

本邦における微生物の有機反応研究の展開 I

我 謝 孟 俊*

(1987年9月12日受理)

Research Development on Microbial Organic Reaction
in Japan I

Taketoshi GASHA*

(Received September 12, 1987)

は じ め に

われわれの身近かな食生活の面だけを考えてみても、微生物を利用してつくられた製品は数多い。たとえば、清酒、ブドウ酒、ビールなどのアルコール飲料、みそ、しょう油、食酢、味りん、かつお節などの調味料、納豆やつけもの、ヨーグルト、チーズなどの発酵食品である。なかでも、みそ、しょう油、清酒、味りん、納豆、つけものなどは西欧にはない味、香り、色、姿、栄養など、日本で伝統的にはぐくまれてきた発酵製品である。これらはいずれも日本の風土が微生物の利用に適し、古くからその取り扱いに習熟していたことにもよると考えられるが、これらの主役となっている主成分はいずれも微生物の代謝産物であって、これらの代謝産物は何段階もの微生物の化学作用、いわゆる酵素作用によってつくられた化合物の相互作用の結果である。ペニシリンやストレプトマイシンなどの抗生物質も微生物の代謝産物である。

化学研究の進歩にともない現代では天然にもない化合物をも比較的自由に合成されるようになり、人間の生活が便利になったものの、一方では公害による環境汚染の問題も大変気になるところである。環境汚染に対しても微生物の化学作用を利用した浄化の研究も進みつつある。古くから行なわれている活性汚泥法による污水处理の方法も微生物の化学作用を利用した方法である。このようにわれわれ人間の生活と微生物とのかゝり合いをいくつかとりあげてみたが、これらはまだほんの一部にすぎない。

有機化合物を合成するには、有機合成反応いわゆる化学的手法によってなされるが、化学的方法によって困難な反応でも微生物を利用すること（微生物法）によって有効な場合も多い。

一つの有機化合物に対して、微生物の種類によってはその化学（酵素）作用も異なることも多く、反応の結果生成される化合物も異なる場合も多い。

そこで著者は、有機化合物が微生物の作用によってどのような変化をうけ、その結果どのような

* 茨城大学教育学部化学研究室

化合物が生成されるかを「微生物の有機反応」としてまとめる計画をたてた。微生物を利用した有機反応の例は膨大な数にのぼり、それを整理してまとめることは大変な仕事である。これまでに得られた研究成果を年代順に整理してまとめておくことは、将来の微生物利用研究に多少なりとも役立つのではないかというさゝやかな願いもこめられている。一般的に発酵工業用の原料としては、価格の安い糖質を利用するが多いが、糖質から最終的に代謝産物が得られるまでは何段階もの反応過程を経なければならない。著者がめざしているのは、できるだけ反応過程の短い微生物による化学反応の例をまとめることであるので、本報告では、糖質を出発原料とした例については省略した。

文 献 検 索

著者は、本邦における微生物による有機化学反応の研究の流れを調べるため、手はじめに「日本化学総覧」からの検索をはじめた。この総覧は日本化学研究会（真島利行主幹）＜仙台＞によって1927年（昭和2年）に創刊され、それには1877年（明治10年）に逆のぼって本邦の化学関連のほとんどすべての古い文献が採録されている。この文献検索の結果から、原著論文にあたることにした。現在では、論文に引用した文献などは引用文献としそれを掲載するのは普通であるが、明治の頃の原著論文にはそれがないこともある。このような場合の文献検索は非常に困難になる。今回とりあげたのは1925年（大正15年）までに本邦で発行されている学術雑誌に掲載された分のものである。明治・大正の頃、本邦でなされたこの分野の研究が欧州の学術雑誌に発表された例も多いと思われるが、これらについては後日まとめる予定である。

結 果 と 考 察

本邦で学会が設立され、学術雑誌が発刊されて以来（もっともその歴史が古いと思われる東京化学会＜現在の日本化学会＞の創立が1878年＜明治11年＞、1880年＜明治13年＞に東京化学会誌第一帙が発刊され、薬学雑誌の発刊はその翌年である）、明治・大正期に発表された微生物による有機化学反応の研究事例をその内容から分類するとつぎのようになる。

1. タンパク質、ペプチドに対する反応
2. アミノ酸に対する反応
3. 有機酸に対する反応
4. その他の化合物に対する反応

したがって、この順序で研究事例をあげていく。

1. タンパク質、ペプチドに対する反応

微生物のタンパク質分解酵素の分布については欧州では古くから調べられているようであるが、本邦では斉藤（1903）の研究がある。これは氏が分離した糸状菌についてそのタンパク質分解酵

素の分布を調べたものである。卵白、フィブリンを基質として一定期間糸状菌を培養した後、一定量の試料に塩素水を加え赤色反応（著者はトリプトファン反応と称している）の度合いから糸状菌のタンパク質分解酵素の強弱を報告している。

1-1. タンパク質分解酵素作用の強い菌種

Alternaria tenuis,
Aspergillus niger, *Asp. nidulans*, *Asp. gigante-sulphureus*
Botrytis cinerea
Cladosporium herbarum
Helicostylum nigrum
Hyalopus ochraceus
Oidium lupuli
Penicillium glaucum
Tieghemella japonica

1-2. タンパク質分解酵素作用の弱い菌種

Aspergillus oryzae, *Asp. albus*, *Asp. caesiellus*, *Asp. sulphureus*
Asp. flavus
Epicoccum purpurascens
Fusarium roseum
Macrosporium cladosporioides
Mucor racemosus, *Mucor stolonifer*
Oedocephalum sp.
Penicillium leucocephalum
Verticillium glaucum

さらに氏は、これら糸状菌のチロシナーゼ作用についてもその分布をしらべているが、とくに反応生成物を分離して同定しているのではなく、定性反応の結果を報告している。こゝでその結果をあげておく。

1-3. チロシナーゼ活性の強い菌種

Alternaria tenuis
Aspergillus nidulans
Botrytis cinerea
Fusarium roseum
Hyalopus ochraceus
Oidium lupuli

1-4. チロシナーゼ活性の弱い菌種

Aspergillus albus, *Asp. caesiellus*

Penicillium leucocephalum

Tieghemella japonica

Verticillium glaucum

1-5. チロシナーゼ活性陰性の菌種

Aspergillus flavus, *Asp. gigante-sulphureus*, *Asp. sulphureus*

Cladosporium herbarum

Epicoccum purpurascens

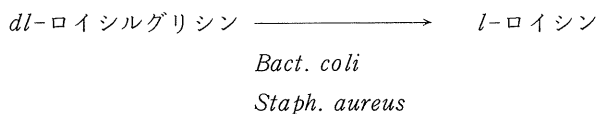
Helicostylum nigrum

Macrosporium cladosporioides

Mucor racemosus, *Mucor stolonifer*

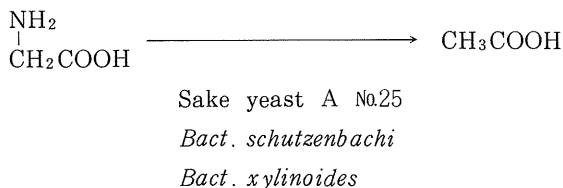
Oidium sp.

つぎは、分子量が小さくなって *dipeptide* に対する細菌 (*Bacterium coli*, *Staphylococcus aureus*) の反応の例である。Mito (1916-17) は *dl*-ロイシルグリシンに対する上記細菌の分解により *l*-ロイシンを得ている。

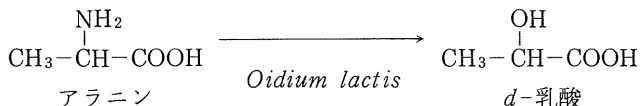


2. アミノ酸に対する反応

もっとも簡単な構造をもつアミノ酸はグリシンであるが、黒野 (1910a) は清酒酵母 (Sake yeast A No.25) のフーゼル油生成研究のなかで、グリシンから生成される酸の主なものが酢酸 (およびそのエステル) であることを推定している。宮路 (1925) はグリセリンを炭素源としてグリシンの消費量の特に顕著な酢酸菌 (*Bacterium schutzenbachi*, *Bact. xylinoides*) によりグリシンが脱アミノされて酢酸が生成したことを報告している。

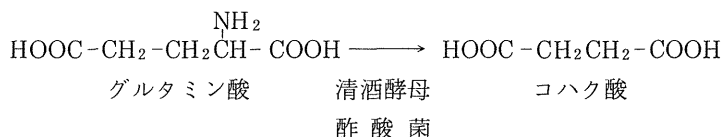


大谷、市原 (1925) は、光学活性、ラセミ型アラニンに対する *Oidium lactis* の反応を試み、生成物としていずれも *d*-乳酸を報告している。この反応ではアミノ基が水酸基に変換された例である。培養液には炭素源としてショ糖を、窒素源としてアラニンを使っており、ショ糖のない場合は乳酸を生成せず、アラニンを加えない場合には反応生成物が少ない。*Oidium lactis* の生育には

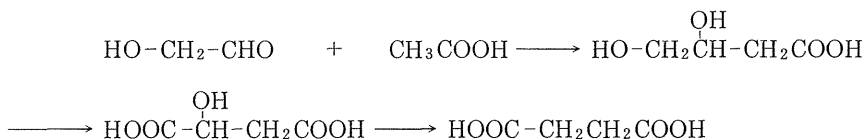


アラニン，シヨ糖が必要だという。シヨ糖から乳酸が生成されることは現在では周知のことであるが，すくなくともd-乳酸の一部はアラニンの脱アミノ反応の結果であるとしている。アラニン単独でd-乳酸が生成されたということではない。

清酒酵母の作用によりグルタミン酸からコハク酸が生成されることについてはNakamoto(1915)の報告がある。この報告では，培養液中からコハク酸を分離してその構造を決定したというのではなく，培養後の培地の酸度を求め，不揮発酸の量をコハク酸の量として求めたものである。コハク酸はアルコール発酵の副産物として古くから知られており，糖より由来するものとして想定され，その生成量は糖分の分解量と密接な関係のあることが指摘されていた。ところがEhrlich(1909)はコハク酸はグルタミン酸から生成されるとした。Nakamotoも述べているように，不揮発酸の全部がコハク酸であるとは限らないが，Ehrlichの説に従い，滴定法によって求めた不揮発酸量をコハク酸量とし，酵母の菌株によってその生成量も異なることを報告している。氏の実験では，炭素源としてシヨ糖が使われている。宮路(1925)はグリセリンを炭素源とし，グルタミン酸(またはその塩)を窒素源として酢酸菌(*Bacterium aceti*, *Bact. schutzenhachi*, *Bact. xylinoides*, *Bact. xylinum*)を作用させ，コハク酸(m.p. 184°C)が生成されることを証明した。



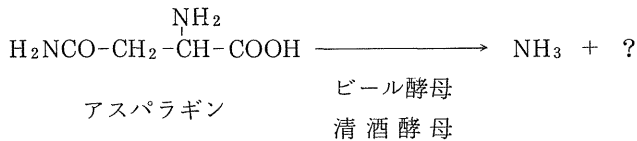
一方，大腸菌の作用によるブドウ糖からコハク酸生成機構に関する武田(1920)の研究がある。氏は窒素源として(NH₄)₂CO₃を，炭素源としてグリセリンを基本とし，その他代謝中間体と考えられる簡単な化合物を添加することによって生成されるコハク酸の量を比較し，コハク酸の生成には酢酸が重要な化合物であることを明らかにした。酢酸のみではコハク酸は生成されないが，グリセリンの共存でコハク酸の生成が増加することから，酢酸と縮合する化合物がグリセリンから生成される化合物を推定，グリコールアルデヒドと酢酸からコハク酸の生成が著しいことから，コハク酸の生成する過程をつぎのように提案した。TCA回路は勿論のことDCA回路も確立されていない



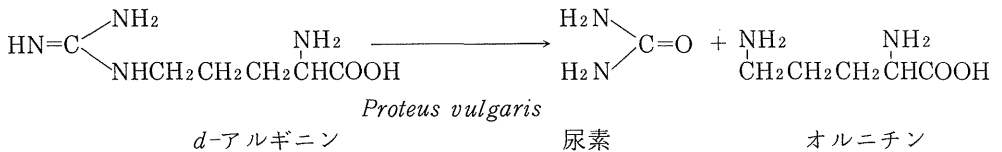
当時において酢酸が重要な化合物であることを指摘していたことは印象的である。

アルコール発酵におけるフーゼル油の成因についてはEhrlich(1906)の研究があるが(後出)，氏は酵母の酵素によりロイシンが分解されて生成する物質がフーゼル油の成分であるとした。しかし，この酵素を分離し本体を確かめるまでにはいたらなかった。ところが，Effront(1908)はこの酵素を分離し確認したと報告した。Effrontによれば，この酵素はアスパラギンを分解してアンモニアを生ずる酵素で酒中にフーゼル油を生成するのこの酵素によるとした。ところが，当時，清酒中のフーゼル油の成因を研究していた黒野(1910b)は，Effrontの実験に疑問をもち，Effront

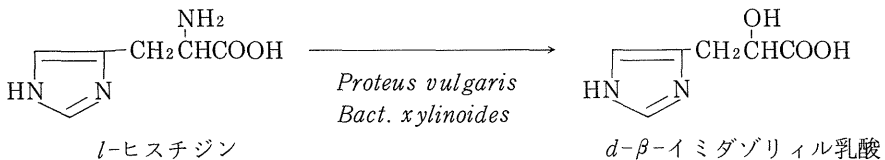
のいわゆるアスパラギンを分解してアンモニアを生ずる酵素を分離，その性質を調べた。その結果，この酵素は，ビール酵母，清酒酵母にも多く存在し，アスパラギンのみに特有に作用し，ロイシン，尿素等には作用しないことを明らかにした。したがってこの酵素は，酵母の窒素同化作用について生理的に重要な酵素であると思われるが，フーゼル油生成にかゝる Ehrlich の推定した酵素とは別の酵素であると結論した。



d-アルギニン は *Proteus vulgaris* によって尿素とオルニチンとに分解されることが Morizawa (1925) が報告している。

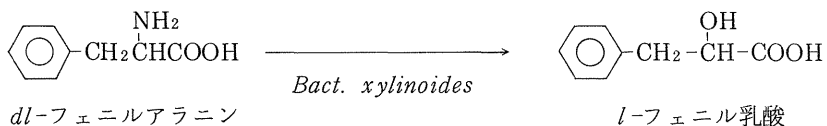


複素環をもつアミノ酸の一種 *l*-ヒスチジンが *Proteus vulgaris* の作用によって *d*- β -イミダゾリル乳酸に変換された例が Hirai (1919) によって確認されている。なお，同様な反応が酢酸菌 (*Bacterium xylinoides*) によっても確かめられている (宮路, 1925)。この反応ではアミノ酸

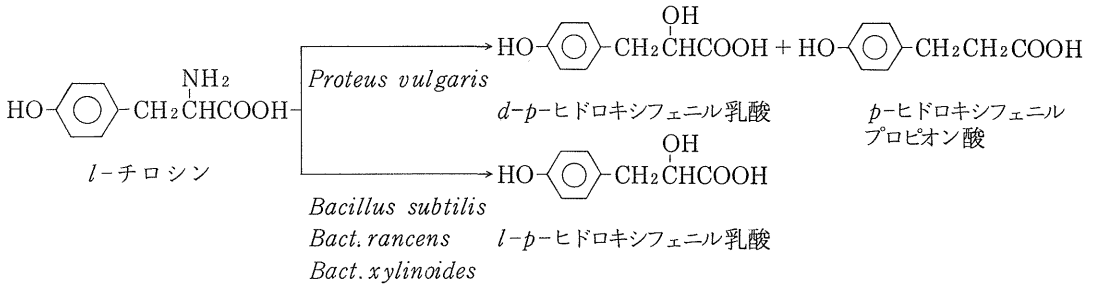


のアミノ基が水酸基に変換された例であるが，同様な反応がフェニルアラニンやチロシンでもおこっている。

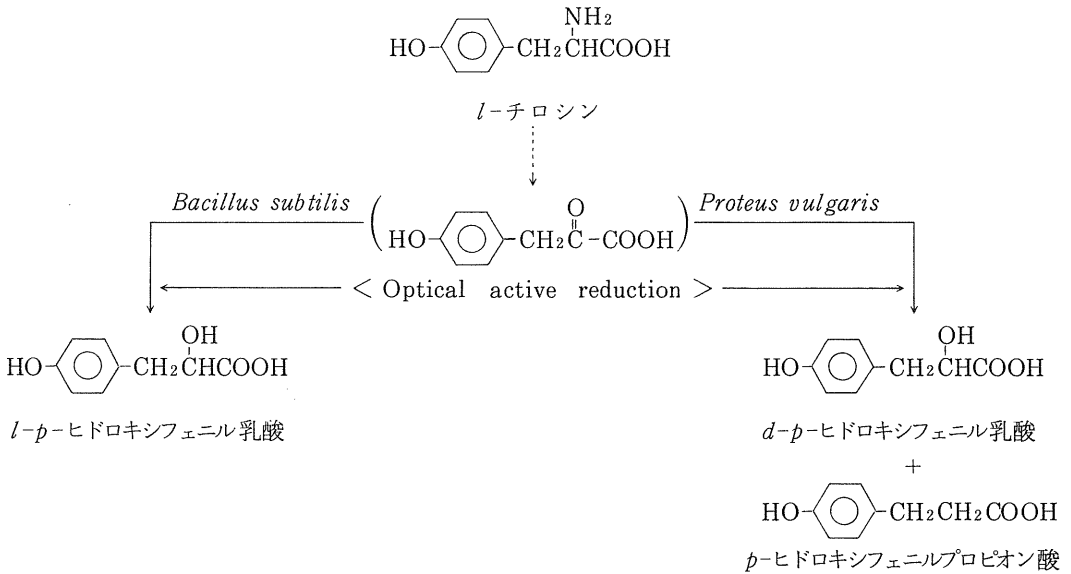
dl-フェニルアラニンは酢酸菌 (*Bact. xylinoides*) の作用により *l*-フェニル乳酸が生成される (宮路, 1925)。



l-チロシンは *Proteus vulgaris* の作用により少量ではあるが基質と対称の旋先性をもった *d*-*p*-ヒドロキシフェニル乳酸と *p*-ヒドロキシフェニルプロピオン酸が生成されるが，これとは対照的に同じ *l*-チロシンを *Bacillus subtilis* に作用させると，基質と同じ旋先性をもった *l*-*p*-ヒドロキシフェニル酸が生成される (Sasaki, 1916-17)。このように細菌の種類によって，同じ *l*-チロシンから旋光性の異なる生成物ができることについて Sasaki は，*l*-チロシンから *p*-ヒドロキシフ

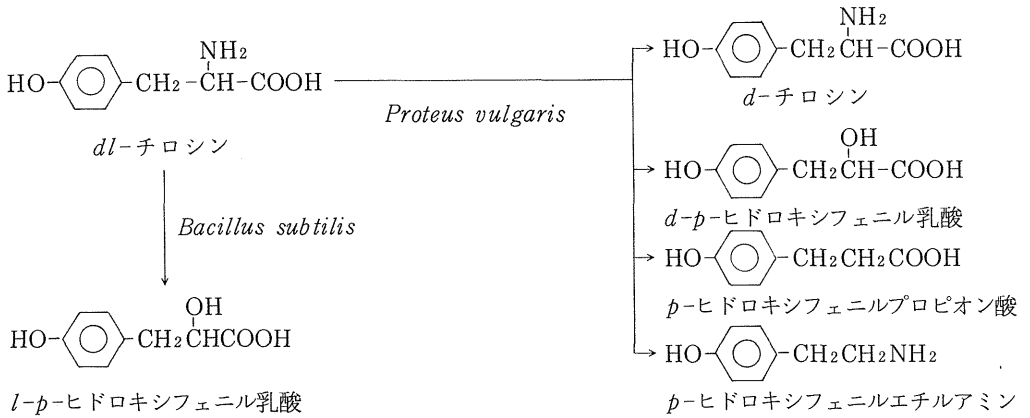


フェニル乳酸が生成される過程の中間体として、*p*-ヒドロキシフェニルピルビン酸が菌の種類によって optical active reduction をうけ、それぞれ *d-*、*l-p*-ヒドロキシフェニル乳酸が生成されるとしている。



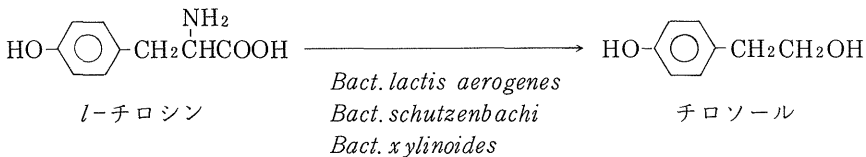
また、*l*-チロシンは酢酸菌 (*Bact. rancens*, *Bact. xylinoides*) によって *l-p*-ヒドロキシフェニル乳酸に変換されたことを宮路 (1925) が報告している。

Tsudji (1916-17) は、*dl*-チロシンに *Proteus vulgaris* を作用させ、*d-p*-ヒドロキシフェニル乳酸、*p*-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、*p*-ヒドロキシフェニルエチルアミンを得ており、*Bacillus subtilis* の作用では *Proteus vulgaris* の生成物とは対称の *l-p*-ヒドロキシフェニル乳酸を得ている。同じ *dl*-チロシンに対して細菌の種類によって光学的対称の反応生成物が得られるということは興味もたれる。また、*Proteus vulgaris* は *dl*-チロシンに対して *l*-チロシンを資化して *d*-チロシンを資化しないことから生物的手法によってラセミ体から光学異性体を定量的に調製する方法として重要である。このように Tsudji は *Proteus vulgaris* の作用により、*dl*-チロシンから *d*-チロシンを得るいわゆるラセミ体から光学活性体を得る方法を提示したが、のちの研究から *d*-チロシンも長時間 *Proteus vulgaris* に作用させると *d-p*-ヒドロキシフェニル乳酸が生成されることか

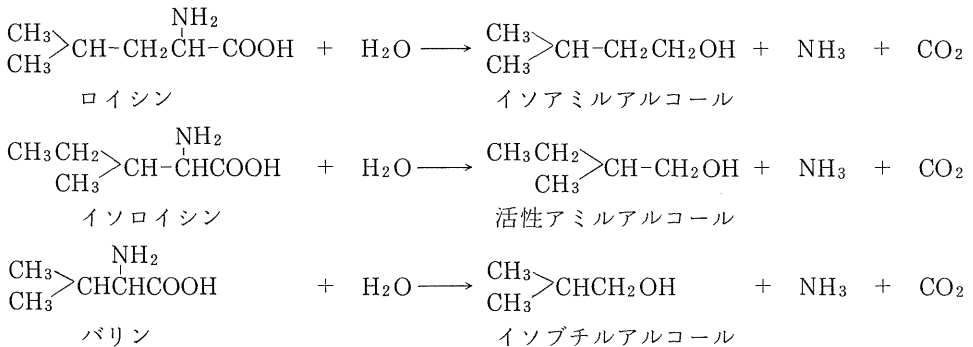


ら、dl-チロシンが不斉分解をうけてd-チロシンが残留し続けることはないことを示した（Tsudji, 1917-18）。

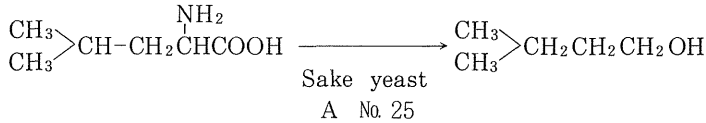
l-チロシンは別の細菌により脱炭酸，脱アミノ作用をうけチロソールとなる（Hirai, 1917-18; 宮路, 1925）。



デンブンの原料からアルコール発酵を行いビールや清酒などを製造する場合，それら製品の悪臭や二日酔いなどの原因となるいわゆるフーゼル油の成因について，Ehrlich（1906，1907a）は数多くの実験をおこない，つぎのように報告した。すなわち原料に含まれるタンパク質が酵母のタンパク質分解酵素によりアミノ酸に分解され，このアミノ酸がさらに脱アミノ，脱炭酸されてフーゼル油が生ずるのであると。ちなみにフーゼル油の主な成分はイソamilアルコール，活性amilアルコール，イソブチルアルコール，n-プロピルアルコールで，これらのアルコールができる反応はつぎのように示された。

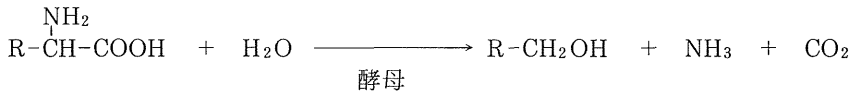


Ehrlich はビールについて研究をおこなったが、本邦では、黒野 (1910 a, 1911) が清酒のフーゼル油成因について研究し、ロイシンがフーゼル油の主成分であるアミルアルコールの成因であることをつきとめている。さらに氏は、発酵液に酵母の栄養素である窒素源として $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ あるいは $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ を混用することによってロイシンからアミルアルコールへの変換反応が緩慢となり、清酒中のフーゼル油の生成を防ぐことができるとしている。黒野 (1910 a) によると、本邦

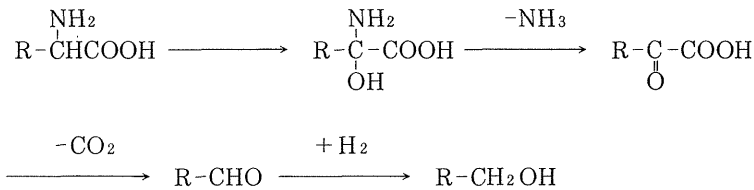


の清酒には 0.05 ~ 0.1 % のフーゼル油を含み、下等な清酒にあつては 0.4 % のフーゼル油を含むものもあるという。

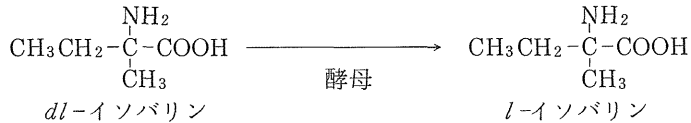
アミノ酸が酵母の作用によってアルコールが生成されるいわゆる“アミノ酸のアルコール発酵”は Ehrlich の研究によるが、一般式で示すとつぎのようになる。この反応の過程で Ehrlich (1906,



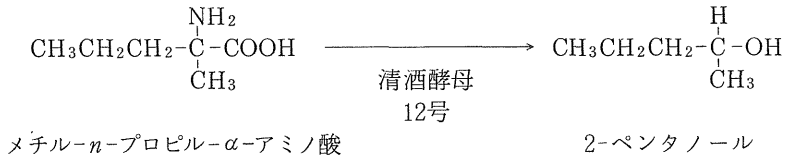
1907 a, b) は反応中間体として相当するヒドロキシ酸 $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ を考察している。また、Neubaur, Fromherz (1911) は、 α -アミノ酸に相当する α -ケト酸、 α -ケトイソカプロン酸 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{COOH} \right)$ を酵母に作用させて得られる生成物アミルアルコール $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \right)$ がイソロイシンを作用させた場合と同じ生成物であることから、 α -ケト酸を経由するつぎのような反応経路を提出した。のちにメチルエチルアセトアルデヒド $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHO} \right)$ の還元によりアミルアルコール $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCH}_2\text{OH} \right)$ が生成されることが実証された (Neuberg, Ringer 1918) ことからアルデヒドを経由することも明らかになった。



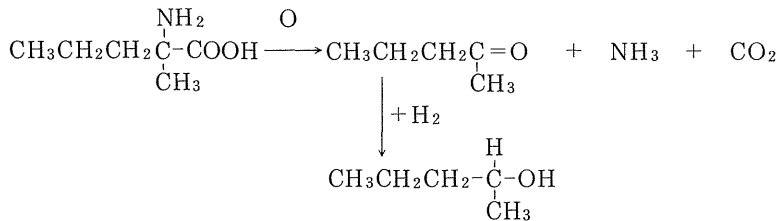
ところが、第三 α -アミノ酸 $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{R}_1-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH} \end{array}$ の場合にもはたして上記のような経路を経るのかどうか疑問の残るところである。Ehrlich (1908) は *dl*-イソバリンに酵母を作用させ *l*-イソバリンは得られたが、材料が少量であったためブチルアルコールの確認はできなかった。



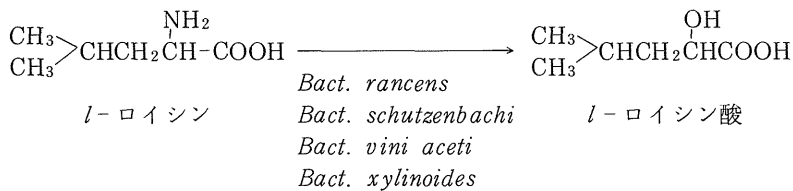
黒野（1924）はメチル-*n*-プロピル- α -アミノ酸（新ロイシン）を新規に合成して酵母（清酒



酵母12号）による反応を試み、第二アルコールを分離した。このことから、中間体として α -ケト酸を経てアルコールが生成される経路は第二 α -アミノ酸の反応過程に適用すべきもので、第三アミノ酸ではその中間体としてケトン化合物となる以外はなく、次式のような経路を提案した。



ロイシンは酵母の作用でアルコールに変換されたが、酢酸菌 (*Bact. rancens*, *Bact. schutzenbachi*, *Bact. vini aceti*, *Bact. xylinoides*) の作用によってヒドロキシ酸に変化することが宮路（1925）によって示された。この反応はアミノ基が水酸基に変換された例で、チロシンでも同様な反応が

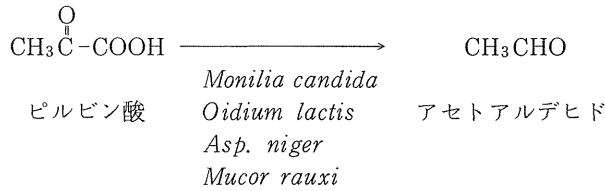


報告されている。このことについては前に述べた。

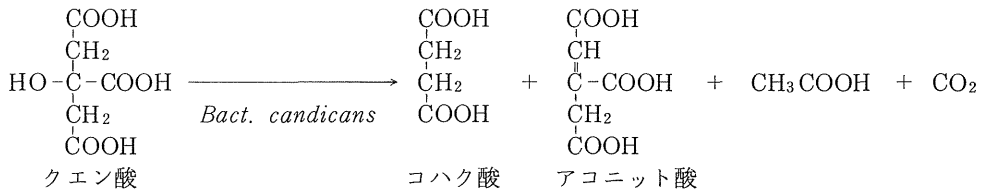
3. 有機酸に対する反応

ピルビン酸は糖代謝の中間体として最も重要な化合物の一つであるが、永山（1922）は糸状菌 (*Monilia candida*, *Oidium lactis*, *Aspergillus niger*, *Mucor rauxi*) の作用によりピルビン酸は脱炭酸されてアセトアルデヒドに変化することを報告している。アルコール発酵の過程では、ピルビン酸からアセトアルデヒドを経てエタノールが生成されることは現在ではよく知られていることであるが、1922年にこのような事実をつきとめていることは、印象的な報告といえよう。

寺田（1924）によると、クエン酸アンモニウムと無機塩を含む溶液を26~30°Cで3ヶ月放置し

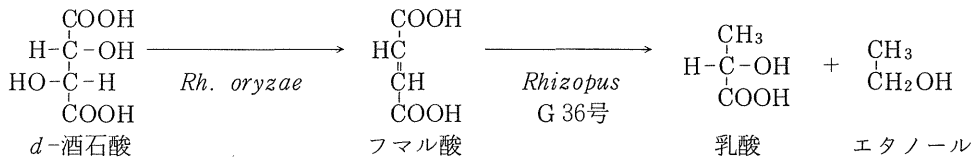


ておいたところ、溶液15ℓからコハク酸 246 g, アコニット酸27 g, 酢酸21 g と著量の炭酸を得たという。この溶液に生育した細菌を分離して調べたところ、*Bacterium candidans* に近い桿菌で、この細菌は容易にクエン酸をコハク酸に変換し、アコニット酸をも生成する。しかし、アコニット酸は本菌によって作用をうけないことから、アコニット酸は本菌によるコハク酸生成の中間体であるとは考えられないとしている。



同じような方法でクエン酸アンモニウムと無機塩からなる培地に空気中から落下して生育した細菌を用いてコハク酸を製造する方法で特許をとった例もある（朝比奈, 1925）。

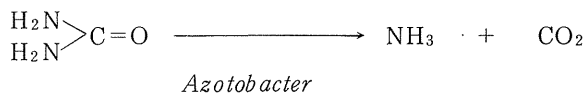
酒石酸は*Rhizopus oryzae* の作用によりフマル酸に変換され、フマル酸は*Rhizopus* G. 36号の作用で乳酸とエタノールに変化する。リンゴ酸についても同様な反応を試みた結果、エタノールは得



られたが他の生成物については不明のまゝである（高橋ほか, 1926）。

4. その他の化合物に対する反応

尿素が腐熟してアンモニアを発生するのは、細菌の作用による現象であることを1862年にPasteur が明らかにしたといわれる（山縣, 1919）。山縣は耕土中に存在する*Azotobacter* に urease



活性のあることを確認した。尿素はまた酵母の窒素栄養源としてよく使われる化合物であるが、河野（1924）は尿素の誘導體メチルーアセチル-尿素を合成し、この化合物に対する酵母（*Willia*

anomala, *Zygosaccharomyces salsa*) の作用を調べた結果、酵母の増殖には有毒であったと報告している。

要 約

本報告は明治・大正期（1868～1926）の本邦の学術雑誌に発表された微生物による有機化学反応に関する研究をまとめたものである。通常、発酵に使われる化合物は糖質であることが多いが、先にことわった通り、本報告では直接糖質を原料とした反応の例は省略した。

反応の基質として使われた化合物を大別すると(1)タンパク質、ペプチド、(2)アミノ酸、(3)有機酸(4)その他の化合物であった。なかでもアミノ酸に対する反応の例が多かった。

報告された反応を反応の型式と例、これに関与した微生物をまとめるとつぎのようになる。

I. 加水分解

1. タンパク質 → ペプチド + アミノ酸 の反応

例 1. 卵白・フィブリン → (*Alternaria tenuis*, *Aspergillus albus*, *Asp. caesiellus*, *Asp. flavus*, *Asp. gigante-sulphureus*, *Asp. nidulans*, *Asp. niger*, *Asp. oryzae*, *Asp. sulphureus*, *Botrytis cinerea*, *Cladosporium herbarum*, *Epicoccum purpurascens*, *Fusarium roseum*, *Helicostylum nigrum*, *Hyalopus ochraceus*, *Macrosporium cladosporioides*, *Mucor racemosus*, *Mucor stolonifer*, *Oedocephalum sp.*, *Oidium lupuli*, *Penicillium glaucum*, *Pen. leucocephalum*, *Tieghemella japonica*, *Verticillium glaucum*)

2. ペプチド → アミノ酸 の反応

例 1. *dl*-ロイシルグリシン → *l*-ロイシン (*Bacterium coli*, *Staphyrococcus aureus*)

3. $\text{=}\overset{\text{C}}{\text{N}}\text{-NH-CH}_2\text{-} \rightarrow \text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-}$ の反応

例 1. *d*-アルギニン → 尿素 + オルニチン (*Proteus vulgaris*)

4. $\begin{array}{c} \text{-N} \\ | \\ \text{>C=O} \\ | \\ \text{-N} \end{array} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ の反応

例 1. 尿素 → $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ の反応 (*Azotobacter*)

II. 脱アミノ反応

1. $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-} \rightarrow \text{CH}_3\text{-}$ の反応

例 1. グリシン → 酢酸 (*Sake yeast A No.25*, *Bacterium schutzenbachi*, *Bact. xylinoides*)

2. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{-CH-} \end{array} \rightarrow \text{-CH}_2\text{-}$ の反応

例 1. $\left. \begin{array}{l} \text{dl-チロシン} \\ \text{l-チロシン} \end{array} \right\} \rightarrow \text{p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸}$ (*Proteus vulgaris*)

3. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{-CH-} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{-CH-} \end{array}$ の反応

- 例 1. アラニン → 乳酸 (*Oidium lactis*)
 例 2. *l*-ヒスチジン → *d*-β-イミダゾリル乳酸 (*Proteus vulgaris*, *Bacterium xylinoides*)
 例 3. *dl*-フェニルアラニン → *l*-フェニル乳酸 (*Bacterium xylinoides*)
 例 4. *l*-チロシン → *d-p*-ヒドロキシフェニル乳酸 (*Proteus vulgaris*)
 例 5. *l*-チロシン → *l-p*-ヒドロキシフェニル乳酸 (*Bacillus subtilis*, *Bacterium rancens*, *Bact. xylinoides*)
 例 6. *dl*-チロシン → *d-p*-ヒドロキシフェニル乳酸 (*Proteus vulgaris*)
 例 7. *dl*-チロシン → *l-p*-ヒドロキシフェニル乳酸 (*Bacillus subtilis*)
 例 8. *l*-ロイシン → *l*-ロイシン酸 (*Bacterium rancens*, *Bact. schutzenbachi*, *Bact. vini aceti*, *Bact. xylinoides*)

III. 脱炭酸反応

1. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ -\text{CH}-\text{COOH} \end{array} \longrightarrow -\text{CH}_2-\text{NH}_2$ の反応
 例 1. *dl*-チロシン → *p*-ヒドロキシフェニルエチルアミン (*Proteus vulgaris*)
2. $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{COOH} \end{array} \longrightarrow -\text{CHO}$ の反応
 例 1. ピルビン酸 → アセトアルデヒド (*Monilia candida*, *Oidium lactis*, *Aspergillus niger*, *Mucor rauxi*)

IV. 脱炭酸・脱アミノ反応

1. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array} \longrightarrow -\text{CH}_2-\text{COOH}$ の反応
 例 1. グルタミン酸 → コハク酸 (清酒酵母, *Bacterium aceti*, *Bact. schutzenbachi*, *Bact. xylinoides*, *Bact. xylinum*)
2. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ -\text{CH}-\text{COOH} \end{array} \longrightarrow -\text{CH}_2\text{OH}$ の反応
 例 1. *l*-チロシン → チロソール (*Bacterium lactis aerogenes*, *Bact. schutzenbachi*, *Bact. xylinoides*)
 例 2. ロイシン → アミルアルコール (Sake yeast A No.25)
3. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \end{array} \longrightarrow -\text{CH}_2-\text{CHOH} \begin{array}{c} \\ \\ \\ | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$ の反応
 例 1. メチル-*n*-プロピル-α-アミノ酸 → 2-ペンタノール (清酒酵母12号)

V. 脱炭酸・酸化反応

- 例 1. クエン酸 → コハク酸 (*Bacterium candidans*?)

VI. 脱水反応

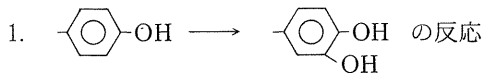
例 1. クエン酸 \longrightarrow アコニット酸 (*Bacterium candidans*?)

VII. 不斉化反応

例 1. *dl*-チロシン \longrightarrow *d*-チロシン (*Proteus vulgaris*)

例 2. *dl*-イソバリン \longrightarrow *l*-イソバリン (*Saccharomyces* sp.)

VIII. 酸化反応



例 1. チロシン \longrightarrow (*Alternaria tenuis*, *Aspergillus albus*, *Asp. caesiellus*, *Asp. nidulans*, *Botrytis cinerea*, *Fusarium roseum*, *Hyalopus ochraceus*, *Oidium lupuli*, *Tieghemella japonica*, *Verticillium glaucum*)

引用文献

- 朝比奈泰彦. 1925. 分裂菌を使用しクエン酸よりコハク酸を製造する方法. 特許公告No.4125, 大正14年4月8日.
- Effront, J. 1908. Action de la levure de bière sur les acides amidés. *Comptes. Rendus* 146, 779-780.
- Ehrlich, F. 1906. Zur Frage der Fuselölbildung der Hefe. *Chem. Ber.* 39, 4072-4083.
- Ehrlich, F. 1907a. Über die Bedingungen der Fuselölbildung und über ihren Zusammenhang mit den Eiweißaufbau der Hefe. *ibid.* 40, 1027-1047.
- Ehrlich, F. 1907b. Die Chemischen Vorgänge bei der Hefegärung. *Biochem. Z.* 2, 52-80.
- Ehrlich, F. 1908. Über die Spaltung racemischer Aminosäuren mittels Hefe. II Mitteilung. *ibid.* 8, 438-466.
- Ehrlich, F. 1909. Über die Entstehung der Bernsteinsäure bei der alkoholischen Gärung. *ibid.* 18, 391-423.
- Hirai, K. 1917-18. Über die Tyrosolbildung aus *l*-Tyrosin durch Bakterien *Acta Scholae Medicinalis Univ. Imperialis in Kioto* 2, 425-432.
- Hirai, K. 1919. Über die Bildung der *d*- β -Imidazolylmilchsäure aus *l*-Histidin durch Bakterien. *ibid.* 3, 49-53.
- 河野儀一. 1924. 微生物に依る Methyl-acetyl尿素同化の有無に就きて. 農学会報 263, 564-580.
- 黒野勘六. 1910a. 酵母に依る諸アミノ酸の分解生成物に就て (第1報). 東化 31, 129-164.
- 黒野勘六. 1910b. 酵母中のアスパラギン分解酵素に就て. 農学会報 100, 22-32.
- Kurono, K. 1911. On the Formation of Fusel oil by Sake Yeast. *J. Coll. of Agr. Imperial*

Univ. of Tokyo 1, 283-294.

黒野勘六. 1924. アミノ酸の醗酵理論に就て. 日化 45, 244-261.

Mito, T. 1916-17. Über die asymmetrische Spaltung der racemischen Polypeptiden durch abgetötete Bakterien. *Acta Scholae Medicinalis Univ. Imperialis in Kioto* 1, 433-438.

宮路憲二. 1925. 酢酸菌によるアミノ酸類の分解成果物. 日化 45, 391-450.

Morizawa, K. 1924. Ueber den Abbau von d-Arginin durch Proteusbacillen. *Acta Scholae Medicinalis Univ. Imperialis in Kioto* 7, 337-347.

Nakamoto, S. 1915. On the Succinic Acid formed by Sake Yeast. *J. Coll. of Agr. Imperial Univ. of Tokyo* 5, 287-290.

永山武美. 1922. 焦性葡萄酸のピルツに依る分解. 成醫會雜誌 462, 290-292.

Neubauer, O. und K. Fromherz. 1911. Über den Abbau der Aminosäuren bei der Hefegerung. *Z. Physiol. Chem.* 70, 326-350.

Neuberg, C. und M. Ringer. 1918. Phytochemische Reduktionen. XIII. Der asymmetrische Verlauf der phytochemischen Hydrierung. Die Überführung von racemischem Valeraldehyd (dl-Methyläthylacetaldehyd) in linksdrehenden Amylalkohol. *Biochem. Z.* 90, 388-394.

大谷善朔・市原硬. 1925. *Oidium lactis*による光学的活性及無活性Alaninの分解. 日薬物誌 1, 397-405.

斉藤賢道. 1903. 糸状菌の蛋白質分解作用. 植物誌 17, 267-276.

Sasaki, T. 1916-17. Über die biochemische Umwandlung der primären Eiweissabbauprodukte durch Bakterien. *Acta Scholae Medicinalis Univ. Imperialis in Kioto* 1, 103-113.

高橋偵造・坂口謹一郎・朝井勇宣. 1926. リゾプス属の生産する酸の性質に就いて(第二報)並に酒石酸より「エシラルコール」の生産に関する機転に就て. 農化 2, 396-401.

武田義道. 1920. 微生物の作用に因る葡萄糖よりの琥珀酸の形成及其機序の研究. 日新醫學 9, 1709-1723.

寺田正一. 1924. Oxy酸に対する細菌の作用(第1報) 枸橼酸に対する細菌の作用. 薬誌 511, 697-717.

Tsudji, M. 1916-17. Über die asymmetrische Spaltung des racemischen Tyrosins durch *Bacillus Proteus vulgaris* und *Bacillus subtilis*. (Zugleich eine biologische Darstellungsmethode des d-Tyrosins). *Acta Scholae Medicinalis Univ. Imperialis in Kioto* 1, 439-448.

Tsudji, M. 1917-18. Über den bakteriellen Abbau von d-Tyrosin, mit besonderer Berücksichtigung des stereochemischen Verhaltens der Abbauprodukte. *ibid.* 2, 115-123.

山縣字之吉. 1919. *Azotobacter*の尿素分解酵素の存在に就きて(豫報). 農学会報 204, 704.