

## 水産動物の肝臓成分に関する研究（第二報）

### 鯉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 緒 言

予等は第一報（日本農藝化學會誌，第五卷，第十冊）に於て鯉肝臓の含窒素化合物特に有機鹽基の檢索分離を行ひ トリメチルアミン，アデニン，ヒポキサンチン，クレアチニン，ベタイン，トリメチルアミノオキシード及び未知の一新有機鹽基の存在を證明し得たりしが今回は鯉肝臓に就て研究せし結果 チロシン，ロイシン，セリン，トリメチルアミン，ヒポキサンチン，ヒスチジン，メチルグアニジン，リジン及びコリン等を分離確認し等しく魚類にありても種類により夫等の肝臓成分に著しき相違あることを確かめたり此點は哺乳動物及び鳥類等の如き陸棲動物の間には其肝臓成分に於て大差なき事實を大に趣を異にせるところなり

#### 第二 鯉肝臓の一般成分

供試品は鹿兒島近海に於て漁獲せられ縣下枕崎にて鯉節製造用に供せらるゝ鯉より得たる肝臓にして試料は一回にこれを集め採集後直ちにアルコールに浸漬して速かに運搬し實驗に供用したり今其一般成分及び各種形態の窒素を定量せし結果を示せば次表の如し

##### I. 鯉肝臓の一般成分

	生肝臓 100分中	乾物 100分中
水分	75.19	—
乾物	24.81	100.00
粗蛋白質	18.65	75.16
蛋白質	6.03	24.32
水溶性粗蛋白質	14.12	56.91
水溶性蛋白質	1.51	6.07
粗脂肪	3.28	13.22
粗灰分	1.29	5.58

## II. 鯉肝臓の各種形態の窒素

	生肝臓 100分中	乾物 100 分 中	全窒素を 100として
全 窒 素	2.984	12.026	100.0
蛋 白 質 窒 素	0.966	3.891	32.4
非蛋白質窒素	2.018	8.135	67.6
水溶性全窒素	2.259	9.106	75.7
水溶性蛋白窒素	0.241	0.971	8.1
水溶性非蛋白窒素	2.018	8.135	67.6
内 { アミノ酸態窒素 燐ウオルフラム酸に沈澱さるゝ 窒素 (アミノ酸を除く) 其 他 の 窒 素	0.087	0.351	2.9
	0.759	3.061	25.4
	1.172	4.723	39.3

## 第三 含窒素化合物の分離

前記供試鯉肝臓 8.0 kg. を二重鍋に採りこれに少量の蒸留水を加へて加熱せしに全部泥狀化せしを以てこれを多量の蒸留水にて稀釋し先づこれに タンニン液 を加へて沈澱する蛋白質類を除去したり次に中性及び鹽基性醋酸鉛を以て過剩の タンニン 及其他の不純物を去り濾液に硫化水素を通じて更に過剩の鉛を除去したり

## I. アミノ酸 (チロシン及びロイシン)

上記硫化鉛の濾液を初め常壓下に適宜濃縮し後低壓下に蒸發濃厚ならしめしに極めて著量の結晶を析出したりしを以てこれを冷蔵庫内に放置し數回分別結晶法を行ひたるに其總收量實に 224 g. に達したり該結晶は冷水に溶解し難く稍苦味を有し ミロン氏反應 並にピロール反應を呈し且つ銅鹽を作る等の性質により チロシン ミロイシンの混合物なることを想像し得たりしを以て氷醋酸を加へて加熱し次の二部に分別したり

## A. 氷醋酸に不溶解の部

此部分の收量は全結晶の 10.10% に相當したり該結晶を尙一回氷醋酸を以て處理したる後更に多量の温水より再結せしめ分析せし結果次の如し

0.1274 g. 物質	0.01022 g. 窒素	8.02% 窒素
計算數 (Tyrosin: $C_9H_{11}O_3N$ )		7.74% 窒素
0.2552 g. 物質	M/20 臭素酸加里 18.5c.c. (0.2516 g. チロシン相當)	

## B. 氷醋酸に可溶解の部

氷醋酸に溶解したる部分は骨炭を以て脱色精製せしに光輝ある鱗片狀の結晶をなし水を加ふるも容易に濕り難く弱き苦味を有し ピロール反應 を呈す尙本品につき窒素を定量し更に銅鹽

を作り分析せしに次の如く ロイシン に一致するの結果を得たり

0.2402 g. 物質	0.02569 g. 窒素	10.70% 窒素
計算數 (Leucin: $C_6H_{13}O_2N$ )		10.69% 窒素
0.0572 g. 銅鹽	0.0113 g. 銅	19.76% 銅
0.0778 〃 〃	0.0155 〃 〃	19.92% 〃
計算數 [Leucinkupfer: $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$ ]		19.64% 〃

## II. 揮發性鹽基 (トリメチルアミン)

前記 アミノ酸 を分離したる母液は 5% 硫酸を以て充分稀釋したる後 燐ウオルフラム酸を加へしに頗る多量の沈澱を生成したり該沈澱は常法の如く處理して遊離鹽基の稀薄溶液と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かくして得たる鹽酸溶液を蒸發乾涸し尙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しに吸濕性の結晶を生成したりしを以てこれを金鹽に轉化せしに其收量 1.53 g. ありたり 該金鹽は精査の結果 トリメチルアミンのそれに合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け難く 242°C にて融解す

0.3228 g. 物質	0.1598 g. 金	49.50% 金
0.3908 〃 〃	0.1930 〃 〃	49.39 〃 〃
0.2736 〃 〃	0.1356 〃 〃	49.56 〃 〃
計算數 (Trimethylaminchloraurat: $C_3H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )		49.42 〃 〃

**ピクリン酸鹽** 黄色柱狀の結晶にして 214~215° にて黒變分解す

## III. 不揮發性鹽基

### A. 硝酸銀の沈澱 (ヒポキサンチン)

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 を以し沈澱を作りたる後法の如く處理し プリン鹽基の鹽酸鹽となしたるに其收量 0.60 g. ありたり該結晶は骨炭を以て脱色精製し約 50 c.c. の水に溶かしこれに ピクリン酸ナトリウム の濃厚液を加へしも毫も アデニン に特有なる ピクリン酸鹽 を生ぜざりしを以て該溶液を適宜に濃縮放置せしに黄色柱狀の結晶を析出したり該 ピクリン酸鹽 の結晶を鹽酸を以て分解し更に鹽酸鹽となしたる後其誘導體を作り分析せしに ヒポキ

サンチン のそれに合致するを認めたり

**鹽化金複鹽** 黄色柱状の結晶にして 247~248° にて黒變分解す

0.3174 g. 物質	0.1314 g. 金	41.40% 金
0.3520 〃 〃	0.1460 〃 〃	41.48 〃 〃
0.2556 〃 〃	0.1064 〃 〃	41.63 〃 〃
0.2186 〃 〃	0.0908 〃 〃	41.54 〃 〃
計算數 (Hypoxanthinchloraurat: $C_5H_4N_4O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ ) 41.42 〃 〃		

**ピクリン酸鹽** 黄色柱状の結晶にして 200°C 前後にて黒變す

### B. 硝酸銀及びバリタ沈澱

前項硝酸銀沈澱の濾液に更に過剰の硝酸銀とバリタとを加へて生じたる沈澱を鹽酸と硫酸とを以て分解し 燐ウオルフラム酸を加へて沈澱せしめ該沈澱を常法に従ひ遊離鹽基の濃厚液となしこれに炭酸瓦斯を通じて飽和せしめたる後昇汞溶液を加へたるに白色沈澱を析出したり

#### (a) 昇汞沈澱 (ヒスチバン)

昇汞の沈澱はこれを硫化水素を以て分解しその濾液を蒸發濃厚ならしめしに結晶を析出したり該結晶は 冷無水アルコールを以て處理し可溶部を除きたる後骨炭を以て脱色精製せしに無色柱状の結晶 0.40 g. を得たり本品は ビウレット反應 及び デアゾ反應 顯著にしてこれを毛細管内に熱するに 235~236° にて熔融す尙 ピクリン酸鹽を作り分析せしに ヒスチバン のそれに一致したり

**ピクリン酸鹽** 黄色柱状の結晶にして 90° 内外にて熔融し 190° 前後にて黒變分解す

0.0960 g. 物質	0.0585 g. ピクリン酸	60.94% ピクリン酸
計算數 (Histidinpikrat: $C_8H_9N_3O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ )		59.64% ピクリン酸

#### (b) 昇汞沈澱の濾液 (メチルグアニデン)

昇汞沈澱の濾液は硫化水素を通じて水銀を除去したる後濾液を蒸發濃縮するも容易に結晶を析出せず仍てこれに ピクリン酸ナトリウム の濃厚溶液を加へしに 黄色柱状の結晶 0.40 g. を得たり該結晶を鹽酸鹽となしたる後更に誘導體を作りしに何れも メチルグアニデン のそれに一致するを認めたり

**ピクリン酸鹽** 黄色針状乃至柱状の結晶にして 197° にて熔融す

**鹽化金複鹽** 黄色柱状の結晶にして 204° にて熔融す

0.0588 g. 物質	0.0278 g. 金	47.28% 金
計算數 (Methyl guanidin chloraurat: $C_2H_7N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ ) 47.73 〃 〃		

## C. 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液

硝酸銀及びバリタ沈澱を濾別せる母液は常法の如く処理し、燐ウオルフラム酸を加へしに多量の白色沈澱を得たり。該沈澱は常法に依り遊離鹽基溶液をなし、過剰の鹽酸を加へて蒸發濃縮してシラップ状をなしたる後、真空エキシカートル内に放置せしに殆んど全部結晶塊をなれり。該結晶は充分水分を除きたる後、冷無水酒精を以て處理し、次の二部に分別せり。

## (a) 冷無水酒精に不溶解の部（リジン）

此部分の結晶 7.60 g. あり。本品は骨炭を以て脱色精製したる後、分析に附し、尙種々の誘導體を作り精査せし結果、全くリジン鹽酸鹽に一致するを確認し得たり。

**鹽酸鹽** 無色柱狀の結晶にして 199° にて熔融し、ピロール反應を呈す

0.2720 g. 物質	0.0872 g. 鹽素	32.06% 鹽素
0.3120 " "	0.1003 " "	32.15% "
0.0879 " "	0.01083 窒素	12.32% 窒素
計算數 (Lysindihydrochlorid: $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl$ )	32.37 鹽素	
	12.79% 窒素	

**鹽化白金複鹽** 冷水に溶解し易き橙黃色柱狀の結晶にして 220~222° にて黑變分解す

0.2582 g. 物質	0.0902 g. 白金	34.93% 白金
0.3384 " "	0.1182 " "	34.93% "
0.2592 " "	0.0910 " "	35.11% "
計算數 (Lysinchlorplatinat: $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ )	35.11% "	

**ピクリン酸鹽** 黃色柱狀の結晶束狀集合をなし 247~248° にて黑變分解す

0.0478 g. 物質	0.0296 g. ピクリン酸	61.92% ピクリン酸
計算數 (Lysinpikrat: $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot C_8H_8N_2O_7$ )	61.07% ピクリン酸	

前記鹽酸鹽の一部を以てメチルエステルを作りたり

**メチルエステル鹽酸鹽** 無色の結晶にして 210° にて融解す

0.1156 g. 物質	0.0146 g. 窒素	12.63% 窒素
0.1118 " "	0.0338 " 鹽素	30.23% 鹽素
計算數 (Lysinmethylesterdichlorhydrat: $C_7H_{16}O_2N_2 \cdot 2HCl$ )	12.02% 窒素	
	30.47% 鹽素	

## (b) 冷無水酒精に可溶解の部（コリン）

冷無水酒精に溶解したる部分に昇汞の飽和酒精溶液を加へしに、稍々多量の白色沈澱を生成せり。該沈澱は硫化水素を以て分解し、濾液を蒸發濃厚ならしめたる後、金鹽をなせしに其收量 5.70 g. あり。該金鹽を硫化水素にて分解し、濾液を蒸發濃縮し、真空エキシカートル内に放置せしに吸濕性

を有する無色柱状の結晶を析出したり本品は骨炭を以て脱色精製したる後アロキサン反応を行ひしに陽性の結果を得たり即ち アロキサンの飽和溶液に試料一滴を加へ湯浴上にて蒸發乾涸せしに帶赤紫色を呈しこれに苛性曹達を加へしに青紫色を呈す尙ピクリン酸鹽、鹽化金複鹽及鹽化白金複鹽等を作りしに何れも コリン のそれに一致するを知り得たり

**ピクリン酸鹽** 冷水に溶解易き黄色柱状の結晶にして 234° にて黒變分解す

**鹽化金複鹽** 冷水に溶解し難き黄色葉片状の結晶にして 252° にて融解す

0.3634 g. 物質	0.1614 g. 金	44.41% 金
0.4710 〃 〃	0.2093 〃 〃	44.44 〃 〃
計算數 (Cholinchloraurat: $C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$ )		44.49 〃 〃

**鹽化白金複鹽** 橙黄色柱状の結晶にして 240° にて黒變分解す

0.2082 g. 物質	0.0656 g. 白金	31.51% 白金
0.1794 〃 〃	0.0560 〃 〃	31.22 〃 〃
計算數 [Cholinchlorplatinat: $(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$ ]		31.64 〃 〃

#### IV. 磷ウオルフラム酸沈澱の濾液

磷ウオルフラム酸を加へて生じたる沈澱の濾別は バリタ を以て過剰の 磷ウオルフラム酸と 酸硫を定量的に除去したる後溶液を蒸發濃厚ならしめしに多量の結晶を析出したり該結晶は エスター法により處理せしに ロイシンフラクション より 5.10 g. の遊離アミノ酸を分離し得たり該アミノ酸は 280° にて融解し少しく苦味を有し水を加ふれば浮上して濕り難き性を有す又銅鹽を作りしを以て之を分析せしに次の如き結果を得たり

0.0686 g. 物質	0.0138 g. 銅	20.12% 銅
計算數 [Leucinkupfer: $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$ ]		19.64% 銅

尙他のフラクションより 0.45 g. の遊離アミノ酸を得たり本品は骨炭を以て脱色精製したる後窒素を定量し更に其銅鹽を分析せし結果次の如し

0.0624 g. 物質	0.00843 g. 窒素	13.51% 窒素
計算數 (Serin: $C_3H_7NO_3$ )		13.34 〃 〃
0.0458 〃 銅鹽	0.01071 〃 銅	23.38% 銅
計算數 [Serinkupfersalz: $(C_3H_6O_3N)_2Cu$ ]		23.40% 〃

以上の分析結果に依り本品は セリン に一致するを知れり

#### V. スペルミンの檢索

鯉肝臓 2.0 kg. を採り前記一般含窒素化合物の分離に採用したる方法と同様にして其浸出液を作り 磷ウオルフラム酸 の沈澱をなし該沈澱を 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磷酸を以て中和調節し略 PH=7 なら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 に特有なる磷酸鹽の結晶を生ぜざりき

## VI. 成績摘要

以上の實驗により鯉肝臓 8 kg. より實際分離し得たる窒素化合物の量次の如し

チロシン	22.62 g.
ロイシン	206.48
セリン	0.45
トリメチルアミン(鹽化金複鹽)	1.53
ヒポキサンチン(鹽酸鹽)	0.60
ヒスチジン	0.40
メチルグアニジン(ピクリン酸鹽)	0.40
リジン(鹽酸鹽)	7.60
コリン(鹽化金複鹽)	5.70
スペルミン	存在せず
尿酸	發見せず

## 第四 全成績の摘要

以上全實驗を曩に予等（日本農藝化學會誌前出）が鱈肝臓に就て行ひたる實驗結果を比較對照するに次の如し但し數字は各新鮮肝臓 1 kg. に對して分離し得たる含窒素化合物の g. 數をす

	鯉肝臓	鱈肝臓
トリメチルアミン(鹽化金複鹽)	0.417	0.191
アデニン(ピクリン酸鹽)	0.007	—
ヒポキサンチン(ピクリン酸鹽)	0.009	0.156
クレアチニン	0.008	—
ベタイン(鹽酸鹽)	1.026	—
未知鹽基(鹽化金複鹽)	0.104	—
トリメチルアミノオキシド(鹽酸鹽)	0.007	—
チロシン	—	2.828
ロイシン	—	25.810
セリン	—	0.056
ヒスチジン	—	0.050
メチルグアニジン(ピクリン酸鹽)	—	0.050
リジン(鹽酸鹽)	—	0.950
コリン(鹽化金複鹽)	—	0.713
スペルミン	存在せず	存在せず
尿酸	發見せず	發見せず

今以上記述せしところに基きこれを總括摘要すれば次の如く約言し得べし

(1) 鱈肝臓は多量の肝油を含有し其乾物の 82.5% に達するも鰹肝臓にありては脂油の含量乾物の 13.22% に過ぎず今此等魚類の筋肉の脂肪を比較するに肝臓は正反對に鰹肉に比し鱈肉は脂肪含量極めて少なしかくの如き關係は極めて興味ある事實を云ふべし

(2) 磷ウオルフラム酸に沈澱する窒素の量は全窒素に對し鱈肝臓は 6.6% に過ぎざれども鰹肝臓にありては 25.4% の多きに達す

(3) 鱈肝臓中には各々少量の トリメチルアミノオキシード、アデニン、クレアチニン極めて多量のベタイン及ビ未知鹽基の存在を確認したりしも鰹肝臓中には此等化合物の存在を證明するを得ざりき

(4) 鰹肝臓には少量のヒスチバン、メチルゲアニデン多量のリジン、コリン等の存在を證明し得たりしも鱈肝臓よりはこれ等の窒素化合物を分離し得ざりき

(5) 鰹肝臓中には著量の ロイシン 多量の チロシン 及び極少量の セリン を含有す

(6) 之を要するに等しく魚類の肝臓にても鱈と鰹の如く種類を異にすれば其間には成分上著しき相違あるを知れり此關係は陸棲動物の肝臓にありては其種類を異にするも成分に大差なき事實を頗る其趣を異にせる點を云ふべし

終りに本研究を行ふに當り試料の採集に多大の便宜を與へられたる鹿兒島縣水産試験場岡田技手に感謝し尙實驗上助力せられたる山田有朝氏に謝意を表す

(昭和四年十二月記)