

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 甲田 政則

---

本論文は NMR を用いた食品の代謝物分析において、微量成分を非破壊的に測定するための選択励起の応用について述べている。本研究では食品中の微量成分の 2 次元 NMR スペクトルを測定するための効果的な手法として F<sub>2</sub>-selective 2D NMR 法を開発し、その応用としてマンゴー果汁の品種識別及び米発酵食品の解析を行う事で当該手法の有用性を具体的に示している。本論文は 3 章からなる。

第 1 章では食品中の微量成分の 2 次元 NMR スペクトルを測定する効果的な新規手法として F<sub>2</sub>-selective 2D NMR 法について述べられている。従来の non-selective 法と比べた本法の最大の優位性は測定におけるダイナミックレンジの大きな改善であり、これにより従来法で困難だった微量成分の検出が可能になった。また、選択励起を用いた従来法である F<sub>1</sub>-selective 2D NMR 法に比べてスペクトルの解析を阻害する t<sub>1</sub> ノイズが減少しスペクトルの質が大きく改善する事が示されている。さらに F<sub>2</sub>-selective 2D NMR 法は TOCSY, DQF-COSY, NOESY 等の様々な 2 次元 NMR 法に適用可能なだけでなく、様々な食品の測定にも適用可能な汎用性の高い手法である事が示されている。これらの結果は F<sub>2</sub>-selective 2D NMR 法が NMR による食品の代謝物分析において微量成分検出の有効なツールとなる事を示している。

第 2 章では選択励起により得られた <sup>1</sup>H NMR スペクトルと主成分分析によるマンゴー果汁の品種識別について述べられている。本研究の最大の特徴は、信号の弱さから殆ど利用されてこなかった低磁場領域のスペクトルに着目している点であり、選択励起により低磁場領域の微量成分のスペクトルを非破壊的に得る事に成功している。このスペクトルを主成分分析で処理する事で、これまで有益な情報源とされてきた高磁場領域のスペクトルを用いた場合よりも分離の良い識別モデルの構築に成功している。低磁場領域のスペクトルは F<sub>2</sub>-selective 2D NMR 法を用いる事で効率的に帰属が行われている。帰属において低磁場領域には芳香族成分だけでなくアミンプロトンに由来する信号が存在する事が示されているが F<sub>2</sub>-selective 2D NMR 法を用いる事で従来の F<sub>1</sub>-selective 2D NMR 法では検出されなかった相関ピークを検出できる事が示されている。この結果は F<sub>2</sub>-selective 2D NMR 法の従来法に対する優位性を改めて示している。この帰属情報を用いてローディングプロットを解析する事で品種識別に重要なマーカー成分の同定に成功している。この研究は、これまでほとんど注目されてこなかった低磁場領域のスペクトルが有益な情報源になり得る事を示している。

第3章では  $F_2$ -selective TOCSY スペクトルを用いたライスワイン及び米酢のプロファイリング分析について述べられている。食品の  $^1H$  NMR スペクトルにおいて 8-9 ppm 付近には線幅の広い信号が測定される場合が多い。これまでの研究では、この線幅の広い信号は主にポリフェノールに由来するものではないかと考えられてきたが、本研究により主にペプチドのアミドプロトンに由来するものである事が見出された。このアミドプロトンは TOCSY スペクトルにおいて側鎖との間に複雑な相関ピークを示すが、これを主成分分析で処理する事によって異なる 3 種のライスワイン（日本酒、紹興酒、マッコリ）が識別可能であることを示している。マッコリにおいては外観での判別が困難な原材料である麴の種類も識別可能である事が示された。米酢では同じ銘柄間でも異なるスペクトルパターンが示された。この結果は製造過程、熟成具合など様々な要因により米酢中のペプチドの組成が変化していることを示唆している。本研究により  $F_2$ -selective TOCSY によって得られたペプチドを主体とする複雑なスペクトルパターンが新たな食品の指紋として食品の品質管理、真正評価などで有用な分析法となり得ることが示唆された。

以上、本研究は食品中の微量成分を効率的に測定するための新規手法として  $F_2$ -selective 2D NMR 法を開発しただけでなく、選択励起を用いる事でこれまで殆ど注目されてこなかった低磁場領域の有用性を示した。また  $F_2$ -selective TOCSY により得られたペプチドのスペクトルによる新規プロファイリング法を提案している。これらの手法は食品科学において学術上、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。