研 究 ノ ー ト

ヨノン類の光酸素化反応について*

伊 奈 和 夫**・衛 藤 英 男***

Photo-Oxygenation of Ionones

KAZUO INA and HIDEO ETOH

Photo-oxygenation of ionones was studied to clarify the relation between aging of flavor in foods and the effect of several compounds in foods.

Flavonoids, fatty acids and alcohols protect the conversion of ionones, but gelatine and corn starch promote the change.

前報¹⁾²⁾で著者らはリナロール、リモネンの香りの熟成を知る目的で、光酸素化反応を用い、その機構の検討をしてきた。著者らはまた、これとは別にヨノン類の光酸素化反応の機構についても検討した³⁾。

ヨノン類の光酸素化反応により生成する物質のいくつ

Fig. 1. Oxygenated derivatives of β -ionone

かのものは最近種々の植物から微量の成分として分離されており^{4)~7)}、これらの多くが香りと密接な関係を持っている。

ヨノン類は一般に熟成により香りはよくなるといわれるが、この香りの熟成を光酸素化反応を用いて調べ、さらにこれにいろいろな添加物を加えてヨノンの香りの熟成に及ぼす影響を調べた。

1. 実験方法

(1) 自動酸化反応

まずヨノンの香りの熟成の要因の一つに酸化が考えられるので、 β -ヨノンの自動酸化を行なうために次の方法で実験した。

β -ヨノン 0.1 g をシリカゲル 5 g に吸着させ、直径 18 cm のシャーレに拡げ暗室内に静置し、酸化の状態を知るため一定時間ごとに試料を採取する。試料の採取はシリカゲルを充分量のエーテルに浸し、エーテル抽出したのち、エーテルを留去し、残液をガスクロマトグラフ (GLC) に注入してその変化の状態を調べた。

(2) 三重項酸素酸化 (光酸素化反応)

ヨノン 1 g を直径 5.2 cm のシャーレに流し込み、暗室内で前報³⁾の方法に準じて照射した。試料の酸化の状態を知るため自動酸化の場合と同じく、試料を GLC に注入し検討した。

(3) 各種添加物の影響

β -ヨノン 0.1 g と添加物 25 mg を直径 5.2 cm のシャーレに入れ、これにメタノール 1 ml と水 5 ml を加えて均一としたのち、10 W の蛍光灯 (白色) の下 10 cm のところに静置した。分析は反応 200 時間後の主生成物 (2,3-Epoxy- β -ionone) (A) と残存 β -ヨノン (B) の量が対照では 1:1 となるので、これを基に添加物を加えたときの GLC 上の (A) と (B) とのピーク面積比を求め対照と比較して添

* 食品の香りの熟成について (第 3 報)
Aging of Flavor in Foods, Part III.

** 静岡大学農学部 (静岡市大谷 836)
Department of Agricultural Chemistry, Shizuoka University, Shizuoka, Shizuoka-ken.

*** 名城大学薬学部 (名古屋市昭和区天白町八事)
Department of Pharmacy, Meijio University, Nagoya, Aichi-ken.

Fig. 2. Oxygenated derivatives of α -ionone

加物の酸化に対する影響を検討した。

(4) GLC

前記反応により得られた生成物を確認するため GLC による分析を行った。

GLC: Yanaco 550 FP, カラム: 10% DEGS, Celite 545, 60~80 mesh, 3 mm i.d., 75 cm, 温度 120~200°C (4°C 昇温), N_2 : 25 ml/min.

(5) 物質の同定

物質の同定にはおもに GC-MS を用い。前報³⁾のチャートと比較して構造を検討した。実験に用いた機器は日立製作所製 RMU-6GC, カラムは GLC 分析の場合と同一物を用いた。

Table 1. Oxygenated derivatives of β -ionone by auto-oxy-genation and triplet O_2 oxygenation

Compounds	Auto-oxy. after 20 months	Triplet O_2 oxy. after 96 hrs
2, 3-epoxy- β -ionone	+	+
1, 1, 3-trimethyl-3, 4-epoxy- cyclohexyliden-2-acetaldehyde dihydroactinidiolide	+	+
	-	+
cis-4-keto- β -ionone	-	+
4-keto- β -ionone	+	+
2, 3-dihydroxy- β -ionone	+	+
4-hydroxydihydroactinidiolide	-	+

2. 実験結果および考察

(1) 自動酸化反応

α および β -ヨノンの自動酸化

自動酸化では反応は全般に緩慢で、 β -ヨノンでは約 2 カ月後ごろから徐々にふ化が始まり、最初に生成する物質は 2, 3-Epoxy- β -ionone であった。その後も変化は徐々に進み、約 20 カ月後の反応液を分析した結果、Table 1 に示すような物質が同定された。これに対し α -ヨノンでは反応はさらに緩慢で約 6 カ月後において環の 2 重結合の酸化によって生成した 3, 4-Epoxy- α -ionone の生成が認められたのみであった。

(2) 三重項酸素酸化

i) β -ヨノンについて

反応 2 日目ごろから 2, 3-Epoxy- β -ionone の生成が始まり、その後急激に反応が進み、他の各成分が同時に生成した。反応 4 日目の液を分析すると Table 1 のようで、7 種の成分の存在が確認された。

ii) α -ヨノンについて

α -ヨノンは構造的に β -ヨノンに比して共役系が分離しており酸化に対し β -テヨノンよりも安定である。

すなわち反応 3~4 日目ごろから 3, 4-Epoxy- α -ionone の生成が始まり、その後徐々に反応が進み、反応 14 日目で 8 種の成分が同定され、これらは Table 2 のようであった。

以上の結果からヨノン類では自動酸化、三重項酸素酸化、ともに比較的類似の成分が分離され、おそらく酸化の機構が類似しているものと考えられた。中でも反応の初期段階では両酸化ともエポキシ化がおもな反応であり、ヨノン類の酸化の程度を知る一つの方法としてはエポキシヨノンと残存ヨノンの量を測定することで可能と考えた。そこで β -ヨノンの残存量と 2, 3-Epoxy- β -ionone の生成量を α -ヨノンを内部標準物質として GLC にて分析すると Fig. 3 のような関係が得られた。

(3) β -ヨノンの酸化におよぼす添加物の影響

Table 2. Oxygenated derivatives of α -ionone by triplet O_2 oxygenation (after 14 days)

Compounds;	cis- α -ionone, 3, 4-epoxy- α -ionone, cis-4-keto- β -ionone, 4-keto- β -ionone, 5-keto- α -ionone, 2-hydroxy-5-keto- α -ionone, 3, 4-dihydroxy- α -ionone
------------	---

Fig. 3. Area relations of β -ionone and 2, 3-epoxy- β -ionone by GLC

Table 3. Oxidation Value* of organic compounds on the oxidation of β -Ionone

Proteins		Carbohydrates	
Gelatine	6.50	Corn starch	2.40
Soybean protein	1.35	Glucose	1.46
Casein	1.16	Fructose	0.45
Albumin	0.96	Vitamins	
Zein	0.26	Vitamin Ks	2.13
Gluten	0.21	Vitamin Bs	0.92
Amino acids		Organic acids	
L-Phenyl alanine	0.96	Citric acid	1.76
L-Leucine	0.92	Folic acid	1.16
L-Glutamic acid	0.78	Oxalic acid	0.92
L-Tryptophan	0.54	L-Ascorbic acid	0.63
L-Histidine	0.37	Plant oils	
L-Methionine	0.19	Soybean oil	1.39
Fatty acids and Alcohols		Camellia oil	0.89
Palmitic acid	0.18	Flavons	
Myristic acid	0.18	Quercetin	0
Myristyl alcohol	0.19	Rutin	0
Stearyl alcohol	0.10	Others	
		Lecithin	1.83
		NaCl	1.53

* When β -ionone was converted to 2,3-epoxy- β -ionone after 200 hrs. irradiation, oxidation value is one. In this table the value larger than one suggests the promotion of oxidation and that smaller than one suggests the protection.

前記のような知見から β -ヨノンの溶液に各種添加物を加えたのち、200 時間反応を行ない、 β -ヨノンの酸化の程度を検討した。実験は蛋白質、アミノ酸、高級脂肪酸、高級アルコール、炭水化物、ビタミン、有機酸、植物油、フラボンに分けて行なった。その結果は Table 3 に示すようである。表中の数値は対照として β -ヨノンのみを反応させたとき、ピーク面積比が 200 時間後で、1.00 であることから、1.00 より数値の大きいものは酸化を促進し、逆に小さいものは酸化を抑制する効果があ

ると判断した。

この Table からわかることは蛋白質、炭水化物、ビタミン、有機酸、植物油類ではその種類によって差があり、一定の傾向は見られなかった。アミノ酸では一般に対照より低い値を得たが、とくに硫黄⁸⁾を含むもの、また窒素を環内に持つものは酸化を抑制する傾向があった。フラボン類は一般に抗酸化性を有するといわれるが⁹⁾、この実験においても顕著な傾向を示した。最後に興味あることは高級脂肪酸またはアルコール類であり、これらは全般に高い抑制値を示した。

従来から抗酸化性物質はそのものの自体の酸化により他を保護するような機構のものが多かった。この点高級脂肪酸またはアルコール類ではその保護作用が異なるものと考えられる。現在その機構は明確ではないが、おそらく溶液中におけるこれらの物質の物理的な作用により保護されているように思える。

終りに実験を進めるに当たり貴重な御助言を賜った本学教授中林敏郎博士に深謝する。

要約

(1) 香りの熟成の 1 つの要因と考えられる自動酸化の機構を知るため、三重項酸素酸化反応が応用できることを知った。

(2) ヨノンの酸化におよぼす添加物の影響を知るため GLC による、生成エポキシヨノンの量と残存ヨノンの量を知ることで調べることができた。

(3) ヨノンの酸化に対しては高級脂肪酸または高級アルコールが強い保護作用を有していた。

文 献

- 1) 伊奈和夫：食品工誌，20，43 (1973)。
- 2) 伊奈和夫・平野貫治：食品工誌，投稿中。
- 3) INA, K. and ETOH, H.: *Agr. Biol. Chem.*, **36**, 1091 (1972)。
- 4) VIANI, R., BRICOUT, J., MÜGLER-CHAVAN, F., REYMOND, D. and EGLI, R.H.: *Helv. Chim. Acta*, **52**, 887 (1969)。
- 5) INA, K. and ETOH, H.: *Agr. Biol. Chem.*, **35**, 962 (1971)。
- 6) SAKAN, T., ISOE, S. and HYEON, S.B., *Tetrahedron Letters*, 1623 (1967)。
INA, K., SAKATO, Y. and FUKAMI, H.: *Tetrahedron Letters*, 2777 (1968)。
BRICOUT, J., VIANI, R., MÜGLER-CHAVAN, F., MARISON, J.P., REYMOND, D. and EGLI, R.: *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1517 (1967)。
- 7) POUSET, J.L. and POISSON, L.: *Tetrahedron Letters*, 1173 (1969)。
- 8) 名武昌人：栄養と食糧，24，63 (1971)。
- 9) 山口一孝：植物成分分析法，上巻，南江堂，p. 207 (1958)。(昭和 47 年 7 月 3 日受理)