アルデヒド類、エステル類、ケトン類がある<sup>[14,15]</sup>。YamamotoらはSPME法により37品種のカンキツ果汁の香気成分を比較し、カンキツの香気成分は炭化水素化合物が80-90%と最も高い割合を占め、含酸素化合物が10%程度であること、また品種により香気特性が大きく異なることを示している<sup>[15]</sup>。しかしながら、カンキツを香酸カンキツと香酸カンキツ以外に分け、香気成分を比較することに焦点を当てた報告は少ない。

本研究では、香酸カンキツであるシークワシャー、ダイダイおよびユズ、ならびに香酸カンキツに分類されないものの我が国で最も多く生産されているウンシュウミ

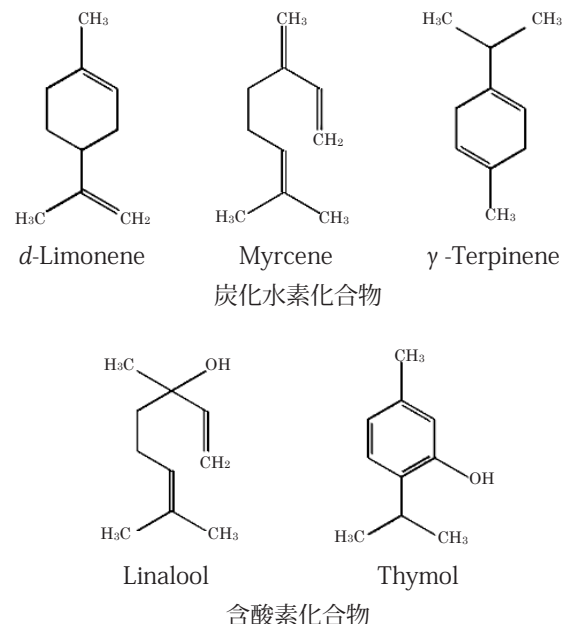


図1 ユズの主要な香気成分の化学構造式

別刷請求先：太田英明，中村学園大学栄養科学部フード・マネジメント学科，〒814-0198 福岡市城南区別府5-7-1

E-mail: hohta@nakamura-u.ac.jp

- 1) 中村学園大学大学院栄養科学研究科 2) 中村学園大学栄養科学部栄養科学科助手  
 3) 中村学園大学短期大学部食物栄養学科助手 4) 中村学園大学短期大学部食物栄養学科助教  
 5) 中村学園大学栄養科学部フード・マネジメント学科教授

カンの各果汁を用いて SPME 法により果汁の香気成分の特性を比較・調査した。

## 方法

### 1. 実験材料

試料は、沖縄県産のシークワシャー、福岡県産のダイダイ、佐賀県産のユズおよび和歌山県産のウンシュウミカンを用いた。シークワシャーは有限会社勝山シークワサーにて、ダイダイ、ユズは山口食品工業株式会社にてベルトプレス搾汁機で搾汁された果汁を用いた。ウンシュウミカンはインライン搾汁機で搾汁後、濃縮した果汁 (54° Brix) を和歌山ノーキョー食品工業株式会社から入手し、果実飲料の日本農林規格に準拠して、果汁濃度を10° Brix に希釈、調製した濃縮還元果汁を用いた。

### 2. 香気成分の分析および同定

香気成分の分析において、GC は水素炎イオン化検出器 (FID) を装着した島津製ガスクロマトグラフ GC-14A, GC/MS は Agilent Technologies 製の7890B GC System と連結した5977A MSD を用いた。カラムは、GC 分析では DB-WAX (0.25 mm I.D. ×60 m, 膜厚0.25 μm, Agilent Technologies 製), GC/MS 分析では DB-WAX (0.20 mm I.D. ×60 m, 膜厚0.20 μm, Agilent Technologies 製) を用いた。カラム温度は40°C から230°C まで3°C /min で昇温し、最終温度で10分間保持した。キャリアガスにはヘリウムを使用し、流速は1.0 mL/min とした。

分析は、Yamamoto ら<sup>[15]</sup>の報告に準じて行った。すなわち、バイアル瓶に試料1 mL を分注し、内部標準 (1% シクロヘキサノール) を10 μL 加えたのちに密閉し、50°C で5分間加温した。その後、ヘッドスペース中の揮発成分を SPME 法により捕集した。吸着剤は、75 μm Carboxen-PDMS ファイバー (SUPELCO 製) を用いた。ファイバーを260°C に設定したインサート部分でス

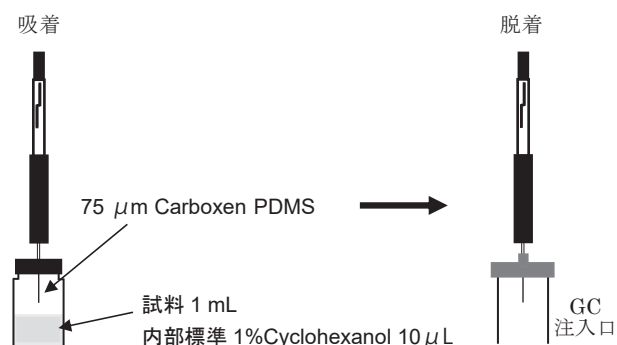


図2 固相マイクロ抽出 (SPME) 法

プリットレスの状態にし、吸着した揮発成分を10分間脱離させた (図2)。その際に、キャピラリーカラムの一部を液体窒素に浸漬するクライオフォーカシングを行った。

GC では試料の香気成分を分析後、検出されたピークを先行研究の RI (Retention Index) により推定を行った<sup>[15]</sup>。GC/MS による成分の同定は、装置に付属の NIST (National Institute of Standards and Technology) データベースにおけるマススペクトルおよび AromaOffice (Ver. 3.0, 西川計測株式会社製) のデータベースに含まれる RI との比較により行った。ピーク面積百分率は、同定した成分から内部標準を除いたピーク面積合計を100% として求め、香気成分の組成比を示した。

## 結果および考察

GC により検出されたカンキツ果汁の香気成分を推定し、GC/MS で同定した結果を表1に示した。香酸カンキツであるシークワシャーは35成分 (ピーク番号: 1-9, 12-15, 17, 18, 20, 22-34, 36-41), ダイダイは31成分 (ピーク番号: 1-3, 5-9, 11-18, 20-27, 29, 31, 33-35, 37, 40), ユズは32成分 (ピーク番号: 1-7, 9, 11-15, 17, 18, 20-28, 30, 33-35, 37, 38, 40, 41), ウンシュウミカンは25成分 (ピーク番号: 1-7, 9, 10, 12-15, 18-

表1 カンキツ果汁において GC ならびに GC/MS にて推定および同定した香気成分

| ピーク番号 | 成分名                   | ピーク番号 | 成分名                                |
|-------|-----------------------|-------|------------------------------------|
| 1     | Ethyl acetate         | 22    | Octyl acetate                      |
| 2     | Ethanol               | 23    | $\alpha$ -Copaene                  |
| 3     | $\alpha$ -Pinene      | 24    | Decanal                            |
| 4     | $\alpha$ -Thujene     | 25    | Linalool                           |
| 5     | Hexanal               | 26    | 1-Octanol                          |
| 6     | $\beta$ -Pinene       | 27    | Terpinene-4-ol                     |
| 7     | Myrcene               | 28    | Myrtenal                           |
| 8     | $\alpha$ -Terpinene   | 29    | $\alpha$ -Caryophyllene            |
| 9     | <i>d</i> -Limonene    | 30    | <i>p</i> -Mentha-(E)-2,8-dien-1-ol |
| 10    | Cineol                | 31    | $\alpha$ -Terpineol                |
| 11    | (Z)- $\beta$ -Ocymene | 32    | Germacrene D                       |
| 12    | $\gamma$ -Terpinene   | 33    | <i>l</i> -Carvone                  |
| 13    | <i>p</i> -Cymene      | 34    | $\beta$ -Bisabolene                |
| 14    | Terpinolene           | 35    | Citronellol                        |
| 15    | Octanal               | 36    | <i>p</i> -Cymene-8-ol              |
| 16    | Heptyl acetate        | 37    | Perillyl acetate                   |
| 17    | Nonanal               | 38    | $\beta$ -Elemol                    |
| 18    | Linalyl acetate       | 39    | $\tau$ -Cadinol                    |
| 19    | Acetic acid           | 40    | Thymol                             |
| 20    | 1-Heptanol            | 41    | Iso thymol                         |
| 21    | $\delta$ -Elemene     |       |                                    |

21, 24-27, 29, 31, 35, 40) を推定および同定した。

表2には、カンキツの香気成分を炭化水素化合物、酸類、アルコール類、アルデヒド類、エステル類およびケトン類に分類し、それぞれのピーク面積百分率を示した。炭化水素化合物がピーク面積百分率に占める割合はシークワシャーが95.93%、ダイダイが91.20%、ユズが90.12%、ウンシュウミカンが88.45%であった。本研究の分析結果は先行研究に示されているシークワシャーおよびダイダイの炭化水素化合物が占めるピーク面積百分率とほぼ一致した<sup>[16,17]</sup>。Akakabeらは香酸カンキツであるユズ、スダチ、カボスのピーク面積百分率のうち、炭化水素化合物が占める割合は90%以上であると述べている<sup>[18]</sup>。一方、ウンシュウミカンにおいてピーク面積百分率のうち炭化水素化合物が占める割合は92.12%と報告されており、先行研究と比較して本研究の結果が低値であった。その原因として、本研究で用いたウンシュウミカンは濃縮還元果汁であるのに対し、先行研究で用いられたウンシュウミカンの果汁がハンドプレスで搾汁したものであったためであると考えられる<sup>[15]</sup>。カンキツにおける濃縮果汁の製造工程は果実を搾汁、殺菌後、噴流薄膜瞬間高温蒸発方式の濃縮装置を用いて蒸発量18000 L/hourで果汁を濃縮する<sup>[19,20]</sup>。濃縮還元果汁は揮発性の高い香気成分がほぼ揮発しているため、ハンドプレスで搾汁した果汁と比較して香気成分の組成が変化しと考えられる。香酸カンキツであるシークワシャー、ダイダイおよびユズの炭化水素化合物はそれぞれ異なる特徴が認められ、ウンシュウミカンとの比較が困難であったため、各試料間で炭化水素化合物の組成の比較を行った。本研究で用いたカンキツの炭化水素化合物には *d*-Limonene が大部分を占めるものの、シークワシャーのピーク面積百分率のうち、 $\gamma$ -Terpinene が占める割合は17%と他のカンキツと比較して2-16

倍多く、シークワシャー香気の特徴であると推察された。Inafukuらはシークワシャーの香気成分のうち、 $\gamma$ -Terpinene が20%と高い組成比を示したと報告しており、本研究結果と合致した<sup>[21]</sup>。

表2にみられるように、本研究で用いた4種類のカンキツの含酸素化合物がピーク面積百分率に占める割合は、アルコール類、アルデヒド類の順に高い組成比を示した。香酸カンキツおよびウンシュウミカンに含有する含酸素化合物を比較した結果、ピーク面積百分率に占めるケトン類の割合はシークワシャーが0.03%、ダイダイが0.18%、ユズが0.24%であった。本研究で用いた香酸カンキツではケトン類である *l*-Carvone が検出されたが、ウンシュウミカンからは検出されなかった。また、酸類はウンシュウミカンからのみ Acetic acid が検出され、ピーク面積百分率に占める割合は0.08%であった。先行研究においてもシークワシャー、ダイダイ、ユズは *l*-Carvone を含有し、Acetic acid は検出されなかった。この結果は本研究と一致していた<sup>[15-17]</sup>。

以上から、カンキツ果汁の炭化水素化合物は *d*-Limonene が大部分を占めるものの、シークワシャーは他のカンキツと比較して  $\gamma$ -Terpinene を多く含有することを確認した。また、香酸カンキツの香気成分の特徴は *l*-Carvone を含有し、含酸素化合物である Acetic acid を検出しないことであると推測された。

### 要約

本研究では、香酸カンキツであるシークワシャー、ダイダイおよびユズ、ならびに香酸カンキツに分類されないウンシュウミカンを用いて、SPME法によるカンキツ果汁の香気成分を分析した。その結果、シークワシャーは35成分、ダイダイは31成分、ユズは32成分、ウンシュウミカンは25成分を推定および同定した。カンキ

表2 カンキツ果汁における香気成分のピーク面積百分率

|         | シークワシャー |             | ダイダイ |             | ユズ   |             | ウンシュウミカン |             |
|---------|---------|-------------|------|-------------|------|-------------|----------|-------------|
|         | ピーク数    | ピーク面積百分率(%) | ピーク数 | ピーク面積百分率(%) | ピーク数 | ピーク面積百分率(%) | ピーク数     | ピーク面積百分率(%) |
| 炭化水素化合物 | 13      | 95.93       | 13   | 91.20       | 12   | 90.12       | 10       | 88.45       |
| 酸類      | 0       | n.d.        | 0    | n.d.        | 0    | n.d.        | 1        | 0.08        |
| アルコール類  | 12      | 1.12        | 8    | 4.05        | 10   | 6.05        | 9        | 3.27        |
| 含酸素化合物  | 5       | 0.81        | 4    | 1.98        | 5    | 0.31        | 3        | 0.20        |
| アルデヒド類  | 5       | 0.81        | 4    | 1.98        | 5    | 0.31        | 3        | 0.20        |
| エステル類   | 4       | 0.24        | 5    | 0.50        | 4    | 0.30        | 2        | 0.14        |
| ケトン類    | 1       | 0.03        | 1    | 0.18        | 1    | 0.24        | 0        | n.d.        |
| 合計      | 35      | 98.13       | 31   | 97.91       | 32   | 97.02       | 25       | 92.14       |

mean±S.D.(n=3) n.d.:not detected

ツ間で香気成分を比較した結果、シークワシャーの香気特性は  $\gamma$ -Terpinene の組成比が高値であった。また、本研究で用いた香酸カンキツ果汁の香気特性は、ケトン類である *l*-Carvone を含有する、および酸類である Acetic acid を検出しないことであると推察された。

## 文献

- [1] 農林水産省, 平成26年産特産果樹生産動態等調査 (2017) ([http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tokusan\\_kazyu/](http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tokusan_kazyu/))
- [2] 農林水産省, 特集2香酸かんきつ (2017) ([http://www.maff.go.jp/j/pr/aff/1701/spe2\\_01.html](http://www.maff.go.jp/j/pr/aff/1701/spe2_01.html))
- [3] 木村勝太郎, 谷中登希男, 四国の酢みかん I (原田印刷). 7 (1988).
- [4] Miyazawa, N., Tomita, N., Kurobayashi, Y., Nakanishi, A., Ohkubo, Y., Maeda, T., Fujita, A., Novel character impact compounds in Yuzu (*Citrus junos* Sieb. ex Tanaka) peel oil. *J. Agric. Food Chem.*, **57**(5), 1990-1996(2009).
- [5] Yamamoto, K., Yahada, A., Sasaki, K., Funakoshi-Yoshida, A., Ohta, C., Koga, N., Ohta, H., Detection of adulterated Shiikuwasha juice by sensory evaluation, colorimetric value and volatile components. *Food Sci. Technol. Res.*, **19**(5), 843-848(2013).
- [6] 楊榮華, 杉沢博, 中谷洋行, 田村啓敏, 高木信雄. 香酸柑橘類の果皮精油の匂い特性の比較. 日本食品工業学会誌, **39**(1), 16-24(1992).
- [7] 箴島豊, 沢村正義, 橋永文男, 古谷貞治. かんきつ酢(酸用果汁)の分析化学的研究. 学芸雑誌, **25**(3/4), 155-162(1971).
- [8] 楊榮華, 杉沢博. スダチ (*Citrus Sudachi* Hort. ex Shirai) 果汁の揮発性成分. 日本食品工業学会誌, **37**(12), 946-952(1990).
- [9] Ohta, H., Osajima, Y., Glass capillary gas chromatographic analysis of oil components extracted from Yuzu (*Citrus junos*) juice. *J. Chromatogr.*, **268**(2), 336-340(1983).
- [10] Arthur, C. L., Pawliszyn, J., Solid phase extraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, **62**(19), 2145-2148(1990).
- [11] Cuevas, F. J., Moreno-Rojas, J. M., Ruiz-Moreno, M. J., Assessing a traceability technique in fresh oranges (*Citrus sinensis* L. Osbeck) with an HS-SPME-GC-MS method. Towards a volatile characterisation of organic oranges. *Food Chem.*, **221**, 1930-1938(2017).
- [12] Nekoei, M., Mohammadhosseini, M., Application of HS-SPME, SDME and cold-press coupled to GC/MS to analysis the essential oils of *Citrus sinensis* CV. Thomson navel and QSRR study for prediction of retention indices by stepwise and genetic algorithm-multiple linear regression approaches. *Anal. Chem. Lett.*, **4**(2), 93-103(2014).
- [13] Schmutzer, G., Avram, V., Covaciu, F., Feher, I., Magdas, A., David, L., Moldovan, Z., Study of flavour compounds from orange juices by HS-SPME and GC-MS. *AIP Conf. Proc.*, **1565**, 79-84(2013).
- [14] 藤巻正生, 服部達彦, 林和夫, 荒井綜一, 香料の事典 第2刷 (朝倉書店). 134-352 (1980).
- [15] Yamamoto, K., Yahada, A., Sasaki, K., Sakamoto, K., Ogawa, K., Ohta, H., Multivariate analyses and characterization of volatile components in citrus species. *Food Sci. Technol. Res.*, **19**(1), 39-49(2013).
- [16] Asikin, Y., Maeda, G., Tamaki, H., Mizu, M., Oku, H., Wada, K., Cultivation line and fruit ripening discriminations of Shiikuwasha (*Citrus depressa* Hayata) peel oils using aroma compositional, electronic nose, and antioxidant analyses. *Food Res. Int.*, **67**, 102-110(2015).
- [17] Njoroge, S. M., Ukeda, H., Kusunose, H., Sawamura, M., Volatile components of the essential oils from kabosu, daidai, and yuko, Japanese sour citrus fruits. *Flavour Frag. J.*, **9**(6), 289-297(1994).
- [18] Akakabe, Y., Sakamoto, M., Ikeda, Y., Tanaka, M., Identification and characterization of volatile components of the Japanese sour citrus fruit *Citrus nagato-yuzukichi* Tanaka. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **72**(7), 1965-1968 (2008).
- [19] 小崎格, 土谷三之助, 中川圭子, 麻生梯三, 澤登早苗, 大森収, 廖小軍, 原田伸, 太田英明, 垣内典夫, 伊福靖, 果汁の生産と流通 (国際農林業協力協会). 189 (2001).
- [20] 吉村勲, 最新果汁・果実飲料事典 第1刷 (朝倉書店). 373-374 (1997).
- [21] Inafuku-Teramoto, S., Suwa, R., Fukuzawa, Y., Kawamitsu, Y., Polymethoxyflavones, synephrine and volatile constitution of peels of citrus fruit grown in Okinawa. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, **80** (2), 214-224(2011).