

# イタヤガヒ(Vola laqueata Sowb.)の化學的成分に就て

教授 農學博士 吉 村 清 尙

無 漏 田 哲 雄

從來水産動物類の化學的組成に關し研究を試みたる學者少からずと雖も未だイタヤガヒに就て研究を遂げたるものあるを聞かず。仍て余輩は特にイタヤガヒの閉殻筋(貝柱)に就き化學的研究を行ひ多量のタウリン、ペタイン、カルノシン、その他トリメチルアミン、カルニチン、オプリチン等を分離し且つ多量のグリコゲンの存在を確め得たり。

本研究に使用せし材料は鳥取縣東伯郡橋津村沿海の産にして漁獲後貝柱のみを採り一旦熱湯に浸け直に引き上げ日乾せるものなり。今一般成分につきて行ひたる定量分析の結果を示せば次の如し。

水分	八・二〇六%
乾物	九一・八九四%
乾物百分中	
粗蛋白質	七一・〇六六%

純蛋白質	五五・七二八%
粗脂肪	一・四九六%
粗灰分	四・七一四%
タウリン	八・七〇〇%
グリコゲン	二五・七〇九%
全窒素	一一・三七一%
蛋白質窒素	八・九二〇%
非蛋白質窒素	二・四五一%
水溶性窒素	三・七四七%
内	
アムモニア態窒素	〇・〇二五%
中性醋酸鉛に沈殿さるる窒素	一・四二八%
磷ウオルフラム酸に沈殿さるる窒素	〇・七〇六%
其他の窒素	一・五八八%

實 験 の 部

〔一〕 グリコゲンの分離及びその定量

粉碎せる供試品の水溶液は直接フェーリング氏液を還元せざるも豫め稀鹽酸を加へて加熱するときはフェーリング氏液を著しく還元するに依りグリコゲンの存在を豫期しブリューガー氏法①に據りてこれを定量せし結果その含量二五・七〇九%に及べり。

供試品二〇瓦を採り六〇%苛性加里液一〇〇cc.を加へ二時間煮沸したる後その放冷するを俟ちて二〇〇cc.の水と四〇〇cc.のアルコールを加へしに白色沈澱を析出したり。仍てこれを一五%苛性加里液一容とアルコール二容との混合液を以て洗ひ更に六六%アルコールを以て洗ひ精製せるに白色不定形の粉末を得たり。本品は次の定性試験によりてグリコゲンなることを確め得たり。

一、フエーリング氏液を還元せざるも豫め稀鹽酸を以て加水分解せる後にはこれを還元す。  
二、水に溶かせば乳白色の液と成りこれに沃度溶液を加ふれば赤色となり加熱すれば褪色するも冷却すれば再現す。

三、稀鹽酸を以て加水分解を行ひたる後苛性曹達を加へて温むれば液は黄褐色を呈す。

四、鹽酸を以て加水分解せる溶液を苛性曹達にて中和したる後鹽酸フェニールヒドラゼンと醋酸曹達とを加へ温めたるに黄色針狀の結晶を析出したり。本品はこれを毛細管内に熱すれば二〇五度にて溶融す。本品の一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥したる後窒素を定量せしに次の結果を得たり。

〇〇八三二瓦供試品 一一・〇cc.窒素 (一一度、七五九・〇耗) 〇〇一二七瓦窒素 一五・二六%窒素  
〇〇七五六瓦供試品 一九・二cc.窒素 (一二度、七五八・五耗) 〇〇一一四瓦窒素 一五・〇八%窒素  
計算數 (Glucosazon:  $C_{18}H_{26}N_2O_4$ ) 一五・〇六%窒素

### 〔二〕 タウリン分離及びその定量

風乾供試品五斤を採り先づ温湯を以て一回浸出し乳鉢内にて搗碎したる後更に數回反覆

温湯を以て浸出して乳白色濁液約三〇立を得たり。これにタンニン及び鹽基性醋酸鉛を加へて不純物を沈澱せしめたるも沈澱不十分にして濾過するを得ず。仍てこれをそのまま蒸發濃縮して約三立となしアルコールを加へたるに不純物は凝固分離するを得たり。濾液はアルコールを驅逐したる後これに硫化水素を通じて過剰の鉛を除去し濾液を低壓の下に濃縮し約八〇cc.となせしに多量の結晶を析出せしを以てこれを濾別し母液を再び濃縮せしに更に多量の結晶を析出したり。此等の結晶を集め少量の水に溶解しアルコールを加へたるに大なる柱狀結晶を析出しその量三六〇瓦に達したり。本品は曹達石灰と共に熱すればアムモニアを發し熔融混合劑と共に熔融せしめたる後には顯著なる硫酸の反應を呈する等すべてタウリンの性状と全く一致するを見たり。尙これを確めんが爲に真空内一〇〇度にて乾燥したる後窒素を定量したる結果は次の如し。

○・一〇八八瓦供試品	一〇・一cc. 窒素	(一〇度、七七一耗)〇・〇一二二瓦	一一・二一% 窒素
○・一五九八瓦供試品	一五・二cc. 窒素	(一五度、七七一耗)〇・〇一八〇瓦	一一・二六% 窒素
計算數 (Taurin: $C_2H_7NSO_3$ )			
			一一・一九% 窒素

又本品の一定量を採り真空内一〇〇度にて乾かし熔融混合劑を加へて處理したる後硫酸を定量したる結果は次の如し。

○・一八三〇瓦供試品	〇・三四四一瓦硫酸バリウム	〇・〇四七二瓦硫酸	二五・七九% 硫酸
○・一五九三瓦供試品	〇・二九三三瓦硫酸バリウム	〇・〇四〇二瓦硫酸	二五・二四% 硫酸
○・一六五四瓦供試品	〇・三一〇五瓦硫酸バリウム	〇・〇四二六瓦硫酸	二五・七四% 硫酸

計算數 (Taurin:  $C_2H_7NSO_3$ )

二五・六三% 硫黃

タウリンの定量②。一定量の供試品を採り温湯浸出を行ひ、得たる肉汁に少量の醋酸を加へて凝固物を去り中和したる後鹽基性醋酸鉛を加へて生ずる沈澱を除き濾液より鉛を硫酸にて除去し次に過剰の硫酸をばバリタにて去り最後にバリタの過剰を炭酸アムモニウムにて去る。かくして得たる母液につき硫黃を硫酸バリウムとして定量しその量に係數〇・五三五八を乗じて供試品中のタウリンの量を算出したるにその結果は次の如し。

〇・六三七四瓦供試品 〇・〇九五〇瓦硫酸バリウム 〇・〇五〇九瓦タウリン 七・九九% タウリン  
〇・六七一〇瓦供試品 〇・一〇〇二瓦硫酸バリウム 〇・〇五三七瓦タウリン 八・〇〇% タウリン

### 〔三〕 有機鹽基の分離

前項〔二〕タウリンの結晶を分別せる母液はこれを五%硫酸にて適宜稀釋したる後磷ウオルフラム酸を加へたるに多量の沈澱を析出したり。

#### 一、揮發性鹽基トリメチルアミン

前記ウオルフラム酸沈澱に水を加へ攪拌して泥狀となし大型フラスコに容れこれに過剰のバリタ末を混和し低壓の下に蒸溜を行ひ揮發鹽基を悉く捕捉するために溜出物を鹽酸溶液中に導きたり。かくて得たる溜出液を蒸發濃縮せしめたるに吸濕性の結晶を析出せるを以て更にエキシカートル内にて十分に乾涸せしめたる後無水アルコールを以て處理せしにその大部分は溶解し二・四瓦の不溶物(鹽化アムモニウムより成る)を残留せり。

無水アルコール可溶鹽酸鹽は吸濕性の針狀結晶より成りその收量六・五瓦あり。本品の一

部を以てそれそれ鹽化金複鹽、鹽化白金複鹽、ピクラーイト等を作りたり。

**鹽化金複鹽** 黄色單斜晶系に屬する結晶にして冷水に溶け難く毛細管内に熱すれば二四一—二四二度にて熔解す。本品の一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥したる後金を定量したり。

○一五九〇瓦供試品      〇〇七八五瓦金      四九・三七%金

○一九四二瓦供試品      〇〇九六〇瓦金      四九・四三%金

○一六二〇瓦供試品      〇〇七九九瓦金      四九・三二%金

計算數 (Trimethylaminchloraurat:  $C_3H_9N_3HCl_3 \cdot AuCl_3$ )      四九・四二%金

**鹽化白金複鹽** 橙黄色正菱の形結晶より成り毛細管内にこれを熱すれば二三五度にて熔融す。本品の一定量を採り真空内一〇〇度にて乾かし白金を定量せり。

○一四〇〇瓦供試品      〇〇五一九瓦白金      三七・〇七%白金

○一六八一瓦供試品      〇〇六二二瓦白金      三七・〇〇%白金

○一五二五瓦供試品      〇〇五六五瓦白金      三七・〇五%白金

計算數 [Trimethylaminchlorplatnat:  $(C_3H_9N_3HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ]      三六・九〇%白金

**ピクラーイト** 黄色柱狀の結晶にして二一五—二一六度にて熔融す。本品の一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥したる後窒素を定量せり。

○一三三〇瓦供試品 二二二三cc.窒素 (一六度、七六三耗)      〇〇二六〇瓦窒素 一九・五五%窒素

○一一二一瓦供試品 一八・八cc.窒素 (一八度、七六一耗)      〇〇二二六瓦窒素 一九・二七%窒素

計算數 (Trimethylaminpikrat:  $C_3H_9N \cdot C_6H_5ON_3$ )

一九・四四%窒素

## 二、硝酸銀及びバリタ沈澱カルノシン

上記トリメチルアミンを蒸溜し去りたる残留物に更に水酸化バリウムを加へ常法の如く處理して遊離鹽基液を作り次に硝酸を以て中和したる後硝酸銀を加へたるに僅少の黃白色沈澱を析出するに過ぎざりしを以てブリン鹽基に對する精査を斷念せり。かくて硝酸銀沈澱の母液に更に過量の硝酸銀を加へこれに過量のバリタの濃厚液を加へたるに暗褐色沈澱を多量に析出したるを以てこれをヌツチエに集め水酸化バリウムの稀薄溶液を以て洗滌し粘土板に塗り不純物を除き鹽酸と硫酸とを以て分解したる後再び燐ウオルフラム酸にて沈澱せしめたり。該沈澱は常法の如く處理して遊離鹽基液となし低壓の下に濃縮し數日間真空エキシカトル内に放置せしも容易に結晶を析出せざりしを以て鹽酸を加へて鹽酸鹽に轉化せしめたるに一七・二瓦の結晶を得たり。本品は水に溶解し易きもアルコールには溶解せず。これを毛細管内に熱すれば一八七—一九〇度にて熔融す。本品の一定量を採り真空内一〇〇度に乾燥したる後窒素を定量したる結果は次の如し。

○・一〇八八瓦供試品 二〇・五cc. 窒素 (二二度、七六七耗) 〇・〇二二三三瓦窒素 二一・四二% 窒素  
○・〇八一三瓦供試品 一五・五cc. 窒素 (二一度、七六三五耗) 〇・〇一七六六瓦窒素 二一・六五% 窒素  
計算數 (Carnosinchlorhydrat:  $C_9H_{14}N_4O_8 \cdot HCl$ ) 二一・三三% 窒素

本品の一部を以て鹽化白金複鹽を又他の一部を以てピクラーイトを作したり。

**鹽化白金複鹽** 橙黃色柱狀の結晶より成り水に溶け易く手細管内にこれを熱すれば二〇

五度邊より黒變し始め二一〇度内外にて熔解す。本品の一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥し白金を定量せり。

〇・二一六〇瓦供試品      〇・〇六六九瓦白金      三〇・九七%白金

〇・二二二五瓦供試品      〇・〇六八二瓦白金      三〇・六五%白金

計算數 (Carnosinchlorplatinat:  $C_9H_{14}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot PCl_4$ )      三〇・六一%白金

**ピクレート** 極めて水に溶け難き黄色柱狀の結晶にして毛細管内にこれを熱すれば二二三

―二一四度にて分解黒變す。一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥しピクリン酸を定量したり。

〇・一七七六瓦供試品      〇・〇八九一瓦ピクリン酸      五〇・一七%ピクリン酸

〇・一四五七瓦供試品      〇・〇七三五瓦ピクリン酸      五〇・四五%ピクリン酸

計算數 (Carnosinpirkat:  $C_9H_{14}N_2O_5 \cdot C_6H_5O_2N_3$ )      五〇・三三%ピクリン酸

### 三、硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液(ベタイン、オブリチン、及びカルニチン)

硝酸銀及びバリタ沈澱(二)の母液は鹽酸と硫酸とを以て銀とバリウムとを除去したる後磷ウオルフラム酸を加へしに多量の白色沈澱を析出したり。該沈澱は常法に則り處理して遊離鹽基となし過剰の鹽酸を加へて蒸發濃縮せしめたるに漸次多量の結晶を析出せしを以て分別結晶法により次の三部に分ちたり。

#### (a) ベタイン鹽酸鹽

最初に析出せる鹽酸鹽は板狀結晶より成りその收量二五・六瓦に達せり。毛細管内にこれを熱すれば二二六―二二七度にて熔融す。一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥し窒素を



定量したる結果次の如し。

○・一三一一瓦供試品	一〇・二cc. 窒素(二〇・五度七六七耗)	〇・〇一一七瓦窒素	八・九一% 窒素
○・一九五一瓦供試品	一五・五cc. 窒素(二二・〇度七六六耗)	〇・〇一七六瓦窒素	九・〇二% 窒素
計算數 (Betainchlorhydrat: $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$ )			九・一二% 窒素

本品の各一部を以て鹽化金複鹽、鹽化白金複鹽、ピクラーイトを作りたり。

**鹽化金複鹽** 黄色葉片狀結晶より成り冷水に較溶け易く毛細管内にこれを熱すれば二四五度にて融解す。一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥したる後金を定量せり。

○・三三九三瓦供試品	〇・一四五九瓦金	四三・〇〇% 金
○・一八〇二瓦供試品	〇・〇七七九瓦金	四三・二三% 金
計算數 (Betainchloraurat: $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )		四三・一四% 金

**鹽化白金複鹽** 橙黑色柱狀結晶より成り毛細管内にこれを熱すれば二四五―二四六度にて融解す。一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥し白金を定量したり。

○・一三五五瓦供試品	〇・〇四〇八瓦白金	三〇・一一% 白金
○・一七一八瓦供試品	〇・〇五一九瓦白金	三〇・二一% 白金
計算數 [Betainchlorplatinat: $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ]		三〇・二五% 白金

**ピクラーイト** 黄色柱狀の結晶にして毛細管内にこれを熱すれば一七九―一八〇度にて融す。

(b) オブリチン鹽酸鹽

前記ペタインの鹽酸鹽を分別せる母液をば更に濃縮せしに漸次無色小板狀の結晶を析出せり。本品は微量のペタインを混せしに依り先づピクラーフトに變じ次に鹽化金複鹽となしこれを硫化水素を以て分解して二・二瓦の純鹽酸鹽を得たり。該鹽酸鹽の結晶はこれを毛細管内に熱すれば一七一一一七三度にて熔融す。本品の各一部を以て鹽化金複鹽鹽化白金複鹽等を作りたり。

**鹽化金鹽** 淡黄色毛髮様の針狀結晶にして毛細管内にこれを熱すれば一一七一—一八度にて熔融し二〇五—二〇六度にて分解黑變す。一定量を採り真空内一〇〇度にて乾かし金を定量したり。

○・二四〇六瓦供試品      ○〇九一五瓦金      三八・〇三%金

○・一三六三瓦供試品      ○〇五一七瓦金      三七・九六%金

計算數 (Oblinchloraurat:  $C_{16}H_{38}N_{2}O_{5} \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ )      三七・八二%金

**鹽化白金複鹽** 光輝ある黄赤色板狀結晶にして二三八度にて黑變分解す。一定量を採り真空内一〇〇度にして乾燥し白金を定量したり。

○・一七八七瓦供試品      ○〇四五二瓦白金      二五・二九%白金

○・一三七二瓦供試品      ○〇三四八瓦白金      二五・三六%白金

計算數 (Oblinchlorplatinat:  $C_{18}H_{38}N_{2}O_{5} \cdot 2HCl \cdot PtCl_3$ )      二五・二六%白金

**ピクラーフト** 光輝ある黄色板狀の結晶にして水には溶解し易きもアルコールには溶解難く毛細管内にこれを熱すれば一五五—一五六度にて熔融す。

(c) カルニチン鹽酸鹽

上記オプリチン鹽酸鹽を濾別せる母液はこれを真空エキシカートル内に放置し全く乾涸せしめたる後無水アルコールに溶解し鹽化第二水銀の無水アルコール溶液を加へて數日間エキシカートル内に放置せしも沈澱を析出せざりき(ベタイン、コリン存在せざるべし)。仍てアルコールを驅逐し水に溶解し硫化水素を以て水銀を去り鹽酸鹽に轉化せしめたる後無水アルコールを以て處理して不溶解物を除き溶液のアルコールを蒸發驅逐したるに三二瓦の白色柱狀の結晶を得たり。本品の各一部を以て鹽化金複鹽及び鹽化白金複鹽を作りたり。

**鹽化金複鹽** 黄色針狀の結晶より成り温むれば油狀となる毛細管内にこれを熱すれば一五三度—一五四度にて溶解し二六八度にて黑變分解す。本品の一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥し金を定量したり。

〇・一四三五瓦供試品      〇・〇五七一瓦金      三九・七九%金

〇・一五八四瓦供試品      〇・〇六二八瓦金      三九・六五%金

計算數 (Carnitinchloraurat:  $C_7H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )      三九・三五%金

**鹽化白金複鹽** 橙黄色柱狀の結晶にして二一五度内外にて溶解す。一定量を採り真空内一〇〇度にて乾燥し白金を定量したり。

〇・二一〇五瓦供試品      〇・〇五六六瓦白金      二六・八九%白金

〇・二八〇二瓦供試品      〇・〇四八二瓦白金      二六・七五%白金

計算數 [Carnitinchlorplatnat:  $(C_7H_{15}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ]      二六・六二%白金

## 四、燐ウオルフラ酸沈澱の濾液(タウリン)

前項〔三〕燐ウオルフラム酸沈澱の濾液をバリタを以て精密に硫酸及び燐ウオルフラム酸を除き濾液を低壓の下に濃縮したる後アルコールを加へたるに多量の結晶を析出したり。該結晶も温湯及びアルコールを以て再三精製せしにタウリンに固有なる柱状結晶一七瓦を得たり。このものは精査の結果全くタウリンの性状と一致するを認め得たり。蓋しタウリンの大部分は前項〔二〕に於て分離せられたるもその一少部はこの部に遁れ來れるものなるべし。

**成績摘要** 以上の實驗によりイタヤガヒの閉殻筋(貝柱)五疔より分離し得たる含窒素化合物竝に無窒素有機物は次の如し。

タウリン	三七七・〇瓦
トリメチルアミン(鹽酸鹽)	六・五瓦
カルノシン (鹽酸鹽)	一七・二瓦
ベタイン (鹽酸鹽)	二五・六瓦
オプリチン (鹽酸鹽)	二・一瓦
カルニチン (鹽酸鹽)	三・二瓦
コリン	存在を認めず
鹽化アムモニウム	二・四瓦
グリコゲン	二五・七%

(昭和二年一月記)

① *Pyinger: Arch.*, 105, 169.

② 奥田氏: 農學會報 160, 839.