海藻の揮発成分に関する化学的研究—XIX.*

アサクサノリ *Porphyra tenera* K. の

揮発成分について (その 2)**

片 山 輝 久

(1961 年 5 月 10 日受理)

CHEMICAL STUDIES ON VOLATILE CONSTITUENTS
OF SEAWEED—XIX.ON VOLATILE CONSTITUENTS OF *PORPHYRA TENERA* K. (2)

Teruhisa KATAYAMA***

In a previous report of this series, it was shown that the content of the volatile constituents of *Porphyra tenera* K. differs according to the habitat, the season of collection, and the commercial grade and is influenced by the environment of the growing place. And the presence of formic, propionic, butyric, valeric, palmitic acids, furfural, α -pinene, and *d*-limonene was revealed..

In the present report, the presence of the following compounds is confirmed.:

- 1) In the gaseous phase, the presence of hydrogen sulfide and dimethylsulfide is confirmed.
- 2) In the low grade fatty acid fraction, the presence of acrylic acid is revealed by gas chromatography.
- 3) In the carbonyl fraction, the presence of benzaldehyde is revealed by gas chromatography.

アサクサノリ *Porphyra tenera* K. の揮発成分の含量については、産地、種付場所、養殖場所の異なる試料を用いて実験した結果、生育環境により支配され、葉体に窒素の含量の多いものは概して揮発成分の含量は多く、季節的变化については、生育の進むにしたがって増加することを明らかにした¹⁾。また揮発成分として脂肪酸区に蟻酸、醋酸、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸、パルミチン酸の存在を、carbonyl 区は chromatostrip により furfural の他 Rf 値 0.47 (benzaldehyde に相当) および 0.33 の存在を、また中性区分は分留後 chromatostrip にかけて、 α -pinene, *d*-limonene の存在を明らかにして報告した¹⁾。今回蒸留気相の硫黄化合物を分割して、硫化水素の他少量の dimethylsulfide の存在を、低級脂肪酸区に少量の acrylic acid の存在を gas chromatography により明らかにし、carbonyl fraction は gas chromatography および chromatostrip にかけてその retention time および Rf 値より benzaldehyde の存在を明らかにしたのでここに報告する。

実験および実験結果

実験試料は広島県筑島産アサクサノリ *Porphyra tenera* K. (乾物として約 15 kg) を水蒸気蒸留した。

1. 蒸留気相より硫化水素, dimethylsulfide の確認

* 前報—XVIII. 本誌 27, 703, 1961,

** 本研究の一部は昭和35年度文部省科学研究費 (各個研究) により実施した。

*** 広島大学水畜産学部 (Fac. Fish. Anim. Husb. Hiroshima Univ., Fukuyama, Japan).

コンブ *Laminaria sp.* の揮発成分中の硫黄化合物の分離確認に用いた装置を使用した²⁾。すなわちアサクサノリ *Porphyra tenera K.* を水蒸気蒸留するに際して凝縮しない気相を 20% 塩化カルシウム溶液、醋酸鉛充填 U 字管、4% シアン化水銀溶液、3% 昇汞溶液の trap を順次通過せしめた。

a. 硫化水素の確認 醋酸鉛充填 U 字管の上部が黒変した。この黒変部を取り出し稀硝酸を作用させると硫化水素の臭気を生じ、硫化水素と反応して硫化鉛を生じたことが明らかである。

b. Dimethylsulfide の確認 dimethylsulfide は昇汞と複塩 ($3\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$) を作り沈澱した。この複塩の融点を測定すると m. p. $151\sim 152^\circ\text{C}$ にして、アオサ *Ulva pertusa* より得た dimethylsulfide の複塩 (m. p. $150\sim 151^\circ\text{C}$)³⁾ と混融しても融点の降下はみられなかった。したがって dimethylsulfide の存在を確認した。

硫化水素, dimethylsulfide の収量は Table 1. のごとくであった。

2. 低級脂肪酸区⁴⁾より acrylic acid の確認

さきに低級脂肪酸区⁴⁾は paper chromatography にかき、蟻酸、醋酸、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸の存在を明らかにしたが、silicone に 10% stearic acid 混合: celeit 545 (1:2) を充填した column を第 1 column とし, reoplex 400: celeit 545 (20:80) を充填した column を第 2 column として直列に連結して⁴⁾ gas chromatography にかき、少量の acrylic acid の存在をその retention time より同定した。

3. Carbonyl 区⁴⁾より benzaldehyde の確認

Carbonyl 区⁴⁾は chromatostrip にかき furfural および benzaldehyde に相当する Rf 値 0.33, 0.47 }

Table 1. Yield of volatile sulfur compounds of *Porphyra tenera K.*

Compounds	Yield mg (in dried matter)
Dimethylsulfide as $3\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$	2.3
Hydrogen sulfide as PbS	140

Fig. 1. The separation of the lower grade fatty acid fraction (NaHCO_3 sol. fraction) of volatile constituents in *Porphyra tenera K.* Column: 1st. column, 2m. silicone DC containing 10% stearic acid (W/W) was added to celeit 545 (1:2). 2nd. column, 2m. reoplex 200:celeit 545 (20:80). Carrier: ^3He , Flow rate 40, press 0.45 kg/cm^2 , Bridge curr. 12V, 80mA, Column temp. 160°C , Chart speed 10mm/min.

Fig. 2. The separation of the carbonyl fraction of volatile constituents in *Porphyra tenera K.* Column: 2m. reoplex 400: celeit 545 (20:80). Carrier: He, Flow rate 50, Press 0.84 kg/cm^2 , Bridge curr. 12V, 80mA, Column temp. 160°C , Chart speed 10mm/min.

の存在を明らかにしたが, reoplex 400 : celeit 545 を吸着剤として充填した column を用いて⁴⁾ gas chromatography にかける, その retention time より benzaldehyde の存在を同定した。(2) は heptenal に相当するも目下研究中である。

論 議

陸上植物においては, 山西⁵⁾ は緑茶の上質のもの, 柳, 桑の若葉に硫化水素の含量多く, また煎つて香ばしい香りを出すゴマ, 南京豆にも硫化水素の発生をみている。またこれら硫化水素の前駆物質は cystine, cysteine であるといわれている。著者もコンブ *Laminaria sp.*²⁾, アサクサノリ *Porphyra tenera K.* に硫化水素の存在を確認した。したがって硫化水素そのものは悪臭であるが, benzaldehyde, furfural, terpene 類と共存すると良い香りを引きだしているのであろう。これに反し風乾および生のアオサ *Ulva pertusa*, アオノリ *Enteromorpha sp.* 等の緑藻には少量の硫化水素の存在は認められ, 揮発性硫黄化合物は dimethylsulfide が主体であつた⁵⁾。またアサクサノリ *Porphyra tenera K.* 中に少量の dimethylsulfide, acrylic acid の存在を確認し, アオサ *Ulva pertusa*, アオノリ *Enteromorpha sp.* コンブ *Laminaria sp.* 同様その前駆物質である dimethylpropiothetin を含み, 熱のため dimethylsulfide と acrylic acid を生じたものと考えられる。なお著者は phytoplankton の色素研究中⁷⁾ dimethylsulfide の存在をみ, acrylid acid 臭を認めた。最近 ARMSTRONG ら⁸⁾ も diatom 中に dimethylsulfide の存在を確認しており, また谷川⁹⁾ は白サケ缶詰の石油臭は plankton より来た dimethylsulfide であるといわれており, その前駆物質 dimethylpropiothetin を含むことが予想される。一方 homocystine は鼠の肝臓, 腎臓の酵素により dimethylpropiothetin の存在で methionine になることが明らかにされている^{10), 11)}。藻類においては, 大多数のものは含量に多少はあるが, dimethylpropiothetin を含み, ammonium 塩, 硝酸塩が存在すれば酵素により dimethylsulfide と acrylic acid を生じ, 硫黄は 4 価から 2 価となり, energy 授受に関与し, acrylic acid は alanine となり amino 酸生合成の母体となり窒素の assimilation に関与するのではないかと考えられる。本問題については新鮮な生海藻を用い更に研究続行中である。

総 括

アサクサノリ *Porphyra tenera K.* の揮発成分の含量は, 生育環境により, また採取時期, 品質により異なるが¹⁾, 蟻酸, 醋酸, プロピオン酸, 酪酸, バレリアン酸, パルミチン酸, furfural, α -pinene, d-limonene の他硫化水素, 少量の dimethylsulfide, acrylic acid, benzaldehyde の存在を確認し, heptenal の存在を予想した。

本研究の進展に当り終始御懇切に御指導を賜つた九州大学農学部富山哲夫教授に感謝の意を表す。また gas chromatography は高砂香料工業株式会社研究所において実施したもので, 同研究所印藤元一, 湯川弘阿氏に謝意を表す。

文 献

- 1) 片山輝久: 本誌, **22**, 244 (1956).
- 2) 片山輝久: 本誌, **27**, 703 (1961).
- 3) 片山輝久, 富山哲夫: 本誌, **17**, 122 (1951).
- 4) 片山輝久: 本誌, **27**, 75 (1961).
- 5) 山西 貞: 化学と工業, **10**, 220 (1957).
- 6) T. KATAYAMA: *Arch. Biochem. Biophys.*, 1961, 印刷中.
- 7) 片山輝久, 小山治行: 未発表.
- 8) F. A. J. ARMSTRONG and G. T. BOALCH: *Nature*, **185**, 761 (1960).
- 9) 元広輝重, 谷川英一: 日本水産学会昭和 36 年度年会において講演.
- 10) G. A. MAW and V. DU VIGNEAUD: *J. Biol. Chem.*, **176**, 1029, 1037 (1948).
- 11) J. W. DUBNOFF and H. BORSOOK: *J. Biol. Chem.*, **176**, 786 (1948).