鯉 節 香 気 成 分—VI

イソオイゲノールの同定^{*1}

西 堀 幸 吉・笠 原 賀 代 子

(1975 年 6 月 16 日受理)

Studies on the Flavor of "Katsuobushi"—VI

Isolation of Isoeugenol

Kokichi NISHIBORI^{*2} and Kayoko KASAHARA^{*2}

Minor flavoring constituents in phenolic volatiles of "katsuobushi" were studied. Kochi-produced katsuobushi was extracted by the water vapor-ether method and the resulting concentrate of volatile components was fractionated by the solvation method. The phenolic volatiles were separated and purified by gas chromatography after which they were identified by means of infra-red spectroanalysis and thin layer chromatography. Isoeugenol, one of the six phenolic components identified, has not been previously reported to be a factor in "katsuobushi" flavor.

鯉節の香気成分はすでに西堀ら,^{1~5)} 山西ら,^{6,7)} 藤巻ら^{8,9)}および野中ら¹⁰⁾によつて検索され、数多くの香気成分が報告されている。かねて著者らは鯉節の芳香形成にフェノール成分が重要であることに着目し、とりわけ3種の2,6-ジメトキシフェノール誘導体が鯉節芳香要因として不可欠であることを明らかにした。⁹⁾

今回はこれまでに未同定の微量芳香フェノール成分検索のため、多量の鯉節試料を用いて以下の実験を行ない、計6種のフェノール成分を分離、同定した。これらのうち、イソオイゲノールは鯉節香気成分としてこれまでに未報告のものである。

実験方法および結果

試料 本研究に使用してきた高知産極上亀節 40 kg (高知市大熊商店製) を用いた。

鯉節全香気成分の調製 既報⁹⁾のごとくにして鯉節から全香気成分濃縮エーテル溶液を得た。

フェノール画分の分離 既報⁹⁾の方法で鯉節全香気からフェノール成分濃縮エーテル溶液を得た。

ガスクロマトグラフ分析条件 装置は島津 GC-5APTF 型 (TCD) で、フェノール成分の粗分取は、保持相; 10% DEGS, 3φ×2 m, カラム温度; 195°C, ヘリウム流量; 20 ml/min で実施し、各粗分取物の再ガスクロマトグラフ精製分取は、保持相; 15% OV-17, 3φ×6 m または 3 m, カラム温度; 100→195°C, 2°C/min, ヘリウム流量; 20 ml/min で実施した。

フェノール成分の粗分取 フェノール成分のガスクロマトグラフによる粗分取結果を Fig. 1 に示す。このガスクロマトグラフ分析を反復実施して、検出された成分ピークを T-1 から T-10 までの 10 区分に分画してそれぞれをコールドトラップ内に捕集した。

粗分取物の再ガスクロマトグラフ分取ならびに同定 1. 粗分取物 T-1 について 粗分取物 T-1 を再

^{*1} 昭和 49 年度日本水産学会春季大会 (東京) で発表

^{*2} ノートルダム清心女子大学家政学部 (Notre Dame Seishin University, Okayama)

Fig. 1. GLC of phenolic fraction of "katsuobushi" flavor.

Fig. 2. Re-GLC of T-1.

Fig. 3. Re-GLC of T-2.

Fig. 4. Re-GLC of T-3.

Fig. 5. Re-GLC of T-5.

ガスクロマトグラフ分析した結果、Fig. 2 に示すようなガスクロマトグラムを得た。これを反復実施して T-1-① から T-1-⑤ までの 5 区分に分画してそれぞれをトラップに捕集した。Fig. 2 の各ピーク成分と標品フェノール類の t_R を比較した結果、ピーク No. 1 はフェノール、No. 2 は *o*-クレゾール、No. 3 は *m*- または *p*-クレゾール、No. 4 はグアヤコール、No. 5 は 2,4-ジメチルフェノール、No. 6 はクレオゾールおよび No. 7 は 4-エチルグアヤコールであることが判明した。なおピーク No. 7 の再ガスクロマトグラフ分取物の赤外吸収スペクトルも標品 4-エチルグアヤコールと一致した。

2. 粗分取物 T-2 について 粗分取物 T-2 を再ガスクロマトグラフ分析し、Fig. 3 に示すように T-2-① から T-2-⑧ の 8 区分に分画して捕集した。Fig. 3 の各ピーク成分と標品フェノール類の t_R を比較した結果、No. 6 は 3,5-ジメチルフェノール、No. 7 はクレオゾールおよび No. 16 は 4-プロピルグアヤコールであることが判明した。ピーク No. 6 および No. 16 の再ガスクロマトグラフ分取物の赤外吸収スペクトルもそれぞれ標品 3,5-ジメチルフェノールおよび 4-プロピルグアヤコールと一致した。

3. 粗分取物 T-3 について 粗分取物 T-3 を再ガスクロマトグラフ分析し、Fig. 4 に示すように T-3-① から T-3-⑩ の 10 区分に分画して捕集した。Fig. 4 の各ピーク成分と標品フェノール類の t_R を比較して、ピーク No. 9 は 3,4-ジメチルフェノールおよび No. 16 はオイゲノールであることが判明した。分取したピーク No. 9 および No. 16 の赤外吸収スペクトルもそれぞれ標品 3,4-ジメチルフェノールおよびオイゲノールと一致した。

4. 粗分取物 T-5 について Fig. 5 に示すように粗分取物 T-5 を再ガスクロマトグラフ分析して T-5-① から T-5-⑪ の 11 区分に分画、捕集した。Fig. 5 の各ピーク成分と標品フェノール類の t_R を比較して、ピーク No. 13 は 2,6-ジメトキシフェノールおよび No. 14 はイソオイゲノールであることが判明した。分取した No. 14 の赤外吸収スペクトルならびに薄層クロマトグラフ分析の R_f 値も、ともに標品イソオイゲノールと一致した。なお、薄層クロマトグラフ分析はシリカゲル GF、展開溶媒、ベンゼン：酢酸エチル 50：1 で実施した。

要 約

鯉節 (40 kg) から得た全香気成分から溶媒分画法で分離したフェノール画分をガスクロマトグラフ分析して 10 画分に粗分取し、さらに再ガスクロマトグラフ精製分取を行ない、 t_R 、赤外吸収スペクトルおよび薄層クロマトグラフ分析による同定を行なった結果、4-エチルグアヤコール、3,5-ジメチルフェノール、4-プロピルグアヤコール、3,4-ジメチルフェノール、オイゲノールおよびイソオイゲノールの計 6 成分を単離、同定した。そのうちイソオイゲノールはこれまでに鯉節香気から未同定の香気成分である。

本実験に使用したガスクロマトグラフ (島津 GC-5A 型) の設置には、文部省研究設備助成補助金を受けた。記して感謝の意を表す。

おわりに本実験に協力した本学卒論学生の諸君に対し深く感謝いたします。

文 献

- 1) 西堀幸吉: 本誌, **31**, 41-46 (1965).
- 2) 西堀幸吉: 同誌, **31**, 47-50 (1965).
- 3) 西堀幸吉・岡本清美: 同誌, **37**, 156-162 (1971).
- 4) 西堀幸吉・岡本清美: 同誌, **37**, 610-613 (1971).
- 5) 西堀幸吉・奥山清美: 同誌, **38**, 231-238 (1972).
- 6) 山西 貞・小林彰夫・中山典子・仲宗根洋子: 農化誌, **40**, 311-314 (1966).
- 7) 金 和子・山西 貞・中谷陽一・松井知子: 同誌, **45**, 328-336 (1971).
- 8) S. SASAKI, S. ARAI, H. KATO, and M. FUJIMAKI: *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 270-275 (1969).
- 9) S. SASAKI, S. ARAI, H. KATO, and M. FUJIMAKI: *ibid.*, **33**, 1037-1041 (1969).
- 10) 野中順三九・川上晴雄・小泉千秋: 本誌, **34**, 712-715 (1968).