

有機肥料の研究成績 (第五報) 米糠の腐敗生成物に就て

教授 農學博士 吉村 清 尙

講師 農學士 西田 孝太郎

山田 有朝

著者の一人(吉村)は曩に二回に亘り米糠のエキス成分を研究してアデニン、コリン、グワニン、アラントイン及びニコチン酸等の存在を證明したり(鹿兒島高等農林學校學術報告第一號)。今回は米糠の腐敗生成物に就て實驗を行ひヒポキサンチン、ヒスタミン、ブトレツシン、カダベリン、フェニルエチルアミン及びロイシン等を分離し得たるを以てこれが梗概を報告せんとする。

實驗の部

市販の米糠五盃を甕に入れ之に蒸溜水二五立を加へて昭和三年七月五日より同八月二十三日まで五〇日間毎日一回攪拌し溫室内に放置腐敗せしめたり。右期間内に於ける日々の最高溫度の平均は攝氏四八・一度、最低溫度の平均は二六・一度にして兩者の平均は三七・一度な

り。又同期間温室内午前十時の平均温度は四〇・二度なり。

以上の如くして腐敗せしめたる試料は強き酸性反應を呈す。腐敗物は之を麻袋に入れ壓搾浸出し更に残渣に蒸溜水を加へて同様浸出し全浸出液を合し三〇立の溶液を得たり。今腐敗浸出液中の窒素を定量せし結果を示せば次の如し。

原試料百分に對し		全窒素を百として	
全	窒素	一・二九七	一〇〇・〇
蛋	白質窒素	〇・一六三	一二・六
非	蛋白質窒素	一・二三四	八七・四
内	アムモニア態窒素	〇・一七九	一三・八
	アムモニア酸に沈澱する 窒素(アムモニアを除く)	〇・二八八	二二・二
	其 他 の 窒 素	〇・六六七	五一・四

前記腐敗浸出液中に中性醋酸鉛を加へて不純物を去り、濾液に苛性曹達を加へて其酸性を殆んど中和したる後、更に鹽基性醋酸鉛に沈澱する物質を除去したり。かくて得たる濾液に硫化水素を通じて過剰の鉛を去り、母液を蒸發濃縮してシラップ状たらしめたる後、これに硫酸を加へて析出したる無機物を除きたり。

無機鹽の母液は五％硫酸を以て適宜に之を稀釋したる後、燐ウオルフラム酸を加へしに多量の沈澱を生じたり。該沈澱は常法の如く處理して遊離鹽基の濃厚液となし、又其母液はアミノ酸の分離に供用したり。

一、硝酸銀の沈澱(ブリン鹽基フラクション)

前記遊離鹽基液を硝酸にて中和し炭酸瓦斯を驅逐したる後、硝酸銀の濃厚溶液を加へたるに稍々多量の沈澱を生じたり。該沈澱は鹽酸を以て分解し更に燐ウオルフラム酸の沈澱となしたる後、法の如く處理しブリン鹽基の鹽酸鹽となしたるに其收量一二瓦に達したり。本品は一度骨灰を以て脱色精製したる後ピクリン酸鹽、鹽化金複鹽を作りそのヒボキサンチン鹽酸鹽なることを確め得たり。

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶より成り二〇〇度前後に於て黑變分解す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして一八五度前後に於て熔融す。尙該金鹽に水を加ふれば溶解せずして分解する特性を有す。

○三二九五瓦供試品

○一三六七瓦金 四一・四九% 金

計算數(Hypoxanthinchloraurat: $C_5H_4N_4O \cdot HCl \cdot AuCl_3$)

四一・四二% 金

二、硝酸銀及びバリタ沈澱(アルギニンフラクション)

硝酸銀の沈澱を濾別せる濾液に更に多量の硝酸銀とバリタとを加へたるに多量の沈澱を生成せり。該沈澱は少量の鹽酸と稍々多量の硫酸とを加へて分解し、濾液に燐ウオルフラム酸を加へて生成せる沈澱を常法に依りバリタを以て分解し遊離鹽基の溶液を得たる後鹽酸鹽となせしに其收量五・五瓦に達したり。該鹽酸鹽は一旦骨灰を以て精製したる後其一部を採りピクリン酸鹽となし更に他の一部を鹽化金複鹽となしたるに何れもヒスタミンのそれに合致するを認めたり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶け難き黄色斜方板狀の結晶にして二二五度にて黒變分解す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして二一〇—二一二度にて黒變分解す。

○三六九七瓦供試品

○一八三五瓦金 〓 四九・六三% 金

○二六一八瓦供試品

○一三〇六瓦金 〓 四九・八九% 金

計算數 (Histaminchloraurat: $C_6H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

四九・八五% 金

三、硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液(リジン・フラクシヨン)

前項硝酸銀及びバリタ沈澱を濾別せる母液を常法の如く處理し燐ウオルフラム酸を加へしに多量の白色沈澱を得たるを以てこれより遊離鹽基の濃厚溶液を製し鹽酸を加へて酸性となしたる後、蒸發乾涸せしめ更に眞空エキシカートル内にて全く水分を去り冷無水酒精にて處理し次の二部に分別せり。

A、冷無水酒精に不溶解の部

此部分の結晶一〇・二〇瓦を水に溶解し骨炭を以て脱色精製せしに無色柱狀の鹽酸鹽の結晶を得たり。本品は次の如き誘導體を作りブトレツシンの鹽酸鹽なることを確め得たり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶解し難き淡黄色柱狀の結晶にして二五一度にて黒變分解す。

鹽化金複鹽 冷水に少々溶け難き黄色短柱狀の結晶にして二三二度にて黒變分解す。

○四五六八瓦供試品

○二三三八瓦金 〓 五一・一八% 金

計算數 (Putrescinchloraurat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

五一・三五% 金

B、冷無水酒精に可溶解の部

冷無水酒精に溶解したる部には昇汞の飽和酒精溶液を加へこれに沈澱する部分と濾液とに分ちたり。

a、昇汞沈澱

昇汞の沈澱は硫化水素を以て分解し濾液を蒸發濃厚ならしめしに吸濕性強き鹽酸鹽の結晶二・一〇瓦を析出したり。該結晶は一旦骨炭を以て脱色精製したる後ビクリン酸鹽、鹽化金複鹽、鹽化白金複鹽等を作りしにカダベリンのそれに一致すること知れり。

ビクリン酸鹽 冷水に溶解し難き帶綠黃色柱狀の結晶にして二一一—二一二度にて熔融す。

鹽化金複鹽 黃色柱狀の結晶にして二三五度前後にて黑變分解す。

○・一九一四瓦供試品

○・〇九五八瓦金 || 五〇・〇五%金

○・一二八八瓦供試品

○・〇六四六瓦金 || 五〇・一六%金

○・三一二八瓦供試品

○・一五七六瓦金 || 五〇・三八%金

○・一五二四瓦供試品

○・〇七六八瓦金 || 五〇・三九%金

計算數(Cadaverinchlorplatnat: $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

五〇・三八%金

鹽化白金複鹽 橙黃色柱狀の結晶にして二二五度にて黑變分解す。

○・三〇〇六瓦供試品

○・〇一一四四瓦白金 || 三八・〇六%白金

○・一〇二二瓦供試品

○・〇三八六瓦白金 || 三七・七七%白金

計算數(Cadaverinchlorplatnat: $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_3$)

三八・〇六%白金

B、昇汞沈澱の濾液

昇汞沈澱の濾液に硫化水素を通じて過剰の水銀を除去し濾液を蒸發濃厚ならしめたる後骨炭を以て処理し眞空エキシカートル内に放置せしに鹽酸鹽の結晶を析出し其收量三・三瓦に達したり。該結晶は更に骨炭を以て処理したる後其誘導體を作りしにフエニルエチルアミンの鹽酸鹽なることを知り得たり。

鹽化金複鹽 冷水に溶解し易き黃色柱狀の結晶にして二一八度にて黑變分解す。

○・三七二二瓦供試品

○・一五九四瓦金 || 四二・八三 % 金

計算數 (Phenyläthylaminchloraurat: $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四二・七六 % 金

鹽化白金複鹽 橙黃色柱狀の結晶にして二〇〇度附近にて黑變分解す。

○・二七五〇瓦供試品

○・〇八三五瓦白金 || 三〇・三六 % 白金

計算數 (Phenyläthylaminchlorplatnat: $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot PtCl_4$) 二九・九四 % 白金

四、燐ウオルフラム酸沈澱の濾液

燐オルフラム酸を加へて生じたる沈澱の濾液に濃厚なるバリタ水を加へて過剰の燐ウオルフラム酸と硫酸とを定量的に除去したる後溶液を蒸發濃厚ならしめしに多量の結晶を析出した。該結晶は不純なりしを以て之を再三水溶液より結晶せしめしに二〇・〇瓦の純品を得たり。本品は光輝ある片狀の結晶にして容易に水により濕されず。無味の中に弱き苦味を有しビロル反應著しく毛細管内にこれを熱すれば二九〇度内外にて分解す。其窒素を定量せし結果次の如し。

○・五二三〇瓦供試品

○・〇五五三瓦窒素Ⅱ 一〇・五七%窒素

計算數 (Leucin: $C_6H_{13}NO_2$)

一〇・六九%窒素

銅鹽○・二七四〇瓦供試品

○・〇五四四瓦銅 一九・八五%銅

○・四五一〇瓦供試品

○・〇四一五瓦窒素 九・二〇%窒素

計算數 [Leucikupfer: $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$]

一九・六四%銅

八・六五%窒素

成績摘要

以上の實驗により原試料五瓦より實際分離し得たる含窒素化合物量次の如し。

ヒボキサンチン(鹽酸鹽)

一・二瓦

カダベリン(鹽酸鹽)

二・一瓦

ヒスタミン(鹽酸鹽)

五・五瓦

フェニルエチルアミン(鹽酸鹽)

三・三瓦

プトレツシン(鹽酸鹽) 一〇・二瓦

ロイシン

二〇・〇瓦

尙上記の成績を新鮮米糠より分離し得たる含窒素化合物と比較對照すれば次の如し。

米糠(一瓦に付き)

腐敗米糠(原試料一瓦に付き)

アデニン(ピクリン酸鹽)

○・三〇瓦

コリン(金鹽)

○・五〇瓦

グワニン

存在

アラントイン

○・一二瓦

ニコチン酸

○・〇五瓦

ヒ	ポ	キ	サ	ン	チ	ン	(鹽)	酸	鹽	〇・二四					
ヒ	ス	タ	ミ	ン	(鹽)	酸	鹽	一・一〇							
ブ	ト	レ	ツ	シ	ン	(鹽)	酸	鹽	二・〇四						
カ	ダ	ベ	リ	ン	(鹽)	酸	鹽	〇・四二							
フ	エ	ニ	ル	エ	チ	ル	ア	ミ	ン	(鹽)	酸	鹽	〇・六六		
ロ	イ	シ	ン									四・〇〇			

結論

今以上記述せしところを綜合すれば次の如し。

- 一、米糠中の含窒素化合物は腐敗作用を受くること極めて緩慢なり。これ醗酵により有機酸の生成多量にして最後まで強酸性を呈する結果にして夏期硝子室内五〇日間の腐敗醗酵に依り浸出液中の全窒素の僅か一三四%丈けアムモニア態に變化するに過ぎず。
- 二、米糠中に存する有機鹽基は醗酵後に至れば分解して其存在を認めず、而して蛋白質の分解に由來するアミン類は分解作用に對して安定なるが故に久しく其形態にて殘留するを知るべし。

- 三、腐敗米糠中には多量のアミノ酸を含むものなるが其大部分はロイシンなり。

(昭和三年十一月記)