

### 31 種紅藻エキス成分のアミノ酸組成

伊藤啓二・宮沢啓輔・松本文夫

広島大学水畜産学部食品工業化学科  
1977年4月30日 受理

#### Amino Acid Composition of the Ethanolic Extractives from 31 Species of Marine Red Algae

Keiji ITO, Keisuke MIYAZAWA, and Fumio MATSUMOTO\*

*Department of Food Chemistry and Technology,  
Faculty of Fisheries and Animal Husbandry,  
Hiroshima University, Fukuyama*

(Tables 1 - 4)

海藻は特殊な生活環境に生育するところから、陸上植物とは異なる代謝様式を営み、かつ特異な代謝産物を蓄積することが予想される。したがってその抽出エキスのアミノ酸組成についても植物生理学若しくは食品化学的な視点から多くの研究があり、これらについては村田<sup>1)</sup>および伊藤<sup>2)</sup>が総説している。最近では IMPELLIZERI ら<sup>3)</sup>が18種紅藻中の非蛋白態アミノ酸の分布、とくに baikiain, pipecolic acid, domoic acid, kainic acid など特殊な成分の含量をも含めて報告している。著者らもかつてオキツノリにグアニジン基をもつ新アミノ酸の gigartinine<sup>4)</sup>や、ツルツルにジペプチドの citrullinylarginine<sup>5)</sup>が高含量に含まれることを見出した。ツルツルでは更に methioninesulfoxide が多量に存在し、このものは酸加水分解によって容易に還元され、methionine として検出されることを報告した<sup>6)</sup>。しかし、これらの紅藻中での分布についてはまだ明らかではない。

また、紅藻エキス中には taurine がほぼ常成分として見出される<sup>2)</sup>が、種類によっては D-cysteinolic acid<sup>7)</sup> D-glyceryltaurine<sup>8,9)</sup> homotaurine<sup>10)</sup> d-2-hydroxy-3-aminopropane sulfonic acid<sup>10)</sup> や窒素のメチル化された taurine 誘導体<sup>11,12)</sup> などのアミノスルホン酸が存在し、これらの分布も充分明らかにされているものではない。

本研究は1974年5月から1976年6月に亘る期間に採集した紅藻31種の70%アルコール抽出エキス成分について、遊離アミノ酸と citrullinylarginine および酸加水分解によって増加するアミノ酸量を測定し、うち21種に

---

※ 現在；日本大学農獣医学部 (Faculty of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon University)

についてはペーパークロマトグラフィーによって存在するアミノスルホン酸の種類を調べたものである。

## 実 験 方 法

**試料** 分析に使用した海藻の学名, 和名, 採集地および採集時期を Table 1 に示した。表中 Hiroshima は広島市宇品町, Kagoshima は鹿児島県揖保郡額娃町, Tokushima は徳島県鳴門市, Mie は三重県志摩郡大王町, Iwate は岩手県気仙郡三陸町である。いずれも海岸の潮間帯で採集し, ドライアイスで固定して研究室に運搬した。

**抽出液の調製** 凍結海藻にその重量の3倍容のエタノールを加え, 時々攪拌しながら2週間浸漬後抽出液を濾過する。残渣に再び75% (V/V) エタノールを4倍量加え, 同様に抽出する。全抽出液を合し, 減圧濃縮後エ

Table 1. The specimens used as materials

Sample No.	Scientific name	Japanese name	Collection	
			Date	Locality
	Chaetangiaceae			
1	<i>Galaxaura fastigiata</i>	Garagara	'75 Jun.	Kagoshima
	Gelidiaceae			
2	<i>Gelidium amansii</i>	Makusa	'75 May	Tokushima
	Corallinaceae			
3	<i>Corallina officinalis</i>	Sangomo	'76 May	Kagoshima
	Grateloupiaceae			
4	<i>Halymenia acuminata</i>	Oomukadenori	'74 May	Mie
5	<i>Grateloupia okamurai</i>	Kyonohimo	'74 Dec.	Hiroshima
6-1	<i>Grateloupia filicina</i>	Mukadenori	'76 Feb.	Hiroshima
6-2*	<i>Grateloupia filicina</i>	Mukadenori	'74 May	Tokushima
7	<i>Grateloupia livida</i>	Hiramukade	'76 Apr.	Hiroshima
8-1	<i>Grateloupia elliptica</i>	Tanbanori	'75 Mar.	Mie
8-2	<i>Grateloupia elliptica</i>	Tanbanori	'76 Jun.	Iwate
9	<i>Grateloupia turuturu</i>	Turuturu	'75 Dec.	Hiroshima
10	<i>Carpopeltis angusta</i>	Kintoki	'75 Jun.	Kagoshima
	Endocladiaaceae			
11	<i>Gloiopeltis furcata</i>	Fukuronori	'76 Apr.	Hiroshima
	Solieriaceae			
12	<i>Solieria robusta</i>	Mirin	'75 Dec.	Hiroshima
	Plocamiaceae			
13-1	<i>Plocamium leptophyllum</i>	Hosoyukari	'75 Dec.	Hiroshima
13-2	<i>Plocamium leptophyllum</i>	Hosoyukari	'76 Feb.	Hiroshima
	Gracilariaceae			
14-1	<i>Gracilaria verrucosa</i>	Ogonori	'75 Dec.	Hiroshima
14-2	<i>Gracilaria verrucosa</i>	Ogonori	'76 Feb.	Hiroshima
14-3	<i>Gracilaria verrucosa</i>	Ogonori	'76 Jul.	Hiroshima
15	<i>Gracilaria compressa</i>	Shiramo	'76 Feb.	Hiroshima
16	<i>Gracilaria incurvata</i>	Mizoogonori	'75 Jun.	Kagoshima
17-1	<i>Gracilaria textorii</i>	Kabanori	'75 Dec.	Hiroshima
17-2	<i>Gracilaria textorii</i>	Kabanori	'76 Feb.	Hiroshima
	Phylloporaceae			
18-1	<i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	Okitunori	'75 Dec.	Hiroshima
18-2	<i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	Okitunori	'76 Jun.	Iwate
19	<i>Ahnfeltia paradoxa</i>	Harigane	'76 Jun.	Iwate

\* Air dried material.

Table 1. Continued

Sample No.	Scientific name	Japanese name	Collection	
			Date	Locality
	<b>Gigartinaceae</b>			
20-1	<i>Chondrus ocellatus</i>	Tunomata	'75 May	Tokushima
20-2	<i>Chondrus ocellatus</i>	Tunomata	'76 Jun.	Iwate
20-3	<i>Chondrus ocellatus</i>	Tunomata	'76 Mar.	Mie
	<b>Rhodymeniaceae</b>			
21	<i>Rhodymenia intricata</i>	Masagoshihari	'75 Dec.	Hiroshima
22	<i>Chrysomenia wrightii</i>	Taoyagiso	'76 Feb.	Hiroshima
	<b>Champiaceae</b>			
23	<i>Champia parvula</i>	Watunagiso	'75 May	Tokushima
	<b>Delesseriaceae</b>			
24	<i>Martensia denticulata</i>	Ayanishiki	'76 May	Kagoshima
25	<i>Acrosorium uncinatum</i>	Kagi-subanori	'74 Dec.	Hiroshima
	<b>Dasyaceae</b>			
26	<i>Dasya sessilis</i>	Enashidajia	'76 Feb.	Hiroshima
	<b>Rhodomelaceae</b>			
27	<i>Polysiphonia urceolata</i>	Shojokenori	'74 Dec.	Hiroshima
28	<i>Polysiphonia forcipata</i>	Kuroitogusa	'76 Jun.	Iwate
29-1	<i>Polysiphonia sp.</i>	Itogusa	'75 May	Tokushima
29-2	<i>Polysiphonia sp.</i>	Itogusa	'76 Apr.	Hiroshima
30	<i>Laurencia intermedia</i>	Kurosozo	'76 Jun.	Iwate
31	<i>Laurenciai sp.</i>	Sozo	'76 Apr.	Hiroshima

ーテルで処理して有機溶剤可溶物を除去し、蒸留水で希釈して所定の容量とする。これを凍結保存して以後の分析に供した。

**エキス窒素量** 硫酸分解後インドフェノール比色法<sup>13)</sup>によった。

**加水分解条件** 抽出液を6規定塩酸溶液とし、封管中110℃、15時間加熱後減圧濃縮により過剰の塩酸を除去し、蒸留水で希釈して所定の容量とした。

**アミノ酸の分析** 日立034型液体クロマトグラフィーによった。

**Asparagine と Glutamine** 前記の分析計によるクロマトグラムでは、これらは serine および threonine と重なるため別途定量した。即ち1規定塩酸溶液として封管中100℃、1時間の加水分解を行い、aspartic acid, glutamic acid の分解前の測定値との差から算出した。

**Methionine sulfoxide, Citrullinylarginine, Gigartinine**, いずれも標品によりクロマトグラム上の位置、発色度を確認して算出した。特に含量の多い海藻についてはそれぞれ単離し、ペーパークロマトグラフィーおよび IR により同定した。

**アミノスルホン酸** クロマトグラム上 taurine のピークと重なるアミノスルホン酸が多い。そこで Table 2 には taurine およびこれに近接して現われるピークを taurine の発色比により計算し taurine として示した。また Table 4 に示した分布は、抽出液の Dowex 50 (H<sup>+</sup>) カラム通過区分を Dowex 1 (OH<sup>-</sup>) カラムに吸着させ、4%酢酸で溶出するニンヒドリン陽性区分を濃縮して検液とし、ペーパークロマトグラフィーを行い作成したものである。展開溶剤はフェノール・水混液 (4 : 1)、東洋濾紙 No.50 を用いる下降法によった。

d-2-hydroxy-3-aminopropanesulfonic acid, D-cysteinolic acid, taurine, homotaurine, D-glycoryltaurine, N-monomethyltaurine, N, N-dimethyltaurine の R<sub>f</sub> はそれぞれ 0.30, 0.35, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, であって、その都度標品と同時に展開して確認するとともに可能なものは結晶を単離し IR により同定した。

## 結果と考察

Table 2 にエキス総窒素量と遊離アミノ酸ならびに加水分解後増加するアミノ酸量を一括して示した。海藻成分は海藻の種類はもとより採集時期、採集地、環境条件により変動し、必ずしもこの表の数値が種の特性を示すものではないが概略的な傾向は知られる。

**エキス窒素量** 数種の検体については分析を行わなかったが、分析した中では生藻体 100 g 当り、ホソユカリ (No.13-1) の 17.6 mg が最低で、キントキ (No.10) の 303 mg が最高であった。ムカデノリ (No.6-2) は 638 mg と高い数値を示すがこれは風乾物である。概ね、ムカデノリ科 *Grateloupiaceae*、オゴノリ科 *Gracilariaceae*、オキツノリ科 *Phyllophoraceae* には含量の高いものが多かった。

**アミノ酸組成・酸性アミノ酸** glutamic acid は窒素代謝の中心的な役割をもつものでもあり、ほとんどの種類で 100 ~ 500  $\mu$  mole (生海藻 100 g 当り、以下略) の含量がある。加水分解による増加は glutamine に由来するものも多いが、サンゴモ (No.3)、ムカデノリ (No.6-1) をはじめ、多量に増加し、ペプチッドの存在が予想されるものもある。aspartic acid は普遍的に分布するが一般に含量は少ない。しかし、タオヤギソウ (No.22)、イトグサ類 (No.27, 28, 29-1)、ソゾ (No.31) ではかなり多量に存在する。サンゴモ (No.3) においては加水分解により特異的に増加し 473  $\mu$  mole の高値を示し、glutamic acid を凌駕した。この種では、かつて HAAS ら<sup>14)</sup>が aspartic acid のペンタペプチッドを分離報告しており、著者らの試料もかなりペプチッドを含むものと思われる。

**中性アミノ酸** ヒドロキシアミノ酸の threonine と serine の含量は通常 50  $\mu$  mole 以下と少ないがサンゴモ (No.3)、ヒラムカデ (No.7) ほか数種では加水分解後に serine は 100  $\mu$  mole 以上となる。遊離型の glycine はマサゴシバリ (No.21)、タオヤギソウ (No.22) ではそれぞれ 335, 428  $\mu$  mole と高い数値を示すほかは総じて低含量である。しかし加水分解後の増加は各種に共通して多く、特にタンパノリ (No.8-1, 8-2) で著しい。WATANABE ら<sup>15)</sup>は魚肉エキスの加水分解の際に、ヌクレオチッドに由来するプリン誘導体から相当量の glycine の生成することを見ており、海藻でも恐らく同様で、必ずしもペプチッドに起因するものではないと考えられる。alanine はマクサ (No.2)、サンゴモ (No.3)、ヒラムカデ (No.7)、ホソユカリ (No.13-1) などで比較的遊離型の含量が高いが他は少なく、また結合型として存在するものも全般的に少ないようである。アサクサノリでは alanine が特異的に高含量になる<sup>16,17)</sup>が、今回分析したものの中にはこれに類似のものは見られなかった。

citrulline の分布は明らかに分類上の位置と関連があるように見える。すなわち、テングサ科 *Gelidiaceae* のマクサ (No.2)、サンゴモ科 *Corallinaceae* のサンゴモ (No.3)、ダルス科 *Rhodymeniaceae* のマサゴシバリ (No.21)、タオヤギソウ (No.22)、ワツナギソウ科 *Champiaceae* のワツナギソウ (No.23)、コノハノリ科 *Delesseriaceae* のカギウスバノリ (No.25)、フジマツモ科 *Rhodomelaceae* の各種ではほとんど検出されないか微量である。一方、ムカデノリ科 *Grateloupiaceae* (No.4 ~ 10) はいずれも高含量であって特にキントキ (No.10) は 1626  $\mu$  mole と極めて多い。proline の分布も非常に特長的であって、マサゴシバリ (No.21)、カギウスバノリ (No.25)、ショウジョウケノリ (No.27)、イトグサ (No.29-1) では 1,000 ~ 2,000  $\mu$  mole と全遊離アミノ酸量の過半が proline で占められ、窒素代謝の偏りが予想される。

含硫アミノ酸の methionine が遊離状態で測定されたものは極めて少なかった。しかし、*Grateloupiaceae* の海藻およびツノマタ (No.20-1) では加水分解によって著量の増加が見られ、殊にキントキ (No.10) では 635  $\mu$  mole に達する。この methionine の出現は methioninesulfoxide の加水分解による消失と見合うので、著者らがさきに報告したツルツルの場合<sup>6)</sup>と同様にペプチッドに由来するものではないと思われる。しかし、加水分解に際し、共存物の影響もあり、必ずしも methioninesulfoxide が 100% methionine に還元されてはいないらしい。cystine の検出されたものは一例もなかった。

Table 2. Contents of amino acids in the extractives of marine algae  
( $\mu$  moles per 100g of fresh material)

Sample No. Jap. name	1 Garagara	2 Makusa	3 Sangomo	4 Oomukadenori	5 Kyonohimo	6-1 Mukadenori	6-2 Mukadenori*4
Total ext.-N mg%	69.3		67.6			118	638
Taurine*1	395	314	47	65	63	212 (25)	88 (8)
Aspartic acid	55 (35)	39 (49)	11 (473)	7 (13)	54	85 (20)	tr
Threonine	–	72 (11)	24 (67)	44	62	22	64 (78)
Serine	– (68)	30 (39)	29 (93)	10 (74)	27	44	175 (361)
Asparagine	34	37	tr	–	–	tr	–
Glutamine	102	124	tr	tr	tr	tr	–
Glutamic acid	308 (196)	336 (278)	36 (287)	216 (40)	147	274 (359)	422 (571)
Citrulline	8	–	–	62	297	653	1407
Proline	tr (21)	154	tr (108)	–	–	–	–
Glycine	75 (72)	141 (112)	35 (187)	13 (157)	30	79 (123)	68 (603)
Alanine	58 (16)	238	205 (112)	117 (7)	60	243	240 (160)
Valine	– (14)	64	67 (54)	7 (7)	tr	10 (9)	tr (149)
Methionine	– (94)	– (16)	–	– (75)	–	– (23)	–
MetSO*2	175	44	–	89	–	52	439
Isoleucine	– (7)	59	38 (61)	tr (7)	tr	–	– (114)
Leucine	– (9)	– (7)	33 (70)	– (5)	–	–	– (74)
Tyrosine	–	25	tr (10)	–	–	–	– (11)
Phenylalanine	–	92 (1)	17 (18)	tr	tr	–	– (41)
Lysine+Ornithine	9 (20)	32 (8)	7 (63)	tr (42)	6	9 (359)	4 (1521)
Histidine	–	tr	–	37	10	31	110
Cit-Arg*3	–	–	–	17	23	–	319
Arginine	27 (7)	27	– (45)	10 (43)	89	32 (38)	452 (534)
Gigartinine	–	–	–	–	158	96	2100
NH <sub>3</sub>	377 (126)	806 (354)	23 (336)	68 (152)	37	256 (220)	528 (1786)

\*1, The sum of aminosulfonic acids calculated as taurine; \*2, Methioninesulfoxide; \*3, Citrullinylarginine, a dipeptide; \*4, Air dried material.

The increased amounts of amino acids and ammonia after hydrolysis are given in parentheses.

Table 2. Continued - 2

Sample No. Jap. name	7 Hiramukade	8-1 Tanbanori	8-2 Tanbanori	9 Turututu	10 Kintoki	11 Fukurofunori	12 Mirin
Total ext.-N mg%	65.0		132	98.8	303	47.2	20.8
Taurine*1	109 (36)	153	456 (222)	21	55	297	119 (19)
Aspartic acid	81 (44)	44 (14)	71 (96)	39 (9)	99 (95)	15 (109)	18 (12)
Threonine	65	53	9 (38)	137	94	45	11
Serine	32 (96)	30 (76)	27 (67)	38 (43)	141 (108)	- (83)	24 (2)
Asparagine	-		-			-	-
Glutamine	tr	tr	tr	tr	tr	321	54
Glutamic acid	251 (221)	217 (64)	52 (197)	176 (312)	561 (204)	38 (324)	98 (56)
Citrulline	428 (	371	343	114	1626	53	27
Proline	-	-	- (170)	-	-	-	tr
Glycine	11 (139)	19 (383)	39 (462)	20 (69)	125 (199)	tr (68)	tr (25)
Alanine	149 (49)	60 (32)	77 (154)	17 (2)	118 (11)	tr	tr (18)
Valine	6 (17)	tr	tr (34)	-	15 (47)	tr	-
Methionine	- (187)	- (32)	-	- (24)	- (635)	-	-
MetSO*2	160	60	-	15	541	-	-
Isoleucine	tr	-	- (14)	-	- (14)	-	-
Leucine	-	-	- (11)	-	- (12)	-	-
Tyrosine	-	-	-	-	-	-	-
Phenylalanine	-	-	-	-	-	-	-
Lysine+Ornithine	tr (320)	- (213)	tr (154)	- (78)	12 (753)	- (18)	- (21)
Histidine	15	16 (2)	tr	7	-	9	-
Cit-Arg*3	-	139	tr	121	424	-	-
Arginine	56 (29)	76 (256)	tr (27)	47 (225)	799 (565)	-	-
Gigartinine	235	tr	-	-	-	-	-
NH <sub>3</sub>	262 (535)	114 (509)	60 (280)	449 (448)	231 (566)	84	20 (328)

Table 2. Continued - 3

Sample No. Jap. name	13-1 Hosoyukari	13-2 Hosoyukari	14-1 Ogonori	14-2 Ogonori	14-3 Ogonori	15 Shiramo	16 Mizoogonori
Total ext.-N mg%	17.6	34.3	32.0	104	40.0	205	122
Taurine*1	201	107 (95)	648 (40)	1050	134 (5)	462 (121)	463 (10)
Aspartic acid	48	tr (42)	51	86	15 (14)	46 (30)	36 (31)
Threonine	29	tr	34	64	10 (17)	tr (85)	36 (3)
Serine	85	tr (20)	22 (2)	54	6 (9)	tr (19)	25 (64)
Asparagine	-	-	-	-	-	-	-
Glutamine	tr	tr	tr	-	-	tr	tr
Glutamic acid	226 (16)	71 (58)	249 (78)	367	49 (25)	91 (225)	250 (69)
Citrulline	13	-	282	782	86	401	216
Proline	-	tr (57)	-	-	-	-	-
Glycine	177 (16)	129 (75)	16 (21)	55	27 (65)	tr (198)	41 (132)
Alanine	347	40 (35)	17 (22)	111	42 (7)	59 (32)	96 (23)
Valine	-	tr	-	tr	-	tr	16 (9)
Methionine	-	-	-	-	-	-	tr (8)
MetSO*2	-	-	7	-	-	-	-
Isoleucine	tr	-	-	-	tr	tr	5 (4)
Leucine	tr	-	tr	-	tr	tr	tr (11)
Tyrosine	-	-	-	-	-	-	-
Phenylalanine	-	-	-	-	tr	-	14 (6)
Lysine+Ornithine	- (5)	-	tr (142)	28 (165)	4 (109)	tr (747)	10 (304)
Histidine	-	-	tr	tr	-	-	-
Cit-Arg*3	-	-	-	-	tr	141	-
Arginine	-	-	29 (2)	452	10 (6)	151 (326)	11 (14)
Gigartinine	-	-	44	-	49	393	550
NH <sub>3</sub>	92 (166)	79 (305)	109 (72)	178 (201)	58 (219)	102 (344)	95 (298)

Table 2. Continued - 4

Sample No. Jap. name	17-1 Kabanori	17-2 Kabanori	18-1 Okitunori	18-2 Okitunori	19 Harigane	20-1 Tunomata	20-2 Tunomata
Total ext.-N mg%	76.3	179	129	36.0	105		18.0
Taurine* <sup>1</sup>	530 (15)	551	239 (7)	23 (10)	39 (13)	150 (5)	28 (23)
Aspartic acid	53	71 (18)	31 (10)	tr (16)	tr (20)	25 (7)	14
Threonine	23	tr (15)	19	45 (16)	15	74	23
Serine	30	tr (52)	39 (40)	tr	tr (84)	20 (18)	13
Asparagine	-	-	-	-	-	-	-
Glutamine	-	-	-	-	-	-	-
Glutamic acid	254	198 (104)	245 (23)	93 (34)	106 (39)	160 (189)	52 (14)
Citrulline	330	334	235	101	217	388	26
Proline	-	-	-	-	-	-	-
Glycine	13 (35)	14 (77)	139 (62)	26 (82)	22 (149)	60 (141)	14 (68)
Alanine	11 (51)	26 (76)	18 (7)	52	67	172 (15)	35
Valine	-	tr	-	10	11	21 (12)	8
Methionine	-	-	- (9)	-	-	16 (164)	-
MetSO* <sup>2</sup>	-	-	tr	363	-	307	-
Isoleucine	tr	-	-	tr	tr	14 (7)	tr
Leucine	19	-	-	tr	tr	15 (12)	tr (5)
Tyrosine	-	-	31	-	-	tr	tr (5)
Phenylalanine	-	-	-	tr	124	22	33
Lysine+Ornithine	- (368)	tr (716)	tr (218)	7 (26)	22 (86)	34 (226)	- (5)
Histidine	-	-	-	-	-	tr	-
Cit-Arg* <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	153	-
Arginine	18 (4)	173 (8)	- (17)	-	-	67 (319)	-
Gigartinine	620	1074	257	-	40	-	-
NH <sub>3</sub>	107 (283)	130 (93)	63 (729)	12 (397)	22 (364)	229 (346)	17 (97)

Table 2. Continued - 5

Sample No. Jap. name	20-3 Tunomata	21 Masagoshihari	22 Taoyagiso	23 Watunagiso	24 Ayanishiki	25 Kagisubanori	26 Enashidajia
Total ext.-N mg%		37.5	61.0	38.0	72.0		91.7
Taurine* <sup>1</sup>	154 (14)	129	537 (57)	423	17	54	24
Aspartic acid	36 (10)	211	173 (105)	140 (11)	29 (92)	31 (3)	41
Threonine	29	12	7	15	11 (48)	10	tr
Serine	23 (4)	11 (20)	tr (42)	15	28 (62)	7 (4)	tr
Asparagine	—	—	—	80	—	—	—
Glutamine	—	—	225	164	—	—	—
Glutamic acid	143 (28)	64 (104)	208 (218)	33 (91)	149 (95)	75 (49)	226
Citrulline	176	—	tr	6	62	—	1153
Proline	—	1049	—	—	tr (131)	1007	+* <sup>5</sup>
Glycine	32 (49)	335 (44)	428 (197)	29 (99)	81 (240)	55 (24)	38 (57)
Alanine	52 (7)	47 (8)	114	62	43 (81)	78 (3)	41 (172)
Valine	tr (8)	13 (4)	tr	20	24 (50)	22 (15)	22
Methionine	tr (4)	—	—	3	— (14)	—	—
MetSO* <sup>2</sup>	71	—	—	—	11	—	—
Isoleucine	tr (7)	6 (3)	tr	11	13 (39)	tr (6)	tr
Leucine	tr (5)	—	—	—	7 (54)	—	tr
Tyrosine	—	—	—	tr	— (8)	—	—
Phenylalanine	52	—	—	7	tr (26)	9 (6)	—
Lysine+Ornithine	— (62)	— (8)	—	4 (3)	— (61)	tr (44)	— (214)
Histidine	—	3	tr	5	—	—	—
Cit-Arg* <sup>3</sup>	—	—	—	—	—	—	—
Arginine	— (11)	—	—	—	— (21)	— (12)	—
Gigartinine	—	—	—	—	—	54	—
NH <sub>3</sub>	31 (157)	122 (123)	193 (377)	20 (310)	65 (156)	73 (145)	115 (137)

\*<sup>5</sup>, present

Table 2. Continued – 6

Sample No. Jap. name	27 Shojokenori	28 Kuroitogusa	29-1 Itogusa	29-2 Itogusa	30 Kurosozo	31 Sozo
Total ext.-N mg%		39.0		51.0	58.0	82.5
Taurine*1	42	15	tr	47	46 (24)	te
Aspartic acid	197 (7)	171	302 (14)	97	114 (18)	669 (38)
Threonine	67	52	32 (143)	19	48	5
Serine	22 (13)	tr (11)	9	tr	21 (13)	tr (37)
Asparagine	–	–	–	–	–	–
Glutamine	686	–	99	64	–	532
Glutamic acid	175 (1004)	37 (84)	8 (178)	78 (273)	572 (68)	154 (1198)
Citrulline	–	–	–	–	–	–
Proline	1750	505	2261	993	36 (2)	tr (125)
Glycine	39 (85)	40 (73)	70 (317)	44 (15)	61 (124)	tr (108)
Alanine	328	55 (3)	183	200	75 (11)	126 (72)
Valine	10 (2)	tr	tr	11	20 (6)	–
Methionine	tr	–	–	–	–	–
MetSO*2	–	–	–	–	–	–
Isoleucine	–	–	–	tr	16	–
Leucine	–	–	–	tr	10 (4)	–
Tyrosine	–	–	tr	–	–	–
Phenylalanine	69 (1)	–	tr	tr	tr	–
Lysine+Ornithine	tr (26)	–	4 (22)	–	–	–
Histidine	tr	–	8	–	–	–
Cit-Arg*3	–	–	–	–	–	–
Arginine	18 (3)	tr (20)	82 (7)	–	–	–
Gigartinine	–	–	–	–	–	–
NH <sub>3</sub>	234 (587)	132 (62)	596 (168)	284 (51)	128 (131)	384 (506)

valine, isoleucine, leucine, tyrosine は今回分析した海藻ではいずれも検出されないか、もしくは微量であった。phenylalanine も概ね含量は少ないが、ただ一種ハリガネ (No. 19) では  $124 \mu\text{mole}$  と比較的多かった。

**塩基性アミノ酸** lysine と ornithine は分離定量できなかったため Table 2 では両者の合計量で表示した。この両者が遊離状態で測定されたものは少ないが、多くの種類で加水分解後に増加し、特に Grateloupiaceae (No. 4 ~ No. 10), Gracilariaceae (No. 14 ~ No. 17) で顕著であった。citrulline および gigtartinine が熱分解によって ornithine を与えること<sup>8)</sup>と citrullinylarginine から加水分解によって生成した citrulline が加熱によりさらに ornithine に分解する<sup>5)</sup>ことが知られている。そこでこれらの加水分解後における lysine+ornithine の増加は主として前記成分の分解によると推定される。histidine は共通して微量であるか、もしくは検出されない。しかし、キントキ (No. 10) ではクロマトグラム上 histidine と同位置に出現するが、ペーパークロマトでは明らかに histidine と挙動を異にする未知成分が存在した。この成分については目下検討中である。

特殊なジペプチッドである citrullinylarginine は 8 種に検出された。これもキントキでは  $424 \mu\text{mole}$  と非常に高含量を示している。

arginine は多くの種類で微量にしか検出されないが、Grateloupiaceae, Gracilariaceae およびツノマタ (No. 20-1) で著量に存在した。特に加水分解後の増加が著しいが、これは主として citrullinylarginine に由来するものである。しかし、中にはこのジペプチッド量より過剰に arginine の出現するものもある。これらにはなお未知の arginine 結合体の存在が考えられる。gigtartinine はかつてオキツノリから見出された特殊なアミノ酸であるが、この調査では 11 種に定量された。カバノリ (No. 18-2) では特に多く  $1074 \mu\text{mole}$  を示している。

**遊離アミノ酸組成の偏り** 前述の様に紅藻類の遊離アミノ酸組成は種類により著しく異なる。そこで各海藻のエキス成分中最も卓越するアミノ酸を 3 種ずつ挙げ、遊離状態で定量された全アミノ酸とアンモニア窒素の合計に対する窒素分布の比率を示したものが Table 3 である。

表に見られるように多くの種類はこの 3 者で 50~90% を占める。特に citrulline は 31 種中 17 種で主成分となる。反面、proline が主体となる海藻の種類は少ないが、多く含まれるものではいずれも 50% 以上に達している。ジペプチッドの citrullinylarginine および arginine, gigtartinine などの塩基性アミノ酸は Grateloupiaceae, Gracilariaceae, Phylloporaceae の各種に集中しているが、これらは citrulline と共に構造上 ornithine サイクルとの関係が考えられ、特異な窒素代謝様式が予想される。

**アミノスルホン酸の分布** 従来迄に海藻中にその存在を報告されよアミノスルホン酸は 7 種に及んでいる。そこで 31 種の紅藻中 21 種についてペーパークロマトグラフィーによってその分布を調べた。結果を Table 4 に示す。

表に見られるように taurine は、検出されなかったマサゴシバリ (No. 21) を例外として、ほぼ紅藻の常在成分である。しかし、その他のアミノスルホン酸の分布に分類上の位置との関連性は見出せなかった。なお、シラモ (No. 15) ほかに 2 種にはペーパークロマトグラム上で未知成分の存在が認められたが、これらについては今後検討する。

## 要 約

1974年5月から1976年6月迄に採集した紅藻31種41検体のエタノール抽出エキス成分中のアミノ酸組成を調べた。また同時にジペプチッドの citrullinylarginine, 特異なアミノ酸である methioninesulfoxide, gigtartinine についても定量した。さらに、21種についてはペーパークロマトグラフィーによりアミノスルホン酸の分布を調査した。

終りに、紅藻の種類と同定には琉球大学藤山虎也教授、鹿児島大学野沢治治教授をわずらわせた。両先生に深く御礼申し上げる。また、海藻の採集には四国女子大学藤山和恵教授、鹿児島大学井上晃男助教授および北里大学水産学部の諸先生に御協力をいただいたことを衷心より感謝する次第である。

Table 3. Comparative accounts of the dominant amino acids in the ethanolic extractives of marine red algae. (N as % of total amounts of amino acids and ammonia N)

Sample No.	Amino acid Jap. name	Amino acid					Amino acid					
		Tau* <sup>1</sup>	Asp	Gln	Glu	Cit	Pro	Gly	Ala	Arg	Gig* <sup>2</sup>	Cit-Arg* <sup>3</sup>
1	Garagara	21		11	17							
2	Makusa	11		10	12							
3	Sangomo	8			6			36				
4	Oomukadenori				20	18						11
5	Kyonohimo					31			12	27		
6-1	Mukadenori			16		43				10		
6-2	Mukadenori					21				52		11
7	Hiramukade				7	33				31		
8-1	Tanbanori					35				10		31
9	Turuturu					15				8		37
10	Kintoki					6				24		34
11	Fukurofunori	23		49		12						
12	Mirin	14		13	12							
13-1	Hosoyukari	16			18			28				
14-1	Ogonori	28			11	36						
15	Shiramo					22					36	18
16	Mizoogonori	10				14					61	
17-1	Kabanori	10				19					60	
18	Okitunori				9	25					46	
19	Harigane					48		(Phenylalanine, 9)		15		
20-1	Tunomata					31		(Methioninesulfoxide, 8)				28
21	Masagoshihari			9			52	17				
22	Taoyagiso	24		26				19				
23	Watunagiso	51	17	17								
24	Ayanishiki				22	28		12				
25	Kagisubanori						59		5		16	
26	Enashidajia				6	85		1				
27	Shojokenori				33		42		8			
28	Kurbitogusa		17				50		6			
29-1	Itogusa		7				55			8		
30	Kurosozo		10		50				7			
31	Sozo		28	47	6							

\*1, The sum of aminosulfonic acids calculated as taurine; \*2, gigtartine;

\*3, citrullinylarginine, a dipeptide.

Table 4. Distribution of aminosulfonic acids in marine red lagae

Sample No.	Aminosulfonic acid*								
		2H3A	CA	Tau	HT	GT	MMT	DMT	Unknown
1	Garagara			++					
2	Makusa			+				++	
4	Oomukadenori			+					
5	Kyonohimo			+					
7	Hiramukade	+		+	+				
8-1	Tanbanori			+					
9	Turuturu			+					
10	Kintoki			+					
11	Fukurofunori			++					
14-1	Ogonori			++					
15	Shiramo			++					+
16	Mizoogonori			++					
17-1	Kabanori			++					
18	Okitunori			+		++			
19	Harigane		+	++		+			+
20-1	Tunomata			++	+	++			
21	Masagoshihari		++		+	+			
25	Kagiusubanori	+		+	+				
27	Shojokenori			+					
28	Kuroitogusa		+	+					+
31	Sozo			+			+		

+, moderate present; ++, very much present

\* , 2H3A, d-2-hydroxy-3-aminopropane sulfonic acid; CA, D-cysteinolic acid;

HT, homotaurine; GT, D-glyceryltaurine; MMT, N-monomethyltaurine; DMT, N,N-dimethyltaurine.

## 文 献

- 1) 村田喜一：日水誌，**29**, 189-197 (1963).
- 2) 伊藤啓二：日水誌，**35**, 116-129 (1969).
- 3) IMPELLIZERI, G., MANZIAFICO, S., ORIENTE, G., PIATTELLI, M., and SCIUTO, S.: *Phytochemistry*, **14**, 1549-1557 (1975).
- 4) ITO, K and HASHIMOTO, Y.: *Nature*, **211**, 417 (1966).
- 5) MIYAZAWA, K. and ITO, K.: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **40**, 815-818 (1974).
- 6) MIYAZAWA, K and ITO, K.: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **40**, 655-660 (1974).
- 7) WICKBERG, B.: *Acta Chem. Scand.*, **11**, 506-511 (1957).
- 8) WICKBERG, B.: *Acta Chem. Scand.*, **10**, 1097-1099 (1956).

- 9) ITO, K.: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **31**, 307–311 (1965).
- 10) MIYAZAWA, K., ITO, K., and MATSUMOTO, F.: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **36**, 109–114 (1970).
- 11) LINDBERG, B.: *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1323–1326 (1955).
- 12) MIYAZAWA, K., ITO, K., and MATSUMOTO, F.: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **35**, 1215–1219 (1969).
- 13) 八木国夫・奥田潤：蛋白質・核酸・酵素, **4** (2), 57–58 (1959).
- 14) HAAS, P. and HILL, T. G.: *Biochem J.*, **27**, 1801–1804 (1933).
- 15) WATANABE, K., SHIMIZU, T., and KONOSU, S.: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **40**, 731 (1974).
- 16) 佐藤孜郎, 佐藤美和, 伊藤啓二, 松本文夫：日水誌, **25**, 661–666 (1959).
- 17) 伊藤啓二, 佐藤孜郎, 佐藤美和, 松本文夫：日水誌, **26**, 938–943 (1960).
- 18) ITO, K., and HASHIMOTO, Y.: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **32**, 274–279. (1966).

### SUMMARY

Amino acid composition of the ethanolic extractives of 31 species of marine red algae were examined by means of amino acid analyzer. Besides common amino acids, peculiar compounds including gigartinine, methionine sulfoxide and citrullinylarginine were also determined (Table 2).

Citrulline was observed to be widely distributed in red algae abundantly. Algae belonging to Grateloupiaceae were generally rich in citrullinylarginine. Gigartinine was a dominant amino acid in many species of Gracilariaceae, Grateloupiaceae and Phyllophoraceae algae. In *Polysiphonia* spp., the level of proline was remarkably high and took up about a half of amino acids and ammonia nitrogen.

In the free amino acid composition, a few dominant amino acids appeared in many species of algae examined and occupied the greater part of amino acid nitrogen (Table 3).

Aminosulfonic acids in 21 species of test specimens were examined by paper chromatography. Taurine was detected in 20 species, D-glyceryltaurine in 4, homotaurine in 4, D-cysteinolic acid in 3, D-2-hydroxy-3-aminopropane sulfonic acid in 2, N-monomethyltaurine and N, N-dimethyltaurine in 1, respectively (Table 4).

(Received April 30, 1977)