

農産物を科学する——利用の有機化学

北海道大学農学部 坂村 貞雄

I. 戦後期の思い出

戦後の食糧難はひどいもので、農産物は米麦に限らずサツマイモ、カボチャ、大根、茶殻のはてまで、腹を満たすために物色された。このような苦労を味わった筆者の世代は、いま飽食の時代にありながら、皮肉にも減食をかこつ年齢になっている。

当時の国内農産物の生産量は低く、アメリカ軍の救済物資として、トウモロコシ、小麦、粗糖が輸入された。台湾の耕地白糖に依存してきた日本の甘味料は極度に不足し、年間消費が1人1kg以下（現在24kg）に低下し、このことは砂糖の消費がう蝕の発生と相関するという疫学的統計資料に使われていることから察せられる。輸入原糖からの白糖生産はセメント、紙とともに三白景気をもたらし、外貨節約のために甘味料の国内生産振興策がとられ、でん粉糖の生産、暖地ビートの作付・製糖工場の設立をみたのであるが、やがて製糖率の低い暖地ビートは徹収され、本来の寒地ビートだけでもどる経過をたどることになる。伝統的な醤油醸造にも物資不足の影響は色濃く現れ、従来法による低い窒素利用率の向上、1年以上もかかる製造期間の短縮、代替原料によって作った醤油の品質、風味の改善が当面の課題となった。ちなみに、醤油粕を4%塩酸で分解し、麴を加えて熟成させた新式1号（1944）、また脱脂大豆粕等の蛋白原料をあらかじめ6%塩酸、3倍量で分解し、でん粉原料麴を加えて熟成する新式2号（1948）が開発されたのも、この線に沿うものであった。その後「アミノ酸」は「味液」の形で醤油醸造に取り入れられる段階を経て、再び現状の天然醸造へと回帰するのである。その間、風味の科学的研究は古典的有機化学の成果を踏まえて、醤油粕の大量処理による香り物質の分離と構造解析、特徴的香り成分メチオナルをリード化合物とした多数の含硫化合物の合成が行われ、好ましい醤油香の本体が探し

求められ、官能検査の原型ともいえる「鼻リーゼ」の新語も生まれたのである。「アミノ酸」液に含まれる青のりの香りであるジメチルサルファイドおよびメチルメルカプタン、レビュリン酸は醤油にはむしろ悪臭、異臭成分である。日光に曝されたびん詰ビールの異臭(skunky flavor)の発生条件が検当され、「日光臭」の本体がホップの苦味成分由来の2-methyl-2-buten-1-thiol (prenylmercaptan)であろうとの想定で、本物質を合成したところ、「日光臭」にきわめてよく似ていたのである。これとは別に、ビールそのものから揮発性含硫化合物が追究され、同物質の確認と、その生成機構が明らかにされた。

基礎研究の再開

戦中、戦後の混乱は食料不足ばかりでなく、人々の知的飢餓の状態を生んでいたのである。やがて主要都市に「アメリカ文化センター」ができ、十分ではないが海外の文献が読めるようになった。戦争中、中断されていた旧来の研究テーマも継承され、茶葉のタンニン、タバコの精油・アルカロイド、日本産ソテツのサイカシン、黒斑病甘藷、茶葉のティアニン、桑葉成分研究が進められた。UV、IR等の分析機器、各種のクロマトグラフィーの分離技術の導入で、有機化合物研究にspeed, sensitivity, selectivityのいわゆる3Sが加わり、乏しいながらも徐々に研究環境が整備されていった。

II. 高度成長期の状況

1. 二次代謝産物

農産物を対象にした有機化学は、食品の品質との関連において、水可溶性二次代謝産物に特色がみられた。同じ二次代謝産物でも有機溶媒可溶のテルペン・アルカロイドに重点を置いた理・薬系分野の研究（いずれ両者の区別は薄らぐ）とは対照的である。ちょうどそのころ、植物化学専門誌、*Phytochemistry* (1961) が創刊され、そ

れまで botany あるいは biochemistry の 1 分野でしか
なかつた植物の化学と生化学は新たな独立領域を形成し
ていった。農芸化学会発刊の *Bull. Agric. Chem.* も同
年 (1961) 誌名を *Agric. Biol. Chem.* に改め、イメ
ージチェンジが図られた。折しも、私自身植物が動物・微
生物と基本的には同様な成分を含みながら、二次代謝産
物において動物の場合と比較して大きく違うことを何と
なく感じていた。このような時の流れに沿うかのように、
ワサビのアリルイソチオシアネート研究、ハッカ精油
からの新テルペン、rutundifolin の発見、トウガラシ
の辛味成分カプサイシンの同族体の発見、その他いろい
ろな植物の特異成分について研究された。

工業優先の高度成長は、米を除いた農産物の自給率の
減少を招き、国際分業論の台頭もあって穀類自給率は現
在の 30% 台へ向けて傾斜していくことになる。一方、
生活水準の向上、食の洋風化に伴い、食品は先進国型の
加工処理の大型化・画一化によって作られるとともに、
消費の美徳が浸透していった。そこで食物摂取を刺激す
る色・味・香のインパクトの利いた物産や製品が強く求
められた。その結果は、わが国ではかつて経験したこと
のない肥満体の新たな問題を生んだのである。一方大学
における農芸化学の改組はフードテクノロジー学科およ
び農薬化学講座の新設を実現し、応用研究の場を拡充し
ていった。しかし華やかな産官民共同研究が志向される
反面、常に基礎研究の重要性が認識され、基礎と応用の
間を往き来する農芸化学の真の姿が投影されたのであ
る。

2. マイコトキシン

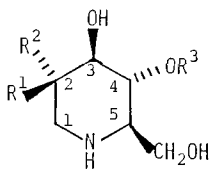
戦後の輸入穀物の貯蔵有害菌による汚染の問題は中毒
物質、マイコトキシンの化学に発展し、イスラントシア黄
変米原因菌の培養液からイスラントジトキシン、ルテオス

カイリンが、またアスペルギルス属菌からの色素ステリ
グマトンスチンが発見された。後者の毒性が目される
ようになったのは、構造の類似した有名なアフラトキ
シン B₁ が見つかったからのことである。植物病原糸状菌
であるフザリウム属菌からは、たとえばフザレノン、お
よびフィトキシン活性を持つジアセトキシシリベノ
ールなどが見出され、マイコトキシン、フィトキシンは
生物検定法の進歩と相まって、活発に研究されること
になるが、主題から外れるので、これ以上の記載は省略す
る。

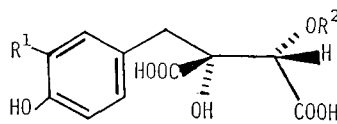
3. アミノ酸

チトルリンが西瓜からわが国で発見 (1930) されたこ
とを知っていた筆者には、再び西瓜から新アミノ酸 β-
(*N*-pyrazolyl)-L-alanine が見出された (1957) ことは興
味深く思えた。分離に使用された初期のころのイオン交
換樹脂カラムクロマトグラフィーおよび構造解析に用い
られた 40 MHz H¹-NMR (1960) のことを思うとき、今
昔の感ひとしおのものがある。かくして非蛋白性アミ
ノ酸ならびにペプチドが各種の農産物をふくむ多くの植物
について検索され、多彩な新規化合物の発見に導くので
ある。エンドウ幼植物からは結合型 D-アラニンその他
の D-型アミノ酸が、八升豆からはスティゾロビン酸と
その同族体が、そのほか豆科植物からの γ-グルタミ
ルペプチドの検索と、これを基礎にした豆類の化学分類
も試みられた。

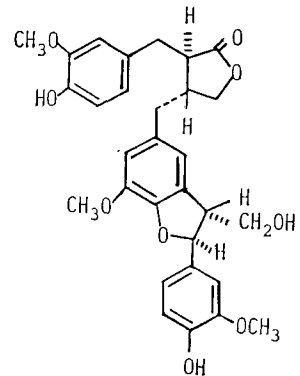
筆者らは外国で研究されていないソバ種子から奇妙な
化合物を初めて単離して構造決定した。サッカロピンが
ソバにあると報告したら、ただちに、本物質を酵母から
最初に見出したデンマークのラルセン教授から、お前
たちの結果は種子に付着している野生酵母から分離した
のでないか、との予想もしない反論でびっくりしたが、や



- 1, R¹=R²=R³=H
- 2, R¹=R²=H, R³= -glucosyl
- 3, R¹=R³=H, R²=OH
- 4, R¹=OH, R²=R³=H



- 5, R¹=OH, R²=-caffeoil
- 6, R¹=OH, R²=H
- 7, R¹=H, R²=H



りとの末、彼のグループも高等植物で立証し、この論争は結着した。ソバからの L- β -(2-furoyl)-alanine の発見と同じころ、本物質が農産物に広く分布する ascorbamic acid (1973, 推定構造提出) から分解生成することが報告され、その辺の事情についての以後の報告はなく、詳細は定かでない。さらに、1 新ピペリジナルカロイドを見出し、相対構造まで決めて、fagomine (1) (1974) と命名したが、変哲もない物質として見向きもされなかった。ところが、イギリスのキュー植物園のグループが植物起源のグルコシダーゼ阻害物質を調べている途中、fagomine の配糖体 (2) を単離し、アグリコンの絶対構造についてその鏡像体を合成することにより決定し (1985)、同時に酵素阻害のないことを発表した。ソバの成分であるため、活性があっては気がかりなところであったが、そのようなこともなく、とりたてて述べることもないが、10 年以上過ぎて目にとまった化合物として、筆者には印象深い。ちなみに、類縁化合物 deoxynojirimycin (3) は抗生物質 nojirimycin の還元で得られ、後に放線菌ならびに桑葉からも分離され、また、このもののエピマー、deoxymannoijirimycin (4) がある種の植物から見出された。これらの化合物はそれぞれグルコシダーゼおよび α -マンノシダーゼ阻害活性があることで注目されている。

一方血圧降下作用が期待されるソバ食、その主役を演ずるとみられるルチンならびに関連フラボノイドは、完熟種子には意外に少なく、未熟種子に多い。ソバは以前救荒作物として栽培され、成熟期間も短く、収穫種子には未熟種子の混入がままあって、はじめてより多くのルチンが存在することになる。ソバにはリジン含量の多い良質の蛋白があり、同時に素適なテクスチャと、伝統食品の良さがあることに注目したい。

4. フェノール化合物

フェノール化合物は食品の色、味、香りに直接関与する物質が多く、とりわけ色とその変化は農産物が収穫から口に運ばれるまでの流通・貯蔵加工等で最も多く品質を左右するものの 1 つである。天然状態で無色であったものが、酵素的、非酵素的酸化を受けて褐変するフェノール化合物と、もともと有色のアントシアニンについて眺めてみよう。クロロゲン酸はその同族体とともにコーヒー豆中に多く含まれ、わずかな酸味と渋味がある。焙焼コーヒーの着色原因物質であるばかりでなく、野菜、果実に広く分布し、ポリフェノールオキシダーゼの基質となり酸化によって黄褐変する。タバコ、サツマイモ、ナス、リンゴ等が加工処理、病虫害による傷害を受けたときにみられる褐変物質である。チロシン、ドバ、その

他のフェノール類とともに病気にかけた植物の過敏反応における菌に対する抵抗性の発現に寄与する。桑葉中のクロロゲン酸には家蚕の摂食を促進する効果があるという。

筆者らはフキの褐変に着目し、新ポリフェノールを単離し、フキノール酸 (5) と命名し、その構造がコーヒー酸と新フェノール成分、フキ酸 (6) とのエステルであることを決定した。フキ酸および類似のピシジン酸 (7) とともに相対・絶対構造を決定し、合成にも成功し全構造を確定した。そのころ生理活性との関連でようやく立体化学の問題が重視されつつあったことから、合成の標的化合物として他のグループによっても取りあげられ、その結果が ABC 誌の速報を引用し、「フキ酸」の標題で、*Chem. Lett.* (1972) の創刊号 1 頁に掲載されたため、その名はたいへん目立つ存在であったことを記憶している。当時から研究成果はプライオリティを確保するため、速報誌ないしは速報欄に競って発表される傾向にあった。そこには報文が金を生み、金が成果を生むアメリカ的発想に支えられたこともあろう。

アントシアニンの化学は基礎的な構造解析と飲料への応用の面から研究された。缶詰白桃の紫変、ナス、シソ、紫トウモロコシ、ブドウのしぼり粕の色素が取り上げられ、テーブルビートのベタライン系色素とともに注目された。ナス色素の酸化退色が、共存するクロロゲン酸のポリフェノールオキシダーゼによる酸化と共役した consecutive-type mechanism で理解された。

茶葉カテキン研究は、渋味から紅茶色素化学へと華麗な変身ぶりをみせた。紅茶の発酵—植物酸化酵素によるカテキン類の酸化—に注目しながら紅茶から色素テアラビン類が単離され、ジヒドロキシベンゾトロポロン骨核を持つ構造が決定された。これらは (-) エピカテキン (またはそのガレート) および (-) エピガロカテキン両者の存在で、茶葉酸化酵素によって形成され、共役系の延びたベンゾトロポロン骨核がクロモフォアとなって呈色する。この構造は、紅茶の水色が金属と反応して暗色化していると考えられるので、レモン添加で淡色化する機構 (キレーションがこわれること) を示唆するのに好都合である。

5. 香気成分

香料植物の精油成分研究に適用された蒸留、分留操作によって得られる農産物の香気成分は微量のうえ、複雑な混合物であることが多く、化学的取扱いが容易でなかった。それでもタバコ、茶の成分について大量処理による研究が行われ、その後ガスクロマトグラフィーおよび GC-MS 適用により、広範な研究が展開された。アメリ

カにおける果実・野菜のフレーバー研究は産学協同して、強力に進められ、パターン化を思わせるなかに、品質検査(QC)に使うとする熟っばい姿勢をうかがうことができた。

紅茶の重要香気成分である *cis*-theaspirone, ヨノン系香気物質 dihydroactinidiolide, 3-dihydro- α -ionone などともに緑茶にも見出されることから、両者の茶香気の違いは、構成成分の量的違いから説明された。

タバコの香嗅味と関連し、葉タバコの微量成分と特徴的成分が詳細に調べられた。カロチノイド由来の香気成分で紅茶のそれと共通するものに theaspirone, 5,6-epoxy- β -ionone, β -damascenone, loliolide 等がある。葉タバコ調整に日干空気乾燥、堆積発酵が用いられることと、紅茶製造において萎凋・発酵工程のあることを考えると、両緑葉の細胞内変化が類似の一面のあることを物質レベルで立証するかのようである。そこに自然の妙を垣間見る思いがする。

シイタケの特徴的香味成分はレンチオニン(1,2,3,5,6-pentathiepane)である。シイタケ子実体にはその前駆体である γ -グルタミルペプチド(レンチニン酸)の形で存在し、内生酵素の作用によって生成される。5'-グアニル酸ナトリウムはシイタケの旨味成分で、5'-イノシン酸とともにフレーバーポテンシエーターとして開発が進められた。

タマネギ、ニンニクなどネギ属の含硫化合物は独特のフレーバーおよびその前駆体として重要である。ニンニクの辛味成分アリシン(allyl 2-propenethiosulfinate)はアリイン(S-allyl-L-cysteine S-oxide)から酵素的に生成され、抗菌性のあることで知られる。アリシンは不安定で、不均化反応でニンニクの主要香気成分 diallyl disulfide とさまざまな disulfide 類を形成する。タマネギの場合、切断や傷害によって類似の反応がおこり、催涙性成分(propanethial S-oxide)や香気成分 dipropyl disulfide 等を生成する。

アスパラガスに含まれる asparagusic acid は幼植物の生育障害や殺線虫活性があり、面白いことに本物質の還元型 2,2'-dithiol-isobutyric acid は銜詰白アスパラガスの特香に寄与するものである。前駆体(-)-S-(2-carboxyl-*n*-propyl)-L-cysteine から由来するものとみられる。

6. リグナン

炭素数 C_6-C_8 単位の二量体に相当するリグナンは広く植物界に分布し、leptostachyol acetate, phrymarolins, junicidins, ニクズクの成分のような殺虫性のあるものから抗しゅよう性の podophyllostin, 抗菌性の

hordatine とその関連物質の grossamide にみられるような多様な風変わりな化学構造(たとえばネオリグナン類)と生理活性に興味を持たれた。筆者らは漢方で用いられ、巷で「おでき」に効くといわれる苦味の強いゴボウ種子から、新規苦味物質を取り出した。これらは C_6-C_8 単位の三量体と四量体に合致することから、テルペンの場合になぞらえて、前者をセスキリグナン、後者をジリグナンと総称し、個別化合物を lappaol A(8)~H と呼んだ。それ以来、セスキー およびジリグナンの名称を文献上に見かけるようになった。

7. いろいろな生理活性物質

いくつかの化合物については、すでに生理活性についても触れたが、農産物中の生理活性物質の話題は多い。キノコ類についていえば、ハエトリシメジからのトリコミン酸、イボテンダケからのイボテン酸がある。またシイタケにはヒトの血漿コレステロール低下因子であるレンチシンが発見された。その他毒キノコからは月夜ダケのエルジン S, azetidine-2-carboxylic acid, 最近になって acromelic acid 等の毒物質あるいは植物生育抑制物質 fasciculol 類が見出された。

III. 最近の状況—新たな選択

高度成長期に走り続けた拡大生産は、石油危機を迎えて、省エネルギー、環境汚染の解決、生物生産の新方向(バイオテクノロジー)が打ち出され、意識・発想の転換が求められた。

1. フィトアレキシン

農産物生産の場における病虫害や環境悪化による植物の受けるストレスの問題は、従来主に植物病理学および作物分野で扱われたが、ここに至り物質レベルでの関心が高まった。フィトアレキシンの概念(1940)は罹病サツマイモからのイボメアマロン、エンドウからのピサチンで証明され、宿主の病害抵抗性の獲得、もしかすると植物保護に利用できるのではないかとの思惑も手つだって、多くの農産物で研究が進められた。ジャガイモのリシンチン、同じナス科の重要作物であるタバコ、ナス、ピーマンなどでソラベチポンを軸とする生合成上の一連のセスキテルペンが発見された。イネでは三環性のジテルペンであるオリザレキシン類とリノール酸、リノール酸由来の抗菌性物質、エンバクのアベナルミン類など、枚挙にいとまないほどである。かくして、植物にストレスをかけるだけで、新奇化合物に遭遇するとあっては、有機化学にこたえられない魅力を提供した。タバコ葉のフィトアレキシンと関連物質は製造プロセスにおいても生じ、香嗅味成分の一部を構成し品質に関係する。しか

し、本来の病害抵抗性に対するフィトアレキシンの真の姿は必ずしも明確ではない。生物における恒状性維持の問題とからめて、今後の展開が待たれる。

ところで、香辛料の黒コショウの実（精油）には伝承的に殺虫性が知られていたが、その辛味成分のピペリンには見るべき殺虫性がない。そこで追究の結果新たに、ピペリンのアナログであるピペルサイドとそのジドロ体に強い活性が認められた。殺虫成分が日常の農産食品自体から見出されたことは、無公害農薬開発への一方向を示すものである。

2. 細胞培養と利用

細胞培養の基礎的研究は、有用な二次代謝産物を必要な時必要な量を生産する産業的意味と同時に、二次代謝産物の代謝経路、酵素、遺伝子発現研究の実験系としても重要性を増した。

甘茶の細胞培養によるノンカロリー甘味料フィロズルチンの生成、同じ発想からのステビアを用いた甘味物質、ハッカやシソの精油成分の生産を期待した研究が行われた。タバコ培養細胞によるユビキノンの生成、ムラサキの細胞を用いた赤色素シコニン系化合物の生産技術の開発は象徴的具体例である。

3. ファインケミストリー

高性能の機器、とくに HPLC、500 MHz の FT-NMR の導入、X線構造解析の適用により、微、少量物質の有機化学が進展し、従来見過されていた農産物特異成分の理解がますます深まり、植物の系統進化の考察、新しい視点に立った応用も期待されよう。ワラビの発癌性物質プタキロサイド、ハッカの微量成分、変異原および抗変異原性物質、ジェヌインアントシアン、大豆サポニン、ベニバナ種子のセロトベニン、抗酸化性のローズマリーのジテルペンとゴマのセサモリン型リグナン、甘蔗粗糖香気物質トロン、青葉アルコールの生成機作が解明され、農産物の品質を特異成分の組成とその変動からとらえる方向に進みつつある。

4. 健康と物質

わが国は平和のなかで、食がみたされ、物質が行き渡

った段階で、人々は自ら中産階層を名乗り、いつの間にか高齢化社会を迎えることになった。そこでより健康でありたいと願う者は、食の安全性はもとより、健康食品、自然食品と銘打ったものへの指向を強め、一方では健康維持に焦点をあてた食品素材の開発が進められた。これらについて詳しく述べようとは思わないが歯科領域で関心の高い抗う蝕性糖質甘味料であるフラクトオリゴ糖、マルチトール、カップリングシュガーが開発された。前者はショ糖から、後二者はでん粉から製造されるのである。また健康食品の仲間であるマンネンタケの抗しゅよう性多糖と食効を支配する苦味テルペノイドの化学は、この辺の事情を物語るものである。

IV. 21 世紀への展望

農産物の有機化学は、これまで述べたように、先人の継承的研究を進展させ、高度成長時にはラーメンから原子力（放射線貯蔵）に至るさまざまな領域で、機器分析の進歩充実に支えられながら、生物生産と食生活に大きくかかわってきた。しかし高度成長を果したわが国は、結果的に農産物の国内生産自給を減らし、輸入に頼る割合を高めることになって、求められるのは先進国型の先端的研究と技術の普及である。ある意味では、従来の農産物利用研究方向は崩壊し、大きく様変わりを果たそうとしているのである。遺伝子操作、細胞融合や細胞選抜によって作り出される植物細胞もしくはそれらから分化誘導された新しい個体なり、新品種は質的、量的生産性向上に役立つ可能性を持つと同時に、たとえば病虫害や環境に強いものが、食飼料として十分安全であるか、またストレスによって人畜に有害な二次代謝産物を含むことはないであろうか。チェックと解決が必要になる。

付け加えるならば、農産物を題材とした生物現象の有機化学は、活性物質のランダムスクリーニングと相補う形において、魅力と期待を持って進められよう。そして一見ばらばらに見える個別研究の成果は、一段一段らせん階段を登るようにして、常に農産物利用に新しい局面を開くことであろう。