

海藻の揮発成分に関する化学的研究—XX*

海藻の揮発成分の薬理作用並びに acrylic acid の
生化学的存在意義

片 山 輝 久

Chemical Studies on Volatile Constituents of Algae—XX Pharmacological Action of Volatile Constituents and Biochemical Significance of the Existence of Acrylic Acid

Teruhisa KATAYAMA

Abstract

The present work was undertaken to clarify and summarize the difference in the volatile constituents of chlorophyceae, rhodophyceae and phaeophyceae, and to determine the principles of aromatic and odorous components of algae. During the course of this work, the author found that the volatile constituents of algae have antibacterial activity, anthelmintic action, effect of contracting *Eisenia fetida* muscle, and pharmacological action against *Ascaris suilla*. Such volatile constituents were found differ with the kinds of algae.

The aroma-giving components of algae are benzaldehyde, valeraldehyde, 5-methylfurfural, furfural, furfuryl alcohol, geraniol, d-limonene, α -pinene and the characteristic odor of the algae was found to be amine fraction, lower fatty acids, methanethiol, and phenol fraction.

When the middle segments of the earthworm, cut for 2 cm from the body of about 8 cm in length, fixed on the hooks of the recorder, were dipped in a Ringer solution, the muscle registered normal cycles of contraction. Different oscillations were drawn by the shrinking muscle under the influence of several volatile fractions added at various concentrations of a Ringer solution. Of these fractions, carbonyl and terpene, as dilute as 0.001 %, had strong contractive effect, while dimethylsulfide and fatty acid fractions did not seem to react against *Eisenia fetida*.

Pharmacological action on *Ascaris suilla* was tested by the U-tube method. Test sample was usually made into 1 : 5,000 dilution and one ascaris (*Ascaris suilla*) was added to every 200 cc of the solution in the U-tube kept at 30°–33°C. Among the volatile constituents from *Ulva pertusa*, *Enteromorpha* sp., *Sargassum* sp., and *Digenia simplex*, fatty acid fraction depressed the locomotion of the ascaris, especially in higher fatty acids. The neutral fraction showed a curling effect on the ascaris and this action was proved to contain linalool by thin layer chromatography and gas chromatography and the pure specimen of linalool showed the same action. Aldehyde fraction also elicited the same effect, the fraction contained furfural and 5-methylfurfural, but the pure specimen of these compounds had only a weak action.

The volatile constituents were separated into a lower fatty acid, higher fatty acid, carbonyl and terpene fraction. The antibacterial action of these fractions were determined on the bases of turbidity and plate culture observation. These fractions all showed antibacterial action against *Micrococcus pyogenes* var. *auraus* 209p and *Escherichia coli* in 2,000–3,000 dilution.

The biochemical significance of the compounds which are obtained as volatile constituents is discussed. Alanine was synthesised from acrylic acid and ammonia solution in the labora-

* 前報—XIX. 日本水産学会誌, 27, 710, 1961.

tory. It should be noted that acrylic acid which has been detected in algae by gas chromatography technique, may be derived to alanine by algae in the process of assimilating nitrate or nitrite.

海藻の揮発成分については、Heilbron, Haas, 小幡・五十嵐, 高岡・安藤等の研究がある。Heilbron¹⁾ はヒバマタの一種 *Fucus vesiculosus* の不鹼化物を研究して、テルペン化合物の存在を推定し、Haas²⁾ は *Polysiphonia fastigiata* が dimethylsulfide を発散することを見出し、更に海藻を熱水処理すると発生しないことを報告している。小幡・五十嵐³⁾ もまたアオサ *Ulva*, アオノリ *Enteromorpha* に dimethylsulfide の存在をみ、高岡・安藤^{4), 5)} もエゾヤハズ *Dictyoteris devaricata* OKAM. を水蒸気蒸溜して得た中性油に、cadinene の存在を明かにした。海藻の脂肪酸については辻本, 白浜等の研究がある。辻本⁶⁾ はネヂモク *Sargassum sargamianum* YENDO, マコンブ *Laminaria japonica* ARESCH., ツノマタ *Chondrus ocellatus* HOLM., ワカメ *Undaria pinnatifida* Sur., アラメ *Eisenia bicyclis* SETCHELL., をエーテル抽出し、その不鹼化物中に不飽和脂肪酸の存在を確認し、またマコンブ *Laminaria* sp. より $C_{22}H_{26}O_2$ に相当する不飽和酸を分離している。また白浜⁷⁾ は、エゾイシゲ *Pelvetia wrightii* YENDO のエーテル抽出物を鹼化し、カブリン酸、カブロン酸の存在を推定している。

著者はアミン区を gas chromatography にかけ、アミンの主成分は二種であること、また揮発成分中 acrylic acid の存在を確認したが、acrylic acid に ammonia 溶液を加え実験室内で容易に alanine を好収量で合成し得たので、これ迄の結果と併せ報告する。

I. 海藻の揮発成分の分離確認

海藻の揮発成分の含量は、採取場所¹⁵⁾, 時期¹⁵⁾, また大型の海藻については藻体の部位により異にするも¹⁶⁾, 日本近海の海藻の揮発成分の含量は、概して褐藻、紅藻に多く、緑藻に少ない¹³⁾。海藻を水蒸気蒸溜して溜出液は食塩を飽和後エーテルにて抽出した。揮発成分の分割方法は Table. 1 の如くである。

a. 蒸溜気相より硫黄化合物及び低沸点アミンの分離確認

蒸溜気相の硫黄化合物及び低沸点アミンを捕集するため、20%塩化カルシウム溶液、醋酸鉛充填U字管、4%シアン化水銀、3%昇汞溶液、10%塩酸洗滌瓶を順次通過せしめ、硫化水素、mercaptane, dimethylsulfide, 低級アミンを捕集分離した^{17), 18), 19)}。

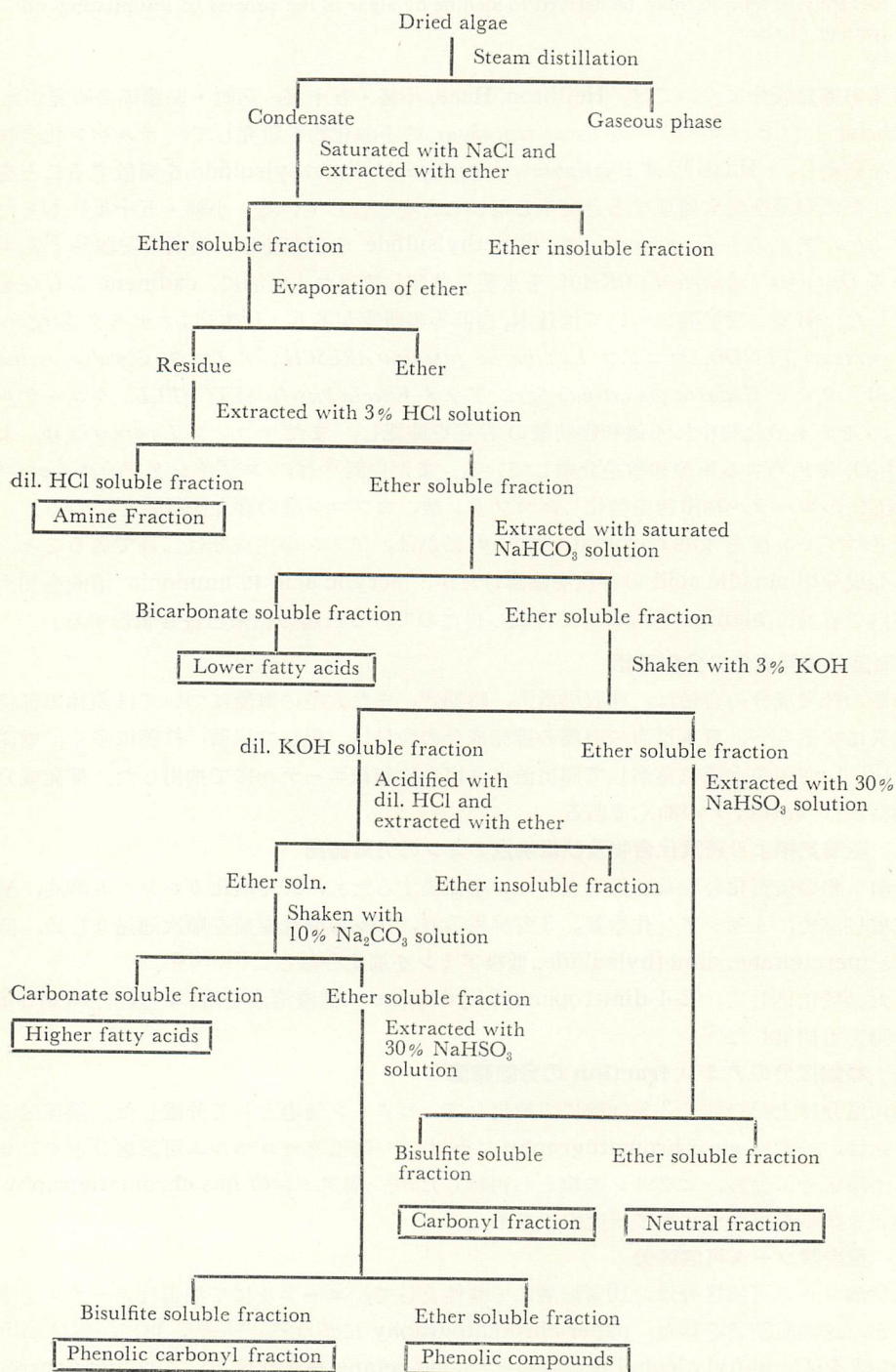
また必要に応じて、2-4-dinitrophenyl hydrazine—硫酸溶液を用い、低沸点 carbonyl 化合物をも捕集した¹⁷⁾。

b. 凝縮区分のアミン fraction の分離確認

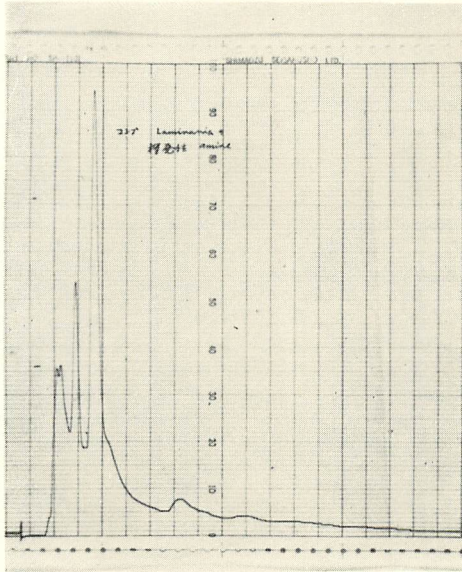
気相区分は上記の如く3%塩酸にて捕集して、ピクリン酸塩として分離した。凝縮区のアミン区は、一部は gas chromatography にかけ、一部はクロロホルム可溶区分とクロロホルム不溶区分に分ち、ピクリン酸塩とし再結した²⁰⁾。尙アミンの gas chromatography は次の如き結果を得たが、更に研究中である。

c. 重炭酸ソーダ可溶区分

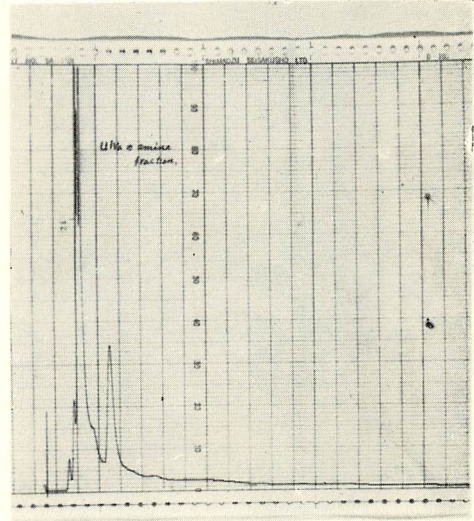
重炭酸ソーダ可溶区分は、10%塩酸にて酸性として、エーテルにて抽出後エーテルを除去すると、遊離脂肪酸を得た。paper chromatography にかけ^{21), 22), 23)}, 更に一部は silica-gel を吸着剤, methyl alcohol を固定相とし, iso-octane を移動相として column chromatography にかけ^{16), 24), 25), 26)}, 流出液は5cc宛集め, 1/50N 苛性ソーダにて滴定した。更に脂肪酸—Na 塩を p-bromphenacyl ester として確認し^{25), 26)}, 一部は更に gas chroma-

Table 1. General scheme for separation of volatile constituents.

tography にか^{12), 19), 27)}, 低級不飽和脂肪酸を検索した。



Amine fraction of *Laminaria* sp.



Amine fraction of *Ulva pertusa*.

Fig. 1. The separation of amine fraction by gas chromatography.

Column: 2.25m, silicone DC 200-on celeit 545 30-50 mesh 20:80 (w/w). Carrier: He, Flow rate 50, Press 0.25kg/cm² Bridge curr. 170mA. Chart speed 10mm/min. Column temp. 180°C, Span 16mV.

d. 3%苛性カリ可溶, 10%炭酸ソーダ可溶区分

本区分は飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸よりなっている故、鉛塩—アルコール法により飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸に分ち、飽和脂肪酸は silica gel を吸着剤とする前記の column chromatography にか¹⁶⁾。不飽和脂肪酸は Pt-black を触媒剤として水素添加を行ない、二重結合の数、並びに水素添加後 p-bromphenacyl として、炭素数を決定した²²⁾。

e. 3%苛性カリ可溶, 10%炭酸ソーダ不溶区分

本区分は、phenol を主体とするもので、一部は gas chromatography にか¹⁶⁾分離したが、本物質の確認は目下続行中である。

f. 30%酸性亜硫酸ソーダ可溶区分

酸性亜硫酸ソーダ可溶区分は炭酸ソーダを加えてアルカリ性とし、再び水蒸気蒸溜に付し、溜出液は食塩を飽和してエーテルにて抽出し、脱水後エーテルを除去すると薫香を有するカーボニル化合物を得た^{23), 28), 29), 30)}。薄層クロマトグラフィーにか^{16), 28), 29), 32), 33), 34), 35)}、2, 4-dinitrophenylhydrazine 硫酸溶液を噴霧し、chromatoplate 上で 2, 4-dinitrophenylhydrazone とし R_f 値を決定後、各 spot を取り出し活性アルミナを吸着剤とし、ベンゼンを展開剤として column chromatography にか¹⁶⁾、各 band は必要に応じて、更に silica gel を吸着剤とし 2% ethyl ether・石油エーテルを展開剤として Column chromatography にか¹⁶⁾、再結後融点を測定し、更に元素分析に付しカーボニル化合物を分離確認し^{20), 26), 30)}、一部は gas chromatography にか¹⁶⁾その含量並びに海藻による異同をも明か

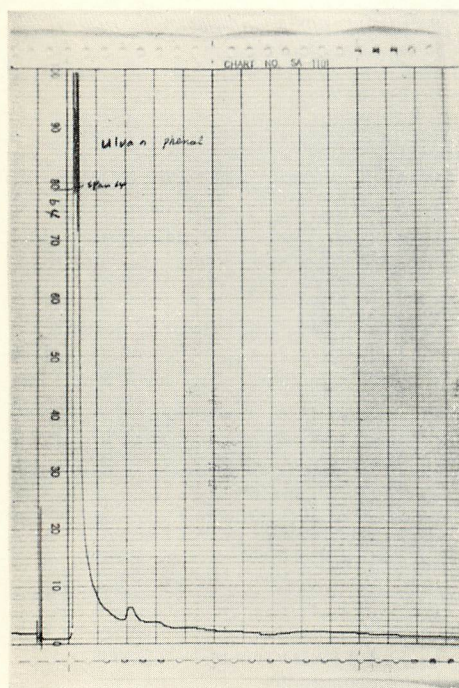
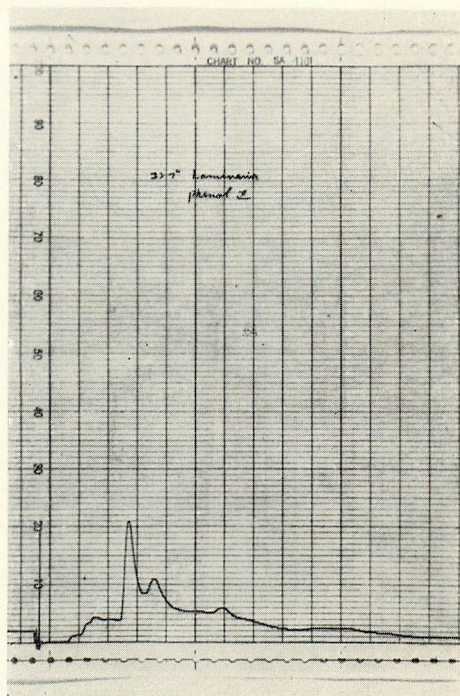
Phenol fraction of *Ulva pertusa*Phenol fraction of *Laminaria sp.*

Fig. 2. The separation of phenol fraction by gas chromatography.

Column : 2.25m, silicone DC 200-on celeit 545 30-50 mesh 40:60 w/w.

Carrier He, Flow rate 50, Press 0.26kg/cm² Bridge curr. 170mA, Chart speed 100mm/min. Column temp. 180°C, Span 16mV.

にした^{12), 19), 37)}.

g. 中性区分

アミン、脂肪酸、フェノール、カーボニル化合物を除去した中性区分は、分溜後薄層クロマトグラフィーにかけ^{31), 32), 33)}、各物質を分離推定する^{15), 23), 26), 28), 29), 30), 35)}と共に、一部は monoterpene 区と高沸点部に分溜し、低沸点部は silica gel を吸着剤とし、n-hexane を展開剤として column chromatography にかけ、先づ炭化水素区を集めた後、30%醋酸エチル・n-hexane を展開剤として alcohols, esters, oxides 等の含酸素物を集め^{30), 38)}、別々に gas chromatography にかけ各成分を分離同定した^{12), 19), 37)}。

II. 海藻による揮発成分の異同

緑藻3種、褐藻3種、紅藻2種を用い前記の方法により分離確認した物質は **Table 2** の如くである。また dimethylsulfide の存在が確認されている海藻は **Table 3** の如くである。即ち dimethylsulfide, acrylic acid は緑藻と紅藻の一部に多く含まれ、褐藻に少なく、hydrogen sulfide, methanethiol は褐藻、紅藻の一部に多く含まれ、緑藻に少なかった。furfuryl alcohol は緑藻と褐藻に多く、紅藻に少ない。これ等の結果は、コンブ *Laminaria sp.*、ウミトラノオ *Sargassum sp.* の香りは、アオサ *Ulva*、アオノリ *Enteromorpha sp.* の香りと異っていることをよく示している。

Table 2. Difference in volatile constituents according to algae.

	Chlorophyceae			Pheophyceae				Rhodophyceae		
	<i>Ulva pertusa</i>	<i>Enteromorpha</i>	<i>Codium fragile</i>	<i>Laminaria sp.</i>	<i>Sargassum sp.</i>	<i>Dictyota teris</i>	<i>Fucus vesiculosus</i>	<i>Digenia simplex</i>	<i>Porphyra</i>	<i>Polysiphonia</i>
Dimethylsulfide	+++ ³⁾	+++ ³⁾	+++	+	+			+	+	+++ ²⁾
Methanthiol	±	±	±	++	++			++	++	
Hydrogen sulfide	±	±	±	++	++			++	+	
Trimethylamine				+	+			++	+	
Formic acid	+	+	+	+	+			+	+	
Acetic acid	+	+	+	+	+			+	+	
Acrylic acid	+++	+++	+++	+	+			+	+	
Propionic acid	+	+	+	+	+			+	+	
Butyric acid	+	+	+	+	+			+	+	
iso-Valeric acid	+	+	+	+	+			+	+	
n-Caproic acid	+	+	+	+	+			+	+	
Caprylic acid	+	+	+	+	+			+	+	
Myristic acid	+	+	+	+	+	+ ⁵⁶⁾		+	+	
Palmitic acid	+	+	+	+	+	+ ⁵⁶⁾		+	+	
Linolic acid	+	+	+	+	+			+	+	
p-Cresol	+	+	+	+	+			+	+	
Benzaldehyde	++	++	++	++	++			++	++	
5-Methylfurfural	+	+	+	+	+			+	+	
n-Valeraldehyde	+	+	+	+	+			+	+	
Furfural	+	+	+	+	+			+	+	
Furfuryl alcohol	+	+	+	+				—	—	
Rf 0.21* alcohol	—	—	—	—	—			+	+	
Rf 0.35* alcohol	—	—	—	+	+			—	—	
1.8-Cineol	+	+	+	+	+			+	+	
Linalool	+	+	+	+	+			+	+	
Geraniol	+	+	+	+	+			+	+	
d-Limonene	+	+	+	+	+			+	+	
α-Pinene	+	+	+	+	+			+	+	
Myrcene				+						
Ocimene				+						
Octenol-3				+						
n-Heptenol				+						
Linallylacetate				+						
Unikosane	+	+	+	+	+ ⁵⁾			+	+	
Cadinene										
Hentriacontane						+ ⁵⁷⁾				

* Chromatoship ; solvent 15% ethylether in n-hexane

III. 海藻の揮発成分の抗菌性

海藻の揮発成分には上述の如く、アミン、脂肪酸、フェノール、カーボニル化合物、中性区分より成っていることが明かである。揮発成分の抗菌性は、有史前より食品の防腐、防黴

Table 3. Name of algae which was confirmed to contain dimethethylsulfide.

Chlorophyceae	Rhodophyceae
<i>Ulva pertusa</i> ³⁾	<i>Polysiphonia fastigiata</i> ²⁾
<i>Enteromorpha</i> sp. ³⁾	<i>Polysiphonia nigrescens</i> ²⁾
<i>Codium fragile</i> ²⁶⁾	<i>Pelvetia canaliculata</i> ⁵²⁾
<i>Monostroma</i> sp. ⁵⁶⁾	<i>Ceramium rubrum</i> ⁵²⁾
<i>Cladophora rupestris</i> ⁵²⁾	
<i>Spongomorpha arcta</i> ⁵⁸⁾	
<i>Ulva lactuca</i> ⁵²⁾	
<i>Enteromorpha intestinalis</i> ⁵²⁾	
<i>Spongomorpha lanosa</i> ⁵⁸⁾	
<i>Cladophora</i> sp. ⁵⁸⁾	
<i>Halidrys siliquosa</i> ⁵²⁾	

のため経験的に用いられていた様である。従ってこの方面の研究は古くより行なわれている^{39), 40), 41)}。 *E. coli*, *M. pyogenes* var. *aureus* 209 p に対する海藻の揮発成分のうち、脂肪酸、フェノール、カーボニル、中性区分の抗菌性を試験した結果何れも1,000—2,000倍を有していた⁸⁾。

a. 脂肪酸の抗菌性

脂肪酸の抗菌性については古くより研究されている^{42), 43), 44), 45)}。これらの結果を要約すると、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸は共に何らかの抗菌性を有している。飽和脂肪酸については capric acid が最も抗菌性が強く、炭素数が増加するか、減少すると共にその抗菌性が弱くなる。また lauric acid が最も強いとも言われている。また側鎖脂肪酸については、 α 位に置換基のあるものが抗菌性が最も強いことが明かにされている。不飽和脂肪酸の抗菌性についても明かにされているが、二重結合の位置、数と抗菌性の強さについては未だ明かにされていない。

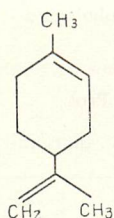
b. フェノール、エステル、炭化水素、アルコール、酸化物の抗菌性

カーボニル化合物の抗菌性については、岡崎⁴⁶⁾、藪田⁴⁷⁾、佐々木⁴⁸⁾、らの研究があり、テルペン類については岡崎⁴⁹⁾らの研究がある。著者は脂肪酸以外のフェノール、カーボニル化合物、テルペン類の二重結合の位置、数、aldehyde radical, ketone radical, —OH radical の有無による、*Bac. subtilis*, *Esch. Coli*, *Salm. enteritidis*, *Prot. morgani*, *Pseud. aeruginosa* に対する抗菌作用を試験した結果は **Table 4** の如くである。即ち alcohols, esters, oxides, hydrocarbons には強い抗菌性は見られず、また cyclohexane ring 内の二重結合の数、aldehyde radical, ketone radical の有無によっても抗菌性には余り差異は見られなかった。

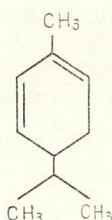
Table 4. Antibacterial activity of esters, hydrocarbons, alcohols and carbonyl compounds.

Compounds	Bacteria					
	Bac. subtilis	Esch. coli	Salm. enteritidis	Staph. aureus	Prot. morganii	Pseud. aeruginosa
Linalylacetate	20	10	20	20	20	10
Terpenylacetate	100	—	—	100	10	—
n-Hexylalcohol	100	100	100	20	100	100
n-Octylalcohol	200	200	200	200	200	200
Furfurylalcohol	10	—	10	20	20	100
Benzylalcohol	20	20	20	20	20	200
α -Terpineol	20	20	20	20	20	20
Citronellol	200	20	100	100	100	20
Geraniol	1,000	200	200	200	200	200
Linalool	10	20	20	10	10	20
Eugenol	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Thymol	1,000	2,000	2,000	1,000	1,000	2,000
o-Cresol	100	100	100	100	1,000	1,000
m-Cresol	100	100	100	100	100	1,000
p-Cresol	100	100	100	20	100	100
Carvacrol	2,000	200	1,000	2,000	2,000	2,000
Isoborneol	2,000	—	1,000	1,000	1,000	1,000
Vanilline	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	200
Isovanilline	100	100	100	100	100	200
Salicylic aldehyde	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	1,000
Furfural	20	20	20	20	20	100
Cinnamic aldehyde	200	20	100	200	100	20
Anisaldehyde	20	100	200	20	1,000	1,000
Citronellal	100	10	100	100	20	20
Citral	200	100	100	100	100	20
Perillaldehyde	100	20	20	20	20	10
Carvone	100	20	20	20	20	20
Pseudoionone	200	20	20	200	200	1,000
Comphene	10	10	10	—	—	20
Fenchon	20	10	20	20	20	20
Benzaldehyde	20	100	100	20	100	100
Acetaldehyde	20	20	20	20	20	20
Safrol	100	—	100	100	100	100
Isosafrol	200	10	1,000	200	200	100
1 : 8-Cineol	—	20	10	10	10	10
Ascaridol	10	10	10	10	10	20
α -Pinene	10	10	10	10	10	10
β -Pinene	100	20	20	20	100	100
Terpinolene	20	20	100	20	20	200
d-Limonene	200	10	10	10	10	100
α -Phellandrene	10	20	20	10	10	10
p-Cymene	—	—	—	—	—	10
Lemon oil	100	—	10	10	10	—

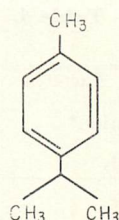
* Maximum dilution at which bacterial growth was inhibited.



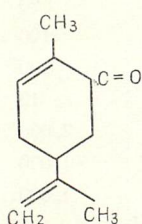
1-methyl-4-iso
propenyl-1-cyclo
hexene
(d-limonene)



1-methyl-4-iso
propyl-1, 5-cyclo
hexadiene
(α-phellandrene)



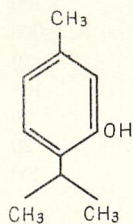
1-methyl-4-
isopropyl-
benzene
(p-cymene)



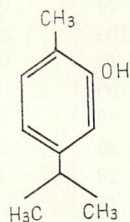
1-methyl-4-isopropenyl-
6-cyclohexene-2-on
(carvone)

の如く、二重結合が増加しても、また—C=O radical を導入した形の carvone にも抗菌力には余り差異はみられなかった。

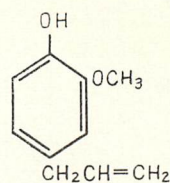
然し —OH radical が cyclohexane ring に直接ついているものには 何れも強い抗菌性がみられた。



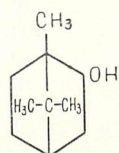
3-methyl-6-iso
propyl-phenol
(thymol)



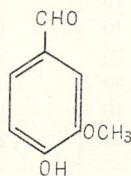
2-methyl-5-iso
propyl-phenol
(carvacrol)



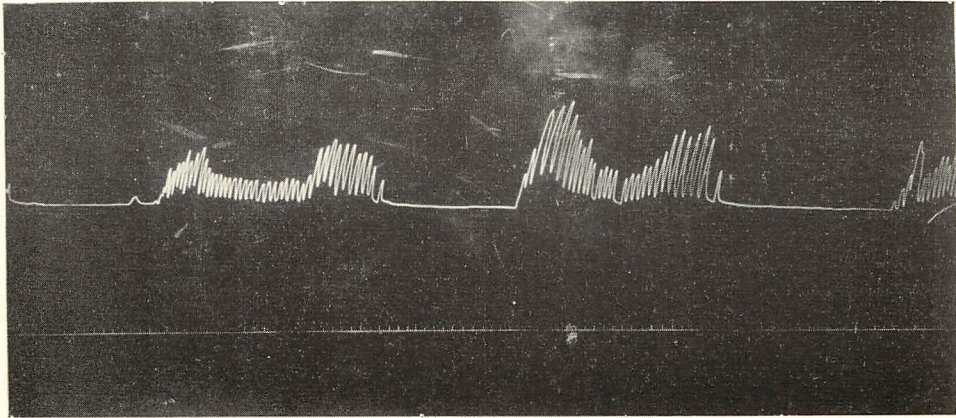
1-hydroxy-2-methoxy-
4-allylbenzene
(eugenol)



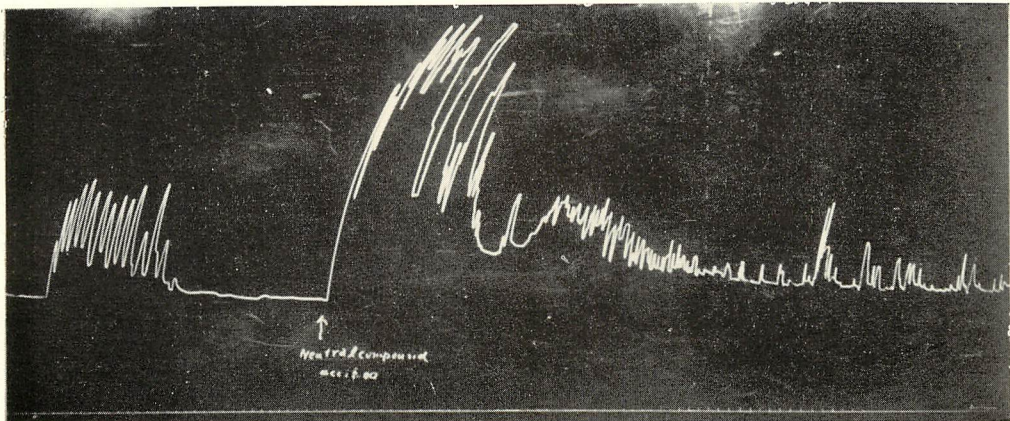
2-hydroxy-camphane
(isoborneol)



4-hydroxy-3-methoxy
benzene
(vanilline)



Trace down by contracting muscle in the absence of volatile fractions.



Trace down by contracting muscle due to neutral fraction. (0.001%)

Fig. 3 The effect of volatile compounds on muscle contraction of the earth worm.

は何れも強い抗菌性のあることを明かにした。

IV. 海藻の揮発成分の薬理作用

a. 海藻の揮発成分の糸ミズ殺虫力

海藻の揮発成分のうち、dimethylsulfide 区、アミン区、脂肪酸区、フェノール区、カーボニル区、中性区分につき、糸ミズ殺虫力試験をした結果、dimethylsulfide 区最も強く、約10%溶液で糸ミズは約2分間で死滅した。フェノール区はその運動が緩慢となり、他の区分には余り影響はみられなかった⁹⁾。

b. 海藻の揮発成分のミズ筋肉収縮作用

揮発成分のアミン区、脂肪酸区、フェノール区、カーボニル区、中性区分につきミズ筋肉収縮作用を、キモグラフを用いて試験した結果、カーボニル区、中性区分に何れも強い収縮作用のあることを見出した。純粋のテルペン系物質につき同様試験した結果、thymol, carvon, linalool, p-cymene の何れにも収縮作用のあることを見出した¹⁰⁾。田辺⁵⁰⁾も純粋のテルペンをを用い平滑筋の収縮作用を試験した結果、ほぼ同様の結果を得ている。田辺は⁵⁰⁾

上記のテルペンの他 *santonine*, *naphthalin*, *menthol*, *borneol* も同様に収縮作用のあることを報告している。然しそれ等の構造と平滑筋の収縮作用についての関係を見出すことは困難であった。

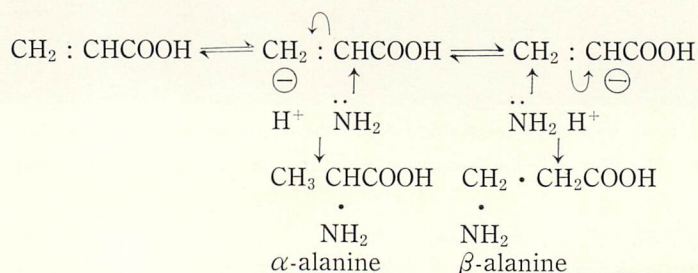
c. 海藻の揮発成分の蛔虫に対する薬理作用

蛔虫に対する薬理作用については、東大医学部薬理学教室、板東氏* と共同研究を行なった¹¹⁾。蛔虫に対する被検体の薬理作用は、小林、板東のU字管法により、被検液の濃度は原則的に1:5,000倍とし、200ccの被検液に豚蛔虫1匹宛投入して、30—33°Cで観察した。アオサ *Ulva*, アオノリ *Enteromorpha*, ウミトラノオ *Sargassum*, ミル *Codium*, 海人草 *Digenia* の揮発成分のうちで、脂肪酸は低級たると、高級たると問わず前進を停止し、低級脂肪酸ではサントニン同様虫体を捲くものが多かった。中性区分は虫体を捲く作用を軽度で示したが、3 mm, 40—70°C の分溜区分にその作用が著しかった⁵¹⁾。aldehyde 区分では虫体を捲くものも多く、純 *furfural*, 5-methyl *furfural* の蛔虫に対する作用は可成り強かった。また純テルペンでは *p-cymene*, *carvone*, *linalool*, *geraniol* は可成り強い薬理作用のあることを見出した¹¹⁾。

V. 海藻の揮発成分の生化学的存在意義

a. acrylic acid より alanine の合成

acrylic acid に濃アンモニア水を加え、pH 7.0 とし、約3時間還流冷却器をつけ加熱後、Duolite A₄ の column chromatography にかかけ、流出液は濃縮後 BuOH : acetic acid : H₂O (4 : 5 : 1) を展開剤として paper chromatography にかけると実験室内に於て容易に alanine を合成し得た¹⁴⁾。即ち

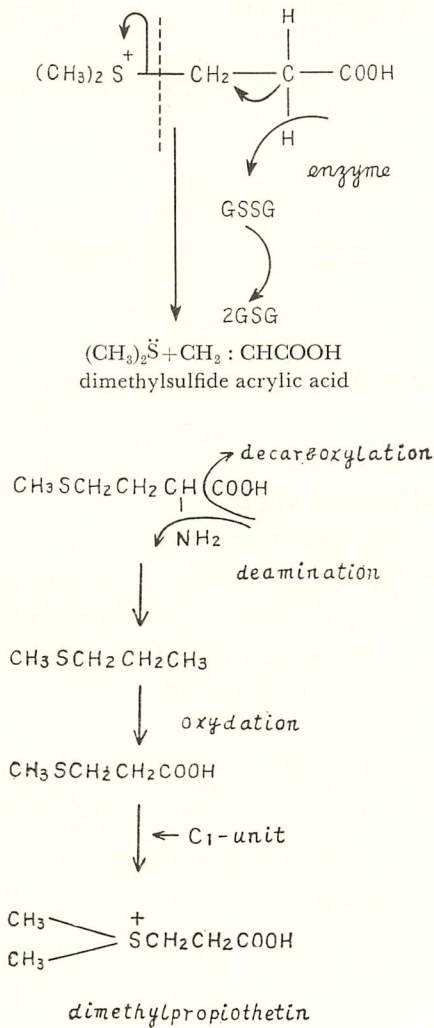


即ち藻体内の acrylic acid は硝酸塩、ammonium 塩の存在で容易に alanine になり、amino 酸の生合成に関与するものではないかとも考えられる。

一方 Challenger ら⁵²⁾ は *Polysiphonia fastigiata* に dimethylpropiothetin の存在を確認した。dimethylpropiothetin は他の2,3の海藻中にも見出されている⁵³⁾。また Challenger ら⁵²⁾ は dimethylpropiothetin を冷アルカリで処理すると dimethylsulfide と acrylic acid を生ずることをみている。Anderson⁵⁴⁾ らは *Polysiphonia lanosa* (*Polysiphonia fastigiata* と同一海藻) より酵素を抽出し、合成した純 dimethylpropiothetin に pH 5.1 で作用せしめ dimethylsulfide と acrylic acid を生ずることを明かにした。

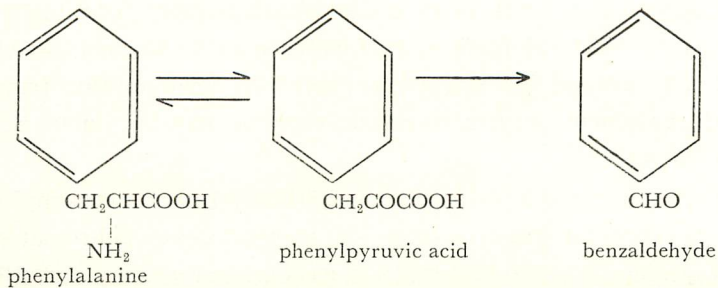
Greene⁵⁵⁾ は dimethylpropiothetin の前駆物質は methionine であることを isotope を用いて明かにした。

* 東京大学医学部薬理学教室 現在順天堂大学医学部薬理学教室主任教授



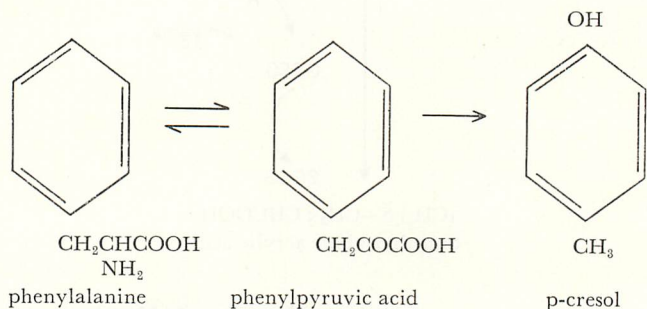
b. benzaldehyde 並びに p-cresol の生成

carbonyl 区の主成分は benzaldehyde であることを，薄層クロマトグラフィー，gas chromatography を用い，また 2,4-dinitrophenylhydrazine として単離し元素分析の結果確認したが，本物質は



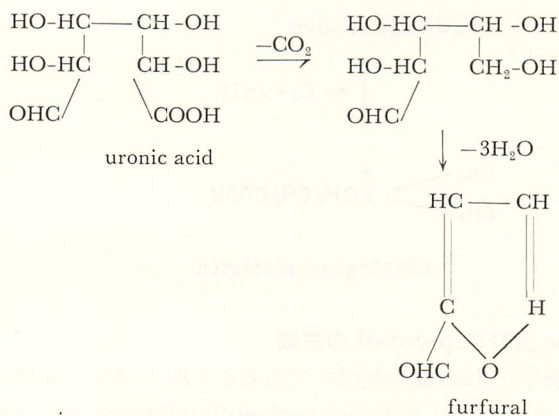
phenylalanine より phenylpyruvic acid を経て benzaldehyde が生成されているものと考えられる。

また p-cresol は phenylalanine より phenylpyruvic acid を経て次の如く生成されているものと考えられる。



c. furfural, 5-methylfurfural の生成

carbonyl 区に furfural, 5-methylfurfural が存在することは前記の如く, carbonyl 区を薄層クロマトグラフィーにかけ, 更に column chromatography にかけ再結後元素分析をし, また gas chromatography にかけ確認したが, furfural は藻体内の pentose, uronic acid より, 5-methylfurfural は hexose より生成されたものと考えられる。例えば furfural は次の如くに, 藻体内で生成するものと考えられる。



VI. 海藻の香気と臭気成分

海藻の香気成分については小幡ら³⁾の dimethylsulfide の外, benzaldehyde, n-valeraldehyde, 5-methyl furfural, furfural, furfuryl alcohol, 1 : 8-cineol, α -pinene, d-limonene, octenol-3, n-heptane 等で臭気成分は, 硫化水素, methanthiol, trimethylamine, acrylic, acetic, propionic, butyric, isovaleric, caprylic, caproic, linolic acids, p-cresol 等であることを明かにした。

以上これ迄に得られた結果並びに知見につき簡単に記述したが, carbonyl 化合物の元素分析結果²⁰⁾, gas chromatography の結果^{12), 19)}, 脂肪酸の column chromatography^{25), 27)}, gas chromatography の結果^{12), 18)} 中性区分の gas chromatography の結果^{12), 18)} は省略し

た。本研究は更に海藻の種類をかえ、未確認物質の分離確認を続行中である。

本研究の進展に当り終始御懇切に御指導、御鞭撻を賜っている九州大学農学部水産学科富山哲夫教授に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) HEILBRON, I. (1934) : *J. Chem. Soc.*, 1752.
- 2) HAAS, P. (1935) : *Biochem. J.*, **29**, 1297.
- 3) 小幡弥太郎・五十嵐久尙・俣野景典 (1951) : 日本水産学会誌, **17**, 60.
- 4) 高岡道夫・安藤芳明 (1949) : 化学と工業, **2**, 14.
- 5) 高岡道夫・安藤芳明 (1951) : 日本化学会誌, **72**, 999.
- 6) 辻本満丸 (1921) : 日本化学会誌, **18**.
- 7) 白浜 潔 (1933) : 日本化学会誌, **54**, 617.
- 8) 片山輝久 (1956) : 日本水産学会誌, **22**, 248.
- 9) 片山輝久 (1956) : 日本水産学会誌, **22**, 251.
- 10) 片山輝久 (1956) : 日本水産学会誌, **22**, 253.
- 11) 板東丈夫・片山輝久 (1955) : 日本薬理学会誌, **51**, 40, 112.
- 12) 片山輝久 (1961) : 日本水産学会誌, **27**, 75.
- 13) 片山輝久 (1960) : 藻類, **8**, 79.
- 14) 片山輝久 (1964) : 藻類, **12**, 14.
- 15) 片山輝久 (1956) : 日本水産学会誌, **22**, 244.
- 16) 片山輝久 (1960) : 日本水産学会誌, **26**, 818.
- 17) 片山輝久・富山哲夫 (1951) : 日本水産学会誌, **17**, 122.
- 18) 片山輝久 (1961) : 日本水産学会誌, **27**, 703.
- 19) 片山輝久 (1961) : 日本水産学会誌, **27**, 710.
- 20) 片山輝久 (1958) : 日本水産学会誌, **24**, 346.
- 21) 井上吉之・野田萬次郎 (1951) : 日本農芸化学会誌, **24**, 29.
- 22) 片山輝久 (1953) : 日本水産学会誌, **19**, 793.
- 23) 片山輝久 (1955) : 日本水産学会誌, **21**, 420.
- 24) VANDENHEUVEL, F. A., E. R. HAYES (1952) : *Anal. Chem.*, **24**, 960.
- 25) 片山輝久 (1959) : 日本水産学会誌, **24**, 925.
- 26) KATAYAMA, T. (1958) : *J. Fac. Fish. Anim. Husb. Hiroshima Univ.*, **2**, 67.
- 27) KATAYAMA, T. (1962) : "Volatile Constituents" a chapter in "Physiology and Biochemistry of Algae" edited by Dr. R. A. Lewin, Academic Press.
- 28) 片山輝久 (1955) : 日本水産学会誌, **21**, 416.
- 29) 片山輝久 (1955) : 日本水産学会誌, **21**, 425.
- 30) 片山輝久 (1958) : 日本水産学会誌, **24**, 205.
- 31) KIRCHNER, J. G., J. M. MILLER, J. G. KELLER (1951) : *Anal. Chem.*, **23**, 420.
- 32) MILLER, J. M., J. G. KIRCHNER (1951) : *Anal. Chem.*, **23**, 428.
- 33) MILLER, J. M., J. G. KIRCHNER (1953) : *Anal. Chem.*, **25**, 1107.
- 34) REITEMA R. H. (1954) : *Anal. Chem.*, **26**, 960.
- 35) 片山輝久 (1955) : 日本水産学会誌, **21**, 412.
- 36) GODON, B. E., H. D. BURNHAM, L. G. JONES (1951) : *Anal. Chem.*, **23**, 1754.
- 37) 片山輝久 (1961) : 日本水産学会誌, **27**, 703.
- 38) LIBERTI, A., G. P. CANTONI (1958) : "Analysis of Essential Oil by Gas Chromatography" edited by D. H. Desty, Butler worths Scientific Publication, London.
- 39) ROCHAIX, M. (1925) : *Bull. Sci. Pharmacol.*, **32**, 257.
- 40) SUBRAHMANYAN, B. R. (1949 : 1950) : *J. Sci. Ind. Research*, **8**, 157, 160; **9**, 12.
- 41) NEUBERG, C. (1919) : *Biochem. Z.*, **239**, 101.
- 42) 鉄本総吾 (1937) : 実験医学, **21**, 1.
- 43) 鉄本総吾 (1937—1944) : 日本農芸化学会誌, **13**, 369, 458; **14**, 159; **16**, 1207; **17**, 11.
- 44) 矢川之定 (1943) : 医学研究, **17**, 1195.

- 45) 橋本直精 (1943) : 千葉医学研誌, **21**, 444.
- 46) 岡崎寛蔵・河口達二・松井弘次・北川允夫 (1952) : 日本薬学雑誌, **72**, 1135.
- 47) 藪田貞次郎・神戸勝二 (1928) : 日本農芸化学会誌, **4**, 214.
- 48) 佐々木西二・服部達彦 (1952) : 日本農芸化学会誌, **25**, 450.
- 49) 岡崎寛蔵・加藤 宏 (1952) : 日本薬学雑誌, **71**, 109; **72**, 552.
- 50) 田辺恒義 (1941) : 北海医学誌, **19**, 2242.
- 51) 板東丈夫・片山輝久 (1955) : 日本薬理学会誌, **51**, 40, 112.
- 52) CHALLENGER, F., R. BYWOOD, P. THOMAS, B. J. HAYWARD (1957) : *Archive Biochem. Biophys.*, **69**, 514.
- 53) CHALLENGER, F., F. SIMPSON (1948) : *J. Chem. Soc.*, 1591.
- 54) CANTONI, G. L., D. G. ANDERSON (1956) : *J. Biol. : Chem.* **222**, 171.
- 55) GREENE, R. C. (1962) : *J. Biol. Chem.*, **237**, 2251.
- 56) 安藤芳明 (1953) : 日本水産学会誌, **19**, 713, 717.
- 57) HEILBRON, I. M., R. F. PHIPERS (1935) : *Biochem J.*, **29**, 1369.
- 58) NICOLAI, E., P. D. PRESTON (1953) : *Nature*, **171**, 753.