

貯蔵温度がレモングラス水中の成分と匂いに及ぼす影響 The Effect of Storage Temperature on Components and Scent of Lemongrass Herbal Water

小木曾加奈¹ Kana Kogiso 川上 晃² Akira Kawakami
古田一匡³ Kazumasa Furuta 牛越静子¹ Shizuko Ushikoshi
茅原 紘⁴ Hiroshi Kayahara

Abstract: Herbal water, a kind of sweet scented distilled water, is prepared as a by-product in the process of the steam distillation of herbs. We have reported Tyrosinase and Collagenase inhibitory activities of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) herbal water. In this report, components of lemongrass herbal water were analyzed by HPLC and heated and unheated samples in 5 days were evaluated for the sensory test. The results of sensory test and the volume of the lemongrass components assessed trends in the scent of lemongrass herbal water.

As a result, only component of lemongrass herbal water is citral, which is the mixture of geometric isomer, neral (*cis*) and geranial (*trans*). As the storage temperature increased, the volume of citral and the sweet scent decreased significantly. The sweet scent of lemongrass herbal water was concentration dependency. In high-concentration of citral, the samples of 5 and 25 °C had fresh scent of lemon. In contrast, the samples of 30 and 40 °C had strong odor like sour in low-concentration and no sweet scent. The sample of 50 °C had the smell like fermented water and the volume of neral effected odor of their samples.

Key words: lemongrass, herbal water, scent, citral

I、はじめに

レモングラス (*Cymbopogon citratus*) はイネ科に属する草本類で、葉と茎に非常にあまいレモン様の芳香を有する香草 (ハーブ) の一種である¹⁾。

東南アジアの料理によく使われ、特にタイのトム・ヤム・クンには欠かせない。また料理のスパイスだけでなく水蒸気蒸留を経て得られたオイル (精油) はキャンディーなどの菓子やジュース、また入浴剤や化粧水にも香料として利用されるごく一般的なハーブである²⁾。

一方、水蒸気蒸留によってハーブから精油が抽出される際、副産物的に得られる芳香蒸留水は低沸点

の水溶性有機物質が溶け込んでいるにもかかわらず³⁾、科学的根拠の薄さから大部分が廃棄されている現状がある。

筆者らはこれまでレモングラスを水蒸気蒸留した際の芳香蒸留水 (以下、レモングラス水と略記) を用いて美白に関係するチロシナーゼ阻害能や美肌に関与するコラゲナーゼ阻害能があることを原液濃度で確認し、またフェノール性成分量を測定したところ 90mg/L であったことを報告している⁴⁾。

今回は、レモングラス水の成分分析と貯蔵温度における成分量の変化及び、成分量の変化が官能に及ぼす影響について検討を行った。

II、試料及び方法

1、レモングラス水の調整方法

レモングラスはタカノ株式会社 (長野県宮田村) において採取した。利用推奨部位⁵⁾ 1kg を通風乾燥し、水分含量 5Wt%以下にした。この乾燥ハーブ 300g を常圧下で水蒸気蒸留し、得られた 1.5L の滯留水を室温 2 時間静置し、上層の精油成分を分離さ

所属

- 1、Nagano Prefectural College, 8-49-7 Miwa, Nagano 380-8525, Japan
- 2、Takano Co., Ltd., 137 Miyada-mura, Kamiina-gun, Nagano 399-4301, Japan
- 3、Fujitsu Co., Ltd., 1-9-3 Nakase, Mihama-ku, Chiba 261-8588, Japan
- 4、Changchun University of Traditional Chinese Medicine, 39 Gong Nong Road, Changchun, Jilin 130021, China

せレモングラス水 1L を採取した。

2、温度処理方法

熟成が確認できる最短期間である 5 日間に設定⁴⁾ し、5 度、25 度、30 度、40 度、50 度の温度条件で処理を行った。5 度は冷蔵保存であり、また、化粧品を含めたトイレタリー製品は室内で置かれることが多いため、室温として 25 度を設定した。各種試料は紫外線の影響を避けるため全て暗所で密封処理した。

3、成分分析 (HPLC 分析条件)

各処理を行ったサンプルは、希釈せず原液のままフィルターに掛け 24 時間以内に HPLC 分析を行った。以下に HPLC 分析条件を示す。

Instruments: Liquid Chromatography LC-10AS, System Controller CMB-10A, Auto Injector SIL-10A and Fraction Collector FRC-10A (SHIMADZU Co., Tokyo)

Column: TOSOH ODS120A(150×4.6mm)

Solvent: 70% Methanol/Water

Flow rate : 1.0ml/min

Inject volume : 10 μl

Absorbance: 254nm

Column Temperature : 40°C

4、官能試験方法

各処理を行ったサンプルに対し、24 時間以内に盲検下にて官能試験を行った。官能試験方法はよく訓練された 20 名(21 歳~30 歳男女混合、男性 n=7、女性 n=14 名)のパネラーにより行った。抽象的用語項目⁶⁾、(これは「香りの質」を表す言葉である)の記したシートにサンプルに対し、匂いを感じた全ての用語をチェックするという、匂いの質の評価 (SD 法)^{7, 8)} をアレンジした方法で行った。

(1) 抽象的用語項目には用語ごとにスコア〔用途に

適している香り (正の整数) ~ 適さない香り (負の整数)〕 (表 1) が独自に設定してあり、そこからレモングラス水の用語項目に対する官能的歓迎

表 1 抽象的用語項目に基づき設定した香りの項目⁶⁾とスコア⁴⁾

項目	匂い用語	イメージ	スコア
A	価値のある	広がりのある 芳香性 穏やかな 甘い	4
B	ボディ	重い 深みのある 暖かい 日向臭 水の匂い	3
C	焦げ臭・乾燥	乾いた 焦げた匂い アーモンド様の	-1
D	価値のない	暗い カビ臭 特徴のない 湿っぽい 青臭い	-4
E	生臭い	生臭い	-3
F	悪臭	むかつくような 腐敗臭 温泉臭 発酵臭	-5
G	力量感のある	パンチ ツンツンする 薬品臭 金属臭 アルコール様の ハッカ様の	-2
H	活動的な	生き生きした すっぱい 冷たい	2
I	スパイス	ニンニク様の スパイシー	1
J	フレッシュ	さわやかな 花様の 果実様の 柑橘様の	5
K	乳・油脂系	バター様の ミルク臭 バニラ様の 脂臭い チーズ臭	0
L	獣肉	血の匂い 肉様の	0

指数 (DFI: Desirable fragrant index) ⁴⁾ を算出した。表1の抽象的用語項目は、食品の匂い評価と匂い用語のキャラクターゼーション⁶⁾から参照したもので、クラスター解析によりそれぞれの匂い用語が独立していることが既に認められている。計算方法は以下のようなものである。DFI値は数字が大きければ良い香りを示し、マイナスの場合はマイナスの絶対値が大きいほど香りが悪いことを示している。

DFIの算出方法は以下のようなものである。

$$\text{DFI} = \text{チェック数} \times 100 (\%) \times \text{スコア} / \text{人数}$$

例：レモングラス水 (5°C処理) の用語項目ごとのDFIを算出するには、「用語項目A」の場合、 $\text{DFI} = 15 (\text{チェックした人数}) \times 100 (\%) \times 4 (\text{スコア}) / 20 (\text{人数}) = 300$ となる。

(2) また温度ごとに各用語項目から算出されたDFIの総和 (すなわち用語項目A-LにおけるDFIの総和を指す) を官能的改善指数FII (Fragrant improving index)として算出した。DFIと同様数字が大きければ良い香りを示し、マイナスの場合はマイナスの絶対値が大きいほど香りが悪いことを示している。これはサンプル自身の「芳香性」を示している。

5、統計手法

- (1) 各温度条件で得られた成分量の変化と、官能試験から得られたFIIとの関係を求めるため、回帰分析を行った。
- (2) 各温度条件で得られた成分量の変化と、官能試験から得られたDFIとの関係を求めるため、回帰分析を行った。
- (3) 各用語項目を独立変数とし、DFIという匂いのスコアから主成分を抽出する検討を行った。多変数の主成分分析^{9,10)}は、統計解析ソフト

Think STAT多変量解析 for Excelを用いた。独立変数は用語項目数A~Jまでの個数10として計算を行った。解析した変数のサイズは10列×5行で温度パラメータを行に、A~Jの各用語項目を独立変数の10列として扱った。その際、欠測値はなかった。解析方法は相関行列に基づく方法で、データの収束精度は 10^{-6} 、反復回数は99回で行った。得られた累積比率が80%までを超えたところまでの主成分を情報の吸収量とした。

III、結果

1、成分分析結果

HPLC分析の結果を以下に示す。(図1)レモングラス水にはメインピークが2つ検出された。保持時間5.8分と6.6分に検出された2成分は標準サンプルとの比較からシトラールであると同定できた。

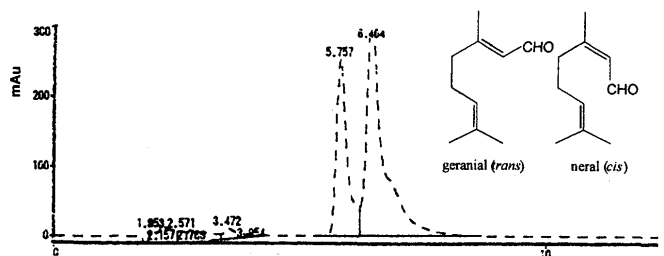


図1 レモングラス水 (40°C) の HPLC チャートとシトラールの構造

シトラールはゲラニールとネラールの幾何異性体の混合物であり、ネラールは5.8分、ゲラニールは6.6分であった。HPLCにおいて様々な検討を行ったが、シトラール以外にはピークは検出されなかった。温度処理したレモングラス水中のネラール、ゲラニール量とシトラール総量を示す。(図2)シトラール総量、ゲラニール、ネラールは全て一次の回帰式(それぞれ $R^2 = 0.93, 0.92, 0.94$)で示された。温度を上げることによってシトラール総量は減少し、またゲラニール、ネラールも減少した。図

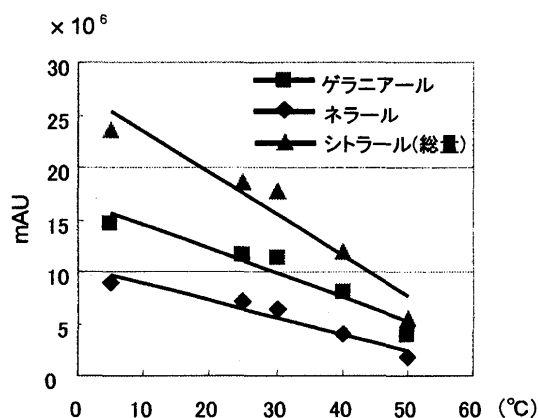


図2 温度におけるレモングラス水中の各成分量

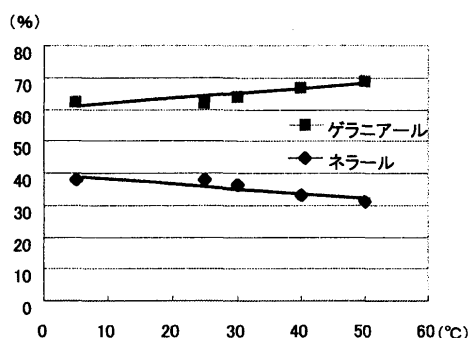


図3 各温度におけるネラールとゲラニアル量の成分比率

3にネラールとゲラニアル成分比を示す。シトラール総量、すなわち全体の成分量が減少していく中で、ネラールの割合はより少なくなり、ゲラニアルの割合は全体量の中の比率としては増加していた。ネラールとゲラニアルの成分比は5°Cの状態では37(ネラール) : 63(ゲラニアル)であったが、温度が高くなるとゲラニアルの比率が徐々に高くな

り、50°Cでは31(ネラール) : 69(ゲラニアル)となっていた。それぞれの成分比率はゲラニアル、ネラールは一次式(共に $R^2=0.79$)で表される傾向があった。レモングラス精油中のゲラニアル比率は80-90%であることから¹¹⁾、水中では精油よりもネラールの割合がかなり多いことが認められた。

2、官能試験結果

温度処理したレモングラス水のDFIとネラール、ゲラニアル各成分量を示す。(表2)なお、用語項目KとLについてチェック数は0であったため、その後の統計解析を行うのにKとLの項目を外して検討した。5°Cで保存したものをコントロールとして見ると、用語項目A、H、Jが数値的に高く、またチェック数が多かった。30°C、40°Cで保存することで、用語項目DやGの香りを有するようになった。50°CではDFIが数値的に平均化されていて熟成した感じの香りを表していた。

(1) まず各サンプルのDFIの総和からFIIを算出し、グラフ化した。(図4)

FIIは一次式($R^2=0.93$)に回帰しており、温度が上昇するにつれて匂いが劣化していることを認めた。

(2) DFIを個別に検討すると、用語項目A、F、Jは温度が上がると減少するが、用語項目BやIは逆に温度が上昇すると、数値も上昇した。また30-40°C付近で最も減少するか増大するものが存在した。

表2 各サンプルにおける成分量とDFI

	温度	ネラール量 (mAu)	ゲラニアル量 (mAu)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	5	8953379	14668188	300	45	0	-80	-15	0	-40	120	10	350
2	25	7090306	11574844	171	21	0	-85	-64	-35	-28	85	7	357
3	30	6434745	11301368	180	30	-5	-160	-30	-25	-80	120	10	175
4	40	3992123	8018687	160	105	0	-220	-60	-100	-70	90	10	175
5	50	1739545	3831068	80	105	0	-120	-15	-125	-70	60	15	150

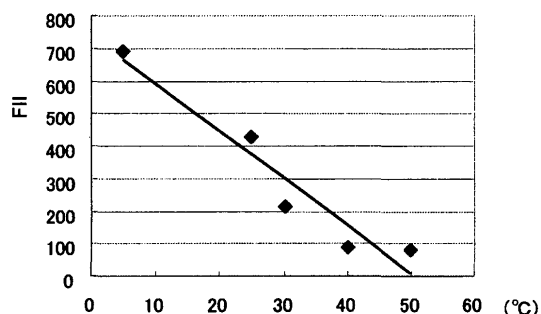


図4 温度毎のレモンガラス水 FII の変化

3、統計結果

(1) 各成分の量と FII を回帰分析した結果、シトラールと FII の相関係数は 0.77 であった。また、ゲラニアル、ネラールとの相関係数はそれぞれ 0.92、0.81 であった。FII は成分量に相関があると認められた。

(2) 各温度条件で得られた成分量の変化と DFI との回帰分析から相関を求めた。(表 3)

ネラールとゲラニアルの成分は 5%水準で正の相関が見られた。一方、各成分の量と匂い用語項目を 5%水準で検討したところ、ネラール、ゲラニアル共に用語項目 A と F に正の相関があっ

た。また、10%水準で検討したところ、ゲラニアルのみでは用語項目 A と F、H に正の相関が見られた。ネラールのみではゲラニアルと同様、用語項目 A と F、H に正の相関が見られたが、用語項目 J にも正の相関があり、用語項目 B には負の相関を示していた。

(3) 用語項目ごとの DFI を主成分分析した。標準化データ、固有値・固有ベクトル、主成分の係数、主成分得点表を以下に示す。(表 4)

またそれを変量プロット化した。(図 5)

全情報量は 50 であり、主成分の情報吸収量における累積比率は第 3 主成分までで 0.92 であり、これにより意味のある主成分は第 3 主成分までであった。主成分分析の結果、主成分 1 は正の相関として用語項目 A、F、J、また負の相関として B、I があつた。主成分 2 に関し顕著な相関だったのは用語項目 H、C、G であつた。一方、これらの項目は 30-40°C 付近で最も減少するか増大していた。主成分 3 に関し顕著な相関だったのは、用語項目 E、D、I であつた。また 50°C 付近の温度に関して最大または最小になっていた。

表 3 温度と成分ごとの相関

	温度	ネラール	ゲラニアル	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
温度	—	-0.97**	-0.96**	-0.96**	0.69	0.00	-0.55	-0.13	-0.93**	-0.64	-0.77	0.59	-0.83*
ネラール	—	—	1.00**	0.91**	-0.83*	-0.16	0.48	-0.03	0.98**	0.61	0.82*	-0.74	0.81*
ゲラニアル	—	—	—	0.93**	-0.80	-0.19	0.40	-0.05	0.97**	0.55	0.86*	-0.75	0.77

* p<0.1, ** p<0.05

表4 各変数の相関と主成分の得点表

標準化データ表

No.	温度	ネラール	グラニール	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	5	8953379	14668188	1.73	-0.44	0.90	1.02	1.02	1.20	0.88	1.10	-0.16	1.18
2	25	7090306	11574844	-0.10	-1.10	0.90	0.92	-1.28	0.48	1.48	-0.44	-1.32	1.28
3	30	6434745	11301368	0.03	-0.85	-2.00	-0.52	0.32	0.88	-1.12	1.10	-0.16	-0.72
4	40	3992123	8018687	-0.26	1.20	0.90	-1.67	-1.09	-0.91	-0.82	-0.22	-0.16	-0.72
5	50	1739545	3831068	-1.39	1.20	0.90	0.25	1.02	-1.43	-0.82	-1.53	1.79	-0.99

相関行列

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
A	1.00	-0.53	-0.01	0.35	0.15	0.86	0.47	0.83	-0.52	0.69
B	-0.53	1.00	0.43	-0.54	0.12	-0.88	-0.51	-0.61	0.72	-0.67
C	-0.01	0.43	1.00	0.28	-0.16	-0.34	0.56	-0.55	0.08	0.36
D	0.35	-0.54	0.28	1.00	0.35	0.49	0.74	0.03	-0.12	0.74
E	0.15	0.12	-0.16	0.35	1.00	0.07	-0.28	0.14	0.69	-0.17
F	0.86	-0.88	-0.34	0.49	0.07	1.00	0.49	0.85	-0.65	0.72
G	0.47	-0.51	0.56	0.74	-0.28	0.49	1.00	0.04	-0.59	0.96
H	0.83	-0.61	-0.55	0.03	0.14	0.85	0.04	1.00	-0.49	0.33
I	-0.52	0.72	0.08	-0.12	0.69	-0.66	-0.59	-0.49	1.00	-0.86
J	0.69	-0.67	0.36	0.74	-0.17	0.72	0.96	0.33	-0.86	1.00

主成分の情報収量

全情報量	50			
	第1	第2	第3	第4
固有値	5.13	2.37	1.70	0.80
情報収量	25.63	11.87	8.48	4.01
比率	0.51	0.24	0.17	0.08
累積比率	0.51	0.75	0.92	1.00

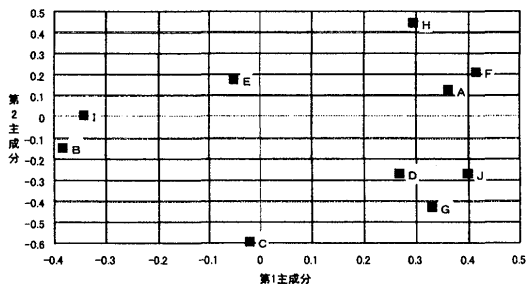
主成分の係数

用語項目	第1	第2	第3	第4
A	0.363	-0.128	0.141	0.559
B	-0.384	-0.149	0.050	0.485
C	-0.022	-0.585	0.055	0.434
D	0.268	-0.271	0.445	-0.391
E	-0.052	0.177	0.733	0.045
F	0.415	0.212	0.077	0.000
G	0.331	-0.430	0.006	-0.030
H	0.294	0.446	0.015	0.325
I	-0.344	0.008	0.482	0.015
J	0.400	-0.272	0.038	0.047

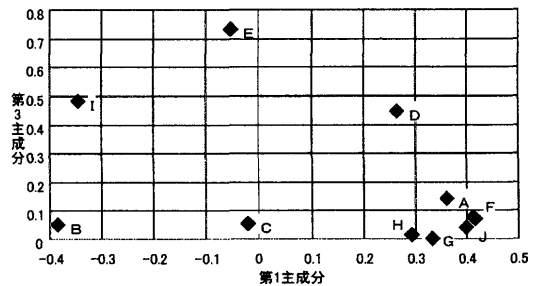
主成分得点表

No.	温度	ネラール	グラニール	第1	第2	第3	第4
1	5	8953379	14668188	2.644	-0.064	1.535	1.000
2	25	7090306	11574844	2.196	-1.708	-1.115	-0.938
3	30	6434745	11301368	0.221	2.826	-0.187	-0.697
4	40	3992123	8018687	-1.836	-0.076	-1.668	1.188
5	50	1739545	3831068	-3.225	-0.979	1.436	-0.532

変数の【第1主成分】と【第2主成分】
($p = 10$)



変数の【第1主成分】と【第3主成分】
($p = 10$)



変数の【第2主成分】と【第3主成分】
($p = 10$)

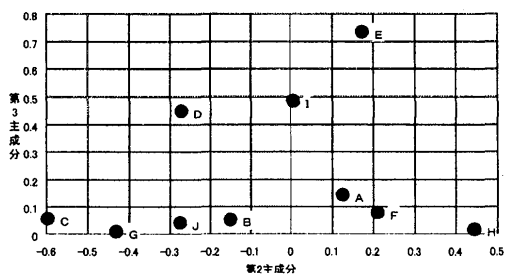


図5 各変数の主成分分析 (変数プロット)

IV、考察

成分分析の結果からレモングラス水の主成分はシトラールであることが確認され、また、官能に大部分関与することが示唆された。レモングラス精油の主成分はレモングラス水と同様、シトラールであるが¹²⁾、それ以外にも、フェルネソール、ミルセン、リモネン、ゲラニオール、ネロール、シトロネロールが存在している²⁾。そのため、これらの成分はレモングラス水の方には移行していないことが認められた。レモングラス水のフェノール性成分量は90mg/Lであった⁴⁾ことからほぼ全てがシトラールであったと考えられる。

FIIとシトラール量の相関、温度とシトラール量の相関関係から、その芳香性はシトラールの量に依存し、温度上昇で失われることが分かった。シトラールは環化して他の成分になり、香りが劣化（オフフレーバー）することが報告されていることから¹³⁾、加熱という熱エネルギーが与えられたことにより、シトラールの環化が進んだものと考えられる。

主成分分析の結果から、主成分1は正の相関として用語項目A、F、J、また負の相関としてB、Iがあり、主成分1はレモングラス水における成分量への相関であると示唆された。A、Jはレモンの芳香を表しており、一方Fは水蒸気蒸留時に経験的に得られる悪臭を示している。これらの用語項目が成分に対し正の相関を示すということは、成分が減少した際にこれらの匂いも減少するということである。しかし、FIIが5℃のとき最も高かったことから、AやJと言った芳香性の匂いでFという悪臭がかなりマスクされていると考えられる。負の相関があったBの用語項目はボディや深みと言いういわゆる熟成を示す。このことは成分が減少した際に、レモングラス水の匂いに深みが増すことを示している。

主成分2に関し顕著な相関だったのは用語項目

H、C、Gであった。これらはいわゆるパンチの効いた匂いの区分である。故に主成分2はレモングラス水において匂いを感じる度合い（ツンツンした匂い強度）への相関であると示唆された。これらの用語項目は表2の数値から30-40℃付近で最も減少するか増大しており、この温度帯で匂いの質が変化していると示唆された。

主成分3に関し顕著な相関性を示したのは、用語項目E、D、Iであった。これらは生臭いとか湿っぽいという暗いイメージの匂いの区分である。故に主成分3はレモングラス水においてエイジングの進んだ度合いへの相関であると示唆された。表2の数値から50℃付近の温度に関して最大または最小になっており、この温度帯で5℃のときや30-40℃のときは匂いの質がさらに変化していると示唆された。

5℃で保存したレモングラス水はシトラールを多く有していたが、用語項目AやH、Jと言った、いわゆる芳香を表す用語項目を示しており、相対的な匂いとしては、フレッシュなレモン様であった。30℃や40℃で貯蔵することでシトラールの量は半分程度になり、そのようなサンプルは用語項目DやGのような青臭い、ツンとしたパンチの効いた香りを有するようになった。50℃ではシトラール含量が五分の一程度まで減少、用語項目BやIのような落ち着いた香り成分が出てくると同時にE、Dと言ったような発酵系の香りに変化していた。つまり、貯蔵温度が低いときシトラール濃度が高くなり、レモングラス水はレモン様のフレッシュ感を出すのが、貯蔵温度が上昇するにつれ、シトラール濃度が低くなる。シトラール濃度が最初の濃度の半分程度残ることで力強いパンチの効いた匂いを表し、さらに濃度が低いと落ち着いた熟成臭に変化することがわかった。シトラールは幾何異性体であるネラールとゲラニールであるが、温度が上昇するにつれネラールの成分比率が下がっていった。官能はシトラール総

量に濃度依存的であったが、減少すると、この成分比率が熟成臭に影響を及ぼしていると考えられる。これらのことから貯蔵時の温度変化が成分量と匂いを変化させることが示唆された。

以上の実験結果から、レモングラス中の成分量を定量的に分析することにより、レモングラス水の香りを評価できる道が開かれた。

V、まとめ

精油を得る際に副産物的に得られる芳香蒸留水について、一般的なハーブの一つであるレモングラス水の成分分析及び保存時の温度における成分変化と官能について検討を行った。レモングラス水の主成分はシトラールであった。温度が上昇するにつれ、シトラールの量は減少し、芳香性も有意に減少した。シトラールは幾何異性体であるネラールとゲラニアールの混合物であるが、温度が上昇するにつれネラールの成分比率が下がっていった。官能はシトラールに濃度依存的であったが、減少すると成分比率が熟成臭に影響を及ぼしていた。レモングラス水の香りは、貯蔵温度が低いときシトラール濃度が高くなり水にフレッシュ感を出す、濃度が低くなるにつれ力強いパンチの効いた匂いが残り、さらに濃度が低いと落ち着いた熟成の匂いへと変化することがわかった。

引用文献

- 1) デニー・バウン：ハーブ大百科、発行所株式会社誠文堂新光社、東京、p.270 (1997)
- 2) Wanda Seller：アロマセラピーのための84の精油、Fragrance Journal LTD.,東京、p.162-163 (1993)
- 3) 関口英雄：ローズウォーターについて、aromatopia, 28, p.48 (1998)
- 4) 茅原紘、小木曾加奈、川上晃、大庭丈明：ハーブウォーターのエイジング評価、AROMA RESEARCH Vol.1(1),p.44-49 (2000)
- 5) 水野瑞夫：日本薬草全集、田中俊宏編集、新日本法規出版株式会社、東京、(1995)

- 6) 下田満哉、佐々木仁、塚本祐二、土肥由長、亀田弥、箴島豊：食品の匂い評価と匂い用語のキャラクターゼーション、日本食品工業学会誌 36(1), p.26-33(1989)
- 7) 栗岡豊：匂いの応用工学、栗岡豊、外池光雄編集、株式会社朝倉書店、東京、p.5 (1994)
- 8) 外池光雄：匂いの科学、高木貞敬、渋谷達明編集、株式会社朝倉書店、東京、p.208 (1989)
- 9) 長谷川勝也：Excelで楽に学ぶ これならわかる多変量解析、株式会社技術評論社、東京、p.104-179 (2004)
- 10) 相島鐵郎：ケモメトリックスー新しい分析化学一、丸善株式会社、東京、p.72-77 (1992)
- 11) 亀岡弘：ポピュラーサイエンス エッセンシャル オイルの化学、発行所裳華房 (東京)、p.60(1990)
- 12) Wout A. M. Wolken, ; Willem J. V. Van Loo, ; Johannes Tramper and Mariet J. van der Werf : A novel, inducible, citrallyase purified from spores of *Penicillium digitatum* : Eur. J. Biochem. 269, p.5903-5910 (2002)
- 13) Ueno, T.; Masuda, H.; Muranishi, S.; Kiyohara, S.; Sekiguchi, Y.; Ho, C.-T.; Inhibition of the formation of off-odour compounds from citral in an acidic aqueous solution. In *Flavour Research at the Dawn of the Twenty-first Century*; Le Quere, J. L., Etievant, P. X., Eds.; Lavoisier: Cachan, France, p.128-131 (2003)