

氏名(本籍・生年月日) 宮里博成(大阪府 昭和51年11月9日)
学位の種類 博士(農学)
学位記番号 乙第13号
学位授与の日付 平成26年3月20日
学位授与の要件 信州大学学位規程 第5条第2項該当
学位論文題目 ユズおよびコーヒーフレーバーの香気特性に寄与
する微量成分に関する研究
論文審査委員 主査 教授 藤田智之 教授 廣田満
教授 真壁秀文 教授 後藤哲久
教授 谷森紳治(大阪府立大学)

論文内容の要旨

近年、ユズフレーバーおよびコーヒーフレーバーを用いた加工食品が広く普及して、人々の暮らしを豊かにしている。しかし、現存のユズフレーバーは、ユズ油以外のカンキツ油を主原料としてブレンドされているため、天然ユズのもつ香りと風味にはほど遠く、本物感にもの足りなさがある。一方、コーヒーフレーバーは、コーヒー飲料の香りや風味を補う役割をもつが、淹れたてのドリップコーヒーの香りや風味を補うには不十分であり、必ずしもその役割を果たしていないのが実情である。近年、人々の本物志向が高まる中、本物感のあるユズフレーバーおよびコーヒーフレーバーを創製するためには、天然ユズおよびドリップコーヒーのもつ香りの特徴を詳細に解明することが必要であると考えた。そのためには、天然素材の香気特性に寄与する微量成分を明らかにすべきであると考え、本研究を行った。

本研究では、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)による解明が困難であった微量寄与成分に対して、におい嗅ぎガスクロマトグラフィーを用いたアロマ抽出物希釈分析(AEDA)および多次元GC-MS(MDGC-MS)を行った。さらに、未知の微量寄与成分の同定に対して、立体選択的な合成およびエナンチオ選択的な合成などの精密な化学合成法を用いて、その立体化学を含めた化学構造を決定した。

まず、天然ユズ果皮から得られたヘキサン抽出物のAEDAにより、アルペド様香気をもつ微量寄与成分**1**および汗臭をもつ微量寄与成分**2**を初めて見出した。次に、ヘキサン抽出物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分画し、その画分を分取高速液体クロマトグラフィーで24画分に分画することにより、**1**を含む画分を得た。得られた画分をGC-MSに供して、**1**の化学構造を*trans*-4,5-

epoxy-(*E,Z*)-2,7-decadienalと推定した。本化合物の両光学異性体（4*S*,5*S*体および4*R*,5*R*体）をエナンチオ選択的に化学合成し、エナンチオ選択的MDGC-MS（enantio-MDGC-MS）によるキラル分析を行った結果、**1**の構造を(4*S*,5*S*)-*trans*-4,5-epoxy-(*E,Z*)-2,7-decadienal [IUPAC名：(2*E*)-3-{(2*S*,3*S*)-3-[(2*Z*)-pent-2-en-1-yl]oxiran-2-yl}prop-2-enal]であると決定した。最後に、当該化合物のユズフレーバーに対する添加効果を評価した結果、果汁感やアルペド様の脂肪感を付与することを確認した。

一方、ヘキササン抽出物を酸塩基処理し、得られた酸性画分をイオン交換クロマトグラフィー（IEC）で精製することにより、微量寄与成分**2**を含む画分を得た。この画分をMDGC-MSに供して、**2**の化学構造を(*E*)-4-methyl-3-hexenoic acidと推定した。本化合物を立体選択的に化学合成して、その立体化学を含めた構造を決定した。さらに、ユズフレーバーに対する添加効果を評価した結果、搾りたてを想起させるような香りを付与し、果汁感と酸味を強めることを確認した。

次いで、AEDA法を用いて、ドリップコーヒーの固相抽出物から刺激的な香気をもつ微量寄与成分**3**および汗臭をもつ微量寄与成分**4**を初めて見出した。両成分を分取するため、焙煎コーヒー粉末から連続水蒸気蒸留抽出法により精油を調製した。この精油をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで5画分に分画することで、**3**を含む画分を得た。この画分をenantio-MDGC-MSに供して、**3**の化学構造を2,6-dimethyl-1,4-cyclohexanedioneと推定した。立体化学を含めて当該化合物を化学合成して、**3**の構造を*cis*-2,6-dimethyl-1,4-cyclohexanedioneと決定した。最後に、コーヒー飲料に対する添加効果を評価した結果、ロースト香および苦味を強め、味のキレと厚みを向上させることを確認した。

一方、微量寄与成分**4**を含む酸性画分をIECにより得て、MDGC-MSに供したところ、**4**はユズから得られた(*E*)-4-methyl-3-hexenoic acidと同一成分であると確認した。次に、コーヒーおよびその他の加工飲料に対する添加効果を評価した結果、どの素材の風味に対しても良好な添加効果が認められた。

以上の研究成果により、ユズおよびコーヒーフレーバーの香気特性に寄与する新規の微量成分を見出すことができた。これらの成分を既存の香料に添加することにより、本物感のあるユズおよびコーヒーフレーバーの創製が可能となった。天然の精油中には未同定の微量寄与成分が含まれていることから、本手法を応用することで香りの特徴の解明につながるものと期待される。