

## 水産動物の筋肉成分に関する研究 (第二報)

### 鰯肉の含窒素化合物に就て

教 授 農學博士 吉 村 清 尙

講 師 農 學 士 西 田 孝 太 郎

鰯肉の成分に就ては曩に著者の實驗室に於て末次重一氏がクレアチン及びヒスチデンの存在を推定(未發表)したる外未だ何等の研究成績なきが如し予等は今回鰯肉のエキス成分としてトリメチルアミン、クレアチン、クレアチニン、ヒスチジン、ヒスタミン及びヒポキサンチン等を證明し得たりしを以て以下其成績の概要を報告せん

本研究に使用したる鰯は鹿児島灣附近に於て漁獲せられたる鮮魚にして試料としては其内臓皮及び骨等を除去したる筋肉のみを用ひたり今其一般定量分析の結果を示せば次表の如し

### I. 鰯 肉 の 一 般 成 分

	新鮮物100分中	乾物100分中		新鮮物100分中	乾物100分中
水 分	73.32	—	乾 物	26.68	100.00
粗蛋白質	22.41	84.00	蛋 白 質	18.51	69.38
粗 脂 肪	2.88	10.79	粗 灰 分	1.19	4.46

### II. 鰯肉の各種形態の窒素

	新 鮮 物 100 分中	乾 物 100 分中	全 窒 素 を 100 として
全 窒 素	3.586	13.441	100.0
蛋 白 質 窒 素	2.961	11.096	82.6
非 蛋 白 質 窒 素	0.625	2.345	17.4
水 溶 性 全 窒 素	0.679	2.546	18.9
水 溶 性 蛋 白 質 窒 素	0.059	0.219	1.6
水 溶 性 非 蛋 白 質 窒 素	0.620	2.327	17.3
内 { アムモニア態窒素	0.022	0.082	0.6
{ 燐リオルフラム酸に沈澱する			
{ 窒素(アムモニアを除く)	0.152	1.181	8.8
{ 其 他 の 窒 素	0.283	1.064	7.9

## 實 験 の 部

### 第一 クレアチン

新鮮鰯肉(内臓、皮及び骨を除去したるもの) 10kg. を二重鍋に採り 蒸留水を加へて煮沸浸出するこゝ前後 5 回全浸出液を合し先づこれに タンニン液を加へて生じたる沈澱を濾別し次

に中性及び鹽基性醋酸鉛を以て過剰のタンニン其他の不純物を除去して得たる母液に硫化水素を通じて過剰の鉛を去り濾液を初め常壓下に後減壓下に蒸發濃縮したりしに多量の結晶を析出し其量 21.80 g. に達したり該結晶は骨炭を以て脱色精製したる後分析せし結果クレアチンなることを確かめ得たり

本品の一定量を採り結晶水を定量せしにその結果左の如し

0.1320 g. 物質	0.0152 g. 水	11.69%	水
0.3566 g. //	0.0448 g. //	12.56%	//
計算數 (Kreatin: $C_4H_9N_3O_2 \cdot H_2O$ )		12.08%	//

又本品の一定量を採り眞空内  $100^\circ$  に乾燥したる後窒素を定量したるに次の結果を得たり

0.0795 g. 物質	0.0258 g. 窒素	32.45%	窒素
計算數 (Kreatin: $C_4H_9N_3O_2$ )		32.06%	窒素

## 第二 タンニンの沈澱 (ヒスタミン)

前項の操作に於て得たるタンニンの沈澱は醋酸鉛を以て分解し濾液に硫化水素を通じて過剰の鉛を去り母液を蒸發濃厚ならしめたる後 5% 硫酸を以て稀釋しこれに燐ウオルフラム酸を加へて沈澱を作たり該沈澱は常法の如く處理して遊離鹽基の濃厚液をなし過剰の鹽酸を加へて蒸發濃厚ならしめしに結晶を析出したりしを以て眞空エキシカートル内にて全く水分を除きたる後冷無水酒精にて處理し不溶解の無機鹽 (1.1 g. 鹽化加里) を分別し得たり酒精に溶解したる部分は酒精を除き骨炭を以て處理せしも脱色し難く又容易に結晶せざりしを以てこれにピクリン酸ナトリウムの濃厚液を加へしに冷水に溶け難きピクリン酸鹽の結晶 1.0 g. を得たり該結晶は鹽酸を以て分解し鹽酸鹽に轉化したる後骨炭を以て脱色精製せしに吸濕性を有する無色柱狀の結晶を得たり本品の一部を以て金鹽を作り他の一部を以てピクリン酸鹽を作りしに何れもヒスタミンのそれに一致するを知り得たり

**鹽化金複鹽** 黄色柱狀の結晶にして  $212^\circ$  にて黑變分解す

0.2034 g. 物質	0.1012 g. 金	49.75%	金
0.1548 g. //	0.0776 g. //	50.13%	//
計算數 (Histaminchloraurat: $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ )		49.85%	金

**ピクリン酸鹽** 冷水に溶解し難き黄色菱板狀の結晶にして  $230 \sim 231^\circ$  にて黑變分解す

## 第三 燐ウオルフラム酸の沈澱

第一項クレアチンの母液に適宜稀硫酸を加へしに不溶解性の無機物を析出 (8.8 g.) したりしを以てこれを濾別しその母液につき燐ウオルフラム酸を以て三回分別沈澱を行ひ該沈澱は夫々

各別に処理したり

## I. 第一回燐ウオルフラム酸沈澱の處理

### (A) 揮發性鹽基 (トリメチルアミン)

最初に生成したる燐ウオルフラム酸の沈澱は過剰の苛性バリタミ共に處理し低壓下に蒸溜して溜出する揮發性物質を稀鹽酸中に捕獲したり該鹽酸液を蒸發乾涸し残留せる結晶を真空エキシカートル内にて全く水分を去りたる後冷無水酒精にて處理し不溶解性の無機鹽を除去したり酒精に可溶解の部分は酒精を蒸發し去り骨炭を以て脱色精製せしも容易に結晶せざりしを以て全部金鹽に轉化せしめしに其收量 0.90 g. あり分析の結果トリチルアミンの金鹽に一致したり

**鹽化金複鹽** 黄色葉片狀の結晶にして 242° にて融解す

0.2408 g. 物質	0.1192 g. 金	49.50%	金
0.1934 g. 〃	0.0950 g. 〃	49.12%	〃
計算數 (Trimethylaminchloraurat: $C_3H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ ) 49.42% 金			

### (B) クレアチン

前項トリメチルアミンを蒸發し去りたる残留物は常法に依り遊離鹽基の濃厚液となし硝酸を加へて中和し冷蔵庫内に放置せしに多量の結晶を析出し其收量 27.0 g. に達したり該結晶は鹽酸鹽に轉化したる後分析の結果クレアチニンなることを確かめ得たり

**鹽酸鹽** 無色柱狀の結晶にしてヤッフエ氏反應を呈しこれを毛細管内に熱するに 258° にて融解す

0.1118 g. 物質	0.0320 g. 窒素	28.62%	窒素
0.1276 g. 〃	0.0304 g. 窒素	23.82%	窒素
計算數 (Salzsaures Kreatinin: $C_4H_7N_3O \cdot HCl$ ) 28.10% 窒素			
23.71% 窒素			

### (C) 硝酸銀の沈澱 (ヒポキサンチン)

上記クレアチニンの母液に硝酸を加へて生じたる黄白色の沈澱をば鹽酸を以て分解し濾液を蒸發濃縮せしに 1.10 g. の結晶を析出したり本品は水を加ふれば溶解せずして分解する性質を有しピクリン酸鹽となせしもアデニンピクラートに特有なる結晶を生ぜず其ピクリン酸鹽及び金鹽の性狀全くヒポキサンチンに合致するを知り得たり

**ピクリン複鹽** 黄色柱狀の結晶にして 210° 前後にて黒變す

**鹽化金複鹽** 冷水に溶解し易き黄色柱狀の結晶にして 251° にて黒變分解す

0.2714 g. 物質	0.1130 g. 金	41.64%	金
0.5236 g. ヌ	0.2174 g. ヌ	41.52%	ヌ
計算數 (Hypoxanthinchloraurat: $C_5H_4N_4O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )			41.42% 金

## (D) 硝酸銀及びバリタ沈澱

前項硝酸銀沈澱の濾液に更に過剰の硝酸銀ミバリタミ生を加へてじたる沈澱を鹽酸ミ硫酸ミを分解し以て燐ウオルフラム酸を加へて沈澱を常法に従ひ遊離鹽基の濃厚液ミなしたる後過剰の鹽酸を加へて酸性ミなし蒸發乾涸せしめしに結晶を析出したり該結晶は眞空エキシカートル内にて全く水分を除去したる後冷無水酒精を以て處理し下記の二部に分ちたり

## (イ) 冷無水酒精に不溶解の部 (ヒスチヂン)

此部分の結晶は骨炭を以て再三脱色精製したるに其收量 4.5g. ありたり本品の一部を採りピクリン酸鹽を作りしに黃色柱狀の結晶を成し  $85^\circ$  にて熔融し  $128^\circ$  にて黑變分解す尙鹽酸鹽を分析せし結果該品が ヒスチヂン なることを證し得たり

0.1234 g. 物質	0.03901 g. 鹽素	31.61%	鹽素
0.1620 g. ヌ	0.0271 g. 窒素	17.96%	窒素
計算數 (Histidinedichlorhydrat: $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2HCl$ )			31.14% 鹽素
			18.42% 窒素

## (ロ) 冷無水酒精に可溶解の部 (クレアチニン)

酒精に可溶解の鹽酸鹽は骨炭を以て處理するも容易に脱色せず且つ容易に結晶せざりしを以て全部ピクリン酸鹽に轉化せしに其收量 2.50g. ありたり該ピクリン酸鹽は鹽酸を以て分解し濾液を骨炭にて脱色精製せしに無色柱狀の結晶ミなりたるを以て誘導體を作り精査せしにクレアチニン鹽酸鹽に一致する結果を得たり

**ピクリン酸鹽** 冷水に溶け難き黃色針狀の結晶にして  $165^\circ$  にて黑變分解す

**鹽化金復鹽** 黃色柱狀の結晶にして  $165^\circ$  にて熔融す

0.1904 g. 物質	0.0834 g. 金	43.80%	金
計算數 (Kreatininchloraurat: $C_4H_7N_3O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )			43.51% 金

## (E) 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液 (クレアチニン)

硝酸銀及びバリタ沈澱を濾別せる母液は帶法の如く處理して燐ウオルフラム酸の沈澱ミなし更に之を遊離鹽基溶液ミなしたる後鹽酸鹽に轉化せしめたるにヤツフェ氏反應を呈する無色柱狀の結晶 2.10g. を得たり本品の一部を以て金鹽を作りしに絹絲光澤を有する黃色薄片狀の結晶

にして 175—176° にて熔融し分析の結果クレアチニンの金鹽に一致したり

0.2100 g. 物質	0.0924 g. 金	44.00%	金
計算數 (Kreatininchloraurat: $C_4H_7N_3O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )			
		43.51%	金

## II. 第二回燐ウオルフラム酸沈澱の處理

### (A) 揮發性鹽基 (トリメチルアミン)

二回目に生成したる燐ウオルフラム酸の沈澱は第一回目の場合と同様に處理して先づ揮發性鹽基を鹽酸溶液中に捕獲し無水酒精に不溶解の無機鹽を除去したる後金鹽をなせしに其收量 1.10g. ありたり該金鹽は水溶液より再結せしめしに黄色葉片狀の結晶にして 241° にて熔融す

0.3398 g. 物質	0.1670 g. 金	49.15%	金
0.2822 g. 〃	0.1392 g. 〃	49.33%	〃
計算數 (Trimethylaminchloraurat: $C_3H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )			
		49.42%	金

### (B) ヒ ス チ デ ン

前項揮發性鹽基を蒸溜し去りたる残りの遊離鹽基の濃厚液に鹽酸を加へて酸性をなし蒸發濃厚ならしめしに著量の結晶を析出し其量 31.80g. に達したり本品は一部を以てメチルエステルを作り他の一部を以てピクリン酸鹽を作たり

**メチルエステル鹽酸鹽** 毛細管内に熱すれば 205° にて分解し分析の結果ヒスチデンメチルエステル鹽酸鹽に合致するを知り得たり

0.1442 g. 物質	0.0257 g. 窒素	17.82%	窒素
0.1356 g. 〃	0.0402 g. 鹽素	29.65%	鹽素
計算數 (Histidinmethylesterdichlorhydrat: $C_5H_8N_3 \cdot COOCH_3 \cdot 2HCl$ )			
		17.36%	窒素
		29.34%	鹽素

**ピクリン酸鹽** 黄色柱狀の結晶にして約 80° にて熔融し 184° 内外に於て黑變分解す

## III. 第三回燐ウオルフラム酸沈澱の處理

最後に作りたる燐ウオルフラム酸の沈澱を處理して得たる遊離鹽基の濃厚溶液に直に鹽酸を加へて酸性をなし蒸發濃厚ならしめしに多量の結晶を析出し其量 14.10g. ありたり本品は骨炭を以て脱色精製したる後精査せしにヒスチデン鹽酸鹽に一致するを認め得たり

**鹽 酸 鹽** 235° にて熔融し窒素及び鹽素定量の結果次の如し

0.0723 g. 物質	0.0131 g. 窒素	18.12%	窒素
0.2066 g. 物質	0.0633 g. 鹽素	30.64%	鹽素
計算數 (Histidindichlorhydrat: $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2HCl$ )			
		18.42%	窒素
		31.14%	鹽素

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶にして 90° にて熔融す

メチルエステル鹽酸鹽 202° にて融解し分析の結果次の如し

0.1068 g. 物質	0.0310 g. 鹽素	29.03% 鹽素
0.1064 g. 物質	0.01888 g. 窒素	17.74% 窒素
計算數 (Histidinmethylesterdichlorhydrat: $C_5H_8N_3 \cdot COOCH_3 \cdot 2HCl$ )		29.34% 鹽素
		17.39% 窒素

### 成 績 摘 要

以上の實驗により鰯肉 10kg. より實際分離し得たる含窒素化合物の量次の如し

クレアチン	21.80 g.	ヒスタミン(ピクリン酸鹽)	1.00 g.
トリメチルアミン (鹽化金複鹽)	2.00 g	クレアチニン	29.43 g
ヒポキサンチン(鹽酸鹽)	1.10 g	ヒスチジン(鹽酸鹽)	50.40 g

今上記實驗の結果に基き供試量 1kg. に對し實際分離し得たる含窒素化合物の量を曩に予等が第一報(農化誌第六卷第二冊)に於て報告したる鰯肉に就ての成績を比較對照すれば次の如し

	新鮮物 1kg. に對し	
	鰯 筋 肉	鰯 筋 肉
トリメチルアミン (鹽化金複鹽)	0.367 g.	0.200 g.
ヒポキサンチン (ピクリン酸鹽)	0.159	0.233
クレアチニン	2.400	2.943
メチルグアニジン (鹽化金複鹽)	1.333	—
トリメチルアミノオキシード (鹽酸鹽)	7.844	—
デメチルアミン (鹽化金複鹽)	1.467	—
クレアチン	—	2.184
ヒスチジン (鹽酸鹽)	—	5.040
ヒスタミン (ピクリン酸鹽)	—	0.100

上表に據り兩成績を比較對照するに次の如く之を要約し得べし

(一) 鰯肉には著量のトリメチルアミノオキシード稍々多量のメチルグアニジン及びデメチルアミンを含めども鰯肉に於ては此等の存在を證明し得ず

(二) 鰯肉には著量のヒスチジン多量のクレアチン及び少量のヒスタミンを含めども鰯肉中よりは此等化合物を分離し得ず鰯肉が鰯肉に比し風味乏しき原因の一はヒスチジンを含まざるに歸し得べし

(三) 鰯肉及び鰯肉は何れもヒポキサンチン、クレアチニン及びトリメチルアミンを含有す終りに本研究の實驗上助力せられたる山田有朝氏に謝意を表す

(昭和五年二月記)