

烏賊の Phosphate に就て

教授 農學士 竹内徳三郎

烏賊肉中には多量のフオスファチードあり予はこれに關し稽查して興味ある結果を得たるを以て茲に其梗概を報ぜんとす。

新鮮なる烏賊(マイカ *Sepia esculenta*. Hoyle)を採り最迅速に其甲殼墨汁及腸部を除去し外皮部を脱し細挫し其肉泥一盃を沸湯中に投じ三十分間煮沸し濾過したる後七〇度以下を保ちつゝ乾燥せしめ乾物三二五瓦を得更に是を細碎し酒精(九五%)中に投じ湯煎上にて六時間煮沸し冷却せざる間に濾過し殘渣は壓縮したる後復酒精を以て三時間宛三度煮沸浸出せしめ液の着色せざるに及び濾液を合し氷室内に十八時間放冷せしに結晶性物質と共に罐底に無色の塊を沈積せりこの沈澱は主としてフオスファチードとコレステリンとタウリン(東京化學會誌第三十帙九四四頁参照)とより成れり茲に於て之を吸引分離し酒精にて洗ひ濾液部(下)は之を保存し置き沈澱部(上)をエーテルに轉溶せしめエーテルを蒸發し去り乾物七・六三瓦を得たり此ものは淡紅色の油狀塊にして外觀レシチンに類似し窒素及び磷を有し水を加ふれば混濁しエーテルに溶けアセトンを加ふれば多容の沈澱を生ず。乾燥分析の結果次の如し

供試品(瓦)	$Mg_2P_2O_7$ (瓦)	P (%)
○・四四五	○・〇五一〇	} ○・〇五〇一
○・四四五	○・〇四七三	
○・四四五	○・〇四七三	
		三・一三三

供試品(瓦)

曹達液(蚝)

N(%)

〇・五〇

二三・九

二三・六

四・六四

〇・五〇

二三・三

二三・六

四・六四

本研究に於ては常に供試品を適量の溶液としこれを二等分し其各部分につき定量を行へり而して燐は先づ熔融劑と共に熱灼したる後硝酸酸性溶液となしモリブチック法により苦土合劑を以て焦性燐酸苦土の形に變じて秤量し之に因數〇・二七八三七を乗じてP量を得窒素は常にケルダール氏法により滴定せり。

曹達液の數は其三・五二蚝を中和し得る二分の一規定硫酸液十蚝に對する容積を示す。濾液部(F)は之を低壓の下に於て蒸發濃厚ならしめ液層の着色せざるに到るまで前後六回エーテルと共に分別漏斗内にて振りエーテル層の乾物二・八蚝を得たり其分析の結果次の如し。

供試品(瓦)

$Mg_2P_2O_7$ (瓦)

P(%)

〇・五〇

〇・〇四二三

〇・〇四二七

二三・八

〇・五〇

〇・〇四三一

〇・〇四二七

二三・八

供試品(瓦)

曹達液(蚝)

N(%)

〇・五〇

一九・七

一九・六

六・二四

〇・五〇

一九・五

一九・六

六・二四

茲に於て(R)及び(F)より得たる粗製物質を合せアセトンを加へ攪拌せしに液層褐色を呈し多

容の不溶物を生ぜり二十四時間放置せし後濾過吸引しアセトンにて洗滌し真空内にて乾燥し乾物一七・二瓦を得たり之れ粗製フオスファチド(Ph)にして空中に放置する時は漸次褐變し吸濕性强き淡紅色の軟塊となる。

此アセトン溶液層は蒸發の後酒精と骨炭とを以て再結せしめしに殆ど純粹なるコレステリンを析出し顯著なるヘツセザルコウスキー氏反應を呈し一四五度にて融解せり(鈴木植物生理化學二六九頁參照(Ph)の分析結果左の如し。

供試品(瓦)	$Mg_2P_2O_7$ (瓦)	P(%)
〇・〇七七	〇・〇〇九〇	
〇・〇七七	〇・〇〇八二	三・三二二
供試品(瓦)	曹達液(蚝)	N(%)
〇・五〇	二四・七	
〇・五〇	二四・三	四・二八

該物質はエーテルに溶かして濾過する時は極めて微量の不溶物を残すも之れ夾雜物によるものなり又エーテル溶液に三倍量の無水酒精を加へて攪拌する時は沈澱を生じ之を二・五%の硫酸と共に三時間湯煎上に煮沸し中和して還元糖を検したるも消極の結果を呈したり。以上は新鮮なる鳥賊肉より粗製フオスファチドを得たる方法の概略にして第一回の實驗結果を記せるものなり、尋で數回數種の鳥賊肉につき反覆して殆ど同様の結果を確め得たり今其分析結果及收量關係を簡單に表示せん。

(Ph)				(F)		(R)		供試品(死)	(Ph)				(F)		(R)		供試品(死)	$Mg_3P_2O_7$ (死)	P(%)
IV	III	II	I	II	I	II	I		IV	III	II	I	II	I	II	I			
○.五 ○	○.四 四 五	○.五 ○	○.五 ○	○.五 ○	○.五 ○	○.三 ○	○.五 ○		○.五 ○	○.四 四 五	○.五 ○	○.○ 七 七	○.五 ○	○.五 ○	○.三 ○	○.四 四 五			
二.四.一	二.五.一	二.三.八	二.四.五	二.○.九	一.九.六	二.八.一	二.三.六	曹達液(蚝)	○.○.五 三.九	○.○.五 二.三	○.○.六 一.八	○.○.○ 八.六	○.○.○ 四.三	○.○.○ 四.二.七	○.○.○ 三.○.八	○.○.○ 三.○.一			
四.四.四	四.五.五	四.五.六	四.二.八	五.七.二	六.二.四	四.七.三	四.六.四	N(%)	三.○.○	三.二.七	三.四.四	三.一.二	二.二.四	二.三.八	二.八.六	三.一.三			

	新鮮肉(瓦)	乾物(瓦)	(Ph)收量(瓦)	乾物量より收量(%)	レシチンとして計算量(%)
I	一〇〇〇	三二五	一七二(+)	五二九(+)	五九八
II	一〇〇〇	二八五	一五一(+)	五四九(+)	六一〇
III	四五〇	一六四	七七	四七〇	五八一
IV	一〇〇〇	二九九	一五三	五二五	五七〇

表中(Ph)I及びIIはマイカに就きIIIはスルマイカ (Omnastephes japonica) に就きIVはヤリイカ (Loligo Bleekeri, Kofenstein) に就きて實驗せり。

又レシチンとして計算量はシュルツエ氏法によりて酒精及びエーテルに可溶性燐を焦性燐酸苦土として定量し之に因数七二七〇三を乗じたる數字より乾物の百分率として算出せるものなり。

精製 (Ph)の乾物一五瓦を採り再びエーテルに溶かし微量の不溶物と分ちエーテルの大部分を蒸發し去りアセトンを加へて沈澱を生ぜしめ濾過吸引し附着せるアセトンを揮散せしめエーテルに溶かし次で三倍量の無水酒精を加へ茲に生じたる沈澱(上)を濾別し濾液をアセトンにて處理して乾物一〇・二六瓦を得たり是れ殆純品にして分析の結果次の數字を得たり。

供試品(瓦)	$Mg_2P_2O_7$ (瓦)	P(%)
〇・五〇	〇・〇七三二	四〇三
〇・五〇	〇・〇七二五	
供試品(瓦)	曹達液(瓦)	N(%)
〇・五〇	〇・〇七一七	

〇・五〇	三〇・二		
〇・五〇	二九・七	二九・九	二・二二

次に新に(Ph)_{II}五・五瓦より同様に操作して精製品三・七四瓦を得乾燥の後之を分析して次の結果を得たり。

供試品(瓦)

M_{st}PO_x(瓦)

P (%)

〇・五〇	〇・〇七三二	〇・〇七三〇五	四・〇六
〇・五〇	〇・〇七二九		

供試品(瓦)

曹達液(蚝)

N (%)

〇・五一二	二九・三	二九・七五	二・二三
〇・五一二	三〇・二		

即ち純品は平均 P 四・〇四 % N 二・二二 % を有し其收量マイカに就きては肉乾物量の約 3 % を占むるを見たり而して該品がフォスファチード數種中の孰れに相當するかに就き精査せし結果所謂レンシチンに當れる事を知れり。

今諸種レンシチンの分析結果を掲載せん(j. Norking. Hygien. Rdsch. Bd. 20. S. 116.)

Leцитol(Riedel)	Ova-lecithin(Marek)	Agfa	Lecithin(Kahlbaum)	Ovo-lecithin(Billon)
P (%) 三・五一	三・五四	三・五五	二・九七	三・九四
N (%) 二・二三	二・一〇	一・九八	一・七五	一・八八

予は尙精製の目的に向てベルゲル氏の鹽化カドミウム法(Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. Bd. 23, S. 2584)を試みしも(Ph)^{III}三瓦より一〇三瓦の精製品を得たるに過ぎざりき而して該精製品の分析結果は極めて克くステアラルレシチンの計算量に適合せるを見たり即ち左の如し。

供試品(瓦)	Me ₂ P ₂ O ₇ (瓦)	P(%)
〇・三八	〇・〇五三九	
〇・三八	〇・〇五四七	
供試品(瓦)	曹達液(瓦)	N(%)
〇・三八	三・一三三	
〇・三八	三・一四四	
	三・一三五	二・〇三

沈澱(I)は更に之をエーテルに溶かし復無水酒精にて沈澱せしめて乾物二・八二瓦を得たり此品は水に溶け易く永く真空乾燥器内に放置して始めて粉碎する事を得。該物質はエコリン(jekolin)クオリン(juolin)或はヘバルフオスファチド(Heparphosphatid)等に類似せるも夫々少しく反應の異なる點あり、即ち左の如し。水及び稀薄なる酒精に容易く溶解す。水溶液は微酸性を呈す。燐フォルフラム酸によりて沈澱す。ビユレット反應を呈せず。曹達石灰と共に熱すればアンモニアを發生す。チアゾ反應を呈し十分間の後其著色最顯著なり。三%硫酸と共に二時間煮沸し中和の後フェーリング氏液に加へて煮沸するも還元力なし。

性質 黄褐色の吸濕性强き軟塊にして一種の特臭を有し空中にては漸次褐變し真空内に永く放置する時は硬化す、エーテル、酒精、ベンゾール、クロ、ホルムに溶けアセトンには不溶、醋酸

メチルにも不溶性なるも煮沸せば溶解し冷却せば混濁を生ず。水を加ふれば混濁せる膠狀液となり酒精溶液に鹽化カドミウム或は鹽化白金の酒精溶液を加ふれば無色の沈澱を生ずるも醋酸鉛の酒精溶液は著しき沈澱を生ぜず、アルカリ或は酸と共に熱すれば脂肪酸、コリン及びグリセリン燐酸等に分解し酒精エーテル溶液は右旋性なり、今左に分解生成物に關し少しく記載すべし。

(1) バリタ飽和酒精溶液と共に二〇〇珎中供試品六瓦四時間還流冷却器を附して湯煎上に煮沸したる液を濾過し濾液より金鹽竝にビクリン酸鹽としてコリンを検出し其殘渣よりバリウム鹽として脂肪酸及びグリセリン燐酸を得たり。

(2) 純品四、〇八六瓦を採り鹽酸(五%)を含める約八〇%の酒精一〇〇珎と共に最初二時間湯浴上に後八時間バボ氏漏斗上に煮沸したる後冷却し石油エーテル(〇、六四—〇、六六)にて振盪しエーテル層は之を二〇—三〇度にて低壓の下に處理してエーテルを去りフアルンスタイネル氏法に従ひ鉛鹽を作らしめベンゾールを加へ煮沸して飽和酸と不飽和酸とを分離せしめたりしも收量固より少くして進で是等脂肪酸を分離定量すること能はざりき。

次にエーテル層より分離し來りし部分は三〇—四〇度にて低壓の下に濃縮せしめ鹽酸を驅逐せしめんが爲水を加へて蒸發し濾過し濾液に醋酸鉛液を加へて得たる沈澱を硫化水素にて分解しバリタを加へてアルカリ性となし蒸發し最初生ぜし夾雜物より成れる少量の析出物を濾過し去り再び蒸發してグリセリン燐酸を析出せしめ無水酒精を以て五回反覆精製し純品〇、七三瓦を得たり此ものは無色の粉末にして酒精にて多容の沈澱を生じ水に溶け易く

融劑と共に熱灼する時初めてモリブヂック液により磷酸の反應を呈す該品分析の結果左の如し。

供試品(瓦)

硫酸バリウム(瓦)

Ba(%)

○二七六

○一九三〇

四一・一六

供試品(瓦)

$Mg_3P_2O_8$ (瓦)

P(%)

○二七六

○九三一

九・三九

醋酸鉛にて沈下せざりし濾液は硫酸にて脱鉛し硫酸(五%)液となし之に燐タンクスチン酸を加へ法の如くバリタにて分解しバリタを去りたる後鹽酸鹽となし蒸發乾涸し無水酒精を加へしに盡く溶解せり茲に於て是に昇汞飽和酒精溶液を加へて沈澱を生ぜしめ二日間放置したる後沈澱を集め無水酒精にて洗ひ水に懸吊せしめ硫化水素を通じて分解し徐々に蒸發したる上之を二等分し其一部に鹽化金液を加へ復鹽を作らしめ再結して乾物○二七五瓦を得其融點を測定せしに二六〇—二六二度(訂正せず)にして金の含量左の如し。

供試品(瓦)

金(瓦)

金(%)

金計算數

○一三四

○五九四二

四四・三五

四四・四九

○一〇二

○四五二七

四四・三八

四四・四九

又他の一部にはピクリン酸曹達の濃液を加へ光輝ある水に溶解し易き板狀の結晶を得たり此者は毛細管内に在りて一三二度にて熔融し二四二度にて分解す斯の如くして該分解生成物のコリンに相違なきことを確め得たり。

生肉と鰯との比較 鰯製品と生肉とにつき予はレシチン含量の比較をなせしに著しき相異なることを見出せり。

ヤリイカ(方言トンキユ)より製したる鰯を採り風乾粉末二五〇瓦(水分七・一%)を調製し前陳生肉に就きて施したると同法により操作して(Ph)〇・九八瓦を得たるも精製の結果は只〇・三三瓦を得たるに過ぎざりき尋で三回他の鰯に就きて同様の試験を行ひ常に精製品の收量生肉よりのそれに比し著しく小なることを知れり今簡單の爲に左に之を表示せん。

	供試品(瓦)	(Ph)(瓦)	精製品(瓦)	精製品(%)	レシチン(計算量%)
ヤリイカ鰯	二三二・二五	〇・九八	〇・三三	〇・一四四	〇・七八
ヤリイカ鰯	一六七・五	〇・七一	〇・二六	〇・一五五	〇・八二
スルメイカ鰯	一〇七・二	〇・四五	〇・七五	〇・七〇	一・二三
ヤリイカ生肉	二九九・〇	一・五三五	九七・五	三・二六	五・七〇
スルメイカ生肉	一六四・〇	七・七	五〇・二	三・〇六	五・八一

然らば何故に鰯製品中レシチン量の減少を生ずるか是れ頗る興味ある問題なり或はソツクスレット氏の説くが如く乾燥の際熱の爲にレシチンの分解するによるか或は貯藏中の變化と見るべきか或は生肉中酵素の作用に歸すべきか。

予は是を解決すべく新鮮鳥賊肉の防腐的貯藏試験を企て次の如くして其酵素の作用に非る事を證せり。

頗る新鮮なるヤリイカより出來得る限り迅速に肉部を採り細挫し一〇〇瓦づゝに分ち甲は

直に四五〇(蚝常温にて)の温水と共に一時間よく煮沸し少しく冷却したる後トルオール五〇
蚝を加へ乙は煮沸することなくして四五〇(蚝の水とトルオール五〇)蚝とを加へて三二―三
五度の定温器内に入れ甲は日々更に約三〇分宛煮沸して五日間放置したる後兩者より濾液
一〇(蚝宛を取り無機質オルソ磷酸鹽を検せしに孰れも大差なく又其量多からざるを見たり
次に兩者より又夫々濾液三〇〇(蚝宛を取りコリン量を比較せんが爲に鉛醋の濾液より燐タ
ングスチン酸沈澱を生ぜしめ分解の後鹽酸鹽となし昇汞法により注意して兩者を操作せし
も殆どコリンの痕跡だも検出し得ざりき次に濾液と分ちたる殘渣に就き直接レシチン量を
比較したりしに是亦兩者共に大差なかりき即ち左の如し。

甲 煮沸せしもの 一、四五瓦(Ph) (原物一〇〇瓦より)

乙 煮沸せざるもの 一、二八瓦(Ph) (同上)

茲に於て錫製品につき無機質磷酸量を定量せしに風乾物の一、五六%に相當し生肉中の量に
比し頗る多き事を知れり。

次に又錫につき精査したる結果風乾物二〇〇瓦より鹽酸鹽としてベタイン四、八六瓦と共に
鹽化金複鹽として〇、九八瓦のコリンを得たり。

右の試験は錫中レシチン量の減ぜるは酵素の作用によるものに非ずして製造に際し微生物
の腐敗的作用により起るものなるを證す又錫製品中アンモニア、トリメチラミン等の存在せ
る事(東京化學會誌第三十帙第九冊九五―一頁参照はよく此事實を證せるものと云ふべし。

結 論

- (I) 烏賊肉中にはフオスファチード多く含まれ乾物量の五%に及び就中三%はレシチンより成る。
 - (II) 烏賊肉は新鮮なる状態に在りては多量のベタインを含有するもコリンの存在を認むる事能はず。
 - (III) 鰯製品はレシチン含量生肉に比し著しく減少し一%に及ぶものなし之に反しコリン含量は頗る増加す。
 - (IV) 鰯中のコリンはレシチンの分解によりて生ず。
 - (V) 此レシチンの分解は肉中酵素の自家分解作用により起さるゝに非ずして鰯調製中外界の影響の爲に起るものなり。
- 終りに本研究に關する吉村教授の忠言と村上得業士の助力とを謹謝す。