フレーバー研究の進歩

山西 貞†

朝の味噌汁、夕べのやきとりを持ちだすまでもなく、匂いは食べることへの強力な刺激剤である。当世風というならばコーヒー、パーベキューであろうか。その匂いの研究はまさに ppm, ppb への挑戦であって、研究者自身が鋭敏な嗅覚の持主であるだけでなく、豊富な経験と記憶、それに基づく判断を必要とするにちがない。たゆまぬ研鑽を経られてこの道を歩まれること30有余年、この間の機器分析の発達を目をみはるものがあるとしても、最後の分析機器は鼻である、鼻に代る機器の出現が望まれるとする思いは、この課題がまだまだ先の深いものであることを指摘するのである。なお、本年からの企画の一つとして、月例の解説の枠以外に特別寄稿を斯界の先達にお願いすることにした。山西先生は本年3月をもってお茶の水女子大学を退官される。

人間は、幼児期から老年に至るまで等しく食べる楽しみを持っており、それは人生の楽しみの大きな部分を占めている。この楽しみは主として食物のフレーバー (flavor) を感受することによりもたらされるものと思う。ところで、“flavor” という英語は、今日では日本語にとけこんで用いられており、口と鼻で感じられる総合的な感覚、あるいはその感覚をひき起こす刺激物質をさす語であるが、flavorと標題のつけられた書物や、*Chemical Abstract* の索引で flavor の項目にリストされている研究報告の内容は、大部分が揮発性フレーバー (匂い) に関するものである。それと同様にここでも匂いについてだけとりあげる。匂いと表現するよりフレーバーというほうがより食物を感じさせる。今日、我々は多種多様の食物を楽しむことができるが、この多様性はフレーバーの多様性、複雑性によるところが大きい。

食品の匂いについての研究は古くから科学者の興味の対象ではあったが、微量成分であり、変化しやすい化合物の複雑な混合物であるなど多くの困難があるため、その化学的研究はごく限られたものであった。我が国では伝統的かつ香りを尊ぶ食品について研究された。たとえば、醤油については、田原良純⁽¹⁾ (1887) 以来多数の研究が報告され、それらの著者として、小玉新太郎、藪田貞次郎、岡野公次、黒野勘六、深井冬史、山田正一、赤堀四郎、中島 稔、今木 喬、武居三吉など大

先生方のお名前が見られる⁽²⁾。茶については高山 甚太郎⁽³⁾ (1880)、古在由直⁽⁴⁾ (1889) に始まり、武居三吉 (1933~38)、山本 亮 (1934~40) による大規模な研究がなされ、香氣成分の約60%が解明された。松茸については村橋俊介⁽⁵⁾ (1936) の研究があり、その成果は今日食品加工に用いられているマツタケフレーバーを生みだした。外国では、コーヒーの香りについて T. Reichstein と H. Staudinger (ともにノーベル賞受賞者) が、紅茶については J. B. Beuss (1916)、P. van Rombergh (1920) が知られている。

1950年代後半に至り、ガスクロマトグラフ (GC) が匂いの研究分野に導入され、学会誌にもこれを用いた研究が2, 3見られるようになった。米国では太平洋戦争後、食品工業が急速に発展し、これに伴い、フレーバーの研究が重要かつ緊急な問題となり、GCを用いた研究が盛んに行なわれ、我が国はじめ各国に普及した。1960年代に至り、フレーバー研究の必要性はさらに増大し、微量分析機器の進歩を促し、両者相俟って進歩の一途をたどり今日に至っている。

本稿では、フレーバー研究法の進歩について主要なものをとりあげ、具体例として数種の食品香氣研究の成果を示し、今後のフレーバー研究の方向についてもふれたいと思う。

1. フレーバー研究法の進歩

食品フレーバーの一般的研究法の手順を図1に示す。

† Tei YAMANISHI, お茶の水女子大学家政学部食物学科

図 1 フレーバー成分の一般的研究法の流れ図

1) 匂い成分の分離, 濃縮

一般に、食品中のフレーバー成分の含量は ppm のオーダーであり、しかもそれを構成している化合物の多くは官能基を 1 つあるいはそれ以上持っており、的素的变化、空気酸化、光化学変化、酸性下では転位反応、重・縮合反応など、さまざまな変化を受けやすい。これらの変化をできるだけ抑え、かつ収量よく匂い成分を食品から分離し、分析、同定に適する濃縮物を調製することが、フレーバー研究において最も基本的な重要事項である。

匂い濃縮物の調製には種々の方法が工夫、考案されているが、特徴的な数例をとりあげる。

a) 凍結蒸留法 lyophilization: 生鮮食品から新鮮な香りを変化なく分離することができる⁽⁶⁾。

b) 減圧二酸化炭素蒸留法: 油状の試料から匂い成分を分離するのに適する⁽⁷⁾。

c) 高圧二酸化炭素抽出法: ココア、紅茶などを直接高圧で液化二酸化炭素抽出し、すべての香気成分を非常によく抽出することができる⁽⁸⁾。しかし、約 300 気圧に耐える装置が必要なので、あまり一般的とは思えない。

d) 連続蒸留抽出法 (いわゆる Likens & Nickerson の装置): スープ、調味液のような匂い成分の稀薄水溶液や、固形食品を粥状懸濁液に

したものから、高濃度の匂い濃縮物を短時間に高収量で得ることができる⁽⁹⁾。溶媒もわずかで済むので広く用いられるようになった。減圧装置も考案されている。

図 2 ヘッドスペースガスの濃縮分析法の略図

a) Tenax 充填管によるヘッドスペースガスの捕集
b) Tenax 充填管 (trap) より揮発成分の脱着, GC-FID, GC-FPD, GC-MS 分析

O. G. Vitzthum & P. Werkhoff: "Analysis of Foods and Beverages, Headspace Techniques", ed. by G. Charalambous, 1978, p. 115 より引用。

e) ヘッドスペースガスの濃縮：食品から発散している匂い化合物を捕集、濃縮し、直接 GC あるいは GC-MS 分析に供することができる。食品のヘッドスペースには必ず水蒸気があり、濃縮の際、これを除く必要がある。近年、多孔質合成樹脂粒を用い、有機化合物のみを吸着させた後、脱着させ GC-MS 分析する方法が普及している⁽¹⁰⁾。この方法を簡単に図式化したのが図2である。吸着剤には Porapak や Tenax などの市販品が利用されるが、脱着の際、前者からはアルキルベンゼン類、後者からは脂肪族炭化水素、トルエン、その他の不純物が流出してくることが多く⁽¹¹⁾、使用に先だってこれらを充分除くか、ブランクテストをしておく必要がある。

2) 機器分析

フレーバー研究の立場から、機器分析の進歩を眺めてみよう。

a) ガスクロマトグラフ (GC)

GC は、匂いの研究に飛躍的な進歩発展をもたらした分析機器といえよう。複雑な混合物である匂い成分の分画、単離に優れているばかりでなく、匂い化合物の定性、定量に関してきわめて有用な情報を与え、匂いの研究には不可欠のものとなった。

進歩のめざましいガスクロマトグラフィーの主要部はカラムと検出器である。カラムは、充填カラムよりはるかに高分離能のキャピラリーカラムがつくられ、初めは WCOT* であったが、試料負荷容量を増大する目的で SCOT** が生まれた。カラムの材質はステンレスから不活性のガラスへ、さらに不活性で折れにくい石英キャピラリー（外壁は樹脂コーティングされている）が市販されるようになり、分離能も一層高まった。これらキャピラリーカラムの開発と、キャピラリーガスクロマトグラフィー (GC)² の発展には著しいものがある⁽¹²⁾。

* Wall coated open tubular の略で、内壁にうすく液相がぬられたもの。

** Support coated open tubular の略、微粒状の充填剤が内壁にぬられたようなもので、液相面が非常に拡大されたことになる。

検出器は、初期には熱伝導型 (TCD) が専ら用いられていたが、高感度 (TCD の 5,000~10,000 倍) の水素焰イオン化型 (FID) が出現、さらに S 化合物および N 化合物にそれぞれ選択的に高感度の焰光光度型 (FPD) および熱イオン化型 (FTD) が開発され、フレーバー成分として微量でしかも重要な役割を演ずる S, N 化合物の分析に威力を示している。

b) 質量分析計 (MS)

MS は、微量の化合物の構造解析と同定にきわめて有力である。GC と連結して、GC から流出する各ピーク成分のマスペクトルを次々と数秒で走査できる GC-MS 分析は、匂いの研究をさらに飛躍的進歩へ導いた。

高分解能 MS (俗称 high mass, milli mass) を用いれば、分子イオン、フラグメントイオンの元素組成を容易に決定でき、化合物の構造解明に一段と役立つようになった。近年は、ケミカルイオン化型 (CIM) も匂いの研究に導入され、従

図3 ネロリドールの EIM および CIM

図4 市販の4-ヘプタノンのEIM(a)とNCIM(b)

来の電子衝撃型 (EIM) で分子イオンが認められない化合物や超微量成分の分析にきわめて有力である。反応ガスの種類により陽イオン MS と陰イオン MS があり、GC-MS 分析においても EI, CI, NCI (Negative Chemical Ionization) を適宜切り換えて使える機種も市販されているが、高価なため、まだあまり普及していない。

図3は、茶の香気その他植物性香気成分中にいれられるネロリドールの EIM, CIM, NCIM⁽¹³⁾ である。図からわかるように、EIM では電子衝撃エネルギーが大きく、開裂が強く起こり、分子イオンはまったく認められずフラグメントイオンが多く現われるが、イソブタンを反応ガスに用いた CIM では、 $(M-OH)^+$ が擬分子イオンとして大きく現われ、メタンと二酸化窒素の等容混合ガスを用いた OH^- を反応イオンとする NCIM では $(M-H)^-$ が大きく現われるため、分子イオンの決定ができる。また、開裂の様子が単純で構造に関する他の情報も得られ、構造解析にきわめて有力であると同時に、微量混在する化合物の検出にも役立つ。

図4は、市販の4-ヘプタノンに極微量のプロピオン酸と酪酸が混在しているのを NCIM で検出した例である。EIM では4-ヘプタノンのスペク

トルのみ現われるが、塩化メチレンを反応ガスに用いた NCIM では、4-ヘプタノンのスペクトルは現われず不純物のプロピオン酸と酪酸の存在を示すスペクトルが得られる⁽¹⁴⁾。GC-MS 分析において、1 ピーク中に混在する微量成分検出への応用も次第に発展してゆくであろう。また、前述の OH^- を反応イオンに用いた NCIM は、含酸素テルペン化合物などの構造決定に新しい有力な方法⁽¹⁵⁾ として今後普及してゆくものと思われる。

マスフラグメントグラフィー (MF) も微量混合物の GC-MS 分析に有力である。各化合物の

分子イオンまたはその化合物特有のフラグメントイオン1種あるいは数種を用いて、同条件の GC でクロマトグラムを画かせると、1 ピークに含まれている各化合物が検出され、定量値も標準化合物の既知量についてデータをとっておけば求めることができる。図5はタバコモザイクウイルスにおかされたタバコ葉の微量香気成分の分析例である⁽¹⁶⁾。

最新の GC-MS 分析機器は、試料注入から各ピ

図5 タバコ葉香気成分のマスフラグメントグラム
ピーク A : Solavetivone, B : 3-Hydroxysolavetivone, C : Phytuberol, D : Phytuberin, E : Solanascone, N : Nicotine.
GC 条件 : Column ; 0.2 mm×50 m, OV-101, Temp. ; 140~220°C (3°C/min)

図 6 最新の GC-MS-Data システム

ークの同定まで機械がいきなりやってしまうところまで進んでいる。そのシステムの大略を図6に示す。1ピークを約10秒で同定してしまう有能な機器である。

c) 赤外分光分析 (IR)

GC から流出するピーク成分を KBr に吸着させ、マイクロペレット (たとえば直径 5 mm) にし、ビームコンデンサーを用いて測定すれば、数 $\mu\text{g}/500 \mu\text{g}$ KBr 程度でもはっきりした IR が測定できる⁽⁹⁾。また、コンピューターの導入により短時間で多数回の積算が可能となり、フーリエ変換赤外線分光光度計 (FT-IR) が開発され、 μg オーダーの試料で測定できるようになった。

d) 核磁気共鳴 (NMR) 装置

PMR が広く構造解析に用いられていたが、 ^{13}C NMR の開発により炭素骨格の決定⁽¹⁷⁾ などが容易になり、複雑な化学構造の決定に一段と有力になった。さらに、IR と同様 FT-NMR の開発によって微量の測定が可能となり、匂い成分の構造解明にきわめて有力な機器として普及が期待されている。

3) 官能分析 (Sensory Analysis)

以上のように、分析機器は著しい進歩をとげたが、匂いの性質と関連づけることが最後の重要な問題として残される。現在のところ、人間の鼻が最後の分析機器として働かねばならない。鼻に代わる機器の出現が望まれる。

フレーバーの研究において、匂い成分の化学構造と含量が解明されたのちは、その食品のフレーバーに対する役割、貢献度を明らかにすることが実際問題として要求される。それにはまず個々の化合物の匂いの性質を知らなければならない。嗅

覚によってその化合物の匂いの性質と閾値(強さ)を判定しなければならない。

近年、官能分析が重要視され、多くの文献⁽¹⁸⁾があり、この方面のシンポジウムも多い。D. G. Guadagni⁽¹⁹⁾ のグループにより提案された odor unit の概念は、今日世界的に適用されている。

$$\text{Odor unit} = \frac{\text{その食品中の含量(ppm)}}{\text{その化合物の閾値(ppm)}} \quad (\text{貢献度})$$

匂い化合物の閾値は味の閾値に比べはるかに低く、かつ化合物の種類によって 10^8 オーダーの開きがある。表1はその例である。 β -カロチンの分解によって痕跡程度の β -イオンが生成してもスミレ様の甘い香りが感じられることや、ビタミン B_1 が匂うことは、この表から容易に理解されよう。閾値の低い(いいかえれば匂いの強い)化合物は、超微量でもフレーバー成分としてはきわめて重要である。いろいろの食品のフレーバーの特徴を示す質的主要化合物 (key compound) はしばしばこのような超微量化合物である。たとえば、ベルペッパー(ピーマンの類)のフレーバーの key compound は、表1に示した 2-メトキシ-3-イソブチルピラジンである⁽²⁰⁾。

表 1 種々の匂い化合物の閾値⁽¹⁷⁾

化 合 物	水溶液濃度 (10^{-13}ppb)
β -イオン	7
メチルメルカプタン	20
α -, β -シネンザール	50
デカナール	100
酢酸アミル	5,000
ミルセン	15,000
ヌートカトン	170,000
酪酸	240,000
エタノール	100,000,000
2-メトキシ-3-ヘキシルピラジン	1
2-メトキシ-3-イソブチルピラジン	2
2-メトキシ-3-プロピルピラジン	6
2-メトキシ-3-エチルピラジン	400
2-メトキシ-3-メチルピラジン	4,000
2-メトキシピラジン	700,000
2-イソブチルピラジン	400,000
2,5-ジメチルピラジン	1,800,000
ピラジン	175,000,000

B_1 分解臭(1-methylbicyclo-[3.3.0]-2,4-dithia-8-oxaoctane) の閾値は、現在知られている化合物中最低で、0.0004 ppb である。

2. フレーバー研究進展の成果

1) 茶の香気

茶の香気成分として緑茶、紅茶を合わせ 300 余種の化合物が同定されている⁽²¹⁾。香気濃縮物(精油)の約 60% を占める 35 種の化合物は、1940 年までに明らかにされていたが、GC, GC-MS の導入により、新たに同定された化合物の数は急激に増加し、現在では精油の 90% 以上を占める成分が解明されているが、これらの化合物の中に単独で茶の香りを想起させるものはない。もしそのような化合物があるとすれば、ppb オーダー以下の成分であろう。なぜなら、精油の収量は大略 10 ppm 程度で、その約 1% に当る部分から、70 余種の化合物が同定され⁽²²⁾、それらの化合物の示すピーク以外はクロマトグラム上にほとんど現われていないからである。key compound を追求めて分析は次第に微量化していった研究の推移が、図 7 から読みとれるであろう。

図 7 茶の香気成分中の化合物同定数の推移

2) コーヒーフレーバー

茶と同様に同定された化合物数のは 1960 年代から急激に増加し、表 2 に示すように約 530 種にも及んでいる。表中の化合物名は Reichstein, Staudinger により 1926 年、1955 年に同定された化合物である。

3) ナンキョクオキアミの加熱臭⁽⁹⁾

ナンキョクオキアミの匂いは、オキアミを人類の将来のタンパク質資源として高度利用する場合、

表 2 コーヒーの香気成分

1. 炭化水素	49	Guaiacol	
Naphthalene		4-Vinylguaiacol	
2. アルコール	19	8. アミン	4
Methanol		9. ビロール	25(5)
Furfuryl alcohol		1-Methylpyrrole	
3. アルデヒド	24(5)	1-Furylpyrrole	
Acetaldehyde		10. インドール	3
2-Methylbutanal		11. ビリジン	7
Furfural		Pyridine	
5-Methylfurfural		12. キノリン	2
4. ケトン	83(21)	13. ピラジン	67(11)
Acetone		Pyrazine	
Acetol		2,5-Dimethylpyrazine	
Diacytl		2,6-Dimethylpyrazine	
Acetylpropionyl		14. キノキサリン	11
2,3-Dihydroxyaceto-		15. オキサゾール	25
phenone		16. チアゾール	28
2-Acetylfuran		17. チオール	5(1)
5. 酸	22	Hydrogen sulfide	
Acetic acid		Methanethiol	
3-Methylbutanoic acid		2-Furylmethanethiol	
6. エステル	29(9)	18. スルフィド	17(6)
Furfuryl acetate		Dimethylsulfide	
7. フェノール	21	19. チオフェン	26
Phenol		20. その他	54(43)
Catechol		Maltol	

() はフラン化合物数を示す。

とりあげなければならぬ研究課題である。加工する場合、加熱処理されることが多いので、筆者らは加熱によって生じる匂いの特性について研究した。連続蒸留抽出装置により効率よく匂い濃縮物を得、化学的分画、GC 分取を経て、加熱臭の主要部と思われる部分について、TCD および FID, FPD により分析を行ない、さらに S 化合物の集合した部分 (Trap S) を捕集し、これをキャピラリーカラムを用い FID, FTD で分析した。ここに得られた S, N 化合物の検出結果と、GC-MS の解析、IR 微量分析、FT-NMR による PMR, ¹³CMR など適宜組み合わせ、化学構造を決定した結果を図 8 にまとめて示した。一例として、チアルジンのピークを捕集して IR, PMR の微量測定した結果を図 9 に示す。このようにして含 S 含 N 化合物(11), 含 S 非 N 化合物(13), 非 S 含 N 化合物(17)を明らかにし、それらの閾値を測定して odor unit を求めた。表 3 に、その一部を示した。

図 8 オキアミ加熱臭の含N含S化合物の分析

GC の条件: A) Column: 10% Carbowax 20 M on Gaschrom Q 100/120, 2m×2 mm glass column, column temp.: 60°C (8 min. hold)→180°C (2°C/min).

B) Column: FFAP glass SCOT 30m×0.28 mm, column temp.: 60°C→180°C (2°C/min).

ピーク: (1) 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolane (*trans*), (3) *cis* form of (1), (4) 2,6-Dimethyl-1,3-dithiin, (5) 2-Acetylthiazole, (6) 3-Ethyl-5-methyl-1,2,4-trithiolane (*trans*), (8) *cis* form of (6), (9) 2-Ethyl-6-methyl (or 6-Ethyl-2-methyl)-1,3-dithiin, (10) Dihydro-2,4,6-trimethyl-4 H-1,3,5-dithiazine (Thialdine), (11) 3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane (*trans*), (12) *cis* form of (11), (14) Dihydro-4-ethyl-2,6-dimethyl-4 H-1,3,5-dithiazine, (15) Dihydro-2-ethyl-4,6-dimethyl-4 H-1,3,5-dithiazine.

図 9 微量測定法による Thialdine の IR および PMR

表 3 オキアミ加熱臭成分の odor unit

	収 量 (ppb)	閾 値 (ppb)	odor unit	閾値付近濃度における 匂い
1. 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolane(<i>cis</i> & <i>trans</i>)	233	10	23.3	都市ガス様, Tetrahydrothiophene 様
2. 3-Ethyl-5-methyl-1,2,4-trithiolane(<i>cis</i> & <i>trans</i>)	168	10	16.8	玉 葱 様
3. Dihydro-2,4,6-trimethyl-4H-1,3,5-dithiazine	883	100	8.83	都市ガス様
4. Dihydro-4-ethyl-2,6-dimethyl-4H-1,3,5-dithiazine	401	50	8.02	都市ガス様
5. 3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane(<i>cis</i> & <i>trans</i>)	73.1	10	7.31	玉 葱 様
6. 3-Methylthiobutanol	8.3	2.5	3.32	沢 庵 様
7. 2,6-Dimethyl-1,3-dithiin	57.3	50	1.15	都市ガス, にんにく様
8. Methyl-5-methyl-2-thienyl ketone	12.4	100	0.12	にんにく様
9. 2,4,5-Trimethylthiazole	64.0	10 ³	0.06	生煮え大豆様
10. 2-Thiophenecarbaldehyde	7.6	2×10 ³	0.0038	いためた大豆様
11. 2-Acetylthiophene	3.5	10 ⁴	0.00035	古漬け沢庵様
12. 2,4-Dimethylthiazole	1.4	10 ⁴	0.00014	青 草 様

4) 甘蔗粗糖香気 sugary flavor key substance⁽²³⁾

糖蜜の香りは甘蔗粗糖の甘い香りで、食品加工にも広く利用される。筆者らは約1トンの原料甘

を合成し、表4に示すように匂いの性質と閾値を比較したところ、よく一致した。このことより、ピーク 36 が sugary flavor の主体 key substance

蔗糖蜜を用い、多くの分画操作をくりかえし、図 10 に示すように sugary flavor の濃縮されたフラクションを捕集用 GC につけ、強い sugary flavor をもつピークを分取し(A), これを高分離能キャピラリーカラムで GC-MS 分析し(B), 16 の化合物を同定したが、これらの化合物はいずれも sugary flavor ではなかった。ピーク 36 は MS の解析により、3-hydroxy-4, 5-dimethyl-2(5H)-furanone と推定されたので、この化合物

図 10 Sugary flavor の GC-trap とその GC-MS 分析

GC の条件:

A) Column: 10% SP 2100 on 100/120 Chromosorb AW-DMCS (glass packed column) 3m×4mm (i.d.), column temp.: 70°C → 190°C (2°C/min), helium flow rate: 25 ml/min, detector: TCD.

B) (Column: FFAP glass SCOT 30 m×0.28 mm, column temp.: 130°C → 190°C (2°C/min), detector: FID.

ピーク: a) Furfuryl alcohol, b) Cyclotene, c) Pantolactone, d) 2-Acetylpyrrole, e) 4-Vinylphenol, f) 2,6-Dimethoxyphenol, g) Vanillin, h) Acetovanillone.

2) Acetic acid, 7) Furfuryl alcohol, 11) Damascenone, 14) Guaiacol, 17) 3-Oxo-β-ionone, 21) 5,6-Epoxy-β-ionone+Maltol, 22) 2-Acetylpyrrole, 25) Phenol, 26) γ-Nonanolactone, 36) 4-Vinylguaiacol+3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone, 37) 5-Acetoxymethylfurfural, 39) 2-Deceno-δ-lactone, 43) 2,6-Dimethoxyphenol, 50) Isoeugenol, 54) 4-Vinylphenol, 59) Methylthylethylmaleimide, 60) 5-Hydroxymethylfurfural, 63) Vanillin, 66) Acetovanillone.

表 4 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone
(合成品)と sugary trap の同濃度における匂
いの比較 (水溶液)

	1 %	10 ppm	0.1 ppm	0.01 ppb
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone	sugary	sugary	sugary	sugary (閾値)
sugary trap	sugary	greenish & dry herb like	sugary	sugary (閾値)

none であると決定した。この化合物は既知物質であるが、粗糖香気の key substance であり、OH 基と CO 基があるので Sotolon と名付けられた。Sotolon の糖蜜からの収率は約 6 ppb であった。このように、超微量成分は、分析機器の進歩した今日でも構造決定がむずかしい。有機合成の手法は、このような場合有力な解決法である。Sotolon を天然の存在比に準じて他の主要成分 16 種の調合液に加えることにより、はじめて糖蜜にきわめて近いフレーバーが得られ、このことから Sotolon が sugary flavor の key substance であることが証明された。

3. フレーバー研究の今後の方向

これからのフレーバー研究は主として次の 2 つの課題がとりあげられるであろう。

1) フレーバーの生成機構の解明とその応用

生化学的あるいは酵素的なフレーバーの生成機構、加熱による生成機構などについては現在でもかなり研究が行なわれている⁽²⁴⁾。特に、加熱香気生成に関する研究が盛んである。これは主に、インスタントコーヒーのフレーバー改良や、植物タンパク質からの畜肉様加工食品をつくる場合に要求されるミートフレーバーの生成を目的としている。アミノ酸と糖との加熱反応生成物がこれらのフレーバーの主要部分を占めると考えられていることから、これに関する報

告が実に多い⁽²⁵⁻²⁷⁾。加熱調理加工による好ましいフレーバーの発現に関する研究は将来とも必要で、種々の反応系を用いたこの方面の研究がさらに発展してゆくものと思われる。

一方、酵素作用を利用してつくられる食品は、製造条件のわずかなちがいでフレーバー生成に大きな影響を与える。たとえば、茶葉の酸化酵素の作用をコントロールすることにより、包種茶、烏龍茶、紅茶などそれぞれ特徴のあるフレーバーの製茶が得られる。特に、包種茶は優雅な花香を生成させるために、萎凋工程には細心の注意をはらってつくられる、日光萎凋 (5~20 分)、室内萎凋 (1 分間に 8~10 回攪拌しつつ約 40 分、静置 3~5 時間) を行なうことにより、はじめて高級包種茶のフレーバー⁽²⁸⁾ が生成する。もし攪拌を速く行なうと、ヘキセナールなどの酸化生成物が急速に生じ、花香生成をさまたげる。このように、微妙な生化学的変化の究明もまた好ましいフレーバーの製品をつくるための基礎研究として必要であり、今後発展してゆくものと思われる。

2) 化学構造と匂いの関係の理論あるいは法則の確立

化学構造から匂いが推測されることは、実用の面からも非常に望まれるところである。古くから匂いと化学構造について多くの説が出されてい

図 11 化学構造と匂い

る⁽²⁹⁾が、ある狭い範囲の化合物間で適用できても一般化しようとする多くの矛盾した現象があって、今なお混んとした状態である。

匂いの感覚は真に神秘的にさえ思える。化学構造のわずかなちがいで匂いの性質と閾値がちがってくる⁽³⁰⁾。前述の表1や図11はその一例である。その反対に、構造がまったくちがうものでも似た匂いに感ずるものがある。たとえば、ムスク香には大環状ケトン型、ステロイド型、ニトロベンゼン型などがある。また、濃度で匂いの質がちがう場合もある。たとえば、インドールはある濃度以上では糞臭であるが、1 ppm 以下では花香調となり、フルフリルメルカプタンは濃厚なときは葱様、スカンク様不快臭であるが、稀薄になるとコーヒーを思い起こす香ばしい匂いに感じる。さらに、匂いの強さを幅広く区別できる化合物と、濃度が変わってもそれほど強さに差が感じられない化合物などあり、匂いの化学構造と感覚の関係は多面である。

匂いの科学は自然科学の分野で最もおかれているといわれるが、味と化学構造の関係よりはるかに複雑なことが主因と思われる。匂い物質の化学構造と、これにより刺激を受ける受容器を構成している化学成分の両方からその相互作用を研究してゆく必要があろう。

匂いと化学構造の関係に一貫した普遍的な理論がたてられるには、まず純粋な化合物について正確な sensory analysis により決定した匂いの性質と閾値に関するデータの膨大な蓄積が必要であろう。それを基にして、フロンティア電子論のような普遍的あるいは基本的な匂いの理論が確立されないものだろうか。また、受容サイトからの膨大な神経情報を処理して、茶の香りとかコーヒーの香りとかを識別する脳神経細胞のメカニズムにはどんな巧妙な仕掛けがあるのであろうか。

人間の匂いの感覚の謎が解けるのはいつであらうか。誠に興味深い問題である。

*

以上のほか、食品の他の成分との相互作用やフレーバー保留など、研究すべき課題は多い。

筆者はフレーバーの特に優れたスリランカ産紅茶を贈った友人の「あの紅茶をのむとき、幸せを感じる」という言葉に、フレーバーの意義が集約されているように思い、フレーバーの研究が一層発展することを希う次第である。

文 献

- 1) 田原良純：薬誌，No.61，80 (1887)。
- 2) 佐々木正興，布村伸武：日化誌，No.5，736 (1981)。
- 3) 高山甚太郎：東化誌，1，1 (1880)。
- 4) 古在由直：東化誌，10，240 (1889)。
- 5) S. Murahashi : *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 3, (1936); 34, 155 (1938)。
- 6) 今川紀久子，山西 貞，小鹿三男：農化，48，561 (1974)。
- 7) Y. Takei, K. Shimada, S. Watanabe & T. Yamanishi : *Agric. Biol. Chem.*, 38, 645 (1974)。
- 8) O. G. Vitzthum, P. Werkhoff & P. Hubert : *J. Food Sci.*, 40, 911 (1975)。
- 9) K. Kubota, A. Kobayashi & T. Yamanishi : *Agric. Biol. Chem.*, 44, 2677 (1980)。
- 10) G. Charalambous : "Analysis of Foods and Beverages, Headspace Techniques", Academic Press, 1978。
- 11) M. J. Lewis & A. A. Williams : *J. Sci. Food Agric.*, 31, 1017 (1980)。
- 12) W. Bertsch, W. G. Jennings & R. E. Kaiser : "Recent Advances in Capillary Gas Chromatography", Dr. Alfred Hüting Verlag GmbH (1981)。
- 13) A. P. Bruins : *Anal. Chem.*, 51, 967 (1979)。
- 14) H. P. Tannenbaum, J. D. Roberts & R. C. Dougherty : *Anal. Chem.*, 47, 49 (1975)。
- 15) P. Christiansen : *Flavour '81 3rd Weurman Symposium*, Abstracts III-4 (1981)。
- 16) 藤森 嶺，植垣令子，久保 進，加藤邦雄：日化，No.5 889 (1981)。
- 17) K. Kubota, A. Kobayashi & T. Yamanishi : *Agric. Biol. Chem.*, 44, 2753 (1980)。
- 18) F. A. Fazzalari : "Compilation of Odor and Taste Threshold Value Data", American Society for Testing and Materials, 1978。
- 19) D. G. Guadagni, S. Okano, R. G. Buttery & H. K. Burr : *Food Tech.*, 20, 166 (1966)。
- 20) R. G. Buttery, R. M. Seifert, D. G. Guadagni & L. C. Ling : *J. Agric. Food Chem.*, 17, 1322 (1969)。
- 21) 山西 貞：農化，49，R1 (1975)。
- 22) W. Renold, R. Näf-Müller, U. Keller, B. Willhalm & G. Ohloff : *Helv. Chim. Acta*, 57, 1301 (1974)。
- 23) Y. Tokitomo, A. Kobayashi, T. Yamanishi & S. Muraki : *Proc. Japan Acad.*, 56, Ser B, 457 (1980)。
- 24) 藤巻正生，荒井幹一：“味とにおいの化学”，化学総説 No.14，日本化学会編，学会出版センター，1976，p.199。
- 25) G. A. M. van den Ouweland & H. G. Peer : *J. Agric. Food Chem.*, 23, 501 (1975)。
- 26) S. S. Chang & R. J. Peterson : *J. Food Sci.*, 42, 298 (1977)。
- 27) M. Angrick & D. Rewicki : *Chemie in unserer Zeit*, 14, 149 (1980)。
- 28) T. Yamanishi, M. Kosuge, Y. Tokitomo & R. Maeda : *Agric. Biol. Chem.*, 44, 2139 (1980)。
- 29) R. H. ライト著，菊池俊英訳：“匂いの科学”，みすず書房，1969。
- 30) 吉田利男，鶴田治樹：味とにおいの化学，化学総説 No.14，日本化学会編，学会出版センター，1976，p.169。