

## 植物性食品の香りを主とする質的特性に対するその因子探索と フードメタボロミクスによる展開



神奈川県立工科大学応用バイオ科学部栄養生命科学科 飯島陽子

### はじめに

食品の性質は、その食材の品種の違い、保存、加工調理によって変化する。また、現在の日本は「飽食の時代」といわれ、見た目の珍しさ、風味特性、機能性の増強などが付加価値となり、1つの食品(食材)でも様々な種類、産地のものが店頭に並ぶようになった。このような食品の質や付加価値に関わる要素の多くは、そこに含まれる成分組成(特に有機化合物)に基づく化学的特性による。私は、これまでに植物素材およびその加工食品を中心に、特に風味に寄与する香り成分の分析およびその生合成について着目し、研究を進めてきた。また近年は、食品の性質の評価、多サンプル間の差異について、“食品が成分複雑系であること”を前提にしたフードメタボロミクスに基づく解析の有効性を認め、応用研究を展開している。

### 1. 香辛野菜におけるフレーバー特性：テルペン系香り成分の生合成

ハーブなどの香辛野菜において、香りの質や強さは品質を決めるうえで重要である。これまでに、バジルやシヨウガ、サンシヨウについて、特にテルペン系香り成分に着目し、香りプロファイルの違いとそこに関わる生合成酵素について調べた。

香り特性の異なるスイートバジル3品種について、モノテルペン系香り成分に関与するテルペン合成酵素遺伝子の機能同定を行った。スイートバジル3品種の香り組成データ、香り成分を蓄積する分泌トライコームから作成したESTデータベースを活用した。レモンバジルに含まれるレモン様香りである citral の生成に関与する geraniol 合成酵素をバジルトライコームから単離精製した。そのLC-MSによるペプチド配列を基にESTデータベース活用し、geraniol 合成酵素遺伝子のクローニングを行い、初めて機能同定することができた<sup>1)</sup>。Geraniolなどのモノテルペン類は、共通の geranyl diphosphate (GDP) を基質として生合成されるが、バジルの geraniol は、単に GDP が加水分解されたものではなく、モノテルペン合成酵素の機序で生成することを明らかにした。さらに、geraniol 合成酵素を形質転換トマト果実で発現させると、レモン様の香りのするトマトの作成ができた<sup>2)</sup>。

また、香り特性の異なるバジル3品種から合計8種のモノテルペンおよびセスキテルペン合成酵素遺伝子のクローニング、機能同定に成功した。品種の違いによるこれらのテルペン合成酵素遺伝子発現強度と香り組成はほぼ一致しており、各品種に含まれるテルペン合成酵素遺伝子の種類がバジルの香り組成に直接関与することが分かった。特にモノテルペンの geraniol と linalool は構造が似ているもののその香り特性は異なるが、geraniol 合成酵素遺伝子および linalool 合成酵素遺伝子の配列の一部の違いでこれらの生成が制御されていることが分かった<sup>3)</sup>。

それ以外にも、シヨウガやレモンバジルの主要香りである

citral生成をになう geraniol dehydrogenase<sup>4-6)</sup> やサンシヨウのモノテルペン香り成分に関与する酵素遺伝子の特定にも成功した<sup>7)</sup>。シヨウガについては、モノテルペンアルコール系香り成分の香り前駆体としての配糖体の存在を明らかにし、その構造決定を行った<sup>8,9)</sup>。さらに、安定同位体を利用し、シヨウガでは、geraniol, geranyl acetate, citral, citronellal, citronellol が相互変換することを明らかにし、その組成の違いがシヨウガの香りの質に関与することを示唆した<sup>4)</sup>。

### 2. フードメタボロミクスによる食品の質的变化の検証および技術開発

食品は成分複雑系であるため、特定の成分のみで品質評価を行うには限界がある。しかし食品には「多くの未知化合物が存在する」という問題がある。その課題を解決するために、トマト果実を対象に高分解質量分析計 (FT-ICRMS: フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計) を用いた LC-MS による網羅的成分分析法の開発を行った。精密質量値および多段階 MS/MS 分析パターンの組み合わせによって、これまでに未知であった多数の成分群を含め、869成分の構造推定(アノテーション)ができることを示唆した<sup>10)</sup>。特にフラボノイドやグリコアルカロイドについては、多段階 MS/MS 分析パターンによって化合物間の構造相関を図ることができ、さらに、これらのデータをまとめることで、成分生成経路を推定することができた<sup>10-11)</sup>。特に、トマト果実のグリコアルカロイドの組成は栽培種と野生種で大きく異なり、野生種には新規の独自のグリコアルカロイドが存在を明らかにし、生合成経路の途中で分岐や停止がおこりプロファイルが変化することを明らかにした<sup>12-13)</sup>。また、シヨウガの色素に関与する黄色色素成分や新規抗酸化性成分、アントシアニンの同定なども行い、揮発性成分と品質の関係についても明らかにしている<sup>14-15)</sup>。これらの分析法は、機能や構造未知の成分もまずは分析対象と捉え、食品の質の評価に利用できることを示唆したものである。現在は本分析手法を活用し、植物食品、キノコ類の加熱調理、保存によるプロファイル変化とその寄与成分の特定にも尽力している。

### 3. フレーパーオミクス解析の可能性：メタボロームデータと官能評価の統合解析

フードメタボロミクスの応用として、風味成分プロファイルと官能評価との統合解析を新たにフレーパーオミクス解析と名付け、各官能評価用語に関与する香り成分のスクリーニングを行った。国内市販のトマトジュース15種を用いて、その香り組成と官能評価プロファイル(定量的記述式官能評価: QDA法)のデータを取得した<sup>16)</sup>。この際、香り成分データを一つ一つ解析するのは時間を要するので、多サンプル一斉解析手法をまず確立した。多変量解析によって香り組成と官能評価プロファイルが類似していることが分かった。特に、そのプロファ

イルの違いには、トマト原料が影響することを示唆し、原料が生食用トマトか加工用トマトであるかによって、香気特性が異なることが分かった。生食用トマトで作成したトマトジュースは、*cis*-3-hexenol, hexanalなどの香気成分がポジティブに寄与していること、加工用トマトで作成したトマトジュースは、カロテノイド分解物であるアポカロテノイド類がポジティブに寄与していることが分かった。

#### おわりに

以上のように、これまでに食品成分研究において、特定の成分にあらかじめターゲット絞りその生成を掘り下げた研究と、あえてターゲットを絞らずに、“見えてきた成分”の変化から何が言えるのかといった相反するストラテジーで研究を進めてきた。今後も食品の複雑性を意識しつつ、柔軟な発想で食品研究に邁進したいと考えている。特に、フレーバーオミクスなどの成分組成とヒトの感覚、生物活性の統合解析は、各成分の閾値が無視できないなど、未だ大きな課題があるが、機器分析や解析手法の発展した今だからできる研究であることとらえ、食品科学分野の発展、さらには実際の食生活に貢献できるよう今後も努力したい。

#### (引用文献)

- Iijima Y., Gang D. R., Fridman E., Lewinsohn E., Pichersky E. Characterization of geraniol synthase from the peltate glands of sweet basil (*Ocimum basilicum*). *Plant Physiol.*, 134, 370-379 (2004)
- Davidovich-Rikanati R., Sitrit Y., Tadmor Y., Iijima Y., Bilenko N., Bar E., Carmona B., Fallik E., Dudai N., Simon J. E., Pichersky E., Lewinsohn E. Enrichment of tomato flavor by diversion of the early plastidial terpenoid pathway. *Nature Biotechnol.*, 25, 899-901 (2007)
- Iijima Y., Davidovich-Rikanati R., Fridman E., Gang D. R., Bar E., Lewinsohn E., Pichersky E. The biochemical and molecular basis for the divergent patterns in the biosynthesis of terpenes and phenylpropenes in the peltate glands of three cultivars of basil. *Plant Physiol.*, 136, 3724-3736 (2004)
- Iijima Y., Koeduka T., Suzuki H., Kubota K. Biosynthesis of geranial, a potent aroma compound in ginger rhizome (*Zingiber officinale*): molecular cloning and characterization of geraniol dehydrogenase. *Plant Biotechnol.*, 31, 525-534 (2014).
- Sekiwa-Iijima Y., Aizawa Y., Kubota K., Kobayashi A. Geraniol dehydrogenase activity related to geranial formation in ginger. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 5902-5906 (2001)
- Iijima Y., Wang G., Fridman E., Pichersky E. Analysis of the enzymatic formation of citral in the glands of sweet basil. *Arch. Biochem. Biophys.*, 448, 141-149 (2006)
- Fujita, Y., Koeduka, T., Aida, M., Suzuki, H., Iijima, Y., Matsui, K. Biosynthesis of volatile terpenes that accumulate in the secretory cavities of young leaves of Japanese pepper (*Zanthoxylum piperitum*): Isolation and functional characterization of monoterpene and sesquiterpene synthase genes. *Plant Biotechnol.*, 34, 17-28 (2017).
- Sekiwa Y., Kubota K., Kobayashi A., Takenaka M. First isolation of geranyl disaccharides from ginger and their relation to aroma formation. *Natural Product Letters*, 15, 267-274 (2001)
- Sekiwa Y., Mizuno Y., Yamamoto Y., Kubota K., Kobayashi A., Koshino H. Isolation of some glucosides as aroma precursors from ginger. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 63, 384-389 (1999)
- Iijima Y., Nakamura Y., Ogata Y., Tanaka K., Sakurai N., Suda K., Suzuki T., Suzuki H., Okazaki K., Kanaya S., Aoki K., Shibata D. Metabolite annotations based on the integration of mass spectral information. *Plant J.*, 54, 949-962 (2008)
- Iijima Y., Suda K., Suzuki T., Aoki K., Shibata D. Metabolite profiling of chalcones and flavanones in tomato fruit. *J. Japan Soc. Hortic. Sci.*, 77, 94-102 (2008)
- Iijima Y., Watanabe B., Sasaki R., Takenaka M., Ono H., Sakurai N., Umemoto N., Suzuki H., Shibata D., Aoki K. Steroidal glycoalkaloid profiling and structures of glycoalkaloids in wild tomato fruit. *Phytochemistry*, 95C, 145-157 (2013)
- Iijima Y., Fujiwara Y., Tokita T., Ikeda T., Nohara T., Aoki K., Shibata D. Involvement of ethylene in the accumulation of esculeoside A during fruit ripening of tomato (*Solanum lycopersicum*). *J. Agric. Food Chem.*, 57, 3247-3252 (2009)
- Iijima Y., Joh A. Pigment composition responsible for the pale yellow color of ginger (*Zingiber officinale*) rhizomes. *Food Sci. Technol. Res.*, 20, 971-978 (2014)
- Sekiwa Y., Kubota K., Kobayashi A. Isolation of novel glucosides related to gingerdiol from ginger and their antioxidative activities. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 373-377 (2000)
- Iijima Y., Iwasaki Y., Otagiri Y., Tsugawa H., Sato T., Otomo H., Sekine Y., Obata A. Flavor characteristics of the Mjuices from fresh market tomatoes differentiated from those from processing tomatoes by combined analysis of volatile profiles with sensory evaluation. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 80, 2401-2411 (2016)

謝辞 本研究は、学生時代(お茶の水女子大学)、博士研究員時代(ミシガン大学、(公財)かずさDNA研究所)、現所属先で行った研究をまとめたものです。研究の遂行にご協力いただきました多くの共同研究者の皆さま、学生の方々に厚く御礼申し上げます。特に、研究課題は食生活の身近なところにあること、女性研究者としての生き方など多岐にわたり御指導、ご鞭撻いただきましたお茶の水女子大学名誉教授・久保田紀久枝先生、食品成分が有機化合物であるという概念、その面白さをご教授いただきましたお茶の水女子大学名誉教授・故小林彰夫先生には、心より深く感謝申し上げます。また、植物生理学・生化学における研究手法を惜しみなくご指導くださり、充実したポストク留学生活を支援くださいましたミシガン大学教授・Eran Pichersky先生に厚く御礼申し上げます。さらに、常に新しい発想でポジティブに研究に取り組むこと、研究コミュニケーションの大切さをご教授いただきました(公財)かずさDNA研究所・柴田大輔先生、青木考先生(現大阪府立大学教授)、鈴木秀幸先生には心より感謝申し上げます。本研究の一部は農研機構、(公財)日本科学協会、(公財)浦上食品・食文化振興財団、(公財)東洋食品研究所、(公財)日本食品化学研究振興財団の助成により行われたものです。ここに御礼申し上げます。最後に、今回の受賞にあたりご推薦くださいましたお茶の水女子大学大学院教授・藤原葉子先生に厚く御礼申し上げます。