

## 有機肥料の研究成績（第八報）

### 綠肥大豆に関する研究

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 綠肥大豆の成分に就て

本研究に供用せし綠肥大豆は鹿兒島高等農林學校農場産の朝鮮種にして昭和五年七月十二日開花期に刈取りしものなり今其窒素定量の結果を示せば次の如し

		水分 82.14%	乾物 17.86%		
		新鮮物 100 分中	乾物 100 分中	全窒素を 100 として	
全	窒素	0.682	3.821	100.0	
蛋白質	窒素	0.493	2.759	72.2	
非蛋白質	窒素	0.189	1.062	27.8	
水溶性全	窒素	0.202	1.131	29.6	
水溶性蛋白質	窒素	0.013	0.069	1.7	
水溶性非蛋白質	窒素	0.189	1.062	27.8	
内	アミノ酸に洗滌さる	0.007	0.037	1.0	
	窒素(アモニアを除く)	0.045	0.253	6.6	
	その他の窒素	0.137	0.772	20.2	

### 実験の部

供試品 50 kg. を細割し蒸留水を加へて煮沸浸出するこゝに 2 回にして全浸出液を集めしにその容量約 100 立に達したり該浸出液に先づ中性醋酸鉛液を加へて生じたる沈澱を除去し更に母液に鹽基性醋酸鉛液をを加へしに稍々多量の黄色沈澱を生成したりしを以て該沈澱は有機酸の分解に供用したり

### 第一 有機酸の分離

前記鹽基性醋酸鉛の沈澱を水に分布し硫化水素を通じて鉛を除去し濾液を蒸發濃縮し少量の硫酸を加へたる後 エーテル を以て浸出したり該浸出液より エーテル を驅逐し残留物を水に溶かし骨炭を以て脱色精製せしに無色柱狀の結晶 2.0 g. を得たり本品は強き酸性反應を呈し

131~132°Cにて熔融す尙本品につき種々の誘導體を作りしに次の結果を得たり

**銅 鹽** 青色の結晶にして水に溶け易し

0.2659 g. 物質	0.0763 g. Cu	28.70% Cu
計算數 (Malonsäures Kupfer: $C_3H_2O_4 \cdot Cu \cdot 3H_2O$ )		28.94% Cu

**バリウム鹽** 冷水に溶け難き無色毛髮狀の結晶より成る眞空内 100°C に乾燥したる後 Ba を定量したり

0.1607 g. 物質	0.09196 g. Ba	57.22% Ba
計算數 (Malonsäures Barium: $C_3H_2O_4 \cdot Ba$ )		57.38% Ba

**カルシウム鹽** 無色柱狀の結晶にして眞空内 100°C に乾燥したる後分析したり

0.0810 g. 物質	0.02257 g. Ca	27.86% Ca
計算數 (Malonsäures Calcium: $C_3H_2O_4 \cdot Ca$ )		28.20% Ca

## 第二 有機鹽基の分離

前項鹽基性醋酸鉛の沈澱を濾別せる母液に硫化水素を通じて過剰の鉛を去り濾液を初めは常壓下に次に低壓下に蒸發濃厚ならしめたる後適宜硫酸を加へしに頗る多量の無機鹽の結晶（主として硫酸加里より成る結晶 236 g.）を析出したり 次に無機鹽の母液に 燐ウオルフラム酸を加へて沈澱を作り該沈澱はこれを常法の如く處理して遊離鹽基溶液をなせり

### I. 硝酸銀の沈澱（アデニン）

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を加へたるに沈澱を生成したりしを以て該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 0.5 g. を得たり本品につき次の如く誘導體を作たり

**ピクリン酸鹽** 帶綠黄色長毛髮狀の結晶より成り 281~282°Cにて黒變分解す

**鹽化金複鹽** 黄色柱狀の結晶にして 258°Cにて黒變分解す

0.1724 g. 物質	0.0810 g. 金	46.98% 金
計算數 (Ad. ninchloraurat: $C_5H_5N_5 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot H_2O$ )		47.35% 金

### II. 硝酸銀及びバリタ沈澱（アルギニン）

前項硝酸銀沈澱の濾液に過剰の硝酸銀をバリタ水を加へて生じたる沈澱を鹽酸と硫酸を以て分解し更に 燐ウオルフラム酸を加へて沈澱せしめ該沈澱をば常法に従ひ遊離鹽基の濃厚液をなし硝酸にて微酸性をなし濃縮せしめしも容易に結晶を析出せざりしを以て ナフトール黄を用ひて精製したり 即ち該硝酸鹽の水溶液に多量の ナフトール黄の濃液を注加し一

日放置したりしに アルギニン鹽 の沈澱を生じたりしを以てこれに食鹽を徐々に添加し攪拌振盪しつゝ飽和するに至らしめ充分 ナフトール黄化合物 を析出せしめたり該 ナフトール黄 の沈澱は吸引濾過し少量の飽和食鹽水にて洗滌し 33 容量%の熱硫酸に溶解したる後冷所に放置し色素より分離したる 鹽基を濾し採り 該濾液に適宜の水を加へて稀釋し更に 燐ウオルフラム酸 を加へて沈澱を作たり 燐ウオルフラム酸の沈澱は全く常法に倣ひて分解し先づ遊離鹽基液をなし次に硝酸鹽をなしたりしに アルキニン硝酸鹽 に特有なる白堊狀の結晶を析出したり 該結晶はこれを銅鹽に轉化せしに濃青色針狀の結晶をなし 115°C 内外にて熔融する等 アルギニンの誘導體に一致するこゝを確認し得たり

### III. 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 とを除き濾液に更に硫酸を加へて全容の略5%に達せしめ 燐ウオルフラム酸 を加へて沈澱を作たり 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をなし鹽酸を加へて酸性をなし蒸發乾涸し更に真空 エキシカートル 内にて全く水分を去りたる後冷無水酒精にて處理せしに不溶解の無機鹽 (KCl 14.5 g.) を得たり 該無機鹽の母液に昇汞の酒精飽和溶液を加へしに少量の沈澱を作たり

(A) 昇汞沈澱 (トリゴネリン) 昇汞沈澱は硫化水素にて分解し濾液を蒸發濃厚ならしめしに無色柱狀の結晶 0.2 g. を析出したり

**ピクリン酸鹽** 黄色針狀の結晶にして 200°C 前後にて熔融す

**鹽化金複鹽** 黄色柱狀の結晶にして 200°C 内外にて熔融す

0.1053 g. 物質	0.0431 g. 金	40.93% 金
計算數 (Trigonellinchloraurat: $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )		41.33% 金

(B) 昇汞沈澱の濾液 (トリゴネリン) 前記昇汞沈澱の濾液を蒸發して酒精を驅逐したる後殘渣を水に溶かし硫化水素を通じて過剰の水銀を除去したり硫化水銀の母液を蒸發濃縮せしに無色柱狀の結晶 0.5 g. を析出したり

**ピクリン酸鹽** 黄色柱狀の結晶にして 203°C にて熔融す

**鹽化金複鹽** 黄色柱狀の結晶にして 201~202°C にて熔融す

0.2079 g. 物質	0.0859 g. 金	41.32% 金
0.2291 g. 物質	0.0957 g. 金	41.77% 金
計算數 (Trigonellinchloraurat: $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ )		41.33% 金

## 成績摘要

以上の実験により緑肥大豆 50 kg. (乾物 8.93 kg. 相当) より實際分離し得たる有機化合物の量次の如し

マロニン酸	2.0 g.	アアニン (鹽酸鹽)	0.5 g.
アルギニン	少量	トリゴネリン (鹽酸鹽)	0.7 g.

## 第二章 緑肥大豆の腐敗生成物に就て

細割したる新鮮緑肥大豆 20 kg. を甕に入れこれに蒸溜水 50 立を加へ昭和5年7月12日より同9月10日まで60日間毎日一回攪拌し室温に放置腐敗せしめたり上記期間内に於ける室内日々の最高温度の平均は 30.4°C 最低温度の平均は 24.7°C にして兩者の平均は 27.6°C なり又同期間室内午前10時の平均温度は 27.8°C なりき以上の如く處理して得たる腐敗物はこれを麻布に入れて壓搾浸出したる後更に残渣に蒸溜水を加へて壓搾浸出し全浸出液を集め該浸出液中に於ける窒素を定量せしに次の結果を得たり

	原試料 100 に對し	全窒素を 100 として	
全窒素	0.300	100.0	
蛋白質窒素	0.015	5.0	
非蛋白質窒素	0.285	95.0	
内 {	アムモニア態窒素	0.244	81.3
	磷ウオルフラム酸に沈澱さる窒素 (アムモニアを除く)	0.012	4.0
	其他の窒素	0.029	9.6

上表に據れば緑肥大豆中の含窒素物の大部分は夏期六十日間の腐敗により非蛋白質窒素特にアムモニア態窒素に變化せられたるを知るべし

## 実験の部

上記腐敗浸出液に中性及び鹽基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去り母液を蒸發濃厚ならしめたる後適宜の硫酸を加へしに主として硫酸アムモニウム及び硫酸加里より成れる結晶 274 g. を析出したり無機鹽の母液に磷ウオルフラム酸を加へしに稍々多量の白色沈澱を生成したりしを以て該沈澱を法の如く處理して遊離鹽基溶液をなしたる後過剰の鹽酸を加へて蒸發濃厚ならしめしに漸次結晶を析出したり該結晶はこれを真空エキシカートル内にて全く水分を除去したる後冷無水酒精を以て處理せしに不溶解の無機物 (KCl 2.0 g.) を析出したりしを以てこれを濾別し該濾液に昇汞の酒精飽和溶液を加へて沈澱を作らたり

### 第一 昇汞沈澱（カダベリン）

前記昇汞沈澱を硫化水素を以て分解し母液を蒸發濃厚ならしめしに吸濕性無色柱狀の結晶 1.4g. を析出したり本品につき次の如く各種の誘導體を作ったり

**ピクリン酸鹽** 冷水に溶け難き黄色柱狀の結晶にして 222°C にて黒變分解す

**鹽化金複鹽** 冷水に溶け易き黄色柱狀の結晶にして 190°C 前後にて熔融す

0.3350 g. 物質	0.1688 g. 金	50.39% 金
0.2112 g. 物質	0.1063 g. 金	50.33% 金
計算數 (Cadaverinchloraurat: $C_5H_{11}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ ) 50.38% 金		

**鹽化白金複鹽** 橙黄色柱狀の結晶にして 227°C にて黒變分解す

0.1527 g. 物質	0.0580 g. 白金	37.98% 白金
計算數 (Cadaverinchlorplatinat: $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ) 38.06% 白金		

### 第二 昇汞沈澱の濾液（チラミン）

前項昇汞沈澱の母液に硫化水素を通じて過剰の水銀を除去し濾液を蒸發濃厚ならしめしに鹽酸鹽の結晶を析出し其收量 1.8g. に達したり本品は顯著なるミロン氏反應を呈す誘導體を作りました結果そのチラミンなることを確かめ得たり

**ピクリン酸鹽** 黄色小柱狀の結晶にして 205°C にて熔融す

**鹽化白金複鹽** 橙黄色柱狀の結晶にして 220°C にて黒變分解す

0.1590 g. 物質	0.0452 g. 白金	28.43% 白金
計算數 [Tyraminchlorplatinat: $(C_8N_{11}NO)_2H_2PtCl_6$ ] 28.48% 白金		

### 成績摘要

以上の實驗により綠肥大豆 20 kg. (乾物 3.572 kg. に相當) を腐敗分解せしめて得たる含窒素化合物の量次の如し

カダベリン (鹽酸鹽) 1.4g.    チラミン (鹽酸鹽) 1.8g.    アムモニア 59.3g.

### 第三章 全成績の摘要

今上記全實驗の結果に基き供試 1 kg. (新鮮物) 相當量より分離し得たる有機化合物の量を示せば次表の如し

	新鮮試料 (g.)	腐敗分解後 (g.)
マ    ロ    ソ    酸	0.04	—
ア    デ    ニ    ソ (鹽酸鹽)	0.01	—

アルギニン	少量	—
トリゴネリン(鹽酸鹽)	0.01	—
カダベリン(鹽酸鹽)	—	0.07
チラミン(鹽酸鹽)	—	0.09
アムモニア	0.09	2.97

以上記述せるところを綜括摘要すれば次の如くこれを約言し得べし

- (1) 綠肥大豆は其腐敗に際し有機酸を生成するこゝ比較的多きが爲め一ヶ月以上酸性を持續し得べし。雖爾後次第にアムモニアの生成量増加するため終にアルカリ性に變ずかくして二ヶ月間の腐敗醱酵により浸出液の全窒素の81%はアムモニア態の窒素を以て占むるに至る
- (2) 新鮮綠肥中には有機鹽基を含むこゝ極めて少量なるのみならずこれ等は何れも腐敗作用によりて分解しその痕跡をも止めざるに至る
- (3) 蛋白質の分解生成物たるアミノ酸に由來するアミン類中カダベリン及びチラミンは安定にして分解に抵抗する力強く爲めに比較的永く而かも稍々多量に残留するを知る
- (4) 綠肥大豆の腐敗物中には未だ嘗て他の有機肥料の腐敗物中に發見せざりし芳香族アミンの一たるチラミンの存在を證明し得たり

(昭和五年十二月記)