ひめがいの食品化学的研究 (第1報)

遊離アミノ酸類, こはく酸および核酸関連物質の含有量

田代豊雄*・近藤秀子*・酒井利子*

Food Chemical Studies on "Himegai". Part I.
Contents of amino acids, succinic acid and nucleotides.

TOYOO TASHIRO, HIDEKO KONDO and TOSHIKO SAKAI.

愛媛県の特産に貝の干物のひめがい(姫貝)がある。これは冬期に生原料の貝(ばかがい *Macra sulcataria* REEVE)の殻を剥ぎ、内臓部をつぶして除き水洗したのちに、斧足部に針金を通してつるし天日乾燥したものである。ひめがいは火であぶって賞味されるが、特有の旨味がある。この嗜好的な呈味成分を調べる目的で遊離アミノ酸類, こはく酸および核酸関連物質の定量を行なったので報告する。

試料ならびに実験方法

1. 試料

ひめがいはその年の冬期につくられた新鮮なもの(製造地: 愛媛県周桑郡王生川町, 製造者: 同町村上久氏)を使用した。ひめがいの1つは普通の大きさのもので1.7~2.0 gである。これを第1図に示した。

生原料の貝は冬期に漁獲したものを直ちに剥ぎ身にし、肝臓部をつぶして除き水洗したあとに分析に供した。

第1図 ひめがい

2. 実験方法

(1) 全窒素およびアミノ態窒素の定量

試料(ひめがいは5 g, 生原料では57 g)を細切し、沸とう水 50~70 mlを加え、70°Cに1時間保ったのち、ろ過した。さらに残渣に温湯を加え抽出を繰り返した。すべてのろ液を合わせて減圧濃縮し、抽出液(100 ml)を得た。この抽出液についてケルダール法により全窒素を、ホルモール滴定法によりアミノ態窒素を測定した。

(2) 遊離アミノ酸類の定量

ひめがい 20 gを用い、実験(1)の抽出操作と同じように遊離アミノ酸の抽出を行なった。その抽出液を濃縮し、エチルアルコールを加えて除蛋白を行ない、ついでクロロホルムにより脱脂したのち、乾燥物 5 gを得た。

各アミノ酸類の定量は日立 KLA-2 型アミノ酸自動分析計によった。前記の乾燥物 103 mgを枸橼酸緩衝液 25 mlに溶解し、酸性・中性アミノ酸用カラムに 0.5 mlを、塩基性アミノ酸用カラムに 1 mlを展開させた。

(3) こはく酸の定量

試料(ひめがいは5 g, 生原料では20 g)を実験(1)の抽出操作と同じように処理した。しかし抽出に際しては温水を水酸化ナトリウムにて微アルカリ性にした。得られたこはく酸の全抽出液を 25 mlに濃縮し、pH 8~9に調製後、その 1 mlを用いイオン交換クロマトグラフィーによりこはく酸を単離した。

イオン交換樹脂のカラムは第2図のごときものを使用した。このカラムの使用にさき立って展開液 50 mlで洗った。展開液は 1 M 食塩 10 ml およびジエチレントリアミン三塩酸塩 1.06 g を水に溶解し 470 mlにしたの

* 愛媛大学教育学部食品化学研究室(松山市文京町3)
Faculty of Education, Ehime University. Matsuyama.

第2図 こはく酸分離のイオン交換樹脂カラム

ち、水酸化ナトリウムにて pH 4.0 に調製し 500 ml に定容したものである。これは 0.05 M の塩素濃度である。吸着樹脂に Cl 型の Dowex 1×8 (200~400 メッシュ) を用い、溶出液中のジエチレントリアミンは Na 型の Dowex 50 w×8 (200~400 メッシュ) にて除き、さらに完全に H 型にした Amberlite CG 50 (type II) にて溶出液中の酸を遊離酸とし、0.01 N 水酸化ナトリウムによる中和滴定によって定量した。

なお試料の水抽出液のイオン交換クロマトグラフィーに先立って 0.02 M 程度のこはく酸溶液 (pH 8~9 に調整) 1 ml を展開させ、こはく酸の溶出位置を確かめるとともに回収率を調べた。

(4) 核酸関連物質のイオン交換クロマトグラフィー

試料 (ひめがいは 5 g, 生原料では 28 g) を実験 (1) の抽出操作と同じように処理し、得られた核酸関連物質の全抽出液を 50 ml に濃縮し、28% アンモニア水にて pH 9.4 に調整後濾過して、その濾液の 15 ml を用い、BERGKVIST らの方法³⁾ を改良した藤田らの方法³⁾ に従ってイオン交換クロマトグラフィーを行なった。

実験結果

1. ひめがいの一般成分

ひめがいの一般成分の分析結果を第1表に示した。

第1表 ひめがいの一般成分値

成分 (%)	水分	蛋白質	脂質	糖質	灰分
ひめがい 試料					
1	10.5	62.1	2.7	15.9	8.8
2	13.2	63.2	2.5	12.9	8.2

2. 遊離アミノ酸の含有量

ひめがいの生原料の水抽出液中の全窒素量 (可溶性) およびアミノ態窒素量を第2表に示した。ひめがいは生原料に比べアミノ態窒素が著しく多い。また可溶性全窒素中にアミノ態窒素が占める割合を百分率で求めると、生原料では 2.1 であるのに対しひめがいは 33 以上の値を示した。このことはひめがいの製造過程の乾燥中に肉質部に含まれる蛋白質加水分解酵素の作用によって多量のアミノ酸が生ずることを意味している。

そこでひめがいの各遊離アミノ酸を定量した。その結果を第3表に示した。

ひめがいの遊離アミノ酸中グリシン、アラニン、タウリンがとくに多く、グリシンはおよそ 3% も含まれもつとも多い。これらのアミノ酸についてグルタミン酸、アルギニンなども比較的が多い。

エビの呈味成分としてグリシンがあげられているこ

第2表 ひめがいの生原料のアミノ態窒素量

試料 成分 (%)	ひめがい		生原料
	1	2	
可溶性全窒素	4.44	4.96	0.43
アミノ態窒素	1.73	1.66	0.01
アミノ態窒素 可溶性全窒素 × 100	39	33.7	2.1

第3表 ひめがいの遊離アミノ酸含有量

アミノ酸	g/100 g	m mole/100g
グリシン	2.98	39.75
アラニン	2.9	32.5
バリン	+	+
ロイシン	0.05	0.35
イソロイシン	0.03	0.25
プロリン	+	+
セリン	0.05	0.5
スレオニン	0.05	0.45
メチオニン	0.02	0.13
アルギニン	0.7	4.0
ヒスチジン	+	+
リジン	0.14	0.98
アスパラギン酸	0.02	0.15
グルタミン酸	0.66	4.5
タウリン	2.16	17.25
アンモニア	0.14	8

と⁴⁾を考えれば、ひめがいの呈味にもグリシンがほかの
アミノ酸類とともに大いに関与しているものであろう。

3. こはく酸の含有量

イオン交換クロマトグラフィーによるこはく酸の溶出
位置を第3図に示した。こはく酸は試験管番号27の前
後に溶出し、95%以上の収量であった。

つぎにひめがいの水抽出液のイオン交換クロマトグラ
フィーによる有機酸の溶離曲線を第4図に示した。図中
の試験管番号23から42の間にこはく酸が溶出されてお
り、このこはく酸部はペーパークロマトグラフィー、呈
色反応などにより、その単一性を確認した。また生原料
の水抽出液についてもひめがいと全く同じ条件にてイオ
ン交換クロマトグラフィーを行ない、こはく酸を単離、

第3図 こはく酸のイオン交換クロマト
グラフィー

カラム: Dowex 1×8, 200~400 メッシュ, Cl 型, 0.8×15cm
展開液: 0.05 M Cl, pH 4.0
流速: 約 15ml/hr
1 画分の液量: 2ml

第4図 ひめがいの有機酸のイオン交換
クロマトグラフィー

定量した。

こはく酸の含有量は生原料で 100~150 mg%, ひめが
いで 1~2% であった。

なお第4図中のこはく酸にさき立って溶出される試験
管番号10および15のものについてニンヒドリ反応を行
なったが、陽性であり、これらの部には酸性アミノ酸が
溶出していると思われる。

4. 核酸関連物質の含有量

ひめがいの水抽出液のイオン交換クロマトグラフィー
による核酸関連物質の溶離曲線を第5図に、生原料のそ
れを第6図に示した。

第5図 ひめがいの核酸関連物質のイオン
交換クロマトグラフィー

カラム: Dowex 1×8, 200~400 メッシュ, ギ酸型, 1×6cm
展開液: ① 水, ② 0.005 N ギ酸, ③ 0.02 N ギ酸, ④ 0.1 N
ギ酸, ⑤ 0.1 N ギ酸+0.05 N ギ酸ナトリウム,
⑥ 0.1 N ギ酸+0.1 N ギ酸ナトリウム, ⑦ 0.1 N ギ
酸+0.3 N ギ酸ナトリウム, ⑧ 0.1 N ギ酸+0.6 N ギ
酸ナトリウム, ⑨ 0.2 N ギ酸+0.8 N ギ酸ナトリウム
流速: 約 0.5ml/min, 1 画分の液量: 10ml

第6図 生原料貝の核酸関連物質のイオン
交換クロマトグラフィー

生原料には ATP, ADP, AMP, イノシン (HxR), ヒポキサンチン (Hx) などが含まれ、とくに AMP および ATP の含有量多く AMP は 30mg% であった。ひめがいでは ATP および ADP が検出されず、AMP の含有量は僅少であった。ヒポキサンチンとイノシンは生原料に約 3mg% 含まれ少ないが、ひめがいには約 430mg% も含まれていた。なお IMP は検出されなかった。

従来から貝類にはアデニール酸デアミナーゼが存在せず、そのため IMP が検出されないと報告⁴⁾ されているが、この貝もその例にもれない。

要 約

- (1) ひめがいの一般成分を定量した。
- (2) ひめがいのアミノ態窒素は 1.7% で、生原料では 10mg% であり、ひめがい製造過程の乾燥中に多量のアミノ酸が生ずることが分った。グリシン、アラニン、タウリンがとくに多く、ついでグルタミン酸、アルギニンも多かった。
- (3) こはく酸の含有量は生原料で 100~150mg%, ひめがいで 1~2% であった。
- (4) 核酸関連物質では生原料に AMP, ATP が多く、

AMP は 30mg% であった。ヒポキサンチンとイノシンは生原料では極くわずかで 3mg% で、ひめがいでは著しく多く 430mg% であった。イノシン酸は検出されなかった。

(5) ひめがいの旨味は製造過程中に生ずるグリシンをはじめ多量の各種アミノ酸に、さらに元来から含まれているこはく酸も加わってかもし出されるのであろう。

終りに当たり、自動分析計によるアミノ酸の定量分析を依頼した京都大学理学部化学教室放射線化学研究室の村上氏に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 江頭 暁・菅 笑子：日本化学会第 20 年会，講演予稿集 II, p. 328 (1967).
 - 2) BERGKVIST, R., DEUTSCH, A.: *Acta Chem. Scand.*, 8, 1877 (1954).
 - 3) 中島宣郎・市川恒平・鎌田政喜・藤田栄一郎：農化, 35, 797 (1961).
 - 4) 高木一郎・清水 亘：日本水産学会昭和 34 年度大会発表；藤田真夫・遠藤金次・清水 亘：日本水産学会昭和 34 年度大会発表。
 - 5) 斉藤恒行：化学, 15, 101 (1960).
- (1967 年 6 月 14 日受理)