麦茶の香氣成分に関する研究 (第 8 報)

Studies on Flavors of Roast Barley (Part 8)

Palmitic acid, Oleic acid および Linoleic acid の同定

Separation and Identification of Palmitic Acid, Oleic Acid and Linoleic Acid

(昭和 45 年 4 月 1 日 受 理)

水 沼 保 之* 清 水 康 夫*
(Yasuyuki Mizunuma) (Yasuo Shimizu)

松 任 茂 樹* 岡 田 郁 之 助*
(Shigeki Matsuto) (Ikunosuke Okada)

The water extracts of roast barley (Mugi-Cha) have the slightly oily flavor and then the higher fatty acids from roast barley were studied by gas chromatography and mass spectrometry.

The following three compounds were identified : palmitic acid, oleic acid and linoleic acid. These fatty acids were derived from the fats of bran by thermal decomposition and have the characteristic oily flavor, which were supposed to be concerned with the flavor of roast barley.

麦茶は大麦を焙焼してつくられる、特徴ある芳しい香をもつ夏期飲料である。麦茶の香氣成分については先に分画捕集を行ない、検索を加え数多くの化合物を単離同定したが、麦茶には特徴ある淡い油臭が感ぜられる。この油臭は麦茶の香氣に関連の深い物質と思われるので、本報においてはカセイソーダ可溶画分のうち、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって分画を行ない、この画分を trimethylsilyl (TMS) 誘導体に導き、ガスクロマトグラフィーによって分離を行ない、精製を加え結晶状に palmitic acid を単離し、さらに GC-MS によって検索を加えた。その結果 oleic acid および linoleic acid を同定した。

これらの高級脂肪酸はいずれも特徴ある香気をもっており、また保香性をもっているため、この意味においても興味深い化合物である。

実 験 の 部

高級脂肪酸の分画：試料麦茶は前報に用いたものと同じ大麦を焙焼し、焙焼直後のものを用い、前報¹⁾においてイオン交換樹脂 Amberlite CG 400 に吸着捕集された酸性物質を希メタノール (1:1, v/v) 次いで純水で洗浄し、有色付着物質を除き、2 規定塩酸溶液で溶出させた。溶離液を連続エーテル抽出器で 72 時間エーテルで

抽出を行ない、酸性部画分をえた。このエーテル抽出液を 10% カセイソーダ溶液で処理し、再分画した。カセイソーダ可溶部は高級脂肪酸の外、フェノール性およびエノール性物質を含んでいるので、シリカゲル・セライト (No. 545) 混合物 (1:1, w/w) 100 g を直径 5 cm, 長さ 60 cm のカラムに hexan を用い、湿式法によって充てんした。カセイソーダ可溶部をシリカゲル 20 g に吸着させ、これをカラムの上にのせ、hexane 10 l, benzene 20 l, ethylacetate 20 l, methanol の順で分画溶出を行なった。

Hexane で溶出する画分を無水硫酸マグネシウムを用いて、脱水後ロータリーエバポレーターを用いて、減圧濃縮を行なうと、特徴ある油臭をもつグリース状の物質がえられた。

TMS ガスクロマトグラフィー：TMS 化は前報²⁾の方法に順じて行ない、熱伝導型検出器を装着した柳本 550 型ガスクロマトグラフを用いて分析を行なった。ガスクロマトグラフィーの条件は Table 1 に示す通りであった。

主たるピークについては、トラップを用いて分取を行ない、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製を行ない、物質の単離精製を行なった。

Oleic acid および linoleic acid の分離と確認：oleic acid と linoleic acid は先の DC 430 を充てん剤とする TMS ガスクロマトグラフィーでは十分に相互に分離す

* 東海大学女子短期大学食品化学研究室

Table 1. Gas chromatographic conditions with model 550 Yanagimoto gas chromatograph

Injector temperature	270°C
Column temperature	initial 140°C final 260°C
Program rate	4°C/min.
Detector temperature	270°C
Helium flow rate	25 ml/min.
Column length	Stainless column 150cm(i. d. 3mm) packed with 10% DC 430 (Cellit 545)

ることが出来ず、GC-MSによってえられた MS スペクトルは両成分のフラグメントが入りまじって、読み分けが困難であったので、これら 2 成分を含むピークをトラップを用いて、分取し、ジアゾメタンによってメチルエステル誘導体に導き、20%DEGS を充てん剤とするガスクロマトグラフィーによって、分離を行ない、GC-MS の測定を行なった。ガスクロマトグラフィーの条件は、Table 2 に示す通りであった。

Table 2. Gas chromatographic conditions with model 550 Yanagimoto gas chromatograph

Injector temperature	250°C
Column temperature	210°C
Detector	FID
Nitrogen flow rate	25 ml/min.
Column length	Stainless column 220cm(i. d. 3mm) packed with 20% DEGS (Chromosorb W)

同定方法：単離された結晶は柳本 ISG-I 型赤外分光計によって分析を行なった。質量分析は日立 K53 型ガスクロマトグラフと日立 RMS 4 型質量分析計を接続して測定を行なった。ガスクロマトグラフィーおよび質量分析の条件は前報¹⁾に順じて行なった。

融点は柳本微量融点測定装置を用い測定を行ない、温度補正は行なわなかった。

実験結果および考察

Palmitic acid の単離と同定：カセイソーダ可溶部のシリカゲルカラムクロマトグラフィーにおいて、hexane で溶出する画分を TMS 誘導体に導き、DC 430 を充てん剤とするガスクロマトグラフィーを行なった結果を Fig. 1 に示す。保持時間 36.5 分および 41 分付近に 2 成分の重なったピークが認められ、それぞれのピークについて GC-MS の測定を行なった。

保持時間 36.5 分の物質の MS スペクトルを Fig. 2 に示した。この TMS 化合物の分子量は分子イオンより 328 であって、 m/e 43, 45, 73, 75 は TMS 化合物に特有のフラグメント²⁾であって、 m/e 147 の存在しないことより、TMS 化される官能基は 1 個³⁾であることが推測され TMS 化を施されない元の化合物の分子量は 256 と考えられた。このピークの成分をトラップを用いて分取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製を行なうと融点 $62\sim 64^{\circ}\text{C}$ の無色の結晶をえた。この単離した結晶の IR スペクトルを Fig. 3 に示す。IR スペクトルは $1700, 1435\text{cm}^{-1}$ に 2 量体の $-\text{COOH}$, 1412cm^{-1} に $-\text{COOH}$

Fig. 1. Typical gas chromatogram of the TMS derivatives eluted with n-hexan

Fig. 2. Mass spectra of component (t_R 36.5) and trimethylsilyl palmitic acid Fig. 3 IR spectra of component (t_R 36.5 min) and palmitic acid in KBr disc

に隣接する CH_2 , $1350\text{cm}^{-1} \sim 1180\text{cm}^{-1}$ に 7 本のはほぼ等間隔の小吸収帯が認められ, CH_2 の wagging によるとされている高級脂肪酸に特有なものであって, メチレン連鎖の数は 14 個が想定され, 標品 palmitic acid の IR スペクトルと完全に一致した。IR および MS スペクトル混融試験などの一致より, この単離した結晶を palmitic acid と同定した。

Palmitic acid はコーヒー⁵⁾, 緑茶⁶⁾に見出されているが, 特徴ある油臭に加え, 保香性にもとむので, この意味において有用な化合物である。

Oleic acid および linoleic acid の同定: DC430 を充てん剤とするガスクロマトグラフィーにおいて, 保持時

間 41 分付近の 2 成分が重なり合ったと推測されるピークについて GC-MS の測定を行ない, そのピークの前後および中心部において測定を行なった結果, m/e 354, 352 に分子イオンが m/e 337, 339 にそれぞれ $(M-15)^+$ をもつ 2 成分の化合物の重なりと推測された。354 の分子量をもつ物質がピークの前の部分, 337 の分子量の物質が後の部分を構成していることがわかった。また m/e 43, 45, 73, 75 の TMS 化合物に特徴的なフラグメントが認められ, m/e 147 の認められないことより, いずれの化合物も mono-trimethylsilyl 化合物と推測された。すなわち TMS 化を施さない化合物の分子量はそれぞれ 282 および 280 と推定された。

Fig. 4. Typical gas chromatogram of the methyl ester of components (tr 41 min.)

Fig. 5. Mass spectra of component (tr 17.8) and oleic acid methyl ester

保持時間41分の成分をトラップを用いて分取すると油臭をもつ液体がえられた。この液体をジアゾメタンによりメチルエステル化し20%DEGSを充てん剤とするガスクロマトグラフィーを行なうと、Fig. 4に示すように、保持時間17.8分、21.9分に2個のピークに分離した。それぞれのMSスペクトルを Fig. 5, 6 に示した。

保持時間17.8分のピークは先の TMS ガスクロマトグ

ラフィーにおいて、前のピークの部分に相当し、特徴ある高級脂肪酸の MSスペクトルを示し、oleic acid と同定された。

保持時間21.9分のピークの物質は先の TMSガスクロマトグラフィーにおいて、後のピークの部分に相当し、特徴ある MS スペクトルより、linoleic acid と同定した。

Fig. 6. Mass spectra of component (tr 21.9 min.) and linoleic acid methyl ester

これらの palmitic acid, oleic acid および linoleic acid は淡い油臭をもっており、麦茶の香気の特徴づける成分と思われる。これらの高級脂肪酸は糠部に含まれる脂肪の熱分解によって生成すると推測される。

要 旨

麦茶には特徴ある淡い油臭が感ぜられる。この油臭は麦茶の香気成分として関連の深い化合物と思われるのでカセイソーダ可溶部香気をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって再分画を行ない、hexane で溶離する画分が油臭を含むことがわかったので、この画分を TMS 誘導体に導き DC 430 を充てん剤とするガスクロマトグラフィーを行ない、主な成分をトラップを用いて捕集した。

ピーク 1 の成分をトラップを用いて捕集すると無色の融点 $62 \sim 64^{\circ}\text{C}$ の結晶を単離した。MS, IR スペクトルおよび混融試験の一致より、palmitic acid と同定した。

ピーク 2 の成分は MS スペクトルより、2 成分を含むことが推測されたもので、トラップを用いて捕集すると油臭をもつ液体がえられた。この液体をメチルエステル化し、20% DEGS を充てん剤とするガスクロマトグラフィーを行ない相互に分離せしめ、MS スペクトルより、

それぞれ oleic acid および linoleic acid と同定した。

これらの高級脂肪酸は大麦の糠層に含まれる脂肪の熱分解によって生成したものと推測され、麦茶の香気の特徴づける成分と思われる。

本研究を行なうにあたりご指導、ご鞭撻を賜りました京都大学名誉教授武居三吉先生、三井哲夫教授、橋爪斌先生および京都大学食品工学科、農芸化学科研究室各位に深くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 清水康夫, 松任茂樹, 水沼保之, 岡田郁之助: 栄養と食糧, **23**, 276 (1970)
- 2) 清水康夫, 松任茂樹, 水沼保之, 岡田郁之助: 農化, **41**, 654 (1967)
- 3) Budzikiewicz, H., Djeraassi, C. & Williams, D. H.: "Mass Spectrometry of Organic Compounds," Holden-Day, Inc. San Francisco, p.475 (1967)
- 4) Shimizu, Y., Matsuto, S., Mizunuma, Y. & Okada, I.: *Agr. Biol. Chem.*, **34**, No. 3 (1970) in press
- 5) Gianturco, M.: "Symposium on Foods, The Chemistry and Physiology of Flavors", The AVI Publishing Co., p. 431 (1970)
- 6) 酒戸弥二郎: 香料, **91**, 11 (1969)