水産動物筋肉のエキス成分—I.

スルメイカ筋肉エキス中のアミノ酸, トリメチルアミン及びトリメチルアミンオキサイドについて*

鴻巣章二・秋山明子・森高次郎

(東大農学部)

Muscle Extracts of Aquatic Animals..... I

Amino Acids, Trimethylamine and Trimethylamine Oxide in the
Muscle Extracts of a Squid, *Ommastrephes sloani pacificus*

Shōji KŌNOSU, Teruko AKIYAMA and Takajiro MORI

Seventeen amino acids in the alcoholic extracts of squid muscle were microbiologically determined before and after hydrolysis, and the results obtained are given in Table 1.

Proline was most abundant and occupied about the half of total amino acids. Histidine, arginine, glycine and alanine were found to be present in a relatively high level.

After hydrolysis, the most amino acids increased rather slightly, but the following amino acids, such as glycine, aspartic acid, glutamic acid, proline and lysine increased considerably.

Trimethylamine (TMA) and trimethylamine oxide (TMO) in the same muscle were analyzed by Dyer's method (Table 2).

About fifty per cent of the extracted nitrogen have been accounted for as amino acid-N (25%), TMA-N (0.3%), and TMO-N (27.2%).

筋肉のエキス成分は生理上重要な物質または代謝生産物と考えられ、また肉の食味に関与する成分を多く含んでいるので、生理学的にも食品化学的にも興味あるものであるが、未だ充分解明されて居ない。従つてエキス中の各成分の種類ならびに含量を明らかにすることは上述の諸問題を解明する上に極めて重要なことと考へてこの研究を企てた。

イカ類筋肉のエキス成分については従来比較的良好に研究されている。即ち清水は数種のイカ類のエキス窒素の分布¹⁾及びグリシン含量²⁾、ならびにスルメのエキス窒素の分布³⁾を調味料との関連につき論じ、石橋⁴⁾は甲イカよりグアニン、アデニン、キサンチン、ヒスチジン、カルニチン、ベタイン、タウリン、アルギニン、オクトピンを種々の誘導体として分離し、天野(メヒカリイカ)⁵⁾、吉村(スルメイカ)⁶⁾、井上(スルメ及び生イカ、種類不明)⁷⁾等はペーパークロマトグラフィーにより種々の遊離アミノ酸の検出を行い、特に天野は鮮度低下に伴う遊離アミノ酸の消長を追跡した。一方小島^{8) 9)}はスルメ或は冷凍イカ(種類不明)よりイオン交換樹脂を用いてオクトピン、タウリン、ベタイン、トリメチルアミンオキサイド、アミン類を分離定量している。

これらの研究からイカ類筋肉エキスの概要を窺い知ることは出来るが、重要な成分であるアミノ酸については個々の含量は不明で、エキス(特に窒素化合物)の詳細な組成を把握するという点では遺憾ながら不十分と言わざるを得ない。

そこで著者等は先づスルメイカ筋肉エキス中の各アミノ酸含量を明らかにしたいと考え、微生物定量法によりこれを測定した。なお乳酸菌は後述の如く低級のペプチッドをも可成り利用するので、加水分解前後のエキスについて分析を行つて比較した。

1957年8月27日受理

* 本報告は昭和32年4月5日、日本水産学会年会において発表した。

また同時にトリメチルアミン (TMA), トリメチルアミンオキサイド (TMO) 含量も測定したのでその結果を併せて報告する。

実験方法

試料 1956年8月上旬佐渡両津港に水揚げされたものを直に処理した。(漁獲後数時間経過していると思われる。)体重 200~250g, 15匹を用いた。

エキスの調製 外套膜の表皮を除き, ホモゲナイズした後3倍量の80%エタノール (V/V) を加え浴温 80°C で 30 分, 時々攪拌しつつ抽出, 抽出液を減圧濾過し, 残渣を再び同様に抽出する。合計3回抽出を繰返す。抽出液を合し, 減圧でアルコールを溜去, 残渣に無水エタノールを加えて減圧濃縮を繰返した, 後エーテルで繰返し抽出し, 水に溶して一定容とし, 窒素の分析及びアミノ酸定量に供した。

加水分解及びアミノ酸定量 前報¹⁰⁾の通りであるが, 加水分解時間は7時間とし, 定量菌株は次の如く一部変更した。

Lactobacillus arabinosus 17-5 : Val, Glu, Try, Phe, Tyr

Leuconostoc mesenteroides P-60 : Gly, Leu, Ileu, Ser, Met, Asp, Pro, Lys

Streptococcus faecalis R : Thr, Arg, His

Leuconostoc citrovorum 8081 : Ala

TMA 及び TMO 定量 DYER の方法^{11) 12)}に従った。

全窒素及び α -アミノ窒素定量 常法に従った。

実験結果及び考察

エキスを全窒素, アミノ窒素及びアミノ酸の定量結果を第1表に示した。

Table 1. Amino Acids in the Alcoholic Extracts of Squid Muscle*(on fresh muscle)

	Before Hydrolysis	After Hydrolysis	
Extracted N (mg%)	776.3		
α -Amino N (mg%)	96.3	134.9	
Amino Acid	(mg%)	(mg%)	N(mg%)
Glycine	42	82	15.3
Alanine	75	83	13.0
Valine	20	31	3.7
Leucine	18	28	3.0
Isoleucine	15	25	2.7
Serine	16	25	3.3
Threonine	23	28	3.3
Methionine	12	11	1.0
Aspartic acid	trace	12	1.3
Glutamic acid	26	61	5.8
Tyrosine	4	3	0.2
Phenylalanine	6	8	0.7
Proline	479	553	67.3
Tryptophan	1.4	2.1	0.3
Arginine	99	98	31.5
Lysine	9	24	4.6
Histidine	140	139	37.6
Total	1003.4	1213.1	194.6
N recovered (%)			25.1

* The mantle was homogenized after removing the skin and extracted with hot 80% EtOH. Total nitrogen content of the muscle was 2751.5mg. per 100 g. of fresh tissue.

エキス全窒素は 776.3 mg% で原料肉全窒素の 28.2% に相当し、アミノ窒素は 96.3mg% で、これはエキス全窒素の 12.4%に相当する。これらの値は清水等の報告²⁾ にはほぼ一致している。

加水分解前の遊離アミノ酸含量（乳酸菌が利用し得るペプチッドを含む）について見るとプロリンが圧倒的に多い。イカ類筋肉エキス中にプロリンが存在することはすでに諸氏^{5) 7)} が認めているが、筆者の分析例ではその量は実に全アミノ酸の半量にも達している。天野⁵⁾ は遊離プロリンの存在はイカ類の特色で甘味に関与するであろうと述べているが、アミノ酸の中ではプロリンがアラニンやグリシンと共に肉の甘味に大いに与っていることが本実験によつて更に明確にされたものと考ええる。

次いでチアミノ酸の中ではヒスチジン及びアルギニンが多く、モノアミノ酸の中ではアラニン及びグリシンが多い。遠藤²⁾ によるとスルメイカエキス中のグリシン含量は変動が大きく、エキス窒素中のグリシン窒素は 1.1~3.0% と報告されている。これが季節的差異に基くものか否かは明かでないが、本実験の結果はそれより低く 1.0% であった。

アスパラギン酸は 1mg% 以下しか存在しなかつた。或る種のアスパラギン酸類似物質が乳酸菌によるアスパラギン酸の利用を阻害するとの報告もあるが¹³⁾、天野はメヒカリイカについてペーパークロマトグラフィーで検出して居ない。しかし同じくペーパークロマトグラフィーでその存在を認めている報告^{6) 7)} もある。

定量に用いた乳酸菌は低級のペプチッドも可成り利用する。ペプチッドは通常その構成アミノ酸の活性を示すが、培地、菌株、構成アミノ酸の種類及びその配列順序、培養時間、ペプチッドの量など種々の条件によつて活性度を異にする場合がある¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。従つて本試料の如くペプチッドが存在すると考えられる検体のアミノ酸定量値は必ずしも遊離アミノ酸の含量を示すものではない。しかし通常はペプチッドは遊離アミノ酸よりも活性度が低いので、加水分解前後の測定値の差から（加水分解による損失がないとして）結合型アミノ酸の多寡を推定し得るし、また加水分解後の値から試料エキス中の遊離及び結合型アミノ酸の総量を知ることが出来る。

第1表に示す如く加水分解後は大部分のアミノ酸が増加したが、特にグリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、プロリン、リジン等の増加量が多かつた。

加水分解後の測定値からアミノ酸窒素を計算し合計すると 194.6mg% となり、エキス全窒素の 25 %に相当する窒素がこれら 17 種のアミノ酸に由来するものであることが判る。アミノ窒素の測定値からも予想される如く、スルメイカ筋肉エキスの窒素化合物のうちアミノ酸の占める割合は可成り少い。

また TMA 及び TMO は第2表に示す如くそれぞれ 9.5mg% 及び1133.9mg%で、エキス全窒素の0.3 %及び 27.2% を占める。

Table. 2 TMA and TMO in the Squid Muscle*

	(mg%)	N(mg%)	N recovered(%) **
TMA	9.5	2.3	0.3
TMO	1133.9	211.4	27.2

* The same muscle as used in the amino acid analysis.

** Calculated from the nitrogen in the alcoholic extracts.

以上の如く 17 種のアミノ酸、TMA 及び TMO によつてエキス窒素のうち 50% 以上の分布が明らかとなつたが、残る 40 数%は他の窒素化合物、主としてタウリン、ベタイン、オクトピンなどに基くものであろう。こ値らの成分についても追つて測定を試みる予定である。

要 約

1. スルメイカ筋肉の 80% エタノール溶出エキスの加水分解前後の遊離アミノ酸含量を微生物定量法により測定した。

2. アミノ酸の中ではプロリンが最も多く全アミノ酸の約半量を占め、次いでヒスチジン、アルギニン、グリシン、アラニンが多かつた。

3. 加水分解後は大部分のアミノ酸が増加したが、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、プロリン、リジンは特に増加量が多かった。

4. 測定した 17 種のアミノ酸窒素はエキス全窒素の 25 %を占める。

5. トリメチルアミン及びトリメチルアミンオキサイドはそれぞれエキス全窒素の 0.3% 及び 27.2%を占める。

本研究の一部は文部省科学研究費によつた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) 清水 亘, 竹田正彦 : 本誌, **18**, 233 (1952).
- 2) 遠藤金次, 藤田真夫, 清水亘 : 本誌, **20**, 723 (1954).
- 3) 清水 亘 : 京大食糧科研報, **9**, 1 (1952).
- 4) 石橋左五郎 : 西京大, **1**, 71 (1953).
- 5) 天野慶之, 尾藤方通 : 本誌, **16**, No. 12, 10 (1951).
- 6) 吉村克二, 久保周一郎 : 北大水産研彙, **3**, 205 (1953).
- 7) 井上満治, 友広嘉久, 詫摩一郎, 山田幹雄 : 長崎医, **28**, 1271 (1953).
- 8) Yoshihisa KOJIMA and Hiroo KUSAKABE : J. Sci. Res. Inst., **49**, 132, 262 (1956) ; **50**, 193 (1956).
- 9) 日下部寛男, 小島善久 : 科研報, **32**, 221 (1956).
- 10) 松浦文雄, 鴻巣章二外 3 名 : 本誌 **20**, 941 (1955).
- 11) W. J. DYER : J. Fish. Res. Bd. Canada, **6**, 351 (1945).
- 12) W. J. DYER : F. E. DYER. and J. W. SNOW : ibid., **8**, 309 (1952).
- 13) E. ROBERTS and P. F. HUNTER : Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **83**, 720 (1953).
- 14) W. A. KREHL and J. S. FRUTON : J. Biol. Chem., **173**, 479 (1953).
- 15) G. ÅGREN : Acta Chem. Scand., **2**, 611 (1948).
- 16) 田村学造, 角田俊直, 桐村二郎, 宮沢 滋 : 日農化, **26**, 464 (1952).