

有機肥料の研究成績(第九報)

緑肥蠶豆に関する研究

教授 農學博士 吉 村 清 尙
岩 田 武 志

第 1 章 緑肥蠶豆の含窒素成分

本研究に供用したる緑肥蠶豆は鹿兒島高等農林學校農場産の普通種にして、昭和 7 年 3 月 29 日(開花期)に刈取りたるものなり。今各種形態の窒素定量の結果を示せば次表の如し。

	水分 89.87% 生鮮試料 100 分中	乾物 10.13% 乾物 100 分中	全窒素を 100 として
全 窒 素	0.299	2.948	100.0
蛋 白 質 窒 素	0.214	2.117	71.8
非 蛋 白 質 窒 素	0.085	0.831	28.2
水 溶 全 窒 素	0.107	1.058	35.9
水 溶 蛋 白 質 窒 素	0.013	0.125	4.2
水 溶 非 蛋 白 質 窒 素	0.094	0.933	31.7
内	硝 酸 態 窒 素	0.002	0.7
	アムモニア態窒素	0.002	0.7
	燐ウオルフラム酸に沈澱さる 窒素(アムモニアを除く)	0.022	7.2
	其 他 の 窒 素	0.068	23.1

實 験 の 部

細判せる供試料 50 kg を採り、蒸溜水を加へて煮沸浸出すること前後 2 回にして全浸出液約 100 l. を得たり。該浸出液に中性醋酸鉛及び鹽基性醋酸液を加へて析出せる沈澱を吸引濾過し、濾液に硫酸を加へて過剰の鉛を去り、低壓の下に蒸發して約 5 l. となし、次に燐ウオルフラム酸を加へ析出せる燐ウオルフラム酸沈澱をば常法の如く處理して遊離鹽基溶液となせり。

1. 硝 酸 銀 沈 澱 (アデニン)

前記遊離鹽基溶液は硝酸を以て中和したる後、これに硝酸銀液を加へたるに暗褐色の沈澱を析出したり。該沈澱をば鹽酸を以て分解し、鹽化銀の濾液を蒸發せしに鹽酸鹽の結晶 0.3 g. を得たり。本品につき各種の誘導體を作りしに何れもアデニンの夫れに一致するを確め得たり。

ピクリン酸鹽 黄色針狀結晶にして 280°C 内外にて黑變分解す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀結晶より成り 262°C にて熔解す。

0.0943 g. 供試品 0.0448 g. Au 47.51% Au
 計算數 (Adeninchloraurat : $C_5H_5N_5 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot H_2O$) 47.35% Au

2. 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更に過剰の硝酸銀とバリタとを加へたるに暗褐色沈澱を生成したり。該沈澱をば鹽酸と硫酸とを以て分解し再び磷酸ウオルフラム酸沈澱を作りたる後、遊離鹽基溶液となし、硝酸鹽に轉化したるも容易に結晶せず。仍てこれに炭酸銅を加へ、煮沸したるにアルギニンの硝酸銅固有の濃青色を呈せしも、その分量僅少にして精査するを得ざりき。

3. 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液 (トリゴネリン及びコリン)

前項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%に達せしめたる後、磷ウオルフラム酸を加へて沈澱を作したり。該沈澱は常法に則り處理して遊離鹽基溶液となし、これに過剰の鹽酸を加へて蒸發乾涸せしめたる後、無水酒精にて處理して次の2部に分ちたり。

(A) 冷無水酒精に不溶の鹽酸鹽 (トリゴネリン)

板状若しくは柱状結晶より成れる鹽酸鹽約 0.4 g. を得たり。本品は水溶液より再結したる後諸種の誘導體を作り、トリゴネリン鹽酸鹽なることを確め得たり。

ピクリン酸鹽 黄色針状結晶にして 199°C にて熔解す。

鹽化金複鹽 黄色柱状結晶よりなり 200°C にて熔解す。

0.2303 g. 供試品 0.0950 g. Au 41.25% Au
 0.0711 g. 供試品 0.0259 g. Au 41.49% Au
 計算數 (Trigonellinchloraurat : $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) 41.33% Au

鹽基性鹽化金複鹽 前記の鹽化金複鹽の結晶を水溶液より再結せしめて鹽基性複鹽に轉化せしめたり。本鹽は黄色柱状結晶より成り 184°C にて熔解す。

0.0960 g. 供試品 0.0363 g. Au 37.81% Au
 計算數 [Basisches Trigonellinchloraurat : $(C_7H_7NO_2)_1 \cdot 3HCl \cdot AuCl_3$] 37.72% Au

(B) 冷無水酒精に可溶鹽酸鹽 (コリン)

冷無水酒精溶液に昇汞の酒精飽和溶液を加へたるに多量の白色沈澱を生成したり。該沈澱をば硫化水素にて分解し、硫化水銀の濾液を蒸發濃厚ならしめ、真空エキシカートル内に放置したるに吸濕性針状結晶を析出したり。斯くして得たる鹽酸鹽中よりコリンを分離せんが爲めスタネツク氏法により三沃化カリウム液を以て沈澱せしめたり。三沃化カリウム沈澱は常法によりて處理し、鹽酸鹽に轉化せしめたる後鹽化金複鹽を作りたるに 0.2 g. の結晶を得たり。

鹽化金複鹽 黄色葉片状結晶にして 257°C にて熔解す。

吉村・岩田一有機肥料の研究成績(第九報)

0.0803 g. 供試品	0.0357 g. Au	44.46% Au
計算數 (Cholinchloraurat : $C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$)		44.49% Au

ピクリン酸鹽 黄色柱狀結晶より成り 240°C 内外にて熔解す。

成績摘要 以上の結果に基き供試料 50 kg. (乾物 5.064 kg. に相當す) より實際分離し得たる含窒素有機物の量を算出すれば次表の如し。

アデニン (鹽酸鹽)	0.3 g.
アルギニン	(存在)
トリゴネリン (鹽酸鹽)	0.4
コリン (鹽複化金鹽)	0.2

第 2 章 綠肥蠶豆の腐敗生成物

細判したる新鮮綠肥蠶豆 20 kg. を甕に採り、これに蒸留水 50 立を加へ昭和 7 年 3 月 30 日より同 5 月 28 日に至る 60 日間毎日 1 回攪拌しつつ温室 (平均最高氣温 30.1°C、平均最低氣温 13.8°C にして平均氣温 21.95°C なり) 内に放置して腐敗せしめたり。かくして腐敗醱酵せる原料を麻布にて壓搾浸出したる後、更に残渣に水を加へて壓搾浸出したるに全浸出液 60 立に達したり。今該浸出液 (P_H 5.71) につき、窒素を定量したる結果を示せば次の如し。

	原試料 100 分に對する量	全窒素を 100 として	
全 窒 素	0.180	100.0	
蛋 白 質 窒 素	0.016	8.9	
非 蛋 白 質 窒 素	0.164	91.1	
内 {	アムモニア態窒素	0.044	24.4
	燐ウオルフラム酸に沈澱さる窒素 (アムモニアを除く)	0.026	14.4
	其 他 の 窒 素	0.094	52.3

實 験 の 部

第 1 節 有機鹽基の分離

上記腐敗浸出液に中性醋酸鉛並に鹽基性醋酸鉛液を加へて蛋白質其他の不純物を去り、濾液に硫酸を加へて過剰の鉛を除去し、濾液を蒸發濃厚ならしめしに漸次主として硫酸アムモニウムより成れる結晶を析出し、その量 38.5 g. に達したり。かくして得たる無機鹽の母液を硫酸水 (約 5%) を以て適宜の容量となし、これに燐ウオルフラム酸を加へたるに初めには白色絮様の沈澱を生成し、次で細微なる沈澱を析出せしを以て此の二様の沈澱を別々に處理して何れも遊離鹽基の濃厚液となしたり。

[第 1] 第 1 次燐ウオルフラム酸沈澱

1. 硝酸銀沈澱 (アデニン)

前記遊離鹽基の濃厚液に硝酸を加へて中和し、湯煎上にて炭酸瓦斯を驅逐したる後、硝酸銀の濃

厚溶液を加へて生成せる沈澱を鹽酸を以て分解し、鹽酸鹽の結晶 0.1 g. を得たり。本品の一部を以てピクリン酸鹽を、他の一部を以て鹽化金複鹽を作りたるに、何れもアデニンの夫れに一致するを確め得たり。

ピクリン酸鹽 黄色針狀結晶より成り 280°C にて黒變分解す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀結晶にして 262°C 度にて熔解す。

0.1805 g. 供試品	0.0853 g. Au	47.26% Au
計算數 (Adeninchloraurat : $C_5H_5N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot H_2O$)		47.35% Au

2. 硝酸銀及びバリタ沈澱 (ヒスタミン)

前項硝酸銀沈澱の濾液に更に過量の硝酸銀と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、更に燐ウオルフラム酸を加へて沈澱を作り、以下常法の如く處理して遊離鹽基溶液となしたる後、鹽酸鹽に轉化せしめたるにその收量 0.9 g. に達したり。この鹽酸鹽を精製したる後ピクリン酸鹽及び鹽化金複鹽を作りたるに、何れもヒスタミンの夫れに一致するを知り得たり。

ピクリン酸鹽 深黄色菱狀結晶にして 235°C にて黒變分解す。

鹽化金複鹽 深黄色柱狀結晶にして 212°C 度にて熔解す。

0.3802 g. 供試品	0.1894 g. Au	49.82% Au
計算數 (Histaminchloraurat : $C_5H_5N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)		49.85% Au

3. 硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液 (プトレッシン、カダベリン)

前項硝酸銀及びバリタ沈澱の濾液を常法の處理して燐ウオルフラム酸沈澱より遊離鹽基溶液を作り、次に鹽酸鹽に轉化せしめ真空エキシカートル内にて全く乾涸せしめたる後、冷無水酒精を以て處理し次の二部に分別せり。

(A) 冷無水酒精に不溶の部 (プトレッシン)

此の部分の結晶 0.5 g. あり。その一部を以てピクリン酸鹽を、他の一部を以て鹽化金複鹽を作りたり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶け難き淡黄色柱狀結晶より成り 250°C にて黒變分觸す。

鹽化金複鹽 冷水に稍溶け難き黄色短柱狀結晶にして 229°C にて熔解す。

0.1059 g. 供試品	0.0512 g. Au	51.18% Au
0.1120 g. 供試品	0.0575 g. Au	51.34% Au
計算數 (Putrescinchloraurat : $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)		51.35% Au

(B) 冷無水酒精に可溶の部 (カダベリン)

前記 A の母液に昇汞の酒精飽和溶液を加へたるに稍多量の白色沈澱を析出したり。該沈澱をば硫

化水素を以て分解し濾液を蒸發濃厚ならしめたるに、稍潮解性を有する鹽酸鹽の結晶 0.7 g. 瓦を得たり。本品は精製後次の誘導體に轉化せしめたり。

ピクリン酸鹽 黄色柱狀結晶にして 220°C にて黒變分解す。

鹽化金複鹽 黄色針狀結晶より成り 190°C 度前後にて熔解す。

0.3066 g. 供試品	0.1550 g. Au	50.55% Au
計算數 (Cadaverinchloraurat $C_5 H_{14} N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)		50.38% Au

鹽化白金複鹽 橙黄色柱狀結晶にして 225° 度にて熔解す。

0.1022 g. 供試品	0.0388 g. Pt	37.96% Pt
計算數 (Cadaverinchlorplatinat : $C_5 H_{14} N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$)		38.06% Pt

〔第 2〕 第 2 次磷ウオルフラム酸沈澱

第一次沈澱と同様に處理して遊離鹽基溶液を作り、鹽酸を加へて蒸發濃厚ならしめ、真空エキシカートル内に放置したるに漸次鹽酸鹽の結晶を析出し、第 1 回の收量 10.5 g. に達したるもその大部分は無機鹽（主として鹽化加里より成る）より成れるを以てメチルアルコールを以て處理し、不溶解部を除去したるに可溶鹽の結晶 1.5 g. を分離し得たり。本品につきピクリン酸鹽並に鹽化金複鹽を作りしに何れもプロレシンのそれに一致するを確認し得たり。

ピクリン酸鹽 冷水に溶解し難き黄色柱狀結晶にして 250°C にて黑色分解す。

鹽化金複鹽 冷水にて稍溶け難き黄色短柱狀結晶にして 230°C にて黑色分解す。

0.4545 g. 供試品	0.2320 g. Au	51.05% Au
0.4243 g. 供試品	0.2181 g. Au	51.40% Au
計算數 (Putrescinchloraurat : $C_4 H_{12} N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)		51.35% Au

第 2 回析出鹽酸鹽 上記第 1 回析出鹽酸鹽（收量 10.5 g.）の母液を真空エキシカートル内に放置せしに、漸次鹽酸鹽の結晶を析出し其の收量 2.8 g. 瓦に達したり。本品につき次の誘導體を作りプロレシンの鹽酸鹽なることを確め得たり。

鹽化金複鹽 黄色柱狀結晶にして 231°C にて熔解す。

0.1804 g. 供試品	0.0925 g. Au	51.27% Au
計算數 (Putrescinchloraurat : $C_4 H_{12} N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)		51.35% Au

ピクリン酸鹽 絹糸様光澤を有する黄色針狀結晶より成り、冷水には溶け難く 250°C 内外にて溶解す。

第 3 回析出鹽酸鹽 第 2 回析出鹽酸鹽の母液を更に真空エキシカートル内に放置せしに、吸濕性鹽酸鹽の結晶を析出したり。該鹽酸鹽は骨炭を以て處理精製したる後ピクリン酸ナトリウムの濃厚溶液を加へ次の二部に分ちたり。

(A) ピクリン酸鹽を作り易き部分

析出せるピクリン酸鹽の結晶を鹽酸を以て分解し鹽酸鹽となしたるに無色柱狀の結晶 0.5 g. を得たり。本品に就き次の如き誘導體を作りヒスタミンの鹽酸鹽なることを知り得たり。

ピクリン酸鹽 黄色菱形の結晶にして 230°C にて黒變分解す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀の結晶にして 217°C にて黑色分解す。

0.3507 g. 供試品	0.1808 g. Au	50.12% Au
計算數 (Histaminchloraurat : $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)		49.85% Au

鹽化白金複鹽 橙赤色柱狀結晶にして 233°C にて黒變分解す。

0.1693 g. 供試品	0.0633 g. Pt	37.39% Pt
計算數 (Histaminchlorplatinat : $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$)		37.74% Pt

(B) ビタリン酸鹽を作り難き部分

前項ピクリン酸鹽の母液を以て分解し過剰のピクリン酸を除去し、硫酸を加へたる後燐ウオルフラウ酸を加へしに白色沈澱を生成したり。該沈澱は常法により分解し遊離鹽基溶液となしなる後鹽酸鹽に轉化せしめ、更に次の如き誘導體を作り、そのカダベリン鹽酸鹽なることを知り得たり。

ピクリン酸鹽 黄色柱狀結晶にして 221°C にて黑色分解す。

鹽化金複鹽 黄色柱狀結晶にして 190°C 前後にて熔解す。

0.1146 g. 供試品	0.0578 g. Au	50.44% Au
0.2825 g. 供試品	0.1422 g. Au	50.34% Au
計算數 (Cadaverinchloraurat : $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$)		50.34% Au

鹽化白金複鹽 橙黄色柱狀結晶にして 227°C にて黒變分解す。

0.1292 g. 供試品	0.0498 g. Pt	38.54% Pt
計算數 (Cadaverinchlorplatinat : $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$)		38.06% Pt

第 2 節 燐ウオルフラム酸沈澱の濾液 (アミノ酸)

前節燐ウオルフラム酸沈澱の濾液にバリタを加へて過剰のウオルフラム酸及び硫酸をば精密に除去したる後、濾液を蒸發濃縮せしに漸次多量の片狀結晶を析出し、その收量 65 g. に達したり。本品は冷水には溶解し難く弱き苦味を有す。銅鹽を作りその窒素及銅を定量しロイシンなることを確かめ得たり。

銅鹽 淡青色板狀結晶より成る。

0.1490 g. 供試品	0.0295 g. Cu	19.80% Cu
0.0678 g. 供試品	0.0061 g. N	9.00% N
計算數 [Leucinkupfer : $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu_2$]		{ 19.64% Cu 8.65% N

成績摘要 以上の実験により緑肥蠶豆 20 kg.の腐敗液より分離し得たる窒素化合物の量を示せば次の如し。

アデニン (塩酸塩)	0.1 g.
ヒスタミン (塩酸塩)	1.4
カダベリン (塩酸塩)	1.0
プトレッシン (")	4.8
ロイシン	65.0

第3章 結 論

以上実験の結果に基き 1 kg. の新鮮供試料より分離し得たる窒素化合物の量を算出すれば次表の如し。

	新鮮緑肥蠶豆中	同上腐敗液中
アデニン (塩酸塩)	0.006 g.	0.005 g.
アルギニン	存在	—
トリゴネン (塩酸塩)	0.008	—
コリン (塩化金復塩)	0.004	—
ヒスタミン (塩酸塩)	—	0.070
カダベリン (")	—	0.050
プトレッシン (")	—	0.240
アムモニア	0.020	0.535
ロイシン	—	3.250

以上記述せしところを総合摘要すれば次の如し。

- (1) 新鮮緑肥蠶豆は少量のアデニン、アルギニン、トリゴネリン、コリン等を含有すれども、之等の有機塩基類は約 60 日間の腐敗作用によりその存在を認めざるに至る。
- (2) 約 60 日間の腐敗作用を経るときは新鮮緑肥蠶豆中の全窒素の約 25 %はアムモニア態に、約 15 %は有機塩基態に、約 52 %はアミノ態に変化せるを知る。
- (3) 緑肥蠶豆の腐敗により著量のプトレッシン、少量のヒスタミン及びカダベリンを生じ、特に多量のロイシンの生成を見ることは注目すべき点なりとす。

(昭和 7 年 7 月)