

## 海藻香気成分

梶原忠彦

### 1. はじめに

食用海藻の香気成分(匂い)については、古くから関心もたれてきた。しかし、海藻を想起させる成分やその生成メカニズムなどについてはほとんど分かっていなかった。近年になって機器分析技術が目覚ましく進歩したため、生の海藻の香気成分について研究されるようになり、「海洋」や「海藻」を想起させる鍵化合物およびその生成の仕組みなどが明らかになってきた。さらに、ある香気成分が海洋生態系でのコミュニケーションに欠くことのできない化学シグナルあるいは遺伝子発現シグナルであることなども明らかにされようとしている。他方、現代人に多いストレスによる病気の治療法の一つとして、「香り」によって嗅球を刺激し治療するいわゆるアロマセラピー(芳香療法)が注目されるようになった。一方、オフィスなどでも、仕事の能率を図るために「香り」の生理的・心理的作用が利用されている。このように近年「香り」に対する関心も高まり、「香気成分」の研究も飛躍的に進展している。しかし、海藻香気成分の機能についての研究はまだ始まったばかりといっても過言ではない。

およそ40億年前、地球をおおう原始の海は生命の誕生を導き、35億年前には現在の植物と同じように、水と二酸化炭素から有機物と酸素を光合成する藍藻が出現した。この藻類によって、大気への酸素の供給が始まり、酸素分子を利用する

能力を獲得できた生物が進化の上で有利な位置を占め、「緑の環境」が築き上げられてきたことは疑う余地がない(浅田 1998)。植物由来の「みどりの香り」と「磯の香り」は、ともに酸素の存在下に20億年前に獲得された酸素添加酵素(リポキシゲナーゼ:LOX 図1参照)によって、はじめて生合成される(Hatanaka *et al.* 1995)。つまり、ヒトはこの「原始の香り」に囲まれて誕生し育ってきたともいえる。ここでは、海藻の揮発成分、特に香気成分の生成の仕組みについての最近の研究を高等植物の香気成分生成メカニズムと比較しながら解説する。

### 2. 食用海藻の香気成分

海藻の香気成分についての研究は、既にガスクロマトグラフィー(GC)が開発された頃には行われていた。海藻では精油含有率が低いため、香気成分については乾燥藻体を用いて研究されていた。そのため、興味を引くような化合物は見出されていなかった。近年になって、高度の分析技術を用いて「生の海藻」の揮発性成分について研究されるようになった。その結果、「海藻」あるいは「海洋」をイメージするような香気成分が明らかになり、それらの生成メカニズムや生理的意義などについても研究されるようになった(Kajiwara *et al.* 1993, 1996)。

ワカメの香気成分 ワカメは食用海藻の中でもっとも消費量が多く、ほとんどの人が毎日一度

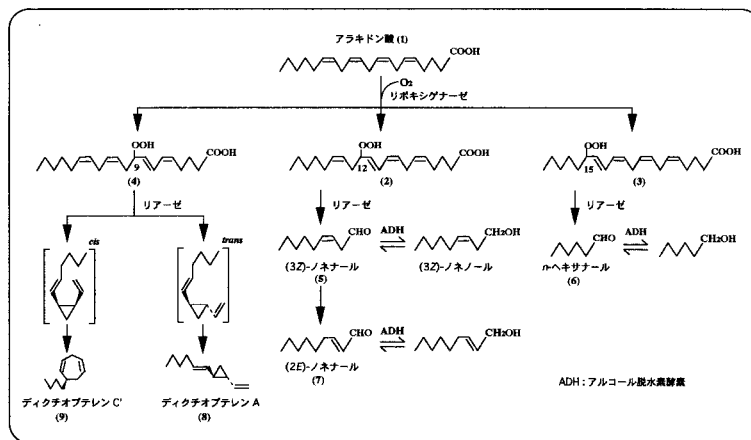


図1. 海藻香気成分の生合成メカニズム

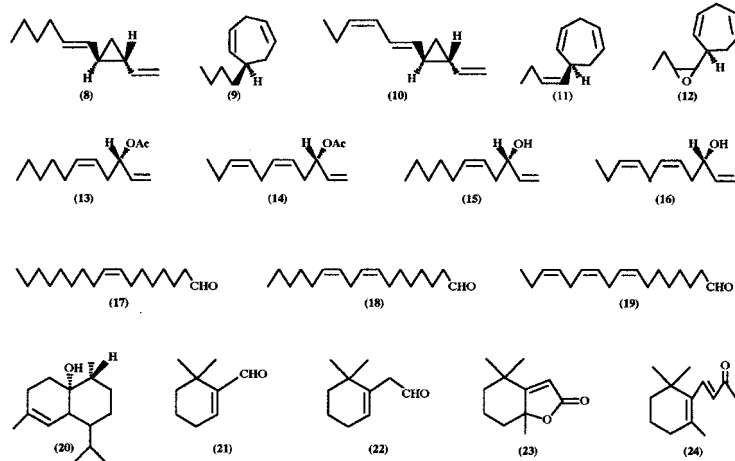


図2. 海藻香気成分の構造式

は口にする褐藻である。ワカメを水蒸気蒸留すると、特有の香りをもつ精油が得られる。精油をGCとGC-MS (GCと質量分析計を結合した分析機器) で分析した結果、その中には、キュベノール(20)が90%もの割合で含まれることがわかった(図2参照)。これはワカメのほかにミツイシコンブ、マコンブ、ガゴメ、スジメ、カジメ、チガイソウなどいずれのコンブにも見出される。それはヒドロキシル基を持ったセスキテルペンで、匂いは弱いが、ワカメを口に含んだ時に、ワカメあるいは海藻らしさを感じさせるフレーバーをもっている。

コンブの香気成分 昆布はワカメとならんで水産業で重要な褐藻である。しかし、コンブの香気成分は、ワカメのそれとは大きく異なっている。例えばミツイシコンブでは、ワカメの主要香気成分であるキュベノール(20)はワカメの場合の10分の1程度しか含まれず、(2E)-ノネナール(7)、2-ノネノールとテトラデカン酸など脂肪酸から生合成される化合物が主要揮発成分である。ヘキサナール(6)、(2E)-ヘキセノール、(3Z)-ヘキセノールなどがマイナー成分として含まれる。これらの成分は陸上植物などのグリーンノート(緑の香り)としても知られており、それが意外にも海洋植物の1つであるコンブの主要香気成分でもある。陸上植物では、これらのグリーンノートは、何らかの刺激を受けると膜を形成しているリン脂質や糖脂質がリパーゼによって加水分解され生じたリノール酸あるいはリノレン酸から生合成される。しかし、海藻ではC<sub>18</sub>の脂肪酸リノール酸やリノレン酸よりもむ

しるC<sub>20</sub>の脂肪酸であるアラキドン酸(1)やイコサペンタエン酸より生成する。例えば、リボキシゲナーゼの働きによって溶存酸素がアラキドン酸(1)の12位または15位に立体特異的に付加してヒドロペルオキシドが生じる(図1)。次にそれらが、ヒドロペルオキシド・リアーゼ(酵素)の作用によって開裂して*n*-ヘキサナール(6)と(3Z)-ノネナール(5)が生成する。後者が共役系に異性化すると(2E)-ノネナール(7)になる。また、これらのアルデヒドがアルコール脱水素酵素によって還元されると6,5,7に相当するアルコール類が生じる。しかし、その詳細なメカニズムについては、まだ研究が続けられている。

コンブ目植物の香気にはノルカロチノイド(カロチノイド分解物)なども寄与している。例えば-シクロシトラール(21)は板ノリを始めエンドウ豆、茶、チャイニーズシナモン、タバコなどの食品や嗜好品などに広く分布する香気成分である。しかし、21の同族体である-ホモシクロシトラール(22, C<sub>11</sub>-ノルカロチノイド)は、コンブにおいてのみ同定されている。その他、食品の精油成分として広く存在するC<sub>11</sub>-ノルカロチノイドとしてジハイドロアクトニジオライド(23)などがある。

ヤハズの香気成分 ヤハズ(*Dictyopteris*)の一種であるスジヤハズは、ハワイでは刺身のツマや肉料理などに使われている。この海藻の「香り」は海藻よりもむしろ海洋を想起させる「オーシャンスメル」である。それはディクチオプロレンA(8)、B(10)、C'(9)、D'(11)、ディクチオプロレン(13)、ネオディクチオプロレン

(14), デクチオプロレノール(15), ネオディクチオプロレノール(16) などから構成されている。近年, 日本沿岸に生育するヘラヤハズやシワヤハズなどからもディクチオプロレノール類が同定された。これら  $C_{11}$ -炭化水素は褐藻性フェロモンとしての機能を持つことが分かった。これらは, アラキドン酸やイコサペンタエン酸の9位に酸素が付加してヒドロペルオキシドが生成し, それらが開裂して生合成されるというメカニズムで生成する(図1)。しかし, その詳細な研究はまだ続行されている。

ノリの香気成分 アサクサノリの香気は, 100種以上の揮発成分から成る複合香である。最近, アサクサノリ系とスサビ系の板ノリ(乾燥製品), 生ノリ, およびノリ糸状体から得られる精油には

-シクロシトラール(21), -イオン(24), ジヒドロアクチニジオライド(23)などノルカロチノイドが主成分として, アルデヒド, ケトン, 脂肪酸などがマイナー成分として含まれることが分かった。また, 香気評価から, ノリ香気には  $C_{13}$ -,  $C_{10}$ -ノルカロチノイドと長鎖アルデヒドが大きく寄与していることが分かった。

アオサの香気成分 日本沿岸に普遍的に生育しているアオサ, ヒトエグサ, スジアオノリなどの緑藻も多量に食べられている。それらの緑藻の揮発成分では, (7Z, 10Z)-ヘキサデカジエナル, (8Z)-ヘプタデセナル(17), (8Z, 11Z)-ヘプタデカジエナル(18), (8Z, 11Z, 14Z)-ヘプタデカトリエナル(19)などの長鎖不飽和アルデヒド類が主成分である。また, これら長鎖アルデヒド類の生合成については, アオサを材料に研究が進められた。最近, 相当する脂肪酸の

-位に -オキシゲナーゼにより光学特異的に分子状酸素が付加した(2R)-ヒドロペルオキシドが生合成されるというメカニズムが明らかにされた。これらアルデヒド類のいくつかはキュウリの微量成分でもあり, 開花時のタバコ(*Nicotiana tabacum* cv. *Suifu*)の葉からも単離されている。さらに, イネ, 小麦などにも存在することが明らかにされ, 長鎖アルデヒド類の植物界での分布とその生理的意義などにおいて興味もたれている。ごく最近, 分子生物学的手法によって, -オキシゲナーゼ遺伝子はアミノ酸レベルで, 種々の生理作用を有する医薬であるプロスタグランジンの合成酵素と高い相同性を示すことから, その生理的意義や反応メカニズムについての関心が高まっている(Koeduka *et al.* 2000)。

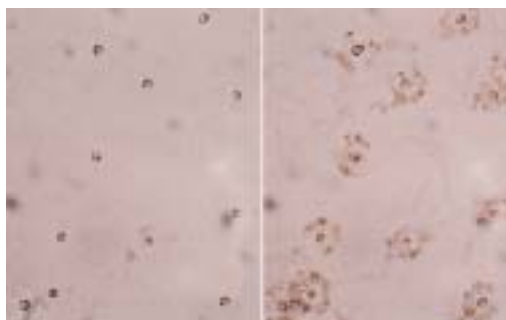


図3 ワタモ雌性配偶子の雄性配偶子誘引。着床した雌性配偶子(左), 雌性配偶子(中心)が雄性配偶子を誘引している様子。

### 3. 香気成分の機能

近年になって, さまざまな「香気成分」が海洋生態系でケミカルシグナル(化学信号)として巧みに利用されていることが明らかになってきた。特に, 運動性を持たないかあるいは視覚が発達していないような生物にとっては, 自らの種族の維持や拡大をはかるために, この「香気成分」は欠くことのできないものとなっている。

性フェロモン 褐藻の間には, 受精を行うために, 多量の精子(遊泳性の雌性生殖細胞との受精では雄性配偶子と呼ばれる)を海水中に放出するものがある。その精子が首尾よく卵(雌性配偶子)に遭遇する確率はきわめて低いと考えられる。ところが, 多数の精子が卵を取り囲んでいる様子がしばしば観察される。移動することができない雌は, 何らかの「シグナル(信号)」を発信して雄を誘引するのであろう。古くから, その「化学シグナル」を明らかにしようと多くの化学者が挑戦してきた。1971年になって初めて, 西独の藻類学者ミュラーと有機化学者ヤニークとの共同研究によって, 原始的な藻類であるシオミドロの雌性配偶子から分泌される化学シグナル(雄性配偶子誘引活性物質 エクトカルペン 11)が発見され, 科学者の注目を集めた。それ以来, 今日までに, 11種の性フェロモンが褐藻から発見されている。これらの性フェロモンは, いずれも疎水性の「香気成分」で, 炭素数8あるいは11の炭化水素またはそのエポキサイドであり, 水圏における生理活性物質としては特異な化学構造をもつ化合物群である(Maier 1995)。

日本沿岸に生育するカヤモノリ科に属するワタモの配偶子は, 雌も雄もともに鞭毛をもち, 遊泳性である。そのうえ, それらは形も大きさもほとんど同じで, 外観だけでは, 雌雄を区別することができない。着床し「甘い香り」を放つものが雌性配偶子である。その「香気成分」の濃度勾配

を検知して、図3のように雌性配偶子のまわりに群がる。この生理活性物質(フェロモン)は、超微量であるため、その抽出は通常の溶媒を用いる方法ではうまく行かない。まず、配偶子は負の走光性(光が来る方向と逆の方向に集まる性質)をもち容器の片側に集まってしまうので、抽出フラスコのまわりをアルミホイルで包み、すべての雌性配偶子がフラスコの壁に均一に着床できるように工夫する。配偶子から分泌された匂い物質を含む海水中にポンプで空気を送り、その空気を少量の活性炭(数ミリグラムまで)に何度も通す。この方法によって超微量の「匂い物質」を濃縮捕集する。このようにして得られた試料が微量であったため、まず高感度の機器による分析から構造を推定し、その構造のものを化学合成した。合成物と捕集試料とで各種分析データが完全に一致したことによって、ワタモの性フェロモン(雄性配偶子誘引活性物質)の化学構造は、トランス-1-(1E)-ヘキセニル-2-ビニルシクロプロパン(ホルモジレン10)と決定された。その不斉炭素原子の絶対配置(光学異性体の立体構造)はオーシャンスメル(海洋の匂い物質)として知られていたディクチオプテレンB(10)と同じ(1S,2R)であった。また、この物質の光学純度(1S,2R)と(1R,2S)の化合物の割合)や他の性フェロモンとの混合比の相違により、誘引活性の種特異性が発現されることも明らかになりつつある(Kajiwara *et al.* 1993)。性フェロモンには精子の誘引のみならず、造精器からの精子の放出をも司るものがある。海では、雌性と雄性の配偶体(卵や精子を宿す藻体)が混ざって生育しているので、造精器に形成された精子はスムーズに周りの海水中に放出され、卵に誘引され受精する。だが、雄性配偶体は、雌性配偶体と分離して培養されたときには、成熟して造精器に精子が形成されても、精子を放出しない。ところが、雌性配偶体が成熟して、それに卵が形成されたときの培養液をたった一滴加えるだけで、雄性配偶体は瞬くうちに精子を放出しはじめる。数秒の間に、顕微鏡の視野が精子でいっぱいになる。その精子の放出と誘引の両方の働きをもつ性フェロモン(ラモキシレン12)があるコンブの培養液から発見され、その化学構造も明らかにされた。また、ワカメ、マコンブ、ミツイシコンブ、ナガコンブ、ガツカラコンブ、オニコンブ、ガゴメの卵を宿した雌性配偶体から得られた培養液は、どれもこの8種すべての海藻の造精器から精子を放出させ、またその精子を誘引する活性を示した。そして、その活性の程度には、いずれの組み合わせにお

いても顕著な違いはなかった。このことから、ラモキシレン(12)はコンブだけではなくワカメなどのコンブの仲間に共通の性フェロモンと考えられている。だが、どのようなメカニズムで精子の放出が誘起されるのかなどは、これからの興味深い研究課題である(梶原 1992)。

さらなる働き ヒトにもフェロモンがあるかどうかは、昔から論争されてきたが、いまだ確認されていない。しかし、ヒトは原始時代から海や植物の香りに囲まれて育ってきた。特に日本人の生活は海藻と深く結びついており、「磯の香り」や「みどりの香り」を生活環境に取り入れてきたと考えられる。「みどりの香り」と同様に「磯の香り」のヒトへのリフレッシュ作用などの機能に関する生理・心理学的研究は、学問的観点からのみならずヒトのコミュニケーションを円滑にする機能性香料、アロマセラピー(海洋療法)剤などへの応用面からも期待されている。また、ジャスモン酸やジャスモン酸エチルなどをはじめ種々の香気成分が直接遺伝子発現に関与し、転写段階で機能していることなども知られるようになった。他方、これらジャスモン酸などを細胞の培養液に添加すると、乳ガンや卵巣ガンに対する抗ガン作用を有するパクリタキセル生産量が顕著に増加することが明らかになり、香気成分の新たな機能として実用面からも注目されている。

#### 文献

- 浅田浩二 1998. 蛋白質核酸酵素 33 : 2659-2664.  
 Hatanaka, A., Kajiwara, T. and Matsui, K. 1995. *Z. Naturforschung*, 50c, 467-472.  
 Kajiwara, T., Kodama, K., Hatanaka, A. and Matsui, K. 1993. In: Teranishi, R., Buttery, G. and Sugisawa, H. (eds.) Bioactive volatile compounds from plants. ACS Symposium Series No. 525, American Chemical Society, Washington DC. p103-120.  
 Kajiwara, T., Matsui, K. and Akakabe, Y. 1996. In: Takeo, R. G., Teranishi, R., William, P. J. and Kobayashi, A., (eds.) ACS Symposium Series No. 637, American Chemical Society, Washington DC. p146-166.  
 梶原忠彦 1992. 安元 健編 化学で探る海洋生物の謎. 化学同人, 京都. p71-78.  
 梶原忠彦 1987. 北川 勲編 海洋天然物化学. 化学同人, 京都. p53-61.  
 Kodama, K., Matsui, K., Hatanaka, A. and Kajiwara, T. 1993. *Phytochemistry* 32: 817-819.  
 Koeduka, T., Matsui, K., Akakabe, Y. and Kajiwara, T. 2000. *Biochem. Soc. Transactions*, 28: 765-768.  
 Lüning, K. and Müller, D. G. 1978. *Z. Pflanzenphysiol.* 89: 333-341.  
 Maier, I. 1995. Brown algal pheromones. p52-102. In: Round F.E. and Chapman, D.J. (eds.) Progress in Phycolological Research Vol. 11, Biopress Ltd.  
 (山口大学農学部生物機能科学科)