

麥酒酵母の腐敗生成物に關する研究(第一報)

教授 農學博士 吉 村 清 尙
 教授 農學士 西 田 孝 太 郎

従來酵母の成分並に自己消化産物等に關する研究成績頗る多しと雖も、その腐敗生成物の研究に至りては唯古く Müller [J. prakt. Chem., 70, 65, (1859)], Hesse [Jahresber. Fortschr. Chem., 403, (1857)], Faust [Archiv.exper. Path.Pharm., 51, 248, (1904)] 等僅少の研究成績あるのみ、而かもその分離したる化合物はトリメチルアミン、イソアミルアミン、エチルアミン、カプリルアミン及びセプシン ($C_5H_{14}N_2O_2$) 等に過ぎず。然るに予等は今回の實驗に於て酵母の腐敗生成物としてヒポキサンチン、ヒスタミン、プトレツシン、カダベリン、チラミン等の外多量のロイシンを分離し得たりしを以て以下その實驗の梗概を報告せんとす。

實 験 の 部

供試酵母は門司市大里櫻麥酒株式會社に於ける麥酒釀造用酵母の乾燥せるものにして、その分析結果次の如し。

水分	9.64%	乾 物	90.36%
		乾物 100 分中	全窒素を 100 として
全 窒 素		10.153	100.0
蛋 白 質 窒 素		6.883	67.8
非 蛋 白 質 窒 素		3.270	32.2
内	{ アムモニア態窒素 磷ウオルフラム酸に沈澱さるゝ窒素 (アムモニアを除く) 其 他 の 窒 素 }	0.097	1.0
		1.481	14.6
		1.692	16.6
粗蛋白質	63.456	蛋白質	43.019
		粗脂肪	0.332
		粗灰分	9.137

上記乾燥酵母 8 kg. を甕に入れこれに蒸溜水 40 L. を加へて蓋をなし昭和 5 年 10 月 8 日より同 10 月 20 日まで 13 日間毎日一回攪拌し温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温度平均は 37.6°C、最低温度 14.6°C にして兩者の平均は 26.1°C なり。又同期間温室内午前 10 時の平均温度は 29.1°C なりき。以上の如く處理したる試料は初めは著しく酸性反應を呈せしも 10 日目頃より漸次アルカリ性を呈するに至れり。今腐敗物の濾液につき各種窒素を定量せし結果を示せば次の如し。

	原評料 100 に對し	全窒素を 100 として
全 窒 素	8.813	100.0
蛋 白 質 窒 素	0.388	4.4
非 蛋 白 質 窒 素	8.425	95.6
内	アムモニア態窒素	2.613
	燐ウオルフラム酸に沈澱さる窒素 (アムモニアを除く)	2.186
	其 他 の 窒 素	3.626
		41.2

前記腐敗液に中性及び鹽基性醋鹽鉛を加へて不純物を去り、濾液に硫酸を加へて過剰の鉛を除き硫酸鉛の母液は初めは常壓に於て、後低壓に於て蒸發濃縮ならしめしに著量の無機鹽(主として硫酸アムモニウム及び硫酸加里より成る結晶 435 g.)を析出したり。該無機鹽の母液は5%硫酸を以て適宜に稀釋し、これに燐ウオルフラム酸を加へしに極めて多量の白色沈澱を生成したり。

燐ウオルフラム酸沈澱の處理

第一項 硝酸銀の沈澱(プリン鹽基=フラクション):—前記燐ウオルフラム酸沈澱を常法に做ひ苛性バリタを以て處理して得たる遊離鹽基の濃厚液を硝酸を以て中和し、之に硝酸銀の濃厚液を加へしに多量の灰白色凝乳狀の沈澱を生成したり。該沈澱は鹽酸を以て分解し鹽化銀の母液に燐ウオルフラム酸を加へて沈澱を作り常法の如く處理して鹽基の鹽酸鹽となせしに 11.80 g. の結晶を析出したり。本品は精査の結果ヒポキサンチン鹽酸鹽なることを確かめ得たり。

ビクリン酸鹽 黄色短柱狀の結晶にして 215° 前後にて黑變す。

鹽化金複鹽 黄色小柱狀の結晶にして 252° にて黑變分解す。

0.2321 g. 物質	0.0963 g. Au	41.71% Au
0.2152	0.0894	41.54
0.2891	0.1201	41.54
計算數 [Hypoxanthinchloraurat : C ₅ H ₄ N ₄ O·HCl·AuCl ₃]		41.42

鹽化白金複鹽 比較的冷水に溶解難き黄色結晶なり。

0.0952 g. 物質	0.0271 g. Pt	28.47% Pt
0.1321	0.0385	29.14
0.0725	0.0211	29.10
計算數 [Hypoxanthinchlorplatinat : (C ₅ H ₄ N ₄ O·HCl) ₂ PtCl ₄]		28.55

遊離鹽基 鹽酸鹽の結晶に水を加ふれば分解して遊離態となるを以てこれを濾紙上に集め鹽素の反應なきまで冷水を以て洗滌したる後窒素を定量したり。

0.0609 g. 物質	0.02483 g. N	40.77% N
計算數 [Hypoxanthin : C ₅ H ₄ N ₄ O]		41.17

第二項 硝鹽銀及びバリタ沈澱(アルギニン=フラクション):—硝酸銀沈澱の濾液に更に過剰の

硝酸銀と濃厚バリタ水とを加へて生成せし沈澱を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を作り、常法に従ひ遊離鹽基の濃厚液となし鹽酸を加へて蒸發濃縮後再三骨炭を以て處理せしも、脱色困難にして容易に結晶を析出せざりしを以て充分蒸發して水分を除去したる後これを冷無水酒精にて處理し不溶解の不純物少量を除きたり。かくて酒精に溶解したる部分に昇汞の酒精飽和溶液を加へて沈澱を作り、該沈澱は硫化水素を以て分解し鹽基の鹽酸鹽となせしに其收量 2.64 g. ありたり。本品は多少吸濕性を有する無色柱狀の結晶にして顯著なるデアゾ反應を呈す。

ピクリン酸鹽 黄色菱板狀の結晶にして 231° にて黑變分解す。

鹽化金複鹽 多數隔壁を有する黄色短柱狀の結晶にして 219° にて黑變分解す。

0.2908 g. 物質	0.1432 g. Au	49.24% Au
0.2951	0.1453	49.24
0.3219	0.1586	49.26
計算數 [Histaminchloraurat : $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$]		49.85

鹽化白金複鹽 比較的冷水に溶け難き橙黄色短柱狀乃至斜方形の結晶をなす。

0.2802 g. 物質	0.1055 g. Pt	37.65% Pt
0.2263	0.0851	37.60
0.1410	0.0526	37.30
計算數 [Histaminchlorplatinat : $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$]		37.74

第三項 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液(リヂン=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處理し、燐ウオルフラム酸を加へしに多量の白色沈澱を生成せし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蒸溜乾涸せしめ、更に眞空エキンカートル内にて全く水分を去りたる後冷無水酒精を以て處理したり。

I. 冷無水酒精に不溶解の部:—此部分には無機鹽を混入せしを以て木精を加へて煮沸し、不溶解の無機鹽を除き濾液を蒸發して木精を驅逐せしに結晶 12.60 g. を得たり。該結晶に就て窒素を定量し尙次の如く誘導體を作りし結果プロレッシン鹽酸鹽に一致するを知り得たり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶け難き黄色柱狀の結晶にして 254° にて黑變分解す。

鹽化金複鹽 多數隔壁を有する黄色柱狀の結晶にして 225° にて黑變分解す。

0.2367 g. 物質	0.1209 g. Au	51.08% Au
0.2389	0.1228	51.40
0.1829	0.0936	51.18
0.2773	0.1422	51.19
計算數 [Putrescinchloraurat : $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$]		51.35

鹽化白金複鹽 黄色針狀結晶にして 227° にて黑變分解す。

吉村・西田一麥酒酵母の腐敗生成物に関する研究(第一報)

0.1297 g. 物質	0.0504 g. Pt	38.86% Pt
計算數 [Putrescinchlorplatinat : $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$]		39.13

鹽酸鹽 無色柱狀の結晶にして窒素定量の結果次の如し。

0.2659 g. 物質	0.0452 g. N	16.94% N
計算數 [Putrescinchlorid : $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl$]		17.40

II. 冷無水酒精に可溶解の部:—此部分に昇汞の酒精飽和溶液を加へ硝子棒を以て激しく攪拌せしに膨軟なる結晶を析出したりしを以て次の二部に分別したり。

(a) 昇汞沈澱:—昇汞沈澱は硫化水素を以て分解し鹽酸鹽となせしにその收量 4.80 g. ありたり、本品は精査の結果カダベリン鹽酸鹽に一致したり。

ピクリン酸鹽 帶綠黃柱狀の結晶にして 222° にて黑變分解す。

鹽化金複鹽 黃色短柱狀の結晶にして冷水に溶け易し。

0.2760 g. 物質	0.1387 g. Au	50.25% Au
0.2861	0.1439	50.30
計算數 [Cadaverinchloraurat : $C_5H_{11}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$]		50.33

鹽酸鹽 吸濕性を有する結晶にして窒素定量の結果次の如し。

0.2036 g. 物質	0.03234 g. N	15.98% N
計算數 [Cadaverinchlorid : $C_5H_{11}N_2 \cdot 2HCl$]		16.00

(b) 昇汞沈澱の濾液:—此部分を蒸發し去りたる後硫酸化水素を通じて水銀を除き鹽酸鹽となせしに 4.74 g. の結晶を得たり、本品は絹絲光澤を有する無色薄片狀の結晶にして $263 \sim 264^\circ$ にて熔融し顯著なるミロン氏反應を呈す、精査の結果チラミン鹽酸鹽にて合致したり。

ピクリン酸鹽 黃色柱狀の結晶にして $203 \sim 204^\circ$ にて黑變分解す。

鹽化金複鹽 橙黃色薄片狀の結晶にして $221 \sim 222^\circ$ にて黑變分解す。

0.0913 g. 物質	0.0260 g. Pt	28.48% Pt
0.1686	0.0481	28.53
計算數 [Tyraminchlorplatinat : $(C_8H_{11}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$]		28.48

燐ウオルフラム酸沈澱の濾液

燐ウ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剩の燐ウオルフラム酸と硫酸とを除きたる後母液を蒸發濃厚ならしめしに著量の結晶を析出したり、本結晶は一度水溶液より再考せしめしに其收量實に 518 g. に達したり。本品の一部を採り更に骨炭を以つて脱色精製したる後窒素を定量し、更に銅鹽となし分析せし結果ロイシンなることを知り得たり。

0.3250 g. 物質	0.03526 g. N	10.85% N
計算數 [Leucin : $C_6H_{13}NO_2$]		10.69% N

吉村・西田一麥酒酵母の腐敗生成物に関する研究(第一報)

銅 鹽

0.1260 g. 物質	0.0315 g. CuO=0.02517 g. Cu	19.98% Cu
0.1405 g. "	0.0123 g. N	8.79% N
計算數 [Leucinkupfer : (C ₆ H ₁₂ NO ₂) ₂ Cu]		19.64% Cu
		8.65% N

成 績 摘 要

乾燥酵母 8 kg. の腐敗分解液より實際分離せる含窒素化合物量を示せば次の如し。

ヒポキサンチン(鹽酸鹽)	11.80 g.	ヒスタミン(鹽酸鹽)	2.64 g.
プトレッシン(")	12.60	カダベリン(")	4.80
チラミン(")	4.74	ロイシン	518.00
アムモニア	252.90		

終りに臨み供試酵母を贈與せられたる櫻麥酒株式會社大里工場農學士黒岩秀雄氏の好意を感謝し
尙實驗上助力せられたる山田有朋氏に謝意を表す。

(昭和 6 年 9 月)