

水産動物の肝臓成分に関する研究（第一報）

鱧肝臓の含窒素化合物に就て

教授 農學博士 吉 村 清 尙

講師 農學士 西 田 孝 太 郎

第一章 緒 言

動物肝臓成分の研究は常に肝臓の機能に関する研究上必要なるのみならず最近盛に唱道せらるる肝臓食療法の如き應用的問題の解決上其基礎をなすものなり

従來肝臓成分の分離を行ひたる學者頗る多し、雖未だ其系統的研究を遂げたる者なきが如く僅かに最近醫學博士樋渡吉治氏（大阪醫學會雜誌，第27卷，第8號）が予等の實驗室に於て二三哺乳動物並に鶏の肝臓に就て有機鹽基の分離を試み尿酸，グアニン，アデニン，キサントシン，ヒポキサントシン，クレアチニン，コリン，カルノシン及びスペルシン等の存在を證明し得たる成績あるを知るのみ而して水産動物の肝臓成分に関する研究に至りては未だ之を企圖したる者あるを聞かずこれ予等が此種の研究に着手したる所以なり

著者は先づ鱧肝臓につき含窒素化合物特に有機鹽基の分離を試みたるに前記樋渡氏が陸棲動物の肝臓に就て行ひたる成績は頗る其趣を異にせる興味ある成績を得たり仍て茲に成績の概要を報告せん

第二章 鱧肝臓の一般定量分析

供試品は鹿児島附近に於て漁獲せられたる新鮮なる鱧の肝臓にして其一般分析成績及び各種形態の窒素を定量せし結果次表の如し

鱧 肝 臓 の 一 般 成 分

	生肝臓百分中	乾物百分中
水	44.62	—
乾 物	55.38	100.00
粗 蛋 白 質	8.44	15.24
蛋 白 質	6.13	11.07
粗 脂 油	45.69	82.50
粗 灰 分	0.49	0.88

鱈肝臓各種形態の窒素

	生肝臓百分中	乾物百分中	全窒素を百として	
全 窒 素	1.35	2.44	100.0	
蛋 白 質 窒 素	0.98	1.77	72.5	
非 蛋 白 質 窒 素	0.37	0.67	27.5	
水 溶 性 全 窒 素	0.46	0.83	34.0	
水 溶 性 蛋 白 質 窒 素	0.07	0.13	5.3	
水 溶 性 非 蛋 白 質 窒 素	0.39	0.70	28.7	
内 {	ア△モノアミン窒素	0.04	0.07	2.9
	磷ウオルフラム酸に沈澱さる窒素 (ア△モノアミンを除く)	0.09	0.16	6.6
	其 他 の 窒 素	0.26	0.47	19.2

第三章 含窒素化合物特に有機鹽基の分離

新鮮なる鱈肝臓 30.5 kg. を採り細割したる後瀬戸引鍋に入れ文火を以て加熱し分離する著量の肝油を細目の金網を用ひて濾別し尙残渣を前同様に處理したる後更に残渣に多量の蒸溜水を加へて煮沸浸出濾過等前後兩三回反覆操作したりかくして得たる浸出液中には尙多量の油脂分を混入するを以て之れに蒸溜水を加へ別漏斗を用ひて油脂分を除去したり

以上の操作によつて得たる浸出液に中性及び鹽基性醋酸鉛液を加へて水溶性蛋白質其他の不純物を去り母液に硫化水素を通じて過剰の鉛を除去し濾液を蒸發濃厚ならしめ硫酸を加へて全容積の 5% に達せしめたる後 磷ウオルフラム酸を加へしに極めて多量の白色絮狀の沈澱を生成したり

第一 揮 發 性 鹽 基

上記 磷ウオルフラム酸 の沈澱は常法の如く處理して遊離鹽基の稀薄溶液をなしたる後低壓下に蒸溜し溜出する揮發性物質を稀鹽酸中に捕獲したり該鹽酸溶液を蒸發乾涸したるに多量の結晶を生ぜしを以て真空エキシカートル内にて全く水分を去りたる後 冷無水アルコールにて處理して不溶解性の無機鹽（鹽化アムモニウム）を除去し 冷無水アルコール に可溶解の部分は アルコール を蒸發し去り骨炭を以て脱色精製し蒸發濃厚ならしめ真空エキシカートル内に放置せしに大なる無色柱狀の結晶を生成せり

該結晶は吸濕性なりしを以て之を金鹽に轉化せしに其收量 12.72 g. に達したり而して金鹽の一部は硫化水素を以て分解したる後更に白金鹽及び ピクリン酸鹽 をなしたるに此等は何れもトリメチルアミン の誘導體に一致するを知り得たり

鹽化金複鹽 黄色薄板狀乃至葉片狀の結晶にして冷水に溶解し難く 232-233°C にて熔融す

物質 0.2912 g.	金 0.1432 g.	金 49.18%
物質 0.2246 g.	金 0.1108 g.	金 49.33%
計算數 (Trimethylaminchloraurat: $C_3H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 49.42%		

塩化白金複塩 橙黄色多角形粒状の結晶にして 241° にて黒變分解す

物質 0.2400 g.	白金 0.0901 g.	白金 37.54%
計算數 [Trimethylaminchlorplatinat: $(C_3H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$] 36.90% 白金		

ピクリン酸塩 帯緑黄色針状の結晶にして 213°C にて熔融す

第二 不揮發性鹽基

I. 硝酸銀の沈澱 (プリン鹽基 = フラクシオン)

前記 トリメチルアミン を蒸溜し去りたる残りの遊離鹽基の濃厚溶液は硝酸を以て中和し炭酸瓦斯を驅逐したる後硝酸銀の濃厚溶液を加へたるに少量の黄白色の沈澱を生じたり該沈澱は鹽酸を以て分解し更に 燐ウオルフラム酸 を以て沈澱をなしたる後法の如く處理し プリン鹽基の鹽酸鹽をなしたるに其量 0.6 g. ありたり本品は一度骨炭を以て脱色精製したる後比較的多量の水 (約 30 c.c.) に溶かし之に ピクリン酸ナトリウム の濃厚溶液を加へしに水に溶解難き黄色絹絲状の結晶を生成したり茲に於て該 ピクリン酸鹽 を温きに乗じて濾過し母液は更に蒸發濃厚ならしめしに再び ピクリン酸鹽 の結晶を得たり

A. 温湯に難溶性のピクリン酸鹽を作る部分

此部分のピクリン酸鹽 0.22 g. を多量の温湯に溶解し再結精製し尙該ピクリン酸鹽を鹽酸を以て分解したる後鹽化金複鹽を作りしに何れも アデニン のそれに一致するここを確かめ得たり

ピクリン酸塩 黄色絹絲状の結晶にして 280 ~ 281°C にて黒變分解す

塩化金複塩 黄色柱状の結晶にして 265°C にて黒變分解す

物質 0.0999 g.	金 0.0474 g.	金 47.45%
物質 0.1170 g.	金 0.0556 g.	金 47.52%
計算數 (Adeninchloraurat: $C_5H_5N_5 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot H_2O$) 47.35% 金		

B. 温湯に易溶性のピクリン酸鹽を作る部分

前項アデニンピクラートの母液を蒸發濃厚ならしめしに更に 0.26 g. の黄色柱状のピクリン酸鹽を得たり該結晶は水溶液より再結晶を行ひ更にかくして得たる ピクリン酸鹽 を鹽酸を以て分解したる後鹽化金複鹽をなせしに ヒポキサンチン の誘導體に合致するここを知れり

ピクリン酸塩 黄色柱状の結晶にして 200 ~ 202°C 位にて黒變す

鹽化金複鹽 黄色不規則柱狀の結晶にして 245°C 前後にて黒變分解す

物質	0.0892 g.	金	0.0370 g.	金	41.48%
物質	0.0927 g.	金	0.0388 g.	金	41.86%
計算數	(Hypoxanthinchloraurat: $C_5H_4N_4O \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 41.42% 金				

II. 硝酸銀及びバリタ沈澱（アルギニン＝フラクション）

硝酸銀沈澱の濾液に更に過剰の硝酸銀を濃厚バリタ液を加へて生成せし多量の帶褐色沈澱を鹽酸を硫酸を以て分解し更に 燐ウオルフラム酸 を加へて沈澱を作り該沈澱は常法に従ひ遊離鹽基の濃厚液をなし鹽酸を加へて蒸發濃縮したる後真空エキシカートル内に放置せしに結晶を析出したりしを以て 冷無水アルコール を以て處理し不溶物 0.31 g. を得たり本品は之を骨炭を以て脱色精製したりしに無色柱狀の結晶をなし 246~248°C にて黒變分解す尙本品の誘導體を作り精査せし結果全く クレアチニン の鹽酸鹽に一致するを知り得たり

ピクリン酸鹽 淡黄色針狀の結晶にして 208~209°C にて黒變分解す

鹽化金複鹽 黄色板狀の結晶にして 173~174°C にて熔融す

物質	0.0749 g.	金	0.0327 g.	金	43.66%
計算數	(Kreatininchloraurat: $C_4H_7N_3HCl \cdot AuCl_3$) 43.51% 金				

III. 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液（リジン＝フラクション）

硝酸銀及びバリタ沈澱を濾別せる母液を常法の如く處理し 燐ウオルフラム酸 を加へて生じたる多量の白色沈澱を常法に倣ひ處理し遊離鹽基の濃厚液をなし過剰の鹽酸を加へて酸性をなしたる後蒸發乾涸せしめしに著量の結晶を析出したり該結晶は真空エキシカートル内にて全く水分を除去したる後 冷無水アルコール を以て處理し下記の二部に分ちたり

A, 冷無水アルコールに不溶解の部

此部分の結晶 22.29 g. に達したり該結晶は骨炭を以て 脱色精製したる後精査せし結果 ベタイン鹽酸鹽なることを確認し得たり

鹽酸鹽 無色短柱狀の結晶にして 227~228°C にて熔融す

物質	0.1218 g.	窒素	0.0117 g.	窒素	9.61%
計算數	(Betainchlorhydrat: $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$) 窒素 9.18%				

遊離鹽基 吸濕性强き無色柱狀の結晶にして甘味を有し ラクムス試験紙に對して中性なり

ピクリン酸鹽 冷水に溶解し難き帶綠黄色長柱狀の結晶にして 177°C にて熔融す

鹽化金複鹽 絹絲光澤を有する黄色葉片狀の結晶にして 228~229°C にて黒變分解す

物質 0.3070 g.	金 0.1312 g.	金 42.74%
物質 0.1514 g.	金 0.0650 g.	金 42.93%
物質 0.2186 g.	金 0.0944 g.	金 43.18%
計算數 (Betainchloraurat: $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 金 43.14%		

鹽化白金複鹽 橙黄色菱板狀の結晶連鎖狀をなし 245°C に融解す

物質 0.1770 g.	白金 0.0538 g.	白金 30.40%
物質 0.2232 g.	白金 0.0678 g.	白金 30.38%
計算數 [Betainchlorplatinat. ($C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$) ₂ PtCl ₄] 白金 30.25%		

B. 冷無水アルコールに溶解したる部

冷無水アルコールに溶解したる部分に昇汞の酒精飽和溶液を加へて生じたる沈澱を硫化水素にて分解し濾液を蒸發乾涸せしめ尙 眞空エキシカートル内にて全く水分を去りたる後再び 冷無水アルコールにて處理し溶解度の差異により更に次の三部に分別せり

(a) 冷無水アルコールに溶解し難き部分

此部分の結晶 9.01 g. あり本品は骨炭を以て脱色精製せしに光輝ある 無色柱狀の結晶にして 226~227°C にて融解す尙其誘導體を作りし結果 ベタイン鹽酸鹽 に一致したり

ピクリン酸鹽 帶綠黄色柱狀の結晶にして冷水に溶け難く 177~178°C にて熔融す

鹽化金複鹽 絹絲光澤を有する黄色板狀の結晶にして冷水に溶解し難く 248°C にて黑色分解す

物質 0.1822 g.	金 0.0782 g.	金 42.92%
物質 0.1912 g.	金 0.0828 g.	金 43.31%
物質 0.0876 g.	金 0.0380 g.	金 43.38%
計算數 (Betainchloraurat: $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 金 43.14%		

鹽化白金複鹽 橙黄色菱板狀の結晶より成り 245~246°C にて黒變分解す

物質 0.1790 g.	白金 0.0534 g.	白金 29.83%
物質 0.2710 g.	白金 0.0822 g.	白金 30.33%
計算數 [Betainchlorplatinat: ($C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$) ₂ PtCl ₄] 白金 30.25%		

(b) 冷無水アルコールに稍々溶け難き部分

前項 ベタイン鹽酸鹽を濾別せる母液を蒸發濃縮し シラツプ狀をなせしも容易に結晶を生ぜざりしを以て之に少量の アルコール を加へて攪拌し眞空エキシカートル内に放置せしに次第に結晶を析出したり 該結晶は 冷無水アルコール の少量を以て速かに處理分別せしに 其收量 0.2g. ありたり 本品は骨炭を以て脱色精製したる後精査の結果 トリメチルアミノオキシードの鹽酸鹽なることを知れり

鹽酸鹽 無色短柱狀の結晶にして冷水に極めて溶け易く 203~204°C にて融解す

ピクリン酸鹽 帶綠黄色柱狀の結晶にして 189~190°C にて熔融す

鹽化金複鹽 黄色柱狀乃至楔狀の結晶櫛齒狀に集合し冷水に溶解し難く 255~256°C にて黒變分解す

物質 0.1148 g.	金 0.0544 g.	金 47.39%
計算數 (Trimethylaminoxidechloraurat: $C_3H_9NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$)		47.51% 金

鹽化白金複鹽 橙黄色菱板狀の結晶にして 225~226°C にて黒變分解す

(c) 冷無水アルコールに溶解し易き部分 (未知鹽基)

此部分は アルコホル を蒸發し去りたる後一度骨炭を以て脱色精製し真空エキシカートル内に放置せしも容易に結晶を生ぜざりしを以て全部を金鹽に轉化せしに 其收量 3.17 g. ありたり

該金鹽は硫化水素を以て分解し硫化金の母液を蒸發濃縮したる後骨炭を以て處理精製し鹽酸鹽を回収したりかくして得たる鹽酸鹽は次の如き性質を有す

- (1) 鹽酸鹽は容易に結晶せず
- (2) 鹽酸鹽をアルコールに溶かし之れに鹽化水銀の酒精飽和溶液を加ふれば白色膨軟なる沈澱を生ず
- (3) 三沃化カリウムにより沈澱す即ち鹽酸鹽をスタネック氏法により三沃化カリウム液を以て沈澱せしめ該沈澱を法の如く還元銅並に鹽化銅を以て處理せしに再び鹽酸鹽を回収し得たり
- (4) アロキサン反應は陰性なり即ちアロキサンの飽和溶液に鹽酸鹽の略 1% 溶液 1 滴を加へ湯浴上にて蒸發するもコリンに於て見るが如く赤紫色を呈せず又該蒸發残渣に苛性曹達を加ふるも青紫色を呈するこみなし

精製鹽酸鹽より作りたる鹽化金複鹽の性質は次の如し

鹽化金複鹽 冷水に極めて溶け難き黄色柱狀の結晶樹枝狀乃至羊齒狀集合をなし 237~239°C にて熔解す今金を定量せし結果を擧ぐれば次の如し

物質 0.1726 g.	金 0.0758 g.	金 43.92%
物質 0.2280 g.	金 0.1004 g.	金 44.04%
物質 0.2674 g.	金 0.1178 g.	金 44.05%
物質 0.2726 g.	金 0.1202 g.	金 44.09%
物質 0.1776 g.	金 0.0780 g.	金 43.92%
物質 0.2168 g.	金 0.0956 g.	金 44.10%
物質 0.1818 g.	金 0.0798 g.	金 43.89%
		平均 金 44.00%

尙該鹽化金複鹽に就て窒素及び鹽素を定量せし結果次の如き結果を得たり

物質 0.1436 g.	窒素 0.00521 g.	窒素 3.63%
物質 0.2410 g.	鹽素 0.0755 g.	鹽素 31.34%
物質 0.2134 g.	鹽素 0.0664 g.	鹽素 31.12%

以上の成績によつてこれを觀るに本品は從來未知の一新有機鹽基に屬するが如きも材料不足し更に精査し能はざりしを以て後日の研究に譲れり

第三 スペルミンの檢索

哺乳動物及び鳥類の肝臓には スペルミン存在〔Dudley Rosenheim and Rosenheim:— Biochem. J. 18, 1263, (1924) Wrede:— Z. physiol. Chem., 153, 291, (1926) 樋渡吉治 (前出及び未發表)〕するを以て鱈肝臓に其存否を確かめんが爲めに次の實驗を行ひたり

新鮮なる鱈肝臓 7.5 kg. を採り前記一般有機鹽基類の分離に採用したる方法と同様に操作して得たる浸出液について 燐ウオルフラム酸の沈澱を作り該沈澱をバリタを以て分解し遊離鹽基の濃厚溶液をなしたりかくして得たる遊離鹽基液は燐酸を以て中和調節して略 pH=7 たりしめたる後全容の約三分の一容の 96% アルコホルを加へて放置せしも毫も スペルミンに特有なる燐酸鹽の結晶を生ぜざりき

以上の實驗により鱈肝臓 30.5k g. より實際分離し得たる有機鹽基量次の如し

トリメチルアミン (鹽化金複鹽)	12.72 g.
アデニン (ピクリン酸鹽)	0.22
ヒポキサンチン (ピクリン酸鹽)	0.26
クレアチニン (鹽酸鹽)	0.31
ベタイン (鹽酸鹽)	31.30
トリメチルアミノオキシド (鹽酸鹽)	0.20
未知鹽基 (鹽化金複鹽)	3.17
スペルミン	存在せず
尿酸	發見せず

第四章 鱈肝油のビタミン

水産動物の肝油特に鱈以外の肝油についても諸氏の研究成績あり、例へば關根博士 (水産講習所試験報告, 第17卷, 第2冊) はウバザメ肝油, マグロ肝油及びシヤチウヲ肝油等が何れもビタミンAを含めることを證明し、就中ウバザメ肝油はバターと同様な効力ありと云へり

著者も鱈肝油に就て動物試験の豫備實驗を行つた結果、鱈肝油は鱈肝油と殆んど同程度のヴ

イタミンA を含めることを知り得たりしが更に詳細に亘り 目下試験中なるを以て 後日報告するの機あるべし

第五章 成績摘要

以上実験の結果に基き供試量 1 kg. に對し實際分離し得たる 含窒素化合物の量に槇博士（前出）が陸棲動物の肝臓より分離したる成績を比較對照すれば次の如し

	新鮮物 1kg. に對する收量	
	鶏肝臓(槇博士)	鰻肝臓(吉村・西田)
尿酸	0.303 g.	— g.
グアニン	0.010	—
アデニン (ピクリン酸器)	0.030	0.007
キサンチン	+	—
ヒポキサンチン (ピクリン酸鹽)	0.020	0.009
クレアチニン (塩酸鹽)	0.012	0.010
コリン (鹽酸鹽)	0.050	—
カルノシン	0.012	—
スベルミン (鹽酸鹽)	0.020	—
ベタイン (鹽酸鹽)	—	1.026
トリメチルアミン (鹽化金複鹽)	—	0.417
トリメチルアミノオキシード (鹽酸鹽)	—	0.007
未知鹽基 (鹽化金複鹽)	—	0.104

(備考 牛豚の如き哺乳動物の肝臓に就ての実験成績も鶏の場合と大同小異なり)

即ち (1) 陸棲動物の肝臓中には尿酸、グアニン、キサンチン、コリン、カルノシン 及びスベルミンを含有すれども鰻の肝臓中には此等の存在を認め得ず

(2) 鰻肝臓中には少量の トリメチルアミノオキシード、稍々多量の トリメチルアミン、極めて多量の ベタイン 及び未知の一新有機鹽基の存在を證明し得たりしが陸棲動物の肝臓中には此等の存在を認めず因に鰻肝臓の未知鹽基は リジン=フラクシオン より分離したるものなり

(3) 鰻肝臓は多量の脂油を含み其量乾物の 82.50% に達すれども陸棲動物の肝臓は比較的少量 (鶏の場合は乾物の 14.64%) の脂肪を含むに過ぎず

(4) 鰻肝油は ヴイタミンA の含量頗る豊富なり

終りに本研究の実験上山田有朝氏の助力に負ふところ少からず記して謝意を表す

(昭和四年八月記)