

|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 鯨肝臓ビタミン油抽出残渣の成分研究(第1報) : L-ヒスチジン, L-アルギニン, L-リジン, ステアリン酸及びパルミチン酸の分離について   |
| Sub Title        | The study on the chemical constituents of whale liver meal left after the extraction of vitamin oil. part 1. about the separation of L-alginine, L-histidine, L-lysine, stearic and palmitic acids.   |
| Author           | 井原, 豊子(Ihara, Toyoko)<br>阿部, 芳郎(Abe, Yoshiro)   |
| Publisher        | 慶應義塾大学藤原記念工学部   |
| Publication year | 1949  |
| Jtitle           | 慶應義塾大学藤原記念工学部研究報告 (Proceedings of Faculty of Engineering, Keio Gijuku University). Vol.2, No.4 (1949. 4) ,p.40(40)- 44(44)  |
| JaLC DOI         |   |
| Abstract         | Whale liver meal after the vitamin oil was extracted by the pick-up oil method is very rich in nitrogen, but the protein seems to be relatively degraded. For example the nitrogen content of liver meal is about 64%, while the amide-nitrogen content of meal hydrolysate is 20.4%. At first the meal was extracted with boiling ethyl alcohol. After cool, the light brown precipitate was separated out from ethanol extract. Further the precipitate was divided into two parts, namely ether soluble and ether insoluble-parts. From the former stearic and palmitic acids were obtained and from the latter L-alginine, L-histidine, and L-lysine were isolated. |
| Notes            |   |
| Genre            | Departmental Bulletin Paper   |
| URL              | <a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00020004-0040">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00020004-0040</a>   |

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

り偏倚する。これはオルト効果に因るものと考えられる。

#### IV 総 括

*p*-オキシベンズアルコール、ベンズアルコールを酸化して夫々 *p*-オキシベンズアルデヒド、ベンズアルデヒドを生成せしめたが、次の如き結果を得た。

使用するニトロ化合物の收量に及ぼす影響の定性的結論は、陰性度の大なる値が置換せられたニトロ化合物程收量がよく、その置換基がオルソ、パラ配方性の場合には異性體間ではメタ異性體が收量がよい。置換基がメタ配方性の場合には異性體間の收量の相違は顯著ではないが、メタ異性體がいくらか良い收量を示す。但し、*o*-ニトロベンゾールズルオニ酸はメタ異性體よりも稍々よく最高收量を示した。これはオルト効果に因ると考えられる。

著者は可成り大膽な取扱いを行つて、ニトロ基の活性を表現する値 *D* を考察し Table 6 に示す如き値を得た。オキシベンズアルコール酸化の場合、*D* とアルデヒド生成量 *X* との間には (4) に示す如き直線關係のあることを見出した。即ち、これは *D* の大なるニトロ化合物は低收量を示し、*D* の小なるニトロ化合物は高收量を示すことを意味する。

終りに臨み本研究を種々御指導下さつた梅澤教授に對し深く感謝の意を表す。

## 鯨肝臓ビタミン油抽出殘渣の成分研究 (第1報)

*l*-ヒスチジン、*l*-アルギニン、*l*-リジン、ステア

リン酸及びパルミチン酸の分離について

(昭和 24 年 2 月 9 日受理) 井原 豊子\*、阿部 芳郎\*\*

Toyoko Ihara and Yoshirō Abe: The Study on the chemical Constituents of Whale Liver Meal left after the Extraction of Vitamin Oil. Part 1. About the Separation of *L*-Alginine, *L*-Histidine, *L*-Lysine, Stearic and Palmitic Acids. Whale liver meal after the vitamin oil was extracted by the pick-up oil method is very rich in nitrogen, but the protein seems to be relatively degraded. For example the nitrogen content of liver meal is about 64%, while the amide-nitrogen content of meal hydrolysate is 20.4%. At first the meal was extracted with boiling ethyl alcohol. After cool, the light brown precipitate was separated out from ethanol extract. Further the precipitate was divided into two parts, namely ether soluble-and ether insoluble-parts. From the former stearic and palmitic acids were obtained and from the latter *l*-alginine, *l*-histidine, and *l*-lysine were isolated.

I 緒 言 見返り物資の一として、又國民保健上重要かくべからざる栄養剤として現今肝油の持つ價値は甚だ大きく、色々な肝臓を原料とし各種の製造法によつて肝油が生

\* 慶應義塾大學藤原記念工學部助手, Assistant of Faculty of Eng., Keiogijuku University.

\*\* 慶應義塾大學助教授, Assist. Prof. of Keiogijuku University.

産されて居るが、その一つに鯨肝臓を原料とし移行油法によつてビタミン油を製造する方法がある。其際、肝臓の油を除いた大部分がアルカリにより水に溶解し、廢液となつて棄てられるのであるが、廢液の利用はビタミン油の生産コストを下げる面から見て極めて必要な事であろうと思われる。廢液の中で最初に注目されるのは窒素分で例えば鯨肝油の廢液には無水物に對し、窒素分として 10.2%，粗蛋白に換算すれば 63.75% という多量の窒素が含まれている。<sup>1)</sup> この窒素の利用に關して狩野氏等<sup>2)</sup>が鮑、鰹肝臓の廢液から酸蛋白を分離し、代用醤油、鹽辛等の原料として充分利用し得る事を見出したが、鯨肝臓の廢液についても同様な利用の道が存在する事であろう。ただ肝臓に於ける窒素は新鮮なものでも筋肉等と異なつて蛋白質は非常に少く、吉村、西田兩氏<sup>3)</sup>によれば蛋白態窒素は全窒素

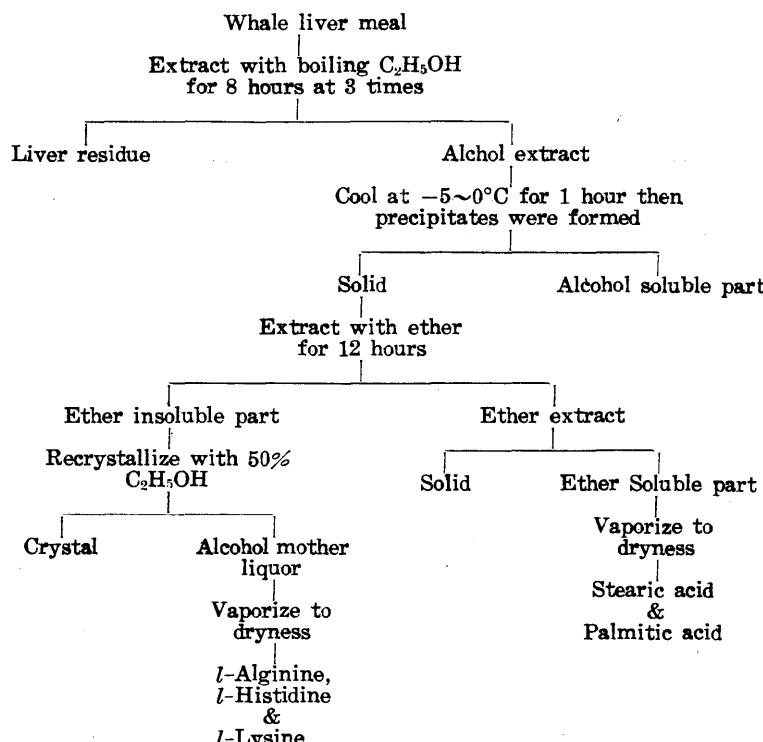


Fig. 1. The diagram of analysis of whale liver meal left after the extraction of vitamin oil.

のわずか 1/3、あとは非蛋白型で、その過半はモノアミノ酸等の形態をなし、チアミン酸其他有機鹽基の形をなすものも少くない。廢液にあつては更に分解の度が進んで居る様に考えられるが著者の一人が鯨肝油廢液乾燥粉末の窒素分布の分析の結果ではアマイド型窒素は 20.40% であつた。然しながら廢液の利用を考えるにあつては其等の成分を更にもう少し精しく知る必要がある。よつて著者等は鯨の肝臓廃渣について、第1圖の様な抽出を行いアルコホル可溶部より先ず 2, 3 の脂肪酸、アミノ酸等を単離したので其れについて報告

- 1) 溝口敦、阿部芳郎、極洋捕鯨研究報告、昭 23 (1948) 5 月。
- 2) 狩野強太郎、遠山秀夫、加藤清行、扇正之、石井未一、食糧の科學、2, (昭 23, 1948) 70.
- 3) 吉村清尚、西田孝太郎、鹿児島高農學術報告、10, (昭 7, 1932) 29.

する。

**II. 實 驗** 試料としては長須鯨肝臓 100, 移行スケソウグラ肝油 10, 苛性ソーダ 5, 水 2000 の原料比で採油せる廢液の風乾物を使用した。外觀淡褐色, 肝油臭甚だしくその一般組成は次の様である。

Table 1. The analysis data of whale liver meal left after the extraction of vitamin oil.

| Constitution  | Percentage | Percentage of dry matter |
|---------------|------------|--------------------------|
| Water         | 14.49%     | —                        |
| Crude Protein | 45.04%     | 52.67%                   |
| Crude Fat     | 14.83%     | 17.34%                   |
| Ash           | 8.90%      | 4.56%                    |

試料 500 g を最初 600 cc, 次からは 400 cc のエチルアルコホルを用い, 逆流冷却器を附して毎回 8 時間ずつ 3 回合計 24 時間沸煮抽油を行い, 熱時濾過し, ついで濾過したアルコホル溶液を 0°C ~ -5°C で 1 時間冷却すると沈澱が析出して来る。此沈澱を濾別, 冷アルコホルで洗滌, 乾燥すると黃白色の蠟様の粉末が 10 g 得られた。

次に此粉末 10 g をソックスレー抽出器で 150 ml. のエーテルを用い抽出液に色の移らなくなる迄連續抽出する。抽出時間は 12 時間であつた。

### 1. エーテル不溶部の検索

エーテル不溶性の物質は 1.8 g 淡褐色, 芳香を持ちニンヒドリン反応を顯著に示す。ついで 50% アルコホルより析出せる結晶を除いた母液を蒸発乾固すると 0.5 g の芳香性褐色粉末が得られるが, このものはニンヒドリン反応陽性, *p*-キノン反応陽性, アダムキーウィツ反応陰性, ピューレット反応陰性, キサントプロテイン反応やや陽性, ミロン氏反応陽性, パウリーのディアゾ反応陽性, モーリッシュ反応陰性, リーベルマン反応陰性, 坂口反応陽性, 磷タンクステン酸アンモンによつて其の大部分が沈澱するので鹽基性アミノ酸と考えられる。よつて Vickery 氏の Kossel 氏改良法<sup>4)5)6)</sup> によつて鹽基性アミノ酸の分離を行い, 痕跡のアルギニンフラビアナート, ヒスチジンフラビアナート 0.025 g 及びリデンピクラート 0.065 g を得た。

即ち粉末を水 20 cc に溶解せしめ, これに 50% 硝酸銀水溶液を銀イオンが過剰になる迄滴下する。ついで直ちに粉末バリタ 8.0 g を加えて飽和せしめ pH 10 以上とするとアルギニン, ヒスチジンの銀鹽が沈澱する。沈澱を濾過し稀バリタ水で洗滌後, 溶液が弱酸性になる迄稀硫酸と混じ, 硫化水素で脱銀し, 熱して硫化水素を追出して濾別, 沈澱は水と煮沸して沈澱する。濾液は濃縮しバリタ水で弱酸性とし, 硫酸バリウムを濾別, 全濾液を同様に硝酸銀で處理し, バリタ水にて pH 7.0 ~ 7.2 とし, 生ずる沈澱を濾別後稀バリタ水にて洗滌する。かくして得られた銀鹽を上記と同様に處理して再沈澱せしめる。得た沈澱は pH 1 となる迄稀硫酸を加え硫化水素で脱銀し, 熱して硫化水素を除去し濾過洗滌後, 濾液よりバリタで硫酸を除き, バリウムを炭酸で除き濾過洗滌する。濾液を濃縮し, これ

4) A. Kossel, F. Kutscher, Z. Physiol. Chem., 31. (1900) 165.

5) H. B. Vickery, C. S. Leavenworth, J. Biol. Chem., 72. (1927) 403.

6) H. B. Vickery, A. P. White, J. Biol. Chem., 103. (1933) 413.

にフラビアン酸の水溶液を加えて生ずる沈澱をアルコホル・エーテルで洗滌後 100°C にて乾燥する。收量 0.025 g 分解點 250~252°C. 元素分析の結果は

|                  |   |                           |
|------------------|---|---------------------------|
| 物質               | 3.565 mg  | 3.145 mg                  |
| CO <sub>2</sub>  | 5.185 mg  | 4.569 mg                  |
| H <sub>2</sub> O | 0.892 mg  | 0.826 mg                  |
| 物質               | 3.380 mg  | 3.524 mg                  |
| N <sub>2</sub>   | 0.464 cc  | 0.380 cc (758.0 mm, 15°C) |
| 実験値              | C 39.67%  | 39.62%                    |
|                  | H 2.88%   | 2.92%                     |
|                  | N 12.90%  | 12.76%                    |
| 計算値              | C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> O <sub>18</sub> N <sub>7</sub> S <sub>2</sub> |                           |
|                  | C 39.83%  |                           |
|                  | H 2.70%   |                           |
|                  | N 12.52%  |                           |

此はヒスチダンデフラビアナートに一致する。

一方ヒスチヂン銀鹽の濾液は直ちに弱酸性として濃縮し、これに硝酸銀水溶液を加えて熱飽和バリタで pH 10 以上とすれば再び銀鹽が沈澱するのでこの沈澱をヒスチヂンと同様に處理して銀及び硫酸の大部分を除いた後、濃縮して得た溶液にフラビアン酸の水溶液を加えると黃色の沈澱が生成する。3 日後濾別、フラビアン酸含有水で、次にアルコホルで洗滌し、105°C で乾燥する。融點 262°C. アルギニンモノフラビアナートの其れに近いが試料が少ないために元素分析は出來なかつた。

最初アルギニン、ヒスチヂン銀鹽を沈澱せしめた濾液に直ちに硫酸を加えバリウムを硫化水素で銀を除く。濾過して 40% 苛性曹達溶液でアルカリ性とし、減壓で濃縮してアムモニアを除き、20% 硫酸を加えて 5% 含有せしめ之に 20% 構ウオルフラム酸溶液を適量加える。24 時間後濾別、少量の構ウオルフラムを含む 5% 硫酸とよく混和後濾別、1% 硫酸で洗滌する。沈澱をアセトンにとかしバリタで分解後酸性とし、再び構ウオルフラム酸で再沈澱せしめ、この沈澱を同様に分解し濾液を減壓でシロップ状まで濃縮し、少量のアルコホルを加えビクリン酸の温アルコホル飽和溶液を少量ずつ沈澱が生じなくなる迄加え、24 時間後濾別、乾燥する。

收量 0.035 g, 融點 265°C 元素分析の結果は

|                  |   |                           |
|------------------|---|---------------------------|
| 物質               | 3.581 mg  | 3.326 mg                  |
| CO <sub>2</sub>  | 5.004 mg  | 4.656 mg                  |
| H <sub>2</sub> O | 1.501 mg  | 1.424 mg                  |
| 物質               | 3.210 mg  | 3.198 mg                  |
| N <sub>2</sub>   | 0.509 cc  | 0.510 cc (758.0 mm, 15°C) |
| 実験値              | C 38.12%  | 38.20%                    |
|                  | H 4.69%   | 4.77%                     |
|                  | N 18.77%  | 18.85%                    |
| 計算値              | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>9</sub> N <sub>5</sub> |                           |
|                  | C 38.38%  |                           |

H 4.56%

N 18.66%

即ちリヂンピヤラートに一致する。

**II エーテル可溶部の検索** エーテル部は赤褐色で黃白色の沈澱が析出して居るのでこれを除き、蒸發乾固すれば褐色のやや肝油臭のある個體 6.0 g が得られる。このものはアルコホル、水に膠状に分散してやや酸性を示す。沈澱をクロロフォルム・アルコホル (1:3) に透明に溶解し、アルコホル性苛性加里で中和、熱すと結晶が得られる。此結晶をエーテルで充分洗滌後、50% 溫アルコホルに溶解し、少量の不溶物を除いた澄明な水溶液を鹽酸で酸性にすると白色の結晶 1.30 g が得られる。融點 59~66°C。

此結晶を Heinz 氏マグネシウム鹽法により分別洗滌させる。<sup>7)</sup> 即ち、95% アルコホルに溶解し、これにパルミチン酸としての計算量の 1/5 の醋酸マグネシウムアルコホル溶液を熱時加え、マグネシウム鹽を沈澱させる。これを一夜放置後濾別し、濾液をアンモニア水にて中和し、更にこれに醋酸マグネシウムアルコホル溶液を加える。この操作を 5 回繰返し、沈酸と濾液蒸溜殘渣とを夫々鹽酸にて分解し、水洗してエーテルにて抽出し得た結晶につきその融點、中和價、收量を測定せる結果を第2表に示す。

Table 2. The analysis data of mixed fatty acids.

| Fatty Acids | M.P.    | Neutralization Value | Yield  |
|-------------|---------|----------------------|--------|
| 1st Crystal | 68~69°C | 198.2                | 0.13 g |
| 2nd Crystal | 66~67°C | 199.7                | 0.20 g |
| 3rd Crystal | 63~65°C | 204.3                | 0.11 g |
| 4th Crystal | 62~63°C | 215.2                | 0.01 g |
| 5th Crystal | 58~60°C | 215.9                | 0.01 g |
| 6th Crystal | 51~53°C | 228.0                | 0.19 g |

結晶 1 をアルコホルで再結晶すると融點 70°C、中和價 197.25 の白色結晶が得られる。ステアリン酸と混融試験を行ふも融點の降下は見られず、又鉛鹽の融點は 126°C であつた。これはステアリン酸に一致する。

次に、結晶 4 及び 5 を併せ、アルコホルより再結晶すると、融點 61.5~62°C、中和價 218.6 の白色結晶が得られる。パルミチン酸と混融試験を行ふと 61°C で溶融し、鉛鹽の融點は 111°C~112° である。即ち、此物はパルミチン酸に一致する。

**III 要 約** 鯨肝臓のビタミン油抽出殘渣について其の成分を研究し、アルコホル可溶部よりステアリン酸、パルミチン酸、*l*-ヒスチヂン、*l*-アルギニン及び*l*-リヂンを單離確認した。*l*-ヒスチヂン、*l*-リヂンは新鮮に魚類肝臓中にも遊離の形で存在する事が證明されて居たが鯨肝臓のビタミン油抽出殘渣の中にも亦遊離に存在して居る事がわかつた。且つ、*l*-アルギニンも同じく遊離の状態で、或いはゆるやかな結合の下に含有されて居る。

ステアリン酸及びパルミチン酸の存在はリポイトの分解に由來するものと考えられる。

7) Heinz, J. Prakt. Chem., 66, (1855) 1. Ann., 92. (1854) 295.