

酵素法による香気成分の配糖化

北 尾 悟

非糖部分（アグリコン）と糖が縮合した化合物である配糖体の研究開発は、1990年代に入ってから活発化してきた。天然、特に植物中での配糖体の存在は、毒性物質、不安定物質・揮発性物質、疎水性物質が、それぞれ無毒化、安定化、水溶化された状態で存在していることを意味する。このことは、配糖化が生理活性物質のすぐれた誘導化方法であることを示唆している。

配糖化反応には大別して化学合成法と酵素法があるが、酵素法は安価な糖供与体を利用でき、温和な条件で位置・立体特異的に単一反応で配糖化できるという利点がある。配糖化の事例で一番有名なものとして、L-アスコルビン酸 (AsA) が挙げられる。AsA の C-2 にグルコシル基が導入された配糖体は、熱や酸化に対して安定で、生体内で酵素によって分解され AsA としての生理活性を発揮し、化粧品分野において使われている。柑橘類の皮や実に含まれているフラボノイド配糖体であるヘスペリジンも酵素法によりグルコシル基が導入され、みかん缶詰やオレンジ果汁飲料中のヘスペリジンの沈殿抑制効果が見いだされている。また、アルブチン、 α -アルブチン、コウジ酸、カテキン類などフェノール化合物の配糖化の例には枚挙にいとまがない。このような状況のなか、香気成分の配糖化の報告例が最近増えてきた。

フェノール性水酸基を有するハイドロキシフラノンには、醸造食品である醤油や味噌の香気成分として知られている 2(or 5)-ethyl-4-hydroxy-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone (EHMF) や 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HDMF) などがある。これらの化合物はマウスの前胃の腫瘍を抑制することが認められている。また、種々の抗酸化作用や抗白内障効果も有し、調べられたハイドロキシフラノン化合物のなかでは HDMF が最も抗白内障効果が強いとされており、薬剤としての可能性が示された。しかしながら、これらは揮発性で不安定であり、特に EHMF は常温で粘稠なシロップ状で取り扱いにくい性質がある。そこでスクロースホスホリラーゼの糖転移作用により安価なスクロースからこれらの化合物の水酸基にグルコシル基を導入することが試みられた。¹⁾ 反応に用いられたハイドロキシフラノンの約45%が配糖体として合成され、得られたフラノン配糖体はいずれも安定で無臭白色粉末の性状をもつことが示された。EHMF は糖を導入することによりシロップから粉末状に変化したことは興味深い知見である。これら配糖体は抗酸化能を示さないが、豚小腸アセトンパウダーにより分解を受け抗酸化能を示すことも明らかとなり、安定な薬剤としての前駆体開発が加速化することが期待される。

大阪樟蔭女子大学食料学科（助教授）

〒577-8550 東大阪市菱屋西4-2-26

Tel: 06-6723-8181 Fax: 06-6723-8348

E-mail: s-kitao@zb3.so-net.ne.jp

http://www.osaka-shoin.ac.jp/

1981年 筑波大学農林学類生物応用化学主専攻卒業、農学博士

現在の興味：新規食品素材の創出とその応用

芳香族アルコールおよびモノテルペンアルコールも配糖化がされている。これらは香水、化粧品、菓子、飲料などの香料として用いられているが、難水溶性で揮発性のため用途が限られている。またこれらアルコールは植物体内で遊離型ないしは配糖体として存在し、後者は開花時にグリコシダーゼの作用により、または、熱分解によりアグリコンのアルコールを放出して香気を呈することが知られている。バラの香りの主要成分であるフェネチルアルコールは、別名「ローズ P」とも呼ばれ、フローラルローズ系香料では欠くことのできないもので、その生産量は合成香料中最大である。このフェネチルアルコールにラクトースを糖供与体として大腸菌 β -ガラクトシダーゼによる配糖化反応が行われ、キログラムスケールでフェネチルアルコール配糖体を調製することに成功している。²⁾ 各種配糖体水溶液にバラの切り花を入れ一晩放置後、花の部分の香気成分を測定し芳香増強効果を調べた結果、得られた配糖体 (β -ガラクトサイド) は非常に高い植物芳香増強効果が示され、同濃度の α -グルコサイドの約30倍効果が高かった。これは、植物体内では α アノマーより β アノマーを認識する加水分解酵素活性が強いこと、 β -グルコシダーゼには β -ガラクトシダーゼ活性を併せ持つアイソザイムの存在が知られていることによるものと推察される。

テルペン系アルコールである *l*-メントールは、ペパーミント特有の清涼味をもつ香料で、食品・医薬品・化粧品・煙草など広く用いられている。この化合物も昇華しやすく難水溶性であるため配糖化が試みられている。元来ペパーミントの葉に β -グルコサイドとして存在しているが、 α -グルコサイドより甘味が低くわずかに苦味もある。そこで、 α -グルコシダーゼ活性を有するキサントモナス属の凍結乾燥菌体を用いて配糖化が行われた。³⁾ 反応経過とともに、 α -グルコサイドが結晶化して沈殿し、48時間後では用いた *l*-メントールの99%以上が配糖化している。生成した配糖体が結晶化により反応系外へ移行したため、高い収率が得られたと思われる。

このように配糖体は、食品・医薬・化成品・化粧品などの素材あるいはリード化合物として有望と思われる。配糖化酵素の反応特性や生産技術など、今後ますます研究開発の進展が期待される。

1) Kitao, S. *et al.*: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **64**, 134 (2000).

2) 木村ら：応用糖質科学, **47**, 55 (2000).

3) Nakagawa, H. *et al.*: *J. Biosci. Bioeng.*, **89**, 138 (2000).