

論文の内容の要旨

論文題目 官能評価の観点からみた香気成分の捕集方法および合成に関する研究

氏名 石川 雅司

本論文は、官能評価の観点からみた香気成分の捕集方法および合成に関する研究であり、第一章「官能評価による香気成分の重要度の評価」、第二章「加湿空気による新規香気捕集方法（アクアスペースTM法）の開発」、第三章「新規ヘッドスペース香気捕集方法（SPACETM法）の開発」、第四章「(+)-バレンセンの空気酸化による(+)-ヌートカトンの生産」、および第五章「マソイアラクトンのラセミ体および光学活性両鏡像体の合成」の五つの章よりなる。

第一章では、香気成分の重要度および貢献度を決定する官能評価について、一般的解説も含めて述べた。

まず、香料分野の官能評価に必須な嗅覚と味覚に関する機構、「おいしさ」の判断機構、官能検査の種類、官能検査の手法、パネル（官能評価者）の種類、および官能評価に用いられる評価用語等について一般的概論も含めて解説した。次に、著者のフレーバリストとしての長年の研究から、独自のフレーバー官能評価表現用語を開発し、著者の会社に適合した官能評価技法を確立した。そして、その官能評価手段をフレーバーの研究開発に適用し、新しいフレーバーを創作する過程について第二章以降にも実例を挙げて論じた。また、フレーバリストやパネルメンバーの養成訓練法についても独自の官能評価訓練表や資格試験問題集を考案し、更に、品質管理を目的とした製造部門の官能検査評価

体制の構築を行った。

第二章では、加湿空気を香気成分のキャリアーとする新規香気捕集方法（アクアスペースTM法）の開発について述べた。

自然環境的に香気が発散する条件を想定し、試料の入った密閉空間に加湿空気を流して新鮮な、ナチュラルな花類の香りを捕集する新規香気捕集方法を開発した。この方法をアクアスペースTM法と命名した。また、本方法をクチナシの花およびバジルの香気捕集に応用し、従来の古典的捕集法である水蒸気蒸留法、溶剤抽出法、および近年、香気分析手法として開発された一般的ヘッドスペース法と比較した。その結果、本方法により得られた香気捕集物は、他の方法に比し、GC 分析的にも特徴的香気を持った含酸素化合物を広範囲にバランス良く含有し、官能評価的にも調和の整ったナチュラルな香気を有していた。更に、本アクアスペースTM法でのローズおよびチュベローズの香気捕集、成分分析も行った。現在、本装置を各種花、果物の香気捕集に応用し、それらの香気成分分析結果を基に官能評価を駆使し、香料製品の開発を検討中である。

第三章では、ダイナミック（動的）およびスタティック（静的）ヘッドスペース香気捕集方法のそれぞれの利点を生かし、そして欠点を補った新規ヘッドスペース香気捕集方法（SPACETM法）の開発について述べた。

即ち、市販の香気捕集装置 SPME（Solid Phase Micro Extraction）を改良したもので、ロッドの香気吸着表面積を市販 SPME に対し約 100 倍に増やして香気を捕集し、クライオフォーカス（香気成分加熱脱着、冷却捕集、加熱 GC 導入）した後に、GC 分析を行う方法であり、SPACETM法（Solid Phase Aroma Concentrate Extraction）と命名した。この装置の特徴は、吸着表面積の増大に伴い香気吸着量が市販品に比し多いことは勿論のこと、新たに開発されたグラフアイト・カーボン系/Tenax TA の吸着剤を使用したため、個々の香気成分の吸着量に関して高い再現性を有している。この事実を三回の同一焙煎コーヒーの分析結果から実証した。また、種々香気捕集法での焙煎コーヒーの分析結果から、ダイナミックヘッドスペース法が比較的低沸点香気物質を、溶剤抽出法が比較的高沸点物質を捕集するのに対し、本方法はバランス良くそれらの中間の香気物質を捕集できることが判明した。そして、本方法を用いた焙煎度の異なるコーヒー豆の分析データの成分解析結果とそれらの香気香味官能評価とが

一致したことから、本方法の有効性が証明された。更に、本吸着剤を使用した「ばん桃」の分析において、吸着香気成分が2日間保持されたことから、本装置での野外香気捕集を可能にした。現在、本捕集法により得られたコーヒーの分析結果から更に AEDA 法や GCOH 法等の官能評価を組み込み、より嗜好性の高いコーヒーフレーバーの製品開発を研究中であり、その官能評価の一例についても述べた。

第四章では、天然(+)-バレンセンの空気酸化によるグレープフルーツの重要香気成分である(+)-ヌートカトンの生産について述べた。

(+)-バレンセンからの(+)-ヌートカトンの製造特許（長谷川香料株式会社；特公平 2-16739）の触媒、溶媒、反応条件等の諸条件を精査することにより、(+)-ヌートカトンの工業的最適化条件が確立された。その最適化条件は、コバルト触媒（2-エチルヘキサン酸コバルトまたはナフテン酸コバルト）（対バレンセン 0.1%量）を用い、メチルイソブチルケトン（対バレンセン同重量）を溶媒とし、加温（65℃）下に空気を吹き込む方法で、(+)-ヌートカトンが約 60%収率で生産された。このように本方法は、現在上市されている(+)-ヌートカトンの製造法である(+)-バレンセンのクロム酸酸化法に比し、簡便効率的且つ環境対応型の無公害空気酸化法である。また、蒸留精製された(+)-ヌートカトンは、エポキシバレンセンおよびヌートカトール約 10 数%を含有する純度約 60%の製品であるが、グレープフルーツフレーバーベースに調合し、天然品および合成市販品との官能評価比較の結果、非常に天然品に近い価値あるグレープフルーツフレーバーであることが判明した。現在、本製法により 3M³ 空気酸化反応釜規模の(+)-ヌートカトンの生産が実施され、その製品は清涼飲料等に柑橘系フレーバーとして使用されているが、他の追従を許さない評価を受けている。

第五章では、ミルクおよびバターフレーバーとして有用なマソイアラクトンのラセミ体および両鏡像体の合成について述べた。

n-ヘキサナールを出発原料にアリルクロリドとの Grignard 反応、エポキシ化反応、シアノ化反応、最後に加水分解を経て、(±)-マソイアラクトンの工業的合成が安価に、簡便に短工程（全 4 工程）、46%全収率で達成された。また、このラセミ体の合成法を応用し、市販(*R*)-(+)-1,2-エポキシヘプタンを出発

原料に全4工程、38%全収率で(*R*)-(−)-マソイアラクトン (93.4%e.e.) が合成された。また、同一中間体からの光延反転反応により、対掌体の(*S*)-(+)マソイアラクトン (93.0%e.e.) の合成が全6工程、34%全収率で成功した。更に、合成されたマソイアラクトンのラセミ体および天然型、非天然型の両鏡像体の官能評価の結果、三者共に香気香味に関しそれぞれ特徴を有することが判明した。事例にて述べたように、微量のラセミ体、天然体、非天然体をフレーバーに添加することにより、明らかな優位差を持ってミルク、バター様のフレーバーの品質が向上した。中でもラセミ体の賦香は最も高い嗜好性を有するミルクフレーバーの創作へ導いた。現在、(±)-マソイアラクトンのバッチ当たり 100Kg 程度の工業的生産が行われ、ミルクおよびバターフレーバーに使用されているが、更に、フレッシュミルクに近い香気を有する天然型についても安価な製法開発検討を引き続き行っている。

以上、本論文は、新規に開発した香気捕集法により得られた香気成分分析データからの新しいフレーバーへの応用開発、および新規製法により合成された重要香気成分のフレーバーへの用途開発について、それらの官能評価を有効的に活用しながら、より嗜好性の高いフレーバーの創作を目的として研究したものである。

まとめとして、北原が「化学と生物 ; 41 (8), 532 (2003)」中でも述べている「もの (生物活性物質)」の概念からすれば、自然界に存在する香気成分という「もの」も、それぞれの役割を持って我々の毎日の生活に深く係わり、食への「おいしさ」や心身への「潤い」を賦与、提供しており、また、別の角度から研究されているように、生物の生命現象に深く関与している重要な因子でもあるが、このような香気成分の「ものづくり」を通じて、分析化学や有機合成化学のような「化学」の果たす役割の重要性は勿論のこと、「官能評価」の側面的支援も強力な手段となっていると考えられる。従って、今後とも、香気成分の「ものづくり」、即ち、香料製品の開発においては、「化学」と「官能評価」とのより一層の融合が必須であり、また、「官能評価」の協同は、香気成分の分析や合成に関する「化学」の部分の更なる質的向上にも繋がるであろうと考えられる。