



# 生化学講座

植物の生化学

上海水产学院图书馆

1961-7-18

藏书章

9

# 生化学講座

## 9

編集

赤堀四郎  
伊勢村寿三  
市原 硬  
浮田忠之進  
内野仙治  
江上不二夫  
片桐英郎  
佐橋佳一  
島 蘭 順雄  
鈴木友二  
田中正三  
広畑 竜造  
牧野 堅  
森 高次郎

植物の生化学



共立出版株式会社

44-73

IX

第9卷 編集担当者

京都大学理学部 田中正三

執筆者

東	京	大	学	理	学	部	服	部	静	夫
東	京	大	学	理	学	部	下	郡	山	己
岡	山	大	学	理	学	部	藤	茂	正	宏
東	京	大	学	理	学	部	三	井	進	午
滋	賀	大	学	理	学	部	尾	崎	正	清
賀	京	大	学	理	学	部	天	正	讓	治
東	京	大	学	理	学	部	芦	田	次	郎
京	京	大	学	理	学	部	加	藤	正	三
京	都	大	学	理	学	部	田	中	三	吉
都	大	学	理	学	部	武	居	三	三	

(執筆順)

## 序

生物を大ざっぱに動物と植物とに分けて、蛋白質、脂質などの主要構成成分をみると、化学構造の微細な部分にはちがいはあるが、化学的には同じグループに分類される化合物がかなり広く両生物界に分布しており、またこれらの成分の生体内における分解や合成の化学過程も不思議なほど一致したものがみられる。

しかしながら、植物の大部分がその生命活動に必要なすべての有機化合物をかたんな無機化合物から合成することができるのに反し、動物はこれを植物に仰いで生活しており、両者の間には生合成能に顕著な差異がある。したがって植物成分の中にはリグニン、植物色素などのように動物にはみられない化学構造をもつものが多く、糖質などもセルロース、デンプンをはじめ動物に分布しているものに比べるとバラエティーに富んでおり、またホルモンの名で呼ばれる作用物質なども植物のつくるものと動物のものとは化学構造も生理作用もまったく異なっている。ことに光のエネルギーを利用して二酸化炭素と水から糖質を合成する光合成作用はクロロフィルおよびその類縁色素をもった生物に限って営むことのできる生化学的変化であり、アンモニアや硝酸塩などの無機態窒素を同化してアミノ酸や蛋白質をつくる働きは動物にはみられないものである。

この巻は植物にのみ特徴的にみられる生化学的事象をとりまとめるべく企画編輯されたものであり、その内容に、成分的なものとしては代謝と関係の深い植物色素類と植物ホルモンを、また代謝の化学としては近年急速に研究が進展した光合成作用と窒素以外の無機元素の同化に関する生化学を選んだ。窒素同化については既刊の本講座第6巻に1章を設けて詳述されており、またセルロース、デンプンなどの植物に特有の糖質については第2巻、第2章に記述があるから参照されたい。

また、動物に比べて体制がかたんな植物では、その病態、ことにその寄生

性疾患とこれの防除に関する生化学的研究が比較的進んでいるので、病理学および薬理学と生化学との関連をうかがう意味で“植物病理の生化学”と“農薬の生化学”との2章を設けた。生化学的立場からする一般の生物の病態の解明のよすがともなれば幸である。

昭 昭 34 年 3 月

編集担当 田 中 正 三

# 目 次

## 第 1 章 植 物 色 素

1-1	はじめに	1
1-2	クロロフィル	1
A.	クロロフィルの概略	1
B.	クロロフィルの生合成	5
C.	フィコビリル	6
1-3	カロチノイド	7
A.	カロチノイドの概説	7
B.	エポキシドおよびフラノイド-オキシド	13
C.	カロチノイドの立体異性	14
D.	カロチノイドの生合成	16
1-4	フラボノイド	18
A.	フラボノイドの概説	18
B.	フラボノイドの定性	24
C.	アントシアン, ロイコアントシアン, カテキン	28
D.	カルコン, ジヒドロカルコン, フラバノン, ベンザルクマラノン	32
E.	フラボン, フラボノール, フラバノン, フラバノール	34
F.	フラボノイドの生合成	36
1-5	キノン類	45
1-6	ベンゾフェノン, キサントン, スチルベン	50
A.	ベンゾフェノン	50
B.	キサントン	51
C.	スチルベン	51
D.	ブラジレイン, ヘマテイン	52
1-7	窒素を含む植物色素	53
A.	N-アントシアン, フラボアントシアン	53

B. インジゴ, インジカン	54
C. ベルベリン	55
D. 下等植物の含窒素色素類	55
参 考 書	58
参 考 文 献	58

## 第 2 章 光 合 成

2-1 ま え が き	65
2-2 光合成研究の略史と現況	67
2-3 光合成における炭素回路	75
A. 光合成の第一次生産物	75
B. 生成した糖の degradation による研究	77
C. CO <sub>2</sub> 受容体の本体	79
D. Calvin cycle	81
E. Path of carbon のピラント	84
F. Path of carbon に関与する酵素系	85
G. 光合成と呼吸とにおける Path of carbon の関連	88
H. Calvin cycle に対する批判	89
2-4 CO <sub>2</sub> 固定および還元の機作	91
A. 光化学的還元物質 R の問題	92
B. Background-CO <sub>2</sub> 固定 (BG-固定)	97
2-5 葉緑体反応	97
A. 葉緑体の構造および葉緑体標品	99
B. Hill 反応の機作	101
C. 生体反応と密接な関係のある物質を用いた Hill 反応 (Hill 反応と他の系との共役)	106
D. 光化学的 ATP 生成反応	112
E. 各種の葉緑体反応間の関係	121
F. 光化学的リン酸移転反応	124
2-6 光の吸収と利用の機作	125

A. 葉緑体内における色素の存在状態	126
B. Chlorophyll 溶液の光化学	129
C. Chlorophyll を中心とする明反応の機作	133
D. 光合成のエネルギー効率に関する諸問題	140
E. 光合成機作における電子伝達系	154
2.7 光合成の比較生化学	158
A. 細菌による光合成および光合成の一般式	158
B. 水素適応光合成	159
C. 細菌型光合成における水素供与体の役割および光合成の明反応の一般的性質	160
D. 水素供与体の光化学的同化	162
E. 光合成の比較生化学	164
F. むすび	166
参考文献	167

### 第3章 植物の栄養

3.1 養分吸収	177
A. 養分吸収の機作	177
B. 養分吸収に関する諸要因	181
3.2 養分の移動	188
A. 概説	188
B. 各論	189
3.3 元素の生理的機能	192
A. 酵素反応に関与する金属元素	192
B. 各元素の生理的機能	196
3.4 元素間の相互作用	204
参考文献	206

### 第4章 植物ホルモン

4.1 オーキシンの分離, 定量	209
A. オーキシンの抽出	209

B. 生物試験法	211
C. 物理化学的定量法	213
4.2 オーキシンの生体内転化	215
A. オーキシンの生体合成	215
B. オーキシンの破壊	217
C. オーキシンの体内分布	219
4.3 化学構造と作用性	219
A. 環の条件	220
B. 側鎖の条件	222
C. 立体構造	224
D. 作用仮説	226
E. 抗オーキシン	227
F. オーキシン相助物質	228
4.4 オーキシン作用機作	229
A. 原形質成分との結合	229
B. 酵素への影響	231
C. 生長機作	232
4.5 他の植物ホルモンおよび調節物質	234
A. ジベレリン	234
B. 治傷ホルモン	240
C. カイネチン	241
D. 催花ホルモン	241
E. オーキシン以外の生長ホルモン	242
F. 二、三の生長調節物質	242
参考文献	244

## 第 5 章 植物病理の生化学

5.1 はじめに	253
5.2 植物の非寄生性疾患の生化学	254
5.3 植物の寄生性疾患の生化学 I。植物病原体のつくる有害物質	258

A. 植物病原微生物の産生毒素	258
B. 寄主植物に被害を与える病原微生物の分泌酵素	267
C. 植物病原ビールス	268
5.4 植物の寄生性疾患の生化学 II. 病原微生物感染による寄主植物の 代謝の異常	271
A. 感染による寄主植物組織の呼吸昂進	271
B. 罹病組織の呼吸上昇と病原微生物毒素との関係	272
C. 感染による寄主植物体内での特殊代謝産物の蓄積	273
D. 病原微生物の感染に対する寄主植物の抵抗性	279
E. 寄主植物の栽培環境と寄生性疾患の罹病性との関係 ——イモチ病における一考察	280
参考文献	286

## 第 6 章 農薬の生化学

6.1 緒 言	291
6.2 殺 菌 剤	292
A. 銅化合物	293
B. 水 銀 剤	298
C. イ オ ウ 剤	300
6.3 殺 虫 剤	305
A. 無機殺虫剤	307
B. 有機殺虫剤	311
参考文献	338
索引	1~10

# 第1章 植物色素

## 1.1 はじめに

植物の営む生活現象の結果、植物体内にはきわめて多種類の物質が作り出されるが、これらのうち有色の化合物を植物色素<sup>A)</sup>と総称している。これらのなかには植物体あるいはその組織片をみて、ただちにその存在を認めることのできるものばかりでなく、単離して初めてその存在を知ることができるものもある。またそれ自体は有色の化合物でなくとも、ある色素群と深い関係をもつものは色素といっしょに取り扱う習慣になっている。植物色素には生理的に重要な意義をもつ物質も数多く含まれるが、生理的に重要という点からみて第二義的で、いわゆる二次生産物とみなされているものもきわめて多い。この第二義的な色素の大部分は芳香族の化合物で水酸基をもつことが多いからフェノール性物質の特別な化合物群とみることもできる。したがって植物のなかでも芳香環形成能の高度に発達した高等植物に、フェノール性の色素が多彩なあらわれ方をするのは当然である。詳しくは適当な成書、総説(文献の部)および原著を参照すべきであるが、ここでは葉緑体<sup>B)</sup>中に存在する重要な色素のクロロフィル<sup>C)</sup>と、それと共存し、また単独に有色体<sup>D)</sup>中に存在するカロチノイド類<sup>E)</sup>、および一般には細胞液<sup>F)</sup>中に溶存する色素中最近になって種々の知見が急増したフラボノイド<sup>G)</sup>類とその関連化合物およびキノン類<sup>H)</sup>その他について概略の説明をこころみる。

## 1.2 クロロフィル

### A. クロロフィルの概説

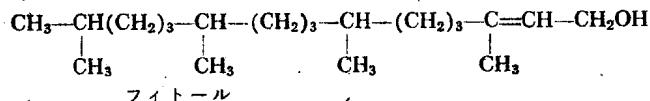
植物の緑葉の緑色の色素をクロロフィルという。クロロフィルは緑色部の細

---

A) colouring matter    B) chloroplast    C) chlorophyll    D) chromoplast  
E) carotenoid    F) cell sap    G) flavonoid    H) quinone

胞の葉緑体の基質中に後述のカロチノイドとともに含まれる。クロロフィルは原形質でできた葉緑体に一様に分散しているのではなく、緑色を呈しないストローマ<sup>A)</sup>中に規則的に配列している円盤状のグラナ<sup>B)</sup>と呼ばれる緑色の微粒中にある。クロロフィルは光合成<sup>C)</sup>(炭酸同化<sup>D)</sup>)に不可欠の色素で、一種の蛋白質様の非色素部と結合してフィクロリン<sup>E),1)</sup>あるいはクロロプラスチン<sup>F),2)</sup>とも呼ばれる複合体となって存在している。高等植物のクロロフィルが2種類の混合物であることを初めて発見したのはクロマトグラフ法の創始者 Tswett であるが、その化学構造を最初に詳細に研究したのは Willstätter と Stoll である。この2種のクロロフィルをそれぞれクロロフィル a, b と呼んでいる。単離された a, b の溶液の色はそれぞれ青緑色, 黄緑色である。

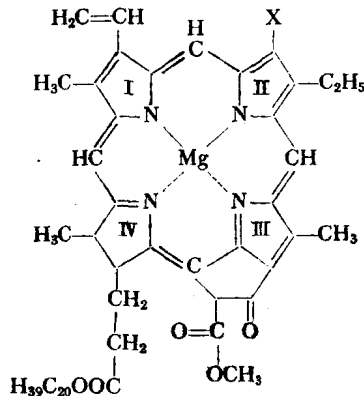
クロロフィルをアルカリで分解すると二つのエステル結合がきれて、メチルアルコールと二重結合を1個もったジテルペン構造のアルコールであるフィトール<sup>A)</sup>( $C_{20}H_{39}OH$ )を生じ、色素本体はジカルボン酸のクロロフィリン<sup>H)</sup>にな



る。フィトールとの結合はクロロフィラーゼと呼ばれる一種のエステラーゼ<sup>I)</sup>によっても加水分解を受ける。メチルアルコールあるいはエチルアルコール中でこの酵素が働くと、フィチル基がメチル基あるいはエチル基と置換してクロロフィルよりはるかに結晶し、やすいクロロフィリド<sup>J)</sup>を生ずる。この酵素はクロロフィルの生成に関係しているものと考えられている。クロロフィルをうすい酸で処理すると配位しているマグネシウムが2原子の水素で置換されたフェオフィチン<sup>K)</sup>になる。フェオフィチンあるいはクロロフィリンをさらに分解するとポルフィリン核<sup>L)</sup>をもった種々の誘導体が得られ、ヘミン<sup>M)</sup>から得られるエチオポルフィリン<sup>N)</sup>と近縁の化合物に導くことができることから、ヘモグロビン<sup>O)</sup>の色素部分のヘム<sup>P)</sup>とクロロフィルとが構造上きわめて深い関係にあ

- A) stroma B) granum C) photosynthesis D) carbon dioxide assimilation  
 E) phyllochlorin F) chloroplastin G) phytol H) chlorophyllin  
 I) chlorophyllase J) chlorophyllide K) phaeophytin L) porphyrin  
 M) haemin N) aetioporphyrin O) haemoglobin P) haem

ることがわかり、1940年に今日でもなお認められている構造式が Fischer<sup>3)</sup>によって提出された。



クロロフィル a (X = CH<sub>3</sub>), クロロフィル b (X = CHO)  
(Fischer: 1940)

Winterstein, Stein<sup>4)</sup>の行ったクロロフィル a, b の分離定量結果によると、a, b の比はシロツメクサの若葉では 2.96 : 1, *Dorstenia turnerifolia* では 3.16 : 1, *Sparmannia africana* では 2.8 : 1 という値が得られており、高等植物では両者はおよそ 3 : 1 の割合で含まれているものとされている。a : b が 3 : 1 からかなりずれている例もないではないが、常に a のほうが多いことには変わりなく b は a の数分の 1 である。

クロロフィルは高等植物から下等植物に至るまで、光合成能をもつものに広汎に分布するが、ケイ藻類、ウズベン毛藻類、褐藻類には a と c<sup>5)</sup>, 紅藻類には a とともに少量の d<sup>6)</sup> と呼ばれる異なったクロロフィルが含まれる。ただし *Rhodochorton rothii* は全クロロフィルの 25% を占める d を含んでいる。また不等毛類の *Tribonema bombycinum* には a と少量の e<sup>7)</sup> が共存するものとされている。クロロフィル c, d, e は a, b とごく近縁のものと考えられているが構造はまだ確定していない。クロロフィルの種類分別法の発達によって、特に下等植物のものについての研究が進み、それぞれ特有のもの存在が確かめられた。さらに個々の種類について精査が進めばその種類を増す可能性

がある。クロロフィル a だけをもつものにラン藻類のほか緑藻類の *Vaucheria* があるが、高等下等植物を通じて a が共通であるのは注目すべき点である。

以上のほかに紅色イオウ細菌にはバクテリオクロロフィル<sup>A)</sup>が、緑色イオウ細菌にはバクテリオビリジン<sup>B)</sup>が含まれている。

クロロフィルは上にも述べたように一種の色素蛋白質(クロモプロテイド<sup>C)</sup>)となっているものとされているが、1952年高島<sup>8)</sup>はシロツメクサの葉から初めてこの複合体を結晶として得た。その方法は比較的簡単で、まず新鮮な葉に4~5倍量のM/50のリン酸緩衝液(pH 7.0)を加えながら石英砂ですりつぶし、遠心分離した上澄みを口紙で口過して長さ0.7~1.2 $\mu$ 、幅はその約1/5のグラナのサスペンションを得る。ついでこの液に $\alpha$ -ピコリンを50~55 vol %加えて完全な溶液にして同じ濃度のピコリン液で透析するとカロチノイドの結晶が析出してくる。この結晶をこしとった口液に20%になるようにジオキサンを加えて氷室に放置すればクロロフィル複合体の結晶が得られる。遠心分離によってとりわけた暗緑色の結晶を、リン酸緩衝液(0.006~0.01 M, pH 7.0)に55%となるようにピコリンを加えた液に溶かし、ジオキサンを20%に加えて再結晶する。このようにして得た結晶はニンヒドリン反応、キサントプロテイン反応、ビュレット反応陽性で、リポプロテイド<sup>D)</sup>の性質がみられ、分子量の測定(19,000)とクロロフィルの定量とから1分子のリポプロテインに2分子のクロロフィルの結合した複合体とみなされた。その後千葉<sup>9)</sup>は口紙パルプを吸着剤に、 $\alpha$ -ピコリンの55%液を溶剤に用いたカラムクロマトグラフィーでクロロフィル複合体をクロロフィル-a-プロテインとb-プロテインとに分別してそれぞれを青緑色および黄緑色の結晶として得た。最近になって野口、高島<sup>10)</sup>は千葉の方法を用いて分離した $\alpha$ -プロテインはニンヒドリン反応は顕著であるがプロモフェノールブルー、塩化水銀には染まらないことを見出した。ニンヒドリン反応陽性の非色素部を加水分解すると、たかだか5種類のアミノ酸を生ずるだけなので、この部分は初めに考えられたような真正蛋白質で

A) bacteriochlorophyll B) bacterioviridin C) chromoproteid D) lipoproteid

はなく、かなり簡単なポリペプチド<sup>A)</sup>構造のものであるとしている。クロロフィル-b-プロテインは a-プロテインに比べて結晶しにくい、ニンヒドリン反応を示す部分の組成は a-プロテインのものよりはやや複雑とみられている。またクロロフィル複合体のクロロフィルと非色素部との結合は強固ではないが、Anderson, Spikes, Lumry<sup>11)</sup> の考えたような吸着程度の弱いものではないとしている。

Spikes, Lumry, Anderson はクロロフィル複合体の結晶を約 30 種の高等植物から高島の方法で得ているが、Sherratt, Evans<sup>12)</sup> もカモガヤ (*Dactylis glomerata*), *Pteridium aquilinum*, さらに淡水産および海産のクラミドモナスから複合体の結晶を得ている。

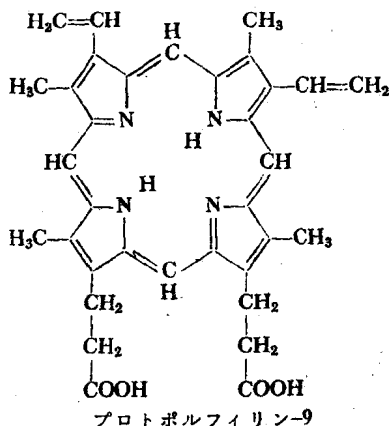
### B. クロロフィルの生合成

暗所で発芽した芽ばえは黄化<sup>B)</sup>を起してクロロフィルを形成するに至らない。しかしこれに適温で光をあてるとクロロフィルが急激に生成し数時間で一応最大値に達する。クロロフィルの形成には黄化と結びつけて光が必要なことはかなり古くから知られていたが、Seybold<sup>13)</sup> がキュウリの種皮からクロロフィルと関係の深い緑色素を単離しプロトクロロフィル<sup>C)</sup> a と b とに分離してから、黄化した幼植物を用いたクロロフィル生成の研究が行われるようになった。まず明らかになったのは黄化した芽ばえにもプロトクロロフィルの段階にあると思われる微量の緑色素があつて、プロトクロロフィルの吸収スペクトルとクロロフィル形成に対する作用スペクトルとがかなり一致し<sup>14)</sup>、光化学反応によって二重結合が 1 個多い<sup>15)</sup> プロトクロロフィルが還元されてクロロフィルになることが明らかになった。

クロレラの突然変異体のなかにプロトクロロフィルの前駆物質であるマグネシウムプロトポルフィリン-9 およびマグネシウムが結合する前の段階のプロトポルフィリン-9<sup>D)</sup> を蓄積するストレイン<sup>16)</sup> が得られた。このような事実から 4 個のピロール核からなるポルフィリンにマグネシウムが配位したのちフィトールが結合し、さらに第 III ピロール核に隣接する五員炭素環が形成されて

A) polypeptide    B) etiolation    C) protochlorophyll    D) protoporphyrin-9

プロトクロフィルとなり、これがクロフィルに変化する生合成過程が考えられている。



また Smith, Kupke<sup>17)</sup> はプロトクロフィルが蛋白質と結合した形のをとり出し、この複合体が光を受けてクロフィルを生ずることをみているが複合体の分子量を 400,000 と推定している。

### C. フィコビルリン<sup>A)</sup>

紅藻類とラン藻類にはそれぞれ紅色とあい色の水溶性の色素が葉緑体中にクロモプロテイドとして含まれていることが古くから知られている。紅藻類にかなり特有のものをフィコエリトリン<sup>B)</sup>といい、ラン藻の特徴の一つとなっているものをフィコシアニン<sup>C)</sup>という。紅藻類はフィコエリトリンを主として含むが一部には(たとえばアサクサノリ)両者が共存し、逆にラン藻にはフィコシアニンとともにフィコエリトリンをもつものがあり、またある種類はフィコシアニンと多少構造の違ったアロフィコシアニン<sup>D)</sup>を含む。これらのラン藻類や紅藻類のクロモプロテイドをフィコビルリンと総称する。フィコシアニンは両類のものともほとんど類似した性質をもっているが、フィコエリトリンには多少性質が違った場合のあることが知られている。フィコビルリンはグロブリン様の蛋白質に胆汁色素のような直鎖状のテトラピロール核をもった色素が結合した

A) phycobilin    B) phycoerythrin    C) phycocyanin    D) allophycocyanin

ものと推定されており、金属は含まれていない。これらの色素が光合成に関与するかどうかはまだ確定的でない。

### 1.3 カロチノイド

#### A. カロチノイドの概説

カロチノイド類は動植物界を通じ広範な分布を示す黄、橙ないし深紅色を呈する色素で、その名はこの群の代表者ともいべきニンジンの根の主色素カロチン<sup>A)</sup>に基づいて M. Tswett により命名されたものである。大部分は水に不溶性で、脂肪または脂肪溶剤（エーテル、ベンジン、ベンゼン、クロロホルム）によく溶けるのでクロモリポイド<sup>B)</sup>とも呼ばれ、特に動物体では脂肪に溶存する 경우가多く、動植物ともに脂質と共存することが多い。カロチノイドは多くの共役二重結合をもった長鎖状化合物であるからポリエン色素<sup>C)</sup>の別名をもち、この構造はカロチノイドに色を発現させる原因になっている。窒素を含まず、酸素を含むものと含まないものがあり、炭化水素カロチノイドと酸素を含むカロチノイド（アルコール、ケトン、カルボン酸、エステル、エーテル）とに大別される。このわけかたと必ずしも一致しないが、炭化水素類をカロチン類、酸素を含むものをキサントフィル類<sup>D)</sup>といて区別することもある。前者はアルコールよりもむしろ石油エーテルによく溶け、後者は逆にアルコールのほうによく溶ける。

カロチノイドを生体からとり出すには新鮮な組織にアセトンを加えてすりつぶして抽出するのがよい<sup>18)</sup>。水を含んだアセトン抽出液にエーテルを加えてさらに適量の水を加えるとカロチノイドはエーテル層に移る。緑葉を用いた場合にはクロロフィルとカロチノイドを含むエーテル溶液が得られる。この場合このエーテル溶液にメタノール性の水酸化カリウム溶液を加えるとクロロフィルはケン化されてクロロフィリンのカリウム塩になるから、水を加えたときに含水メタノール層に残留して、エーテル層にはカロチノイドだけが溶けている。エーテル層をとってエーテルを留去すると、どちらの場合もカロチノイドを主

A) carotene    B) chromolipoid    C) polyene pigment    D) xanthophyll