

におい嗅ぎ GC-MS を用いたシチトウイの 香気成分分析

吉井文子

【要 旨】

大分県特産のシチトウイの香気成分の特徴を明らかにし広く利用の可能性を探るため、におい嗅ぎ GC-MS を利用した解析を行った。その結果、乾燥シチトウイ茎部の香りに寄与する成分として、ヘキサナール(青臭い香り)に加え、ペラトロール(みずみずしい香り)、デカン酸エチル(甘い香り)などの揮発性成分を推定した。さらに、乾燥シチトウイ茎部と乾燥イグサ茎部の香気を比較し、共通点と差異、嗜好性についても知見を得た。

【キーワード】

シチトウイ、におい嗅ぎ GC-MS、香気成分、イグサ、嗜好性

【目的】

シチトウイ(七島藨、*Cyperus malaccensis* Lam.)は、多年草、単子葉類、カヤツリグサ科の植物である。約330年前に九州南西諸島から畳表の原料として大分に持ち込まれ栽培が広まったとされており、青畳等とも呼ばれその光沢・強靭さ・火に強い等の特性のため活用されてきたが、現在では大分県が全国唯一の生産地帯となっている¹⁾。また、シチトウイは、世界農業遺産「クヌギ林とため池がつなぐ国東半島・宇佐の農林水産循環」での重要特用作物として位置づけられており²⁾、大分の特産品として、新規用途や新規商品の開発が望まれている作物でもある。

本研究の目的は、シチトウイの香りがどのような化学的成分から成り立っているのか、香りに寄与する成分を分析し、その香りの特徴を調べる。研究の手法は、できるだけ私たちが日常生活で感じるのに近い香りを分析するために、畳表の素材に用いる乾燥後のシチトウイを、直接におい嗅ぎ GC-MS(ガスクロマトグラフ質量分析計)で分析する。加えて、シチトウイよりも畳表に広く利用されているイグサの香りとの比較も試みる。以上より、今後のシチトウイの利用の可能性を探るものである。

【方法】 実験試料および実験方法

<実験試料>

試料1 乾燥シチトウイ茎部

今回用いた乾燥シチトウイ茎部は、2016年に大分県で栽培され畳表用に加工されたものである。2本に割いてから乾燥する工程が含まれている³⁾ため、加工後の茎部は平たい形状をしていて幅は約1から4mm程度とばらつきが大きい。実験には、使用するガラスバイアルのサイズを考慮し、長さ約2.5cmにカットした試料1.8gを用いる。

試料2 乾燥イグサ茎部

イグサ (*Juncus effusus* L. var. *decipens* Buchen.) は多年草、単子葉類、イグサ科の植物である。シチトウイとは植物としての科が違う他、畳表として利用するためにはシチトウイとは異なり泥染などの工程後に乾燥する。今回用いた乾燥イグサ茎部は2016年に熊本県で栽培され畳表用に加工されたものである。加工後の茎部は円筒・円柱に近い形状をしていて直径は約1mm程度で直径のバラつきが少ない。実験には、使用するガラスバイアルのサイズを考慮し、長さ約2.5cmにカットした試料1.2gを用いる。

<実験方法>

1. におい嗅ぎ GC-MS によるシチトウイの特徴香の解析

分析に用いるにおい嗅ぎ GC-MS は7890B GC-5977A MSD (Agilent Technologies 社製) である (写真1)。装置の上部には、試料から香気成分をサンプリングする MultiPurpose Sampler (Grestel 社製) を付属している。

実験の手順は次のようである。試料を容量20mLのガラスバイアルに入れ、におい嗅ぎ GC-MS のサンプラー部にセットする。試料を加熱しバイアル中に生じた揮発性成分をファイバーに吸着させた後、GC (ガスクロマトグラフ) に導入する。GC 中の揮発性成分はにおい嗅ぎポートと MS (質量分析計) に分岐させて放出させ、MS による成分分析と評価者によるにおい嗅ぎを同時に行う。他の機器設定条件は下記である。

固相マイクロ抽出 (SPME) ファイバー: Carboxen/PDMS (中極性でフレーバー等に対応する)

試料加熱 (Incubation) 条件温度: 40°C、5分

GC カラム: Agilent 19091J-433 HP-5、30m×250 μ m×0.25 μ m、カラム流量: 1.9mL/min

カラム昇温設定: 40°C→100°C (10°C/min)、100°C→250°C (8°C/min)

イオン源温度: 230°C、EI 法、GC-O 流量比 1対1

評価者はにおい嗅ぎポート部から次々に放出されるにおい成分のにおい嗅ぎを行う。評価者はにおいを感知すると、においの強度と持続時間はボタンを指で押しこむ深さと長さで表現し、感じられたにおいの質は口頭で言葉を用いて申告し他者が用紙に書き留める。におい嗅ぎを行う評価者はパネル選定試験に合格する程度の嗅力を有する者、複数名とする。

2. におい嗅ぎ GC-MS によるイグサの特徴香の解析

上記1と同様の機器設定条件で、乾燥イグサ茎部をにおい嗅ぎ GC-MS で評価分析する。



写真1 におい嗅ぎ GC-MS 装置
(におい嗅ぎポート：本体と PC ディスプレイ間にある矢印でマークした部分)

3. 香りの嗜好性評価

シトウイの香りといグサの香りのどちらがより好まれるかを調べるため、簡単な官能評価を実施する。紙コップ（容量205mL）に試料1gを入れ市販アルミホイルでフタをし、コップ A および D には乾燥シトウイ茎部、コップ B および C には乾燥イグサ茎部を入れて、被験者には試料についての情報は与えずに、A~D、4個の紙コップを1セットとして渡す。被験者には、評価用紙を用いて、各コップ中の香りの快・不快度を矢印上に記載させる他、A と B、C と D、各々どちらの香りが好きかを比較・選択させる（図1参照）。

被験者は学生のボランティアである。この評価は医学的な研究ではないが、ヘルシンキ宣言に準じ、学生には自由意志での参加であることを十分に説明したうえで協力を得て実施する。

比較	下記の一つを選択して（ ）に◎をつけてください
選択	（ ） 1. Aの方が好き
A	（ ） 2. Bの方が好き
B	（ ） 3. AとBは同程度に好き（嫌い）

比較	下記の一つを選択して（ ）に◎をつけてください
選択	（ ） 1. Cの方が好き
C	（ ） 2. Dの方が好き
D	（ ） 3. CとDは同程度に好き（嫌い）

図1 評価用紙の一部

【結果】

1. シチトウイの特徴香の解析結果

におい嗅ぎ GC-MS で得られた結果を取り出して図2に示す。上段は GC により分離された成分のピークを、下段は評価者3名全員が共通で何らかのにおいを感じた部分を縦の線で示している（個人により異なるため、においを感じた強度とにおいの持続時間は示していない）。横軸は GC カラムでの成分の保持時間（RT）で、分析のおおよその経過時間にあたる。実際におい嗅ぎは26分過ぎまで実施したが、評価者が共通で特徴香を感じた部分までを図2に示した。このにおい嗅ぎの結果（下段）を手掛かりに、GC による分離成分（上段）の化合物の MS スペクトルパターンを確認して推定した。

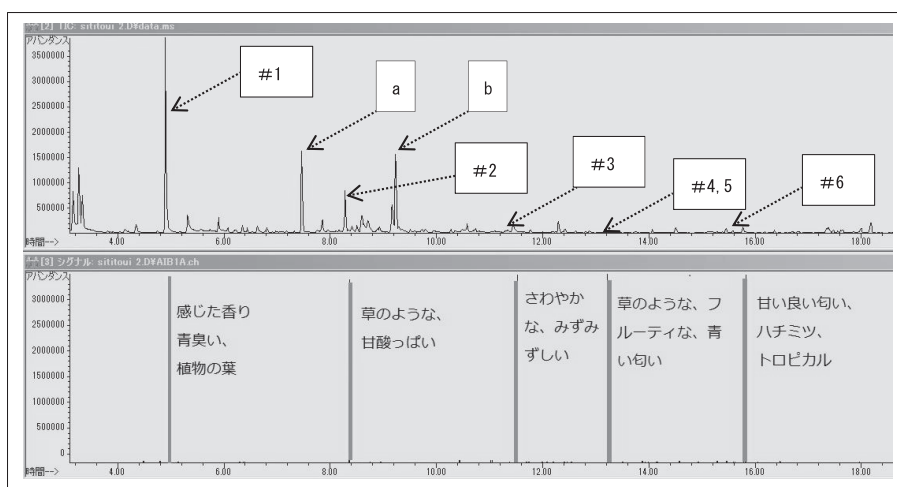


図2 乾燥シチトウイ茎部のにおい嗅ぎ GC-MS による分析結果

(上段：GC による分離成分のピーク、主ににおい嗅ぎの結果から推定した化合物を矢印で示した、下段：3名の評価者が一致して香りを感じた部分)

その解析結果を表1-1に示す。3名の評価者が感じたにおいの質、においの強度に差があると考えられるが、各評価者が表現した言葉も書き込んで示した。におい物質のにおいの質は個人により評価が分かれるうえ、濃度や成分が含まれる媒体の影響も受けるため、表1-1では、香りの表現(1)には機器に搭載のデータベース AromaOffice[®] の表現を、香りの表現(2)には合成香料に関する文献⁴⁾の表現も記載した。また、RTは分析条件に依存するもので、同じ条件においても小数点以下まで一致するわけではないが、目安のために複数回行った解析の1回分の値を示した。

表1-2には表1-1に示した成分の分子構造を加えた化合物情報を記載した。

表1-1、表1-2から、乾燥シチトウイ茎部の香りに寄与すると考えられる特徴成分6種のうち、ヘキサナール（#1）は評価者の誰もが青臭さを感じた成分で、シチトウイの示す草様の青臭さに寄与すると考えられる。また、今回の分析法では検出量が少ない（GC ピークが小さい）が、ベラトロール、ベルベノン、 β -シクロシトラール（#3～#5）は、みずみずしく、フルーティな香りの成分であり、デカン酸エチル（#6）は食品を想わせる甘い香りの成分として、シチトウイの香りを構成する特徴的な香気成分と考えられる。

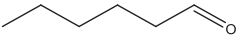
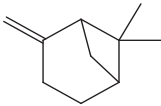
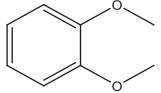
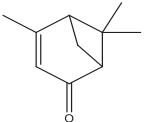
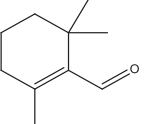
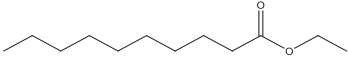
表1-1 乾燥シチトウイ茎部の香りの特徴成分とその香りの表現

No.	RT	成分名	評価者の香りの表現			香りの表現(1)	香りの表現(2)
#1	4.95	hexanal	青くさい	植物の葉 (みずみずしい)	青くさい におい	aldehyde, aldehydic, apple, bitey, crushed leaves, cucumber, cut grass, など	未熟なアップル 様で脂肪様グ リーン香
#2	8.30	β -pinene	草のよう な	甘酸っぱ い	不明(よ くないに おい)	citrus, conifer- like, cool, drt- woody, fragrant fresh, fresh green	樹脂様、パイン 様香気
#3	11.35	benzene, 1,2- dimethoxy- [別名 veratrole]	さわや かな香り	みずみず しい	カメムシ のような	woody, mouldy, plastic, moss, ashes, green, earthy	甘いクリーム様 香気
#4	12.62	bicyclo[3.1.1]hept -3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-, (1S)- [別名 verbenone]	(#4の成分が#5の成分と混合 して影響している可能性がある)			spicy, minty	ソフトでレジン様 スパイシー、ミン ティ、ショウ脳様 香気
#5	12.81	1-cyclohexene- 1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl- [別名 β - cicrocital]	草のよう な	フルー ティな香り	青いにお い	froral, fruity, geranium, green, hay-like, mild floral	カルボン、ショウ ノウ様
#6	15.75	decanoic acid, ethyl ester	甘い良 いにお い	ハチミツ	甘い、ト ロピカル	brandy, fatty, floral, grape, grape odor, granade syrup, honey	ワックス的で甘 いフルーティー、 ワイン香

化合物の特徴からみると、 β -ピネン (#2) を除くと含酸素化合物が5種であり、それらの内訳はアルデヒド2種、ケトン1種、芳香族化合物1種、エステル1種と、ある程度構造に多様性がある物質であった。最も分子量が大きいデカン酸エチル (#6) でも分子量は200であり、評価者3名が特徴的なにおいを感じた成分は揮発性の高い低分子量のもので、今回の分析ではシチトウイから自然に香り立つ芳香成分をとらえることができたといえる。

その他、におい嗅ぎでは評価者が特徴的な香りとして検知できなかったが、含量が多い成分 (GC ピークが大きい) として、図2上部で示したピーク a、ピーク b は MS スペクトルパターンから、それぞれ α -ピネンと *d*-リモネンと推定した。

表1-2 乾燥シチトウイ茎部の香りの特徴成分とその成分の化学的情報

No.	RT	成分名	分子式	分子量	CAS 登録番号	分子構造
#1	4.95	hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	66-25-1	
#2	8.30	β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	127-91-3	
#3	11.35	benzene, 1,2-dimethoxy- [別名 veratrole]	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	91-16-7	
#4	12.62	bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-, (1S)- [別名 verbenone]	C ₁₀ H ₁₄ O	150	1196-01-6	
#5	12.81	1-cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl- [別名 β - cicrocitral]	C ₁₀ H ₁₆ O	152	432-25-7	
#6	15.75	decanoic acid, ethyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	110-38-3	

2. イグサ香気の解析結果

評価者は2名で行い、評価者が共通して香りを感じた部分を中心に、シチトウイの解析と同様にMSスペクトルパターンから香気成分を推定した。におい嗅ぎGC-MSで得られた結果を取り出して図3に、香りの成分についての解析結果を表2に示す。表1-1と同様に、香りの表現(1)には機器に搭載のデータベース AromaOffice[®]の表現を、香りの表現(2)には合成香料に関する文献⁴⁾の表現も記載した。また、目安のために、複数回行った解析の1回分のRTの値も示した。

シチトウイと共通して、イグサでも低分子量で揮発性の高いヘキサナールが検出され、青臭いにおいを与えていることが推定できた。イグサでは、その青臭さに加えて、ユーカリプトル(別名1,8-シネオール)と*d*-カンファーがイグサのさわやかな香りに寄与していると考えられる。また、非常に特徴的であるのは、含硫化合物の存在が推定されたことである。表2に示したジメチルトリスルフィド以外に、評価者が感じた香りとの対応(時間および表現)は明確なものではなかったが、RTが6分から7分の間で特徴的な香りの複数の成分が存在し、イソチオシアン酸アリル(分子式C₄H₅NS、分子量99、CAS登録番号57-06-7)の存在もMSスペクトルから示唆された。イグサの香りには、さわやかさのある青臭さに加え、シャープさのある焦げ臭や刺激臭も寄与していると考えられる。

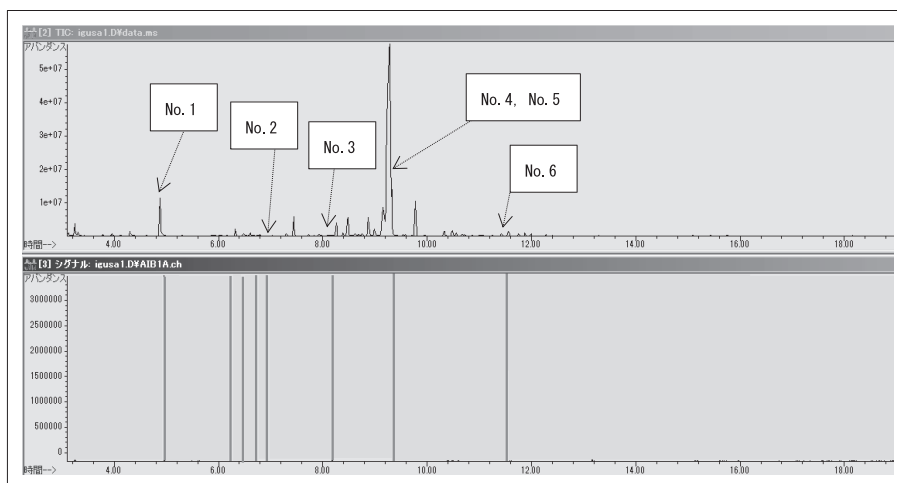


図3 乾燥イグサ茎部におい嗅ぎ GC-MS による分析結果
 (上段：GC による分離成分のピーク、主におい嗅ぎの結果から推定した化合物を矢印で示した、
 下段：2名の評価者が一致して香りを感じた部分)

表2 乾燥イグサ茎部の香りの特徴成分、その香りの表現、化学的情報

No.	RT	成分名	評価者の香りの表現	香りの表現(1)	香りの表現(2)	分子式	分子量	CAS登録番号
No.1	4.88	hexanal	青くさい	aldehyde, aldehydic, apple, bitey, crushed leaves, cucumber, cut grass, など	未熟なアップル様で脂肪様グリーン香	$C_6H_{12}O$	100	66-25-1
No.2	6.79	heptanal	焦げ、不快臭	vegetable, jasmine, mintなど多様な表現	オイル様フルーツ香	$C_7H_{14}O$	114	111-71-7
No.3	8.13	dimethyl trisulfide	焦げ臭、青くさい不快臭	burnt, sulfurus, stale, greeneryなど多様な表現		$C_2H_6S_3$	126	3658-80-8
No.4	9.29	<i>d</i> -limonene	さわやか、枯草	lemon-like, citrus, green	テルペン様でフレッシュ、少しシトラス	$C_{10}H_{16}$	136	5989-27-5
No.5	9.33	eucalyptol [別名1,8-cineole]		menthol, herb, pine, など多様な表現	ショウ脳様香気	$C_{10}H_{18}O$	154	470-82-6
No.6	11.42	(+)-2-bornanone [別名 <i>d</i> -camphor]	草・きゅうり	herbaceous, warm, green, gaseous	特有の香気	$C_{10}H_{16}O$	152	464-49-3

3. 香りの嗜好性評価

【方法】3に従い、2016年12月21日に、女性8名、男性7名、合計15名（平均年齢18.8才）の被験者が、香りの嗜好性を評価した。

その結果、15名中、半数を超える8名がシチトウイとイグサの香りの差異を明確には判別できない、ということがわかった。シチトウイとイグサの香りの差異を明確に判別できる、つまり、A（シチトウイ）とB（イグサ）、および、C（イグサ）とD（シチトウイ）の比較で嗜好性が合

致した者は7名であった。7名のうち、シチトウイの香りをより好む者が3名、イグサの香りをより好む者が2名、シチトウイとイグサを同程度に好む（あるいは同程度に嫌いである）者は2名、であった。

評価の際には、試料について全く何の情報も与えていないため、一般の人にとって、シチトウイとイグサの香りは同種のグループに判別されるものであり、大きな差異は無いと判定したものと考える。

【考察】

1. シチトウイ根部の精油成分との比較

岩村らはカヤツリグサ科の植物の根部に特有の香気があることに着目し、多種類のカヤツリグサ科植物の根部から水蒸気蒸留で精油を得て分析した。シチトウイの精油からは24成分を同定し、精油の約4~21%はモノテルペン化合物であり、特に双環性モノテルペンカルボニル化合物およびアルコールである pinocarvone および *trans*-pinocarveol、verbenone および *trans*-verbenol、myrtenal および myrtenol、carvone および *trans*-carveol などの特徴成分として報告している⁵⁾。

本研究は乾燥したシチトウイの茎部からの揮発性成分を直接分析したものであり、岩村らの行った根部の水蒸気蒸留物の揮発性成分と比較することは難しいが、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、ベルベノンを通成分として認めた。双環性モノテルペン類アルコールは、今回の乾燥シチトウイ茎部の香気に寄与する成分としては見当たらなかった。ただし、香りに寄与する物質が含酸素化合物であることは、根部の水蒸気蒸留物でも今回の乾燥茎部での共通で、含窒素化合物や含硫化合物の存在は認めていない。

多年草、イネ科の植物であるベチバー (*Chrysopogon zizanioides*) では、根部を乾燥し水蒸気蒸留をすることにより得られた精油が香水やアロマセラピーに利用されている。本研究では、シチトウイ根部に含まれる芳香成分に着目しなかったが、今後検討の余地があり、何らかの活用方法があると考えられる。

2. イグサの水蒸気蒸留揮発成分との比較

亀岡らは、乾燥および生こひげ（畳用に栽培されているイグサ）の水蒸気蒸留精油から、炭化水素を除くと、17成分を同定し、生および乾燥物に共通の主要成分として、6, 10, 14-トリメチルペンタデカン-2-オン ($C_{18}H_{36}O$)、ジヒドロアクチニジオリド ($C_{11}H_{16}O_2$)、 α -シペロン ($C_{15}H_{22}O$) を挙げ、乾燥品では特にバニリン ($C_8H_8O_3$) の量が増加していたことを報告している⁶⁾。

本研究では、亀岡らが同定した成分と一致する成分は見出されなかった。一方、岩村らのシチトウイ根部水蒸気蒸留物と亀岡らのイグサ茎部水蒸気蒸留物では、 α -シペロンが共通で見出されている。

本研究では試料を加熱することなく自然に立ち上る香りを分析しているため、乾燥シチトウイ茎部と乾燥イグサ茎部に共通の成分であるヘキサナールの存在を認めることができた。畳表の香りに寄与する低分子量で揮発性が高い特徴成分を検出できたのではないかと思われる。

3. 香りの嗜好性

香りの評価は、同一の被験者であっても大きく振れる（大きな差異が現れる）こと、また、再現性のある結果を得ることが難しいことが知られているが、本研究では半数の被験者がシチトウ

イとイグサの香りを識別できていないという結果を得た。試料提示方法として、数人に1セット（試料の入ったカップ4個）を使用したため、嗅ぎ方によっては濃度にバラつきが出た可能性も考えられる。

香りの嗜好性を検出成分から考えると、シチトウイとイグサには、共通の成分としてヘキサナールが含まれ、青臭い香りを与えているという類似点がある。また、シチトウイでは香りへの寄与が明確でなかったが両方に共通で *d*-リモネンが含まれると推定される。シチトウイは、ヘキサナールの青臭さに加え、みずみずしさに起因するペラトールと甘さを与えるデカン酸エチルの存在により、より穏やかな香りとなっている。一方、イグサではヘキサナールの青臭さに、ユーカリプトールと *d*-カンファーのショウノウ様香気加わり、含硫化合物の存在が示唆されることから、焦げ臭やシャープさも加わっていると考えられる。イグサはシチトウイと比較するとシャープですっきりした香りがより強く、官能評価でもそちらの方を好む人もいたと考えられる。また、一般の量表にイグサを使用してきた個人の経験も影響し選択した被験者もいたかもしれない。

今後、被験者数の増加、被験者の選定、提示法などを検討し再度評価を行う他、生理心理指標を加えるなどして、多種類の方法で香りを比較したいと考えている。

4. におい嗅ぎ GC-MS の有用性と今後の検討事項について

におい嗅ぎ GC-MS は、今回の分析でも室温でヒトが感じる香りに寄与する成分の確認に役立つことがわかった。乾燥シチトウイ茎部はもとより、乾燥イグサ茎部についても、におい嗅ぎ GC-MS による香気成分の解析は本研究が初めての試みであると思われる。

より有効な分析を行うために、試料の粉末化や加温時間の検討も必要であろう。また、今回認めた #3~#6 の芳香成分 (図2) は GC ピークが微小であったため、GC カラムを含酸素成分の検出に適したより高極性のものを使用することで、さらに成分の確認や解析が進むと考えられる。

【結論】

におい嗅ぎ GC-MS を利用し、乾燥シチトウイ茎部の香りを分析した結果、ヘキサナールの青臭さにペラトールなどのフレッシュでさわやかな感じに甘さを与えるデカン酸エチルの存在が、シチトウイの香りに貢献していると考えられた。一方、乾燥イグサ茎部の香りでは、シチトウイと同様にヘキサナールが青臭さに寄与し、ユーカリプトールと *d*-カンファーのすっきりした香り加えて含硫化合物の影響が示唆され、焦げ臭やシャープさが加わっていると推定された。嗜好性試験では、シチトウイとイグサの香りに大きな差異を認めない者も多く、2種類の嗜好性に大きな差異は見られなかった。

シチトウイの香りの今後の研究展開としては、今回特徴成分と考えられた化合物の精査や未知成分の探索をする他、過去のシチトウイとイグサの精油についての研究から、シチトウイの茎部だけでなく根部の香りや精油成分の研究も必要と考えられる。また、水蒸気蒸留で得られる水溶性成分（ハーブウォーター）の解析等もシチトウイの新規の利用法や商品開発に貢献できると思われる。

【謝辞】

乾燥シチトウイ茎部は大分香りの博物館館長、江崎一子博士の御好意で、乾燥イグサ茎部は熊本県八代市役所農業振興課の御好意で、提供いただきました。試料提供に対し心よりお礼を申し上げます。

におい嗅ぎ GC-MS での香りの評価、操作補助および嗜好性評価、に協力してくれた別府大学発酵食品学科米元研究室の4年生、同学科の1年生、特に、シチトウイに興味を持ち多くの評価や解析に参加してくれた発酵食品学科1年生の河野共喜さんに感謝いたします。

本研究は別府大学 GP (研究) の助成金により実施いたしました。

【文献】

- 1) 富来務・藤川隆・本田公司 シチトウイべっ甲病の発生生態と防除に関する研究 大分県農業技術センター 研究報告 26号、p. 21 (1996)
- 2) 林浩昭 シチトウイ(七島蘭: *Cyperus malaccensis* Lam.) の栄枯盛衰と試験研究 肥料科学 第36巻、pp. 1-25 (2014)
- 3) 七島イ振興会ホームページ <http://shitto.org/process.html>
- 4) 印藤元一 合成香料各論, 合成香料 化学と商品知識 化学工業日報社 (2005)
- 5) 岩村淳一・小牧恭介・駒井功一郎・平尾子之吉 シチトウの精油成分 農化 第52巻、第12号、pp. 561~565 (1978)
- 6) 亀岡弘・後藤誠三 乾燥および生こひげの水蒸気揮発性油の成分 農化 第52巻、第8号、pp. 323~327 (1978)