



Title	海藻に関する化学的研究：第9報 各種海藻中の塩基性アミノ酸含量に就て
Author(s)	高木, 光造; TAKAGI, Mitsuzo
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 5(2), 167-172
Issue Date	1954-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22862
Type	departmental bulletin paper
File Information	5(2)_P167-172.pdf



海藻に関する化学的研究

第9報 各種海藻中の塩基性アミノ酸含量に就て

高 木 光 造

(北海道大学水産学部水産食品化学教室)

Chemical Studies on Marine Algae

IX. Histidine, arginine and lysine contents in various species of marine algae

Mitsuzo TAKAGI

Abstract

Histidine, arginine, and lysine contents in various species of marine algae were determined by Richard J. Block's method. The results obtained are summarized as in Table 1.

1. The proportion of histidine content to crude protein is estimated as from 1.06 to 1.92 % in green algae, 1.45 to 7.42 % in brown algae, and 0.91 to 6.15 % in red algae. That is to say, the proportion of histidine content to crude protein in brown and red algae is nearly equal to that in other plants or animals, while it is relatively low in green algae.

2. The proportion of arginine content to crude protein is estimated as from 3.41 to 8.11 % in green algae, 4.42 to 20.08 % in brown algae, and 3.05 to 9.05 % in red algae. Among these marine algae, the difference of arginine content can not be recognized, with the exception of certain species of brown algae, *viz.*, *Laminaria japonica*, *Hijikia fusiformis* and *Sargassum confusum*, of which the arginine content is remarkably rich comparing with that of other plants or animals. These algae are exceptionally characteristic among general marine algae.

3. There is no lysine in green algae (*Ulva pertusa*, *Enteromorpha intestinalis* and *Chaetomorpha moniligera*), brown algae (*Leathesia difformis*, *Chorda Filum*, *Undaria pinnatifida f. distans*, *Undaria pinnatifida f. narutensis* and *Hijikia fusiformis*) and red algae (*Neodilsea Yendoana*, *Grateloupia filicina*, *G. livida*, *Erythrophyllum Gmelini* and *Delesseria violacea*), but some of the brown and red algae contain a small amount of lysine. Accordingly, lysine may be stated not to be contained or contained in very low amount, if it exists at all, in the protein of marine algae, as if the amino acid in the protein is inferior in the terrestrial plants to the content in the animals.

1. 緒 言

リジン、トリプトファン及びヒスチマンは体内で合成されない栄養上必須アミノ酸として、古くより Willcock & Hopkins,¹⁾ Abderhalden & Rona,²⁾ Ackroyd & Hopkins³⁾ 等により知られているが、近年 Rose 一門の研究により更にフェニールアラニン,⁴⁾ スレオニン,⁵⁾ ロイシン,⁶⁾ イソロイシン,⁶⁾ メチオニン,⁷⁾ バリン⁸⁾ が追加され、又アルギニン⁹⁾ は体内で合成されるけれどもその合成量が体重増加のための要求量に及ばないことが認められてこれを必須アミノ酸に加える見解も生じた。従つて塩基性アミノ酸量を以て蛋白質の栄養価値判定の一基準として便宜的に表わす方法が一般的に行われている。

海藻蛋白中のこれら塩基性アミノ酸含量については古く A. Mazur & H. T. Clarke¹⁰⁾ 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* 及び褐藻の中進化の系列において下等な *Laminaria* はアルギニン、ヒスチマンを含むがリジンを全く含まず褐藻の中でも高等な *Sargassum* 及び紅藻 *Chondrus* はいずれもアルギニン、ヒスチマン及びリジンを含有すると述べている。著者は海藻蛋白の栄養価値を正確に決定するためにアミノ酸の種類と量を明らかにする仕事の一環として前報¹¹⁾においてチロシン、トリプトファン、スレオニン及びセリン含量について紹介したが、同時に海藻中のアミノ酸含量が明らかにできればそれによつて海藻蛋白の特性の一端を知ること容易であり、又海藻相互間における系統発達の順位を決定することも可能であろうと考えた。よつて引続き本報において Richard J. Block¹²⁾ 法により海藻中のヒスチマン、アルギニン及びリジン含量について定量したのでその結果について報告する。

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及び市販品を更に 100°C の乾燥器中で 30 分加温乾燥し粉末として実験に供した。

〔2〕 測定方法

50cc 容三角フラスコに試料約 2.5g をとり、これに 8N H_2SO_4 25cc を加え、逆流冷却器をつけて 24 時間加水分解する。分解終了後不溶物を濾過し、残渣を熱水で洗滌した後濾液及び洗液を合して、これに加温した飽和 $Ba(OH)_2$ 溶液を加え、コンゴ赤試験紙で pH 6 に中和し、生じた沈澱を遠心分離して上澄液を 500cc 容クライゼンフラスコ中に濾過する。 $BaSO_4$ の沈澱は熱水で 2~3 回洗滌する。濾液に少量のカプリルアルコールを加え減圧下で 25cc に濃縮し実験に供した。

A ヒスチマン

供試液 25cc を 100cc の遠心沈澱管に移し上澄液が $Ba(OH)_2$ により褐色塊状の沈澱を析出する迄飽和 $AgNO_3$ 溶液を加え次に冷飽和 $Ba(OH)_2$ 溶液を少量ずつ加えて pH 7.0~7.4 とする (50cc を越えないようにする)。pH 7.4 に近づくとヒスチマン銀塩の沈澱が急激に生ずる。Bromthymol blue で青色、Phenolphthalein で無色なることをよく確める。Phenolphthalein で微に紅色を呈する時は稀 H_2SO_4 溶液で pH 4~5 とし、再び $Ba(OH)_2$ 溶液を加えて pH を調節する。次いで沈澱を遠心分離し水で洗滌する。上澄液及び洗液は直ちに 1:3 H_2SO_4 溶液を加えて pH 5 とし、減圧で濃縮して 25cc としアルギニン及びリジンの定量に供する。

ヒスチマン銀塩の沈澱を水に懸濁し、1:3 H_2SO_4 溶液で pH 5 に調節し、 H_2S を通ずると銀塩は分解して AgS の沈澱を生ずる。これを遠心分離し、沈澱を 1:3 H_2SO_4 溶液数滴を含む水で 3 回洗滌する。濾液及び洗液を合し減圧下で 5 cc に濃縮する。これを 50cc の遠心沈澱管に移し水で 10cc に稀釈する。これに 5% H_2SO_4 溶液中に飽和させた $HgSO_4$ 溶液 30cc を加えてヒスチマンを水銀塩として沈澱させ、氷室中に 3~5 時間放置後遠心分離し、飽和 $HgSO_4$ 溶液で洗滌する。こゝにえられた沈澱を水に懸濁し、 H_2S で分解、 HgS の沈澱を遠心分離し、1:3 H_2SO_4 溶液数滴を含む水で洗滌し、濾液と洗液を合して減圧下で 10cc に濃縮する。これを 100cc の三角フラスコに移し、 $Ba(OH)_2$ 溶液で大体中和し、 $BaCO_3$ 溶液を加え、冷却器を附して沸騰する迄加温する。これに直ちに $CuCO_3$ の少々過剰を加え 15~30 分加温する。上澄液は深青色を呈する。かくしてえられた銅塩を 30 分氷室中で冷却後遠心分離し、沈澱を洗滌する。上澄液及び洗液を合し 1:3 H_2SO_4 溶液を加え、 H_2S で銅を除去し減圧下で濃縮して 50cc とする。これより一定量を取り Kjeldahl 法で窒素量を測定し、残液は減圧下で 2 cc に濃縮する。この温溶液にさきに定量したヒスチマン区分窒素量 1mg に対し 15mg の固体フラビア酸を加え、氷室中に 2~3 日放置する。次いでヒスチマン・フラビオネートを濾別し、アルコール及びアルコール・エーテル混液で洗滌し、100°C で乾燥秤量する。

$$\text{ヒスチマン} \cdot \text{チフラビアネート} \times 0.198 = \text{ヒスチマン}$$

B アルギニン

さきに 25cc に濃縮したアルギニンとリジンを含む溶液を 100cc の遠心沈澱管に移し、銀イオンの存在量を

磁製匙に入れた冷飽和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中に一滴落して検し、もし強陽性でないときは更に AgNO_3 溶液を追加し、更に温飽和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液を加えて pH 13~14 とするとアルギニン銀塩が沈澱する。この沈澱を遠心分離し、冷 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液で洗滌する。上澄液はリジンの定量に供する。

アルギニン銀塩を水に懸濁し、稀 H_2SO_4 溶液を加えて pH 5 とし、 H_2S で分解し、生じた Ag_2S の沈澱を遠心分離し、沈澱を 1:3 H_2SO_4 溶液数滴を含む熱水で一回洗滌し濾液と洗液を減圧下で 20cc に濃縮する。この溶液を 100cc の遠心沈澱管に移し、過剰の H_2SO_4 を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液で正確に沈澱させる。こゝに生じた BaSO_4 の沈澱を遠心分離し、1:3 H_2SO_4 溶液数滴を含む熱水で洗滌し、濾液と洗液を減圧下で濃縮して 100cc とする。これより一定量を取り Kjeldahl 法でアルギニン区分の窒素量を測定する。残液は減圧下で 10cc に濃縮し、90~100°C に加温し、アルギニン区分の窒素量 1 mg に対し 6 mg のフラビアン酸を少量の温湯に溶解した液を加え、氷室に 2~3 時間放置後結晶を濾別し、アセトン、エーテルで洗滌し、110°C で乾燥秤量する。

$$\text{アルギニン} \cdot \text{フラビアネート} \times 0.3566 = \text{アルギニン}$$

C リジン

アルギニン銀塩を濾別した濾液及び洗液に 1:3 H_2SO_4 を加えて pH 1 以下にする。これに H_2S を通じて BaSO_4 と Ag_2S を沈澱させ除去する。これを更に一度 H_2S で処理し、遠心分離する。濾液を合しこれを減圧下で 5~10cc に濃縮し、1% Phenolphthalein 数滴を加え、これに 40% NaOH 溶液少量を加えてアルカリ性とし、95% アルコール 50cc を加えたのも赤色が消失しないようにする。この溶液を減圧下で濃縮、アンモニヤを除去し、約 5 cc とする。これに 1:3 H_2SO_4 溶液を加えて酸性とし、100cc の遠心沈澱管に移し、約 30 cc に稀釈して濃 H_2SO_4 1.1cc を加える。もし沈澱が生じたら遠心分離し 1~2 cc の水で洗滌する。次いで沈澱管を 90~95°C に加温し、燐タングステン酸 10g を 5% H_2SO_4 溶液 30~50cc に溶解して加える。これを更に氷水で冷却し、暫く攪拌するとリジン・燐タングステン酸塩の結晶が析出して来る。これを 30~40 分氷室中に保ち遠心分離し、燐タングステン酸を 5% H_2SO_4 に溶かした溶液の少量で 2 回洗滌する。リジン・燐タングステン酸塩を分液漏斗中で稀 H_2SO_4 溶液を含んだ水に懸濁し、アミルアルコール・エーテル混液で常法の如く分解する。かくしてえられた水層を更に 3 回抽出し、溶媒は一滴の H_2SO_4 を含む水で抽出し、全水層を再びアルコール・エーテル混液で洗滌する。リジン硫酸塩溶液は 250cc のビーカーに移し、結晶 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 5g を 20cc の温湯に溶解した液を加え、pH 5 に調節する。これを湯煎上で数分間加温し、更に 2g の BaCO_3 を加えてよく攪拌する。こゝに生じた BaSO_4 、 BaCO_3 の沈澱を遠心分離し、熱水で数回洗滌し、濾液及び洗液を 1 l のフラスコに移し、 BaCO_3 1g 及びカブリアルアルコール 3cc を加え減圧下で 50cc に濃縮し、沈澱は遠心分離し 1~2 回熱水で洗滌して全容を 100cc とする。これより一定量を取り Kjeldahl 法で窒素量を測定する。残液を減圧で 1~2 cc に濃縮し、5~10cc の無水アルコールで毛細管及び器壁を洗滌する。もし沈澱が生成したら 1~2 滴の水を加えて沈澱を再溶解する。これを室温に冷却し、リジン区分窒素 1 mg に対し 8.1mg の純ピクリン酸のアルコール溶液を加え、冷蔵庫に 2~3 時間放置後結晶をガラスフィルターで濾別し、冷無水アルコール・エーテル混液 (1:1) で洗滌し、110°C で乾燥秤量する。

$$\text{リジン} \cdot \text{ピクレート} \times 0.39 = \text{リジン}$$

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量を算出し、粗蛋白に対するヒスタミン、アルギニン及びリジン含量を求めて比較し、海藻蛋白の特性の一端を伺うことにした。

3. 実験結果並びに考察

(1) 各種海藻中のヒスタミン、アルギニン及びリジン含量に就て

以上の測定法に従つて各種海藻中のヒスタミン、アルギニン及びリジンの定量を行つてきた結果は Table 1 に示す如くで、Fig. 1 はこれを図示したものである。もとより同一の種類についても採取時期或いは採取場所の相違によりその含量は著しく異なるから、著者は採取条件を明示した。従つてこゝに示した実験結果はこの条件に制扼された一つの分析値を表わすに過ぎないが、これを以て一応海藻蛋白の特性を論究して見たい。

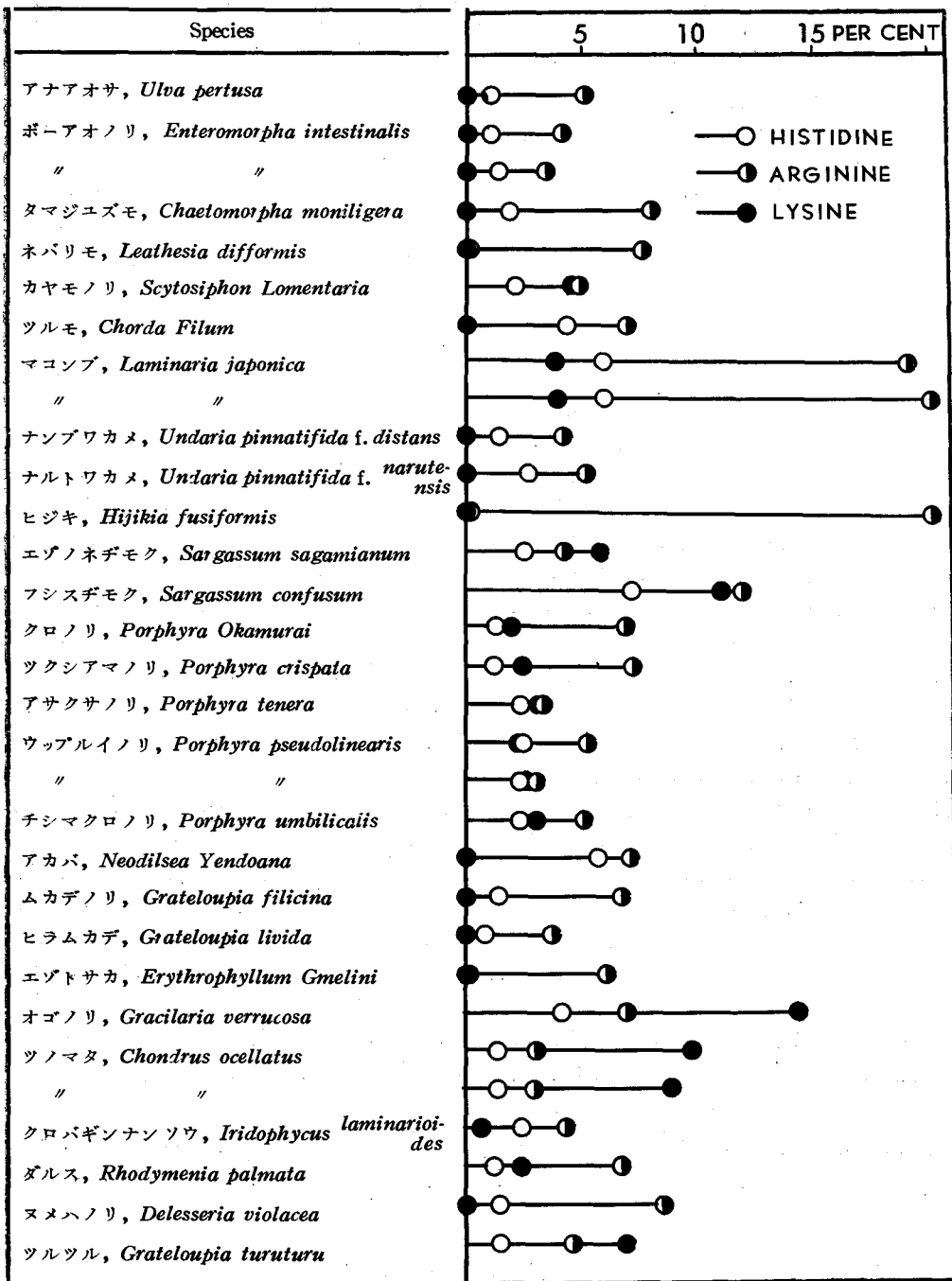


Fig. 1. Graph showing the proportion of histidine, arginine, and lysine contents to crude protein in various species of marine algae

Table 1. Histidine, arginine and lysine contents in various species of marine algae

	No.	Species	Place of sampling	Date of sampling	Histidine in dry matter %	Arginine in dry matter %	Lysine in dry matter %	Crude protein %	Histidine in crude protein %	Arginine in crude protein %	Lysine in crude protein %
Green algae	1	アナアオサ, <i>Ulva pertusa</i>	Nanaehama	May 8	0.356	1.757	0	33.16	1.073	5.298	0
	2	ボアオノリ, <i>Enteromorpha intestinalis</i>	Mie	Mar. 1	0.338	1.245	0	31.69	1.066	3.928	0
	3	" "	Moheji	June 14	0.493	1.002	0	29.34	1.630	3.415	0
	4	タマジユズモ, <i>Chaetomorpha moniligera</i>	Nanaehama	June 25	0.354	1.493	0	18.36	1.928	8.118	0
Brown algae	5	ネバリモ, <i>Leathesia difformis</i>	Moheji	June 14	trace	0.413	0	5.52	trace	7.481	0
	6	カヤモノリ, <i>Scytosiphon Lomentaria</i>	Nanaehama	May 2	0.427	0.939	0.912	18.64	2.285	5.037	4.892
	7	ツルモ, <i>Chorda Filum</i>	Moheji	June 14	0.475	0.741	0	10.35	4.589	7.159	0
	8	マコソブ, <i>Laminaria japonica</i>	Nanaehama	June 4	0.991	3.104	0.639	16.27	6.090	19.078	3.927
	9	" "	"	June 5	0.911	2.927	0.595	14.57	6.252	20.089	4.083
	10	ナンブワカメ, <i>Undaria pinnatifida f. distans</i>	"	Apr. 28	0.333	1.010	0	22.84	1.457	4.422	0
	11	ナルトワカメ, <i>Undaria pinnatifida f. narutensis</i>	—	—	0.294	0.532	0	9.93	2.960	5.357	0
	12	ヒジキ, <i>Hijikia fusiformis</i>	Moheji	June 14	trace	0.864	0	4.32	trace	20.000	0
	13	エゾノネジモク, <i>Sargassum sagamianum</i>	Nanaehama	June 14	0.639	1.044	1.394	23.49	2.720	4.444	5.934
	14	フシスヂモク, <i>Sargassum confusum</i>	Moheji	June 14	0.512	0.831	0.782	6.90	7.420	12.043	11.333
Red algae	15	クロノリ, <i>Porphyra Okamurai</i>	Ishikawa	Feb. 10	0.339	2.343	0.645	33.43	1.163	7.008	1.929
	16	ツクシアノリ, <i>Porphyra crispata</i>	Kumamoto	Feb. 20	0.391	2.552	0.892	34.11	1.146	7.481	2.615
	17	アサクサノリ, <i>Porphyra tenera</i>	Ise	—	0.875	1.158	1.124	35.21	2.485	3.288	3.192
	18	ウップルイノリ, <i>Porphyra pseudolinearis</i>	Oshoro	—	0.748	1.577	0.744	27.94	2.677	5.644	2.662
	19	" "	Nanaehama	Jan. 25	0.933	1.216	1.029	39.66	2.352	3.066	2.594
	20	チシマクロノリ, <i>Porphyra umbilicalis</i>	Abashiri	—	0.853	1.875	1.068	34.22	2.492	5.479	3.120
	21	アカバ, <i>Neodilsea Yendoana</i>	Moheji	June 14	0.586	0.728	0	9.52	6.155	7.647	0
	22	ムカデノリ, <i>Grateloupia filicina</i>	Nanaehama	Feb. 1	0.411	1.872	0	26.75	1.536	6.998	0
	23	ヒラムカデ, <i>Grateloupia livida</i>	"	Feb. 1	0.286	1.236	0	31.25	0.915	3.955	0
	24	エゾトサカ, <i>Erythrophyllum Gmelini</i>	"	Feb. 1	trace	1.712	0	25.87	trace	6.617	0
	25	オゴノリ, <i>Gracilaria confervoides</i>	Moheji	June 14	0.545	0.853	1.720	11.96	4.556	7.132	14.381
	26	ツノマタ, <i>Chondrus ocellatus</i>	Nanaehama	Feb. 1	0.359	0.814	2.482	25.08	1.431	3.245	9.896
	27	" "	"	June 23	0.368	0.874	2.629	28.61	1.286	3.054	9.189
	28	クロバギンナンソウ, <i>Iridophycus laminarioides</i>	"	Apr. 24	0.473	0.913	0.176	18.81	2.514	4.853	0.935
	29	ダルス, <i>Rhodomenia palmata</i>	"	Apr. 24	0.238	1.532	0.523	21.38	1.113	7.165	2.446
	30	ヌメハノリ, <i>Delesseria violacea</i>	"	May 2	0.354	2.289	0	25.27	1.400	9.058	0
	31	ツルツル, <i>Grateloupia turuturu</i>	"	Apr. 28	0.401	1.220	1.831	24.65	1.626	4.949	7.427

以上より乾物中のヒスチマン、アルギニン及びリジン含量は夫々 0.238~0.991%, 0.413~3.104% 及び 0.176~2.629% にあつたが、褐藻ネバリモ、ヒジキ及び紅藻エゾトサカにおいてヒスチマンは痕跡に過ぎず、又緑藻アナアオサ、ポーアオノリ、タマジユズモ、褐藻ネバリモ、ツルモ、ナンブワカメ、ナルトワカメ、ヒジキ及び紅藻アカバ、ムカデノリ、ヒラムカデ、エゾトサカ、ヌメハノリにおいてリジンは全く認められなかつた。かくの如く種類によりヒスチマン、アルギニン及びリジ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、粗蛋白に対するヒスチマン、アルギニン及びリジ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。即ち粗蛋白に対するヒスチマン、アルギニン及びリジン含量について見るとヒスチマンは緑藻においては1.06~1.92%, 褐藻においては1.45~7.42%, 紅藻においては0.91~6.15%にあつて褐藻、紅藻蛋白中のヒスチマン含量は他の動植物蛋白中のそれにほぼ匹敵する。而して緑藻におけるヒスチマン含量は褐藻及び紅藻に比し稍々劣ることが解る。

一方アルギニンは緑藻においては 3.41~8.11%, 褐藻においては 4.42~20.08%, 紅藻においては 3.05~9.05% にあつて、緑藻、褐藻、紅藻を通じてアルギニン含量には特別な差異は認められず、海藻蛋白中のアルギニン含量は平均して 5~8% にあるといえよう。これを他の動植物蛋白に比較すると牛乳、小麦、玉蜀黍蛋白中のアルギニン含量を遙かに凌ぎ、牛肉、大豆、豌豆蛋白中のそれに比し少しも遜色がない。のみならず褐藻類中マコンプ、ヒジキ、フシスヂモクにおいて粗蛋白に対するアルギニン含量が著しく多かつたが、A. Mazur & H. T. Clarke も亦 *Laminaria* について同様の事実を認めているので、これは海藻蛋白の特性の一つと思われる。

又リジンは緑藻アナアオサ、ポーアオノリ、タマジユズモ、褐藻ネバリモ、ツルモ、ナンブワカメ、ナルトワカメ、ヒジキ、紅藻アカバ、ムカデノリ、ヒラムカデ、エゾトサカ、ヌメハノリにおいて全く含まなかつた。これは A. Mazur & H. T. Clarke が *Ulva*, *Laminaria*, *Sargassum* 及び *Chondrus* について行つた実験結果とほぼ一致し、緑藻蛋白中にはリジンを全く含まない事実を暗示するが、*Laminaria* においてはリジンの存在を確認した。而してリジン含量において一般に植物蛋白が動物蛋白に遙かに及ばない事実が認められているが、海藻蛋白においても皆無であるかもしくは比較的少く、これも亦海藻蛋白の特性の一つと思われる。

4. 要 約

Richard J. Block 法によつて各種海藻中のヒスチマン、アルギニン及びリジン含量を測定し、次の結果をえた。

1. ヒスチマン含量は緑藻においては1.06~1.92%, 褐藻においては1.45~7.42%, 紅藻においては0.91~6.15% にあり、褐藻、紅藻蛋白中のヒスチマン含量は他の動植物蛋白中のそれにほぼ匹敵する。而して緑藻におけるヒスチマン含量は褐藻及び紅藻に比し稍々劣る。

2. アルギニン含量は緑藻においては 3.41~8.11%, 褐藻においては 4.42~20.08%, 紅藻においては 3.05~9.05% にあつて、藻類相互間における差異は認められない。しかし褐藻類中マコンプ、ヒジキ、フシスヂモクにおいてアルギニン含量が著しく多く、これは海藻蛋白の特性の一つと思われる。

3. リジン含量は緑藻アナアオサ、ポーアオノリ、タマジユズモ、褐藻ネバリモ、ツルモ、ナンブワカメ、ナルトワカメ、ヒジキ、紅藻アカバ、ムカデノリ、ヒラムカデ、エゾトサカ、ヌメハノリにおいては皆無であつたが、或る種褐藻及び紅藻においては含有する。而して海藻蛋白中のリジン含量は植物蛋白が動物蛋白に劣る如く皆無であるか、もしくは比較的少い。

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村田喜一先生に深甚なる謝意を表す。又実験遂行に当り終始労を惜しまず協力された竹村恒男、林千明両君に対し心から感謝するものである。

文 献

- 1) Willcock & Hopkins (1906-7). *J. Physiol.* **35**, 88.
- 2) Abderhalden & Rona (1904). *Z. Physiol. Chem.* **42**, 528.
- 3) Ackroyd, H. & Hopkins, F. G. (1916). *Biochem. J.* **10**, 551.
- 4) Womack, M. & Rose, W. C. (1934). *J. Biol. Chem.* **107**, 449.
- 5) McCoy, R. H., Meyer, C. E. & Rose, W. C. (1935-36). *J. Biol. Chem.* **112**, 283.
- 6) Womack, M. & Rose, W. C. (1936). *J. Biol. Chem.* **116**, 381.
- 7) Womack, M., Kemmerer, K. S. & Rose, W. C. (1937). *J. Biol. Chem.* **121**, 403.
- 8) Rose, W. C. & Eppstein, S. H. (1939). *J. Biol. Chem.* **127**, 677.
- 9) Rose, W. C. *et al* (1946). *J. Biol. Chem.* **166**, 585.
- 10) Mazur, A. & Clarke, H. T. (1938). *J. Biol. Chem.* **123**, 729.
- 11) 高木光造 (1953). 北大水産彙報 **4**, 86; **4**, 92.
- 12) Block, R. J. (1934). *J. Biol. Chem.* **106**, 457.