サメ類筋肉の含窒素エキス成分

須山三千三・鈴木 洋

(1975 年 4 月 22 日受理)

Nitrogenous Constituents in the Muscle Extracts
of Marine Elasmobranchs

Michizo SUYAMA* and Hiroshi SUZUKI*

The distribution of urea, trimethylamine oxide (TMAO), anserine, and balenine was studied on the muscle of six different species of marine elasmobranchs. In all species tested, the sum of urea-N and TMAO-N corresponded to 60-76% of the extractive nitrogen. A relatively high amount of anserine was observed in some species, and when anserine-N was taken into consideration, the total reached 74-80%.

The amounts of other nitrogenous constituents, such as free and combined amino acids, trimethylamine, creatine, creatinine, and nucleotides, were compared on the muscle of *Mustelus kanekonis* and *Lamna cornubica* which had been found to contain small and large amounts of anserine, respectively. Nearly 97% of the extractive nitrogen was accounted for in each sample, and it was observed that the distribution pattern of the constituents was not varied, except for that of nucleotides.

板鰐亜綱に属するサメ・エイ類の組織に多量の尿素およびトリメチルアミノオキシライド (以下 TMAO と略す) が保有されていることは、古くからよく知られている。¹⁾ これはサメ・エイ類の腎糸小毬の形態・機能が陸上動物や一般魚類のそれと著しく異なること、低分子成分に対する鰓や体表皮の透過性が低いことなどのため、尿素や TMAO が体内にとどまり、循環するためであろうといわれており、²⁻⁴⁾ 一方これらの成分は主として生息時における浸透圧調節に役立つものと考えられている。^{4,5)}

サメ・エイ類の筋肉は他の一般魚類、軟体動物、甲殻類等の筋肉にくらべて多量の非たんぱく態窒素を含んでいる。¹⁾ その過半量は上記の 2 成分によつて占められているとみられているが、しかしその他の非たんぱく態窒素成分の分布については、ホシザメの分析例⁶⁾を除いて詳らかでない。最近須山ら⁷⁾は数種のサメ・エイ類についてカルノシンおよびそのメチル誘導体の分布を調査し、たとえばアオザメでは 872 mg/100 g, ツノザメでは 1010 mg/100 g におよぶアンセリンが存在する一方、これらをまったく含まないものもあることを報告している。しかしこの顕著な相違が他の成分によつてどのようにカバーされているかについては明らかでない。

著者らは数種のサメ類筋肉を試料として非たんぱく態窒素成分の分布パターンを研究したが、その結果、非たんぱく態窒素量は各試料ともほぼ均等な値をもっていること、その 60~76% が尿素および TMAO によつて占められていること、アンセリンは概して尿素および TMAO 量の低いものに多い傾向にあり、これら 3 者の合計は 74~80% におよぶことを知った。ついでアンセリン含量の少ない試料とこれの多い試料について遊離アミノ酸や他の非たんぱく態窒素成分の含量を比較したが、核酸系成分の一部を除いて両者間に顕著な差がないことをみた。以下その概要について報告する。

実験方法

試料 ホシザメ *Mustelus griseus*, ソウバウシロザメ *Mustelus kanekonis*, ヨシキリザメ *Prionace*

* 東京水産大学 (Tokyo University of Fisheries, Konan, Minato-ku, Tokyo)

Table 1. Distribution of urea, TMAO, anserine and balenine in the muscle of marine elasmobranchs (mg/100 g)

	Extractive nitrogen	Urea	TMAO	Anserine	Balenine	N as per cent of ext. N
<i>Mustelus griseus</i>	1420	1740	1410	0	0	75.7
<i>Mustelus kanekonis</i>	1410	1820	1280	24	0	77.5
<i>Prionace glauca</i>	1370	1600	1390	34	3.6	74.0
<i>Isuropsis glauca</i>	1400	1410	1000	872	2.9	74.9
<i>Lamna cornubica</i>	1450	1520	1100	1060	0	80.1
<i>Squalus mitsukurii</i>	1470	1530	985	1010	0.3	76.9

Table 2. Proximate analysis of the muscle of *Mustelus kanekonis* and *Lamna cornubica* (%)

	<i>Mustelus kanekonis</i>	<i>Lamna cornubica</i>
Moisture	77.2	73.5
Total-N	3.82	3.84
Extractive-N	1.41	1.45
Proteins* ¹	15.1	14.9
Extractives* ²	4.60	4.90
Crude fat	1.73	6.83
Ash	1.50	1.31

*¹ The values are calculated from
(Total-N - Extractive-N) × 6.25

*² Moisture-free water-soluble extractives.

glauca, アオザメ *Isuropsis glauca*, ネズミザメ *Lamna cornubica*, およびツノザメ *Squalus mitsukurii* を試料とした。これらのうちホシザメおよびソウバウシロザメは駿河湾で漁獲された直後のもの、その他は東京都中央卸売市場で入手した新鮮なもので、いずれも背側中央部から筋肉を採取して分析に用いた。

筋肉抽出液の調製法 遊離アミノ酸および類似化合物の定量、非たんぱく態窒素、尿素、TMAO、クレアチンおよびクレアチニンの定量、および核酸関連化合物の定量に当てるため、それぞれ1% ピクリン酸^{9,10)} 5% 三塩素酢酸および6% 過塩素酸を除いたたんぱく剤として筋肉抽出液を調製した。

含窒素成分の定量法 遊離アミノ酸および類似化合物はアミノ酸自動分析計 (日立 KLA-2) を用いて定量したが、¹⁰⁾ カルノシンおよびメチル誘導体の定量は須山ら⁷⁾ の定量条件を加味して行なった。そのほか尿素はキサントヒドロール法、^{1,11)} トリメチル

Table 3. Nitrogenous constituents in the muscle extracts of *Mustelus kanekonis* and *Lamna cornubica* (mg/100 g)

	<i>Mustelus kanekonis</i>	<i>Lamna cornubica</i>
Glycine	28.4	21.1
Alanine	21.0	18.9
Valine	4.5	7.1
Leucine	8.3	7.9
Isoleucine	5.0	4.8
Proline	7.1	6.8
Phenylalanine	3.5	3.6
Tyrosine	2.1	4.7
Tryptophan	0	0
Serine	8.6	10.4
Threonine	10.4	7.0
Cystine	0	0
Methionine	5.4	6.4
Arginine	7.4	6.4
Histidine	11.2	8.0
1-Methylhistidine	0	0
3-Methylhistidine	0	0
Lysine	3.5	2.9
Aspartic acid	5.9	7.1
Glutamic acid	12.1	11.8
Taurine	35.1	44.2
Creatine	485	507
Creatinine	48.3	32.7
Urea	1820	1520
TMAO	1280	1100
Trimethylamine	1.3	11.5
Ammonia	3.7	14.8
Carnosine	0	0
Anserine	24.0	1060
Balenine	0	0
ATP	1.2	0
ADP	11.2	6.5
AMP	21.3	5.0
IMP	265	112
Inosine + hypoxanthine (as inosine)	41.0	15.6
Combined amino acid-N*	9.01	8.80
Extractive-N	1410	1450
N accounted for, %	96.7	97.1

* The values are calculated from the data, except for β -alanine and 1-methylhistidine, given in Table 4.

アミン (以下 TMA と略す) はピクリン酸法,¹²⁾ TMAO は還元¹³⁾ によつて生成する TMA から算出する方法, 全クレアチンは α ナフトールジアセチル法,¹⁴⁾ クレアチニンはピクリン酸法,¹⁵⁾ 核酸関連化合物はカラムクロマトグラフ法^{16,17)} によりそれぞれ定量した。

結果および考察

6 種の試料について非たんばく態窒素, 尿素, TMAO, アンセリンおよびバレニンの含量を測定した結果を Table 1 に示す。これによると非たんばく態窒素量は 1370~1470 mg/100 g で, 各試料ともほぼ均等の値をもっている。板鰐類の筋肉が非たんばく態窒素量に富むことはよく知られた事実で, その量は赤身魚類のおよそ 2 倍, 白身魚類のおよそ 4 倍に相当するものである。¹⁾ その大半が尿素窒素および TMAO 窒素によつて占められていることはこれまでの研究からも推察されるが, 今回の結果からみると両者の合計はホンザメ, ソウバウシロザメおよびヨシキリザメにおいては 73~76%, アオザメ, ネズミザメおよびツノザメにおいては 60~63% となる。

アンセリン含量は種類によつて差が著しく, ホンザメからはアンセリンが検出されず, ソウバウシロザメおよびヨシキリザメからはきわめて少量の, アオザメ, ネズミザメおよびツノザメからはかなり多量のアンセリンが検出されている。つまり尿素および TMAO 量がやや低い後者の 3 試料に多量のアンセリンが見出されたことになる。なおバレニンは一部のものにごく少量だけ見出されており, またカルノシンは表中に記載しなかつたがいずれの試料においても検出されていない。非たんばく態窒素量に対してこれら窒素量の総計の占める割合は, 表中に示されているように, ホンザメ, ソウバウシロザメおよびヨシキリザメにおいては 74~78%, アオザメ, ネズミザメおよびツノザメにおいては 75~80% となり, いずれも近似している。

Table 4. Free and combined amino acids in the muscle extracts of *Mustelus kanekonis* and *Lamna cornubica* (mg/100 g)

	<i>Mustelus kanekonis</i>		<i>Lamna cornubica</i>	
	Before hydrolysis	After hydrolysis	Before hydrolysis	After hydrolysis
Glycine	28.4	53.8	21.1	46.3
Alanine	21.0	27.5	18.9	21.8
β -Alanine	0	8.6	0	380
Valine	4.5	6.3	7.1	7.8
Leucine	8.2	10.3	7.9	8.9
Isoleucine	5.0	6.2	4.8	5.3
Proline	7.1	10.1	6.8	9.4
Phenylalanine	3.5	4.0	3.6	3.8
Tyrosine	2.1	2.7	4.7	4.8
Serine	8.6	5.2	10.4	6.5
Threonine	10.4	11.2	7.0	7.7
Cystine	0	0	0	0
Methionine	5.4	4.9	6.4	5.9
Arginine	7.4	7.9	6.4	7.1
Histidine	11.2	12.6	8.0	8.2
1-Methylhistidine	0	15.0	0	728
Lysine	3.5	5.3	2.9	4.2
Aspartic acid	5.9	9.4	7.1	12.3
Glutamic acid	12.1	20.3	11.8	31.7
Ammonia	3.7	49.2	14.6	53.1

次にこれらの種類のうち、アンセリン含量の少ないソウバウシロザメとアンセリン含量の多いネズミザメについて一般成分を定量した結果を Table 2 に、遊離アミノ酸、核酸関連化合物等を定量した結果を Table 3 に、また筋肉抽出液中のペプチド含量を知る目的で 6N 塩酸で抽出液を 110°, 16 時間加水分解したときの各アミノ酸生成量と遊離アミノ酸量の比較を行ったが、その結果を Table 4 に示す。

Table 3 によると、遊離アミノ酸含量については両魚種ともグリシン、アラニン、タウリンが多く、ロイシン、セリン、スレオニン、ヒスチジンがこれに次いでおり、他は比較的少ない。これらサメ類筋肉の遊離アミノ酸パターンは、須山および吉沢,¹⁸⁾ 鴻巣ら¹⁹⁾の赤身または白身魚類についての報告と比較すると、赤身魚類におけるヒスチジン以外の遊離アミノ酸パターンにやや近いとみることができる。核酸関連化合物の含量は両試料間に明らかな差が認められるが、生活時の ATP 含量の差によるのか、鮮度の差に基づくものかは明らかでない。Table 4 からはペプチドを構成するアミノ酸の特異的な差を認めたい。加水分解後にグリシン量の増大が目立つが、その一部はプリンヌクレオチドから生成しているものと思われる。²⁰⁾

以上を通覧して、ソウバウシロザメ筋肉とネズミザメ筋肉の含窒素エキス成分の最も顕著な相違はアンセリン含量にあるといえよう。アンセリンはカルノシンと同様に生体内において重要な生理機能を果たすものと考えられるが、²¹⁾ サメ類における種特異的な分布、生理機能等についてはさらに検討する必要がある。一方、アンセリンは新鮮肉のうま味に関連をもつものと推定されているが、²²⁾ たまたまネズミザメ筋肉やソウバウシロザメ筋肉はサメ類中では美味なものに属し、ソウバウシロザメ筋肉やホンザメ筋肉はうま味に乏しい。Table 2 から推定されるようにうま味に差をもたらすものとして脂質含量の相違もあろうが、アンセリンがどの程度関与するかは興味ある課題で、いずれ調査したいと考えている。

文 献

- 1) 須山三千三: 東水大特別研報, **3**, 1-152 (1960).
- 2) R. W. CLARKE and H. W. SMITH: *J. Cell. Comp. Physiol.*, **1**, 131-143 (1932).
- 3) E. M. MARSHALL: *Physiol. Rev.*, **14**, 133-159 (1934).
- 4) H. W. SMITH: *Biol. Rev.*, **11**, 49-82 (1936).
- 5) V. S. BLACK: in "The Physiology of Fishes" (ed. by M. E. BROWN), Vol. 1, Academic Press, New York, 1957, pp. 163-205.
- 6) 坂口守彦・清水 亘: 本誌, **30**, 1003-1007 (1964).
- 7) 須山三千三・鈴木 健・丸山美智恵・斎藤 薫: 同誌, **36**, 1048-1053 (1970).
- 8) P. B. HAMILTON and R. R. TARR: *J. Biol. Chem.*, **158**, 375-395 (1945).
- 9) W. H. STEIN and S. MOORE: *ibid.*, **211**, 915-926 (1954).
- 10) D. H. SPACKMAN, W. H. STEIN, and S. MOORE: *Anal. Chem.*, **30**, 1190-1206 (1958).
- 11) B. KISCH: *Biochem. Z.*, **225**, 193-196 (1930).
- 12) 橋本芳郎・岡市友利: 本誌, **23**, 269-272 (1957).
- 13) J. BYSTEDT, L. SWENNE, and H. W. ASS: *J. Sci. Food Agric.*, **10**, 301-304 (1959).
- 14) A. H. ENNOR and H. ROSENBERG: *Biochem. J.*, **51**, 606-610 (1952).
- 15) R. W. BONSNES and H. H. TAUSKY: *J. Biol. Chem.*, **158**, 581-591 (1945).
- 16) R. BERGKVIST and A. DEUTCH: *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1877-1879 (1954).
- 17) 中島宣郎・市川恒平・鎌田政喜・藤田栄一郎: 農化, **35**, 797-803 (1961).
- 18) 須山三千三・吉沢由紀男: 本誌, **39**, 1339-1343 (1973).
- 19) 鴻巣章二・渡辺勝子・清水哲二: 同誌, **40**, 909-915 (1974).
- 20) 渡辺勝子・清水哲二・鴻巣章二: 同誌, **40**, 731 (1974).
- 21) C. L. DAVEY: *Arch. Biochem. Biophys.*, **89**, 303-308 (1960).
- 22) N. R. JONES: in "The Chemistry and Physiology of Flavors" (ed. by H. W. SCHULTZ *et al.*), AVI Publishers, Westport, 1967, pp. 270.