

## 温州ミカンおよびバレンシアオレンジのコールドプレスオイル由来のエッセンス添加による温州ミカン缶詰の香気改良

高橋 英史, 隅谷 栄伸, 稲田有美子, 森 大蔵

### Flavor Improvement of Canned Satsuma Mandarin by the Supplement of the Essences from Cold-pressed Oil of Satsuma Mandarin and Valencia Orange

Hidehito Takahashi, Hidenobu Sumitani, Yumiko Inada and Daizo Mori

Limonene and linalool being dominant characteristic aroma compounds in canned Satsuma mandarin (juice sacs and syrup) decreased significantly by canning process. Linalool in the four commercial canned products were not observed. Present study aimed to improve flavor of the canned Satsuma mandarin by supplement of the essence which was prepared from cold-pressed oil of flavedo of the Satsuma mandarin (ESM) and the Valencia orange (EVO). Linalool was maintained in high concentration in the canned products, in which the essence was added, after four months at 37°C. The similar effect was obtained in both essence. Furthermore, some volatile compounds such as  $\alpha$ -pinene, limonene, citronellol, perillaldehyde, 1-octanol, hexanal, and octanal and so on from the essence well maintained in the canned products during storage. As a result, the characteristic flavor of canned Satsuma mandarin has been enhanced. In the paired preference test, most of panelists preferred the canned products with the essence to one without the essence, significantly at the 1% level. There are no significant difference of the preference between ESM and EVO.

**Key words** : Satsuma mandarin, canned food, flavor, essence, cold-pressed oil, Valencia orange, limonene, linalool, volatile compounds, GC-MS

温州ミカンシラップ漬缶詰（以下、ミカン缶詰と略す）は、果皮を剥皮後、じょうのうを化学的に脱皮した、生の砂じょうの塊を原料とするため、ミカン缶詰には果皮油の混入がほとんどない。果皮油に存在するテルペノイド類（Terpenoids）が、柑橘類を特徴付ける成分であるため、ミカン缶詰は香りの弱い製品となっている。

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（Limonene）とリナロール（Linalool）であることを、我々は既に明らかとした<sup>1)</sup>。リモネンとリナロールは、缶詰化で、いずれも減少する。さらに、貯蔵中にも、それらは減少し、温州ミカンらしさが損なわれていく。

4種類の市販ミカン缶詰の揮発性成分を分析した結果、いずれの市販缶詰でも、リモネンの残存量は少なく、リナロールは全く残存していなかった。

そこで、香り高いミカン缶詰の開発を目的として実験を行なった。まず、コールドプレスオイルをミカン缶詰製造時に添加したが、これでは、果皮の香りが強く着香しすぎ、かつ、室温（約15～25°C）で5ヵ月間貯蔵後には貯蔵臭が発生した。その後、種々試みた結果、果皮のコールドプレスオイルをさらに脱テルペンしたエッセンスを添加する

方法が、最良の方法となることがわかった。

本報では、ミカン缶詰の香気の改良を目的として、2種類のエッセンスを添加したミカン缶詰を製造し、その揮発性成分の分析結果と官能評価の結果を報告する。これまでの我々の調査から、バレンシアオレンジの香りを好む人が増加してきているので、ミカン缶詰に、温州ミカンのエッセンスのみならず、バレンシアオレンジのコールドプレスオイルを脱テルペンして調製したバレンシアオレンジエッセンスを添加した缶詰も製造し、実験に供した。

#### 実験方法

##### 1. 実験材料および試薬

市販ミカン缶詰は、製造日より実験に供するまで約1年間に経過した缶詰4種類を、最寄りのスーパーマーケットより購入し、実験に供した。いずれの市販ミカン缶詰も、缶型は4号、品名はみかん・シラップづけ（ライト）、形状は全果粒、果粒の大きさはLであった。固形量は234～250g、15.4～17.2°Brix、pHは3.3～3.5で、滴定酸度（クエン酸換算）は0.63～0.75%の範囲内のものであった。

熊本県産(熊本県河内)のMサイズ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。生果は9.4°Brix, 滴定酸度は0.61%であった。

エッセンスは、温州ミカン果皮のコールドプレスオイルよりテルペノイドを95%除去した温州ミカンエッセンス(SW-3001), および、パレンシアオレンジの果皮より同様に脱テルペンしたエッセンス(1803)を用いた。いずれも、塩野香料(株)殿より提供を受けた。

抽出溶媒である特級ジクロロメタンと特級エタノールは、和光純薬工業(株)製を用いた。住友精化(株)製の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., Lane End, U. K.) の処理水を用いた。

## 2. 温州ミカン生果より砂じょうの調製

温州ミカンを全果のまま沸騰水中に1分間浸漬後に果皮を除き、30分間風乾後、指でばらした。約40℃に加温した0.7%塩酸溶液とじょうのうの重量比を4:3となるよう混和し、時々攪拌しながら27分間酸処理した。次に、水洗後、約40℃に加温した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となるよう混和し、時々攪拌しながら4分間アルカリ処理した。その後、十分に水洗し、さらに流水中で60分間水晒しを行い、種子、スジ等の異物を除去後、じょうのうのない砂じょうを得た。砂じょうは迅速に減圧連続蒸留に供し、揮発性成分を捕集するとともに、缶詰の材料とした。砂じょうをホモジナイズしたものは、8.3°Brix, pHは3.6, 滴定酸度0.58%であった。

## 3. ミカン缶詰の製造方法

### 1) エッセンス無添加のミカン缶詰の製造方法(対照缶詰)

調製した形の崩れていない砂じょうを、4号缶(天地塗装、胴内面無塗装の白缶)に275g充填後、製品缶詰が14°Brixとなるよう調製し、かつ、クエン酸濃度を0.025%とした砂糖溶液を165g加え、内容総重量を440gとした。エッセンスを添加せずに、チャンバークュームのゲージの読みを-62kPaとした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(5rpm)殺菌後、缶内の温度が40℃以下になるまで流水で冷却した缶詰を、エッセンス無添加缶詰とした。実験に供するまで室温(約15~25℃)と37±2℃の恒温庫に貯蔵した。

### 2) 温州ミカンのエッセンスを添加したミカン缶詰、および、パレンシアオレンジのエッセンスを添加したミカン缶詰の製造方法

対照缶詰と同様に、形の崩れていない砂じょう275gを4号缶に充填後、温州ミカンのエッセンスもしくはパレンシアオレンジのエッセンスを、内容総重量440gの1/1,000量になるよう、すなわち440mgを缶内に添加後、製品缶詰が14°Brixとなるよう調製し、かつ、クエン酸濃度を0.025%とした砂糖溶液で内容総重量を440gに合わせ、

直ちに、チャンバークュームのゲージの読みを-62kPaとした5Mバキュームシーマで蓋を巻締した。低温回転殺菌機を用い、80℃で10分間回転(5rpm)殺菌後、缶内の温度が40℃以下になるまで流水で冷却した缶詰を、エッセンス添加缶詰とした。エッセンス添加量は、37℃で3ヶ月間貯蔵した後に、貯蔵臭が発生せず、かつ、従来品よりも好ましい香りが保持できる量を、繰り返し実験の結果より決定した。缶詰は実験に供するまで室温(約15~25℃)と37±2℃の恒温庫に貯蔵した。

## 4. 減圧連続蒸留抽出法による揮発性成分の捕集と濃縮

減圧連続蒸留抽出のための試料は以下のように調製した。缶詰原料の低温殺菌前の砂じょう:砂じょう500gをホモジナイズしたものに、砂糖溶液を330g, 超純水500mlを混和したものを試料とした。エッセンス:エッセンス添加ミカン缶詰の2缶分の添加量に相当する880mgを500mlの超純水と混和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、500mlの超純水と混和したものを試料とした。市販ミカン缶詰も同様に調製した。

減圧連続蒸留抽出には、文献<sup>2)</sup>どおりの寸法で製作した装置を用いた。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)を200μl添加後、無水硫酸ナトリウムを加え振とう、脱水した。グデルナ・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。

## 5. 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, 200℃で30分間保持. 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>4)</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部標準とし、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

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。

## 6. 2点嗜好試験法による官能評価

エッセンスを添加したミカン缶詰と、対照となるエッセンス無添加のミカン缶詰について、21名の青年男性 (平均年齢19歳)、10名の壮年男性 (平均年齢38歳)、5名の老年男性 (平均年齢55歳)、5名の若年女性 (平均年齢27歳)、5名の壮年女性 (平均年齢37歳)、2名の老年女性 (平均年齢56歳) からなる、48名 (男性36名、女性12名) のパネラーを用いて、2点嗜好試験法による官能評価を行った。2点嗜好試験法とは、客観的に差異のない (正解が存在しない) 2種の試料A, Bを与え、質問事項 (例えば、好ましい方、香りの良い方など) に該当する方を、パネラーに選択させる方法<sup>5)</sup>である。さらに、温州ミカンのエッセンスを添加したミカン缶詰とバレンシアオレンジのエッセンスを添加したミカン缶詰の両方を比較した場合、いずれのエッセンスを添加した方が、より好まれるかについても試験した。

## 実験結果および考察

### 1. 市販ミカン缶詰の揮発性成分の同定・定量結果と考察

4種類の市販ミカン缶詰の揮発性成分の同定・定量結果を表1 (Table 1) に示した。

市販ミカン缶詰の揮発性成分組成は、いずれも大差のないものであった。Aの缶詰が官能的に他の3種類に比べ香りが弱く感じられた。それは、テルペノイド量の総和が他の四つに比べ少なかったためと考えられる。リナロールは、いずれの市販ミカン缶詰にも存在していなかった。ミカン缶詰の香りに対して寄与率の高いリナロールが、貯蔵中に損失してしまうことは、好ましいことではないと思われた。

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>6)</sup>。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 (Log. odor unit) を求め、これらも表1 (Table 1) に併記した。オダーユニットの対数は、揮発性成分濃度をその成分の閾値で除した値の対数をとったものである。オダーユニットの対数が正のときは、その食品の香りに対して寄与しており、1以上のときは、寄与率が高いとされている。

市販ミカン缶詰の揮発性成分のうち、オダーユニットの対数が正を示した成分は、ミルセン (Myrcene) とリモネンの2成分のみであった。ただし、ミルセンについては2種類のみが正で、値も0.2と0.1と低かった。そのため、市販ミカン缶詰の香りに対しての寄与率は低いといえる。4種類の市販ミカン缶詰とも、リモネンはオダーユニットの対数が1以上であり、リモネンの市販ミカン缶詰の香りに対する寄与率が高いといえる。

### 2. 温州ミカンエッセンス添加によるミカン缶詰中の揮発性成分の貯蔵中の変化

生の砂じょう (缶詰の原料で殺菌前)、温州ミカンのエッセンスのみ、室温で1ヵ月間貯蔵したエッセンス無添加のミカン缶詰 (対照缶詰)、温州ミカンのエッセンスを添加したミカン缶詰 (室温, 1ヵ月間貯蔵)、37℃で4ヵ月間貯蔵した対照缶詰、37℃で4ヵ月間貯蔵した温州ミカンエッセンスを添加したミカン缶詰について、揮発性成分の同定・定量結果を官能基ごとに分類し、表2 (Table 2) に示した。オダーユニットの対数を、37℃で4ヵ月間貯蔵したエッセンス添加ミカン缶詰についてのみ求め、これらも併記した。

温州ミカンエッセンスをミカン缶詰に添加した結果について、テルペノイド類から順に考察すると、温州ミカンエッセンス添加缶詰を37℃で4ヵ月間貯蔵した後の、ミルセンの濃度は、対照缶詰の約100倍であった。このエッセンス添加缶詰のミルセンのオダーユニットの対数は1.4であった。ミルセンは生のグリーングラス様の香調である<sup>7)</sup>。オダーユニットの対数が1以上のため、ミカン缶詰の香りに対する寄与率が高いと思われる。

室温1ヵ月間貯蔵後のリモネン濃度は、対照缶詰で401.9ppb、温州ミカンエッセンス添加缶詰は26.5ppm、さらに、これらを37℃で4ヵ月間貯蔵した後のリモネン濃度は、対照缶詰は416.9ppbであったが、温州ミカンエッセンス添加缶詰では、対照缶詰に比べ約32倍 (13.3ppm) 残存した。

商業的に搾汁されたバレンシアオレンジ果汁の精油量は80~140ppm<sup>8)</sup>で、その約95%がリモネンと考えるならば、バレンシアオレンジ果汁中のリモネン濃度は76~133ppmとなる。エッセンス添加ミカン缶詰中のリモネン濃度は、バレンシアオレンジ果汁と比べると格段に少ないものである。温州ミカンの果皮のリモネン濃度は11.622ppm<sup>1)</sup>である。エッセンス添加ミカン缶詰では、貯蔵後も、リモネン由来の貯蔵臭がほとんど感じられないことから、この13.3ppmという濃度は高すぎることはなく、全く問題ないと考えられる。

たとえ、リモネン濃度の変動幅が10倍あったとしても、リモネンの閾値は10ppbのため、濃度を閾値で除した値の対数を取り算出する「オダーユニットの対数」としては、1しか変わらない。そのため、ミカン缶詰程度の含有濃度であれば、リモネンの水和による異臭の発生を心配する必要はほとんどないと考えられる。

対照缶詰を37℃で4ヵ月間貯蔵した後の、リモネンのオダーユニットの対数は1.6であったが、温州ミカンエッセンスを添加したミカン缶詰を37℃で4ヵ月間貯蔵した後の、リモネンのオダーユニットの対数は3.1であった。エッセンスの添加により、ミカン缶詰の香りに対するリモネンの寄与率は、これまでより高まった。

1, 8-シネオール (1, 8-Cineol) が、37℃で4ヵ月間貯蔵した後に検出された。これは、リモネンの水和により貯蔵中に生成したと考えられる。1, 8-シネオールは、樟腦ないしハッカに似た清涼な香りがあり、オレンジ、グレープフルーツ、レモン、ライムなどの香り成分中に見出され

ている。この成分の閾値は1.3ppb<sup>9)</sup>なので、オダーユニットの対数は1.3となり、1,8-シネオールは、ミカン缶詰の香気に対して寄与している成分といえる。

温州ミカンエッセンス添加缶詰を37℃で4ヵ月間貯蔵した後の、*p*-シメン (*p*-Cymene) のオダーユニットの対数は、0.6であった。*p*-シメンはミント様の香調<sup>7)</sup>である。

リナロールは、室温で1ヵ月間貯蔵後の対照缶詰では9.9ppbであった。しかし、その対照缶詰を37℃で4ヵ月間貯蔵すると、リナロールは損失してしまった。損失は、リナロールが、ミカン缶詰の香気に対して全く寄与しなくなったことを意味する。リナロールは、4種類の市販缶詰に全く残存していなかったことから、リナロールをミカン缶詰中に保持させることは、品質の向上に大いに役立つと考えられる。エッセンスの添加により、リナロールを缶詰中に保持させることが可能となった。温州ミカンエッセンス添加缶詰において、室温1ヵ月間貯蔵後のリナロール濃度は2,832ppbであり、37℃で4ヵ月間貯蔵後もリナロールは168.9ppb存在した。

温州ミカンエッセンス添加缶詰の37℃で4ヵ月間貯蔵後での、リナロールのオダーユニットの対数は、1.4であった。リナロールは、紅茶様もしくはスズラン様の香調のため、ミカン缶詰の香りが官能的に高められる結果となった。

温州ミカンエッセンス添加缶詰を37℃で4ヵ月間貯蔵した後の、*a*-テルピネオール (*a*-Terpineol) のオダーユニットの対数は、0.9であった。*a*-テルピネオールは花様の香調<sup>7)</sup>である。

温州ミカン果汁では、*a*-テルピネオールやテルピネン-4-オール (Terpine-4-ol) は貯蔵臭<sup>10)</sup>といわれている。エッセンス添加ミカン缶詰では、37℃で4ヵ月間貯蔵後、*a*-テルピネオールは2.6ppmであったが、香気に与える影響はなかった。

果皮由来のエッセンスを使用することで、生の砂じょうには存在しない成分が缶詰中に保持され、これまでにない、より果実らしさを感じるミカン缶詰となった。それは、シトロネロール (Citronellol)、(*Z*)-シトラール ((*Z*)-Citral)、(*E*)-シトラール ((*E*)-Citral)、ペリールアルデヒド (Perillaldehyde) 等が、缶詰中に保持されたためと考えられる。シトロネロールはレモン様の香調、シトラールは柑橘様の香調であり、ペリールアルデヒドは青じそ様の香調であるため、従来のミカン缶詰に比べ、より果実らしさを感じるミカン缶詰となったと考えられる。

缶詰製造後、37℃で4ヵ月間保存すると、揮発性成分によって、残存率が異なった。*a*-ピネン (*a*-Pinene) は、1缶あたり63.8 $\mu$ g添加した場合、37℃で4ヵ月間保存すると残存量は2.2 $\mu$ gで、残存率は3.4%であった。リモネンは、1缶あたり12.4mg添加した場合、37℃で4ヵ月間保存すると残存量は5.9mgで、残存率は47.6%であった。リナロールは、1缶あたり871.2 $\mu$ g添加した場合、37℃で4ヵ月間保存すると残存量は74.3 $\mu$ gで、残存率は8.5%であった。ミカン缶詰の場合は、リモネンは残り易く、リナロールは残り難いといえる。

温州ミカンエッセンス添加缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵後の、(*Z*)-3-ヘキセン-1-オール ((*Z*)-3-Hexen-1-ol) のオダーユニットの対数は0.8であった。(*Z*)-3-ヘキセン-1-オールは緑の香調のため、ミカン缶詰に新鮮感が付与された。また、1-オクタノール (1-Octanol) のオダーユニットの対数は0.2であった。1-オクタノールは、バラ様やオレンジ様の香調で、さわやかさを醸し出す香気である。

次にアルデヒド類 (Aldehydes) を考察する。従来の製造方法では、缶詰化によって、アルデヒド類が損失するため、ミカン缶詰の新鮮感がなくなることがこれまでに分かっている。しかし、エッセンスを添加することで、これまで損失していたヘキサナール (Hexanal) が、温州ミカンエッセンス添加缶詰において、37℃で4ヵ月間貯蔵後にも22.1ppb存在した。この濃度でのオダーユニットの対数は0.7であった。ヘキサナールは緑の香りの香調である。温州ミカンエッセンス添加缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵した後のオクタナール (Octanal) のオダーユニットの対数は2.3であり、ノナナール (Nonanal) は1.6、デカナール (Decanal) 1.6であった。オクタナールは温州ミカンのアルペド様の香調で、ノナナールは木様の香調、デカナールはバイオレット様の香調<sup>7)</sup>、従来法で製造したミカン缶詰に比べ、アルデヒド類が多く保持されたことは、エッセンスの添加により、ミカン缶詰に新鮮感が付与された。

フルフルール (Furfural) は、エッセンスの添加の有無にかかわらず、37℃で4ヵ月間貯蔵後、いずれの缶詰とも1ppm程度となった。しかし、オダーユニットの対数は負であるため、貯蔵臭としては感じられないので、問題とはならない。

表2 (Table 2) に示した成分名で、パラフィンワックス (Paraffin wax) とあるのは、石油にも含まれている飽和炭化水素で、ミカンの砂じょうの膜に存在し、砂じょう同士を結合させる接着剤のような役目を果たし、砂じょうからの水分の蒸散、香りの保持等に役だっている成分である。このワックスのおかげで、乾燥した冬場でも、ミカンは水分や香りを失うことなく、比較的長期間、室温での貯蔵が可能となっている。さらに、砂じょうの膜に、このワックスと揮発性成分が共存することで、ミカン缶詰の香りも比較的長期間保持できることが明らかとなっている<sup>11)</sup>。

未同定成分は、同定できなかった成分である。

### 3. バレンシアオレンジエッセンス添加によるミカン缶詰中の揮発性成分の貯蔵中の変化

バレンシアオレンジのエッセンスを用いた実験における、揮発性成分の同定・定量結果を官能基ごとに分類し、表3 (Table 3) に示した。オダーユニットの対数を、37℃で4ヵ月間貯蔵したエッセンス添加ミカン缶詰について求め、これらも表3 (Table 3) に示した。

バレンシアオレンジのエッセンスを温州ミカン缶詰に添加した場合の結果について、テルペノイド類から考察する。ミルセン濃度は、バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰

を37℃で4ヵ月間貯蔵した後99.5ppbで、対照缶詰は3.8ppbであった。エッセンス添加缶詰のミルセンのオダーユニットの対数は0.8であったことから、対照缶詰に比べると、ミカン缶詰の香気に対して寄与率が高まった。

バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰を、室温で1ヵ月間貯蔵した後の、リモネンの濃度は8,942.9ppbで、さらに、その缶詰を、37℃で4ヵ月間保存した後のリモネンの濃度は4,240ppbであった。対照缶詰を37℃で4ヵ月間保存した後のリモネン濃度が416.9ppbであることから、37℃で4ヵ月間貯蔵しても、リモネンは約10倍残存しうることがわかった。

対照缶詰を37℃で4ヵ月間貯蔵した後の、リモネンのオダーユニットの対数は1.6であったが、バレンシアオレンジエッセンスを添加したミカン缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵した後の、リモネンのオダーユニットの対数は2.6であった。エッセンスの添加により、ミカン缶詰の香気に対するリモネンの寄与率は高まった。温州ミカンエッセンス添加缶詰のリモネン濃度と比較して、バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰のリモネン濃度が低いのは、エッセンスとして調製された時点での存在量の違いが、そのまま反映されているためと考えられる。

1, 8-シネオールは、バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰において、室温で1ヵ月間貯蔵後に検出された。37℃で4ヵ月間貯蔵後は11.1ppbで、オダーユニットの対数は0.9であった。温州ミカンエッセンス添加缶詰では、37℃で4ヵ月間貯蔵後に初めて検出された。その理由はよくわからない。

バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵後の、*p*-シメンのオダーユニットの対数は0.3であった。

リナロールは、対照缶詰の場合、37℃で4ヵ月間貯蔵すると損失したが、バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰では、室温1ヵ月間貯蔵後に1.4ppm残存し、37℃で4ヵ月間貯蔵後も103.2ppb存在した。バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰の37℃で4ヵ月間貯蔵後の、リナロールのオダーユニットの対数は1.2であった。これにより、ミカン缶詰の香気が高められる結果となった。

バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵後の、 $\alpha$ -テルピネオールのオダーユニットの対数は、0.5であった。バレンシアオレンジエッセンス添加ミカン缶詰でも、37℃で4ヵ月間貯蔵後にカビ臭を呈することはなかった。

バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰でも、果皮由来のエッセンスを使用することで、生の砂じょうには存在しない、シトロネロールやベリールアルデヒドの成分が缶詰中に保持され、これまでにない、より果実らしさを感じるミカン缶詰となった。温州ミカンエッセンス添加缶詰では、缶詰中に保持されたシトラールは、バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰においては、37℃で4ヵ月間貯蔵後は痕跡量となり保持されなかった。その理由は、エッセンスの段階での濃度の違いによるものと考えられる。

バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵後の、(Z)-3-ヘキセン-1-オールの濃度は5.5ppbで、オダーユニットの対数は-1.1であった。温州ミカンエッセンス添加缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵後の、(Z)-3-ヘキセン-1-オールのオダーユニットの対数は0.8であり、(Z)-3-ヘキセン-1-オールは緑の香調のため、温州ミカンとバレンシアオレンジの香りの違いに、この成分は関係しているかもしれない。

また、バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵後の、1-オクタノールのオダーユニットの対数は0.03であった。温州ミカンエッセンス添加缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵後のそれは0.2であったことから、バラ様やオレンジ様の香調である、1-オクタノールも、温州ミカンとバレンシアオレンジの香りの違いに関与しているかもしれない。

温州ミカンエッセンス添加缶詰と同様に、従来の製造方法では、缶詰化によって、アルデヒド類が損失していたが、バレンシアオレンジエッセンスを添加することで、ヘキサナール、オクタナール、ノナナールが缶詰中に保持された。バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰において、37℃で4ヵ月間貯蔵後のヘキサナールは4.9ppbで、オダーユニットの対数は0.09であった。温州ミカンエッセンス添加缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵後の、ヘキサナールのオダーユニットの対数は0.7であることと、ヘキサナールが緑の香りの香調であることから、この成分も温州ミカンとバレンシアオレンジの香りの違いに関与しているものと思われる。バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰を、37℃で4ヵ月間貯蔵後の、オクタナールのオダーユニットの対数は2.2であり、ノナナールは1.3であった。オクタナールは温州ミカンのアルペド様の香調で、ノナナールは木様の香調であることから、エッセンスの添加により、ミカン缶詰に新鮮感が付与された。

#### 4. 2点嗜好試験法による官能評価の結果

2点嗜好試験法により、エッセンスを添加していない対照缶詰と、温州ミカンのエッセンスを添加したミカン缶詰の試験結果を、表4 (Table 4) に示した。48名のパネラーのうち、34名が温州ミカンのエッセンスを添加した缶詰の方を好み、14名が対照缶詰の方を好むと回答した。1%の有意水準で有意差があったことから、温州ミカン缶詰に温州ミカンエッセンスを添加したミカン缶詰の方が、従来のミカン缶詰に比べて、官能的に好まれる結果となった。

表5 (Table 5) に、エッセンス無添加の対照缶詰と、バレンシアオレンジのエッセンスを添加したミカン缶詰の試験結果を示した。48名のパネラーのうち、36名がバレンシアオレンジのエッセンスを添加した缶詰の方を好み、12名が対照缶詰の方を好むと回答した。0.1%の有意水準で有意差があったことから、温州ミカン缶詰にバレンシアオレンジエッセンスを添加したミカン缶詰の方が、従来のミカン缶詰に比べて、官能的に好まれる結果となった。

エッセンスを添加した方が、華やかで甘い香りが漂うと

のパネラーの意見があった。甘く感じるという意見も多かった。対照缶詰を好んだパネラーには、エッセンス添加缶詰は甘く感じられるので(両缶詰ともBrixは同じ)好まないと回答したパネラーもいた。香りが華やかになると、甘く感じられるようであった。この結果から、エッセンスの添加は、糖の使用量削減につながるのではないかと推測される。

さらに、温州ミカン缶詰に添加するエッセンスとして、温州ミカンのエッセンスがよいのか、バレンシアオレンジのエッセンスの方がよいのかを調べるために、温州ミカンのエッセンス添加缶詰と、バレンシアオレンジのエッセンス添加缶詰について、2点嗜好試験法により官能評価を行った。結果は、表6 (Table 6) に示したように、48名のパネラーのうち、29名が温州ミカンのエッセンスを添加した缶詰の方を好み、19名がバレンシアオレンジのエッセンスを添加した缶詰の方を好むと回答した。検定の結果、両缶詰に有意差はなかった。温州ミカンエッセンスを添加した場合、温州ミカンの果皮の香りが漂い新鮮感を感じると回答するパネラーがいる一方で、果汁等でバレンシアオレンジの香りに慣れ親しんでいるパネラーには、バレンシアオレンジの香りの方が親しみのある、おいしさを連想する香りを受け止めたようである。ミカン缶詰に添加するエッセンスは、温州ミカン由来がいいとも、バレンシアオレンジ由来がいいとも言えず、それぞれを好む人達がいるということが、この実験結果から明らかとなった。どちらのエッセンスでも有効のように思われる。

これまでの結果をまとめると、エッセンスの添加を行うことで、これまでより、より香り高く、より好まれるミカン缶詰の製造が可能となることが示唆された。

## 文 献

- 1) 高橋英史・隅谷栄伸・稲田有美子・森 大蔵・達家清明: 食科工, **46**, 59 (1999).
- 2) NICKERSON, G.B. and LIKENS, S.T.: *J. Chromatogr.*, **21**, 1 (1966).
- 3) SCHULTZ, T.H., FLATH, R.A., MON, T.R., EGGLING, S. B. and TERANISHI, R.: *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 466 (1977).
- 4) 坂本宏治・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).
- 5) 古川秀子: おいしさを測る 食品官能検査の実際 (幸書房), p.19 (1994).
- 6) AHMED, E. M., DENNISON, R. A., DOUGHERTY, R. H. and SHAW, P. E.: *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 188 (1978).
- 7) SHIBAMOTO, T. and TANG, C. S.: 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. 221 (1990).
- 8) 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).
- 9) BUTTERY, R. G., LING, L. C. and LIGHT, D.M.: *J. Agric. Food Chem.* **35**, 1039 (1987).
- 10) 下田満哉・箴島 豊: 農化, **55**, 319 (1981).
- 11) 高橋英史・隅谷栄伸・稲田有美子・森 大蔵・中野長久: 食科工, **47**, 455 (2000).

表1 市販温州ミカン缶詰の揮発性成分

Table 1 Volatile compounds of commercial canned products of Satsuma mandarin

ピーク 番号	成分名	コパツの 保持指標	市販ミカン缶詰 Commercial canned products of Satsuma mandarin							
			A 社		B 社		C 社		D 社	
			A company		B co.		C co.		D co.	
			KI (DB -Wax)	濃度 オダ ー ユ ニ ッ ト の 対 数						
Concentration μg / kg *	Log odor unit	Conc. μg / kg *	Log odor unit	Conc. μg / kg *	Log odor unit	Conc. μg / kg *	Log odor unit			
Terpenoids(テルペノイド類)										
10	Myrcene	1163	6.7	-0.4	23.3	0.2	8.2	-0.3	16.9	0.1
11	α-Terpinene	1179	0.9		4.9		3.4		3.2	
12	Limonene	1197	382.0	1.6	1438.4	2.2	1165.9	2.1	1273.9	2.1
15	γ-Terpinene	1246	27.4		92.2		73.0		78.8	
18	p-Cymene	1271	3.3		8.1		16.2		10.6	
19	α-Terpinolene	1284	1.7		8.4		5.3		6.0	
45	GermacreneD	1722 <sup>b</sup>	-		1.9		-		-	
48	α-Farnesene	1754 <sup>b</sup>	-		1.9		-		3.6	
49	γ-Cadinene	1768	2.9		3.8		3.6		5.1	
37	Terpinen-4-ol	1611	-		4.3		3.7		2.2	
40	β-Terpineol	1640	4.2		12.2		10.9		8.4	
44	α-Terpineol	1707	37.7		99.6		83.8		76.6	
51	(E)-Carveol	1845	23.3		47.6		30.9		33.0	
53	(Z)-Carveol	1876	9.3		17.4		12.2		11.4	
52	Geranylacetone	1862	6.1		3.4		11.9		10.7	

Table 1 Continued

43	UK(M <sup>+</sup> =204)	1702	3.7	5.6	6.0	5.2			
46	UK(M <sup>+</sup> =204)	1731	37.9	53.6	84.9	50.1			
47	UK(M <sup>+</sup> =204)	1737	1.5	3.5	3.5	2.5			
			548.6	1830.1	1523.4	1598.2			
Alcohols (アルコール類)									
1	Ethanol	937	9.7	6.1	35.8	18.8			
2	<i>t</i> -Amyl alcohol	1017	10.0	8.7	11.6	7.0			
3	2-Methyl-3-buten-2-ol	1044	107.6	300.2	264.9	160.7			
5	2-Methyl-1-propanol	1096	10.0	5.7	29.6	26.0			
6	3-Pentanol	1111	-	-	2.2	-			
8	1-Butanol	1148	4.1	-2.1	21.6	-1.4	5.8	-2.0	2.9
9	1-Penten-3-ol	1162	1.1	-2.6	10.0	-1.6	14.8	-1.4	5.4
13	2-Methyl-1-butanol	1210	8.4	4.4	4.4	23.2	32.1		
14	3-Methyl-1-butanol	1211	25.1	10.9	91.9	64.1			
16	1-Pentanol	1255	0.9	-2.6	1.6	-2.4	8.7	-1.7	3.3
22	( <i>Z</i> )-2-Penten-1-ol	1325	6.0	8.0	6.2	3.1			
23	3-Methyl-2-buten-1-ol	1326	17.9	47.7	37.0	25.0			
24	1-Hexanol	1358	1.5	-2.5	2.1	-2.4	6.3	-1.9	2.6
25	( <i>Z</i> )-3-Hexen-1-ol	1389	7.3	-1.0	6.7	-1.0	5.5	-1.1	5.4
30	2-Ethyl-1-hexanol	1495	1.9	8.6	-	-			
34	1-Octanol	1563	2.6	-1.6	1.6	-1.8	-	-	-
			214.1	443.9	543.5	356.4			
Aldehydes (アルデヒド類)									
4	Hexanal	1082	1.3	-0.5	2.5	-0.3	3.3	-0.1	2.3
26	Nonanal	1399	-	1.7	-	-	-	-	-0.3
27	3-Furaldehyde	1430	tr	1.5	-	-	-	-	-
29	Furfural	1466	1286.6	-0.4	870.5	-0.5	1498.3	-0.3	1251.0
32	Benzaldehyde	1529	1.4	-1.4	2.8	-1.1	2.3	-1.2	1.7
35	5-Methyl-2-furfural	1578	19.4	26.0	25.9	14.0			
42	2-Hydroxy-benzaldehyde	1685	-	4.0	-	-	-	-	-
			1308.7	909.0	1529.8	1269.0			
Ketones (ケトン類)									
7	5-Hexen-2-one	1130	-	-	6.0	-	-	-	-
17	Dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone	1266	18.0	30.2	25.8	17.0			
20	3-Hydroxy-2-butanone	1288	61.3	105.7	255.4	155.9			
21	1-Hydroxy-2-propanone	1302	5.4	5.8	14.3	12.5			
			84.7	141.7	301.5	185.4			
Lactone (ラクトン)									
28	$\alpha$ -Angelicalactone	1436	-	1.6	-	-	-	-	-
			0.0	1.6	0.0	0.0			
Ionones (イオンン類)									
36	$\alpha$ -Isophorone	1607	3.1	3.5	-	2.8			
38	$\beta$ -Cyclocitral	1634	1.2	1.6	2.6	3.0			
55	$\beta$ -Ionone	1952	3.0	3.6	4.3	5.5			
			7.3	8.7	6.9	11.3			
Paraffin Wax (パラフィンワックス)									
54	Nonadecane	1900	6.6	2.2	-	1.5			
56	Eicosane	2000	22.2	31.1	22.4	21.6			
57	Hydrocarbon	2054	22.0	17.1	19.3	32.1			
59	Heneicosane	2100	93.9	66.0	75.3	112.0			
60	Hydrocarbon	2152	16.8	13.3	12.1	21.9			
61	Hydrocarbon	2167	11.9	9.3	9.4	17.1			
62	Docosane	2200	85.1	72.2	73.7	105.2			
64	Hydrocarbon	2252	226.5	184.8	194.3	290.7			
66	Tricosane	2300	299.7	219.5	265.7	359.0			
67	Hydrocarbon	2324	25.2	23.5	23.8	34.5			
68	Hydrocarbon	2349	17.5	14.8	13.6	22.4			
69	Hydrocarbon	2366	93.7	85.6	79.9	115.2			
70	Tetracosane	2400	49.0	36.3	38.7	54.3			
71	Hydrocarbon	2449	52.4	314.1	33.1	66.3			
72	Pentacosane	2500	73.6	60.9	62.2	77.4			
			1096.1	1150.7	923.5	1331.2			
Miscellaneous (その他)									
31	2-Furyl methyl ketone	1509	67.3	70.2	102.8	82.1			
41	Furfuryl alcohol	1665	18.1	8.5	32.4	43.2			
58	Octanoic acid	2067	7.4	5.2	8.0	-			
			92.8	83.9	143.2	125.3			
Unknowns (未同定成分)									
33	UK	1547	-	5.5	9.6	9.2			
39	UK	1635	18.5	8.1	43.8	17.1			
50	UK	1776	1.1	3.5	4.5	2.3			
63	UK	2204	-	184.3	238.1	183.6			
65	UK	2267	8.3	6.3	5.0	9.5			
73	UK	2526	37.2	22.9	11.3	24.0			
74	UK	2565	26.3	35.2	16.1	28.0			
			91.4	265.8	328.4	273.7			
			3443.7	4835.4	5300.2	5150.5			

<sup>a</sup> 濃度は内部標準法 (I. S. = cyclohexanol) により感度補正せず全イオン強度から計算した。

<sup>b</sup> 坂本ら, (1997) 文献 (4), - 検出せず。

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

<sup>b</sup> Sakamoto *et al.* (1997) (4); -, Not detected.

表2 温州ミカン (*Citrus unshiu* MARC. cv. Miyagawa-wase) の生の砂じょう, 温州ミカンエッセンス, 温州ミカンエッセンスを添加した温州ミカン缶詰の揮発性成分

Table 2 Volatile compounds of fresh juice sacs, the essences of Satsuma mandarin and the canned Satsuma mandarin (*Citrus unshiu* MARC. cv. Miyagawa-wase) which contained the essence of Satsuma mandarin

ピーク 番号 Peak No.	成分名 Compounds	コパッツの 保持指標 K I (DB- Wax)	濃度, $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>a</sup> Concentration, $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>a</sup>						
			生	エッセンス	缶詰, 貯蔵時間 <sup>b</sup> Canned products, Storage time <sup>b</sup>				
			Fresh	Essence	室温, 1か月間 Room temp. 1month		37 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ , 4か月間 37 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ , 4months		オダー ユニットの 対数 Log. odor unit
			砂じょう Juice sacs	温州ミカン Satsuma mandarin	無添加 Without essence	エッセンス 添加 With essence	無添加 Without essence	エッセンス 添加 With essence	
Terpenoids (テルペノイド類)									
4	$\alpha$ -Pinene	1020	-	145130	-	210.0	-	4.9	-0.3
8	$\beta$ -Pinene	1106	1.8	13539	1.1	8.5	-	-	-
9	Sabinene	1121 <sup>c</sup>	-	60414	-	25.3	-	-	-
14	Myrcene	1163	3.2	365793	2.5	483.6	3.8	389.8	1.4
15	$\alpha$ -Terpinene	1179	-	-	1.1	-	-	55.9	-
17	Limonene	1197	482.6	28217620	401.9	26534.4	416.9	13334.3	3.1
20	1, 8-Cineol	1211	-	-	-	-	-	26.4	1.3
22	$\gamma$ -Terpinene	1246	27.5	18941	23.5	98.3	14.8	74.8	-
25	<i>p</i> -Cymene	1271	11.6	14834	11.9	44.8	12.2	47.5	0.6
26	$\alpha$ -Terpinolene	1284	0.9	8715	1.6	11.7	2.5	118.8	-
39	$\delta$ -Elemene	1477 <sup>c</sup>	8.2	14552	1.0	68.2	-	39.2	-
41	Copaene	1501 <sup>c</sup>	-	3746	-	16.3	-	14.5	-
43	$\beta$ -Cubebene	1547 <sup>c</sup>	-	7719	-	5.4	-	-	-
47	$\beta$ -Elemene	1600 <sup>c</sup>	4.6	18777	-	24.6	-	12.0	-
48	$\beta$ -Caryophyllene	1606	1.7	16395	1.8	58.8	-	18.4	-
53	$\alpha$ -Caryophyllene	1680	1.5	4462	0.5	13.7	-	10.7	-
60	GermacreneD	1722 <sup>c</sup>	7.0	27330	4.7	39.0	Tr	7.1	-
65	$\alpha$ -Farnesene	1754 <sup>c</sup>	Tr	15565	1.2	26.2	Tr	32.5	-
67	$\gamma$ -Cadinene	1768	11.6	11105	1.8	37.8	-	-	-
44	Linalool	1552	16.1	1980700	9.9	2832.0	-	168.9	1.4
49	Terpinen-4-ol	1611	4.0	46240	1.8	200.6	-	107.5	-
50	$\beta$ -Terpineol	1640	-	-	-	-	-	183.8	-
58	$\alpha$ -Terpineol	1707	9.1	397286	11.2	1045.6	41.1	2640.1	0.9
69	Citronellol	1772	-	61985	-	100.9	-	22.8	-
72	Nerol	1808	-	56392	-	95.3	-	12.2	-
73	( <i>E</i> )-Carveol	1845	6.7	46936	12.3	82.0	13.1	37.5	-
74	Geraniol	1855	-	73001	-	147.9	-	40.4	-
76	( <i>Z</i> )-Carveol	1876	-	17136	-	30.9	-	16.6	-
85	$\beta$ -Elemol	2090 <sup>c</sup>	-	67454	-	76.7	-	42.4	-
40	Citronellal	1483	-	76316	-	0.9	-	-	-
55	( <i>Z</i> )-Citral	1690	-	242377	-	21.0	-	4.5	-
63	( <i>E</i> )-Citral	1740	-	399327	-	70.1	-	9.8	-
71	Perillaldehyde	1797	-	113876	-	168.6	-	60.8	-
52	Citronellyl acetate	1666	-	22657	-	42.0	-	39.5	-
66	Geranyl acetate	1762	Tr	27128	-	59.7	-	15.8	-
57	UK( $M^+$ =204)	1702	2.2	19382	3.4	28.3	Tr	25.0	-
61	UK( $M^+$ =204)	1731	86.7	38845	-	299.6	-	393.1	-
62	UK( $M^+$ =204)	1737	2.3	38543	-	223.1	-	25.0	-
64	UK( $M^+$ =204)	1747	-	78690	-	151.9	-	93.4	-
70	UK( $M^+$ =204)	1776	3.0	21203	3.7	31.1	-	21.7	-
			692.3	32790111	496.9	33414.8	504.4	18147.6	
Alcohols (アルコール類)									
2	Ethanol	937	-	19760	2.8	15.0	-	19.4	-3.7
5	2-Methyl-3-buten-2-ol	1044	15.7	-	47.1	67.9	72.6	84.1	-
7	2-Methyl-1-propanol	1096	4.5	-	9.2	11.1	14.1	15.3	-
12	1-Butanol	1148	Tr	-	1.2	-	4.8	1.0	-2.7
13	1-Penten-3-ol	1162	5.4	-	4.9	4.4	6.6	6.2	-1.8
16	3-Penten-2-ol	1182	-	-	-	-	5.6	7.7	-
18	2-Methyl-1-butanol	1210	13.4	-	16.0	-	17.2	-	-

Table 2 Continued

19	3-Methyl-1-butanol	1211	53.4	-	64.1	-	68.6	-	
23	1-Pentanol	1255	1.3	-	2.0	-	3.4	-	
30	(Z)-2-Penten-1-ol	1325	2.5	-	4.0	5.5	3.7	3.0	
31	3-Methyl-2-buten-1-ol	1326	7.6	-	12.7	16.6	14.5	18.3	
32	1-Hexanol	1358	4.3	26606	3.9	49.0	3.7	44.4	-1.1
33	(Z)-3-Hexen-1-ol	1389	12.8	64061	14.5	115.6	12.1	84.1	0.8
36	1-Heptanol	1461	-	2821	-	7.2	-	7.3	
45	1-Octanol	1563	-	108905	1.1	177.3	-	167.9	0.2
68	1-Decanol	1769	-	-	-	-	-	157.6	
81	Perillyl alcohol	2018	-	8584	-	15.2	-	55.7	
82	(E)-Nerolidol	2046	-	7484	-	16.6	-	6.2	
			120.9	238221	183.5	501.4	226.9	678.2	
Aldehydes (アルデヒド類)									
6	Hexanal	1082	3.2	18676	-	54.7	-	22.1	0.7
10	(E)-2-Pentenal	1129	1.3	-	1.0	1.1	-	-	
11	(Z)-3-Hexenal	1143	2.8	-	-	-	-	-	
21	(E)-2-Hexenal	1219	2.3	-	3.1	-	-	-	
28	Octanal	1291	-	211858	-	554.6	-	132.6	2.3
34	Nonanal	1399	0.7	73736	-	172.4	-	39.1	1.6
37	Furfural	1466	4.7	-	22.9	29.5	1054.0	1041.8	-0.5
42	Decanal	1503	-	581275	-	964.7	-	287.3	1.6
46	5-Methyl-2-furfural	1578	-	-	-	-	5.7	6.9	
51	(E)-2-Decenal	1649	-	3415	-	8.3	-	-	
59	Dodecanal	1716	-	78913	-	156.1	-	73.8	2.1
			15.0	967873	27.0	1941.4	1059.7	1603.6	
Paraffin Wax (パラフィンワックス)									
77	Nonadecane	1900	1.4	-	1.3	4.8	-	-	
79	Eicosane	2000	19.0	-	13.7	17.2	12.7	14.5	
83	Hydrocarbon	2051	33.1	-	23.7	21.9	17.8	17.9	
86	Heneicosane	2100	141.9	-	90.6	108.4	103.0	100.8	
87	Hydrocarbon	2149	29.8	-	18.9	23.5	20.4	25.6	
88	Hydrocarbon	2164	26.4	-	16.7	29.1	13.3	22.9	
90	Docosane	2200	133.9	-	83.0	110.9	98.0	80.4	
93	Hydrocarbon	2253	413.7	-	260.6	299.4	249.8	287.6	
95	Tricosane	2300	496.8	-	292.0	361.6	278.3	329.5	
96	Hydrocarbon	2323	48.6	-	30.4	27.7	29.8	22.1	
97	Hydrocarbon	2349	30.7	-	19.5	24.2	21.4	17.0	
98	Hydrocarbon	2369	203.1	-	127.3	138.3	137.4	144.8	
99	Tetracosane	2400	75.5	-	44.6	60.4	60.5	54.8	
100	Hydrocarbon	2449	67.3	-	39.6	46.5	49.7	47.3	
101	Pentacosane	2500	103.6	-	57.5	76.4	75.2	80.6	
			1824.8	0	1119.4	1350.3	1167.3	1245.8	
Miscellaneous (その他)									
1	Acetic acid ethyl ester	885	-	-	-	-	62.7	84.1	
3	Chloroform	1018	6.6	-	1.4	Tr	2.2	Tr	
24	Dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone	1266	-	-	-	-	14.8	17.1	
27	3-Hydroxy-2-butanone	1288	109.8	-	105.7	118.5	140.7	117.7	
29	1-Hydroxy-2-propanone	1302	-	-	-	-	7.8	6.2	
84	Octanoic acid	2067	-	-	-	-	2.9	32.0	-2.0
			116.4	0	107.1	118.5	231.1	257.1	
Unknowns (未同定成分)									
35	UK	1443	0.9	-	1.9	1.1	-	0.7	
38	UK	1467	-	3973	-	-	-	-	
54	UK	1685	-	6274	-	17.3	-	15.6	
56	UK	1698	-	11871	-	22.1	-	9.0	
75	UK	1866	-	23131	-	14.9	-	10.4	
78	UK	1951	-	7150	-	10.0	-	Tr	
80	UK	2006	-	14724	-	8.2	-	-	
89	UK	2196	-	2929	-	5.9	-	4.6	
91	UK	2204	-	3561	-	8.7	-	9.1	
92	UK	2243	-	65072	-	81.4	-	37.6	
94	UK	2266	16.6	4333	10.5	10.1	5.6	6.3	
102	UK	2528	14.6	51327	10.2	40.7	11.5	15.8	
			32.1	194345	22.6	220.4	17.1	109.1	
			2801.5	34190550	1956.5	37868.3	3206.5	22041.4	

<sup>a</sup> 濃度は内部標準法 (I. S.=cyclohexanol) により感度補正せず全イオン強度から計算した。

<sup>b</sup> 濃度は缶詰の砂じょうの重量をもとに算出した。 <sup>c</sup> 坂本ら, (1997) 文献 (4), Tr 痕跡量, - 検出せず。

<sup>a</sup> Concentrations were calculated from total ion intensity by internal standard method (I. S.=cyclohexanol) without response correction; <sup>b</sup> Concentrations based on the weight of canned vesicles; <sup>c</sup> Sakamoto *et al.* (1997) (4); Tr, Trace; -, Not detected.

表3 温州ミカン (*Citrus unshiu* MARC. cv. Miyagawa-wase) の生の砂じょう, バレンシアオレンジエッセンス, バレンシアオレンジエッセンスを添加した温州ミカン缶詰の揮発性成分

Table 3 Volatile compounds of fresh juice sacs, the essences of valencia orange and the canned Satsuma mandarin (*Citrus unshiu* MARC. cv. Miyagawa-wase) which contained the essence of valencia orange

ピーク 番号 Peak No.	成分名 Compounds	コパットの 保持指標 K I (DB- Wax)	濃度, $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>a</sup> Concentration, $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>a</sup>						
			生 Fresh	エッセンス Essence	缶詰, 貯蔵時間 <sup>b</sup> Canned products, Storage time <sup>b</sup>				
					室温, 1か月間 Room temp. 1month		37 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C, 4か月間 37 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C, 4months		
			砂じょう Juice sacs	バレンシア オレンジ Valencia orange	無添加 Without essence	エッセンス 添加 With essence	無添加 Without essence	エッセンス 添加 With essence	オダー ユニットの 対数 Log. odor unit
Terpenoids (テルペノイド類)									
4	$\alpha$ -Pinene	1020	-	25921	-	43.7	-	0.4	-1.4
8	$\beta$ -Pinene	1106	1.8	5145	1.1	4.5	-	-	
9	Sabinene	1121 <sup>c</sup>	-	16069	-	6.5	-	-	
14	Myrcene	1163	3.2	2010	2.5	168.3	3.8	99.5	0.8
15	$\alpha$ -Terpinene	1179	-	-	1.1	8.9	-	14.4	
17	Limonene	1197	482.6	5417809	401.9	8942.9	416.9	4240.5	2.6
20	1, 8-Cineol	1211	-	-	-	13.3	-	11.1	0.9
22	$\gamma$ -Terpinene	1246	27.5	11567	23.5	63.3	14.8	39.8	
25	<i>p</i> -Cymene	1271	11.6	5809	11.9	24.4	12.2	22.8	0.3
26	$\alpha$ -Terpinolene	1284	0.9	789	1.6	9.8	2.5	31.5	
39	$\delta$ -Elemene	1477 <sup>c</sup>	8.2	9674	1.0	41.4	-	34.1	
41	Copaene	1501 <sup>c</sup>	-	2906	-	Tr	-	-	
43	$\beta$ -Cubebene	1547 <sup>c</sup>	-	2118	-	2.6	-	-	
47	$\beta$ -Elemene	1600 <sup>c</sup>	4.6	3306	-	6.8	-	6.3	
48	$\beta$ -Caryophyllene	1606	1.7	15201	1.8	20.0	-	4.1	
53	$\alpha$ -Caryophyllene	1680	1.5	13303	0.5	14.4	-	12.6	
60	GermacreneD	1722 <sup>c</sup>	7.0	11303	4.7	17.3	Tr	4.9	
64	$\alpha$ -Farnesene	1754 <sup>c</sup>	Tr	19747	1.2	47.6	Tr	48.9	
66	$\gamma$ -Cadinene	1768	11.6	33329	1.8	58.4	-	-	
44	Linalool	1552	16.1	1205731	9.9	1410.5	-	103.2	1.2
49	Terpinen-4-ol	1611	4.0	18897	1.8	70.0	-	34.0	
50	$\beta$ -Terpineol	1640	-	-	-	-	-	44.0	
58	$\alpha$ -Terpineol	1707	9.1	243817	11.2	441.8	41.1	1051.5	0.5
68	Citronellol	1772	-	41572	-	54.6	-	13.6	
71	Nerol	1808	-	29430	-	44.3	-	5.2	
72	( <i>E</i> )-Carveol	1845	6.7	17167	12.3	36.4	13.1	26.0	
73	Geraniol	1855	-	37168	-	77.4	-	22.5	
75	( <i>Z</i> )-Carveol	1876	-	7515	-	14.1	-	12.2	
84	$\beta$ -Elemol	2090 <sup>c</sup>	-	36315	-	20.3	-	15.5	
40	Citronellal	1483	-	64937	-	0.6	-	-	
55	( <i>Z</i> )-Citral	1690	-	163238	-	9.2	-	Tr	
63	( <i>E</i> )-Citral	1740	-	244689	-	15.1	-	Tr	
70	Perillaldehyde	1797	-	66427	-	80.1	-	28.9	
52	Citronellyl acetate	1666	-	13151	-	21.0	-	23.0	
65	Geranyl acetate	1762	Tr	15720	-	16.6	-	5.4	
57	UK(M <sup>+</sup> =204)	1702	2.2	10251	3.4	15.1	Tr	6.5	
61	UK(M <sup>+</sup> =204)	1731	86.7	-	-	-	-	-	
62	UK(M <sup>+</sup> =204)	1737	2.3	-	-	-	-	-	
69	UK(M <sup>+</sup> =204)	1776	3.0	4085	3.7	5.2	-	-	
			692.3	7816116	496.9	11826.4	504.4	5962.4	
Alcohols (アルコール類)									
2	Ethanol	937	-	30768	2.8	22.5	-	-	
5	2-Methyl-3-buten-2-ol	1044	15.7	-	47.1	65.9	72.6	73.8	

Table 3 Continued

7	2-Methyl-1-propanol	1096	4.5	-	9.2	10.2	14.1	14.9	
12	1-Butanol	1148	Tr	-	1.2	-	4.8	5.1	-2.0
13	1-Penten-3-ol	1162	5.4	-	4.9	6.8	6.6	7.5	-1.7
16	3-Penten-2-ol	1182	-	-	-	-	5.6	7.5	
18	2-Methyl-1-butanol	1210	13.4	-	16.0	-	17.2	2.7	
19	3-Methyl-1-butanol	1211	53.4	-	64.1	109.9	68.6	109.6	-0.4
23	1-Pentanol	1255	1.3	-	2.0	-	3.4	-	
30	(Z)-2-Penten-1-ol	1325	2.5	-	4.0	5.3	3.7	3.5	
31	3-Methyl-2-buten-1-ol	1326	7.6	-	12.7	16.0	14.5	17.3	
32	1-Hexanol	1358	4.3	325	3.9	5.8	3.7	8.4	-1.8
33	(Z)-3-Hexen-1-ol	1389	12.8	568	14.5	16.8	12.1	5.5	-1.1
36	1-Heptanol	1461	-	1192	-	3.6	-	3.4	
45	1-Octanol	1563	-	94367	1.1	129.8	-	117.8	0.03
67	1-Decanol	1769	-	-	-	-	-	57.8	
80	Perilly alcohol	2018	-	2830	-	10.8	-	24.9	
81	(E)-Nerolidol	2046	-	5848	-	8.7	-	4.4	
			120.9	135898	183.5	412.1	226.9	464.1	
Aldehydes (アルデヒド類)									
6	Hexanal	1082	3.2	1207	-	7.1	-	4.9	0.09
10	(E)-2-Pentenal	1129	1.3	-	1.0	1.8	-	-	
11	(Z)-3-Hexenal	1143	2.8	-	-	-	-	-	
21	(E)-2-Hexenal	1219	2.3	-	3.1	7.1	-	-	
28	Octanal	1291	-	226108	-	333.1	-	104.6	2.2
34	Nonanal	1399	0.7	59182	-	89.7	-	21.4	1.3
37	Furfural	1466	4.7	-	22.9	25.4	1054.0	997.6	-0.5
42	Decanal	1503	-	477271	-	602.7	-	157.0	1.9
46	5-Methyl-2-furfural	1578	-	-	-	-	5.7	5.6	
51	(E)-2-Decenal	1649	-	3155	-	4.8	-	-	
59	Dodecanal	1716	-	83221	-	84.8	-	28.0	1.7
			15.0	850144	27.0	1156.5	1059.7	1319.1	
Paraffin Wax (パラフィンワックス)									
76	Nonadecane	1900	1.4	-	1.3	4.2	-	-	
78	Eicosane	2000	19.0	-	13.7	15.4	12.7	10.7	
82	Hydrocarbon	2051	33.1	-	23.7	24.8	17.8	15.8	
85	Heneicosane	2100	141.9	-	90.6	114.3	103.0	109.2	
86	Hydrocarbon	2149	29.8	-	18.9	21.0	20.4	21.6	
87	Hydrocarbon	2164	26.4	-	16.7	24.2	13.3	20.9	
89	Docosane	2200	133.9	-	83.0	110.7	98.0	94.7	
92	Hydrocarbon	2253	413.7	-	260.6	317.8	249.8	306.8	
94	Tricosane	2300	496.8	-	292.0	413.5	278.3	417.3	
95	Hydrocarbon	2323	48.6	-	30.4	31.6	29.8	25.0	
96	Hydrocarbon	2349	30.7	-	19.5	25.2	21.4	21.4	
97	Hydrocarbon	2369	203.1	-	127.3	149.8	137.4	148.9	
98	Tetracosane	2400	75.5	-	44.6	68.5	60.5	60.7	
99	Hydrocarbon	2449	67.3	-	39.6	53.2	49.7	63.6	
100	Pentacosane	2500	103.6	-	57.5	89.0	75.2	84.7	
			1824.8	0	1119.4	1463.2	1167.3	1401.3	
Miscellaneous (その他)									
1	Acetic acid ethyl ester	885	-	-	-	-	62.7	108.3	
3	Chloroform	1018	6.6	-	1.4	Tr	2.2	Tr	
24	Dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone	1266	-	-	-	-	14.8	14.9	
27	3-Hydroxy-2-butanone	1288	109.8	-	105.7	108.6	140.7	140.8	
29	1-Hydroxy-2-propanone	1302	-	-	-	-	7.8	9.1	
83	Octanoic acid	2067	-	-	-	-	2.9	15.7	-2.3
			116.4	0	107.1	108.6	231.1	288.8	
Unknowns (未同定成分)									
35	UK	1443	0.9	-	1.9	2.3	-	0.8	
38	UK	1467	-	2235	-	-	-	-	
54	UK	1685	-	1144	-	Tr	-	-	
56	UK	1698	-	6711	-	9.4	-	3.2	
74	UK	1866	-	13905	-	11.4	-	5.3	

Table 3 Continued

77	UK	1951	-	3632	-	4.5	-	Tr
79	UK	2006	-	49396	-	12.8	-	-
88	UK	2196	-	1454	-	6.8	-	5.9
90	UK	2204	-	2083	-	5.2	-	4.7
91	UK	2243	-	3040	-	31.4	-	16.1
93	UK	2266	16.6	4755	10.5	12.3	5.6	8.5
101	UK	2528	14.6	26260	10.2	23.7	11.5	17.0
		32.1	114615	22.6	119.8	17.1	61.5	
		2801.5	8916773	1956.5	14966.5	3206.5	9497.2	

<sup>a</sup> 濃度は内部標準法 (I. S.=cyclohexanol) により感度補正せず全イオン強度から計算した。

<sup>b</sup> 濃度は缶詰の砂じょうの重量をもとに算出した。 <sup>c</sup> 坂本ら, (1997) 文献 (4), Tr 痕跡量, - 検出せず。

<sup>a</sup> Concentrations were calculated from total ion intensity by internal standard method (I. S.=cyclohexanol) without response correction; <sup>b</sup> Concentrations based on the weight of canned vesicles; <sup>c</sup>, Sakamoto *et al.* (1997) (4); Tr, Trace; - Not detected.

表4 温州ミカンエッセンス添加缶詰と無添加缶詰の2点嗜好試験法による嗜好試験結果

Table 4 Preference of judges for the canned Satsuma mandarin without the Satsuma mandarin essence\* or the canned Satsuma mandarin with the Satsuma mandarin essence\* by the paired preference test

試料 Samples	結果 Judges	
	度数 Number	割合 Percent
温州ミカンエッセンス無添加のミカン缶詰 The Canned Satsuma mandarin without the Satsuma mandarin essence	14	29.2
温州ミカンエッセンス添加のミカン缶詰 The Canned Satsuma mandarin with the Satsuma mandarin essence	34**	70.8
合計 Total	48	100.0

\* 缶詰は $37 \pm 2^\circ\text{C}$ , 4ヵ月保存されたものを試験に用いた。 \*\* 1%の有意水準で有意差あり。

\* The cans were thermostated for four months at  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  for use for test. \*\* Significant difference at the 1 % level.

表5 バレンシアオレンジエッセンス添加缶詰と無添加缶詰の2点嗜好試験法による嗜好試験結果

Table 5 Preference of judges for the canned Satsuma mandarin without the Valencia orange essence\* or the canned Satsuma mandarin with the Valencia orange essence\* by the paired preference test

試料 Samples	結果 Judges	
	度数 Number	割合 Percent
バレンシアオレンジエッセンス無添加のミカン缶詰 The Canned Satsuma mandarin without the Valencia orange essence	12	25.0
バレンシアオレンジエッセンス添加のミカン缶詰 The Canned Satsuma mandarin with the Valencia orange essence	36**	75.0
合計 Total	48	100.0

\* 缶詰は $37 \pm 2^\circ\text{C}$ , 4ヵ月保存されたものを試験に用いた。 \*\* 0.1%の有意水準で有意差あり。

\* The cans were thermostated for four months at  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  for use for test. \*\* Significant difference at the 1 % level.

表6 温州ミカンのエッセンスもしくはバレンシアオレンジのエッセンスを添加した温州ミカン缶詰の2点嗜好試験法による嗜好試験結果

Table 6 Preference of judges for the canned Satsuma mandarin with the Satsuma mandarin essence\* or the the Valencia orange essence\* by the paired preference test

試料 Samples	結果 Judges	
	度数 Number	割合 Percent
温州ミカンエッセンス添加の温州ミカン缶詰 The Canned Satsuma mandarin with the Satsuma mandarin essence	29**	60.4
バレンシアオレンジエッセンス添加の温州ミカン缶詰 The Canned Satsuma mandarin with the Valencia orange essence	19**	39.6
合計 Total	48	100.0

\* 缶詰は $37 \pm 2^\circ\text{C}$ , 4ヵ月保存されたものを試験に用いた. \*\* 有意差なし.

\* The cans were thermostated for four months at  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  for use for test. \*\* There is no Significance.