

アサリ (*Venerupis semidecusata*. Deshayes)

の食品化学的研究 (第1報)

生アサリの糖類

長田博光 岡屋忠治

Chemical Studies of Baby clam,
(*Venerupis semidecusata*. Deshayes)—I

The Carbohydrate Content in Baby Clam

Hiromitu Osada and Chuji Okaya

The present study was planned to determine the content of carbohydrate as one of the principal components responsible for the taste of baby clam.

Analyses of carbohydrate were made by ion-exchange column chromatography using Dowex 50w-x4, Amberlite IR-45 on the hydrolysates of *Venerupis semidecusata*.

The results are summarized in Table I and showed that the content of glucose, glucosamine in the hydrolysates of clam meat, free glucose and glycogen content in the meat were 9.7%, 0.19%, 1.23%, and 5.5% respectively.

貝類の成分については以前から多くの人々によって研究されているが、アサリについては比較的少く、馬場氏¹⁾、その他鈴木氏²⁾、江良氏³⁾等によるものを数えることができる程度である。しかしこれらの人々はグリコーゲンについて研究するものが多く、他の糖類については殆んど研究がなされていない。そこで私達は今回アサリの糖類についてイオン交換樹脂、ペーパークロマトグラフィーを用いて検索したので以下にその結果を報告する。

実験方法

試料：市販アサリ（伊勢湾産9月採取）の殻巾約3cmのものから次の方法でムキ身を調製して実験試料とした。即ちムキ身の調製には従来手でこじ開けるか、殻をこわすかによって調製していたが、これでは非常に非能率的であるので種々研究の結果 -5°C にアサリを凍結させ2mm程開口するところをムキ身に調製した。

分析方法

i) 中性糖の定性および定量

中性糖の分別には N. R. Jones⁴⁾ の方法を用いた。即ち試料 50g を三角フラスコに取り 4N-HCl 200ml を加え15時間逆流冷却の下に加水分解し濾過後、濾液を陽イオン交換樹脂 Dowex 50w-x4

(200~400メッシュ 4×30 cm)に通し、通過液を弱陰イオン交換樹脂 Amberlite IR-45 (50~100メッシュ 4×30 cm)に通す。通過液を 40°C で減圧の下に濃縮し、その濃縮物をn-ブタノール：ピリジン：水(6:4:3v/v)を溶媒として上昇法により室温で15時間二重展開のペーパークロマトグラフィーを行ない、風乾後アニリンフタル酸を噴霧して 100°C 10分間加熱発色させて同定した。

定量は試料1gを三角フラスコに取り4N-HCl 10ml 加え逆流冷却の下に15時間加水分解して、Dowex 50 w-x4 (1×25 cm), Amberlite IR-45 (1×25 cm)の両樹脂に通し、通過液を一定量にして Somogyi⁵⁾法で定量した。

なお遊離の中性糖の定性、定量には試料100gをホモジナイズして、50%エチルアルコール300mlを加えて30分間振盪して滲過し、残渣にはさらに50%エチルアルコール300mlを加え30分間振盪し滲過する。残渣はさらにもう一度この操作をくり返し、滲液を 40°C 以下で減圧濃縮し、上記の方法で定性、定量した。

ii) 塩基性糖の定性及び定量

塩基性糖の分別には Boas⁶⁾の方法を用いた、即ち中性糖の実験において Dowex 50w-x4 に吸着したものを0.3N-HClで溶出して、その溶出液を 40°C で減圧の下に濃縮し、次の両法を用いて同定した。

まず第1にKent⁷⁾のDNP化法：濃縮物2mg程度を1% NaHCO₃溶液1mlにとかし、2:4-Dinitrofluorobenzeneの5%(v/v)エタノール溶液1mlを加えて室温で48時間振盪し、この反応液の適当量をそのまま滲紙につけn-ブタノール：エタノール：水(4:1:5v/v)を溶媒として8時間下降法でペーパークロマトグラフィーを行ない同定した。

第2の方法は Gardell et al⁸⁾のニンヒドリン分解によるペントース化法で、濃縮物を少し過剰のニンヒドリン溶液と混ぜて毛細管に封じ込み、 100°C で80分間加熱する。加熱後、管中の溶液をそのまま滲紙につけてn-ブタノール：エタノール：水(4:1:1v/v)を溶媒としてペーパークロマトグラフィーを行ない、展開後、風乾し滲紙を硝酸銀溶液にす早やくつける。その後乾燥して0.5Nカセイソーダ溶液を吹きつけ検出同定した。

定量は中性糖の定量に用いた Dowex 50w-x4 (1×25 cm) に吸着したものを0.3N-HClにて溶出し、塩酸を充分とばして一定量にし、Elson-Morgan⁹⁾法で定量した。なお遊離の塩基性糖の定性、定量には遊離の中性糖の実験において Dowex 50w-x4 に吸着したものを0.3N-HClで溶出して、溶出液を減圧濃縮し上記の方法で定性、定量を行なった。

iii) 酸性糖の定性

酸性糖の分別には Khym¹⁰⁾等の方法を使用した。即ち中性糖の実験において Amberlite IR-45 に吸着しているものを0.15M醋酸にて溶出し、その溶出液を 40°C で減圧の下に濃縮してその適当量をペーパーにつけ、アセトン：n-ブタノール：水(7:5:2v/v)を溶媒としてペーパークロマトグラフィーを行なった。展開後風乾してアニリンフタル酸、あるいはアニリン：トリクロル醋酸：醋酸エチルを吹きつけ 100°C 10分間乾燥して検出同定した。

また第2の方法として試料50gに4N-HCl 200mlを加え100°C 15時間加水分解してから Dowex 50w-x4 (4×30cm) に通し、通過液を酢酸塩型の Dowex-1 (200~400メッシュ, 4×30cm) に通して水洗後 0.15M 醋酸にて溶出し、溶出液を 40°C 減圧の下に濃縮して同じ方法でペーパークロマトグラフィーを行ない検出同定した。

iv) グリコーゲンの定量¹¹⁾

グリコーゲンは Pflüger の方法によって定量した。即ち試料25gに20%苛性カリ溶液 50ml を加え 100°C 2時間加熱分解する。その後95%エチルアルコールで沈澱を作り、この沈澱物を濾別して 60%エチルアルコールで充分洗った後熱湯に溶解する。次いで95%エチルアルコールで再結し、エチルアルコールで充分洗滌後 2.2%の塩酸濃度になるように塩酸を加え 100°C 3時間加熱分解して冷却後中和し、一定量として Somogyi¹⁵⁾法によって定量した。

実験結果および考察

定性試験の結果は次の通りである。

中性糖はグルコースのみ、塩基性糖はグルコサミンのみを検出したが、酸性糖は検出できなかった。

また、遊離糖としては中性糖のグルコースのみを検出した。

次に定量した結果を表示すると次の通りである。

Table 1 Carbohydrate content in the hydrolysates of baby clam meat, free glucose and glycogen in the meat

(per cent. in dry matter)

Per cent. in hydrolysates			Per cent. in meat	
glucose	glucosamine	acid sugar	glucose	glycogen
9.7	0.19	0	1.23	5.3

以上の結果9月に採ったアサリにはグリコーゲンが5.3%あった。一方加水分解によって定量することのできた中性糖は9.7%であり、遊離の中性糖は1.23%であった。

一方塩基性糖のグルコサミンの含量は少なく、僅か0.19%である。これは遊離型としてではなく恐らく糖蛋白の如き結合型として含まれているものと思われる。なおアサリには酸性糖を全然認めなかったが、これがアサリの常の姿であるか否かは将来に残された問題である。

要 約

生アサリ *Venerupis semidecusata*, Deshayes の糖類について研究し、以下の如き結果を得た。

- 1) 糖類としてグリコーゲンの他にグルコース、グルコサミンを検出したが、酸性糖は検出しなかった。
- 2) 各糖の含有量は肉の水解物中にグルコースが9.7%、グルコサミンが0.19%あった。遊離の糖

はグルコースが1.23%であった。なおグリコーゲンは5.3%あった。

本研究に有益な御助言ならびに御校閲をいただいた東北大学農学部水産化学教室土屋靖彦教授に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 馬場春夫：栄養学雑誌，12，59(1954)
- 2) 鈴木友三：薬学雑誌，71，195，201，516(1951)
- 3) 江良至徳：水産製，2，1-6(1934)
- 4) Jones, R. N. : Biochem. J., 68, 704(1958)
- 5) Somogyi, M. : J. Biol. Chem., 125, 399(1938)
- 6) Norman, F. Boas : J. Biol. Chem., 204, 553(1953)
- 7) Kent, W. P., Lawson, J. G. and Senior, F. : Science, 76, 4887(1954)
- 8) Gardell, S., Hejkenkjöld, F. and Roch-Norlund, A. : Acta. Chem. Scand., 4, 970(1950)
- 9) Elson, L. A. and Morgan, W. T. J. : Biochem. J., 27, 1827(1933)
- 10) Khym, J. X. and Doherty, D. G., : J. Am Chem. Soc., 74, 3199(1952)
- 11) 大島幸吉，佐々木衛，里館健吉：水産化学実験法，P285 丸善(1950)