

# 山椒 (*Zanthoxylum piperitum* DC.) の成長過程及び 機械的刺激による香気成分の変化

数野千恵子\*・江端恵加\*・織田佐知子\*・佐藤幸子\*\*

\*実践女子大学 調理学第一研究室、\*\*戸板女子短期大学

Quantitative Changes in Volatile Components of Japanese Peppers (*Zanthoxylum piperitum* DC.)  
—During Growth Process or with Mechanical Stimulus—

Chieko KAZUNO\*, Ayaka EBATA\*, Sachiko ODA\*, Sachiko SATO\*\*

\* Department of Food and Human Science \*\* Toita Women's Junior College

We first investigated the volatile components of fresh young leaves of Japanese peppers and green fruits that are mainly used for cooking. Using a sniffing device, we studied how those components quantitatively changed during the growth process of the leaves, or with cooking method (e.g., slapping by hands, mincing).

We obtained the following results:

The  $\alpha$ -Pinene and Phellandrene were very much related to the changes in the volatile components.

As the leaves grew, the amount of  $\alpha$ -Pinene, Phellandrene, Citronellal and Caryophyllene in them increased but that of Myrcene and Limonene decreased.

When the leaves were mechanically-stimulated, the amount of Citronellal and Caryophyllene in them decreased.

Citronellal had the strongest smell among the volatile components of green fruits. Camphene, as a volatile component of green fruits, had a smell, but as a volatile component of leaves, had no smell.

Key words : Japanese pepper 山椒, green fruit 青山椒, volatile compounds 香気成分,  
GC-Olfactometry 匂い嗅ぎ分析装置, solid phase microextraction 固相抽出

## 1. はじめに

山椒 (*Zanthoxylum piperitum* DC.) は、葉や果実にさわやかな強い芳香と辛味成分を有しているため、若葉は葉山椒として、未熟な果実は青山椒として、日本料理では頻繁に使用されている。また、成熟した果実は乾燥粉末にし、香辛料として使用される。

山椒の香気成分については、果実を水蒸気蒸留して得た精油成分や<sup>1),2)</sup>、青山椒と葉山椒のメタノール抽出物の揮発性成分<sup>3)</sup>が報告されている。日本以外の韓国や中国産の山椒乾燥果実についてヘッドスペース法による香気成分比較<sup>4)</sup>も行われている。

Kojima ら<sup>5)</sup>は AEDA 法により、山椒の若葉の特徴的な香気成分が (Z)-3-Hexenal, (Z)-3-Hexenol, Linalool,

Citronellol, 2-Tridecano, Geraniol であることを報告している。また、久保田らは、山椒若葉に、叩く、磨砕するなどの機械的刺激を加えた際の香気について報告<sup>6)</sup>し、機械的操作の違いにより香気分量、組成及び香気の質が大きく異なるとしている。

今回、山椒を料理に、より効果的に使用するため、どのような香気成分で構成されているか、山椒の若葉が成長過程によって香気成分がどの程度変化するのかを検討した。また、山椒を調理に使用する時、たたいたり刻んで用いることが多い。これら「たたく」「きざむ」の2つの方法で刺激を与えたときの香気成分がどの程度変化するのかを検討した。また、青山椒についても香気成分を測定し、葉と実の違いを検討した。

## 2. 実験方法

### 1) 試料

- (1) 葉山椒：本学の校庭に生育している山椒の木から、3種類の大きさの葉を摘んで試料とした。1枚の長さ×幅が2.0×1.0cmのものをsmall(S)、3.5×2.0cmのものをregular(R)、6.5×3.5cmのものをlarge(L)とした。
- (2) 青山椒：山椒の葉を摘んだ同じ木に実った、青い実を摘んで試料とした。

### 2) 揮発成分の測定方法

葉山椒のS・R・Lの三種類の大きさの葉について、固相マイクロ抽出法（SPME法）及び蒸留法で香気成分を測定した。また、Sサイズの葉を用いて、そのままに対し、「たたく」「きざむ」の機械的刺激を行ったときの香気成分を測定した。「たたく」は、葉を1枚ずつ手のひらでたたいたもの、「きざむ」は、葉を1枚ずつ包丁で細切りにしたものを試料とした。

青山椒の実についても、葉山椒と同様にSPME法及び蒸留法で香気成分を測定した。

#### (1) SPME法の測定方法

試料をヘッドスペースバイアル瓶に入れて密閉、加温し、ヘッドスペースの揮発性成分をファイバーに吸着させて捕集した。SPMEファイバーは、SUPERUKO、SIGUMA-ALDRICHの、PDMS (Polydimethylsiloxane)、膜厚100 $\mu$ mを用いた。

葉山椒及び青山椒のそれぞれ約0.5gをバイアル瓶に入れて密閉した後、60 $^{\circ}$ Cの恒温水槽で30分間加温した。15分経過した後、PDMSファイバーをバイアル瓶のヘッドスペースに刺し、揮発成分をファイバーに捕集した。このPDMSファイバーをGC/MSの気化室で1分間露出し、気化した揮発成分を測定した。保持時間及び各ピークのマスパターンを標準品と比較し、揮発成分の同定を行い、面積より構成比率を算定した。また、標準品のない香気成分はマスパターンをライブラリーにより確認し、面積比率を求めた。

#### (2) 蒸留法の測定方法

精油定量器により蒸留した。葉山椒または青山椒を、それぞれ3gを1Lの丸底フラスコに入れ、水200mLを加えた。精油定量器の受器にヘキサン2mLを入れ、4時間蒸留を行った。蒸留後、ヘキサ

ン層を分取し、ヘキサンで4mLとし、無水硫酸ナトリウムで脱水後、GC/MS用の試験溶液とした。

#### (3) GC/MS分析

SPME法及び蒸留法ともに以下のGC/MS条件で分析した。検出された化合物は、標準物質のあるものについては、保持時間及びGC/MSスペクトルにより同定した。標準物質のない物質についてはNIST及び香料ライブラリーと比較して同定した。

機種：島津GCMS-QP2010

カラム：DB-WAX, (0.25mm i.d. × 30m 膜厚0.25 $\mu$ m)

注入口温度：250 $^{\circ}$ C

カラム温度：40 $^{\circ}$ C (5min) → 3 $^{\circ}$ C / 1min → 200 $^{\circ}$ C

キャリアガス：ヘリウム1mL / min

気化室温度：250 $^{\circ}$ C

インターフェース温度：250 $^{\circ}$ C

#### (4) 匂い嗅ぎ法による分析

匂いの強度を検討するために、GC/MSに匂い嗅ぎ分析装置GC-O (GC-Olfactometry) を直結し、分離した揮発成分のそれぞれの匂いを嗅ぎ、匂い強度を測定した。

蒸留法で捕集した揮発成分を、ヘキサンで2<sup>n</sup>倍に希釈した溶液について、GC-Oで匂いを感じなくなるまで希釈を繰り返す、匂い嗅ぎを行い、FD-factorを求めてアロマトグラムを作成した。

#### (5) 標準品の調製方法

標準試液5 $\mu$ Lを分取し、ジエチルエーテルで5mLとした。試薬を、マイクロシリンジで5 $\mu$ Lヘッドスペースバイアル瓶にとり密閉後、恒温槽で60 $^{\circ}$ C 30分間加温した。そのうち15分間は固相マイクロ抽出法により、中の気相を捕集し、GC/MSで測定した。

## 3. 結果及び考察

### 1) SPME法及び蒸留法による葉山椒の揮発成分

SPME法及び蒸留法で測定したRサイズの葉山椒のガスクロマトグラムを図1に示した。両方を比較すると、同じ時間帯に出現しているピークでも含有量に差があること、蒸留法では40分以降に、SPME法では検出されなかった複数のピークが認められたことなどから、揮発性成分の捕集方法により結果に違いがあることが分かった。これはPDMSファイバーは低極性、

低沸点物質に適しているため、分子量の小さい揮発性の高い物質を捕集し易いという特徴があり、蒸留法では比較的揮発性の高い成分は捉えにくく、比較的揮発性の低い成分は捕集し易いためと考える。

しかし、いずれの分析方法でも  $\alpha$ -Pinene, Myrcene, Limonene, Phellandollene, Citronellal, Caryophyllene, Undecanone, Geraniol および Tridecanone の 9 つのピークが同定できた。

## 2) 葉山椒の匂い強度

R サイズの葉の蒸留法によるガスクロマトグラムと匂い強度のアロマグラムを図 2 に示した。ガスクロマトグラムより R サイズの主要な揮発成分は、ピーク 3 の Limonene、ピーク 4 の Phellandollene であることが分かった。

アロマグラムは縦軸に FD ファクターの指数を取り、ガスクロマトグラムの保持時間に合わせて、匂い強度を示した。

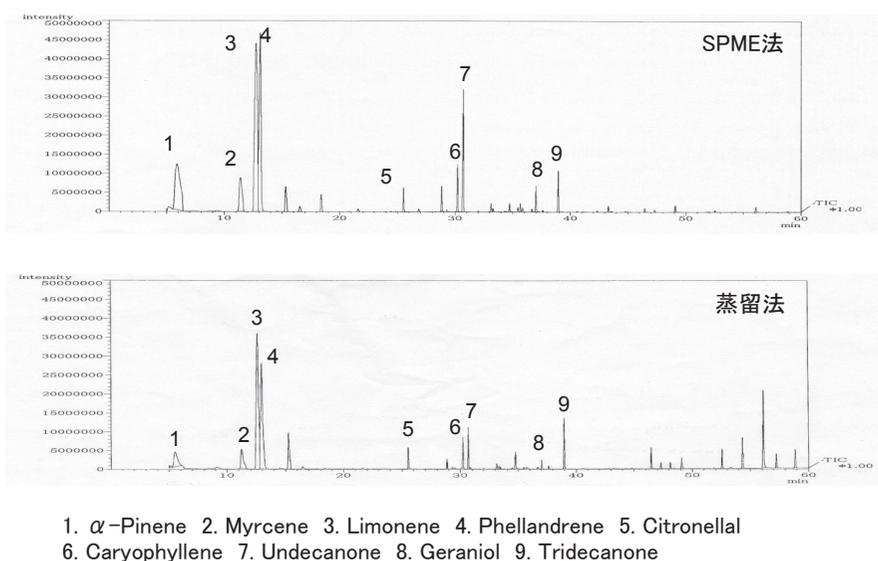


図 1 SPME 法及び蒸留法による葉の香り成分の比較

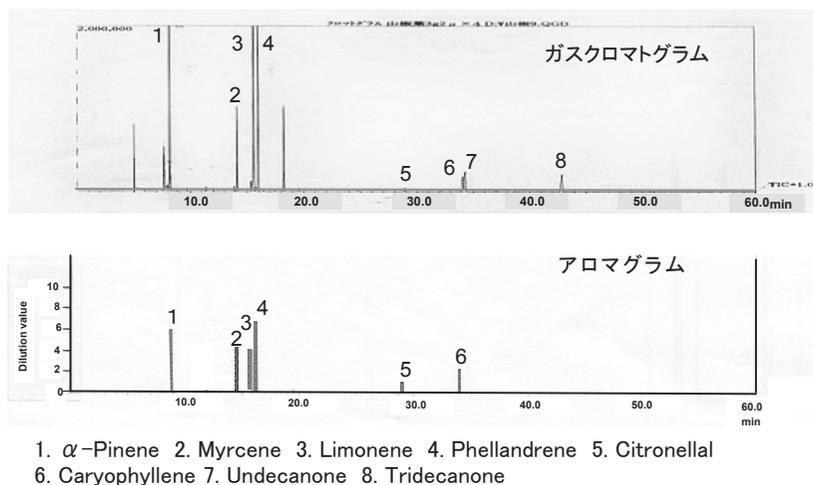


図 2 葉山椒のガスクロマトグラム及びアロマグラム

葉山椒で認められたピークのうち、6つのピークから匂いを感じた。特に、ピーク1の $\alpha$ -Pineneは青臭い匂い、ピーク4のPhelandolleneは青葉様の匂いを感じた。これらはFD-ファクターが高く、匂いへの寄与率が高いと思われ、葉の匂いの主要構成成分であることが考えられる。

### 3) 葉山椒の成長過程による揮発成分の変化

S、R及びLサイズの葉山椒の揮発成分をSPME法及び蒸留法で測定した。Sサイズの揮発成分の総量に対してRサイズ、Lサイズでは約60%程度に減少した。

若い葉の方が香りが強いので調理には若い新芽を用いることが理解できる。

次に同定された9成分について面積の比率を求めた。葉山椒の成長過程による揮発成分の構成割合をSPME法で測定した結果を図3に、蒸留法で測定した結果を図4に示した。

SPME法では、 $\alpha$ -Pinene、Phelandollene、Limoneneが主要な揮発成分であることが分かった。 $\alpha$ -Pinene、Phelandolleneは成長過程に伴い構成割合が増加している。

蒸留法では、 $\alpha$ -Pinene、Phelandollene、Citronellal、

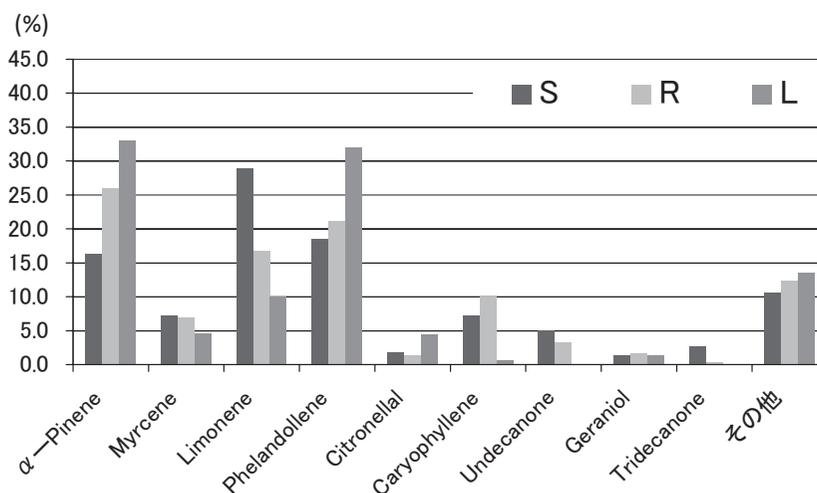


図3 葉山椒の成長過程による香気成分の構成割合 (SPME法)

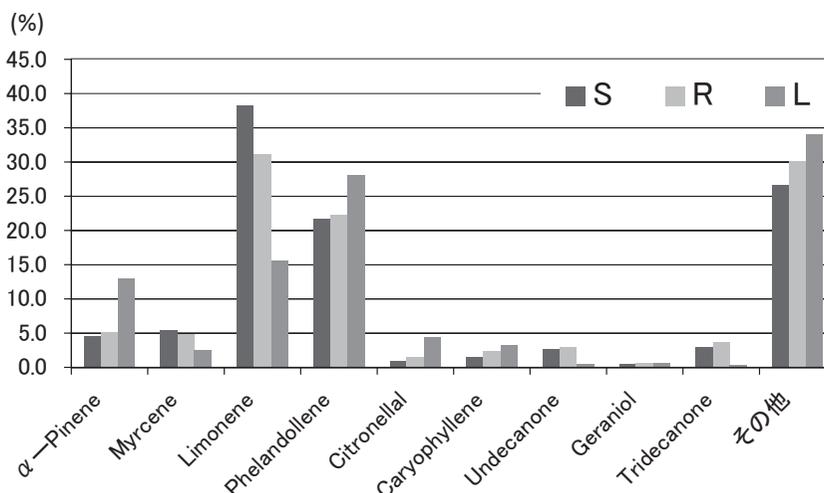


図4 葉山椒の成長過程による香気成分の構成割合 (蒸留法)

Caryophyllene は成長過程に伴い構成割合は増加した。逆に Myrcene, Limonene, Undecanone は減少した。いずれも、成長過程に伴って青臭い匂いのする  $\alpha$ -Pinene、青葉様の匂いのする Phellandrene は増加し、さわやかな柑橘系の匂いの Limonene が減少した。Citronellal は含有量は小さいが非常に香りが強いので、これらの香気成分は成長過程によらずさわやかな香りを放つと考える。したがって葉山椒は大きくなるに伴い、さわやかな匂いが減少し、青臭い葉っぱのような匂いに変化していくことが分かった。

これらのことから、吸い物の吸い口など香りを重視

する料理には、比較的若い葉が適していると考えられる。

#### 4) 葉山椒の機械的処理による揮発成分の変化

R サイズの葉山椒について、「たたく」、「きざむ」の機械的処理を行った後の揮発成分を SPME 法で測定した。

同定できた 9 つの揮発成分の合計量を比較すると、「たたく」ことで約 1.7 倍に、「きざむ」ことで約 1.4 倍に増加した。

機械的な刺激を与えることにより、揮発成分が増え

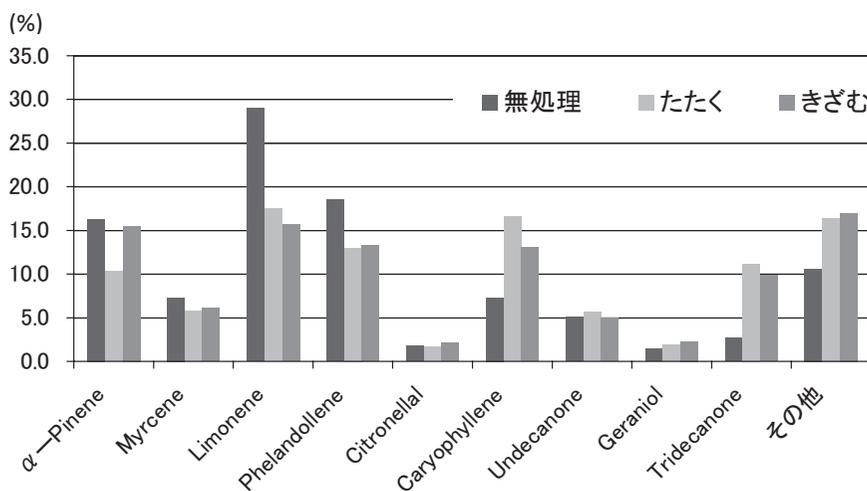
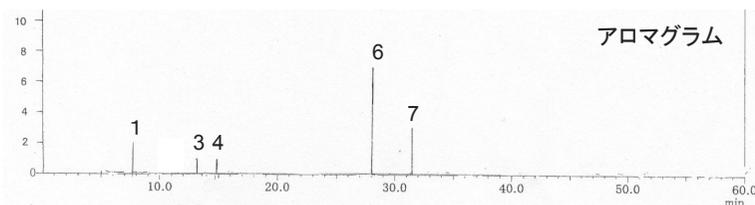
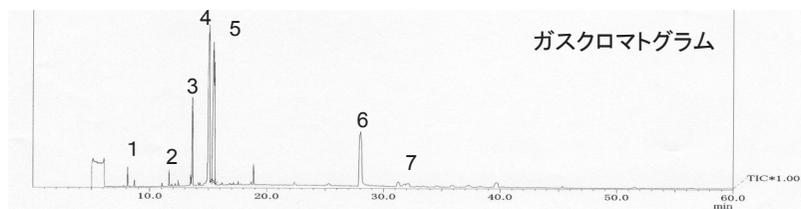


図 5 葉山椒の機械的刺激による香気成分の構成割合 (SPME法)



1.  $\alpha$ -Pinene
2. Camphene
3. Myrcene
4. Limonene
5. Phellandrene
6. Citronellal
7. Linalool

図 6 青山椒のガスクロマトグラム及びアロマグラム

るのは、葉の裏側にある精油を蓄えている油膜が、たいたたり刻むことでつぶされ、より多くの香りが揮発されるためと考える。構成割合は図5に示したとおり、「たたく」「きざむ」と無処理のものと比較すると  $\alpha$ -Pinene, Myrcene, Limonene, Phelandollene, と早い時間に出現する4ピークはいずれも構成割合が少なく、Caryophyllene 以降のピークに関していずれも構成割合が増えていることがわかる。樹木様の甘い香りの Caryophyllene や果物様の Tridecanone などの構成割合が大きくなることで、刺激を与えると、与えない場合とは異なった匂いになると思われる。

これらのことから、機械的な刺激を与えることにより、揮発成分は増えるが、その匂い物質は、青葉様の青臭いにおいから、よりマイルドな匂いに変化すると思われる。したがって、調理の際に山椒をたたく、あるいは刻むことは香りを楽しむためにも有効な方法であると考えられる。

#### 5) 葉山椒及び青山椒の匂いの比較

青山椒について、蒸留法で揮発成分を捕集し、GC-MS 分析を行った。また、GC-O 分析により、匂い強度を測定した。

青山椒からは、 $\alpha$ -Pinene, Camphene, Myrcene, Limonene, Phelandollene, Citronellal, Linalool を同定した。葉山椒では見られなかった、Camphene, Linalool が検出された。

青山椒のアロマグラムを図6に、葉山椒 (R サイズ) と青山椒の匂い強度を表1に示した。

葉山椒で多かった、 $\alpha$ -Pinene, Limonene, Phelandollene などの青葉様、柑橘系のさわやかな香気

成分は青山椒ではあまり匂わず、レモン様の匂いとする Citronellal や葉山椒ではなかった Linalool の FD-ファクターが高く、匂いへの寄与率が高いことが分かった。また、同じ山椒でも葉と実では大きく匂い成分が異なることが分かった。

#### 4. まとめ

1) 葉山椒の揮発成分を SPME 法及び蒸留法で捕集した後、GC/MS 分析を行った。いずれの捕集方法でも  $\alpha$ -Pinene, Myrcene, Limonene, Phelandollene, Citronellal, Caryophyllene, Undecanone, Geraniol 及び Tridecanone の9つのピークが同定できた。しかし、各成分の構成割合は、捕集方法によって異なっていた。

2) 蒸留法により揮発成分を捕集し、GO-O 分析を行い、匂い強度を測定したところ、青臭い匂いの  $\alpha$ -Pinene、青葉様の匂いの Phelandollene は FD-ファクターが高く、匂いへの寄与率が高いと思われ、葉の主要な匂いを構成していた。

3) 山椒の葉の大きさを、S、R 及び L サイズの3段階に分けて、揮発成分を測定したところ、S、R、L と成長過程により香気成分は減少した。葉は成長するに伴い、 $\alpha$ -Pinene, Phelandollene, Citronellal, Caryophyllene が増加し、Myrcene, Limonene は減少した。このことから、成長するに伴い、さわやかな匂いが減少し、青臭い葉っぱのような匂い成分が増加することが分かった。

4) 葉を「たたく」「きざむ」ことにより、揮発成分は増加することが分かった。

また、 $\alpha$ -Pinene, Myrcene, Limonene, Phelandollene は構成割合が小さくなり、Caryophyllene, Tridecanone などの構成割合が大きくなることから、その匂い物質は、青葉様の青臭い匂いから、よりマイルドな匂い成分が増加することが分かった。

5) 青山椒からは、 $\alpha$ -Pinene, Camphene, Myrcene, Limonene, Phelandollene, Citronellal, Linalool を同定し、葉山椒では見られなかった、Camphene, Linalool が検出された。Camphene, Linalool の FD-ファクターは大きく、匂いに大きく寄与していた。以上のことより、サンショウの葉は成長に伴い香気成分は大幅に減少し、たたく、刻むなどの刺激を与えることによって、匂いの強度や質に影響を及ぼす

表1 葉山椒及び青山椒の香気成分の FD-factor (匂い強度)

香気成分	葉山椒 (R) 匂い強度	青山椒 匂い強度
$\alpha$ -Pinene	6	2
Myrcene	3	—
Camphene	—	1
Limonene	4	1
Phelandollene	6	—
Citronellal	1	7
Caryophyllene	2	—
Linalool	—	5

ことから、これらの性質を調理過程に利用すると良いと思われる。

#### 参考文献

- 1) T.Sakai, K.Yoshihara, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41 (8), 1945 (1968).
- 2) T.Sakai, K.Yoshihara, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43 (2), 487 (1968).
- 3) 呉 垠, 下田満哉ら, 日本農芸化学会誌, 70(9), 1001 (1996).
- 4) 飯島陽子, 諸井千春ら, 日本食品科学工学会誌, 49(5), 320(2002).
- 5) H.Kojima, A.Kato, et al., *Biosci, Biotech. Biochem.*, 61 (3), 491 (1997).
- 6) Jiang, L. and Kubota, K. : *J.Agric. Food Chem.*, 49,1353-1357 (2001).