

バニラの甘い香り成分の新しい製法

古屋 俊樹

バニラアイスクリームやシュークリームの上質な甘い香りの主成分は、ラン科のバニラ属植物から得られるバニリンという化合物である(図1)。実ったばかりの種子鞘はほとんど香りを示さないが、発酵熟成工程において、種子鞘は黒くなり、バニリンの配糖体からバニリンへと変換され、独特の香りを示すようになる。この黒い種子鞘および鞘から取り出した種子がバニラビーンズと呼ばれるもので、バニリンはこの種子から抽出される。バニラビーンズや抽出したバニラエッセンス、精製したバニリンがさまざまなスイーツの香料として、さらには香粧品などにも利用されている。バニリンの需要は世界的に増加しているが、植物から抽出可能な量は限られており、ここ数年、価格高騰が問題となっている。化学プロセスにより比較的安価に合成することもできるが、その用途から生物由来のナチュラルなバニリンに対する需要が高い。マダガスカルなどの原産地での栽培に力を入れる動きがある一方で、微生物や酵素を利用した新しい製法の開発にも関心が寄せられている。

ナチュラルなバニリンという観点からは、原料としてバイオマス由来の化合物を用いることが必須であり、フェルラ酸はその代表例である(図1A)。この化合物はお米や小麦の胚乳の細胞壁に、主にアラビノキシランという多糖にエステル結合した形で含まれており、米糠や小麦糠などの農産廃棄物から比較的容易に回収することができる。フェルラ酸は米油にも含まれており、その製法は確立されている。フェルラ酸を資化する過程でバニリンを蓄積する微生物は多数報告されており、ベルギーに本社のあるSolvay社(元々はフランスのRhodia社)はこの微生物変換によりバニリンを実生産している¹⁾。代表的な放線菌などの微生物では酵素・遺伝子レベルでの解析も進んでおり、フェルロイルCoAシンターゼと

エノイルCoAヒドラーゼ/アルドラーゼの作用によりフェルラ酸がバニリンへと変換される(図1A)。

この経路は補酵素としてATPとCoA(コエンザイムA)を要求するが、最近、補酵素非依存型の脱炭酸酵素と酸化酵素からなる経路も提唱されている(図1B)。フェルラ酸が脱炭酸酵素により4-ビニルグアヤコールに変換された後、酸化酵素によりC=C結合が酸化的に切断されてバニリンが生じる。ゲノム情報を利用した探索により発見された後者の酸化酵素は、カロテノイド酸化開裂酵素ファミリーに属する。これらの酵素遺伝子を発現させた大腸菌によるフェルラ酸からのバニリン生産のみならず、補酵素非依存型という特徴を生かした、固定化酵素を利用した生産も報告されている²⁾。

酵母を代謝工学的に改変して、グルコースからバニリンを合成する手法も確立されている。酵母のシキミ酸経路の中間体である3-デヒドロシキミ酸が、導入された遺伝子の作用によりバニリンへと変換される(図1C)³⁾。細菌由来の2遺伝子、カビ由来の1遺伝子およびヒト由来の1遺伝子、計4遺伝子の導入により経路が構築されている。また、生成したバニリンをシロイヌナズナ由来の酵素により配糖化させることにより、生成物の毒性緩和による生産性の向上も図られている。組換え酵母を利用した技術はスイスのEvolva社により開発され、製品の販売は米国のIFF社が行なっている¹⁾。このバニリンは、合成生物学による製品と位置づけられ、市場に根付くか注目されている⁴⁾。

バニリンはバニラ属植物の中でどのように合成されるのかは、最近明らかになってきたばかりである。フェルラ酸を経由し、ヒドラーゼ/リアーゼタイプの酵素がフェルラ酸(およびその配糖体)をバニリン(およびその配糖体)に変換することが示唆されている(図1D)⁵⁾。合成経路の詳細やゲノム情報が明らかになれば、今後、ゲノム編集などの先端技術を活用した品種改良も行われるようになるかもしれない。バニリンは市場規模が大きいことから他の化合物とは一線を画する香料であり、この甘い香りをめぐる研究開発の動向が今後も注目される。

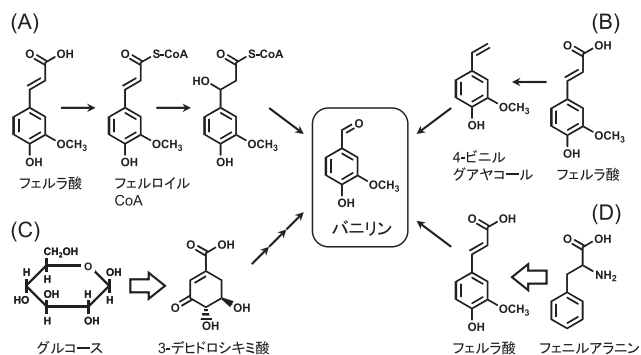


図1. バニリン合成経路

- 1) Bomgardner, M. M.: *Chem. Eng. News*, **92** (6), 14 (2014).
- 2) Furuya, T. *et al.*: *J. Biotechnol.*, **243**, 25 (2017).
- 3) Hansen, E. H. *et al.*: *Appl. Environ. Microbiol.*, **75**, 2765 (2009).
- 4) 白江英之: *化学と生物*, **53**, 797 (2015).
- 5) Gallage, N. J. *et al.*: *Nat. Commun.*, **5**, 4037 (2014).