

## 温州ミカン砂じょうの揮発性成分

高橋 英史, 隅谷 栄伸, 稲田有美子  
森 大蔵, 中野 長久\*

### **Volatile Compounds of Juice Sacs in *Citrus unshiu***

Hidehito Takahashi, Hidenobu Sumitani, Yumiko Inada,  
Daizo Mori and Yoshihisa Nakano\*

After juice sacs of *Citrus unshiu* was separated to membrane and serum, volatile components of each were collected using simultaneous distillation and extraction apparatus under reduced pressure, and were identified by the capillary column GC-MS. Most of terpene hydrocarbons and all paraffin wax existed in the membrane. While, terpene alcohols existed in the serum. Aldehydes existed in both part of membrane and serum. Since terpene hydrocarbons coexist with paraffin wax in a membrane, it is assumed that the aroma of canned mandarin orange is retained for the long storage period.

**Key words** : Satsuma mandarin, *Citrus Unshiu* MARC. cv. Miyagawa-wase, canned Satsuma mandarin, volatile compounds, GC-MS, terpenoid, paraffin wax, aroma.

温州ミカンシラップ漬缶詰（以下ミカン缶詰と略す）は、温州ミカンの果皮を剥皮後に、じょうのうを化学的に脱皮し、砂じょうのみを缶詰をするため、商業的搾汁による果汁と異なり、柑橘果実の香気に重要な役割を果たしている果皮油を殆ど含まない。にもかかわらず、ミカン缶詰は独特の香気を有している。ミカン缶詰の香気に対して寄与率の高い成分は、リモネンとリナロールであることは既に報告したが<sup>1)</sup>、それらの存在部位については未だ明らかでない。

砂じょうの揮発性成分に関して、Radford ら<sup>2)</sup>はオレンジ、グレープフルーツ、レモンの果汁を遠心分離により分け、パルプと液汁について報告している。また、下田ら<sup>3)</sup>は商業的搾汁による温州ミカン果汁の主要香気についてパルプ部と汁部間の分配係数を求めて、種々のパルプ含量の果汁における香気成分の分配比を明らかにした。しかし、温州ミカンの砂じょうを膜と液汁に分離し、それぞれの揮発性成分の組成を示した報告は見当たらない。

筆者らは、温州ミカン砂じょう中の膜と液汁の揮発性成分組成を同定することを目的として実験を行い、若干の知見を得たので報告する。

## 実 験 方 法

### 1. 試料の調製

温州ミカンは宮川早生 (*Citrus unshiu* MARC. cv. Miyagawa-wase) を市場から入手し実験に

\* : 大阪府立大学応用生物化学科 (〒599-8531 大阪府堺市学園町 1-1)

注 本論文は日本食品科学工学会誌, Vol. 47, No. 6, 455~459 (2000) 掲載論文を転載したものである。

供した。水は超純水製造装置 ELGASTAT UHQ (Elga Ltd., U. K.) で処理したものをを用いた。温州ミカン1,528 gの果皮を精油が飛散しないように剥皮し、じょうのうを切除して、穏やかに砂じょうを取り出し1,086 gの砂じょうを得た。砂じょうを濾布 (53  $\mu\text{m}$ メッシュ) で包み、穏やかに濾過し液汁を得た。濾布内の残渣を、水1  $\ell$  中で極めて穏やかにもみ洗いを行い、水を交換し再びもみ洗いする操作を10回繰り返し、膜画分76 gを得た。砂じょうの重量から膜の重量を引いたものを液汁重量 (1,010 g) とした。全ての操作は5  $^{\circ}\text{C}$  以下で行った。

## 2. 揮発性成分の減圧連続蒸留抽出と濃縮

砂じょう中の存在割合と同じになるように、膜画分37.6 g、液汁画分500 gを試料とした。膜画分には水を加え全量を500 gとし、液汁画分はそのままを試料とした。減圧連続蒸留抽出装置と実験条件は既報告<sup>1)</sup>と同じである。抽出物を約100  $\mu\text{l}$  まで濃縮し、3  $\mu\text{l}$  を GC-MS に注入した。

## 3. GC-MS による揮発性成分の同定と定量

分析条件と定量法は既報告<sup>1)</sup>と同じである。

## 4. パラフィン切片作成と顕微鏡写真の撮影

切片は常法<sup>6)</sup>に従い作成した。砂じょうは FAA (Formalin Acetic acid Alcohol) 液で固定後、水洗、脱水、パラフィンに置換、置換剤を蒸発させると共にパラフィンを完全に砂じょう内に誘導、パラフィンに包埋後、長軸方向と短軸方向にマイクロームで厚さ20  $\mu\text{m}$  に切断した。パラフィンを溶除後、ルテニウムレッドで染色した。切片の撮影には、極低倍コンデンサとカメラを付けたオリンパス製 BM-40型顕微鏡を用いた。

## 実験結果と考察

膜画分と液汁画分の揮発性成分の含有量を官能基ごとに分類し Table 1 に示した。

膜では、テルペノイド類7成分、アルコール類8成分、アルデヒド類6成分、酸類5成分、ケトン1成分および直鎖パラフィン9成分を同定した。その他の炭化水素は分枝パラフィンと推定される。テルペン系炭化水素類の大部分と全てのパラフィン系ワックスは膜にのみ存在した。液汁では、テルペノイド類5成分、テルペンアルコール類3成分、アルコール類20成分、アルデヒド類8成分、酸類6成分、ケトン1成分を同定した。テルペンアルコール類は液汁にのみ存在した。また、アルデヒド類は膜と液汁両方に見出された。

ミカン缶詰の香気に対して寄与率の高いリモネンとリナロールは、リモネンの殆んど全てが砂じょうの膜に、また、リナロールはその殆んど全てが液汁に存在した。

温州ミカン砂じょうの長軸方向の断面を Fig. 1 に示した。砂じょう内部は細胞の集合体であった。砂じょうはじょうのうの「毛」もしくは「細胞の突起」と説明されるが<sup>5)</sup>、Fig. 1 では、毛の根元部分の細胞はまだ密であり、毛の先端部の細胞から内容物が貯えられ、細胞は徐々に肥大化し、砂じょう全体が大きくなると考えられる。

Fig. 2 は砂じょうの短軸方向の断面写真である。細胞はネットワーク状となっていることを確認した。これは、サンボウカンの形態<sup>6)</sup>と類似していた。

Shomer ら<sup>7)</sup> はグレープフルーツ、バレンシアオレンジ、レモンでの実験から、エピクチクラ・ワックスと呼ばれるこのパラフィン系ワックスは、砂じょうからの水分の蒸散の防止や砂じょう同士を繋ぐ役割を果たしている」と述べている。ミカン缶詰製造の化学的脱皮工程で、じょう

Table 1 Volatile compounds of membrane and serum of juice sacs in *Citrus unshiu*

Peak No.	Volatile compounds	KI (DB-Wax)	Concentration, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1\text{a}}$	
			Membrane	Serum
Terpenoids				
12	$\beta$ -Myrcene	1 163	7.5	—
15	Limonene	1 197	715.6	9.5
20	$\gamma$ -Terpinene	1 247	39.0	—
35	$\beta$ -Caryophyllene	1 608	3.9	—
41	$\alpha$ -Farnesene	1 752	7.7	0.5
45	( <i>E</i> )-Geranylacetone	1 862	34.5	—
51	$\beta$ -Ionone	1 952	23.6	—
36	UK ( $M^+ = 204$ )	1 703	33.1	—
39	UK ( $M^+ = 204$ )	1 732	800.1	23.5
40	UK ( $M^+ = 204$ )	1 738	30.2	—
42	UK ( $M^+ = 204$ )	1 778	25.7	—
57	UK ( $M^+ = 204$ )	2 073	—	8.0
58	UK ( $M^+ = 204$ )	2 085	—	6.6
			1720.9	48.1
Terpenoid alcohols				
33	Linalool	1 552	—	1.1
37	$\alpha$ -Terpineol	1 706	—	2.7
43	( <i>E</i> )-Carveol	1 845	—	4.9
			0.0	8.7
Alcohols				
1	Ethanol	937	tr	tr
3	( <i>t</i> )-Amyl alcohol	1 017	137.2	10.1
5	2-Methyl-3-buten-2-ol	1 044	—	36.2
7	Isobutanol	1 096	—	4.4
10	1-Butanol	1 148	—	1.5
11	1-Penten-3-ol	1 162	22.6	4.7
13	3-Penten-2-ol	1 181	33.5	2.2
16	2-Methyl-1-butanol	1 210	—	7.9
17	3-Methyl-1-butanol	1 211	—	15.9
21	1-Pentanol	1 255	8.5	1.4
23	( <i>Z</i> )-2-Penten-1-ol	1 324	40.7	4.6
24	Prenol	1 326	—	9.2
25	1-Hexanol	1 358	4.9	3.5
26	( <i>Z</i> )-3-Hexen-1-ol	1 389	—	18.5
28	1-Heptanol	1 461	—	0.6
30	2-Ethyl-1-hexanol	1 495	—	10.9
34	1-Octanol	1 563	—	3.1
46	1-Undecanol	1 871	—	1.1
48	Benzenemethanol	1 885	—	1.5
53	1-Dodecanol	1 974	30.0	5.6
			277.4	142.9

Table 1 continued

Aldehydes				
6	Hexanal	1 082	78.1	2.7
8	( <i>E</i> )-2-Pentenal	1 129	6.9	1.3
9	( <i>Z</i> )-3-Hexenal	1 143	22.8	2.5
14	Heptanal	1 185	—	1.2
18	( <i>E</i> )-2-Hexenal	1 219	63.3	3.8
27	( <i>E</i> )-2-Octenal	1 435	5.3	—
29	Furfural	1 466	—	5.3
32	Benzaldehyde	1 529	—	1.1
38	Dodecanal	1 716	74.0	34.4
			250.4	52.3
Acids				
44	Hexanoic acid	1 850	27.1	14.4
52	2-Ethyl-hexanoic acid	1 956	—	4.3
56	Octanoic Acid	2 067	25.5	18.0
63	Nonanoic acid	2 173	57.4	19.7
69	Decanoic acid	2 279	53.0	9.9
78	Dodecanoic acid	2 493	778.2	91.3
			941.2	157.6
Ketone				
22	Acetoin	1 288	14.2	99.6
			14.2	99.6
Hydrocarbons				
50	Nonadecane (C19)	1 900	6.3	—
54	Eicosane (C20)	2 000	91.1	—
55	Hydrocarbon	2 053	120.1	—
59	Heneicosane (C21)	2 100	821.7	—
61	Hydrocarbon	2 151	151.8	—
62	Hydrocarbon	2 166	101.2	—
64	Docosane (C22)	2 200	973.4	—
66	Hydrocarbon	2 253	2656.3	—
68	Hydrocarbon	2 265	72.6	—
70	Tricosane (C23)	2 300	4221.0	—
71	Hydrocarbon	2 324	149.4	—
72	Hydrocarbon	2 330	33.6	—
73	Hydrocarbon	2 349	259.1	—
74	Hydrocarbon	2 367	1346.9	—
75	Tetracosane (C24)	2 400	749.8	—
76	Hydrocarbon	2 450	673.6	—
77	Hydrocarbon	2 465	96.2	—
79	Pentacosane (C25)	2 500	1103.1	—
80	Hexacosane (C26)	2 600	268.1	—
81	Hydrocarbon	2 635	81.7	—
83	Heptacosane (C27)	2 700	53.6	—
			14 030.6	0.0

Table 1 continued

		Unknowns		
2	UK	1 000	81.4	—
4	UK	1 028	220.2	14.6
19	UK	1 236	—	7.2
31	UK	1 521	—	6.8
47	UK	1 878	22.1	70.7
49	UK	1 897	—	64.6
60	UK	2 107	86.7	25.3
65	UK	2 203	—	12.6
67	UK	2 256	42.8	—
82	UK	2 685	493.9	—
			947.1	201.8
			18 181.8	711.0

\*Concentrations were calculated from total ion intensity by internal standard method (IS=cyclohexanol) without response correction.

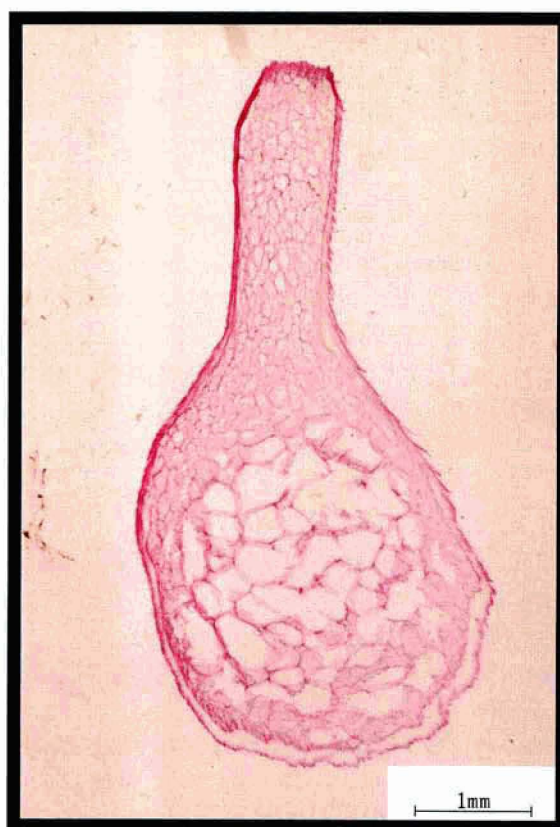


Fig. 1 Photomicrograph of longitudinal section of juice sac in *Citrus unshiu* MARC. cv. Miyagawa—wase stained with 0.01% ruthenium red. Magnification 6.6 ×

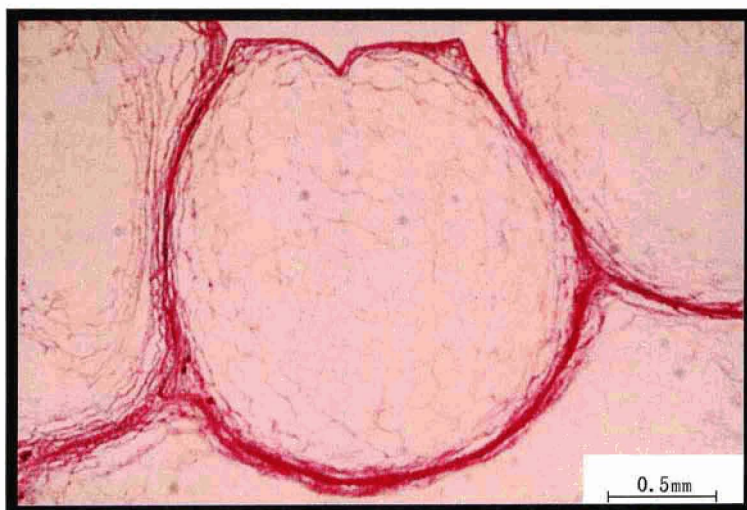


Fig.2 Photomicrograph of cross section of juice sac in *Citrus unshiu* MARC. cv. Miyagawa-wase stained with 0.01% ruthenium red.  
Magnification 10×

のうは崩壊しても砂じょうが崩壊しない一因は、このワックスの存在によるものと考えられる。

テルペン系炭化水素類が、温州ミカン砂じょうの膜の中で、パラフィン系ワックスと共存するため、ミカン缶詰の香気は保存中にあまり変化せず長期間にわたり保持されると推察される。

### 要 約

温州ミカンの砂じょうを、膜と液汁に分け、揮発性成分を減圧連続蒸留抽出法で捕集、濃縮しGC-MS分析で同定、定量した。テルペン系炭化水素類はその大部分が、また、パラフィン系ワックスは全成分が膜に存在した。テルペンアルコール類は液汁に存在した。アルデヒド類は、膜と液汁の両方に分かれて存在した。テルペン系炭化水素類が膜にパラフィン系ワックスと共存するため、ミカン缶詰の香気は長期間保持されると推察される。

### 文 献

- 1) 高橋英史・隅谷栄伸・稲田有美子・達家清明・森 大蔵：食料工，46, 59 (1999)。
- 2) Radford, T., Kawashima, K., Friedel, P.K., Pope, L.E. and Gianturco, M.A. : *J. Agric. Food Chem.*, 22, 1066 (1974)。
- 3) 下田満哉・中島理恵子・箴島 豊：農化，55, 471 (1981)。
- 4) 中川昌一：園芸学実験・実習，第3版，大阪府立大学農学部園芸学教室編（養賢堂，東京），p.1 (1986)。
- 5) 猪野俊平：植物組織学，訂正第1版第4刷（内田老鶴圃，東京），p.574 (1991)。
- 6) Goto, A., Araki, C. : *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, 52, 316 (1983)。
- 7) Shomer, I., Ben-Gera, I. and Ben-Shalom, N. : *J. Agric. Food Chem.*, 28, 1158 (1980)。