

論文内容の要旨

氏名	湯川千代樹
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	農第77号
学位授与の日付	平成16年9月11日
学位授与の要件	学位規程第4条第2項該当
学位論文題目	天然精油特有香氣成分の探索と食品香料への応用

論文審査委員(主査)	教授	米	虫	節	夫
(副主査)	教授	岡	本		忠
(副主査)	教授	駒	井	功	一郎

多種多様な用途の食品香料あるいは香料品香料を開発する上で、その調合に用いる原料には嗜好に合った天然感、強さ、特徴的な香氣に加えて耐熱性、耐光性やエンハンス効果などの機能が強く求められる。このような調合香料を開発する上で、天然の植物などの精油に含まれる微量の成分がかもしたず好ましい香りが香料素材として重要な特性を持っている。このことから各種さまざまな植物から得られる天然精油は重要な素材として利用されている。一方、匂い物質と化学構造との関係については、香料化合物の異性体、同族体、官能基の種類と香氣特性との関係について古くから研究が行なわれている。

香料技術が最近飛躍的な進歩を遂げている背景には、分析技術、特に機器分析の進歩があり、加えて合成技術、抽出技術の発達により調合技術の向上へとつながっている。特徴的な機能を有する調合香料を調合するために、天然精油、果実や食品の香氣成分を解析、調査して香りの成分組成を解析することは天然の特徴を持った香料開発上非常に重要であり、調合技術に利用することが香料業界で一般に古くから精力的に研究が行なわれている。

本研究はこのような観点においてなされたものである。論文は、大きく二つの部分に分けられる。第1部は、ペルーにおける聖なる木 *Bursera graveolens* の精油中の香氣成分に関する研究、第2部は、各種果実中に含まれる揮発性香氣成分に関する研究とそれらを元にした合成香料に関する研究である。

1. *Bursera graveolens* (Palo santo) 精油中の香氣成分の研究

第1部において湯川らは、各種天然精油の中で *Bursera graveolens* (H.B.K.) Tr. et Pl. の精油の持つ特徴的な香氣成分の解明および成分組成を分析調査した。本植物は、メキシコからペルーにかけて分布するカンラン科 (*Burseraceae*) *Bursera* 属の落葉樹である。その小枝や材は強い芳香を持ち、教会で香として用いられ「パロ・サント(Palo santo、聖なる木)」と呼ばれている。また、その樹脂は鎮痛剤としても用いられ、樹皮を煮沸したものは発汗剤として、アルコール浸出液はリュウマチに効くとされ民間薬として用いられている。

ペルー産の香木 Palo santo から溶媒抽出法、連続液液抽出法、吸着樹脂によるヘッドスペース香氣の抽出などの抽出方法を用いて精油を抽出した。また、産地では香として利用されていることから加熱時の揮発成分を採取して精油を得た。それらの精油に含まれる揮発成分組成を主に GC-MS を用いて既知化合物の MS および GC 保持指標から成分の解析を行った。また、GC-MS 測定で構造未知の 19 成分については抽出、精製、単離を行ない、IR や NMR などのスペクトルを測定して構造解析を行った。このようにしてパロサント香氣成分である 102 化合物の構造を明らかにした。

精油揮発成分解析の結果、monoterpenoid 化合物として、ミントなどの香氣成分として知られていた mintlactone 類の 3-hydroxymintlactone, 2,3-didehydromintlactone, (+)-mintlactone および (-)-isomintlactone を単離しその構造を明らかにした。(+) - mintlactone および (-) - isomintlactone は、天然体として確認されたのは今回が初めての

例である。なお mintlactone がペパーミントやスペアミント等の *mentha* 属植物以外から見出されたのは初めてであり、(+) 体が天然体として確認されたことも新規な例である。その他の化合物としてフェノール類、ケトン類などを同定した。これらの化合物の内ほとんどがパロサント揮発成分としてはじめて確認された化合物であり、これまで文献未記載の新規な化合物を含めてその化学構造とともに匂い特性を確認した。

GC/Olfactory (Charm-Analysis) 分析の結果、*B. graveolens* の持っている特有の甘くバルサミックな香りに寄与している成分としては、2,3-didehydromintlactone ミント的な香りに寄与している成分として mintlactone, isomintlactone などが大きく寄与していることが判明した。また、薫香特有の成分としては溶媒抽出物で同定された成分に加えて vanillin, cyclohexene, 3,3-dimethyl-2(3H)-benzofuranone, guaiacol, cresol などが特徴的な香気に影響していることが明らかとなった。

パロサント精油は独特の特徴的な香りを持っているため調合香料素材として有用である。しかしながら産地では天然資源の枯渇が懸念され、その採取および国外への持ち出しが制限されている現状である。このことから本研究で同定した化合物の種類、組成および香り特性の知見は調合香料技術の上で重要と考察している。

2. 果実揮発性香り成分の研究および合成香料開発研究

植物などから得られる各種の天然精油は、多様化する「香り製品」、「フレーバー製品」の重要な素材として利用されている。しかしながら多くの素材は天然資源が減少しその採取が制限されているし、天然精油の生産や品質は天候や社会事情によって影響を受けることやコストの面から素材を天然物に依存することは限りがあるので、その天然素材の香気を補い強化する技術として調合技術に加えて多くの合成香料が開発されている。そこで天然物の香り成分探索の一環として、ミカン科ミカン属の柚子、バラ科サクランボ属果実の桃、梅および鴨梨（ヤーリー・中国梨）中国原産でバラ科ボケ属のカリン果実の香り成分について調査を行なった。

ユズ果実分析の結果、これまでにユズの香り成分としては報告のなかった 1-p-menthen-8-thiol を見出した。この化合物は従来グレープフルーツ香気のキー化合物として知られ閾値の非常に低い化合物である。桃からは、新規な化合物の 3-methyl-(E)-5-decen-4-olide を単離して構造決定した。カリン果実の揮発成分からは、新規な化合物である 3-hydroxy-β-ionylidene methane を単離して構造を確認した。更に、ウメ果実およびヤーリー果実の熟度による揮発成分組成の変化およびマンゴー果実香り成分を調査した。

これらの分析で構造を確認したラクトン化合物の中で 3-methyl-(E)-5-decen-4-olide については、桃香気のキー化合物であることからクロトンアルデヒドを出発原料として各種の反応を駆使して合成を行い、香料調合素材としての製法を確立しフレーバー調合素材として利用した。同様にラクトン化合物であり天然成分として見出されている 3,7-dimethyl-6-octeno-γ-lactone (eldanolide) についても新規な製法を開発した。その他、

新規な化合物を含めて campholene 誘導体（合成サンダル）、linalool 誘導体、pseudirone などの化合物の製法を開発した。これらの化合物は独特の香りを持ち香料原料として重要な合成香料であることを明らかにした。

論文審査結果の要旨

多種多様な用途の食品香料あるいは化粧品香料を開発する上で、その調合に用いる原料には嗜好に合った天然感、強さ、特徴的な香気に加えて耐熱性、耐光性やエンハンス効果などの機能が強く求められる。このような調合香料を開発する上で、天然の植物などの精油に含まれる微量の成分がかもしだす好ましい香りが香料素材として重要な特性を持っているので、各種の植物から得られる天然精油は重要な素材として利用されている。一方、匂い物質と化学構造との関係については、香料化合物の異性体、同族体、官能基の種類と香気特性との関係について古くから研究が行なわれている。

香料技術が最近飛躍的な進歩を遂げている背景には、分析技術、特に機器分析の進歩があり、加えて合成技術、抽出技術の発達により調合技術の向上へとつながっている。特徴的な機能を有する調合香料を調合するために、天然精油、果実や食品の香気成分を解析、調査して香りの成分組成を解析することは、天然の特徴を持った香料開発・調合技術への利用上非常に重要であり、香料業界では古くから精力的に研究が行なわれてきた。

本研究もこのような観点において行われたものである。論文は、大きく二つの部分に分けられる。第1部は、聖なる木 *Bursera graveolens* の精油中の香気成分に関する研究、第2部は、各種果実中に含まれる揮発性香気成分に関する研究とそれらを原材料にした合成香料に関する研究である。

1. *Bursera graveolens* (Palo santo) 精油中の香気成分の研究

第1部においては、各種天然精油の中で *Bursera graveolens* (H. B. K.) Tr. et Pl. の精油の持つ特徴的な香気成分の解明および成分組成が分析・調査された。ペルー産の香木 Palo santo から溶媒抽出法、連続液液抽出法、吸着樹脂によるヘッドスペース香気抽出などの抽出方法を用いて精油を抽出した。また、産地では香として利用されていることから加熱時の揮発成分を採取して精油を得た。それらの精油に含まれる揮発成分組成を主に GC-MS を用いて既知化合物の MS および GC 保持指標から成分の解析を行なった。また、GC-MS 測定で構造未知の 19 成分については抽出、精製、単離を行ない、IR、NMR などのスペクトルを測定して構造解析を行った。このようにしてパロサント香気成分として 102 化合物の構造を明らかにした。

GC/O 分析の結果、*B. graveolens* の持っている特有の甘くバルサミックな香りに寄与している成分としては、2,3-didehydromint lactone ミント的な香りに寄与している成分として mint lactone、isomint lactone などが大きく寄与していることを明確にした。また、薫香特有の成分としては溶媒抽出物で同定された成分に加えて vanillin、cyclohexenone、3,3-dimethyl-2(3H)-benzofuranone、guaiacol、cresol などが特徴的な香気に影響していることを明らかとした。

パロサント精油は独特の特徴的な香気を持っているため調合香料素材として大変有用である。しかしながら産地では天然資源の枯渇が懸念され、その採取および国外への持ち出

しが制限されている現状である。これらのことから本研究で同定された化合物の種類、組成および香気特性の知見は調合香料技術の上で大変重要な知見であると考えられる。

2. 果実揮発性香気成分の研究および合成香料開発研究

植物などから得られる各種の天然精油は、多様化する「香り製品」、「フレーバー製品」の重要な素材として利用されている。天然物の香気成分探索の一環として、ミカン科ミカン属の柚子、バラ科サクラ属果実の桃、梅および鴨梨(ヤーリー・中国梨)中国原産でバラ科ボケ属のカリン果実の香気成分について調査が行われた。

ユズ果実分析の結果、これまでにユズの香気成分としては報告のなかった 1-p-menthen-8-thiol を見出している。この化合物は従来グレープフルーツ香気の子化合物として知られ閾値の非常に低い化合物である。桃からは、新規な化合物の 3-methyl-(E)-5-decen-4-olide を単離して構造決定している。カリン果実の揮発成分からは、新規な化合物である 3-hydroxy-β-ionylidene methane を単離して構造を確認した。更に、ウメ果実およびヤーリー果実の熟度による揮発成分組成の変化およびマンゴー果実香気成分についても調査・検討している。

これらの分析で構造を確認したラクトン化合物の中で 3-methyl-(E)-5-decen-4-olide については、桃香気の子化合物であることからクロトンアルデヒドを出発原料として各種の反応を駆使して合成を行い、香料調合素材としての製法を確立しフレーバー調合素材として利用可能なことを示した。同様にラクトン化合物であり天然成分として見出されている 3,7-dimethyl-6-octeno-γ-lactone (eldanolide) についても新規な製法を開発した。その他、新規な化合物を含めて campholene 誘導体(合成サンダル)、linalool 誘導体、pseudirone などの化合物の製法を開発した。これらの化合物は独特の香気を持ち香料原料として重要な合成香料であることを明らかにした。

以上のように化学構造と香気特性の関係、*B. graveolens* 精油およびその他天然果実香気組成の解析データは、各種調合香料開発の上で重要な情報である。これらの情報は今回製法を確立した合成香料と合わせて、各種の食品用香料および一般用香料開発に広く利用でき、これらの香料を利用すれば嗜好に合う特徴的な香りを持った食品や化粧品を創作することができ、生活を豊かにするものと考えられ、香料業界にとっても貴重なものと考えられる。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、審査に当たっては、論文に関する専攻内審査および公聴会など所定の手続きを経たうえ、平成16年7月26日、研究科教授会において、論文の価値ならびに博士の学位を授与される学力が十分であると認められた。