

煮熟小豆の腐敗生成物に就て

教授 農學博士 吉村清尙

助教授 西田孝太郎

小豆を腐敗せしむる時は或種の有毒成分を生成するにはあらずやとの豫想を懷き本研究を行ひたるが實驗の結果は豫期に反し著者(鹿兒島高等農林學校學術報告第二號參照)が嘗て小豆より分離し得たる有機鹽基(アデニン、トリゴネリン、コリン)の外只少量の琥珀酸の存在を認めたるのみにして何等他に興味ある物質を發見するを得ざりき。

實驗の部

供試小豆六斤を採り一夜间水に浸漬し置き水を加へて煮沸すること約二時間にして乳棒を以て搗き碎き容器に入れ蓋を施し時々攪拌して十日間(大正十一年十月二十五日より十一月四日まで)室溫に放置したる後布袋に入れ壓搾して汁液を集めしに六・六立の搾汁を得たり、該液は微帶紅色乳狀の液にして少しく酸臭を放ち著しく酸性反應を呈す、今定量分析の結果を示せば左の如し。

原料小豆一斤に對する量

窒素の比率

全窒素

二・三〇〇瓦

一〇〇・〇〇

アムモニア態窒素

〇・一七四瓦

七・五七

蛋白質窒素

〇・七七一瓦

三三・五二

非蛋白質窒素

一・三五五瓦

五八・九一

前記壓搾液に中性醋酸鉛液を加へて生じたる沈澱を除き母液に鹽基性醋酸鉛液を加へしに多量の淡黄色沈澱を生成せり。鹽基性醋酸鉛沈澱の濾液に硫化水素を通じて硫化鉛を除きたる濾液に就き定量分析を行ひしに次の結果を得たり。

原料小豆一盞に對する量

窒素の比率

全窒素

〇・八五二瓦

一〇〇・〇〇

アムモニア態窒素

〇・一三五瓦

一五・八五

非蛋白質窒素

〇・七一七瓦

八四・一五

【第二】 有機酸の分離

鹽基性醋酸鉛の沈澱は水に分布し硫化水素を通じて鉛を除き濾液を蒸發濃縮したる後エーテルを以て浸出せしに有機酸の結晶〇・一瓦を析出せり。

該結晶はこれを血炭を以て精製せしに無色柱狀乃至板狀をなし毛細管内に熱するに一八二度にて熔融す、尙本結晶につき次の定性試験を行へり。

一、苛性曹達を以て中和し鹽化第二鐵液を加ふれば赤褐色を呈す、此色は無機酸により消失す。

二、本品の中性液に硝酸銀を加ふれば白色沈澱を生ず。

三、中性液に塩化カルシウム液を加へて蒸發すれば結晶を生ず。

四、本品を硝子管内に熱すれば熔融して昇華す。

尙本品の銀鹽を作り銀を定量せしに次の結果を得たり。

○一・一九〇瓦供試品 ○〇・七七八瓦銀 || 六五・三八% 銀

計算數 (Silbersuccinat: $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_6$) 六五・〇三% 銀

【第二】 有機鹽基の分離

硫化鉛の濾液を蒸發濃縮して小容となし硫酸を加へて強酸性たらしめ磷ウオルフラム酸液を加へしに多量の沈澱を生成したり。

磷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次に硝酸を加へて微酸性に至らしめ硝酸銀液を加へたるに淡黄色沈澱を生成したるも其量僅少なりしを以て更に精査せざりき。

次に硝酸銀沈澱の濾液に更に硝酸銀を加へたる後バリタの濃厚液を加へ常法の如く操作せしも其量僅少にして精査するを得ざりき。

硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液

前記硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液に鹽酸と硫酸とを加へて銀とバリウムとを除去し濾液に更に硫酸を加へて磷ウオルフラム酸を加へしに多量の沈澱を生成せり。該沈澱は一晝夜間放置後苛性バリタにて處理し減壓蒸溜に依り揮發せる鹽基を鹽酸に吸収せしめたるに鹽化

アムモニウムを得たるのみなりき。苛性バリタを以て処理して得たる遊離塩基の濃厚液に塩酸を加へて酸性となし蒸發乾涸し更にエキシカートル内にて全く水分を去りたる後冷水アルコールにて処理し次の二部に分別せり。

[一] 冷無水アルコールに不溶解の部

此部分には多量の無機塩を混入せしを以て無水メチルアルコールにて処理し無機塩を除き濾液を蒸發してメチルアルコールを驅逐し析出したる結晶を血炭を以て精製せしに二四八度にて熔融する無色板状の結晶〇・三三瓦を得たり。該結晶の一部を以てピクラートを作り他の一部を以て鹽化金複鹽を作り。

ピ●ク●ラ●ト● 黄色柱状の結晶にして毛細管内に熱すれば二〇〇度にて熔融す。

鹽●化●金●複●鹽● 淡黄色柱状の結晶にして一九七度にて熔融す、本品の一定量を採り金を定量せし結果を示せば次の如し。

〇・一七七〇瓦供試品 〇〇七二五瓦金 || 四〇・九六% 金

〇・四三五二瓦供試品 〇・一八一六瓦金 || 四一・七三% 金

〇・三三七二瓦供試品 〇・一三八六瓦金 || 四一・一〇% 金

計算數 (Trigonellinchloraurat: $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四一・三三% 金

右の金鹽を水溶液より再結晶せしむる時は鹽基性に變ず、本品は黄色柱状の結晶にして一八三—一八六度にて熔融す、真空内一〇〇度に乾燥し金を定量せし結果次の如し。

〇〇六二〇瓦供試品

〇〇二三四瓦金 || 三七七四% 金

○・〇五七〇瓦供試品 〇・〇二一二瓦金・||三七・一九%金
 ○・〇七二八瓦供試品 〇・〇二七四瓦金・||三七・六四%金

計算數 (Basisches Trigonellinchloraurat: $4C_7H_7NO_2 \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$) 三七・七二%金

〔二〕 冷無水アルコールに可溶解の部

冷無水アルコールに可溶解の部に鹽化水銀の飽和酒精溶液を加へて生じたる沈澱を硫化水素を以て分解したるに吸濕性強き鹽酸鹽の結晶を得たり、該結晶を無水アルコールにて處理せしに殆んど全部これに溶解せり。茲に於て鹽化金複鹽に轉化せしに二四五—二四七度にて熔融する黄色葉片狀の結晶○・四八瓦を得たり、本品の一定量を採り金を定量せし結果左の如し。

○・一八九四瓦供試品 〇・〇八四八瓦金・||四四・七七%金

○・二三二〇瓦供試品 〇・一〇二二瓦金・||四四・〇五%金

○・一六七八瓦供試品 〇・〇七四二瓦金・||四四・二二%金

計算數 (Cholinchloraurat: $C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$) 四四・四九%金

尙鹽酸鹽の一部を以てピクリン酸鹽を作りしに黄色柱狀の結晶をなし毛細管内に熱すれば二三四度にて分解する等コリンピクラートのそれに一致するを見たり。

成績摘要 以上の實驗により供試品六疋より實際分離し得たる有機化合物の量次の如し。

琥珀酸 〇・一〇瓦

トリゴネリン(鹽酸鹽) 〇・三三瓦

コリン(鹽化金複鹽)

○四八瓦

(大正十三年四月記)