

揮発成分による海藻の分類並びにそれ等の 生化学的存在意義について

片山輝久*

T. KATAYAMA: Classification of seaweeds through the
volatile constituents and biochemical
significance of their existence

海藻の揮発成分については、HEILBRON¹⁾は *Fucus vesiculosus* に terpenes 並びに hentriacontan の存在を、HAAS²⁾は *Polysiphonia fastigiata* に dimethylsulfide の存在を、高岡等³⁾は *Dictyopteris divaricata* に cadinene の存在を、小幡等⁴⁾は *Ulva pertusa*, *Enteromorpha* sp. 中に dimethylsulfide の存在を確認している。CHALLENGER 等⁵⁾は *Polysiphonia fastigiata*, *P. nigrescens* から dimethylsulfide の前駆物質である dimethylpropiothetin を分離している。最近 ANDERSON 等⁶⁾は *Polysiphonia lanosa* (*P. fastigiata* と同一海藻) より酵素を分離して dimethylpropiothetin に作用さし dimethylsulfide と acrylic acid を生ずることを証明した。ARMSTRONG 等⁷⁾は diatom である *Phaeodactylum triconutum* を培養中 dimethylsulfide を発散することを見出している。

著者は数年前より揮発成分により海藻を分類する目的で、アオサ *Ulva pertusa*⁸⁾, アオノリ *Enteromorpha* sp.⁹⁾, ミル *Codium* sp.¹⁰⁾, 海入草 *Digenia simplex*¹¹⁾, アサクサノリ *Porphyra tenera*¹²⁾, コンプ *Laminaria* sp.¹³⁾, ウミトラノオ *Sargassum* sp.¹⁴⁾, 等の揮発成分を分離確認して報告した。更にこれら揮発成分の薬理作用として糸ミミズ殺虫力¹⁵⁾, ミミズ筋肉収縮作用¹⁶⁾, 抗菌性¹⁷⁾, 蛔虫に対する薬理作用¹⁸⁾ につき試験して報告した。本報告に於いては、海藻による揮発成分の異同^{13), 19)} 並びにこれ等揮発成分の生化学的存在意義につきこれ迄に得た知見につき簡単に述べる。

実験方法並びに実験結果

I. 海藻の揮発成分の含量と粗脂肪の含量について: 揮発成分の含量については既に報告した如く、同一海藻でも成育環境により¹²⁾, また品質により¹³⁾, 採取時期により^{12), 20)} 異なる。揮発成分の含量については安藤²⁰⁾ の研

* 広島大学水畜産学部水産学科

究があるが、著者が揮発成分の含量と粗脂肪の含量及び dimethylsulfide の分布を調べた結果は第1表の如くである。

第1表 粗脂肪の含量と揮発成分の含量
並びに dimethylsulfide の分布

	海藻名	採取場所	採取時期 (年・月)	揮発成分 の含量 (%)	粗脂肪の 含量 (%)	dimethyl- sulfide の分布
Chlorophyceae	アオサ <i>Ulva pertusa</i>	広島県深安郡 大津野海岸	1951. 10	0.019	0.26	+
	アオノリ <i>Enteromorpha</i> sp.	岡山県笠岡海 岸	1951. 5	0.021	0.45	+
	ミル <i>Codium</i> sp.	広島県深安郡 大津野海岸	1951. 9	0.034	0.45	+
	ヒトエグサ <i>Monostroma</i> sp.	広島県深安郡 大津野海岸	1951. 7	0.018	0.24	+
Phaeophyceae	リシリコンブ <i>Laminaria</i> sp.	市販品	—	0.051	0.32	—
	ヒヂキ <i>Hizikia fusiforme</i>	市販品	—	0.053	0.31	—
	ワカメ <i>Undaria</i> <i>pinnatifida</i>	市販品	—	0.054	0.52	—
	ウミトラノオ <i>Sargassum</i> sp.	広島県深安郡 大津野海岸	1951. 2	0.062	0.26	—
	カヤモノリ <i>Scytosiphon</i> sp.	愛知県知多郡 新舞子	1951. 3	0.053	0.27	—
Rhodophyceae	海人草 <i>Digenia simplex</i>	市販品	—	0.087	0.28	—
	シラモ <i>Gracilaria</i> sp.	広島県深安郡 大門海岸	1950. 10	0.098	0.31	—
	テングサ <i>Gelidium</i> sp.	三重県	1950.	0.130	0.22	—
	アサクサノリ <i>Porphyra tenera</i>	広島県福山市 引野町	1952. 3	0.053	0.26	—

上表の如く揮発成分の含量は粗脂肪の含量に比例せず、概して緑藻に少く褐藻、紅藻に多く含まれ、また dimethylsulfide は緑藻にのみ存在し、紅

藻，褐藻にはみられなかつた。一方 dimethylsulfide の分布についての既往の文献を整理すると第2表の如くである。

第2表 海藻に於ける dimethylsulfide の分布

	海 藻 名	発 見 者 名
Chlorophyceae	<i>Ulva</i> sp.	CHALLENGER (1948)
	<i>Spongomorpha</i> sp.	BYWOOD (1953)
	<i>Enteromorpha</i> sp.	OBATA et al. (1951) BYWOOD (1953)
	<i>Monostroma latissimum</i>	KATAYAMA (1951)
	<i>Codium</i> sp.	KATAYAMA (1951)
	<i>Cladophora rupestris</i>	CHALLENGER (1947)
Rhodophyceae	<i>Polysiphonia fastigiata</i>	HAAS (1935)
	<i>Polysiphonia nigrescens</i>	CHALLENGER (1948)
	<i>Halidrys siliquosa</i>	CHALLENGER (1947)
	<i>Ceramium rubrum</i>	CHALLENGER (1947)

即ち緑藻の大部分，紅藻の一部に分布していることが確認されているが褐藻には未だその報告をみない。

II. 海藻による揮発成分の異同： 著者は緑藻三種（アオサ *Ulva pertusa*⁸⁾，アオノリ *Enteromorpha* sp.⁹⁾，ミル *Codium* sp.¹⁰⁾，褐藻二種（ウミトラノオ *Sargassum* sp.¹⁴⁾，コンブ *Laminaria* sp.¹³⁾），紅藻二種（アサクサノリ *Porphyra tenera*¹²⁾，海人草 *Digenia simplex*¹¹⁾）の揮発成分を分離確認した結果は第3表の如くである。

第3表の如く phenol 区，carbonyl 区，脂肪酸の高沸点部，中性区分の高沸点部には海藻による差異はみられないが，dimethylsulfide 区，methan-thiol，acrylic acid，furfuryl alcohol 等には差異がみられた。尚 terpene 系化合物については目下赤外線吸収スペクトルをとり，微量物質の確認を行なっている。これ等については次報に譲る。

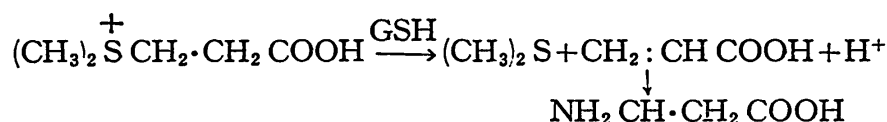
III. 海藻の香気と臭気成分について： 海藻の香気成分については，小

第3表 海藻による揮発成分の異同¹⁹⁾

	緑藻			褐藻			紅藻			
	ア オ ウ <i>Ulva</i>	ア オ ノ リ <i>Euteromorpha</i>	ル <i>Codium</i>	ウ ミ ト ラ ノ オ <i>Sargassum</i>	コ ン ブ <i>Laminaria</i>	<i>Fucus vesiculosus</i>	エ ゾ ヤ ハ ズ <i>Dictyopterus</i>	ア サ ク サ ノ リ <i>Porphyra</i>	海 人 草 <i>Digena</i>	<i>Polysiphonia fastigiata</i>
Dimethylsulfide	+ ⁴⁾	+ ⁴⁾	+	-	-			-	-	+ ²⁾
Methanthiol	-	-	-	+	+			+	+	
Formic acid	+	+	+	+	+			+	+	
Acetic acid	+	+	+	+	+			+	+	
Acrylic acid	+	+	+	-	-			-	-	+ ⁶⁾
Propionic acid	+	+	+	+	+			+	+	+
Butyric acid	+	+	+	+	+			+	+	
Valeric acid	+	+	+	+	+			+	+	
Caproic acid	+	+	+	+	+			+	+	
Caprylic acid	+	+	+	+	+			+	+	
Myristic acid	+	+	+	+	+		+ ³⁾	+	+	
Palmitic acid	+	+	+	+	+		+ ³⁾	+	+	
Linolic acid	+	+	+	+	+			+	+	
P-Cresol	+	+	+	+	+			+	+	
Furfural	+	+	+	+	+			+	+	
Valeraldehyde	+	+	+	+	+			+	+	
Benzaldehyde	+	+	+	+	+			+	+	
α -Methylfurfural	+	+	+	+	+			+	+	
Furfuryl alcohol	+	+	+	+	+			-	-	
Rf 0.21 alcohol	+	+	+	-	-			-	-	
Rf 0.35 alcohol	-	-	-	+	+			-	-	
Rf 0.26 alcohol	-	-	-	-	-			+	+	
α -Pinene	+	+	+	-	-		+ ³⁾	+	+	
1:8-Cineol	+	+	+	+	+			+	+	
P-Cymene	+	+	+	+	+			+	+	
Linalool	+	+	+	+	+			+	+	
Geraniol	+	+	+	+	+			+	+	
Heneikosane	+	+	+	+	+			+	+	
Hentriacontan						+ ¹⁾		+	+	
Cadinene							+ ³⁾			

幡等⁴⁾は dimethylsulfide であることを明らかにしたが、その他、著者は benzaldehyde¹³⁾, n-valeraldehyde¹³⁾, furfural¹³⁾, α -methylfurfural¹³⁾, α -pinene⁹⁾, linalool⁸⁾, geraniol⁸⁾, furfuryl alcohol¹³⁾, 1:8-cineol⁹⁾ で、臭気成分は trimethylamine¹³⁾, methanthiol¹³⁾, 低級脂肪酸¹³⁾, linolic acid¹³⁾ 等の不飽和脂肪酸, p-cresol¹³⁾ 等であることを明らかにして既に報告した。

IV. 揮発成分の生化学的存在意義について：既述の如く、dimethylsulfide の前駆物質である dimethylpropiothetin⁵⁾ は藻体内の酵素 (最適 pH 5.1) により dimethylsulfide と acrylic acid を生じ⁶⁾, acrylic acid は ammonia その他の無機窒素化合物より β -alanine が作られていると考えられる。



従つてこれ等の物質は藻体内のアミノ酸合成に重要な役割を果していると考えられる。これ等 dimethylpropiothetin より分解して生じた dimethylsulfide を含まない海藻については目下更に研究中である。

Benzaldehyde, n-valeraldehyde, α -methylfurfural, terpene 系化合物は、一般陸上植物同様藻体内に初めから含まれていたものと考えられるが、furfural は蒸溜の際糖の加熱により二次的に生じたものと想像される。

総 括

1. 13 種の海藻の揮発成分の含量と粗脂肪の含量につき検討した結果、揮発成分の含量は粗脂肪の含量に比例せず、概して緑藻に少く、褐藻、紅藻に多く含まれていることを明らかにした。

2. dimethylsulfide, acrylic acid は緑藻の大部分と紅藻の一部に存在することを明らかにし、褐藻類には未だ見出されていない。中性区分の furfuryl alcohol は緑藻、褐藻に存在し、紅藻にはみられなかつた。chromatostrip 上 0.35 の alcohol は褐藻のみに、Rf 値 0.26 の alcohol は紅藻のみに存在した。海藻により中性区分に劃然とした差異がみられ、gas chromatography, 赤外線解析等実施中である。

3. 海藻の香気成分は dimethylsulfide の他、benzaldehyde, n-valeraldehyde, furfural, α -methylfurfural, α -pinene, d-limonene, linalool, geraniol, furfuryl alcohol, 1:8-cineol 等で海藻の臭気成分は methanthiol, trimethylamine, 低級脂肪酸, linolic acid 等の不飽和脂肪酸, p-cresol 等で

あることを明らかにした。

4. 揮発成分として得られる dimethylsulfide, acrylic acid 等の生化学的存在意義を既往の文献より論じた。

本研究進展に当り御指導御鞭撻を賜っている九州大学農学部富山哲夫教授に感謝の意を表す。また有益な助言を賜った本学部小山治行, 藤山虎也両助教授に謝意を表す。

Résumé

The contents of volatile components in seaweed is not proportional to the content of crude fats, being generally small in Chlorophyceae and larger in Phaeophyceae and Rhodophyceae. The algae belonging to the Chlorophyceae and the Phaeophyceae contain the same volatile compounds, suggesting a close phylogenetic relationship between these two algal groups. In contrast, Chlorophyceae and Rhodophyceae contain different volatile compounds, except dimethylsulfide and acrylic acid.

The aroma-giving components of seaweeds are dimethylsulfide, benzaldehyde, n-valeraldehyde, α -methylfurfural, furfural, furfuryl alcohol, linalool, geraniol, 1:8-cineol, the odorous components are methanethiol, trimethylamine, lower fatty acids, and p-cresol.

文 献

- 1) HEILBRON, I. M., PHIPERS, R. F.: Biochem. J. **29**, 1369 (1935).
- 2) HAAS, P.: Biochem. J. **29**, 1297 (1935).
- 3) 高岡道夫, 安藤芳明: 日本化学雑誌, **72**, 999 (1951).
- 4) 小幡弥太郎, 五十嵐久尚, 俣野景典: 日本水産学会誌, **17**, 60 (1951).
- 5) CHALLENGER, F., SIMPSON, M. I.: J. Chem. Soc. 1591 (1948).
- 6) CANTONI, G. L., ANDERSON, D. G.: J. Biol. Chem. **222**, 171 (1956).
- 7) ARMSTRONG, BOLACH.: 1960. Dr. R. A. Lewinからの私信による。
- 8) 片山輝久, 富山哲夫: 日本水産学会誌, **17**, 122 (1951). **19**, 793, (1953). **21**, 412 (1955). **21**, 416 (1955). 一部未発表。
- 9) 片山輝久: 日本水産学会誌, **21**, 420 (1955). 一部未発表。
- 10) KATAYAMA, T.: J. Fac. Fish. Anim. Husb. Hiroshima Univ., **2**, 67 (1958).
- 11) 片山輝久: 日本水産学会誌, **24**, 205 (1958).
- 12) 片山輝久: ibid., **22**, 244 (1956).
- 13) KATAYAMA, T.: Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., **24**, 346 (1958). **24**, 925 (1959). **26** (1960) 印刷中。
- 14) 片山輝久: 日本水産学会誌, **21**, 425 (1955).
- 15) 片山輝久: ibid., **22**, 251 (1956).
- 16) 片山輝久: ibid., **22**, 258 (1956).
- 17) 片山輝久: ibid., **22**, 248 (1956).
- 18) 板東丈夫, 片山輝久: 日本薬理学会誌, **51**, 40 (1955). **51**, 112 (1955).
- 19) KATAYAMA, T.: "Volatile Constituents" a chapter in "Physiology and Biochemistry of Algae", edited by Dr. R. A. Lewin, Academic Press, New York, in press.
- 20) 安藤芳明: 日本水産学会誌, **19**, 713 (1953). **19**, 717 (1953).