

有機肥料の研究成績 (第四報)
棉實油粕に關する研究

教授 農學博士 吉村 清 尙

講師 農學士 西田 孝太郎

山田 有 朝

第一章 棉實油粕の含窒素化合物

本研究に使用せし棉實油粕は攝津製油株式會社の所産品にして窒素定量の結果は次の如し。

水	分	一三六八%	乾	物	八六三二%
全	窒	素	原物一〇〇分中	乾物一〇〇分中	全窒素を一〇〇として
蛋	白	質	六二八六	七二八二	一〇〇〇
非	蛋	白	五八六七	六七九七	九三三
水	溶	性	〇四一九	〇四八五	六七
全	窒	素	一五三七	一七八一	二四四

水溶性蛋白質窒素	一〇四八	一二一四	一六六
水溶性非蛋白質窒素	〇四八九	〇五六七	七八
アムモニア態窒素	〇〇四九	〇〇五七	〇八
内 燐ウオルフラム酸に沈澱さる窒素	〇二三〇	〇二六六	三七
其他の窒素	〇二一〇	〇二四四	三三

實驗の部

粉末となれる棉實油粕八斤を採り蒸溜水を加へて煮沸浸出すること三回全浸出液を合し之に中性及び鹽基性醋酸鉛を加へしに多量の帶黄色沈澱を生じたり該沈澱の母液に硫化水素を通じて鉛を去り低壓に於て蒸發濃縮したる後硫酸を加へて其濃度を全溶液の略五%に達せしめ燐ウオルフラム酸を加へしに著量の沈澱を生じたり燐ウオルフラム酸の沈澱は之を法の如く處理して遊離鹽基溶液となせり。

一、硝酸銀の沈澱(プリン鹽基)

前記遊離鹽基液を低壓の下に蒸發濃縮し硝酸を以て中和したる後硝酸銀液を加へたるに多量の沈澱を生成せり沈澱を鹽酸にて分解し濾液を蒸發せしに鹽酸鹽の粗結晶を得たるを以て該結晶を脱色精製すること二回に及びしに冷水に溶け難き無色柱狀の純品を得たり本品の一部を採りピクラードとなし更に他の一部を金鹽に轉化したるに何れもアデニンのそれに一致するを認めたり。

ピクリン酸鹽 冷水に極めて溶解し難き黄色毛髮狀の結晶にして二八一度にて黑變分解

す。

鹽化金複鹽 多數の隔壁を有する黄色柱狀結晶より成り二七一—二七二度にて分解す。

○・一五〇一瓦供試品

○・〇七—三瓦金

四七・五〇%金

○・二一四四瓦供試品

○・一〇二〇瓦金

四七・五七%金

計算數(Adeninchloraurat: $C_6H_5N_5 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot H_2O$)

四七・三五%金

二、硝酸銀及びバリタ沈澱(アルギニンIIフラクション)

前項硝酸銀沈澱の濾液に過剰の硝酸銀と苛性バリタを加へて生じたる沈澱をば鹽酸と硫酸とを以て分解し更に燐ウオルフラム酸を加へて沈澱せしめ該沈澱は常法に従ひ遊離鹽基の濃厚液となし硝酸にて微酸性ならしめ濃縮せしに多量の非晶性物質を殘留したりこのものは再三精製したる後硝酸銅鹽に轉化せしめたるに○・八四瓦の濃青色針狀結晶を得たり本品は一一三度に於て熔融す。

○・二一〇〇瓦供試品

○・〇二四九瓦銅

一一・八七%銅

計算數(Arginin Kupfernitrat: $[(C_6H_{14}O_2N_2)_2Cu(NO_3)_2]$)

一一・八六%銅

三、硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液(リジンIIフラクション)

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析出せり該沈澱を常法に倣ひ處理し遊離鹽基の濃厚液となし過剰の鹽酸を加へて酸性となしたる後蒸發乾涸せしめ更に真空エキシカートル内にて全く水分を去り次に冷無水アルコールを以て處理し下記の二部に分ちたり。

A、冷無水アルコールに不溶解の部

此部分には無機鹽を混入せしを以て純メチルアルコールを加へ逆流冷却器下に於て煮沸し不溶解の無機鹽(二〇瓦)を除き濾液を蒸發してメチルアルコールを驅逐せしに無色板狀乃至短柱狀の結晶二八八瓦を析出したり該結晶は之を脱色精製したる後ピクラーと及び金鹽を作りしにそのベタイン鹽酸鹽なる事を確め得たり。

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶にして一八一度にて熔融す。

鹽化金複鹽 黄色葉片狀の結晶にして二四六度にて分解す。

○三五二六瓦供試品 ○一五一六瓦金 四二九九%金

○二五二〇瓦供試品 ○一〇八八瓦金 四三一七%金

計算數 (Betainchloraurat: $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 四三一四%金

B、冷無水アルコールに可溶解の部

冷無水アルコールに溶解したる部分に鹽化水銀の飽和酒精溶液を加へしに多量の白色沈澱を生ぜしを以て一晝夜間放置したる後濾過して得たる沈澱を硫化水素を以て分解し濾液を蒸發濃厚ならしめ真空エキシカートル内に放置せしに吸濕性極めて強き大なる無色柱狀の結晶を析出したり本品は一度脱色精製したる後誘導體を作りたるに全くコリン鹽酸鹽なることを證し得たり。

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶にして冷水に極めて溶解し易く二三八度にて熔融す。

鹽化金複鹽 黄色樹枝狀乃至葉片狀を呈し冷水に難溶性にして二五九にて熔融す。

○・三三三〇瓦供試品

○・一四七八瓦金

四四・三八%金

○・一二八六瓦供試品

○・〇五五六瓦金

四四・〇一%金

計算數 (Cholinchloraurat : $C_5H_4NO \cdot Cl \cdot AuCl_3$)

四四・四九%金

鹽化白金複鹽 橙黃色柱狀の結晶にして二三四度にて分解す。

○・一九三〇瓦供試品

○・〇六一七瓦白金

三一・九七%白金

計算數 (Cholinchlorplatinat : $[C_5H_4NO \cdot Cl]_2 \cdot PtCl_4$)

三一・六四%白金

成績摘要

以上の實驗により棉實油粕八疋より實際分離し得たる有機鹽基の量次の如し。

アデニン(鹽酸鹽) ○・九四瓦

ペタイン(鹽酸鹽) 二八・八〇瓦

アルギニン(硝酸銅鹽) ○・八四瓦

コリン(鹽酸鹽) 六・六七瓦

第二章 棉實油粕の腐敗生成物

試料をば温湯を以て數回浸出を行ひ水に可溶部と不溶部とに分ち各別に腐敗せしめたる後夫々分解生成物の分離を試みたり。

第一節 浸出液

粉碎したる試料五疋を採り蒸溜水約三倍量を加へて煮沸壓搾して浸出液を集め次に搾粕には更に蒸溜水を加へ加熱壓搾すること前の如くす斯ること前後四回の浸出を行ひたる後全浸出液を甕に集め昭和三年六月十五日より同七月三十一日まで四七日間毎日一回攪拌し温室内に放置腐敗せしめたり上記期間内に於ける日々の最高温度の平均は四三・八度(攝氏

以下同じ)最低温度の平均は二五・二度にして兩者の平均は三四・五度なり又同期間温室午前一〇時の平均温度は三七・六度なりき。

以上の如くして腐敗せしめたる試料は酸性反應を呈す腐敗物は之を麻袋に入れ壓搾浸出したる後更に残渣に蒸溜水を加へて壓搾浸出すること二回に及び全浸出液を集め四〇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表の如し。

全	窒素	原試料一〇〇分に對し	全窒素を一〇〇として
蛋	白質窒素	一・一〇八	一〇〇・〇
非	蛋白質窒素	〇・〇五九	五・三
		一・〇四九	九四・七
		〇・七四五	六七・二
内	アムモニア態窒素	〇・〇六六	六・〇
	磷ウオルフラム酸に	〇・二三八	二一・五
	沈澱さるゝる窒素		
	其他の窒素		

實驗の部

上記腐敗浸出液に中性及び鹽基性醋酸鉛を加へ不純物を去り濾液に硫化水素を通じて過剰の鉛を除去し母液を蒸發濃縮してシラツプ状となしたる後これに硫酸を加へて析出したる無機鹽を除きたり無機鹽の母液は五%硫酸を以て適宜に之を稀薄ならしめたる後燐ウオルフラム酸を加へて二回に分別沈澱法を行ひたり即ち最初に生成せし暗灰色絮狀の沈澱を一旦濾し採り更に母液に同様燐ウオルフラム酸を加へて生じたる白色微細の沈澱を濾別し

兩沈澱を各別に常法の如く處理し夫々遊離鹽基の濃厚液となせり。

一、硝酸銀の沈澱(ブリン||フラクション)

上記分別沈澱による燐ウオルフラム酸の沈澱を處理して得たる遊離鹽基液を夫々硝酸にて中和し炭酸瓦斯を驅逐したる後硝酸銀の濃厚液を加へたるも共に極めて少量の沈澱を生じたるのみにて何れも精査するを得ざりき。

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水とを加へたるに前記分別沈澱の第一回のは極めて多量の黄白色絮狀の沈澱を生じ其第二回のものにありては少量なりしが本フラクションに於ては此等を合して處理したり即ち該沈澱に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溶液を得たる後鹽酸鹽となせり該鹽酸鹽の溶液は骨炭を以つて脱色精製したるに無色柱狀の結晶〇・三四瓦を得たるを以て其一部を採りピクリン酸鹽となし更に他の一部を金鹽となしたるに何れもヒスタミンのそれに一致するを確め得たり。

ピクリン酸鹽 黄色斜方板狀の結晶より成り二二八度にて黑變分解す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして二二二—二二三度に於て黑變分解す。

〇・一一九二瓦供試品

〇〇五九八瓦金

五〇・一七瓦金

計算數(Histaminchloraurat: $C_8H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

四九・八五%金

三、硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液(リジン||フラクション)

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処理し燐ウオルフラム酸を加へしに前記分別沈澱の第一回のものにありては全く沈澱を生ぜざりしを以て之を放置したり。然るに其第二回のものに於ては稍々多量の白色沈澱を生成せしを以て之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真空エキシカートル内にて水分を去り次にメチルアルコールにて處理し混在せる無機鹽(一〇瓦加里鹽)を除去したり。メチルアルコールに可溶解の部分は之を蒸發乾涸したる後冷無水アルコールにて處理し次の二部に分ちたり。

A、冷無水アルコールに不溶解の部

此部分の結晶三五瓦を水に溶かし骨炭を以て脱色精製したる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ッシン鹽酸鹽なることを確めたり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶解し難き淡黃色柱狀の結晶にして二四八度にて黑變分解す。

鹽化金復鹽 冷水に稍々溶解難き黃色の隔壁を有する柱狀結晶にして二三一度にて黑變分解す。

〇三〇七二瓦供試品

〇一五六八瓦金

五一・〇四%金

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

五一・三五%金

B、冷無水アルコールに可溶解の部

冷無水アルコールに溶解したる部分を蒸發濃厚ならしめしに殆ど全部結晶したり該結晶を一旦骨炭を以て脱色精製せしに吸濕性强き鹽酸鹽の結晶〇五瓦を析出したりしを以て其

二部を採り金鹽を作り他の一部を白金鹽となしたるに何れもカダベリンのそれに一致するを確め得たり。

鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして二三〇度前後に於て黑變分解す。

○・〇五七三瓦供試品

○・〇二八八瓦金

五〇・二六%金

計算數 (Cadaverinchloraurat: $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)

五〇・三八%金

鹽化白金複鹽 橙黄色柱狀の結晶にして二二七度にて黑變分解す。

○・二〇一二瓦供試品

○・〇七六四瓦白金

三八・〇二%白金

計算數 (Cadaverinchlorplatinat: $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$)

三八・〇六%白金

成績摘要

以上の實驗に依り原試料五疋より實際分離し得たる含窒素化合物量次の如し。

ヒスタミン(鹽酸鹽) ○・三四瓦

プトレッツシン(鹽酸鹽) 三・五〇瓦

カダベリン(鹽酸鹽) ○・五〇瓦

第二節 浸出残渣

前節棉實油粕浸出液調製の際殘留せる浸出粕(原試料五疋分)を甕に入れ之に水三五立を加へてよく混和したる後毎日攪拌しつゝ昭和三年六月十五日より同八月九日まで五十六日間温室内に放置腐敗せしめたり上記期間内に於ける日々の最高温度の平均は四四・九度最低温度の平均は二五・五度にして兩者の平均は三五・二度なり又同期間温室内午前一〇時の平均温度は三八・三度なりき斯くて腐敗を了へたる浸出残渣はこれを麻袋に入れて壓搾浸出し更に

水を加へて壓搾すること前後二回にして全浸出液四五立を得たり此浸出液は酸性反應を呈しその窒素を定量せし結果を示せば次の如し。

	原試料一〇〇分に對し	全窒素を一〇〇として
全 窒 素	二・二六九	一〇〇・〇
蛋 白 質 窒 素	〇・〇八五	三・九
非 蛋 白 質 窒 素	二・〇八四	九六・一
アムモニア態窒素	一・七八七	八二・四
内 <small>アムモニア態窒素に 燐ウオルフラム酸に 沈澱さるゝ窒素</small>	〇・一四五	六・七
其 他 の 窒 素	〇・一五二	七・〇

實 験 の 部

前記の浸出液に中性醋酸鉛を加へて不純物を去り濾液に硫化水素を通じて過剰の鉛を除き濾液を蒸發濃縮してシラツプ状となしたる後適量の硫酸を加へしに著量の無機鹽の結晶を析出し其量一〇四・〇瓦に達したり無機鹽の濾液は五%硫酸を以て適宜に之を稀薄ならしめたる後燐ウオルフラム酸を加へしに多量の沈澱を生成したり該沈澱の濾別洗滌分解等すべて常法の如く處理し遊離鹽基の濃厚液となせり。

一、硝酸銀の沈澱(プリン||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多量の沈澱を生じたり該沈澱は鹽酸を以て分解し濾液を蒸發濃縮せしに結晶を析出した

りしを以て之を無水アルコールにて処理し不溶解の部分を探り一旦骨炭を以て脱色精製せしに鹽酸鹽の結晶〇・二七瓦を得たり本品は之をピクリン酸鹽及び金鹽に轉化せしにブトレツシンの鹽酸鹽なることを知れり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶け難き淡黄色柱狀の結晶にして二四八にて黒變分解す。
鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして二三五度にて黒變分解す。

〇・三三七六瓦供試品

〇・一七三二瓦金

五・一三〇%金

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

五・一三五%金

二、硝酸銀及びバリタ沈澱(アルギニン||フラクシヨン)

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水とを加へたるに極めて少量の沈澱を生じたるのみなりしを以て更に精査するを得ざりき。

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処理し燐ウオルフラム酸を加へて生じたる多量の白色沈澱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真空エキシカトル内にて水分を去り次に冷無水アルコールにて処理し次の二部に分ちたり。

A、冷無水アルコールに不溶解の部

此部分の結晶七・三〇瓦を水に溶かし骨炭を以て脱色精製したる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鹽酸鹽なることを確め得たり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶け難き帶綠黄色柱狀の結晶にして二五〇度にて黑變分解す。

鹽化金複鹽 隔壁を有する黄色短柱狀の結晶にして二三五—二三七度にて黑變分解す。

○・二三九四瓦供試品 ○・一二二二瓦金 五一・〇四%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 光輝ある絹絲光澤を有する橙黄色板狀の結晶にして毛細管内三〇〇度に熱するも分解せず。

○・二二二二瓦供試品 ○・〇八六六瓦白金 三九・〇一%白金

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

B、冷無水アルコールに可溶解の部

冷無水アルコールに溶解したる部分に鹽化水銀の飽和アルコール溶液を加へて生じたる沈澱を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强き無色柱狀の結晶三・〇瓦を析出したる該結晶についてピクリン酸鹽及び金鹽を作りしに何れもカダベリンのそれに一致することを認めたり。

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶にして二一二度にて黑變分解す。

鹽化金複鹽 冷水に溶け易き黄色柱狀の結晶にして二四〇度前後にて黑變分解す。

○・七五一二瓦供試品 ○・三七八二瓦金 五〇・三五%金

○・二二九〇瓦供試品 ○・一一五四瓦金 五〇・三九%金

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

昇汞沈澱の濾液 上記昇汞沈澱の濾液に硫化水素を通じて過剰の昇汞を除去し濾液を蒸發濃厚ならしめ再度骨炭を以て精製せしも容易に結晶せず仍つてこれを金鹽に轉化したる後該金鹽を硫化水素を以て分解し更に骨炭を以て脱色精製せしに鹽酸鹽の結晶〇・八〇瓦を析出したり本品は次の如き誘導體を作りフェニルエチルアミンの鹽酸鹽なることを確め得たり。

ピクリン酸鹽 黄色柱狀の結晶にして一七四度内外にて熔融す。

鹽化金複鹽 橙黄色柱狀の結晶にして極めて水に溶け易くアルコールにも可溶なり。

〇・五五三八瓦供試品 〇・二三八八瓦金 四三・一二%金

〇・四八九二瓦供試品 〇・二一〇五瓦金 四三・〇三%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 光輝ある橙黄色の大なる柱狀結晶にしてアルコールに溶け難く二〇〇度にて黑變分解す。

〇・〇五一〇瓦供試品 〇・〇一五四瓦白金 三〇・二〇%白金

計算數 [Phenyläthylaminchlorplatinat: $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$] 二九・九四%白金

成績摘要

以上の實驗により棉實油粕五斤を腐敗分解せしめて得たる有機鹽基の量次の如し。

プトレッシン (鹽酸鹽) 七・五七瓦 カタベリン (鹽酸鹽) 三・〇〇瓦

フェニルエチルアミン (鹽酸鹽) 〇・八〇瓦

第三章 全成績の摘要

以上全實驗の結果に基き供試料一坩相當量より分離し得たる含窒素化合物の量を示せば次表の如し。

原試料	腐敗分解後	
	浸出液	浸出残渣
ア デ ニ ン(鹽 酸 鹽)	〇・二二	—
ア ル ギ ニ ン(硝 酸 銅 鹽)	〇・二一	—
ベ タ イ ン(鹽 酸 鹽)	三・六〇	—
コ リ ン(鹽 酸 鹽)	〇・八三	—
ヒ ス タ ミ ン(鹽 酸 鹽)	—	〇・〇七
プ ト レ ッ シ ン(鹽 酸 鹽)	—	〇・七〇
カ ダ ベ リ ン(鹽 酸 鹽)	—	〇・二〇
フ エ ニ ル エ チ ル ア ミ ン(鹽 酸 鹽)	—	〇・六〇
		〇・一六

今上記述せるところを綜括摘要すれば次の如く之を約言し得べし。

一、棉實油粕中の含窒素物は腐敗作用を受くること比較的緩慢なりこれ醱酵により有機酸の生成多量にして最後迄酸性反應を呈する結果にして其浸出液は極めて高温の下に於て約一ヶ月半の腐敗醱酵により全窒素の約六七%又浸出残渣は同じく約二ヶ月間の醱酵により全窒素の約八二%をアムモニアに變じたり。

二、原料棉實油粕中には多量の有機鹽基を含有すと雖も醱酵後に到れば此等の鹽基は分解し盡してその存在を認めず例へばベタイン、コリンの如きは原料中には極めて多量に存するも醱酵後には全く痕跡をも認め得ず。

三、蛋白質の分解生成物たるアミノ酸より誘導さるべきアミン類中ブトレツシン及びカダベリンは比較的安定にして分解作用に抵抗する力強く爲めに比較的永く而かも多量に残留す。

四、棉實油粕の腐敗物中には他の有機肥料の腐敗物中に發見し得ざりし芳香族アミンの一たるフェニルエチルアミンの存在を認め得たり。

(昭和三年十一月記)