

第二卷 第四期

中華民國三十年二月

黃 海

發酵與菌學特輯

(第十號)

黃海化學工業研究社編行

文化印書館印

黃 海

第二卷 第四期 目錄

楠酸(沒食子酸)發酵之研究.....方心芳.....	87— 88
固體發酵之初步試驗(第九報告)	
楠酸之製造.....吳冰顏.....	89— 94
液體發酵法	
乳酸發酵試驗.....方心芳 淡家麟.....	95— 98
檸檬酸之固體發酵.....曹菊逸譯.....	99— 105

黃海雙月刊

發 酵 與 菌 學 特 輯

第 十 號

定 價

每 期 五 角 (學 生 八 折)
每 年 六 期 三 元

編 行 者 黃海化學工業研究社

四 川 五 通 橋

印 刷 者 文 化 印 書 館

樂 山 老 霄 頂 三 清 宮

中 華 民 國 三 十 年 二 月

橐酸(沒食子酸)發酵之研究

(第九報告)

固體發酵之初步試驗

方心芳

(一)前言

所謂固體發酵者，乃使用含水少，不能流動的醱膠之釀造法。如同高粱酒的製造。不過酒精的毒性既大，且溶於水，所以固體法釀酒，不算合理的方法。橐酸溶解度小，生出後即行沉澱，不至生化學與生理的有害作用。且橐酸發酵係利用黴類，生長時需要多量的空氣，大面積的固體醱，正合於用。是以固體發酵製造橐酸，比較合理。

古老的橐酸製造多是固體法，本世紀之初才有人提出液體方法(見海王旬刊第十二年59及69頁沒食子酸發酵之歷史觀)。實在的，老的固體發酵法太粗放了，橐子上撒一點水即聽其自然生菌發酵。Nitriabrik 於1915年的專利，也不過是對於液體法出工程上的改變。我們的試驗，却是偏於發酵方面的研究。下面工作，試探固體發酵之結果耳。

(二)試驗

橐酸發酵可以分為顯明的二段：培製酵素與酵素的作用。酵素與菌絲正比例，欲得多量的酵素，應將整個的橐子製成黑麵，然後加水使酵素盡情的分解丹寧。

製橐子麵，不算難事，加熱或冷水使碎。橐子潮濕，加入種麵(*Asp. niger*)，和勻，平鋪於麵盤中，保溫 30°C，一二日麵成。橐子表面徧生短毛，指示着黑麵菌的茂盛繁殖。

加相當量的水於黑麵中，使丹寧分解酵素作用。生出的橐酸，即沈澱於橐子片上。發酵完了後，用酒精或水油出橐酸，即行蒸發，結晶，濾過，洗滌，乾燥，稱量。

我們知道釀酒麥芽分長短，酒醬黃麵有老幼，然橐酸發酵的黑麵如何？我們為明瞭這問題，取橐子100克製麵，於30小時後取出三分之一，50小時又 $\frac{1}{2}$ ，餘待三天取出。用同樣方法發酵結晶，得到以下的結果。

製麵日數	橐酸重量	生產率
1	155g.	46.5%
2	150	45.4
3	155	46.5

這表說明，只要麵子做好，老幼之關係不大。

麵子做好後，加水使丹寧變成糖酸的發酵時間，也是重要問題之一。關於這個，我們作了數次試驗。

400 克麵子製成麵後，分為四份，各加同量的水，置於同溫下，於一三五七天取出，分離秤量其中之糖酸。

發酵日數	一天	三	五	七
生糖酸量	37g.	41	43.5	43.5
生產率	37 %	41%	43.5%	43.5%

再用麵子 600 克製成麵，分為六份。一份即加酒精浸抽糖酸，因糖酸（已有）少，雜質多，用同一手續，工作麻煩而未得結果，餘五份於不同時間內發酵結果如下。

發酵時間(小時)	0	18	26	41	67	91
生產率	0	18.6%	24.5	35	43	43

這試驗指示發酵時間須三天以上。

至於生產率，我們覺得與製麵關係甚大。壞的麵子，糖酸生出既少，分離工作又難。我們曾加意的作過一次試驗，得到以下的生產率。

風乾麵子(含水8.5%)生風乾糖酸率 48%(含水9.1%)

(除去肚中新物)

風乾麵子發酵後之乾燥殘渣 11.5%

以上的試驗結果，使我們確信固體發酵法為製造糖酸的優良方法。

櫛酸之製造

液體醱酵法

吳冰顏

本篇內容

緒言—丹寧原料—加樓丹寧—加樓丹寧之浸出—發酸—結晶
—乾燥—包裝—櫛酸之精製

緒言

櫛酸原譯名爲沒食子酸，本社因吾國不產沒食子，其製造之原料在吾國以五倍子爲主，又以原譯名較長，爲簡單而附原意計，稱爲櫛酸，其英名爲 gallic acid 學名爲3:4:5-三羥基苯甲酸。常存在鹽膚木(sumach)，地爲地爲(divi divi)，中國茶葉，及其他各種植物中。溶于三倍量的沸水，或130倍量的冷水中；晶體爲絲形針狀，或三斜軸柱狀晶體，飽合液純時其針狀晶體細長如絲，發白色絲光，極美觀。其三斜軸晶體在緩緩品時始能生成；無論飽合液之純度。不過在不十分純之飽合液內結晶時，所得晶體呈褐色。較純者色淡微呈淡黃色。極純者應無色。以上結晶皆含一份子之結晶水。在 120°C 時則失去之。溶于五倍量90%的酒精中40倍量之醚中，最易溶于乙醇，熔點 $220^{\circ}\text{—}240^{\circ}\text{C}$ 溫度稍高則分解爲焦性櫛酸(Pyrogallol)與二氧化碳。其溶液遇低鐵鹽應無色，經空氣之氧化而成櫛酸高鐵則爲藍黑色之沈澱。如櫛酸之量多，即有微量的高鐵鹽亦被櫛酸所還原而成低價鐵，仍無藍黑色沈澱發生。櫛酸可製成多種金屬鹽類。但除次櫛酸鎂(dermatol)在醫藥上佔重要位置外，其他多無重要性，其鹼土金屬鹽類，在乾燥或酸性情形下則固定。如在鹼性則極易吸收氧而帶色，因被氧化作用而成爲一種黃色的媒染料 galloflavin。此點在櫛酸製造上不生影響，即使用水略俱鹼，亦盡爲多量之櫛酸所中和，且櫛酸本身爲還原劑也。此外養化劑如砷酸 arsenic acid 及碘等，可氧化櫛酸成 ellagic acid 櫛酸味澀。其製造方法可分爲兩種，一是化學的方法加酸使加樓丹寧(gallotannin)水解可先將含加樓丹寧之原料如沒食子，五倍子等以水浸出其丹寧，加以5%重量之硫酸沸煮約五小時則此項丹寧被水解成櫛酸。一是發酵的方法使黴菌類之酵素 tannase 作用于此項丹寧而水解之成櫛酸。此發酵方法又分爲二種，一是固形發酵法，一是液體發酵法。固形發酵法乃將五倍子或其他原料粗碎之，灑以水，使之潤透。接以種菌或使其自然生長，時加拌攪令普遍的生霉，則櫛酸結晶而出。此後再用酒精與醚的混合溶劑將櫛酸抽出，酒精與

醴可用蒸溜法以收回之。液體發酵法係先將五倍子等之可溶性的加樓丹寧用水溶出（此溶液中含有可溶性的鹽類，含氮化合物，與糖，足供菌類之營養。又可將木質物，纖維，塵砂，及其他不溶物分離之）接以菌種使之生長，發酵，則酸酸隨之沈澱而出。此種方法設備簡便，宜于鄉間小規模之製造，本篇即專就此法伸述之。

丹寧原料

丹寧這個名詞是指一組相似的，俱有收斂性的物質而稱，這種物質常存在于植物之各部份，如葉，樹皮，木質層，根，等部份。各種丹寧皆俱有共同的兩種特性：—

- (一) 與鐵鹽相遇則成深的顏色，（藍—綠的黑色）
- (二) 遇動物膠(gelatine)溶液即成不溶解的沈澱物

丹寧明膠(tannin-gelatine), 此作用即與製革上之使獸皮而成為不溶于水的皮革相類。

各種丹寧之化學成份不十分相同。此類物質皆屬于有機化合物，含有氮，氫，氧三原素，以適當化學方法使之分解，所得產物為苯之衍生物。此種物質係屬于芳香族的化合物。在實用上其分類方法則基于丹寧加熱時分解之，產物而定。其主要者有兩種：—

- (一) 丹寧 $\xrightarrow{200^{\circ}\text{C}}$ 焦性橐酸(Pyrogallol) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$
- (二) 丹寧 $\xrightarrow{200^{\circ}\text{C}}$ 兒茶質 (catechol) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$

丹寧經加熱分解而生焦性橐酸者，即稱為焦性橐酸丹寧(Pyrogallol tannin) 其經加熱分解而生兒茶質者，即稱為兒茶質丹寧(catechol tannin)。

含焦性橐酸丹寧者，如一訶子(myrobalams/ 楸材(oakwood), 樹癭(galls) 栗木(chestnut wood), 柳皮(willow bark), 鹽膚木(sumach)等

含兒茶質丹寧者，如一樺樹皮(birchbark) 毒人參(hemlock)等。

用以製造橐酸之丹寧屬于焦性橐酸丹寧類，其含丹寧量最多者，當屬樹癭(gall-nuts) 近東所產者之最高丹寧量達77%，此係極早之數字，普通丹寧含量常低於此，此類樹癭乃經某種昆蟲，將樹葉等刺入產卵，樹之枝葉被刺入處，即緩緩漲大而成此昆蟲之巢穴。我國產者名五倍子。五倍子原名文蛤蓋其形似海中文蛤；其別名甚多，本草拾遺作百蟲倉，本草綱目作法囊，百藥煎，鹽膚子，和漢藥考作五去風。又有鹽麩子，五橐，鹽梅子，鹽球子，木鹽，天鹽、叛如鹽，酸橐，等名。拉丁名Gallae japonicus，英名Chinese gall-nuts，德名japanische Gallaepfel，日本名五又子。為屬于漆科漆屬之鹹膚木的葉柄或嫩葉

。被一種昆蟲俗名五倍子蟲者所刺傷產卵其中因之該部即逐漸膨大而成。爲其幼蟲之巢穴，亦即該植物之病瘤也。爲淡褐色中空之瘤狀物，內藏有使人不快氣味的粉末。及已死幼蟲，殼爲角質狀半透明的物質。其成份據英國皇家學院 (Imperial Institute) 之分析結果如下 (Abst. Leather world, 1913, P. 554)：—

水分	-----	11.7%
灰分	-----	2.0%
丹寧	-----	61.5%
水中可溶物 (非丹寧)	-----	7.1%

五倍子所含丹寧爲焦性橢酸丹甯類之加樓丹寧 (gallotannin)，普通所稱丹寧酸 (tannic acid)，或丹寧 (tannin) 者，即指加樓丹寧而言。樹瘻中所含者皆爲此類。五倍子含此種丹寧量，須視其優劣而定。總在60%上下。質佳者能發70%左右

五倍子在我國廣西之桂林，懷集，柳州，廣東之樂昌，連州等處產之以分柳州爲最佳。其他湖南西部，貴州北部皆產之，至于四川山野間，隨處皆有，數處以集中之，如雅安，灌縣，樂山，犍爲，宜賓南川，等地皆爲集中地。再匯集于重慶。

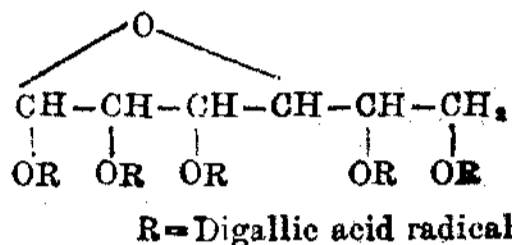
五倍子之外形頗不規則。生有叉狀突起裂瓣，有似菱形者。小者僅四五分，大者可達二寸。皮厚三厘至半分不等，色有黃褐，灰褐紅褐者。外有灰白如絲之毛被。于每年舊曆九月霜降前採收之。採購時以形大裂時堅脆如角質，破碎面光澤若玻璃，作紅褐色 (色深) 而比重大者爲佳。

加樓丹寧

加樓丹寧 (gallotannin) 存在于樹瘻其提取方法普通皆以12份乙醚，3份酒精12份水爲溶劑，將樹瘻如五倍子，粉碎之，然後以上述之混合溶劑浸漬之，乙醚與酒精以蒸溜法收回。其殘餘之水溶液濾去殘渣，然後蒸發之。所得成品可以溶于水中以骨炭去色。

關於加樓丹寧之化學分子式。因未能得到真正純的加樓丹寧，故其說不一，研究討論者甚多。如依 Pelouze's process 所製之加樓丹寧，加以稀酸分解之可得葡萄糖 (其量由0至22%)，同時產生橢酸。普通其經驗分子式爲 $C_{14}H_{10}O_9$ ，當產生23%葡萄糖，但後來的研究，僅含8—12%的葡萄糖。因此則對於加樓丹寧之化學構造式之爭論頗爲紛紜，Emil Fischer氏終主張其配糖體的學說；但最近Mitchell氏觀察一如樓丹寧的樣品，幾乎不含葡萄糖。此種觀察業經研究丹寧多年的Nierenstein氏重考察更爲，之詳爲確定。H. Schiff氏曾用橢酸合成一種物質其構造式爲 $C_{14}H_{10}O_9$ 即橢酸酐或digallic acid 其反應特

性與加樓丹寧無異，唯其學說雖至現在仍普遍的應用，但終未被詳為之確定。Emil Fischer氏對五倍子所含加樓丹寧的構造式為。



唯Emil Fischer氏按此式所合成之合成品不合 Goldbaater's skin test 故難稱與原來之物質相同。關於此點吾人可不必細加追求，總之加樓丹寧經加水分解後，不論其為 digallic acid 式或 Emil Fischer 氏的配糖體式，皆應產生橐酸。即兩式不同其產量之差亦甚微。五倍子浸出之丹寧無論係化學的化合，或物理的連合，或為游離的狀態，總含有相當量的葡萄糖，足供菌類之營養。

純的加樓丹寧，應為無色的非晶形，或極淡的淡黃色。經光曬則變成黃色，雖使之不與空氣接觸亦是如此。其味極澀，呈酸性反應。加熱則呈深色（無論鎔化與否）。普通熱至 215°C 則分解，逸出水氣，碳酸及焦性橐酸，其殘渣為 metagallic acid 或稱之為 melanogallic acid $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 為一種黑色無味之物質。

依照 Procter 氏 (Pharm. T. Trans., 1889, 351):

100 份冷水	可溶	253 份乾加樓丹寧
100 份沸水	可溶	300 份乾加樓丹寧
100 份乙醇	可溶	120 份乾加樓丹寧
100 份氯仿	可溶	0.007 份乾加樓丹寧
100 份苯	可溶	少于氯仿所溶者

加樓丹寧極易被氧化。能使金、銀、汞，遇氧化錳等還原。硝酸極易使之氧化成草酸。氯、溴、碘及酪酸與之作用極速。

加樓丹寧在鹼性溶液中極易被氧化而成棕色。并如其他之鹽基酸，可使碳酸鹽分解。

加樓丹寧最主要而特殊的反應乃遇明膠 (gelatin) 溶液即生白色懸浮之沈澱。此作用乃製革之原理，此種沈澱并非完全不溶于純水中，乃完全不溶于含過量之丹寧液。但一可注意之點，即澱粉，甲基橐酸 (methyl-gallate) 及凡尼林 (Vanillin) 皆有此種現象。

如加 FeSO_4 于加樓丹寧稀溶液中，若無高價鐵鹽類存在，則無變化，如加在濃的溶液則生白色沉澱。加以氯化高鐵則生成一種藍黑色的沈澱。加樓丹寧酸高鐵 (即墨水) (ferric gallotannate)。此種顏色可被沸煮，還原劑，或酸

類所破壞。橐酸或加樓丹寧皆為還原劑，故此種顏色能破多量之橐酸或加樓丹寧所還原而變成無色。三氯化鐵可將 1:30,000 以上的加樓丹寧液鑑定之。

如加樓丹寧與葡萄糖共熱則生成一種配糖體 (glucoside) 的固體物。與水相合則成粘汁 (syrup)。

加樓丹寧如與空氣接觸，則吸收氧氣而變成棕色。其氧化生成物甚多，此種氧化作用似與發酵無關；且在稀浸液，此種作用，較濃浸液更速。如加入酸類則可阻止此作用，加鹼則促進此種作用。還原劑可有退色作用；唯係暫時的。因還原劑本身亦終被氧化也。

在鹼性溶液中，加樓丹寧氧化成 ellagic acid。

稀酸在較高溫度使加樓丹寧水解成橐酸。硫化氫亦有此種作用。

鹼性溶液亦可使加樓丹寧水解成橐酸，曾有多人試用，唯焦性橐酸雖在無空氣存在時，亦能生成；而其他的副作用太多不適實用。

加樓丹寧的水浸液，含有氮素有機物，配糖體，粘膠質物，無機鹽類等，故能使黴菌與酵母生長。因此發酵作用發生，丹寧遂轉化成橐酸與葡萄糖。此後更進一步之作用而生碳酸，草酸，及乳酸等。配糖體更行酒精發酵故在加樓丹寧浸液行發酵作用時，可嗅到一種皮酒似的芳香氣。

用不同的黴菌 (*Aspergillus*) 及青黴 (*Penicillium*) 發酵以轉化加樓丹寧而成橐酸之方法，已有許多專利及研究。Van Tieghem 氏 (Comp. Rend., 65.1091—1095.1867.) 首先由樹瘻的發酸基中分離出 *Aspergillus niger* 并研究其對丹寧發酵之作用。Fernbach 氏 (Comp. Rend., 131.1214—1215, 1901.) 及 Pottervin 氏 (Comp. Rend., 131.1215—1217, 1901.) 指出此種作用係由于丹寧酵素 (tannase) 之存在。彼等曾從生長于 Raulin 氏培養液上之菌體中，提取出此種酵素。

此種發酵限于樹瘻上根在之數種菌類。因丹寧在相當淡的溶液內，已對大多數的黴菌呈毒性作用。Kundson 氏 (Jour. Biol. Chem., 14, 159—184, 1913.) 在發酸基中僅發現 *Asp. flavus*, *Asp. Oryzae*, *Asp. niger* 及數種青黴。Thom 氏 (William & Wilkins, Baltimore. Md., 1929.) 分離出一種黑黴菌，一種青黴及一種酵母。Kundson 氏悉心研究用純種發酵并發現 *Asp. niger* 較青黴之發酵旺盛遠甚。並在樹瘻浸液內之發酵更為迅速。

據方心芳，吳冰顏 (黃海發酵與菌學特輯，第一卷，第一期，第三頁，1939) 之研究，謂黑黴菌皆能分解丹寧。青黴之生丹寧酵素者，似只限于單輪生青黴及雙輪生之一部份，黃黴菌，褐黴菌。似皆不具此能力。菌類之生丹

寧酵素，似與其種羣攸關。伊等由數十種之微菌選出一種分解丹寧力量最速最強，且對發酵之溫度限較大之黑黴菌 *Asp. niger* 316號。現農本局委託本社籌設之橢酸廠，及四海化工社皆採用本社用 *Asy. niger* 316 號所製之種麴發酵矣。

(未完)

乳酸發酵試驗

方心芳 淡家麟

(一)

中華民族利用自然現象的能力，不亞於任何民族。吾國自古以來，應用微菌之廣及發酵。技術之巧，實為他國所不及，乳酸發酵正可為此言之例證。蓋乳敗則酸，為常見之事。人工酸乳，已是人類技術的進步，然乳酸發酵技術之劃世代地改進，則為利用乳酸菌發酵一般糖類所生之乳酸，抑止害菌之繁殖，例如酒精廠內之酸醪。蓋現在之乳酸製造即脫胎於此也。釀酒時先使膠殼發酸（乳酸發酵），我國宋朝朱翼中之北山酒經中已有記載。我們乳酸發酵技術之

乳酸菌對於人類的貢獻，概較任何微菌重大，他是我們人類的抗敵鐵軍之一部。不是乳酸菌的苦戰，不知有多少有用物體，被害菌破壞，甚至吾人消化器管，也難順利工作。

進步，由此可知。

一般的說，細菌在酸性液內難以繁殖，我們常利用此點制止害菌：醃菜、泡菜、酸乳等都是乳酸菌的戰利品；釀酒造醬，製酪發麵，貯製秣草，保存飼料也須乳酸菌的幫忙；我們知道中國的粉條業自利用乳酸發酵後品質大有進步，治糖業也由乳酸指示擴大業務；更有趣的是大麵製造時微菌的生長，很有規矩的由外向內拓殖，其先鋒隊即乳酸菌，製造合適益菌生長的環境，若預先無乳酸菌工作，麵子即難製成；乳酸菌在製革業中，也甚重要，因製革家不知乳酸發酵原理，不知損傷多少可貴之皮革。

自從染色業及製革業認識乳酸之優點且大量應用後，乳酸製造為之改觀。以前用乳糖發酵者，幾完全改用麥芽糖等，成本減低，應用更廣，只可惜國內尚無人研究，更無工廠製造。黃海入川後，屢接各處友人來函，以製乳酸及其鹽類相責，蓋內地需需乳酸鈣一類藥品也，吾人亦覺責無旁貸，即於二十八年二月開始試驗，惟人少事多，時作時輟，為時年餘，才得尚可滿意的成績。吾人工作目的之一為引起大家之興趣，所得結果，更不願自私，故欲陸續報告吾人所見之一切，此篇之作，乳酸發酵試驗之前言耳。

(二)

乳酸發酵現象太普通了，因為能誘起乳酸發酵的因子實在多得很。細菌中無芽胞桿菌屬 (Bacterium)，桿菌屬 (Bacillus)，鏈球菌屬 (Streptococcus) 八疊菌屬 (Sarcina) 都有能生乳酵者，至於乳酸桿菌屬 (Lactobacillus)，更不必說了，因為此屬的主要特徵之一即能行乳酸發酵。

乳酸發酵也與別種發酵現象一樣，不是純一的。換言之，發酵生產物除乳酸外總有他物同時出現，如琥珀酸，醋酸，氫氣，二氧化碳，乙醇，羧酸等都常見到。不過有一部分細菌的產物，主要者為乳酸，其他副產品只有微長耳。為方便起見，我們叫這類細菌為真正乳酸菌，以與其他生副產物多的細菌區別。

有經濟價值的乳酸菌甚多，都屬於真正乳酸菌類，其來源概分二途：如 *L. bulgaricus* 等來自乳中，而 *L. Delbracki* 則只生存於穀膠中。現在我們的乳酸菌也由穀膠分出。

乳酸菌在糖液中發酵，產量達到某一點時，即停止上昇，我們叫這酸度為該菌之產酸度。表示的方法有二，一種是該液發酵後 20 c.c. 中和所需要的

$\frac{N}{10}$ NaOH 之 c.c. 數。另一種則指百 c.c. 酸膠所含乳酸之克數。茲參照齊藤及 Bergey 之書，將有名菌類之產酸度列下，與我們所用之乳酸菌 *Lactobacillus* 作一比較。

主要乳酸菌性質表

菌名	來源	發酵種類	大小	最高生乳酸度%
<i>L. Delbracki</i>	馬鈴薯膠	不發酵乳糖	$(0.5-0.8) \times (2-7)\mu$	1.7
<i>L. lactisacidi</i>	乳	麥芽糖乳糖等	$(0.5-0.8) \times (0.8-1.2)$	1.47
<i>L. Pastorianus</i>	酸膠	同上	$(0.6-0.7) \times (1.5-2)$	1.35且生乙醇等
<i>L. Leichmanni</i>	膠及乳	同上	$0.6 \times (2-4)$	1.5-1.8
<i>L. bulgaricus</i>	酸乳	不發酵麥芽糖	1×2	2.7-3.7
<i>S. lactis</i>	酸乳	麥芽糖及乳糖	$0.5-1\mu$	1
<i>L. actob. sp.</i>	穀膠	麥芽糖等	$0.6 \times (2-8)$	1.47

我們由一種小麥芽中所得之乳酸菌為長形，初發育時尚不算很長，成熟時，連成長絲狀，不活動，未見孢子。能使糖液很快的變為乳酸，不見 CO_2 ，乙醇，醋酸及酪酸等出現，能在液內生殖旺盛，固體培養基上菌落甚少，這是一種 *Lactobacillus*，其產酸速度及最高產酸度如下所示。

發酵時間(小時)	20 c.c. 膠須 $\frac{N}{10}$ NaOH 之 c.c. 數	生酸度%
19	24.0	1.1
22	31.6	1.42
26	32.0	1.46
37	32.5	1.47

由上表可見乳酸菌之繁殖甚速，生酸速度也甚快，接種後二十四小時，幾達其最高產酸度。我們菌的最高產酸度，不算低，可是也不算頂好。所以我們還在積極的選擇微菌中。

(三)

釀造乳酸方法，大致可分為二：(一)為用乳酪廠之廢漿發酵，(二)是用糖化穀膠或蔗糖等作原料。1909年意大利人 Mollinari 在其「有機化學工業」一書內說當時乳酸的工業製造仍以乳類廢漿 (whey) 為主，可是現在的乳酸，多用穀芋糖蜜等製出。

用乳漿釀酸比較簡單。法將去過酥酪的廢漿蒸發，濃縮至約十五六度 (Be)，傾入殺菌過之木桶中，溫度降至 50°C. 時，加入能發酵乳糖之乳酸菌，維持 40°C. 以上，使之發酵，加入碳酸鈣粉且不時拌攪，中和所生乳酸，10—12天發酵完畢，澄出清液，加硫酸使鈣沈澱，而得稀粗乳酸。生酸多的 *L. bulgaricus* 的發酵適溫為 40°C.，若用他菌如常見之 *S. lactis*，則應在 23°C. 上下發酵。我國畜牧業細微，除特別地域外，最近難由乳漿釀造乳酸，故我們用第二法釀造之。

乳酸菌能發酵的糖類有乳糖，麥芽糖，蔗糖，葡萄糖，果糖，分解乳糖，棉子糖，糊精，阿拉伯糖等等，所以說一般的炭水化物都能製乳酸，不過常用的是澱粉糖化液及蔗糖漿等，因用這些原料，處理簡便，產品純潔故也。

我們已試過的原料有大米，高粱，紅糖，紅薯，小麥等。這些原料的含糖量，我們曾加數次的分析，用 A.O.A.C. 法糖化或轉化為還原糖，則以 Methylene blue 作指示藥，用非林氏液滴定之，我們覺得這方法很好，因為手續簡便，反應明晰，很容易得到過得去的結果。

紅糖	66.7%	白糖
土白糖	87 %	蔗糖
小麥	67 %	澱粉
大米	75 %	澱粉
紅薯	24 %	澱粉

用那種原料合算，當以原料之有效成分除其價格所得之商數大小而定，(原料處理手續之繁簡當然也響影成本) 近一年來物價漲落相差太大，實難決定以何者為經濟。

製造乳酸，除醱類外，還須注意其他之細菌食料。乳酸菌是喜歡吃氮化物的，有人說發酵膠中應含相當於糖之 2% 氮之化合物。無疑意的生長素有大影響。我們曾用缺乏食料的糖水作過數次試驗，發酵時期都延長到二十餘天，甚

至一月以上，鏡檢醪中之菌，稀少且瘦弱，可是合適的醪，幾天內即可發酵完結果。

發酵的優劣，我們以糖之消失與菌體之強弱而定。下表為一個例子。

發酵天數	醪中含糖量之消失率	
	甲	乙
0	8.8%	7.1%
1	5.8	—
2	4.0	—
3	1.6	6.9
3.3	1.1	—
4	痕跡	—
5		6.3
7		5.8
12		4.3
18		4.1

缺乏營養的乙醪，發酵月餘，尚未完結，與甲醪相比，遲緩十倍，可謂大矣！

(四)

一切的條件都合適，乳酸發酵之進行將被所生乳酸限止。換言之，乳酸有能停止乳菌之作用，前章所謂製酸菌之最高產酸度者，即該菌所能抗抵之乳酸濃度。譬如 *L. Delbruecki* 在糖液中產生乳酸，達到 1.7% 時，即停止作用，可是，若不斷的中和所生之乳酸，永不使達到最高濃度，則發酵進行直到糖類用完。濃糖液之發酵，即以此理。

能中和乳酸的物質，都可用作中和劑，只是常用的為碳酸鈣及石灰。

乳酸菌之最適 PH 值似依菌類而異，故各研究家得到不一致的結果，Baehrach 等謂 PH3.7—4.5 適合於多數製酸菌，可是 Viranen 說 pH6.2 為最好，我們發酵醪的 pH 值常在 5 上下。不過無論如何，pH 值不能太大，太大菌類已不能繁殖，焉能發酵。用石灰作中和劑者，必須注意此點，否則必無所成，因石灰水之 pH 值約 12.3，遠高出製酸菌所能抵抗之酸度。

發醇醪中無糖存在時，即可加石灰中和，煮沸，濾過，冷卻，乳酸鈣即結晶析出。

加硫酸於乳酸鈣液中，生成硫酸鈣沈澱，除去之，即得粗品乳酸。乳酸的精製我們尚未試過。

檸檬酸之固體發酵

F. J. Cahn. 原著(1)

曹菊逸譯

微菌發酵，有兩種可能的方式：其一為菌體繁殖于固態或液態培養基之中，其二為菌體潛滋于液體培養基之中。

茲篇所述；為菌體在固態培養基表面，行檸檬酸之發酵。由發酵試製檸檬酸者：Wehmer 實為第一人。其所用菌為 *Citromyces*，其時 八九二年也，其後一九一二年，費氏又得悉黑黴菌亦適於檸檬酸之製造，Currie 用黑黴菌與蔗糖行發酵，並審察何者為檸檬酸產量最多之最適條件，近者 Doelger 與 Prescott 對此又復重予證實，Mayer 更改蔗糖用葡萄糖，惟此等發酵為時較長，即以 Currie 之情形言，亦需六至八日，始發酵完成，在如此長時期中，任何害菌皆易侵入，危險孰甚；欲避免此種危險，則未發酵前，必小心翼翼的消毒，已發酵後，又需小心翼翼的防菌，即此已不勝其煩矣。

在 Currie, Moyer, May, Herrick, Doelger 與 Prescott 諸人之實驗，不論用葡萄糖或蔗糖 皆可得較高之檸檬酸之產量，惟查 Currie 氏法，其培養基需嚴密的護理，其菌苗須保存于營養缺乏之物質上，即鹽類與維他命之類似物，亦以少為妙，在此種飢饉狀態下，八日後始生少數孢子，接種於液體培養基後三四日，若此培養基為 Currie 氏或其類似之培養基，檸檬酸之產量，僅當蔗糖量 0.5—1.0%

固體培養基上之發酵

作者此實驗，在使研磨極細之灰水化合物發酵，此培養基之成分，範圍頗廣，由純蔗糖乃至糖蜜，均無不可，發酵時間自一日餘（三十八小時）至四日，培養基不須消毒，發酵時不必防菌（離菌）。惟此品質較高發酵較快之原因何在？此無他，在使培養基上菌苗繁殖及其與空氣接觸之面積增大而已：蓋空氣中之氧，實為檸檬酸發酵所不可或缺者也。

Falck 與 Kisman 早經指明發酵物面積與體積之比之重要性，Falck 並與作者同時敘明此種或與此類似之發酵方法，在作者與 Falck 之方法中，炭水化合物氧化為檸檬酸，乃在孢子形成之前，蓋孢子形成，必在適當營養情形之下。始克有濟也，故每在第二三四日間形成，當菌苗繁殖於液表長約十三小時，其時營養極類正豐，於第二三日間，菌層產生大量檸檬酸，是時液中檸檬酸濃度可達 0.5%。設使菌苗繁殖於極薄之液層或固體培養基上，而其營養價值復與上述者相同，二三日後，雖每一單位面積之菌絲，與其在厚培養基上，菌絲

相等，而在兩面均生菌絲之固體培養基中之檸檬酸濃度，已達7—8%僅僅一面生有菌絲之液體培養基內之濃度亦已達4%，同時用以生檸檬酸之蔗糖，在二耗厚之固體培養基上，可達50%，在二耗厚之液體培養基上，可達25%，

經濟合用之醱酵培養基

茲所謂固體培養基，亦不過一種有吸收性之固體物浸於被吸收之炭水化合物之溶液中而已，惟是有各不相同之物質，皆可用充吸收物(absorbent)；亦有各不相同之炭水化合物溶液，可用作浸液，且其間兩者組合之不同，又復千差萬別，具體言之：凡含炭水化合物之自然固形物，如甜菜甘蔗馬鈴薯，蒸米及葵根等，莫不包括在內，惟有若干種，在發酵前，必予切碎，更有若干種，僅能適用於每年之某一季而已。

自經濟立場言之：檸檬酸製造之材質，必產量富而價值廉，適於貯藏而一定體積所具有之面積大，蓋所以利發酵也。

吸收劑：就吸收物論，甜菜渣堪稱適合，因其內涵不易為水濾出，乾後所佔空間又小，而浸於炭水化合物後，體積復頓形膨大，惟價值稍昂而已。

自甘蔗而來之蔗渣，吸收量雖稍遜於甜菜，但價值較廉，而包紮較便，用新製蔗渣為吸收劑所生檸檬酸之產量，常少於甜菜20%，惟蔗渣可一用再用，而甜菜經一次發酵後，即成不可用之廢料。

用波羅蜜肉與波羅蜜汁之實驗，亦累曾嘗試矣，因波羅蜜之肉與汁，其蔗糖含量，較蜂蜜為高，且為附近罐頭公司之副產品，故亦頗便利，其中一家，且能自製檸檬酸，綜上所述，其最要者，即為吸收劑與被吸收劑物之兩選，不能含任何對菌苗有毒之物質是也。

炭水化合物液：炭水化合物，貴在其能作蔗糖之含有物；據作者試驗：黑麴菌能使蔗糖乃至果糖發酵，生檸檬酸；在葡萄糖上，則盛生菌絲，除產二氧化碳外，更無酸質之象徵。

微菌能分解固體培養基至相當程度，其生成物滲於發酵液中，因此即用純蔗糖液為浸液，發酵後且行濃縮，而純檸檬酸仍不能結晶析出，由此可見純蔗糖液並無特殊好處，自經濟立場言之：反不如不純之蔗糖也如蜂蜜者之為愈。因在液體培養基，純炭水化合物（如蔗糖葡萄糖）之發酵，檸檬酸可以直接結晶析出，而由固體物發酵所生之檸檬酸，必成鈣鹽後，始能析出故也。

甘蔗糖蜜易於發酵，而市上之甜菜糖蜜，對黑麴菌具有毒性，作者於此，曾予以實驗證明，此毒質想係在製甜菜糖時所加入或新生者。因甜菜實不含絲毫毒質也，甘蔗情形則相反，甘蔗對菌原含毒質，在製為蔗糖時，此毒質輒被移去，因蜜糖對菌，實亦不含任何毒質也。

發 酵 方 法

用固體物行檸檬酸發酵，每在具鐵絲底之淺盤中行之，藉此空氣得以上下流通，鐵絲底塗以洋漆(Bakelite Varnisk)，以防腐蝕，用飽浸蔗糖液之甜菜渣為原料時，必鬆鬆疊置，且厚度不得超過2吋(5釐)，否則空氣流通不暢，發酵物內部太熱，酸之產量，行將大減。

發酵物之準備：一新製甜菜片，不能逕行發酵，其細胞結構，應予破壞，否則氣絲不能直達滿含蔗糖液之細胞內，破壞之法，在常壓通蒸汽是已，甜菜在常壓通蒸汽20分鐘，發酵後，有檸檬酸之產生，相反的如甜菜置加壓殺菌器中加壓力15磅(每立方釐0.9釐)至20分鐘或稍稍延長，接入作者之藏菌後，其生成物非酸而為二氧化碳，這種奇怪現象，概因甜菜片中之蔗糖，由115°C之溫度，並不能使之轉化，即轉化亦極微，此實不難由分析方法予以證明。

接種前，發酵物之消毒，殊無必要，因24小時內，酸之產量，力能制止細菌繁殖，黑麴菌則能順利進行其發酵作用。

接種：一不論所接種之菌，菌齡為三日或一月，其發酵情形，並無二致；惟接種時，究以生有孢子之純粹黑麴菌為宜，接種手續頗簡，祇需將生孢子之菌，與未消毒之發酵物均勻拌和即得，使用菌量，約為發酵物之0.5%

發酵期：一由實驗知微菌在固體物上之發酵，並不因孢子形成而有所阻滯。接種後38, 40, 與50小時，正值孢子形成之時，有較高之產量，仍源源不絕，一般言之，發酵時間愈短(少於二日)，酸之產量愈高，惟在孢子形成之初，發酸作用稍形停滯

設第一日品溫在20°C以下，以後發酵，進行稍緩，第一日品溫為25°C，或為35°C，檸檬酸之產量，大致相若，為確保短期發酵起見，使用菌量，不防稍多，一如以上所述。

發酵：一氧化蔗糖成檸檬酸，所生熱量，誠屬可觀，但發酵品層積於鐵絲底上不高過二吋時，發酵進行並無困難，因由發酵所生之熱，在發酵過程中，遂漸放散也。此種情形，即在33小時內完成發酵，而品溫繼續增高至40°C，且四週空氣達30—35°C時，亦可維持不墜，即在40°C，所生之乾燥影響，亦無傷於短發期。

用飽浸蔗糖液之甜菜渣行發酵，切忌發酵品彼此摩擦，因嬌嫩之菌苗，難禁摩擦之摧殘也，因此，若飽浸蔗糖之甜菜渣，置於徐徐旋轉之轉動鼓中發酵，檸檬酸之產量將急遽減少，則Takamine用Rhizopus與麥麩在轉動鼓中發酵，而結果反佳，其故為何？此中原因Takamine曾加解釋；稱彼所用之每粒麥麩之凹面，實為菌苗之安全繁殖面，而不致與其他移動麩粒，發生摩擦。Takamine

氏法者，即市面出售一種混合酵素名Takadiastase之製法也。

檸檬酸之替回：一自甜菜渣中抽出酸液，每在溫度80°C下，依製糖工廠中之系統浸抽法(Systematic diffusion process)行之，發酵甜菜渣之全酸度為6.96%壓出後之酸液，其全酸度為5.5%。

檸檬酸可由下法自粗製檸檬酸中榨成檸檬酸鈣沉澱析出，

酸液可按其酸量90%在低溫下以石灰乳或碳酸鈣中和之，靜置半小時，加kieseguhr過濾，以去其中所含草酸鈣之沉澱物，其濾液可在加壓殺菌器中，維持151°C半小時，使其中之檸檬酸鈣沉澱析出，在115°C(115°C)用此沉澱法，處理自糖蜜發酸所生檸檬酸鈣，可由分析證明其產量較用Warrington氏法多10%。若在100°C時處理之糖蜜中不發酵物之存在，常能阻止檸檬酸鈣之沉澱：

分析方法：一在發酵前與發酵後，發酵物應行秤定，以決定其在發酵過程中所受之損失。如定總酸量，則秤2—3克發酵品，記錄其重量至冠，在研鉢中先加過量的0.1 N. NaOH需再用Phenolphthalin及0.1 N. HCl滴定之，不斷以磁杆研碎之，以定其全酸量。定檸檬酸法較為複雜，秤10—12克發酵品，以熱水洗滌，取約與100C.C.之0.1N. NaOH相當酸度之洗滌液之確切C.C.數。用Ca₂Cl₂液中和之，為使作用完全應多加10%之氯化鈣液，靜置半小時，使其中草酸鈣沉澱，濾過，煮沸濾液半小時使其體積濃縮至15C.C.貯集檸檬酸鈣於無灰之濾紙上，以熱水洗之，燒檸檬酸鈣成灰，將此氧化鈣碳酸鈣之混合物，移入玻璃杯內，以0.1N.鹽酸用Phenolphthalin為指示藥滴定之，在滴定时，所用0.1 N. NaOH之C.C.與0.1 N. 之C.C.之之比值，即代表檸檬酸與全酸量之比

實 驗 後 討 論

實驗(1)與(3)(第一表)示飽浸含Currie氏鹽之蔗糖液與飽浸純蔗糖液之甜菜渣，所得之檸檬酸，不論加Currie氏鹽與否，產量並無改變，大量接種(Heavy inoculation)。時常行之。此結果乃十次發酵所得之平均值。

在飽浸蔗糖之甜菜渣上發酵，問題為究有幾許酸度，係產自甜菜渣本身？查由甜菜糖製造法中所得之濕甜菜渣，雖含少量蔗糖，僅能在乾燥法中之高熱下，始行轉化，故甜菜渣本身，所產酸度，殆等於零，Aspergillus發酵時，甜菜渣中之熟膠質(Pectin)或可為酸之另一來源，用飽浸水液(非15%糖液)之甜菜渣發酵，所生之酸度，以計算檸檬酸之產量，約當乾甜菜渣量4%；在飽浸15%糖液之甜菜渣上發酵，較用乾甜菜渣，酸量約多一倍，因此若檸檬酸之產量為加入蔗糖量之55%，則其中至少有47份檸檬酸，產自蔗糖，其餘8份或略少8份之檸檬酸，產自同時參與發酵之乾甜菜渣。

第一表 在各種情形下檸檬酸發酵之產量

發酵時間	溶液中炭水化合物量% ^a	檸檬酸產量與加入之炭水化合物之%值	比值c.c. ^b	
1. 甜菜渣 (23%) Currie 氏蔗糖液	42	15.0	55.0	9.8
2. 甜菜渣 (23%) 純蔗糖液	42	15.0	55.0	9.6
3. 甜菜渣 (1150) 克 糖蜜 (1°50) 克	51	24.7	23.4	77.9
4. 甜菜渣 (1400) 克 糖蜜 (12°0) 克	46	24.3	24.6	79.0
5. 甜菜渣 (1200) 克 糖蜜 (1250) 克	43	24.7	22.7	77.1
6. 甜菜渣 (900 克) 糖蜜 (1250) 克	45	30.5	18.5	74.2
7. 甜菜渣 (900 克) 糖蜜 (625 克)	42	30.5	15.3	70.3
8. 新蔗渣 (17.5%) 波羅蜜汁 (82.5%)	67	82.5	6.6	84.0
9. 新蔗渣 (13.15%) 波羅蜜汁 (66.9%)	60	66.9	8.0	91.2
10. 新蔗渣 (22.8%) 波羅蜜汁 (40.8%)	60	40.8	9.4	78.5
11. 新蔗渣 (15.3%) 糖蜜 (21.0%)	60	21.0	19.0	81.8
12. 陳蔗渣 (17.6%) 糖蜜 (23.3%)	66	23.3	15.0	78.3
13. 陳蔗渣 (用第二次 濃的) (29.6%) 糖蜜 (22.2%)	89	22.2	17.8	78.8

14.甜菜片	96	—	5.2c.	74.6
15.甘蔗片	97	—	5.2c.	93.1

a. 蔗糖，糖蜜或波羅蜜汁

$$a. \text{ 比值} = \left(\frac{1N. \text{ 檸檬酸之c.c. 數}}{1N. \text{ 全酸量}} \right) \times 100$$

c. 用甜菜或甘蔗發酸，所產之檸檬酸。

實驗(3)與(4)係將甜菜渣浸於糖蜜液中。此液含24.7份糖蜜，與75.3份水，加熱使恰至沸點，靜置其上浮液十分鐘，又加入一組甜菜渣浸於其中，如此繼續以至所有糖蜜全罄為止，兩次檸檬酸之產量，各為23.4%與24.6%。

實驗5，其浸液與實驗3,4相同，溫度至30°C即停止加熱，未消毒而所得產品與消毒者並無二致(22.7%)，在實驗3,4與5淺盤底之面積為4.4平方呎，加入之甘蔗糖蜜，為125克。

實驗6，糖蜜濃度較高，甜菜渣較少，檸檬酸之產量亦較少，發酵完成後，濾餘之甜菜渣，可作第七次發酵用，此第七次發酵所產檸檬酸，產量更低(15.3%)，由實驗六七所得之全產量，悉便成檸檬酸鈣，再由檸檬酸鈣製為檸檬酸汁自1875克糖蜜(17.5%)與900克甜菜渣發酵共得328克檸檬。

實驗6,7由5.7磅(2.6担)糖蜜，與2.7磅(.25担)甜菜渣，製得檸檬酸1磅(0.45担)，此甜菜渣及糖蜜，每磅值(3.43+2.75=)6.81分(美金)，其中糖蜜每磅0.6分，而甜菜渣每磅1分，甘蔗糖蜜，共含糖46.5%，其中15.5%為轉化糖，31%為蔗糖，含蛋白質為4.2%，自糖蜜發酵，所生檸檬酸鈣之酸量，約含檸檬酸97%，用硫酸分解檸檬酸，蒸發所得酸液，則檸檬酸在連續七次結晶處理下，結晶析出。

在實驗8-11，所用原料為蔗渣，濃波羅蜜汁與甘蔗糖蜜，波羅蜜汁為29 Brix，酸度為0.4%，釀榨前，濃縮10-11%之波羅蜜原汁，並使其中之天然檸檬酸成檸檬酸鈣沈澱析出，再加處理使成檸檬酸，厚汁含糖10-12%其中4-5%為蔗糖，6-7%為轉化糖，實驗8-11，所用之蔗渣，係用每平方呎12000磅壓力(844克平方釐)之壓力，壓榨甘蔗，浸水後再壓，然後在溫度80°C下乾燥一日製得。

用蔗渣蜜於糖蜜中發酵，反覆比較試驗，有用加壓殺菌器殺菌者，有未經加壓殺菌者，加壓殺菌，殊未見有何利得，又蔗渣較甜菜渣決定的優點為其價廉，兼可反覆使用而不致稍減檸檬酸之產量，實驗11(較其餘十個實驗，結果均佳)，用甘蔗之糖蜜，繼製得19%之檸檬酸，即係以壓出新鮮甘蔗之蔗渣，浸於糖蜜中者，以陳蔗渣代新製蔗渣，則陳蔗渣在製糖過程中所剩之碳水化合

物立行發酵，且以陳蔗渣代新製蔗渣浸於糖蜜中，所得檸檬酸產量較少，而發酵時間亦較長。

第一表所列之甜菜片與甘蔗之斷面為 0.5×0.25 吋(1.27×0.35 吋)(實驗14與15)在常壓下通蒸汽30分鐘，其所列各值，在甜菜為十次實驗之平均值，在甘蔗為3次實驗之平均值，甜菜渣之實驗，已明白表示甜菜片在蒸汽中，尤以在殺壓蒸汽中，因時間過長，以至減低檸檬酸之產量。製此甜菜片，最好通以 100°C 蒸汽達半小時即止。

[註] Ind. Eng. & Chem. P. 201 - 204, 1935

黃海發酵與菌學特輯

第一卷第一期

在卷首說數句話(老范)黃海化學工業研究社發酵部之過去與未來(孫學悟)沒食子酸發酵之研究(第一報告)發酵菌類之選擇(方心芳吳冰顏)沒食子酸，發酵之研究(第二報告)發酵菌類對沒食子酸之消食(魏文德)菊芋製造酒精之初步研究(謝祿永吳冰顏)湘潭舊式醬油工業之調查(謝光蓮)匈牙利酒精工業發展狀況，最近關於酵母之交配生殖及其系統之研究。兩種新的酵母，冰點以下微菌之生殖。

第一卷第二期

關於微生物生長素的幾種試驗(方心芳)沒食子酸發酵之研究(第三報告)添加酵母之影響(郭質良)最近發酵工業之進步，最近關於生長素的研究。遺失機能的研究。醬油速釀法(吳香魁)酒精發酵率與酵母生長率(謝光蓮)

第一卷第三期

沒食子酸發酵之研究(第四報告)五倍子浸出液之適合濃度與發酵速度之測定(謝光蓮)沒食子酸發酵之研究(第五報告)發酵液內丹寧沒食子酸及奎酸變化之測定(魏文德)關於微菌生長素的幾種試驗(續)(方心芳)各種發酵熱1938年日本之釀醬業。青麴對於炭水化合物之新陳代謝研究法。呼吸與發酵(謝光蓮)五倍子之產消(范維)

第一卷第四期

酵母製造之演變(孫穎川方心芳)四十七種黑麴菌生檸檬之比較(方心芳)中國產幾種酵母菌的研究(方心芳)各種發酵熱(續)呼吸與發酵(續)(謝光蓮)重慶豆瓣製造法(吳香魁)磁器口醋之製法(楊鈺雲)

第一卷第五期

甘蔗糖蜜與軍糧(趙習恆)沒食子酸發酵之研究(第六報告)黑麴菌之選擇與培植(方心芳)無孢子及菌絲酵母菌之分析(Lodber)詩書二經關於酒的描寫(孫穎川)

第一卷第六期

微菌之功用(孫穎川，方心芳)補酸之應用(吳冰顏)在五通橋找到的一種 *Phycomyces* (方心芳)

黃海化學工業研究社研究調查報告

第一號	考察四川化學工業報告.....	孫穎川	
第二號	河南火硝土鹽調查.....	張子豐	張英甫
第三號	高粱酒之研究.....	方心芳	孫穎川
第四號	博山鋁石頁岩提製鋁氧初步試驗.....	張承隆	謝光遠
第五號	調查河南鹽產及天然芒硝報告.....	張子豐	
第六號	酒花測驗燒酒濃度法.....	方心芳	孫穎川
第七號	汾酒釀造情形報告.....	方心芳	
第八號	汾酒用水及其發酵醱之分析.....	方心芳	
第九號	製飴法之實驗.....	李守青	
第十號	平陽礬石之初步試驗.....	謝光遠	張子豐
第十一號	山西醋.....	孫穎川	方心芳
第十二號	日本製鋁工業之現狀.....	謝光遠	
第十三號	礬石鍛燒分解速率試驗.....	章 濤	
第十四號	博山鋁石頁岩灰提製鋁氧進一步試驗.....	楊承隆	周 瑞
第十五號	綠豆粉條製造之研究.....	區嘉煒	吳炳炎
第十六號	電解法製純鋁初步試驗.....	周 瑞	
第十七號	明礬石用硫酸法提製鋁鉀氧鹽試驗.....	章 濤	
第十八號	江西芋蓆及其利用法之調查.....	謝光遠	
第十九號	鉍及硫酸處理明礬石試驗.....	孫繼商	
第二十號	硫酸鉀及硫酸鉍混鹽合之分離試驗.....	劉福遠	
第二十一號	鉍及亞硫酸處理明礬石試驗.....	周 瑞	
第二十二號	石灰處理明礬石試驗.....	劉福遠	
第二十三號	炭酸鉀處理明礬石試驗.....	孫繼商	劉福遠 周 瑞