

2015年度 日本農芸化学技術賞受賞

分析・合成・調香技術の総合による新規食品香料開発

はじめに

栄養摂取という食品の一次機能は、日常において食品加工技術に広く支えられている。現代では加工食品は、“おいしさ”あるいは嗜好機能と呼ばれる二次機能を満たさなければ商業的に成立しない。天然感溢れる“おいしさ”には食品本来の香気が不可欠であるが、食品加工過程で香気が大幅に失われることがあるため、食品添加物としての香料の意義と役割は非常に大きい。

食品本来の香気は複雑であるが、香気抽出と分析、調香、合成の3技術の総合により開発した新規香料を HASEAROMA[®]（ハセアロマ[®]）と位置付けて（図1）、困難な天然食品素材の香気再現に立ち向かった。即ち HASEAROMA[®]は、従来その効果が知られていなかった食材の微量香気成分を解き明かし、天然感溢れる香料製造に応用することを骨子とする研究開発品である。日常食を通じて摂取している香気成分の利用は、安全性の観点でも有利である。

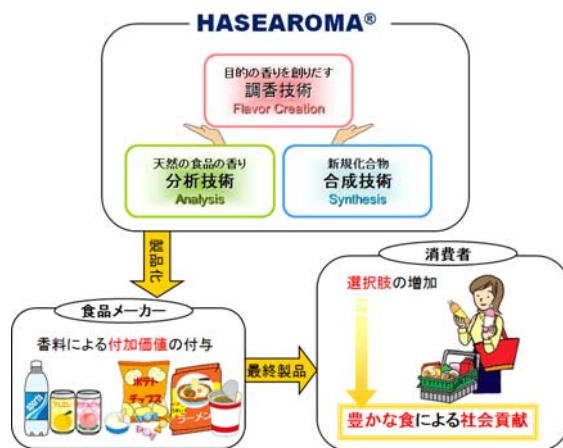


図1 HASEAROMA[®]社会貢献図

1. 研究開発手法

(1-1) 香気抽出

調香バランスの有力な情報を調香師に提供するためには、研究対象素材の抽出操作で香気成分自体が変化しないことと、組成が変化しないことが課題である。我々は、分析素材に合わせてそのつど抽出法・蒸留法の条件を最適化し、良好な香気バランスの香気抽出物を得ることを第一に考えている。その結果として、SPACE-Th[®]法及びAquaspace[®]法などの香気捕集法を開発して、香気成分の忠実な濃縮を可能とした。

(1-2) 分析

現在では広く香料研究手法に用いられており、1987年にGroschらによって提唱されたGC-匂いかぎを用いたAEDA（Aroma Extract Dilution Analysis）という分析法を利用して重要成分の探索を進めた。検出器として、人間の嗅覚を併用することにより複雑な混合物の中から微量でも香气的に重要な成分を見出すことが可能である。

また光学活性化合物は香気全体へ与える影響が大きく、キラルGC液相の研究により鏡像体純度の測定に極めて有用なCHIRAMIX[®]を開発した。その結果、複数の化合物の分析が1回の測定で可能となり、研究の迅速化を達成した。

(1-3) 合成

AEDA法で絞り込まれる成分には極微量なものもあり、得られるマススペクトルのみでは詳細な異性体情報などを決定することはできず、推定化合物が入手できない場合は一致するまで合成を繰り返して構造を確定する必要がある。合成部門は香料原料を調香師へ供給して研究支援を行い、ひいては安価な香料を消費者に提供するという製造上の使命も兼ねており、迅速かつ経済的な有機合成が求められる。

(1-4) 調香

これらの情報や香料原料は全て調香師へ提供され、調合香料の開発が行われる。我々が日常感じる香気は複雑であるが、全ての香気成分を解明することが香料産業の目的ではない。鍵となる香料成分を選定し、少数品目で経済的に優れた香料を製造することが目的である。通常熟練調香師の育成には10年ほどを要し、千を越える匂い物質を記憶して自在に使い分ける能力が求められる。

上記研究手法により、従来香料として利用されていなかった高い貢献度を示す微量成分が次々と発見されてきており、それらの応用により嗜好性の高い独自性のあるHASEAROMA[®]の開発を行うことができた。以下に商業化に繋がった代表的な香料開発例を説明する。

2. 商業化実用例

(2-1) ユズ香気の研究 ～YUZUNONE[®] (ユズノン[®]) の発見と応用～¹⁾

日本にはユズに関わる多くの文化があるが、限られた生産量によりユズ香料の需要は高い。果皮油から得られた香気抽出物の AEDA により、ユズ独特の精油感を強く感じる箇所が指摘され、分画を繰り返すことで求める成分のマススペクトルを得ることに成功した。推定化合物を化学合成して天然物と比較したところ、6,8,10-undecatrien-3-one が一致した (図 2)。天然中の異性体の存在割合は、(6*E*,8*E*) 体と(6*Z*,8*E*)体が約 1:6 であった。この化合物は世界で報告例のない新規物質であり、YUZUNONE[®] (ユズノン[®]) と命名した。その後の調香研究において、果皮油中に僅か数 ppm しか含まれていない YUZUNONE[®] はユズの特徴を香料で表現する上で欠かせない香気成分と判明し、研究で得られたその他の知見を生かしてユズの香気の実証的な再現に成功した。YUZUNONE[®] は 10 ppt の水中閾値を示し、これは 50 m プールに 1 滴の希釈率でも十分匂う強度である。

経済的で簡便な合成方法の開発を進めた結果、現在ではその供給体制に不安はなく、多くの香料の差別化と付加価値付与に運用されている (図 3)。

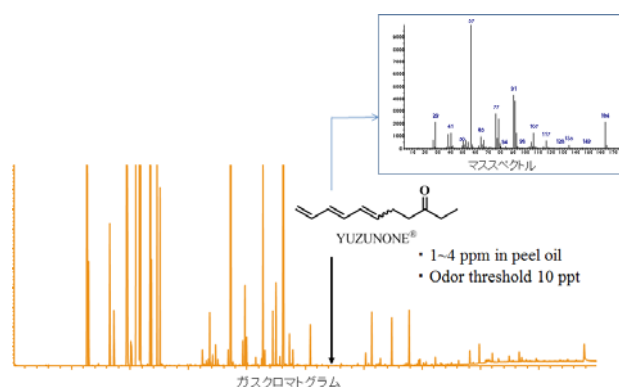


図 2 ユズ果皮油の分析

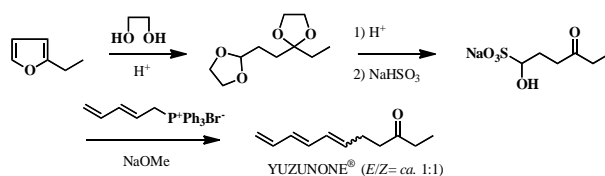


図 3 YUZUNONE[®]の合成法

(2-2) ワサビ香気の研究 ～重要成分としてのラクトンの寄与～²⁾

鯉の世界的普及により増加しているワサビ需要に着目した。本ワサビより得た香気濃縮物の AEDA により、ワサビ中の成分としては従来報告のない 3-methyldecan-4-olide を見出した。このラクトンの *cis/trans* 体は、ワサビ以外の香気成分としては既知であるが、ラクトン類がワサビ香気に寄与しているという有用な新知見を得た。天然物中の光学活性体比率の確認なども行い、ワサビフレーバーの開発に応用した (図 4)。

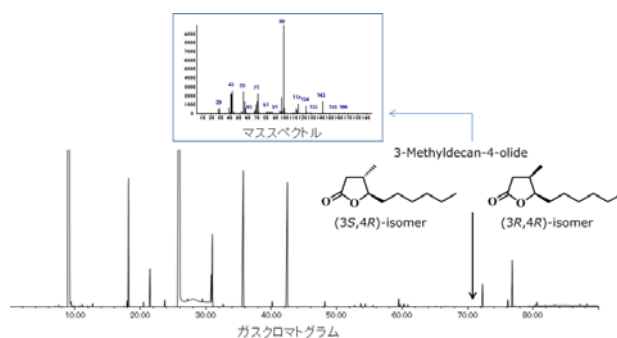


図 4 ワサビ香気濃縮物の分析

(2-3) 鰹節香気の研究 ～食品から初めて見出した不飽和アルデヒドの“おいしさ”への寄与～³⁾

鰹節は日本食の基本となるだし汁の素材である。鰹節を炭酸ガス超臨界抽出して得られた香気濃縮物の AEDA を詳細に行ったところ、木材様の強い貢献度を示す微量成分が調香師により指摘された。マスペクトルにより 4,7-tridecadienal が推定され、(4Z,7Z)-4,7-tridecadienal (以下 TDD) を別途合成したところ、鰹節中の推定成分とマスペクトル、GC 保持時間、香気特性が完全に一致したことにより二重結合の配置を確定させた (図 5)。TDD が食品から検出されたのは初めての例であり、鰹節香気を忠実に再現する上で欠かせない重要成分であることがその後の研究により明らかとなった。興味深いことに TDD をフレーバーに微量添加することで顕著な嗜好性向上が官能で確認されており、奥深い日本食のだし汁の“おいしさ”にこの香気成分が強く貢献している可能性が示唆されている。

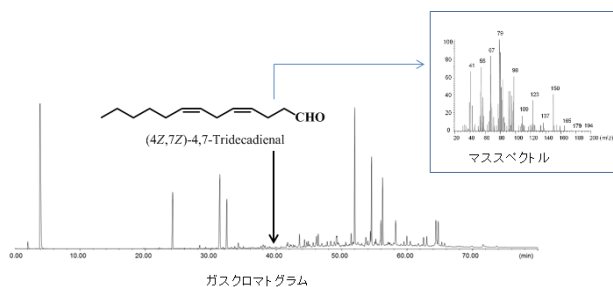


図 5 鰹節香気濃縮物の分析

3. 香料のさらなる展望

「酢角を和らげる」という日本食の技法があるが、今回鰹節中から見いだされた TDD を用いて開発された HASEAROMA[®]が、ごく微量で酸味を顕著に抑制することを最近明らかにした。また YUZUNONE[®]には、閾値以下の添加量で炭酸飲料の炭酸感を有意に増強するという新たな効果があることを確認した。容器形態の産業上の変遷に伴い炭酸圧を高くすることができない飲料において、YUZUNONE[®]を用いることにより、商品の風味に影響を与えることなく炭酸感を増強させることが可能である。香気的な“おいしさ”に加え、味覚や感覚をも含めた総合的な“おいしさ”の実現に向けて現在も積極的な研究を推進している。

おわりに

以上、ユズ、ワサビ、鰹節などの日本独自の食材の香気の研究を例に挙げて、香料という分野から社会に貢献することを目的とした研究成果を述べてきた。和食文化が 2013 年にユネスコの無形文化遺産に登録され、世界規模で日本食への関心が高まっている。日本食の日本食らしさを世界へ発信するツールとして、加工食品の商品価値を著しく高める香料の役割と使命は大きい。

以上

関連文献)

- 1) Miyazawa, Norio; Tomita, Naomi; Kurobayashi, Yoshiko; Nakanishi, Akira; Ohkubo, Yasutaka; Maeda, Tomoko; Fujita, Akira. Novel Character impact compounds in Yuzu (*Citrus junos Sieb. ex Tanaka*) peel oil. J. Agric. Food Chem. 2009, 57(5), p. 1990-1996.
- 2) Nakanishi, Akira; Miyazawa, Norio; Haraguchi, Kenji; Watanabe, Hiroyuki; Kurobayashi, Yoshiko; Komai, Tsuyoshi; Nammoku, Takashi. Determination of the absolute configuration of a novel odour-active lactone, *cis*-3-methyl-4-decanolide, in wasabi (*Wasabia japonica* Matum.). Flavour and Fragrance Journal. 2014, 29(4), p. 220-227.
- 3) 斉藤司, 椎橋裕子, 明賀博樹, 原口賢治, 増田唯, 黒林淑子, 南木昂, 山崎英恵, 中村元計, 伏木亨. かつお節の香りに寄与する重要香気成分. 日本食品科学工学会誌. 2014, 61(11), p. 519-527.