



Title	貝殻中に含まれる不溶性蛋白質のアミノ酸組成について
Author(s)	川原, 鳳策; KAWAHARA, Hosaku; 米田, 義昭 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 19(1), 52-61
Issue Date	1968-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23347
Type	departmental bulletin paper
File Information	19(1)_P52-61.pdf



貝殻中に含まれる不溶性蛋白質のアミノ酸組成について

川原 鳳策*・米田 義昭*

Amino Acid Composition of the Insoluble Protein in Some Molluscan Shells

Hosaku KAWAHARA and Yoshiaki MATTA

Abstract

The mineralization of the calcium carbonate in molluscs is thought to be related to the presence of conchiolin. First the mineral phase of the carbonate of the shells of three species, *Patinopecten yessoensis*, *Spisula sacharinensis* and *Haliotis discus*, were determined. Then the conchiolins from the calcitic and aragonitic layers of each of several structural units of each species were analyzed to determine the amounts of amino sugar and total nitrogen and the amino acid composition. The results of the chemical analysis of each structural unit were compared taking into consideration the polymorphic formation of calcium carbonate and the specificities of each species.

All three species had in common a large number of aspartic acid residues in the conchiolins of their shells. In the calcitic conchiolin, the number of serine residues was higher, but the numbers of tyrosine and phenylalanine residues were lower than in aragonitic conchiolin. A characteristic amino acid pattern was found in the resiliums of the two bivalvias which were of the aragonite form. Namely, the amounts of neutral amino acids (Glycine, Alanine, Valine, and Isoleucine) and sulfur containing amino acids (Methionine and Cysteic acid) were higher, but the amounts of acidic amino acids (Aspartic acid and Glutamic acid) and basic amino acids (Lysine, Histidine, and Arginine) were lower in contrast to the conchiolins of the shell.

Amino sugar accounted for 0.25 to 3.58 percent of the total organic matter. In particular, *Haliotis discus* had a higher percentage of amino sugar than the other two. About 80% of the amino sugar of *Haliotis discus* was found to be glucosamine.

緒 言

貝類の殻は炭酸カルシウムを主成分とする無機物質と少量の有機物質とを含むことが知られている。貝殻を構成する炭酸カルシウムには Calcite と Aragonite の異なる2種類の結晶構造が知られおり、貝の種類によって Calcite より成るもの、Aragonite より成るもの、および同一個体の外層と内層とで Calcite と Aragonite の異なる結晶構造を有しているものがある。

著者は貝殻の形成機構を明らかにする端緒としていろいろの貝殻中の有機成分を検索して、種による特異性、結晶形の異なる種の不溶性蛋白質であるコンキオリン構成アミノ酸の組成上の変化および貝殻の一個体での変化(貝殻の内層、外層、腹縁部分、閉殻筋痕および弾帯など)を明らかにしようと試みた。

* 北海道大学水産学部海洋化学講座
(Laboratory of Marine Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

貝殻形成には有機基質のコンキオリンがある種の役割を持つと言われている^{1),2)}、すなわち外套液にカルシウムが有機基質と結合した形で運ばれて、殻形成に際してこの結合が酵素作用によって切れて、別に存在している炭酸イオンと結合する。有機基質は炭酸カルシウムに先行して構造単位を決め、この基質上に炭酸カルシウムが沈着する。したがって有機基質の構造は Calcite をもつものと Aragonite をもつ貝殻とは異なっていることが推測される。このような観点より有機基質の構造や化学的性質に関して研究が行われ、以下に述べるように多くの成果が報告されている。Roche ら³⁾ は数種の貝殻コンキオリンのアミノ酸を定量し、結晶構造の変化を構成アミノ酸と関連させて検討を加えた。Tanaka^{4),5)} らは真珠に関する一連の生化学的研究の中で、コンキオリンを酢酸などの化学処理によって分割して各分割区分の末端アミノ酸を検討し、さらに真珠および真珠貝のコンキオリン構成アミノ酸を Starch column を用いて定量した。Watabe ら⁶⁾ は Calcite 結晶形を有するカキ貝の外套と殻に Aragonite の貝殻の脱灰した有機基質の薄片を挿入し、あるいは重炭酸カルシウム溶液に有機基質を入れるという in vivo および in vitro の条件下で Aragonite の形成の有無を検討し、蛋白質が結晶形を決定する一因子となることを指摘した。Hare⁷⁾ は *Mytilus californianus* の Calcite 層および Aragonite 層から得たコンキオリンアミノ酸組成をしらべた。Degens⁸⁾ は *Gyraulus trochiformis* の殻中の有機基質の進化と貝の分類学上の適用を目的とした比較生化学的研究を行った。Wada^{9),10)} は Calcified tissue の鉱物化に関する一連の研究を行い、数種の貝殻の鉱物化組織と非鉱物組織中の蛋白質のアミノ酸組成をしらべた。

本報はホタテガイ、ウバガイおよびクロアワビ（エゾアワビ）三種貝殻より得たコンキオリンのアミノ酸組成、全窒素およびアミノ糖の定量を試み若干の知見を得たのでその結果を報告する。

材料および方法

本研究に用いた試料はホタテガイ； *Patinopecten* (*Mizuhopecten*) *yesoensis* (JAY)、ウバガイ； *Spisula* (*Pseudocardium*) *sachalinensis* (SCHRENCK)、およびエゾアワビ； *Haliotis* (*Noidotis*) *discus* (REEVE) の三種貝殻である。ホタテガイは北海道紋別布沙留沖、ウバガイは北海道上磯沖、エゾアワビは函館市山背泊沖にて採取した。

試料の調製—貝殻を流水中で十分水洗して附着している軟組織、角質層およびその他の異質部分を完全に除去した後風乾する。試料はハンドクラッシャー、乳鉢などを用いてそれぞれ Table 1 に示す部分に分けた。

コンキオリン—磁製乳鉢で粉碎した貝殻および弾帯の一定量を取り、苛性ソーダで pH 5.2~5.3 に調節した 0.25M EDTA-2Na を加えて脱灰した。脱灰中に有機基質の変質を防ぐためトルエンを少量加えた。脱灰中は時々攪拌して泡の発生が無くなるまで、逐次 EDTA 溶液を加えて脱灰を完全に行わせた。脱灰終了後遠心分離 (3000 r. p. m., 15 min.) して不溶性残渣を分離し、水で3回繰り返して水洗して酸を除きシリカゲル入りデシケーター中で乾燥した。以後の実験にはこの乾燥粉末を用いた。

X 線回折試料—分離した試料を磁製乳鉢、メノウ乳鉢で粉碎し、100 メッシュの篩を通過したものを集めた。この粉末 20mg をスライドガラス板に少量の水に懸濁させて塗布し、乾燥後 X 線回折を行った。

分析方法

アミノ酸組成—コンキオリン 10mg を精秤してアンブルに入れ、6N-塩酸 1ml を加えた後封管し、110°C の電気恒温器中で 24 時間加熱して加水分解を行った。分解終了後不溶性残渣を遠心分離して除き、上澄を硫酸デシケーター中で減圧乾固した。乾固後水 1~2 滴を加えて溶かし、ふたたびデシケーター中で乾燥する。この操作を 3 回繰り返して塩酸を可及的に除去した。分析に際しては pH 2.2 の 0.2M-クエン酸緩衝液に溶かして 10ml とし、この内の 1~2ml をアミノ酸分析に供した。分析はアミノ酸自動分析装置 (日立製作所 K. K. KLA-II および KLA-III 型) を用い Spackman ら¹¹⁾ の方

法にしたがった。加水分解物中の Cys.** および Cys./2 は過燐酸化を行った後 CySO_3H として求めた。Try. は酸加水分解中の損失を考慮し定量しなかった。定量値の計算は HW 法および吸光度法¹²⁾ を用いた。

全窒素—貝殻、弾帯中のコンキオリンの全窒素量はマイクロケルダール法に従って定量した。

アミノ糖—コンキオリン 20mg を 4N-塩酸で 110°C, 9 時間加水分解した。分解条件についてはいろいろ検討した結果この条件下で加水分解を行うのが最適で、その後減圧乾固し、次いで一定量の水に溶かして稀釈し Elson-Morgan^{13),14)} によって比色定量した。

結 果

1. X 線回折による貝殻結晶構造

貝殻および弾帯の X 線による結晶構造の回折結果は Fig. 1 に示す通りである。ホタテガイの腹縁部は Calcite のみより成るが、閉殻筋痕および前・后耳には Aragonite の少量が含まれている。d=3.394, $2\theta=26.2^\circ$ の小さなピークは Aragonite の最強ピークを示す反射角であることにより判定した。弾帯は貝殻部分に比べると鉱物化が顕著でなく、結晶構造の同定がむずかしかったので、次亜塩素酸ナトリウムによって有機物を分解した後 X 線回折を行った。結晶構造は Aragonite を示した (Fig. 1)。ウバガイについては貝殻の各部分や弾帯のいずれも Aragonite より構成されている。ウバガイの弾帯部分もホタテガイのそれと同様に次亜塩素酸ナトリウム処理を行った。エゾアワビは Aragonite を示したが Calcite の痕跡が面間隔 d=3.035, $2\theta=29.4^\circ$ の Calcite の最強ピークを示す反射角にのみ検出された。

Table 1. Materials used for amino acid analysis and mineral phase identified by X-ray analysis

Species	Unit of shell	Mineral phase
Patinopecten yessoensis (JAY)	ventral margin (腹縁)	Calcite
	adductor muscle	Calcite
	scar (閉殻筋痕)	
	anterior and posterior ear (前, 后耳)	Calcite
	resilium (弾帯)	Aragonite
Spisula sacharinensis (SCHRENCK)	ventral margin	Aragonite
	adductor muscle	Aragonite
	scar	
	nymph (齒丘)	Aragonite
Haliois discus (REEVE)	resilium	Aragonite
	growing edge (生長端辺)	Aragonite
	central part (中央部分)	Aragonite

** 本文においては次の略語を使用する。

Cysteic acid: CySO_3H , Hydroxyproline: Hypro., Aspartic acid: Asp., Threonine: Thr., Serine: Ser., Glutamic acid: Glu., Proline: Pro., Glycine: Gly., Alanine: Ala., Cysteine: Cys/2., Cystine: Cys., Valine: Val., Methionine: Met., Isoleucine: Ileu., Leucine: Leu., Tyrosine: Tyr., Phenylalanine: Phe., Tryptophan: Try., Lysine: Lys., Histidine: His., Arginine: Arg.

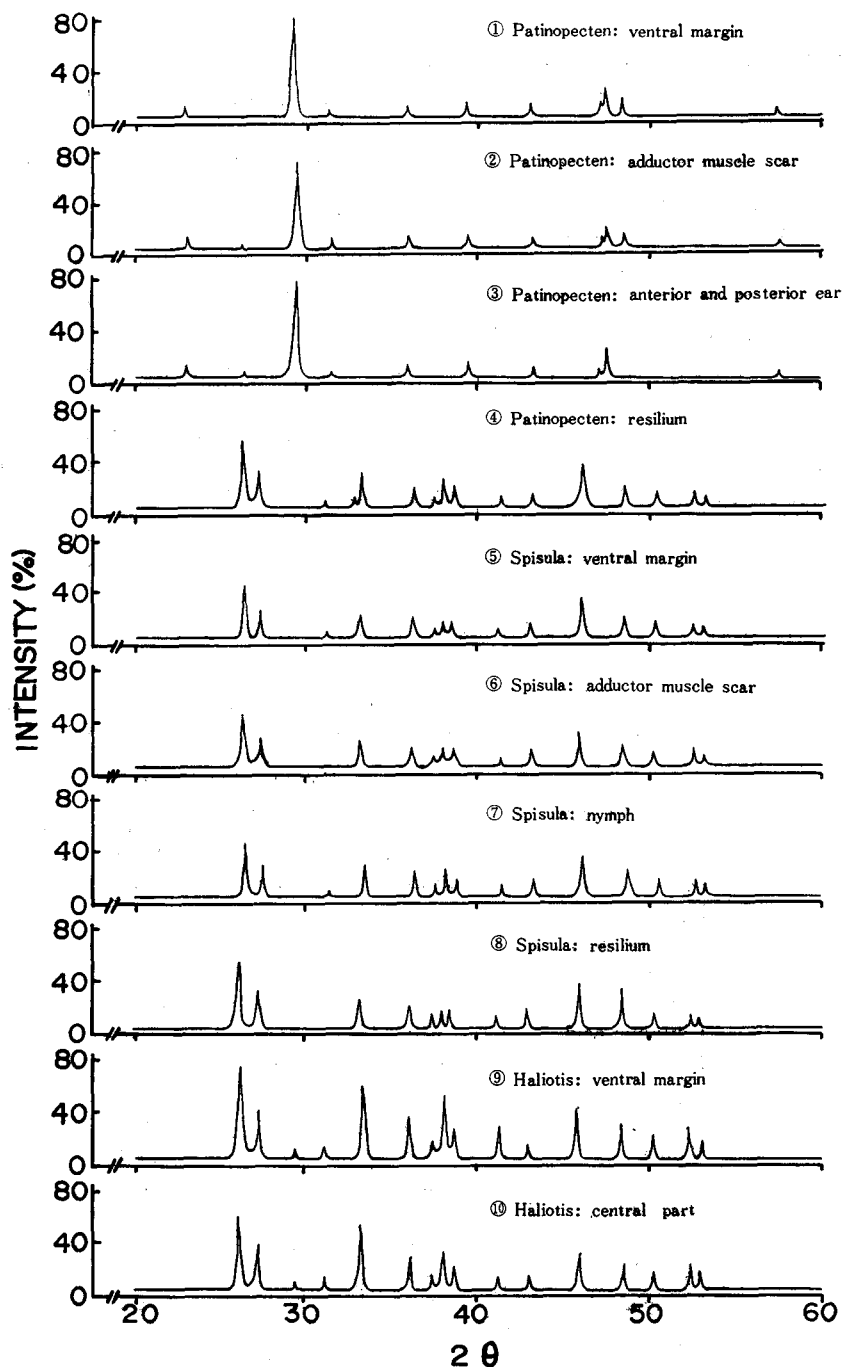


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the shells and the resiliams pre-treated by sodium hypochlorite solution

Apparatus: Rigaku Denki Co. Ltd., "Geigerflex". Condition: Cu (K α) radiation (Ni-filtered), Voltage; 35kV, Current; 15mA, Scale factor; 16, Multiplier; 1, Time const; 1, Divergence slit; 1°, Scattering slit; 1°, Receiving slit; 0.4 mm, Scanning speed; 2°/min.

2. 貝殻および弾帯部分のコンキオリンのアミノ酸組成

塩酸加水分解物の構成アミノ酸の全残基数 (Try. と Ammonia を除く) を 1000 とし, 各アミノ酸の残基の g 数をもって示した。

ホタテガイ—ホタテガイ貝殻コンキオリンのアミノ酸組成の大きな特徴としては, Asp. が多量に含まれていて全体の約 30% 以上を占めている。次いで Ser. は 18~23%, Gly. が 20~25% を占め, これら 3 種のアミノ酸で全残基数の約 70% を占めている。弾帯部分は貝殻のアミノ酸組成と比較すると大きな差異が認められる。貝殻コンキオリンの主成分である Asp. と Ser. がわずかに 5~6% を占めるに過ぎないのに対し Gly. が約 50% に増加し, さらに貝殻では痕跡程度しか含まれていない Met. と $CySO_3H$ の 2 種のいわゆる硫黄含有アミノ酸が著しく増加している。一方塩基性アミノ酸区分では貝殻, 弾帯共に Lys. が主成分であるが, 量的にみると弾帯の方が少量であった。

ウバガイ—貝殻コンキオリンの主成分はホタテガイと同様に Asp. であり, 全体の 43~46% を占めていて量的にはホタテガイよりむしろ多い。一方 Ser. と Gly. は比較的少ない傾向であるが Pro., Leu., Ileu., Tyr. および Phe. がホタテガイよりも多い。特に芳香族アミノ酸の Tyr. と Phe. が多量に含まれているのが特徴で, 両アミノ酸の合計はホタテガイの約 3 倍にも達した。

弾帯部分は Gly. (約 48%), Met. (約 23%) が著るしく多く含まれている事, $CySO_3H$ (約 15%) も多量にあり硫黄含有アミノ酸が多い傾向である事, さらに塩基性アミノ酸区分が減少している点はホタテガイ弾帯部分の持っている特徴とよく一致している。

エゾアワビ—この貝殻は二枚貝のように形態的な特徴から分割できなかったため, 本実験では生長

Table 2. Amino acid composition of conchiolin prepared from the Amino acids are presented as gram of amino acid residues per 1000g of protein

Amino acid	Patinopecten yessoensis			
	Ventral margin	Adductor muscle scar	Anterior and Posterior ear	Resilium
Cysteic acid	Trace	Trace	Trace	17.8
Hydroxyproline	—	—	—	—
Aspartic acid	392.7	324.3	345.8	52.6
Threonine	48.0	15.9	12.4	9.6
Serine	205.5	206.2	252.1	61.3
Glutamic acid	22.5	57.1	40.8	31.7
Proline	44.4	29.8	34.1	33.7
Glycine	157.5	190.6	180.6	518.3
Alanine	27.8	36.9	22.6	35.5
Valine	6.8	14.7	4.7	45.0
Methionine	Trace	3.8	2.5	129.1
Isoleucine	8.2	10.0	3.3	5.4
Leucine	18.8	26.1	13.9	2.5
Tyrosine	4.1	7.7	5.5	0.8
Phenylalanine	6.9	10.7	2.8	38.6
Tryptophan	+	+	+	+
Lysine	44.9	43.3	59.7	15.8
Histidine	8.8	3.9	3.0	Trace
Amide Nitrogen	(3.7)	(8.5)	(14.5)	(4.3)
Arginine	3.1	19.0	16.2	2.3

端辺，中央部の2つの部分に分けてみた。

構成アミノ酸をみると，主成分が Asp. (約 25%) であり，次いで Gly., Ala., Ser. および Arg. が多量であった。ホタテガイおよびウバガイと比較すると Gly., Ala., Val., Leu. および Ileu. のいわゆる中性アミノ酸が多量に含まれており，酸性アミノ酸の Asp. が減少していること，塩基性アミノ酸区分の Lys. が少なく，Arg. が増加していることが特徴である。

アミノ糖，全窒素および灰分

貝殻部分と二枚貝の弾帯のアミノ糖，全窒素量および灰分をしらべた。貝殻は一個体全体を試料としてコンキオリンを調製した。弾帯は 20~30 個体より得た試料よりコンキオリンを調製した。結果を Table 3 に示した。アミノ糖定量の際，試料の酸加水分解条件をアワビコンキオリンを用いて検討した。塩酸濃度を 6 規定と 4 規定とし，試料 20mg に対してそれぞれ 2ml を加え，110°C で 3, 6, 9, 12 および 15 時間封管中で加水分解したものの 50 倍希釈液を Elson-Morgan 法により比色定量した (Fig. 2)。

コンキオリン中のアミノ糖含有量は全窒素に対するグルコサミン態窒素の割合でもって示した。全窒素量はコンキオリン 10mg をケルダールフラスコ中で硫酸分解したのち常法通り行った。分析は繰り返し 3 回行い，その平均値をとった。二枚貝の貝殻試料の全窒素量が弾帯とアワビ貝殻に比してかなり低い値を示した。灰分は試料 100mg について重量分析した結果を示したが，二枚貝の貝殻部分ではいちじるしく多量に認められた (Table 3)。

structural units of three species of molluscan shells
excluding of tryptophan and ammonia.

Spisula saccharinensis				Haliotis discus	
Ventral margin	Adductor muscle scar	Nymph	Resilium	Ventral margin	Central part
Trace	Trace	5.7	15.7	1.2	3.8
+	-	-	-	-	-
466.8	439.1	430.7	31.2	251.2	252.9
29.6	32.7	29.1	13.1	18.5	20.4
25.5	28.5	29.2	18.4	93.9	90.6
38.8	46.3	45.0	22.2	51.5	57.5
112.9	83.9	76.8	47.7	31.7	55.8
81.4	91.9	83.8	482.2	145.4	143.2
21.0	23.4	22.3	40.5	148.6	156.3
31.1	36.7	32.2	16.0	28.8	25.9
6.1	7.4	56.5	230.8	3.3	4.8
21.6	27.4	23.2	24.5	12.0	16.8
24.8	27.2	21.4	11.1	28.0	34.9
40.7	44.2	46.2	Trace	30.0	18.7
29.7	31.7	25.7	23.2	33.4	41.1
+	+	+	+	+	+
59.3	58.4	53.7	12.8	23.3	21.3
2.5	3.1	3.1	0.8	1.0	2.0
(8.5)	(18.8)	(19.6)	(5.9)	(15.8)	(9.1)
8.1	18.0	15.4	9.8	98.2	53.9

Table 3. Total nitrogen, amino sugar and ash content in conchiolins prepared from shells and resiliums

	Total N (%)	Protein* (%)	Glucosamine (%)	Ash (%)
<i>P. yessoensis</i>				
shell	10.65	66.56	0.26	18.09
resilium	15.41	96.31	0.38	1.70
<i>S. sacharinensis</i>				
shell	12.65	78.50	1.11	11.12
resilium	15.07	94.18	0.25	0.52
<i>H. discus</i>				
shell	15.25	95.31	3.58	3.47

* Protein (%) = Total Nitrogen × 6.25

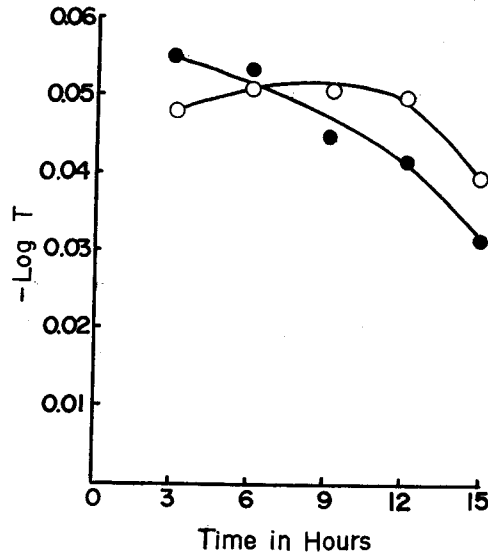


Fig. 2 Relation between amino sugar in the abalone shell conchiolin and period of hydrolysis at 110°C in dilute hydrochloric acid

○ 4N-hydrochloric acid ● 6N-hydrochloric acid

考 察

貝殻の中に存在する有機基質が殻の鈹物化にある役割を持つと考えられているが、これが結晶の同質異像、配向、さらに貝殻の形態を左右するか否か、もしこれがその一因子であると考えらるならばそれが有機基質のどのような構造の差異に基くものか、これらの点について明らかにする必要がある。現段階では無機質の鈹物化がいかなる有機基質の構造に依存しているか明確でないので、貝殻の同質異像を調節する生物学的因子をコンキオリンの構成アミノ酸の差異より其の手懸りを見出すことは必ずしも容易なことではない。しかし有機基質コンキオリンのアミノ酸組成の検索は技術的に比較的容易に行いうるので、この方向より上述の重要な問題を一步接近する手段として有効であろうと思われる。Rocheら³⁾によれば Gly. と Tyr. の二種類のアミノ酸が Calcite と Aragonite の間で相違のある

ことを報告しており、Tanakaら⁵⁾の真珠貝の研究においても Phe. と Pro. が真珠層に少く、Ala. が多量に存在することを述べ、両結晶構造において構成アミノ酸に顕著な相違の存在することを示唆している。アミノ酸をグループ別にまとめて比較すると (Fig. 3), Calcite より成るホタテ貝殻と Aragonite より成るエゾアワビとウバガイ貝殻コンキオリンの組成上の変化は、オキシアミノ酸が顕著に多く含まれ (2~4倍)、芳香族アミノ酸が後者に多く含まれている (4~5倍)。貝の種属相互間の変化はアミノ酸全般に亘って認められるが、特にエゾアワビにおいて中性アミノ酸と塩基性アミノ酸の Arg. がいちじく多い。ウバガイは芳香族アミノ酸、硫黄含有アミノ酸が多く含まれ、中性アミノ酸とオキシアミノ酸が少ない。ホタテガイはオキシアミノ酸が多く、芳香族アミノ酸、塩基性アミノ酸、硫黄含有アミノ酸が少ない傾向であった。Hare⁶⁾は構成アミノ酸の中で酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸の含有比に着目して、この比が結晶構造の同質異像と何らかの関係があることを示唆した。Fig. 3に見られるようにこの比は結晶構造によって必ずしも特異的な値を示さなかった。たとえば二枚貝の二種類では、ホタテガイが 5.68, ウバガイが 6.47 であるが、ウバガイと同じく Aragonite より成るエゾアワビが 2.58 という低い値を示した。この酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸の比は結晶形の同質異像を説明する典型的な値を示すものではなく、むしろ種属間の蛋白質質の特異性を示す上に重要な意味をもつ可能性がある。

弾帯部分の X線回折による結晶形の同定には次亜塩素酸ナトリウム処理により有機質を除去したのについて行いホタテガイおよびウバガイ共に結晶構造は Aragonite を示した。Stenzel¹⁵⁾はカキ貝の弾帯部分が Aragonite より出来ていることを X線回折により明らかにし、Hare は Mytilus の靱帯の結晶が同じく Aragonite であることを報告したが、ここでも二種類の二枚貝の弾帯が Aragonite

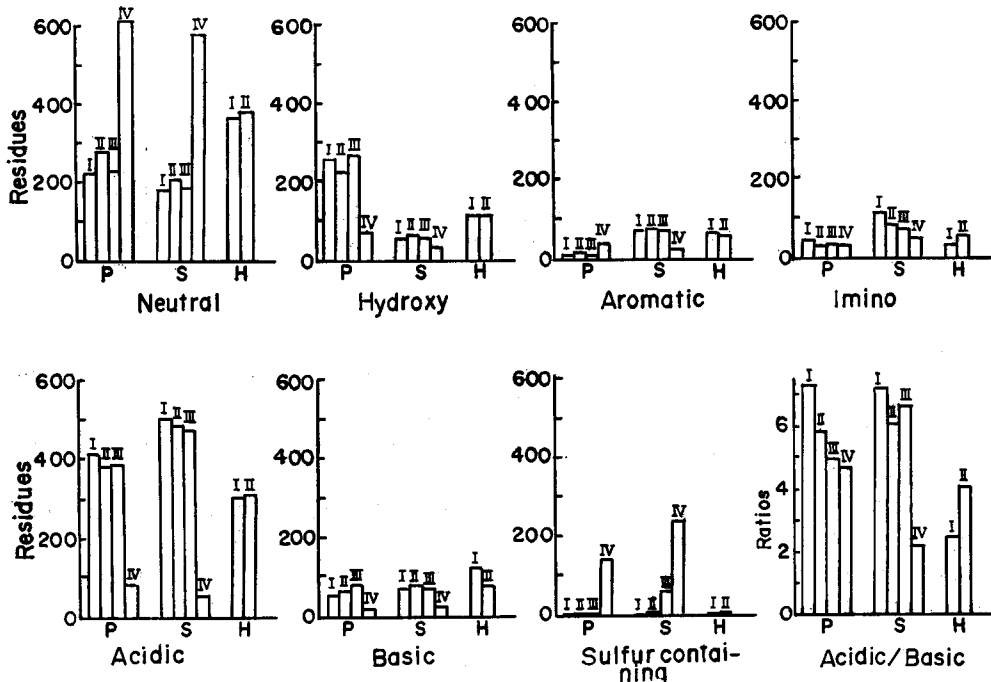


Fig. 3. Histograms showing the relative amounts of classified amino acids and the acidic to basic amino acids ratio

P: Patinopecten, I: ventral margin, II: adductor muscle scar III: anterior and posterior ear, IV: resilium, S: Spisula, I: ventral margin, II: adductor muscle scar, III: Nymph, IV: resilium, H: Haliotis, I: ventral margin, II: central part

結晶を有することを明らかにした。アミノ酸組成は貝殻部分と比較すると全般的に大きな相違を示し Asp., Ser., Gly. の変化が大きいこと, Met. などの硫黄含有アミノ酸の著しい増加が貝殻コンキオリンとの大きな相違であった。弾帯の蛋白質の殻のそれとは全く異質の性質を有するものと推測される。特に硫黄含有アミノ酸の $CySO_3H$ がいちじるしく増加していることは蛋白質の立体構造に何らかの変化があるものと考えられる。

全窒素量, アミノ糖および灰分量の測定結果では殻と弾帯, 種属間, 結晶形の違による変動が認められる。全窒素は弾帯とエゾアワビ貝殻で 15% のほぼ一致した値を示したが, 二枚貝の値はこれより若干低い値であり, 6.25 を乗じた蛋白質の概算値はコンキオリンの約 94~96% に対して, 二枚貝の殻では 66~78% を占めるに過ぎない。一方灰分量は二枚貝の殻が大きな値を示し (11~18%), 弾帯とエゾアワビ貝殻は 0.5~2.5% の範囲であった。灰分量の変化が蛋白質と結合した無機イオンの存在を示すものなのか否かは, 灰分の化学分析を行っていないので明白に述べることができない。アミノ糖の全窒素量に対する割合は二枚貝よりも巻貝の方が高い値を示し, Aragonite より成る殻中のアミノ糖は Calcite のものよりも多量に含まれている。アミノ糖の同定はアワビコンキオリンについて, イオン交換クロマトグラフィー (Dowex 50×8, 200-400 mesh, H 型) を行い, 溶出区分をペーパークロマトグラフィーで定性分析した結果, イオン交換による溶出位置, ペーパークロマトグラム上の Rf 値よりグルコサミンを確認した。他の溶出区分より 3 ケの小さいピークを認めたが, これらについてはさらに詳しく検討を加えてから報告したい。アワビコンキオリン中のアミノ糖中のグルコサミンの含有比は概算で約 80% を占めて居り, グルコサミンがアミノ糖の主成分である。

要 約

三種類の貝殻 (ホタテガイ [I], ウバガイ [II], およびエゾアワビ [III]) の結晶構造および有機物質コンキオリンの化学成分を検討し次の結果を得た。

(1) X 線廻折により貝殻結晶構造をしらべ, (I) は Calcite, (II) および (III) は Aragonite 結晶形を示した。二種の二枚貝 (I) および (II) の弾帯は Aragonite 結晶形を示した。

(2) 貝殻コンキオリンの構成アミノ酸は貝殻の結晶形の差異による変動がオキシアミノ酸と芳香族アミノ酸に認められる。すなわち Calcite 型の貝殻は Aragonite 型のものに比較してオキシアミノ酸 (Ser., Thr.) が 2~4 倍量多く含まれているが, 芳香族アミノ酸 (Tyr., Phe) は 1/4~1/5 程度であった。

(3) 種属間の差異は (I) がオキシアミノ酸を多量に含み, 芳香族アミノ酸が少量である。(II) は芳香族アミノ酸, イミノ酸, 酸性アミノ酸を比較的多量に含み, 中性アミノ酸が少量である。(III) は中性アミノ酸と塩基性アミノ酸の Arg. が多い傾向であった。

(4) 弾帯のアミノ酸組成は貝殻のそれとは全般的にいちじるしい差異がある。特に Gly. と Met. の含有量がいちじるしく多く, 一方貝殻部分の主成分である Asp. が減少している。

(5) 塩基性アミノ酸に対する酸性アミノ酸の比は結晶の同質異像との関連において意味を有する値を示さず, 種属間で大きな変動を示した。

(6) アミノ糖の含有量は Aragonite の貝殻に多く含まれている傾向を示し, 特に (III) においてその含有量が顕著であった。

謝 辞

本研究遂行にあたりアミノ酸自動分析装置使用の便宜を与えてくださった農学部農産物利用学研究室, 小幡弥太郎教授ならびに当学部水産食品化学第二研究室, 村田喜一教授, 分析装置使用に際し助言いただいた大石圭一博士ならびに奥村彩子助手に対し厚く感謝の意を表す。尚研究費の一部は著者の一人 (川原) に与えられた昭和 41 年度科学研究費補助金による。

文 献

- 1) ジョセフ・ストルコウスキー (1960). カルシウムと生命(松岡, 八島訳), 白水社
- 2) Glimcher, M. J. (1960). Calcification in Biological Systems, *Amer. Assoc. Advance. Sci.*, 421-487, edited by R. F. Sognaes.
- 3) Roche, J., Ranson, G., and Eysseric-Lafon, M. (1951). *Compt. rend. Soc. biol.*, **145**, 1474.
- 4) Tanaka, S., Hatano, H., and Suzue, G. (1960). *J. Biochem.*, **47**, 117.
- 5) Tanaka, S., Hatano, H., and Itasaka, O. (1960). *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **33**, 543.
- 6) Watabe, N., and Wilbur, K. M. (1960). *Nature*, **188**, 334.
- 7) Hare, P. E. (1963). *Science*, **139**, No. 3551, 216.
- 8) Degens, E. T., and Love, S. (1965). *Nature*, **205**, 876.
- 9) Wada, K. (1966). *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **32**, 295.
- 10) Wada, K. (1966). *ibid.* **32**, 304.
- 11) Spackman, D. H., Stein, W. H., and Moore, S. (1958). *Anal. Chem.*, **30**, 1190.
- 12) 波多野博行 (1964). アミノ酸自動分析法, 化学同人
- 13) Elson, L. A., and Morgan, W. T. J. (1933). *Biochem. J.*, **27**, 1824.
- 14) 泉 辺彦 (1960). 蛋白質・核酸・酵素, **5**, 43.
- 15) Stenzel, H. B. (1963). *Science*, **142**, No. 3589, 232.