ごま油の香気成分に関する研究 (第2報)

中・高沸点物質について

竹井瑤子, 中谷陽一, 小林彰夫*, 山西 貞

(お茶の水女子大学食品化学研究室, *東北大学農学部農芸化学科)

昭和 44 年 3 月 24 日 受理

Studies on the Aroma of Sesame Oil

Part II. Intermediate and High Boiling Compounds

By Yōko TAKEI, Yōichi NAKATANI, *Akio KOBAYASHI and Tei YAMANISHI

*Laboratory of Food Chemistry, Ochanomizu University; *Tohoku University*

The aroma concentrate from sesame oil was fractionated into low, intermediate and high boiling fractions. Each fraction was separated into neutral, phenolic, acidic, and carbonyl fractions. Main components of characteristic aroma of sesame oil were found in carbonyl and phenolic fractions and identification of those compounds was carried out by means of IR, NMR, MS and UV.

Present paper reports the identification of guaiacol, phenol, furfuryl alcohol, 2-acetyl-3-methylfuran, acetylpyrazine, 2-acetylpyrrole and α -formylpyrrole. Acetylpyrazine has a strong popped corn like aroma which seemed to play an important role to characterize the aroma of sesame oil.

(Received March 24, 1969)

緒 言

ごま油はその特有な香気が好まれて、種々の料理に用いられている。著者らは先に、この香りについて、カルボニル部低沸点部から 11 種の化合物を同定したが⁽¹⁾、いまだ、ごま油の特有香は見い出せなかったのでさらに研究を進め、今回はとくに香気的主要部分である中・高沸点部に重点をおき香気物質を単離し、GLC, MS, IR, UV, NMR を用いて精査したのでその結果について報告する。

実験および結果

1. ごま油より香気成分の分離

ごま油は日清製油株式会社より分譲された優良品を用いた。26.4 kg のごま油から、常圧水蒸気蒸溜により、96 l の溜出物を得、前報⁽¹⁾と同様に処理して、香気濃縮物を得た (収量 0.18%)。これはかなりグリセライドを含むと思われたので、これを除去する目的と、特有香がどのフラクションに含まれるのかを知るために、一部を分溜し、中・高沸点部 (135°C/常圧~150°C/0.05 mmHg) に、最もごま油らしい香気が含まれていることを認め

た。ゆえにこの溜分を常法により各部に分け、ごま油らしい香気成分の主体がカルボニル部にあることがわかった。よって、残りの香気濃縮物は分溜することなく直接ジラル T 試薬により、カルボニル部を分離し、GLC により単離した。

2. ガスクロマトグラフィー

装置は島津 GC-1C 型を用い、実施条件は各図中に示した。溜分 I (60~135°C/常圧) のガスクロマトグラムは Fig. 1 のとおりで、低沸点物質より成ることがわかる。溜分 II (135°C/常圧~150°C/0.05 mmHg) はその GLC より、ピーク No. 14 以上の中・高沸点物質より成ることがわかる。

Fig. 2 に示す溜分 II の中性部、弱酸性部、酸性部の GLC の比較により、ほとんどのピークが中性部に含まれることがわかる。弱酸性部は甘く重い香気を有するが、大部分ピーク No. 30 より成っている。酸性部は不快臭がし、ピーク数も少なかった。

さらに、Fig. 3 に示すごとく、大部分の香気物質はカルボニル部に含まれていた。

Fig. 1. Gas Chromatograms of Aroma from Sesame Oil.

Fig. 2. Gas Chromatograms of Neutral, Phenol, and Acid Fractions from Intermediate and High Boiling Fraction.

Fig. 3. Gas Chromatograms of Carbonyl and Non-carbonyl Fractions of Aroma Concentrate from Sesame Oil.

(A) Carbonyl fraction (B) Noncarbonyl fraction

Column : Carbowax 6000 23% on Shimalite W 3mm×185 cm

Carrier gas : Helium 29ml/min Column temperature 170°C

Detector : Thermal conductivity detector

Fig. 4. Gas Chromatography for Trapping.

(A) Phenol fraction : Carbowax 6000 23%, 170°C

(B) Carbonyl fraction : Carbowax 6000 23%, 170°C (30 min)→190°C

(C) Trap No. 3 of carbonyl fraction : Silicon SE 30 25%, 100°C

3. 各成分の GLC による単離

弱酸性部, カルボニル部について, GLC を用い Fig. 4 のごとく分取を行なった. カルボニル部のトラップ No. 3 は非常にこうばしい良い香気を有していたので, 純粋にするため, Fig. 4 (C) に示すごとく, カラム極性

を変えて再分取を行なった. この中でトラップ No. 5, 6, 7 がこうばしい香りを有していた.

4. 各成分の同定

i) 標準物質 : 標準物質として同定に用いた化合物中, フェノール, グアヤコール, フルフリルアルコール

- (A) Trap No. 6 of carbonyl fraction and 2-acetylpyrrole
- (B) Trap No. 7 of carbonyl fraction and 2-formylpyrrole
- (C) Trap No. 3-1 and furfuryl alcohol
- (D) Trap No. 2 of phenol fraction and guaiacol
- (E) Trap No. 3 of phenol fraction and phenol

Note ; — Trapped sample
 Authentic compound

Fig. 5. IR Spectra of Isolated Compounds from Sesame Oil and Authentic Compounds.

は市販品を精溜したもの、2-アセチルピロールは曾田香料製の純品 (mp 90°C, 加熱時甘いけむり臭) を用いた。

2-ホルミルピロールは、ピロールとジメチルホルムアミドを用い合成した (mp 46°C, けむり臭)。

2-アセチル-5-メチルフランは、Farror⁽²⁾ らの方法により、 α -メチルフランに無水酢酸を作用させて得た (bp 90°C/60mm, 甘くすっとする芳香)。

ii) 単離物質の IR および NMR, MS, UV による同定: 弱酸性部のトラップ No. 2, 3 およびカルボニル部のトラップ No. 3-1, 6, 7 はそれぞれ IR (Fig. 5), 比保持時間および香りが標準物質と一致したので、グアヤコール、フェノール、フルフリルアルコール、2-アセチルピロール、2-ホルミルピロールと同定した。

トラップ No. 8 は No. 6, 7 とよく類似した IR および

香りを有していたので、検討の結果、5-メチル-2-ホルミルピロールと推定した。

トラップ No. 3-5 は GLC 直結の MS を用い分析したところ、液相 Ucon 50-HB 2000 のゴーレーカラム、130°C の条件で 2 つのピークに分離した。最初のピーク (No. 3-5-1) は比保持時間が 2-アセチル-5-メチルフランとほとんど一致し、分子量は MS より 124 であり、かつその NMR および MS が非常に類似していた^(8,4) (Fig. 6)。しかし、NMR において結合定数が前者は 3.5 cps に対し、後者は 1.8 cps であった。また、MS において前者に存在する m/e 80 に相対するフラグメントが m/e 81 (α 位にメチルの存在を示す) であった。このことから、この物質は 2-アセチル-3-メチルフランと推定し、上田⁽⁶⁾ の報告と比較したところ IR の主要吸収およ

Fig. 6. UV and IR of Trap No. 3-5: NMR and MS of Trap No. 3-5-1.

び UV の極大吸収波長が一致した。後のピーク (No. 3-5-2) は MS より分子量 127, ベースピーク m/e 43, その他のフラグメントに m/e 112, 99, 69, 54 などが見られ, NMR においても τ 7.96 にメチルプロトン, τ 6.11, 6.22 にメチレンプロトンの存在が認められる。含窒素化合物であろうと考えられるが, いまだ構造は未定であり, 現在検討中である。

トラップ No. 3-6 はポップコーン様のこうばしい香気を有する物質で, Fig. 7 に示す NMR, MS, IR および

香り, 比保持時間などを検討した結果アセチルピラジンと考えられた。アセチルピラジンは, 進藤⁽⁶⁾が薬理上の研究において合成を行なっているが, 天然物より分離された例はない。その IR は文献⁽⁶⁾とまったく一致した。

トラップ No. 3-7 は香りがアセチルピラジンと非常に類似しており, その IR にアセチル基およびメチル基の存在が認められ, MS より分子量 150, ベースピーク 135 (M-15) であること, その他のフラグメントにアセチルピラジンと同一のものが存在するので, この物質は

Fig. 7. NMR, MS, UV and IR of Trap No. 3-6.

Table I. Aroma Components of Sesame Oil

Carbowax		Silicon		Peak area (%)	Aroma of peak	Compound	Method of identification
No.	rTf*	No.	rTf*				
1	0.05				Ether like	Ether	
2	0.05				Mercaptan like	Methylmercaptan**	rTf*
3	0.07				Aceton like	Acetone	" IR
4	0.07				Sweet odor	Methanol	" "
5	0.11				Acid like	<i>n</i> -Pentanol	" "
6	0.12			4.5	Fruity	Water**	
7	0.15				Grassy	<i>n</i> -Hexanal	" "
8	0.18			5.8	Sweet		
9	0.21				Somewhat grassy	<i>n</i> -Heptanal**	" "
10	0.23			0.8	Japanease pickles like		
11	0.25				Very grassy	2-Hexenal**	" "
12	0.26						
13	0.31			9.1	Fruity and oily	<i>n</i> -Octanal	" "
14	0.37			11.3	Oily and smoky	2-Heptenal	" "
15	0.44			7.6	Oily and fruity	<i>n</i> -Nonanal	" "
16	0.45				Sweet		
17	0.54			5.5	Boiled potato like		
18	0.58				Raw potato like		
18'	0.59				Acid like	Propionic acid**	"
19	0.66			4.4	Oily and grassy	2-Acetylfuran	" "
20	0.78			1.6	Oily	Benzaldehyde	" "
21	0.87			3.2	Oily and sweet	5-Methylfurfural	" "
22	1.00	1	1.00		Slightly sweet	Furfurylalcohol	rTf IR, MS
		2	1.16		Roasted material like		
		3	1.40		Oily acid like		
		4	1.68		Acid like		
		5	2.04		Popped corn like	2-Acetyl-3-methylfuran	IR, UV, NMR, MS
		6	2.18	7.5	Popped corn like	Acetylpyrazine	"
		7	2.46		Roasted material like	Dimethylacetylpyrazine**	IR, MS
		8	2.64		Oily		
		9	2.87				
		10	3.66			5-Nonenylmethylketone**	MS
		11	4.76				
		12	5.55				
		13	5.98				
23	1.07						
24	1.18			2.6	Sweet		
25	1.34			4.4	Roasted material like		
26	1.50			1.5	Burnt and sweet		
27	1.65			1.0	Oily		
28	1.79			2.2	Fruity		
29	1.99			4.0	Burnt and sweet		
29'	2.05				Acid like		
30	2.22			7.3	Sweet and phenolic	Guaiacol	rTf IR
31	2.40			0.9	Smoky		
32	2.61			0.8	Sweet and smoky		
33	2.86			1.0	Musky		
34	3.07			0.1	Burnt and musky		
35	3.23			2.6	Burnt	2-Acetylpyrrole	"
36	3.43			0.7	Phenolic	Phenol	" "
37	3.62			0.3	Smoky		
38	3.87			4.2	Bitter and smoky	2-Formylpyrrole	" "
39	4.48			2.5	Burnt rubber like		
40	5.00			1.9	Sweet and smoky	5-Methyl-2-formylpyrrole**	" "

*: rTf means the relative retention time to furfuryl alcohol

**: Tentative identification

ジメチルアセチルピラジンと推定された。3種の位置異性体が考えられるが、この点については現在合成によって決定すべく進行中である。

以上で、ごま油の香気成分の主なものはほとんど同定されたので、これまでに確認された香気物質を Table I に一括表示した。

要 約

ごま油を水蒸気蒸溜し、香気濃縮物を得、主として弱酸性部、カルボニル部のうち、高沸点部を精査した。新たに同定された物質は、グアヤコール、フェノール、フルフリルアルコール、2-アセチルピロール、2-ホルミルピロール、2-アセチル-3-メチルフラン、アセチルピラジンで、このうち、アセチルピラジンはごま油のこうばしい香りの主成分と考えられる。また、そのほか 5-メチル-2-ホルミルピロール、ジメチル-アセチルピラジンが

推定された。

終りに臨み、ピラジン系化合物について有益な示唆をいただいた高砂香料株式会社研究所の村木繁氏、GC-MSをお願いした同所の菅原武夫氏、NMRをお願いした東大農芸化学相沢一行氏、試料を御分譲いただいた日清製油株式会社の三本浩司氏に深謝いたします。

- (1) 山西 貞, 竹井瑤子, 小林彰夫: 農化, **41**, 526 (1967).
- (2) M. W. Farror and R. Levine: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3695 (1950).
- (3) R. H. Walter and I. S. Fagerson: *J. Food. Sci.*, **33**, 294 (1968).
- (4) F. A. Borey: *NMR Data Tables for Organic Compounds*.
- (5) 上田昭夫: 日化誌, **81**, 1756 (1960).
- (6) 進藤英也: *Chem. Phar. Bull.*, **8**, 33 (1960).