

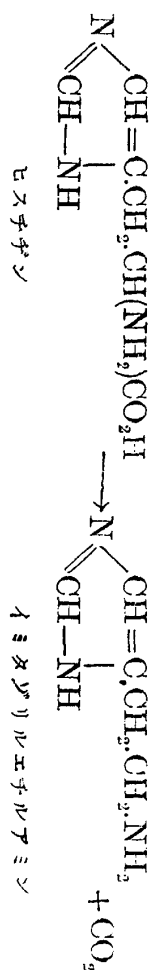
白米の腐敗分解生成物に就て

教授 農學博士 吉村清尙

農學得業士 陳方濟

白米の腐敗作用に依り如何なる分解物を生ずるやに就ては未だ研究を行ひたる者あるを聞かず。余輩は特に白米中蛋白質の腐敗分解物の分離に關する實驗を前後二回行ひたる結果イミダゾリルエチルアミン (Imidazolyläthyliamin : $C_5H_9N_3$)、テトラメチレンヂアミン即ちプロレッシン (Tetramethylendiamin od. Putrescin : $C_4H_{12}N_4$) 及びアマミルアミン (Amyliamin : $C_5H_{12}N_2$) 等なる有機鹽基の存在を證明するを得たり。

蛋白質が細菌の作用に依り分解する際には各種の有機鹽基を生成するものにして蛋白質の第一次の分解生成物たるヒスチヂン、アルギニン及びリジン等の如きヘキソン鹽基は更に分解して簡單なる有機鹽基のアミン類となる。例へばヒスチヂンは細菌の作用によりイミダゾリルエチルアミンと炭酸瓦斯とに分解し



ヒスチヂン

イミダゾリルエチルアミン

白米の腐敗分解生成物に就て

アルギニンは先づアルギナーゼ (Arginase) なる酵素の作用によりてオルニチンと尿素とに分
解しオルニチンは更に分解してプトレッシンを生ず。



ペンタメチレンジアミン

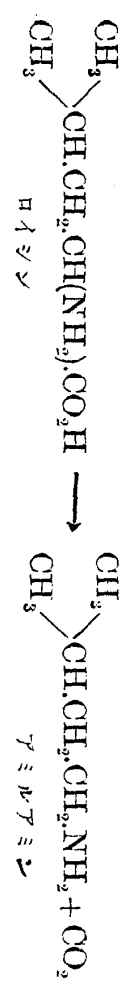
次にリジンは分解してペンタメチレンジアミン即ちカダベリン (Pentamethylendiamin od. Cadaverin) を生ず。



リジン

カダベリン

又米蛋白質は其の構子アミノ酸中特にロイシン (Leucin) に富めるを以てロイシンの腐敗分解物としてアミルアミンを生ずるは致て怪むに足らず。



従来白米蛋白質の分解の際生成するヘキシン鹽基の中最も多量に存するはアルギニンにしてヒスチチン之に次ぎリジン最も少なし。之れ腐敗白米中に最も多くのプトレッシンとイミダズリルエチルアミンとを存するに拘はらずリジンの分解物たるカダベリンを發見し得ざ

りし所以ならん。

本研究の材料として使用せる白米は豫め幾回も水洗して全く糠成分を除去し風乾の後粉碎せるものにして其の定量分析の結果左の如し。

風乾態百分中

水分

二二・一三二

乾燥物

七七・八六八

乾燥物百分中

粗蛋白質

八九・四八

粗脂肪

〇・四二四

粗纖維

一・三八七

灰分

〇・一五五

可溶無窒素物

八九・〇八六

澱粉

八四・三六五

全窒素

一・四三二%

蛋白質窒素

一・三八七%

非蛋白質窒素

〇・〇四五%

内

一〇〇・〇〇

九六・八六

三・一四

燐ウオルフラム酸に沈澱さるべき窒素 〇〇〇〇八%
 その他の窒素 〇〇四四二%

〇〇五
 三〇九

冷水に可溶窒素

〇〇二四五%

内

燐ウオルフラム酸に沈澱さるべき窒素

〇〇〇〇九%

蛋白質窒素

〇〇二三六%

灰の組成

砂

〇〇三一瓦

二〇〇〇%

珪酸

〇〇一一

七七四

加里

〇〇三六

二三・二三

曹達

〇〇〇八

五一六

石灰

〇〇一一

七一〇

苦土

〇〇〇六

三八七

酸化鐵

〇〇一六

一〇・三二

酸化マンガン

|

磷酸

〇〇二一

一三五五

硫酸

〇〇一三

八三九

炭酸
鹽素

痕跡

痕跡

合計

〇・一五三

九九三六

第一 豫備試驗

(I) 白米浸漬中醱酵作用によりて生成せる酸度の檢定

六個の三角フラスコを採り各個に供試白米粉一〇〇瓦と蒸溜水二五〇瓦とを加へ一定時間放置の後酸度を檢定せるに次の結果を得たり。但し當時の平均氣温は三〇―三二度なりし。

白米百瓦に對する酸(乳して酸)量

- (一) 三〇時間の後 〇・〇〇四七瓦
- (二) 五〇時間の後 〇・〇一七五 "
- (三) 七五時間の後 〇・四五四二 "
- (四) 一〇〇時間の後 〇・六三一五 "
- (五) 一二五時間の後 〇・七〇七六 "
- (六) 一七五時間の後 〇・七六八九 "

備考各醱酵液はネスラー氏試薬に對するアムモニアの反應を呈せざりし。

(II) 白米の醱酵液中酸の分離定量

供試白米粉二疋を採り之に蒸溜水四立を加へ室温(20°C)に放置すること十日の後濾過洗滌し該濾液につき揮發酸と不揮發酸(固定酸)とを分離定量せり。

白米の腐敗分解生成物に就て

(a) 揮發酸(醋酸)
 前記の濾液一定量を採り減壓蒸溜を行ひその溜出液につき常法に依り苛性曹達液を以て滴定せり。

白米一〇〇瓦に對する揮發酸(醋酸として)の量〇・六六七一瓦
 (b) 固定酸

前記揮發酸定量の蒸溜殘液を一定量液となしその一部を採り苛性曹達液を以て滴定せり。

白米一〇〇瓦に對する固定酸(乳酸として)の量〇・六〇八五瓦
 (c) 乳酸の分離

前項蒸溜殘液の一部を採り之に炭酸亞鉛を加へ煮沸したる後濾過し濾液を蒸發濃縮したるに漸次針狀結晶を析出しその收量二盞の白米に對し約九・四瓦ありたり。此粗製の乳酸亞鉛を精製したる後亞鉛を定量せるに次の結果を得たり。

〇・三四三瓦 供試品 〇・一一六二四瓦 酸化亞鉛 (ZnO) || 三三・八八% 酸化亞鉛
 計算數(Zinklactat: $Zn(C_3H_5O_2)_2$) 三三・四三% 酸化亞鉛

〇・五三三瓦 供試品 〇・〇九六六瓦 水 || 一八・一二% 水

計算數(Zinklactat: $Zn(C_3H_5O_2)_2 + 3H_2O$) 一八・一八% 水

第二 有機鹽基の分離

第一回實驗成績

供試白米粉二盞を採り之に二立の蒸溜水を加へ時々振盪しつゝ室温に放置すること十九

日間(大正九年六月廿五日より七月十四日に至る)にして濾過し濾液に鹽基性醋酸鉛液を加へ濾液に硫化水素を通じて硫化鉛を去り此濾液の一部に就き定量を行ひ次の結果を得たり。

白米一研に對する成績

全窒素

一九九四八瓦

一〇〇〇〇

アムモニア態窒素

四四九一〃

二二五一

非蛋白質窒素

一五四五七〃

七七四九

前記硫化鉛の濾液を蒸發濃縮して適當の容量となし硫酸を加へて強酸性となしたる後燐ウオルフラム酸液を加へたるに多量の白色沈澱を生成したり。

燐ウオルフラム酸沈澱は常法に則り苛性バリタを以て分解し遊離鹽基溶液となし次に硝酸を加へて微酸性に至らしめたるに黄赤色の沈澱を少量に析出したるにより之を濾去り濾液に硝酸銀液を加へたるに白色の沈澱を析出したるも其量僅少なりしを以て更に精査せざりし。

(D) 硝酸銀及びバリタに依り沈澱すべき鹽基アルギニン(フラクシオン)

前條の硝酸銀の沈澱を濾去りたる母液に更に過剰の硝酸銀と濃厚のバリタ溶液とを加へたるに黄褐色の沈澱を得たり。該沈澱は之を鹽酸と少量の硫酸(バリウムを去る爲に)とを以て分解し大部分の鹽酸を蒸發し去り更に多量の硫酸(全溶液の約5%に達する位まで)を加へたる後再び燐ウオルフラム酸を加へて沈澱し該沈澱をば苛性バリタにて分解せしに一種のアミン臭を發せしにより減壓蒸溜を行ひ揮發物質を鹽酸に吸收せしめ不揮發の蒸溜殘滓は數回苛性バリタにて處理する等以下普通の如く操作して遊離鹽基溶液となし何れも鹽酸を加へ

て鹽酸鹽に轉化せしめたり。

(a) 揮發性有機鹽基(プロレツシン)

鹽酸鹽の一小部を採り水に溶かし苛性曹達液にてアルカリ性となしたる後ネスラー氏試薬を加へたるに白色の沈澱を生じたり。又他の一部を以て鹽化金複鹽及びピクリン酸鹽を作

りたり。
鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして二二三度前後にて熔け二三三度にて分解す。

〇〇七七二瓦 供試品

〇〇三九八瓦金 〇五・五五%金

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

五・三五%金

ピクリン酸鹽 絹絲様の光澤ある針狀の結晶より成り冷水には殆ど溶解せず。之を毛細管内に熱すれば二五五度にて熔解す。

(b) 不揮發性有機鹽基(イミダゾリルエチルアミン)

前記の揮發性鹽基を除きたる殘液中の遊離鹽基は過剰の鹽酸を加へて蒸發濃厚ならしめたるに柱狀の結晶を析出したり。

鹽化金複鹽 深黄色柱狀結晶にて水に稍々溶け難く二〇五—二一〇度に於て瓦斯を發して

熔解す。

〇・二五〇八瓦 供試品

〇・一二五〇瓦金 〇四九・八四%金

計算數(Imidazolyläthylaminchlorurat: $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

四九・八五%金

鹽化白金複鹽 深黄色斜方結晶にして毛細管内に熱すれば二四〇—二四五度にて黒變する

も溶解せず。

○一九七五瓦 供試品

○〇七四〇瓦白金 || 三七四七% 白金

計算數 (Imidazolyläthylaminchlorplatinat: $C_5H_8N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$)

三七四四% 白金

ピクリン酸鹽

深黄色斜方系板状の結晶より成り二二三度にて瓦斯を發して溶解す。

ピクロン酸鹽

黄色束針状の結晶より成り二六六度にて溶解す。

(II) 硝酸銀及びバリタに依り沈澱されざる鹽基(リジン || フラクシヨン)

前項の硝酸銀及びバリタ沈澱の母液に鹽酸と硫酸とを加へて過剰の銀及びバリウムを去り濾液に燐ウオルフラム酸を加へたるに多量の白色沈澱を得たり。該燐ウオルフラム酸沈澱は常法の如く苛性バリタを以て處理し遊離鹽基溶液となしたり。此際減壓蒸溜に依り揮發すべき鹽基をば鹽酸に吸收せしめたるに少量のプトレッシン鹽酸鹽の結晶を得たり。

(a) 揮發鹽基(プトレッシン)

鹽化金複鹽 黄色短柱状の結晶より成り二二三度にて熔け二三六度にて分解す。

○一〇四〇瓦 供試品

○〇五三三瓦金 || 五一・二五% 金

計算數 (Putrescinchloraurat: $C_4H_{12}N_4 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

五一・三五% 金

鹽化白金複鹽 淡黄色小板状の結晶より成り二三一度にて黒變分解す

○〇九四八瓦 供試品

○〇三七二瓦白金 || 三九・二四% 白金

計算數 (Putrescinchlorplatinat: $C_4H_{12}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$)

三九・一三% 白金

ピクリン酸鹽 黄色針状若くは柱状の結晶にして二五五度にて溶解す。

(b) 蒸溜残液中の鹽基(プトレッシン)

減壓蒸溜の残液に(必要あれば一旦濾過し)過剰の鹽酸を加へて蒸發濃厚ならしめたるに柱狀結晶を析出したり。本結晶は水溶液より再結晶せしめ十分乾涸せしめたる後無水アルコールにて處理し可溶鹽酸鹽と不溶鹽酸鹽とに分別せり。

(一) 無水アルコールに不溶鹽酸鹽(プトレッシン) 無水アルコールに不溶の鹽酸鹽は無色柱狀結晶より成りその收量〇・五瓦ありたり。

鹽化金複鹽 黄色柱狀若くは小板狀結晶より成り二二四度に熔け二三〇度にて分解す。

〇・一六三五瓦 供試品 〇〇八三五瓦金 〥 五一〇七% 金

計算數(Putrescinchloraurat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl, 2AuCl_3$) 五一三五% 金

鹽化白金複鹽 黄色小板狀の結晶より成り二三〇度内外にて分解す。

〇・一五一〇瓦 供試品 〇〇五九〇瓦白金 〥 三九〇七% 白金

計算數(Putrescinchlorplatnat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$) 三九一三% 白金

ピクリン酸鹽 黄色針狀若くは柱狀結晶にして冷水には極めて溶け難く二五〇度に於て熔解す。

(二) 無水アルコールに可溶鹽酸鹽(アミルアミン) 無水アルコールに可溶の鹽酸鹽は吸濕性なりしを以て鹽化金複鹽に轉化せしめたるに一三〇—一四〇度に於て熔融する黄色の光輝ある小板狀の結晶を得たり。本品は無水アルコールに溶解し易く冷水には稍々溶け難し。

〇〇四一〇瓦 供試品 〇〇一九〇〇瓦金 〥 四六三四% 金

計算數(Amylaminchlorurat: $C_5H_{13}N.HCl.AuCl_2$)

四六・一七%金

ビクリン酸鹽 黄色斜方系柱状結晶にして一二〇度に於て熔融す。

第二回實驗成績

前と同様の白米粉二盃を採り之に二立の水を加へ室温に放置すること三十三日間(大正九年九月十四日より同年十月十八日に至る)にして濾過洗滌し濾液に鹽基性醋酸鉛液を加へて不純物を沈澱せしめ次に母液に硫酸を加へて鉛を除き蒸發濃縮したる後その一部を以て窒素を定量したるに次の結果を得たり。

全窒素	一一・一一八瓦	一〇〇・〇〇
アムモニア態窒素	三・六九一"	三三・二五
燐ウオルフラム酸によりて沈澱せらるべき窒素	三・五三五"	三一・七五
その他の窒素	三・八九二"	三五・〇〇

前記鹽基性醋酸鉛沈澱の濾液に更に硫酸を加へて全溶液の約五%に達せしめたる後燐ウオルフラム酸液を加へて沈澱せしめたり。該燐ウオルフラム酸沈澱は第一回實驗と同様に處理して遊離鹽基溶液となし硝酸にて中和したる後硝酸銀液を加へたるに少量の沈澱を得たるも更に精査せざりし。

(1) アルギニン || フラクシオン(硝酸銀及びバリタ沈澱)

第一回實驗と同様の方法に依り〇七瓦の鹽酸鹽の結晶を得たり。本結晶の一部を採り鹽化金複鹽に轉化せしめたるに二種の結晶より成れるを確め得たるを以てその溶解度を利用し

て二者の分別を試みたり。

(a) 水に溶解し難き鹽化金複鹽 此部分は其收量極めて少なく淡黄板狀の結晶より成り之を毛細管内に熱すれば二三五度内外にて熔解するなどプロレシンの鹽化金鹽に一致するを見たり。

〇〇五〇瓦 供試品

〇〇二五八瓦金 〥 五一六〇% 金

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

五一三五% 金

(b) 水に較溶解し易き鹽化金複鹽 深黄色柱狀の結晶より成り之を毛細管内に熱すれば二一〇度にて溶解す。

〇一五五五瓦 供試品

〇〇七六八瓦金 〥 四九三九% 金

計算數(Imidazolyläthylaminchlorurat: $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

四九八五% 金

此アルギニン 〥 フラクシヨンの遊離鹽基溶液を減壓蒸溜するに當り揮發するものを鹽酸に吸收せしめたる後蒸發したるに少量の鹽酸鹽を得たり。此鹽酸鹽を鹽化金複鹽に轉化せしめたるに二三四度の熔融點を有する結晶を得たり。

〇〇二〇瓦 供試品

〇〇一〇三瓦金 〥 五一五〇% 金

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

五一三五% 金

(II) リシン 〥 フラクシヨン

第一回實驗と同様に操作し遊離鹽基溶液となしたる後鹽酸を加へて鹽酸鹽に轉化せしめたり。遊離鹽基溶液を濃縮する爲に減壓蒸溜を行ふに當り揮發せる鹽基は鹽酸に吸收せしめ

て鹽酸鹽となしたり。

(a) 揮發鹽基の鹽酸鹽 此部分は極めて少量なりしを以て全部鹽化金複鹽に轉化せしめたり。黄色柱狀の結晶より成り其熔解點は二三度にしてブトレッシンの鹽化金複鹽に一致す。

○・一四四二六瓦 供試品

○・〇七三五瓦金 || 五一・五四% 金

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

五一・三五% 金

(b) 不揮發鹽基の鹽酸鹽 減壓蒸溜の際殘留せる大部分の遊離鹽基溶液に過剰の鹽酸を加へて蒸發濃厚ならしめ眞空エキシカートル内に放置せしに漸次結晶を析出しその收量約二瓦以上に達したり。本品は之を水溶液より再結せしめ且つエキシカートル内にて十分乾燥せしめたる後無水アルコールを以て處理して可溶解部と不溶解部とに分別したり。

(イ) 無水アルコールに不溶解の鹽酸鹽 冷無水アルコールに溶解せずして殘留したる鹽酸鹽はその收量一九七瓦あり。その一部を採りて鹽酸を定量せしに次の結果を得たり。

○・一四五三瓦 供試品

○・〇六四七瓦鹽素 || 四四・五三% 鹽素

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

四四・一〇% 鹽素

鹽化金複鹽 鹽酸鹽の他の一部を採り鹽化金複鹽を造りたるに黄色柱狀の結晶を得たり。本品は之を毛細管内に熱すれば二三五—二四〇度にて熔解す。

○・一八〇六瓦 供試品

○・〇九二四瓦金 || 五一・一六% 金

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

五一・三五% 金

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶より成り二五〇—二五八度にて分解する等すべてブトレッシ

ンのピクリン酸鹽に一致す。

(ロ) 無水アルコールに可溶解の鹽酸鹽 收量極めて僅少にして精査するを得ざりしもアミルアミンにあらざることは確め得たり。

成績摘要

(1) アルギニン \parallel フラクション(硝酸銀及びバリタ沈澱)に來れる鹽基はイミダゾリルエチルアミンを主とし之に一小部分のプトレッシンを混ざるものとす。而して此兩鹽基はプトレッシンの揮發性を利用し減壓蒸溜によりてそれ々々分別するを得べし。

次にジンリフラクションに於てプトレッシンの大部分と少量のアミルアミンとの存在を證明するを得たり。即ちプトレッシンは前記兩フラクションに現はるゝも硝酸銀とバリタとによりて沈澱せらるゝものはその一小部分に過ぎざるなり。

(2) 二研の腐敗白米より實際に分離し得たる鹽基量は次の如し。

第一回實驗

第二回實驗

イミダゾリルエチルアミン(鹽化金複鹽)	〇・八瓦	〇・二瓦
プトレッシン(鹽酸鹽)	〇・七瓦	二・〇瓦
アミルアミン	少量	不明
アムモニア	五・五瓦	五・二瓦

(3) 白米腐敗の際に生成する有機酸の主なるものは乳酸にしてその他少量の醋酸・酪酸等をも生ずるものゝ如し。(大正九年十二月記)