植物起源の“みどりの香り”の発現と 生理的意義の解明に関する研究*

(1993 年度日本農学賞受賞)

畑 中 顯 和

(山口大学農学部)

1. はじめに

“みどりの香り”の研究がはじまって 30 有余年、個人史としてはそれなりにまとまりを持つが、研究という際限のない努力のなかでは半世紀もまたほんの数歩の隔世にしかない。それでも「みどりの香り」をテーマに重ねてきた研究の一部を紹介できる集積ができたこと、この研究が森林の国・フィンランドやスウェーデン、ノルウェーで生まれたのではなく、日本の「緑茶の香りの研究」から発し、加えて国の内外を通じて唯一の研究に育ったこともまた事実である。この研究はみどりの香りについて単に物質の発見にとどまらず、外界からのストレスに応答する植物の姿の酵素を介して発現するメカニズムを動的に追いつながら生理的意味を含めて解明しようと、有機化学・生化学・生理学・分子生物学などの広い領域から着実に実証してきた学問である。

1. みどりの香りはなんのために放たれるのか！

植物はみどりの香りを固有の匂いとして認識し、通信・群落の形成、他種への侵食などアレロパシーとして用いる⁽¹⁾。葉が傷つき細菌が侵入すると、白鮮菌には一万分の一、ブドウ状球菌には五千分の一の濃度で殺菌！これは植物が微生物を殺すフィトンチットの一例である。植物と寄主関係にあるヤママユ（ガ）の成虫はカシの葉がなくては交尾をはじめない⁽²⁾。また、カシの葉にマイマイガの幼虫が異常発生すると、カシの葉はみどりの香りの濃度をあげ、不快な匂いに変えて摂食を阻害、

異常発生のみどりの香りで餓死させる⁽³⁾。昆虫はこの香りを植物から体内に蓄積、たとえばアリのコロニーでは階級や通信・警報フェロモンとして、さらに攻撃する⁽⁴⁾。そのほか、チョウやガはセックス・脱皮の促進、保護色の決定など、種の保存上重要な役割に用いる⁽⁴⁾。

2. みどりの香りの正体は？

みどりの香りは新緑の香りにはじまり、やがて青葉・若葉のさわやかな香りへ、そしてわび・さびの香り、新チャの香りを造り出す。「この香りがどんな姿か！」という疑問に初めてメスをいれたのはゲッチェンゲン大学植物学教室の Reinke 教授である。1880 年 5 月植物教室の建物を囲む青葉・若葉を採ってきて、水蒸気蒸留に付し、留出物を匂ってみた。「きっとアルデヒドだ！」。まさに“みどりの香り”の -CHO の誕生である⁽⁴⁾。Reinke のゲッチェンゲン大学紀要⁽⁴⁾をハイデルベルグ大学有機化学教室の Crutius 教授がみて興味を持ち、いわゆる哲学の道に繁る灌（かん）木・草本、10 数種（のべ 1000 kg 位）を水蒸気蒸留・抽出し、2-ヘキセナール（7）を得た⁽⁵⁾（幾何構造は 1960 年著者により決定⁽⁶⁾）。1912 年、彼はこれが緑葉から初めて発見されたので“Blätteraldehyde”と名づけた。1933 年、恩師武居は「緑茶の香りの研究」において宇治のチャ生葉から 3-ヘキセノール（4）を発見（チャ生葉 2000 kg より 150 g を得、幾何構造は 1950 年 Crombie によって決定⁽⁷⁾）。Crutius の Blätteraldehyde にちなんで青葉アルコールと命名した⁽⁸⁾。そして 1938 年から 1942 年までこの研究はシリーズとして展開⁽⁹⁻¹⁶⁾、第二次世界大戦で中断後 1957 年著者によって再開、青葉アルコール、(3Z)-ヘキセノール、の合成を含むこれらの二重結合の位置、2, 3, 4, 5 と幾何異性体、シス (Z)、トランス (E) すべてを

* この総説は恩師武居三吉先生へ捧げる。

† Studies on Biogenesis and Physiological Role of “Green Odour” by Plant.

Akikazu HATANAKA (Department of Biological Chemistry, Yamaguchi University, Yamaguchi 753)

図 1 緑葉から放たれるみどりの香り

合成⁽¹⁷⁾したのをはじめ、1960年にチャ生葉から青葉アルコールの幾何異性体、(3E)-ヘキセノール(6)、を発見⁽¹⁸⁾、1971年(2E)-ヘキセノール(8)⁽¹⁹⁾を、1973年には生合成のカナメとなる(3Z)-ヘキセナール(3)⁽²⁰⁾、そして1980年(3E)-ヘキセナール(5)を次々と発見した⁽²¹⁾。“みどりの香り”の姿は、これら8分子種を指す複合の香りである(図1)。と同時に外界からの刺激に応答し、8分子種の濃度バランスが無限に変わる“生きた香り”であると定義した。一方瑞々しい、淡いみどりの香りを呈する野菜・果実の香りは図2に示されるようにC₉のジエン、モノエン(11~18)の8分子種で、(3Z,6Z)-ノナジエナール(11)はメロン香、そのアルコール体(12)はスイカの香り、(2E,6Z)-ノナジエナール(13)、スミレ葉アルデヒドはキュウリ香、そのアルコール(14)はキュウリの苦臭香を呈する⁽²²⁾。これに緑葉中に発見したC₆アルコール、アルデヒド8分子種を加えた16種であることを確かめた。このC₆とC₉の比はキュウリでは1:9の割合で果実によって特徴的に変わる。

3. 発現の道すじと関与する酵素

“みどりの香り”はα-リノレン酸(1)、リノール酸(1')という植物でしか生合成能を持たない不飽和脂肪酸を前駆体とすることを発見! 1973年ごろ、チャ生葉を磨碎すると中性脂肪・磷脂質から(1)(1')が生成、また生葉に(1)を加え磨碎すると青葉アルコールや青葉アルデヒドが生成してくることを発見した⁽²⁴⁾。そしてチャ生葉中に(3Z)-ヘキセナール(3)を発見し⁽²⁰⁾、(1)の(U-¹⁴C)-同位体とチャ葉緑体とのインキュベーションによって(3)が生成、経時的に(2E)-ヘキセナール、青葉アルデヒド(7)が生成することを確認した⁽²⁵⁾。また(1-¹⁴C)-同位体を用いて、C₆のカウンターパートであるC₁₂の化合物が11-ホルミル-(9Z)-ウンデセン酸を経て(10E)のそれへ経時的に異性化することを確認した⁽²⁶⁾。同時に中間体である13-ヒドロベルオキシ-(9Z,11E)-オクタデカジエン酸(2'')を発見した⁽²⁷⁾。これらの実験事実から葉緑体膜を構成する中性脂肪・磷脂質から脂質加水分解酵素(LAH)⁽²⁸⁾によって遊離型の(1)(1')を生成、これらの13位にO₂が添加した、13-ヒドロベルオキシド(2)(2')へ変換(酸素添加酵素(LOX)⁽²⁹⁾)、次いで12,13位の炭素-炭素結合を切断C₆とC₁₂に開裂し(3)もしくは(1')より生成したn-ヘキサナール(9)が生成する(開裂酵素(HPO)⁽³⁰⁾)。 (3)もしくは(9)はアルコール脱水素酵素(ADH⁽²⁰⁾)によって相当するアルコール、(3Z)-ヘキセノール(4)もしくはn-ヘキサノール(10)へ。これらのものの異性化⁽³¹⁾で(3E)-ヘキセナール(5)の生成。(5)もしくは(3)より直接の異性化⁽³¹⁾で(2E)-ヘキセナール(7)へ変換するという生合成経路を確認した(図3-1, -2)。一方C₉化合物群は同様に(1),(1')から9-ヒドロベルオキシド(2'),(2''')⁽³²⁾

図 2 野菜・果実から放たれるみどりの香り

図 3-1 “みどりの香り”の発現の道筋

図 3-2 ADH, アルコール脱水素酵素; IF, 異性化因子⁽³¹⁾.

を経て, その 9~10 位間の炭素-炭素結合を切断し⁽³³⁾, (1) から (3Z, 6Z)-ノナジエンアル (11) を (1') からは (3Z)-ノネナル (15) を生成, 同様に ADH によりアルコールへ還元される⁽²³⁾ (図 3-1, -2). これらの酵素は互いに連係し, 1つの酵素系として働く. すなわち外界からの諸因子によってこれらの酵素系がコントロールされ, 種々の“みどりの香り”が生成される (図 3-1, -2 参照). ここではとくに植物にしか存在しない LOX-HPO 系についてふれる. O₂ 添加酵素は LOX-1 と -2 の2つのタイプがあり, 各タイプの代表は, 前者は大豆種子, 後者は馬鈴薯塊根である. キュウリ子葉の

それはタイプ-1 が 80%, -2 が 20% である. 果肉はタイプ-2 が大部分で -1 が混在する. 小麦種子のそれはタイプ-2 で, -1 が 10% 混在する⁽³⁴⁾. 緑葉のそれはタイプ-1 で -2 は含まない, チラコイド膜に結合する酵素である. この LOX は刺激などに対応して初発酵素の脂質加水分解酵素と密接に連係して作動する⁽²⁸⁾. 開裂酵素も HPO-1 と -2 タイプがある (図 3-1 参照). HPO-2 は西洋ナシ⁽³⁵⁾, また HPO-1 はスイカ幼苗⁽³⁶⁾, チャ生葉^(30,37), タバコ培養細胞⁽³⁸⁾, トマト果肉⁽³⁹⁾, アルファルファ⁽⁴⁰⁾そして大豆種子⁽⁴¹⁾に存在する. キュウリ幼苗は両タイプである^(33,42). HPO-1 はチャ葉緑体のチラコ

図4 チャ生葉から精製された13-(S)-ヒドロペルオキシド開裂酵素(HPO)のSDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動写真。1, Mr Marker; 2, Lyase I; 3, Lyase II; 4, Lyase I*。

イド膜から世界で初めて可溶化，精製に成功した⁽³⁰⁾(図4)。

4. 酵素反応特性

LOX はまず (1Z, 4Z)-ペンタジエン系部分を認識する！ ただし (1Z, 4Z)-ペンタジエン部分を含む全炭素数 8~12 までは活性を示さない⁽⁴³⁾。(1)，(1')そして γ -リノレン酸 (1'')，レタスや月見草に存在) のような天然の不飽和オクタデカジエン酸，トリエン酸に活性を示し，(1) は (1') より活性が高く⁽⁴³⁾，(1') の幾何異性体，(9E, 12E)，(9E, 12Z)，(9Z, 12E) は活性を示さない⁽⁴³⁾。(1Z, 4Z)-ペンタジエン系構造部分をカルボン酸側の (3Z, 6Z) から (13Z, 16Z) まで順次シフトさせたオクタデカジエン酸を合成，LOX 活性をしらべると，(9Z, 12Z) 以外には活性を示さない⁽⁴³⁾。また末端カルボン酸をアルコール (LAL) やエステル (LM) に変えるとチャ葉緑体-LOX-1 に対して (1') および LM は 13-(S)-ヒドロペルオキシド (2'') やそのエステルを生成するが，LAL は立体特異性を失う (R/S は 48/52)⁽⁴⁴⁾。これに対して，大豆種子の LOX-1 は (1') とその LAL に対して立体性を保持するが，LM に対しては立体特異性を失う⁽⁴⁴⁾。このことはチャ葉緑体，大豆種子-LOX-1 とともにおよそ 90 kD の分子量の中で構造が α -末端周辺において部分的に異なっていることを示している。基質に (ω 6Z, ω 9Z)-C_{13~24} ジエン酸を用い⁽⁴⁵⁾(図5)，酵素

図5 基質として用いられる天然・合成脂肪酸

源として，大豆；A，小麦種子；B とキュウリ幼苗；C から高純度精製 LOX でおのおのの活性を比較すると，A については C₁₃ より C₁₅ まで活性がないが C₁₆ より上昇，C₁₈ (1') で 100，C₂₀ でピーク，相対活性は 120，以後降下する。B では C₁₆ まで活性なく，C₁₉ でピーク (117%) を示した後降下する。C では C₁₈ (100) 以外には活性を示さない⁽⁴⁴⁾。酵素の親水・疎水領域周辺について基質特異性をみるため，大豆-LOX-1 (EC. 1.13.11.12 をほぼ均一に精製⁽⁴⁶⁾) を用い，親水領域をしらべるための基質として (ω 6Z, ω 9Z)-C_{14~24} ジエン酸 (C₁₈ はリノール酸) (A グループ)⁽⁴⁶⁾，(ω 3Z, ω 6Z, ω 9Z)-C_{14~24} トリエン酸 (C₁₈ は α -リノレン酸) (B グループ)⁽⁶¹⁾ を合成し用いた (図5参照)。前者は (ω 6Z, ω 9Z) ジエン，後者は (ω 3Z, ω 6Z, ω 9Z) トリエン構造を含んで ω 1 位から 10 位までの炭素鎖長を固定， ω 11 位から末端カルボキシルグループへ向かって炭素鎖長を順次延長する。一方疎水領域周辺についてはカルボン酸末端から (9Z, 12Z)-C₁₃ ジエン酸を固定し，メチル末端に向かって全炭素数 14 から 24 までの炭素鎖を延長した化合物群 (C グループ) (全炭素数 C₁₈ はリノール酸)⁽⁴⁵⁾ を用いた (図5)。LOX-1 活性は A, B 各グループの C₁₄, C₁₅ には活性を示さないが C₁₆ より C₂₀ まで上昇，C₂₀ をピークに C₂₄ まで下降する。天然物からの (2, 2'') である C₁₈ は最大活性でない！ 一方 C グループでは (2'') 以外には生成しない。各グループの最大活性は C₁₈ を 100% とすると A グループでは C₂₀ で 120，B グループでは 135%，また C グループでは C₁₈ のみで

図6 大豆リポキシゲナーゼの基質特異性

図7 O₂ 添加酵素反応のモデル

図8 ヒドロペルオキシドの生成物特異性

ある(図6)。これらの結果 LOX の親水領域はきわめてブロードであること、一方疎水領域の周辺はきわめて窮屈でポケット構造を示す⁽⁴⁵⁾(図7)。またAグループの末端基をアルコールに換えると全炭素数 C₁₅ で光学活性が反転する⁽⁴⁷⁾。生成物ヒドロペルオキシドの O₂ 添加位置, Z, E の幾何および光学異性について表1に集約する⁽⁴⁸⁾。一方チャ葉緑体から HPO を精製⁽³⁰⁾、各ヒドロペルオキシド(表1)⁽⁴⁸⁾を基質として HPO 活性をしらべると、ω-6-ヒドロペルオキシドに活性を示し、γ-リノレン酸のヒドロペルオキシド、13-ヒドロペルオキシ-(6Z, 9Z, 11E)-オクタデカトリエン酸 (2''') は (2'') のそれを 100% とするとわずか 2% の相対活性

表1 ω6-ヒドロペルオキシドの幾何および光学純度

全炭素数	ω6-(S)-ヒドロペルオキシ-(ω3Z, ω7E, ω9Z)-トリエン酸	
	幾何純度 (%)	光学純度 (% e.e.)
14	85.3 (86.8)	91.6 (60.0)
15	88.6 (94.4)	90.4 (70.8)
16	87.2 (99.3)	98.0 (51.4)
17	89.1 (95.3)	83.2 (89.6)
18	99.7 (96.3)	72.4 (84.0)
19	88.2 (95.0)	75.2 (90.2)
20	92.7 (93.6)	98.0 (93.0)
21	91.3 (90.2)	88.8 (86.6)
22	97.1 (92.6)	85.4 (85.0)
23	78.4 (86.1)	84.2 (82.0)
24	91.7 (75.6)	72.6 (71.0)

(), (ω7E, ω9Z)-ジエン酸。

を示す。また (2) は (2'') の 5 倍の活性を示す(図8)^(45, 48)。チャ葉緑体-HPO 活性は、Aグループのそれから n-ヘキサナール、Bグループからは (3Z)-ヘキサナールの生成でもって示し、(2), (2''), (2''') の開裂反応初速度の比はおおの 920, 100 と 7% である。このことはチャ-HPO-1 がこれら天然の基質 ω6-OOH, (ω7E, ω9Z) の両側に Z 型二重結合の導入に対してきわめてはっきり認識していることを示唆している。すなわち ω6-OOH, (ω7E, ω9Z) の ω3 位と 4 位間に Z 二重結合を導入すると、基質の ω-末端における side arm が HPO の疎水領域できわめてよく親和し、反対に α 側すなわち ω12 位と 13 位間に Z 二重結合を導入した (2''') のカルボン酸末端が親水領域から大きくはずれる ((2'') のその 2% の活性⁽⁴⁹⁾)。また A, B グループのヒドロペルオキシドの HPO 活性はブロードであることが特徴である(図8)^(45, 48)。

5. みどりの香りの発現のメカニズム

O₂ 添加反応メカニズムはラジカル捕捉剤、2-メチル-2-ニトロソプロパン、を用い (1') とインキュベーション中に生じるフリーラジカルを捕捉、これを ESR スペクトルで測定、相当するシグナルをキャッチした⁽⁴⁹⁾。その結果求められたハイパーファイン恒数 15.25 G と 2.00 G から、β の位置に水素原子の存在を確認したことから 13 位の炭素にフリーラジカルの生成を確認した。この結果と他の傍証実験ならびに種々の知見をあわせて⁽⁵⁰⁾、チャ葉緑体-LOX-1 の作動によるヒドロペルオキシ化反応のメカニズムを明らかにした⁽⁴⁵⁾(図9)。このチャ葉緑

図 9 リノール酸への O_2 添加反応機構

体 LOX-1 の反応機構は大豆種子 LOX-1 のそれときわめてよく似ている⁽⁶¹⁾。まず初期の反応段階で C-11 ポジションのメチレン基の水素 2 つの立体性を識別、そのうちの 1 つ, H_S (*pro*-(S)) を選択的に引き抜く。この C₁₁

付近は LOX-1 にとっては活性部位にあたり LOX-1 の 3 価の鉄, Fe^{3+} と錯体を形成し立体性を保っている。C 11 の水素 H_S が抜かれると C 11 にラジカルが生成, C 12, 13 にある Z 型二重結合の電子がそこに移動, C 11, 12 E 型二重結合が生成, 11 E, 9 Z の共役系が生成する。この結果 C 13 にラジカルが生じる。この不安定なラジカル体は基質-LOX-1- Fe^{2+} の複合錯体の形成によって安定化され, これに LOX によって活性化された O_2^- が C 13 に *si*-face から攻撃して完了する。この O_2^- の攻撃方向は初めに H_S の水素が抜けた方向と反対方向からである。一方 9-(S) のそれは初めに H_R の水素を抜くことによって図 9 右列に従って反応する。すなわち LOX-基質の立体配置は 13-(S) のときと点対称関係にある。開裂酵素の反応メカニズムについて, チャ葉緑体 (膜型) 開裂酵素, HPO-1⁽⁶⁰⁾, は 13-(S)-ヒドロペルオキシドの C 12-C 13 の炭素-炭素結合を立体選択的に切断 (R 体は開裂しない⁽⁶²⁾), C_6 -アルデヒドと C_{12} -オキソ酸を生成する。この開裂のメカニズムは ^{18}O 同位体を添加して調整した ^{18}O -13-(S)-ヒドロペルオキシドを基質としてしらべ⁽⁶⁷⁾, ^{18}O が C_6 には取り込まれないで C_{12} に取り込まれていることを GC-MS で確認した⁽⁶³⁾。Gardner の BF_3 による溶媒反応の結果⁽⁶⁴⁾などをあわせ, 図 10 に示すようなメカニズムで開裂することを明らかにした。

図 10 チャ葉緑体ヒドロペルオキシド開裂酵素によるヒドロペルオキシドから n -ヘキサナルと 12 オキソ酸への開裂反応メカニズム

図 11 チャ生葉中のみどりの香りの発現の際における酵素活性と光合成、日照量および気温との相関関係

6. 発現酵素の分布と活性

(1') から緑葉の香りの発現を触媒する LOX-HPO 活性は全器官中緑葉に (80~90%) 局在し、残りは茎に存在する⁽⁵⁵⁾。またこの活性は植物種によってかなりの差異がみられる⁽⁵⁶⁾。このことは植物種によって酵素系の活性本能が異なり、体臭ともいえる個性的香りであることを意味する。寄主植物にカシの葉を持つヤママユはこの葉の持つ季節の“みどりの香り”を認識し交尾期を知る⁽²⁾。この酵素活性は年間を通して、気温・日照量に比例、一日の気温の最高・最低差に微妙に対応する。LOX は気温に比例するとともに 4 月中旬に活性が作動し始め、夏にピークを、以後下降、12 月にはすっかり活性がなくなる。一方 HPO 活性は冬に高く、夏に低い。そして LOX のように全く失活することではなく、最低でも全盛時の 1/2 の活性を保つ⁽⁵⁷⁾。葉緑素量と HPO 活性の相関についてみると、葉緑素のない植物でも活性を示し⁽⁵⁸⁾、また LOX 活性は光に関係するが、HPO 活性には関係せず⁽⁵⁹⁾、子葉では導管付近に⁽⁵⁹⁾、果肉では表皮付近に局在している⁽⁶⁰⁾。

おわりに

“みどりの香り”の発現のメカニズムを知り、自然界での謎の奥行きがさらに深いことを知る！ この研究が日本で初められ、独創的に展開、国の内外を通じて他に例をみない研究に築き上げられたユニークでストーリーを持った学問であることを誇り（温故）、世界で唯一の研究としてさらに大きく、大きく発展すること（知新）を期待する。

(1) 畑中顯和：みどりの香り—青葉アルコールの秘密—(中公新書 875)、中央公論社、東京、1988、

pp. 1—230.

- (2) L. M. Riddiford and C. M. Williams: *Science*, **158**, 139 (1967); *ibid.*, **158**, 589 (1967).
- (3) J. C. Schultz and I. T. Baldwin: *Science*, **217**, 149—151, 277—279 (1982).
- (4) I. Reinke: *Ber. D. Dtsch. Chem. Ges.*, **14**, 2145—2154 (1988); I. Reinke: *Untersuchungen*, 187—197 (1981); I. Reinke and L. Kratschmar; *ibid.*, **IV**, 61—73 (1983).
- (5) T. Curtius and H. Frunzen: *Justus Liebig's Ann. Chem.*, **390**, 89—121 (1912); T. Curtius and H. Frunzen: *ibid.*, **404**, 93—130 (1914).
- (6) A. Hatanaka and M. Ohno: *Agric. Biol. Chem.*, **25**, 7—9 (1961).
- (7) L. Crombie and H. Harper: *J. Chem. Soc.*, **1950**, 873—877.
- (8) S. Takei and Y. Sakato: *Bull. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo*, **12**, 13—21 (1933).
- (9) S. Takei, Y. Sakato, M. Ohno, and Y. Kuroiwa: *Bull. Agric. Chem. Soc. (Jpn.)*, **14**, 709—716 (1938).
- (10) S. Takei, M. Ohno, Y. Kuroiwa, T. Takahata, and T. Sima: *Bull. Agric. Chem. Soc. (Jpn.)*, **14**, 717—723 (1938).
- (11) S. Takei, Y. Sakato, and M. Ohno: *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **14**, 303—307 (1935).
- (12) S. Takei and M. Ohno: *Bull. Agric. Chem. Soc. (Jpn.)*, **15**, 193—195 (1939).
- (13) S. Takei, M. Ohno, and K. Sinosaki: *Bull. Agric. Chem. Soc. (Jpn.)*, **16**, 772—780 (1940).
- (14) S. Takei and M. Ohno: *Bull. Agric. Chem. Soc. (Jpn.)*, **18**, 119—124 (1942).
- (15) S. Takei, T. Imaki, and Y. Tada: *Ber. Chem.*, **68**, 953—956 (1935).
- (16) S. Takei, M. Ohno, and K. Shinosaki: *Ber. Chem.*, **73**, 950—955 (1940).
- (17) A. Hatanaka, M. Hamada, and M. Ohno: *Bull. Agric. Chem. Soc. (Jpn.)*, **34**, 115—119 (1960).
- (18) A. Hatanaka and M. Ohno: *Z. Naturforsch.*, **15 b**, 415 (1960); A. Hatanaka and M. Ohno: *Bull. Agric. Chem.*, **24**, 614—617 (1960).
- (19) A. Hatanaka and M. Ohno: *Agric. Biol. Chem.*, **35**, 1044—1051 (1971).
- (20) A. Hatanaka and T. Harada: *Phytochemistry*, **12**, 2341—2346 (1973); T. Kajiwar, T. Harada, and A. Hatanaka: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 243—247 (1975).
- (21) A. Hatanaka and T. Kajiwar: *Z. Naturforsch.*, **36 b**, 755—756 (1981).
- (22) T. Kajiwar, J. Sekiya, Y. Odake, and A.

- Hatanaka : *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 1481—1484 (1977).
- (23) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, and T. Harada : *Phytochemistry*, **14**, 2589—2592 (1975) ; J. Sekiya, T. Kajiwarra, and A. Hatanaka : *Phytochemistry*, **16**, 1043—1044 (1977).
 - (24) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, and J. Sekiya : *Phytochemistry*, **15**, 1889—1891 (1976).
 - (25) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, and J. Sekiya : *Phytochemistry*, **15**, 1125—1126 (1976).
 - (26) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, J. Sekiya, and Y. Kido : *Phytochemistry*, **16**, 1828—1829 (1977).
 - (27) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, J. Sekiya, and K. Fujimura : *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 175—176 (1979).
 - (28) A. Hatanaka, J. Sekiya, and T. Kajiwarra : *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 176—178 (1983).
 - (29) J. Sekiya, S. Numa, T. Kajiwarra, and A. Hatanaka : *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 185—190 (1976).
 - (30) K. Matsui, H. Toyota, T. Kajiwarra, and A. Hatanaka : *Phytochemistry*, **30**, 2109—2113 (1991).
 - (31) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, K. Matsui, and T. Matsunaga : *Z. Naturforsch.*, **44 c**, 161—164 (1989).
 - (32) J. Sekiya, H. Aoshima, T. Kajiwarra, T. Togo, and A. Hatanaka : *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 827—832 (1977).
 - (33) K. Matsui, Y. Shibata, T. Kajiwarra, and A. Hatanaka : *Z. Naturforsch.*, **44 c**, 883—885 (1989).
 - (34) K. Matsui, H. Shinta, H. Toyota, T. Kajiwarra, and A. Hatanaka : *Z. Naturforsch.*, **47 c**, 85—89 (1992).
 - (35) S. I. Kim and W. Grosch : *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1220—1225 (1981).
 - (36) A. B. Vick and C. D. Zimmerman : *Plant Physiol.*, **57**, 780—788 (1976).
 - (37) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, J. Sekiya, and S. Inouye : *Phytochemistry*, **21**, 13—17 (1982).
 - (38) J. Sekiya, S. Tanigawa, T. Kajiwarra, and A. Hatanaka : *Phytochemistry*, **23**, 2439—2443 (1984).
 - (39) A. J. Matthew and T. Galliard : *Phytochemistry*, **17**, 1043—1044 (1978).
 - (40) J. Sekiya, T. Kajiwarra, and A. Hatanaka : *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 969—980 (1979).
 - (41) T. Matoba, H. Hidaka, H. Narita, K. Kitamura, N. Kaizuma, and M. Kito : *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 852—858 (1985).
 - (42) T. Galliard, D. R. Phillips, and J. Reynolds : *Biochim. Biophys. Acta*, **441**, 181—192 (1976).
 - (43) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, and T. Koda : *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 2115—2117 (1979).
 - (44) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, J. Sekiya, and M. Asano : *Z. Naturforsch.*, **39 c**, 171—173 (1984).
 - (45) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, and K. Matsui : in "International Symposium in Flavour Precursors, Perfumer & Flvarist," Allured Pub. Corp., USA, 1993, pp.152—171.
 - (46) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, K. Matsui, and M. Yamaguchi : *Z. Naturforsch.*, **44 c**, 64—70 (1989).
 - (47) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, K. Matsui, and M. Ogura : *Z. Naturforsch.*, **45 c**, 1161—1164 (1990).
 - (48) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, K. Matsui, and H. Toyota : *Z. Naturforsch.*, **47 c**, 677—679 (1992).
 - (49) H. Aoshima, J. Sekiya, T. Kajiwarra, and A. Hatanaka : *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 1787—1788 (1977).
 - (50) M. R. Egmond, J. F. G. Vliegthart, and J. Boldingh : *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **48**, 1055—1060 (1972).
 - (51) J. J. M. C. De Groot, G. A. Velelink, J. F. G. Vliegthart, J. Boldingh, R. Wever, and B. F. Gelder : *Biochim. Biophys. Acta*, **377**, 71—79 (1975).
 - (52) T. Kajiwarra, J. Sekiya, M. Asano, and A. Hatanaka : *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 3087—3088 (1982).
 - (53) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, K. Matsui, and H. Toyota : *Z. Naturforsch.*, **41 c**, 359—362 (1986).
 - (54) H. W. Gardner and R. D. Plattner : *Lipids*, **19**, 294—299 (1984) ; A. Hatanaka, T. Kajiwarra, J. Sekiya, and H. Toyota : *Z. Naturforsch.*, **41 c**, 359—362 (1986).
 - (55) A. Hatanaka, J. Sekiya, T. Kajiwarra, and K. Matsui : *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 2705—2710 (1982).
 - (56) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, and J. Sekiya : *Phytochemistry*, **17**, 869—872 (1978).
 - (57) J. Sekiya, T. Kajiwarra, and A. Hatanaka : *Plant Cell Physiol.*, **25**, 269—280 (1984).
 - (58) J. Sekiya, T. Kajiwarra, K. Munechika, and A. Hatanaka : *Phytochemistry*, **22**, 1867—1869 (1983).
 - (59) K. Matsui, M. Irie, T. Kajiwarra, and A. Hatanaka : *Plant Sci.*, **85**, 23—32 (1992).
 - (60) A. Hatanaka, T. Kajiwarra, K. Matsui, and A. Kitamura : *Z. Naturforsch.*, **47 c**, 369—374 (1992).