

粕酢の成分特に有機鹽基に就て

農 學 士 西 田 孝 太 郎

山 田 有 朝

著者の一人西田は⁽¹⁾糞に米酢に就て有機鹽基の檢索を試みた結果 Adenin, Putrescin, Ornithin 及び Ammonia 等を分離することが出来たのであるが、粕酢に就ての研究は未だないやうに思ふ。尤も宮路憲二氏は⁽²⁾醋酸菌によるアミノ酸類の分解成果物の研究に當つて、粕酢及び貯藏酒粕から Tyramin を分離し、粕酢中に Tyramin が存在するのは、醗の醗酵とは何等の關係がなくして、特殊の細菌によつて出来た古粕から直接に誘導されたものであることを明かにされた。

次に粕酢の原料である酒粕の有機鹽基については林浩植氏の⁽³⁾研究成績がある。氏は市販の板粕から多數の含窒素化合物即ち Tyrosin, Adenin, Guanin, Hypoxanthin, Histidin, Arginin, Betain, Cholin 及び Lysin 等を分離證明された。

I. 實 驗 成 績

粕酢の一般成分

供試粕酢は尾州半田、中野酢店に於て釀造した「山吹」印の粕酢で、直接本店から購求したものである。暗褐紅色透明のもので、少し甘味を帶び、特有の芳香をもつた優良品であつた。今その一般成分を定量した結果を示せば次の如くである。

比	重	1.0178	各種形態の窒素	100cc中のg数	全窒素を 100として
		100cc中のg数	全 窒 素	0.3830	100.0
エ	キ	ス	蛋 白 態 窒 素	0.0063	1.6
粗	蛋	白	非 蛋 白 態 窒 素	0.3767	98.4
蛋	白	0.0394	アムモニア態窒素	0.0545	14.2
全 酸 (醋酸として)		4.7407	内 { 有機鹽基態窒素	0.1213	31.7
揮 發 酸 (醋酸として)		4.2416	其 他 の 窒 素	0.2009	52.5
不揮發酸(琥珀酸として)		0.4906			
灰	分	0.1946			

有機鹽基の分離決定

前記の試料 19L. を低温低壓の下に濃縮して原容の略 1/2 とした後、中性醋酸鉛を加へて不純物を除き、濾液に硫酸を加へて過剰の鉛を除去した。次に硫酸鉛の濾液に更に硫酸を加へて硫酸の濃度を全容の略 5% とした後、燐ウオルフラム酸を加へて沈澱を作つた。燐ウオルフラム酸の沈澱は常法の如く處理して遊離鹽基の濃厚溶液にした。

A. Purinbase-Fraktion (Hypoxanthin 分離)

遊離鹽基の濃厚溶液に硝酸を加へて中和した後、硝酸銀の濃厚液を加へて沈澱を作り、その沈澱を鹽酸で分解して鹽酸鹽の結晶 1.00g. を得た。鹽酸鹽は無色棘狀の結晶で、水を加ふれば溶解せずに分解する。金鹽及び白金鹽を作つた結果 Hypoxanthin の誘導體に一致した。

金 鹽： 黃色柱狀結晶、融點 251°C (黒變分解)

0.2317g. Subst.	0.0966g. Au	41.69% Au
-----------------	-------------	-----------

Ber. für $C_5H_4N_4O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (Hypoxanthinchloraurat)	41.42% Au
--	-----------

白金鹽： 帶黃色結晶

0.1349g. Subst.	0.0390g. Pt	28.91% Pt
-----------------	-------------	-----------

Ber. für $(C_5H_4N_4O \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ (Hypoxanthinchlorplatinat)	28.62% Pt
---	-----------

B. Arginin-Fraktion (Histamin 分離)

前項の硝酸銀沈澱の濾液から常法によつて燐ウオルフラム酸の沈澱を作り、更に遊離鹽基の濃厚液を製し、これに過剰の鹽酸を加へて蒸發し尙硫酸乾燥器内で充分水分を除いた後、無水酒精を以て處理した。

(1) 無水酒精に不溶解の鹽酸鹽

此部分の收量 2.10g. この鹽酸鹽は無色柱狀吸濕性の結晶。

ヒクリン酸鹽: Histaminpikrat 特有の菱板狀結晶、光輝ある黃色物質、融點 230°C (黒變分解)

金 鹽： 濃黃色短柱狀結晶、融點 218~219°C (黒變分解)。

0.2760g. Subst.	0.1377g. Au	49.89% Au
-----------------	-------------	-----------

Ber. für $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ (Histaminchloraurat)	49.85% Au
--	-----------

(2) 無水酒精に可溶解の鹽酸鹽

此部分に昇汞の酒精飽和溶液を加へて出來た沈澱を、 H_2S で分解して鹽酸鹽にした。收量 0.40g. この鹽酸鹽は吸濕性の結晶で誘導體を作つた結果前項の物質と同じく Histamin の鹽酸鹽であることを確かめた。

ピクリン酸鹽：黄色菱板狀結晶、融點 231°C (黒變分解)。

白金鹽：橙黄色柱狀結晶。

C. 2084g. Subst. 0.0779g. Pt 37.38% Pt

Ber. für $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (Histaminchlorplatinat) 37.47% Pt

C. Lysin-Fraktion (Cadaverin 及び Tyramin 分離)

硝酸銀とバリタを以て作つた Arginin-Fraktion の沈澱の濾液からは常法によつて隣ウオル
フラム酸で沈澱を作り、更に鹽基の鹽酸鹽にし充分水分を除いた後、無水酒精で處理した。

(1) 無水酒精に不溶解の鹽酸鹽

この部分の収量：5.50g. この鹽酸鹽の窒素を定量した結果は次の如くである。

0.1337g. Subst. 0.0228g. N 17.05% N

Ber. für $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ (Putrescinechlorid) 17.40% N

又誘導體を作り精査した結果 Putrescin のそれに一致した。

ピクリン酸鹽：絹糸光澤を呈する帶綠黄色長薄片狀結晶、冷水に難溶、融點 253°C (黒變分解)

金鹽：絹糸光澤を呈する濃黄色短柱狀結晶、冷水に難溶。

0.2769g. Subst. 0.1415g. Au 51.10% Au

Ber. für $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ (Putrescinechloraurat) 51.35% Au

(2) 無水酒精に可溶解の鹽酸鹽

此部分に昇汞の酒精飽和溶液を加へて沈澱を作つた。

昇汞沈澱：-昇汞沈澱を H_2S で分解し鹽基の鹽酸鹽 4.80g. を得た。鹽酸鹽は吸濕性の強い無
色の結晶で、實驗の結果 Cadaverinchlorid に一致することを知つた。

ピクリン酸鹽：冷水に難溶、光輝ある帶綠黄色柱狀結晶、融點 221°C (黒變分解)。

白金鹽：冷水に比較的難溶、濃黄色柱狀結晶、融點 228~229°C (黒變分解)。

0.2326g. Subst. 0.0889g. Pt 38.22% Pt

Ber. für $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (Cadaverinchlorplatinat) 38.06% Pt

昇汞沈澱の濾液：-此部分は酒精を蒸發し去つた後、 H_2S を以て過剰の昇汞を除いた母液を
蒸發、濃縮して少々多量の帶紫黒色の殘物を得たが結晶した部分が少なかつた爲めに、ピク
リン酸鹽に轉化さした。このピクリン酸鹽を HCl で分解して得た鹽酸鹽は絹糸光澤を呈す
る無色板狀結晶でミロン氏反應を與へた。

