

学位論文 博士（理学）

液体クロマトグラフィー大気圧化学イオン化
質量分析装置による
たばこの低極性不揮発性成分の解析と応用

2016年3月

慶應義塾大学大学院理工学研究科

石 田 直 之

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	石田 直之
主論文題目： 液体クロマトグラフィー大気圧化学イオン化質量分析装置によるたばこの低極性不揮発性成分の解析と応用				
(内容の要旨) 南米原産の“たばこ”は、4000年に渡って栽培されてきた植物であり、現在でも愛好家の多い“シガレット”の原料である。シガレットの製造は大量生産化の一途を辿り、現在の製造者の主たる課題は、産地や天候の影響を受け品質が千変する“たばこ”を、如何に適切に調達・ブレンドするかに尽きる。しかしながら、品質の判断やブレンドの比率は、ノウハウや経験を積んだヒトの官能に依存するところが大きい。したがって、たばこの品質管理に科学的な背景を付与し、製造を効率化することが喫緊の課題となってきた。この課題の解決を困難にしているのは、“たばこ”の喫煙燃焼時の味や香りが極めて複雑であり、その要因である成分種が、一説によると4000種以上と膨大に存在する点にある。成分種の同定は進んでいるものの、製造への十分な応用には至っていないのが現状である。そこで、本研究では、“たばこ”の喫煙燃焼時の味や香りを左右する、品質に関係する“たばこ”の葉面樹脂成分のうち、これまで解明の進んでいない低極性不揮発性成分の解明と応用を進めた。 そもそも自然界における法則性の解明を目的とした従前の“自然科学”では、対象を選択し分析を行い、結果を総合する。一方、近年進歩の著しい“網羅的分析”では、対象を選択することなく無差別に対象の分析を行い、結果を統計的に処理することで法則性を解明する。さらに判別するモデルを作成し、未知の対象を機械判別する“応用科学”的な試みも始まっている。こうした“網羅的分析”を活用した新たな科学領域のことを“計量化学”という。しかし、“たばこ”での実施例は乏しく、特に上記の低極性不揮発性成分は同定した報告はほとんどない。そこで本研究では、数多くの“種”や“品種”がある“たばこ”の上記成分の同定を実施した。また同時に“計量化学”を活用した法則性の解明を進め、“網羅的分析”の有用性を確認した。加えて対象の分類を目的とする“モデル化”を進めることで、ヒトの官能に依存してきた“たばこ”の分類や品質判断が可能か検討した。 初めに“たばこ”の低極性不揮発性成分の解明では、分析方法の開発に取り組んだ。これは不揮発性の成分はガスクロマトグラフィーでは気化が難しく、液体クロマトグラフィーでは適当な分離方法が無かったためである。そこで、非水系の逆相クロマトグラフィー(NARPC)と、大気圧化学イオン型化質量分析装置(APCI-MSD)の組み合わせることにより、“たばこ”に含まれる Solanesol 類、Chlorophyll 類、Phytosterol 類、Triacylglycerol 等の分析を達成した。そして、様々な成分の同定を進めたうえで、それらの定量分析方法を構築した。次いで上記を応用した網羅的分析方法を開発し、60 種以上の低極性不揮発性成分を同時に分離・検出することに成功した。数多くの“たばこ”から得た種々の成分量から成る高次元のデータ行列を、統計解析の多変量解析に供した。その結果、“網羅的分析”より得られた“たばこ”の“種”や“品種”間で認められる法則性は、“成分分析”による結果と同等であり、“計量化学”の有効性が示された。さらに“網羅的分析”の結果を活用して、“たばこ”の分類に向けたモデルを構築したところ、品種、着位、栽培地域の分類が高い確率で可能であることが分かった。本研究により、喫煙燃焼時の味や香りに関係すると考えられてきた樹脂成分のなかで、未解明であった低極性不揮発性成分を明らかとした。そして、“成分分析”から進歩した“網羅的分析”が、“たばこ”製造において有用であることを示すことができた。				

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School	Student Identification Number	SURNAME, First name Ishida Naoyuki
Title Analysis and application of low polar non-volatile component to tobacco leaf using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry detector		
Abstract <p>Tobacco leaf is cultivated plant originating from South-America with a long development period of about 4,000 years and essential material for manufacturing cigarette. The manufacturing process has exclusively become massive in pace with globalization of cigarette market. The most significant issue for manufacturer is to properly procure, blend and manufacture tobacco leaves with fluctuating yield caused by annual climate change of various growing districts. However determination of quality and blending have been counted much on in-house knowhow and sense of skilled blenders, and for this reason streamlining and developing of manufacture on scientific background has become the most urgent issue to address. The point which has made the realization difficult lies in complicated taste and aroma derived from numerous tobacco components consisting of more than about 4,000 kinds. Application of component information to manufacturing process has not forwarded while the identification has made great progress. This research therefore focused on unknown low polar non-volatile components among tobacco leaf resin related to taste and aroma of tobacco products.</p> <p>Typical natural science in the first place consists of fundamental steps selecting object, executing target-analysis and consolidating the data to put scientific rule. On the other hand, non-target analysis which has emerged in recent years ensures providing basic rules on multi-dimensional data and multivariate analysis without selecting objects. Moreover application of non-target analysis has been gradually initiated to construct discriminant model and conduct machine discrimination of unknown objects. Neither has the novel scientific field which is named as chemometrics been applied to tobacco leaf, nor has the elucidation of above stated low polar non-volatile components in tobacco leaf progressed. For this reason, the author determined to identify these components relating to the varieties and cultivars of tobacco leaves, to confirm usefulness of non-target analysis to put tendencies and then to study the feasibility of discriminant model for machine discrimination of tobacco leaves.</p> <p>The initial part of study began with simultaneous separation and determination of low polar non-volatile components in tobacco leaf. This was because gas chromatography has been inapplicable to gasify them and existing method of liquid chromatography has not achieved their separation. Solanesols, Phytosterols, Triacylglycerols, Chlorophylls etc., were therefore analyzed by non-aqueous reversed phase chromatography (NARPC) hyphenated with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry detector (APCI-MSD). These methods for target analysis were then adjusted for non-target analysis. Multi-dimensional data matrix obtained from various tobacco leaves was subjected to statistical analysis without quantification procedure, in which the result provided equivalent rules to the ones from target analysis. Furthermore, the discriminant model based on data matrix proved usable to discriminate cultivars, districts and stalk positions with high probability. The study succeeded in determining unknown non-volatile resin components in tobacco leaf, and then provided basic scientific rules at the equivalent level to target-analysis and gave discriminant models to classify various tobacco leaves for streamlined and developed tobacco manufacture.</p>		