

化粧品の香料開発

Development of fragrance for cosmetics

城市篤

Atsushi JOICHI

株式会社 資生堂 リサーチセンター

〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1

TEL 045-590-6000

E-mail : atsushi.jouichi@to.shiseido.co.jp

1. 化粧品に配合する香料

香料はその用途により化粧品用 (Fragrance) と食品用 (Flavor) に大別される。食品用香料の開発は、その活用先から普段食するフルーツなどの自然界のものであったり、焼き肉の香りなどのような加工、調理したものの香り (味なども含む) をいかに忠実に再現できるかという観点が強くなる。一方、化粧品用香料の開発は「女性的」、「さわやか」、「かわいらしい」、「心地よい」などのイメージを大切にすることから、調香師が創作する抽象的な香りによるメッセージ性という観点が強くなる¹⁾ (図1)。

化粧品用香料を開発する調香師は、様々な香料素材を駆使してイメージするものをオリジナリティーのある香りとして創作することが求められる。オリジナリティーのある香りを創作するためには、新しい香り素材を活用することや香り素材の新しい組み合わせを見出す必要がある。調香師が新しい香りを創作するためには新しい天然香料や合成香料を開発することが重要であるが、新たな香り素材の組合せを知ることとても重要である。新しい香りの組合せを知る手段のひとつとして「自然に学ぶ」という考え方が挙げられる。皆さんも日々の生活の中で様々な香りに接することで心地よく感じたり、気分がリフレッシュしたりした経験もあることと思う。調香師も自然から多くのこと学ぶ意識が必要とされる。現在では機器分析技術の向上により、多くの自然界に存在する香り成分やその組成についての情報を得ることが可能となった。調香師はこれらの情報により新しい香りの組合せのヒントを得ることができ、様々な新しい香りを世に送り出している (図2)。

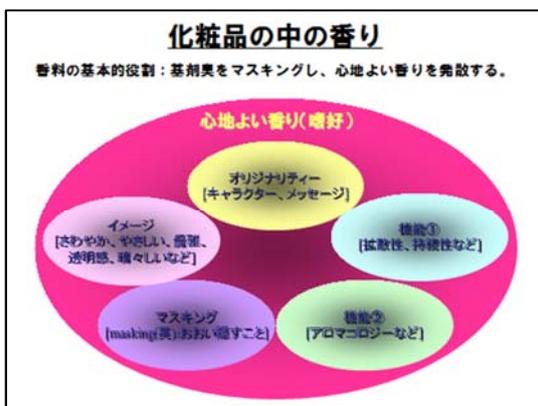


図1 化粧品の香りの考え方



図2 香りの構成例

ここでは人々を魅了してやまないバラや蘭の花の香り成分の GC/MS 等を利用した研究に注目して述べたい。

2. バラの香気成分

花の香りは化粧品用香料を開発する際に欠かせない素材である。花の香りと言ってもバラ、ジャスミン、すずらんなど様々である。中でもバラは三大花香のひとつとして挙げられる非常に重要な素材である。バラは複雑な交配の歴史を経て多くの品種が誕生しているため、バラの香りはバラエティーに富んでいる。このためバラにはどのような香りがあり、どのような香気成分組成になっているのかは、バラの香りを用いて新しく創香する際にとっても興味深いところとなる。

私たちは 500 種以上のバラについて調べることによって、バラの香りを大きく 7 つのグループに分けた (図 3)。それぞれ特長ある優れた香りを有しているが、ここではブルーローズの香りの解明に向けた取り組みについて述べる。



図 3 バラの香りの分類

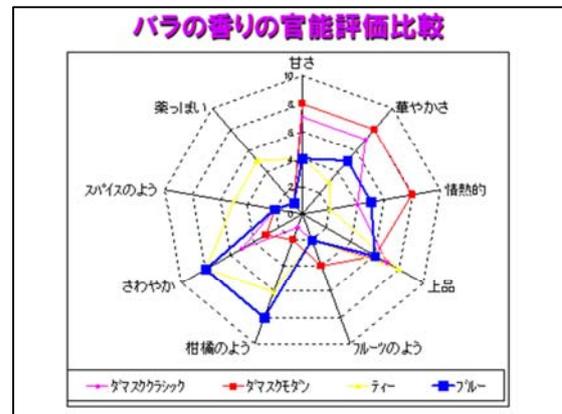


図 4 バラの香りの官能評価

ブルーローズの香りは華やかで洗練された甘さのあるバラの香りと、紅茶やレモンのような爽やかな香りを併せ持つ優れたものである (図 4)。ブルーローズの香りとして優れた香りを有するブルームーン種を試料とすることとした。ブルームーン花の香気を Tenax TA を用いて捕集した。Tenax TA で捕集した香気成分をジエチルエーテルで回収し、この試料を GC/MS で測定したところ、バラ様の香気を有する Geraniol や Citronellol 等やティーローズの特長成分である 1,3-Dimethoxy-5-methyl benzene や β -Dihydro ionol 等²⁾、レモン様の香気を有する Geraniol 等といった主要成分をはじめとして合計で 156 成分を同定することができた。さらに不斉炭素をもつ Citronellol や β -Dihydro ionol、Rose oxide などの主な香り成分の光学異性体比も明らかにした。この結果をもとにブルーローズの香り再現を試みたものの、ブルーローズの香りのすばらしさを再現することができなかった。そこで、まだ明らかにされていない微量成分の解明を GC/olfactometry を用いて試みた。興味深い香気を 3 点確認した。一つ目はベルベット感のある硫黄臭をもつポイントである。このポイントを精査することにより、この香気成分が 2-Isopropyl-4-methyl thiazole であることを確認した。このピークの確認にあたっては、その香気特性から含硫黄化合物であ

る可能性が高かったことから、このポイントと同等のカラム保持時間を有する含硫黄化合物を探索した。その候補化合物の官能評価やマススペクトルの検討から、一つ目の化合物が 2-Isopropyl-4-methyl thiazole であると同定した³⁾。これはバラ香気成分として初めて確認されたものであった。二つ目は(2*E*)-Nonenal によるバイオレットの葉のようなグリーンノート、もう一つは Mintsulfide によるフレッシュ感のある香りであった。GC/olfactmetry により見出すことができた成分のうち、2-Isopropyl-4-methyl thiazole が自然なブルーローズ香気へ大きく寄与していることを、本知見を得る前に調製した再現香料への添加実験により確認した。ブルーローズの優れた香りを再現することができたことだけでなく、化粧品用の香りを創作する際にバラの香りと新しい香りの組合せの知見が得られたことが大きな成果であった。

3 . 蘭の香り

ラン科植物は南極を除くすべての大陸の熱帯から亜寒帯に自生しており、その種類は約 700 属、約 25000 種⁴⁾の原種が存在する。蘭の香りもバラエティに富んでいて、まさに「香りの宝庫」ともいえるであろう(図 5)。特に大きな衝撃を受けたのはムスクの香り(麝香^{じゃこう})が花から発している蘭に出会ったときである。当時、植物からはアオイ科植物の種子からムスク様の香りを発せられることが知られていたものの花の芳香としての報告はなかった。これはムスク様の香りを有する化合物が発せられているためなのか、それとも様々な香り成分が複雑に混合することでできた妙なのか、興味を持った。

ムスク香を有していた *Gcy.(Epc.) Kyoguchi* という品種の花から発せられる香気成分を Tenax TA に捕集し、得られた試料を GC/MS に供した。その結果、ムスク香を有する 16-Hexadecanolide と(7*Z*)-Hexadecen-16-olide を同定した⁴⁾(図 6)。その後、*Paph. malipoense* という品種の花からもムスク香気を確認し、その花香気の GC/MS 分析によりムスク香を有する 15-Pentadecanolide、16-Hexadecanolide、17-Heptadecanolide、18-Octadecanolide を同定した⁵⁾。花の香りとムスクの香りの相性がよいことが確認できた一例であろう。

蘭の香り表現に使用されたワード	
FLORAL NOTE	Rose, Jasmin, Lily of the valley, Lilac, Cyclamen, Gardenia, Hyacinth, Violet, Honeysuckle, Heliotrope, Narcissus, Tuberosse, Mimosa, Lily, Boronia, Osmanthus, Camellia, Chestnut flower, Peach flower, Orange flower, Japanese apricot flower, Azalea, Lotus, Daphne, Ylang Ylang, ...
CITRUS NOTE	Lemon peel, Orange peel, Mandarin peel, ...
FRUITY NOTE	Peach, Pear, Melon, Water melon, Tropical fruit, Coconut, Raspberry, Strawberry, Cherry, Grape, ...
GREEN NOTE	Cut grass, Crushed ivy, Cucumber, ...
SPICY NOTE	Cinnamon, Clove, Nutmeg, Anise, ...
SWEET NOTE	Vanilla, Butter cookie, Chocolate, Honey, Balsamic, ...
WOODY NOTE	Cederwood, ...
ANIMAL NOTE	Musk
AROMA CHEMICALS	Coumarine, Aldehyde, Indole, Scatol, p-Cresol, ...
MISCELLANEOUS	Powdery, Smoke, Mushroom, Leather, Dried fish, Dried seaweed, Wintergreen, Pickles, Metallic, Medicinal, ...

図 5 蘭の香り表現ワード

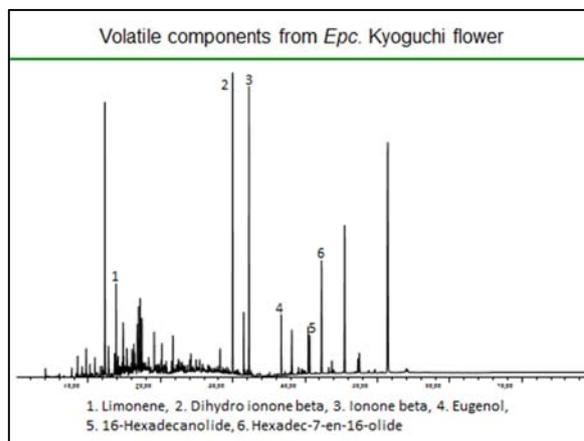


図 6 トータルイオンカレントクロマトグラム (*Epc. Kyoguchi* 花のヘッドスペース)

4 .最後に

化粧品用香料開発にとって、調香師が感性や想像力を高めていくことが大切である。感性を高める要素のひとつとして自然に触れ、感じる大切であろう。さらには調香師が自然から何かを感じ取り、それを香料開発として実現させるためには自然界に存在する芳香を知ることが大いに重要である。それを知る手段として GC/MS をはじめとした機器分析はとても重要となる。これまで多くの自然界の香りが解明されてきたもののまだまだ未解明の部分が多い。調香師が新しい香り開発するサポートする情報を得るためにも今後の分析機器の進化を期待したい。

参考文献

1. 光井武夫：新化粧品学、南山堂、111-136 (2001)
2. Joichi A., Nakamura Y., Haze S., Ishikawa T., Atoji H., Nishida T., Sakurai K. : Volatile constituents of blue-coloured hybrid tea roses, *Flavour Frag. J.* 28 180-187 (2013)
3. Joichi A., Yomogida K., Awano K., Ueda Y. : Volatile components of tea-scented modern roses and ancient Chinese roses, *Flavour Frag. J.* 20 152-157 (2005)
4. Hirose S., Joichi A., Nakamura S., Awano K. : Volatile components of musky scent of orchids, *Flavour Frag. J.* 14 133-134 (1999)
5. 城市篤、土師信一郎、寺嶋有史：蘭の香気成分とその効果 ~パフィオペディルム属の香り~、*Aroma Research* No.42[11(2)], 162-168 (2010)