

合同学術講演会

講演要旨

期　　日：昭和54年7月7日（土）

場　　所：北海道大学農学部農芸化学科第二講義室

一般講演：午前9時30分より

北海道農芸化学協会総会：午後2時より

特別講演：午後2時30分より

懇親会：午後6時より

共済サロン（札幌市中央区北4条西1丁目共済ビル内 Tel. 231-2111）

会費 3,000円（学生 1,500円）

日本農芸化学会北海道支部
日本土壤肥料学会北海道支部
北海道農芸化学会

一般講演

9:30~12:30

講演時間 13分 討論 2分
○印は講演者

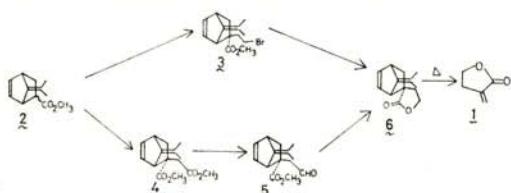
座長 西村弘行

9:30 1. Tulipalin A の簡易合成法

(北大農化) 市原耿民, ○丹尾式希, 坂村貞雄

目的: tulipalin A (1) は、チューリップ (*Tulipa gesneriana*) の球根より単離された抗菌物質である。これの合成法は、いくつか知られているが、いずれも煩雑な反応を含んでいる。今回、1 を中間体 3 及び 4 より導かれるラクトン (6) の逆 Diels-Alder 反応によって容易に合成する。

方法及び結果: methyl acrylate と dimethylfulvene との Diels-Alder 反応により 2 を得た (51%)。2 を LDA-ethylene dibromide でアルキル化することにより、3 とした (72%)。ついで加水分解後、酸処理によってラクトン (6) が得られた (62%)。これとは別途に、2 より LDA-methyl bromoacetate 処理で 4 とした (61%)。これを DIBAH でアルデヒド (5) に変換 (50%) し、NaBH₄ でアルコールに還元、加水分解、酸処理によってラクトン (6) を得た (5 より 55%)。6 をベンゼン封管中、低温 (140°C) で逆 Diels-Alder 反応を行ない tulipalin A (1) を得た (69%)。このスペクトルデータは、文献記載値に一致した。尚、5 より、 α -methyl-ene- γ -alkylbutyrolactone の一般合成法も検討中である。



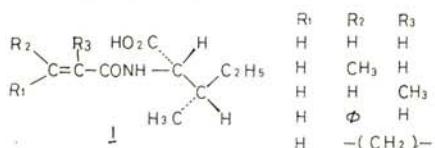
9:45 2. コロナチン類縁体の合成と生理活性

(北大農化) 市原耿民, ○山田誠一郎, 坂村貞雄

目的: コロナチン様生理活性を示す最小構造を決める為、コロナチンの部分構造 (1) を持つ類縁体アクリロイルイソロイシン、メタアクリロイルイソロイシン、クロトニルイソロイシン、シンナモイルイソロイシン、1-シクロヘキセノイルイソロイシンを合成しジャガイモ活性試験を行なった。

方法と結果: すでにコロナチンのアミノ酸部分であるコロナミン酸を L-イソロイシンに代えても 10⁻⁵M で生理活性を示すことが明らかにされている。アクリル酸、メタアクリル酸を塩化ベンゾイルで処理して酸塩化物とし、これを酸化マグネシウム存在下ジオキサン中で L-イソロイシンと反応させた。クロトン酸、ケイ皮酸、シ

クロヘキセン-1-カルボン酸は THF 中トリエチルアミン、クロル蟻酸エチルで処理した後、L-イソロイシンを加えて反応させた。この様に合成した 5 種の類縁化合物はジャガイモディスクを肥大させる生理活性を示さなかった。コロナチン様の生理活性発現には 5-6 員環や 5 員環のカルボニル基が必要と考えられるのでより近縁な化合物の合成を検討中である。



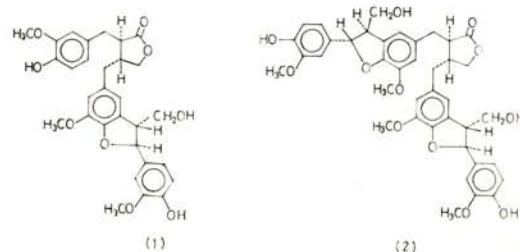
10:00 3. Lappaol A と F の立体構造の決定

(北大農化) 市原耿民, 中村泰治, ○河岸洋和

坂村貞雄

目的: 牛蒡種子中に含まれる新リガナン、lappaol A, B, C, D, E, F, G, H, I, J の単離、構造決定はすでに報告した。今回は、そのうち lappaol A と F の立体構造を (1), (2) と決定したので報告する。

方法及び結果: lappaol A を加水素分解、オゾン分解することにより、(2R, 3R)-dicarbomethoxymethyl- γ -butyrolactone, (S)-(−)-methyl paraconate を得た。それにより、lappaol A の C-8, C-8' の立体化学を R, R, C-8" を S とした。また、C-7" の絶対配置は、C-7" と C-8" の相対配置について PMR を検討することによって決定した。すなわち、cis-2-aryl-3-methyl-2, 3-dihydrobenzofuran ではベンゼン環のしゃへい効果により、メチル基が 0.4~0.6ppm 程度、高磁場シフトすることが知られている。しかし、lappaol A のアセチル化物では、このような高磁場シフトが見られないため、C-7" と C-8" は trans と決定した。これらによって、lappaol A の立体構造を (1) と決定した。lappaol F についても、同様の方法により、立体構造を (2) と決定した。



座長 市原耿民氏

10:15 4. タマネギ中の血液線溶活性化物質 Cycloalliin の単離並びに合成研究

(北大農化, *日本農業化研) 西村弘行, ○*瀬尾 明
松村竜雄, 水谷純也

血液線溶活性化とは、老人病に多い動脈硬化による血栓形成を阻止する効果で、この活性物質の一つは、タマネギ中の cycloalliin であることが知られている。タマネギより cycloalliin の効率的な単離方法と天然型（光学活性体）cycloalliin の合成法を確立するために本研究を行なった。

タマネギ (10kg) の約60% EtOH 抽出物をイオン交換樹脂およびアビセルカラムクロマトグラフィーで分離し、cycloalliin の結晶約1.1g を得た。IR, MS, NMR, ORD/CD 等で確認した。すでに、天然型(+)-S-(*trans*-1-propenyl)-L-cysteine sulfoxide の立体特異的環化反応による cycloalliin の合成が報告されている。そこで演者らは、重要中間体 *trans*-1-alkenyl sulfides の合成を、塩基を利用したフラグメンテーション反応による立体特異的二重結合形成反応によって検討した。さらに cycloalliin 合成への応用について述べる。

10:30 5. ユーカリ属植物中の炭化水素およびその関連化合物について（予報）

(北大農化, *カリフォルニア大学, **オーストラリア国立大学) ○西村弘行, *Melvin Calvin,
**D. M. Paton

石油の将来的枯渇に伴い、再生産可能な新しいエネルギー源の開発が急がれている。

これまで、ゴムの木やトウダイグサ属植物中の炭化水素関連化合物について報告し^{1,2)}、さらにユーカリノキ (*Eucalyptus globulus*) 精油成分の分析と燃料としての評価を行なった³⁾。今回、オーストラリアに自生して、現在までに知られる約600種のユーカリ属植物のうちで、最もオイル含有率の高いと考えられる品種 *Eucalyptus radiata* をはじめ、*E. dives*, *E. polybractea*, *E. pulverulenta* 等の揮発性炭化水素およびその関連化合物の主に GC-MS による分析を行なったので報告する。

さらに、オーストラリアにおけるユーカリ植物調査結果についても若干述べる。尚、本研究の一部は、日本証券奨学財団からの助成金で行なわれた。

1) H. Nishimura, R. P. Philp and M. Calvin, *Phytochemistry*, **16**, 1048 (1977).

2) P. E. Nielsen, H. Nishimura, J. W. Otvos and M. Calvin, *Science*, **198**, 942 (1977).

3) H. Nishimura and M. Calvin, *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 432 (1979).

10:45 6. 一級国道周辺の土壤中の多核芳香族炭化水素

(帯畜大畜産環境) ○小林進介, 中野益男, 根岸 孝

目的：前報では土壤中の多核芳香族炭化水素 (PAH) の分析法について報告した。今回われわれは、この分析法により自動車排ガスで汚染された草地土壤における PAH の分布状況を明らかにしようとした。

方法：供試土壤は帯広市近郊の幕別町札内および芽室町西芽室のいずれも国道38号線沿いの永年草地で採取したものである。これら土壤を風乾した後、ベンゼンで PAH を抽出した。抽出液を濃縮後、アセトニトリル分配、アルカリ処理、ゲル濾過 (セファデックス LH-20) および薄層クロマトグラフィーによって PAH を分離、精製した。PAH の同定、定量はガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフ質量分析計によった。

結果：両地点で同定された PAH は、フェナントレン+アントラセン、フルオランテン、ビレン、クリセン、ベンゾ(b)フルオランテン+ベンゾ(k)フルオランテンおよびベンゾ(a)ビレン+ベンゾ(e)ビレンであった。いずれの地点でも、各 PAH の含量は路肩の表層でもっとも高く、路肩よりも遠くなるにしたがって、また土層が深くなるにつれて急激に減少した。また自動車交通量の多い幕別の方が芽室よりも PAH 含量は高かった。

座長 山田次良氏

11:00 7. ブタ臓器中の多核芳香族炭化水素代謝産物の検索

(帯畜大畜産環境) ○中野益男, 根岸 孝

目的：環境発癌物質の一つである多核芳香族炭化水素は、生体内で酵素的に活性化反応を受け、生体物質と反応できるモノオール、ジオール、キノンおよびエポキサイドの型に代謝される。しかしひん(a)ビレン以外の多核芳香族炭化水素の動態についてはよく知られていない。今回われわれは、ブタ臓器中に存在する多核芳香族炭化水素とその代謝産物について検索しようとした。

方法：ハンプシャー種、ランドレース種および大ヨークシャー種の肺臓、肝臓、腎周囲脂肪組織およびもも肉をホモジナイズし、アセトンおよびヘキサンで多核芳香族炭化水素を抽出した。全抽出液からアルカリ処理およびアセトニトリル分配により分取された多核芳香族炭化水素は、薄層クロマトグラフィーおよびケイ酸カラムクロマトグラフィーで単離、精製後、ガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフ質量分析計で分析された。

結果：ブタ臓器中から、キノン型、モノオール型およびジオール型の多核芳香族炭化水素が検出された。これらは多核芳香族炭化水素の代謝産物と推定される。多核芳香族炭化水素代謝産物の含量は、肝臓が最も多く、次いで肺臓、腎周囲脂肪組織およびもも肉の順であった。

11:15 8. 甜菜実生の細胞質 サッカラーゼの精製と性質について

(帶畜大農化) 鍋島光範, ○増田宏志, 菅原四郎

目的: 従来より我々は甜菜実生の結合型サッカラーゼについて研究してきた。この結合型酵素は細胞の調製中に人为的に細胞質の酵素が壁に結合したものとも考えられる。そこで今回は結合型酵素と細胞質酵素を精製し、それらの性質を比較した結果、両酵素は著しく異なることを見いだした。さらに細胞質サッカラーゼの性質についても述べる。

方法: 結合型サッカラーゼの精製は昨年の支部大会(帯広)で報告した方法で行った。細胞質酵素は塩析、Biogel P300, DEAE-cellulose 及び調製用ディスク電気泳動で精製した。

結果: 細胞質サッカラーゼは DEAE-cellulose で4つの活性区分に分画された。4つの細胞質酵素と結合型酵素の性質を比較すると、細胞壁及び DNA に対する挙動、 K_m 、基質特異性、等電点、分子量及びディスク電気泳動での移動で異っていた。一方、細胞質酵素は食塩濃度に依存して解離、会合することが観察された。このことから結合型サッカラーゼは本来的に細胞壁に結合して存在しているものと思われる。

11:30 9. ミツバチ α -glucosidase の至適 pH の基質濃度依存性について

(北大農化) ○木村淳夫, 松井博和, 千葉誠哉

目的: ミツバチ α -glucosidase については、Huber ら及び演者らによって二種の酵素(I, II)が精製され、 α -glucosidase としては速度論的にきわめて特異な反応性を示す酵素であることが報告された。Huber らは本酵素の至適 pH が、 sucrose (pH 5.5) と *p*-nitrophenyl- α -glucoside (PNPG と略, pH 6.5) では異なることを報告しているが、本報ではこの至適 pH について検討する。

方法および結果: 酵素は既報の方法によりディスク電気泳動的に均一な標品にまで精製した。反応は 35°C で行ない、 PNPG から遊離する *p*-nitrophenol は 420nm (pH 10.0) の OD から求めた。

本酵素(I, II)の PNPG に対する至適 pH は Huber らの報告による基質濃度(20mM)では、6.2~7.0であるが、低基質濃度(3.8mM以下)では、4.5~5.0であり、基質濃度により、その至適 pH は著しく異なる。 α -glucosidase II がより濃度依存性が高く、 sucrose や maltose ではそのような濃度依存性はほとんど認められない。このような現象を α -glucosidase II を用いてさらに検討した結果、同一基質濃度でも酸性域における酵素の失活のため、反応時間により至適 pH はよりアルカリ側に移行する傾向が認められた。各 pH での K_m ,

V_{max} を求め、 PNPG および maltose に関するその速度パラメーターの pH 依存性(Dixon プロット)を調べた結果、両基質ともに同様な傾向を示した。このプロットから PNPG に対する至適 pH は maltose の場合と同様、 pH 4.6付近と推定され、上述した基質によつて至適 pH が相違することは、本酵素の基質濃度依存性に基づくものと判断された。

座長 千葉誠哉氏

11:45 10. 馬鈴薯の全グリコアルカロイド含量について

ホクレン開発研究部 原田尚仁

目的: 馬鈴薯にはグリコアルカロイドが含まれ、量が多いと生食及び加工品で味に影響を及ぼし、また特に多量の場合には人体に危害を及ぼすことがある。本道産馬鈴薯について品種別全グリコアルカロイド(TGA)の含量及び貯蔵条件と光のその含量に及ぼす影響を明らかにする実験を行なった。

分析法: Fitzpatrick らによる馬鈴薯から MeOH-chloroform 抽出、 H_2SO_4 による加水分解、アグリコンの benzene 抽出、 MeOH 中 phenol による滴定の方法によつた。

結果:

1. 品種別分析 昭和52年、53年北海道農試島松産馬鈴薯17品種について TGA 含量 20mg% を超えるもの 2 例のみで両年の平均では 20mg% 以下であった。
2. 収穫時日射の影響 9月下旬快晴日 6 時間、12時間日射に曝して TGA 含量の変化は殆ど認められなかつた。
3. 融光燈照射の影響 3°C, 10°C, 20°C で 10 日間白色融光燈 500lux 照射した結果、皮層部の TGA 含量は 20°C > 10°C > 3°C の順に増加し、3°C では殆ど増加はみられない。
4. 馬鈴薯切片の貯蔵 暗所、20°C で切片を 10 日間貯蔵後、TGA 含量は皮付切片の肉質部に殆ど変化がみられなかつたが、皮部を除去した切片では著量の増加がみられた。

12:00 11. 稲の中のトリグリコシルステロールの化学構造

(帶畜大農化) ○大西正男、伊藤精亮、藤野安彦

目的: 先にわれわれは、米糠油脂中に新しいステロール配糖体として、ジグリコシル型からペントグリコシル型までのオリゴグリコシルステロール G₂₋₅ST が存在することを見出し、それらの化学構造を確定した(1978, 1979)。今回は、稻の茎葉からオリゴグリコシルステロールを分離し、糖鎖部の構造を明らかにしようとした。

方法: 稲わらから常法に従つて極性脂質を分離した。次いで、弱アルカリ水解、アセチル化、フロリシルカラムクロマトグラフィーなどを行ない、グリコシルステロールを単離、精製した。純度を確認した後、構成分の組

成を主としてガスクロマトグラフィーで分析した。糖鎖の結合様式は、アセチル化物の無水クロム酸処理および部分メチル化糖のガスクロマトグラフィー質量分析から解析した。

結果：稲の茎葉から、トリグリコシルステロール G₃ST が単離された。主要な構成ステロールと構成糖は、それぞれシトステロールとグルコースであった。糖鎖は、 $\beta 1 \rightarrow 4$ 結合で連結していることが示され、緑茶のステロール配糖体で報告されている 1→6 結合 (Khanna ら, 1974) は検出されなかった。稲わらの G₃ST の主要構造は、米糠のそれと同じく、セロトリオシルシトステロールと特徴づけられた。

12:15 12. 米糠の中性脂質、とくにワックス性脂質について

(帶畜大農化) ○鈴木 貴、大西正男、藤野安彦

目的：演者らは、これまで米粒油脂中の脂質について系統的な研究を行なってきた^{1,2)}。今回は、米糠の中性脂質、とくにワックス性脂質の特性と構成分を明らかにしようとした。

方法：米糠から常法に従って全脂質を抽出し、ケイ酸カラムクロマトグラフィーに供して中性脂質を得た。さらに再ケイ酸カラムクロマトグラフィーとケイ酸薄層クロマトグラフィーとで、ワックス性脂質として、ロウ(長鎖アルコールエステル)、ステロールエステルおよび短鎖アルコールエステルを単離した。これらを赤外線吸収分析に供した後、メタノリシスして、構成脂肪酸とステロールを主としてガスクロマトグラフィーで分析した。ロウおよび短鎖アルコールエステルは、主にガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーで分析した。

結果：ワックス性脂質の主な構成脂肪酸はパルミチン酸、オレイン酸およびリノール酸であった。また主なアルコール類は C₂₀< アルコール、シトステロール、エチルアルコール、メチルアルコールなどであった。

- 1) Y. Fujino, Cereal Chem., 55(5), 559 (1978).
- 2) Y. Fujino, S. Ito, M. Ohnishi and T. Miyazawa, Joint Meeting of AOCS and JOCS, San Francisco, April 29-May 3, (1979).

特 別 講 演

14:30~16:30

14:30 越冬中の植物代謝

北海道大学低温科学研究所 勾坂勝之助氏

15:30 北海道における重金属と農業環境

北海道立中央農業試験場 水野 直治氏

叢田セミナーのお知らせ

北海道地区のセミナーが開かれていますが、7月以降は次の予定で開催されます。興味のおありの方は気軽に御参加下さい。

第3回：7月6日（金）13:30より 北海道大学農学部にて (*高尾彰一)

醸酵化学エネルギーの生合成への利用

京大農 栄倉辰六郎

第4回：7月6日（金）15:30より 北海道大学農学部にて (*江口良友)

遺伝子工学の現状と将来の応用

東大応微研 斎藤日向

第5回：9月14日（金）15:30より 北海道大学農学部にて (*水谷純也)

昆虫活性と立体化学

名大農 丸茂晋吾

第6回：10月5日（金）13:30より 帯広畜産大学にて (*菅原四郎)

昆虫 Chemobiodynamics

京大農 中島 稔

会 場：(第3回～5回) 北海道大学農学部農芸化学科第2講義室 Tel. 011-711-2111

(第6回) 帯広畜産大学畜産学部 1000番講義室 Tel. 0155-48-5111

世話人：水谷純也（北海道大学農学部農芸化学科）Tel. 011-711-2111 内線 3840

*→開催の責任者

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 酿 造 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 農 協 乳 業 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 藥 株 式 会 社
北 海 三 共 株 式 会 社
北 開 水 工 測 量 社 (有限会社)
北 海 製 罐 株 式 会 社 罐 詰 研 究 所
ホ ク レ ン 開 發 研 究 部
池 田 町 ブ ド ウ・ブ ド ウ 酒 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 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 ツ カ ウ キ 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 ー 株 式 会 社 千 歳 工 場
宝 酒 造 株 式 会 社 札 幌 工 場
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 営 業 所
雪 印 乳 業 株 式 会 社
雪 印 食 品 株 式 会 社