

# 日本農芸化学会北海道支部 北海道農芸化学協会

合同学術講演会及びシンポジウム

## 講演要旨

### 研究発表会：

昭和46年10月1日（金）午前9時より

### 日本農芸化学会北海道支部総会：

昭和46年10月1日（金）午後1時より

### シンポジウム「農薬の進歩と将来の展望」：

昭和46年10月1日（金）午後2時より

北興化学株式会社 石山哲爾氏

北海三共株式会社 高岡恭氏

北海道大学農学部 水谷純也氏

### 特別講演会：

昭和46年10月2日（土）午前9時より

日本酪農の位置—特に乳、乳製品の生産と消費について—

帯広畜産大学 祐川金次郎氏

製糖技術の進歩

日本甜菜製糖株式会社 及川昭蔵氏

### 懇親会：

昭和46年10月1日（金）午後6時より

会費 1,500円（学生 1,000円）

場所 十勝農協連会館（帯広市西3条南7丁目）

### 見学会：

10月2日（土）午前11時30分会場出発→日甜芽室

工場見学→グリーン糠平宿泊→然別湖→10月3日

午後1時帯広駅前解散

帯広畜産大学講義棟 3階

# A 会 場

講演時間 11分 討論 2分

○印は講演者(午前9時より)

## 1. 中心子目植物の塩基性化合物の単離・同定

北大農化 ○佐野 進 知地 英征  
山田 次良 伊沢 正夫

中心子目植物 (*Centrospermae*) の化学成分の研究中、あっけしそう (*Salicornia europaea* L.) と赤ビート (*Beta vulgaris* L.) からそれぞれ種類ずつの塩基性物質を単離同定したので報告する。

あっけしそうのエタノール抽出濃縮液をアンモニア・アルカリ性とし、クロロホルム抽出後の水層を Dowex 50 W-X 2 カラムに吸着し、水洗滌、1 N アンモニア溶離して得た液を濃縮し、Dowex 2-X 8 カラムにかけ、非吸着部を濃縮したところ無色柱状晶 (M. P. 285-290 °C) を得た。この結晶について元素分析、ペーパークロマト、IR、NMR 等の分析結果から、この物質を Betaine と同定した。

また赤ビートのメタノール抽出濃縮液を Dowex 50 W-X 2 カラムにかけて後、クロロホルム抽出液を濃縮して、塩基成分を検索中、昇華性が強く、特殊な芳香を有する無色針状晶が得られたので、これを昇華精製し、元素分析、UV、IR、GC-MS により分析し、Tetramethylpyrazine と同定した。

## 2. 玉ネギの三糖類の構造について

北大農化 ○塩見 徳夫 山田 次良  
伊沢正夫

玉ネギ中には種々のオリゴフラクトンが存在している。その中でも比較的多く含まれている三糖類を単離したのでその構造について報告する。

玉ネギ鱗茎から70%熱アルコール抽出により得られた糖液について活性炭—セライトおよびシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行なうことにより二種類 (F-I, F-II と略す) の三糖類を単離した。

これらの糖は非還元性で、加水分解後の定量分析によりグルコース：フラクトース=1：2のモル比で構成されていることが認められた。F-I および F-II の $[\alpha]_{25}^D$  は各々+26.9° および+19.7°であった。またこれらの糖のメチル誘導体をメタノリシス後、薄層およびガスクロマトグラフィーを行なうことにより F-I から methyl 2, 3, 4, 6 tetra-O-methylglucoside, methyl 1, 3, 4, 6 tetra-O-methylfructoside および methyl 3, 4, 6 tri-O-methylfructoside, そして、F-II から methyl 2, 3,

4 tri-O-methylglucoside および methyl 1, 3, 4, 6 tetra-O-methylfructoside が生ずることが認められた。以上の結果から F-I および F-II は各々 1-Kestose (O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-O- $\beta$ -D-fructofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -fructofuranoside) および Neokestose (O- $\beta$ -D-fructofuranosyl-(2 $\rightarrow$ 6)-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-fructofuranoside) と同定した。

## 3. *Portulaca grandiflora* Hook (まつぼたん) の Betaxanthin について

北大農化 ○知地 英征 伊沢 正夫  
山田 次良

まつぼたんは中心子目植物に属し、赤色素は Betanin であることが知られているが、黄色色素はまだその構造が明らかにされていない。濾紙電気泳動 (PE)、ペーパークロマト (PC) で数種の黄色色素が確認されたので、黄色花卉 (約1 kg) のアルコール抽出液からイオン交換樹脂、ポリアミド、セルロースカラムクロマトで精製、主色素 (14 mg) を単離し、IR、UV スペクトルから含窒素色素 Betaxanthin の一種であると確認した。また酸加水分解の結果、ニンヒドリンで黄色のスポットが検出されたので赤ビートから単離した赤色素 Betanin に Proline および Hydroxyproline を作用させ、黄色色素 Betaxanthin を転換合成し、IR スペクトル、PE、PC、TLC で比較検討した結果、まつぼたん (黄色花) の主色素は Proline とビリジンジカルボン酸からなる Indicaxanthin であることが明らかにされた。

## 4. Chicory の inulase について

北大農化 ○山田 次良 世渡 信二  
伊沢 正夫

Fructan 類はキク科あるいはユリ科等の植物の貯蔵炭水化物として存在するが、chicory 根はそのうちでも特に含有量の高い試料である。Chicory 根中に inulin を分解する酵素の存在を認めたので、部分精製し、その性質を検討した。

Chicory 根を剥皮、細断後磨砕し、水抽出液を得、硫酸塩析、透析、ゲル濾過を行ない、invertase 活性を含まない inulase 標品を得た。この標品は inulase 活性測定条件下で、sucrose による阻害を認めず、sucrose からの glucose の生成も認められなかった。

Inulase 活性の最適 pH は 5.0~5.5, pH 5.0 における Km 値は約 35 mM, 反応初期の生成物はもっぱら fructose であり, 加水分解が進むと, わずかに fructo-oligo 糖の存在の可能性が認められるが, 量的にはほとんど fructose のみと言えることから, この酵素は exo-hydrolase (inulo-1-fructohydrolase) であると考えられる。

## 5. Azomycin の生合成経路に関する研究 (IV)

### Aminoimidazole 生合成反応における反応中

#### 間体の存在

北大農化 ○長沢 哲郎 八島 重昂  
佐々木西二

Azomycin 生産菌 *Streptomyces eurocidicus* が azomycin 生合成の中間体と思われる 2-aminoimidazole (AID) を pyridoxal phosphate の存在下に arginine より生成する酵素活性を有していること, その酵素の部分精製法および若干の基礎的諸性質および arginine より AID が生成される推定反応式等はすでに報告した。

Arginine から AID が生成されることは生物において重要な役割を果たす imidazole 骨核の新しい生合成経路として, また, pyridoxal phosphate が関与するアミノ酸代謝の観点からも非常に興味深い。

今回は arginine より AID が生成する際に生ずる反応中間体に関し若干の知見を得たので, その結果を報告する。

*St. eurocidicus* を soy bean meal, glycerol を主成分とする培地に生育させ, 得られた菌体より酵素を部分精製し, それを酵素標品とした。

Arginine を基質とし本酵素反応を 50°C において行なったところ AID は生成しないが, paper chromatography および呈色反応において明らかに arginine と異なる生成物が生じていること, この生成物が生ずるには pyridoxal phosphate および酵素が必要であること, さらにこの生成物の放射活性が 30°C において本酵素反応を行なうことにより AID に移行することなどを認めた。以上の諸結果よりこの生成物を AID 生合成反応の中間体と推定した。

## 6. アルファルファ中セレブロシドの存在

帯畜大農化 ○伊藤 精亮 根岸 孝  
藤野 安彦

目的: われわれは, 昨年, 豆科牧草であるアルファルファからスフィンゴ脂質を単離し, それがセラミド (N-アシルスフィンゴシン) であることを報告した。今回は, アルファルファに存在するセレブロシドを単離して, そ

の化学的構成をしらべることを目的とした。

方法: アルファルファの生葉から, クロロホルム-メタノール (2:1) で全脂質を抽出し, これをケイ酸カラムクロマトグラフィーに供して分別し, セレブロシド含有画分を弱アルカリで処理して, アルカリに安定なセレブロシドを分離精製した。この純度は, ケイ酸薄層クロマトグラフィー, 赤外線吸収スペクトルおよび成分のモル比によって確かめた。加水分解により得られた長鎖塩基, 脂肪酸および糖は, 主としてガスクロマトグラフィーで分析した。

結果: 薄層クロマトグラムおよび赤外スペクトルは, 標準のセレブロシドに一致した。また, スフィンゴシン: 脂肪酸: グルコースのモル比は理論値に近かった。このセレブロシドを構成する長鎖塩基としては, C<sub>18</sub>-スフィンゴシンのほかに数個の同族体が検出された。構成脂肪酸のほとんどはオキシン脂肪酸で, その中でオキシンパルミチン酸が過半を占めていた。構成糖はグルコースのみであった。

## 7. ヘテロ乳酸菌の好氣的グルコース代謝について

### (VIII) *Lactobacillus buchneri* の醱酵誘発現象について

北大農化 ○柿木 茂八 河合 啓一  
八島 重昂 佐々木西二

われわれは先に *Lactobacillus buchneri* IFO 3961 株の休止細胞が好気条件下では直ちにグルコース醱酵能を示すが, 静置の場合には 2~3 時間の醱酵誘導期後, 急速に醱酵を開始すること, さらに, 醱酵初期に酸素を供給するとそれ以後の静置条件下での醱酵能を持続し得ることを報告した。これらの現象の機構の解明を目的に 2, 3 検討したところ, 好気醱酵上清液を反応液に添加した場合, 静置醱酵が認められた。そこで好気醱酵生成物である酢酸, エタノールおよび乳酸を各々添加し誘発効果を調べた結果, 酢酸のみがこの効果を示した。この醱酵誘発効果には 0.01M 以上の酢酸濃度を必要とし, この際醱酵終了液中の酢酸濃度は最初添加した濃度と一致していた。そこで<sup>14</sup>C-酢酸を用いてグルコース醱酵生成物への取り込みを調べたところ, エタノールに放射活性が認められた。一方, <sup>14</sup>C-グルコースを用いた場合には酢酸, エタノールおよび乳酸中に放射活性が認められた。したがって, 酢酸添加の場合には, グルコースから乳酸およびエタノールの他, 酢酸をも生成し, その量だけ添加した酢酸がエタノールまで還元されるものと推定した。

一方, 細胞内のピリジン補酵素を定量した結果, 休止細胞調製直後においてはほとんど酸化型として存在して

いたが、酢酸無添加の場合、醗酵誘導期の休止細胞の場合には還元型の方が酸化型に比べやや多くなっていることを認めた。したがって、この場合には徐々にグルコースの醗酵を行ない酢酸を蓄積しその結果、醗酵が誘発されるものと推定した。

## 8. ヘテロ乳酸菌の好氣的グルコース代謝について (IX) *Lactobacillus brevis* における代謝機構

北大農化 ○橋場 炎 河合 啓一  
八島 重昂 佐々木西三

一般にヘテロ乳酸菌は嫌氣的 glucose 代謝能を有していると考えられるが各種ヘテロ乳酸菌の休止細胞を用い、glucose 代謝型式を調べたところ、glucose 代謝の際、常に酸素の供給が必要である菌株が見出されたことは前回報告した。この現象は従来知られているヘテロ乳酸醗酵経路のみでは説明できない。そこでその1菌株である *L. brevis* IFO 3345 を用い、その glucose 代謝経路について検討した結果を報告する。

4 菌株の *L. brevis* の休止細胞を用い glucose 代謝に対する酸素の影響をみたところ、いずれの菌株も静置条件下ではほとんど醗酵能を抑制されていることが判明した。 $^{14}\text{C}$ -glucose を用い最終生産物への放射活性の取込みを調べた結果、glucose-1- $^{14}\text{C}$  ではほとんど  $\text{CO}_2$  に分布し、glucose-2- $^{14}\text{C}$  ではほとんど acetate および ethanol に分布することから HMP 経路は有していると推定される。さらに ribose を基質としてその代謝型式を検討したところ、振盪、静置両条件下で醗酵能を有し lactate, acetate 以外に、著量の  $\text{CO}_2$  と ethanol を生成した。

したがって、glucose を基質とした場合には還元型ビリジンを補酵素の蓄積により醗酵不能となることが考えられるが、細胞内のビリジン補酵素の比率は5, 6倍還元型に片寄っているにすぎず、さらに  $\text{N}_2$  気流中でもわずかに  $\text{CO}_2$  放出が認められた。以上の結果から本菌株のグルコース代謝経路は従来知られている経路を主経路とする複合系が作用している可能性が推定される。

## 9. 和紙に関する研究

北大林産 ○里中 聖一 中屋 寛  
半沢 道郎

日本古来の伝統ある和紙は、さいきん美術工芸などの方面にかなり注目されてきているが、その性質についての研究は比較的すくない。今回は、福岡県八女市、高知県伊野町、高知市、鳥取県青谷町、鳥取県佐治村、鳥取

市、および札幌市大丸藤井と小倉紙店より入手した試料について、物理的性質（メートル坪量、厚さ、抗張力、引裂度、耐折度、破裂度、白色度）を測定するとともに、化学的性質（リグニン、ホロセルロース等）を定量した。さらに Herzberg 染色液 ( $\text{ZnCl}_2$ , KI,  $\text{I}_2$ ) をもちいて、繊維を染色し、顕微鏡によって靱皮繊維含有率をもとめた。

その結果、物理的性質は、かなりのバラツキがあるが、靱皮繊維含有率の増大とともに強度も大きくなる。リグニンは0.1~4.6%で、一般に1%以下のものが多かった。ホロセルロースは90.2~98.0%とあまり大きな差がなかった。したがって化学成分と強度との関係は見出せなかった。

## 10. 北海道十勝地方における土壌分類とその特性に関する研究 第5報 台地土壌の一般化学性について

道立十勝農試 菊地 晃二○横井 義雄  
関谷 長昭

十勝地方に分布する台地土壌の一般化学性を要約すると次のとおりである。

(1) 褐色火山性土：作土、心土とも pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) は6.0前後、T-C は5%以下、C/N 率は12以下、C. E. C. は  $20 \frac{\text{Me}}{100 \text{g}}$  前後、P 吸収力は作土1,500以下、心土2,000以上である。

(2) 黒色火山性土：pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) は作土5.5以上、心土5.5以下、T-C は作土8%前後、心土12%前後、C/N 率は13以上、C. E. C. は作土  $35 \frac{\text{Me}}{100 \text{g}}$  前後、心土  $50 \frac{\text{Me}}{100 \text{g}}$  前後、P 吸収力は作土1,500以下、心土2,000以上である。

(3) 褐色森林土：作土、心土とも pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) は5.5~6.0、T-C は4%前後、C/N 率は13前後、C. E. C. は  $25 \frac{\text{Me}}{100 \text{g}}$  前後、P 吸収力は1,300前後である。

(4) 疑似グライ土：作土、心土とも pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) は5.5前後、T-C は5.0%以下、C/N 率は12前後、C. E. C. は  $20 \sim 25 \frac{\text{Me}}{100 \text{g}}$ 、P 吸収力は1,300前後である。

(5) 停滞水グライ土：作土、心土とも pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) は5.5以下、T-C は5.0~8.0%、C/N 率は12~13、P 吸収力は1,300前後、C. E. C. は作土  $25 \frac{\text{Me}}{100 \text{g}}$  前後、心土  $35 \frac{\text{Me}}{100 \text{g}}$  前後である。

(6) 以上の結果、褐色火山性土と黒色火山性土はP吸収力は同じ傾向を示すが、pH、T-C、C. E. C. に大きな違いが認められた。また、火山性土と非火山性土の違いは、下層土のP吸収力が大きく異なることが明らかとなった。

11. 北海道十勝地方における土壤分類とその特性に  
関する研究 第6報 窒素に関する特性(1)  
主要土壤型の硝化作用の経過について

道立十勝農試 ○関谷 長昭

畑地の高収性と熟畑化とは関係があり、熟畑化の尺度として硝化作用が報告されている。硝化作用を好条件下で測定できる洗滌培養法を用い、黒色火山性土、褐色火山性土および沖積土の三土壤型について硝化作用の経過を測定し、次の結果を得た。

1. 黒色火山性土は土性が細かいため洗滌時間が長く、実験の能率と培養条件保持のため、土壤改良剤を用いて洗滌時間の短縮をはかった。土壤改良剤 EB-a 1% 溶液で著しい短縮効果があり、効果は一定に持続した。また、硝化作用には影響がみられなかった。
2. 土壤の硝化過程を誘導期、対数期および定常期に分けると、肥沃度のちがう土壤では誘導期に最も多くの違いがある。誘導期は、沖積土、黒色火山性土では認められず、褐色火山性土耕地では18日にもおよび、褐色未墾地では24日培養後も誘導期を脱しなかった。誘導期の長いものは原因の一つに、易分解性有機物が硝化作用を阻害することがあり、洗滌液の着色と関係あることが報告されているが、観察による洗滌液の着色度合と硝化過程の関係が、前述の報告と非常によく一致した。以降、着色の様子と、有機物の質的な違いを調べたい。

12. *Saccharomyces logos* の  $\alpha$ -glucosidase に関する研究

北大農化 ○千葉 誠哉 下村 得治

目的: *Sacch. logos* がデキストリン醗酵性酵母菌であることは、その  $\alpha$ -glucosidase が演者らがすでに報告した *Schizosacch. pombe*  $\alpha$ -glucosidase と同様に糸状菌  $\alpha$ -glucosidase (所謂 maltase) に類似の性質をもつ酵素であることが推測される。この種の酵素は一般的に知られる酵母菌  $\alpha$ -glucosidase の基質特異性とは全く異なるものであり酵母菌から分離した報告は少ない。本研究は *Sacch. logos*  $\alpha$ -glucosidase の諸性質についてこれまでに報告した酵母菌  $\alpha$ -glucosidase と比較検討し基質特異性を明らかにすることを目的とする。

方法および結果: 酵素は *Sacch. logos* (名大農化, IA M 4471) の抽出液から DEAE-Sephadex, Duolite A-2 カラムクロマトグラフィー, Sephadex G-200, Sepharose 4B ゲル濾過等により部分精製した。酵素活性は基質濃度0.4%, pH 4.6, 33°C で測定した。本酵素は至適 pH 4.6~5.0, 45°C, 15min の加熱処理により活性の約50%を失った。基質特異性は *Schizosacch. pombe*  $\alpha$ -glucosidase に類似しマルト少糖類をよく分解するが aryl- $\alpha$ -glucoside に対しては分解力は弱い。sucrose に対しては分解力をもたない。Malto-hexaose, isomaltopentaose に対しても分解力を示し *Schizosacch. pombe*  $\alpha$ -glucosidase に比較してマルト少糖類, イソマルト少糖類に対する分解範囲が広いことが知られた。

13. 少糖類の酵素合成

北大農化 ○松坂 幸悦 千葉 誠哉  
下村 得治

目的: 先に麦酒酵母の  $\alpha$ -glucosidase の糖転移反応により、L-sorbose を受容体にして三種の  $\alpha$ -D-glucopyranosyl-L-sorbose の生成を報告したが、これらの二糖類がさらに受容体となり分子中に L-sorbose をもつ三糖類を合成すると考えられる。今回はこのような酵素反応により生成された三糖類を分離し構造を推定したので報告する。

方法および結果: 基質は maltose, 受容体として L-sorbose, 酵素は既報の方法により部分精製したものをを用いた。反応生成物は、活性炭セライト(3:2)カラムクロマトグラフィーにより分別、さらにパーパークロマトグラフィー(PC)で展開後抽出し分離した。PC, TLC, 構成糖のモル比, 部分加水分解, 四酢酸鉛酸化等により検討を行なった。

10%エタノール溶出区分から sorbose を含む2種の三糖類(S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>と略称)が分離された。これらは glucose と sorbose のモル比が約2:1であり、S<sub>2</sub> ( $[\alpha]_D +122.2$ ) は、その部分水解物の PC, TLC の結果、二糖類として isomaltose, および 1- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-L-sorbose を含む、この構造を 1- $\alpha$ -D-isomaltosyl-L-sorbose と推定した。S<sub>1</sub> ( $[\alpha]_D +96.0$ ) については検討中である。

## B 会 場

講演時間 11分 討論 2分

○印は講演者(午前9時より)

### 1. 膜透過とエネルギー代謝との関係に関する研究 とくに有機酸代謝との関係について

北大農化 ○金谷 憲一 本間 守  
下村 得治

*Piricularia oryzae* は $\alpha$ -アミノイソ酪酸( $\alpha$ -AIB)を短時間のうちに急速に吸収し、菌体内に蓄積する。その際に酸素消費と炭酸ガス生成の増加が $\alpha$ -AIB吸収と並行しておこり、酸素消費と炭酸ガス生成の増加はパラレルである。このことよりエネルギー代謝と $\alpha$ -AIB吸収との関係を検討する目的で、とくに有機酸との関係に着目した。菌体内の有機酸区分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分画し、薄層クロマトグラフィーおよびIRによって、フマル酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸を確認した。それぞれの酸の $\alpha$ -AIB吸収による量的変化を検討した。菌体内のフマル酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸の定量は酵素法を用いた。この結果、 $\alpha$ -AIB吸収とともに菌体中のリンゴ酸は増加し、 $\alpha$ -AIBを吸収し終ると減少する。同様な結果がフマル酸についても得られた。菌体中のフマル酸はリンゴ酸より少なく $\alpha$ -AIB吸収による増加量もリンゴ酸より少なかった。クエン酸とコハク酸は前の2つの酸とは違って、 $\alpha$ -AIB吸収とともにクエン酸とコハク酸は減少し、 $\alpha$ -AIBを吸収してしまおうと増加することを認めた。これらの有機酸の量的変化は $\alpha$ -AIB吸収と有機酸代謝との間に密接な関係があると考えられる。

### 2. 抗生物質 Formycin に関する研究(3) Formycin 系物質の分離定量法

北大農化 ○越智 幸三 八島 重昂  
佐々木西二

Formycin は adenosine 類似の構造を有する抗がん抗菌性物質であり、その生合成経路、生理的意義および作用機作などについて多くの興味を集めている。しかしながら、formycin 系諸物質の定量は *Xanthomonas oryzae* または *Mycobacterium smegmatis* を用いた bioassay 法しか知られておらず、正確な分離定量は困難であったため研究の発展が遅延している。この問題を解決すべく、陰イオン column chromatography による

formycin 系物質の分離定量法に関する検討を行なった。

その結果、Dowex 1×4 の column (0.9×47 cm) を用い、35°Cにおいて、 $2.5 \times 10^{-2}$  M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 (pH 7.5) による溶出で formycin が通常の nucleoside 類から分離可能となり、さらに、50°Cにおいて  $10^{-4}$  M HCl- $2.5 \times 10^{-2}$  M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液を用いて溶出せしめると formycin と formycin B の相互分離が可能となることを認めた。また、一般の nucleotide 類と formycin-5'-monophosphate の相互分離条件も確立した。同時に、上記条件で分離された formycin, formycin B および formycin-5'-monophosphate は紫外部における分子吸光係数を用いることにより定量可能となることが見出された。

### 3. 抗生物質 Formycin に関する研究(4) Formycin 生成に対する Lysine の添加効果

北大農化 ○岩本 成一 八島 重昂  
佐々木西二

Formycin 生成用培地として合成培地を確立し、さらに置換培養法により formycin が生成されることを認め、これらの培地より formycin を精製確認した結果はすでに報告した。合成培地の培地組成に関する検討中に、formycin 生成に対してアミノ酸添加効果が認められたので、今回はさらに検討を加え、lysine の添加効果が特異的に認められたので、 $\text{U-}^{14}\text{C}$ -lysine などを使用し、置換培養条件下において、これらの物質の formycin への取り込みについて調べた。

放射性物質を使用して置換培養を行なう場合、好氣的なおかつ密閉系で行なうため、新しい手段として rotary evaporator を使用した。培地中に生成した formycin を活性炭処理後、さらにイオン交換 column chromatography により分離精製し、溶出画分中の放射活性を liquid scintillation counter を用いて測定した。その結果、加えた lysine の比放射活性の約20%が formycin に取り込まれることを認めた。また、 $\text{U-}^{14}\text{C}$ -glucose の場合は比放射活性の約75%が取り込まれた。 $\text{U-}^{14}\text{C}$ -ribose については比放射活性の約5%しか取り込まれなかったが、glucose より生ずる ribose で希釈されたものと考えている。

#### 4. 理化学的分析値からみた肉質の評価について

帯畜大酪農 ○三浦 弘之 三上 正幸  
岩淵 豊

目的：枝肉は「重量」,「外観」,「肉質」の評価基準内容を総合し,特選,極上,上,中,並,等外の6段階に格付けされる。このうち「肉質」の評価は,格付け員の主観によって左右されやすく,それがひいては食肉の価格に大きな影響を与える。本研究は肉質の評価に理化学的分析値を加味することで,より適確な格付がなされることを期待して行なわれた。

方法：試料は農林省十勝種畜牧場の肉用牛1代雑種6頭(AB, HB, HN, CB, B, N)より背最長筋部分を採取し,日本食肉協議会の格付基準内容(脂肪交雑,肉の色沢,きめ・しまり,脂肪の質,やわらかさ)と,これらに代替しうると考えられる分析値(P/F値, Lab 値, 筋せんいの太さ, 脂肪の融点, ハイドロオキシプロリン)を対比した。

結果：P/F値は, CB のように, 極度に脂肪交雑が劣って0と判定されるものは分析値と一致するが, 他の5品種のように交雑程度が1と判定されるものは分析値と異なる。肉の色沢や, やわらかさは, 格付成績と分析値が, かならずしも一致しないが, きめ・しまりはほぼ一致する。これらのことから, 肉質を評価する際に, いくつかの分析値を加味して総合判定した方が適確な格付成績が得られるように思われる。

#### 5. アルコール可溶性カゼインについて

帯畜大酪農 ○三上 正幸 三浦 弘之

目的：アルコール可溶性カゼインについて Osborne および Wakeman らの古い報告があり, また Hipp らは1952年に  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -カゼインのアルコール分別法を発表している。最近 Cerburis はカゼインのクロロホルム:メタノール(2:1)あるいは50%アルコール抽出液中に  $\gamma$ -, TS-カゼインの存在を報告している。

今回われわれは, アルコール濃度と pH を変えることによって抽出されてくる成分について検討した。

方法：カゼインは Wet 酸カゼインをそのまま水に懸濁させたものと中性域で溶解させたものを用い, 50%および70%アルコール溶液になるように混合しアルコールを含む0.5N-NaOHとHClでpHを調整した。遠心または口過により得た上澄中のカゼインはpAG電気泳動によって分析した。

結果：50%および75%アルコール液溶中では pH 5.0~5.7 の範囲に溶解しているカゼインは少なく, 主に  $\beta$ -,  $\gamma$ -カゼインであった。50%アルコール溶液の場合, pH が 4.6 または 6.3 になると  $\alpha$ -カゼインが多く抽出

され, 75%アルコール溶液では pH が 5.7 あるいは 6.3 と上がるのにもなって  $\beta$ -カゼインの抽出性は減少し  $\gamma$ -カゼインが主成分となった。

#### 6. グラスサイレージの微生物相に関する研究

第17報 原料牧草の水分とサイレージの微生物  
相ならびに品質との関係

北大農化 佐々木西二 ○佐々木 博

これまでのサイレージ調製法では, 高水分牧草を原料とすると, 排汁中に流亡する養分が多く, でき上がったサイレージの品質も悪いので, 原料牧草は水分70%前後まで予乾するのが良いとされ, 醗酵損失を防ぐことを目的に, 水分をさらに減少させ, 乾草とサイレージの中間型のいわゆるヘイレージをつくることさえ奨励されてきた。しかしながら, わが国のように湿潤多雨な気候風土では, この方法は作業日程が天候により左右され, 埋蔵作業開始後に降雨があると, 予定水分まで牧草を乾燥するのに数日を費し, その間に多大の養分損失やかびの発生が起り, 熟成が遅れ, むしろ適確な方法とは考えられなかった。

著者らは, 牧草の水分含量とサイレージの醗酵との関係を, 微生物学的立場から調査し, 原料牧草の予乾がサイレージの熟成に好ましいものではないことを立証した。また, 高水分の生牧草をそのまま原料として, 常に良質なサイレージをつくる方法として, さきに提唱した乳酸菌 (*Lactobacillus plantarum*) 接種法を実地に応用し, 酪農家の協力をえて, 実際の規模でグラスサイレージを調製し, 乳酸菌の接種が, サイレージの品質向上にいちじるしい効果を示すことを明らかにした。

#### 7. 食品の呈味成分に関する研究 (第2報)

ヤマドリゼンマイ (*Osmundastrum cinnamomeum* var. *fokiense* Tagawa) およびワラビ (*Pteridium aquilinum* var. *latiusculum* Und.) 中の糖類

北教大 ○中村 秀子

北大農化 渡部 賢二 水谷 純也

目的：前報において, タラの芽およびグリーンアスパラガスの呈味成分として, 中, 酸性アミノ酸についてその呈味性を報告した。さらに食品中に含まれる呈味成分としては, 糖類も重要な役割をはたしていると考えられるので, 糖類について検討を行なったが, 今回は山菜として親しまれているヤマドリゼンマイおよびワラビ中の糖類について報告する。

方法：試料(100g)から常法通り抽出し, イオン交換樹脂 Dowex 50 W-X 2 (H), Dowex 44(OH) により糖

類を分離した。それらは、TLC (アビセル SF, 二重展開法) による定性を行ない, さらに Vilkas らの方法をもとに糖類の TFA (trifluoroacetyl) 誘導体による GLC を行ない定量を試みた。

結果: 糖類の TFA 誘導体は 1.5% Silicone DC QF-1 のカラムで良好な分離がえられ, その定量性が確認された。TLC, GLC の結果, ヤマドリゼンマイおよびワラビにおいては, glucose が糖類の大部分を占めていることが明らかになった。

### 8. 緑豆のアミノ酸組成 (III), 塩基性区分の検索

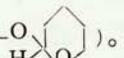
北大農化 ○葛西 隆則 坂村 貞雄

(I), (II) 報で緑豆抽出液の酸性区分より N-Carboxymethyl- $\beta$ -alanine, および 3 種の  $\gamma$ -Glutamyl peptide の単離同定について報告した。今回は同抽出液の塩基性区分より 3 種の化合物 (BU-1, 2, 3) を単離したので報告する。BU-1 はニンヒドリン, フェノール試薬ともに陽性で塩酸塩として結晶化した。BU-1  $\cdot$  HCl 再結時 (EtOH/Et<sub>2</sub>O) 生じたニンヒドリン陰性の EtOH 不溶物を BU-2 とした。BU-3 はニンヒドリン陽性で塩酸塩として結晶化させた。元素分析, 各種スペクトル, さらに標品との比較により, BU-1 は Tyramine, BU-2 は Adenine, BU-3 は Ethanolamine と同定された。

### 9. dl-Phyllostine の選択的合成

北大農化 ○小田 研悟 市原 耿民  
坂村 貞雄

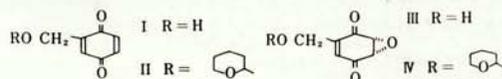
1) 目的: われわれは先に dl-phyllostine の合成を行ない報告 [Agr. Biol. Chem., 35, 445 (1971)] したが, 今回, 高収率で選択的に dl-phyllostine を合成できたので報告する。

2) 方法および結果: 2-Hydroxymethyl-1, 4-benzoquinone (I) を無水エーテル中, dihydropyran, *p*-TsOH で処理し, 定量的に (II) を得た。m. p. 69.4-71.1°C, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, IR, 3050 cm<sup>-1</sup> (二重結合) 1650 (C=O), 800 および 815 (3 置換二重結合), NMR ( $\tau$  値), 8.35 (br. s., 6 H, -CH<sub>2</sub>-), 6.70~6.20 (m., 2 H, , 5.35 (t., 1 H, ).

(II) を sodium perborate により epoxy 化を行ない (IV) を得た。m. p. 106.9-111.8°C, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, M<sup>+</sup> 238, IR, 1685 (C=O) NMR ( $\tau$  値) 6.20 (s., 2 H, ) (収率約 40%)

(IV) の EtOH 溶液に *p*-TsOH を加えて pyranil 基をはずし, 天然 phyllostine で同一 R<sub>r</sub> 値 (TLC) の部

分をシリカゲル, カラムクロマトにより集め CHCl<sub>3</sub> から結晶化して淡黄色結晶を得た (収率約 80%)。この結晶は先に報告した方法により合成した dl-phyllostine の混融試験 (m. p. 48-48.5°C) において融点降下が見られず, IR も同一であったので (III) と同定した。(I) からの収率は約 32% で, 先に報告した方法による約 14% よりはるかに収率がよかった。



### 10. dl-O, O'-ジメチルフキ酸ジメチルエステルの合成

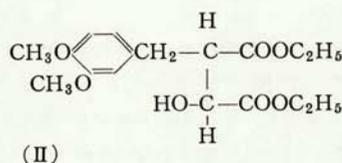
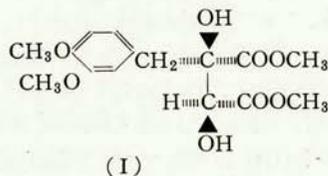
北大農化 ○吉原 照彦 市原 耿民  
坂村 貞雄

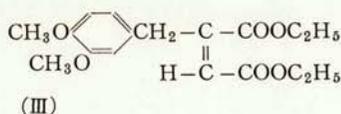
(目的)

われわれはすでにフキ酸の相対配置はエリスロ型であることをあきらかにし, そのスレオ型化合物の合成を報告している。またその後の研究において O, O'-ジメチルフキ酸ジメチルエステルの絶対配置を Iのごとく決定している。今回は以下のような方法で I の dl 体 (エリスロ型) の合成を行なったので報告する。

(方法と結果)

コーヒー酸を出発物質として 5 段階の過程を経て II を得た。II をピリジン中 POCl<sub>3</sub> とともに 104~106°C で 30 分間加熱すると脱水を起し, シス型である III [NMR,  $\delta$  5.59 (=CH); I R<sub>v</sub> <sup>CCl<sub>4</sub></sup> 1732 cm<sup>-1</sup> (O-C=O)] とトランス型の化合物 [NMR,  $\delta$  6.87 (=CH); I R<sub>v</sub> <sup>CCl<sub>4</sub></sup> 1726 cm<sup>-1</sup> (O-C=O)] を生成する。III をピリジン-エーテル中 OsO<sub>4</sub> でシス酸化し, ジアゾメタンでメチル化して I の dl 化合物を得た。m. p. 140.5~141.0°C。C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>。このものの IR, NMR, MS による機器分析の結果はともに天然より得られたフキ酸誘導体 (I) に完全に一致した。

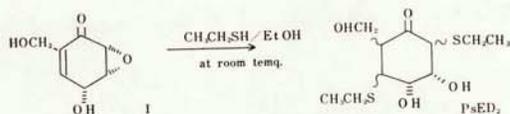




### 11. Phyllosinol (I) と Ethylmercaptan との反応について

北大農化 ○鍋田 憲助 市原 耿民  
坂村 貞雄

われわれは、先に phyllosinol (I) の生理活性が cysteine および glutathione の存在下で阻害されることを認め、とくに cysteine と I との反応の若干の知見を報告した。今回 I と上記 SH-化合物との反応を明らかにするために、モデル化合物として ethylmercaptan の大過剰の存在で、ethanol 中、室温で I との反応を行なった。その結果、m. p. 100°~101°C の無色板状結晶 (PsED<sub>2</sub>) を得た。元素分析、UV、NMR、IR および MASS などの器機分析、およびイソプロピリデン誘導体への誘導により、この化合物の構造を、3,6-ethylmercapto-4,5 hydroxy, 2 hydroxymethyl cyclohexanone と決定した。なお NMR、化学反応論的考察と合わせて、PsED<sub>2</sub> の立体配置を推定した。以上の結果より、I は、SH 基と、エポキシ基および α, β-不飽和ケトン構造の所で反応することを確認した。なお PsED<sub>2</sub> の赤クロープを用いた植物毒活性試験の結果、活性の減少を認めた。このことは cysteine および glutathione による phyllosinol 活性阻害機構の一つの可能性を示すものとみられる。



### 12. 北海道内醬油諸味酵母に関する研究 (14)

#### *Torulopsis versatilis* および *T. etchellsii* のフラクトース同化性

北大農化 佐々木西二 ○吉田 忠  
北海道内醬油諸味から分離した好塩性の酵母で *T. versatilis* および *T. etchellsii* としたものには、グルコースを醗酵、同化するがフラクトースを醗酵も同化も

しない特性をもつものがあり、これが変異によるものか、本質的なものかは分類学上はなはだ興味ある点なので、オランダの C. B. S. から両種の標準株を得、フラクトース同化性であることを確かめた後、UV 照射による変異の有無を検討した。その結果、両株とも 1~3% 程度の高率でフラクトース非同化性株を生ずることがわかった。また、この割合は、両標準株を高濃度食塩培地で馴養したのち照射処理をした場合にさらに高まり、この種酵母のフラクトース同化能は変異によって失なわれやすく、食塩がこの変異を助長するように思われる。

*T. versatilis* のサツカロース同化能についても同様の傾向が認められ、この酵母の同糖分解能が不安定で、食塩存在下では失なわれやすくなるものと考えられる。

### 13. ナウマン象の化石から採取された「油状物」の化学的組成について

帯畜大農化 ○藤野 安彦 根岸 孝  
近藤 泰男 近堂 祐弘  
近藤 鍊三

目的：1969~70年に、北海道広尾郡忠類村の太平洋岸近くの洪積層から、ナウマン象の化石が発掘された。その際、化石の牙と肋骨から、赤茶色の「油状物」が採取され、関係者の注目をひいた。われわれは、この「油状物」の化学的組成を明らかにしようとした。

方法：食品の一般分析法に準じ、「油状物」を水分、無機質（灰分）および有機質に分けて分析した。とくに脂質については、ケイ酸薄層クロマトグラフィーにより内容を検討した。一般分析には牙の「油状物」を用い、脂質の分析は、主として肋骨の「油状物」について行なった。

結果：「油状物」の大部分は水分 (91.2%) で、残りの小部分を無機質 (6.5%) と有機質 (2.3%) が占めた。有機質のうちの脂質は、全体の 0.1% 程度にすぎなかった。脂質としては、炭化水素 (?), ステロール類, ワックス, 高級アルコールその他が検出された。ステロール類にはスチグマステロール (?) も認められ、この「油状物」中に、植物成分の混在することが推察された。脂質の量がいちじるしく少ないことから、この「油状物」は、文字通り「油状」のものであって、「油」とは称しがたい。

## 北海道農芸化学協会特別会員御芳名

(A, B, C順)

旭油脂株式会社	日本理化学器械株式会社
福山醸造株式会社	日本新薬株式会社札幌工場
古谷製菓株式会社	日本甜菜製糖株式会社技術部
合同酒精株式会社	ニッカウキスキー株式会社
北海道朝日麦酒株式会社	サッポロビール株式会社札幌工場
北海道日産株式会社	札幌酒精工業株式会社
北海道糖業株式会社	宝酒造株式会社
北海道和光純薬株式会社	高砂香料株式会社
北海三共株式会社	東洋科学産業株式会社札幌出張所
北海製缶株式会社缶詰研究所	雪印乳業株式会社
関東化学販売株式会社	雪印アソデス食品株式会社
日本化学飼料株式会社	