各種食品のヒドロキシプロリン含量

福田 満*・山口淑子*

Hydroxyproline Content in Several Foods

MITSURU FUKUDA* and TOSHIKO YAMAGUCHI*

A simple colorimetric method was used to determine hydroxyproline in food. Dried foods were hydrolyzed in 6N HCl at 110°C for 18 hr, and then hydroxyproline in the hydrolyzate was determined after neutralization. Hydroxyproline content in many kinds of foods was determined. In general, animal tissues contained more hydroxyproline than vegetable tissues. Moreover, animal tissues showed higher value of hydroxyproline per protein than vegetable tissues. Significant quantities of hydroxyproline-containing proteins were extracted from animal tissues with 0.6N HCl, but those of vegetable tissues were small amounts.

(Received Apr. 7, 1980)

ヒドロキシプロリンは自然界に広く存在するアミノ酸であるが、普通のタンパク質の構成アミノ酸ではないために、量的に少なく、生体内で局在的な分布を示している。動物性食品では主にコラーゲンの成分¹⁾²⁾として、植物性食品では主に細胞壁タンパク質の成分³⁾⁴⁾として存在するため、ヒドロキシプロリンは食品の種類により含有量に大きな差違を生じている。

本研究においては、食品の種類とヒドロキシプロリン量の関係を明らかにするために食品のヒドロキシプロリン量を調べた。ヒドロキシプロリンの定量法として個別分析法⁵⁾⁷⁾、アミノ酸自動分析計による方法⁸⁾⁹⁾、ガスクロマトグラフによる方法¹⁰⁾¹¹⁾が知られているが、今回は多数の試料を取り扱う上で便利な個別分析法を用いた。種々の食品についてヒドロキシプロリンの定量を行った結果、若干の知見を得たので報告する。

1. 実験方法

(1) 実験材料

市販の食品を粉碎し、凍結乾燥した後、*n*-ブタノールで脱脂し、*n*-ヘキサンで洗浄し、風乾して実験に使用した。

(2) ヒドロキシプロリンの定量

乾燥試料 50 mg に 6N 塩酸 4 ml を加え、封管中で 110°C, 18 時間加水分解を行なった。加水分解後 6N 水酸化ナトリウムを加えて中和し、ヒドロキシプロリン定量用試料液とした。ヒドロキシプロリンの定量は BLUMENKRANTZ らの方法⁷⁾にしたがい、試料液 0.5 ml にホウ酸・アラニン緩衝液 (pH 8.7) 0.75 ml を加え、クロラミン T 0.3 ml で酸化させ、トルエン 1.5 ml で抽出し、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド溶液 0.2 ml を加えて発色させ、エタノール 2.7 ml で希釈した後、565 nm における吸光度を測定した。

(3) 粗タンパク質の定量

乾燥試料 100 mg についてケルダール分解¹²⁾後蒸留滴定法によって窒素量を求め、タンパク質量に換算した。

(4) 0.6N 塩酸抽出

乾燥試料 100 mg に 0.6N 塩酸 25 ml を加え、70°C において 3 時間振とうし抽出した後、塩酸加水分解処理を行ない、ヒドロキシプロリンを定量した。

2. 結果および考察

(1) 食品中のヒドロキシプロリン量

試料を植物性食品 (精白米粉, 薄力小麦粉, 大豆, あずき, そらまめ, とうもろこし, くるみ, らっかせい, クロレラ, 酵母), 動物性食品 (こち, あじ, まぐろ, くじら, 鶏もも肉, 羊肉, 豚肉ロース, 牛肝臓, 牛肉ロース, 牛すじ肉), 加工食品 (大豆タンパク, プレスハム, ロースハム, ソーセージ, 魚肉ソーセージ, ウィンナソーセージ) のグループに分類した。各食品のヒドロキシプロリン量について Table 1 に示す結果を得た。植物性食品においてヒドロキシプロリン量は一般に低い値を示し, らっかせいを除くと 0.6 $\mu\text{g/g}$ 以下になった。らっかせいには細胞壁タンパク質成分以外にヒドロキシプロリン含量の高いタンパク質が存在する可能性が考えられる。動物性食品においてヒドロキシプロリン量は一般に高い値を示し, こち (魚肉) を除くと 2.2 $\mu\text{g/g}$ 以上になり, 植物性食品との相違が明らかである。動物性食品グループ内での魚肉と獣鳥肉との含量の差, またすじ肉における高い含量はそれぞれの組織中のコラーゲン含有率に起因すると考えられる。一般に, 動物性食品が植物性食品に比べ高いヒドロキシプロリン含量を示す理由は, 動物組織のコラーゲン含有率が植物組織の細胞壁タンパク質含有率よりも高いためであると推定される。加工食品の中で動物組織を主に原料とすると思われる食品

* 武庫川女子大学家政学部食物学科 (〒663 西宮市池開町)

Department of Food Science, Faculty of Home Science, Mukogawa Women's University, Ikebiraki-cho, Nishinomiya-shi, Hyogo-ken

Table 1 Hydroxyproline content in various foods

Food	Hydroxyproline ($\mu\text{g/g}$ dry wt.)	Food	Hydroxyproline ($\mu\text{g/g}$ dry wt.)
Rice flour, milled	0.04	Whale	3.60
Wheat flour, soft	0.10	Chicken, round	5.30
Soybeans	0.35	Mutton	10.50
Azuki beans	0.60	Pork, roast	14.80
Broad beans	0.25	Beef, liver	6.05
Corn	0.50	Beef, roast	4.60
Walnuts	0.60	Beef, stingy meat	79.35
Peanuts	2.15	Soybean protein	0.45
Yeast	0.05	Pressed ham	2.35
Chlorella	0.55	Loin roll ham	2.40
Flat head	0.95	Pork sausage	7.05
Jack mackerel	3.45	Fish sausage	5.05
Tuna	2.20	Wiener sausage	13.20

Fig. 1 Relation between hydroxyproline and protein content in foods

1. Rice flour, milled	14. Whale
2. Wheat flour, soft	15. Chicken, round
3. Soybeans	16. Mutton
4. Azuki beans	17. Pork, roast
5. Broad beans	18. Beef, liver
6. Corn	19. Beef roast
7. Walnuts	20. Beef, stingy meat
8. Peanuts	21. Soybean protein
9. Chlorella	22. Pressed ham
10. Yeast	23. Loin roll ham
11. Flat head	24. Pork sausage
12. Jack mackerel	25. Fish sausage
13. Tuna	26. Wiener sausage

は、一般に高いヒドロキシプロリン量を示した。ウィンナーソーセージが特に高い値を示すのは羊腸ケーシングの使用によると考えられる。

(2) ヒドロキシプロリン量と粗タンパク質量の関係

各食品についてヒドロキシプロリン量と粗タンパク質量の関係を表わすと、Fig. 1 に示す分布を得た。動物性食品および植物性食品のグループをそれぞれ破線で囲み、分布の違いを明確に示した。植物性食品は動物性食品に比較して、タンパク含量が低いだけでなく、一部の食品を除けば、タンパク質量あたりのヒドロキシプロリン量の値も低い傾向を示した。動物性食品内では図から明らかなように、魚肉は下部に分布し、すじ肉は著しく上部に分布した。加工食品は動物性食品と植物性食品の中間的位置を占めた。以上の結果より、ヒドロキシプロリン量とタンパク質量との間に一定の関係は認められないが、図中の分布の状態から各食品の特長が見い出された。

(3) 希塩酸抽出されたタンパク質中のヒドロキシプロリン量

各食品から熱希塩酸処理によってタンパク質が抽出されるので、抽出液中のヒドロキシプロリン量を調べると、Table 2 に示す値を得た。らっかせいを除くと、動物性食品と植物性食品のヒドロキシプロリン量の差違は元の試料について示した値 (Table 1) よりも明確になった。これは動物組織のコラーゲンは酸可溶性のものが多く、植物組織の細胞壁タンパク質は酸により抽出されにくいためであると推定される。

ヒドロキシプロリンは生物界に広く分布するが、動物

Table 2 Hydroxyproline content of proteins extracted from foods with 0.6N HCl

Food	Hydroxyproline ($\mu\text{g/g}$ dry wt.)	Food	Hydroxyproline ($\mu\text{g/g}$ dry wt.)
Rice flour, milled	n.d.	Whale	1.26
Wheat flour, soft	n.d.	Chicken, round	2.67
Soybeans	0.10	Mutton	2.38
Azuki beans	0.08	Pork, roast	5.63
Broad beans	0.06	Beef, liver	2.09
Corn	0.12	Beef, roast	1.46
Walnuts	0.06	Beef, stingy meat	26.26
Peanuts	0.64	Soybean protein	0.12
Yeast	n.d.	Pressed ham	1.35
Chlorella	0.08	Loin roll ham	1.19
Flat head	0.58	Pork sausage	2.06
Jack mackerle	1.08	Fish sausage	4.08
Tuna	0.54	Wiener sausage	6.82

n.d.: not detectable

と植物ではその存在形態が異なるので、その特長を利用してヒドロキシプロリン量を測定すれば、簡単な実験操作によって食品の原材料が動物性か植物性かをある程度推定することも可能である。

3. 要 約

簡単な比色法によって食品中のヒドロキシプロリンの定量を行なった。乾燥した食品を 6N 塩酸中で 110°C, 18 時間加水分解し、中和した後、ヒドロキシプロリン量を測定した。多種の食品についてヒドロキシプロリンの定量を行なった。一般に、動物組織は植物組織より多くのヒドロキシプロリンを含んでいた。さらに、動物組織は植物組織に比べタンパク質量あたりのヒドロキシプロリン量において高い値を示した。0.6 N 塩酸によってかなりの量のヒドロキシプロリン含有タンパク質が動物組織から抽出されるが、植物組織から抽出される量は少なかった。

文 献

- 1) PIKKARAINEN, J. and KULONEN, E.: *Nature*, **223**, 839 (1965).
- 2) 松村外志張: コラーゲン, 第1版, (南江堂), p. 177 (1975).
- 3) LAMPORT, D.T.A. and NORTHCOPE, D.H.: *Nature*, **188**, 665 (1960).
- 4) MONRO, J.A., BAILEY, R.W. and PENNY, D.: *Phytochemistry*, **13**, 375 (1974).
- 5) NEUMAN, R.E. and LOGAN, M.A.: *J. Biol. Chem.*, **184**, 299 (1950).
- 6) KIVIRIKO, K.I., LATINEN, O. and PROCKOP, D.J.: *Anal. Biochem.*, **19**, 249 (1967).
- 7) BLUMENKRANTZ, N., and A-HANSEN, G.: *Anal. Biochem.*, **63**, 331 (1975).
- 8) BENSON, J.B.: *Anal. Biochem.*, **50**, 477 (1972).
- 9) KEDENBURG, C. P.: *Anal. Biochem.*, **40**, 35 (1971).
- 10) GEHRKE, C.W. and LEIMER, K.: *J. Chromatogr.*, **57**, 219 (1971).
- 11) ZANETTA, J.P. and VINCENDON, G.: *J. Chromatogr.*, **76**, 91 (1973).
- 12) 菅原 潔・副島正美: 蛋白質の定量法, 第2版, (学会出版センター), p. 30 (1978).

(昭和55年4月7日受理)