

新規評価方法 OASIS を活用した緑茶香気分析について

学位論文内容の要旨

これまでの茶香気の研究が、専門的な用語を使った官能評価や AEDA(Aroma Extract Dilution Analysis)法を用いた香気成分の探索、配糖体の加水分解による茶香気生成メカニズムなどの解析を中心に展開されてきたのに対して、筆者の研究は、QDA(Quantitative Descriptive Analysis)法を用いた官能評価による産地別の緑茶香気特性の把握、茶の複合的な香り（香気成分同士の相互作用）を評価できるような検索法の確立、加熱分解による茶香気生成メカニズムを明らかにする目的でおこなった。

まず、産地の異なる蒸し製法のヤブキタ種 7 サンプル、狭山（埼玉）、牧ノ原（静岡）、鈴鹿（三重）、月ヶ瀬（奈良）、和束（京都）、嬉野（佐賀）及び都城（宮崎）を QDA 法による官能評価をおこない、それぞれの香気特性を掴んだ。さらに、これらの香気成分を GC、GC-MS 分析した結果、75 成分を同定した。得られた GC 含有率から、産地の香気特性を見るために主成分分析をおこなった。その結果、官能評価結果と香気成分分析結果により得られた香気特性が一致した。以下に各サンプルの特徴を示す。和束は、7 サンプルの中で最もバランスがとれていた。狭山は、2-ethyl-3,5-dimethylpyraziene や furfural が効いて焙じた感じを出しているものと考えられた。嬉野は、これらのピラジン類に加えて maltol, furaneol などの成分が混ざり、果物を加熱したような甘みを出していると考えられた。都城は、safranal, (Z)-3-hexenol などの成分が効いてトップのグリーンと清涼感を出しているものと考えられた。牧ノ原は、これらの成分に(E)-linalool oxide (pyranoid), (Z)-linalool oxide (pyranoid)が混ざることによって清涼感を出しているものと考えられた。鈴鹿は、 α -ionone, bovolide が覆い香と甘みに影響していると考えられた。月ヶ瀬は、(E,E)-2,4-heptadienal, hexanal, linalool が効いてフレッシュなグリーン感に影響をしていると考えられた。

次に、茶の複合的な香りを明らかにするために AEDA 法を改良した OASIS(Original Aroma Simultaneously Input to the Sniffing port)法を開発した。そこで、AEDA 法で注目された緑茶 6 成分について OASIS 法と比較した。Geraniol は、AEDA ではフローラル様、レモン用の香りを持つが、OASIS では緑茶のグリーンノートを強める効果がみられた。Indole は、AEDA ではア

ニマル様、フローラル様香気を持つが、OASIS では緑茶全体の香気を強めるような効果が見られた。Linalool は AEDA でも OASIS でも同様の結果で、フローラル様香気がした。(Z)-3-Hexenol は、AEDA ではグラッシー香であったが、OASIS では緑茶のグリーンノートが強める効果が見られた。Decanal は、オレンジ様香気が見られたが、OASIS では緑茶のグリーンノートを強める効果が見られた。 β -Ionone は、AEDA ではウッディーであったが、OASIS では緑茶のスイートノートが強める効果が見られた。これら 6 化合物の濃度を変えて緑茶に添加したところその結果は、OASIS の結果と非常によく似ていた。これらのことから、(Z)-3-hexenol や decanal、 β -ionone などの閾値が高く AEDA では注目されなかった成分でも OASIS 法ではエンハンス効果を発現することがわかった。この開発した OASIS 法を用いて、ユタカミドリ種における緑茶のエンハンス成分を探索した。その結果、緑茶の香調を強める 11 成分が明らかになった。Geraniol, (Z)-3-hexenol, decanal, (Z)-1,5-octadien-3-one, 4-mercapto-4-methyl-2-pentanone, 及び 3-methylnonane-2,4-dione は、緑茶のグリーンノートを強めた。 β -Ionone は緑茶のスイートノートを強め、indole は、緑茶全体を強めた。2-Acetylpyrrole, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine 及び 2-acetyl-3,5-dimethylpyrazine は、緑茶のローストノートを強める効果を持っていた。このうち、2-acetyl-3,5-dimethylpyrazine は、今回緑茶ではじめて確認された。

香気生成メカニズムについて、緑茶製造工程では熱を加えることから、linalool の配糖体をモデル化合物に熱分解をおこなった。その結果、熱分解生成物中に linalool, limonene, (Z)-ocimene と共に(6Z)-2,6-dimethyl-2,6-octadiene 及び (6E)-2,6-dimethyl-2,6-octadiene を同定した。この 2,6-dimethyl-2,6-octadiene の生成機構を明らかにするために、グルコースの 1 位を重水素標識した配糖体を熱分解した結果、重水素標識された [8- 2 H] 2,6-dimethyl-2,6-octadiene と glucono-1,5-lactone を同定した。このことから、この加熱分解反応はグルコースの 1 位水素の転移反応によって進むという新しい知見を得た。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 鍋 田 憲 助
副 査 教 授 田 原 哲 士
副 査 教 授 生 方 信

学位論文題名

新規評価方法 OASIS を活用した緑茶香気分析について

これまでの茶香気の研究が、専門的な用語を使った官能評価や AEDA(Aroma Extract Dilution Analysis)法を用いた香気成分の探索、配糖体の加水分解による茶香気生成メカニズムなどの解析を中心に展開されてきたのに対して、本研究は、QDA(Quantitative Descriptive Analysis)法を用いた官能評価による産地別の緑茶香気特性の把握、茶の複合的な香り(香気成分同士の相互作用)を評価できるような検索法の確立、加熱分解による茶香気生成メカニズムを明らかにする目的でおこなった。

1.各産地の茶葉の分析と官能評価について

産地の異なる蒸し製法のヤブキタ種 7 サンプル、狭山(埼玉)、牧ノ原(静岡)、鈴鹿(三重)、月ヶ瀬(奈良)、和東(京都)、嬉野(佐賀)及び都城(宮崎)を QDA 法による官能評価をおこない、それぞれの香気特性を掴んだ。これらの香気成分を GC、GC-MS 分析した結果、75 成分を同定した。また、GC 含有率から、産地の香気特性を見るために主成分分析をおこなった。その結果、官能評価結果と香気成分分析結果により得られた香気特性が一致した。各サンプルの特徴は以下のとおりである。和東は、7 サンプルの中で最もバランスがとれていた。狭山は、2-ethyl-3,5-dimethylpyraziene や furfural が効いて焙じた感じを出しているものと考えられた。嬉野は、これらのピラジン類に加えて maltol, furaneol などの成分が混ざり、果物を加熱したような甘みを出していると考えられた。都城は、safranal, (Z)-3-hexenol などの成分が効いてトップのグリーンと清涼感を出しているものと考えられた。牧ノ原は、これらの成分に(E)-linalool oxide (pyranoid), (Z)-linalool oxide (pyranoid)が混ざることによって清涼感を出しているものと考えられた。鈴鹿は、 α -ionone, boviolide が香と甘みに影響していると考えられた。月ヶ瀬は、(E,E)-2,4-heptadienal, hexanal, linalool が効いてフレッシュなグリーン感に影響をしていると考えられた。

2.GC-sniffing 新手法の開発と新規有効成分の検索

茶の複合的な香りを明らかにするために OASIS(Original Aroma Simultaneously Input to the Sniffing port)法を開発した。緑茶 6 成分について OASIS 法で検討した結果、(Z)-3-hexenol

や decanal、 β -ionone などの閾値が高く AEDA では注目されなかった成分でも茶香気のエンハンス効果を発現することがわかった。また、OASIS 法を用いて、ユタカミドリ種における緑茶のエンハンス成分を探索した。その結果、緑茶の香調を強める 11 成分が明らかになった。このうち、2-acetyl-3,5-dimethylpyrazine は、今回緑茶ではじめて確認された。

3. 茶香気の生成メカニズム (テルペン配糖体の熱分解)

香り生成メカニズムについて、緑茶製造工程では熱を加えることから、linalool の配糖体をモデル化合物に熱分解をおこなった。その結果、熱分解生成物中に linalool、limonene、(Z)-ocimene と共に (6Z)-2,6-dimethyl-2,6-octadiene 及び (6E)-2,6-dimethyl-2,6-octadiene を同定した。この 2,6-dimethyl-2,6-octadiene の生成機構を明らかにするために、グルコースの 1 位を重水素標識した配糖体を熱分解した結果、重水素標識された [8-²H]2,6-dimethyl-2,6-octadiene と glucono-1,5-lactone を同定した。このことから、この加熱分解反応はグルコースの 1 位水素の転移反応によって進むという新しい知見を得た。

本論文では、これまでの茶香気の研究が専門的な用語を使った官能評価や AEDA を用いた香り成分の探索、配糖体の加水分解による茶香気生成メカニズムなどの解析を中心に展開されてきたのに対して、今回、スコアリング法を用いた官能評価および GC 分析による特徴香気の把握を行った。OASIS 法を用いた茶の複合的な香りの評価法を確立し、従来見出し得なかった香り成分の同定と、配糖体の加熱分解による新たな茶香気生成メカニズムを明らかにした。本研究によって、従来見逃されてきた食品・飲料から新たな香り成分の発見の可能性が示された。

よって審査員一同は、服部祥治が博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。