

シュッコンカスミソウ切り花の悪臭生成と賦香・変香技術

信州大学農学部 食料生産科学科 教授 土井元章

1. はじめに

ヒトが感知することのできる匂い分子は10万種類とも40万種類ともいわれている。その受容は嗅上皮上の嗅細胞によって行われ、そこにヒトでは約350種類にも及ぶGタンパク受容体があり(2004年ノーベル医学生理学賞はこの嗅覚受容体の研究に対してRichard AxelとLinda Buckに与えられた)、これに匂い分子が結合することで膜電位が形成され、これが神経インパルスの形で嗅球を経て最終的に大脳皮質嗅覚野に伝えられる。その過程で記憶との照合や他の感覚との統合などの様々な情報処理を経てはじめて匂いとして認知される。したがって、匂いへの感覚は各人の経験や学習、嗅覚受容体の遺伝的な違いを反映して個人間で大きく異なることが知られている。加えて、色には名前があり「赤」といえばだれしもほぼ同じような色をイメージでき、640~780nmという波長範囲を規定することもできるのに対して、例えば「フローラルな匂い」といったときに各人がイメージする匂いにはかなりの個人差があり、これを客観的に表示することは難しい。勿論、それを構成する匂い分子も1種類ではない。

このように受容が複雑で評価や表現が難しい匂いではあるが、匂いの利用の歴史は古く、特に植物の匂いは宗教的儀礼や化粧品として、あるいは香辛料として、我々の生活の中に深く根

づいている。アロマテラピーに代表される匂いのもたらす心理的・生理的効果の活用は、匂いがヒトの精神に癒しや興奮をもたらす重要な要因であることを物語っている。

多くの人々は花を見るとつい鼻を近づけて、その匂いを嗅ぐ。そこには、よい匂いがするという期待が込められているのだが、この期待に応えられる花はそれほど多くはない。香水の原料にされるバラですら、今日の切り花用品種にはほとんど香りが無い。本来、花が発散する匂いは訪花昆虫を誘引するためのもので、受粉が成立すればそれで花は役割を終えることから、多大なエネルギーを使って匂いを発散する花の寿命は短いという関係が一般的に成り立ち、日持ちのよい系統を選抜する過程で、徐々に香りが失われていったと考えられる。一方、ハエ、ハチ、アブ等の昆虫を誘引する花には腐肉臭のような悪臭を発する花も多く、花色や草姿だけで選抜され悪臭が残ったまま利用されている品目もある。ここで取り上げるシュッコンカスミソウもその一つで、これ以外にスターチスやマーガレットといった切り花もけしてよい香りとはいい難い。切り花は室内で利用することが多く、ディスプレイを取り除くといった観点から、このような悪臭を発散する花や匂いが強すぎる花の匂いに注目した育種あるいは賦香・変香技術の開発が望まれており、それにはまずどのよ

うな香気成分が発散されているのか、さらにその香気成分がどのように生成されてくるのかを明らかにすることが必要となる。ここではシュッコンカスミソウの発散するイソ吉草酸を例に、その生成経路や賦香・変香技術について述べる。

2. カスミソウ (*Gypsophila*) 属の悪臭成分

切り花として利用されるカスミソウ属の植物には1年生のカスミソウ *Gypsophila elegans* Bied. と宿根性のシュッコンカスミソウ *G. paniculata* L.があり、後者の国内生産額は年間40億円を上回る。カスミソウの白花品種である‘コベントガーデンマーケット’ (CM) には悪臭はなく、ややフローラルでグリーンな香りがする。ベニバナカスミソウ *G. elegans* var. *carminea* やシュッコンカスミソウの主力品種である‘プリストルフェアリー’ (BF), ‘ユキンコ’, ‘アルタイル’ 等の切り花

には、強弱はあるもののいずれも類似的悪臭がある。図-1は、CMとBFのヘッドスペース中の香気成分をTenax TAを用いたヘッドスペース吸着-ガスクロマトグラフィー (HA-GC) 法により分析し、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) を用いて成分を同定した結果である。ピークの大きさと物質量は必ずしも対応せず匂いの強さとも対応しないが、いずれの品種ともモノテルペノイドであるオシメンの発散が多いことが分かる。BFでは、2番目に大きいピークとしてメチル酪酸 [ここでは2-メチル酪酸と3-メチル酪酸 (イソ吉草酸) は分離されていない] が検出されており、CMにはこのピークは認められない。Ikemotoら (2004) もBFを用いて同様のクロマトグラムを得ていること、メチル酪酸のピークは悪臭のしない蕾段階の花序からは検出されずまたベニバナカスミソウや他のシュッコンカスミソウ品種の開花・花序では検出

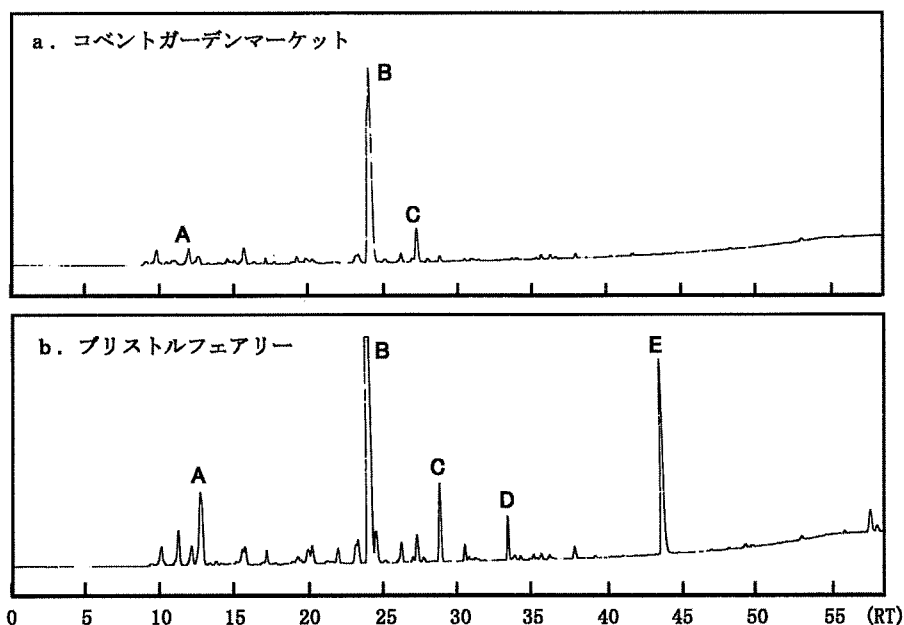


図-1 ‘コベントガーデンマーケット’ および ‘プリストルフェアリー’ 花序から発散される香気成分のクロマトグラム
A: エタノール, B: オシメン, E: メチル酪酸, C, D は同定されず。

されること、レファレンス物質の嗅ぎ分けによりメチル酪酸は悪臭物質であることから、ベニバナカスミソウやシュッコンカスミソウの花序が発散する悪臭物質はメチル酪酸、なかでもイソ吉草酸が悪臭の原因物質であると考えられる。ここで、イソ吉草酸を主要原因物質と考えたのは、2-メチル酪酸の発散量を増やすとメチル酪酸全体の発散量が増えても悪臭が弱まることによる。ちなみに植物においては、*Masdevallia*等のラン科植物の一部 (Kaiser, 1993) やシロタエギク *Senesio* (Kite・Smith, 1997) 等のキク科のごく一部の花、バナナ (Tressl・Drawert, 1973) およびイチゴ果実 (Perezら, 2002) でしかイソ吉草酸の発散は報告されていない。

3. シュッコンカスミソウの悪臭発散特性

次にBFを材料として、メチル酪酸の発散特性をみてみよう。まず、開花した小花を全て除去

した花序をショ糖を含む開花溶液に生け、翌日開花した小花だけを残して開花日を揃え、毎日10:00～13:00の3時間におけるヘッドスペース中の香氣成分を分析したところ、蕾段階では全くメチル酪酸の発散はなく、開花に伴い発散量が増加して4日目に最大となり、その後老化に伴って発散量が減少した (図-2)。また、この結果は悪臭の強弱3段階のスコア評価による官能検査結果とも一致した。なお、オシメンについても同様の発散傾向がみられた。また、12時間日長下では、メチル酪酸の発散量は明期中央で最大となり、夜間の発散は少ないことが明らかとなった。

一方、花卉を除去した花序とインタクトな状態の花序を比較すると、前者でメチル酪酸、オシメンとも発散量が大幅に低下することから、香氣成分の発散部位は主として花卉であると考えられる。

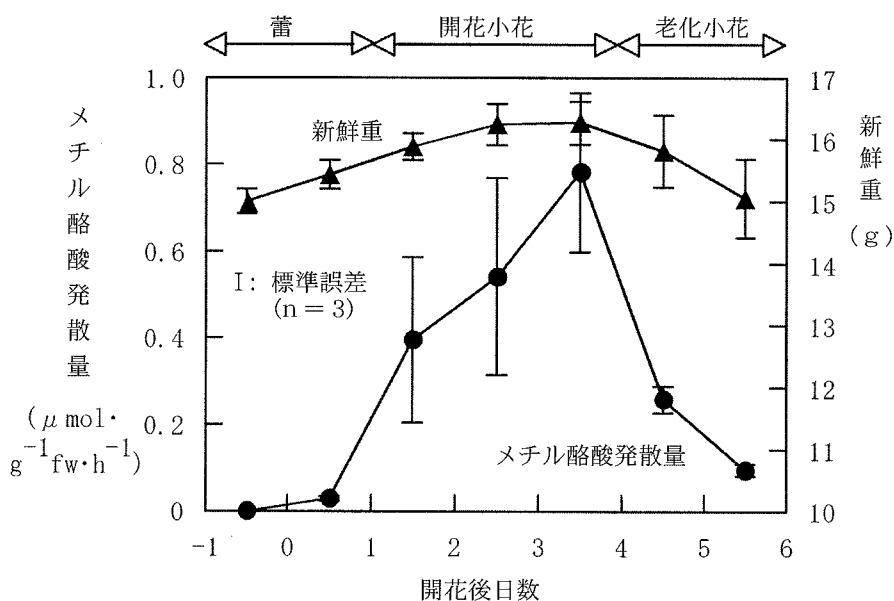


図-2 明期中央で測定した‘プリストルフェアリー’花序の開花と老化に伴うメチル酪酸発散量の変化

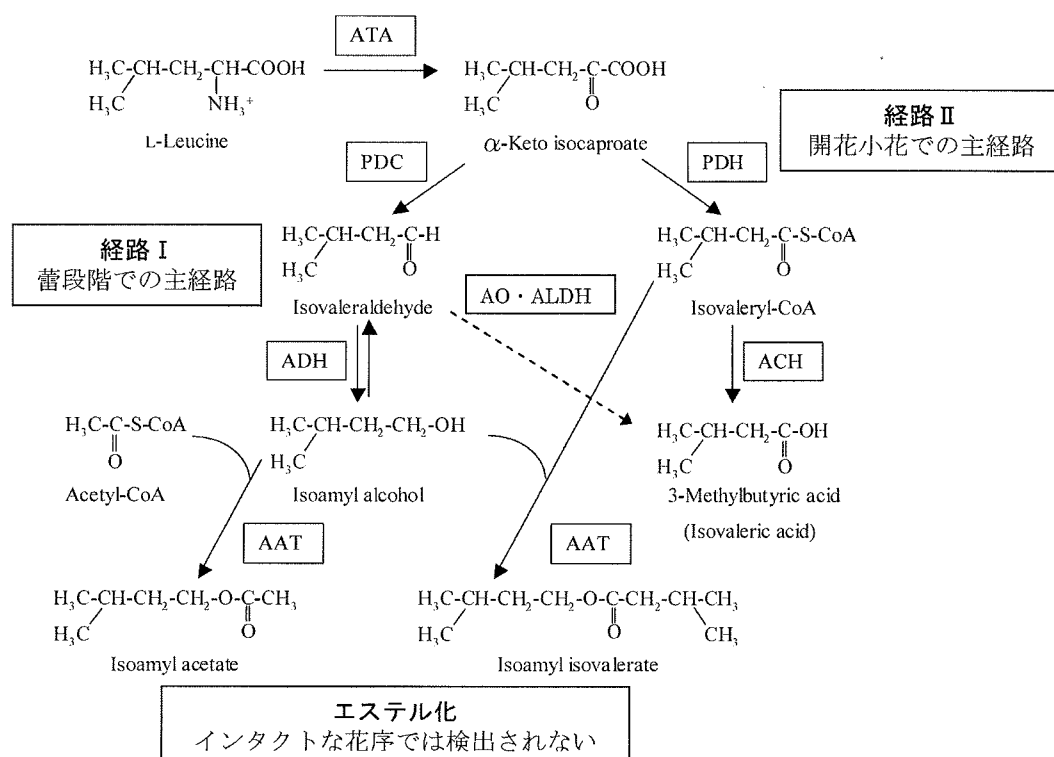


図-3 シュコンカスミソウにおけるL-ロイシンの分解代謝経路

4. イソ吉草酸の生成経路

イソ吉草酸は、動物や微生物においては、L-ロイシンからアミノ基転移酵素 (ATA) によりアミノ基がはずれα-ケトイソカプロン酸が生成された後、イソバレリルCoAを経て酸化的に生成されることが知られている (図-3 経路 II) (Thierry ら, 2002)。一方、植物ではL-ロイシ

ンが脂肪酸であるイソ吉草酸に代謝されるのではなく、イソ吉草酸アルデヒドを経てイソアミルアルコールへと代謝される経路が一般的である (図-3 経路 I)。

そこでまず、L-ロイシンやL-イソロイシン、イソ吉草酸アルデヒドをBFの花序に吸収させた場合のメチル酪酸の発散量を調べた結果を表

表-1 L-ロイシン、L-イソロイシン、イソ吉草酸アルデヒドを処理した‘プリストルフェアリー’花序からのメチル酪酸の発散

処理	メチル酪酸発散量 (nmol・g ⁻¹ FW・h ⁻¹)
対照	0.78 ± 0.18 ^z
L-ロイシン (10mM)	2.38 ± 0.19
L-イソロイシン (10mM)	3.53 ± 0.49
イソ吉草酸アルデヒド (4.5mM)	1.39 ± 0.29

^z 平均±標準誤差 (n = 3)

ー1に示した。L-ロイシンで対照区の約3倍、L-イソロイシンで約5倍のメチル酪酸の発散量となった。また、イソ吉草酸アルデヒドを吸収させた場合には約2倍の発散量となり、いずれもメチル酪酸の発散量が増加した。この結果は、シュコンカスミソウにおいては図-3の経路Ⅱを経由するイソ吉草酸の生成経路が働いていることを強く示唆するものである。また、イソ吉草酸アルデヒドを与えた場合には、イソ吉草酸アルデヒドのプールが充たされたことで、 α -ケトイソカプロン酸が経路Ⅱへ流れたか、イソ吉草酸アルデヒドが酸化されてイソ吉草酸に転換されたかのいずれかである。

そこで、次に α -ケトイソカプロン酸からイソアミルアルコールへ代謝される経路Ⅰ上の酵素

[ピルビン酸脱炭酸酵素 (PDC), アルコール脱水素酵素 (ADH)], 経路Ⅱ上の酵素 [ピルビン酸脱水素酵素 (PDH), アシルCoA加水分解酵素 (ACH)], イソ吉草酸アルデヒドを酸化する酵素 [アルデヒド酸化酵素 (AO), アルデヒド脱水素酵素 (ALDH)] の活性を悪臭のないBFのかたい蕾および膨らんだ蕾と悪臭を発散している開花小花を用いて比較した。その結果, AOやALDHの活性はいずれの段階でも極めて低いか全く検出されず, イソ吉草酸アルデヒドの酸化によるイソ吉草酸の生成はほとんどないものと考えられた。一方, 経路Ⅰ上の酵素活性は蕾段階では比較的高かったが, 開花小花では低下し, 特にPDC活性はほとんど認められなくなった (図-4)。これに対して, 経路Ⅱ上の酵素活

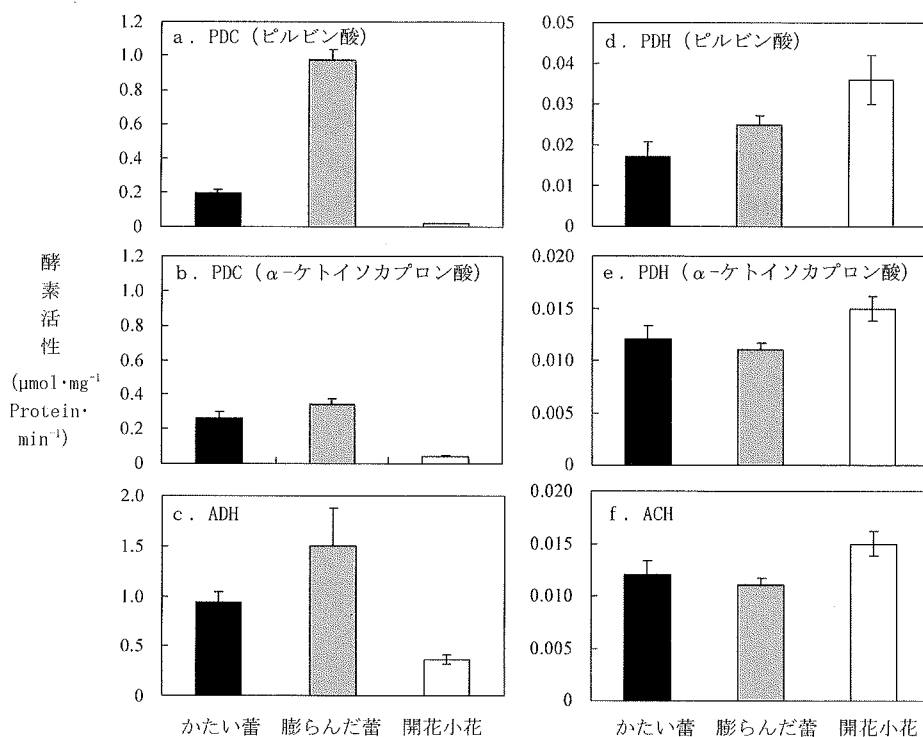


図-4 ‘ブリストルフェアリー’花蕾の開花に伴う経路Ⅰ（左）および経路Ⅱ（右）上の酵素活性の変化
() 内は酵素活性測定に使用した基質. I: 標準誤差 (n=3).

性は開花とともに増加した。これらの結果から、蕾段階では経路Ⅰの活性が高く、L-ロイシンは α -ケトイソカプロン酸からイソ吉草酸アルデヒドやイソアミルアルコールへと代謝されていると考えられるが、開花とともにPDC活性が低下することで、 α -ケトイソカプロン酸からイソバレリルCoAを経てイソ吉草酸を生成する経路ⅡがL-ロイシンの分解代謝の主経路となることが推察される。この推論は、経路Ⅱが酸化的反応であることから、嫌気条件下ではイソ吉草酸の生成量が低下することからも支持される。

5. 悪臭低減技術

それでは、どのようにすればイソ吉草酸の生成を低下させうるのか。まず、蕾を開花させなければよいが、これは切り花の品質管理上望ましくない。また、嫌気条件も実験的には作り出すことが可能であるが、実用的には難しい。そこで、ここではイソバレリルCoAをアルコールと反応させてエステル化することでイソ吉草酸の生成を抑える方法を検討した（図-3 エステル化）。

インタクトなシュッコンカスミソウの香氣成分中にはエステルが検出されないが、これにはエステル生成を触媒するアルコールアセチル基

転移酵素（AAT）活性の有無と基質特異性および基質の存在の有無が関係している。そこで、まずいくつかのアルコールをBF花序に与えてみたところ、エタノールを除き酢酸エステル生成が認められ、イソアミルアルコール処理および1-ヘキサノールやシス-3-ヘキセン 1-オール処理で酢酸エステルが多く生成された（表-2）。これに対してイソ吉草酸エステルは、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、シス-3-ヘキセン 1-オール、ベンジルアルコールを与えた場合に検出されたが、イソアミルアルコール処理以外発散量はごく微量であった。また、イソアミルアルコールを与えた花序ではイソ吉草酸の発散量が半量程度まで低下した。一方、*in vitro*でのシュッコンカスミソウAATの基質特異性をアシル基供与体をイソバレリルCoAとして調べた結果でも、イソアミルアルコールに対して高い反応性が示された（表-3）。官能検査の結果も、イソアミルアルコールを与えた花序で悪臭を弱く感じるとする被験者が多くなったが、イソアミルアルコールや酢酸イソアミルの匂いも混じった結果バナナ臭がして(Wyllie・Fellman, 2000)、必ずしも好ましい匂いになっているとはいえない。

表-2 4日間異なるアルコールで処理した‘ブリストルフェアリー’花序からのエステルおよびメチル酪酸の発散

アルコール	酢酸エステル (nmol・g ⁻¹ FW・h ⁻¹)	イソ吉草酸エステル (nmol・g ⁻¹ FW・h ⁻¹)	メチル酪酸	
			(nmol・g ⁻¹ FW・h ⁻¹)	対照に対する%
対照	ND ²	ND	0.59±0.11 ³	100
エタノール	ND	ND	0.62±0.06	106
イソアミルアルコール	5.94 ±2.26 ³	16.92±3.84 ³	0.32±0.10	55
1-ヘキサノール	10.85 ±1.24	0.03±0.02	0.45±0.04	76
シス-3-ヘキセン 1-オール	12.02 ±2.56	0.01±0.01	0.49±0.06	83
ベンジルアルコール	0.29 ±0.10	0.34±0.09	0.32±0.05	54
2-フェニルエチルアルコール	0.11 ±0.01	ND	0.23±0.08	39

² ND: 検出されず。 ³ 平均±標準誤差 (n=3)。

表-3 異なるアルコールに対するシュッコンカスミソウ AAT の基質特異性
(アシル基供与体：イソバレリル-CoA)

アルコール	AAT 活性 ^z	相対活性 ^x
	(nmol・mg ⁻¹ Protein・min ⁻¹)	
エタノール	3.55 ± 0.52 ^y	19
イソアミルアルコール	18.44 ± 3.91	100
1-ヘキサノール	7.10 ± 0.25	39
シス-3-ヘキセン 1-オール	6.83 ± 0.23	37
ベンジルアルコール	8.17 ± 0.30	44
2-フェニルエチルアルコール	9.27 ± 0.11	50

^z AAT活性は2-nitro-5-thiobenzoic acid生成量として評価。^y 平均±標準誤差 (n=3)。^x 相対活性はイソアミルアルコールに対する活性を100%としたときの比率。

6. 花きの香り育種に向けて（おわりに）

花きの香りの育種に際して、上記のように香り成分を特定し、その生成代謝経路を解明してそれに関連する酵素の特性を明らかにすることは、まず第一歩である。例えばここで取り上げたシュッコンカスミソウにおいては、PDC遺伝子を開花小花でも過剰発現するような組み換え体を作成すれば悪臭は低下するのではないかという考えが浮かぶ。事実、PDC遺伝子の発現は、悪臭のないCMの開花小花では低下しない。しかし、多くの花きにおいて、特に芳香を対象とする場合、花の香りの組成およびその代謝経路はそれほど単純ではない(Knudsen ら, 1993)。また、ある香気成分を変化させると別の香気成分も変化することが多く、それがはたしてどのような香りになるのかを予測することは極めて難しく、匂いの育種が進まない原因でもある。

加えて、交配育種などで個体数を多く扱おうとすると、香りの簡便な測定評価法が必要となるが、既存の匂いセンサーを含め、花の香りの微妙な違いを簡便に短時間で検出することは現時点では困難である。結局人間の鼻に頼ることとなり、個人差や嗅覚疲労の問題も含め越えな

ければならないハードルは大きい。

とはいえ、花の香りは花きの重要な品質構成要素であり、だれしものがそこに好ましい香りの存在を求めている。人類の連綿とした香りの利用の歴史が物語るように、また合成香料一辺倒の現代社会において、時に神秘的で魅惑的な花の香りを、時に心を癒すフローラルな香りを我々の生活の中でうまく活用していくことは、花きという文化を担う農産物においては今以上に考慮されてしかるべきであり、緒についたばかりの花の香りの育種についても気長に見守っていただきたい。

文 献

- Doi, M., H. Nimitkeatkai, K. Inamoto and Y. Ueda. 2007. Suppression of unpleasant odor emission from cut gypsophila inflorescences by isovalerate ester formation. *Acta Hort.* 766: 393-499.
- Ikemoto, T., T. Nagai, A. Fujita and M. Iwamoto. 2004. Effect of feeding of 2-phenylethyl glucopyranoside on the scent emission of cut flowers. *Flavour Fragrance J.* 19: 24-28.

- Kaiser, R. 1993. The scent of orchids. p. 100. Elsevier, Amsterdam.
- Kite, G.C. and S.A.L. Smith. 1997. Inflorescence odour of *Senecio articulatus*: Temporal variation in isovaleric acid levels. *Phytochem.* 45: 1135-1138.
- Knudsen, J.T., L. Tollsten and L.G. Bergstrom. 1993. Floral scents — a checklist of volatile compounds isolated by head-space techniques. *Phytochem.* 33:253-280.
- Nimitkeatkai, H., M. Doi, Y. Sugihara, K. Inamoto, Y. Ueda and H. Imanishi. 2005. Characteristics of unpleasant odor emitted by *Gypsophila* inflorescences. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.* 74:139-143.
- Nimitkeatkai, K. Inamoto and M. Doi. 2005. A practical method of deodorizing cut gypsophila (*Gypsophila paniculata* L.). *Sci. Rep. Grad. Sch. Agric. & Biol. Sci. Osaka Pref. Univ.* 57: 21-24.
- Nimitkeatkai, H., Y. Ueda, H. Furukawa, K. Inamoto and M. Doi. 2005. Emission of methylbutyric acid from *Gypsophila paniculata* L. during bud opening: Changes in amino acid catabolism. *Scientia Hort.* 106: 370-380.
- Nimitkeatkai, H., Y. Ueda, K. Inamoto and M. Doi. 2006. Ester formation and substrate specificity of alcohol acetyltransferase in cut flowers of gypsophila (*Gypsophila paniculata* L.). *J. Japan. Soc. Hort. Sci.* 75: 148-153.
- Perez, A.G., R. Olias, P. Luaces and C. Sanz. 2002. Biosynthesis of strawberry aroma compounds through amino acid metabolism. *J. Agric. Food Chem.* 50: 4037-4042.
- Tressl, R. and F. Drawert. 1973. Biosynthesis of banana volatiles. *J. Agric. Food Chem.* 21: 560-565.
- Thierry, A., M. Maillard and M. Yvon. 2002. Conversion of L-leucine to isovaleric acid by *Propionibacterium freudenreichii* TL34 and IT GP23. *Appl. Environ. Microbiol.* 68: 602-615.
- Wyllie, S.G. and J.K. Fellman. 2000. Formation of volatile branched chain esters in bananas (*Musa sapientum* L.). *J. Agric. Food Chem.* 48: 3493-3496.

2007年版

〈最新〉除草剤・生育調節剤解説

企画・編集／(財)日本植物調節剤研究協会 B5判 203頁 本体5,000円(税別)

最近の水田除草剤25剤、畑地除草剤3剤を集め、最新情報に基づいて、特長、使い方、性質などを解説するほか、登録における試験の成績も紹介。使用基準についてもできるだけ、最新情報を収録。

全国農村教育協会

〒110-0016 東京都台東区台東1-26-6
Tel.03-3833-1821 Fax.03-3883-1665
(出版部直通Tel.03-3839-9160 Fax.03-3839-9172)
<http://www.zennokyo.co.jp>