

氏 名	福 島 清 ふく しま きよし
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 7 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	軟体動物および甲殻類動物組織のエキス成分に関する ポーラログラフ的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 館 勇 教 授 清 水 亘 教 授 中 島 稔

論 文 内 容 の 要 旨

著者は水産動物肉エキス成分に含まれている SH 基に関するポーラログラフ的研究（参考論文の 1 編）の途上において、軟体動物および甲殻類動物肉エキスには硬骨魚類のそれには見られないポーラログラフ還元波を示す成分の存在することを発見し、その成分につき精細な研究を行なって、それがホマリン、すなわち、N-メチルピコリン酸ベタインであることを証明するとともに、その分布について研究した。本論文は、その成果を 10 章にわたって論述したものである。

軟体動物および甲殻類動物肉エキス中のポーラログラフ還元波成分の基本的性質

本件に関しては第 1～5 章にその研究経過を詳細に述べている。

著者は数種の海産動物の肉エキスにつき、McIlvaine 緩衝液 (pH 7.0) を支持電解液として、そのポーラログラムを考察したところ、いか、かき、あさりなどの軟体動物およびくまえび、けがになどの甲殻類動物肉エキスはあじ、いわし、さば、ぶり、さんま、ほっけなどの硬骨魚類の肉エキスでは見られない一つの還元波を示し、その半波電位は -1.27v （飽和甘汞電極基準）であった。すなわち、軟体動物および甲殻動物肉エキスには硬骨魚類の肉エキスに存在しないポーラログラフ的活性物質（以下特異成分と略称）の存在を推定した。著者の研究によると、この特異成分のポーラログラフ波は中性もしくはアルカリ性緩衝液においては、ゆるやかな 1 段波であるが、酸性緩衝液中では明確な 2 段波を示し、その半波電位は陽に移行することを明らかにした。

この特異成分の化学的性質を検討するために、いか肉エキスを試料とし、水蒸気蒸留、エーテル抽出、数種のイオン交換樹脂の組み合わせにより、肉エキス成分を系統的に多くの区分に分割し、それぞれの区分につき、ポーラログラフ法、ペーパークロマトグラフ法および紫外線吸収スペクトル法などにより、特異成分の性質を追求して次の結果を得た。

- (1) エーテルに不溶、不揮発性で水およびエタノールに易溶、熱に比較的安定な物質。
- (2) Ambrelite IR-120H⁺ 型または Dowex-50H⁺ 型などの強酸性イオン交換樹脂に交換吸着する有機

塩基。

- (3) ニンヒドリン反応陰性
- (4) 活性炭に弱い吸着性がある。
- (5) 波長 272m μ に吸収極大を示す物質。
- (6) アデニン、グアニン、ヒポキサンチン、キサンチン、チトシンなどの核酸構造塩基およびセロトニンとは異なる有機塩基
- (7) リンタングステン酸で沈殿する有機塩基。
- (8) ドラゲンドルフ反応陽性物質，すなわち，第3級または第4級アミンに属する塩基。

なお，新鮮いか肉エキスには有機酸としてフマル酸の存在が推定されたが，特異成分ではないことも明らかにした。

軟体動物および甲殻類動物肉エキスからポーラログラフ特異成分の単離および同定

本件に関しては，第6および7章にその研究結果を述べている。

多量のするめ肉（約 5 Kg）を原料として抽出液を作り，各種の操作を経てポーラログラフ特異成分を塩酸塩または塩化金塩として結晶に単離した。その収量は 2.1g（約0.4%）であった。そしてこのものはホマリンであることを確認した。

するめ肉エキスにリンタングステン酸を加えて特異成分を沈殿させ，この沈殿をバリタで分解して遊離塩基を得た。この塩基を Amberlite IR-120 H⁺ 型および Dowex-50 H⁺ 型イオン交換樹脂カラムクロマトグラフによって分別して特異成分の粗標品を作り，さらに，強塩基性イオン交換樹脂ならびにライネケット分別沈殿法，活性炭吸着法，またはピクレート分別沈殿法などの諸操作を用いて精製し，特異成分区分に混在する他の有機塩基類およびアミノ酸類を除去して純化し，プリズム状の塩化金塩または塩酸塩の結晶として単離した。塩化金塩の融点は 188-189°C で，強熱するとピリジン臭を発生して分解する。この融点は1933年 Hoppe-Seyler がうみざりがにから分離したホマリンの塩化金塩のそれに一致した。著者の単離した特異成分の遊離塩基は無色の結晶であるが，極めて吸湿性である。

著者はするめ肉エキスから単離した特異成分をホマリンと同定するために，ンピコリ酸からホマリンを合成して，ポーラログラフ法，紫外線吸収スペクトル法，元素分析，混融試験などによって比較検討した。そして両者全く同一物質であることを確認した。

さらにホマリンの異性体であるトリゴネリン，すなわち，N-メチルニコチン酸ベタインについて詳細な比較研究を行ないホマリンと異なった性質を示すことを明らかにした。

軟体動物および甲殻類動物組織中のホマリンの分布

本件に関しては第8章にその研究結果がのべられている。

ポーラログラフ法によるホマリンの定量法を確立し，軟体動物および甲殻類動物組織のホマリン含有量を測定した。その結果，ホマリンはこれらの動物組織に常成分として存在することを指摘した。著者の実験の範囲ではホマリンの含有量はくるまえびの筋肉にもっとも多く，約0.1%の値を示した。一般には湿重量に対し0.03~0.07%であった。あさりやしじみはその含有量が少なかった。また，肝臓は筋肉よりもホマリンの含有量の多いことを指摘した。

γ-線照射によるホマリンの破壊

本件に関する研究結果は第9章に述べられている。

γ-線照射による食品防腐の研究に関連して合成ホマリンについて本研究を行なったところ、500万レントゲンの照射によりホマリンは完全に破壊することを明らかにした。

ホマリンの生因について

本件に関しては第10章にその研究結果がのべられている。

ホマリンが軟体動物および甲殻類動物組織に常成分として存在することは生化学上きわめて興味ある問題である。Hoppe-Seyler はリジンがホマリンの前駆物質であると推定したが、まだ証明されていない。よって、著者は新鮮いか肝臓の磨碎物を粗酵素液として、リジンおよびメチオニンを基質としてホマリンの生成を検討したが、ホマリンの生成は見られなかった。また、新鮮いか肉の自己消化または鮮度低下によってもホマリンの含有量は変化しなかった。

参考論文10編のうち8編は放射線による食品防腐およびビタミンC、グルタチオンなどに対するその影響に関する研究報告であり、1編は変質油のポーラログラフ的研究、他の1編は魚肉のグルタチオン含量に関するポーラログラフ的研究の成果である。

論文審査の結果の要旨

著者は軟体動物および甲殻類動物組織のエキス中に、ポーラログラフ法によって還元性を示す特異成分の存在することを発見し、その特異成分の化学性質を詳細に検討するとともに各種の化学的ならびに物理的操作を応用してついにその特異成分を結晶に単離することに成功した。このポーラログラフ活性特異成分は272mμに吸収極大を持つ物質であり、最近この成分を未知成分として取り扱っている研究もあるが、著者はこのものがホマリンであることをピコリン酸からホマリンを合成して、その性質を比較検討して同定したことはきわめて重要な業績である。

さらに著者はホマリンのポーラログラフ的定量法を確立し、軟体動物および甲殻類動物組織におけるその分布を調査して常成分であること明らかにしたことは新しい知見である。さらにホマリンに対するγ-線の影響を研究して興味ある新知見を得ている。

また、ホマリンの成因の問題は生化学上きわめて量要な課題であり、今後広範な研究によらなければならないが、著者はまず予備的研究としていか肝臓からの粗酵素液を用い、リジンを基質としてホマリンの生合成を研究し、リジンはホマリンの前駆物質でないことを指摘したことは誠に興味深い。

また、参考論文10編はいずれも学術上価値の高いものである。

以上本論文は多くの新知見に富み、水産化学に貢献するところすこぶる大である。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。