

Q&A 先月の技術相談から

樹木由来の甘い香りについて

Q：秋の広葉樹林できのこ採りをしていると、突然甘い香りに遭遇しました。周辺を見回すと大きな樹木から漂ってくるようですが、樹種は何ですか？また、樹木由来の甘い香りにはどのような成分があり、何かに利用されたりしますか？

A：秋に甘い香りがする樹木は，“カツラ”¹⁾だと思えます。樹木由来の甘い芳香を発する成分には、アルコール、エステル、フェノールなどの化合物があります。なかには、後述するように化学合成技術が開発されていて、着香料・食品添加物として大規模に利用されているものもあります。

1. カツラの葉由来のマルトール

秋になるとカツラの巨木はあざやかな黄葉となり、広葉樹林の中でもひととき目立ちますが、そこから甘い香りが漂ってくるのが分かります。円形の葉の縁部の鈍鋸歯には各先端に1個ずつ腺点（花外蜜腺）があってそこから香気を発します¹⁾。腺点は1葉につき20～30個ほど着生しているため、かなり周辺までよく香りが漂うと考えられます。

カツラの葉の香りの主要成分は、マルトールと呼ばれる環状ケトン・エーテル・アルコール化合物です²⁾（図1）。マルトールは葉内において、その前駆物質である、マルトールとブドウ糖（グルコース）の水酸基同士がグルコシド結合した配糖体であるマルトールグルコシド（図1）として存在しています³⁾。マルトールグルコシドは、それ自体の芳香性はほとんどありません。しかし、秋になり黄葉が進むと、加水分解酵素のグルコシダーゼが作用して、ブドウ糖と芳香性を有するマルトールに分解されます³⁾（図1）。

マルトールは“焼きイモ”のような上品で甘い芳香を有し、摂取安全性が確認されているため、着香料・食品添加物として認定されており、これまでに

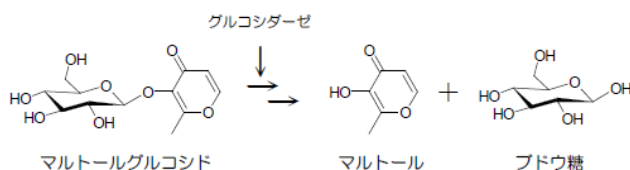


図1 酵素加水分解反応によるマルトールの生合成
林産試だより 2019年2月号

大規模に利用され、かなり以前から化学合成品が流通しています。大塚化学（株）では1970年代に、有機電解合成法を用いて、トウモロコシの穂軸（コーンコブ）などに含まれる植物ヘミセルロースであるキシラン由来の前駆物質から、マルトールを製造する技術を世界で初めて開発し⁴⁾（図2）、事業化しています⁵⁾。

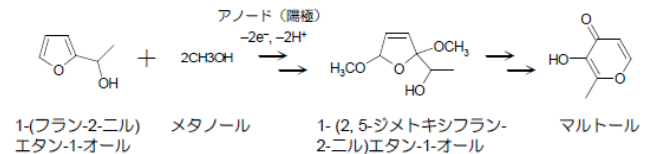


図2 有機電解合成法によるマルトールの化学合成

2. サクラの葉由来のクマリン

毎年桃の節句のころになると，“さくら餅”を食べる機会もあると思います。さくら餅には、塩漬けにされたサクラ⁵⁾の葉が巻かれており、上品で甘い芳香を発しますが、この香りの主要成分はクマリンと呼ばれる環状エステル化合物です⁶⁾（図3）。塩漬け用のサクラの樹種としては、芳香性が高く仕上がる本州産のオオシマザクラが一般的に用いられます。クマリンは葉内において、その前駆物質である、o-クマル酸とブドウ糖の水酸基同士がグルコシド結合した配糖体であるo-クマル酸グルコシド（図3）として細胞中の液胞内に存在しています⁶⁾。o-クマル酸グルコシドは、カツラの葉に含まれるマルトールグルコシドと同様に、芳香性はほとんどありません。しかし、葉内細胞の液胞外に存在するグルコシダーゼが作用すると、o-クマル酸とブドウ糖に分解されます。その後、o-クマル酸の水酸基とカルボキシル基が分子内脱水縮合して閉環反応・環状エステル化（ラクトン化）を起こして、芳香性を有するクマリンに変換されます⁶⁾（図3）。

加水分解反応が生じるタイミングは、昆虫などの摂食による葉の細胞の破壊により誘導的に引き起こされます⁶⁾。クマリンは昆虫に対して毒性を有しており、サクラは摂食に対して化学的防御を行うことができます⁷⁾。摂食のような攻撃を受けてから、毒性化合物が生合成される一連の防御応答は誘導性化学的防御と呼ばれています⁸⁾。また、サクラの葉を塩漬けする際にも、細胞が破壊されて、当該の酵素

加水分解反応が進行し、クマリンの芳香を発すると考えられています。

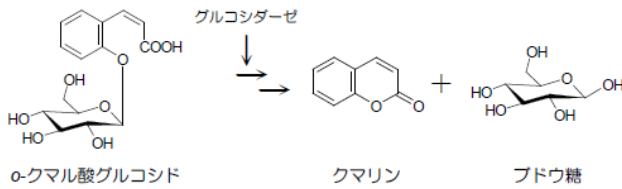


図3 酵素加水分解反応によるクマリンの生合成

クマリンは、スリランカや中国南部原産のクスノキ科ニッケイ属樹木の内樹皮を原料とする香料のシナモンにも0.3–0.7%程度含まれています⁹⁾。また、ヒトにおけるクマリンの過剰摂取では肝機能障害・腎機能障害が懸念されることが報告されており¹⁰⁾、単体では着香料・食品添加物には認定されていません。

3. 針葉樹材由来のバニリン

バニラエッセンスは洋菓子を作るために無くしてはならない香料ですが、もともと中央アメリカ原産の蔓性ラン科植物のバニラの果実を原料として製造されてきました。バニラエッセンスの主要成分はバニリンと呼ばれるベンズアルデヒド・フェノール化合物です(図4)。しかしながら、天然原料由来のバニリンでは世界の年間需要の20%にも応えられないのが現状となっています。そのため、以前から石油由来の化学合成バニリンから製造されたエッセンスが多数を占めています¹¹⁾。

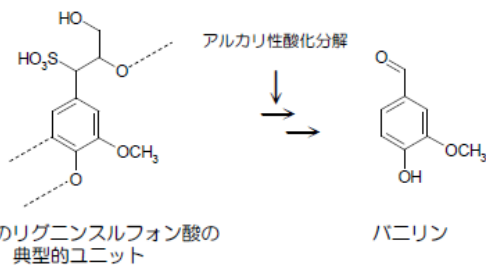


図4 酵素加水分解反応によるマルトールの生合成

ノルウェーの首都オスロ南方の町サルプスボルグ(Sarpsborg)に所在するボレガード(Borregaard)社では1960年代から、現在ではまれな亜硫酸パルプ化法を用いて、豊富な同国産ヨーロッパトウヒ¹²⁾を原料として、木材を化学工業的に成分分離して化成品を製造するバイオリファイナリー事業を行っています^{13, 14)}。同社では工業用セルロースやリグニンを製造している傍らで、木材からバニリンを世界で唯一製造しています¹⁴⁾。具体的には、パルプ化工程で副生されるリグニンスルホン酸の一部をアルカリ性

酸化分解してバニリンを製造しています¹⁵⁾(図4)。針葉樹リグニンの化学構造の一部はバニリンのそれと類似しているため、原料として適しています。また、木材から製造されたバニリンは“リグノバニリン”とも呼ばれ、人工バニリン・年間生産量の約15%を占めています¹⁶⁾。

4. 引用文献

- 1) 林産試験場: カツラ, 道産木材データベース, <http://www.fpri.hro.or.jp/gijutsujoho/doumoku-db/doumoku/L11カツラ/katura.htm>, (2010).
- 2) Tiefel, P., Berger, R. G.: *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 63, 59–61, (1993).
- 3) Möhle, S., *et al.*: *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 6018–6041, (2018).
- 4) 大塚化学: <https://www.otsukac.co.jp/company/history/>, (2018).
- 5) 林産試験場: サクラ類, 道産木材データベース, <http://www.fpri.hro.or.jp/gijutsujoho/doumoku-db/doumoku/L14%E3%82%B5%E3%82%AF%E3%83%A9%E9%A1%9E/sakura.htm>, (2010).
- 6) Ito, T., Kumazawa, K.: *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 59, 1944–1945, (1995).
- 7) Wink, M.: *Current Drug Metabolism*, 9, 996–1009, (2008).
- 8) Gershenzon, J.; Taiz, L., Zeiger, E. (eds.), *Plant physiology*. 4th ed., Sinauer Associates, Sunderland, pp. 315–344, (2006).
- 9) Blahová, J., Svobodová, Z.: *The Scientific World Journal*, DOI: 10.1100/2012/263851, (2012).
- 10) Abraham, K., *et al.*: *Molecular Nutrition and Food Research*, 54, 228–234, (2010).
- 11) Dignum, M. J. W., *et al.*: *Food Reviews International*, 17, 119–120, (2001).
- 12) 林産試験場: ヨーロッパトウヒ, 道産木材データベース, <http://www.fpri.hro.or.jp/gijutsujoho/doumoku-db/doumoku/N5%E3%83%A8%E3%83%BC%E3%83%AD%E3%83%83%E3%83%91%E3%83%88%E3%82%A6%E3%83%92/eu-touhi.htm>, (2010).
- 13) 関 一人: 林産試だより, 2月号, 4–5, (2005).
- 14) Borregaard: <https://www.borregaard.com/>, (2018).
- 15) Roadhouse, F. E., MacDougall, D.: *Biochemical Journal*, 63, 33–39, (1956).
- 16) 高野俊幸: *ネットワークポリマー*, 31, 213–222, (2010).

(性能部 保存グループ 関 一人)