



Title	海藻に関する化学的研究：第4報 含硫黄アミノ酸の検索
Author(s)	高木, 光造; TAKAGI, Mitsuzo; 鈴木, 松朗 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 2(4), 293-296
Issue Date	1952-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22725">https://hdl.handle.net/2115/22725</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	2(4)_P293-296.pdf



# 海藻に関する化学的研究

## 第4報 含硫黄アミノ酸の検索

高木光造・鈴木松朗 (水産食品化学教室)

### CHEMICAL STUDIES ON MARINE ALGAE

#### IV. ON THE AMINO ACIDS CONTAINING SULPHUR.

Mitsuzo TAKAGI and Matsuo SUZUKI

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

Y. Obata has separated dimethyl sulphide as a flavouring matter from marine green algae; he concluded that it was produced from the algae by the action of some peculiar bacteria.

The present authors have studied the kinds of amino acids containing sulphur which are obtained from various species of marine algae, in order to ascertain whether the methyl mercaptane as the source of dimethyl sulphide may be produced from methionine or cystine in the algae. The method by Winegard, Toennis and Block was employed.

The experimental results are as follows:

(1) The presence of hydrolyzate of cystine was recognized in all marine algae. The quantity of the hydrolyzate of cystine is largest in marine brown algae, next in green algae and least in red algae.

(2) No methionine could be detected in any of the marine algae.

### 緒 言

海藻中の含硫黄アミノ酸については田所、宇賀神<sup>(1)</sup>兩氏及び奥山<sup>(2)</sup>氏が褐藻、緑藻、紅藻に於けるシスチンの分布を研究し、シスチン含量は一般に褐藻に多く、緑藻、紅藻の順に減少することを認めている。

一方 A. Mazur & H. T. Clarke<sup>(3)</sup>兩氏は *Phormidium*, *Ulva*, *Laminaria*, *Sargassum*, *Chondrus*, *Osmunda* につき、その系統發達の順位と含硫黄アミノ酸との關係を調べ、これらの中最下等なる水生植物、*Phormidium* に於てはメチオニンを含有するがシスチンを欠除し、次に位する海藻、*Ulva* (緑藻)、*Laminaria*, *Sargassum* (褐藻)、*Chondrus* (紅藻) に於てはシスチンを含有するがメチオニンを欠除している。然し更に高等なる *Osmunda* に到つて始めてシスチン、メチオニンを併せ含有すると云う興味ある報告がある。

又小幡、五十嵐、俣野<sup>(4)</sup>氏等は緑藻類の香氣成分としてジメチル・サルファイド ( $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ ) を分離確認し藻體より微生物の作用によつて二次的に生ずるものであるとした。更に同氏等はその生成機構に關し緑藻類中に存在するスルホン酸メチル・エステル ( $\text{CH}_3\text{O-SO-OR}$ ) が微生物の作用で藻體より生じたメチル・メルカプタン ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) と反應してジメチル・サルファイドを生ずるもの

であろうと推論し、メチル・メルカプタンを生じ易い含硫黄化合物の存在を想定している。

一方鬼武<sup>(5)</sup>氏は含硫黄アミノ酸より微生物によるメチル・メルカプタンの生成機構を研究し、シスチンよりはグルコース、ラクトース又はヒスチジンの共存に於てのみ生ずるが、メチオニンよりは以上の存在せざる時に於ても生成されると述べている。

著者等はデメチル・サルファイド生成因としてのメチル・メルカプタンが何れの含硫黄アミノ酸に基因するかを確かめるために最近 Winogard, G Toennis & R. J. Block<sup>(6)</sup> 氏等によつて行われた處の含硫黄アミノ酸のペーパー・クロマトグラフ法に従い、海藻中の含硫黄アミノ酸の検出を行い茲に得られた結果を報告して参考に供するものである。

### 実験試料並びに実験方法

#### 実験試料：—

函館市外七重濱にて採取せる極めて新鮮なる藻體を水洗し、後速かに風乾し更にこれを 80°C の乾燥器中にて乾燥したる後粉末として実験に供した。又ナルトワカメは市販品を用いた。

#### 実験方法：—

1. 鹽酸加水分解物。— 試料約 50mg をとり 10c.c. の 8N-HCl と共に封管中で 105°~110°C に 24 時間加熱加水分解したる後時計皿上に滌ぎ出し、湯浴上で濃縮乾固を反復して可及的に HCl を追い出す。

2. ペーパー・クロマトグラフ法。— 2cm×40cm の濾紙（東洋濾紙 No. 2）を用い、溶媒滲透端より 7cm 距てた點にアミノ酸として 0.1mg 内外に相當する量の加水分解液を約 3mm の範圍につけ、乾燥後フェノール（10% の水を添加）又はブタノール（95% 水飽和）を入れた浅い平皿上にその一端を浸し、上昇法により溶媒を毛細管現象で約 30cm の高さ迄滲透せしめる（氣密容器中 20°C, 約 18 時間を要す）。次いで溶媒を加温蒸發せしめた後アセトン、エーテル 1:1 の混液で洗い、クロマトグラムに用いた溶媒を充分除去し 90°C で乾燥する。次いで 0.066N-KI 溶液と 0.0033N-H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 溶液の等量混合液をクロマトグラム上に噴霧するとクロマトグラムは桃色に染まるが、含硫黄アミノ酸の吸着されている部分は漂白されて白い Spot となることによりその存在を認めることが出来る。

### 実験結果並びに考察

第 1 表は標準となるべき含硫黄アミノ酸のフェノール及びブタノールに對する Rf-値を求めたものである。

Table 1. Rf-Value on Paper Chromatogram of Amino Acids Containing Sulphur.

Amino Acids	Rf-Value		Bleaching time
	Phenol	Butanol	
Cystine	0.053~0.066	0.011~0.013	1 min.
Methionine	0.695	0.571	immediate

次に第 2 表は各種海藻につき含硫黄アミノ酸の存在を検索したる実験結果を示せるものである。

以上の実験に於て紅藻類中アカバ、イトグサ、ダルスはフェノールを溶媒とせる時シスチンの反應は検出せられず、且クロバギナンソウ及びポーアヲリに於てもその存在は痕跡程度であつた。然しブタノールを溶媒とせる時は明らかにシスチンの存在による脱色反應が認められた。而るに何れの海藻に於てもメチオニンは検出し得られなかつた。即ち海藻中

Table 2. Rf-Value on Paper Chromatogram of Amino Acids Containing Sulphur Obtained from Various Species of Marine Algae

	Species	Phenol				Butanol			
		Cystine	Rf-Value	Methionine	Rf-Value	Cystine	Rf-Value	Methionine	Rf-Value
Brown Algae	MAKONBU	††	0.055	—	—	††	0.013	—	—
	NANBUWAKAME	††	0.052	—	—	††	0.013	—	—
	AINUWAKAME	††	0.050	—	—	††	0.010	—	—
	NARUTOWAKAME	††	0.052	—	—	††	0.011	—	—
	KAYAMONORI	††	0.052	—	—	††	0.013	—	—
	FUKURONORI	††	0.053	—	—	††	0.011	—	—
Green Algae	AOSA	††	0.053	—	—	††	0.013	—	—
	AONORI	††	0.064	—	—	††	0.019	—	—
	USUBAAONORI	††	0.053	—	—	††	0.017	—	—
	BŌAONORI	±	—	—	—	+	0.014	—	—
Red Algae	ASAKUSANORI	+	0.048	—	—	+	0.010	—	—
	UPPURUINORI	+	0.060	—	—	+	0.010	—	—
	CHISIMAKURONORI	+	0.053	—	—	+	0.010	—	—
	KURONORI	+	0.053	—	—	+	0.013	—	—
	TSUKUSIAMANORI	††	0.053	—	—	+	0.011	—	—
	MARUBAAMANORI	††	0.053	—	—	+	0.013	—	—
	AKABA	—	—	—	—	+	0.010	—	—
	TSUNOMATA	+	0.052	—	—	+	0.011	—	—
	TOGETSUNOMATA	+	0.050	—	—	+	0.011	—	—
	ITOGUSA	—	—	—	—	+	0.014	—	—
	KUROBAGINNANSO	±	—	—	—	+	0.014	—	—
	DARUSU	—	—	—	—	+	0.011	—	—
	NUMEHANORI	+	0.053	—	—	+	0.013	—	—
	HIRAMUKADE	+	0.057	—	—	+	0.013	—	—
	MUKADENORI	+	0.053	—	—	+	0.013	—	—
	FUSITSUNAGI	+	0.050	—	—	+	0.013	—	—
EZOTOSAKA	+	0.053	—	—	+	0.013	—	—	
YUNA	+	0.053	—	—	††	0.013	—	—	

にはその種類を問わず含硫黄アミノ酸としてシステインの存在することが判る。而もその含有量を脱色反応の強弱より判断すると田所、宇賀神兩氏及び奥山氏が指摘せる如く一般に褐藻に多く緑藻、紅藻の順に減少することを認めた。

著者等は別に多數の海藻中に遊離のヒステチンの存在することを認めたのでジメチル・サルファイド生成因としてのメチル・メルカプタンは海藻中に廣く存在する遊離のヒステチンの共存の下でシステインより二次的に生ずるものではなからうかと推論される。

## 要 約

1. 各種海藻中には含硫黄アミノ酸としてシステインを含有している。而してその含有量は一般に褐藻が多く緑藻、紅藻の順に減少する。

2. 各種海藻中には含硫黄アミノ酸としてメチオニン含有していない。

終りに臨み終始御懇切な御指導と御鞭撻とを賜わりし本學部教授農學博士、醫學博士村田喜一先生に深甚なる謝意を表する次第である。

## 文 献

- (1) 田所. 宇賀神 (1933): 北大理學部海藻研究所報告. 第1號. 40~45頁
- (2) 奥山 (1943): 日水誌. 第12卷, 第1號. 45~47頁
- (3) Mazur, A. & Clarke, H. T. (1938): J. Biol. Chem., Vol. 123, No. 3, pp. 729~740
- (4) 小幡. 五十嵐. 俣野 (1951): 日水誌. 第17卷. 第2號. 20~22頁
- (5) 鬼武 (1938): 大阪醫會. 第37卷. 263~270頁
- (6) Winegard, H. M., Toennis, G. & Block, R. J. (1948): Science, Vol. 108, pp. 506

(水産科學研究所業績 第96號)