ツノマタの遊離アミノ酸組成の時期的 変化について

高木光造・大石圭一・奥村彩子

(1967年5月4日受理)

Seasonal Variation of Free Amino Acid Composition of *Chondrus Ocellatus**

Mitsuzō TAKAGI, Keiichi OISHI, and Ayako OKUMURA**

Using an amino acid analyzer (Hitachi, Type KLA-III, Amberlite CG 120), the seasonal variation, from April 6 to June 15, of the free amino acid composition of *Chondrus ocellatus* has been studied. The results obtained are shown in Table 2.

Amino acid composition of *Chondrus ocellatus* consists of considerable quantities of S-hydroxymethyl-L-homocysteine, glutamic acid, citrulline and taurine, some quantities of alanine, arginine, aspartic acid, chondrine, cysteic acid, D-cysteinolic acid, glycine, isoleucine, leucine, lysine, phenylalanine, serine, threonine and valine, and small quantities of alloisoleucine, histidine, methionine, ornithine, and tyrosine. In the samples collected in June, proline is determined. Any amount of tryptophan is not detected throughout the period.

Interesting results on seasonal variation of nitrogen contents of amino acids have been found. The ratio of nitrogen of each amino acid to the sum of nitrogens of amino acids and ammonia was changed seasonally and abruptly (Table 3), i. e. 32~44% was obtained in the periods from April to the beginning of June and 19% in the middle of June on citrulline; 14~16% in April and May and 10% in the middle of June on glutamic acid; 18% in the beginning of April and 0.2% in the middle of June on S-hydroxymethyl-L-homocysteine, 12~13% in April and the beginning of May and 27% in the middle of June on taurine. The values of cysteic acid and D-cysteinolic acid in June were higher than those in April.

著者ら^{1~5)}はさきにユナから単離, 同定した新アミノ酸コンドリリン (chondrine) が海藻中に広く分布しており, アナアオサ, ウスバアオノリ, ワカメ, マコンブ, ウルシグサ, フシスジモク, ツノマタ, アカバおよびウラボシ中にも含まれていることを認めた。

また, 著者ら^{5,6)}はツノマタのエキス中に多量に存在する六角板状の新アミノ酸を単離し, S-ヒドロキシメチル-L-ホモシステインと同定した。

Wickberg⁷⁾は *Polysiphonia fastigiata* より, 伊藤⁸⁾はアナアオサおよびウスバアオノリより, それぞれ D-システノール酸を単離, 同定したが, 著者らは D-システノール酸がツノマタにも含まれていることを知り, ツノマタにはその他シトルリン, オルニチンが含まれ, 遊離アミノ酸の存在はきわめて多種多様のものである。したがって, ツノマタの遊離アミノ酸の種類と含量の時期的変化を調べることは生化学的に, またこれらアミノ酸の生理作用を究明する上に興味深いことと思われたので, ここに実験結果の概要を報告するものである。

* Chemical Studies on Marine Algae. XIX. 海藻に関する化学的研究, 第 19 報, 本研究の要は昭和 40 年 10 月, 日本水産学会秋季大会において講演発表した。

** 北海道大学水産学部水産食品化学教室 (Lab. of Sea Food Chem., Fac. of Fish., Hokkaido Univ., Hakodate, Japan)

実験方法

試料 実験に用いたツノマタ *Chondrus ocellatus* は函館市銭亀沢町志苔の岩礁地帯で幼体がつみつとれるようになった4月6日から衰退する6月15日まで採取した。

エキス調製法およびアミノ酸定量法 生の試料について水分、全窒素を定量し、全窒素は無水物に換算した。エキスの調製は生の試料 50 g をとり、75% エタノール 500 ml および 300 ml で2回抽出し、抽出液を 60°C で減圧濃縮してエタノールを除き、つぎにエーテル 100 ml で振り脂肪および色素を除き、エキス窒素の濃度に応じて 25~100 ml にした。その中より一定量を取りマイクロケルダール法によりエキス窒素を、ニンヒドリン比色法によりアミノ窒素を、さらに日立 KLA-3 型アミノ酸分析計により遊離アミノ酸を定量した。

結果および考察

ツノマタの採取時期による全窒素、エキス窒素、エキス中のアミノ窒素の変化は Table 1 のとおりである。

Table 1. Seasonal variation of total, ethanolic extractive and amino nitrogens in *Chondrus ocellatus* (%)

Date	Total N	Ethanolic extractive N	Amino N (calculated as leucine)	Amino acid and NH ₃ -N*
Apr. 6	5.091 100	0.365 7.2 100	0.276 — —	0.251 — 68.7
Apr. 20	4.459 100	0.292 6.5 100	0.220 — —	0.198 — 67.8
May 4	4.076 100	0.257 6.3 100	0.198 — —	0.175 — 68.0
May 18	3.783 100	0.229 6.1 100	0.167 — —	0.162 — 70.7
June 1	2.025 100	0.092 4.5 100	0.083 — —	0.062 — 67.3
June 15	1.751 100	0.071 4.1 100	0.061 — —	0.046 — 64.8

* Figures were calculated from analytical data shown in Table 2.

Table 1 よりツノマタの全窒素は4月より5月まではしだいに減少し、6月にはいじむるしく減少していることが認められた。エキス窒素は全窒素の 4~7% に相当し、全窒素の減少とともに減少している。また測定された各アミノ酸およびアンモニアにもとづく総窒素のエキス窒素に対する比は高く 65~71% であった。

つぎに、ツノマタのエキス中のアミノ酸組成の時期的変化は Table 2 のとおりである。

Table 2 よりツノマタの遊離アミノ酸はS-ヒドロキシメチル-L-ホモシステイン、グルタミン酸、シトルリンおよびタウリン含量がきわめて多く、その他アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、コンドリリン、システイン酸、D-システノール酸、グリシン、イソロイシン、ロイシン、リジン、フェニルアラニン、セリン、スレオニンおよびバリンを含み、また微量であるがアロイソロイシン、メチオニン、オルニチンおよびチロシンが含まれている。プロリンは4月、5月の試料には存在しなかつたが、6月の試料には含まれ、ヒスチジンは6月の一試料において定量されたほかは痕跡的であつた。アルギニンは4月および5月上旬の試料に

Table 2. Seasonal variation of free amino acids in *Chondrus ocellatus* (mg% on dry basis)

Amino acids	Apr. 6	Apr. 20	May 4	May 18	June 1	June 15
Alanine	39.3	30.5	19.2	15.2	9.9	23.1
Alloisoleucine	trace	2.0	1.6	0.8	0.4	1.9
Arginine	6.0	8.0	10.6	trace	trace	trace
Aspartic acid	79.3	58.0	69.2	40.6	17.6	15.7
Chondrine	45.6	32.3	14.9	14.3	5.5	4.6
Citrulline	335	272	261	299	89.7	38.4
Cysteic acid	48.8	36.4	34.0	58.0	33.9	32.0
D-Cysteinolic acid	11.4	8.8	9.4	19.4	9.0	10.1
Glutamic acid	418	344	294	243	83.9	51.0
Glycine	23.6	19.0	12.6	7.0	2.0	7.0
Histidine	trace	trace	trace	trace	trace	0.5
Isoleucine	7.7	5.3	3.5	3.2	2.5	9.1
Leucine	10.0	6.2	4.2	4.4	4.4	13.7
Lysine	14.4	15.0	32.4	8.2	1.6	1.8
Methionine	2.2	2.7	3.5	1.7	1.6	1.8
Ornithine	1.6	2.5	3.4	1.1	0.6	0.3
Phenylalanine	20.7	16.7	20.1	23.6	11.6	15.0
Proline	0	0	0	0	27.8	30.2
Serine	45.8	38.6	31.5	19.8	5.4	5.6
S-Hydroxymethyl-L-homocysteine	533	368	261	126	37.0	1.0
Taurine	302	220	206	268	133	112
Threonine	32.4	33.9	32.5	16.1	6.6	3.8
Tryptophan	0	0	0	0	0	0
Tyrosine	1.1	1.0	1.0	1.0	1.3	0.2
Valine	9.1	9.7	4.2	4.1	1.7	10.6
NH ₃	5.7	4.7	5.8	1.6	1.1	0.5
Total	1992.7	1535.3	1335.6	1176.1	488.1	389.9

は含まれていたが、5月中旬以降の試料には痕跡的であつた。トリプトファンはいずれの試料にも存在していなかった。

各アミノ酸含量は4月より6月にかけてエキス窒素の減少につれて一般的に減少する傾向にあり、それはS-ヒドロキシメチル-L-ホモシスチン、グルタミン酸、アスパラギン酸、コンドリン、セリンおよびスレオニン含量において認められた。しかし、遊離アミノ酸の中には含量のいちじるしい変化がみられないものがあり、そのようすを測定されたアミノ酸の総窒素に対する各アミノ酸の窒素の比であらわしてみるとTable 3のとおりである。Table 3により各アミノ酸の窒素比の時期的変化を知ることができる。

Table 3よりツノマタのエキシアミノ窒素のうち、シトルリンの占める比がもつとも高く30%以上であり、5月中旬には44%にも達しているが、ツノマタの衰退する6月中旬にはシトルリンは急激に減少していることが認められる。グルタミン酸はおおむね14~16%であるが、6月中旬の試料では10%に減少している。S-ヒドロキシメチル-L-ホモシスチンは含量の変化がもつともいちじるしく、4月上旬の試料ではエキシアミノ窒素の18%に達し含まれるが、その後はしだいに減少して6月中旬の試料には0.2%程度に存在するにすぎない。このアミノ酸は代謝の活発なときに多く含まれていることがわかり、その分布²⁾

Table 3. Distribution of nitrogen of free amino acids in *Chondrus ocellatus* (%)

Amino acids	Apr. 6	Apr. 20	May 4	May 18	June 1	June 15
Alanine	2.5	2.4	1.7	1.5	2.4	7.6
Alloisoleucine	—	0.1	0.1	—	0.1	0.4
Arginine	0.8	1.3	1.9	—	—	—
Aspartic acid	3.3	3.1	4.0	2.6	2.9	3.4
Chondrine	1.6	1.8	0.7	0.8	0.7	0.8
Citrulline	32.0	32.8	34.8	44.3	33.9	19.2
Cysteic acid	1.5	1.4	1.4	2.7	4.0	5.0
D-Cysteinolic acid	0.4	0.4	0.5	1.1	1.3	1.9
Glutamic acid	15.9	16.5	15.6	14.3	12.6	10.1
Glycine	1.8	1.8	1.3	0.8	0.6	2.7
Histidine	—	—	—	—	—	0.3
Isoleucine	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	2.0
Leucine	0.4	0.3	0.2	0.3	0.7	3.0
Lysine	1.1	1.4	3.5	1.0	0.5	0.7
Methionine	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3
Ornithine	0.1	0.3	0.4	0.1	0.2	0.1
Phenylalanine	0.7	0.7	0.9	1.2	1.5	2.6
Proline	0	0	0	0	5.3	7.7
Serine	2.4	2.6	2.3	1.6	1.1	1.6
S-Hydroxymethyl-L-homocysteine	18.0	15.7	12.3	6.6	4.9	0.2
Taurine	13.4	12.4	12.8	18.5	23.5	26.0
Threonine	1.5	2.0	2.1	1.2	1.2	0.9
Tryptophan	0	0	0	0	0	0
Tyrosine	—	—	—	—	—	—
Valine	0.4	0.6	0.3	0.3	0.3	2.6
NH ₃	1.8	1.9	2.7	0.8	1.4	0.9
Total	100.0	99.9	99.9	100.0	99.9	100.0

は一部の紅藻に限られているので、ツノマタにおいて特殊な生理作用を営んでいるものと思われる。タウリンは4月および5月上旬の試料には12~13%の比で含まれているが、その後はしだいに増加して6月上旬の試料には24%となり、6月中旬の試料にはエキシアミノ窒素の26%にも達している。タウリンはツノマタの衰退とともにしだいに蓄積されることが認められた。システイン酸とD-システノール酸もまたツノマタの6月の試料においてエキシアミノ窒素に対する比が高くなっている。コンドリンは4月の試料には1.7%程度含まれていたが、それ以後は変化なく微量に含まれるにすぎない。メチオニン含量には変化が見られなかった。アルギニンは4月および5月上旬の試料にはあきらかに定量されたが、それ以後は痕跡的に存在し、プロリンはそれとは逆に4月および5月の試料には全く存在しなかったが、6月の試料においてはじめて5~8%存在した。ヒスチジンは痕跡的に存在するらしく6月中旬の試料においてはじめて定量された。またオルニチンおよびチロシンがきわめて微量に存在するほか、アロイソロイシンの存在が認められた。

要 約

日立 KLA-3 型アミノ酸分析計によりツノマタの遊離アミノ酸組成の時期的変化を調べた。

ツノマタの遊離アミノ酸はS-ヒドロキシメチル-L-ホモシステイン、グルタミン酸、シトルリンおよびタ

ウリン含量がきわめて多く、その他アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、コンドリリン、シスチン酸、D-システノール酸、グリシン、イソロイシン、ロイシン、リジン、フェニルアラニン、セリン、スレオニンおよびバリンを含み、アロイソロイシン、ヒスチジン、メチオニン、オルニチンおよびチロシン含量はきわめて少ない。プロリンは6月の試料にのみ含まれていたが、トリプトファンはまったく存在しなかった。

各アミノ酸の窒素比はシトルリンの占める比がもつとも高く、4月から6月上旬までは32%以上であるが、6月中旬には19%に急激に減少した。グルタミン酸の窒素比は4月から5月までは14~16%であるが、6月中旬には10%に減少した。S-ヒドロキシメチル-L-ホモシスチンの窒素比は4月上旬は18%であるが、以後はしだいに減少して6月中旬にはわずか0.2%になった。タウリンの窒素比は4月から5月上旬までは12~13%であるが、以後はしだいに増加し、6月上旬には24%になり、6月中旬には26%になった。シスチン酸およびD-システノール酸の窒素比も6月が4月より高かった。アルギニンは4月と5月上旬には定量されたが、以後は痕跡的に存在した。

終わりに有益な助言をいただいた本学村田喜一教授に深い謝意を表する。

文 献

- 1) M. KURIYAMA, M. TAKAGI, and K. MURATA: *Bull. Fac. Fish., Hokkaido Univ.*, **11**, 58~66 (1960).
- 2) 高木光造・大石圭一・奥村彩子: 本誌, **33**, 669~673 (1967).
- 3) 大石圭一・高木光造・奥村彩子: 本誌, **33**, 41~46 (1967).
- 4) 高木光造・中村昭三郎: 本誌, **30**, 279~283 (1964).
- 5) 高木光造・石原純夫・西出弘光・山田幸彦・村山花子: 本誌, **30**, 284~290 (1964).
- 6) 高木光造・奥村彩子: 本誌, **30**, 837~842 (1964).
- 7) B. WICKBERG: *Acta Chem. Scand.*, **11**, 506~511 (1957).
- 8) K. ITO: *This Bull.*, **29**, 771~775 (1963).