

日本農芸化学会北海道支部 北海道農芸化学協会

シンポジウム及び合同学術講演会

講演要旨

シンポジウム：

昭和50年12月12日（金）午後1時より

於 北海道大学農学部4階大講堂

研究発表会：

昭和50年12月13日（土）午前9時より

於 北海道大学農学部化学第2講義室

日本農芸化学会北海道支部並びに北海道農芸化学協会総会：

昭和50年12月13日（土）午後1時より

於 北海道大学農学部化学第2講義室

特別講演：

Lipids in higher plant and microorganism

オタワ大学教授 M. Kates 博士

作物の生長と呼吸

北海道大学農学部教授 田中 明 博士

昭和50年12月13日（土）午後2時より

於 北海道大学農学部化学第2講義室

懇親会：

昭和50年12月13日（土）午後6時より

於 石狩会館（北4条西5丁目）

会費 2,000円（学生1,000円）

一般講演

講演時間 13分 討論 2分
○印は講演者

1. 寒冷地における廃水処理の微生物学的研究（第4報） *Trichosporon cutaneum* 添加活性汚泥による澱粉廃水処理（その2）

北大応農 ○吉田 忠, 高橋靖寛, 高尾彰一

目的：これまでの研究により、低温における澱粉廃水処理には、酵母 *Trichosporon cutanenm* を中心として育成した人工活性汚泥が甚だ有効であることを認め、また、この酵母を低温で澱粉廃水に馴養した上、馴養前の活性汚泥に添加することによって、14°Cの低温でも充分な処理能を示すことを明らかにした。今回は、さらに低温における処理能力を検討するため、10°Cでの添加効果を試験した。

方法：低温下で澱粉廃水に馴養の活性汚泥から分離した *T. cutaneum* を用い、室温および10°Cの低温で振盪培養後、これらの菌体を下水処理場の活性汚泥に添加し、その澱粉廃水処理能を COD の低下率によって測定した。

結果：予め室温で馴養した *T. cutaneum* を添加した活性汚泥でも、10°Cの低温で、かなりの処理能を示したが、低温で馴養した酵母を加えた場合には、無添加のものにくらべて著しく高い処理能を示し、10°Cにおいても、このような添加法が有効であることが明らかとなつた。また、活性汚泥に澱粉廃水を与えて1日間通気培養した後に、馴養酵母を添加する方法をとれば、添加効果がさらに高まることがわかった。

2. 寒冷地における廃水処理の微生物学的研究（第5報） 低温下の蛋白系廃水処理に対する活性汚泥の育成と窒素化合物の消長について

北大応農 高尾彰一, 佐々木博, ○森田壯平
秋田谷宣之

水産加工場等から排出される蛋白系の廃水を、合理的かつ経済的に処理するための一つとして、活性汚泥法がある。著者らは、積雪寒冷期でも充分処理能力を有する活性汚泥の育成を試み、次の結果を得た。

1. モデル廃水を曝気し続けるだけで育成した活性汚泥および下水処理場から採取した活性汚泥を、各々室温で長期間馴養し、COD および BOD 除去能の高い活性汚泥を得た。馴養初期には、処理水中に高濃度の $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ が生成し pH はアルカリ側に傾いたが、次第に $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ と高濃度の $\text{NO}_2^- \text{-N}$ を生成するようになり、さらに長期の馴養で、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ と高濃度の $\text{NO}_3^- \text{-N}$ を生成する硝化型の活性汚泥となった。

2. 処理水の pH は、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ と $\text{NO}_3^- \text{-N}$

の生成量によって変動した。また、負荷を高めると、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ の生成量が著しく増加し、処理水の pH が上昇、汚泥の沈降性が悪化した。

3. 室温で育成した活性汚泥を、低温（約 8°C）に移して馴養を続けたところ、初期には、有機態窒素、COD、BOD などの除去能が低下し、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 生成能も大幅に減退した。しかし、COD と BOD の除去能は約 2 週間、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ の生成能は約 1 カ月で、室温のものに匹敵する値を示した。

3. α -Amino acid amides の赤外線吸収及びマススペクトル

北大農化 ○葛西隆則, 古川勝久, 小坂達郎
坂村貞雄

目的：我々はラジノクロバーチ種子から、L-tyrosine amide を塩酸塩として単離し、本年度大会で報告した。この化合物は IR (KBr) で CO 伸縮振動 (amide I) が 1705cm^{-1} と非常に高波数側にあり、また、MS で M^++1 を与えるが M^+ は認められない、という特徴を示した。この 2 つの特徴が tyrosine amide に特有のものであるのか、或は α -amino acid amides に一般的に認められるものであるのかを確かめるため本実験を行なった。

方法及び結果： α -amino acid amides は全て塩酸塩として IR (KBr), MS を測定した。実験した範囲内ではそれらの amide I 吸収は $1670\sim1680\text{cm}^{-1}$ に現れ、 α -位の $-\text{NH}_3^+$ 基の影響を考えれば正常な値であった。しかし MS では tyrosine amide の場合と同様 M^++1 を与え、 M^+ を与えなかった。

Tyrosine amide の CO 伸縮振動だけが特に高波数側に現れる原因についても考察する。

4. タネバエ *Hylemya platura* (MEIGEN) の産卵規制物質について〔予報〕

北大農化 ○田原哲士, 水谷純也

タネバエ *Hylemya platura* (MEIGEN) は、ヨーロッパ、アジア、北アメリカなどに分布し、seedcorn maggot と呼ばれ、種々の作物の播種後の種子や幼植物を、幼虫が食害する土壤害虫である。北海道では、豆類の被害が著しい。

農業用薬剤の多用による生態系のバランスの破壊、害虫の薬剤抵抗性獲得の問題等、薬剤を自然環境へ散逸させることに起因する二次的な害作用を軽減する方法を見出す一環として、我々はタネバエの生態行動を利用した防除の可能性をさぐる目的で、圃場での誘殺実験を行なってきた。

実験：圃場に於ける誘引物質と殺虫剤の混用トラップによる誘殺実験と、昆虫飼育室内でのタネバエの産卵数測定を行なった。

結果：1)既に知られていたように、魚粕によりタネバエの雌が強く誘引された。2)魚粕を添加した土壤への産卵数は低かった。3)魚粕とエンドウの組合せにより、エンドウのみの場合より産卵数は低下する傾向が見出された。4)魚粕中の産卵を抑制する成分は、エーテル抽出された。5)オレイン酸、リノール酸、リノレン酸及びそれらのメチルエステル混合物がタネバエの産卵を強く抑制した。

5. L-5-アルキルチオメチルヒダントイン・スルホキシドの調製及びその諸性質について

北大農化 ○三浦友三、野村洋一、田原哲士
水谷純也

我々は L-5-アルキルチオメチルヒダントインの水中または緩衝液中での、 γ 線照射による大腸菌の致死に及ぼす効果について、すでに報告したが、今回これらの化合物を調製し、液体培地に添加して微生物の増殖に及ぼす影響について検討したところ、顕著な抑制効果が見出された。

L-シスチンから調製した S-アルキル-L-システィンにシアノ酸カリウムを作用させてヒダントイン誘導体とし、30%過酸化水素水を作用させて L-5-アルキルチオメチルヒダントインスルホキシドを調製した。この化合物は L-シスチンのヒダントイン誘導体に液体アノモニア中、金属ナトリウムと臭化アルキルを作用させた後、スルホキシドにても調製できるが、この方法ではラセミ化がおこり収率も低かった。このようにして調製した化合物のうちで、L-S-プロピルチオメチルヒダントイン(±)スルホキシドは分別結晶により、(+)スルホキシドと(-)スルホキシドに分け、合成液体培地に無菌濾過して添加し、大腸菌の増殖に対する影響を調べた。(+)スルホキシドは約 1 ppm で顕著な抑制効果がみられ、ブイヨンでは 5 ppm で約 50% の増殖が認められたが、(-)スルホキシドはそれよりも活性が弱かった。

6. 微生物による非糖質炭素源の利用に関する研究（第 1 報）*Paecilomyces* 属かびによるリンゴ酸発酵

北大応農 ○桑原秀明、谷田昌稔、高尾彰一

目的：近年、微生物による非糖質炭素源の利用が盛んに研究されているが、かびによる有用代謝産物については極めて報告が少ない。そこで演者らは、多数のかびを対象に、種々の非糖質炭素源からの有機酸生成能の検索を行ない、まず酢酸から多量の L-リンゴ酸を生成する菌株を見出したので、その発酵条件を試験するとともに、他の炭素源からのリンゴ酸生成についても検討した。

方法：酢酸カルシウム 4.4% を含む液体培地に、30属、230 株のかびを接種し、28°C、7 日間振盪培養した後、ペーパークロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーで生成有機酸を検索した。顕著なスポットが得られた菌株については、Bulen らの方法でシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない、さらにエーテル抽出によって得た有機酸の結晶につき、融点および旋光度を測定した。なお培養液中のリンゴ酸量は Goodban らの比色法で測定した。

結果：供試菌株中、*Paecilomyces varioti* 3 株が酢酸から多量の L-リンゴ酸を生成し、特にその 1 菌株は培養 5~7 日で約 40~50% もの高い収率に達した。またこれらのかびは、エタノール、プロピオン酸からのリンゴ酸生成能も著しく、グリセロールからも相当量生成することを認めた。

7. 発芽初期甜菜の結合型サッカラーゼを不溶化する物質の存在について

帯畜大農化 ○増田宏志、菅原四郎

我々は発芽初期甜菜の細胞壁より溶離した結合型サッカラーゼはグロブリン様蛋白で塩濃度の変化により不溶化、可溶化が可逆的に起ること、また不溶化に影響を与える未確認物質 (F-1 物質) の存在について報告した。今回はこの酵素の溶解性が酵素濃度に依存すること、更に F-1 物質以外にも同様の作用を有する物質の存在が確認されたので報告する。

発芽初期の甜菜細胞壁から食塩で溶離した結合型サッカラーゼを水に対して透析し、生じた不溶性区分を食塩で再溶解し Sepharose 6B でゲルロ過すると V_o に F-1 物質が、次で活性区分が溶出してくる。この活性区分を稀釀度を変えて透析すると、酵素の不溶化は稀釀度に依存するという結果を得た。初めに得られた活性区分を透析し、遠心分離すると活性は上清区分に見いだされ、酵素は可溶性の状態を維持しているが、この可溶性区分を再度水に対して透析すると新に不溶性物質が生じ、この区分に酵素活性が見られる。この事実から初めの活性区分にこの酵素の不溶化、可溶化に影響を与える物質が共存していたことを予想し、活性区分の一部を 10 分間加熱処理したものを遠心分離により上清区分と沈澱区分に分け、各々と酵素溶液とを混合し、水に対して透析した。その結果上清区分を加えた場合では酵素は不溶化し、一方沈澱区分については可溶化の状態を維持していることが分った。

8. 糸状菌産生の α -アミノイソ酪酸分解酵素

北大農化 ○日浦 隆、本間 守、下村得治

目的：*Pseudomonas* 属細菌産生の本酵素の諸性質は既に報告されている。演者らは、 α -アミノイソ酪酸 (AIB) 適応菌として、培養条件の検討から *Penicillium*

oxalicum を選び、この菌の生産する本酵素を部分精製し、その諸性質を比較検討したので報告する。

方法：窒素源として AIB 含有 CZAPEK 液培地に静置、振盪培養して得られた菌体から海砂磨碎して得た無細胞抽出液を粗酵素液とした。本酵素は、硫安分画、ゲル濾過、Aminohexylagarose chromatography により部分精製した。アセトン、ビルビン酸の定量はサリチルアルデヒド法により各々 500 m μ , 450 m μ の吸光度から求めた。アミノ基質の分解は検圧法により CO₂ 生成量を測定した。分子量は Hedrick-Smith 法により推定した。

結果：*Penicillium* 属一般に広く見られる本酵素のケト酸基質としては、AIB をアミノ基質とした時、Pyruvate が α -ketobutyrate より活性が高く、アミノ基質としては Pyruvate をケト酸基質とした時、L- α -aminobutyrate に特異的であった。脱炭酸量によるアミノ基質としては DL-2-methyl serine に対する活性が最も高く、*Pseudomonas* 属產生の本酵素とは特異性が異なっていた。本酵素の最適 pH は 8 付近で、holo 型では pH 6 以上で安定であった。分子量は約 18 万と推定した。

9. エンドウ中のアシルエタノールアミン含有リン脂質

帯畜大農化 ○宮沢陽夫、根岸 孝、藤野安彦

目的：植物種子にはアシルエタノールアミン含有リン脂質が存在するといわれる。今回エンドウからこの系列のリン脂質を単離して、その構造と分子内脂肪酸分布および分子種を明らかにしようとした。

方法：脂質の構造を化学分析、TLC, IR および GC-MS で解析した。分子内脂肪酸は、脂質のアルカリ水解物から O 位と N 位の分布を、またアセトリシス産物のパンクレアチン処理で 1-C と 2-C の分布をそれぞれ求めた。分子種は、アセトリシスで得たアセチルジグリセリドを AgNO₃-TLC で分画した後、GC-MS で解析した。

結果：エンドウ種子からアシルホスファチジルエタノールアミン (A) とアシルリゾホスファチジルエタノールアミン (L) を単離し確認した。両者の主要構成脂肪酸は C_{18:1}, C_{18:2} および C_{16:0} であった。A の 1-C には飽和酸が、2-C には不飽和酸が多く分布し、代表的分子種は C_{16:0}-C_{18:2} と C_{18:0}-C_{18:1} であった。L のアシル異性体の間では、構成脂肪酸に大きな差はなかった。A と L の N 位に分布する脂肪酸は互いによく似ていって、C_{18:1}, C_{16:0} および C_{18:2} がほぼ等量含まれていた。

10. 米糠に含まれるスフィンゴ脂質について

帯畜大農化 ○大西正男、伊藤精亮、藤野安彦

目的：先にわれわれは、玄米全粒中にセラミドとセラ

ミドモノヘキソシドが存在することを報告した。今回は、米糠から数種のスフィンゴ脂質を分離して、その化学的構成を明らかにしようとした。

方法：北海道産の玄米から糠部分を分離し、酵素を失活させた後クロロホルム-メタノールおよびブタノール-水で抽出して、全脂質を得た。ついで全脂質から、ケイ酸カラムクロマトグラフィーと弱アルカリ水解によってスフィンゴ脂質を分離精製した。その純度を赤外線吸収スペクトルとマススペクトルで確認した後、アルカリまたは酸で加水分解し、構成分である長鎖塩基、脂肪酸および糖の組成ならびに主要なスフィンゴ脂質の分子種を、主としてガスクロマトグラフィー-マススペクトロメーターで分析した。

結果：米糠のスフィンゴ脂質としてセラミド、セラミドモノヘキソシド、セラミドジヘキソシドおよびセラミドトリヘキソシドを認めた。主な構成長鎖塩基は、セラミドではオキシスフィンガニン、セラミドモノヘキソシドではスフィンガジエニンとオキシスフィンゲニンであった。構成脂肪酸は両者ともオキシ酸が多かった。セラミドモノヘキソシドの構成糖は、グルコースが大部分であった。

11. 2, 3 の食品の澱粉中に含まれる微量脂質について

帯広大谷短大 ○間野康男

帯畜大農化 和田好充、藤野安彦

目的：一般に澱粉粒中には、微量の脂質が含有されている。今回、米、パレイショおよびソバの各澱粉中に含まれる脂質の種類と脂肪酸組成を調べ、比較考察したので報告する。

方法：各試料から音波処理法によって澱粉を分離精製した。次に澱粉をブタノール-水とクロロホルム-メタノールで抽出して全脂質を得た。これをケイ酸カラムクロマトグラフィーに供し、米とパレイショの澱粉は中性脂質と極性脂質に、またソバの澱粉では中性脂質、糖脂質およびリン脂質に分画した。各脂質の脂肪酸組成は、メチルエステルのガスクロマトグラフィーによって分析した。

結果：米とパレイショの澱粉の中性脂質と極性脂質の割合は約 60:40、またソバの澱粉の中性脂質、糖脂質およびリン脂質の割合は、約 80:10:10 であった。主な脂質クラスは、米澱粉では遊離脂肪酸、トリグリセリド、リゾレシチンなど、パレイショ澱粉では遊離脂肪酸、ステリルグリコシドなど、またソバ澱粉では遊離脂肪酸、ステロールエステルなどであった。全脂質の構成脂肪酸は、米とソバの澱粉ではパルミチン酸、オレイン酸およびリノール酸が、またパレイショ澱粉ではパルミチン酸が、それぞれ主要なものであった。

12. ウシミオグロビンの結晶化とその理化学的性質について

帯畜大畜産物保藏 ○石下真人, 泉本勝利
三浦弘之

目的: ミオグロビン (Mb) 分子の構造は、多くの動物種について、比較生化学的側面から研究がなされているウシ Mb についても若干の報告があるが、研究者により結果は異なり、その結果に疑問が残されている。本研究では、純度の高いウシ Mb を結晶化により得て、それら疑問に対する検討を行なった。

方法: 得られた結晶ウシ Mb の純度をゲルろ過、PGE, SDS-電気泳動により検定し、さらに等電点カラム電気泳動により等電点を明らかにした。アミノ酸組成はアミノ酸自動分析機により、N 末端および C 末端アミノ酸はそれぞれ DNP 法、ヒドロジン法によって決定した。

結果: ゲルろ過、SDS-電気泳動では、1 本のバンドが見られ、分子量的には单一であった。PGE, 等電点カラム電気泳動では、他の種の結晶 Mb と同じく 3 本のバンドが認められ、その等電点の pH は 7.17, 7.04, 6.98 であった。アミノ酸組成において、他の報告とはグルタミン酸、プロリン、グリシン、アラニン、バリン、メチオニン、ロイシン、トリプトファンに違いが見られ、特にプロリンの相違は、Mb の高次構造を考える上で非常に重要である。また N 末端、C 末端アミノ酸は共にグ

リシンであり、他の報告例と一致した。

13. ヒメマス筋肉の phosphorylase b の研究

北大水産 ○柴田 猛, 伊藤文能

Phosphorylase (EC 2, 4, 1, 1) は解糖系の最初の位置にあり、解糖系の調節に影響を与える。著者らは魚肉の死後変化において、グリコーゲン分解が完全に解糖作用によらないことから、phosphorylase の調節能の変化を推定した。この酵素の調節能の研究のために、精製された phosphorylase b と protein-glycogen particles に存在する b 型酵素の性質を比較するために、まず b 型酵素の精製を試みた。ここで精製法と二三の触媒的性質を報告する。

凍結ヒメマス筋肉を部分解凍し、水抽出、硫安 50% 鮎和区分を集め、2 mM トリス緩衝液 (pH 7.5) で平衡化した DEAE セルローズカラムを通す。2~40 mM トリス緩衝液 (pH 7.5) の直線勾配によって活性区分を集め、硫安沈澱後、マンニット-Mg⁺⁺-AMP 溶液にとかし、硫安の添加によって結晶化する。この精製酵素は比活性度が 23 unit/mg、デスク、SDS 電気泳動、活性染色と超遠心で单一となった。触媒的性質は、至適 pH 6.1、至適温度 30 °C、熱安定性 T_{1/2} 45 °C、pH 安定性は 6~7 間にあり、glycogen, GIP の Km は 0.05% と 12.8 mM である。AMP に対して著しい効果を示し、低い濃度で S 字型の曲線で、濃度が高くなると双曲線型となる。これらの性質、数値はウサギの場合と類似する。

食品の脂質に関するシンポジウム

I 食品の状態と脂質

I-1 米でんぶんの結合脂質

帯畜大農化 伊藤精亮

一般に各種のでんぶん粒子中には、少量の脂質が含まれている。はじめこの脂質は、“fat by hydrolysis (内部油分)”と呼ばれたが、現在は結合脂質と称されることが多い。米でんぶんはうるち米でんぶんともち米でんぶんに大別される。これまでの米でんぶん脂質の研究は、主としてうるち米について行なわれており、もち米についての研究はきわめて少ない。本研究では、両でんぶんに含まれる結合脂質の含量、リビド組成、脂肪酸組成、分子種、構造等を比較検討し、米でんぶんの理化学的性状との関係を追求しようとする。

1. 脂質の含量と組成

米でんぶんの脂質の含量は、うるち米 1.30%, もち米 0.92% で、中性脂質と極性脂質の割合は、前者が 56:44、後者は 77:23 であった。全脂質中の各脂質クラスの組

成を Table に示す。うるち米、もち米ともに主要な脂質クラスは、遊離脂肪酸とトリグリセリドで、さらにうるち米はもち米に比較してリゾレシチンに富むのが特徴的であった。

2. 構成脂肪酸の組成

全脂質の構成脂肪酸は、うるち米、もち米ともにパルミチン酸、リノール酸、オレイン酸の順に多く、これは量的に一番多い遊離脂肪酸の組成を反映していた。また、両者ともに飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の含量がほぼ等しかった。

3. トリグリセリドの分子内脂肪酸分布

トリグリセリドはうるち米、もち米とともにリノール酸、オレイン酸、パルミチン酸の順に多く、またいすれも 2-C は不飽和脂肪酸によって占められていた。うるち米では、1-C と 3-C の脂肪酸組成は類似しており概して 1-C と 3-C が対称的であったが、もち米では 1-C と 3-C が非対称的であった。

4. トリグリセリドの分子種

Table. Composition of rice starch lipids (%)

	Uruchi	Mochi
Sterolester	4.0	6.1
Triglyceride	18.1(2)	17.7(2)
Free fatty acid	21.3(1)	28.5(1)
1, 3-Diglyceride	4.4	7.0(3)
Sterol	4.2	6.9
1, 2-Diglyceride (?)	2.8	6.3
Monoglyceride	3.1	4.8
Acylsterylglycoside	4.8	1.8
Monoglycosyldiglyceride	0.3	0.4
Sterylglycoside	3.0	1.4
Ceramide monohexoside	1.5	0.4
Monoglycosylmonoglyceride (?)	1.4	0.6
Digalactosyldiglyceride	0.8	0.3
Phosphatidic acid (?)	2.2	1.0
Phosphatidyl ethanolamine	4.8	2.5
Phosphatidyl choline	5.7	3.6
Lysophosphatidyl ethanolamine	3.2	1.8
Phosphatidyl inositol	3.2	6.3
Lysophosphatidyl choline	11.2(3)	2.7

うるち米トリグリセリドの主要な分子種は、16:0-18:2-18:1, 18:1-18:2-18:1, 16:0-18:1-18:1で、もち米のそれは16:0-18:2-18:1, 16:0-18:2-18:2, 18:1-18:2-18:1であった。うるち米ともち米では、トリグリセリドの主要な分子種にはあまり大きな差異は認められなかった。

5. リゾレシチンの異性体

うるち米のリゾレシチンでは、 α 型と β 型がほぼ等量ずつ含まれ、一方もち米では α 型が β 型よりも多かった。構成脂肪酸は、うるち米では α 型と β 型でいずれもパルミチン酸が多く、一方もち米では α 型はパルミチン酸が、 β 型はオレイン酸とリノール酸が多かった。

6. 考 察

うるち米でんぶんともち米でんぶんの脂質的な相違は、主として脂質の含量と脂質クラスの組成にあると思われた。とくに、遊離脂肪酸がもちに多くてうるちにやや少なく、リゾレシチンがうるちに多くてもちに少なかったことは、アミロースおよびアミロベクチンの脂質との結合能に関連して、こんご検討すべき点であると思われる。

I-2 食品油脂とタンパク質との相関

京大食研 松下雪郎

食品中の油脂とタンパク質との複合体形成は、食品の味やテクスチャーなどと深い関係があるので、食品の加工と調理における注目すべき現象である。また食品が古くなつて油が酸化すると、タンパク質と反応して品質が低下し、栄養上の損失をもたらす。食品における油

脂とタンパク質との相関には、この二つの面からの理解が必要である。

1. 脂質とタンパク質との会合

会合する分子が近接するときは、ファンデルワールス力による結合が重要である。タンパク質においては、アミノ酸残基のうち半数近くが非極性で、それらは水相を離れて互に接触して集まりやすい。タンパク質分子においては、極性の側鎖は外側に突き出る傾向があり、非極性のものは内側に埋まる傾向がある。血しょうタンパク質の場合、分子内にすべての非極性基をたたみ込むことができず、水中において非極性側鎖は分子の表面に集団をなして数個の疎水性部位を形成しているという。脂質分子の非極性基も水中では集団となり、ミセルを形成しようとする。そこで水の存在下タンパク質がミセルに接近すれば、タンパク質中の非極性基は脂質と合しようとする。この疎水力による非極性基間の結合が脂質とタンパク質との結合の主役を演ずるものと見なされる。血しょうアルブミンが遊離脂肪酸、モノグリセリド、レシチンなどと結合することはよく知られている。脂質-タンパク質複合体が凍結乾燥や凍結融解などで不安定になること、タンパク質の尿素変性は低温で起こりやすいことなどは疎水結合の存在を示す事例である。

2. 食品における脂質とタンパク質

食品に脂質-タンパク質複合体の含まれる例は多い。パン製造では、脂質とタンパク質との結合がドウの強さに影響する。脂質はグルテン中のグルテニンと複合体を形成する。脱脂小麦粉を使うとドウの性質は違ってくる。肉の熟成では、リボタンパク質膜がこわれて種々の生化

学的経過を経て硬直の解除がおこる。魚は特に冷凍や凍結乾燥に弱いが、これは遊離脂肪酸とタンパク質との不溶性の複合体を形成することによる変性に基づくといわれる。加工食品では乳化状の食品あるいは泡立ちを利用したものもあるが、これらは脂質-タンパク質複合体の有効利用によるものである。ミルクの乳化状態は脂肪球膜により安定化されているが、バター、アイスクリーム、ホモミルクなどの製造においては、脂質-タパンク質複合体の性質が利用される。なお伝統食品のゆばは脂質-タンパク質複合体となる。

3. 過酸化油脂とタンパク質

脂質-タンパク質系中で脂質の酸化が起こると、タンパク質と反応することになる。その結果、タンパク質の着色、不溶化などがおこる。不飽和脂肪酸の酸化はラジカル反応で、まずヒドロペルオキシドが生ずる。ヒドロペルオキシドは容易に分解してアルデヒドを主成分とする二次生成物を生ずる。この両者ともタンパク質との反応性に富み、前者はタンパク質にラジカルを生ぜしめて重合させ、後者はシップ塩基の形成によりリジンのアミノ基に結合する。その結果は、酵素の失活、タンパク質の不溶化、着色などの現象が起きることになる。乾燥食品においてはラジカルによるペプチド鎖の開裂も起こる。

以上の脂質とタンパク質の反応において、特に注目すべきことは不飽和脂肪酸の行動である。不飽和脂肪酸は細胞膜をはじめ生理的に重要な場所に含まれ、食品においても疎水性分子基と親水性分子基との間に位置して調和共存させる。一方酸化した不飽和脂肪酸はタンパク質に作用してタンパク分解酵素の働きにくい形をとる。加工食品においてはしばしばみられる現象であるから、必須脂肪酸、必須アミノ酸の観点からも注目を要する。

I-3 食品の褐変とリン脂質

東北大食糧化学 金田尚志、富岡文枝
食品の非酵素的褐変反応には各種の褐変機構が知られているが、演者らは脂質酸化に起因する褐変およびリン脂質の加熱褐変について検討しているのでこれらについて報告し、話題提供としたい。

まず、脂質酸化による褐変としては干ぼしいわし、塩乾魚などに認められる褐変があり、これは俗に「油焼け」とよばれている。水産物は一般に $C_{20:5}$, $C_{22:6}$ のような高度不飽和酸を脂質中にふくむため酸化しやすく、とくに加工品の過酸化物価やカルボニル価は高くなりやすい。

油焼けの発現機構については従来多くの研究があり、含有脂質の酸化が関与していることは明らかであった。しかし、脂質の酸化のみでは褐変はおこらず、酸化脂質は含有色素の分解によりむしろ退色する。ところが、こ

の酸化物に魚肉中のアミノ化合物が作用すると褐変する。

油焼けに関与する脂質酸化物はカルボニル化合物であるため、本褐変反応は Maillard 反応同様、カルボニル化合物とアミノ化合物の反応といえる。しかし、褐変生成物の窒素量は少く、通常の Maillard 反応による褐変物とは異なる。

カルボニル化合物のうち 2-ヘキセナールのような不飽和アルデヒドは飽和アルデヒド以上に褐変を進行させる。また、アミノ化合物としては、魚肉中のトリメチルアミノオキサイドに細菌が作用して生成するトリメチルアミンや鮮度低下により生ずるアンモニアなどの揮発性塩基が主として関与する。

酸化脂質の主カルボニルであるアセトアルデヒドおよび 2-ヘキセナールを用い、アンモニアと反応させると、アセトアルデヒドの場合はアルドールとクロトンアルデヒドが、2-ヘキセナールからは 2-(1-butyl)-octa-2,4-dienal が分離同定された。これらはいずれもアルドール縮合により形成されると思われ、事実、褐変脂質中に種々のヒドロキンカルボニル化合物が検出された。これらの結果より、油焼けの初期反応として脂質酸化により生じたヒドロペルオキシドが分解し、アルデヒドを生じ、これが揮発性塩基の触媒作用によりアルドール縮合して初期褐変物を生ずると考えられた。

つぎにリン脂質の加熱褐変について述べると、本褐変は従来、脂質の酸化分解により生ずるアルデヒドとリン脂質のアミノ基間の反応とされていた。しかし、リン脂質の加熱による褐変はケファリンのみでなく、アミノ基を持たぬレシチン(PC) やホスファチジルイノシトールなどでも生じ、アミノ基のみが関与する褐変反応と考えるのは危険である。演者らは各リン脂質は独自の褐変物形成反応を行うと考え、まず、代表的なリン脂質である PC について褐変機構を究明した。その結果、PC を水の存在下、 180°C で加熱褐変させ、性状をみると、褐変物は PC の基本構造を有し、脂肪酸部分で重合褐変していた。また、発色団の部分構造中に窒素、リンを含まず、発色はもっぱらカルボニル基をふくむ共役系により生じていることから、褐変反応はアルドール縮合様の反応と考えられた。

褐変物の構造、PC 加熱中の UV スペクトル変化などに基づき、本褐変反応中間体の検索を行い、PC の脂肪酸部分に 9-oxo-10, 12-octadecadienoic acid、または 13-oxo-9, 11-octadecadienoic acid など共役ジエノンを有するものが重要であることを認めた。つぎに、PC 加熱褐変の主反応と考えられたアルドール縮合の触媒について検討したところ、PC 構造中のリン酸基とコリン基がもっぱら関与し、陰イオン触媒機構をとると推

定された。

以上の結果から、PC 加熱褐変物の生成機構は PC の加熱により、まず脂肪酸部分が熱酸化を受け、共役ジエノンなどの不飽和カルボニル基を形成し、これが PC 構造中のリン酸、コリン基の触媒作用を受け、アルドール縮合により重合し、褐変物を形成すると考えた。

II 畜水産食品と脂質

II-1 鶏卵の脂質成分

帯畜大農化 根岸 孝

鶏卵は卵殻、卵殻膜、卵白、卵黄、カラザなどから成るが、ここでは卵黄と卵白を研究対象とする。鶏卵の脂質研究において、卵黄は昔からよく対象とされてきたが、これらは実用的見地からのものが多く、系統的なものは比較的すくない。また、卵白についてはわずかな研究がなされているにすぎない。このシンポジウムでは、鶏卵の卵黄および卵白の脂質を系統的に分析し、両者の特徴と異同を比較考察することにしたい。

1. 脂質の収量

卵黄および卵白の総脂質の収量は、それぞれ 28.0% と 0.01% であった。中性脂質と極性脂質の割合は約 3:1 と 6:1 で、卵黄の方が圧倒的に脂質含量が高く、かつ極性脂質割合が多かった。

2. 脂質の組成

卵黄および卵白の中性脂質と極性脂質の薄層クロマトグラムを図 1 と 2 に示す。中性脂質は、卵黄の場合トリグリセリドとステロールエステルが多く、卵白ではワックス、遊離脂肪酸およびステロールが多かった。極性脂質は、卵黄の場合レシチンとケファリンが主なものであったが、卵白ではスフィンゴミエリンとセレブロシドが多かった。卵黄と卵白では中性脂質、極性脂質ともにその組成がかなり異なっていた。

3. 脂肪酸の組成

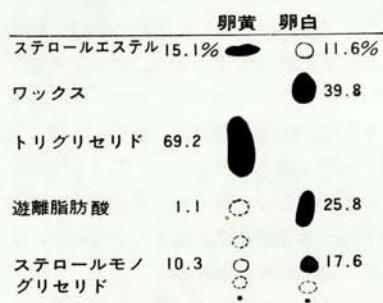


図 1 中性脂質の薄層クロマトグラム

展開剤：ヘキサン—エーテル—酢酸
(90:10:1)

発色剤：50% 硫酸

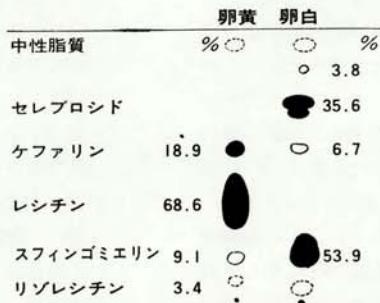


図 2 極性脂質の薄層クロマトグラム

展開剤：クロロホルム—メタノール
一水 (65:25:4)

発色剤：50% 硫酸

卵黄および卵白の総脂質を構成する脂肪酸のうち含量が高いものは、前者では 18:1, 16:0, 18:2, 18:0 の順で、後者では 16:0, 18:1, 18:2 の順であった。卵白では、僅かながら、21 h:0, 23 h:0 のようなオキシ酸が検出された。

4. 卵黄の主要脂質

トリグリセリド、レシチンおよびケファリンが主なものであった。トリグリセリドを構成する脂肪酸の主なものは 18:1, 16:0, 18:2 などで、総脂質のそれをよく反映していた。レシチンの主な脂肪酸は 16:0, 18:1, 18:2 など、ケファリンのそれは 18:0, 16:0, 18:1 などでいずれも飽和酸が多かった。

5. 卵白の主要脂質

主な脂質はワックス、遊離脂肪酸、スフィンゴミエリンおよびセレブロシドであった。ワックスの主な脂肪酸は 18:1, 16:0, 18:2 などで卵白の総脂質のそれとやや異なっていた。構成アルコールは 18:0 がもっと多く、ついで 22:0, 16:0 の順であった。遊離脂肪酸は 16:0 が大部分を占め、ついで 18:1, 18:2 の順であった。スフィンゴミエリンの脂肪酸の主なものは 16:0, 22:0 などで、主な塩基はスフィンゴシンであった。セレブロシドの脂肪酸は 16:0, 21 h:0, 23 h:0, 24:0 など、主構成塩基はデヒドロフィトスフィンゴシン、構成糖はグルコースがそれぞれ主なものであった。

6. 考 察

卵黄および卵白では、中性脂質と極性脂質を構成する脂質は著しく異なっていた。また脂肪酸組成も相違しているものが多かった。従って、すくなくとも卵白の脂質の生合成の素材と部位は卵黄のそれとは異なることが推定される。卵黄の脂質は保藏中に卵白へ移行することが知られているが、本実験の成績は、新鮮卵では脂質の移動が全く行なわれていないことを示す。今回得られた卵白脂質の結果は文献のそれと多少異なっているが、これは鶏の品種、飼料、鶏卵の保藏など条件の相違によるものと思われる。

II-2 乳のトコフェロール

東大農化 山内邦男

牛乳中のトコフェロール(T)はビタミン E としての生化学的役割および牛乳あるいは乳製品の酸化安定性との関連から重要である。演者の研究室では、牛乳および人乳のトコフェロールについて最近数年間研究を行なってきた。

まず、乳脂肪中の T の定量に

適合した方法を開発した。これは乳脂肪をけん化し、中性アルミナ処理およびフロリジルカラムクロマトグラフィーを行なって T を含む画分を集め、ついで薄層クロマトグラフィーにより T 類を分離し、分離した各 T のスポットを削り取ってエタノールで抽出し、バソフェナントロリン、 FeCl_3 およびりん酸を順次加えて発色し、比色定量するものである。

これまで牛乳中に存在する T は α -T のみといわれてきたが、 α -T の他に γ -T が常成分として存在することを分離確認し、上記の方法で定量して γ -T が全 T の約 5% の割合で存在することを明らかにした。その他にも微量ながら β -T, δ -T, α -トコトリエノール (α -T-3), γ -T-3 が存在することを確認した。これらの T の大部分 (95%) は乳脂肪球内部の脂質画分に存在し、その他の T は脂肪球皮膜脂質画分 (2%) および脱脂乳の脂質画分 (3%) とに分布していた。わが国における α -および γ -T の年間平均含量は、牛乳脂質 1 gあたり、それぞれ 29 μg (17~39 μg) および、1.5 μg (0.5~3.0 μg) であり、また夏期に高く、冬期に低い傾向があることを明らかにした。

ついで、①不けん化物を除去した牛乳脂肪の脂肪酸メチルエステル、②チャーニングによって調製した牛乳脂肪、③溶媒抽出によって調製した牛乳脂肪および④牛乳脂肪球皮膜脂質の 4 種の基質に対する α -、 β -、 γ -、 δ -T の抗酸化効果を比較検討した。基質①では、 δ -T が一般的に高い抗酸化性を示した。ただし、T の抗酸化作用は T の添加濃度によても異なり、最適濃度があることを認めた。特に、牛乳脂肪中に天然に含まれている α -T の濃度 0.003% では、 α -T の抗酸化活性がいずれの T よりも高く、 $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ -T の順であることが特徴的であった。基質②および③では、T 無添加で②の方が③よりも早く酸化された。 α -T は②に対してその効果を示さないが、③に対しては 0.01% で明白な抗酸化作用を示した。 γ -および δ -T は、②よりも③に対して抗酸化効果が大であった。これは基質③が溶媒によって抽出された脂肪球皮膜中のりん脂質を含むために、これが T と相乗的に作用したためと考えられる。基質④は酸化されやすく、魚臭様の酸化臭を発生し、酸化の進行と共に褐変度が増加するが、このような変化は T の添加 (0.01%) により抑制された。基質②に④を加えると、④の濃度の増加と共に②の酸化は抑制され、その最適濃度は約 10% であった。1% の④を含む基質②に対して各 T を添加すると、④を 10% 加えた場合よりも酸化の抑制は大であった。

人乳は乳児の栄養源として極めて重要であるが、その中の T 類の分離定量は行なわれていなかった。そこでこの点を明らかにするため、人の初乳 (分娩後 2~7 日)、

移行乳 (分娩後 10~15 日)、常乳 (分娩後 30~39 日) を集め分析した。その結果人乳中には α -T の他に、 β -、 γ -、 δ -T および γ -T-3 が存在することを確認した。 α -、 β -、 γ -および δ -T の脂質 1 g 当りの平均含量はそれぞれ初乳では 319.3, 7.6, 23.9 および 4.9 μg 、移行乳では 52.5, 1.8, 10.2 および 2.3 μg 、常乳では 61.7, 2.0, 9.2 および 1.1 μg であった。さらに、ビタミン E と多価不飽和脂肪酸 (PUFA) 含量のバランスが栄養上重要といわれているので、人乳脂質中の両者の含量を定量し、その比率 (脂質 1 g 中の E の含量 μg を PUFA 含量 mg で除したもの) を求めた結果、平均して初乳で 1.74、移行乳で 0.80、常乳で 0.35 であった。

II-3 食肉脂肪の分子種

宇都宮大農化 大武由之

食肉の脂質は、動物の種類によって、それぞれ特有の理化学的性状、化学的組成をもつていて、これが肉の種類の判別に利用し得る場合もある。家畜や家禽の脂肪ならびに筋肉脂質は、給与した飼料や脂肪ならびに飼養の条件によって、その組成や性状に変動が生ずるが、それでも種属的特性は保持されるようである。また上記の条件での食肉脂質の性状の変化は、当然のことながら、それら脂質の脂肪酸組成の変動に由来するが、このような場合、脂質クラスのうちでは極性脂質に比べて、中性脂質のほうが脂肪酸組成の変化が大きいと見られ、したがってトリグリセリド組成のうえで差異が認められることになる。

もともと、脂肪は種々のトリグリセリドより成っていて、したがって脂肪の理化学的性状は、脂肪酸組成によるよりは、むしろ構成成分のトリグリセリドの種類とその組成に因るところが大きいはずであるので、演者らは食肉の種類によるそれら脂質の性状の差異を知る目的から、種々の食肉脂質についてその脂肪酸組成の測定に加えて、トリグリセリド分析を実施してきた。

畜肉および鶏肉について試験した結果の 1 例は表に示すとおりであるが、この際に実施した分析方法は、臍臓リバーゼ分解法によるものである。現在、トリグリセリド分析は、Brokerhoff らや Christie らの、ホスホリバーゼ A₂ による加水分解法の適用で、トリグリセリド内の脂肪酸の立体配置が求められるので、種々の脂肪のトリグリセリド分子種の存在の確率や、組成の比較にあたっては、臍臓リバーゼ分解法は、充分ではないが、ひとつ簡易な試験方法とも考えられる。

食肉脂質のトリグリセリド組成は、表から知られるように、反すう動物と単胃の動物とで、かなりのちがいが認められるし、単胃の動物のうちでも豚は、他のものとはきわだつた差異を示している。動物のちがいによるそれら脂肪のトリグリセリド分子種の差異は、各動物にお

食肉脂質のトリグリセリド組成
(mole %)

トリグリセリド	豚	牛	めん 羊	馬	うさ ぎ	鶏
SSS	7.5	7.2	9.9	14.6	14.7	4.3
PPP	1.9	1.5	1.7	5.8	5.6	2.0
PPSt	2.7	1.1	2.0	3.6	2.9	0.9
PStP	tr	0.8	0.9	0.7		0.4
PStSt		0.6	1.0			
SSU	31.0	10.2	12.0	22.0	24.2	12.1
PPO	11.3	2.7	3.2	7.7	6.2	4.1
PStO	1.8	1.4	1.7			
StPO	8.6	1.0	1.9	2.4	1.6	0.9
SUS	3.1	26.3	28.6	18.6	15.5	12.9
POSt	0.9	6.7	9.9	3.3	2.1	1.8
POP	0.7	9.3	8.4	6.2	4.2	4.0
StOST		1.4	3.0			1.8
SUU	12.5	38.3	35.0	26.4	25.3	36.6
POO	3.6	16.6	16.2	8.0	4.7	8.3
StOO	2.8	6.1	9.7	2.2	1.2	1.8
POPt		2.2	1.0			1.9
PLO		1.1	1.2	2.6	2.2	6.7
USU	33.0	3.7	3.7	8.6	10.2	8.6
OPO	18.8	1.2	1.6	2.7	1.8	2.2
OStO	2.8	0.6	0.8			
UUU	12.9	14.2	10.8	9.8	10.5	26.0
OOO	6.0	7.6	8.0	2.7	1.4	4.4
OPtO	2.1	0.8				
OOL	1.0	0.7		0.9	1.6	4.0

ける脂肪酸ならびにトリグリセリドの生合成能のちがいに由来するものと考えられる。

なお、豚の脂肪が、そのトリグリセリド構造で他の動植物性油脂とは異なった脂肪酸配置をとることに関して、古くから知られていて、これが、豚脂と牛脂との判別方法に用いられている。そこで、食肉脂質のトリグリセリド分析から、肉の種類の推定、判別がなし得ればとの期待から、市販の肉製品について試験を行なって見た。現在、市販されているプレスハムは、豚肉の配合割合によって、格付けされているが、各級の市販製品について、それらから抽出した脂質の分析を行なった結果、トリグリセリドの分子種に明らかな差異の認められるところがあった。

II-4 魚類の脂質

(前)北大水産 山田 実

(1) 脂肪酸組成

魚類脂質脂肪酸は陸上動物のそれよりも食餌脂質の影響を受けることが大きいことから、より複雑な組成を示し、また海産種と淡水産種でそれぞれの特徴をもつ。また魚類の生息深度により組成が異なり、深さが増すにつ

れてモノエン酸が多く、高度不飽和酸が少なくなる傾向がある。この現象は表層より深層に至るに従って生息する生物群の減少により魚類の食物連鎖中にとりこまれるω3系酸の減少が、魚体内でのこの脂肪酸の変換により生ずるポリエン酸の減少をもたらしたものであろうと推論されるが、また深海という特殊な環境の下での生物の脂質代謝に関連するものかも知れない。

(2) ロウエステル (WE)

最近水産生物の脂質中に高含量の WE の存在が報告されており、これが深海性および垂直移動の多い種に関連していることから、深海性生物がその釣り合い浮力に近づくための役割を果していると考えられている。一般に深海という環境の下での WE の生成と存在は、垂直移動を含めて深所に生息範囲をもつ海の生物に共通する生理、生態学的機能に関連しているものと考えられる。

(3) ダイアシルグリセリルエーテル (DGE)

DGE も板鰓類の肝油のほか、硬骨魚の筋肉脂質中に多量に存在する例が報告されている。DGE の役割については、DGE とトリグリセリド (TG) との比重の差からサメの浮揚力に関するとしたもの、また DGE は海の生物の脂質代謝の進化過程においての WE と TG の中間体ではないかという見解などがある。

(4) 炭化水素

炭化水素は一般に水産動植物脂質中に広く分布しているようである。フイトールに由来するブリスタン、コレステリン合成の中間代謝生産物であるスクワレンが主なるものである。サメ肝油について一般に深海種は浅海種より炭化水素含量が大で、その大部分がスクワレンであり、油の比重は深海性のものほど小さいことから、これは浮袋を欠くこの魚種の浮力、深海における耐圧、低温に対する抵抗なども関係するものとする報告がある。

(5) ブランクトンの脂質

脂質含有率(湿重量)はカイアシ類で3~7%、その他の甲殻類で1~5%、脂肪酸は魚類脂質と同じ組成より成り立っているが、海産魚脂質ではポリエン酸に比しモノエン酸が多く、これが主成分となっているのに対し、海産甲殻類ブランクトンではモノエン酸が少なく、これに比し 20: 5, 22: 6 酸を主体とするポリエン酸が多い。甲殻類ブランクトンは食物連鎖の中で高度不飽和酸の担い手としての役割をもつものと考えられる。

ブランクトン脂質中には不ケン化物含量が非常に大きく、かつその中に高級アルコールを多量に含むものがある。海産 5 種、淡水産 2 種の甲殻類ブランクトンの脂質クラス別の結果によると、WE は海産種のすべてに存在(ある種では微量)するが、淡水種には存在せず、脂質含有率の低い種類では WE 含有率も低いのに対

し、脂質含有率の高い種類では WE 含有率も高い。な
かでもカイアシ類の *Calanus plumchrus* は含有率最も

高く、脂質含有率（湿重量）7.4%，WE 含有率 68%で
ある。

北海道農芸化学協会特別会員御芳名

(ABC順)

旭油脂株式会社
福山醸造株式会社
古谷製菓株式会社
合同酒精株式会社
北海道朝日麦酒株式会社
北海道日産化学株式会社
北海道理化器械株式会社
北海道糖業株式会社
北海道和光純薬株式会社
北海三共株式会社
北海製罐株式会社 罐詰研究所
ホクレン開発研究所
関東化学販売株式会社
日本化学飼料株式会社
日本理化器械株式会社
日本清酒株式会社
日本新薬株式会社 札幌工場
日本甜菜製糖株式会社 技術部
ニッカウヰスキー株式会社
サッポロビール株式会社 札幌工場
札幌酒精工業株式会社
サントリ一株式会社 千歳工場
宝酒造株式会社
高砂香料工業株式会社 札幌出張所
東洋科学産業株式会社 札幌出張所
雪印乳業株式会社
雪印アンデス食品株式会社