

論文の内容の要旨

論文題目 重要香気成分の分析と合成に関する化学的研究

氏 名 石崎 享

本論文は重要香気成分の分析と合成に関するもので、4章より成る。

第1章では著者らが開発した新規ヘッドスペース捕集方法である SPACETM法により得られた香気成分の GC ピーク面積値とマススペクトルデータを、それぞれ変数とした多変量解析により 6 種類のコーヒー豆の分類を試み、分類に寄与する重要成分について述べた。

第2章では嗜好性の高いローストサクラエビの香りに寄与する成分のスクリーニングを行い、その分析結果について述べた。

第3章では、動物保護の考えから、入手が困難となったアンバーグリスティンクチャーの再構築を目指し、その天然ティンクチャー中より見出された新規化合物の分析同定とその合成について述べた。

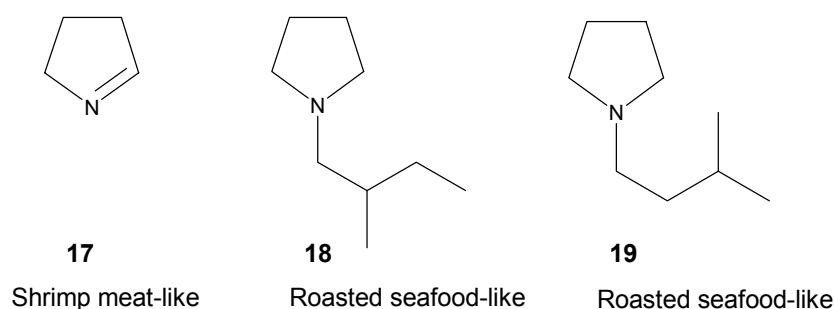
第4章では、新たな香料素材の探索を目的に調合原料として有用な α -イソメチルイオノンの微生物変換生成物の分析確認とその合成について述べた。

(1) 第1章: SPACETM法で捕集したコーヒー香気成分の GC および GC-MS 分析の結果、140 成分を同定あるいは推定した。6 種類のコーヒー間の匂いの特徴を調べる

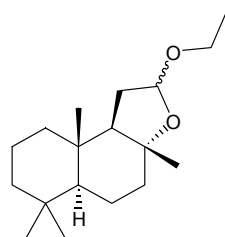
研究を行う際には、ある程度の試料数が必要となるため、簡便かつ迅速性、再現性のある SPACETM 法は最適な手法と思われた。各試料について 5 回測定したため試料数は 30 となり、同定ピークが 113 であったことから、データ数は 30×113 と膨大になった。そこで多変量解析の一手法である主成分分析法を用いて 113 次元の情報を 3 次元に圧縮して情報の抽出を行なった。はじめに SPACETM ロッドの吸着能力を活用して GC-Olfactometry (GC-O)を行うことで、官能的にコーヒー豆の香りに寄与すると思われる成分の存在を確認した。GC-O で官能的に重要と思われた 25 ピークのうち 7 ピーク(メタンチオール、2,3-ペンタンジオン、ジメチルジスルフィド、ピリジン + シクロペンタノン、酢酸 + 3-エチル-2,5-ジメチルピラジン、1-アセトキシ-2-プロパノン + 2,5-ジエチルピラジン + 2-エチル-3,5-ジメチルピラジン + メチオナル、フラネオール + 4-エチルグアヤコール)の面積、あるいは 8 つの特徴マスフラグメントイオン(*m/z* 47, 79, 81, 86, 94, 107, 108, 109)を変数として多変量解析を行うことで、6 種類のコーヒー豆を識別して分類することができた。多変量解析の一手法である正準判別分析の結果得られた正準判別関数式の判別率の中率は、いずれも 100%であった。これらの分類のパターンは、官能評価結果の分類パターンと類似していた。特に試料数が多く分類を要する分析では、SPACETM 法による香気濃縮とマスセンサを利用した多変量解析が簡便、且つ迅速な分析手法として有効であった。

(2) 第 2 章：ローストサクラエビと素干しサクラエビのヘッドスペース分析を SPACETM 法で行なった。GC および GC-MS 分析により、それぞれ約 90 成分を同定あるいは推定した。それぞれの総ピーク面積を比較することにより、ローストサクラエビの香気量は素干しサクラエビの約 3 倍であることが示された。特にトリメチルアミンがローストサクラエビの香気中、約 50%と多く存在していた。トリメチルアミンがローストサクラエビの香りに寄与していることは間違いないが、好ましい香りに寄与しているとは思われなかった。また、ヘッドスペース中にトリメチルアミンが多いため、その他の成分が吸着されにくいとも考えられた。そこでトリメチルアミン以外の成分を濃縮することにより、ローストサクラエビの香りに寄与する成分の探索を行なうこととした。その手法は、サクラエビ焙焼時に生成するロースト臭を Tenax TA 樹脂に吸着して濃縮する方法で、極性の高いトリメチルアミンが Tenax TA に吸着されず破過することを利用したものである。吸着された香気成分を溶剤脱着し、得られた香気濃縮物より約 160 成分を同定ある

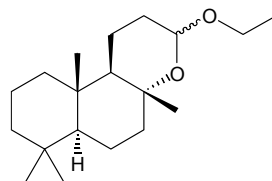
いは推定した。ローストサクラエビの香りに寄与する成分を見出すために、この香気濃縮物について **Aroma extract dilution analysis** を行った。その結果ロースト臭を有する成分、海産物様の匂いを有する成分、そしてグリーンな香りを有する成分など 29 成分がローストサクラエビの香りに寄与していることを明らかとした。このうちサクラエビ中に多く含まれる遊離アミノ酸であるプロリンに由来すると思われる 1-ピロリン(**17**)、*N*-(2'-メチルブチル)ピロリジン (**18**)、*N*-(3'-メチルブチル)ピロリジン(**19**)が GC-O における匂いの記述から特に重要な香気成分であった。



(3) 第 3 章: アンバーグリスティンクチャー蒸留物より 74 成分を同定した。このうち 14 成分は今回初めてアンバーグリスティンクチャーより見出された。中でも GC-O でアンバーグリスティンクチャーの香りに大きく寄与していた **67** と **68** はそれぞれ、柔らかい動物的で後残りの長いアンバーグリス様の香気および甘く暖かいアンバーグリス様の香気を有していた。これらについて機器分析による構造推定を行なった。推定成分の合成品はアンバーグリスティンクチャー中の成分の機器分析結果と一致し、それぞれ 12-エトキシ-8 α ,12-エポキシ-13,14,15,16-テトラノルラブダン (**67**) と 13-エトキシ-8 α ,13-エポキシ-14,15,16-トリノルラブダン (**68**) と同定された。特に **68** は全くの新規な化合物であった。同定された 2 成分はアンバーグリスティンクチャーの穏やかで温かな香りに大きく寄与しているものであった。天然に代わる合成アンバーグリスあるいは人工アンバーグリスの開発が必要となりつつある今、これらの成分が重要な役割を果たすことが期待される。



67



68

(4) 第4章: α -イソメチルイオノンの微生物変換により主成分として生成した化合物の匂いを GC-O で確認したところ、花様、果実様の特徴ある香気であり、香料としての有用性が示唆された。そのため生成物を単離して機器分析による構造推定を行った。推定成分の合成品は、微生物変換生成物の機器分析の結果と完全に一致し、1-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)プロパン-2-オン(69) と同定された。この化合物 69 はラセミ体であったが、両鏡像体を合成してそれぞれの香気を比較することで、花様で果実様の香気は(S)-体に起因することを明らかにした。さらに化合物 69 の類縁体を合成することにより、それぞれが化合物 69 と同じく花様、果実様の特徴ある香気を有しており、香料素材としての有用性が示唆された。このような種々の微生物の混合培養系である活性汚泥による生物学的変換と化学合成的手法を組み合わせた研究を行うことにより、新たな香料素材が開発できるものと考えられる。



(5) まとめ: 以上本論文は、分析機器と嗅覚を組み合わせた手法を基本として、分類に寄与する重要香気成分と香りに寄与する重要香気成分について分析を行ったものである。