

静岡県で収穫された山椒の芳香蒸留水

食品科 渡瀬隆也 松野正幸 山下里恵

Aromatic distilled water of Japanese pepper harvested in Shizuoka Prefecture

WATASE Takaya, MATSUNO Masayuki and YAMASHITA Rie

Keywords : Japanese pepper, aromatic distilled water, aroma, reduced pressure distillation

静岡県で収穫された山椒の加工を支援する目的で、山椒を用いた芳香蒸留水の試作及び試作品の香りの特性評価を行った。卓上ロータリーエバポレータを利用した減圧蒸留により、「フレッシュ感のある若い山椒の香り」と感じられる芳香蒸留水が得られた。静岡県内での山椒の生産量はまだまだ少ないが、枝葉からも強い香りを有する芳香蒸留水を得ることが出来たことから、実の収穫が本格化する前でも山椒を利用した商品開発の可能性が示唆された。

キーワード：山椒、芳香蒸留水、香り、減圧蒸留

1 はじめに

山椒は英語で Japanese Pepper (学名 *Zanthoxylum piperitum* (L.) DC. f. *inerme* Makino) といい、日本を代表する香辛料の一つである。品種としては、ブドウサンショウ、アサクラサンショウ、タカハラサンショウなどが商業生産されている¹⁾。全国の生産量は735.7tで、生産府県は11府県ある*。また、山々椒(ヤマザンショウ)が自生している²⁾。

今回、静岡県で収穫された山椒の加工を支援する目的で、山椒の枝葉部位別及び山椒を用いた芳香蒸留水の試作と香りの特性評価を行った。

2 方法

(1) 原材料

2020年10月13日に遠州山椒グループ(森町、代表大屋哲治)から提供された、森町三倉で収穫された山々椒の枝葉を用いた(写真1)。

(2) 部位別の香気成分サンプル調製

自然乾燥後の枝葉を、せん定ばさみを用いて長枝、中枝、葉柄、種子、果皮に分離した(写真1~4)。卓上粉碎器(岩谷産業(株)製ミルサー)で粉碎した。参考とするため、山椒を活用した商品「春野天狗山椒煎餅」(販売者春野山椒組合、製造所(株)岩本製菓、監修遠州特産品開発協議会)(以下、山椒



写真1 山々椒の枝部
枝から葉を切り取り、長枝と中枝に分割した



写真2 山々椒の葉柄部
枝から葉を分離した部分

* 農林水産省：平成29年特産果樹生産動態等調査。

<http://www.e-stat.go.jp/stat-search/file-download?statInfId=000031912760&fileKind=0> (2021.5.21 アクセス)

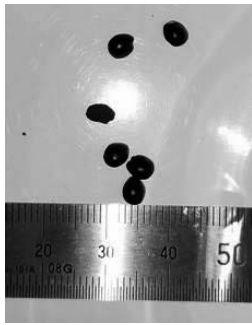


写真3 山々椒の種子
自然乾燥により果実が裂けて分離した種子



写真4 山々椒の果皮
自然乾燥により、果実が裂け種子が分離した後に残った果皮

煎餅)についても、同様に粉碎した。

(3) 芳香蒸留水の試作方法

山々椒の枝葉 24g (写真5) を数 cm に刻んで 1,000ml ナスフラスコへ入れ (写真6)、イオン交換水 20ml を加えた。小型ロータリーエバポレータ (東京理化 (株) 製 N-1100VF-W) を用いて 20hPa まで減圧し、50℃の水浴で加熱した (写真7)。冷却トラップされた約 10ml の枝葉芳香蒸留水を回収し (写真8)、分析に供した。



写真5 遠州山椒グループから提供された山々椒の枝葉



写真6 1000 ml ナスフラスコへ入れた山々椒の枝葉



写真7 小型ロータリーエバポレータによる枝葉芳香蒸留水の試作



写真8 冷却トラップにより回収された枝葉芳香蒸留水

(4) 香りの特性評価

GC/MS (香気成分分析装置:アジレントテクノロジー (株) 製 GC7890A/5975MSD (ダイナミックヘッドスペース (DHS) 式オートサンブラ付 (ゲステル(株)製 MPS2)) を用いた。枝葉芳香蒸留水はフルエバポレーション DHS 法で分析した。20ml スクリューネックバイアルへサンプルを 10 μ l 入れ、セプタム付きスクリューキャップで密栓し、DHS で全量揮発させて (40℃、ヘリウム 100ml/min で 100 分間ヘッドスペースガスをパージ)、吸着管 (ゲステル(株)製 TENAX TA) に吸着し、加熱脱着装置 (ゲステル(株)製 TDU) とクライオフォーカス装置 (ゲステル(株)製 CIS) 付きのインジェクションで GC/MS へ導

入した後、ヘリウムをキャリアガスに用いて定圧制御 (202kPa) でカラム (アジレントテクノロジー(株)製 DB-WAX UI, 0.25mm × 60m、膜厚 0.25μm) を用いて成分分離した。カラムオープン は 40℃2分間保持後、8℃/min で 250℃まで昇温した。粉末のサンプルは 50mg を同様のバイアルへ入れ DHS (40℃窒素ガス 50ml/min) でヘッドスペースガスを 20 分間 TENAX 管に吸着し、以下同条件で測定した。

3 結果および考察

GC/MSでの山椒の香気成分分析での TIC (トータルイオンクロマトグラム) チャートを図に示した。TICは

ピーク一つ一つが検出された成分を示している。表に山椒の香気成分分析結果を示した。各成分名は、分析装置付属のデータ解析ソフトウェアとその他香気成分解析ソフトウェアの解析結果、及び文献¹⁻⁶⁾を参考に推定した。

図中のクロマトグラムピークの数字と、表中のNo.の数字、以下成分名のかっこ内の数字は、同じ成分であることを示す。また、図の上下で同じ位置にあるピークは、同じ成分である可能性が高い。既に知られている山椒の香気成分として、Myrcene (7)、Limonene (11)、β-Phellandrene (13)、Terpinolene (18)、Citronellal (27)、Linalool (29)、β-Caryophyllene (31)、Geranyl

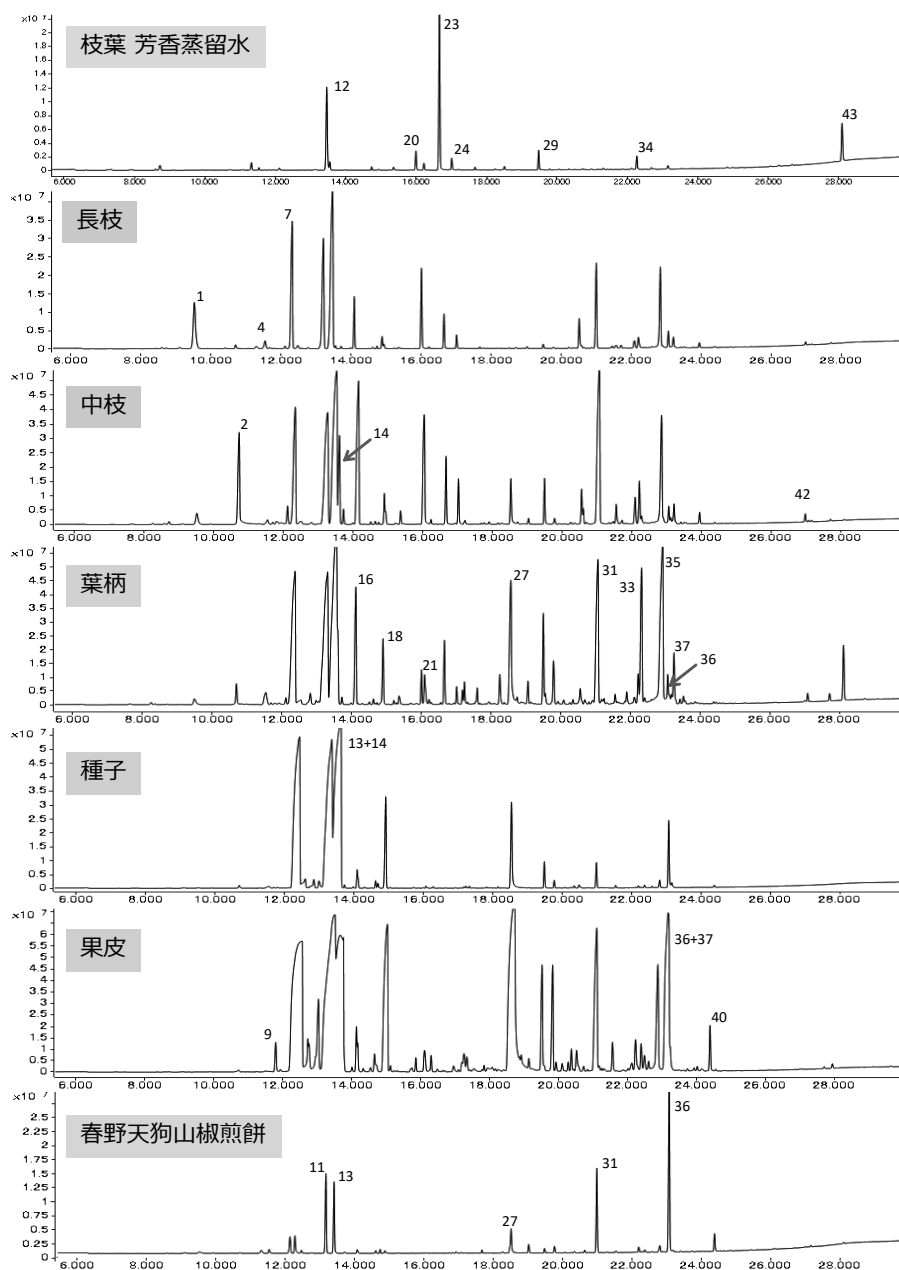


図 山椒の香気成分分析での TIC チャート

表 山椒の香気成分分析結果

| No. | RT min | 枝葉 芳香蒸留水 | 長枝 | 中枝 | 葉柄 | 種子 | 果皮 | 香野天狗山椒煎餅 |
|-----|-----------|---------------------|---|---|--|--|--|---|
| 1 | 9.5 | | α -Pinene | α -Pinene | α -Pinene | | | |
| 2 | 10.7 | | Hexanal | Hexanal | Hexanal | Hexanal | | |
| 3 | 11.3 | | β -Pinene | | | | | β -Pinene |
| 4 | 11.5 | | Sabinene | Sabinene | Sabinene | Sabinene | | |
| 5 | 11.8 | | | | | | unknown | |
| 6 | 12.1 | | | | | | | unknown |
| 7 | 12.3 | | Myrcene | Myrcene | Myrcene | Myrcene | Myrcene | Myrcene |
| 8 | 12.5 | | α -Phellandrene | α -Phellandrene | α -Phellandrene | α -Phellandrene | α -Phellandrene | α -Phellandrene |
| 9 | 12.8 | | | α -Terpinene | α -Terpinene | α -Terpinene | α -Terpinene | |
| 10 | 13.0 | | | | | | | |
| 11 | 13.3 | | Limonene | Limonene | Limonene | Limonene | Limonene | Limonene |
| 12 | 13.5 | 1,8-Cineol | | | | | | |
| 13 | 13.5 | | β-Phellandrene | β-Phellandrene | β-Phellandrene | β-Phellandrene | β-Phellandrene | β-Phellandrene |
| 14 | 13.6 | 2-Hexenal | 2-Hexenal | 2-Hexenal | 2-Hexenal | 2-Hexenal | 2-Hexenal | |
| 15 | 13.7 | | Ocimene | Ocimene | Ocimene | Ocimene | | |
| 16 | 14.2 | | β -Ocimene | β -Ocimene | β -Ocimene | β -Ocimene | β -Ocimene | β -Ocimene |
| 17 | 14.6 | | ρ -Cymene | ρ -Cymene | ρ -Cymene | ρ -Cymene | ρ -Cymene | ρ -Cymene |
| 18 | 14.9 | | Terpinolene | | Terpinolene | Terpinolene | Terpinolene | Terpinolene |
| 19 | 15.4 | 2-Pentenol | | 2-Pentenol | | | | |
| 20 | 16.0 | Hexanol | Hexanol | | Hexanol | | | |
| 21 | 16.1 | | | | Isobutyl hexanoate | Isobutyl hexanoate | Isobutyl hexanoate | |
| 22 | 16.2 | 3-Hexenol | 3-Hexenol | 3-Hexenol | 3-Hexenol | 3-Hexenol | | |
| 23 | 16.7 | Hex-3-enol | Hex-3-enol | Hex-3-enol | Hex-3-enol | | Hex-3-enol | |
| 24 | 17.0 | 2-Hexenol | 2-Hexenol | 2-Hexenol | 2-Hexenol | | | |
| 25 | 18.5 | 2-Ethylhexanol | | | | | | |
| 26 | 18.3 | | | | Sabinene hydrate | | | |
| 27 | 18.5 | | | Citronellal | Citronellal | Citronellal | Citronellal | Citronellal |
| 28 | 19.0 | | α -Copaene | α -Copaene | α -Copaene | | α -Copaene | α -Copaene |
| 29 | 19.5 | Linalool | Linalool | Linalool | Linalool | Linalool | Linalool | Linalool |
| 30 | 19.8 | | | | Linalyl acetate | Linalyl acetate | Linalyl acetate | Linalyl acetate |
| 31 | 21.1 | | β-Caryophyllene | β-Caryophyllene | β -Caryophyllene | β -Caryophyllene | β -Caryophyllene | β-Caryophyllene |
| 32 | 21.6 | | | Citronellyl acetate | Citronellyl acetate | Citronellyl acetate | Citronellyl acetate | |
| 33 | 22.2 | | α -Humulene | α -Humulene | α -Humulene | α -Humulene | α -Humulene | α -Humulene |
| 34 | 22.3 | α -Terpineol | | | | | | |
| 35 | 22.9 | | γ -cadinene | γ -cadinene | γ-cadinene | | γ -cadinene | |
| 36 | 23.1 | | Geranyl acetate | Geranyl acetate | Geranyl acetate | Geranyl acetate | Geranyl acetate | Geranyl acetate |
| 37 | 23.1 | | | Citronellol | Citronellol | | Citronellol | |
| 38 | 23.2 | | unknown | | | | | |
| 39 | 23.9 | | 2-Tridecanone | 2-Tridecanone | | | | |
| 40 | 24.4 | | Geraniol | Geraniol | Geraniol | | Geraniol | Geraniol |
| 41 | 27.0 | | 2-Pentadecanone | 2-Pentadecanone | | | | |
| 42 | 27.1 | | | | Nerolidol | | | |
| 43 | 28.1 | Methyl cinnamate | | | Methyl cinnamate | | | |

注) GC/MSにて検出された成分のTIC (Total Ion Chromatogram)の面積値割合を基に、香気構成成分の一覧を作成。

記載 : > 0.05%、色セル : > 1.0%、太字 : > 10%

acetate (36)などが検出された。枝葉芳香蒸留水で検出された1,8-Cineol (12)は、他の試料ではLimonene (11)のピークに重なっており、蒸留することにより表に出てくると思われた。長枝、中枝、葉柄を比較すると、葉柄が最もピーク数やピーク強度が大きくみえる。また長枝よりも中枝のほうがピーク数、ピーク強度が大きい。種子と果皮はMyrcene (7)とLimonene (11)のピーク幅が広く、Terpinolene (18)とCitronellal (27)もピーク面積が大きかった。山椒煎餅からも、Myrcene (7)、Limonene (11)、 β -Phellandrene (13)、Citronellal (27)、Geranyl acetate (36)などが検出された。

香りの解析結果から、山椒煎餅の香りパターンは、山椒の乾燥種子及び果皮のそれに近かった。山椒の実、特に乾燥果皮のピーク面積が大きかった。

また、枝葉から芳香蒸留水を試作した。低温(ウォーターバス温度50℃)での芳香蒸留水を調製した。得られた芳香蒸留水の香気成分を解析した結果、主要な香り構成成分のパターンは原料山椒の葉柄部、枝、種子、果皮のどの部位とも異なり、テルペンアルコール

ルやエステル、アルデヒドといった香気への寄与が高いとされる成分が主体であり、その香りは十分に強く、「フレッシュ感のある若い山椒の香り」と感じられる香気であった。

4 まとめ

森町で収穫された山々椒を用いて枝葉の部位別の香気特性分析と、芳香蒸留水の試作を行った。長枝、中枝、葉柄を比較すると、葉柄が最もピーク数やピーク強度が大きく、また長枝よりも中枝のほうがピーク数、ピーク強度が大きかった。種子と果皮はMyrceneとLimonene、Terpinolene、Citronellalのピーク面積が大きかった。山椒煎餅からは、Myrcene、Limonene、 β -Phellandrene、Citronellal、Geranyl acetateなどが検出された。卓上ロータリーエバポレータを利用した減圧蒸留で得られた芳香蒸留水は「フレッシュ感のある若い山椒の香り」がしたほか、1,8-Cineolが検出され、蒸留することにより表に出てくると思われた。

謝辞

この研究は静岡県中小企業団体中央会からの委託を受け受託研究で実施した。遠州山椒グループからは山椒を提供して頂いた。

参考文献

- 1) 坂井至通 他：サンショウ栽培品種（タカハラサンショウ・アサクラザンショウ・ブドウサンショウ）の成分比較研究. 岐阜県森林研研報, 38, 1-10 (2009).
- 2) 廣田智子 他：アサクラサンショウ果実の香気成分と加工適性. 兵庫県農林水産技術総合センター研究報告〔農業編〕, 64, 6-12 (2016).
- 3) Sakai T. et al. : Constituents of Fruit Oil from Japanese Pepper. Bulletin of the Chemical Society of

Japan, 41, 1945-1950 (1968).

- 4) 飯島（関和）陽子 他：ヘッドスペースガス分析法を用いた産地別山椒果実の香気分析. 日本食品科学工学会誌, 49 (5), 320-326
- 5) Jiang, L. et al : Differences in the volatile components and their odor characteristics of green and ripe fruits and dried pericarp of Japanese pepper (*Xanthoxyum piperatum* DC.). J. Agric Food Chem, 52 (13), 4197-4203 (2004).
- 6) 才木充 他：完熟山椒から抽出した香気成分のウルトラファインバブル生成装置を用いた水への導入. 日本調理科学会誌, 53 (4), 238-245 (2020).