

(様式第 1 3 号)

## 学 位 論 文 要 旨

氏名: 盧 士 劍

題目: 海藻における特徴的ポリエン類に関する研究  
(Studies on characteristic polyenes in marine algae)

海藻は色の違いで、緑藻、褐藻、紅藻と分類される大型藻類と珪藻や渦鞭毛藻などの微細藻類に分けられる。海藻は古来より食用として利用されてきたが、最近では健康増進のための日本食が注目され、海藻も健康食材としての認識が広まっている。また、中国では食用のみならず、薬用としても使用されている。陸上植物と同様に、海藻においても揮発性の有機化合物を海中に放出しており、フェロモンやアレロケミカルなどの生理活性物質として重要な役割を持つことがわかってきた。これら化合物の中には、“海洋”をイメージする特徴的香氣成分も知られており、褐藻フェロモン類、dimethyl sulfide、長鎖アルデヒド類、debromolaurinterolなどが挙げられる。これら香氣成分の抽出方法としては、水蒸気蒸留法や連続蒸留抽出法(Simultaneous distillation extraction, SDE)が一般的であり、得られた精油の香氣成分の同定にはGC-MSのライブラリーが利用される。しかしながら、異性体や類縁体の同定には困難を極め、この様な場合は、市販の標品と比較するか、入手困難な場合は有機化学合成によって決定する必要がある。

本研究は、新規な海洋を想起させる香氣成分の同定を目的として、SDE法を用いて精油を調製し、GC-MS分析することにした。未同定の化合物の場合は精油より単離して各種機器分析で構造を帰属し、標的及び類縁体化合物の合成も行い、それらの香氣特徴も検討することにした。

まず、ニオイはそれほど強くないものの、独特の海藻様香氣を有する乾燥ワカメに注目した。特徴的香氣成分を特定するために、精油を調製してGC-MS分析を行ったところ、主要な香氣成分を見出した。そこで、カラムクロマトグラフィーにより目的とする化合物の単離を行い、機器分析結果から構造を決定した。次に、推定構造に基づいた立体選択的有機化学合成により、主要な成分として、(6Z,9Z,12Z,15Z,18Z)-1,6,9,12,15,18-henicosahexaene、及び微量な成分として(6Z,9Z,12Z,15Z)-1,6,9,12,15-henicosapentaeneのポリエン類の同定に成功した。これらポリエン類は、合成品によって海洋香氣を有することが判明した。また、ポリエン類の類縁体の合成から、ニオイ評価並びに二重結合の効果によるニオイ-構造相関に関して知見を得ることができた。一方で、ポリエン類が塩蔵ワカメにも含まれることを証明し、塩蔵や乾燥工程によって生成することを明らかにした。さらに、ポリエン類の安定性とその酸化生成物を精査した結果を考慮して、これら化合物を指標とした海産物の品質管理にも利用でき

る可能性が示唆された。

次に、磯様の香気を有する褐藻ウミトラノオにおいて、同様のポリエン類を精査するために、精油を調製してGC-MS分析を行ったところ、4種のポリエン類を見出した。そこで、カラムクロマトグラフィーにより目的とする化合物の単離を行い、機器分析結果から構造を決定した。次に、推定構造に基づいた位置及び立体選択的有機化学合成により、4種のポリエン類の内、主要な成分として(3Z,6Z,9Z,12Z,15Z,18Z)-3,6,9,12,15,18-henicosahexaene及び(3Z,6Z,9Z,12Z,15Z)-3,6,9,12,15-henicosapentaene、微量成分として(6Z,9Z,12Z,15Z,18Z)-1,6,9,12,15,18-henicosahexaene及び(6Z,9Z,12Z,15Z)-1,6,9,12,15-henicosapentaeneと決定でき、褐藻中に末端二重結合型と飽和型の両方のポリエン類を見出すことに成功した。今回の結果は、これまでの報告とは異なり、緑藻のみならず褐藻においても末端飽和型のポリエン類が存在することを初めて証明した。これは、海藻の香気成分に注目した化学分類の観点からも大変興味深い結果であり、末端飽和型のポリエン類が緑藻のみならず、褐藻や紅藻にも広く存在することを示唆した。

以上の研究手法は、GC-MSによる香気成分の同定において、マススペクトルやライブラリー検索のみではその二重結合の位置や幾何構造の帰属が難しい、揮発性ポリエン類のより精度の高い同定方法を確立することに成功し、新規な海洋を想起させる香気成分の同定を達成できた。