

菜種油粕並に大豆粕の腐敗作用に由る分解生成物に就て

教授 農學博士
吉村清尙

余輩は第一報に於て大豆粕及び菜種油粕の化學的組成特に含窒素化合物に關する研究成績を報告したり。今參考のため其成績の梗概を再録すれば次の如し。

供試品百分中

大豆粕		菜種油粕	
水分	乾物	水分	乾物
八・五四五	九一・四五五	一〇・八四〇	八九・一六〇
大豆粕		菜種油粕	
全窒素	蛋白質窒素	全窒素	蛋白質窒素
八・四五五	七・七三〇	六・三五三	五・五二三
一〇〇・〇〇〇	九一・四二〇	一〇〇・〇〇〇	八六・九三〇
大豆粕		菜種油粕	
非蛋白質窒素	非蛋白質窒素	非蛋白質窒素	非蛋白質窒素
〇・七二五	八・五八〇	〇・八三〇	一・三〇七

アムモニア態窒素	〇・〇四五	〇・五四	〇・〇三一	〇・四九
内 〔燐ウオルフラム酸に沈澱さるゝ窒素〕	〇・二七四	二・二一	〇・七四五	一一・七二
其他の窒素	〇・四〇六	五・八三	〇・〇五四	〇・八六

又一肝の原料より實際分離し得たる含窒素化合物を示せば次の如し。

大豆粕	大豆粕
アデニン 〇・〇一四
ヒポキサンチン 〇・〇四五
ヒスチジン 存在
アルギニン 〇・一三〇
コリン 〇・二〇七
ペタイン 〇・〇一六
トリゴネリン 〇・〇六七
芥子油 〇・三二〇

即ち菜種油粕は大豆粕に比すれば水に可溶成分中コリンに富み芥子油原質物を含むを以て特徴とす。

本報に於ては菜種油粕及び大豆粕の腐敗作用に由る分解生成物の分離に關する研究成績を報告することゝせり。

第一章 菜種油粕

本研究に於ては菜種油粕をば温湯を以て浸出し水に可溶部と不溶部(不溶残渣)とに別ちたる後各別に腐敗酸酵せしめその分解生成物を分離定量することゝせり。先づ試みに供試品の温浸によりて溶解する程度を知らんがため次の豫備的試験を行ひたり。

菜種油粕末(一耗以下の細粉)二〇瓦を採り毎度約五倍量の水を加へ温浸すること五回にして浸出液につき酸度を滴定すると共に窒素を定量したり。

酸 度(醋酸として)

窒 素

第一回浸出	〇・七〇八八%	〇・五六四%
第二回浸出	〇・一九三三%	〇・一六九%
第三回浸出	〇・一四九七%	〇・〇七五%
第四回浸出	〇・〇六四四%	〇・〇二八%
第五回浸出	〇・〇四二〇%	〇・〇二二%

即ち五回の浸出を経ると尙可溶性酸類、含窒素物等を残留するを知るなり。仍て余輩は供試品一盞を採り上記同様の方法に依り浸出すること前後八回にして全浸出液を集め定量分析を行ひたり。今その結果を表示すれば次の如し。

固 形 物	一盞原料中	
	可溶成分量	不溶成分量
含 窒 素	八九一・六〇〇瓦	二三七・三五〇瓦
蛋白質窒素	六一・五〇〇瓦	九〇・二一瓦
蛋白質窒素	五六・〇〇〇瓦	四・四三五瓦
		五一・五六五瓦

非蛋白質窒素	五・五〇〇瓦	四・五八六瓦	〇・九一四瓦
アムモニア態窒素	〇・四〇〇瓦	〇・三六一瓦	〇・〇三九瓦
内 麟ウオルフラム酸に沈澱さるゝ窒素	四・六四〇瓦	三・八四九瓦	〇・七九一瓦
其他の窒素	〇・四六〇瓦	〇・三七六瓦	〇・〇八四瓦
粗 灰 分	一一・六三〇〇瓦	四一・七〇〇瓦	七四・六〇〇瓦

第一節 浸出液

本試験に供用せし菜種油粕は八盞にして其浸出液は頗る多量に達したるを以てこれを蒸發濃厚ならしめ二四立(原料菜種油粕に對する三倍量)となし五ヶ月間(十一月一日より翌年四月一日に至る)温室最底温度三度最高温度四五度内に放置し時々攪拌して腐敗醱酵せしめたり。温室内に移したる翌日より五日目までは盛に芥子油の刺戟臭を發し十二日目位より漸次醱酵を始めたるもその進行遅々たるの觀ありき。醱酵液の酸度も著しき増加を認めざりしを以て八週間の後一六立の水を加へて全溶液を稀薄にし醱酵作用を促進せしめたるに約四ヶ月を経て醱酵終を告げたり。茲に於て全醱酵液をば正しく四〇立となしその一定量を採り窒素を定量したるに次の結果を得たり。

全 窒 素	醱酵前(新鮮浸出液)	醱酵後(醱酵液)
アムモニア態窒素	七二・一六五瓦	三二・九二三瓦
	二・八八六瓦	〇・五二〇瓦

上表に據れば菜種油粕の浸出液は四ヶ月の醱酵により全窒素の約半量を消失せるを知る

べし。

〔一〕 芥子油發生の機轉

菜種中には芥子油原質たる シニグリン (Sisigrin : $C_{10}H_{16}NS_2KO_9$) を含有すると同時にミロシンと稱する原糖質分解酵素を含みシニグリンはミロシンの作用によりて芥子油 (Mustard oil : C_6H_5ONS) を發生するものなることは公知の事實なるが菜種油粕はその製造の際に高度の熱に遭遇せるを以て活性酵素の存在を認め難きところなり。然らば菜種油粕の發酵に際し生成する芥子油は如何なる機轉に由るか。この疑問を解決せんがため甲乙二個の三角フラスコ内に一定量の菜種油粕末を採りこれに等量の水を加へて綿栓を施し甲はそのまゝとなし乙は煮沸殺菌を行ひたる後何れも溫室内に放置したるに殺菌せざりし方は漸次芥子油の刺戟臭を發生したるも殺菌せしものは全然芥子油の發生を認めざりき。この結果に據りて觀れば菜種油粕の發酵作用によりて生成する芥子油は微生物より誘導せらるるミロシンの作用に歸することを想像し得べし。今參考のため菜種並に菜種油粕所含芥子油量を示せば次の如し。

菜種 (和種)	○五二八% 芥子油
菜種 (朝鮮種)	○一八〇% 芥子油
菜種油粕	○〇三二% 芥子油

〔二〕 有機鹽基の分離

全發酵液に鹽基性醋酸鉛液を加へて生成せる沈澱を除きその濾液に硫酸を加へて過剰の

鉛を除去したる後、燐ウオルフラム酸を加へたるに多量の白色沈澱を析出したり。該沈澱は常法の如く處理して先づ遊離鹽基溶液を作り次に三フラクシオンに分別したり。

(A) プリン鹽基Ⅱフラクシオン (硝酸銀沈澱) 前記遊離鹽基溶液をば硝酸にて中和したる後硝酸銀を加へたるに僅少の沈澱を析出するに過ぎざりしを以て特に普林鹽基に對する檢索を行はざりき。

(B) ヒスチデン及びアルギニンⅡフラクシオン (硝酸銀及びバリタ沈澱) 上記硝酸銀(A)の母液に更に過剰の硝酸銀と苛性バリタとを加へて生成せる暗褐色沈澱を鹽酸と硫酸とを以て分解したる後再應燐ウオルフラム酸を加へて有機鹽基を沈澱せしめ以下バリタを以て分解する等常法に於けるが如く處理し最後に鹽酸鹽を轉化したるに粘稠性を帶び容易に結晶を作らず、これが酒精溶液に鹽化第二水銀の酒精溶液を加ふるも沈澱を析出せず。又この鹽酸鹽は金鹽並にピクリン酸鹽をも作らず。仍て全鹽酸鹽に二五% H_2O_2 を加へ砂浴上に於て十時間以上加水分解を行ひたる後燐ウオルフラム酸を加へ生成せる沈澱をバリタを以て分解し遊離鹽基溶液を造り最後に鹽酸鹽に轉化せしめたるも尙ほ容易に結晶せざりしが故にこれを酒精に溶かし鹽化第二水銀の酒精溶液を加へたるに白色沈澱を析出したり。該鹽化水銀複鹽は硫化水素にて分解し鹽酸鹽となし更に鹽化金複鹽に轉化せしめたるに○二瓦の結晶を得たり。

鹽化金複鹽 黃色葉片狀結晶にして毛細管内にこれを熱すれば二四五—二五〇度に於て分解す。

○・一二〇八瓦 供試品 ○・〇五三六瓦 Au 〓 四四・三七%金
 計算數 Cholinchoraurat: $C_5H_4NOCl \cdot AuCl_3$ 四四・四九%金

前記鹽化水銀複鹽の濾液より回收し得たる鹽酸鹽は猶非結晶性粘稠物にして金鹽・ビクリン酸鹽等を造らず且又その收量多からざりしを以て更に精査するを斷念せり。

(C) リジン 〓 フラクシヨン (硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液) 前項(B)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並にバリウムを除き濾液を蒸發して過剰の鹽酸を去りたる後更に五%硫酸を加へて適宜の容量となし復磷ウオルフラム酸を加へて析出せる沈澱を採り苛性バリタを以て分解し最後に鹽酸鹽に轉化せしめたり。斯くして得たる鹽酸鹽は無水酒精を以て處理したるに多量の不溶無機鹽(鹽化加里より成る)を殘留せり。該酒精溶液に鹽化第二水銀の酒精溶液を加へ析出せる白色沈澱をば硫化水素を以て分解し鹽酸鹽に轉化せしめたり。該鹽酸鹽は吸濕性針狀結晶より成りしを以て全部これを鹽化金複鹽に轉化せしめたるに二五瓦の結晶を得たり。

鹽化金複鹽 黃色葉片狀結晶にして毛細管内にこれを熱すれば二五〇—二五二度に於て分解す。

○・三一八八瓦	供試品	○・一四一八瓦	Au	〓 四四・四八%金
○・二二三〇瓦	供試品	○・〇九九〇瓦	Au	〓 四四・三九%金
計算數	(Cholinchoraurat: $C_5H_4NOCl \cdot AuCl_3$)			四四・四九%金

ビクリン酸鹽 上記鹽化金複鹽の一部を分解して得たる鹽酸鹽を以てビクリン酸鹽を造

りたるに黄色柱狀結晶を得たり。本品はこれを毛細管内に熱すれば二三七—二四〇度に於て分解す。

前記燐ウオルフラム酸沈澱の母液はアミノ酸を含むこと少きを以て更に精査せざりき。

成績摘要 菜種油粕の醱酵浸出液より分離せる分解生成物を示せば次の如し。但し數字は原料菜種油粕の八肝に對する數量とす。

コリン(鹽化金複鹽) 二五・二〇瓦 芥子油 定量せず

アムモニア 〇・六三瓦

第二節 浸出殘渣

八肝の菜種油粕より得たる浸出殘渣はその量六・一肝あり。定量分析の結果左記の組成を有す。

各窒素の比率

水分	一六・三一%	—
固形物	八三・六九	—
全窒素	五・七五一	一〇〇・〇〇
蛋白質窒素	五・五二五	九六・〇七
非蛋白質窒素	〇・二二六	三・九三
粗灰分	六・三七〇	—

即ち菜種油粕の浸出殘渣中の窒素は主として蛋白質の形態にて存在するを知るなり。

全浸出殘渣に二四立の水(原料菜種油粕の約四倍量)を加へ溫室内に放置し時々攪拌せしに速かに醱酵を開始し最初液の酸度は極めて微弱なりしも約十日の後には強酸性反應を呈し一種の烈しき惡臭を放つに到れり。八週間後醱酵作用を促進せんがため更に一六立の水を加へて醱酵液を稀釋したり。試験開始後七十日を経て溫室より取出し布片にて濾過し殘粕は更に溫湯を加へ浸出壓搾すること三回にして全浸出液を集めたるに七二立に達したり。その一部を採りて定量分析を行ひ次の結果を得たり。

固形物	全醱酵浸出液 (七二立)中		原料浸出殘渣 に對する比率	醱酵浸出液中 各窒素の比率
	全窒素	蛋白質窒素		
固形物	七六五・五〇四瓦	一二・五五〇%		—
全窒素	九七・四二二	一・五九七	一〇〇・〇〇	
蛋白質窒素	七・〇三六	〇・一一五	七・二〇	
非蛋白質窒素	九〇・三八六	一・四八二	九二・八〇	
アムモニア態窒素	一八・五一二	〇・三〇三	一八・九七	
内 麟ウオルフラム酸に沈澱さるゝ窒素	一三・九六四	〇・二三〇	一四・四〇	
其他の窒素	五七・九〇八	〇・九四九	五四・四三	
粗灰分	一三八・三三六	二・二六八	—	
内 麟酸	七一・四二四	一・二七一	—	
加里	〇・四〇二	〇・〇〇七	—	

上表に據れば原料浸出殘渣中の含窒素有機物(主として蛋白質より成る)は醱酵作用により

て分解せられて非蛋白質窒素に變じ就中アミノ酸態窒素最も多きを占むるを知るべし。

(一) 酪酸の分離定量

醗酵液の一定量を蒸溜フラスコに採り水蒸氣を通じつゝ蒸溜を行ひたる後溜出液の酸度を滴定し酪酸として算出すれば全醗酵液中の所含酪酸量は二〇・一六二七瓦となりこれを原料菜種油粕に換算すればその二・五二三%となる。

前記の如く蒸氣蒸溜法によりて得たる溜出液の酸は殆ど純粹の酪酸より成れることを確かめ得たるを以てこの溜出液を以てカルシウム鹽及びナトリウム鹽を造りたり。

カルシウム鹽 無色針狀結晶より成り水に溶解し易し。

〇・一六〇〇瓦 供試品 $\text{CaCO}_3 \parallel \text{Ca} \parallel$ 一六・九〇% Ca

計算數 (Calciumbutyrat: $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$) 一七・二七% Ca

ナトリウム鹽 無色塊狀の結晶にして水に溶け易し。

〇・四一二〇瓦 供試品 $\text{NaOH} \parallel \text{Na} \parallel$ 二〇・一九% Na

計算數 (Natriumbutyrat: $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Na}$) 二〇・八六% Na

上記ナトリウム鹽の水溶液に鹽化第二鐵液を加ふれば赤褐色を呈す。又遊離酸の一部分を採り硝酸を以て酸化せしめ琥珀酸の結晶を分離し得たり。遊離酸は頗る強き惡臭を有すれども石灰曹達等を以て中和すればその固有の臭氣を失ふ。

(二) 有機鹽の分離

前項(一)酪酸を分離したる母液に鹽基性醋酸鉛を加へて不純物を除去し濾液に硫化水素を

通じて過剰の鉛を去りたる後減壓の下に蒸發濃厚ならしめこれに酒精を加へたるに多量の膠狀沈澱を析出したり。この膠狀沈澱は含窒素物なることを確め得たるを以てこれを5%硫酸に溶解し燐ウオルフラム酸を加へ析出せる沈澱をば常法に則りバリタを以て分解し鹽酸鹽に轉化せしめたるに無色板狀若くは針狀より成れる結晶二・五瓦を得たり。該鹽酸鹽の一部を以て鹽化金複鹽並にピクリン酸鹽をそれぞれに造りたり。

鹽化金複鹽 黄色小板狀若くは短柱狀結晶より成り水に稍溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二三〇—二三五度にて分解す。本品の一定量を採り眞空内一〇〇度にて乾かしたる後金を定量したり。

○・二六六六瓦	供試品	○・一三七〇瓦	Au		五・一三九%	金
○・一二四〇瓦	供試品	○・〇六三六瓦	Au		五・一二九%	金
計算數 (Putrescinchloraurat: $C_4H_{13}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)						
					五・一三五%	金

ピクリン酸鹽 絹絲樣光澤を有する針狀結晶より成り冷水に殆ど溶解せず毛細管内にこれを熱すれば二四五—二五〇度にて分解す。

前記膠狀沈澱の濾液はこれに5%硫酸を加へて適宜の容量となしたる後燐ウオルフラム鹽を加へたるに最初には絮様の龐大なる沈澱を析出せるも最終に近づくに隨ひ細微なる沈澱に移りたり。茲に於て最後に析出せる細微の沈澱をば別に集め之を常法の如く苛性バリタを以て分解し鹽酸鹽となし更に鹽化金複鹽・ピクリン酸鹽等を造り該鹽酸鹽全收量二瓦ありがブトレツシンより成れる事を確め得たり。

鹽酸鹽は無色透明の板狀若くは針狀結晶より成り水には輒く溶解するも酒精には溶解難くこれを毛細管内に於て灼熱すればビロール反應を呈す。

鹽化金複鹽 黄色小板狀結晶にして毛細管内にこれを熱すれば二二五—二三〇度に於て分解す。

〇・一九三〇瓦	供試品	〇・〇九九二瓦	Au	〥	五・一四〇	% 金
〇・一五八〇瓦	供試品	〇・〇八一〇瓦	Au	〥	五・一二七	% 金
計算數 (Putrescincchloraurat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)						
					五・一三五	% 金

ピクリン酸鹽 黄色針狀結晶にして冷水に溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二五〇度に於て分解す。

上記以外の大部分を占むる燐ウオルフラム酸の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たる後次の如く三フラクションに分別したり。

(A) プリン鹽基 〥 フラクション 上記遊離鹽基溶液を硝酸を以て中和したる後これに硝酸銀を加へ析出せる硝酸銀鹽をば先づ鹽酸を以て分解し次に燐ウオルフラム酸を以て再び鹽基類を沈澱せしめ以下常法の如く處理してプリン鹽基の鹽酸鹽を造りたるにその收量極めて少かりしを以て全部これをピクリン酸鹽に轉化せしめたり。

ピクリン酸鹽 黄色針狀結晶より成り毛細管内にこれを熱すれば二一二—二二三〇度内外に於て分解する等ヒボキサンチンのピクリン酸鹽に一致す。

鹽化金複鹽 上記ピクリン酸鹽をば鹽酸を以て分解し得たる鹽酸鹽を鹽化金複鹽に轉化

せしめたるに黄色柱狀結晶を得たり。本品はこれを毛細管内に熱すれば二四五度にて熔融す。

○・一二〇五瓦 供試品 ○・〇四九九瓦 Au || 四一・四一% 金

計算數 (Hypoxanthinchloraurat: $C_5H_4N_4O \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四一・四二% 金

(B) ヒスチジン及びアルギニン || フラクシオン 前項(A)硝酸銀沈澱の濾液に稍々過剰の硝酸銀を加へ次に過量の苛性バリタを加へ析出せる暗褐色の沈澱をば鹽酸と硫酸とを以て分解し再び燐ウオルフラム酸を以て鹽基を沈澱せしめ以下常法に依り處理して遊離鹽基溶液を作り次にこれに過剰の鹽酸を加へ徐々に蒸發濃縮しエキシカートル内に放置したる後酒精を以て處理したるにその大部分は溶解し少量の鹽酸鹽(○・五瓦)を殘留したり。

酒精に不溶鹽酸鹽 無色針狀結晶にしてメチルアルコールに輒く溶解す。本品の一部を以て鹽化金複鹽並に鹽化白金複鹽を又他の一部分を以てピクリン酸鹽を造りたり。

鹽化金複鹽 黄色小板狀若くは短柱狀結晶より成り冷水に溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二二三—二三六度に於て分解す。

○・二一六八瓦 供試品 ○・一一〇九瓦 Au || 五一・一五% 金

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

鹽化白金複鹽 黄色短柱狀結晶にして水に溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二三〇度に於て黑變分解す。

○・一二八〇瓦 供試品 ○・五〇二一瓦 Pt || 三九・二三% 白金

計算數 (Putrescinchlorplatnat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$) 三九・三一% 白金

ピクリン酸鹽 光輝を有する黃色針狀結晶にして水に溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二五〇度にて分解す。

酒精に可溶鹽酸鹽 酒精溶液に鹽化第二水銀の酒精溶液を加へたるに多量の白色沈澱を析出したり。鹽化水銀複鹽をば硫化水素を以て分解し硫化水銀の濾液を蒸發濃厚ならしめたるに鹽酸鹽の結晶〇・七瓦を得たり。本鹽の一部を以て鹽化金複鹽・鹽化白金複鹽及びピクリン酸鹽を作りたり。

鹽化金複鹽 深黃色柱狀結晶にして水に溶解し易く毛細管内にこれを熱すれば二〇五—二一〇度に於て分解す。

〇・二九七二瓦 供試品 〇・一四八六瓦 Au || 五〇・〇〇% 金

〇・二一二〇瓦 供試品 〇・一〇七二瓦 Au || 五〇・五七% 金

計算數 (Histaminchloraurat: $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 四九・八五% 金

鹽化白金複鹽 橙赤色柱狀結晶にして溫湯には溶け易く毛細管内にこれを熱すれば二三〇—二四〇度内外に於て黒變分解すれども熔解せず。

〇・一二三八瓦 供試品 〇・〇四七〇瓦 Pt || 三七・九六% 白金

計算數 (Histaminchlorplatnat: $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$) 三七・七四% 白金

ピクリン酸鹽 深黃色斜方系板狀結晶より成り冷水に溶け難く毛細管内にこれを熱すれば二三〇度に於て分解す。

上記鹽化水銀複鹽の濾液は硫化水素を以て水銀を去り鹽酸鹽を回收せしもその量極めて僅少なりしを以て更に精査せざりき。

(C) リジンⅡフラクション 前項(B)硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液に鹽酸と硫酸とを加へて過剰の銀並にバリウムを除去したる後隣ウオルフラム酸を加へて再び鹽基を沈澱せしめ遊離鹽基を造りたるにその收量頗る多く且つ強きアルカリ性反應を呈することを知り得たり。茲に於て過剰の鹽酸を加へて徐に蒸發濃厚ならしめたるに稍粘性を帶びたる結晶塊となりたり。仍てエキシカトル内に放置し水分を去りたる後酒精を加へて處理せしに六瓦の鹽酸鹽の結晶を殘留し他は悉く溶液に移りたり。

(二) 酒精に不溶鹽酸鹽 無色透明の柱狀若くは板狀結晶より成り水には溶解易きも酒精には溶解し難し。本鹽の一部を以て鹽化金複鹽鹽化白金複鹽・ピクリン酸鹽等を作りたり。

鹽化金複鹽 黃色小板狀結晶より成り冷水に溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二三一度に於て分解す。

○・二三二四瓦	供試品	○・一一九二瓦	Au		五一・二九%	金
○・一五二〇瓦	供試品	○・〇七八一瓦	Au		五一・三八%	金
計算數 (Putrescinchloraurat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)、						五一・三五% 金

鹽化白金複鹽 黃色短柱狀結晶にして冷水に溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二三〇度内外に於て黑變分解す。

○・一四二〇瓦 供試品 ○・五五七瓦 Pt || 三九・二三 % 白金

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

ピクリン酸鹽 絹絲様光澤を有せる黄色針狀結晶にして冷水に溶け難く毛細管内にこれを熱すれば二五〇度に於て分解す。

(二) 酒精に可溶鹽酸鹽 前記鹽酸ブトレッシンの母液に鹽化第二水銀の酒精溶液を加へたるに白色沈澱を稍多量に析出したり。

(a) 鹽化第二水銀複鹽 該複鹽をば硫化水素を以て分解を行ひ鹽酸鹽に轉化せしめたるに針狀結晶より成れる鹽酸鹽三・五瓦を得たり。本鹽酸鹽の一部を以て鹽化金複鹽鹽化白金複鹽ピクリン酸鹽等を作りたり。

鹽化金複鹽 黄色針狀結晶より成り水に溶解し易く毛細管内にこれを熱すれば一八八一・一九〇度に於て熔融す。

○・二六三六瓦 供試品 ○・一三二二瓦 Au || 五〇・一五 % 金

○・一五〇二瓦 供試品 ○・〇七五七瓦 Au || 五〇・四〇 % 金

計算數 (Cadaverinchloraurat: $C_2H_4N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 五〇・三八 % 金

鹽化金複鹽 赤黄色柱狀結晶より成り水に溶け難く毛細管内にこれを熱すれば二三〇度に於て黑變分解す。

○・一二三八瓦 供試品 ○・〇四七一瓦 Pt || 三八・〇五 % 白金

計算數 (Cadaverinchlorplatnat: $C_2H_4N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$) 三八・〇六 % 白金

ビクリン酸鹽

黃色針狀結晶にして水には殆んど溶解せず。毛細管内にこれを熱すれば二二〇—二二五度に於て分解する等その性狀すべてカダベリンのビクリン酸鹽のそれと一致す。

(b) 鹽化第二水銀復鹽の濾液 上記鹽化水銀復鹽の濾液は硫化水素を通じて水銀を除きたる後蒸發濃縮したるも結晶を析出せざりしを以てこの粘稠物をば二五%硫酸を以て十時間以上加水分解を行ひ再應磷ウオルフラム酸にて沈澱せしめ以下常法の如く處理して鹽酸鹽に變じたるも尙ほ容易に結晶を析出せざりき。茲に於て鹽酸鹽の全部を酒精に溶解し鹽化第二水銀の酒精溶液を加へたるに白色沈澱を析出したるが故にこの鹽化水銀復鹽を硫化水素にて分解しかくして得たる鹽酸鹽をば全部鹽化金復鹽に轉化せしめたるに〇・五瓦の柱狀結晶を得たり。本品はこれを毛細管内に熱すれば一九〇度内外にて熔融するなどすべての性狀カダベリンの鹽化金復鹽のそれと一致す。

〇・二七二〇瓦 供試品 〇・一三六五瓦 Au || 五〇・一八% 金

計算數 (Cadaverinchloraurat: $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 五〇・三八% 金

ビクリン酸鹽

前記鹽化金復鹽の一部を分解して得たる鹽酸鹽にビクリン酸ナトリウムを加へビクリン酸鹽を作りたるに黃色針狀結晶を得たり。本品は毛細管内にこれを熱すれば二二〇度内外に於て分解す。

以上加水分解によりて生成せるカダベリン鹽酸鹽の量は僅少にしてその母體(非結晶物)の一部分に過ぎず。

(三) 燐ウオルフラム酸沈澱の濾液(ロイシンの分離)

前項(二)の濾液はその容量七立に達し計算上一五・〇四瓦のアミノ態窒素を含有すべき筈なるを以て全濾液に苛性バリタを加へ精確に硫酸・燐ウオルフラム酸等を除去したる後減壓の下に蒸發濃縮せしめたるに漸次鱗片狀結晶を盛に析出したるが再三精製の後その收量三八・四瓦に達したり。本品は水に溶解し難き眞珠光澤を有する結晶にして少しく苦味を帶び毛細管内にこれを熱すれば二八九度内外に於て熔解す。その一定量を採り眞空内一〇〇度に乾燥したる後窒素を定量したる結果次の如し。

〇・一〇〇〇瓦	供試品	〇・一〇九七瓦 N	一〇・七九% 窒素
〇・〇八五〇瓦	供試品	〇・〇〇九二二瓦 N	一〇・八五% 窒素
計算數 (Leucin: $C_6H_{13}NO_2$)			一〇・六九% 窒素

銅鹽 淡青色鱗片狀結晶より成り毛細管内にこれを熱すれば二九〇度前後に於て黑變分解す。

〇・一〇五〇瓦	供試品	〇・〇二〇七〇瓦 Cu	一九・七一% 銅
〇・〇六一二瓦	供試品	〇・〇一二一四瓦 Cu	一九・八三% 銅
計算數 (Leucinkupfer: $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$)			一九・六四% 銅

成績摘要 菜種油粕浸出殘渣の醱酵液より實際分離し得たる分解生成物の量を示せば下の如し。但し數字は原料菜種油粕八斤に對する收量とす。

酪	酸	二〇・一六三瓦	ブトレッシン(鹽酸鹽)	一一・〇〇瓦
---	---	---------	-------------	--------

カダベリン(鹽酸鹽) 三・五〇 ヒスタミン(鹽酸鹽) 〇・七〇
 ヒボキサントン 微量 ロイシン 三八・四〇
 以上の成績に據り菜種油粕の腐敗作用に依る分解生成物並にその收量を示せば次の如し。
 但し數字は原料菜種油粕八盞に對する數量とす。

	浸出液 瓦	浸出殘渣 瓦	計 瓦
コリン(鹽化金複鹽)	二五・二〇	—	二五・二〇
プトレッツシン(鹽酸鹽)	—	一一・〇〇	一一・〇〇
カダベリン(鹽酸鹽)	—	三・五〇	三・五〇
ヒスタミン(鹽酸鹽)	—	〇・七〇	〇・七〇
ヒボキサントン	—	微量	微量
ロイシン	—	三八・四〇	三八・四〇
酪酸	—	二〇・一六三	二〇・一六三

第二章 大豆 粕

大豆粕粉末五盞を採り約五倍量の水を加へ菜種油粕の場合に於けると同様の方法に依り反覆溫浸すること八回に及び全浸出液の量約二〇〇立に達したり。今浸出液の一部分を以て定量分析を行ひたる結果を示せば次の如し。

固 形 物	原料大豆粕 五盞中	同浸出液中	同不溶殘渣中
固 形 物	四五七・二七五瓦	一三四四・五二瓦	三二二八・二三瓦

全 窒 素	三・八六六三瓦	五・五九五瓦	三・三〇六八瓦
蛋白質窒素	三・五三四七瓦	三・七九〇瓦	三・一五五七瓦
非蛋白質窒素	三・三一六瓦	一・八〇五瓦	一・五一一瓦
アムモニア態窒素	二・〇八瓦	二・一〇瓦	—
内 磷ウオルフラム酸に沈澱さるる窒素	一・二五六瓦	一・二六〇瓦	—
其他の窒素	一・八五二瓦	三・三五瓦	一・五一一七瓦

浸出液は約十分の一容量に濃縮したる後浸出残渣はその原料大豆粕に對する約六倍量(三〇立)を加へよく攪拌したる後何れも溫室内に放置すること約四ヶ月(十二月二十四日より翌年五月四日に至る)にして搾汁を行ひたり。

第一節 浸 出 液

浸出液の醱酵後に於ける容量は一四・八立に減じその反應は微アルカリ性を呈す。醱酵液に鹽基性醋酸鉛を加へ生成せる不純物を除去し濾液に硫化水素を通じて硫化鉛を濾別したる後濾液の一定量を採り定量分析を行ひたる結果次の如し。

全 窒 素	全醱酵液中	各窒素の比率
アムモニア態窒素	三・三〇三一瓦	一・〇〇〇〇
内 磷ウオルフラム酸に沈澱さるる窒素	二・四九〇八瓦	七・五三四
其他の窒素	一・九五〇瓦	五・九〇
	六・二〇〇瓦	一・八七六

上記の成績に據れば大豆粕浸出液の醱酵後に於ける窒素の形態はアムモニア態を主とし含窒素有機物分解の程度著しきを推知すべきなり。

(一) 有機鹽基の分離

前記硫化鉛を濾別せる濾液を蒸發して適宜の容量となし之に硫酸を加へて全液の約5%に達せしめたる後、磷ウオルフラム酸を以て鹽基類を沈澱せしめたり。かくして得たる磷ウオルフラム酸沈澱は常法の如く處理して三フラクシオンに分別實驗せり。但し硝酸銀沈澱(プリン鹽基)は其收量僅少なりしを以て特に精査せざりき。

(A) ヒスチジン及びアルギニン \parallel フラクシオン(硝酸銀及びバリタ沈澱) 硝酸銀及びバリタ沈澱より轉化し得たる鹽酸鹽をば酒精を以て處理し次の二部に分別したり。

(a) 酒精に不溶鹽酸鹽 酒精に溶解せずして殘留せる鹽酸鹽はその收量〇・五瓦あり。これを以て鹽化金複鹽・鹽化白金複鹽・ピクリン酸鹽等を造りたり。

鹽化金複鹽 深黃色柱狀結晶より成り毛細管内にこれを熱すれば二一〇度内外に於て分解す。

〇・三九五〇瓦	供試品	〇・一九七〇瓦	Au \parallel 四九・八七%金
---------	-----	---------	------------------------

〇・一二〇五瓦	供試品	〇・〇六〇一瓦	Au \parallel 四九・八八%金
---------	-----	---------	------------------------

計算數 (Histaminchloraurat: $C_6H_9N_2 \cdot 2HCl \cdot AuCl_3$)	四九・八五%金
--	---------

鹽化白金複鹽 橙赤色柱狀結晶より成り溫水には溶解易く毛細管内にこれを熱すれば二四〇—二五〇度に於て黑變分解す。

○・一〇八〇瓦 供試品 ○・四〇二瓦 Pt || 三七・二二% 白金

計算數 (Histaminchlorplatnat: $C_6H_9N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$) 三七・七四% 白金

ピクリン酸鹽

深黄菱板結晶にして毛細管内にこれを熱すれば二三〇度に於て分解す。

(b) 酒精に可溶鹽酸鹽 此酒精溶液に鹽化第二水銀の酒精溶液を加へ析出せる白色沈澱 (鹽化水銀復鹽) をば硫化水素を以て分解し硫化水銀の濾液を蒸發濃縮したるに鹽酸鹽の結晶 二・〇瓦を得たり。

鹽化金複鹽

深黄色柱狀結晶にして毛細管内にこれを熱すれば二〇八—二一〇度に於て分解す。

○・二三八〇瓦 供試品 ○・一一九二瓦 Au || 五〇・〇八% 金

○・一一二〇瓦 供試品 ○・〇五五八瓦 Au || 四九・八二% 金

計算數 (Histaminchloraurat: $C_6H_9N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 四九・八五% 金

ピクリン酸鹽

深黄色菱板狀結晶より成り毛細管内にこれを熱すれば二三四度に於て分解する等その性狀ヒスタミンのピクリン酸鹽のそれに一致するを確め得たり。

(B) リジン || フラクシヨン (硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液) 前項(A) (硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液に鹽酸と硫酸とを加へて過剰の銀及びバリウムを除きたる後磷ウオルフラム酸を以て再び鹽基を沈澱したり。此の磷ウオルフラム酸沈澱を分解して得たる遊離鹽基溶液は頗る強きアルカリ性反應を呈せしに由り無機加里鹽の存在を豫想し鹽酸鹽に轉化したる後酒精を以て處理したるに二六・〇瓦に達する不溶無機鹽(主として鹽化加里より成る)を得たり。

無機鹽の結晶を濾別せる酒精溶液に鹽化第二水銀の酒精溶液を加へたるに多量の白色沈澱を析出したり。

(a) 鹽化第二水銀複鹽 該複鹽をば硫化水素を以て分解し硫化水銀の濾液を蒸發濃厚ならしめたるに多量の結晶を析出したり。この鹽酸鹽はこれを酒精にて處理し次の二部に別ちたり。

(一) 酒精に不溶鹽酸鹽 酒精に溶解せずして殘留せる鹽酸鹽はその收量〇・三瓦あり。本品はこれを毛細管内に熱すれば二八八度に於て熔融し又強く熱すればビロール反應を呈す。鹽酸鹽の一部分を以て鹽化金複鹽・ピクリン酸鹽等を作り以てブトレツシンの鹽酸鹽なることを確め得たり。

鹽化金複鹽 黄色小板狀結晶にして冷水に溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二四三度にて分解す。

〇・二八五六瓦 供試品 〇・一四六二瓦 Au 〓 五・一九% 金

計算數 (Putrescinchloraurat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 五・一三五% 金

ピクリン酸鹽 水に溶解し難き絹絲樣光澤を有する針狀結晶にして毛細管内にこれを熱すれば二五六度に於て分解す。

(二) 酒精に可溶鹽酸鹽 吸濕性結晶より成りその收量三・五瓦に達す。本品の一部分を以て鹽化金複鹽・鹽化白金複鹽・ピクリン酸鹽等を造りたり。

鹽化金複鹽 黄色針狀結晶にして毛細管内にこれを熱すれば一九〇度内外に於て分解す。

○・四一六〇瓦 供試品 ○・二〇八六五Au || 五〇・一四%金

○・二〇二〇瓦 供試品 ○・一〇一四瓦Au || 五〇・二〇%金

計算數 (Cadaverinchloraurat: $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot AuCl_3$) 五〇・三八%金

鹽化白金複鹽 赤黄色柱狀結晶にして毛細管内にこれを熱すれば二三八度に於て分解す。

○・一八五六瓦 供試品 ○・〇七一〇瓦Pt || 三八・二五%白金

計算數 (Cadaverinchlorplatnat: $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_3$) 三八・〇六%白金

ピクリン酸鹽 黄色針狀結晶より成り毛細管内にこれを熱すれば二二一度に於て分解す。

(b) 鹽化第二水銀複鹽の濾液 鹽化第二水銀複鹽の濾液に硫化水素を通じて硫化水銀を除き濾液を蒸發濃厚ならしめたるに○・八瓦の光輝ある板狀結晶を得たり。本鹽は金鹽を造らず。仍て鹽化白金複鹽及びピクリン酸鹽等を作りその鹽酸オルニチンなることを確めたり。

鹽化白金複鹽 褐黄色柱狀結晶より成り水に溶け易く毛細管内にこれを熱すれば二二六度に於て分解す。

○・一二〇四瓦 供試品 ○・〇四三一瓦Pt || 三五・八〇%白金

計算數 (Ornithinchlorplatnat: $C_5H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$) 三五・九五%白金

ピクリン酸鹽 黄色柱狀結晶にして冷水には溶解し難きも溫湯に溶け易く毛細管内にこれを熱すれば二〇五度内外に於て分解す。

(二) 燐ウオルフラム酸沈澱の濾液

前項(一)燐ウオルフラム酸沈澱の母液につきアミノ酸類の分離を試みたるも不結果に終はりたり。

成績摘要 五斤大豆粕に對する浸出液の醱酵液より實際分離したる含窒素有機物の量を示せば次の如し。

ヒスタミン(鹽酸鹽)	〇・七瓦	ブトレツシン(鹽酸鹽)	〇・三瓦
カダベリン(鹽酸鹽)	三五瓦	オルニチン(鹽酸鹽)	〇・八瓦
コリン	發見せず		

第二節 浸出残渣

大豆粕浸出残渣の醱酵液は弱酸性反應を呈しその搾汁の量一九・六立に達したり。その一部分を採り試に蒸氣蒸溜を行ひたるに毫も揮發酸類を溜出せざりき。茲に於て全醱酵液に鹽基性醋酸鉛を加へ析出せる醋酸鹽沈澱を去りその濾液に硫化水素を通じて鉛を除き一定容量に濃縮したる後その一部分を採り定量分析を行ひたるにその結果次の如し。

全 窒 素	全醱酵液中	各窒素の比率
アムモニア態窒素	四六・九二九瓦	一〇〇・〇〇
内 燐ウオルフラム酸に沈澱さるゝ窒素	三二・九四一瓦	七〇・一九
其他の窒素	一二・一八三瓦	二五・九六
	一・八〇五瓦	三・八五

上表に據りてことを觀れば大豆粕浸出残渣中の含窒素物は四ヶ月の腐敗作用に依りその大

部分はアムモニウム鹽にまで分解し中間分解生成物を殘すこと少きを推知し得べし。

(一) 有機鹽基の分離

前記硫化鉛沈澱の濾液に磷ウオルフラム酸を加へ析出せる磷ウオルフラム酸沈澱をば常法に則り苛性バリタを以て分解を行ひ遊離鹽基溶液を作りたる後次の三フラクションに分別處理したり。

(A) プリン鹽基 || フラクシオン (硝酸銀沈澱) 該沈澱の收量僅少なりしを以て特に精査せざりき。

(B) ヒスチジン及アルギニン || フラクシオン (硝酸銀及びバリタ沈澱) 該沈澱の收量多からず僅に〇・四瓦の鹽酸鹽の結晶を分離し得たり。本鹽酸鹽を以て鹽化金複鹽・鹽化白金複鹽・ビクリン酸鹽等を作りたり。

鹽化金複鹽 深黄色柱狀結晶にして水に溶解し易く二一〇—二一四度に於て分解す。

〇・二九八〇瓦 供試品 〇・一四九三瓦 Au || 五〇・一〇% 金

計算數 (Histaminchloraurat: $C_6H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 四九・八五% 金

鹽化白金複鹽 橙赤色柱狀結晶にして二三三度に於て黑變分解す。

〇・一二五四瓦 供試品 〇・〇四七五瓦 Pt || 三七・八七% 白金

計算數 (Histaminchlorplatnat: $C_6H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$) 三七・七四% 白金

ビクリン酸鹽 深黄色菱板狀結晶にして冷水に溶解し難く毛細管内にこれを熱すれば二

三三度に於て分解す。

(c) リジン・フラクシオン(硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液) 常法の如く處理して得たる鹽酸鹽を酒精を以て處理し可溶部と不溶部とに別ちたり。

(a) 酒精に不溶鹽酸鹽 無色透明の針狀結晶より成りその收量三〇瓦あり。その一部分を以て鹽化金複鹽鹽化白金複鹽・ピクリン酸鹽等を作りたり。

鹽化金複鹽 黃色小板狀結晶より成り冷水に溶け難く二三七度に於て分解す。

○・二六一二瓦 供試品 ○・一三四六瓦 Au || 五・一五四 % 金

○・二三〇〇瓦 供試品 ○・一七六瓦 Au || 五・一・一三 % 金

○・三四二〇瓦 供試品 ○・一七五〇瓦 Au || 五・一・一七 % 金

計算數 (Putrescinchloraurat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 五・一・三八 % 金

鹽化白金複鹽 黃色短柱狀結晶にして水に溶け難く二三〇度内外に於て黑變分解す。

○・一三二〇瓦 供試品 ○・〇五一七瓦 Pt || 三九・一六 % 白金

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

ピクリン酸鹽 絹絲樣光澤を有する針狀結晶にして水に溶解し難く二五五度内外に於て分解す。

(b) 酒精に可溶鹽酸鹽 非結晶性物質より成り容易に結晶を析出せず仍てこれを再び酒精に溶解し鹽化第二水銀の酒精溶液を加へたるに白色沈澱を得たり。

該鹽化水銀複鹽をば硫化水素を以て分解しその濾液を蒸發濃厚ならしめたるに針狀結晶より成れる鹽酸鹽〇・五瓦を得たり。本品の一部分を以て鹽化金複鹽を作り他の一部分を以て

ピクリン酸鹽を作りたり。

鹽化金複鹽

冷水に溶解し難き黃色小板狀結晶にして二三四度に於て分解す。

○・一八六六瓦 供試品 ○・〇九五六瓦 Au 〓 五・一二三 % 金

計算數 (Putrescinchloraurat: $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$) 五・一三五 % 金

ピクリン酸鹽

絹絲樣光澤を有する針狀結晶にして二五三度に於て分解するなどその性狀悉くピクリン酸ブトレツシンのそれに一致す。

(二) 鱗ウオルフラム酸沈澱の濾液

前記同様の方法に依りアミノ酸類の分離を試みたるも全く不結果に終はりたり。

成績摘要 五盞原料大豆粕に對する浸出殘渣の醱酵液より實際分離したる分解生成物を示せば次の如し。

ヒスタミン(鹽酸鹽)	○・四瓦	ブトレツシン(鹽酸鹽)	三・五瓦	コリン	發見せず
以上の實驗成績に據り大豆粕醱酵作用の結果生成せる有機化合物を示せば次の如し。但し數字は原料大豆粕の五盞に對する數量とす。					
浸出液		浸出殘渣	計		
ブトレツシン(鹽酸鹽)	○・三瓦	三・五瓦	三・八瓦		
カダベリン(鹽酸鹽)	三・五瓦	—	三・五瓦		
ヒスタミン(鹽酸鹽)	○・七瓦	○・四瓦	一・一瓦		
オルニチン(鹽酸鹽)	○・八瓦	—	○・八瓦		

コリン

發見せず

發見せず

第三章 結論

以上實驗の結果に基き一盞供試品の腐敗醱酵液より實際に分離し得たる分解生成物を示せば左の如し。

		菜種油粕	大豆粕
ロイシン	四・八〇〇瓦	—	—
カダベリン	〇・二五五瓦	〇・四〇八瓦	—
ヒスタミン	〇・〇五三瓦	〇・一三三瓦	—
コリン	〇・八五三瓦	—	—
芥子油	〇・三二〇瓦	—	—
ヒポキサンチン	微量	—	—
プトレツシン	〇・七五一瓦	〇・四一五瓦	—
オルニチン	—	〇・一〇三瓦	—
アムモニア	二・三一四瓦	一・四〇五八瓦	—
酪酸	二・五二〇四瓦	—	—

今以上記述せるところを綜括摘要すれば次の如くなる。

(一) 菜種油粕は大豆粕に比すればコリン(Choline)を含むこと頗る多く然かも此鹽基は大豆粕にありてはその腐敗醱酵の際分解せられてその存在を認めざるも菜種油粕にありては永

く分解せられずして殘留するもの多し。

(二) 菜種油粕は腐敗醱酵するに際し多量の酪酸を生成しその量原料菜種油粕の二・五%餘に達す。而してこの酪酸は菜種油粕の水に不溶の部分より誘導生成せらる。然るに大豆粕にありては毫も酪酸の生成を認めず。

(三) 菜種油粕は腐敗作用に依り多量のロイシン (Leucin) を生成し其量原料菜種油の〇・五%以上に達す。然るに大豆粕に於ては醱酵液中にロイシンの存在を認めず。

(四) 大豆粕並に菜種油粕は何れもその腐敗作用に依りブトレツシン (Putrescin) カダベリン (Cadaverin) ヒスタミン (Histamin) 等の如きアミン類を生成す。

(五) 菜種油粕は芥子油原體即ちシニグリン (Sinigrin) と稱する糖原質を含有し肥料の腐敗するに際し刺戟性の芥子油 (Mustard oil) を發生す。元來芥子油は黴類の發生繁殖を妨碍する作用あるが故に菜種油粕の醱酵狀態が大豆粕のそれと多少その趣を異にすべきは想像するに難からず。

(六) 菜種油粕の腐敗醱酵作用はこれを大豆粕に比すればその進行頗る遲緩にしてその醱酵液は最後に至るまで酸性反應を持續す、從つて原料中の含窒素有機物の分解作用も緩徐にして中間分解生成物(例へば各種の有機鹽基類の如き)を生ずること多きに反しアムモニア化成作用は比較的薄弱にしてアムモニアを發生すること少しとす。

(七) 要するに菜種油粕が大豆粕に比して著しく相異せる點は(イ)コリンに富めること、(ロ)腐敗醱酵後酪酸・ロイシン・芥子油等を生成すること等にして此等の事實が恐らく菜種油粕の

特効と密接の關係を有するものゝ如し。

終に本研究の實驗上多大の助力を煩はしたる農學士西田孝太郎、海老原爲雄及び山田有朝三氏に對し感謝の意を表す。

(昭和二年十二月記)