



Title	海藻に関する化学的研究：第5報 アマノリ中の有機塩基について
Author(s)	高木, 光造; TAKAGI, Mitsuzo
Citation	北海道大学水産学部研究彙報, 2(4), 297-301
Issue Date	1952-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22726">https://hdl.handle.net/2115/22726</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	2(4)_P297-301.pdf



# 海藻に關する化學的研究

第 5 報 アマノリ中の有機塩基について

高 木 光 造 (水産食品化學教室)

## CHEMICAL STUDIES ON MARINE ALGAE.

### V. ORGANIC BASES IN *Porphyra pseudolinearis*.

Mitsuzo TAKAGI

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

The author has tried to separate systematically the organic bases which are present freely in *Porphyra pseudolinearis*, and obtained the following results.

(1) Adenine, histidine and lysine were separated as picrates. Arginine and choline could not be separated, but they are perhaps present in it.

(2) The general distribution of nitrogen in *Porphyra pseudolinearis* was ascertained.

## 緒 言

海藻中にトリメチルアミンの如き揮發性の塩基が存在する事については既に Klebahn<sup>(1)</sup>、Haas & Hill<sup>(2)</sup>、Kapeller-Adler & Csato<sup>(3)</sup>、白濱<sup>(4)</sup>氏等によつて知られている處であるが、尙この他にも不揮發性の塩基として戸田<sup>(5)</sup>氏は *Porphyra umbilicalis* 中にスタキドリンの存在を、Zeller<sup>(6)</sup>氏は 10 種の海藻につきコリンの存在を、荻野<sup>(7)(8)</sup>氏は *Laminaria sp.* 中にスタキドリン、コリン及びアデニンの存在を確認しグアニン、キサンチンの存在を推定している。同氏<sup>(8)</sup>は又 *Sargassum Ringgoldianum* 中にヒスチジン、コリンの存在を確認し、トリゴネリン及びリジンと思われる結晶を分離した。

著者は前にアマノリ加水分解液中のアミノ酸をペーパー・クロマトグラフ法によつて求めた結果、未知の Spot の存在を認めたのでこれの分離確認を攻究すると共にアマノリ中の有機塩基について系統的分離を試みる必要を感じこの實驗を企圖した次第である。茲に得られた結果を報告して参考に供するものである。

## 實 驗 結 果

### [1] ウツプルイノリ (*Porphyra pseudolinearis*) の熱湯抽出エキスの調製

ウツプルイノリは北海道福山産の市販品で採取時期は所謂寒ノリと稱せられる 1 月から 2 月の期間である。

ウツプルイノリ市販品 500g を用い細切せる後熱湯 8L を加え湯浴中にて 70°~80°C で約 2 時間攪拌しつゝ抽出を行う。更にこの操作を 2 回繰返す。次いで綿布にて濾過し濾液約 21L を得た。その全窒素は 6.82g にして試料 500g 中の全窒素 29.05g に對し 23.8% に相當した。この際残渣 3.4kg を得た。

次に塩基性醋酸鉛 400g を 1.5L に溶解せし液を加えて溶解蛋白を充分沈澱せしめ、これを濾別し濾

液 22.5L と残渣約 900g を得た。而して濾液中の全窒素は 3.36g にして 500g 中の全窒素に對し 11.5% に相當し、ウツプイノリ熱湯抽出液の全窒素に對し 49.2% に相當した。次いで  $H_2S$  にて過剰の鉛を除き減壓濃縮して全量を 500c.c. にする。この時得られた濃縮液は黄褐色を呈する。

〔2〕 熱湯抽出液より塩基性成分の分離について。

熱湯抽出エキスに  $H_2SO_4$  を 5% となる様に加え、更に 20% 燐タングステン酸水溶液 1L を加えれば塩基性物質の沈澱生成は大體に於て完結する。これを一夜放置したる後遠心分離して沈澱を集む。沈澱量 (未乾燥) は 300g 得られた。この沈澱を  $Ba(OH)_2$  飽和溶液にて分解し、常法により遊離塩基溶液として全量を 250c.c. とした。かくして得られた遊離塩基溶液中の全窒素は 0.736g にして熱湯抽出液の全窒素に對し 10.7% に相當する。而して濾液即ち熱湯可溶非蛋白液中の非塩基性窒素の全量は 2.424g、全液量は 1.24L であつた。

(1) プリン塩基の部

遊離塩基溶液に  $HNO_3$  を加えて pH 5 とし、これに 20%  $AgNO_3$  溶液 100c.c. を加えて銀塩を生成させた。かくして得られた銀塩を濾別し、Conc.  $NH_4OH$  にて充分洗滌したる後 10%  $H_2SO_4$  にて加温分解し  $H_2S$  にて脱銀し、更に過剰の  $H_2SO_4$  は  $Ba(OH)_2$  にて除き液の pH を 1.2 程度としたる後  $NaOH$  にて pH 6 附近に中和する。これを濃縮して約 5c.c. 程度にすればプリン塩基類は結晶として析出する。

a) アデニンの分離確認：—

プリン塩基の混合物から先ずグアニンを分離する目的で  $NH_4OH$  処理を行つたが (グアニンは不溶) この際不溶物は殆ど得られなかつた。次に  $NH_3$  を減壓下に驅逐し、再び粗結晶となし、dil.  $H_2SO_4$  にて微酸性となし (液量 20c.c.) 温時ピクリン酸 1g を加えて放置すれば長針狀のピクレート析出する。結晶量 0.392g, m. p.  $275^\circ C$  これを水より再結晶すれば m. p.  $281^\circ C$  を示し、アデニンモノピクレートに一致する。

分析結果は下記の様でアデニンと確認した。

分析：N 29.10%

$C_5H_5N_5 \cdot C_6H_3N_3O_7 + H_2O$  としての計算値 N：29.38%

アデニンピクレート分離母液を漸次濃縮したが他のプリン塩基を得る事が出来なかつた。

(2) ヒスチジンの部

プリン塩基類の銀塩を分離した母液 (全窒素量は 0.370g) を  $Ba(OH)_2$  飽和溶液にて中和して pH 7 程度とした時生成せる銀塩を濾別分離する。これより  $H_2SO_4$  及び  $H_2S$  にてバリウム及び銀を除去し、更に過剰の  $H_2SO_4$  は  $Ba(OH)_2$  にて除き pH を 1.2 程度としたる後  $NaOH$  にて pH 6 附近に中和する。これについてデアゾ反應を行つた所陽性でヒスチジンの存在を示した。依つて更にこれを濃縮して約 20c.c. としピクリン酸のアルコール溶液を加えて放置すれば黄色板狀のピクレートを析出する。結晶量 0.307g、これを熱湯より再結晶すれば m. p.  $86^\circ C$  を示しヒスチジン・デピクレートに一致する。冷水には少々溶解し難し。

分析結果は下記の様でヒスチジンと確認した。

分析：N 20.31%

$C_6H_9O_2N_3 \cdot (C_6H_3N_3O_7)_2$  としての計算値 N：20.55%

(3) アルギニンの部

ヒスチジンの分離母液 (全窒素量は 0.307g) に更に  $Ba(OH)_2$  飽和溶液約 100c.c. を加えて pH を 9.6 以上とした時生成せる銀塩を濾別分離し、これよりフラビアネートに導かんとせしも結晶を得ること

が出来なかつた。

(4) リジン塩基の部

アルギニン部銀塩を濾別した濾液(全窒素量は 0.260g)は dil.  $H_2SO_4$  にて過剰に存在する  $Ba(OH)_2$  を除き、 $H_2S$  にて脱銀して得た清澄な濾液を濃縮し  $H_2SO_4$  を 5% となる様加えて更に 20% 燐タングステン酸溶液 100c.c. を添加し、一夜放置後沈澱を濾別する。湿潤沈澱量約 25g 得られた。次に常法の如く処理して遊離塩基溶液を得、これに HCl を加えて濃縮しデシケーター中にて乾固し、冷無水アルコール、熱アルコール、メチルアルコールにて浸出し 3 區分に分離した。

a) 冷無水アルコール可溶部

アルコールを蒸發し去り微量の殘溜物に昇汞アルコール飽和溶液を加えて生じた沈澱を分離する。次いでこの沈澱物を水中に分布し  $H_2S$  にて水銀を除き、 $H_2S$  を驅逐したる後 HCl 塩に導き、これを眞空デシケーター中に放置して吸濕性の結晶を得たるも極めて少量なりしたためコリンの存在を確認することは出来なかつた。

昇汞沈澱を分離せる母液は黄褐色を呈す。これを更に  $H_2S$  にて水銀を除き濃縮し、これに塩化金のアルコール溶液を加えて塩化金複塩に導かんとせしも極めて少量なりしたためスタキドリンの分離確認は出来なかつた。

b) 熱無水アルコール可溶部

アルコールを蒸發し去り、ピクレートに導かんとせしもこの部分は極めて少量のため結晶の分離確認は出来なかつた。

c) メチルアルコール可溶部

アルコールを蒸發し去りピクリン酸のアルコール溶液を加えて黄色針狀結晶のピクレートを得た。結晶量 0.103g, m. p.  $251^\circ C$  を示し、リジンモノピクレートに一致する。

分析結果は下記の様でリジンと確認した。

分析: N 18.40

$C_6H_{14}N_2O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$  としての計算値 N: 18.67%

(5) トリメチルアミン

これは塩基性物質の燐タングステートを  $Ba(OH)_2$  にて分解する場合に蒸溜液中に捕收される。これはアルカリにて熱すると特臭を發し、少量の HCl を含む沃度加里液にて沈澱を生じ、又塩化金液によつて褐色の沈澱を生ずることによつてその存在を定性的に確認した。

第 1 表は以上の結果を従來の結果と比較表示したものである。

Table 1 Comparison of the Results of Studies on Organic Bases in *Porphyra* by the Author and by Toda.

Author's result ( <i>Porphyra pseudolinearis</i> 500g)				Toda's result ( <i>Porphyra umbilicalis</i> 2kg)			
confirmed material	molecular formula	forms caught	yield (g)	confirmed material	molecular formula	forms caught	yield (g)
Adenine	$C_5H_5N_5$	picrat	0.392	Stachydrine	$C_7H_{13}NO_2$	chloraurat	no description
Histidine	$C_6H_9O_2N_3$	picrat	0.307				
Lysine	$C_6H_{14}N_2O_2$	picrat	0.103				
Trimethyl amine	$C_3H_9N$	Detected qualitatively					

第1圖は分離確認せるピクラーの顯微鏡寫眞を示したものである。

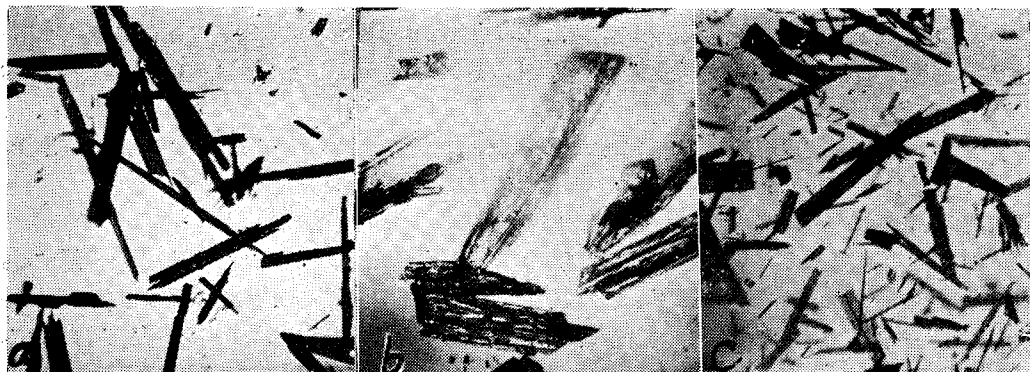


Fig. 1

- (a) Crystals of Adenine-monopierat; Magnification 80× ; m. p. 281°C
- (b) Crystals of Histidine-dipierat; Magnification 21.6× ; m. p. 86°C
- (c) Crystals of Lysine-monopierat; Magnification 80× ; m. p. 251°C

## 考 察

ウツプルイノリ 500g の熱湯抽出エキスの全窒素量は 6.82g にして全窒素量の 23.8% に相當し、この中 49.2% 即ち 3.36g が非蛋白窒素である。これを 100% とせる時、塩基性部全窒素量は 21.9% であつた。而して塩基性部窒素の分布は 1) プリン塩基の部……49.3%、2) ヒスチヂン塩基の部……8.5%、3) アルギニン塩基の部……6.3%、4) リジン塩基の部……35.3% にしてプリン塩基區分が最も多く、次はリジン塩基區分にしてヘキソン塩基區分は最も少かつた。而してヘキソン塩基區分中ヒスチヂンの含量が多い事を認めた。これは萩野氏が *Sargassum Ringgoldianum* について認めた結果と同様である。戸田氏は *Porphyra umbilicalis* 中のリジン塩基區分よりスタキドリンを分離確認しているが、本研究に於ては試料僅少のためそれを捕取することが出来なかつた。又昇汞による沈澱物を充分精査することが出来なかつたが恐らくコリンの存在も容易に想定される所である。又アルギニン塩基の部よりアルギニンをフラビアネートとして分離確認する事は出来なかつたがこれは實驗操作の悪かつたためと思われる。

## 要 約

ウツプルイノリ (*Porphyra pseudolinearis*) 中に遊離に存在している塩基性物質についてその系統的分離を試み、その結果として

(1) アデニン、ヒスチヂン及びリジンをピクレートとして分離した。尙アルギニン、コリンも存在するものと思われる。

(2) ウツプルイノリの窒素分布状態の大體の状況を明らかにした。

終りに臨み終始御懇切な御指導と御鞭撻とを賜わりし本學部教授農學博士、醫學博士村田喜一先生に深甚なる謝意を表する次第である。

## 文 献

- (1) Klebahn (1922): *Jarb. f. Wissensch. Bot.*, vol. 61, pp. 535
- (2) Haas & Hill (1931): *Biochem. J.*, vol. 25, pp. 1474
- (3) Kapeller-Adler & Csato (1930): *Biochem. Z.*, vol. 224, pp. 378
- (4) 白濱 (1937): *札幌農林學會報*. 第 29 卷. 234~237 頁
- (5) 戸田 (1923): *J. of Biochemistry, TOKIO*, vol. 2, pp. 433~436
- (6) Zeller (1934): *Biochem. Z.*, vol. 268
- (7) 荻野 (1941): *日水誌*. 第 10 卷. 第 4 號. 156~158 頁
- (8) 荻野 (1943): *日水誌*. 第 12 卷. 第 1 號. 48~51 頁

(水産科學研究所業績 第 97 號)