



No. 27 (2016年12月発行) 発行：北海道海洋生物科学研究会

1. 第15回シンポジウム（平成28年度）（札幌）
2. 第14回シンポジウム開催報告（山下 和則）
3. 天然物の分配クロマトグラフィー（高橋 是太郎）
4. 事務局日より

1. 第15回シンポジウム（平成28年度）（札幌）

第15回北海道海洋生物科学研究会シンポジウム

「海・川・湖を次世代につなぐ」

2017年1月20日（金）

於 北海道大学総合博物館 知の交流コーナー

参加無料

（講演30分+質疑10分）

15:00～開会の挨拶

15:05～15:45

次世代シーケンサーを用いた海藻標本のDNA解析 ～海藻分類のブレイクスルー～

神戸大学 内海域環境教育研究センター 鈴木 雅大氏

15:45～16:25

阿寒湖大型マリモの空洞内に生息する原生生物の多様性

北海道大学大学院理学研究院 堀口 健雄氏

（休憩）

16:35～17:15

海・川・湖をつなぐサケ科魚類の集団遺伝学

北海道大学大学院地球環境科学研究院 小泉 逸郎氏

17:15～17:55

見えない生物多様性を見る——環境DNA技術の可能性
北海道大学大学院農学研究院 荒木 仁志氏

17:55～閉会の挨拶

18:45～懇親会 ホテルマイステイズ札幌アスペン（北8西4）（懇親会費6000円）

懇親会参加申し込み先 okino@ees.hokudai.ac.jp 沖野龍文 1月13日まで
問い合わせ先 上記メールアドレスまたは電話 011-706-4519

2. 第14回北海道海洋生物科学研究会シンポジウム (岩内) を開催

平成27年7月31日に、「岩内の漁業と日本海岩内海洋深層水」と題して第14回北海道生物科学研究会シンポジウムが、岩内町地場産業サポートセンターで開催されました。当センターは日本海岩内海洋深層水の利活用を推進するために設置され、深層水の販売、地元企業等の深層水利用へのアドバイスや研究開発などを担っており、道内に3か所ある深層水取水地点の中では唯一の試験研究機能をもった組織であります。

一方、岩内沿岸域では水温上昇などによる環境変化や、漁業資源の低迷、漁業従事者の高齢化など、他の北海道日本海沿岸域と同じ課題があります。そこで、海洋深層水を利用して漁業の活性化の可能性を検討するため本シンポジウムを開催することになりました。

まず、釜谷岩内町地場産業サポートセンター所長からセンターの機能と深層水の利活用の現状についての発表がありました。深層水を利用した水産加工品や化粧品など数多くの商品が販売されているほか、深層水祭りなどのイベントなどを行いさらに深層水の認知度の向上を図っていることなどが紹介されましたが、水産業への利用拡大が課題であり、今後、より一層取り組んでいきたいとのことでした。

木村中央水産試験場加工利用部長からは、水産物の鮮度保持についての研究成果などについて発表がありました。水産物の鮮度といっても、いろんな面からの見方や評価方法があり、単に高鮮度イコール高付加価値ではないので、漁獲後の深層水の低温性・清浄性を利用した鮮度保持というのではなく、沖合の漁獲時からの衛生管理・鮮度保持という全体システムの構築が肝要であるとの提案がありました。

五嶋北海道大学大学院水産科学研究院・特任教授からは、昨今、高価格で人気のある北海道産ナマコの研究について発表がありました。研究の内容はナマコの仮眠についてでありましたが、改めて、北海道産ナマコの生態についてはまだ知られていないことが多くあり、今後の北海道産ナマコの資源管理への提言となる興味深いものでした。

今回の参加者は、地元岩内郡漁協の青年部の方々の参加もあり30名以上と盛況で、特に、青年部の方々は木村部長の魚の鮮度の研究と、五嶋教授のナマコの研究についてとても興味深く聴いていただいたことから、本シンポジウムは成功裏に終了したと思います。

プログラム

(1) 14:00~14:10 世話役挨拶

釜谷豊和 (岩内町地場産業サポートセンター・所長)

(2) 14:10~14:40 「日本海岩内海洋深層水の利活用について」

釜谷豊和氏 (岩内町地場産業サポートセンター・所長)

(3) 14:40~15:10 「水産物の鮮度保持について」

木村 稔氏 (北海道立総合研究機構・水産研究本部中央水産試験場・加工利用部長)

(4) 15:10~15:50 特別講演「北海道産マナモコの生理・生態と漁業」

五嶋聖治氏 (北海道大学大学院水産科学研究院・特任教授)

(5) 15:50~16:00 代表幹事挨拶

高橋是太郎 (北海道大学大学院水産科学研究院・特任教授)

(6) 16:00~16:10 北海道海洋生物科学研究会 総会

休憩・準備

(7) 16:20~17:00 施設見学 (深層水取水施設・岩内町地場産業サポートセンター)

(8) 18:00~ 交歓会 (「ホテルいのう」)



会場全体の様子

3. 天然物の分配クロマトグラフィー

高橋 是太郎（北海道大学大学院水産科学研究院特任教授）

海洋生物に含まれる所望の成分を分離したいとき、対象の分子量が大きくない場合は、先ず順相クロマトグラフィーに負し、極性の大きさごとに分離します。そして所望の活性を持つ同じくらいの極性を持つ画分を集め、それを逆相クロマトグラフィーに供するのが一般的です。では、なぜ同じくらいの極性を持つ物質であっても、逆相クロマトグラフィーでは分離できるのでしょうか。

申すまでもなく、逆相クロマトグラフィーは固定相が非極性、移動相が極性である分離分析法です。逆相クロマトグラフィーでは極性云々よりも、極性が似通った同族体同士が、それぞれの分配係数の差、すなわち同族体の試料がクロマト系に注入されたときに固定相と移動相の間にどれだけの割合で分布するかで分離管(カラム)内の保持時間が決まります。保持時間が長いものは、固定相に多く分布して保持され、反対に固定相にほとんど保持されないものは移動相に早く移動して、先に溶出することになります。それぞれの試料同族体が固定相から移動相に移行する際にはエネルギーが必要ですが、このエネルギーのことをクロマト系における「化学ポテンシャル」といいます。すなわち、保持時間が大きい成分は、保持時間が小さい成分よりも化学ポテンシャルが大きいことになります。このクロマト系における化学ポテンシャルについては、ペーパークロマトグラフィーで1952年にノーベル賞を受賞したA. J. P. Martinの加法定理(下記)が有名です。私は中学生の頃、加法定理を知らず、「え！ペークロでノーベル賞なんて、そんなの許されるの！？」と思いました。しかし、Martinは60年以上も前に、単なる紙に過ぎない対象から、最新の高性能なクロマトグラフィーにまで適用できる加法定理を見出していたのです。私は成人してからMartinの加法定理を漸く知り、「なるほどこれならノーベル賞だ」と頷きました。

さて、Martinの加法定理とは、AとBが同族体同士で、 $\Delta \mu_A$ は溶質Aが固定相から移動相に移行するために必要なエネルギーすなわち化学ポテンシャル、 $\Delta \mu_B$ は溶質Bが固定相から移動相に移行するために必要なエネルギーすなわち化学ポテンシャルを表します。XはAとBの分子構造上の差の原子団だとしたとき、 $\Delta \mu_X$ はXが有する化学ポテンシャルになります。分配係数を α 、気体定数をR、絶対温度をTとしたとき、Martinの加法定理は、

$$\ln \alpha_A = \Delta \mu_A / R \cdot T \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\ln \alpha_B = \Delta \mu_B / R \cdot T + \Delta \mu_X / R \cdot T \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\ln(\alpha_B / \alpha_A) = \Delta \mu_B / R \cdot T - \Delta \mu_A / R \cdot T = \Delta \mu_X / R \cdot T \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$(2) \text{は}(1) \text{より} \Delta \mu_B / R \cdot T = \Delta \mu_A / R \cdot T + \Delta \mu_X / R \cdot T \quad \dots \dots \dots (4)$$

と書くこともできます。この気体定数Rは気体に限らず、溶液では気体成分は溶質に相当し、気体における真空は溶媒に相当すると考えれば、Rは溶液でも成り立つことになります。この(4)式は、分配クロマトグラフィーにおいて同族体の保持時間(=溶出時間)を予測(推定)するのに便利で、最もわかりやすい例は、気液クロマトグラフィー(GLC)における脂肪酸の同定でしょう。すなわち、GLCにおいてXはCH₂ユニットに相当し、 $\Delta \mu_X$ は脂肪酸の鎖長がCH₂ユニット分増えたときに、固定相液相から移動相に移行するために必要なエネルギーの増加分すなわち化学ポテンシャルの増加分に相当します。一般的な分配クロマトグラフィーでは、温度が一定の条件下で

行われますので、式(1)から(3)において $1/R \cdot T$ は比例定数に相当することになります。よって、温度が一定の条件下では、

$$\ln(\alpha_B/\alpha_A) \propto \Delta \mu_X \quad \dots\dots\dots (5)$$

が成り立ちます。すなわち、脂肪酸Aの分配係数 α_A と脂肪酸Bの分配係数 α_B の比の対数値はケミカルポテンシャルに比例するわけですが、今ここで相対保持時間(RRT)を算出のための基準脂肪酸の分配係数 α_A とし、 α_B を任意の脂肪酸の分配係数とすると、 α_B/α_A は脂肪酸BのRRTを意味することになります。このことから式(5)は、

$$\ln(\alpha_B/\alpha_A) = 2.303 \cdot \log(RRT) \propto \Delta \mu_X \quad \dots\dots\dots (6)$$

と表され、ケミカルポテンシャルは $\log(RRT)$ とも比例関係にあることがわかります。だから、片対数方眼紙上で、脂肪酸の炭素数と保持時間がきれいに相関するわけです。一方、極性があるGLCにおいては、二重結合の増加は、二重結合1個につき $-\Delta \mu_X$ 分の化学ポテンシャルの増加(実際には減少)を伴うことになります。それゆえ片対数方眼紙上で、脂肪酸の二重結合数の増加と保持時間はほぼ逆相関します。しかし、前者の炭素数の増加の場合は $\log(RRT)$ との関係で完璧に回帰直線上に載るのに対し、二重結合数の増加の場合は、現実には回帰直線から微妙にずれた状態で点が並びます。これは、脂肪酸の炭素鎖に二重結合が導入されることによって、炭素鎖が折れ曲がり、その折れ曲がる位置すなわち ω 異性体によって、脂肪酸炭素鎖の“腕”の長さが変わり、分子全体の双極子モーメントが二重結合数の理論値のRRTよりも少しずつずれてしまうためだと考えられます。

以上のように、わかりやすい例として、脂肪酸を取り上げましたが、同族体Aは何でもよく、例えばアルカンやアルケンはもとより、環式化合物、複素環式化合物、テルペノイド、カロテノイド等々いろいろな化合物にも当てはまると考えられます。そしてその化合物Aに、例えば側鎖などが1ユニットずつ加わっていくことにより、それぞれの同族体分子群の相対保持時間の対数値は、分配クロマトグラフィーにおいて同族体の分子量の増加分と直線回帰の関係にある筈です。したがって、何点かの同族体の相対保持時間がわかれば、それを基に回帰直線をひくことにより、他の同族体分子の保持時間も論理的に予測することが可能で、保持時間の内挿や外挿から同定ができることになります。

単なる紙に過ぎないように見えるペーパークロマトグラフィーですが、Martinは紙のセルロース繊維に吸着している水が固定相液相であり、移動相である有機溶媒との間で、溶質である個々の同族体分子が分配係数にしたがって分配し、それぞれの同族体の化学ポテンシャルの小さい順に早く溶出してくることを明らかにしました。そして、この分配クロマトグラフィーにおいて、同族体分子は構成原子団が有する化学ポテンシャルの総和で保持時間が決まること、すなわち加法定理が成り立つことを証明したのです。このペーパークロマトグラフィーによって組み立てられた理論は、今日の進歩した高速液体クロマトグラフィーをはじめとする各種クロマトグラフィーにおいても、基本的に成り立つものであり、その先見の明には驚きを隠せません。また、このMartinの理論は“単なる足し算”で表される極めてシンプルなものであり、それゆえに本物の美しさをみる思いです。

以上のように、分配クロマトグラフィーでは、同族体において同じ大きさの原子団(構成ユニット)の個数が増大すれば、相対保持時間の増大にリニアリティーがみられます。しかしながら、最近固定相分子の密度が高いポリメリックカラムが開発されたことにより、今までのモノメリックカラムにおける加法定理だけでは説明できない局面が出てきました。すなわち、ポリメリックカラムでは同族体分子の立体障害が構造異性体同士の分離機序の一端を担っている

と推察されるに至っています。これについては、日本油化学会が出版する「オレオサイエンス」上に、トリアシルグリセリンを例に考察したものが近々掲載される予定ですので、お時間が許しますならば、ご覧いただければ幸いです。

写真 化学ポテンシャルが小さいのは赤い成分。逆に化学ポテンシャルが大きいのは青い

成分。黄色い成分はその中間。

千葉県科学フェスタ
(<http://www.chibashi-science-festa.com/event2014/2014/09/post-228.html>)より写真を拝借。



4. 事務局だより

1) 年会費納入のお願い

平成28年度年会費を同封の払込票でお支払いください。未納分のある方には払込票に支払い年
度を記入しました。なお、今年度分既納者には払込票を同封していません。既に29年度が近づい
ておりますので、29年度分も合わせてお支払いいただけますと助かります。

年会費：一般会員 1,000円、学生会員 500円、賛助会員（団体） 10,000円
会費振込先 郵便振替口座番号 02700-1-93161 加入者名 北海道海洋生物科学研究会

2) 会員募集

個人会員および賛助会員（団体）を募集しています。なお、入会希望の方には払い込み票をお送
りしますので、ご連絡下さい。

年会費：一般会員 1,000円、学生会員 500円、賛助会員（団体） 10,000円

3) 会員の動向

現在会員数は27名、1社です。

退会者 橋金作氏

住所・所属先の変更がございましたら、事務局までお知らせ下さい。

4) 会計報告

平成26年度会計報告は以下の通りです。平成27年7月31日に開催された総会で承認されま
した。

平成26年度収入		平成26年度支出	
会費	42,000円	事務用品	118円
繰り越し	58,270円	送料	2,050円
		振替手数料	1,470円
		シンポ補助	20,000円
計	100,270円		
		小計	23,638円
		繰り越し	76,632円

6) 記事募集

ニュースレターへの情報提供・投稿を随時募集しております。編集担当までお知らせ下さい。

旭川高専 松浦 matsuura@asahikawa-nct.ac.jp

編集後記

今年は思いのほか根雪が早く、ここ旭川では史上最も早い根雪になったそうです。こう早く冬が到来
すると夏が来るのが待ち遠しくなります。(松)