オキアミ類の含窒素化合物に関する研究

須山三千三・中島喜久一・野中順三九

(1965 年 2 月 6 日受理)

STUDIES ON THE PROTEIN AND NON-PROTEIN NITROGENOUS
CONSTITUENTS OF EUPHAUSIA

Michizo SUYAMA, Kikuichi NAKAJIMA and Junsaku NONAKA*

Euphausia, a kind of mysis, is known as a feed stuff of aquatic animal and cetacean; the nutritive constituents of the Euphausia are being watched with interest from the biochemical as well as technological points of view. In the present experiments, the protein and non-protein nitrogenous constituents of the Euphausia, *E. pacifica*, *E. superba* and *E. vallentini*, have been analysed by the automatic amino acid analyser or by the individual chemical methods.

The chemical compositions of fresh samples are given in Table 1, and the amounts of crude protein were around 17 %. The pattern of amino acids in hydrolysates of protein given in the Table 2 was similar to that of muscle protein of common crustacean reported by the other authors, but somewhat higher content of tryptophan in the present samples are of interest from the nutritional viewpoint.

The amount of extractive nitrogen of *E. pacifica* (whole) was higher than that of *E. superba* (muscle), and the concentrations of peptide-composing amino acids, free amino acids and their related compounds of these two are tabulated in Table 3. Relatively large amounts of alanine, glycine, proline, arginine, taurine, trimethylamine oxide and betaine were found, and the calculations of nitrogen summarized in the table show that 94 and 96 % of extractive nitrogen are respectively accounted for.

オキアミ類は外洋にひろく分布するアミの一種で、水産動物の餌料として知られている。ことに南氷洋には体長 5~6 cm に及ぶ大型のものが多量に生息し、鬚鯨類の主要な餌料となつている。最近この大型種を利用する企図のもとに資源調査が開始され¹⁾、また無機物、ビタミン B₁₂、脂質などの分析値が発表されるようになって²⁾³⁾、ようやくオキアミ類に関する知見がふえつつある。

オキアミ類の主要成分である含窒素化合物についてはこれまでほとんど研究が行なわれていないが、たんに利用の見地からばかりでなく生化学的見地からいっても、含窒素化合物の研究には興味深いものがある。著者らは南氷洋産および日本近海産の数種のオキアミ類について、蛋白質のアミノ酸組成、エキスのアミノ酸および関連化合物の組成などを分析したので、これを報告する。

実験方法

試料

研究に使用したオキアミ類は次の 3 種 5 検体である。(1) および (5) は網によつて漁獲したものであり、(2)~(4) は南氷洋産クジラを解体して胃内容物から採集したもので、新鮮で未消化と認められるものである。いずれも採集後ただちに凍結し、研究室に搬入して分析に用いた。

(1) *Euphausia pacifica* : 体長 1.5~2.0 cm, 三陸沖産

* 東京水産大学 (Tokyo Univ. of Fisheries; Shiba, Minatoku, Tokyo)

- (2) *Euphausia vallentini* : 体長 2.0~2.5 cm, 南氷洋産
 (3) *Euphausia superba* (A): 体長 3.0~4.0 cm, 南氷洋産
 (4) 同 上 (B): 体長 5.0~6.0 cm, 南氷洋産
 (5) 同 上 (C): 体長 4.0~5.0 cm, 南氷洋産

肉蛋白の調製

試料の全組織または筋肉を細切し, 約 10 倍量の水を加えて煮沸する。減圧ろ過して固形分を集め, これを磨砕したのちふたたび水で煮沸する。この操作を 3 回くり返したのち約 10 倍量のアルコールで同様に処理し, エーテルでよく脱脂してから乾燥する。完全に 60 メッシュのふるいをとるまで乳鉢で粉碎して肉蛋白試料とし, アミノ酸組成の測定に用いた。

エキスの調製

全組織または筋肉にそれぞれ 1 % ビクリン酸液または 4 % 三塩素酢酸液を加えて磨砕したのち除蛋白してエキス抽出液とした。ビクリン酸液で抽出したものは, イオン交換樹脂 Dowex 2-X8 (Cl 型) 層をとおしてビクリン酸を除いたのち主として遊離アミノ酸の定量に用い, 三塩素酢酸液で抽出したものは, 関連化合物の定量に用いたほか, エーテルで酸を除いてからペプチド構成アミノ酸の定量に用いた。

蛋白質およびペプチドの加水分解

調製した肉蛋白およびエキスを 6 N 塩酸とともに封管し, 110°C で 24 時間加熱する方法を採用した。ただしシスチンは過酸試薬⁴⁾で酸化したのち塩酸で分解してシステイン酸として定量し, トリプトファンは水酸化バリウム分解⁵⁾したもののについて定量した。

アミノ酸および関連化合物の定量

アミノ酸およびその他のニンヒドリン陽性物質の定量は SPACKMAN ら⁶⁾の方法に基づく自動分析装置 (日立製 KLA-2 型) によった。トリメチルアミノオキサイドは DYER らの方法を改良した橋本ら⁷⁾の方法により, ベタインは FOCHT ら⁸⁾および鴻巣ら⁹⁾の方法によって定量した。

結果および考察

一般分析

二三の試料について一般分析を行なった結果を示せば Table 1 のとおりである。田口ら¹⁰⁾は採集直後の *E. superba* を試料として水分の測定を行ない, 筋肉については 79.2 % と 79.8 % の 2 例を報告しているが, Table 1 の結果とよく一致している。したがってすくなくもこの究研に用いた *E. superba* は, 凍結貯蔵中の乾燥や吸水がほとんどなかつたものと考えることができる。

Table 1. The chemical composition of Euphausia. (%)

	<i>E. pacifica</i> Whole	<i>E. superba</i> (A) Muscle	<i>E. superba</i> (C) Muscle
Moisture	78.62	79.95	79.69
Crude protein	16.65	17.75	17.41
Lipids	1.48	1.31	1.64
Ash	3.11	1.43	1.45

蛋白質のアミノ酸組成

全組織または筋肉について蛋白質のアミノ酸組成を測定した結果は Table 2 に示すとおりである。これによれば蛋白質のアミノ酸組成は相互に近似し, またクルマエビやシバエビなどの一般の甲殻類についての測定値^{11) 12)}とも近似している。必須アミノ酸のうちではロイシン, イソロイシン, バリン, スレオニン, リジン, メチオニンなどに富んでいるが, 魚肉蛋白における分布と大差ない。トリプトファン含量は *E. vallentini* の全組織では 1.81 %, *E. superba* の筋肉では 1.50~1.74 % で, 魚肉蛋白についての測定値¹³⁾に

Table 2. The amino acid compositions of the proteins of *Euphausia*.
(g. of amino acid in hydrolysate from 100 g. of protein.)

Amino acid	<i>E. pacifica</i> Whole	<i>E. valleritini</i> Whole	<i>E. superba</i> (A) Whole	<i>E. superba</i> (A) Muscle	<i>E. superba</i> (B) Muscle	<i>E. superba</i> (C) Muscle
Alanine	5.61	5.88	5.46	5.83	6.06	6.01
Glycine	5.35	4.87	4.67	4.58	4.49	4.62
Valine	5.19	5.35	5.90	5.38	5.44	4.72
Leucine	7.83	8.35	7.77	8.47	8.72	8.28
Isoleucine	5.16	5.28	5.10	5.50	5.53	5.25
Proline	3.47	3.33	4.21	3.36	3.36	3.35
Phenylalanine	6.50	6.64	6.47	6.35	5.68	6.32
Tyrosine	4.15	4.12	4.06	4.29	3.99	4.51
Tryptophan	1.57	1.74	1.50	1.60	1.68	1.70
Serine*	4.82	4.71	4.95	4.90	4.73	3.91
Threonine	4.83	4.80	4.70	4.65	4.74	4.20
Cystine	1.35	1.22	1.45	1.14	1.28	1.35
Methionine	3.25	3.18	3.03	3.53	3.29	3.44
Arginine	5.95	5.92	6.22	6.83	7.16	7.08
Histidine	2.22	2.11	2.30	2.16	2.06	2.40
Lysine	7.84	8.55	8.58	9.50	8.94	10.2
Aspartic acid	13.7	12.5	12.2	12.0	12.3	12.5
Glutamic acid	14.7	14.6	14.6	15.0	15.7	15.3
Glucosamine	2.04	2.44	3.45			
Amide N	1.40	1.34	1.37	1.23	1.19	1.26
Total amino acid	105.53	105.59	106.62	105.07	105.15	105.14
N recovered (%)	96.81	96.67	97.05	97.41	97.44	98.55

* Values corrected by 10% to compensate for destruction during acid hydrolysis.

比較してやや高い傾向にある。したがって必須アミノ酸バランスからみれば、オキアミ類の蛋白は魚肉蛋白よりも優れていることが推察できる。

エキスの含窒化合物

E. pacifica の全組織と *E. superba* (試料 No. 3) の筋肉について、エキス全窒素、ペプチド構成アミノ酸、遊離アミノ酸およびその関連化合物の含量を測定した結果を示せば Table 3 のとおりである。

エキス全窒素量は *E. pacifica* では 815 mg %, *E. superba* では 494 mg % であり、両者に濃度の差がみられるが、種類や生息場所が異なるばかりでなく、前者は頭部や内臓を含む全組織を試料とし、後者は筋肉だけを試料としたことにも、その原因があると考えられる。

遊離アミノ酸のうちではグリシン、アラニン、プロリン、ロイシン、アルギニンおよびリジンが多く、その他オルニチン、タウリン、ベタインおよびトリメチルアミノオキサイドも多い。この傾向は同じ甲殻類であるクルマエビの場合¹⁴⁾ と一応は類似しているが、しかしクルマエビのベタイン量が 640 mg % に及ぶこと⁹⁾、多くのエビ類のグリシン量が 1,000 mg % 以上に及ぶこと¹⁵⁾ などと比較すると、部分的な相違が目立っている。三塩素酢酸抽出エキスの全窒素に対する測定された化合物の窒素量の比は、*E. pacifica* では 67.3 %, *E. superba* では 70.3 % であった。

エキス中のペプチドを構成するアミノ酸としてはグルタミン酸、アスパラギン酸、リジンおよびグリシンが多く、ことにグルタミン酸の占める割合が大きい。エキスに含まれるペプチドの量は除蛋白剤の種類によつて変わるが¹⁶⁾、除蛋白剤に三塩素酢酸を用いたこの研究においては、*E. pacifica* からはエキス全窒素の

Table 3. The nitrogenous constituents of the extractives of *Euphausia*.
(mg. of constituent in extractives from 100 g. of sample.)

Compound	<i>E. pacifica</i> , Whole		<i>E. superba</i> (A), Muscle	
	Free amino acid and related compound	Peptide-composing amino acid*	Free amino acid and related compound	Peptide-composing amino acid*
Alanine	214	44.0	106	35.0
Glycine	374	135	116	79.0
Valine	92.1	28.9	62.7	22.7
Leucine	103	35.0	85.6	19.4
Isoleucine	69.0	28.1	48.4	12.5
Proline	221	41.0	217	33.0
Phenylalanine	55.8	7.6	53.3	13.0
Tyrosine	16.8	6.7	47.6	8.6
Serine	52.5	48.5	42.7	29.1
Threonine	91.0	30.0	53.6	11.7
Cystine	0	12.7	0	9.8
Methionine	48.8	19.5	33.9	21.7
Arginine	131	25.0	266	19.0
Histidine	28.7	20.1	16.5	11.2
Lysine	320	166	145	72.0
Aspartic acid	46.6	154	52.0	75.0
Glutamic acid	28.0	333	35.1	172
Glutamine	39.6		22.8	
Ornithine	151		42.3	
Taurine	382		206	
Betaine	269		106	
β -alanine	13.0		34.6	
Trimethylamine oxide	417		212	
Ammonia N	52.2	61.5	18.1	40.5
Total N calculated	548.7	216.6	347.1	127.8
Total N determined	815		494	
N recovered (%)	93.9		96.2	

* The amounts are calculated from the difference between the values before and after hydrolysis.

26.6% が, *E. superba* からはエキス全窒素の 25.9% がそれぞれペプチド態窒素として回収されている。

遊離アミノ酸およびその他のニンヒドリン陽性物質のクロマトグラフィーを行なった結果, エキス中にはとんどあるいはまったく存在しないと判定されたものにカルノシン, アンセリン, メチルヒスチジンなどがある。*E. superba* は鬚鯨類の主要な餌料で, 胃内容物の大半が *E. superba* で占められているほどであるが, 鬚鯨類の筋肉に多量のカルノシンおよびアンセリンが分布していること¹⁷⁻²⁰⁾を考慮すると, 餌料の *E. superba* がカルノシンやアンセリンに欠けているのは興味深い。

本研究を行なうに当たり, 試料の採集を引き受けられた大洋漁業株式会社第3日新丸, 日本水産株式会社 図南丸, 東京水産大学練習船海鷹丸の職員に心から感謝する。なお研究費の一部は文部省科学試験研究費補助金によつて支払われたことを付記する。

文 献

- 1) 城戸卓夫・井上 実：東京水産大学特別研究報告，**7** (2), 71 (1964).
村野正昭：同上，**7** (2), 91 (1964).
- 2) 平野敏行・菊池武昭・岡田郁之助：本誌，**30**, 267 (1964).
- 3) 野中順三九・小泉千秋：同上，**30**, 630 (1964).
- 4) E. SCHRAM, S. MOORE and E. J. BIGWOOD: *Biochem. J.*, **57**, 33 (1954).
- 5) R. D. GREENE and A. BLACK: *J. Biol. Chem.*, **155**, 1 (1944).
- 6) D. H. SPACKMAN, W. H. STEIN and S. MOORE: *Anal. Chem.*, **30**, 1190 (1958).
- 7) 橋本芳郎・岡市友利：本誌，**23**, 269 (1957).
- 8) R. L. FOCHT and F. H. SCHMIDT: *Agr. Food Chem.*, **4**, 547 (1956).
- 9) S. KŌNOSU and E. KASAI: *This Journal*, **27**, 194 (1961).
- 10) 田口 武・植松貞行：東京水産大学特別研究報告，**7** (2), 153 (1964).
- 11) 鴻巣章二・香取進一・秋山明子・森 高次郎：本誌，**24**, 300 (1958).
- 12) 須山三千三・高橋寛治：日本水産学会年会講演 (1963).
- 13) S. KŌNOSU and F. MATSUURA: *This Journal*, **26**, 1040 (1960).
- 14) 鴻巣章二・秋山明子・森 高次郎：本誌，**23**, 565 (1958).
- 15) 清水 亘・藤田真夫：同上，**20**, 720 (1954).
- 16) 須山三千三：“水産物のエキス”，日本水産学会秋季大会シンポジウムテキスト (1957).
- 17) K. HORISAKA and A. MUSASHI: *J. Biochem.*, **53**, 271 (1913).
- 18) T. NAKAI, N. TSUJIGADO and S. AKIYA: *ibid.*, **54**, 541 (1963).
- 19) 日下部寛男・小島喜久・片山敏子：理研報告，**38**, 107 (1962).
- 20) A. LUKTON and H. S. OLCOTT: *Food Res.*, **23**, 611 (1958).