

大分竹田の *Crocus Sativus* (Saffron) の匂い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計と官能評価による香気成分に関する研究

米 元 俊 一 渡 辺 元 樹
木 元 沙耶加 大 野 優美香

別府大学 食物栄養科学部 発酵食品学科

【要 旨】

「サフラン」を花卉、雌しべ、雄しべに分け、直接と複数の抽出法を用いた濃縮物を匂い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計及び香りの官能評価を行い、比較検討した。その結果、部位における共通の香気成分はリナロールと酪酸エチルであり、さらに独特の香気成分があった。廃棄処分されている雄しべや花卉を香気成分的に、あるいは官能評価により独特の香り成分から香料や香水などへの可能性を示した。

【キーワード】

サフラン、GC-MS-0、香気成分、官能評価、花卉と雄しべ

【はじめに】

サフランの栽培は古く紀元前2千年ころのクレタ文明で既に栽培が盛んであった。ヨーロッパへはアラビア人により伝えられ、日本へは江戸時代の天保年間に渡来したとされる。明治後期から全国に広まり大きな産地も形成されたが、現在では大きな産地と呼ばれる地域は竹田市のみとなっている。サフランの開花方法はヨーロッパでは畑に球根を植えて開花させるが、竹田市では室内で球根を置いて花を咲かせる世界的に珍しい方法となっている(写真1参照)。また生理機能性は記憶の改善、抗皮膚がん作用などが報告されている¹⁾。



写真1 竹田市での
屋内サフラン栽培風景

【目 的】

Crocus sativus (saffron)、サフランは秋咲きの球根植物で、淡い紫色の6弁の花を咲かせる。花びらを中心に黄色い雄しべと強い芳香を放つ細長い赤い雌しべを1本ずつ持ち、さらに雌しべと雄しべの先は3本に分かれている(写真2参照)。雌しべの柱頭の赤色の部分だけを集めて乾燥させたものが一般に「サフラン」と呼ばれ、香辛料や薬、染料として使用されている。原産地は南ヨーロッパ・西アジア一带であ



写真2 サフランの花弁、
雌しべ、雄しべ

る。雌しべの部分は世界一高価なスパイスとして知られているが、300gからわずか1gほどしか収穫できないため、出荷には大量の花を必要とする。しかしながら花や雄しべの部分は活用する手段がなく、大量に廃棄されているという現状がある。花本来が持つ香りを何かに活かすことが出来れば産業的、経済的に活性化できる。本研究ではサフランの各部位に含まれる香気成分をGC-MS-匂いかぎ法による分析及び香りによる官能評価を行い、その結果を比較検討した。

【実験方法】

1) 試料

試料として、表1に実験に用いた試料一覧を示した。試料は大分農業文化公園から提供されたサフラン約1kgを用いた。また、香気成分を溶剤抽出にはエタノール(99% 特級和光純薬製)、n-ヘキサン(特級和光純薬製)を使用した。

2) 抽出方法

予め採取したサフランを花卉、雌しべ、雄しべの3つにピンセットなどで丁寧に分け、それぞれビーカーに移してアルコール、ヘキサンを各200mlずつ加えて浸した。(写真3参照)ビーカーは完全に密閉した状態にして約3日間冷蔵庫内で保存し、ある程度香気成分がアルコール、ヘキサンに溶け出ているのを確認した後ドラフト内でろ紙を用いてろ過を行った。そしてろ液を移したビーカーを70~80℃前後のお湯に浸し、アルコール、ヘキサンを蒸発させて、ビーカー内に残った内容物に99%エタノールを加えてもう一度溶かし、防爆冷蔵庫内で保存した。

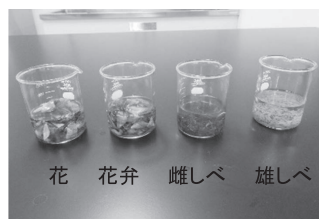


写真3 ヘキサンに浸した際の画像

3) 匂い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS-O)による定性

Agilent Technologies 7890BにAgilent Technologies 5977A MSD、GERSTEL MPSを設置したものを使用しての香気成分の定性実験を行った。カラムはAgilent Technologies DB-WAX 0.250mm×30m、0.25μmでカラム温度は40℃とした。注入口温度を250℃、キャリアーガスはHeである。

分析方法として初めに、試料を取り、ガラスバイアルに入れ密封し40℃のアルミブロックバス中で加熱した後、Solid Phase Micro Extraction (SPME)に吸着させ、オートサンプラーで自動的にGCに注入した。(写真4参照)SPME抽出装置はMSU 071-00A Fiber10mm、Scale36mmを使用した。プレインキュベートした後、GERSTEL Olfactory Detection Portから放出される香りを匂いかぎで官能検査を行った。定性を行うにあたってはGC-MS専用のPC内に内蔵されたアロマオフィスの機能を用いて定性を行った。定性に関しては各成分のピークがHit90%以上にあるものを使用し結果として記した。また、この官能評価は学生3名で行った。

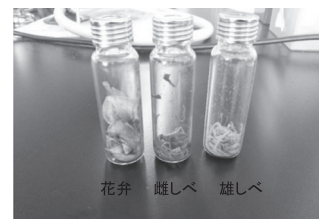


写真4 生サフランを入れた状態でのバイアル

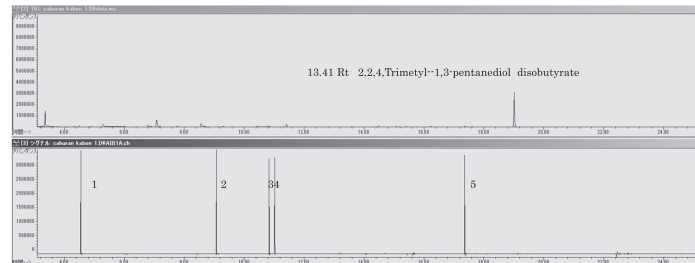
4) 香りによる官能評価

醸造・香料研究室の学生4名と教員1名で香りによる官能評価を行った。各試料の特徴を予め用意した標準的な指標で表した。指標は「涼しい-暖かい」、「辛口-甘口」、「淡白-濃厚」、「単純-複雑」、「女性的-男性的」の5項目を9段階で検査した。

【実験結果及び考察】

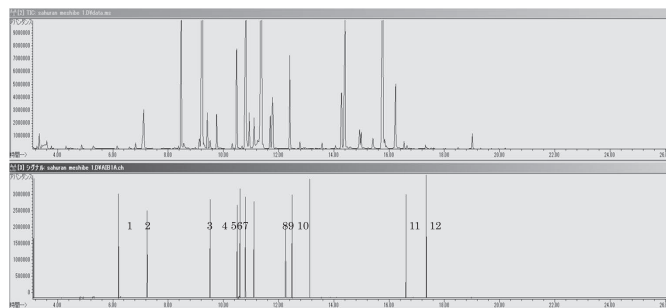
1) GC-MS-O 結果及び考察

GC-MS-O の流出パターンの代表例として生サフランを図1 (1-a: 花弁) (1-b: 雌しべ) (1-c: 雄しべ)、図2にエタノール抽出物を2-a: 花弁 2-b: 雌しべ 2-c: 雄しべに示した。



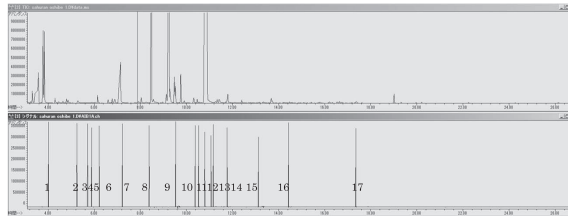
No	Rt	成分名	香り
1	4.510	Butanoic acid,2methyl-,metylester	エステル
2	9.076	unknown	
3	10.787	Phenyletyl Alcohol	花
4	11.021	unkoun	
5	17.626	2,4-Di-tert-butylphenol	化学薬品

図1-a 花弁 GC-MS-Oパターンと匂いかぎ成分



No	Rt	成分名	香り
1	6.159	Hexanol	青臭い
2	7.131	2(5H)-Furanone	甘臭
3	9.521	1,2,6-Octatriene,3-7-dimethyl-,(z)-	
4	10.463	Linalool	柑橘
5	10.463	Nonanal	青臭い
6	10.546	Phenyletyl Alcohol	花
7	11.15	unknown	
8	12.266	Dodecane	味噌
9	12.420	1,3-cyclohexadiene -1-carboxaldehyde 1,2,6,6tri	
10	13.131	unknown	
11	16.547	2-butanone,4-(2,6,6-trimethyl-101cyclohexen-1-yl)-	
12	17.318	Trans-beta-ionone	スミレ

図1-b 雌しべ GC-MS-Oパターンと匂いかぎ成分



No	Rt	成分名	
1	3.834	1-butanol,2-metyl-	薬品臭
2	5.298	Cyclotrisiloxane,hexametyl-	青臭い
3	5.880	unknown	
4	5.893	unknown	
5	6.170	Hexanol	青臭
6	7.131	2(5H)-Furanone	甘臭
7	8.471	Beta-Myrcene	蜜柑
8	9.526	Beta-Ocimene	花
9	10.399	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	
10	9.171	Linalool	蜜柑 スッキリ
11	10.831	o-Cymene	乾燥シイタケ
12	11.008	unknown	
13	11.708	2-Hydroxy-4,4,6-trimethyl(cyclohexa-2,5,dienon	
14	11.780	1,4-cyclohexanedione,2,2,6-trimetyl-	
15	13.143	unknown	
16	17.377	Pentadecane	生臭い
17	17.389	Eicosane	油

図1-C 雄しべ GC-MS-Oパターンと匂いかぎ成分

図2-a 花卉

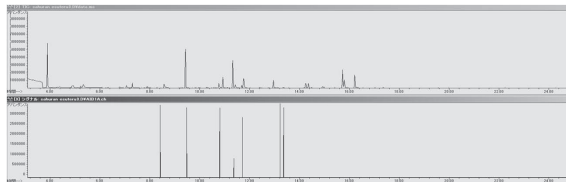


図2-b 雌しべ

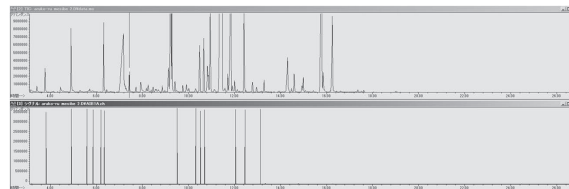


図2-c 雄しべ

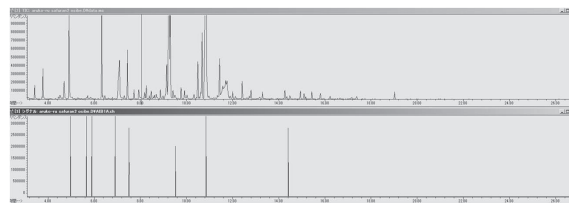


図2 サフランの各部位 エタノール抽出 GC-MS-Oパターン

図3にヘキサン抽出物を3-a:花卉 3-b:雌しべ 3-c:雄しべとして示した。GC-MS-Oによる定性結果から物質同定を行い、アロマオフィスで一致率90%以上のものを記載した。表1

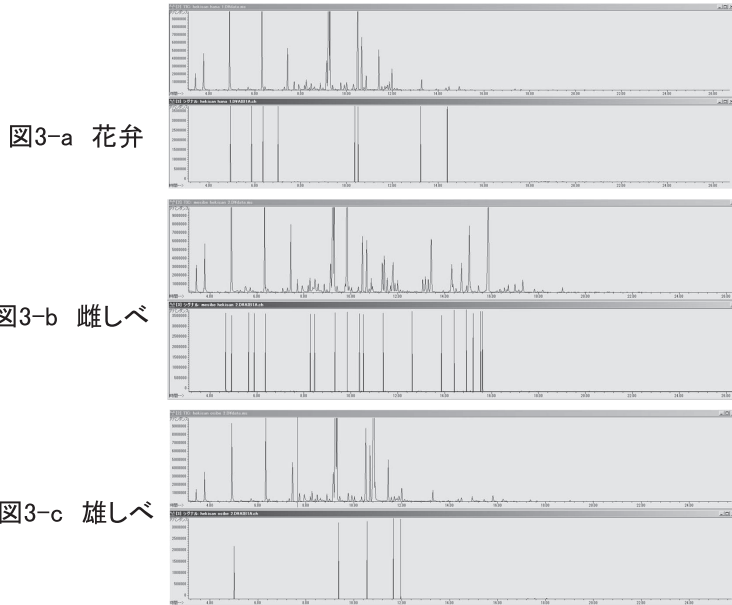


図3 サフランの各部位 ヘキササン抽出 GC-MS-Oパターン

表1 サフランの各部位および抽出物の GC-MS-O 分析及び香り

番号	香気成分	花弁			雌しべ			雄しべ			香り
		生	アルコール	ヘキササン	生	アルコール	ヘキササン	生	アルコール	ヘキササン	
1	リナロール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	バラの香り
2	フェノール, 2-メチル										
3	フェニルアルコール	○	○	○							バラの香り
4	2(5H)-フラン		○						○		
5	オキシム-, 4-キシフェニル								○		
6	1-ブタノール, 3-メチル-1-ブタノール			○		○					
7	グロン		○			○			○		メントール様
8	ベンゾアトアルデヒド		○			○			○		香の寄り
9	酢酸エチル		○	○		○	○		○	○	セツタイン
10	1-ブタノール, 3-メチル-, アセテート		○	○		○	○		○	○	不快
11	Dカーボーン			○						○	?
12	シクロリシロキサン, ヘキサメチル			○		○			○		
13	5-メチルキノキサリ								○	○	
14	β-シシネ										
15	シクロヘキセン, 1-メチル-4-(1-メチルエチリデン)								○		
16	ユカワトール							○	○	○	
17	ベンゼン, 1-メチル-4-(1-メチルエチニル)-							○	○		
18	1,4-シクロキサリ, オキシ, 2,2,6,6-トリメチル							○	○		
19	テルピネン-4-オール		○			○					
20	トランス-β-イオノン		○						○		スミレ
21	ヘフタナール									○	
22	ビシロ(3,10)ヘキス-2-エン, 4-メチル-1-(1-メチルエチル)-									○	
23	(1S)-2,6-トリメチルビシロ(3,1)ヘフ-2-エン									○	
24	2,6,6-トリメチル-1,3-シクロヘキサジエノールカルボキシルデヒド		○							○	サフランナール
25	エノサン									○	
26	シクロヘキサナール, 5-メチル-2-(1-メチルエチル)-シス-								○		
27	3-ブテン-2-オン, 4-(2,6,6-トリメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-								○		
28	アタラシ, 2-メチル-, エチルエステル		○								
29	2-ブタン-4-(2,6,6-トリメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-					○					
30	D-リネン					○					柑橘
31	リナール					○					不快
32	4-ヒドロキシ-3,5-トリメチルシクロヘキセ-2-エン						○				
33	ジメチルアセチド			○							
34	β-ミルセン								○		柑橘
35	2,4ジメチル-2-ブチル-2-チルアルコール										
36	ベンゼン, 1,3-ジシクロ		○								
37	γ-テルピネン		○	○							森林
38	4-ヒドロキシ-3,5-トリメチルシクロヘキセ-2-エン		○								
39	ベンジルアルコール			○							弱い芳香
40	シクロヘキサン, 2-メチル-5-(1-メチルエチニル)-トランス			○							
41	フルレン			○							ホップ
42				○							

に GC-MS-O による香気成分の定性分析を纏めて示した。各部位と抽出法それぞれに対して定性出来た香気成分には○をつけた。その結果、主な香気成分はリナロール、酢酸エチル、1-ブタノール、3-メチル-アセテートは雌しべ、雌しべ共に検出されたが花弁は生ではあまり検

出されずフェネチルアルコールが主成分であった。これはバラの香りの主成分であるローズ・アルコール（フェニルエチルアルコール）とよばれる。またフェニルアセetalデヒド等が見られた。ツヨンはアルコール抽出で3つとも検出された。フムレンはホップに見られる成分であるが、花卉のヘキサン抽出のみで検出されたこれらの香りは香料植物に見られる代表的な香気成分であり、その他香料植物の香気成分が微量で数多く見られた。雄しべと花卉の全てにアルコール抽出法でのみ2,6,6-トリメチル-1,3-シクロヘキサジエン-1-カルボキシアルデヒド（サフラナール）が見られた。サフラナールはサフランの独特の香りの主成分として知られている香気成分であるが^{2,3)}、今回はサフラナールの香気を匂いかぎで指摘した人は少なかった。面積比で計算すると、花卉を1とすると、雌しべは54倍、雄しべは71倍と圧倒的に雌しべと雄しべに多かった。

またヘキサン抽出法で行った場合は全ての部位でユーカリプトールと5-メチルキノキサリンという成分が確認出来た。これらは食品添加物や香料などに用いられている香気成分である。結果的に見ると抽出を変えると違いは出たが、部位ごとでは共通の成分、独自の成分があった。このことから雄しべや花卉部分にも廃棄するのではなく香料として用いる事が出来る可能性が十分考えられた。

香気成分のGC-MS-Oパターンを見ると雌しべは全範囲にわたっているが雄しべは前半の偏っており、花卉は全体的に少ない。しかし花卉は溶剤抽出では全体的に香気成分が抽出されていた。このように雄しべ、雌しべ、花卉の生の香りには差があるが、溶剤の種類によっても異なっていた。

2) 香りによる官能評価

醸造・香料研究室の学生4名と教員1名に香りによる官能評価を行い、その結果を各試料でそれぞれの平均を求めグラフに示した。指標は「涼しい-暖かい」、「辛口-甘口」、「淡泊-濃厚」、「単純-複雑」、「女性的-男性的」の5項目を9段階で検査した。

香りによる官能評価は、醸造・香料研究室の学生4名と教員1名を対象に行ったところ、個人による差は多少見られたがほとんどが平均的に中間に集まる結果となった。

官能評価のグラフに大きな差は見られないが一つ一つ細かい部分を見ていくと各部位や抽出法ごとに僅かながらの差は感じられた。図4～5に示すが、アルコール抽出したものはヘキサ

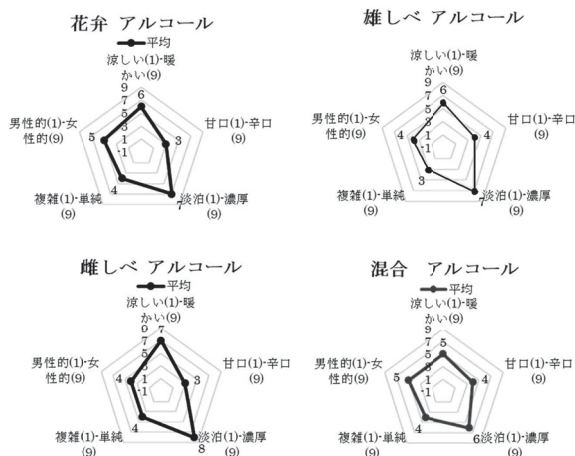


図4 香りの官能検査結果（エタノール抽出）

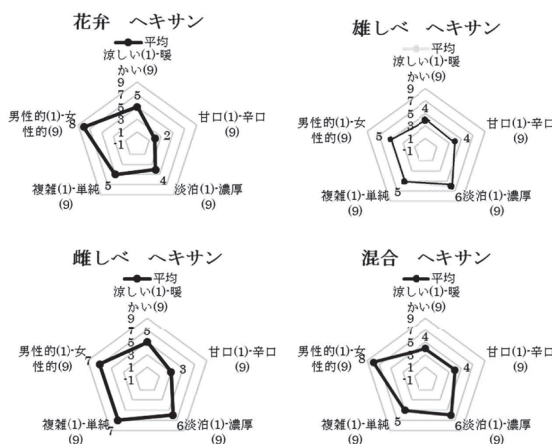


図5 香りの官能検査結果 (ヘキサン抽出)

ン抽出したものと比べると暖かい印象が強く、香りを複雑だと感じる人が多く見られたのに対して、ヘキサン抽出したものは女性的でかなり単純な香りであると感じるという結果が見られた。部位ごとでも甘口で女性的な印象が強いのが花卉で、暖かい単純な香りの印象が強いのは意外にも雄しべであった。総合的に見るとバランスの良い印象である雌しべが一番良い評価であった。抽出溶剤の差では、アルコール抽出したものに比べてヘキサン抽出したもののほうが香りに女性的な印象を持つパネルが多かった

【まとめ】

サフランの主な香気成分はリナロール、酢酸エチル、1-ブタノール、3メチルアセテートは雄しべ、雌しべ共に検出された。花卉では、フェネチルアルコールが主成分であった。これはバラの香りの主成分である。ツヨンはアルコール抽出で検出された。フムレンはホップに見られる成分であるが、花卉のヘキサン抽出のみで検出された。これらの香りは香料植物に見られる代表的な香気成分であり、他に香料植物の香気成分が微量で検出限界のところで数多く見られた。雄しべと花卉の全てにアルコール抽出法でのみサフランの独特の香りの主成分として知られている香気成分である 2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadiene-1-carbaldehyde (サフラナール) が見られたが、匂い嗅ぎでは今回サフラナールを指摘した人はいなかった。

サフランの部位ごとでは共通の成分、独自の成分があり、雄しべや花卉部分も香料として用いる事が出来る可能性が十分考えられた。

香気成分の GC パターンで見ると雌しべは全範囲にわたっているが雄しべは前半に偏っており、花卉は全体的に少ない。雄しべ、雌しべ、花卉の生の香りには差があるが、溶剤の種類によっても香りは異なった。食品に使用する場合は安全性を考えて、ヘキサン抽出よりアルコール抽出が良いと考えられる。また今後も食品香料や香粧原料等や生理機能性についても考慮に入れて研究したい。

表3 総合官能評価

部 位	抽 出 法		
	そのまま 生	アルコール抽出	ヘキサン抽出
花 弁	エステルの花の匂い	花の匂い	花の匂い
雌しべ	独特の匂い やや酸臭	独特の匂い 生よりやや軽くなる	独特だがやや柔かい 香り
雄しべ	重い匂い	重い香り	重い香りだがシンプル

第5章 参考文献

- 1) 食品機能性の科学 (株)産業技術サービスセンター刊 P685 (2008)
- 2) ニュースリリースカネボウ 2008年4月18日
- 3) ニュースリリースカネボウ 2011年4月15日

謝辞

貴重な試料であるサフランを無償で提供して頂いた大分農業文化公園、渡邊様を始め、大分県、竹田市及びサフラン出荷組合長大塚様、ご協力頂いた諸職員の方々に心より御礼申し上げます。