

### 3. 食品香料のタイプ別特性

#### 3・1 シトラス系フレーバー

##### (1) 目的

シトラス系（柑橘系）のフレーバーは、清涼飲料用をはじめとして各種の飲食品用に使用されている。シトラス類は、例えば、ミカン類(mandarin)、オレンジ類(狭義；sweet orange)、グレープフルーツ類(grapefruit)、ブンタン（文旦）類(pummelo；晩白柚含む)、中晩柑類（夏みかん、はっさく）、レモン・ライム・シトロン類(lemon, lime, citron)、ユズ類(yuzu；ゆず、すだち、かぼすなど)、キンカン類(kumquat)などに分類される。

個々のシトラス系フレーバーの特性は、3・1・1以下に記すが、全体に共通な特性を以下に記載する。

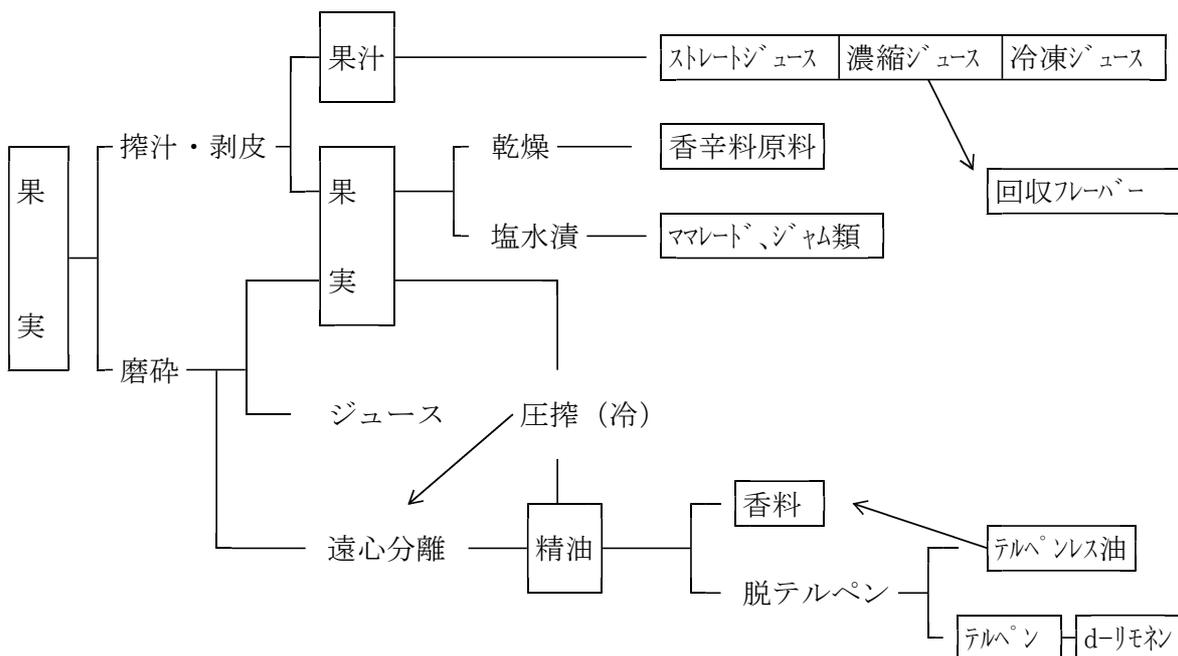
##### (2) 原料

シトラス系フレーバーの素材は、天然香料素材と合成香料素材に分けられるが、シトラス系フレーバーは、主に天然物（多数の成分から構成されている）を主体に作られており、合成素材も多く用いられる。合成素材としては、基本的には天然素材中の成分が対象となり、合成的に製造される。

##### ① 天然素材の一般的調製方法

シトラス系果実からの素材は、例えば図-1のような製法により利用される<sup>1)</sup>。柑橘のフレーバーは、果実の各部分から取ることができるが、特に香気成分は、果皮の精油と果肉中のジュースに多く含まれ、生食時には、後者をフレーバーとして感じる。果汁に含まれるフレーバー成分を濃縮する際得られる回収フレーバーの利用も重要であるが、これには、油層部のエッセンスオイルと、水層部の水溶性エッセンスがある。回収フレーバーについては、「2・1・3回収フレーバー」の項を参照。果皮に含まれる柑橘オイルは、その90%以上が不飽和テルペン類で、大部分はd-リモネンであり、香気への貢献は少ない。オイルの特徴成分は、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステルや有機酸などの含酸素化合物であるので、テルペンレスオイルにすることが多い。抽出方法に関しては、一般の抽出法や、液状二酸化炭素抽出、亜臨界または、超臨界流体抽出などがあるが、具体的方法については、「第I部香料一般 2・3・2抽出・浸出」の項を参照。

図-1 シトラス系果実からの香料関連物質の調製方法



② 天然素材の一般的成分

シトラス系天然素材に共通して含まれる一般的精油成分を表1に示す。主要成分はテルペン系炭化水素類で全体の90%以上を占めている。その他、アルデヒド類、アルコール類、エステル類などが含まれている<sup>2)</sup>。シトラス系果実の生育中の香気成分の変化をみると、一般的には、リモネンの増加とリナロールの減少が顕著である。タンゼリンやグレープフルーツでは、そのほかにミルセンが増加するのに対し、酸化化合物であるチモール、ゲラニアル、ゲラニオール、シトロネラール、 $\alpha$ -テルピネオールが減少する。

表-1 シトラス系天然素材に含まれる一般的精油成分

分類	成分名	特徴
炭化水素類	caryophyllene	
	limonene	穏やかなシトラス様匂い、溶媒的役割
	myrcene	オレンジ、ミカン類に比較的多い。晚白柚に40%とlimoneneに匹敵するほど多い
	$\alpha$ -pinene	オレンジ、ミカン類に比較的多い
	$\beta$ -pinene	オレンジ、ミカン類に比較的多い
	sabinene	
	$\alpha$ -terpinene	
	$\gamma$ -terpinene	オレンジ、ミカン類、レモン、ライム、ユズ等に比較的多い
	$\beta$ -sesquiphellandrene	温州ミカンの成分
	$\beta$ -bisabolene	レモンの特徴付け

	$\alpha$ -bergamontene	レモンの特徴付け
	$\delta$ -elemene	ユズ油に含まれる
	$\beta$ -cubebene	ユズ油に含まれる
	bicycloelemene	ユズ油に含まれる
アルデヒド類	citral	レモンの特徴的香気成分
	geranial	レモンの香気成分
	neral	レモンの香気成分
	citronellal	
	decanal	マンダリン系統の重要成分
	$\alpha$ -sinensal	オレンジの香りのトップノート
	$\beta$ -sinensal	
	octanal	
	perillaldehyde	ユズ油に含まれる
アルコール類	citronellol	
	geraniol	
	linalool	
	nerol	
	octanol	
	$\alpha$ -terpineol	
	terpinen-4-ol	
	thymol	ユズ油に含まれる
	2,6-dimethyl-7-octene-6-ol-4-one	ユズ油の微量成分
	2,6-dimethyl-2,7-octadien-6-ol-4-one	ユズ油の微量成分
エステル類	citronellyl acetate	
	decyl acetate	
	geranyl acetate	
	linalyl acetate	
	neryl acetate	
	octyl acetate	
	p-menth-1-en-9-yl acetate	温州ミカンの成分
	p-menth-1,8-(10)-dien-9-yl acetate	温州ミカンの成分
ケトン類	camphor	
	nootkatone	グレープフルーツの特徴的香気成分。マンダリン果実にも含まれる
	8,9-didehydronootkatone	グレープフルーツのアロマを持つ
	carvone	
その他	1,8-cineole	

linalool oxide	
dimethyl trisulfide	ユズ <sup>®</sup> 香への寄与成分
1-p-menthene-8-thiol	グレープ <sup>®</sup> フルーツの特徴的微量成分

### (3) シトラス系フレーバーの製法及び処方

シトラス系フレーバーは、これまでに述べた天然や合成の素材を利用しながら目的に応じて調合される。天然系の精油を中心としてシトラス系果実香の再現を目的に行われることが多いが、単品香料を組み合わせたイミテーションフレーバーを利用することもある。基本的には、シトラス系フレーバー成分をボディーとし、このボディーに、例えば、新鮮さ、熟成感を有する各種フレーバー素材を適宜配合することがある。また、必要に応じ、水溶性香料、油溶性香料、乳化香料、粉末香料その他の製剤化も行われるほか、香氣成分の変化防止のために酸化防止剤等の利用も行われる。これらについては、「第Ⅰ部香料一般 2. フレグランス、フレーバー分野に共通の技術特性」の各項目を参照。代表的なシトラス系フレーバーの処方については、3・1・1以下に述べる。

シトラス系果実は、現在ブドウについて世界で最も多く生産されている果実であり、そのフレーバーの利用は、食品加工にとって大変重要である。従って、天然素材、合成素材共に種類も多く、果汁飲料の他、清涼飲料、冷菓、デザート、ヨーグルト、菓子類、ベーカリー等に幅広く利用されている。精油成分であるリモネンなどのテルペンは貯蔵中に変化して、いわゆるテルペン臭を生ずることがある。これらは温度や酸素等の影響によるものである。例えば、リモネンが酸化してカルボン、カルベオール、1,8-シネオール等に、 $\gamma$ -テルピネンはp-シメンに変化する。従って、製造、貯蔵等には低温で行うことや、酸化防止剤を用いる等の対策が必要なこともある。

### 参考文献

1. SAN-EI NEWS, 150, 42-51 (1990)
2. 化学と生物, 32(2), 114-119 (1994)

### 3・1・1 オレンジフレーバー

#### (1) 目的

オレンジフレーバーは、キャンディー、チューインガムなどの菓子類、炭酸飲料、果実飲料などの飲料類、アイスクリーム、アイスキャンディーなどの冷菓類をはじめとして多くの飲食品のフレーバー素材として使用されている。

以下にオレンジフレーバーの技術特性（原料、製法、特徴）などについて記載する。

#### (2) 原料

オレンジフレーバーの素材は、天然香料素材と合成香料素材に分けられる。オレンジフレーバーは、主に天然物（多数の成分から構成されている）を主体に作られており、以下に詳細に述べるが、合成素材も多く用いられる。合成素材としては、基本的にはオレンジ果汁中の成分（炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、酸類、エステル類、ラクトン類、塩基類、硫黄化合物類、アセタール類、エーテル類、フェノール類、フラン類、エポキシド類、ピラン類、クマリン類など）が対象となり、合成的に製造される。

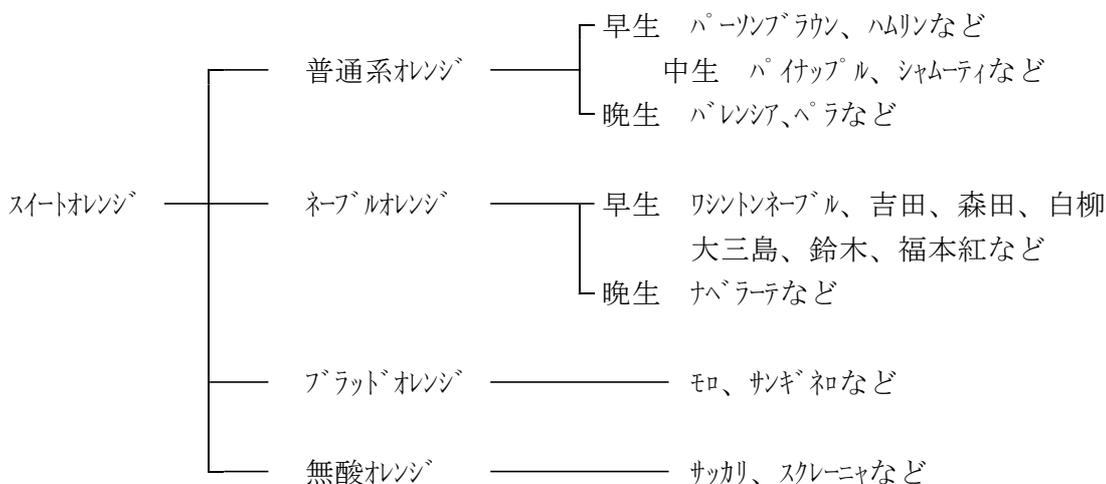
##### ① 天然香料素材の種類

天然素材として利用されるオレンジは一般的には、スイートオレンジ、サワーオレンジ（ビターオレンジ）、マンダリンの3種に分類されるが、ここでは広く夏みかん類も含めることとする。

##### 1. スイートオレンジ(sweet orange;Citrus sinensis Osbeck.)

代表的な産地としては、アメリカ、イタリア、スペインやブラジルなどがあり、産地により特徴的な香気を有する。スイートオレンジは、大別すると、次のように分類される。

図-1 スイートオレンジの代表的品種と分類<sup>1)</sup>



## 2. サワーオレンジ(*Citrus aurantium*)

ビターオレンジともいわれ、ダイダイ、マートルリーフオレンジ、ベルガモットオレンジなどが含まれる。オレンジフラワーの花を付けるのはダイダイであり、ネロリオイル等が採取される。

## 3. マンダリンオレンジ(*Mandarin*)

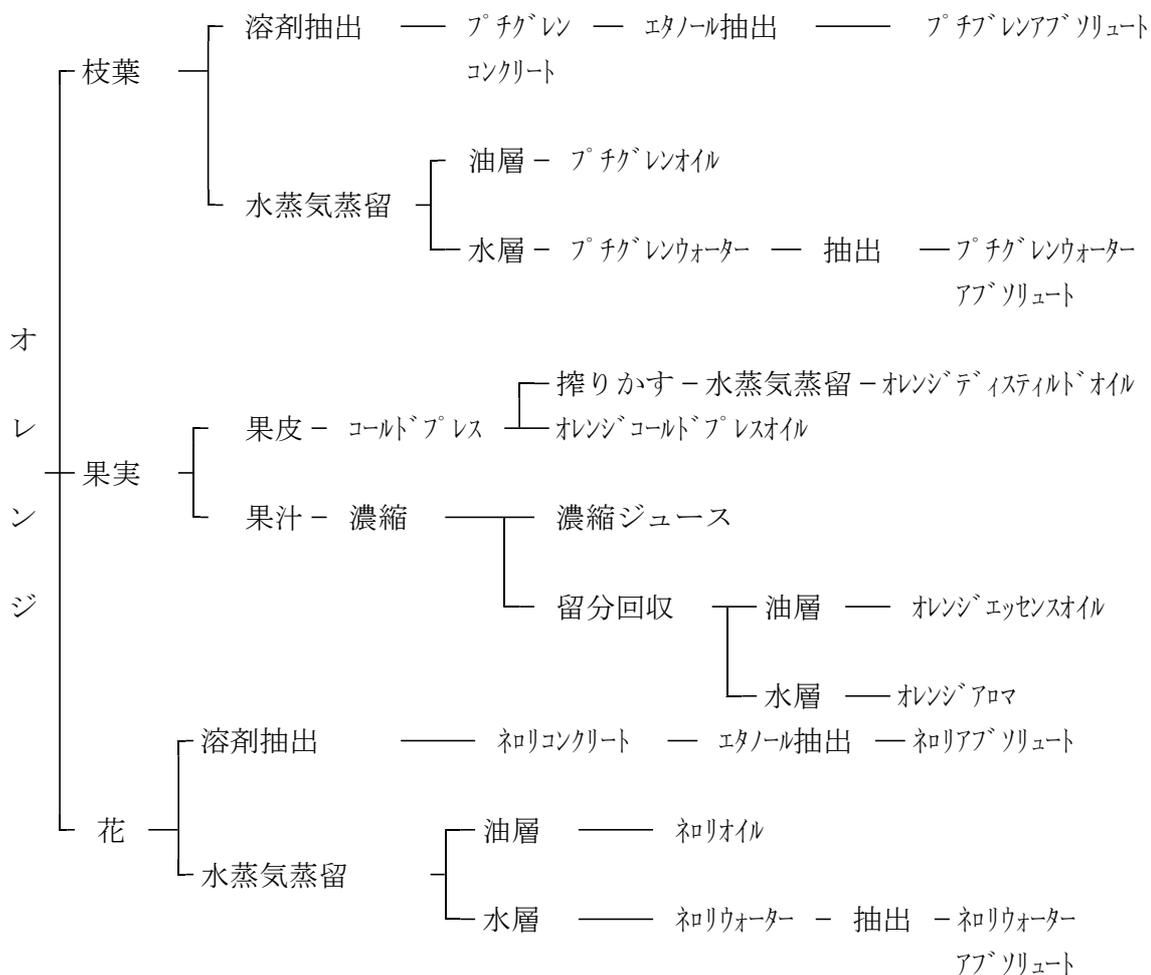
果皮が黄橙色のマンダリン(*Citrus reticulata* Blanco var. *mandarin*)と紅橙色のタンゼリン(*Citrus reticulata* Blanco var. *tangerine*)に大別される。温州ミカンやポンカンもこれに含まれる。

### ② 天然香料素材の調製方法

オレンジを香料原料としてみると、図-2に示すように、果実のほか、花、枝、葉も有用である。果実から得られる香料原料のうち、香気成分は主として果皮のフラベド部分にある油細胞(Oil sacs)と果肉中の砂じょう(Juice vesicles)に生成するジュースフレーバー(オレンジエッセンスオイルとオレンジアロマ)である。オレンジオイルは、果皮を圧搾して得る方法と、果実をそのまま圧搾し、果汁とオイルを分離する方法がある。収油率は、一般に0.1-0.25%である。オレンジフラワーからは、花を蒸留してネロリオイルを、花を溶剤抽出してオレンジフラワーアブソリュートを、枝葉を蒸留してプチグレンオイルを得ることができる。

これらにより得られたオレンジ精油等は、そのまま、あるいは蒸留、抽出、クロマトグラフィーなどの1種または2種以上の手段により、特定成分を単離(分画)した単離香料も調合のフレーバー素材として使用される。オレンジの精油からテルペン類を蒸留、あるいは超臨界抽出により除去したテルペンレスオイルも調合のフレーバー素材として使用される。また、テルペン系炭化水素のアルコール難溶性を利用した抽出法により脱テルペン化して得られるいわゆるエッセンスも調合のフレーバー素材として使用される。これらについては、「第I部 香料一般」2・1・3分画香料(単離香料)参照。

図-2 オレンジ天然素材の系統図<sup>1)</sup>



### ③ 天然素材の成分<sup>2,3,4)</sup>

#### 1. 果皮油（ピールオイル）の特徴的成分

冷時或いは常温下で採取した精油を一般にコールドプレスオイル (Cold Pressed Oil) と呼びその収率は、品種、産地、収穫時期、採油法にもよるが0.2-0.5%である。90%以上がd-リモネンを主成分とするテルペン系炭化水素である。特徴的成分としては、バレンセン、 $\alpha$ -シネンサール、アルドール縮合物 ( $C_{6-10}$ のアルキルアクロレイン)、2,4-デカジエナール、オイデスム-11-エン-オール、イソプレン、3-メチル-1-ブテンなどである。香気の主体をなす含酸素部の主要成分であるリナロールは果実の成熟とともに減少するがアルデヒドやエステル類は増加する。エステルは、アセテートが主体で、フォルメート、ブチレート、プロピオネートなどである。表-1にバレンシアオレンジのピールオイル中の香気成分の例を示す<sup>5)</sup>。なおスイートオレンジでは、バレンシアオレンジとネーブルオレンジなどが代表的であるが、精油の香気は極めて似ている。どのネーブル果皮精油にも共通して存在し、香気特性を発現するのに重要な成分としてオクタナール、ノナナール、リナロール、デカナール、ネラール、デラニール、ドデカナール、 $\alpha$ 及び $\beta$ -シネンサールの9成分がある<sup>6)</sup>。

表-1 バレンシアオレンジピールオイルの香気成分  
(含酸素化合物の比率)

香気成分	存在比率 (%)
オクタナール	7.60
ノナナール	2.20
オクチルアセテート	0.90
デカナール	17.80
リナロール	23.90
シトロネロール	1.00
ネロール	0.80
ゲラニオール	0.40
シトロネリルアセテート	0.20

## 2. ジュースオイルの特徴的成分

これらのフレーバーは果皮油に比べ、生食時に感じるジューシーなフレーバーに近く、成分的には、テルペン炭化水素が相対的に少なく、含酸素化合物、特にエステル類が多く収率は0.01-0.005%と低い。エステルとしては、エチルのブチレート、イソブチレート、カプロエート、2-メチルブチレート、ジエチルカーボネート、メチルのブチレート、カプロエートなどである。リナロールや $\alpha$ -ターピネオールは含有量が多くなると香気に悪い影響を与える。また、不快臭としては、バター、ミルク様臭を有するジアセチルやフルフラールがある。表-2にバレンシアオレンジのヘッドスペース香気成分測定例を示す<sup>5)</sup>。

表-2 バレンシアオレンジハットスクイーズドジュースのヘッドスペース香気成分  
(トップノートの含酸素化合物の比率)

香気成分	存在比率 (%)
アセトアルデヒド	1.41
エチルフォーマート	0.13
エチルアセテート	0.54
エチルプロピオネート	0.06
メチルブチレート	0.05
エチルブチレート	1.60
エチル 2-メチルブチレート	0.17

## 3. エッセンスオイルの特徴的成分

果皮油とジュースオイルの中間的な香気成分組成である。炭水化物が少なく、含酸素成分（エチルアルコールなど）が多い。特徴的な成分としては、trans-2-ペンテナ

ール（リンゴ様香気）、アセトアルデヒド、2-ヘキセナール、2-オクテナール、3-エトキシヘキサナール、エチルアセテート、エチルブチレート、エチルカプロエート、エチルプロピオネート、エチル-3-ヒドロキシカプロエート、ジメチルアンスラニレート、メチル-3-ヒドロキシカプロエート、エチルビニルケトンがある。含硫化合物のうち、H<sub>2</sub>Sは不快臭である。また、好ましくない成分としてtrans-2-ヘキセナールやα-ターピネオールがある。表-3にオレンジエッセンスオイルの香気成分例を示す<sup>5)</sup>。

表-3 オレンジエッセンスオイルの香気成分  
(トップノートの含酸素化合物の比率)

香気成分	存在比率 (%)
アセトアルデヒド	trace
アセトアルデヒドジエチルアセテール	0.16
エチルアセテート	0.03
エチルプロピオネート	trace
エチルブチレート	0.56
メチルブチレート	trace
エチル2-メチルブチレート	trace
ヘキサナール	0.19

#### 4. ネロリオイル、プチグレンオイル等の特徴的成分

ネロリオイルの特徴のある匂いは、量は少ないが主にmethyl anthranilate, Jasmine, Indole, C<sub>10</sub>aldehydeと考えられている。cis-8-Heptadecene, 2,5-Dimethyl-4-hexenalも確認されている。プチグレンオイル中にはcis-3-Hexenol、リナロール、酢酸リナリルなどがある。また、オレンジフラワーアブソリュートはネロリオイルと同様な成分であるがPhenylethyl alcoholなども含む。

#### 5. 精油に含まれる揮発性成分

種々の精油に含まれる主要な香気成分を表-4に、また、スイートオレンジオイル、ビターオレンジオイル、ベルガモットオイル、マンダリンオイル、温州みかん果皮油、夏みかん果皮油に含まれる揮発性成分例を表-5から表-10以下に示す。これらの成分も特徴的成分と合わせてシトラスフレーバーの製法の際用いることができる。

表-4 精油別の主要な香気成分<sup>4,7)</sup>

精油名 (品種名)	用部と採油法 (率)	主要な香気成分 (含有率)
スイートオレンジ油 (C. sinensis Osbeck.)	果皮、果実の圧搾 (0.2%)	リモネン(90%以上)、シトラール、リナロール、オクチル及びデシルアルデヒド、エステル類

ネロリ油 (橙花油) ( <i>C. aurantium</i> L.)	花の水蒸気蒸留 (0.1%), 溶媒抽出 (0.1%)	リナロール (30%), 酢酸リナリル (7%), アンストラニル酸メチル (0.5-1.2%), ネロリトール
ビターオレンジ油 ( <i>C. aurantium</i> L.)	枝葉、果皮、果実の圧搾又は水蒸気蒸留	リモネン (80%), ミルセン (1-4%), $\alpha$ -及び $\beta$ -ピネン, サビネン, 酢酸オクチル, カンフェン
プチゲリン油 ( <i>C. aurantium</i> L.)	枝葉の水蒸気蒸留	リナロール, 酢酸リナリル
ベルガモット油 ( <i>C. bergamia</i> Risso et Poit)	未熟果皮の圧搾	酢酸リナリル (38-44%), リナロール (20-30%), アンストラニル酸メチル, リモネン, ネロール
マンダリン油 ( <i>C. reticulata</i> Blanco)	果皮の圧搾又は水蒸気蒸留 (0.5%)	リモネン, シトラール, N-メチルアンストラニル酸メチル, オクチル及びデシルアルデヒド, シトロネール, リナロール
タンゼリン油 ( <i>Citrus reticulata</i> )	果皮の圧搾又は水蒸気蒸留	チモール, チモールメチルエーテル, ヘンジールアルコール, ロンギフォレン, セリネン, ヒペリテン, メチル N-メチルアンストラニレート
温州みかん油 ( <i>Citrus unshiu</i> Marc.)	果皮の圧搾等	ハラメント-1-エン-9-オール, ハラメントジエン-1, 8(10)-オール-9-アセテート
夏みかん ( <i>Citrus natsudaidai</i> Hayata)	果皮の圧搾等	1, 8-シネオール, ヘリリアルデヒド, カルボン, デシルアセテート, ハラメント-1, 8(10)ジエン-9-イルアセテート, $\delta$ -カジネン, $\alpha$ -セリネン, アロマデントレン
ハッサク油 ( <i>Citrus hasssaku</i> )		リモネン, $\alpha$ -テルピネン, ミルセン
イヨカン油 ( <i>Citrus iyo</i> )		リモネン, $\alpha$ -テルピネン, ミルセン, リナロール
ダイダイ(かぼす)油 ( <i>Citrus aurantium</i> L. form <i>K abosu</i> )	冷圧法	リモネン, $\alpha$ -ピネン, ミルセン, 1, 8-シネオール, テカナール, ノニルアルデヒド, シトロネール, リナロール, リナリルアセテート, イソプレコール, シトロネリルフォーマート, テルピネオール, ケラニルフォーマート, シトロネロール, ネロール, ケラニオール

表-5 スイートオレンジオイルの揮発成分<sup>8)</sup>

成分名	平均 (%)	最小 (%)	最大 (%)
$\alpha$ -thujene	0.005	0.003	0.001
$\alpha$ -pinene	0.514	0.440	0.659
camphene	0.003	0.001	0.004
sabinene	0.494	0.245	1.064
$\beta$ -pinene	0.036	0.018	0.140
myrcene	1.871	0.096	2.519

octanal	0.193	0.070	0.388
$\alpha$ -phellandrene	0.050	0.026	0.084
$\delta$ -3-carene	0.125	0.017	0.251
$\alpha$ -terpinene	0.004	0.001	0.007
limonene	95.210	93.928	95.895
(Z)- $\beta$ -ocimene	0.006	0.002	0.014
(E)- $\beta$ -ocimene	0.033	0.014	0.086
$\gamma$ -terpinene	0.021	0.002	0.098
trans-sabinene hydrate	0.007	0.001	0.016
octanol	0.012	0.002	0.036
terpinolene	0.027	0.012	0.052
linalool	0.412	0.253	0.666
nonanal	0.036	0.016	0.067
cis-limonene oxide	0.011	0.002	0.027
trans-limonene oxide	0.018	0.007	0.036
citronellal	0.038	0.021	0.068
terpinene-4-ol	0.005	0.001	0.013
decanal	0.177	0.094	0.359
octyl acetate	0.007	0.001	0.016
cis-carveol	0.005	0.001	0.012
nerol	0.012	0.004	0.034
neral	0.049	0.023	0.100
geraniol	0.005	0.001	0.013
geranial	0.073	0.031	0.134
perillaldehyde	0.008	0.004	0.015
bornyl acetate	0.010	0.005	0.024
undecanal	0.009	0.003	0.015
nonyl acetate	0.003	0.001	0.008
$\alpha$ -terpinyl acetate	0.003	0.001	0.009
citronellyl acetate	0.005	0.001	0.010
neryl acetate	0.007	0.003	0.013
$\alpha$ -copaene	0.021	0.013	0.093
geranyl acetate	0.008	0.004	0.014
$\beta$ -cubebene + $\beta$ -elemene	0.023	0.007	0.037
dodecanal	0.029	0.010	0.079
decyl acetate	0.009	0.003	0.026
$\beta$ -caryophyllene	0.017	0.011	0.032
$\alpha$ -cadinene	0.016	0.008	0.028
$\alpha$ -humulene	0.005	0.001	0.014
(Z)- $\beta$ -farnesene	0.012	0.002	0.031

$\gamma$ -muurolene	0.017	0.005	0.025
germacrene D	0.010	0.001	0.026
valencene	0.124	0.019	0.409
$\gamma$ -cadinene	0.004	0.001	0.009
$\alpha$ -farnesene	0.010	0.004	0.028
$\delta$ -cadinene	0.023	0.015	0.030
tridecanal	trace		
(Z)-nerolidol	0.003	0.001	0.008
tetradecanal	trace		
$\beta$ -sinensal	0.002	0.003	0.048
$\alpha$ -sinensal	0.014	0.002	0.039
nootkatone	0.012	0.002	0.036
hydrocarbons	98.549	97.739	99.048
monoterpenes	98.398	97.561	98.939
sesquiterpenes	0.151	0.098	0.280
oxygenated compounds	1.235	0.783	1.961
carbonyl compounds	0.654	0.333	1.184
alcohols	0.503	0.321	0.825
esters	0.050	0.028	0.103
aliphatic aldehydes	0.444	0.209	0.889
terpenic aldehydes	0.203	0.085	0.340

表-6 ビターオレンジオイルの揮発成分<sup>8)</sup>

成分名	平均 (%)	最小 (%)	最大 (%)
hexanol	0.001	0.000	0.003
$\alpha$ -thujene	0.006	0.004	0.009
$\alpha$ -pinene	0.563	0.521	0.585
camphene	0.007	0.005	0.007
sabinene	0.315	0.263	0.452
$\beta$ -pinene	0.940	0.634	1.281
myrcene	1.789	1.705	1.843
octanal	0.135	0.106	0.191
$\alpha$ -phellandrene	0.058	0.045	0.082
$\delta$ -3-carene	0.003	0.001	0.005
$\alpha$ -terpinene	0.002	0.001	0.005
p-cymene + limonene	93.563	93.200	93.861
(Z)- $\beta$ -ocimene	0.010	0.006	0.014

(E)- $\beta$ -ocimene	0.308	0.187	0.382
$\gamma$ -terpinene	0.056	0.007	0.127
trans-sabinene hydrate	0.003	0.002	0.008
octanol	0.005	0.001	0.014
terpinolene	0.007	0.004	0.010
cis-sabinene hydrate	0.001	0.000	0.001
linalool	0.270	0.199	0.333
nonanal	0.027	0.015	0.036
cis-limonene oxide	0.005	0.001	0.010
trans-limonene oxide	0.003	0.001	0.006
isopulegol	0.003	0.001	0.006
citronellal	0.005	0.002	0.015
borneol	0.002	0.001	0.005
nonanol	0.001	0.001	0.001
terpinen-4-ol	0.004	0.001	0.008
$\alpha$ -terpineol	0.042	0.030	0.059
decanal	0.123	0.106	0.194
octyl acetate	0.038	0.032	0.050
nerol + citronellol	0.004	0.001	0.007
neral	0.045	0.032	0.055
piperitone	0.002	0.001	0.003
linalyl acetate	0.894	0.642	1.173
geranial	0.074	0.048	0.098
perillaldehyde	0.009	0.005	0.011
undecanal	0.008	0.001	0.015
nonyl acetate	0.003	0.001	0.008
$\alpha$ -terpinyl acetate	0.006	0.004	0.007
citronellyl acetate	0.007	0.005	0.009
neryl acetate	0.020	0.016	0.024
geranyl acetate	0.098	0.075	0.114
dodecanal	0.015	0.010	0.026
decyl acetate	0.027	0.010	0.038
$\beta$ -caryophyllene	0.052	0.035	0.063
trans- $\alpha$ -bergamotene	0.014	0.009	0.019
$\alpha$ -humulene	0.007	0.004	0.009
$\beta$ -santalene	0.009	0.003	0.012
carbonyl compound	0.012	0.003	0.015
germacrene D	0.108	0.087	0.134
germacrene B	0.009	0.007	0.011
$\beta$ -bisabolene	0.003	0.001	0.006

$\beta$ -sesquiphellandrene	0.009	0.007	0.012
(E)-nerolidol	0.062	0.045	0.083
tetradecanal	0.002	0.001	0.003
(Z,E)-farnesol	0.004	0.001	0.012
$\alpha$ -sinensal	0.001	0.000	0.002
nootkatone	0.001	0.000	0.002
hydrocarbons	97.836	97.486	98.079
monoterpenes	97.625	97.291	97.845
sesquiterpenes	0.211	0.167	0.260
oxygenated compounds	1.964	1.847	2.202
carbonyl compounds	0.459	0.349	0.629
alcohols	0.397	0.333	0.459
esters	1.108	0.825	1.407

表-7 ベルガモットオイルの揮発成分<sup>8)</sup>

成分名	平均 (%)	最小 (%)	最大 (%)
tricyclene	0.004	0.002	0.005
$\alpha$ -thujene	0.357	0.190	0.491
$\alpha$ -pinene	1.354	0.731	1.844
camphene	0.038	0.022	0.053
sabinene	1.278	0.113	2.044
$\beta$ -pinene	7.517	4.374	11.024
6-methyl-5-hepten-2-one	0.006	0.002	0.019
myrcene	0.998	0.113	0.650
octanal	0.050	0.025	0.078
$\alpha$ -phellandrene	0.030	0.013	0.043
$\delta$ -3-carene	0.003	0.001	0.005
$\alpha$ -terpinene	0.171	0.081	1.167
p-cymene	0.236	0.040	0.843
limonene	39.722	24.073	54.851
(Z)- $\beta$ -ocimene	0.025	0.017	0.063
(E)- $\beta$ -ocimene	0.253	0.021	0.418
$\gamma$ -terpinene	8.350	5.386	11.373
trans-sabinene hydrate	0.039	0.002	0.057
octanol	0.002	0.000	0.031
terpinolene	0.350	0.210	0.475
linalool	7.756	1.578	20.260

nonanal	0.035	0.012	0.067
cis-limonene oxide	0.005	0.002	0.015
trans-limonene oxide	0.005	0.003	0.011
isopulegol	0.003	0.002	0.007
camphor	0.003	0.001	0.007
citronellal	0.015	0.004	0.032
terpinene-4-ol	0.022	0.013	0.042
$\alpha$ -terpineol	0.059	0.030	0.101
decanal	0.061	0.037	0.086
octyl acetate	0.114	0.062	0.223
nerol + citronellol	0.038	0.008	0.111
neral	0.228	0.122	0.718
cis-sabinene hydrate acetate	0.089	0.057	0.124
linalyl acetate	27.946	15.087	40.375
geranial	0.363	0.188	0.537
bornyl acetate	0.019	0.003	0.031
undecanal	0.008	0.000	0.024
nonyl acetate	0.018	0.004	0.035
methyl geranate	0.005	0.002	0.024
linalyl propionate	0.032	0.009	0.073
$\delta$ -elemene	0.029	0.016	0.058
$\alpha$ -terpinyl acetate	0.172	0.093	0.272
citronellyl acetate	0.027	0.002	0.058
neryl acetate	0.345	0.136	0.662
geranyl acetate	0.381	0.138	0.840
dodecanal	0.031	0.011	0.051
decyl acetate	trace		
$\beta$ -caryophyllene	0.352	0.225	0.551
trans- $\alpha$ -bergamotene	0.301	0.211	0.437
$\alpha$ -humulene	0.027	0.017	0.045
(Z)- $\beta$ -farnesene + (Z)- $\beta$ -santalene	0.063	0.043	0.087
germacrene D	0.061	0.039	0.106
sesquiterpene	0.016	0.010	0.027
germacrene B	0.015	0.004	0.040
$\alpha$ -farnesene + sesquiterpene	0.039	0.023	0.093
$\beta$ -bisabolene	0.426	0.298	0.648
tridecanal	trace		
$\gamma$ -elemene	0.012	0.009	0.017
$\beta$ -sesquiphellandrene	0.007	0.004	0.013

(E)-nerolidol	0.019	0.012	0.027
tetradecanal	0.007	0.004	0.013
2,3-dimethyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-2-norbornanol	0.011	0.006	0.021
campherenol	0.015	0.009	0.025
$\alpha$ -bisabolol	0.016	0.011	0.026
nootkatone	0.031	0.011	0.099
hydrocarbons	61.984	39.474	80.446
monoterpenes	60.679	38.199	79.042
sesquiterpenes	1.305	0.012	1.894
oxygenated compounds	37.839	19.389	60.179
carbonyl compounds	0.769	0.379	1.236
alcohols	7.924	1.693	20.491
esters	29.143	16.856	41.411

表-8 マンダリンオイルの揮発成分<sup>8)</sup>

成分名	平均 (%)	最小 (%)	最大 (%)
$\alpha$ -thujene	0.879	0.716	1.065
$\alpha$ -pinene	2.231	2.000	2.745
camphene	0.018	0.011	0.022
sabinene	0.258	0.228	0.338
$\beta$ -pinene	1.667	1.388	2.096
myrcene	1.708	1.566	1.958
octanal	0.139	0.032	0.199
$\alpha$ -phellandrene	0.066	0.034	0.113
$\delta$ -3-carene	0.002	0.001	0.005
$\alpha$ -terpinene	0.439	0.264	0.519
p-cymene	0.317	0.125	0.782
limonene	69.684	65.303	74.528
(Z)- $\beta$ -ocimene	0.004	0.001	0.011
(E)- $\beta$ -ocimene	0.020	0.013	0.031
$\gamma$ -terpinene	19.722	16.227	22.751
trans-sabinene hydrate	0.025	0.006	0.059
octanol	0.004	0.001	0.012
terpinolene	0.869	0.722	1.009
cis-sabinene hydrate	0.044	0.008	0.107
linalool	0.115	0.037	0.189

nonanal	0.028	0.008	0.042
citronellal	0.032	0.016	0.048
terpinene-4-ol	0.040	0.012	0.082
$\alpha$ -terpineol	0.137	0.038	0.270
decanal	0.089	0.054	0.123
nerol + citronellol	0.020	0.007	0.034
carbonyl compound	0.010	0.003	0.020
neral	0.008	0.001	0.028
geraniol	0.004	0.001	0.013
geranial + perillaldehyde	0.048	0.005	0.120
thymol	0.052	0.013	0.096
undecanal	0.009	0.001	0.019
nonyl acetate	0.004	0.001	0.012
citronellyl acetate	0.004	0.001	0.015
neryl acetate	0.004	0.001	0.012
geranyl acetate	0.005	0.001	0.013
methyl N-methyl-anthranilate	0.447	0.263	0.657
dodecanal	0.026	0.016	0.036
$\beta$ -caryophyllene	0.097	0.066	0.143
$\alpha$ -humulene	0.010	0.003	0.017
2-dodecenal	0.020	0.005	0.033
$\alpha$ -selenene	0.041	0.024	0.064
$\alpha$ -farnesene	0.154	0.071	0.261
tetradecanal	0.005	0.001	0.009
(Z,E)-farnesol	0.011	0.002	0.017
$\alpha$ -sinensal	0.283	0.120	0.526
hydrocarbons	98.278	97.162	99.080
monoterpenes	97.977	96.791	98.851
sesquiterpenes	0.301	0.182	0.448
oxygenated compounds	1.581	0.854	2.219
carbonyl compounds	0.683	0.351	0.999
alcohols	0.446	0.136	0.805
esters	0.452	0.085	0.657

表－ 9 温州みかん果皮油組成<sup>9)</sup>

成分	含有量 (%)	成分	含有量 (%)
d-ユランゲ <sup>ン</sup>	6.0	ト <sup>テ</sup> カナル	0.5
d-リモネ	94.0	ハ <sup>リ</sup> ールアセテ <sup>ー</sup>	0.3
p-シメン	2.8	カルボ <sup>ン</sup>	0.2
カリオフィレン	2.8	ハ <sup>リ</sup> リアルテ <sup>ヒト</sup>	0.5
δ-カテ <sup>ネ</sup>	5.0	リナロー <sup>ル</sup>	2.2
β-エレメン	24.6	イソフ <sup>レ</sup> ゴ <sup>ール</sup>	1.6
n-オクチルアセテ <sup>ー</sup>	1.1	α-テルビ <sup>ネ</sup> オール	1.6
n-テ <sup>カ</sup> ナル	5.0	シス-カルハ <sup>ロ</sup> ール	1.4
シトロネ <sup>リ</sup> ールアセテ <sup>ー</sup>	4.1	トランス-カルハ <sup>ロ</sup> ール	0.1
テルハ <sup>ニ</sup> ールアセテ <sup>ー</sup>	1.6	セスキテルハ <sup>ン</sup>	7.2
ネリルアセテ <sup>ー</sup>	3.0	アルテ <sup>ヒト</sup>	3.0
ゲ <sup>ラ</sup> ニールアセテ <sup>ー</sup>	4.0	エステル	1.6
ウンテ <sup>カ</sup> ナル	0.4		

表－ 10 夏みかん果皮油組成<sup>10)</sup>

成分	含有量 (%)	成分	含有量 (%)
カンフェ <sup>ン</sup>	0.89	リナロー <sup>ル</sup>	0.42
β-ヒ <sup>ネ</sup>	0.59	シトロネ <sup>リ</sup> ールアセテ <sup>ー</sup>	0.11
ミリセ <sup>ン</sup>	2.60	リナ <sup>リ</sup> ールアセテ <sup>ー</sup>	0.08
リモネ	83.07	シトロネ <sup>リ</sup> ールホルメ <sup>ー</sup>	0.08
1,8-シネオ <sup>ール</sup>	8.90	テルビ <sup>ネ</sup> オール	0.08
カプ <sup>リ</sup> リアルテ <sup>ヒト</sup>	1.34	ゲ <sup>ラ</sup> ニールホルメ <sup>ー</sup>	0.21
ノニールテ <sup>ヒト</sup>	0.46	シトロネ <sup>ロ</sup> ール	0.39
シトロネ <sup>ール</sup>	0.39		

④ 合成香料素材とその製法

合成香料としては、例えば、表－ 11 のようなものがあげられるが、この他にも天然香料成分を公知の方法で合成し、用いることができる。

表- 1 1 オレンジ系合成香料関連化合物

化合物名	フレーバータイプ等	特許番号	文献
geranyl butyl ether	citrus, floral & rose-like	US 4,250,194	
vinyl ethers	citrus juice flavor enhancer	UK 1,595,141	
linalyl anthranilate	orange		11
limonene	オレンジに似た香気		12
ethyl $\beta$ -naphthyl ether (Bromelia;商品名)	ネリ様香気		12
nonanal	ローズ、ネリ、オレンジなどの調合香料に少量用いられる		12
decanal	脂肪臭を有するオレンジ香気		12
tetradecanal	脂肪臭を有するシラス香気		12
sinensal	$\alpha$ および $\beta$ 体が存在。オレンジ様香気		12
citral dimethyl acetal	シラルに似た弱い香気		12
linalyl acetate	ラベンダー油、ベルガモット油主成分		12
terpinyl acetate	ベルガモットに似た香気		12
geranyl propionate	強いベルガモット様香気		12
methyl N-methylanthranilate	オレンジ花香		12
ethyl anthranilate	薄めるとネリの快香		12

⑤ オレンジ香料素材に関するその他の特許

表- 1 2 にオレンジ香料素材に関連する特許のリストを示す。

表- 1 2 オレンジ香料素材に関連する特許リスト

名 称	香気の特徴	特 許 番 号
香料または調味料組成物 ( $\gamma$ ・ $\delta$ -不飽和アルデヒド)	強いオレンジ調の香気	特許1023898号
新規 $\alpha$ -非置換もしくは $\alpha$ -置換ペリリルアセトアルデヒドの製造方法	シクラメンとオレンジを思わせる独特なる強い香気	特許916613号
新規な12-アルコキシ-3, 7, 11-トリメチルドデカテトラエン	みかんおよびオレンジの香気を有する香料および調味料	特許1318828号
(2Z, 4E (又は4Z))-2, 4, 11-ドデカトリエナール及びこれを含む香料組成物	新鮮な甘い柑橘類の香気、マンダリン・オレンジ油様	特開昭62-12735

	の香気	
香料組成物（（2E, 4Z）-2, 4, 11-ドデカトリエナールを含有する）	オレンジ様、オゾン様の香気	特開昭62-16412
非光毒性オレンジ花精油の製法	光毒性物質であるプソラレン類を除去方法	特許2115209号
香料組成物（1-3, 7-ジメチル-7-ヒドロキシオクチリデンアンスラニル酸メチルを有効成分として含有）	まろやかなグリーンノート	特許1905757号
香料組成物（2-メチル-4-フェニルペンタナールの有効量を含有）	果実様の香りを有する	特開昭63-183522号
香料組成物（（7Z, 10Z）-ヘキサデカジエナールを含有）	シトラス或はオレンジを連想させる香気及び香味	特許2083287号
香料及びフレーバー付与組成物及び芳香製品及びフレーバー製品の官能特性を賦与、改良、強化又は変性する方法、香料組成物、芳香製品、フレーバー付与組成物及び3-（4-メチルヘキシル）-ピリジン	オレンジ花様、フルーティ、ファツティな芳香	特開平4-230665
香料組成物（ジアルキルスルフィドとウンデカトリエンを含有）	柑橘類的な瑞々しさを有するグリーン感の付与効果の顕著な香料組成物	特開平5-171178
香料組成物（1-アルキルピロリジンを含有）	オレンジの花様、アンバー様及び新鮮柑橘様等の優れた香気香味特性	特開平9-78081
香料組成物、香料添加製品、香味組成物、香味を付与した製品及びフルーティな風味を付与するか又は強化する方法	ブラッドオレンジの特徴ある濃厚なフルーティな香気	特開平9-208987

### （3）オレンジフレーバーの製法及び処方

オレンジフレーバーは、これまでに述べた天然、合成の素材を利用しながら目的に応じて調合される。天然系の精油を中心としてオレンジフレーバーの再現を目的に行われることが多いが、単品香料によるイミテーションフレーバーを利用することもある。基本的には、オレンジオイルのフレーバー成分の構成および含有量をボディーとし、このボディー

に、例えば、新鮮さ、熟成感を有する各種フレーバー素材を適宜配合されることがある。また、必要に応じ、粉末化その他の製剤化も行われるほか、酸化防止剤等の利用も行われる。

以下に、オレンジフレーバーの処方例を記載する<sup>13)</sup>。

### Imitation Neroli

Mixture of

Gm.

5.00	terpinyl acetate
5.00	methyl anthranilate
6.50	linalyl acetate
10.00	oil of neroli Bigrade
18.00	geraniol
27.25	oil of petitgrain, terpeneless
28.25	oil of petitgrain

Total

100.00

### Oil of Orange Fortified, Two-Fold

Gm.

(1)

0.25	alcohol C <sub>10</sub>
0.25	alcohol C <sub>12</sub>
1.40	aldehyde C <sub>10</sub>
0.75	aldehyde C <sub>12</sub>
1.85	citral
2.00	geranyl acetate
2.00	terpinyl acetate
2.50	linalyl acetate
2.00	citronellol

Total

13.00 orange fortifier

(2) Mixture of

13.00	orange fortifier of (1) and
1287.00	oil of orange, cold pressed

Total

1300.00

### Terpene-Free Orange Oil Essence

ingredients

- 4.0 lb. oil of orange, cold pressed
- 3.2 oz. av. oil of orange, 10-fold, whose terpenes have been removed by vacuume distillation
- 1.5 oz. av. citral
- 42.5 lb. or 6.25 gal. alcohol, 95%
- 39.2 lb. or 4.0 gal. freshly expressed orange juice

### Orange Fruity Ice Pop Flavor

(True Fruit)

Mixture of

Gm.

- 28.5 alcohol, 95%
  - 2.5 oil of orange, cold pressed, California, 10-fold. terpenes removed by vacuume distillation
  - 1.5 oil of orange, cold pressed, Florida, 10-fold. terpenes removed by vacuume distillation
  - 2.0 oil of tergerine
  - 1.0 oil of lemon, cold pressed
  - 3.5 Permitted yellow color
  - 50.0 orange juice
  - 33.0 water
  - 1.0 acid citric, 50%
  - 1.0 benzoate of soda
  - 4.0 salt
  - 870.0 syrup-74.9° Brix
- Total
- 1000.0 orange fruit ice pop flavor.

### Orange Emulsion

- 100.000 lb. cottonseed oil, brominated
- 51.870 lb. gum arabic (Acacia)
- 9.380 lb. oil of orange (Valencia)
- 26.250 lb. oil of orange, 5-fold
- 1.875 lb. oil of orange, 15-fold (terpeneless)
- 65.000 lb. oil of orange, cold pressed, California
- 9.375 lb. oil of tangrine

Q. S. processed water

Yield

100.00 gal.

### Orange Syrup

Fl. Oz.

105.47 sugar syrup 65° Brix

16.19 processed water

1.218 (36 ml.) benzoate solution (benzoate solution 1 gal = sodium benzoate  
2 lb. + Q. S.)

0.1523 (4.5 ml.) salt solution

3.2 (90.2 ml.) orange concentrated juice 65° Brix

1.46 (43.17 ml.) citric acid solution

0.46 (13.6 ml.) orange emulsion

Yield

1.00 gal.

### Orange-Curacao (Triple Sec)

Mix the following oil:

Gm.

91.5000 bitter orange

17.5000 orange, cold pressed

4.2500 lemon, cold pressed

0.1250 nutmeg

0.0625 neroli

0.0625 coriander

Total

113.5000 or 4 fl. oz.

### Mandarine Fondant

Mixture of

Gm.

10.0 oil of lemon

12.0 oil of orange, bitter

10.0 amyl acetate

14.0 ethyl acetate

24.0 oil of mandarine

<u>30.0</u>	amyl butyrate
Total	
100.0	

### Orange Essence

(Terpene-free)

Mixture of

Gm.

200.0	oil of orange, cold pressed
500.0	alcohol, 95%
<u>300.0</u>	water

Total

1000.0

Agitate well and let stay in terpene separator 24 hours for separation of approximately:

-175.0 terpenes

Yield

825.0 terpene-free essence, to which is added:

+175.0 alcohol, 95%

Yield

1000.0 orange essence, terpene-free (filter if necessary)

#### (4) 特徴

オレンジより得られる精油類は、例えばテルペンレスオイルを調製し、これらのオイルを配合したり、また、単品香料との調合をおこない利用されることが多い。製品化にあたっては、それぞれの食品に適した製剤化が行われる。

##### ① 水溶性香料

一般にはエタノール・水系の抽出溶剤を用いて可溶性香気成分を抽出する。軽いトップノートの高いフレーバーが調製される。これらは、オレンジ系果汁飲料の他、各種清涼飲料、冷菓、デザート、ヨーグルトなど各種食品に広く使用される。

##### ② 油溶性香料

キャンディーやガムなどの製菓に主として使用される。濃度が高く耐熱性の要求される食品に適している。オレンジオイルまたはそのテルペンレスオイルに、合成香料等を必要に応じ加えジューシーさやフレッシュさを高めることもある。

##### ③ 乳化香料

オレンジ系飲料など果汁と水溶性香料だけでは出せないフレッシュなオレンジ感、

独特の風味を持たせるためには、精油、調合されたオレンジオイルを乳化し、使用する。冷菓やデザートなどにも同じ目的で使用される。

#### ④ 粉末香料

粉末形態の飲料、デザートなどの他、錠菓などの製菓類、矯味剤としての医薬品などに使用される。スプレードライ法、吸着法、シクロデキストリンなどによる包接型などがあり、オレンジ粉末香料として利用される。水に透明な可溶化型と混濁分散型の両タイプがある。

#### 参考文献

1. SAN-EI NEWS, 150, 42-51 (1990)
2. 藤巻正生他編, 香料の事典, 朝倉書店, 1980年8月27日発行
3. 日本香料協会, 香りの総合事典, 朝倉書店, 1998年12月10日発行
4. 香りの百科, 朝倉書店, 1989年6月25日発行
5. Beverage Japan, 165, 36-38 (1995)
6. ニューフレーバー, 237, 4-9 (1991)
7. ニューフレーバー, 224, 4-10 (1990)
8. Perfumer & Flavorist, 19(6), 29-51 (1994)
9. Agr. Biol. Chem., 32, 593 (1968)
10. Agr. Biol. Chem., 331, 373 (1967)
11. HANDBOOK OF FLAVOR INGREDIENTS 3RD EDITION 1995 CRC Press INC.
12. 香料の事典, 朝倉書店, 1980年8月27日発行
13. Source Book of flavors The AVI Publishing Company, the Westport Connecticut, USA(1981)

### 3・1・2 レモンフレーバー

#### (1) 目的

レモンフレーバーは、キャンディー、チューインガムなどの菓子類、炭酸飲料、果実飲料などの飲料類、アイスクリーム、アイスキャンディーなどの冷菓類をはじめとして多くの飲食品の調合香料のフレーバー素材として使用されている。

以下にレモンフレーバーの技術特性（原料、製法、特徴）などについて記載する。

#### (2) 原料

レモンフレーバーの素材は、天然香料素材と合成香料素材に分けられるが、レモンフレーバーは、主に天然物（多数の成分から構成されている）を主体に作られており、以下に詳細に述べるが、合成素材も多く用いられる。合成素材としては、基本的にはレモン果実中の成分（炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、酸類、エステル類、ラクトン類、塩基類、硫黄化合物類、アセタール類、エーテル類、フェノール類、フラン類、エポキシド類、ピラン類、クマリン類など）が対象となり、合成的に製造される。

##### ① 天然香料素材の種類

レモン(*Citrus limon* Burm f.)の原産地はインドのヒマラヤ東部山麓または中国南東部からビルマ北部と考えられているが、現在は、スペイン、イタリア、フロリダ、カルフォルニアと産地が広がっている。品種は多いが、主要なものとして、リスボン(Lisbon)、ユーレカ、フェミネロオバル(Femminello Ovale)、ビラフランカ(Villaf ranka)、ベルナ(Berna)、メセロ(Messero)、マイヤーレモン(Meyer lemon)などがある。

##### ② 天然香料素材の調製方法

レモンの香気成分は、果汁中にもあるが、その量は0.001~0.005%と少なく、大部分の香気は果皮に存在する直径1mmの油胞中の精油による。主に、圧搾法によりコールドプレスオイルを得ている。水蒸気蒸留によるディスティルドオイル、果汁を濃縮する際に得られるエッセンスオイルや水溶性の回収フレーバーも利用される。また、最近では超臨界流体抽出も試みられている。表-1には、コールドプレスオイルと超臨界二酸化炭素抽出オイルの組成比較を示している<sup>1)</sup>。

表-1 レモン果皮の超臨界二酸化炭素抽出オイルとコールドプレスオイルの組成比較

成分	超臨界二酸化炭素抽出オイル	コールドプレスオイル
モノテルペン類	92.40 (%)	95.00 (%)
リモネン	62.90	66.60
ネラール	0.30	1.20
ゲラニアル	0.20	1.15
$\alpha$ -テルピネオール	1.20	0.25

シトロネロール	-	0.40
ネロール	0.80	0.01
ゲラニオール	1.30	0.03
ネリルアセテート	0.45	0.40
ゲラニルアセテート	0.45	0.35

### ③ 天然香料素材の成分

#### 1. レモン精油の特徴的成分

レモンの果皮中には全果実に対して0.5~0.6%の精油を含み、その内90%以上をテルペン類が占めているが、匂いへの貢献度は少ない。レモン精油の特徴的な香気成分としては、次のようなものがあげられる（表-2）。フロリダで栽培されているマイヤーレモンは、独特のスパイシーな香気を持っており、Thymolを約6%含み、シトラール含量は一般のレモンよりかなり少ないのが特徴的である<sup>2)</sup>。

表-2 レモン精油の特徴的香気成分

レモンオイルの主要香気成分
シトラール、テルピネオール、オクタナール、シトロネラル、  $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ミルセン、 $\beta$ -ビサボレン、  カリオフィレン、 $\alpha$ -ベルガモテンなど

#### 2. レモン精油の揮発性成分

レモンオイルに含まれる揮発性成分を以下の表に示す。これらの成分も特徴的成分と合わせてレモンフレーバーの製法の際用いることができる。

表-3 レモンオイルの揮発成分<sup>3)</sup>

成分名	平均 (%)	最小 (%)	最大 (%)
tricyclene	0.006	0.003	0.008
$\alpha$ -thujene	0.443	0.370	0.543
$\alpha$ -pinene	1.979	1.496	2.403
camphene	0.060	0.046	0.081
sabinene	2.009	1.128	2.794
$\beta$ -pinene	12.747	9.453	17.794
6-methyl-5-hepten-2-one	0.004	0.001	0.017
myrcene	1.480	1.053	1.860

octanal	0.053	0.021	0.137
$\alpha$ -phellandrene	0.055	0.013	0.127
$\delta$ -3-carene	0.004	0.001	0.010
$\alpha$ -terpinene	0.188	0.049	0.251
p-cymene	0.154	0.025	0.675
limonene	65.367	59.570	71.060
(Z)- $\beta$ -ocimene	0.069	0.031	0.149
(E)- $\beta$ -ocimene	0.119	0.070	0.204
$\gamma$ -terpinene	9.523	6.586	11.275
trans-sabinene hydrate	0.039	0.014	0.074
octanol	0.003	0.001	0.008
terpinolene	0.382	0.205	0.438
cis-sabinene hydrate	0.030	0.010	0.072
linalool	0.100	0.049	0.179
nonanal	0.106	0.044	0.194
cis-limonene oxide	0.005	0.002	0.024
trans-limonene oxide	0.006	0.002	0.019
camphor	0.007	0.003	0.015
citronellal	0.096	0.040	0.166
borneol	0.005	0.001	0.017
terpinen-4-ol	0.029	0.010	0.080
$\alpha$ -terpineol	0.156	0.058	0.276
decanal	0.038	0.012	0.082
octyl acetate	0.004	0.001	0.011
nerol + citronellol	0.035	0.006	0.179
carbonyl compound	0.016	0.002	0.090
neral	0.864	0.455	1.333
piperitone	0.004	0.001	0.012
geraniol	0.022	0.004	0.059
geranial	1.461	0.602	2.252
perillaldehyde	trace		
bornyl acetate	0.004	0.002	0.014
undecanal	0.021	0.002	0.046
nonyl acetate	0.005	0.002	0.019
methyl geranate	0.003	0.002	0.011
citronellyl acetate	0.028	0.005	0.082
neryl acetate	0.398	0.228	0.883
geranyl acetate	0.408	0.163	0.809
dodecanal	trace		
decyl acetate	trace		

$\beta$ -caryophyllene	0.229	0.107	0.334
trans- $\alpha$ -bergamotene	0.354	0.211	0.579
$\alpha$ -humulene	0.016	0.007	0.030
$\beta$ -santalene + cis- $\beta$ -farnesene	0.046	0.007	0.074
$\gamma$ -muurolene	0.009	0.004	0.023
germacrene D	0.008	0.003	0.019
valencene	0.023	0.001	0.088
germacrene B	0.063	0.023	0.120
$\beta$ -bisabolene	0.529	0.295	0.916
$\gamma$ -elemene	0.015	0.006	0.028
tetradecanal	0.010	0.004	0.018
2,3-dimethyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-2-norbornanol	0.018	0.009	0.038
campherenol	0.018	0.007	0.034
$\alpha$ -bisabolol	0.022	0.009	0.030
nootkatone	0.004	0.001	0.010
hydrocarbons	95.847	93.668	97.677
monoterpenes	94.510	92.183	96.644
sesquiterpenes	1.337	0.811	2.174
oxygenated compounds	3.920	2.303	5.470
carbonyl compounds	2.657	1.371	3.798
alcohols	0.423	0.106	0.186
esters	0.8366	0.419	1.583

#### ④ 合成香料素材とその製法

天然香料素材の成分を公知の方法で合成し用いることができるが、その他にも、例えば、fenchyl ethyl ether (US Patent; 4,246,287)などがレモンフレーバーエンハンサーとして知られている。表-4には合成香料素材を中心としたレモン香料素材の特許を示す。

表-4 レモン香料素材関連の特許

名 称	特 徴	特 許 番 号
香料もしくは風味付け組成物	レモンを想起させる果実性香調	特開昭50-88246
4-ヒドロキシ-4-メチルシクロ	レモン等の合成精	特許1230128号

ヘキセン-2-オン-1	油調合香料	
香気を有する三環式カルボン酸エステル	レモン様の，果実様の，木様の香り	特許1336724号
1-アセチル-3，3-ジメチルシクロヘキサン誘導体	レモン様等花芳香特性及びレモン様香味特性	特開昭56-138136
新規香料組成物（2，5-ジメチル-2-[3'-メチル-2'-ブテン]イル-4-ヘキセナール）	ヘスペリジン様（レモン），グリーンな香気特性	特許1286898号
1，3，5，7-ウンデカテトラエン、その製法これを含む香料組成物及び飲食物用添加剤	レモン等の皮の，新鮮な柑橘類果物を思い起させる	特許1577060号
ジメチルオクテノン化合物及びその製造方法並びにこの化合物を含む芳香性組成物	天然のノートをベルガモット及びレモンの芳香等	特開昭60-109540
香料組成物（アンスラニル酸メチル誘導体を有効成分とする）	レモン油等の合成精油中の調合用香料	特公平6-86599
香料組成物（モノテルペン系化合物に，特定のヒドロキシベンゾフェノン誘導体を配合）	レモン油等の光及び熱による分解防止	特公平4-59289
香料組成物（2，4-ジターシャリーブチルシクロヘキサノンを含む）	レモン油等の合成精油の調合用香料	特許1885923号
アルコキシアルキルシクロヘキサノール誘導体、その製造方法及びこれを含む香料組成物	レモンタイプの調合香料	特開平6-287157
香料組成物（ビニルアニソールを含む）	レモン油等の合成精油の調合用香料	特開平9-31487

### (3) レモンフレーバーの製法及び処方

レモンフレーバーは、これまでに述べた天然、合成の素材を利用しながら目的に応じて調合される。天然系の精油を中心としてレモンフレーバーの再現を目的に行われることが多いが、単品香料によるイミテーションフレーバーを利用することもある。基本的には、レモンオイルのフレーバー成分の構成および含有量をボディーとし、このボディーに、例えば、新鮮さ、熟成感を有する各種フレーバー素材を適宜配合されることがある。また、必要に応じ、粉末化その他の製剤化も行われる。香気成分の変化の防止のために酸化防止剤等の利用も行われる。

以下に、レモンフレーバーの処方例を記載する<sup>4)</sup>。

**Imitation Lemon**

Mixture of

Gm.

0.50	methylheptenone
1.00	terpineol
1.00	linalool
1.25	aldehyde C <sub>10</sub>
1.25	aldehyde C <sub>8</sub>
1.75	geranyl acetate
60.00	citral
100.00	oil of lemon, cold pressed
<u>833.25</u>	orange terpenes
Total	
1000.00	

**Lemon Custard Flavor**

Mixture of

Gm.

4.25	oil of cinnamon bark
9.50	oil of nutmeg
19.25	oil of mandarin
277.00	oil of lemon, cold pressed
7.75	ethyl vanillin
160.25	vanillin
<u>522.00</u>	alcohol, 95%
Total	
1000.00	

**Oil Lemon Custard Flavor Imitation**

Mixture of

Gm.

1.5	heliotropine
4.0	oil of cinnamon
12.0	oil of bois de rose
13.0	oil of coriander
16.0	benzodehydropyrone
32.0	ethyl vanillin

40.0	oil of nutmeg
72.0	vanillin
160.0	oil of lemon, cold pressed
316.0	alcohol, 95%
333.5	buthyl stearate
<hr/>	
Total	
1000.0	

### Lemon Emulsion

ingredients

16.0 fl. oz.	oil of lemon, cold pressed
32.0 fl. oz.	propylene glycol
2.0 oz. av.	gum tragacanth
80.0 fl. oz.	water
0.18 oz. av.	or 5.11gm. acid citric
0.36 oz. av.	or 10.22gm castor oil

### Lemon and Ice Emulsion

Disperse in

16.000 fl. oz.	propylene glycol
2.000 oz. av.	gum tragacanth, or:
	1.0 oz. av. gum tragacanth and
	6.0 oz. av. gum acacia; then add:
0.750 fl. oz.	oil of lemon, cold pressed -10 fold (terpenes have been removed by vacuum distillation)
2.000 fl. oz.	oil of limes, distilled
0.100 gm.	antioxidant;
	then add:
80.000 fl. oz.	water; agitate rapidly and mix with prepared color solution consisting of:
32.000 fl. oz.	water
4.000 oz. av.	permitted yellow color
2.000 oz. av.	permitted blue color
0.125 oz. av.	benzoate of soda

---

Yield

1.0 gal.	lemon and lime emulsion
----------	-------------------------

## Lemon Essence

(Terpene-free)

Mix:

Gm.

200.0 oil of lemon, cold pressed

550.0 alcohol, 95%

250.0 water

Total

1000.0

Agitate well and let stand 24 hours for separation of approximately

-150.0 terpenes;

Yield

850.0 terpene-free essence to which is added:

+150.0 alcohol, 95%

Yield

1000.0 lemon essence, terpen-free (filter if necessary)

### (4) 特徴

レモンフレーバーはさわやかでフルーティーな香りをもっており、果実飲料、清涼飲料の他、冷菓、菓子、乳製品、ドレッシングなど多くの食品用途に用いられている。ジュースにみられる変質（悪臭）は、pHの低い状態でシトラールが変化して生じたp-サイメンによるものと考えられており注意が必要である。

### 参考文献

1. 食品と開発, 24(9), 44-49 (1989)
2. 香りの百科, 朝倉書店, 1989年6月25日発行
3. Perfumer & Flavorist, 19(6), 29-51 (1994)
4. Source Book of flavors The AVI Publishing Company, the Westport Connecticut, USA (1981)

### 3・1・3 ライムフレーバー

#### (1) 目的

ライムフレーバーは、キャンディー、チューインガムなどの菓子類、炭酸飲料、果実飲料などの飲料類、アイスクリーム、アイスキャンディーなどの冷菓類を始として多くの飲食品の調合香料のフレーバー素材として使用されている。

以下にライムフレーバーの技術特性（原料、製法、特徴）などについて記載する。

#### (2) 原料

ライムフレーバーの素材は、天然香料素材と合成香料素材に分けられるが、ライムフレーバーは、主に天然物（多数の成分から構成されている）を主体に作られており、以下に詳細に述べるが、合成素材も多く用いられる。合成素材としては、基本的にはライム果実中の成分（炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、酸類、エステル類、ラクトン類、塩基類、硫黄化合物類、アセタール類、エーテル類、フェノール類、フラン類、エポキシド類、ピラン類、クマリン類など）が対象となり、合成的に製造される。

##### ① 天然香料素材の種類<sup>1)</sup>

ライム(*Citrus aurantifolia* Swingle)は、ミカン科植物でインドが原産地として考えられている。現在は西インド諸島、メキシコなどが主要産地となっている。ライムは大きくは、アシッドタイプとスイートタイプとに分けられる。

##### 1. アシッドタイプ

サワーライム、メキシカンライム（キーライム）と呼ばれ、メキシコ、西インド諸島、インドなどで栽培されている。単にライムというときはメキシカンライムを指す。

##### 2. スイートタイプ

スイートタイプは、ライムとレモンの交配種と考えられておりフロリダ、エジプト、イタリアなどで栽培されている。

##### ② 天然香料素材の調製方法<sup>1)</sup>

ライムオイルの製法には、主として以下の3種があるが、香料として重要な物はディスティルドオイルである。一般の抽出法や、液状二酸化炭素抽出、亜臨界または、超臨界流体抽出などがあるが、具体的方法については、「第I部香料一般 2・3・2抽出・浸出」の項参照。

##### 1. ディスティルドオイル

ライム果実を圧搾して得られたライムジュースを保存すると2~4週間で3層に分離する。中間層がライムジュースとなり、その他の2層を水蒸気蒸留して0.3~0.4%の収率でライムオイルが得られる。香りは産地で特徴がある。

## 2. エキスプレスオイル

レモン、オレンジオイルと同様に搾油法により得られる。シトラールを含むためレモンに似た香気を持つ。

## 3. 回収フレーバー

ライムジュースの濃縮の際に回収されるものでフレッシュなジューシー感がある。回収フレーバーの水層はエッセンスオイル、油層はアロマと呼ばれる。回収フレーバーについては、「2・1・3回収フレーバー」の項を参照。

### ③ 天然香料素材の一般的成分

ライムオイルの成分は、レモンと類似したものが多いが、シトラール、エステルが少ない。また、他の柑橘系オイルと比較してリモネンが少なくβ-ピネン、γ-テルピネンが多い。主要なピールオイルは表-1のようである<sup>1), 2)</sup>。

表-1 ライムピールオイルの特徴的香気成分

香気成分	特徴
β-ピネン	グリーン感、ピール感
γ-テルピネン	グリーン感、ピール感
α-テルピネオール	フレッシュ感、みずみずしさ
テルピネン-4-オール	フレッシュ感、みずみずしさ
1,8-シネオール	フレッシュ感、みずみずしさ
リナロール	フレッシュ感、みずみずしさ
パラ-サイメン	
パラ-サイメン-8-オール	
フェンコール	
cis-パラ-2-メンテン-1-オール	
1,4-シネオール	
トリメチルペンジルメチルエーテル	
チモール	
シトラール	

### ④ 合成香料素材とその製法

天然香料素材の成分を公知の方法で合成し、用いることができるが、その他にも、例えば、ライム様香気を持つミルセノール(myrcenol)やヒドロキシシトロネラル(hydroxycitronellal)、1-methyl-1,3-cyclohexadiene(Canada Patent;979,729)なども利用される<sup>2)</sup>。また、2-メチルフェニルペンタールの有効量を含む調合香料素材(特開昭63-183522)もライム、グレープフルーツ、オレンジ等の香気を想起せしめる香気の付与のために用いられる。

### (3) ライムフレーバーの製法及び処方

ライムフレーバーは、これまでに述べた天然、合成の素材を利用しながら目的に応じて調合される。天然系の精油を中心としてライムフレーバーの再現を目的に行われることが多いが、単品香料によるイミテーションフレーバーを利用することもある。基本的には、ライムオイルのフレーバー成分の構成および含有量をボディーとし、このボディーに、例えば、新鮮さ、熟成感を有する各種フレーバー素材を適宜配合されることがある。また、必要に応じ、粉末化その他の製剤化も行われる。香気成分の変化防止のために酸化防止剤等の利用も行われる。

以下に、ライムフレーバーの処方例を記載する<sup>3)</sup>。

#### Imitation Lime

Mixture of

1.0 lb.	cymene
1.0 lb.	dipentene
3.0 lb.	oil of lime distilled 6.0 oz. av. citral
2.0 lb.	terpineol
10.0 lb.	lemon terpenes
82.0 lb.	10 oz. av. lime terpenes

Total

100.0 lb.

#### Lime Oil Extract

83.300 lb.	alcohol, 95%
30.605 lb.	prossed water
8.751 lb.	oil of lime distilled
0.334 lb.	citric acid solution (citric acid solution 1 gal = acid citric, anhydrous 4.338 lb + Q.S.)

Yield

10.0 gal.

### (4) 特徴

レモンフレーバー同様さわやかでフルーティーな香りを持っており、果実飲料、清涼飲料の他、冷菓、菓子、乳製品等多くの食品に用いられている。しかし、独特の香気（油臭さ）もあり、配合には注意が必要である。具体的には、ジンライムのようなアルコール飲料、コーラ、サイダー、レモンライムなどの炭酸飲料、キャンディーなどの用途がある。シトラスやミント系のアクセントとしても良く使用される。

参考文献

1. 香りの総合事典, 朝倉書店, 1998年12月10日発行
2. 香料の事典, 朝倉書店, 1980年8月27日発行
3. Source Book of flavors The AVI Publishing Company , the Westport Conneticut, USA (1981)
4. 香りの百科, 朝倉書店, 1989年6月25日発行

### 3・1・4 グレープフルーツフレーバー

#### (1) 目的

グレープフルーツフレーバーは、キャンディー、チューインガムなどの菓子類、炭酸飲料、果実飲料などの飲料類、アイスクリーム、アイスキャンディーなどの冷菓類をはじめとして多くの飲食品の調合香料のフレーバー素材として使用されている。

以下にグレープフルーツフレーバーの技術特性（原料、製法、特徴）などについて記載する。

#### (2) 原料

グレープフルーツフレーバーの素材は、天然香料素材と合成香料素材に分けられるが、グレープフルーツフレーバーは、主に天然物（多数の成分から構成されている）を主体に作られており、以下に詳細に述べるが、合成素材も多く用いられる。合成素材としては、基本的にはグレープフルーツ果実中の成分（炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、酸類、エステル類、ラクトン類、塩基類、硫黄化合物類、アセタール類、エーテル類、フェノール類、フラン類、エポキシド類、ピラン類、クマリン類など）が対象となり、合成的に製造される。

##### ① 天然香料素材の種類<sup>1, 2)</sup>

グレープフルーツ (*Citrus paradisi* Macf.) は、ミカン科に属し西インド諸島原産といわれ、現在の主要産地は、アメリカ（フロリダ）、イスラエル、中国、アルゼンチン、南アフリカなどである。グレープフルーツの種類には、果肉がホワイトのものとピンクのもの、赤色のものがある。味は、甘酸適度でさわやかな風味と苦みがある。この苦味物質はNaringinという配糖体であり高尚な味を示す。主要な品種として次のようなものがある。

1. ホワイトグレープフルーツ：ダンカン、マーシュ
2. レッドグレープフルーツ：レッドブラッシュ、ハドソン
3. ピンクグレープフルーツ：フォスターピンク、ピンクマーシュ

##### ② 天然香料素材の調製方法<sup>1, 2)</sup>

グレープフルーツオイルは、果汁製造と同時に圧搾により、0.05～0.15%の収油率で得られる。果皮のみを水蒸気蒸留してオイルを取ることもある。また、果汁を濃縮する際、副次的に得られる回収フレーバーも利用される。回収フレーバーの内、水層は、グレープフルーツエッセンス、油層は、グレープフルーツアロマと呼ばれる。回収フレーバーについては、「2・1・3回収フレーバー」の項を参照。

##### ③ 天然香料素材の成分

グレープフルーツオイルの主成分は、d-リモネンで90%以上を含み、オクチルアルデヒド、デシルアルデヒド、シトラール、ゲラニオール、ゲラニオール酢酸エステル

などであり、また、セキステルペンであるヌートカトンは、グレープフルーツ特有の香気に貢献している<sup>1, 2, 3)</sup>。ヌートカトンは、バレンセンより生合成される。また、他の柑橘と比較して、オーラプテン、オシメン、ヘキサデカナール、3-ペンタノン、ワックス、クマリンやステロールが多く含まれる<sup>3)</sup>。表-1には、水溶性グレープフルーツエッセンスを塩化メチレン及びエチルエーテルで抽出し、ガスクロマトグラフィーで分析した結果を示す<sup>4)</sup>。表-2には、ガスクロマトグラフィーによるグレープフルーツのエッセンスオイルと果皮油の成分の比較を示す<sup>3)</sup>。又、表-3はグレープフルーツのコールドプレスオイルをキャピラリーカラムとパックドカラムを利用してガスクロマトグラフィーにて測定した場合の比較例を示す<sup>5)</sup>。

表-1 水溶性グレープフルーツエッセンスの揮発性香気成分<sup>4)</sup>

分 類	成 分
アルコール類	methanol, isobutyl alcohol, butyl alcohol, isoamyl alcohol, hexanol, cis-3-hexen-1-ol, linalool, octanol, terpinene-4-ol, trans-2,8-p-menthadien-1-ol, $\alpha$ -terpineol, trans-carveol, cis-carveol, 8-p-menthene-1,2-diol
アルデヒド類	acetaldehyde, hexenal, 2-hexenal, octanal, neral, geranial
エステル類	ethyl acetate, methyl butyrate, ethyl butyrate, ethyl 3-hydroxyhexanoate
エーテル類	trans-linalool oxide, cis-linalool oxide
ケトン類	acetone, carvone
その他	d-limonene, nootkatone, acetal

表-2 グレープフルーツのエッセンスオイルと果皮油の成分比較<sup>3)</sup>

	エッセンスオイル (%)	果皮油 (%)
d-リモネン	99.18	98.50
オクタナール	0.09	0.37
ノナナール	0.03	0.02
デカナール	0.05	0.23
リナロール	0.08	0.18
$\beta$ -カリヨフィレン	0.09	0.06
$\alpha$ -ターピネオール	0.07	0.07
シトラール	0.10	0.07
バレンセン	0.10	0.06

Δ-カデネン	0.02	0.05
ヌートカトン	0.04	0.03

表-3 グレープフルーツコールドプレスオイル測定と比較例<sup>5)</sup>  
(%)

成 分	capillary column	packed column
α-pinene	0.39	-
β-pinene	0.04	-
sabinene	1.04	-
myrcene	3.41	2.12
limonen	83.66	85.60
γ-terpinene	0.12	-
octanal	0.81	0.71
nonanal	0.14	0.04
cis-limonene oxide	0.09	-
trans-limonene oxide	0.05	-
octyl acetate	0.05	0.09
citronellal	0.13	0.14
decanal	0.49	0.60
α-copaene	0.07	0.06
linalool	0.13	0.30
octanol	0.04	-
β-copaene	0.02	0.01
β-elemene	0.06	0.06
caryophyllene	0.31	0.25
citronellyl acetate	0.04	-
neral	0.07	-
α-terpineol	0.04	-
humulene	0.07	-
dodecanal	0.21	-
neryl acetate	0.02	0.22
geranial	0.08	0.11
carvone	0.02	-
geranyl acetate	0.04	-
Δ-cadinene	0.07	0.11
perillaldehyde	0.04	0.20
elemol	0.04	0.04
nootkatone	0.03	-

④ 合成香料素材

表-3に合成香料素材を中心とした特許を示す。

表-3 グレープフルーツ合成香料関係を中心とした特許リスト

名称	用途	公開・登録番号
3、7-ジメチルーオクター2、6-ジエニルーメルカプタンの製造方法	グレープフルーツの芳香性	特許888615
チオリナロールの製造方法	グレープフルーツ様香料、風味組成物	特開昭49-109305
(+)-3(S)-メチルー3-[1'(R)-もしくは1'(S)-メチルー3'-ケトブチル]ノピノン及びその製法	グレープフルーツ様改質香味	特許1403284号
香料、フレーバー組成物、食料品又は飲料品の柑橘系芳香特性を強化、改良又は変調する方法	グレープフルーツの芳香及び味の改善剤	特許1568207号
1, 3, 5, 7-ウンデカテトラエン、その製法これを含む香料組成物及び飲食物用添加剤	レモン及びグレープフルーツの皮の、新鮮な柑橘類果物を思い起させる特性を有す	特許1577060号
6-エチルー3-フェニルー5-オキサトリシクロ[4.2.1.0 <sup>3,7</sup> ]ノナン及びこれを含む香料組成物	グレープフルーツ様のシトラスな香りを有する	特開昭62-267278
シクロペンテン化合物、その製造法および香料組成物	グレープフルーツの甘いアニス様表情の嗅覚上のノート	特開昭62-67060
香料組成物(2-メチルー4-フェニルペンタナールの有効量を含む)	グレープフルーツ等の香気	特開昭63-183522
2, 2, 4-トリメチルー1-フェニルー3-ペンタノール及びこれを含む香料組成物	弱い木様, グレープフルーツ様の香り	特許1717499号
2-(アルキルシクロヘキシル)-1-プロパナール類及びこれを含む香料組成物	グレープフルーツ様の優れた香気	特開平2-188549
2, 2-ジメチルー4-フェニルテト	シトラス様等の優	特開平2-221268

ラヒドロフランの製法及びこれを含有する香料組成物	れた香気を有する香料組成物の成分	
2-エチリデン-1,4-5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンを含有する香料組成物	グレープフルーツ様のシトラスノート	特開平3-122196
$\alpha$ - (ビシクロ又はトリシクロデシルオキシ) - $\beta$ -アルカノール化合物及び該化合物を含有する香料組成物	残香性の強い木様、グレープフルーツ様、果実様、花様等の香気	特開平5-97755
$\alpha$ - (2,4,4-トリメチルヘプチル又はヘプテニル-3-オキシ) - $\beta$ -アルカノール及び該化合物を含有する香料組成物	残香性に優れるグレープフルーツ様、木様等の香気	特開平5-97749
テトラヒドロフルフリル3-メルカプトプロピオネートおよび香料組成物	グレープフルーツ様などの香気香味特性	特許2818511
非環式オレフィン型不飽和化合物、その製造法および芳香性物質としてのその使用	グレープフルーツ及び柑橘類様の新鮮で魅力的な香気	特開平9-132543
1,7-ジメチル-1,3,7-シクロデカトリエンおよび香料組成物	グレープフルーツ様の苦みをもつ強い香気	特開平10-259146
5-Phenyl-pentenals	grapefruit	CN 979,729(1976) <sup>6)</sup>
Styralyl acetate	grapefruit	US 3,862,340(1975) <sup>7)</sup>

### (3) グレープフルーツフレーバーの製法及び処方

グレープフルーツフレーバーは、これまでに述べた天然、合成の素材を利用しながら目的に応じて調合される。天然系の精油を中心としてグレープフルーツフレーバーの再現を目的に行われることが多いが、単品香料によるイミテーションフレーバーを利用することもある。基本的には、グレープフルーツオイルのフレーバー成分の構成および含有量をボディーとし、このボディーに、例えば、新鮮さ、熟成感を有する各種フレーバー素材を適宜配合されることがある。また、必要に応じ、粉末化その他の製剤化も行われる。香気成分の変化の防止のために酸化防止剤等の利用も行われる。

以下に、グレープフルーツフレーバーの処方例を記載する。

#### グレープフルーツフレーバー処方例

Citronellal	0.1
Decanal	0.1
Decanal	0.2
Octanal	0.3
Nootkatone	0.3
Linalool	0.5
cis-3-Hexenol	0.5
Grapefruit essence oil	8.0
grapefruit oil(cold press)	90.0
	100.0(%)

#### (4) 特徴

天然のグレープフルーツ精油にもオレンジと共通した苦み成分があり、トロピカルフルーツ的素材等を使用し苦みの低減が必要なことがある。また、エッセンスオイルを主体にして、フレッシュ感や透明感をより特徴付けることもある<sup>8)</sup>。また、チューインガム香料等に使用する場合は、精油のみでは特徴が弱いためヌートカトンやスチラリールイソブチレート等を配合することがある<sup>9)</sup>。

#### 参考文献

1. 香りの百科, 朝倉書店, 1989年6月25日発行
2. 香りの総合事典, 朝倉書店, 1998年12月10日発行
3. 香料の事典, 朝倉書店, 1980年8月27日発行
4. 香料, No. 99, 92, (1971)
5. Food Technology, 37(12), 88-91 (1983)
6. Source Book of flavors The AVI Publishing Company, the Westport Connecticut, USA(1981)
7. HANDBOOK OF FLAVOR INGREDIENTS 3RD EDITION 1995 CRC Press INC.
8. 炭酸飲料、月刊フードケミカル、7月号、44-47 (1997)
9. チューインガム用香料について、香料、182、105-113 (1994)

### 3・1・5 ユズ・スダチフレーバー

#### (1) 目的

ユズフレーバーやスダチフレーバーは、特に調味料用柑橘フレーバーとして多用されるが、その他にも、キャンディー、チューインガムなどの菓子類、炭酸飲料、果実飲料などの飲料類、アイスクリーム、アイスキャンディーなどの冷菓類を始めとして多くの飲食品の調合香料のフレーバー素材として使用されている。

以下にユズフレーバーやスダチフレーバーの技術特性（原料、製法、特徴）などについて記載する。

#### (2) 原料

ユズフレーバーやスダチフレーバーの素材は、天然香料素材と合成香料素材に分けられるが、ユズフレーバーは、主に天然物（多数の成分から構成されている）を主体に作られており、以下に詳細に述べるが、合成素材も多く用いられる。合成素材としては、基本的にはユズ果実中の成分（炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、酸類、エステル類、ラクトン類、塩基類、硫黄化合物類、アセタール類、エーテル類、フェノール類、フラン類、エポキシド類、ピラン類、クマリン類など）が対象となり、合成的に製造される。

##### ① 天然香料素材の種類<sup>1)</sup>

ユズ(*Citrus junos* Siebold)とその血縁種であるスダチ(*Citrus sudachi* Hort. et Shirai)の原産地は、中国揚子江の上流といわれている。調理用として愛用されたことより、全国で多くの雑種が生まれている。ユズの果実は短球形で、径4~7cm、重量100~130g程度である。スダチの有刺有核系は、オンキ、オンスダチと呼ばれ、無刺有核系は、メンスダチと通称され、栽培に供されるのはこの系統である。この他に、有刺無核系と無刺無核系がある。スダチ果実は、30~40gの短球系の小果である。ユズに似た香気があり、果汁は酸味が強いが高品位である。また、ユズを含め柑橘の枝葉からの精油成分の利用も試みられている<sup>2)</sup>。

なお、同じくユズの近縁種であるダイダイ（カボス含む）については、「3・1・1 オレンジフレーバー」の項を参照。

##### ② 天然香料素材の調製方法<sup>3)</sup>

これらの柑橘類は生産量も少なく、産地も限られており、生果と果汁の出荷がほとんどであるが、ユズやスダチ果皮からの溶剤抽出によってオイルが生産されている。また、圧搾法によるオイルの製造法も利用されている。

##### ③ 天然香料素材の成分

ユズの香気の特徴となっているものは、低沸点含酸素化合物と、高沸点含酸素セスキテルペノイドで特にthymolとperillaldehydeが重要な成分である。また、スダチで

は、limonene,  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -pinene, linalool等が主成分であるが、スタチの新鮮でさわやかさに重要である成分は、linalool, cis-3-hexenal, trans-2-hexenalである。これらのものについて表-1に示す<sup>1,4,5,6)</sup>。

また、表-2には、緑と黄色の成熟ユズ果ピールオイルのアルデヒド成分を示している<sup>4)</sup>。緑から黄色へと成熟するに従い、不飽和アルデヒドが増加していることがわかる。これらの不飽和のアルデヒドは、飽和のものと比較して香気物質としての閾値が低くピールオイルの特徴付けに大きく関わっている<sup>7)</sup>。

表-1 ユズ及びスタチオイルの香気成分

精油名	採油法	香気成分
ユズ油	冷圧法	thymol, perillaldehyde, $\delta$ -elemene, $\beta$ -cubebene, bicycloelemene, phellopterin, 6-methyl octanal, 6-methyl nonanal, 8-methyl decanal, 2,6-dimethyl-7-octen-6-ol-4-one, 2,6-dimethyl-2,7-octadien-6-ol-4-one, dimethyl trisulfide, cumin aldehyde, cumine alcohol, citronellyl formate, geranyl formate
スタチ油	冷圧法	limonene, $\gamma$ -terpinene, $\alpha$ -pinene, linalool, cis-3-hexenal, trans-2-hexenal

表-2 成熟ユズ果(green/ yellow)ピールオイルのアルデヒド成分

(tr: trace)

成分	green, %	yellow, %
n-hexanal	tr	tr
trans-2-hexenal	tr	tr
n-heptanal	tr	tr
n-octanal	0.0068	0.0115
6-methyloctanal	0.0005	0.0006
n-nonanal	0.0100	0.0114
8-methylnonanal	0.0025	0.0021
citronellal	tr	0.0009
n-decanal	0.0510	0.0480
cis-4-decenal	0.0050	0.0020
8-methyldecanal	0.0015	0.0007
p-menthen-9-al	tr	tr
n-undecanal	0.0100	0.0072
trans-2-decenal	tr	0.0064
n-dodecanal	0.0040	0.0091
trans-2-undecenal	tr	tr

cumin aldehyde	tr	0.0004
2,4-decadienal	0.0070	0.0152
perillaldehyde	0.0190	0.0034
n-tridecanal	tr	0.0002
trans-2-dodecenal	tr	0.0008
$\beta$ -sinensal	tr	tr

④ 合成香料素材

表-3に合成香料素材を中心とした特許を示す。

表-3 特許にみられるユズフレーバー

名称	用途	番号
モノテルペン- $\alpha$ -ケトール類, その製法ならびに利用	ゆず様持続性香味賦与剤, 変調剤。	登録1338646
柚子粉末の製造方法	成分破壊がなく本来の香気を豊かに保持した柚子粉末の製造方法。	特開昭60-237958
持続性香気香味賦与乃至変調剤	1-メチル-4-イソプロピル-1,2:3,4-ジエポキシシクロヘキサンを有効成分として含有してなる, ソフトで甘いグリーン感を伴ったフレッシュなカンファア様香気を有する標記香料物質。式の化合物は, 柚子の果皮から抽出採取できる。	特許1804260
2又は4-メチル-2-ブレンル-4-ブタノリド	柑橘類の果皮及びジュースに特徴的なピール感、甘味感を伴ったフレッシュなシトラス様の持続性香気香味特性を有し、持続性香料組成物の調合素材として有用な新規化合物。	特開平08-73450
光学活性4-ヒドロキシ-1-p-メンテン類	天然柚子様の香気及び香味を付与する、あるいは柑橘類の果皮及びジュースに特徴的なピール感並びに苦味感を伴ったフレッシュなシトラス様の香気香味特性を有する新規な標記化合物。	特開平08-134008

### (3) ユズフレーバー、スダチフレーバーの製法及び処方

ユズフレーバー、スダチフレーバーは、これまでに述べた天然、合成の素材を利用しながら目的に応じて調合される。天然系の精油を中心としてユズフレーバー、スダチフレーバーの再現を目的に行われることが多いが、単品香料によるイミテーションフレーバーを利用することもある。基本的には、ユズオイルやスダチオイルのフレーバー成分の構成および含有量をボディーとし、このボディーに、例えば、新鮮さ、熟成感を有する各種フレーバー素材を適宜配合されることがある。また、必要に応じ、粉末化その他の製剤化も行われる。香気成分変化防止のために酸化防止剤等の利用も行われる。

以下に、ユズフレーバーの処方例を記載する。

#### ユズフレーバーの処方例

Citronellol	0.1
n-Octanal	0.1
Carvacrol	0.1
cis-3-hexenal	0.1
Perillaldehyde	0.1
Neryl acetate	0.2
$\alpha$ -Terpineol	0.2
Thymol	0.3
$\alpha$ -Pinene	0.8
Linalool	3.0
Myrcene	5.0
$\gamma$ -Terpinene	10.0
d-Limonene	30.0
Orange oil (cold press)	50.0
	100.0 (%)

### (4) 特徴

ユズは、果汁を食酢の代わりにまた、果皮は薬味、吸い物、ユズ味噌等に使用されるが、ユズフレーバーもこれらの用途に用いることができる。また、加工食品全般に用いることもできる。スダチも同様に食酢の代わりや、薬味やたれ等に利用されるが、スダチフレーバーをこれらの用途に用いることができる。また、ユズと同様に加工食品全般に用いることができる。

#### 参考文献

1. 香りの百科, 朝倉書店, 1989年6月25日発行
2. Foods & Food Ingredients Journal, 157, 46-53 (1993)
3. 香りの総合事典, 朝倉書店, 1998年12月10日発行
4. Fragrance Journal, 1991-7, 84-91.
5. 化学と生物, 32(2), 114-119 (1994)
6. Fragrance Journal, No. 13, 65-69 (1975)
7. J. Agric. Food Chem., 38(7), 1544-1548 (1990)