

## 温州ミカン缶詰製造工程および保存中の揮発性成分の変化

高橋 英史, 隅谷 栄伸, 稲田有美子, 森 大蔵, 達家 清明\*

### Changes in Volatile Constituents of Satsuma Mandarin Oranges during Canning and Storage of the Products

Hidehito Takahashi, Hidenobu Sumitani, Yumiko Inada,  
Daizo Mori and Kiyooki Tatsuka\*

The volatile constituents of fresh peel, fresh vesicles, canned Satsuma Mandarin oranges (vesicles and syrup) and the stored products were investigated. Volatiles were isolated by simultaneous distillation and extraction under reduced pressure, and analyzed by a capillary column GC-MS. Total volatile contents of peel and vesicles were 1.36% and 0.00038%, respectively. A 99.5% of volatiles in peel was terpenoids. The volatiles in fresh vesicles were mainly composed of terpenoids (60.7%), paraffin wax (28.0%), alcohols (6.5%) and aldehydes (0.9%). The volatiles with relatively large log odor unit in fresh vesicles were limonene (2.2), linalool (0.8) and (Z)-3-hexenal (1.7), and those in the fresh canned oranges were limonene (1.3) and linalool (0.7). Quantitative and qualitative differences in volatiles between fresh vesicles and canned products have been observed. The terpenoids may mainly contribute to the flavor of canned Satsuma Mandarin orange. The some volatiles considerably disappeared by canning, and gradually decreased during the course of storage. The deterioration of flavor quality of the canned Satsuma Mandarin orange during storage is considerably small compared with that of the canned Satsuma Mandarin orange juice. The following two reasons could be proposed. The first, the tin plate can is commonly used for the manufacturing of the canned Satsuma Mandarin orange. Reductive condition inside of the can was rapidly formed after canning by the reaction of plated tin with enclosed oxygen. The second, the terpenoids, of which hydration could produce undesirable flavor compounds, were contained only little amount in the canned Satsuma Mandarin orange.

**Key words :** Satsuma Mandarin Orange, *Citrus Unshiu* MARC. cv. Miyagawa-wase, Canned Satsuma Mandarin Orange, Volatile Constituents, GC-MS, Limonene, Linalool, Aroma

柑橘果実の香り特徴づける精油成分はそのほとんどが果皮に含まれ、果汁に含まれる量はわずかである。果皮を除いて搾汁されたオレンジ果汁では、精油量は 0.004~0.006%であるが、商業的に搾汁された果汁では 0.008~0.012%であると報告されている<sup>1), 2)</sup>。果皮を除いて搾汁した

\*: 東洋食品工業短大元教授

注 本論文は日本食品科学工学会誌, Vol. 46, No. 2, 59~66 (1999) 掲載論文を転載したものである。

温州ミカン果汁では揮発性成分は 0.000016%と少ないという報告がある<sup>3)</sup>。バレンシアオレンジでは、果汁に含まれる精油成分がその香気に重要な役割を果たしている<sup>2)</sup>。温州ミカンの果皮油と果汁の揮発性成分、濃縮果汁の製造工程、加熱および貯蔵中の揮発性成分変化等については多くの報告<sup>4)~10)</sup>があるが、ミカンシラップ漬缶詰（以下ミカン缶詰と略す）の香気成分についての報告は少ない<sup>20)</sup>。

ミカン缶詰は缶胴内面にスズメッキを施した無塗装鋼板を用いた缶を使う。その理由は巻締時に封入された酸素が、メッキ層のスズの溶出によって短期間に消費され、褐変の防止、香味の保持、ジメチルスルフィドの生成抑制等の品質保持に重要な役割を果たしている点にある<sup>21)~25)</sup>。

ミカン缶詰では、果皮を剥皮後にじょうのうの膜を化学的に脱皮した砂じょうのみを缶詰にするため、缶詰中に果皮やじょうのうの膜に由来する揮発性成分は入ってこない。この点は商業的に搾汁された温州ミカン果汁と異なる。缶詰の製造工程では塩酸および水酸化ナトリウム処理を行う脱皮工程で揮発性成分が失われるほか、充填・密封後の殺菌工程および製品保存中にも揮発性成分は変化し、新鮮果実と違ったものとなることが予想される。

温州ミカンの果皮と砂じょうとの揮発性成分の比較、缶詰製造工程およびその後の保存中の揮発性成分の変化、さらにミカン缶詰の香気に寄与する成分について調べることが目的として、果皮、砂じょうおよびミカン缶詰の揮発性成分を減圧連続蒸留抽出装置を用いて分離濃縮し、GC-MS で同定および定量したので報告する。

## 実験方法

### 1. 実験材料および試薬

和歌山県産の熟度中程度の宮川早生温州ミカン *Citrus unshiu* MARC. cv. Miyagawa-wase を市場から入手し実験に供した。ミカン缶詰は製造直後、室温（約15~25℃）3ヶ月保存および37℃3ヶ月保存のものを試料とした。

和光純薬工業㈱製特級ジクロロメタンを抽出溶媒として用いた。住友精化㈱製高純度ヘリウムガス（Zero-U）を GC-MS 測定用に用いた。水は超純水製造装置 ELGASTAT UHQ（Elga Ltd., U. K.）によって処理したものをを用いた。

### 2. ミカンシラップ漬缶詰製造方法

温州ミカンを全果のまま沸騰水中に1分間浸した後に果皮を除き、30分間風乾後、じょうのうを分離した（身割り）。0.7%塩酸溶液とじょうのうの重量比を4:3として約40℃に加温し、時々攪拌しながら60分間酸処理した。次に、水洗後、0.3%水酸化ナトリウム溶液とじょうのうの重量比が4:3として、約40℃に加温し、時々攪拌しながら20分間アルカリ処理後、十分に水洗しさらに流水中で60分間水晒しをした。種子、スジ等の異物を除去後、形の崩れていないものを4号缶（天地塗装、胴内面無塗装の白缶）に275g 充填した。製品缶詰の屈折計糖度が14°になるように調製した砂糖溶液を165g 加え内容総重量を440gとした。充填内容をホモジナイズしたものの pH は3.45であった。チャンバーバキュームを-62 kPa にした5Mバキュームシーマで巻締し、低温回転殺菌機を用い80℃で10分間回転（5 rpm）殺菌後、缶内の温度が40℃以下になるまで流水で冷却した。実験に供するまで室温（約15~25℃）および恒温庫（37℃）に保存した。

### 3. 減圧連続蒸留抽出法による揮発性成分の抽出と濃縮

試料は次のように調製した。果皮：手で剥皮した果皮100gに少量の水を加えてホモジナイズ

した後、さらに水を加えて全量を500gとしたものを試料とした。砂じょう：果皮を手で剥皮後、じょうのうの膜を切除し、穏やかに取り出した砂じょう500gをホモジナイズしたものを試料とした。ミカン缶詰：2缶の内容物全量（砂じょうとシラップ）をホモジナイズし試料とした。2缶分の砂じょうの充填重量550gを試料重量とした。

減圧連続蒸留抽出には Nickerson<sup>26)</sup> によって考案され、Schultzら<sup>27)</sup> によって改良された装置をほぼ文献通りの寸法で製作したものを用いた。蒸留には2口の2ℓ丸底フラスコを用い、一方の口に温度計を取り付けた。抽出溶媒は100ml容のナス型フラスコに入れたジクロロメタン50mlを用いた。冷却管には-10℃の冷媒を循環した。蒸留フラスコの温度が65℃となったときに減圧コックを閉じ、定圧状態で2時間蒸留抽出した。抽出溶液に内部標準としてシクロヘキサノール(1mg/1mlジクロロメタン溶液)の一定量を添加後、無水硫酸ナトリウムを加え振とう、脱水した。ゲデルナダニッシュ濃縮装置を用い約500μlまで濃縮後、さらに、寒剤(氷+食塩)中で、窒素をシリンジ針から吹き込んで約100μlまで濃縮し、その3μlをGC-MSに注入し、同定、定量した。

#### 4. 揮発性成分の分離、同定および定量

GC-MS: Hewlett Packard 6890シリーズGC/MSDシステム。カラム: DB-Wax (J&W Scientific), 長さ 60m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25μm, 溶融シリカキャピラリーカラム。キャリアーガス: ヘリウム, 線速度 25cm/sec, スプリット比: 20:1, 注入口温度: 260℃, カラム温度: 40℃ 5分間保持, 3℃/minで200℃まで昇温, トランスファーライン温度: 250℃, イオン化 EI: 70eV, 走査: m/z 10-300, 1秒間 1.58回。

Hewlett Packard Chemstation Systemによりデータ解析およびライブラリーサーチを行った。マススペクトルと Kováts の保持指標が標準物質もしくは文献値<sup>28)</sup>と一致するものを同定とした。

2成分同時溶出ピークはマスクロマトグラフィーにより定量を行った。

定量は、シクロヘキサノールを内標準とし、感度補正なしで(補正係数=1), 各成分の含有量を求めた。ミカン缶詰の揮発性成分含有量は砂じょうの充填重量(2缶あたり550g)を試料重量として計算した。

### 実験結果および考察

果皮, 砂じょう, 室温で3ヶ月間保存したミカン缶詰および37℃で3ヶ月保存したミカン缶詰の揮発性成分の同定, 定量結果を官能基ごとに分類し Table 1に示した。

#### 1. 果皮と砂じょうの揮発性成分の比較

果皮と砂じょうでは揮発性成分の含有量に大きな差が認められた。果皮の1.36%に対して砂じょうは0.00038%と格段に少なかった。さらに、含有成分の差も大きく、果皮ではテルペノイド類が99.5%を占めるのに対して、砂じょうではテルペノイド類60.7%, パラフィン系ワックス28.0%, アルコール類6.5%, アルデヒド類0.9%であった。

テルペノイド類は砂じょうに含まれるものは殆ど果皮に存在した。アルコール類も果皮中に認められた4成分は全て砂じょうに存在するが、その他の10成分は砂じょうのみに見出された。エステル類としては, Citronellyl acetate と Geranyl acetate が確認されたが砂じょう中の含有量は少なかった。バレンシアオレンジでは, コールドプレスオイルと比較してジュース中のオイルにはエステル類が7~18倍も多く含まれ, これがジュースのフルーティーノートに寄与していると



Table 1 Volatile compounds of peel, vesicles and canned products of *Citrus unshiu* MARC. cv Miyagawa-wase

Peak No.	Constituent	KI (DB-Wax)	Concentration, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>a</sup>				
			Fresh Peel	Fresh Vesicles	Canned Product, Storage Time <sup>b</sup>		
					0	Room Temp. 3 months	37°C 3 months
Terpenoids							
4	$\alpha$ -Pinene	1020	140062	-	-	-	-
5	$\alpha$ -Thujene	1026	49325	-	-	-	-
10	$\beta$ -Pinene	1106	64075	5.5	-	-	-
11	Sabinene	1121 <sup>c</sup>	23467	-	-	-	-
16	Myrcene	1163	245805	26.4	3.2	2.9	2.4
17	$\alpha$ -Terpinene	1179	3491	2.1	2.4	2.9	2.6
19	Limonene	1197	11622463	1532.3	196.3	163.4	130.5
23	$\beta$ -Phellandrene	1223 <sup>c</sup>	40353	-	-	-	-
24	$\gamma$ -Terpinene	1246	724648	117.2	27.1	22.3	18.8
27	p-Cymene	1271	52013	7.4	2.1	2.0	2.0
28	$\alpha$ -Terpinolene	1284	33759	5.1	-	-	-
42	$\delta$ -Elemene	1477 <sup>c</sup>	21894	22.2	7.5	-	-
44	Copaene	1501 <sup>c</sup>	6242	5.7	-	-	-
48	$\beta$ -Cubebene	1547 <sup>c</sup>	6790	-	-	-	-
54	$\beta$ -Elemene	1600 <sup>c</sup>	140595	102.8	-	-	-
55	$\beta$ -Caryophyllene	1606	10973	6.9	-	-	-
60	$\alpha$ -Caryophyllene	1680	17971	16.2	-	-	-
67	Germacrene D	1722 <sup>c</sup>	35301	43.1	33.7	1.9	-
72	$\alpha$ -Farnesene	1754 <sup>c</sup>	63466	97.5	-	-	-
74	$\gamma$ -Cadinene	1768	10934	19.7	2.5	1.8	3.6
49	Linalool	1552	64273	36.9	33.2	20.7	4.5
56	Terpinen-4-ol	1611	3008	12.4	11.9	8.2	8.7
65	$\alpha$ -Terpineol	1707	49891	51.9	37.9	27.7	44.8
75	Citronellol	1772	3290	-	-	-	-
78	Nerol	1808	661	-	-	-	-
80	( <i>E</i> )-Carveol	1845	-	-	7.5	14.9	18.6
81	Geraniol	1855	674	-	-	-	-
83	( <i>Z</i> )-Carveol	1876	-	-	-	2.7	7.7
91	$\beta$ -Elemol	2090 <sup>c</sup>	3601	-	-	-	-
43	Citronellal	1483	3442	-	-	-	-
62	Citral	1690	1892	-	-	-	-
77	Perillaldehyde	1797	2696	-	-	-	-
59	Citronellyl acetate	1666	1847	1.9	-	-	-
73	Geranyl acetate	1762	8101	6.0	-	-	-
50	UK (M <sup>+</sup> = 154)	1558	2068	-	-	-	-
53	UK (M <sup>+</sup> = 204)	1587	9311	4.7	-	-	-
57	UK (M <sup>+</sup> = 204)	1647	2179	2.6	-	-	-
64	UK (M <sup>+</sup> = 204)	1702	-	6.3	7.3	3.2	7.0
68	UK (M <sup>+</sup> = 204)	1727	2316	4.3	-	-	-
69	UK (M <sup>+</sup> = 204)	1731	8459	152.9	119.2	43.3	74.6
70	UK (M <sup>+</sup> = 204)	1737	-	17.4	6.2	2.2	3.3
71	UK (M <sup>+</sup> = 204)	1747	7372	2.9	-	-	-
76	UK (M <sup>+</sup> = 204)	1776	1943	5.4	2.2	0.2	-
79	UK (M <sup>+</sup> = 204)	1845	3961	-	-	-	-
			13494612	2315.7	500.2	320.3	329.1
Alcohols							
2	Ethanol	937	-	17.6	12.6	-	-
6	Propanol	1042	-	6.3	-	-	-
7	2-Methyl-3-buten-2-ol	1044	-	29.0	77.9	119.3	137.1
9	2-Methyl-1-propanol	1096	-	20.6	9.3	9.0	8.5
14	1-Butanol	1148	-	2.2	-	1.5	2.5
15	1-Penten-3-ol	1162	-	8.7	4.7	3.6	2.5
20	2-Methyl-1-butanol	1210	-	28.1	8.3	13.0	11.6
21	3-Methyl-1-butanol	1211	-	66.1	56.9	50.6	47.8
25	1-Pentanol	1255	-	3.0	-	-	-
31	( <i>Z</i> )-2-Penten-1-ol	1325	244	5.7	1.9	4.4	1.7
32	3-Methyl-2-buten-1-ol	1326	-	3.7	14.0	17.9	23.0
33	1-Hexanol	1358	4286	9.6	2.2	2.3	2.1
34	( <i>Z</i> )-3-Hexen-1-ol	1389	12001	43.5	12.2	12.4	11.2
38	1-Heptanol	1461	-	1.4	-	-	-
51	1-Octanol	1563	4615	2.7	2.6	3.1	3.5
			21146	248.2	202.6	237.1	251.6

continued

Aldehydes							
8	Hexanal	1082	3876	7.5	-	-	-
12	( <i>E</i> )-2-Pentenal	1129	-	3.3	-	-	-
13	( <i>Z</i> )-3-Hexenal	1143	4694	13.2	-	-	-
18	Heptanal	1185	-	1.4	-	-	-
22	( <i>E</i> )-2-Hexenal	1219	-	6.6	-	-	-
30	Octanal	1291	5990	-	-	-	-
35	Nonanal	1399	2758	1.5	-	-	-
40	Furfural	1466	-	2.1	22.9	130.1	1051.7
45	Decanal	1503	9084	-	-	-	-
52	5-Methyl-2-furfural	1578	-	-	-	-	2.9
66	Dodecanal	1716	3530	-	-	-	-
			29932	35.6	22.9	130.1	1054.6
Paraffin Wax							
84	Nonadecane	1900	-	4.8	-	-	-
86	Eicosane	2000	-	12.5	11.3	9.2	12.9
89	Hydrocarbon	2054	-	23.7	29.1	23.1	31.8
92	Heneicosane	2100	-	72.1	89.6	78.4	106.1
93	Hydrocarbon	2152	-	19.8	20.2	18.3	21.2
94	Hydrocarbon	2167	-	20.8	19.5	19.1	22.7
96	Docosane	2200	-	88.6	90.9	86.0	99.8
99	Hydrocarbon	2252	-	233.9	258.6	262.6	284.5
101	Tricosane	2300	-	272.7	292.4	309.9	339.1
102	Hydrocarbon	2324	-	44.2	35.2	32.0	36.0
103	Hydrocarbon	2349	-	26.2	18.9	20.6	20.8
104	Hydrocarbon	2366	-	108.6	104.4	117.1	118.1
105	Tetracosane	2400	-	44.7	42.5	49.4	48.9
106	Hydrocarbon	2449	-	45.8	38.9	45.4	42.4
107	Pentacosane	2500	-	50.1	49.2	63.1	62.9
			0	1068.6	1100.8	1134.2	1247.2
Others							
1	Acetone	813	-	22.1	27.4	45.4	35.2
3	Chloroform	1018	-	30.2	8.0	6.7	6.0
26	Dihydro-2-methyl-3(2 <i>H</i> )-furanone	1266	-	-	-	-	6.8
29	3-Hydroxy-2-butanone	1288	-	39.4	42.3	51.6	36.7
46	2-Furyl methyl ketone	1509	-	-	-	1.7	39.8
58	Furfuryl alcohol	1665	-	-	-	-	2.8
			0	91.7	77.7	105.4	127.3
Unknowns							
36	UK	1442	2115	-	-	-	-
37	UK	1445	620	-	-	-	-
39	UK	1466	2787	-	-	-	-
41	UK	1472	3042	-	-	-	-
47	UK	1547	-	-	-	-	6.7
61	UK	1685	1044	3.3	-	-	-
63	UK	1699	-	5.0	-	-	-
82	UK	1867	1725	-	-	-	-
85	UK	1953	608	-	-	-	-
87	UK	2007	1645	-	-	-	-
88	UK	2018	705	-	-	-	-
90	UK	2063	1002	-	-	-	-
95	UK	2194	623	-	-	-	-
97	UK	2204	-	-	-	19.7	172.0
98	UK	2244	578	-	-	-	-
100	UK	2267	1247	24.1	53.8	22.8	11.8
108	UK	2526	-	10.2	17.4	15.5	7.8
109	UK	2565	-	15.1	30.7	27.1	16.4
			17741	57.7	102.0	85.1	214.7
			13563431	3817.6	2006.1	2012.2	3224.5

<sup>a</sup> Concentrations were calculated from total ion intensity by internal standard method (IS=cyclohexanol) without response correction.

<sup>b</sup> Concentrations based on the weight of canned vesicles.

<sup>c</sup> Sakamoto *et al.* (1997)<sup>29</sup>.

いわれている<sup>29)</sup>。アルデヒド類は果皮にも砂じょうにも存在するもの3成分、果皮のみに3成分、砂じょうのみに見出されたもの4成分であった。砂じょうで見出されたFurfuralは減圧連続蒸留抽出の過程で生成したものと推測される。

鎖長 C<sub>19</sub> ~ C<sub>25</sub> のパラフィン系ワックスは果皮中には認められなかったが、砂じょうに大量に存在した。また、微量ではあるが C<sub>26</sub> の存在が推定された。一方、バレンシアオレンジのコールドプレスオイルでは鎖長 C<sub>21</sub> ~ C<sub>29</sub> が報告されている<sup>29)</sup>。これらのワックスは柑橘類果実の砂じょうを相互に結合する成分として重要であると考えられている。ミカン缶詰製造工程で、じょうのうの膜は酸およびアルカリ処理で崩壊するが、砂じょう表面は崩壊せず、砂じょうが離れてブローケンが生成しにくいのはこのワックス (Epicuticular Wax) によると考えられる。さらに、このワックスは砂じょうの水分の移動を防止するので、柑橘類果実は水分を失うことなく、長い期間、暖かい気温の下でも安全に保存できるといわれている<sup>30)</sup>。果実の熟度とこのワックスの関係についても詳細な報告がある<sup>31)</sup>。

## 2. 缶詰製造および保存中の揮発性成分の変化

においの閾値は測定者によって若干差はあるがほぼ一致するといわれている<sup>32)</sup>。ミカンの砂じょうおよびミカン缶詰の香りに寄与する成分を推定するために、従来報告されているにおいの閾値を用いてオダーユニットの対数を求めた。その結果、オダーユニットの対数が正を示したものは、砂じょうでは Myrcene (0.3), Limonene (2.2), Linalool (0.8), Hexanal (0.2), (Z)-3-Hexenal (1.7) および Nonanal (0.2) であったのに対して、ミカン缶詰では Limonene (1.3) と、Linalool (0.7) のみであった。

砂じょうでは Limonene がミカン様の香りに、Linalool が花・果実様の香りに、そして、トマトの香りの特徴づける重要成分である (Z)-3-Hexenal<sup>33)</sup> がグリーンの香りに寄与し、その香りを構成しているように思われた。一方、ミカン缶詰では製造工程で Limonene と Linalool は減少し (Z)-3-Hexenal は消失する。アルデヒド類は Furfural 以外すべて無くなり、果実の新鮮さがあまり感じられないものとなっているが、Limonene ならびに Linalool はオダーユニットの対数が正の値を有しており、これらがミカン缶詰の香りに寄与していることが判明した。

Limonene は製造直後に約13%に減少、その後もわずかながら減少した。Linalool は貯蔵中の減少が少なく香気に寄与していると考えられる。 $\alpha$ -Terpinene はほとんど変化しなかった。Terpinen-4-ol の減少はわずかであった。 $\alpha$ -Terpineol は 37℃、3ヶ月の貯蔵では増加した。これら3成分はいずれも Limonene に由来するものである<sup>34)</sup>。Terpinen-4-ol と  $\alpha$ -Terpineol は、かび様臭気を有するミカン果汁の貯蔵臭といわれているが<sup>16)</sup>、量的に少ないので香気に与える影響は問題にならないと思われる。(E)-3-Carveol と (Z)-3-Carveol は柑橘類果皮油中の存在が報告されているが<sup>28)</sup>、果皮に関しては、その存在を確認できなかった。この2成分は貯蔵中に生成、増加したがその経路は明らかでない。 $\alpha$ -Terpineol と Carveol はオレンジジュース缶詰でも増加することが報告されている<sup>35)</sup>。

アルコール類では 2-Methyl-3-buten-2-ol と 3-Methyl-2-buten-1-ol がともに増加したが、他の成分は全て僅かながら減少した。Ethanol は Static headspace 法では大量に捕集されるが、減圧連続蒸留抽出法では殆ど捕集されなかった。Furfural は保存期間が長くなるにつれて増加し、高温では特にその増加は顕著で柑橘果汁の保存条件の指標として有用であることが明らかにされている<sup>36)</sup>。ミカン缶詰の品質指標とされている 5-Hydroxymethyl furfural<sup>37)</sup> は今回の測定条件では検出されないが、37℃ 3ヶ月では 5-Methyl-2-furfural の生成が認められた。

その他の成分では Dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone, 2-Furyl methyl ketone および



Furfuryl alcohol が過酷な保存条件下でのみ生成されることが明らかとなった。

果皮を除いて搾汁されたオレンジ果汁では、精油量は約0.004～0.006%の範囲にあると報告されている<sup>1) 2)</sup>。温州ミカン砂じょうに含まれるテルペノイド類の総量を精油量と見なすと、0.00023%となり、オレンジ果汁に比べてほぼ20分の1であった。缶詰にすることにより精油量はさらに減少した。

ミカン缶詰が比較的長期間安定にその品質を保持できるのは、従来から指摘されているように、缶内に封入された酸素がスズの溶出により短期間に消費され、缶内が還元的气氛に保たれることにある。香氣成分の観点から考察すると、ミカン缶詰はテルペン系炭化水素の含有量が少なく、それらから水和反応等によって誘導される異臭成分の量も極めて少量であるために、品質が劣化しにくいと思われる。このことが、ミカン缶詰の品質を長期間安定に保持できる要因と考えられた。

## 要 約

温州ミカンの果皮、砂じょう、缶詰製造直後および保存中の缶詰の揮発性成分の変化を調べ、ミカン缶詰の香氣について検討した。揮発性成分は減圧連続蒸留抽出法で調製し、キャピラリ-カラムGC-MSで分析した。

揮発性成分含有量は果皮が1.36%、砂じょうが0.00038%であった。果皮の揮発性成分の99.5%はテルペノイド類であった。砂じょうの揮発性成分はテルペノイド類(60.7%)、パラフィンワックス(28.0%)、アルコール類(6.5%)およびアルデヒド類(0.9%)が主要成分であった。

オダーユニットの対数が正の値を示した成分は、砂じょうでは Myrcene (0.3)、Limonene (2.2)、Linalool (0.8)、Hexanal (0.2)、(Z)-3-Hexenal (1.7) および Nonanal (0.2) であり、ミカン缶詰では Limonene (1.3)、Linalool (0.7) であった。

温州ミカン缶詰の香氣に主として寄与する成分はテルペノイド類であり、ミカン様の香りの Limonene と花・果実様の香りの Linalool がミカン缶詰の香氣に寄与していると考えられた。

缶詰加工によって、砂じょうの揮発性成分は量的および質的に変化がみられた。

ミカン缶詰の保存中における香氣劣化は、ミカン果汁缶詰と比較するとほんの僅かであった。それには2つの理由が考えられる。1つは、ミカン缶詰の製造には通例白缶を使うので、メッキのスズと溶存酸素が反応し、缶詰製造後より缶内が還元状態になるためである。2つめは、ミカン缶詰は、ミカンの果皮を除去するため果皮油を含まない。そのため、テルペン系炭化水素の含有量が少なく、それらから水和により生成される異臭成分が極めて少量となるためである。

## 文 献

- 1) Rice, R. G., Keller, G. J. and Beavens, E. A. : *Food Technol.*, **6**, 35 (1952).
- 2) Nagy, S. and Shaw, P. E. : *Food Flavours Part C. The Flavour of Fruits*, ed. by Morton, I. D. and Macleod, A. J. (Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York), p.93 (1990).
- 3) Izumi, Y., Tetsuya, Y., Mikio, N., Hidemasa, S., and Kazuo, H. : *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 259 (1979).
- 4) Yamanishi, T., Kobayashi, A., Mikumo, Y., Nakasone, Y., Kita, M. and Hattori, S. : *Agric. Biol. Chem.*, **32**, 593 (1968).
- 5) Kita, Y., Nakatani, Y., Kobayashi, A. and Yamanishi, T. : *Agric. Biol. Chem.*, **33**, 1559 (1969).

- 6) 伊福 靖・前田久夫・沢村正義・箴島 豊・芥田三郎：日食工誌，22，217 (1975)。
- 7) 今川紀久子・山西 貞・小鹿三男：農化，48，561 (1974)。
- 8) 児玉雅信・真部孝明・別所康守・久保 進：日食工誌，21，151 (1974)。
- 9) 真部孝明：日食工誌，22，337 (1975)。
- 10) 沢村正義・下田満哉・箴島 豊：農化，50，113 (1976)。
- 11) 沢村正義・下田満哉・米沢崇夫・箴島 豊：農化，51，7 (1977)。
- 12) 沢村正義・下田満哉・箴島 豊：農化，52，281 (1978)。
- 13) 沢村正義・綾野 茂・前田久夫・末綱邦男・箴島 豊：農化，58，1217 (1984)。
- 14) 下田満哉・山崎一矢・箴島 豊：農化，54，271 (1980)。
- 15) 下田満哉・古川 太・三宅正起・箴島 豊：農化，55，23 (1981)。
- 16) 下田満哉・箴島 豊：農化，55，319 (1981)。
- 17) 下田満哉・箴島 豊：農化，55，491 (1981)。
- 18) 下田満哉・中島理恵子・箴島 豊：農化，55，471 (1981)。
- 19) 下田満哉・箴島 豊：農化，56，27 (1982)。
- 20) 森 光國・鈴木健次郎・増田寛行・宮永紀子・岡田好子・佐野かずみ：缶詰共同研究拡充強化事業報告(Ⅱ)(日本缶詰協会)，p.25 (1975)。
- 21) 志賀岩雄・木村圭一・永田みわ・児島宏枝：東洋食品工業短期大学 東洋食品研究所 研究報告書，7，1 (1966)。
- 22) 小田久三・岡田朋子・佐々部芳子・沖永みどり：缶詰時報，46，69 (1967)。
- 23) 昭和52年度事業報告書，日本缶詰協会，p.17 (1975)。
- 24) 森 光國：大阪府立大学，博士論文，(1992)。
- 25) 達家清明・末兼幸子・酒井康江・隅谷榮伸：農化，65，875 (1991)。
- 26) Nickerson, G. B. and Likens, S. T. : *J. Chromatogr.*, 21, 1 (1966)。
- 27) Schultz, T. H., Flath, R. A., Mon, T. R., Egging, S. B. and Teranishi, R. : *J. Agric. Food Chem.*, 25, 446 (1977)。
- 28) 坂本宏司・井上敦彦・吉和哲朗・守本京三・中谷宗一・河塚 寛・太田英明・箴島 豊：農化，71，403 (1997)。
- 29) Wolford, R. W., Kesterson, J. W. and Attaway, J. A. : *J. Agric. Food Chem.*, 19, 1097 (1971)。
- 30) Shomer, I., Ben-Gera, I. and Ben-Shalom, N. : *J. Agric. Food Chem.*, 28, 1158 (1980)。
- 31) Nordby, H. E. and Nagy, S. : *J. Agric. Food Chem.*, 25, 224 (1977)。
- 32) Ahmed, E. M., Dennison, R. A., Dougherty, R. H. and Shaw, P. E. : *J. Agric. Food Chem.*, 26, 188 (1978)。
- 33) Buttery, R. G., Teranishi, R. and Ling, L. C. : *J. Agric. Food Chem.*, 35, 540 (1987)。
- 34) Clark, Jr. B. C. and Chamblee, T. S. : *Off-Flavors in Foods and Beverages*, ed. by Charalambous, G., (Elsevier Science Publishing Co. Inc., NewYork), p.229 (1992) 。
- 35) Kirchner, J. G. and Miller, J. M. : *Agric. Food Chem.*, 5, 283 (1957)。
- 36) 森 光國：日食工誌，21，411 (1974)。
- 37) 森 光國・金子 薫：日食工誌，21，416 (1974)。