これらの事実は、ピロロピロール骨格をもつ色素群がメラノイジンの前駆体となっており、メイラード反応による褐変において重要な役割をもつことを示している。褐変の制御において、これら色素化合物の生成機構および重合・高分子化の機構を解明することが重要であると考えられる。

筆者らは、Blue-M1の生成機構を解明する目的で、その前駆体となるピロロピロール化合物の単離を試みた。その結果、キシロースとグリシンの反応液よりピロロピロールアルデヒドPPA-1およびPPA-2を見いだした(図1)。これらは348nmに極大吸収を有する黄色の化合物である。PPA-1、PPA-2には、Blue-M1がもつ2つの側鎖、すなわちジヒドロキシプロピル基とトリヒドロキシ基がそれぞれ存在する。このことから、PPA-1およびPPA-2が何らかの機構で反応することによりBlue-M1が形成されるものと推定される。

一方、Blue-M1からメラノイジンが形成されるメカニズムについては、不明の点が多い。筆者らは、Blue-M1を単独でインキュベートすることによる褐変反応の過程で、Blue-M1の減少に伴ってPPA-1およびPPA-2が生成することを観察している(未発表)。このことから、Blue-M1が一部分解して反応性の高い低分子が生成し、これらとBlue-M1が再び反応することによって高分子

化、褐変するものと推定される。

Blue-M1などの色素化合物は重合・高分子化して褐変する性質を有しているが、メイラード反応による色調変化に対しては、重合活性の乏しい低分子色素の寄与も小さくない。たとえば村田らは、キシロースとトリジンの反応により生成する黄色色素群dilysylpyrrolonesを見いだしている。これらはピロール環とピロン環がメチン架橋された骨格を共通に有する新奇化合物である⁽⁶⁾。そのほか、メイラード反応により色素としてフルフラール関連化合物などが同定されており、着色機構解明にはこれら比較的安定な低分子色素化合物の解析も重要であると考えられる。

- 1) L. C. Maillard: *Comp. Rend. Acad. Sci.*, **154**, 66 (1912).
- 2) F. Hayase, Y. Takahashi, S. Tominaga, M. Miura, T. Gomyo & H. Kato: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **63**, 1512 (1999).
- 3) F. Hayase, T. Usui & H. Watanabe: *Mol. Nutr. Food Res.*, **50**, 1171 (2006).
- 4) Y. Ono, H. Watanabe & F. Hayase: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **74**, 2526 (2010).
- 5) Y. Shirahashi, H. Watanabe & F. Hayase: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **73**, 2287 (2009).
- 6) J. Sakamoto, M. Takenaka, H. Ono & M. Murata: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **73**, 2065 (2009).

(渡辺寛人, 早瀬文孝, 明治大学農学部)

脂質成分を利用したグイマツ雑種F₁苗木の判別 ケモタキノミーの林業分野への応用

北海道のカラマツ造林において、最大の課題は野鼠害であった。そのため、北海道では野鼠害に強いといわれたグイマツ *Larix gmelinii* とカラマツ *L. kaempferi* との種間交雑育種が精力的に進められてきた。グイマツ雑種F₁, *L. gmelinii* × *L. kaempferi* (以下F₁) はグイマツを母樹とし、カラマツを花粉親とした林業用種間雑種であり、成長速度、材質、病虫獣害・気象害に対する抵抗性などの点に優れる。さらに、CO₂固定能が高く、環境対策の面からも有望な造林樹種である。環境サミットとして注目されたG8北海道洞爺湖サミットでは、各国首脳がF₁を記念植樹している。

F₁の種子はグイマツとカラマツが混植された採取園において、自然受粉を経てグイマツから採取される。これら種子には、F₁とグイマツ両者の種子が混在するが、

現在のところ種子の段階ではF₁を判別できない。そのため、現在は播種後、苗木の形態的特徴やフェノロジー(冬芽形成期、黄葉期、芽どまり期)の違いなどからF₁の苗木を判別しており、判別の確実性などから雑種識別法の改良や新たな雑種識別法の確立が期待されてきた。一方、これらの樹種では樹皮のエーテル抽出物量と耐鼠性との関連性が指摘されており⁽¹⁾、樹種間に成分的な違いがあると考えられた。そこで、筆者らは樹皮成分を指標としてF₁とグイマツの苗木を判別できるのではないかと考え、エーテル抽出物の主要成分であるジテルペンに着目した。樹幹を傷つけないために枝を使用し、成木と苗木の樹皮に含まれるジテルペンの樹種特性を明らかにするとともに、苗木の雑種判別を試みた⁽²⁾。

成木では、F₁とそれらの両親であるグイマツとカラ

図1 ■ 植物における各ジテルペン骨格の生合成経路

マツのクローンの樹皮の主要なジテルペンは、13-エピマノール、ラリキソール、アセチルラリキソール、13-アセチルエピトルロソール（以上ラブダン型）、イソピマール酸（ピマラン型）、デヒドロアビエチン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸（以上アビエタン型）の8種であった。ゲイマツではラリキソールが、カラマツではアビエチン酸がそれぞれ50%以上を占めた。一方、F₁のラリキソールとアビエチン酸の割合は両親であるゲイマツとカラマツの中間に位置していた。各樹種のラブダン型/(ピマラン型+アビエタン型)とアビエタン型/ピマラン型から、ゲイマツはカラマツよりもコパリル二リン酸からラブダン型ジテルペンへの代謝流量が多く、カラマツはゲイマツよりもピマランを経たアビエタン型ジテルペンへの代謝流量が多いことが示唆された（図1）。また、F₁ではこれらの比が両親の中間の値であり、ジテルペンの代謝系は遺伝的に両親の影響を受けていると考えられた。苗木も成木と同様の傾向を示し、ゲイマツとF₁の間にはジテルペン代謝流量の違いが認められた。

209本の苗木について、上記8種のジテルペンの含有量を基に多変量解析の一手法である判別分析を行なった結果、誤判別率7.7%でF₁を判別できた（図2）。このことから、苗木の枝の樹皮のジテルペン組成は、雑種判別の有効な指標になると考えられた。

図2 ■ 樹皮のジテルペン組成を基にした苗木の雑種判別

この判別法を葉に適用できれば、試料の採取が容易であり判別作業が軽減されと考えられたが、苗木の葉のジテルペン型には樹皮のような樹種間の差が認められず、ジテルペン型は雑種判別には適していないことが明らかとなった。そこで、葉の脂肪酸組成がケモタキソミーの指標として有用であることが報告されていることに着目し⁽³⁾、苗木の葉の脂肪酸組成を基にした雑種判別を試みた⁽⁴⁾。

高等植物におけるグリセロ脂質の生合成は、葉緑体内で生成した脂肪酸を原料として、葉緑体と小胞体の2個所で行なわれ、その過程はグリセロール3-リン酸 (G3P) からのホスファチジン酸 (PA) の合成、PAからの各種脂質の合成、それら脂質の構成脂肪酸の不飽和化の3段階から成る（図3）。葉緑体での脂質合成では、G3Pのsn-1位（グリセロール骨格のC-1位）には主にC₁₆あるいはC₁₈脂肪酸が、sn-2位には常にC₁₆脂肪酸が転移される。このような特異性はシアノバクテリアで観察されることから、葉緑体でのグリセロ脂質のde novo合成系は「原核型経路」と呼ばれる。一方、小胞体膜では、sn-1位にはC₁₆あるいはC₁₈脂肪酸が、sn-2位には常にC₁₈脂肪酸が転移される。この小胞体膜でのde novo合成系は「真核型経路」と呼ばれる。葉緑体での原核型経路を経て生成されたPAからは、ホスファチジルグリセロール (PG) のほか、一部の植物ではガラクト糖脂質（原核型ガラクト脂質）が生成される。その後、sn-1位のC₁₈脂肪酸のほか、モノガラクトシルジアシルグリセロール (MGDG) やジガラクトシルジアシルグリセロール (DGDG) のsn-2位のC₁₆脂肪酸が16:3（ヘキサデカトリエン酸）に不飽和化される。しかし、多くの植物で

図3 ■ 高等植物におけるグリセロ脂質の生合成経路

は葉緑体包膜で合成されたPAをジアシルグリセロール(DG)に転換する酵素が欠損しているため原核型ガラクト脂質は存在しない。

一方、小胞体膜でつくられたPAからはホスファチジルイノシトール(PI)とPGが生成されるほか、DGを経てホスファチジルエタノールアミン(PE)とホスファチジルコリン(PC)が生成され、その後、脂肪酸デサチュラーゼによる不飽和化を受ける。小胞体で生成されたリン脂質(おそらくPC)の一部は葉緑体包膜に転送されてDGに加水分解された後、葉緑体においてガラクト糖脂質(真核型ガラクト脂質)の生合成に利用される。このとき、*sn*-1/*sn*-2が C_{18}/C_{18} (18:2/18:2)または C_{16}/C_{18} (16:0/18:2)である2種類のDG残基が生成し、真核型ガラクト脂質の生合成に使用される。どちらのDG残基が使用されるか(DG残基の選択性)は構成脂肪酸の C_{18} 脂肪酸と C_{16} 脂肪酸の比(C_{18}/C_{16})から、また、脂肪酸不飽和度(脂肪酸デサチュラーゼ活性)の違いは18:2(リノール酸)、18:3(リノレン酸)、18:1(オレイン酸)の比($18:1/(18:2+18:3)$)から推測できる。

まず、成木の葉の $18:1/(18:2+18:3)$ は、グイマツ> F_1 >カラマツの順に低く、グイマツと F_1 の間に有意差が認められた。さらに、この傾向は中性リン脂質画分(PEとPC)で認められるが、糖脂質画分では認められなかった。このことから、葉の脂肪酸不飽和度の樹種間の違いは、中性リン脂質画分によるものと判明した。また、糖脂質画分に含まれる16:3は微量であることから、大部分のグリセロ糖脂質のDG残基は真核型経路によ

て合成されていると推測された。これらのことは、3樹種の葉緑体包膜における脂肪酸デサチュラーゼ活性には違いはないが、小胞体膜内でのリン脂質を基質とした脂肪酸デサチュラーゼ活性が異なることを示している。加えて、真核型ガラクト脂質の合成において、小胞体由来の C_{18}/C_{18} 型、 C_{16}/C_{18} 型のDG残基の選択性が樹種間で異なることも判明した。

一方、苗木の葉は成木よりも C_{18}/C_{16} が高く、苗木と成木では、葉の小胞体における脂質合成の初発段階である、リゾホスファチジン酸(LPA)生成におけるアシルトランスフェラーゼの脂肪酸選択性や、葉緑体脂質であるグリセロ糖脂質の生合成量に違いがあることも示唆され、脂質生合成系の活性は成長段階において異なると推測された。

苗木の脂肪酸組成を基に判別分析を行なうと、 F_1 とグイマツを誤判別率3.3%で判別することが可能であった。このことは、苗木の葉の脂肪酸組成が雑種判別の指標として利用できることを意味している。

ジテルペンや脂肪酸が雑種判別の有効な指標となるのは、ジテルペン生合成系や、脂質生合成系において脂肪酸組成の決定に関わる脂肪酸転移酵素の選択性、脂肪酸不飽和化酵素などの活性が遺伝的に制御されているためと推測される。これらの成分は、年次を通じて雑種判別の有効な指標となることが確認されているが、生育地域などの環境要因の影響についてはさらに研究が必要である。今後、これらの成分が F_1 種苗の判別のほか、新品種開発などに利用されることが期待される。

- 1) E. Hayashi, K. Iizuka, S. Sukeno & K. Kohno: *J. For. Res.*, **3**, 119 (1998).
- 2) M. Sato, K. Seki, K. Kita, Y. Moriguchi, M. Hashimoto, K. Yunoki & M. Ohnishi: *J. Wood Sci.*, **55**, 32 (2009).
- 3) S. Mongrand, A. Badoc, B. Patouille, C. Lacomblez, M. Chavent, C. Cassagne & J. Bessoule: *Phytochemistry*, **58**,

101 (2001).

- 4) M. Sato, K. Seki, K. Kita, Y. Moriguchi, K. Yunoki, H. Kofujita & M. Ohnishi: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **72**, 2895 (2008).

(佐藤真由美, 北海道立総合研究機構林産試験場)

プロフィール

阿部 敬悦 (Keietsu Abe) <略歴> 1981年東北大学農学部農芸化学科卒業後、キッコーマン(株)研究本部微生物グループ研究員を経て、1999年東北大学大学院農学研究科准教授/2009年同教授、現在にいたる<研究テーマと抱負>発酵微生物の輸送体の生化学、糸状菌のシグナル伝達、糸状菌の感染プロセスに関わる因子(界面活性タンパク質や酵素)の探索とその応用<趣味>自転車に乗ること、野山の散策

磯田 博子 (Hiroko Isoda) <略歴> 筑波大学第二学群農林学類卒業後、雪印乳業(株)研究職を経て、筑波大学大学院農学研究科博士後期課程修了、1997年同大学生物科学系准研究員/2002年(独)国立環境研究所フェロー/2004年筑波大学大学院生命環境科学研究科北アフリカ研究センター助教授/2007年同教授(同大学海外拠点北アフリカ・地中海事務所長兼務)、現在にいたる。この間、1995年米国コーネル大学獣医学部研究生<研究テーマと抱負>食料資源の機能解析と有効利用に関する国際的研究<趣味>ピアノ

猪熊健太郎 (Kentaro Inokuma) <略歴> 2003年島根大学生物資源科学部生命工学科卒業/2008年九州大学大学院農学研究科院学術研究員/2010年富山大学大学院理工学研究部(工学)研究員、現在にいたる<研究テーマと抱負>微生物の代謝経路を変換、制御し、有用物質を生産させる代謝変換制御学。微生物の発酵条件を最適化し、物質生産を向上させる発酵工学<趣味>料理、イラスト制作

岩田 通夫 (Michio Iwata) <略歴> 平成21年九州工業大学情報工学部生命情報工学科卒業/23年九州大学大学院生物資源環境科学府修士課程修了/同年同博士後期課程入学、現在にいたる<研究テーマと抱負>大規模代謝反応ネットワークモデル式中の速度パラメーター決定法の確立<趣

味>博物館、美術館を巡り芸術作品に触れること

魚住 信之 (Nobuyuki Uozumi) <略歴> 1986年名古屋大学農学部農芸化学科卒業/1989年同大学大学院農学研究科中退/同年同大学工学部助手(この間、米国カリフォルニア大学サンディエゴ校博士研究員)/1995年同大学生物分子応答研究センター助教授/2004年同大学生物機能開発利用研究センター教授/2007年東北大学大学院工学研究科教授、現在にいたる<研究テーマと抱負>生物の環境適応メカニズム<趣味>水泳(教室)

岡田 茂 (Shigeru Okada) <略歴> 1987年東京大学農学部水産学科卒業/1989年同大学大学院農学系研究科水産学専攻修士課程修了/1990年同大学農学部助手/2004年同大学大学院農学生命科学研究科助教授/2007年同准教授、現在にいたる。この間、1997年米国ケンタッキー大学客員研究員<研究テーマと抱負>水生生物が生産するユニークな化合物の生合成メカニズムの解明<趣味>釣り、料理、食べ歩き

川 向 誠 (Makoto Kawakami) <略歴> 1981年京都大学農学部農芸化学科卒業/1986年同大学大学院農学研究科博士後期課程修了/同年同大学農学部助手/1988年島根大学農学部助教授/1998年同大学生物資源科学部教授、現在にいたる。この間、1989~91年米国コールドスプリングハーバー研究所客員研究員。2009~11年島根大学総合科学研究支援センターセンター長<研究テーマと抱負>分裂酵母の減数分裂移行メカニズム、ヒストンシャペロンの解析、コエンザイムQの生合成経路の解明<趣味>ダンス、読書

菊水 健史 (Takefumi Kikusui) <略歴> 1994年東京大学農学部獣医学科卒

業/同年三芝(株)神経科学研究所/1997年東京大学助教(獣医動物行動学)/2007年麻布大学獣医学部准教授/2009年同教授、現在にいたる<研究テーマと抱負>動物行動学、共感性の発達、動物の社会認知能力<趣味>サッカー、釣り、キャンプ

熊谷 英彦 (Hidehiko Kumagai) <略歴> 昭和44年京都大学大学院農学研究科農芸化学専攻博士後期課程修了後、同大学食糧科学研究所助手、同大学農学部助教授、教授、同大学大学院生命科学研究科教授、石川県立大学教授を経て、現在、同特任教授<研究テーマと抱負>微生物酵素の構造と機能および応用。石川の発酵食品<趣味>ゴルフ、カラオケ

佐藤 健 (Ken Sato) <略歴> 1993年東京工業大学工学部生物工学科卒業/1997年同大学大学院生命理工学研究科博士後期課程修了(理博)/1998年名古屋大学理学部助手/2000年理化学研究所研究員/2007年東京大学大学院総合文化研究科准教授、現在にいたる。この間、1997年米国Dartmouth Medical School博士研究員。2002~06年(独)科学技術振興機構さきがけ研究員(兼務)<研究テーマと抱負>小胞輸送に関わる分子装置の作動原理の理解

佐藤真由美 (Mayumi Sato) <略歴> 1993年帯広畜産大学畜産学部農産化学科卒業/1994年北海道立林産試験場研究職員/2008年岩手大学大学院連合農学研究科博士課程修了(農博)/2009年(地独)北海道立総合研究機構林産試験場研究主任、現在にいたる<研究テーマと抱負>きのこ森林バイオマスの機能性に関する研究。北海道由来の森林資源を機能性食品・香粧品素材として実用化したい<趣味>日本ハムファイターズと西御料地ファイターズ(少年野球)の応援