

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 魏 菲菲

本論文は、NMR を用いてコーヒー豆抽出物を前処理せずにそのまま 1 次元および 2 次元 NMR スペクトルを測定し、観測されたシグナルの帰属に基づいて行ったコーヒー豆成分の非破壊分析について述べている。さらに、多変量解析法と併用することによりコーヒーの化学組成の焙煎変化を解明し、コーヒー豆の品種・産地などの非破壊鑑別法を確立し、簡便かつ迅速な品質管理方法として食品産業応用に向けた展望について述べている。本論文は 5 章からなる。

第 1 章では、コーヒーとコーヒーの成分分析に関する現在までの知見について紹介し、NMR および NMR を食品分析に応用する利点について説明している。コーヒーは人気の高い飲料であり、質量分析などにより多種多様な成分が含まれることが報告されている。しかし、従来法では対象物の成分を分離して解析するため、実際に飲むものと異なると指摘されている。一方、NMR 法は対象物の化学的特性を変化させない方法であり、成分の分離が不要で、定性、定量、状態分析が同時に行えるなどの利点から近年様々な食品の分析に利用され始めている。

第 2 章では、コーヒーの出発点である生豆の NMR スペクトル解析について述べられている。アラビカ種生豆抽出物の 1 次元の ^1H と ^{13}C 、2 次元の ^1H - ^1H DQF-COSY, ^1H - ^{13}C HSQC と ^1H - ^{13}C CT-HMBC NMR スペクトルを測定し、生豆の化学的特徴を示す生豆の NMR スペクトルを詳細に帰属することにより三種類のクロロゲン酸の異性体を含む 16 種類の生豆成分を定性、定量し、シグナルの緩和時間の変化から有機酸類成分の存在状態を考察している。帰属がされた生豆のスペクトルでは生豆の化学特徴を説明することが可能になった。

第 3 章では、中煎り程度のコーヒー焙煎豆抽出物について 1 次元及び 2 次元 NMR スペクトルを測定し、焙煎豆成分の定性、定量及び状態分析について述べている。コーヒー焙煎豆抽出物の NMR スペクトルはスペクトルのパターンが極めて複雑で、帰属するために ^1H - ^1H Relayed COSY などの様々な 2 次元スペクトルを測定している。その結果、クロロゲン酸の熱分解産物であるキナ酸類などの 24 種類の成分を帰属できた。さらに、シグナルの分離がよい ^{13}C NMR スペクトルを用いて定量分析を行い、帰属した焙煎豆抽出物成分の濃度を求めている。また、 ^1H - ^1H ROESY 測定から、クロロゲン酸とカフェインは相互作用していることを証明した。STD 測定の結果、コーヒー豆抽出物に含まれている高分子物質はクロロゲン酸、カフェインなどの低分子成分と相互作用していることを確認した。

第4章では、第2章、第3章で得られた帰属情報に基づき、コーヒー生豆から焙煎度が異なるコーヒー豆の1次元NMRスペクトルを測定し、得られた各成分のシグナルの変化について述べている。シグナル積分値の変化を追跡し、得られた焙煎経時変化曲線と主成分分析法（PCA）による解析から、焙煎によって生じる化学組成の変化を解明し、帰属情報を活用することで各焙煎段階を特定できるマーカー成分を同定した。NMRスペクトルの変化から、焙煎によってクロロゲン酸類が分解し、苦味を呈するキナ酸類の成分が増加する事が確認された。また、トリゴネリンの分解と共に *N*-メチルプリジニウムとニコチン酸が形成される傾向が見られた。アミノ酸はショ糖と同様に急速に減少し、マンノース以外のオリゴ糖類の成分は焙煎途中で最大値に達し、焙煎がさらに進むと減少する事が確認された。帰属情報を活用することによって、NMRで観測可能な30種類のコーヒー豆成分の焙煎経時変化が明らかになった。

第5章では、NMR及びPCAを用いたコーヒー生豆の品種と産地の識別法が述べられている。コーヒー豆のNMRスペクトルには成分の種類、含量、存在状態に関する非常に多くの情報が同時に含まれていることから、NMRスペクトルとPCA解析により、2種類6産地の生豆を品種・産地ごとに区別することに成功した。また、スペクトルの帰属情報より、各品種や産地の特徴成分も特定することに成功した。この成果は、コーヒー豆の品種、原産地、偽和の有無の識別に有効な分析手法と考えられ、今後さらなる産業に向けた展望を示している。

以上、本研究はNMRを用いてコーヒー生豆および焙煎豆抽出物の特徴を示すNMRスペクトルを詳細に解析し、帰属情報を活用することでNMRによる観測可能なすべてのコーヒー豆成分の含量、存在状態、焙煎過程の経時変化および品種、産地による成分の違いの解明などに成功した。コーヒーの品質管理や他の食品の工業への応用も見据えて研究を行っており学術上、応用上貢献するところが少なくない。よって、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。