

## ヘキサナーコールドプレスオイル法によるショウガ香気成分の比較

後藤 昌弘<sup>1</sup>、澤 蘭<sup>1</sup>、岩田恵美子<sup>2</sup>、西川 和孝<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 神戸女子大学 家政学部管理栄養士養成課程

<sup>2</sup> 畿央大学 健康科学部 健康栄養学科

<sup>3</sup> 鳴門教育大学 学校教育学部

### Comparison of ginger oil aroma compounds by hexane-cold-pressed oil method.

Masahiro GOTO<sup>1</sup>, Ran SAWA<sup>1</sup>, Emiko IWATA<sup>2</sup>, Kazutaka NISHIKAWA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Home Economics, Kobe Women's University

<sup>2</sup> Faculty of Health Sciences, Kio University

<sup>3</sup> Faculty of Health and Living Sciences Education, Naruto University of Education

#### 要 約

従来、ショウガの精油成分(香気成分)の抽出は水蒸気蒸留法が主として行われている。この方法は熱水を植物組織に浸透させて、効率よく精油を留出させることができるが、装置が煩雑であり、熱による変化を受けやすく、水溶性成分を多く含む精油には不適當である。一方、柑橘類などで報告されているコールドプレスオイル法は、植物体を加熱処理することなく、圧搾により固形部と液体を分離させる方法で香りの変化少なく、簡便な方法である。そこで本研究では、このコールドプレスオイル法により生鮮ショウガから精油の抽出が可能かの検討を行い、ヘキサンを添加するヘキサナーコールドプレスオイル法により抽出されることを明らかにした。また、高知県産生鮮ショウガ3品種(土佐一、黄金の里、カンボジア)の香気成分の比較および新ショウガと貯蔵ショウガの香気成分の比較を行った。その結果、新ショウガと貯蔵ショウガでは、水蒸気蒸留法での報告と同様の結果が得られた。

キーワード：ショウガ, 精油, ヘキサナーコールドプレスオイル法, 香気

#### I. 緒 言

ショウガ (*Zingiber officinale*) は、ショウガ科に属する多年生草本で、日本産のショウガは国外産と比べレモン様の穏やかな芳香性を有するといわれている<sup>1)</sup>。一般にハーブなどの香気成分の抽出には、水蒸気蒸留法が行われている。これは、ほとんどの精油が水に不溶であることから、採取した植物を釜に入れ水蒸気を吹き込んで加熱すると、水と精油成分がその沸点以下で留出するので、冷却、凝縮させて精油を分離する方法である。この方法は熱水を植物組織に浸透させて、効率よく精油を留出させることができるが、装置が煩雑であり、熱による変化を受けやすく、水溶性成分を多く含む精油には不適當である<sup>2)</sup>。一方、柑橘類などで報告されているコールドプレスオイル法は、植物体を加熱

処理することなく、冷却下または室温下で圧搾により精油を採取する方法<sup>3,4)</sup>である。柑橘類の搾油法による香気性状に関する報告は、オレンジ<sup>4)</sup>、伊予柑<sup>5)</sup>、シークワーサー<sup>6)</sup>など数多くあるが、ショウガの調理と香気に関する報告<sup>7-10)</sup>ではほとんどが水蒸気蒸留で行われている。

そこで本研究では、迅速に行え、香り成分に影響の少ないコールドプレスオイル法によりショウガの香気成分である精油の抽出を行い、高知県産ショウガ 3 品種による、品種間の香気成分の比較および新ショウガと貯蔵ショウガの香気成分の比較を試みた。

## II. 材料および方法

### 1. ショウガ香気成分のコールドプレスオイル法による抽出の検討

#### 材料:

ショウガは、高知県香美市土佐山田町産の「カンボジア」(生産販売業者の14℃定温庫で貯蔵11カ月)を用いた。ユズ(高知県産)は高知市内の小売店で購入した。

#### 方法:

ユズの精油は、果皮を折り曲げて精油を放出させるスフマトリーチェ法<sup>4,5)</sup>により調製した。すなわち、果皮を折り曲げて放出された精油をガラスロートに付着させ、飽和食塩水で洗浄し、遠心管に回収した。ショウガは、ステンレス製おろし金ですりおろし、ミラクロス(メルク)を用いてろ過して搾汁を得た。この搾汁5 mLに*n*-ヘキサン(和光純薬, HPLC用) 2 mLを添加し、タッチミキサーで3分攪拌した後、遠心分離機(TOMY, CD-50S)を用い3000 rpmで15分遠心分離し、上澄液を得た。また、ジエチルエーテル(ナカライテスク, 特級)またはクロロホルム(和光純薬, 特級)を前述と同様に加えて上澄液を得た。これらの上澄液は、それぞれロータリーエバポレーター(IWAKI VEC-310)で減圧乾固し、その重量を精油量として秤量し、収量を算出した。統計処理は、エクセル統計(社会情報サービス, 東京)を用い、有意水準は5%としてTukeyの多重検定を行った。

### 2. ヘキサナーコールドプレスオイル法によるショウガ香気成分の抽出と同定および新ショウガと貯蔵ショウガの香気成分の比較

#### 材料:

ショウガは高知県香美市土佐山田町産「土佐一」, 「黄金ショウガ(黄金の里)」, 「カンボジア」の3品種を収穫直後の新ショウガと前年度産の貯蔵ショウガ(14℃, 貯蔵11カ月)として生産者から入手した。なお、ショウガの品種は、「土佐一」以外は正式に登録されたものではなく、土佐一を含めいずれも流通販売上では、「大ショウガ」としてひとくくりで示されている。ここでは生産者が用いている通称名を品種とした。なお、「カンボジア」は「カンボ」と称されることもある。

#### 方法:

前述1の方法で抽出した精油10 $\mu$ Lをエタノール(和光純薬, 特級) 1 mLに溶解し、5 $\mu$ Lをマイクロシリンジにてガスクロマトグラフ(島津, GC-14B)に注入した。検出器は

FID, カラムはDB-1 (J&W SCIENTIFIC, 0.53 mm $\times$  30 m)を用いた。カラム温度は、50℃で2分間保持後、50から230℃までを3℃/min. で昇温し、230℃で10分間保持した。キャリアガスはヘリウムを用い、流速は40 mL/min, 注入部および検出部の温度は250℃とした。検出されたピーク面積の総面積に対する割合をクロマトパック(島津, C-R7Aplus)により算出した。

ピークと同定には文献等による既知の香気成分<sup>5-9)</sup>のうち、市販されている33種を用い、そのリテンションタイムから決定した。用いた試薬は2-ヘプタノール, *p*-シメン, 1,8-シネオール, ノナノール, シトロネラール, ボルネオール, デカナール, ネラール, ゲラニオール, ゲラニアル, 酢酸ボルニル,  $\beta$ -ピサボレン(以上, 和光純薬), メチルオキシド, メチル*n*-ペンチルケトン,  $\alpha$ -テルピネン, DL-リモネン, メチル*n*-ヘプチルケトン, リナロール,  $\alpha$ -テルピネオール, メチル*n*-ノニルケトン, 酢酸ゲラニル(以上, ナカライテスク),  $\alpha$ -ピネン, カンフェン, ミルセン,  $\beta$ -ピネン, リモネン,  $\gamma$ -テルピネン, テルピノレン, ネロール, ネロリドール(以上, 東京化成工業)であった。

## III. 結果と考察

### 1. ショウガ香気成分のコールドプレスオイル法による抽出の検討

ユズは、果皮から直接精油を得て、分離することがわかった(写真1)。しかし、ショウガ搾汁では、放置しても懸濁状態で分離せず精油を直接得ることができなかった。そこで、*n*-ヘキサンを加えて遠心分離したところ精油が得られた(写真1)。そこで、他の有機溶媒では収量がどのように変化するかを明らかにするため、ジエチルエーテル、クロロホ

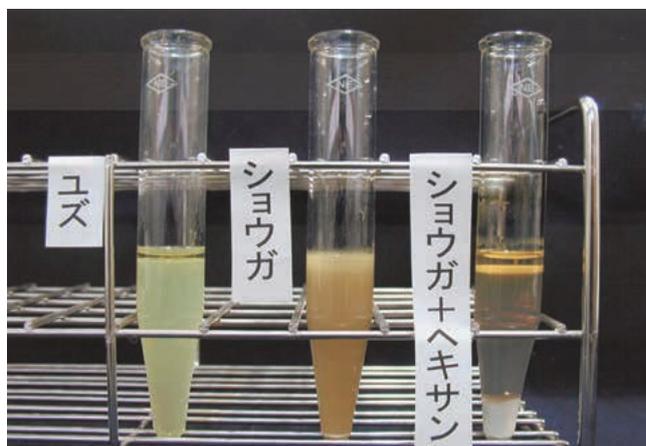


図1 コールドプレス法による精油分離状態の比較

## ヘキサナーコールドプレスオイル法によるショウガ香气成分の比較

ルムを同様に添加し、その収率を比較した(表1)。*n*-ヘキサンの収率が有意に最も高く、次いで、ジエチルエーテル、クロロホルムの順であった。*n*-ヘキサンは、これらの溶媒の中で最も安全性が高く、操作が容易であることから、以後の実験では*n*-ヘキサンを用いることとした。

表1 抽出溶媒による精油回収率の比較

抽出溶媒	収量 (mg)	収率 (%) *
<i>n</i> -ヘキサン	19.4±0.38	0.20±0.020 <sup>a</sup>
ジエチルエーテル	12.1±0.00	0.13±0.003 <sup>b</sup>
クロロホルム	6.5±0.00	0.07±0.004 <sup>c</sup>

\*生ショウガ重量に対する収率

異なるアルファベット間に5%の危険率で有意差あり

## 2. ヘキサナーコールドプレスオイル法によるショウガ香气成分の同定

ショウガの揮発成分については多くの報告があり、その成分は200以上にのぼる。AEDA法(成分の香り貢献度測定法)による検索により、重要香气成分としてリナロール、ゲラニオール、ゲラニアル、ボルネオール、イソボルネオール、ネラール、1,8-シネオールがあげられている<sup>11)</sup>。また、主な揮発性成分としてミルセン、 $\alpha$ -フェランドレン、 $\beta$ -フェランドレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、リモネン、 $\beta$ -セスキフェランドレン、 $\beta$ -エレメン、 $\beta$ -ピサボレン、ジンギベレン、アロククメン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、カンフェ

ン、サビネン、3-カレン、 $\beta$ -カリオフィレン、 $\alpha$ -コパエン、1-イソプロピル-4-メチルベンゼン、2-ヘプタノール、シトロネロール、ゲラニオール、リナロール、ネロリドール、 $\alpha$ -テルピネオール、テルピネン-4-オール、 $\beta$ -セスキフェランドロール、エレモール、ボルネオール、イソボルネオール、 $\beta$ -オイデスモール、ネロール、ヘキサナール、シトロネラール、ゲラニアル、ネラール、2-ウンデカノン、カンファー、酢酸シトロネリル、酢酸ゲラニル、酢酸ボルニル、1,8-シネオール、6-ジンゲロール、8-ジンゲロール、10-ジンゲロール、ショウガオール、クメン、シメン、 $\alpha$ -ファルネッセン、 $\gamma$ -セリネン、ジンギバロール、ノナナール、デカナール、メチル*n*-ヘプチルケトン、テルピノレンの存在が報告されている<sup>11-15)</sup>。ただし、これらはいずれも水蒸気蒸留法により得られた精油によるものである。

今回用いた33種の標準化合物のリテンションタイムとショウガ抽出液から調製した精油から得られたクロマトグラムのリテンションタイムから、クメン、 $\alpha$ -ピネン、カンフェン、ミルセン、 $\beta$ -ピネン、 $\alpha$ -テルピネン、1,8-シネオール、リモネン、 $\gamma$ -テルピネン、メチル*n*-ヘプチルケトン、テルピノレン、リナロール、シトロネラール、ボルネオール、デカナール、ネロール、ネラール、ゲラニオール、ゲラニアル、酢酸ボルニル、酢酸ゲラニル、ジンギベレン、 $\alpha$ -ファルネッセン、 $\beta$ -ピ

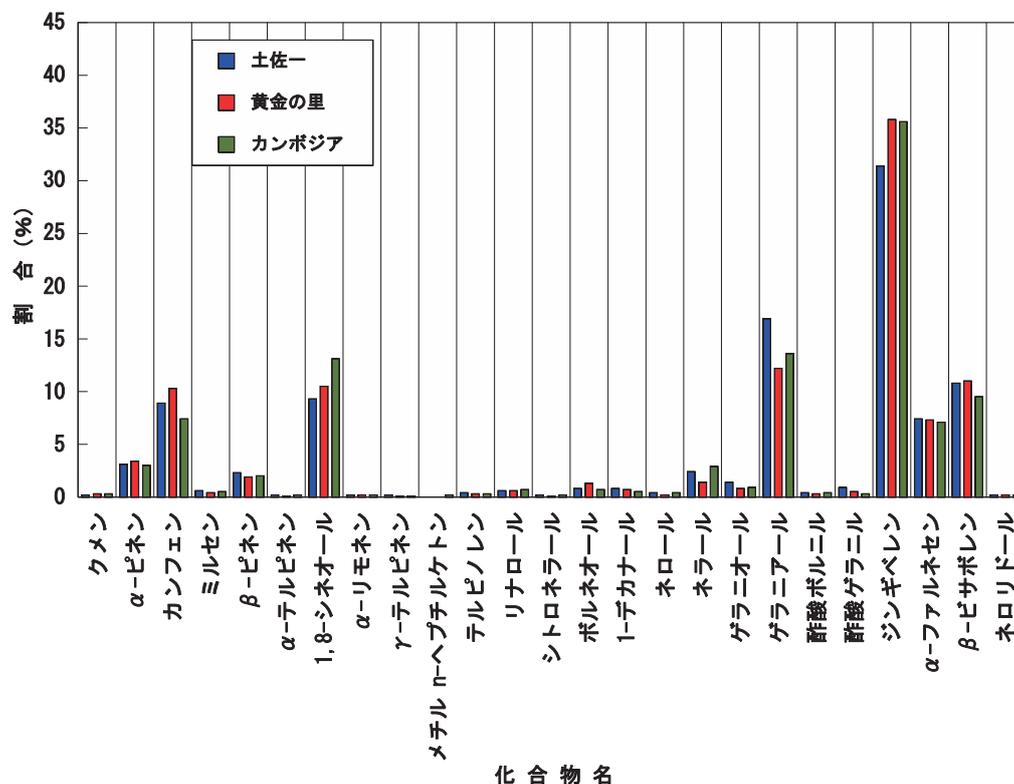


図2 貯蔵ショウガの香气成分割合の品種によるちがい

サボレン、ネロリドールの25種類の成分が同定された。

そこで、同定できた成分のみのクロマトグラムの面積を100%として各品種の貯蔵ショウガ精油成分を比較した(図2)。いずれの品種のショウガもカンフェン、1,8-シネオール、ゲラニール、ジンギベレン、 $\alpha$ -ファルネセン、 $\beta$ -ピサボレンを主要成分とし、このうちジンギベレンの割合が最も高く、次いでゲラニールであった。その他の成分の割合は、わずかであった。「土佐一」は、「黄金の里」、「カンボジア」と比べてゲラニールの割合が高く、ジンギベレンの割合が低かった。「黄金の里」は、「土佐一」、「カンボジア」と比べ、カンフェン、ボルネオールの割合が高かった。また、「カンボジア」からは、「土佐一」と「黄金の里」の2品種では検出できなかったメチル*n*-ヘプチルケトンが検出された。

西山ら<sup>16)</sup>は、コールドプレス法での香り成分は「ジンギベレン」であったとしており、本報告でも同様の結果であった。また、今回用いた「黄金の里」を除く「土佐一」と「カンボジア」の2品種の香り成分に関する報告は今までになく、初めてのものである。ショウガは品種の分化が明確ではなく、産地において通称名で分けられているが、香り成分の割合に若干の差が認められたことから、品種を分類する指標にする可能性も示唆され、今後さらに詳しく検討する必要

があると考えられる。

図3に新ショウガの香り成分の割合を示した。新ショウガは貯蔵ショウガと比べ、ジンギベレン、酢酸ゲラニルが比較的高比率であり、特に「黄金の里」、「カンボジア」で顕著に見られた。また、ネラール、ゲラニールが低い割合であった。

本報告とは品種が異なるが、阪村ら<sup>17)</sup>によると新ショウガの香り成分では、貯蔵ショウガと比べ、ゲラニール、酢酸ゲラニルの割合が高く、ネラールとゲラニールが低いとしており、比率は阪村らの報告より低い、ほぼ同様の傾向であった。

これらの結果から、ヘキサナーコールドプレスオイル法は水蒸気蒸留法よりも簡便に精油成分の抽出ができる有効な方法であることが明らかとなった。

### 謝 辞

ショウガの提供をいただいた株式会社サカタの各位に深謝する。

### 利益相反

本研究における利益相反はない。

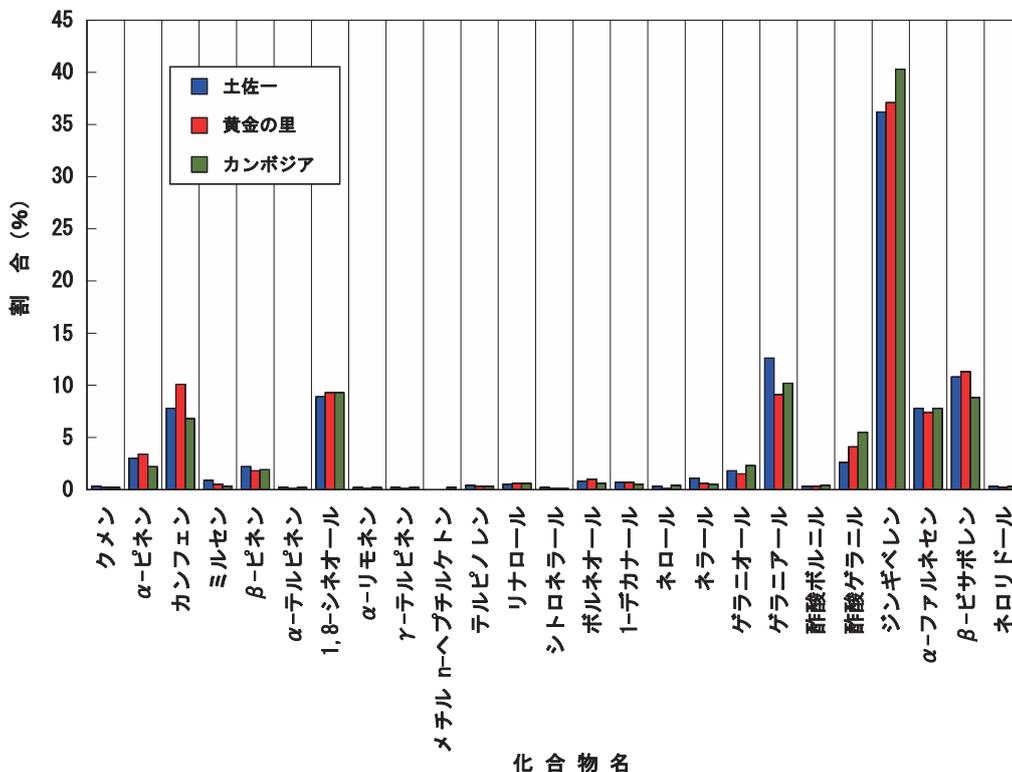


図3 新ショウガの香り成分割合の品種によるちがい

## 文 献

- 1) 日本香料協会：『香りの総合事典』，朝倉書店，152，(1998)
- 2) 荒井綜一，小林彰夫，矢島泉，川崎通昭：『最新香料の事典』，96，(2000)，朝倉書店，東京
- 3) 日本香料協会：『香りの総合事典』，6，(1998)，朝倉書店，東京
- 4) 荒井綜一，小林彰夫，矢島泉，川崎通昭：『最新香料の事典』，252，(2000)朝倉書店，東京
- 5) 沢田正徳，山田哲也：搾油方法の異なるレモン油の分析と飲料への利用，日本食品科学工学会誌，44，243-247 (1997)
- 6) 和田浩二，シークワサー (*Citrus depressa* Hayata) ～機能性と香り，生物試料分析，40 (5) 4，271-278 (2017)
- 7) 広井満，高岡大輔：伊予柑果皮油の研究，日本化学会誌，1973 (7)，1339-1344 (1973)
- 8) 河村フジ子，岡田 真美：ラードの水煮におけるショウガの抗酸化力について (第1報)，家政誌，43，31-35 (1992)
- 9) 河村フジ子，二見文：ショウガの品種・品質が脂質酸化防止効果に及ぼす影響，東京家政大学研究紀要 33，31-34 (1993)
- 10) 高橋京子：ラード中で加熱したショウガの減圧水蒸気蒸留法による香気分析，日本女子大学紀要，家政学部，61，1-6 (2014)
- 11) 荒井綜一，小林彰夫，矢島泉，川崎通昭：最新香料の事典，274，(2000)，朝倉書店，東京
- 12) 日本香料協会：『香りの総合事典』，153，(1998)，朝倉書店，東京
- 13) 梶田武俊，小田求，加田静子，高木節子，橋本慶子：調理のための食品学辞典，201，(1994)，朝倉書店，東京
- 14) 森雅央：新編 日本食品事典，359，(1982)，医歯薬出版，東京
- 15) 小林彰夫，肅藤洋：天然食品・薬品・香粧品の事典，200-201，(1999)，朝倉書店，東京
- 16) 西山明宏，西川和孝，後藤昌弘，生野世方子，澤蘭，坂田悟郎，山中博之，前田英雄：ヘキサナーコールドプレスオイル法による四倍体および二倍体ショウガの香気成分の比較 園芸学会雑誌，別冊，園芸学会大会研究発表 71 (別冊1)，197 (2002)
- 17) 阪村俊貴子，林修一：ショウガ根茎の精油成分，日本農芸化学会誌，52，207-211，(1978)