香 料 産 業 の 現 状

安 川 公

曾田香料株式会社（東京都中央区日本橋本町 4-14）

Current Situation of Perfumery and Fravoring Industry

Tadashi YASUKAWA

Soda Aromatic Co., Ltd.

(14-4 chome, Nihonbashi Honcho, Chuo-ku, Tokyo)

1 は じ め に

香料は食品、化粧品などの最終製品に付香することによって、それらの製品の付加価値を高めるために利用される。その付加価値は製品の機能面よりはむしろ、香料がフラグランス、あるいはフレーバーと表現されるように、人間の官能にうったえるところに本質的な特長がある。このことは、商品としての香料が嗜好の変化、流行の変遷に影響されるとともに、あるいは直接的に、需要先の関連する消費産業界の消長に左右されることを示している。また、合成香料は天然精油、あるいは重化学工業製品を原料として製造され、調合香料は天然精油と合成香料から製造されるから、香料産業は一次原料を他に求め、中間的な立場において加工し、中間製品を製造する産業である。それが業界の多面性を示すと同時に、その立場を複雑なものにしている。最近の情勢としては、外からは付加価値の高い調香部門に対する外資の進出が急であり、内では、化学会社によるファインケミカル指向の一環として、合成香料の製造が具体的に検討される方向にある。業界に対する厳しい課題は、この現実に対処し、将来の発展を求める体制を強化することにある。

2 需要動向と新規需要の開拓

香料は、今までの化粧品、食品に利用されるほかに、いろいろな分野で需要がひらかれてきた。関連する業界の動きと香料使用の動向との関係を考察してみたい。

2-1 化粧品関係

化粧品の出荷金額は昭和45年に約2,120億円に達し、5年前の40年の約2倍に増加している。その商品構成も、消費者の消費態度を反映して、層別に特長のある個性的な製品が求められている。品種別では、基礎化粧品、髪用化粧品に比べて、メイクアップ製品の伸びが著しい。この分野は、とくに高級香料のイメージを強く

求められ、輸入調合香料ならびに外国化粧品会社の製品と競合する。男性用化粧品はようやく需要がひらけてきたばかりで、今後の成長が期待される。エアーゾル製品も順調に伸びているが、このような製品形態に適応する調合香料の研究も重要な課題である。

昭和45年における化粧品用の香料の品種別使用状況を表-1に、最近の調合香料輸入状況を表-2に示した。

表-1 昭和45年度品種別香料使用額
(日本香料新聞社調べ)

	数 量 (t)	金 額 (億円)
化 粧 品	800	60
歯 みがき	400	25
セ ッ ケ ン	970	34
洗 剤	700	15
そ の 他	500	20
計	3,370	154

表-2 調合香料輸入統計表 (日本貿易月表調べ)

	数 量 (t)	金額 (100万円)
昭 和 40 年	266	1,714
41	241	1,972
42	261	2,076
43	322	2,594
44	372	3,060
45	387	3,484

2-2 セッケン、洗剤関係

P & G 社など巨大化学工業会社の日本進出は、すでに、現実の問題として日程に上っている。最近、化粧セッケンおよび家庭用洗剤は洗浄効果のほかに芳香により、あるいは視覚に訴えて商品のイメージを印象づける方向に進んでいる。とくに、洗剤用香料は付香率は低いが、安価で、品質の安定したものが多量に求められる。そのほか、シャンプーの生産も順調に伸びている。すなわち、主原料アルキルベンゼン類 6,870 t を消費し、製

品 38,870 t (145 億 5,000 万円) を出荷した。調合香料として見のがせぬ市場である。

2・3 食品関係

昭和 44 年度の食品香料需給高は約 9,100 t (150 億円)、45 年度は 9,600 t (165 億円) くらいと推定されるわが国における食品香料は第 2 次世界大戦後、食生活の欧風化により急速に発展した。この意味では非常に歴史の新しい、質的にも、量的にも将来性の豊かな分野であると思われる。今までの清涼飲料水、アイスクリーム、洋酒、菓子などの用途のほかに、乳製品、農水産加工品、魚畜肉品などの分野が増加しつつある。昭和 45 年度の食品香料について用途別使用量を表-3 に、最近数年間の品種別出荷量を表-4 に示した。製品はシ(嗜)好の推移、高級化などの傾向により品種による消長が感じられる。

表-3 昭和 45 年度用途別香料使用高
(日本香料新聞社調べ)

用 途	数 量 (t)	金 額 (億円)
清 涼 飲 料 水	4,000	43
冷 菓	1,100	20
菓 子	1,400	50
そ の 他	3,000	50

表-4 食品香料年次別生産量の推移 (単位: t)
(日本香料新聞社調べ)

	昭和 43 年	44 年	45 年
エッセンス	3,807	4,567	5,480
フレーバーオイル	1,886	2,263	2,716
乳化香料	1,252	1,250	1,100
粉末香料	2,202	1,101	220

香料は食品添加物の一種である。その意味で使用上、安全でなければならない。元来、香料の食品への添加量は僅少であり、度を過ぎた一定量以上の添加は、かえってその食品の風味を害する関係上、今までは、安全性についてほとんど問題にされなかった。しかし、食品衛生上の安全が厳しく求められる現在、業界は I.O.F.I. International Organization of the Flavor Industry, 世界各国のフレーバー製造業者の団体の国際組織。フレーバーの法規や安全性の研究を行なう) に加入し、より一層の安全性を追求している。また、具体的には、乳化香料用の乳化剤としてショ糖脂肪酸エステル SAIB の使用により、従来のブロム化油の使用を廃し、クマリンおよびクマリン誘導体の食品添加物公定書からの削除などの仕事を進めた。

今後の需要傾向としては、シ好の変化、合成食料、食品形態などに対応するエキスが求められるであろう。

近い将来に予想される天然タンパク質の不足は、液体、固体、粉末状の合成タンパク質の商品化を促すだろう。また、かなりの割合の食肉、家キン(禽)、酪農品、魚類

などの製品は予備加工された軽便食品として提供されると思われる。食料加工法としては、冷凍乾燥、連続真空乾燥、赤外/超短波乾燥、防腐蚀性カン詰、冷凍濃縮などの手段が考えられ、容器、輸送方法なども革命的に変化することも予想される。その場合、香料界はレモン、オレンジなどの天然精油、果汁などのほかに、食料の味やかおりをコントロールするエキスを提供する必要がある。それは、レモンでないレモネード、コーヒーでないコーヒー、ウイスキーのようなソフトドリンク、あるいは、呈味物質、有機酸、糖類、アミノ酸などを含めた天然の風味と香が総合された商品の開発をもたらすであろう。

2・4 工業用関係

香料の工業的用途とは次に述べるような分野で、はっきりとあげられるものではない。現在、香粧品、食品など、今まで香料が使用されていた範囲以外の新しい領域で香料が利用され、用途が拡大されつつある。それを列記してみるとつぎのように大別できる。

動 物……飼料

魚 類 } ……誘引剤, 忌避剤
昆虫など }

環境衛生……消臭, 防臭, 殺虫, 洗浄用

保 安 用……ガス, LPG 付臭剤

新 素 材……プラスチック付香など

飼料の製造は昭和 45 年度約 14,000 千 t, その中 10,000 千 t (2,400 億円) は輸入で、その大半は米国に依存している。また、天然配合飼料の不足は、将来、合成脂肪酸、アルコール類、炭化水素酵母などの活用を促進すると思われるが、この場合、動物の食欲を刺激するフレーバー呈味成分の開発が望まれる。

消臭の手段としては、吸着、洗浄、分解、拡散および香料のマスクング作用を併用することにより相乗効果、複合作用のメリットを出すようにしている。今までよりも快適な家庭および職場環境を求めて、香料の新用途もひらかれるであろう。消臭剤はエアゾール、パウダー、ワンドロップ、蒸発式などの商品形態で販売されている。エアゾール製品は室内用および人体制汗消臭用の 2 種類がおもなものである。

保安用のガスおよび LPG 付臭剤の多くは有機イオウ化合物であり、その代表的なものは THT (テトラヒドロチオフェン) である。そのほかメルカプタン類も利用される。付臭剤としては、毒性が低く、安定な化合物でごく薄い濃度で識別可能な臭気が検知される必要がある。そのほか、腐食性がないこと、水に難溶であることが望ましい。付臭剤はガスおよび LPG の供給量の増大につれて、その需要も拡大され、工業的な一つの安定した分野として確立されている。誘引剤、忌避剤、あるいは新素材用の付香などは、今後の技術開発を必要とし、商品としての開拓は将来の宿題である。

3 香料化学の進歩と生産技術の現状

香料業界は製品の需要の増大に対応できるように原料の確保と生産技術の改善を図ってきた。

有用な香料原料を見だし、それを活用するために、おもに2通りの活動が進められる。第1は天然精油、天然フレーバーの組成を調べて、その有効成分を検索する仕事である。それには最近の発達した分析技術を利用し、機器分析を駆使する。たとえばバラの花精油には、フェニルエチルアルコール、シトロネロール、ゲラニオールなどが、ジャスミン油にはベリジルアセテートなどがおもな成分として含まれている。しかし、これらの既知の成分だけで花精油を人工的に組み立て、再現することは困難である。そこで、香質に決定的な特徴を与える微量有効成分の解析と合成が必要になる。ローズオキシド、シスジャスモンなどはこの微量有効成分の一種と考えられる。

最近の例としてラバンジン油から48種の成分が単離されたが、その中で20種の成分の存在は未発表のものであった。デリシヤス(リンゴ)について確認された46種の含有成分の中で特徴のある風味を与える化合物は、エチル 2-メチルブチレート、ヘキサナール、および2-ヘキサノールであるといわれる。そのほか、紅茶に含まれる有効成分として新たに2,6,6-トリメチル-2-ヒドロキシシクロヘキサノン(I)、および5,6エポキシ- α -ヨノン(II)が、新鮮なグレープジュースの香気成分としてアセトキシブチノールが見いだされた天然精油およびその関連製品の成分解析はガスクロマトグラフィーに始まる一連の機器分析の活用によって大きな発展を示し、最近一年間の文献発表数は約700に達している。

さらに天然には見いだされない新規の芳香物質の合成と利用の研究も活発に進められている。これにはテルペン炭化水素のような安価な原料の利用、既知化合物のもつ香気から類推すること、化合物に官能基を導入したり、その誘導体を試作してみること、あるいはイオウ、窒素原子で置換してみることなどの手法が採られる。いくつかの例をあげると下記の通りである。 β -ピネンにアルデヒドまたはアルコールがフリーラジカル付加をした場合、アルカナールまたは第二アルコールを生ずる。

さらに天然には見いだされない新規の芳香物質の合成と利用の研究も活発に進められている。これにはテルペン炭化水素のような安価な原料の利用、既知化合物のもつ香気から類推すること、化合物に官能基を導入したり、その誘導体を試作してみること、あるいはイオウ、窒素原子で置換してみることなどの手法が採られる。いくつかの例をあげると下記の通りである。 β -ピネンにアルデヒドまたはアルコールがフリーラジカル付加をした場合、アルカナールまたは第二アルコールを生ずる。

リモネンをホルムアルデヒドと酢酸で処理すると、それぞれローズ系とミント系の2種の香気を示すアルコールが得られる。

そのほか、リナロール同族体に属するテルペン骨核をもった第三アルコール、リナロールオキシドなどのオキシド類も特徴のある香気を与える。シトロネリルオキシアセトアルデヒドに代表される一連のオキシアルデヒド類は変調剤として有望であり、また、C.D.T.を原料とする大環状ないしは多環状ラクトン、ケトンなどの新化合物の検討も進められている。

以上述べたような調査に必要な微量成分、または新しいタイプの合成香料は多量少量方式によって生産される。一方、調合香料の基礎原料となる合成香料は有利な原料を選び、すぐれた生産設備によって量産される必要がある。この2種類の生産方式を効率よく組み合わせる合理的な生産体制を整備することが重要な課題である。

量産される合成香料はファインケミカルの一部門として注目をあびている。ここで今までの香料合成法を考察してみたい。それは、(1)できるだけ純粋な物質を原料として選び、反応選択的にプロセスを組み立てる。(2)たとえ工程は長くても、反応は段階的に、確実に進められる。(3)製品の純度とともに、不快臭を伴う未反応物、副産物の製品に対する混入を極力防ぐなどの考慮が払われた。また、多くは同じ設備を使って多品種のものを生産できるバッチシステムが採用されている。これに対し、一般の化学工業では混合物をそのまま原料として、連続的に反応を進め生成物組成とそれぞれの用途に従って製品の分離が行なわれる手法である。また、反応の遷移状態を規定して、一挙に目的物を得る方法も種々検討されているが、この合成法も将来有望な手段になるであろう。

合成香料は増大する需要に応ずるために、有利な原料の選択と、その確保が問題になる。天然精油は価格が不安定で、品質も一定しないために化学工業製品、とくに石油化学製品に原料の転換が進められている。アセチレンとイソプレンは合成テルペンの原料である。クメン法によるフェノールからカテコールが製造される。これはバニリン、エチルバニリン、オイゲノール、ヘリオトロピンなどの原料となる。トルエンとプロピレンからクレゾールが合成される。その中で、*m*-クレゾールからチモールが製造され、さらにそれからの*l*-メントールの製法が確立された。*l*-メントールは従来、シトロネロールを原料としてイソプレノールを中間体とする方法で製造されているが、上記新製法は安価な原料を使用し、異性体の分離などに独特の技術を開発したものとして高く評価される。イソブチレンは化合物に第三ブチル基を導

入する目的で活発に利用される。すなわち、合成香料にはニトロムスク類、インダン系などの多環状ムスク類、あるいはリリアルデヒドなど第三ブチル基を置換基にもつ有用なものが多く存在する。12 ナイロンとの関連において提供されたブタジエンの環状 3 量体 C.D.T. も興味のある原料である。

香料として重要なテルペン系化合物の推移をたどってみたい。ピネンを原料とする半合成法、アセチレンを原料とする全合成法は現在工業的に主流を占めている。いずれの方法もテルペンというよりはむしろビタミン A、ビタミン B などの医薬を有利に製造する目的で開発された。ピネン法は安価なテレピン油から得られるピネンを原料にするもので、 β -ピネンを中心としていわゆるピネンアロマティクスとしての展開を示している。資源的には多量に存在する α -ピネンを、テルペン合成の出発物になる β -ピネンに有利に異性化する方法が見いだされたので、原料的にはかなり問題が解決されたが、しかし、原料が安価であるとはいえ、天然資源である点に問題が内蔵されている。一方、アセチレン法は石油化学製品を原料とする全合成法である点が有利であるが、比較的に反応工程が長い。製造工程を図-1 に示した。

図-1 テルペン系合成香料製造工程図
(ピネン法、およびアセチレン法)

アセチレンに続く有望な原料としてイソプレンがあげられる。工業的製法が確立され、その価格が下がるにつれて、イソプレンを原料とする合成研究が注目されている。テルペン骨核の形成法としては、(1) 塩化プレニルのテロメル化による方法、(2) 塩化プレニルからメチルヘプテノンを経る方法、および (3) イソプレンの鎖状二量化による方法などがある。これらの中、(1) 法は好ましい生成物組成を得る反応のコントロールに難点がある。(2) 法は以前から知られた方法で、反応自身には新

図-2 イソプレンからテルペン類の合成

味がない。各工程の合理的な組立てにより有利な製法として、工業化が企図されている。(3) 法はテルペン類合成研究の主流として、各種触媒による報告が多数発表されている。鎖状二量体としては、2,6-ジメチルオクタトリエン-(1,3,6), [I] 2,7-ジメチルオクタトリエン-(1,3,6) [II] が得られる。二重結合の位置を考慮して、その反応選択性をいかに利用するかが今後の問題である。イソプレンを原料とするテルペン類の合成経路を図-2 に示した。

現在、合成テルペン化合物は世界の少数のメーカーにより独占的に製造され、その価格は天然精油を原料とする製品のそれに関連させて設定され、それほど安価ではない。わが国では精油を原料とする場合と、合成品を中間原料として加工する場合とが併用されている。将来、イソプレンなどを原料として、わが国独自の方法によるテルペン類合成の道がひらかれることを期待したい。

4 合成香料工業の現況

香料メーカーは製品需要の増大に伴って、設備の増設、新設を進めてきた。主要製品の生産技術、および品質は国際水準に達している。昭和 45 年度生産量は約 5,800 t (76 億円)、昭和 46 年度は約 6,300 t (83 億円) と推定される。昭和 46 年における合成香料の輸出高は 392 t、6 億 4,000 万円と見込まれている。おもな輸出品は、量的に *l*-メントール、クマリン、およびヘリオトロピンなどがあり、そのほか、特殊品として、シクロペンタデカノリド、 $C_8 \sim C_{12}$ の r -, δ -ラクトン類、エチルバニリンなどがあげられる。

上に述べたように、合成香料界は現在、原料革新をせまられる時期にある。リグニンバニリン年間 240 t、チモール法 *l*-メントール年間 600 t の生産、あるいは化学工業会社によるカテコール年間数百 t の生産計画などは

すべてこの現象の一端を示すもので、同時に生産の合理化をねらって量指向の方向も感知される。原料を石油化学製品に求め、高収益を期する場合、当然、原料メーカーの香料を含めたファインケミカルス進出の機運を促進する。合成香料が将来順調に伸びるために、両業界の調和のとれた節度のある接点の設定が望まれる。

5 む す び

以上、香料とその関連業界の傾向について紹介したが、香料業界が将来発展するためには、次に示すような施策を強力に進めるべきである。すなわち、それぞれの製品が安定した市場をもつようにして採算をとり多角化を進める。香料は製品個々の需要単位が小さく、量産品

でも年間数百 t から数十 t の生産量である。同じ設備を利用して多品種のものを生産できるから、新製品の開発、研究が容易に進められる。

応用技術、技術サービス力、周辺技術の蓄積を図る。製品は多種多様の用途、形態など需要者の複雑な要求を満たす十分な機能、成果を持つ必要がある。

製品研究、プロセス研究、応用研究の基礎の上に、上に述べたような施策が進められるならば香料はわが国の消費経済の発展とともに、明るい将来が期待される。

(昭和 47 年 5 月 8 日受理)

文 献

日本香料貿易銘鑑 (1971), 日本香料新聞社発行; *Amer. Perf.*, (1968-1972)

M. Delplace, *La France et ses Parfums.*, 9, 321 (1966)