

## 論文

## 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・ブドウザンショウ)の成分比較研究

坂井至通・中島美幸\*

Study on the comparison analysis of mono-terpenoids among three cultivated Japanese pepper (*Zanthoxylum piperitum* DC.) fruits, as named Takaharasanshou, Asakurazanshou and Budhozanshou.

Yoshimichi SAKAI and Miyuki NAKASHIMA\*

日本におけるサンショウ栽培は、古くから朝倉山椒(アサクラザンショウ)が棘のない優良品種として京都府、兵庫県などで栽培され、最近では、果実が大きく房状に着生する葡萄山椒(ブドウザンショウ)が和歌山県を中心に栽培されている。岐阜県では、飛騨地域の高原川流域で香辛料として高原山椒(タカハラサンショウ)が栽培されてきた。この3種の栽培品種について、テルペン系の主要香気成分リモネン、フェランドレン、シトロネラル、酢酸ゲラニルの含量差を比較し、栽培品種間の特徴を明らかにした。

3種の栽培品種は、それぞれ未熟期、成熟期、完熟期に分けて採取した。完熟期果実を乾燥させ、開裂後の果皮と種子の重量を計測したところ、ブドウザンショウは、実は大きく重い、水分含量も多かった。また、完熟期果皮の精油含量は、3種の栽培品種でほぼ同じであった。3種の栽培品種について未熟期(果実)、成熟期(果実)、完熟期(果皮)のテルペン系香気成分含量を測定した。タカハラサンショウ、アサクラザンショウ、ブドウザンショウはリモネン、フェランドレン、酢酸ゲラニルのテルペン系3成分の含量で特徴付けられ、特にタカハラサンショウは他の栽培品種に比べリモネンに対するフェランドレン含量(P/L比)が高かった。

3種栽培品種の成熟期果実を低温下(-10, 4および37℃)で4週間保存したとき、いずれも37℃では2週間目、4℃でも4週間目にカビが発生した。果実表面は黒く変色し、テルペン系3成分の含量も低下していた。また、完熟期果皮を105℃で加熱すると、およそ30分後からのテルペン系3成分の含量が急に低下した。60℃加熱では、30分から360分後に酢酸ゲラニル以外は徐々に減少したが、他成分は大きな含量変化はなかった。テルペン系成分は揮発性が高く、目干しなどによる採取後の調製による含量変化が懸念されたが、保存や加熱によってもP/L比は著しく変化せず、P/L比でタカハラサンショウと他の2栽培品種との選別が可能であった。

キーワード：タカハラサンショウ、アサクラザンショウ、ブドウザンショウ、香り成分、フェランドレン/リモネン比、ガスクロマトグラフ分析

## I はじめに

サンショウ (*Zanthoxylum piperitum* DC) はミカン科サンショウ属の落葉低木で日本の代表的な香辛料として使われ、北海道から本州、四国、九州の山地に自生している。サンショウの葉や実は、「田楽」、「鰻の蒲焼き」などの香り付けとして、果皮は「七味唐辛子」に利用されている。サンショウの栽培品種は、刺のない朝倉山椒(アサクラザンショウ)が古くから優良品種として京都府、兵庫県、大阪府奈良県などで栽培されており、最近では葡萄山椒(ブドウザンショウ)が和歌山県を中心に栽培されている。(相良, 2005) 岐阜県でも、古くから飛騨地域高原川流域でサンショウ栽培が行われ、江戸時代後期頃の飛騨の産物

を調査した「上宝村史」(上宝村史刊行委員会, 2005) や「斐太後風土記(ひだごぶどき)」(富田, 1873) に、高山市上宝村の3箇村がサンショウの産地(特に今見村)として記載されている。また、江戸時代に飛騨郡代が將軍に今見村産物としてサンショウ(今見山椒)を献上したと記録されている。このため、岐阜県では平成17年に高原川流域で栽培されるサンショウを高原山椒(タカハラサンショウ)として岐阜県の栽培品種として認証した。タカハラサンショウは、他の栽培品種と比べ、実が小ぶりで大変香りが良いことが知られ、かつ長期保存が可能なことから、他地域のサンショウよりも高い評価を受けている。

サンショウの香気成分は、精油中の2~3%とされ、その主成分はジテンペンとモノテルペノイド

\* 現所属：岐阜県可茂農林事務所

などがおよそ半分 (Jiang・Kubota, 2004 ; 飯島ら, 2002), 他に辛味成分の不飽和脂肪酸アミド (Yasudaら, 1982 ; Kashiwadaら, 1997 ; Hashimotoら, 2001) や抗酸化成分のフラボノイド配糖体 (Choら, 2003), ポリフェノール (山崎, 2002) など多種成分が含まれている。

今回, ガスクロマトグラフ分析 (GC分析) によるテルペン系揮発性香气成分の分析とガスクロマトグラフ/マススペクトル分析 (GC/MS分析) による成分同定を実施した。3種の栽培品種について, 採取時期 (未熟期, 成熟期, 完熟期) のテルペン系成分含量およびそれと関連する精油含量を測定した。また, テルペン系成分は揮発性が高いため, 日干しなどによる採取後の調製や, 保存や加熱による含量変化を検討した。果皮中のフェランドレン/リモネン比 (P/L比) を指標に比較したところ, タカハラサンショウが地域固有の栽培品種で, 他の栽培品種とは異なる特徴を持つ品種であることが明らかになった。

## II 方法

### 1. 試料および調製

#### (1) 栽培品種のサンショウ調査木

タカハラサンショウの調査木は, 岐阜県高山市奥飛騨温泉郷地域 (栴尾, 一重ヶ根, 蓼之俣, 田頃家, 今見, 笹島の各地区) および本郷地域 (長倉, 双六, 宮原, 見座の各地区) に各5個体を設定した。アサクラザンショウの調査木は, 武田薬品工業株式会社福知山農場 (京都府福知山市) および京都薬草園 (京都府京都市), 三和町農家 (京都府福知山市三和町) に各5個体を設定した。ブドウザンショウの調査木は, 和歌山県有田郡有田川町清水地域 (粟生, 境川, 遠井の各地区) に各5個体を設定した。(図-1aおよびb)

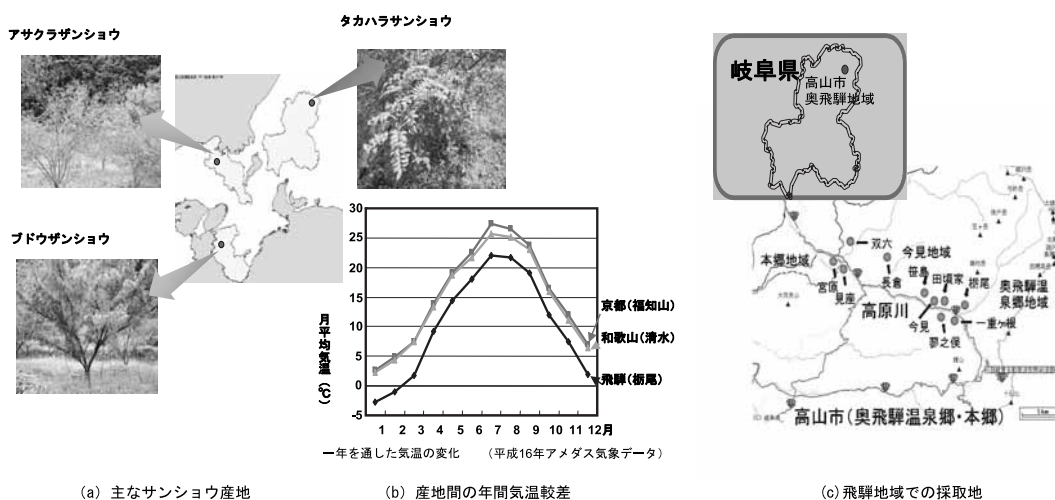


図-1 岐阜県産タカハラサンショウの採取地地域

#### (2) 採取時期 (未熟・成熟・完熟) 別の試料

タカハラサンショウ, アサクラザンショウ, ブドウザンショウそれぞれの栽培地の調査木から, 未熟期 (種子が白く乾燥しても果実が開裂しない6月頃), 成熟期 (種子が黒く乾燥しても果実が開裂しない8月頃), 完熟期 (果皮が赤味かかり種子は黒く, 乾燥により果実が開裂する10月頃) に分けて果実各約500gを採取した。調査木によっては各時期別に収穫できない試料があった。

未熟期の果実は緑黄色で, カミソリで容易に種子と果皮に切り分けることができ, 種子は白いことで未熟期とした。成熟期の果実は緑色で, カミソリで容易に種子と果皮に切り分けることができ, 種子は黒く, また日干しした時に種子が飛び出さない果実とした。完熟期の果実は深緑色で, カミソリで種子と果皮に切り分けなくても, 採取した後の日干しで容易に開裂し種子が飛び出す果実とし, 果皮色が赤みを帯びた果実も含めた。

#### (3) 保存試験用の試料

アサクラザンショウ, ブドウザンショウ, タカハラサンショウの成熟期の果実を乾燥しない状態で約50g取りシャーレに入れ,  $-10, 4, 37^{\circ}\text{C}$  で4週間保存した。

#### (4) 加熱試験用の試料

アサクラザンショウ, ブドウザンショウ, タカハラサンショウの完熟期の果皮約50gをガラス瓶に取り, 加熱 ( $60^{\circ}\text{C}$  と  $105^{\circ}\text{C}$ ) による揮発性成分含量試験に供した。

#### (5) 市場品の試料

岐阜県高山市J Aひだ奥飛騨温泉郷でタカハラサン

シヨウ3検体を、JAひだ本郷で5検体の市場品を入手した。「青山椒」（熟した果実で日干しし種子を除いた果皮：3検体、本郷4、5および奥飛騨温泉郷3）、「にぎり山椒」（熟した果実で日干ししても種のない果実：2検体、本郷3および奥飛騨温泉郷2）、「赤山椒」（完熟して種子が自然に飛び出る頃の果皮：3検体、本郷1、2および奥飛騨温泉郷1）の等級別に区別されていた。アサクラザンシヨウは、JAたじま朝来営農センター（兵庫県養父群朝来市和田山町）で3検体、ブドウザンシヨウは、JAありだ清水営農センター（和歌山県有田群有田川町清水）5検体より入手した。

## 2. 試薬および機器

### (1) 試薬

d-リモネン（99.0%以上）、1,8-シネオール（99.0%以上）、(-)- $\beta$ -シトロネロール（98.0%以上）、(-)-シトロネラル（96.0%以上）、 $\beta$ -カリオフィレン（90%以上）、酢酸リナリル（95.0%以上）、オイゲノール（98.0%以上）、イソイゲノール（異性体混合物、97.0%以上）、ボルネオール（95.0%以上）、テルピネン-4-オール（95.0%以上）、 $\alpha$ -テルピネオール（95.0%以上）、ネロリドール（cis-, trans-混合物、97.0%以上）、ゲラニオール（96.0%以上）は東京化成工業社製試薬特級を用いた。シトラール（cis-, trans-混合物、95%以上）、酢酸ゲラニル（異性体混合物、95%以上）はWako(株)社製試薬特級を用いた。 $\beta$ -ミルセンは日本テルペン化学社からの分与品を用いた。 $\alpha$ -フェランドレン（95.0%以上）はシグマアルドリッチジャパン社製を用いた。高純度メタノール（ナカライテック社、残留農薬（PCB試験用）メタノール濃縮5000；以下メタノール）を抽出用に用いた。

### (2) 機器

GC分析装置は、Hewlett Packard 5580 systemを用い、カラムはHP-INNOWax column（30m×0.25mm、液層厚 0.25  $\mu$ m）を用いた。GC/MS分析装置は、島津GC17A QP5000システムを用い、カラムはHP-INNOWax column（30m×0.25mm、液層厚0.5  $\mu$ m）を用いた。精油定量は、6連式マントルヒータ（大科株式会社製、AF-6型）に精油定量器（キリヤマゲン社製）を取り付けて用いた。電子天秤は、ザルトリウス社製（BP211D-B、d=0.01mg（80g））を用いた。加熱試験は、強制循環式定温恒温器（ISUZU社製、SSR-115）を用い、保存試験は、-10℃冷蔵庫（三菱電機社製、冷蔵庫MBK-900）、4℃冷蔵庫（サンヨー電気社製メディクールMPR-213F）、37℃恒温器

（EYELA社製パーソナルインキュベータSLI-170D）をそれぞれ用いた。

## 3. サンシヨウの保存と加熱

### (1) 自然乾燥による完熟期果皮の重量測定

タカハラサンシヨウ、アサクラサンシヨウ、ブドウザンシヨウそれぞれの調査木5個体から採取した完熟期果実について、室内で自然乾燥（10月頃）させ、開裂後の種子と果皮の重量を測定した。

### (2) 保存温度の効果

タカハラサンシヨウ、アサクラサンシヨウ、ブドウザンシヨウそれぞれの調査木5個体から採取した成熟期果実を、-10、4、37℃に置き、形態（色、香り、開裂、カビなど）の変化を調査した。また、一週間毎に、約0.5gを採取してメタノール抽出し、テルペン系成分含量を測定した。試料は、105℃（6時間）で乾燥し乾燥重量当たりの含量に換算した。

### (3) 加熱による成分変化測定

タカハラサンシヨウ、アサクラザンシヨウ、ブドウザンシヨウそれぞれについて、約50gをガラス瓶に取り、60および105℃で6時間加熱し、10、20、30、60、120、240、360分毎に約0.5gを採取した。GC分析による揮発性成分含量の測定に用いた。成熟期果皮は、105℃（360分）乾燥後重量を用い乾燥重量当たりの含量に換算した。また、別に約10gを秤量瓶に取り、採取時に秤量して加熱による水分減量を測定した。

## 4. 精油定量

精油定量は、各サンシヨウ粉末約30.0gを丸底フラスコ500mlに取り、蒸留水300mlを加えて精油定量器に着け試験を行った。

## 5. 成分分析

### (1) 標準系列液の調製

リモネン、フェランドレン、シトロネラル、酢酸ゲラニルの各約10mgを精密に秤り、メタノールでそれぞれ10mlとした。これらを1/10、1/50、1/100、1/2500にそれぞれメタノールで希釈し標準系列液として用いた。

### (2) 保持時間測定溶液の調製

2.1の各試薬約10mgを精密に秤り、メタノールでそれぞれ10mlとした。これらをメタノールで1/100希釈し保持時間測定溶液とし、GC分析で保持時間を測定した。また、GC/MS分析で各成分のマスペクトル

同定に用いた。

### (3) サンショウ抽出液の調製

タカハラサンショウ、アサクラサンショウ、ブドウザンショウの未熟期、成熟期および完熟期の果実または果皮を乳鉢で潰した後、それぞれ約500mgを秤取り、遠沈管に入れ、メタノール10mLで2回抽出した。抽出後、3500r.p.m.で15分間遠心分離を行い、上清をろ過し、ろ液をメタノールで20mlとした。1/10に希釈しサンショウ抽出液とした。同様に市場品のサンショウ抽出液を調製した。

### (4) ガスクロマトグラフ (GC) 分析条件

GC条件は、キャリアガスとしてHeガス (1.0mL/min)を用いた。カラム温度は 50℃で10min間保持した後、250℃まで 7.5℃/minで昇温し、250℃で10min保持して終了した。スプリット比 9:1。注入口温度200℃とし 水素炎検出器 (FID) で検出した。サンショウ抽出液の各2 $\mu$ lを注入しGC分析した。

### (5) ガスクロマトグラフ/マススペクトル (GC/MS) 分析条件

気化室温度250℃、初期温度100℃、初期保持時間1.0分、7.5℃毎分で20分後に250℃まで昇温した。

キャリアガスにHeガス (62.1kPa) で全流量47.5 (ml/min)、インタフェース温度280℃、スキャンパラメータは走査質量範囲50.00~550.00m/e、検索はライブラリーファイルにNIST12.LIB-20を用いた。

### (6) 含量計算およびフェランドレン/リモネン含量比 (P/L比) 算出方法

リモネン、フェランドレン、シトロネラル、酢酸ゲラニルについて、採取地区毎の調査木について採取時期別の試料および市販試料について含量を測定した。GC分析の標準系列のピーク面積から検量線を作成し算出した。保存試験では成熟果実を用いた時、種子と果皮を分けなかったため、乾燥果実当たり含量 (mg/g(D.Wt果実)) で表した。加熱試験は完熟果実の果皮当たり含量 (mg/g(D.Wt果皮)) で表した。フェランドレン含量は、 $\beta$ -フェランドレン標準品が入手できなかったため、異性体の $\alpha$ -フェランドレンのピーク面積を用いて算出した。

なお、フェランドレン/リモネン含量比 (P/L比) は、次式で計算した。

$$\text{フェランドレン} \cdot \text{リモネン含量比 (P/L比)} = \frac{\text{フェランドレン含量 (mg/g(D.Wt果皮))}}{\text{リモネン含量 (mg/g(D.Wt果皮))}}$$

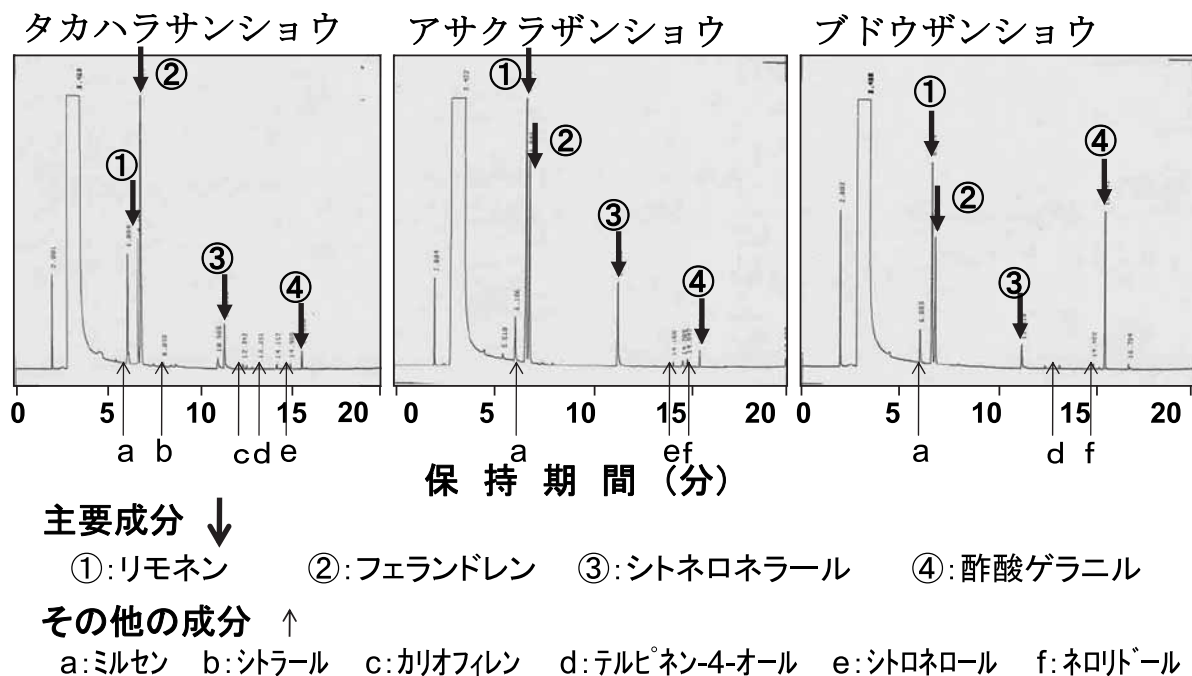


図-2 サンショウ栽培品種別のガスクロマトグラフ

### Ⅲ 結果および考察

#### 1. 完熟期の果皮と種子の重量変化

サンショウの完熟期（9月頃）果実（各n=30）を採取し、室内に放置すると種子が花糸を付けて果皮と別れる。これらを切り分けて自然乾燥し重量変化を測定した。さらに室内で26日間保存し、果皮と種子の重量変化を図-3に示した。

ブドウザンショウは、開裂後直後から26日後でも種子及び果皮重量はほとんど変化無かったのに対し、タカハラサンショウは種子及び果皮も徐々に重量が低下した。ブドウザンショウは成熟から完熟への期間が長く、開裂時には自然に失われる水分が少なく、一方タカハラサンショウは、夏期が冷温で完熟期間が短く（図-1(b)）水分が残ると思われた。アサクラザンショウもブドウザンショウと似た傾向を示した。果実重量は、ブドウザンショウ220mg、アサクラザンショウ135mg、タカハラサンショウ115mgとブドウザンショウが重く大きかった。タカハラサンショウは、他の栽培品種（アサクラザンショウ、ブドウサンショウ）

）に比べ、実が小ぶりで深い緑色をしていた。乾燥後の重量比はブドウザンショウ43%、アサクラザンショウ51%、タカハラサンショウ52.%で、ブドウザンショウは果実は大きい水分含量が高く、乾燥果皮率は3栽培品種（ブドウザンショウ42%、アサクラザンショウ41%、タカハラサンショウ40%）でほぼ同じであった。この結果から、ブドウサンショウがアサクラザンショウやタカハラサンショウより重い果実とされてきたのは、水分含量が多いためと考えられた。アサクラザンショウは、他の栽培品種（タカハラサンショウ、ブドウサンショウ）と比べ、収穫時期は、6月～8月上旬頃で、まだ実が小ぶりで深い緑色の未熟果実である。一方、ブドウザンショウやタカハラサンショウの収穫時期は10月～11月であり、熟した果皮の乾燥粉末（粉山椒）を調味料や香辛料の原料として出荷される。アサクラザンショウは、主に未熟期の果実を実ザンショウとして利用する他、漢方薬原料として完熟期の果実が市場に一部出回る。タカハラサンショウは完熟期の果実や果皮を香辛料原料として利用し、漢方原料としての市場品はほとんど無い。ブドウザン

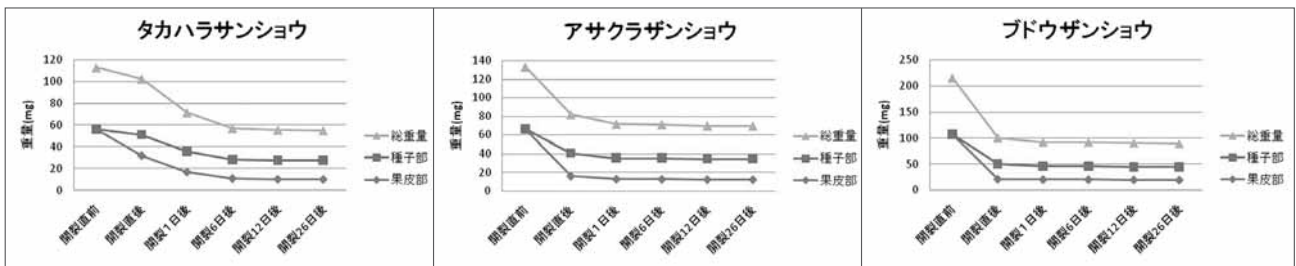


図-3 完熟期の果実（種子及び果皮）重量

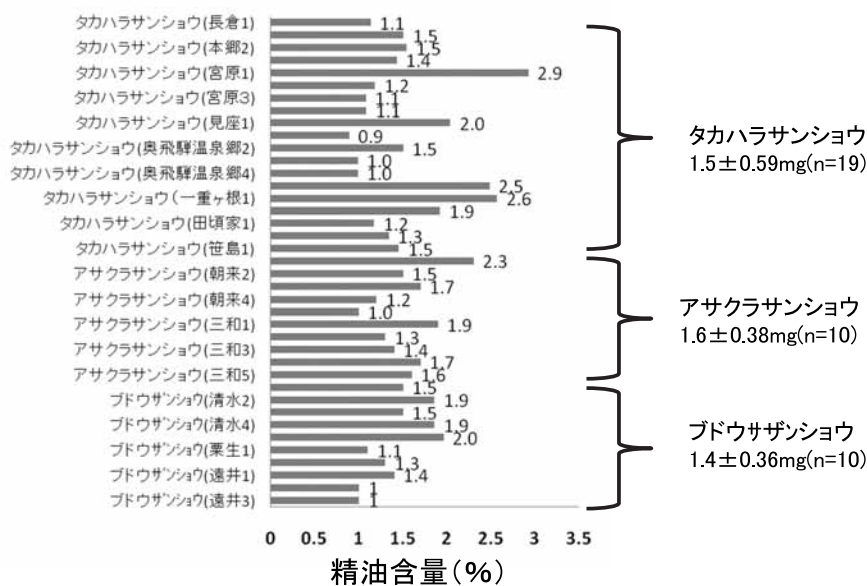


図-4 サンショウ果実の精油含量

シヨウは、漢方薬原料、調味料として利用されなど、栽培品種間でも利用目的が少し異なっている。ブドウザンシヨウは他より大実であるが、その分種子も大きく、重量だけで品質を良否を決めることはできないと思われる。

## 2. 精油含量

日本薬局方（日本公定書協会編，1999）にサンシヨウの精油含量は、「サンシヨウ果皮の粉末30.0gをとり、試験を行うときその量は1.0%以上である」と定められ、精油（揮発性成分を多く含む）には、消炎作用や利尿作用、駆風作用、健胃作用、食欲増進作用（小野，1997，Satohら，2003）などがあるため漢方薬原料として利用される。

3種栽培品種の完熟期果皮について精油含量を測定した結果を図-4に示した。精油含量は、3種の栽培品種ではほぼ同じであった（タカハラサンシヨウ1.5ml，アサクラザンシヨウ1.6ml，ブドウザンシヨウ1.4ml）。精油含量が1.0%を満たさない完熟期の果皮が赤い「赤山椒」1検体（奥飛騨温泉郷1）あった。完熟期の果実を日干しして果皮を選別した「青山椒」の精油含量が高く、3%近い含量を示す個体もあった。「青山椒」は市場においても香りも高いとされ、精油にはテルペン系香気成分の多くが含まれるため漢方薬原料として利用するとき、精油含量は重要な指標となっている。

## 3. 栽培品種間の成分

サンシヨウの香気成分は、精油中の2~3%とされ、その主成分はジテンペンとモノテルペノイドがおよそ半分含まれている。他に、辛味成分として不飽和脂肪酸アミド、動脈硬化予防成分としてフラボノイド配糖体などの多種成分が含まれている。モノテルペノイドは、ミルセン、リモネン、フェランドレン、シトロネロール、シトロネロール、酢酸ゲラニル、ゲラニオールなどが、不飽和脂肪酸アミドは、 $\alpha$ -サンシヨール、 $\gamma$ -サンシヨール、ヒドロキシ- $\alpha$ -サンシヨールなどが分離同定されている。産地の異なるサンシヨウ乾燥果皮の市場品について主要香気成分組成を比較（ヘッドスペース法）した結果、炭化水素で多いのはモノテルペン化合物のd-リモネン、 $\beta$ -フェランドレン、 $\beta$ -ミルセンなどとされ、ブドウザンシヨウにはゲラニオール、ゲラニール、酢酸ゲラニルなどゲラニル関連成分の含量割合が多く、タカハラサンシヨウはゲラニル関連成分がほとんど含まれず、シトロネロール、シトロネロール、酢酸シトロネリルなどシトロネロール関連成分の含量が多いと報告している（長谷川香料技術レポート，2005；飯島ら，2002）。

サンシヨウに含まれるテルペン成分の標準試薬を用いGC分析したところ、保持時間の早い順（RT：Retention Timeは保持時間を示し、単位は分で示す）に、酢酸リナリル（RT=6.5）、 $\beta$ -ミルセン（RT=6.6）、イソオイゲノール（RT=6.8）、シトラール（RT=6.9）、d-リモネン（RT=7.0）、 $\alpha$ -フェランドレン（RT=7.2）、 $\beta$ -シトロネロール（RT=11.3）、ボルネオール（RT=12.4）、シネオール（RT=12.6）、 $\beta$ -カリオフィレン（RT=13.2）、テルピネン-4-オール（RT=13.3）、オイゲノール（RT=14.6）、 $\alpha$ -テルピネオール（RT=14.7）、 $\beta$ -シトロネロール（RT=15.6）、酢酸ゲラニル（RT=16.8）、ネロリドール（RT=19.4）、ゲラニオール（RT=31.1）であった。これらのピークはGC/MS分析し、ライブラリーファイル（NIST12.LIB-20）のマスキロマトグラフと比較し一致率の高い成分をGC/MSで同定できたとした。GC/MS同定の結果、サンシヨウ果皮のメタノール抽出液中に検出されるRT=7.1のピークは、ライブラリーファイル（NIST12.LIB-20）の $\beta$ -フェランドレン（RT=7.1）と一致し、 $\alpha$ -フェランドレン（RT=7.1）とほぼ一致したピークが検出された。しかし、 $\beta$ -フェランドレンの標準品の入手が困難であったため、分子量の等しい $\alpha$ -フェランドレン（シグマアルドリッチジャパン社製の高純度（95.0%以上）を代用した。 $\beta$ -フェランドレンと $\alpha$ -フェランドレンが、同一のピーク面積を与えるか今後の検討が必要である。

3栽培品種の成熟果実のGC分析結果を図-2に示した。d-リモネン（以下リモネン）、 $\beta$ -フェランドレン（GC/MS成分同定、以下フェランドレン）、 $\beta$ -シトロネロール（以下シトロネロール）、酢酸ゲラニルの順に5成分が主要成分として検出された。 $\beta$ -ミルセンは、3種のサンシヨウ果皮に同程度の含量を示すため指標成分から除き、以下リモネン、フェランドレン、シトロネロール、酢酸ゲラニルの4成分を栽培品種間の特徴的成分とした。

タカハラサンシヨウ、アサクラザンシヨウ、ブドウザンシヨウの完熟期果皮のテルペン4成分含量を図-5に示した。タカハラサンシヨウはフェランドレンが他より含量が高く、一方アサクラザンシヨウとブドウザンシヨウではリモネン含量が高かった。同一の調査木から経年（最大3年）分析したところ、含量は年によって異なるが、4成分の含量比パターンは同じであった。

## 4. フェランドレン/リモネン比による栽培品種区別

図-5に示した3栽培品種間の4成分含量を、縦軸に成分含量、横軸に調査木とし、図-6に示した。それ

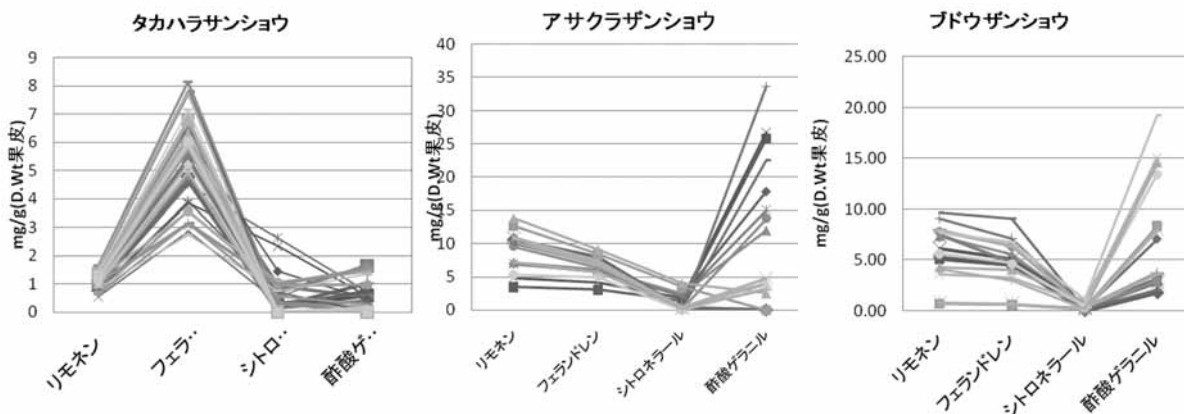


図-5 タカハラサンショウ, アサクラザンショウ, ブドウザンショウのテルペン4成分含量

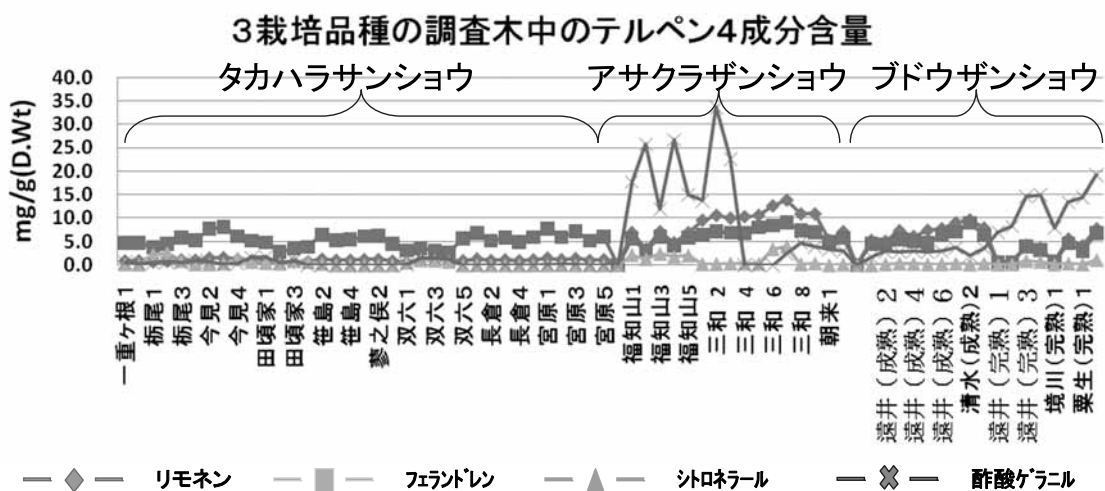


図-6 タカハラサンショウ, アサクラザンショウ, ブドウザンショウ各地区の調査木

それぞれの栽培品種内では、アサクラザンショウとブドウザンショウに、酢酸ゲラニル含量の高い個体が見られた。これら2品種に特異で、タカハラサンショウには酢酸ゲラニル含量の高い個体は見られなかった。しかし、栽培地区の間での違いを特徴付ける成分ではなかった。次に、タカハラサンショウは本郷地域と奥飛騨温泉郷地域に分け、約15個体の調査木についてP/L比を図-7に示した。P/L比は、タカハラサンショウ(本郷地域と奥飛騨温泉郷地域を含む)と他の2栽培品種を区別可能であることを示していた。

そこで、3栽培品種の調査木(各2地域よりそれぞれ5調査木)から未熟期、成熟期、完熟期に試料を採取し成分分析を行った。タカハラサンショウは本郷地域と奥飛騨温泉郷地域を合わせ(n=20)、アサクラザンショウとブドウザンショウを合わせ(n=20)のP/N比(平均値と標準偏差値)を図-8(a)に示した。タカハラサンショウは、未熟期、成熟期、完熟期と果実の成長が進むに従いP/N比の増加傾向が見られ、

未熟期および成熟期ではP/N比にバラツキが見られたが、完熟期ではほとんどバラツキが無くなった。これは、成長に伴いフェランドレンがリモネンより多く蓄積されることを示し、完熟期ではP/N比はほぼ一定になることを示している。また、逆のリモネン/フェランドレン比(L/P比:平均値と標準偏差値)を図-8(b)に示した。アサクラザンショウとブドウザンショウのL/P比では、リモネンがフェランドレン含量より多いことを示し、成熟期、完熟期の比はほとんど変化していなかった。

タカハラサンショウは他の栽培品種とP/L比が2.0のところで、未熟期、成熟期、完熟期と採取期に拘わらず区別可能なことを、また、L/P比では同じように0.5のところで区別できることを示していた。

### 5. 保存および加熱による成分変化

タカハラサンショウ, アサクラザンショウ, ブドウザンショウそれぞれの成熟期果実について、-10, 4,

### 3栽培品種間のP/L比

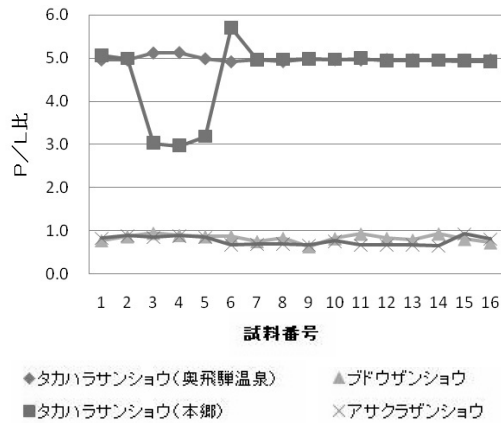


図-7 タカハラサンショウ, アサクラザンショウ, ブドウザンショウのP/N比

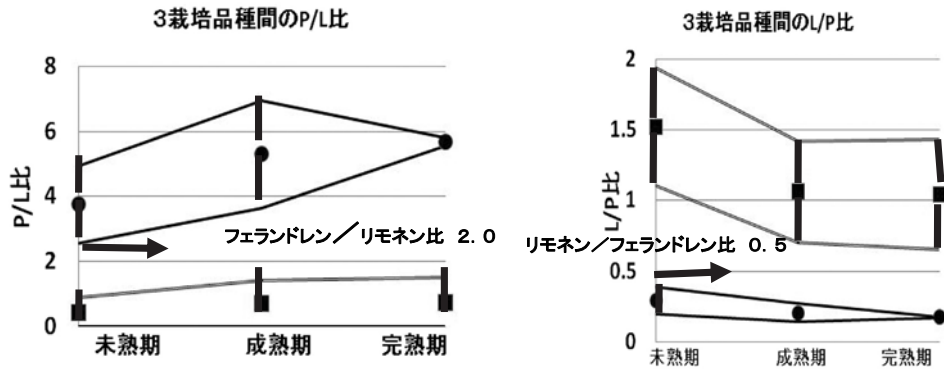


図-8 未熟期・成熟期・完熟期（タカハラサンショウ, アサクラザンショウ）のフェランドレン/リモネン比

37℃に置き、形態（色、香り、開裂、カビなど）の変化を調査した。いずれの成熟果実においても、37℃保存では、2週間程度経過すると果実が赤みを帯び（成熟果実は緑色）、果実が開裂した後もカビが発生した個体があった。さらに4週間を経過すると、果実は黒くなり全ての個体でカビ（白色）が発生した。果実の成分パターンも含量の低下が認められた。4℃保存においても3週間を経過すると成分含量の低下は認めなかったが、果実の色調変化とカビの発生が認められた。このことは、シャーレなど密閉された容器で保存すると、乾燥が妨げられ、品質低下が起こることを示していた。

また、図-9に示した様に、リモネンとフェランドレンを比較すると、アサクラザンショウとブドウザンショウではリモネンが高く、タカハラサンショウでは、フェランドレンが高いことが認められた。4℃で4週間、37℃で2週間の、リモネンとフェランドレン

を比較すると、アサクラザンショウ、ブドウザンショウ、タカハラサンショウの何れも変化が無かった。60℃、105℃加熱におけるGC分析を行い図-10に示した。加熱による成分変化では、タカハラサンショウでは、60℃でリモネン、フェランドレン、シトロネラル、酢酸ゲラニルのそれぞれの含量はほとんど変化がなかったが、105℃では30分後からリモネン、フェランドレンの減少が見られた。ブドウザンショウでは、60℃でも30分後からリモネン、フェランドレンの減少が見られた。105℃では30分後から著しく低下した。105℃でも30分程度は含量変化が無く、60℃では著しく低下しないことから、日干し乾燥での成分損失は少ないと思われる。

これらのことから、果皮採取後の保存（カビが発生する場合を除く）や加熱でアサクラザンショウ、ブドウザンショウ、タカハラサンショウの何れもリモネンとフェランドレン比への影響は無いと考えられた。



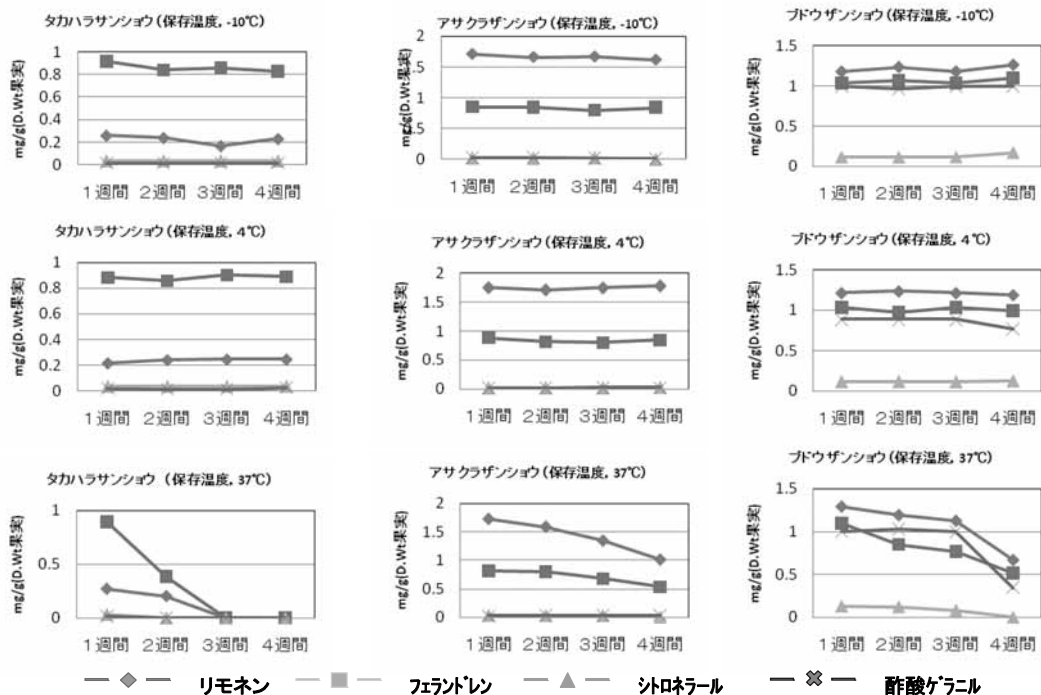


図-9 保存（-10℃，4℃，37℃）におけるモノテルペン成分の変化

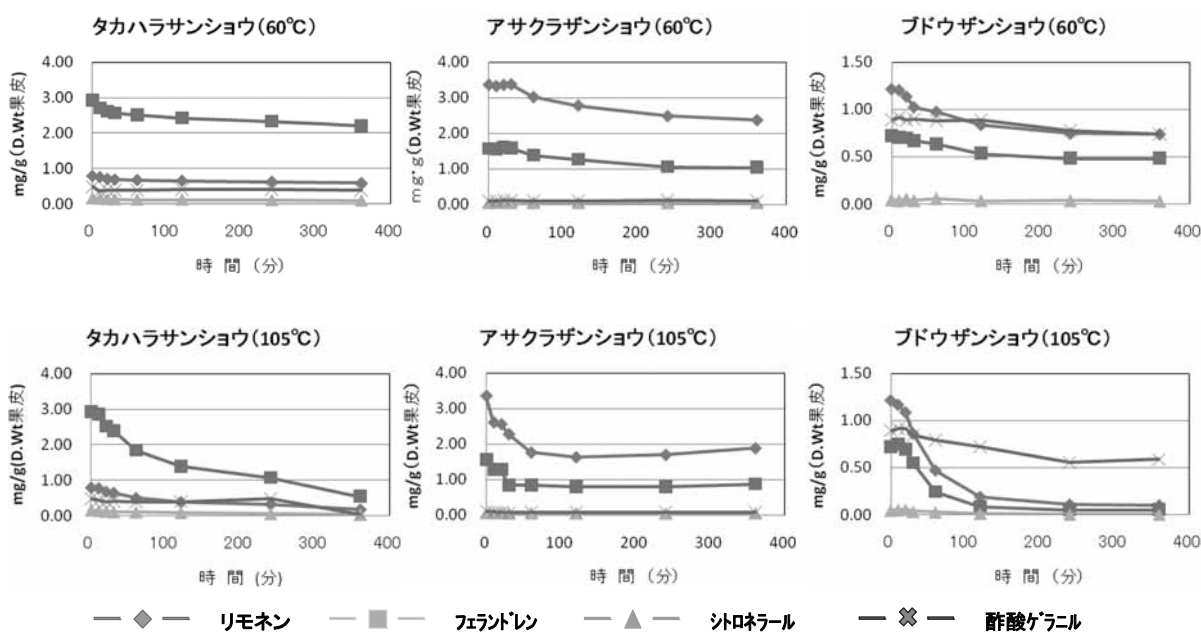


図-10 加熱（60，105℃）におけるテルペン含量変化

#### IV まとめ

岐阜県で古くから栽培されているタカハラサンショウは、香辛料業者との契約栽培が中心で、高原川流域で栽培されてきた。サンショウの品質に大きく影響する香り成分（テルペノイド）のガスクロマトグラフ分析の結果（リモネンとフェランドレンの含量比）は、

他の栽培品種（アサクラザンショウ、ブドウザンショウ）と区別できることを示していた。フェランドレン含量は、 $\beta$ -フェランドレン標準品が入手できなかったため、保持時間が同じで異性体の $\alpha$ -フェランドレンのピーク面積を用いて算出した。今後サンショウから $\beta$ -フェランドレンを単一成分として分離し、成分分析の正確性を担保する必要がある。

タカハラサンショウが地域固有の栽培品種

であることを示したが、アサクラザンショウ (*Zanthoxylum piperatum* f. *inermis*) との間ぐらいの刺のあるものをヤマアサクラザンショウ (*Z. piperatum* f. *brevispinosum*) と称することもあり、高原川流域で自生していたサンショウの中から、棘が無く香りの良いヤマアサクラザンショウを採取し継代栽培した品種と考えられる。日本薬局方では本種および同属植物の成熟した果皮で種子をできるだけ除いたものを漢方薬原料の山椒(サンショウ)としている。タカハラサンショウを香辛料以外の利用拡大を図るため、精油含量、香り成分含量の高い品種の選別が重要となる。今後は、流域に自生する自生サンショウを調査し香り成分含量を指標として優良な母樹選定していくことで、高品質のタカハラサンショウ栽培に寄与できると思われる。

### 謝辞

調査木の設定に当たりご協力いただいた、武田薬品工業株式会社京都薬用植物園兼福知山農園渡辺斉園長、JAありだ清水営農センター碓佳永センター長並びに北林利樹調査役、JAひだ奥ひだ支店舟坂登己雄支店長、JAひだ本郷支店森脇安郎課長、高原山椒生産組合竹腰藤南副組合長の各位に深謝します。また、ガスクロマトグラフ/マススペクトル分析にご協力いただいた、岐阜県保健環境研究所・食品安全検査センター白木康一センター長並びに菅原吉規主任研究員に深謝します。

### 引用文献

Cho, E.J., Yokozawa, T., Rhyu, D.Y., Kim, S.C., Shibahara, N., Park, J.C. (2003) Study on the inhibitory effects of Korean medicinal plants and their main compounds on the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical, *Phytomedicine* 10:544-551.

長谷川忠崇著 (1829)・岡村利平解説(1909)飛州志、魚果物菜穀こう地名類—今見山椒—。岐阜県郷土資料刊行会, 57pp.

Hashimoto, K., Satoh, K., Kase, Y., Ishige, A., Kubo, M., Sasaki, H., Nishikawa, S., Kurosawa, S., Yakabi, K., Na-

kamura (2001) Modulatory effect of aliphatic acid amides from *Zanthoxylum piperatum* on isolated gastrointestinal tract, *Planta Med.* 67:179-181.

長谷川香料技術レポート (2005) 特集サンショウ, No.20, 長谷川香料工業 (株).

飯島 (関和) 陽子・諸井千春・萩原修・久保田紀久江 (2002) 日本食品科学工学会誌49:320-326.

Jiang, L., Kubota K. (2004) Differences in the volatile components and their odor characteristics of green and ripe fruits and dried pericarp of Japanese pepper (*Xanthoxylum piperatum* DC.), *J. Agric Food Chem.* 52:4197-4203.

上宝村史刊編 (2005) 上宝村史上巻, 津野滄洲 (1873) 産物狂歌詠, 特産物—今見山椒—. 上宝村史刊行委員会, 305pp.

Kashiwada, Y., Ito, C., Katagiri, H., Mas, I., Komatsu, K., Namba, T. and Ikeshiro, Y. (1997) Amides of the fruit of *Zanthoxylum* spp., *Plant chemist.* 44:1125-1127.

日本公定書協会編 (1999) サンショウ. D-300D-303, 生薬総則.

小野欄山 (1997) 本草綱目—山椒:7-10.

相良嘉美 (2005) バンザイ・サンショウ. 香料No. 227:39-45.

Satoh, K., Kase, Y., Yuzurihara, M., Mizoguchi, K., Kurauchi, K. and Ishige, A. (2003) Effect of Dai-kenchuto on the delayed intestinal propulsion induced by chlorpromazine in mice, *J. of Ethnopharmacology* 86:37-44.

富田礼彦 (1873) 斐太後風土記 (卷之十五吉城郡高原郷今見村, 蘆田伊人編 (2002) 大日本地誌大系第二卷 (2002) 斐太後風土記. 雄山閣, 97.

山崎栄次 (2001) 山椒果実由来の抗酸化物質について. 三重県科振センター工業研究部報告25:7-12.

山崎栄次 (2002) サンショウ果実由来のポリフェノールについて (第2報)—ポリフェノールによるタンパク質糖化反応抑制効果に関する研究—. 三重県科振センター工業研究部報告26:1-5.

Yasuda, I., Takeya, K. and Itokawa, H. (1982) Distribution of unsaturated aliphatic acid amides in Japanese *Zanthoxylum species*, *Phytochemist.* 21:1295-12981.