

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-alanine, l-histidine, l-lysine, stearic and palmitic acids.
Author	井原, 豊子(Ihara, Toyoko) 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, Keiogijuku 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-alanine, l-histidine, and l-lysine were isolated.
Notes	
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00020004-0040

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 總 括

p-オキシベンズアルアルコール、ベンズアル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収量に及ぼす影響の定性的結論は、陰性度の大きな値が置換せられたニトロ化合物収量がよく、その置換基がオルソ、パラ配向性の場合には異性体間ではメタ異性体が収量がよい。置換基がメタ配向性の場合には異性体間の収量の相違は顯著ではないが、メタ異性体がいづれも良い収量を示す。但し、*o*-ニトロベンゾールズルオン酸はメタ異性体よりも稍々よく最高収量を示した。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) に示す如き直線関係のあることを見出した。即ち、これは *D* の大きなニトロ化合物は低収量を示し、*D* の小なるニトロ化合物は高収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

(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值は甚だ大きく、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の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。¹⁾ この窒素の利用に關して狩野氏等²⁾ が鮭、鯉肝臓の廢液から酸蛋白を分離し、代用醬油、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³⁾ によれば蛋白態窒素は全窒素

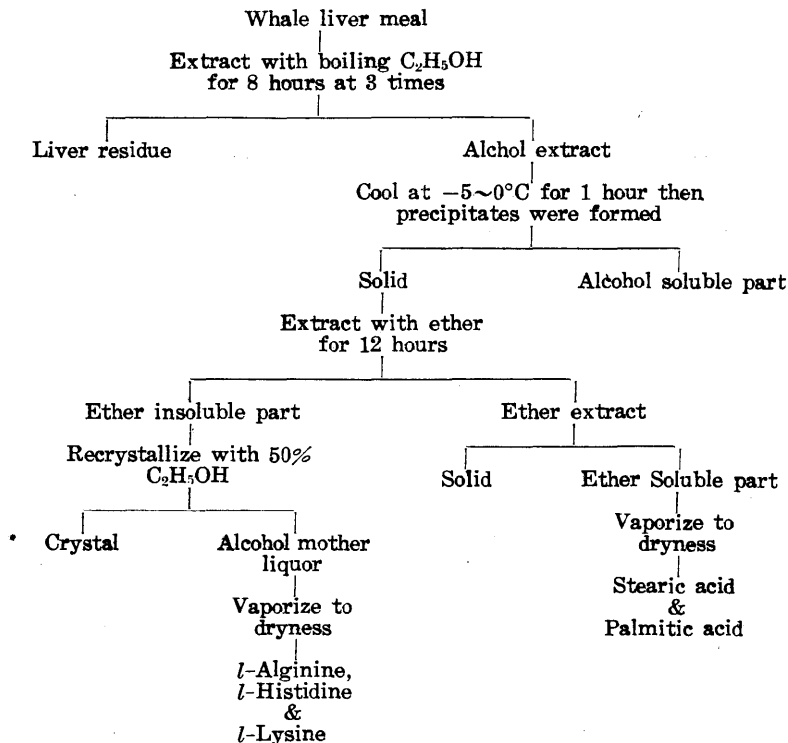


Fig. 1. The diagram of analysis of whale liver meal left after the extraction of vitamin oil.

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、ジアミノ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ミド型窒素は 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詳しく知る必要がある。よつて著者等は鯨の肝臓残渣について、第 1 圖の様な抽出を行いアルコール可溶部より先ず 2, 3 の脂肪酸、アミノ酸等を單離したので其れについて報告

1) 溝口敦, 阿部芳部, 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) 吉村清尙, 西田孝太郎, 鹿兒島高農學術報告, 10, (昭 7, 1932) 29.

する。

II. 實 験 試料としては長須鯨肝臓 100, 移行スケソウダラ肝油 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	3.90%	4.56%

試料 500 g を最初 600 cc, 次からは 400 cc のエチルアルコールを用い, 逆流冷却器を附して毎回 8 時間ずつ 3 回合計 24 時間煮沸抽油を行い, 熱時濾過し, ついで濾過したアルコール溶縁を $0^{\circ}\text{C}\sim-5^{\circ}\text{C}$ で 1 時間冷却すると沈澱が析出して来る。此沈澱を濾別, 冷アルコールで洗滌, 乾燥すると黄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應を顯著に示す。ついで 50% アルกอฮอล์より析出せる結晶を除いた母液を蒸發乾固すると 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應陽性, *p*-キノン反應陽性, アダムキークウィツ反應陰性, ビューレット反應陰性, キサントプロテイン反應やや陽性, ミロン氏反應陽性, パウリーのデアゾ反應陽性, モーリッシュ反應陰性, リーベルマン反應陰性, 坂口反應陽性, 燐タング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⁴⁾⁵⁾⁶⁾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 及びリヂンピクラート 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洗滌する。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ール・エーテルで洗滌後 100°C にて乾燥する。収量 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 ₂	5.185 mg	4.569 mg
H ₂ O	0.892 mg	0.826 mg
物 質	3.380 mg	3.524 mg
N ₂	0.464 cc	0.380 cc (758.0 mm, 15°C)
實驗値	C 39.67%	39.62%
	H 2.88%	2.92%
	N 12.90%	12.76%
計算値	C ₂₆ H ₂₁ O ₁₈ N ₇ S ₂	
	C 39.83%	
	H 2.70%	
	N 12.52%	

此はヒスチジンフラビアナートに一致する。

一方ヒスチジ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ジ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黄色の沈澱が生成する。3 日後濾別、フラビアン酸含有水で、次にアルコールで洗滌し、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来なかつた。

最初アルギニン、ヒスチジ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、減壓で濃縮してアモニアを除き、20% 硫酸を加えて 5% 含有せしめ之に 20% 燐ウオルフラム酸溶液を適量加える。24 時間後濾別、少量の燐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、再び燐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、少量のアルコールを加えピクリン酸の溫アルコー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。

収量 0.035 g, 融點 265°C 元素分析の結果は

物 質	3.581 mg	3.326 mg
CO ₂	5.004 mg	4.656 mg
H ₂ O	1.501 mg	1.424 mg
物 質	3.210 mg	3.198 mg
N ₂	0.509 cc	0.510 cc (758.0 mm, 15°C)
實驗値	C 38.12%	38.20%
	H 4.69%	4.77%
	N 18.77%	18.85%
計算値	C ₁₂ H ₁₇ O ₉ N ₅	
	C 38.38%	

H 4.56%

N 18.66%

即ちリヂンビ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黄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。このものはアルコール、水に膠狀に分散してやや酸性を示す。沈澱をクロロフォルム・アルコール (1:3) に透明に溶解し、アルコー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% 温アルコールに溶解し、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。⁷⁾ 即ち、95% アルコールに溶解し、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ール溶液を熱時加え、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ール溶液を加える。この操作を5回繰返し、沈澱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 をアルコー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う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、アルコー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うと 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、アルコール可溶部よりステアリン酸、パルミチン酸、*l*-ヒスチジン、*l*-アルギニン及び *l*-リヂンを單離確認した。*l*-ヒスチジン、*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.