



Title	海藻に関する化学的研究：第7報 各種海藻中のチロシン及びトリプトファン含量に就て
Author(s)	高木, 光造; TAKAGI, Mitsuzo
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 4(1), 86-91
Issue Date	1953-05
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22795">https://hdl.handle.net/2115/22795</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	4(1)_P86-91.pdf



# 海藻に関する化学的研究

第7報 各種海藻中のチロシン及びトリプトファン含量に就て

高 木 光 造 (水産食品化学教室)

## CHEMICAL STUDIES ON MARINE ALGAE VII. TYROSINE AND TRYPTOPHANE CONTENTS IN VARIOUS SPECIES OF MARINE ALGAE

Mitsuzo TAKAGI

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

Tyrosine and tryptophane in various species of marine algae were determined by O. Folin & A. D. Marenzi's method.

The results obtained are summarized as in Table 1.

1. The proportion of tyrosine content to crude protein was estimated as from 0.95 to 1.74% in green algae, 1.58 to 5.70% in brown algae, and 1.48 to 4.75% in red algae. The proteins of brown and red algae may be considered to be as rich as other plant or animal proteins regarding this amino acid. The percentage contents of tyrosine to crude protein in the case of green algae, however, is less than that of brown and red algae.
2. The proportion of tryptophane content to crude protein was estimated as from 0.41 to 2.50% in green algae, 0.94 to 8.75% in brown algae, and 0.54 to 2.35% in red algae. Among those marine algae, the difference of tryptophane content can not be recognized.
3. The variations of the contents of those amino acids in the stage of growth of *Laminaria japonica* were investigated. It is considered from the results that tyrosine content decreased gradually with growth, while, tryptophane content increased.

### 1 緒 言

チロシン及びトリプトファンは所謂環状アミノ酸として栄養上不可欠の要素であり、生体内において種々の重要な生理作用を有することは言を俟たないところであるが、これらアミノ酸の海藻中における含量については A. Mazur & H. T. Clarke<sup>(1)</sup>が *Ulva lactuca*, *Laminaria*, *Sargassum* 及び *Chondrus crispus* について興味ある結果を報告している。即ち緑藻 *Ulva* はトリプトファンを含むがチロシンを全く含まず、褐藻 *Laminaria*, *Sargassum* 及び紅藻 *Chondrus* はチロシン及びトリプトファンを共有すると述べている。

著者<sup>(2)</sup>は前に二、三の緑藻について二次元のペーパー・クロマトグラフ法により定性的に構成アミノ酸を検した際、チロシンに基づく spot の存在を認めなかつたが皆無であると速断しえないことを附言した。従つて緑藻中にはチロシンが皆無であるか、又は含有されているとしてもきわめて僅かであることは疑いなき事実である。

著者は O. Folin & A. D. Marenzi<sup>(3)</sup> 法により海藻中のチロシン及びトリプトファンの定量を行つ

て、以上の疑点を明らかにすると共に、海藻の栄養価値評価の一資料とすることは海藻を食料品として広範囲に利用しているわが国情から強がら無駄ではないと考え、本研究を行つた。而してこゝに興味ある結果をえたので報告するものである。

## 2 実験試料並びに実験方法

〔1〕 実験試料……函館近郊の沿岸で採取したきわめて新鮮な試料を再三水洗した後風乾したものと及び市販品（乾物）を更に 100°C の乾燥器中で30分加温乾燥して粉末とし実験に供した。

### 〔2〕 測定方法

50cc 容三角フラスコに試料約 1g をとり、これに 10% Ba(OH)<sub>2</sub> 20cc を加え、錫箔を巻いたコルク栓に約 50cm のガラス管を附し、沸騰湯浴中で約75時間加水分解する。こゝにえられた温加水分解液に 7N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3cc を加え、これを遠心分離して上澄液を 50cc 容のメスフラスコに注ぎ、沈澱物を再び水で洗滌し遠心分離して上澄液を前記メスフラスコに加え全量を 50cc とし、次いで 2~3g の Kaolin を加え、よく振盪した後遠心分離する。尙脱色不十分のときはこの操作を繰返し、次いでこれを濾過して Kaolin を完全に除き濾液 40cc を実験に供した。

#### A チロシン

供試液 40cc を 50cc 容沈澱管にとり、15% HgSO<sub>4</sub> を含む 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4cc を滴下し、2~3時間放置してトリプトファンを完全に沈澱させる。次いでこれを遠心分離してチロシンとトリプトファンとを分別し、上澄液を 100cc 容メスフラスコに注ぎ、沈澱を 1.5% HgSO<sub>4</sub> を含む 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12cc で洗い、10分放置後遠心分離して上澄液を前記メスフラスコ中に移す。更に沈澱を 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12cc で洗い、再び遠心分離して上澄液を前記メスフラスコに移し、これに 7N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6cc を加え沸騰湯浴中に 5分加熱した後冷却、2% NaNO<sub>2</sub> 1cc を加え、2分後 100cc に稀釈混和して30分以内に比色を行う。又別に 1cc 中 1mg のチロシンを含む標準溶液について同様の発色を行い、チロシンの標準溶液を 20mm に固定して比色を行つた（チロシンの比色に当つて注意すべきは溶液の酸度で、これは常に同一でなければならない。酸度の最大許容誤差は10%である）。

然るときは供試液中のチロシンの量 (C) は次式によつて求められる。

$$C = \frac{C_1 h_1}{h}$$

但し、C<sub>1</sub>……標準溶液中のチロシンの量 (mg), h<sub>1</sub>……標準溶液の読み (20mm),

h……供試液の読み (mm)

#### B トリプトファン

トリプトファンの水銀化合物を破壊するため沈澱管中の沈澱に 1N HCl 10cc を加え、沸騰湯浴中で 30分加熱する。この際フェノール試薬により呈色しない微量の不溶性物質を濾過して除き、100cc 容メスフラスコ中に全容を約 60cc とする。次いでこれに Sat. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25cc を加えて混合し、更にフェノール試薬 5cc を加えて再び混合し 30分放置する。然る後これに 5% NaCN 2~3cc を加え 100cc に稀釈して混合し標準溶液と比色する。標準溶液は前記チロシン標準溶液 1cc を 100cc 容メスフラスコにとり、約 60cc に稀釈して前記同様処理して呈色させた。比色並びに計算方法はチロシンの場合と同様であるが、これに factor 0.84 を乗じトリプトファン量を求める。

著者は別に個々の試料について窒素を測定し、その値に係数を乗じて粗蛋白質量を算出し、粗蛋白質に対するチロシン及びトリプトファン含量を求めて比較し、海藻蛋白質の特性の一端を伺うことにした。

Fig. 1 Graphs showing the Amount of Tyrosine and Tryptophane Contents to Crude Protein in Various Species of Marine Algae

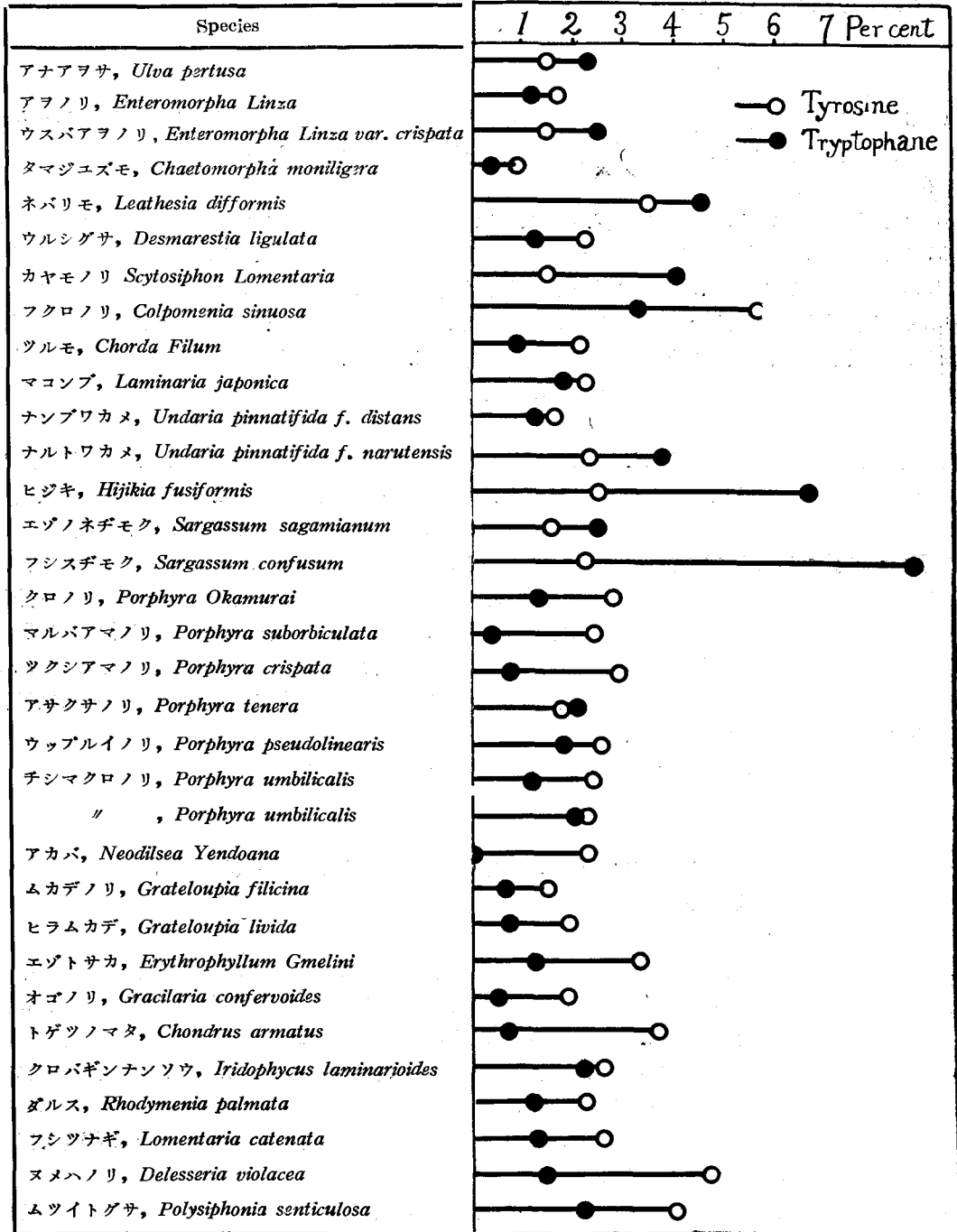


Table 1 Tyrosine and Tryptophane Contents in Various Species of Marine Algae

	No.	Species	Plate of sampling	Date of sampling	Tyrosine	Trypto-	Crude	Tyrosine	Trypto-
					in dry matter	phane in dry matter			protein
					%	%	%	%	%
Green algae	1	アナアヲサ, <i>Ulva pertusa</i>	NANAEHAMA	MAR. 9	0.526	0.833	36.26	1.45	2.31
	2	アヲノリ, <i>Enteromorpha Linza</i>	"	MAR. 9	0.553	0.399	31.69	1.75	1.26
	3	ウスバアヲノリ, <i>Enteromorpha Linza var. crispata</i>	"	MAY 2	0.250	0.449	17.91	1.40	2.51
	4	タマジユズモ, <i>Chaetomorpha moniligera</i>	"	JUNE 25	0.176	0.076	18.36	0.96	0.41
Brown algae	5	ネバリモ, <i>Leathesia difformis</i>	MOHEJI	JUNE 14	0.194	0.256	5.52	3.51	4.64
	6	ウルシグサ, <i>Desmarestia ligulata</i>	NANAEHAMA	MAY 2	0.483	0.293	21.30	2.27	1.38
	7	カヤモノリ, <i>Scytosiphon Lomentaria</i>	"	MAY 2	0.295	0.763	18.64	1.58	4.09
	8	フクロノリ, <i>Colpomenia sinuosa</i>	"	MAY 2	0.559	0.329	9.80	5.70	3.36
	9	ツルモ, <i>Chorda Filum</i>	MOHEJI	JUNE 14	0.226	0.097	10.35	2.18	0.94
	10	マコンブ, <i>Laminaria japonica</i>	NANAEHAMA	APR. 25	0.224	0.190	9.96	2.25	1.91
	11	ナンブワカメ, <i>Undaria pinnatifida f. distans</i>	"	APR. 28	0.391	0.303	22.84	1.71	1.33
	12	ナルトワカメ, <i>Undaria pinnatifida f. narutensis</i>	—	—	0.232	0.380	9.93	2.34	3.83
	13	ヒジキ, <i>Hijikia fusiformis</i>	MOHEJI	JUNE 14	0.112	0.288	4.32	2.59	6.67
	14	エゾノネヂモク, <i>Sargassum sagamianum</i>	NANAEHAMA	JUNE 14	0.387	0.632	23.49	1.65	2.69
	15	フシスヂモク, <i>Sargassum confusum</i>	MOHEJI	JUNE 14	0.153	0.604	6.90	2.22	8.75
Red algae	16	クロノリ, <i>Porphyra Okamurai</i>	ISIKAWA	FEB. 10	0.964	0.420	33.43	2.88	1.26
	17	マルバアマノリ, <i>Porphyra suborbiculata</i>	WAKAYAMA	MAR. 1	0.775	0.192	35.27	2.20	0.54
	18	ツクシアマノリ, <i>Porphyra crispata</i>	KUMAMOTO	FEB. 20	1.028	0.339	34.11	3.01	0.99
	19	アサクサノリ, <i>Porphyra tenera</i>	ISE	—	0.662	0.772	35.21	1.88	2.19
	20	ウップルイノリ, <i>Porphyra pseudolinearis</i>	OSHOBO	—	0.758	0.529	27.94	2.71	1.89
	21	チシマクロノリ, <i>Porphyra umbilicalis</i>	ABASHIRI	—	0.837	0.406	34.22	2.45	1.19
	22	" , <i>Porphyra umbilicalis</i>	NEMURO	—	0.704	0.672	31.33	2.24	2.14
	23	アカバ, <i>Neodilsea Yendoana</i>	MOHEJI	JUNE 14	0.214	trace	9.52	2.28	trace
	24	ムカデノリ, <i>Grateloupia filicina</i>	NANAEHAMA	FEB. 1	0.397	0.218	26.75	1.48	0.81
	25	ヒラムカデ, <i>Grateloupia livida</i>	"	FEB. 1	0.633	0.309	31.25	2.03	0.99
	26	エゾトサカ, <i>Erythrophyllum Gmelini</i>	"	FEB. 1	0.953	0.346	25.87	3.68	1.34
	27	オゴノリ, <i>Gracilaria confervoides</i>	MOHEJI	JUNE 14	0.245	0.069	11.96	2.05	0.58
	28	トゲツノマタ, <i>Chondrus armatus</i>	NANAEHAMA	FEB. 1	0.877	0.180	22.17	3.96	0.81
	29	クロバギンナンソウ, <i>Iridophycus laminarioides</i>	"	APR. 24	0.518	0.443	18.81	2.75	2.36
	30	ダルス, <i>Rhodomenia palmata</i>	"	APR. 24	0.477	0.253	21.33	2.23	1.21
	31	フシツナギ, <i>Lomentaria catenata</i>	"	FEB. 1	0.513	0.249	19.59	2.62	1.27
	32	ヌメハノリ, <i>Delesseria violacea</i>	"	MAY 2	1.202	0.365	25.27	4.76	1.44
	33	ムツイトグサ, <i>Polysiphonia senticulosa</i>	"	MAY 2	1.168	0.618	28.78	4.06	2.15

### 3 実験結果並びに考察

#### 〔1〕 各種海藻中のチロシン及びトリプトファン含量に就て

以上の測定法に従い各種海藻中のチロシン及びトリプトファンの定量を行つてえた結果は Table 1 に示す如くで、Fig. 1 はこれを図示したものである。いうまでもなく同一の種類についても採取時期或いは採取場所によつてその含量に著しい差異を示すことは従来多くの研究者<sup>(4),(6)</sup>によつて指摘されているので本実験においてはその条件を明示した。従つてこゝにえた実験結果はその条件に制扼された一つの分析値を表わすに過ぎなく、これを以て一般的に海藻の栄養価値を断定することは多少疑問であるが、一応こゝにえた数字に基いて論究してみたい。

以上より乾物中のチロシン及びトリプトファン含量について見るに、チロシンは0.112~1.202%、トリプトファンは0.069~0.838%にあつたが、アカバにおいてはトリプトファンは痕跡に過ぎなかつた。かくの如く種類によりチロシン及びトリプトファン含量には著しい差異が認められたが、海藻の種類により窒素含量も亦著しく異なるから、粗蛋白に対するチロシン及びトリプトファン含量を比較した方が海藻の栄養価値並びに蛋白の特性を明らかにするために妥当と考えられる。依つて粗蛋白に対するチロシン及びトリプトファン含量について見ると、チロシンは緑藻においては0.95~1.74%、褐藻においては1.58~5.70%、紅藻においては1.48~4.75%にあつて、緑藻中のチロシン含量は褐藻及び紅藻に比し著しく少いことが解る。然しながら A. Mazur & H. T. Clark が指摘した如く緑藻中にチロシンが皆無であるとの断定には賛同しえない。

而して褐藻、紅藻蛋白中のチロシン含量は大豆蛋白グリシンのような植物蛋白、或いは獸肉、魚介肉等の動物蛋白中のチロシン含量にほぼ匹敵することが解る。然しながら褐藻、紅藻中のあるものにチロシン、トリプトファン以外の環状化合物の存在が指摘<sup>(6),(7),(8)</sup>されているので、以上の分析値を以て悉くチロシン含量となしえないけれども一応海藻蛋白の特性をうかがう一つの目安となるであろう。

一方トリプトファンは緑藻においては0.41~2.50%、褐藻においては0.94~8.75%、紅藻においては0.54~2.35%にあつて、緑藻、褐藻、紅藻と區別して一般的にその多寡は論じられないが、褐藻類中カヤモノリ、ヒジキ、フシズチモク等において粗蛋白に対するトリプトファン含量の著しく多かつたのはトリプトファン以外に呈色に与る環状化合物の存在も容易に推定されるのであり、この点については再検討する必要がある。

#### 〔2〕 マコンブ、*Laminaria japonica* の生長過程におけるチロシン、トリプトファン含量の変化

海藻の粗蛋白量は採取時期により著しく異なることは従来多くの研究者によつて指摘され、著者も亦前報<sup>(6)</sup>においてウップルイノリの窒素形態が季節的に著しく変動することを認めたが、マコンブの採取時期によるチロシン及びトリプトファン含量の変化を実験するに當つて、同一時期においても環境条件の相違により、又個体相互間における発生の遅速により生長發育の度合に著しい差異を認めたので、分析試料調製に當つて、体長及び体中によつて分けた方が適当と思われたのでそれに従うことにした。以上の注意のもとに実験を行つてえた結果は Table 2 の如くで、Fig. 2 はこれを図示したものである。

Table 2 Variations of Tyrosine and Tryptophane Contents in the Stage of Growth of *Laminaria japonica*

No.	Date of sampling	Body length cm	Body width cm	Tyrosine in dry matter %	Tryptophane in dry matter %	Crude protein %	Tyrosine in crude protein %	Tryptophane in crude protein %
1	APR. 26	1 — 15	1.5	0.325	0.139	19.61	1.66	0.71
2	"	15 — 35	2	0.273	0.146	19.58	1.39	0.74
3	"	35 — 50	3	0.266	0.149	19.41	1.37	0.76
4	"	50 — 70	5	0.264	0.143	18.85	1.39	0.76
5	MAY 27	70 — 80	5	0.253	0.154	18.34	1.38	0.84
6	"	80 — 90	6	0.261	0.163	17.11	1.53	0.95
7	"	90 — 100	8	0.246	0.196	16.42	1.50	1.19
8	JUNE 4	100 — 110	9	0.216	0.137	16.27	1.33	0.84
9	"	110 — 120	10	0.201	0.204	15.03	1.39	1.36
10	"	120 — 130	10	0.246	0.277	15.00	1.46	1.85
11	"	130 — 140	12	0.165	0.217	14.85	1.11	1.46
12	JUNE 5	140 — 150	12	0.159	0.227	14.57	1.09	1.56

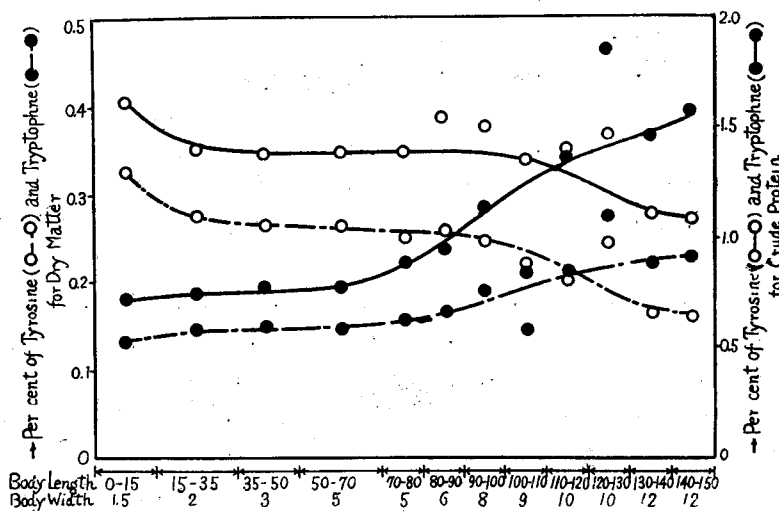


Fig. 2 Graphs showing the Variations of the Amount of Tyrosine and Tryptophane Contents in the Stage of Growth of *Laminaria japonica*

以上により粗蛋白量は生長と共に漸次減少することは明白であるが、これは生長と共に可溶性無窒素物が漸次増加するために、乾物に対する粗蛋白の割合が減少するのであつて、蛋白構成アミノ酸としてのチロシン及びトリプトファン含量には著しい増減がないと云えるであろう。而して強いてその増減の傾向とも云うべきものを求めるとチロシンは生長と共に漸次減少し、トリプトファンは逆に増加する傾向にあるが、実験期間並びに分析試料の少ないこの実験において、これを一般的な傾向として取上げることは不適當と思われる。この点に関しては更に詳細な実験を重ねることによつて一層明確に論究して見たいと思う。

#### 4 要 約

O. Folin & A. D. Marenzi 法によつて各種海藻中のチロシン及びトリプトファン含量を測定し次の結果をえた。

1. チロシン含量は緑藻においては0.95~1.74%, 褐藻においては1.58~5.70%, 紅藻においては1.48~4.75%にあり, 褐藻, 紅藻蛋白中のチロシン含量は他の動植物蛋白に比し少しも遜色がない。而して緑藻におけるチロシン含量は褐藻及び紅藻に比し著しく劣るが皆無ではない。

2. トリプトファン含量は緑藻においては0.41~2.50%, 褐藻においては0.94~8.75%, 紅藻においては0.54~2.35%にあつて, 藻類相互間における異同は認められない。

3. マコンブの生長過程におけるチロシン及びトリプトファン含量の変化についてみるにチロシンは生長と共に漸次減少するが, トリプトファンは逆に漸次増加した。

本研究を遂行するに当り終始御懇篤な御指導と御鞭撻を賜つた本学部教授農学博士, 医学博士村田喜一先生に深甚なる謝意を表する。又実験遂行に当り終始勞を惜しまず協力された今野照君に対し心から感謝するものである。

#### 5 文 献

- (1) A. Mazur & H.T. Clarke : J. Biol. Chem., 123, 729~740 (1938)
- (2) 高木光造 : 北海道大学水産学部研究彙報, 1, 77~80 (1951)
- (3) O. Folin & A. D. Marenzi : J. Biol. Chem., 83, 89~102 (1929)
- (4) 鈴木 昇 : 北海道大学水産学部研究彙報, 3, 68~72 (1952)
- (5) 大谷武夫, 富士川 滲 : 海藻の化学, 1版, 厚生閣, 東京, (1935), p. 10
- (6) 斎藤 要 : 鹿児島大学水産学部紀要, 2, 71~79 (1952)
- (7) A. Leman : Bull. Soc. Chim. France, 18~19 (1950)
- (8) P. Mastagli & J. Augier : Compt. rend., 229, 775~776 (1949)
- (9) 高木光造 : 北海道大学水産学部研究彙報, 2, 31~42 (1951)

(水産科学研究所業績 第168号)