



14. 2イ-126
1200701602641

14.21
126



始



416

昭和三年二月

發行所寄贈本

釀造試驗所報告 第九十七號

(學術的研究)

釀造試驗所



14.21-126

醸造試験所報告第九十七號目次

一、醬油ノ香氣成分ニ關スル研究……………	一
二、醬油色素ノ比色定量法ニ就テ……………	七六
三、醬油色素ノ生理的生因ニ就テ及香氣……………	九〇
四、醬油色素ノ化學的合成……………	一〇
五、「ペントース」式醬油醸造試験(第一回豫備試験)……………	一二六
六、「ペントース」式醬油醸造試験(第二回豫備試験)……………	一三八
七、「ペントース」式醬油醸造試験(第三回豫備試験)……………	一五六
八、「ペントース」式醬油醸造試験(第四回豫備試験)……………	一七六
九、「ペントース」製造試験(第一報)……………	一九四
十、「ペントース」製造試験(第二報)……………	二二七
十一、「ソヤメラニン」製造試験……………	二七九

釀造試験所報告第九十七號



學術的研究 (昭和二年度)

告

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

技師 黒野 勘六
技手 深井 冬史

目次

- 第一章 總論
- 第二章 「デイメドン」法ニ依ル醬油香氣成分ノ分離
- 第三章 「ソヤナール」ノ定性反應

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

- 第四章 「ソヤナールドノドシ、フェニールヒドラゾン」
- 第五章 「アルファナフチール、ソヤナール、ウレタン」
- 第六章 「ソヤナール」ノ酸化分解物
- 第七章 「ソヤナール」ノ不飽和連結ニ就テ
- 第八章 「ソヤナール」ト「アセトイン」及ビ「ブチレングリコール」トノ關係
- 第九章 「ソヤナール」ノ沃度「フォルム」反應
- 第十章 「ソヤナール」ノ定量法
- 第十一章 「ソヤナール」ノ化學的構造ノ論究
- 第十二章 「ソヤナール」ノ化學的製造
- 第十三章 「ソヤナール」ノ生因ニ關スル考察
- 第十四章 結論總括

第一章 總論

醬油特有ノ香氣成分ニ就テハ古來諸説アリ。明治二十年藥學博士田原良純氏等(藥學雜誌六一號九〇頁)ハ醬油ヲ「アムモニア」ニテ中和シ蒸發乾固セルモノヲ酒精ニテ浸出セル溶液中ヨリ白色ノ美晶ヲ得、此物質が醬油特有ノ香氣ヲ有スルコトヲ報ゼリ。然レドモ最近本所ニ於テ石田彰氏(日本醸造協會雜誌大正十四年第六號第三三頁)ガ該結晶ヲ分離シ精査シタル結果全ク「ロイシン」ニ外ナラザルヲ認メタリ。

池田理學博士及川口理學士ハ醬油ノ「エーテル」浸出液ヲ分溜シ、一耗ニ於テ五〇—五五度ノ區分ヨリ醬油特有ノ香氣成分ヲ分離シ、 $C_8H_{16}O_2$ ノ分子式ヲ有スル不飽和ノ「ケトン」又ハ「アルデヒド」ナラムト云ヒ、尙川口理學士ハ「ヴァレルアルデヒド」及「ブチルアルデヒド」ノ存在ヲ認メ、之レヲ以テ醬油香氣ノ主要成分ナラムト推考セリ。然レド實際合成的ニ得タル「ヴァレルアルデヒド」及ビ「ブチルアルデヒド」ガ全ク醬油様類似ノ香氣ヲ有セザルヲ見レバ此說モ全然信據スルニ足ラズ

其後池田博士ノ門下ニ於テ小玉新太郎氏(日本化學會誌第四三巻第十二號)ガ進ンデ研究シタル結果、醬油ノ蒸氣蒸餾液ノ「エーテル」浸出物ヲ分溜シ、 $C_8H_{16}O_2$ 及ビ $C_8H_{14}O_2$ ノ二種ノ不飽和「ケトンアルデヒド」ヲ得、是等ヲ醬油香氣ノ特有成分ナリトセリ。而シテ其構造ハ $CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ ノ如キ不飽和「ガシマケトンアルデヒド」ナラント推定セルモ未ダ其證明ニ不充分ノ點多ク、且ツ合成的ニ之ヲ證明スルニ至ラズ、從ツテ確定セル結論ヲ得ル能ハザリキ

最近平友恒氏(臺灣中央研究所工業部報告第八號、日本農藝化學會誌第二卷第十冊大正十五年)ハ醬油ノ「エーテル」浸出物ヲ分溜シ、一五耗九〇—九一度ノ區分ニ於テ「イツブチレングリコール」ヲ得、之ヲ醬油ノ香氣成分ナラント報ジ、其後又該物質ハ「ノルマル、ベタ、ガンマ、ブチレングリコール」ノ誤ナリシヲ訂正セリ。然ルニ「ブチレングリコール」ハ各種ノ醸造物又ハ酸酵生産物中ニ廣ク存在スルコト古來普ネク認メラレ居ルモノニシテ、麥酒、葡萄酒、清酒、酢、麴汁及ビ「ハイダック」液ノ酸酵液中ニモ其存在ヲ認メラル。而シテ純粹ニ得タル該物質ガ醬油類似ノ香氣ヲ有セザルヲ見ルトキハ同氏ノ所説モ亦全ク誤謬ニ外ナラズ要スルニ醬油ノ香氣物質ハ極メテ不揮發性ニシテ、其極微ノ不純的存在ニ於テモ尙能ク醬油香氣ヲ感ズル

ガ故ニ會々醬油ヨリ得タル無關係物質ガ何時迄モ醬油ノ香氣ヲ帶ビ居ルコト敢テ珍トスルニ足ラザルコトアリ。前記田原氏ノ「ロイシン」ニ於ケル又平氏ノ「ブチレングリコール」ニ於ケル皆恐ラク右ノ理由ヨリ生ゼル誤謬ナルベシ。此故ニ醬油ヨリ分離セル香氣成分ガ或結晶性化合物ヲ造リ、之ヲ全ク純化シタル場合全然醬油香氣ヲ有セズ、而シテ之ヲ分解シタル時即香氣成分ノ遊離シタル時初メテ再ビ香氣ヲ發生スル如キ場合ニアラズンバ未ダ該物質ノ純化ヲ完全ナリト認メ難キモノナリ

尙其外醬油ノ香氣ハ單純ナルモノニアラズ、「エステル」、「酸」、「アルコール」、等無數ノ物質ノ集合セル平均ノ香氣ナリト論ズルモノアレドモ、之等ハ取ルニ足ラザル議論ナリ。何トナレバ特種ノ香氣ヲ有スル天然物ニ就テ既往研究セラレタルモノヲ見ルモ、必ズ一ニ特有香氣成分アリテ、他ハ之ヲ調和又ハ美化スルニ必要ナル程度ノ物ニ過ギズ。醬油ニ於テモ必ズヤ一ニ特有香氣成分アリテ、「エステル」、「酸等」之レガ調和劑ニ過ギザルベシ。嘗テ梅野農學士(農學會報一〇九號)ハ「アセトアルデヒド」、「エチルアセテト」、「アミルブチレート」、「アミルアセテート」ヲ添加セバ醬油ノ香氣ヲ良化スルコトヲ報ゼリ。又平氏(日本醸造協會雜誌第二十一卷十一號大正十五年)モ醬油ノ香氣物質トシテ醋酸、蟻酸、醋酸「エステル」等ヲ舉ゲ居レリ。然レドモ是等ハ吾人ノ云フ醬油香氣物質ニアラザルコト殆ド説明ノ要ナク、醬油ニ醋酸ヲ添加シテ其香氣ヲ良化セシムル如キ手段ハ古クヨリ行ハレ居ル事ナリ。又西村寅三氏(近世醬油釀造法一四二三頁)ノ報告ニヨレバ全國八百五十名ノ鑑評成績ニ於テ「エステル」量ノ少キ醬油程却ツテ香氣優良ナリシト云フ事實ヲ述ベ其他多數ノ實驗結果前記梅野氏ト全ク反對ノ意見ヲ發表シ居レリ。要スルニ是等ノ所謂「エステル」、「酸等」ノ香氣ハ或程度内ニ於テ醬油香氣ヲ良化スル一因子ヲ爲スニ過ギズ、眞ノ醬油香氣成分トシ

テハ他ニ必ズヤ少數ノ特有成分ノ存スルコト敢テ推考スルニ難カラズ

余輩ハ大正十三年以來醬油香氣物質ニ就テ研究シ、日本農藝化學會等ニ於テ屢々之ガ豫報ヲナシ又特許公文等ニ於テ其一部ヲ公表セリ。而シテ未ダ其研究ハ完結スルニ至ラズト雖モ茲ニ現今迄略々確定シタル研究結果ヲ報告シ、以テ第一報トナシ餘ハ逐次研究ノ確定ヲ待ツテ續報セント欲スルモノナリ

余輩ハ先ヅ醬油ノ蒸氣蒸餾液ニ「デヒド」ヲ添加シテ「アルドメド」トシテ「アルデヒド」ヲ結出沈澱セシメ、該結晶ヲ再三純化シタルニ全ク無臭ノ白色結晶ヲ得一定ノ融點ヲ有スルニ至リ、之ヲ微「アルカリ」性ノ水中ニテ煮沸分解スルトキハ再ビ分解シテ醬油香氣ヲ發生スルニ至ルコトヲ認メ、遂ニ醬油香氣成分ハ「アルデヒド」ノ一種タルコトヲ明ニ證明セリ。尙又該「アルドメド」ハ「フェニールヒドラゾール」ヲ形成スルコトヲ認メ從ツテ「ケトン」基ノ存在ヲ認メタルガ、又一方ニ於テ「アルドメド」ヲ分解シテ得タル遊離ノ香氣成分ガ「アルファナフチールウレタン」化合物ヲ形成スルコトヲ證シ、從ツテ香氣成分中ニハ水酸基ノ存在ヲ否定シ難キヲ認メタリ。然ルニ余輩ノ得タル主要ノ醬油香氣成分ノ分子式ハ小玉氏ノ得タル分子式ト少シク異ナリ $C_8H_{10}O_2$ ナリ、而シテ此二原子ノ酸素中一ツハ「アルデヒド」基ヲ形成スルモノナルヲ以テ他ノ一ツノ酸素ガ部分的ニ或ハ「ケトン」基、或ハ水酸基トシテ作用スル如キ一見不合理ノ如キ構造ヲ有スベキヲ認メタリ。尙又該香氣成分ノ分子中ニハ不飽和連結ノ存在ヲ證シ、且ツ沃度價ニヨリ香氣成分ノ約半數ノミガ二重連結ヲ有シ他ノ半數ハ飽和状態ニアルベキ結果ヲ示シタリ。此故ニ該香氣成分ノ一半ノ酸素ハ「ケトエノール」形ヲ示スコトヲ推論セリ。尙更ラニ此推論ニ動かサ可ラザル確證ヲ與ヘタル點ハ香氣成分ノ沃度「フォルム」反應ナリ。即チ苛性加里ヲ以テセル沃度「フォルム」構成ハ「アムモニ

ア」ヲ以テセル沃度「フォルム」構成ノ倍量ニシテ換言セバ「ケトン」基「アルコール」基ノ兩方共作用スル如キ前者ノ反應ハ「アルコール」基ノミ作用シ得ベキ後者ノ反應ノ約倍量ヲ示スコトヲ證ス。此故ニ香氣成分ガ「ケトエノール」混合物タルコト明瞭ナリトス

而シテ其ノ「ケトエノール」基ノ位置ニ就テハ沃度「フォルム」反應ノ本性ニヨリ「メチル」基ノ隣リ即チ「デルタ」ノ位置ニ存スルコト明瞭ニシテ、二重連結ノ位置ハ「ケトエノール」形ノ本質トシテ其隣ノ位置ニアルベキコト必然ナリトス。尙該香氣成分ノ酸化生成物トシテ琥珀酸ヲ得タル結果ヨリスルモ二重連結ハ「ガシマ」ト「デルタ」ノ間ニアルコト明瞭トナレリ

以上ノ研究結果ヨリ余輩ハ醬油香氣成分ハ小玉氏ノ報ズル如キ不飽和ノ「ケトンアルデヒド」ニアラズシテ、不飽和ノ「アルドール」ト飽和ノ「ケトンアルデヒド」トノ混合物即チ「ケトエノール」形ノ物質ナリト結論ス。而シテ其構造式ハ左ノ如シ



モノマー

ケト形

此ノ構造ハ砂糖ノ酒精醱酵中間生成物トシテ普ネク認めラレ居レル「メチルグリオキサール」ノ構造ガ等シク「ケトエノール」形ノ物質トシテ $\text{CH}_3 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CHO}$ ノ式ヲ有スルト能ク類似セルハ興味アル事ナリ

更ラニ余輩ハ醬油香氣物質ノ沃度「フォルム」反應ヲ利用シテ該物質ノ定量方法ヲ新設シ之ヲ直チニ醬油ノ試験ニ利用スル方法ヲ講ジタリ

次ニ余輩ハ別記セル如ク醬油ノ香氣及色素ノ生理的成因ニ就テ研究セシ結果、「アミノ」酸ノ存在ニ於テ「メチルペントース」及「ペントース」ヲ醬油醱酵菌ニテ醱酵セシムル時ニ限り醬油ノ香氣及色素ヲ生ゼルヲ以テ、更ニ「アミノ」酸ト糖類トヲ直接化學的ニ作用セシメテ香氣及色素ヲ製造スル方法ヲ研究セリ。其結果「メチルペントース」ヨリ最も多量ノ香氣物質ヲ得タレドモ、尙一般ノ「アルドヘキソース」又ハ是等ヲ含ム重糖類ヨリモ少量ノ同様香氣物質ヲ化生スルコトヲ認めタリ。而シテ乳糖ト「アミノ」酸トノ熔融ニヨリテ得タル醬油様香氣物質ヲ分離精製シテ分析セシ結果、前記天然醬油ヨリ得タル香氣物質ト能ク一致スルコトヲ認めタリ。「ペントース」ヨリモ同様ニ香氣物質ノ微量ヲ生産スレドモ其量ハ常ニ「メチルペントース」ヨリナルヨリモ遙カニ少ナキ事、右化學的方法及醱酵試験ヲ通ジテ一致セリ

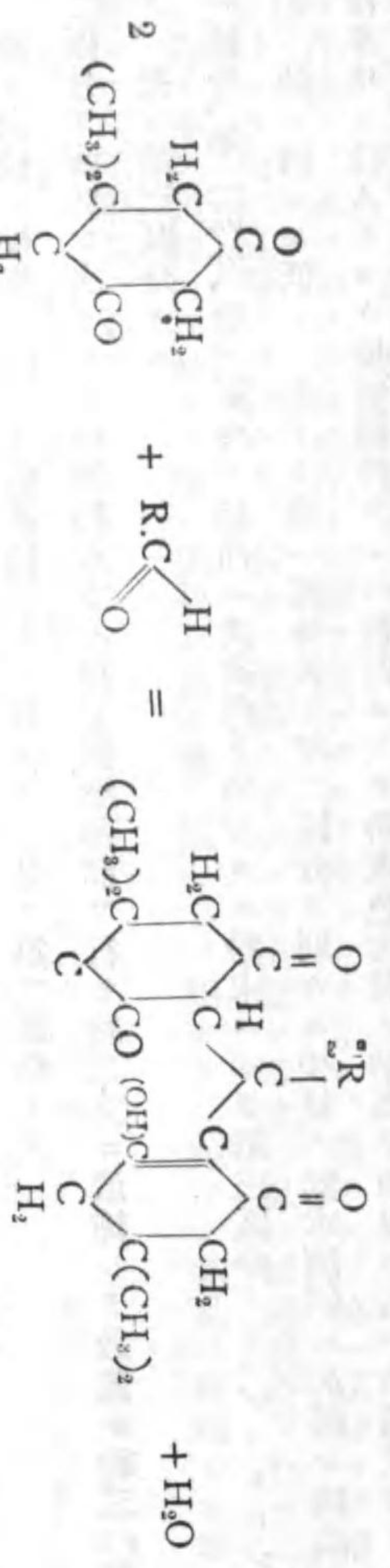
前述ノ如ク小玉氏ハ醬油ノ香氣物質トシテ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ 及 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$ ノ二種ヲ舉ゲタレドモ、余輩ノ茲ニ決定セル物質ハ $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ ノ不飽和「アルドール」ナリ。之レ恐ラク小玉氏ノ $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ ニ當ル物質ナラムト思惟ス。而シテ余輩ノ研究結果ニヨレバ香氣物質ノ大部分ハ此ノ $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ ヨリ成リ C_6 ノ化合物ハ其存在極メテ微量ナルガ如ク、從ツテ常ニ其收量ハ少ナク未ダ充分ナル研究ヲ行ヒ難キヲ以テ後報ニ於テ之ヲ決定報告スベシ。該點ニ就テ小玉氏ノ試験成績ヲ見ルニ C_6 ノ化合物アリシ第三分溜液（一五耗六〇—六二度）ノ收量一・九九瓦ナルニ對シ C_6 ノ化合物ヲ得タル第五分溜液（一耗七九度）ノ收量ハ五・六〇瓦ニシテ然カモ第四第五ノ分溜液ガ最も醬油臭強シト記載セルヲ見ルトキハ醬油ノ香氣物質ハ主トシテ右 C_6 ノ化合物ナリト云フ余輩ノ見解ニ一致スベシ

終リニ此醬油香氣物質ハ全ク新化合物ナルヲ以テ特種ノ名稱ヲ附スルノ必要アリ。余輩ハ該物質ガ「アル

デヒード」ノ一種ナル事ニヨリ醬油香氣物質ヲ總稱的ニ呼ぶ場合「ソヤナール」(Soyanar)ナル名稱ヲ附スルコト、セリ。然ルニ前述ノ如ク醬油香氣物質ノ生因ヨリ考察シ且ツ小玉氏ノ二種説ヲ採用スルトセバC₆ノ化合物トC₆ノ化合物トニ對シ名稱ノ區別ヲナス必要アリ。從ツテ余輩ハ曩ニ本問題ノ豫報ニ際シ「メチールペントース」ヲ基源トセル醬油香氣物質タルC₆ノ化合物即チC₆H₁₀O₂ニ對シ「メチールソヤナール」(Methyl-soyanar)ナル名稱ヲ與ヘ、「ペントース」由來ノC₆ノ化合物即チC₆H₁₀O₂ニ對シ「ソヤナール」ノ名稱ヲ與ヘタル。然ルニ其後精査セル結果天然醬油ヨリ得ラル、香氣物質ハ殆ト總テガC₆H₁₀O₂ノ化合物ニシテC₆ノ化合物ハ容易ニ得ラレズ、僅カニ純粹ノ「ペントース」ヲ「アミノ」酸ト處理シテ得タル同様ノ微量物質ヲ「ディメドン」ト化合セシメテ得タル結晶ガ異ナル融點(一一二—一二五)ヲ示スコトヲ認メタルノミニシテ、酸酵ノ場合ト同様ニ化學的製造ノ場合ニ於テモ收量極メテ微量ナル爲未ダ明確ニ其構造ヲ決定スルニ至ラズ。故ニ此化合物ニ就テハ更ラニ後日資料ヲ變ヘテ精査センコトヲ期スルモノナリ。以上述ブル如ク現在ノ研究結果ニテハ天然醬油中ノ特有香氣成分ハC₆H₁₀O₂ノ一種ノ化合物ニシテ假リニ同屬ノC₆化合物アリトスルモ極メテ微量ノ混在ニ過ギザルヲ以テ、今ノ處此主要成分C₆H₁₀O₂ニ對シ一般的名稱「ソヤナール」(Soyanar)ヲ附スル方却ツテ合理ナリト思惟シ、本報告ニ於テ以下此名稱ヲ使用セル所以ナリ

第二章 「ディメドン」(Dimedon)法に依る醬油香氣成分の分離

或種ノ「アルデヒード」ハ其一分子ガ二分子ノ「ディメチールヒドロレゾルシン」即チ「ディメドン」(Dimethylhydroresorcin, Dimedon)ト直接ニ作用シテ二分子ノ水ヲ分離シ次ノ如キ縮合化合物ヲ生成ス。此



而シテ該試薬ハ砂糖及ビ「ケトン」類ト化合セズ又其「アルデヒード」化合物ハ一般ニ水ニ不溶解ニシテ結晶シ易キ事實ハノイェルヒ(C. Neuberg)ニ依リテ確メラレ同氏ハ各種酸酵液ヨリ「アルデヒード」ヲ分離スルニ此「ディメドン」法ヲ推獎セリ

余輩ハ該反應ヲ利用シテ醬油蒸溜液ヨリ直接ニ結晶ニテ「アルデヒード」化合物ヲ析出セシムル事ニ成功シタリ

先ヅ豫備試験トシテ醬油ノ蒸氣蒸溜液並ニ真空低壓蒸溜液ノ若干量ニ就キテ「ディメドン」ヲ少量ノ「アルコール」ニ溶解シテ種々ノ分量ニ添加シ暫時強ク振盪シテ三〇度ノ定温器中ニ約二晝夜靜置シテ結晶ヲ析出セシメタリ。著者ノ實驗結果ニ依レバ蒸氣蒸溜液ニ於テハ概シテ真空蒸溜液ニ比シテ混濁ノ程度著シク

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

從ツテ結晶量ノ多キヲ認メタリ、而シテ「デイメドン」ハ約二五〇倍ノ水ニ溶解スルモ「アルデヒド」ヲ結合セル「アセタルドメドン」ハ甚シク水ニ不溶解ナル事實ヨリ蒸溜液ニ對スル「デイメドン」ノ添加量ヲ蒸溜液ノ約二五〇分ノ一トセル際收量最モ多キヲ認メタリ

余輩ハ市販印最上醬油約二斗ニ就キテ蒸氣蒸溜ヲ行ヒ原液ノ約三分ノ二容ヲ溜出セシメ溜出液約二五立ヲ得タリ。五立宛ニ就キテ余輩ガ合成シテ得タル「デイメドン」(熔融點一四八—一四九度)一〇瓦宛ヲ少量ノ酒精ニ溶解シテ注加シ約一〇分間強ク振盪スルニ暫時ニシテ黃變混濁ヲ來シ靜置スレバ液面ニ少許ノ雲雪狀結晶性物質ノ浮游スルヲ認メタリ由リテ三〇度ノ定温器中ニ保チ時々之ヲ振盪ス。約二晝夜ニシテ黃白色雪狀結晶瓶底ニ沈降スルヲ認ム。一週間後全部定温器ヨリ取出シ結晶ハ濾別シ稍々多量ノ蒸溜水ニテ洗滌シ硫酸真空乾燥器ニ貯フ。此結晶部ヲ第一區分トス。收量約八・五瓦ナリ

次ニ母液及ビ洗滌液ハ真空蒸溜ニ付シ湯浴ノ温度四〇度壓力四〇耗ニテ約全容ノ三分ノ一ニ濃縮シテ放置ス。前ト同様ノ操作ニ依リテ結晶約三瓦ヲ得タリ。是ヲ第二區分トス

第二區分ヲ濾別シ去リタル母液約八立ハ再ビ低壓蒸溜ヲ行ヒ約二立ニ濃縮シテ放置シ約二〇瓦ノ結晶ヲ得タリ。是ヲ第三區分トス

第一區分、第二區分、第三區分ノ結晶ハ淡黃色ヲ帶ビタル粉末ニシテ第三區分ノ「デイメドン」ノ熔融點ニ近似シ他ハ何レモ低シ。由リテ第一區分及ビ第二區分ヲ別々ニ少量ノ無水酒精ニ溶解シ結晶ノ約二五〇倍ノ冷水中ニ注入シヨク振盪攪拌スレバ暫時ニシテ帶黃色雪狀ノ結晶ヲ析出ス約一時間放置シタル後結晶ハ濾別シ水ニテ洗ヒ乾燥シタル後再ビ六〇%酒精ノ少量ニ溶解シ不溶ノ部分ハ更ニ少量ノ「エーテル」ヲ加ヘ

全部溶解スルニ至ラシメ少量ノ骨炭ニテ脱色シ濾過シ「エーテル」ヲ驅逐シ淡黃色透明ノ酒精溶液ヲ得。小型ノ「ピーカー」ニ取り極メテ徐々ニ動カシツ、蒸溜水ヲ滴々注加ス。液ハ最初混濁ヲ來シ懸テ結晶形ヲナシテ浮游ス。水ヲ加フルモ最早ヤ沈澱ヲ生ゼザルヲ度トシテ止ム。斯クシテ第一區分ヨリ第一區分A、第二區分ヨリ第二區分Aヲ得タリ。各々ヲ濾別シテ水ニテ洗滌シ母液ハ更ニ減壓蒸溜ヲ行ヒ二分ノ一容ニ濃縮シ前ト全ク同様ニ再結シテ第一區分B及ビ第二區分Bヲ得タリ。總テノ結晶ハ乾燥シテ收量及熔融點ヲ測定シタル結果次ノ如シ

區分	第一	第一A	第一B	第二	第二A	第二B	第三
收量	八・五	六・二	一・一	三・〇	二・一	〇・五	二・〇
熔融點	九一・三〇	九一・五	九四・九	九一・四	九四・五	一四〇—一四二	一四七—一四九

上表ヨリ考フレバ熔融點九四—九五度ノ部分ハ純粹ノモノノ如ク他ハ總テ熔融點銳敏ナラズ。第二區分B及ビ第三區分ハ「デイメドン」ニ近似ス即チ熔融點九四—九五度ヲ示ス純粹結晶九・四瓦ヲ得タリ。該結晶ハ全く無臭ニシテ醬油様香氣ヲ有セザレドモ水ニ浮ベ微「アルカリ」性トシ少シク加温セバ分解シテ醬油香氣ヲ發生ス

余輩ハ便宜上該結晶ニ對シ「ソヤナールドメドン」(Soyanaldomeдон)ノ學名ヲ附セリ

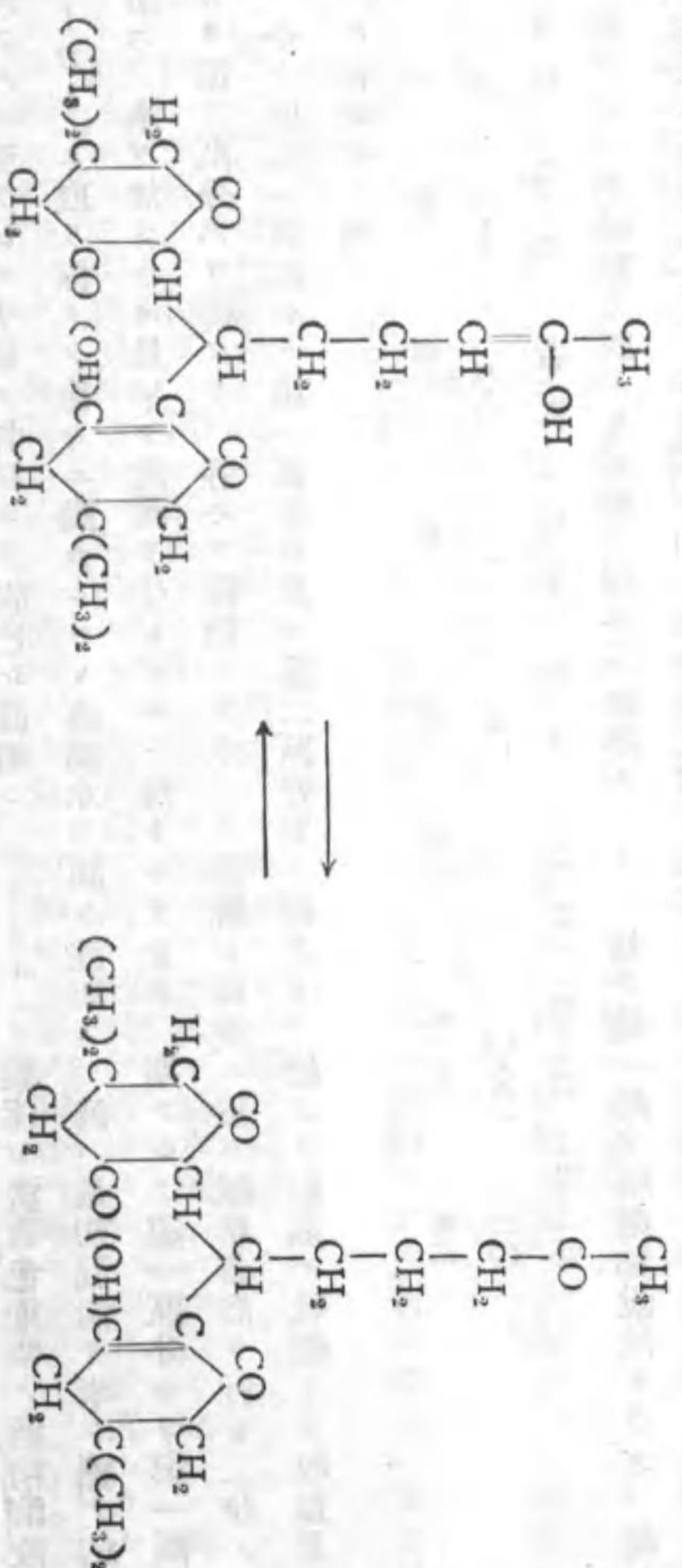
「ソヤナールドメドン」ノ分析

「ソヤナールドメドン」(融點九四—九五度)ノ結晶ヲアブデルハルテン真空乾燥器ニテ乾燥シ恒量ニ達シタル後元素分析ヲ行ヒタリ其結果左ノ如シ

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

物質(瓦)	炭酸瓦斯(瓦)	水(瓦)	炭素%	水素%
一、	〇・二五一一	〇・一八五八	七〇・二五	八・三二
二、	〇・一五二四	〇・一三三二	七〇・五七	八・五〇
實驗數		平均	七〇・四一	八・三六
理論數(C ₂₁ H ₂₂ O ₅)			七〇・一七	八・五七

即ち該「ソヤナールドメドン」ノ分析結果ヨリ見ルトキハ後章(第十一章)ニ於テ詳論セル著者ノ提出セル「ソヤナール」ノ構造式(CH₃·C(OH)·CH·CH₂·CH₂·COH ⇌ CH₃·CO·CH₂·CH₂·CH₂·COH) [=C₆H₁₀O₂]ヲ以テセル「ソヤナールドメドン」



ニ一致シ又小玉氏ノ推定セル「ケトンアルデヒド」(C₆H₁₀O₂)ニ近似スベク同氏ノ(C₆H₁₀O₂)「ケトンアルデヒド」ニハ全然一致シ難シ。尙一般ニ「アルドメドン」ハ水醋等ニテ煮沸スル事ニ依リ相當スル無水物ヲ生ズルガ故ニ前記實驗中ニ於テ試料ヲ乾燥スル際無水物ニ變ゼザルヤノ疑アレドモ上式ニ示ス如ク何レモ無水物トシテノ理論數ハ遙カニ不一致ヲ示ス

「ソヤナールドメドン」ノ分解ニヨル「ソヤナール」ノ回收率

「ソヤナールドメドン」(融點九四—九五度)七・〇八七g(アブデルハルデン真空乾燥器ニテ乾燥シ恒量ニ達シタルモノ)ヲ内容二立ノ圓底蒸溜瓶ニ入レ約三〇〇gノ蒸溜水ニ浮ベ過量ノ炭酸石灰ヲ加ヘ温浴上ニテ加熱シツ、壓力二〇耗ニテ蒸溜ス。蒸溜瓶ハリービヒ冷却器並ニ蛇形冷却器ニ連結シ蛇形冷却器ニ付シタル蒸溜受器ハ寒劑ニテ冷却ス。斯クテ溜出液約一〇〇gヲ得タリ。蒸溜殘液ハ更ニ蒸氣蒸溜ニ付シ同様ノ操作ニテ溜出液全部ニテ三八〇gヲ得タリ。溜出液ハ著名ナル醬油香氣ヲ有シ無色(微弱ノ黃色ヲ帶ビタル觀アリ)透明ナリ。蒸溜殘液ハ赤褐色透明ニシテ分解作用完全ニ行ハレタルガ如ク浮游物ナク炭酸石灰並ニ黃褐色沈澱物ヲ沈降ス

右ノ如ク分解蒸溜シテ得タル「ソヤナール」水溶液ニ就キテ別項ニ後記セル如キ方法ニヨリ「ソヤナール」ノ定量ヲ行ヒタリ。即チ各一〇g宛内容三〇〇g「エルレンマイヤー」フラスコ三個ニ正確ニ取り各々一〇分ノ一規定沃度溶液一〇g及ビー〇%苛性加里溶液一〇gヲ加ヘテ一〇分間靜置ス。試藥ヲ添加スレバ直チニ黃濁シ「ヨードフォルム」ノ特異ノ臭氣ヲ放チ暫時ニシテ黃色粉片狀結晶ヲ析出ス

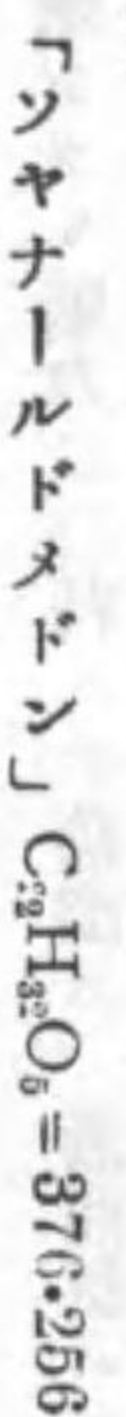
一〇分後各々ニ二倍規定硫酸溶液一五g宛ヲ加ヘテ酸性トナシ一%澱粉溶液ヲ指示藥トシテ一〇分ノ一規

定次亞硫酸曹達溶液ニテ殘存セル沃度ヲ滴定ス。其結果次ノ如シ

試量 (耗)	N/10 次亞硫酸曹達 液滴定數(耗)	次亞硫酸曹達液ニ相 當セル沃度液(耗)	消費セラレタ ル沃度液(耗)	「ソヤナール」 含量(瓦)
一、	一〇	四・二二	五・八〇	〇・〇二二〇五六
二、	一〇	四・一五	五・七七	〇・〇二一九四二
三、	一〇	四・一三	五・七九	〇・〇二二〇一八
			平均	〇・〇二二〇〇五

試料一〇耗中〇・〇二二〇〇五瓦ノ「ソヤナール」ヲ含有ス。故ニ蒸溜全液三八〇耗中ニハ〇・八三六一九瓦ノ「ソヤナール」ヲ含有ス

一分子ノ「ソヤナールドメドン」ガ分解セラレテ一分子ノ「ソヤナール」ヲ游離スルガ故ニ理論數ハ次ノ如シ



$376.256 : 7.087 = 114.08 : x \quad x = 2.1497 \text{ gr}$

即チ回收率ハ理論數ノ三八・九一%ニシテ其餘ハ蒸溜ニヨリ溜出不能ニ屬シ或ハ又「アルカリ」性ノ下ニ比較的長ク加熱セラル、爲「ソヤナール」ノ分解變化スルモノ多カルベク該點ハ母液ノ次第ニ着色スルニ依ツテモ推知シ得ベシ

第二章 「ソヤナール」の定性反應

前記淡黄色無臭ニシテ九四—九五度ノ熔融點ヲ與フル「ソヤナールドメドン」ノ結晶ニ瓦ヲ内容一立ノ圓底蒸溜「フラスコ」ニ取り、約二五〇耗ノ蒸溜水ト過量ノ沈降炭酸石灰ヲ加ヘ温浴上ニテ加熱シテ分解セシメ減壓蒸溜ニ付ス。温度八〇度、壓力一五耗ニテ蒸溜液約一〇〇耗ヲ得タリ、更ラニ蒸溜殘液ハ蒸氣蒸溜ニ付シ分解游離シタル「ソヤナール」ノ全量ヲ水ト共ニ溜出セシム。蒸氣蒸溜液五〇耗ヲ得タリ

斯クシテ得タル蒸溜液一五〇耗ハ著明ナル醬油香氣ヲ有セリ
蒸溜液ノ定性反應ヲ檢スルニ「フクシン」亞硫酸液ヲ赤變セシメ「アムモニア」性硝酸銀液ヲ還元シテ銀鏡ヲ作り、臭氣水ヲ褪色セシム。而シテリーベン (Lieben: Spl. 7, 218, 377, 1870; Hager: Ph. C. H. 1870, 153) ノ「ヨードフォルム」反應顯著ナリ。即チ明カニ「アルデヒド」ノ存在ヲ認め、且ツ「ヨードフォルム」反應ヲ呈スル事實ヨリ「ケトンアルデヒド」(Ketonaldehyd) 又ハ「アルドール」(Aldol) ノ存在ヲ認め。而カモ臭素ノ吸收ニ依リ不飽和連結ノ存在ヲ推定スル事ヲ得
之ヲ要スルニ無臭ノ「ソヤナールドメドン」ノ分解ニ依リテ醬油特有ノ香氣ヲ有スル游離ノ「ソヤナール」ヲ得ラルベク、且ツ該「ソヤナール」ハ不飽和連結ヲ有スル一種ノ「ケトンアルデヒド」又ハ「アルドール」ノ構造ヲ有スルモノト考察スルヲ得ベシ

尙ホ念ノ爲メ小玉理學士(日本化學會誌第四三帙大正一一年九五—一頁)ガ醬油ノ主成分トシテ擧ゲタル即チ醬油ノ揮發成分ヲ分溜シテ得タル沸點一五耗ニテ六〇—六二度ノ部分ニ就キテ行ヒタル諸種ノ反應ヲ參照シテ著者ガ純粹ニ得タル「ソヤナール」ニ就キテ比較試驗ヲ行ヒタリ

(一) 鹽酸又ハ醋酸「アニリン」ノ作用

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

「ソヤナール」ノ水溶液一珩(〇・〇〇二三八瓦「ソヤナール」ニ「アニリン」二—三滴、濃鹽酸一滴又ハ醋酸數滴乃至一珩ヲ加フル時ハ蔷薇紅色ヲ呈ス、色度醋酸ノ溶液遙カニ強シ小玉氏ニ略一致ス

(二)「ベータナフチルアミン」ト「ピルビン」酸トノ作用

「ソヤナール」ノ水溶液一珩ニ「ベータナフチルアミン」ノ濃溶液數滴ト「ピルビン」酸一滴トヲ加フル時ハ淡黄色ヲ呈ス、煮沸スレドモ著シキ變化ヲ認メズ、放置スレバ黄褐色針狀結晶ヲ析出ス。最初紅色ヲ呈シタル小玉氏ノ反應ト一致セザレドモ析出セル黄色針狀結晶ハ「ベータナフトシンコニン」酸誘導體ナルベシト想像セラレ

(三)「アルワナフトール」ト硫酸トノ反應(Claisen: Ann., 1889, 237, 272)

「アルワナフトール」少量ニ水一珩ヲ加ヘ之ニ「ソヤナール」水溶液一珩ヲ混シ濃硫酸ヲ加ヘテ二液層トナス兩液ノ接觸面ハ最初綠色トナリ直チニ赤褐色ヲ呈シ下ニ綠色層ヲ生ズ小玉氏ト一致ス

(四)「フロログルシン」ノ鹽酸溶液トノ作用 (Weibel u. Zeisel: Monat., 1895, 16, 310)

「ソヤナール」水溶液一珩ニ一%「フロログルシン」鹽酸溶液一珩ヲ加フレバ橙赤色トナリ同色ノ沈澱ヲ生ズ小玉氏ト一致セズ

(五)種々ナル「アルデヒド」ト「ベータナフチルアミン」ト「ピルビン」酸トノ反應

試験管ヲ三〇度ノ恒温槽ニ入レ之ニ「ソヤナール」ノ「アルコール」又ハ水溶液二珩ヲ入レ「ベータナフチルアミン」ノ「アルコール」溶液五滴ト「ピルビン」酸一滴トヲ加ヘ呈色ヲ觀察ス(小玉氏實驗結果ヲ引用ス)

「アルデヒド」

一分後

四時間後

二七時間後

(一) 小玉氏「アルデヒド」	(〇・〇〇〇二瓦)	赤	赤	褐
(二) 「ソヤナール」	(〇・〇〇四七瓦)	黄	黄褐	黄褐
(三) 「アセトアルデヒド」	(〇・〇四瓦)	黄	綠	綠
(四) 「クロトンアルデヒド」	(〇・〇四瓦)	黄	綠	褐
(五) 「バレルアルデヒド」	(〇・〇四瓦)	黄	黄	黄
(六) 「ベンツアルデヒド」	(〇・〇四瓦)	黄	黄	黄
(七) 「シトラール」	(〇・〇四瓦)	黄	黄	褐
(八) 「エナントール」	(〇・〇四瓦)	黄	褐	褐
(九) 「ピルビン」酸ヲ加ヘザル時		無色	黄	黄
(一〇) 「アルデヒド」ヲ加ヘザル時		無色	黄	黄

(六)種々ナル「アルデヒド」ト「アニリン」ト「ピルビン」酸トノ反應

「アルデヒド」ノ「アルコール」又ハ水溶液一珩ト「ピルビン」酸ノ各一滴ヲ加ヘタリ溫度二八度ナリ(小玉氏實驗結果ヲ引用ス)

「アルデヒド」

一分後

(一) 小玉氏「アルデヒド」	(〇・〇〇〇一瓦)	赤	二時間後徐々ニ褪色ス)
(二) 「ソヤナール」	(〇・〇〇二三八瓦)	黄	(徐々ニ赤クナル一〇分後褪色黄濁ス)
(三) 「アセトアルデヒド」	(〇・〇四瓦)	黄	(徐々ニ赤クナル)
(四) 「クロトンアルデヒド」	(〇・〇四瓦)	赤	

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

- (五) 「フルフロール」 (〇〇四瓦)
- (六) 「エナントール」 (〇〇四瓦)
- (七) 「シトラール」 (〇〇四瓦)

赤 黄 赤

小玉氏「アルデヒド」ト略一致ス

(七)「ソヤナール」溶液ニテ鹽化鐵並ニ「ピロール」反應ヲ檢スルモ陰性タリ

(八)強酸或ハ強「アルカリ」ニテ加熱スレバ微黃色ノ着色ヲ認メ又明カニ香氣ノ變化セルヲ認ム
之ヲ要スルニ著者ガ醬油ヨリ分離シ且ツ純粹トシタル香氣成分「ソヤナール」ハ其「アルデヒド」反應ニ於テ小玉氏ノ分離シタルト略一致ス。勿論沃度「フォルム」反應ヲ呈スル事實及ビ「デイメドン」化合物ヲ生成スル點ハ小玉氏ニ依リテ試ミラザリシノミナラズ「フロログルシン」鹽酸反應試驗其他二、三ノ反應ニ於テ多少ノ相違ヲ表ハスト雖モ他ハ殆ド同一ナリ。即チ「ソヤナール」ハ其定性反應ヨリ考察スレバ小玉氏「アルデヒド」ト同一物質ナルカ或ハ同族體ナリト推論セラル

尙「ソヤナール」及小玉氏「アルデヒド」ハ共ニ「フルフロール」ト類似反應ヲ與フルニ鑑ミ余輩ハ次ニ醬油蒸溜液ニ就キテ「フルフロール」反應ニ對スル詳細ノ實驗ヲ行ヒタリ

醬油蒸溜液ト「フルフロール」反應

麥酒、葡萄酒並ビニ清酒等一般醸造物ノ「フルフロール」反應ニ關シテハ多クノ記載アリ。醬油ノ「フルフロール」反應ニ就テハ曾テ滿田隆一氏(東京化學會誌第三〇巻三五頁)ハ「ベントース」ヲ所謂「フルフロール」ノ母體ト認メ醬油及ビ溜醬油ヲ中和蒸溜シテ其呈色反應ヲ試ミタリ。而シテ醬油及ビ溜醬油ニ含有

セラル、「フルフロール」ノ量ハ其濃厚ノ度ニ關係スルヨリモ寧ロ酸量ニ比例シ又醬油成熟中全「ベントース」ト遊離酸ノ量ハ著シク變化セザレドモ遊離ノ「フルフロール」量ハ成熟年限ニ比例スト記載セリ

又小玉氏(日本化學會誌第四三巻九四八頁)ハ醬油ノ揮發成分ヲ分溜シテ得タル沸點六〇—六二度(壓一五耗)ノ部分ハ醋酸「アニリン」ニヨリテ特ニ濃厚ナル「フルフロール」反應ヲ與ヘタルヲ發見シタルモ該反應ハ主トシテ醬油特有ノ香氣ヲ有スル他ノ物質ニ由リテ起サル、モノナル事ヲ確定シ、醋酸「アニリン」ニ由リテ呈色スルハ主トシテ「フルフロール」ノ存在ニ起因スルノ確證ヲ得ズトナセリ

余輩モ亦「ソヤナール」ニ就キテ醋酸「アニリン」反應ヲ行ヒタルニ微弱ナル「フルフロール」反應ヲ認メタリ。依リテ醬油或ハ醬油蒸溜液中ニ果シテ多少トモ「フルフロール」ノ存在ヲ確定シ得ルヤ否ヤノ疑問ヲ生シタルヲ以テ醬油蒸溜液ニ就キテ精細ニ各種ノ「フルフロール」反應ヲ檢シタリ

醬油ノ蒸氣蒸溜液ハ谷印最上醬油ヲ使用シ原液ノ約三分ノ一ノ溜出液トシ比較トシテ使用シタル「フルフロール」、「メチルフルフロール」、「オキシメチルフルフロール」ノ中前二者ハ純粹「キシロース」及ビ「ラムノース」ノ鹽酸蒸溜液(常法ニ依ル)ヲ使用シ「オキシメチルフルフロール」ハキールマイヤー(Kiermayr: Chem. Zt., 1895, 19, 1003)法ニ則リ「イヌリン」五〇瓦ヲ〇・三% 羥酸ト共ニ三氣壓ノ下ニ三時間加熱シタルモノヲ「エーテル」ニテ再三浸出ヲ反復シ「エーテル」ヲ低温ニテ蒸發シ去リタル殘査ノ一耗ヲ一〇〇耗蒸溜水ニ溶解シタル溶液ヲ使用シタリ

「フルフロール」ノ定性反應ハ「ベントース」或ハ「フルフロール」ノ一般定性法ニ準ジタリ。即チ(一)醋酸「アニリン」反應、(二)「アニリンアルコール」反應、(三)「アルファナフトール」ト硫酸反應、(四)「フロ

「レゾルシン」ト鹽酸反應、(五)「バニリン」ト硫酸反應(著者ノ新呈色反應)等ニシテ其詳細ハ後表ニ記載スベシ

以上ノ諸反應ノ結果ヨリ考フレバ醬油中ノ「フルフロール」存在ハ甚ダ信ズル能ハズ。即チ(一)及ビ(二)ノ定性反應ニ於テ稍ヤ僅カニ「フルフロール」ニ近似セル呈色反應ヲ認ムルト雖モ他ノ諸反應ニ於テハ全ク一致セズ。(四)及ビ(八)ノ定性反應ニ於テハ寧ロ「メチールフルフロール」ニ近シト爲スモ(三)及ビ(七)ニ於テハ他ノ何レトモ全ク一致セザル反應ヲ與ヘタリ。即チ單ニ「フルフロール」様反應ヲ與フルニ過ギズシテ「フルフロール」ノ存在ヲ確定スルニ至ラズ。恐ラクハ「ソヤナール」又ハ他ノ「アルデヒド」類ガ「フルフロール」ト類似セル反應ヲ呈シタルト結論スルハ穩當ナリ

醬油蒸溜液ト furfural 反應

反應試驗	Furfural フルフロール	Methyl furfural メチールフルフロール	o-oxymethyl furfural オキシメチールフルフロール	蒸溜液 (Soyanal) ソヤナール
1. Antinacetate 反應 Sample 5c.c.+ 3drops antinacetate.	直チニ淡褐色ヲ呈シ約 10 分後消滅ス	淡黄色ヲ呈スルガ如ク原 液着色セルガ故ニ分明シ 難シ	淡紅色ヲ呈ス白濁ヲ生ズ	微弱ナル淡褐色ヲ呈シ白 濁ヲ生ズ 10 分後消滅セ ズ furfural 反應ニ似タリ
2. Anilin alcohol 反應 Sample 5c.c.+ 3drops anilin alcohol	微弱ナル淡褐色ヲ呈ス anilin acetate 反應ヨリ 弱シ	微弱ナル淡黄赤色ヲ呈ス	微弱ナル淡赤色ヲ呈ス	微弱ナル淡赤色ヲ呈シ白 濁ヲ生ズ 反應ニ似タリ
3. 2-Naphthol 反應 Sample 5c.c.+ 5 drops 2-Naphthol 1 o/o alcohol sol.+ H ₂ SO ₄	最初美紫色トナリ直チニ 美藍紫色ニ變ル Ring ヲ作ラズ	美赤紫色 furfural トノ異 點ハ赤色ヲ帶アル點ナリ Ring ヲ作ラズ	紫黑色ノ Ring ヲ形成 シ上面ハ黄褐色ナリ	褐色ノ Ring ヲ形成シ上 面ハ乳白色ナリ 他ノ何レノ反應トモ合致 セズ
4. Phloroglucin HCl 反應 Sample 5c.c.+ phloroglu- cin (1 o/o)HCl sol. 5c.c.	最初褐色トナリ直チニ青 色黒色ニ變リ遂ニ暗黒色 トナリ盡ク沈澱トナル	最初黄褐色ヲ呈シ遂ニ赤 褐色ニ變リ多量ノ赤褐色 沈澱ヲ生ズ furfural 反應ト全ク異ル	最初赤褐色トナリ直チニ 深紅色トナリ多量ノ深紅 色沈澱ヲ生ズ furfural 及ビ methyl fur- fural ト異ナル	褐色ヲ經テ橙赤色トナル 沈澱ヲ生ズ methyl-furfural 反應ニ近 似ス
5. Resorcin HCl 反應 Sample 5c.c.+ 5cc. resorcin 1 o/o HCl sol.	紫色ヨリ暗黒紫色ニ變ル	淡赤褐色ヲ呈ス	直チニ深紅色ヲ呈シテ濁 リ多量ノ沈澱ヲ生ズ	微弱ナル櫻桃色ヲ呈ス
6. Orcin HCl 反應 Sample 5c.c.+ 5c.c. orcin 1 o/o HCl sol.	赤褐色ヨリ暗黒褐色トナ ル	美麗ナル赤褐色ヲ呈ス	直チニ深紅色ヲ呈シテ濁 ル	微弱ナル櫻桃色ヲ呈ス
7. Cholesterinalcohol 反應 Sample 2c.c.+ 2c.c. cholesterin 1 o/o alcoh-ol- sol.+ 4c.c. H ₂ SO ₄	美麗ナル紫色ノ Ring ヲ 形成シ Ring ノ上方ハ淡 藍色ニシテ下方ハ褐色ト ナリ	櫻桃色ノ Ring ヲ形成シ 上方黄褐色ヲ呈ス	黒褐色ノ Ring ヲ形成シ 上方及ビ下方褐色ヲ呈ス	淡赤褐色 Ring ヲ形成シ 下方淡黄色ヲ呈ス 他ノ三ツノ反應ノ何レト モ一致セズ
8. Vanillin H ₂ SO ₄ 反應 Sample 5c.c.+ 3c.c. vanillin 0.5 o/o H ₂ SO ₄ sol.	灰黑色ヲ呈ス	美麗ナル赤褐色ヲ呈シ 漸ク赤紫色ニ變ル	黒褐色ノ Ring ヲ形成シ 振盪スレバ全部暗褐色ト ナル	黒褐色ノ Ring ヲ形成シ 下方褐色ヲ呈ス 振盪スレバ全部暗褐色ト ナル o-oxymethyl furfu- rol ニ近シ

第四章 「ソヤナールドメトン、フェニールヒドラーゼン」

著者ノ想定ニ據レバ「ソヤナール」ノ「アルデヒド」基ハ「デメドモン」ト結合セルモ尙他ノ一ツノ酸素ハ或場合ニハ水酸基トシテ作用シ或場合ニハ「ケトン」基トシテ作用スルモノニシテ互ニ變化シ得ベキ事恰モ「メチールグリオキザール」(Methylglyoxal)ノ構造ニ對シテ(CH: C(OH)·CHO ⇌ CH₂·CO·CHO)ノ兩式ヲ與ルト同様ナル關係ナリ。茲ニ於テ余輩ハ「ソヤナール」中ニ「ケトン」基ノ存在ヲ證セントシ先ヅ「ソヤナールドメドン」ニ對シ直接「フェニールヒドラーゼン」ヲ作用セシメ其「フェニールヒドラーゼン」ヲ造ラ

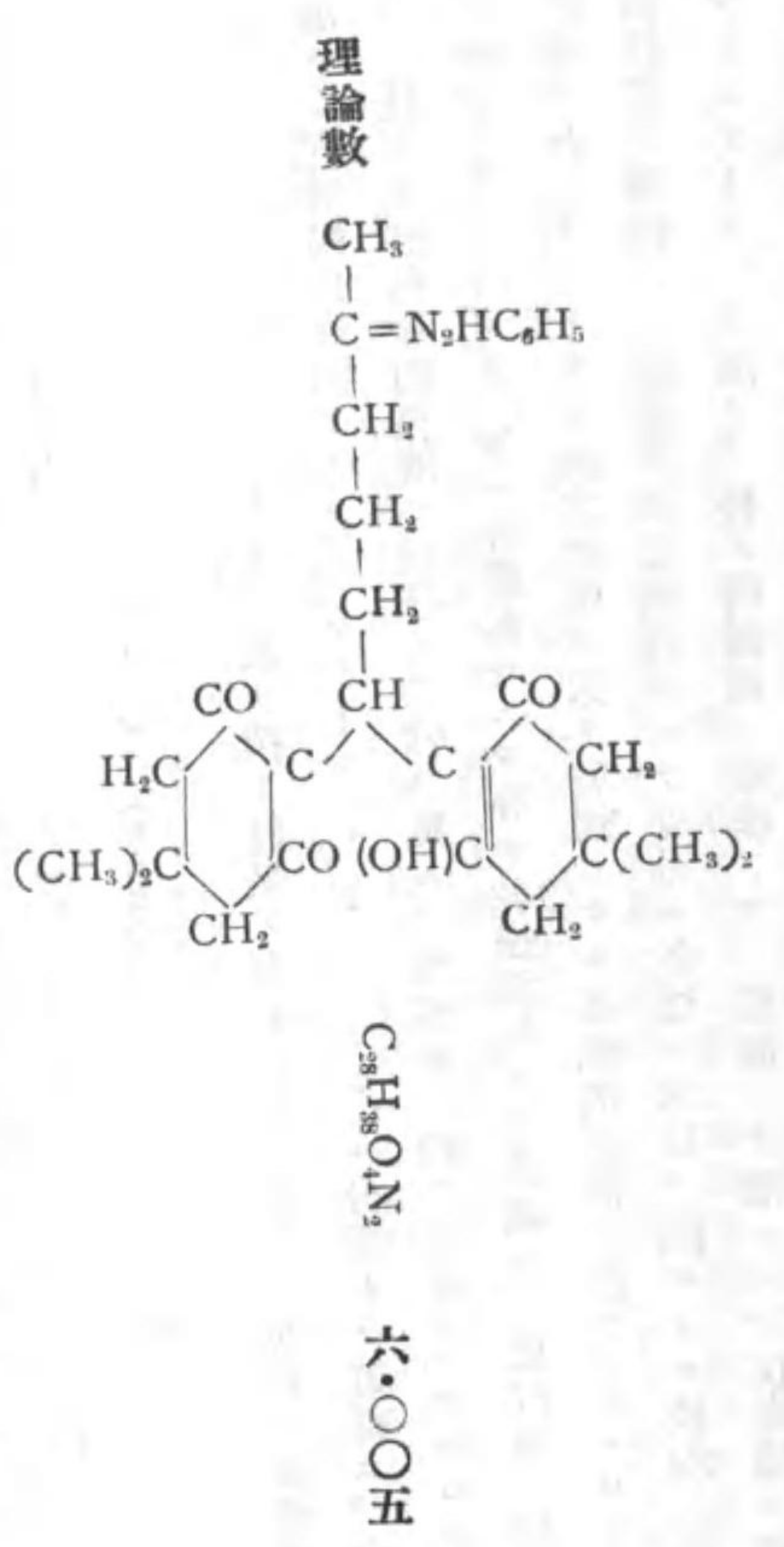
醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

ント企テタリ

元來「ソヤナールドメドン」ニ直接「フェニールヒドラジン」ヲ作用セシムル時ノ作用ヲ想定スルニ、若シ此際「ソヤナールドメドン」ガ分解シテ遊離ノ「ソヤナール」ヲ生ズレバ「フェニールヒドラジン」基ハ「ソヤナール」中ノ「アルデヒド」基ト「ケトン」基ノ兩者ニ結合シ「オサゾーン」化合物ヲ造ルベキナリ、此故ニ余輩ハ是等ノ場合ヲ想定シ「ソヤナールドメドン」一分子ニ對シ「フェニールヒドラジン」ハイドロクロリッド」四分子以上ノ如キ過剰ヲ作用セシメタリ。然ルニモ拘ラズ實際得タル「フェニールヒドラジン」ノ分析結果ヨリ見ル時ハ「アルドメドン」其儘ノ一分子ニ對シ一分子ノ「フェニールヒドラジン」基ノ化合セルモノニ一致ス、此ノ實驗方法及結果ハ次ノ如シ

前記「ソヤナールドメドン」ノ結晶〇・五瓦ヲ採リ適量ノ酒精ニ溶解シ一瓦ノ「フェニールヒドラジン」ヒドロクロリッド及一・五瓦ノ醋酸曹達ヲ溶カシタル溶液中ニ注加シ暫時湯浴中ニテ約六〇度ニ加温スレバ液稍濁ヲ來ス。一晝夜放置スルニ少許ノ黃褐色沈澱ヲ生ズ。尙暗褐色樹脂狀物質ヲ生ズ。黃褐色沈澱ハ濾別シ再三酒精ニテ脱色再結シテ黄色粉末結晶〇・一二瓦ヲ得タリ。其融點ハ二〇六—二〇八度ナリ。アブデルハルデン乾燥器ニテ乾燥シ「ミクロケルダール」法ニテ窒素ヲ測定セシニ次ノ如シ

物質	窒素
I 〇・〇五瓦	六・二
II 〇・〇五瓦	六・一
實驗數	平均 六・一五



右結果ニ依レバ「ソヤナール」ノ分子内ニハ「アルデヒド」基ノ外ニ「カルボニール」基ノ存在ヲ認め得ベシ然レドモ余輩ハ尙同様ノ事項ヲ證明セン爲「ソヤナールドメドン」ノ「セミカルバジン」誘導體ヲ試製セリ。即チ「セミカルバジン」鹽酸鹽一・五瓦ヲ少量ノ蒸溜水ニ溶解シ二三瓦ノ醋酸加里ヲ溶解スル其ノ酒精溶液ヲ混合シ之ニ〇・五瓦ノ「ソヤナールドメドン」ヲ加ヘテ靜カニ攪拌溶解セシム。放置スル事一週間ニ至ルモ液透明ニシテ結晶析出セズ。更ニ混合液ヲ適量ノ蒸溜水ニテ稀薄シテ放置スレバ液僅カニ乳濁スルノミニシテ結晶ヲ認めズ僅カニ微量ノ油狀沈澱ヲ殘スノミ。從ツテ「ソヤナールドメドン」ハ結晶性ノ「セミカルバジン」ヲ作ラザルガ如シ

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

要スルニ小玉氏ハ醬油香氣成分中ニ「アルデヒード」基ノ外ニ一個ノ「ケトン」基ノ存在ヲ想定セルモ氏ハ其ノ實驗ニ於テ「フェニールヒドラジン」化合物ヲ得ル能ハズ、又其「セミカルバゾン」ヲモ得ル能ハザリキ、是レ恐ラク「ソヤナール」ノ是等誘導體ガ結晶困難ナルニヨル如ク、斯ノ如キ事實ハ多クノ化合物ニ於テ認メラルモノナリ

然ルニ余輩ハ遊離「ソヤナール」ヲ用ヒズ其「アルデヒード」基ヲ固定シ而モ結晶シ易キ「ディメドン」化合物ヲ以テ試験セシ爲遂ニ其「ヒドラゾン」化合物ヲ得ルニ成功シタルナリ。此結果ハ「ソヤナール」ガ其ノ分子内ニ「アルデヒード」基以外ニ更ニ他ノ「カルボニール」基ヲ有スル事ヲ證明スル有力ナル證據トナリ得ベシ

第五章 「アルファナフチール・ソヤナールウ

レタン」 (α -naphthyl-Soyanalorethan)

「ソヤナール」ドメドン」 \circ ・六瓦ヲ取り稍々過量ノ炭酸石灰ト混合シ少量ノ蒸溜水ニ懸垂シ暫時湯浴上ニテ加温スレバ液褐色透明トナリ「ソヤナール」ハ「ディメドン」ト分離シテ遊離ス。之レヲ減壓蒸溜ニ付シ \circ 度一 \circ 耗ニテ溜出液約原液ノ三分ノ二容ヲ集ム。溜出液ハ約二倍量ノ「クロロフォルム」ニテ振盪シ靜置シタル後「クロロフォルム」層ハ分離漏斗ニテ分チ乾燥濾紙ニテ濾過ス。此浸出ヲ再三反復シ「クロロフォルム」浸出液ハ合シテ一トナシ無水芒硝ヲ以テ乾燥シタル後低溫蒸溜ニ依リ「クロロフォルム」ヲ除ケバ後ニ黄色ノ油狀體ヲ殘留ス。硫酸真空乾燥器中ニテ充分ニ乾燥シ水分ヲ除キタル後約二倍量ノ「アルファナフチール」イソチアナート」ヲ加フ。初メ稍潤濁ノ氣味アリ。低溫ニテ温ムレバ反應盛ニ起リ瓦斯ヲ放出シ暫時ニシ

テ全部固結ス。一晝夜乾燥器中ニ靜置シタル後乳鉢中ニテ磨碎シ二五 \circ 珪容ノ「フラスコ」ニ入レ約三五 \circ 珪ノ「リグロイン」ヲ加ヘ逆流冷却器ヲ附シ湯浴中ニテ約一時間煮沸浸出セシム。液ノ冷却セザル中速カニ濾過シテ放置スレバ帶黃針狀ノ結晶析出ス。結晶ハ濾別シテ石油「エーテル」ニテ洗滌シ硫酸真空乾燥器中ニテ乾燥ス。收量約 \circ ・〇七一二五瓦之レヲ第一區分トス
次ニ結晶ヲ分チタル母液ハ洗滌液ト共ニ真空蒸溜ニ附シ約原液ノ三分ノ一容ニ濃縮シテ放置シ前ト同様ニ處理シテ結晶約 \circ ・〇一八五瓦ヲ得タリ。第一及第二區分ノ熔融點ハ次ノ如シ

- 第一區分 一一九——一二〇度
- 第二區分 一一八——一二〇度

即チ兩者ハ同一ナルモノナルガ故ニ合シテ一トナス。アブデルハルデン乾燥器ニテ充分乾燥シ恒量ニ達シタル後デューマ法ニテ窒素ヲ測定シタルニ次ノ結果ヲ得タリ

窒素

供試品 \circ ・〇八九〇一瓦 三・八五珪(二一度七六八耗)

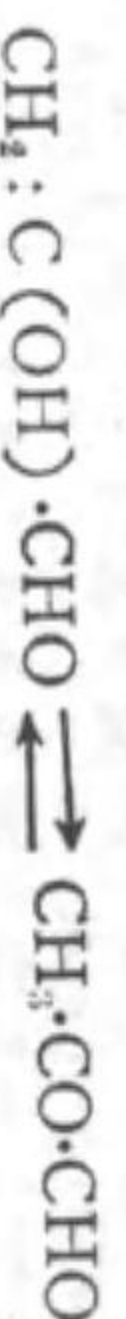
實驗數 四・九八%

理論數 (λ -naphthyl-Soyanalorethan) 四・九五%



以上ノ結果ニ依レバ遊離「ソヤナール」ハ「アルファナフチール」イソチアナート」ト銳敏ニ化合シ「アルファナフチール」ソヤナール」ウレタン」ヲ造ルヲ以テ一個ノ水酸基ヲ有スル事明瞭ナリ

此事實ハ前記「ソヤナールドメドン」フェニールヒドラゾンヲ得タル結果ト一致シ難シ。詳言セバ「ソヤナール」分子中ニ存スル「アルデヒド」基以外ノ一個ノ酸素ハ該「ソヤナール」ガ「ディメドン」化合物ヲ造リタル時ハ「ケトン」基トシテ作用シ反之シテ遊離状態ナル時ハ水酸基トシテ存スル結果ヲ示セリ。換言セバ「ソヤナール」中ノ「アルデヒド」基以外ノ一個ノ酸素ハ場合ニ依リテ分子間轉位ヲナシ或ハ水酸基トシテ或ハ「ケトン」基トシテ作用スルモノナリト云フヲ得ベシ。此事實ハ「アルドール」化合物ニ於テ然リトス。ラルル現象ニシテ特ニ該分子中ノ水酸基ニ隣レル位置ニ於テ不飽和連結ノ存在スル場合ニ於テ然リトス。例ヘバ等シク醱酵生産物ノ中間體トシテ近時ノイベルヒ氏ニ依ツテ廣ク其生成ヲ想定サレツツアル「メチールグリオキザール」ノ如キモ常ニ該事實ヲ現ス化合物ナリ。從ツテ其構造式ハ一般ニ次ノ如ク記載サル



之ト同様ニ「ソヤナール」ハ小玉氏モ認メ余輩モ之ヲ認メタル如ク一個ノ不飽和連結ヲ有スルヲ以テ本物質ニ對スル構造ヲ次ノ如ク記スルヲ得ベシ



第六章 「ソヤナール」ノ酸化分解物

前記「ソヤナールドメドン」ノ純結晶五瓦ヲ一〇分ノ一規定苛性曹達液一・五立ニ溶解シ減壓蒸溜シテ得タル新鮮純「ソヤナール」水溶液（該液ハ別記ノ定量法ニ依リ約〇・二三%ノ「ソヤナール」ヲ含ム）三〇〇珩ヲ取リ内容五〇〇珩ノ圓底瓶ニ入レ苛性加里液ヲ加ヘテ微「アルカリ」性トナシ之ニ計算量ノ過滿俺酸加里

（「ソヤナール」ノ一・八五倍量ヲ一%水溶液トナス）ヲ加ヘ溫浴中ニテ逆流冷却器ヲ附シ約七〇度ニ加溫ス。過滿俺酸加里液添加後ハ直チニ青變シ熱スルニ從ヒ赤褐色トナル。此時過滿俺酸加里液ノ不足ヲ慮リ更ニ前添加量ノ半量ヲ追加シ約三時間七〇度ニ加溫セリ。液ハ全ク透明僅カニ褐色ヲ呈ス、多量ノ暗褐色沈澱ヲ生ズ。靜置放冷シタル後沈澱ハ濾別シ稀硫酸ヲ加ヘテ微酸性トナシ保存シ以テ溶液中ニ生成セル揮發酸及不揮發酸ノ檢索ニ供シタリ

揮發酸部

上記「ソヤナール」酸化分解液ハ約四〇〇珩アリ。之レヲ濃縮セン爲更ニ苛性曹達液ニテ精密ニ中和シ四〇度一〇—一五耗ニテ減壓蒸溜ヲ行ヒ一五〇珩ニ濃縮セリ。此濃縮液ハ硫酸ヲ加ヘテ微酸性トナシ蒸氣蒸溜ニ附シテ約一〇〇珩ノ溜液ヲ得タリ。之レヲ第一液トシ蒸溜殘渣ヲ第二液トス。第一液ハ微酸性ヲ呈シ一種ノ不快ナル果實性刺戟臭ヲ有ス。濃酸性亞硫酸曹達溶液（E. Comanducci, Chem. Central. Bl. 11. 1168. 1904）ニ依ル定性並ビニ鹽化鐵溶液ニ依ル定性試驗等ニヨリ全ク蟻酸及醋酸ノ反應ヲ與ヘズ、又酒精及濃硫酸ヲ加ヘテ「エステル」ヲ作ルモ豫期セル醋酸「エステル」ノ香氣ヲ認メ難ク寧ろ酪酸「エステル」ニ近キ香氣ヲ有セリ。然レドモ其收量極メテ微量ナリシヲ以テ遂ニ定量的決定ヲナス能ハズ。故ニ此揮發酸區分ハ未定ニシテ後回ノ研究ニ讓レリ

不揮發酸部

硫酸ニテ微酸性トシ揮發酸ヲ驅逐シタル蒸溜殘液即第二液約一五〇珩ヲ二倍量ノ「エーテル」ト共ニ分離漏斗中ニテ可成長時間振盪シ「エーテル」層ヲ分ツ。水層ハ更ニ新鮮ナル「エーテル」ニテ振盪シ斯ク行フ事三

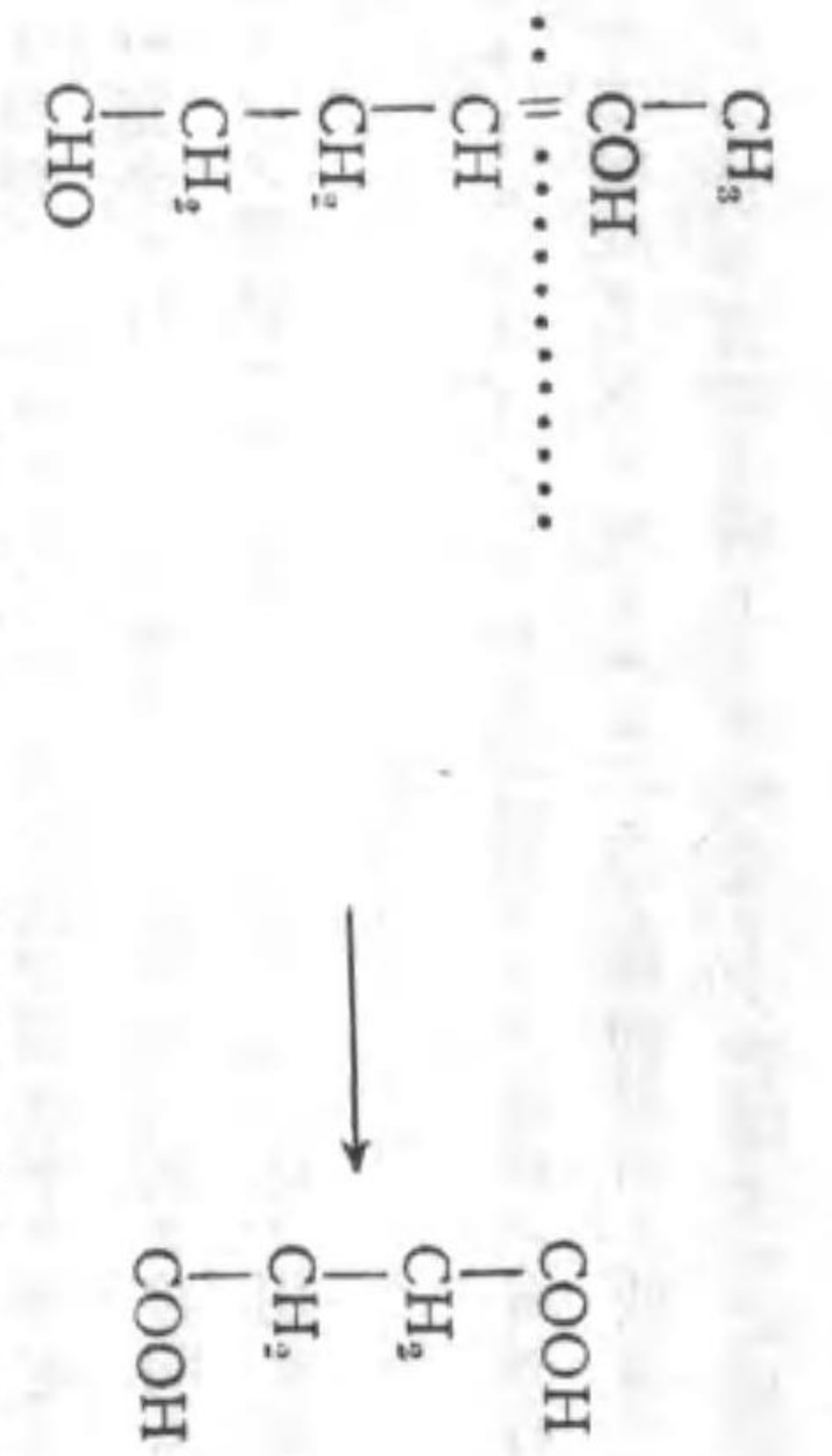
回分離シタル「エーテル」層ハ一部トナシ低温ニテ「エーテル」ヲ蒸發シタリ。此際少許ノ白色柱狀結晶ヲ得タリ。該結晶ハ水並ニ「エーテル」ニ溶解シ難ク比較的「アルコール」ニ可溶ナリ。依ツテ九五%「アルコール」ニテ溶解シ低温ニテ「アルコール」ヲ蒸發セシムレバ美麗光輝アル白色柱狀結晶〇・〇五—三瓦ヲ得タリ。熔融點ヲ測定シタルニ一八一—一八三度ナリ

溶劑ニヨル溶解度及熔融點ヨリ推察スルニ該結晶ハ琥珀酸ニ近似ス。少許ノ結晶ヲ大部ノ水ニ溶解シ溶液ニ就キテ鹽化鐵反應ヲ試ミタルニ赤褐色ヲ呈ス。溶液ヲ過剰ノ「アムモニヤ」ト亞鉛屑ニテ加熱シ「ピロー」反應 (C. Neuberg, Zeits. f. Physiol. Chem. 31. 574. 1901.) ヲ檢スルニ反應顯著ナリ

試料ノ「ナトリウム」鹽ノ濃厚水溶液ニ沸騰點ニ於テ鹽化「バリウム」ノ飽和液ヲ加フレバ白濁シ懸テ白色砂粉狀沈澱ヲ沈降ス。一晝夜放置シタル後濾過シ冷水ニテ洗滌シ乾燥シタル後一定量ヲ採リ常法ニ依リ「バリウム」ヲ定量シタリ

物 質	〇・〇八八三瓦	BaSO ₄	〇・〇八二三瓦
實驗數		Ba	五四・一二%
理論數		(BaC ₄ H ₄ O ₂)	五四・一一%

即此不揮發酸ハ琥珀酸ナル事明瞭ナリ
要スルニ「ソヤナール」ノ酸化分解物トシテ琥珀酸ヲ得タル事實ハ余輩ノ想像セル「ソヤナール」ノ構造ヲ立證スル一ツノ有力ナル證據タリ得ベシ即チ



ノ如ク其ノ二重連結ノ位置ニテ分解酸化サレタリトセバ琥珀酸ヲ生ズベキナリ。唯上半ノ分解物トシテ豫期セル醋酸ヲ得ラレザリシハ遺憾ナレドモ思フニ酸化強カリシ爲メ醋酸ハ更ニ進ンデ炭酸瓦斯ヲ分解サレタルモノナルベシ。故ニ余輩ハ該點ニ就キ後ニ弱酸化ヲ行ツテ之ヲ立證セン企劃ナリ

第七章 「ソヤナール」の不飽和連結に就て

曾テ小玉理學士ハ醬油香氣成分トシテ (C₆H₅O₂)₂ 及 (C₆H₅O)₂ ノ一種ノ「ケトンアルデヒド」ヲ舉ゲ何レモ二重連結一箇ヲ有スル事ヲ説キ、其證明法トシテハ單ニ屈折率ノ測定ヲ以テセリ。余輩ハ「ソヤナール」ハ二重連結ヲ有スルヤ否ヤニ就テ更ニ進ンデ化學的證明ヲ企テタリ
先ヅ豫備試験トシテ試ミニ醬油蒸溜液直接ニ就テ沃度ヲ吸收スルヤ否ヤヲ試験セルニ次ノ如キ結果ヲ得テ其沃度吸収ノ可能性アルハ明瞭ナル事ヲ認メタリ

實驗 醬油ヲ蒸氣蒸溜ニ付シ原液ノ三分ノ一容ヲ溜出セシメ該液二〇珩ニ就キテ澱粉溶液ヲ指示藥トシテ一〇〇分ノ一規定沃度液ニテ滴定ス。滴定數ハ次ノ如シ

蒸溜液二〇珩 蒸溜水二〇珩(標準)

(珩) (珩)

一、〇・六二	一、〇・〇八
二、〇・六一	二、〇・〇八
三、〇・六三	三、〇・〇七
平均 〇・六二	平均 〇・〇八
	差 〇・五四

即チ蒸溜液二〇珩ハ一〇〇分ノ一規定沃度液〇・五四珩ヲ吸收ス

然レドモ醬油蒸溜液中ニハ「フルフォル」類似物質其他醬油香氣物質以外ノ不飽和化合物無キヲ保シ難シ從ツテ純粹ノ「ソヤナール」ニ就テ沃度吸收率ヲ測定スルノ必要アリ。尙ホ直接沃度溶液ヲ以テスル沃度ノ加入ハ完全ニ行ハレザル事多クノ化合物ニ於テ證明セラレタル所ナリ。此故ニ余輩ハ最モ完全ナル沃度加入法トシテ推奨セラルル「クロールヨード」法ヲ用ヒ而カモ純粹ノ「ソヤナール」ニ就テ次ノ如ク實驗ヲ試ミタリ

「ソヤナール」ドメドン」ヲ水ニ浮遊セシメ過剩ノ炭酸石灰ヲ加ヘ蒸氣蒸溜ニ依リテ「ソヤナール」ヲ流出セシメタル水溶液ヲ「クロロホルム」ニテ數回浸出シ低温ニテ「クロロホルム」ヲ蒸溜除去シタル殘査即チ「ソヤナール」ヲ真空五酸化磷上ニテ恒量マデ乾燥セル試量ヲ無水「クロロホルム」ニ溶解シ常法ニ依リ「クロール

ヨード」ヲ作用セシメ一二時間ノ後殘留セル沃度ヲ次亞硫酸曹達液ニテ滴定シタリ。(本方法ハ豫メ試驗ノ正確度ヲ試驗スル爲メ油酸ニ就テ豫備試驗ヲ行ヒシニ全ク理論數ニ合致スル沃度價ヲ與ヘタリ)

實驗

供試品「ソヤナール」〇・〇七六瓦ヲ「クロロホルム」二〇珩ニ溶解シ之ニ「クロールヨード」液二〇珩ヲ添加ス、同時ニ比較試驗トシテ「クロロホルム」二〇珩ニ同量ノ「クロールヨード」溶液ヲ添加シテ各々密栓ノ後暗室中ニ一二時間靜置セリ。而ル後各々ニ沃度加里一〇%溶液一〇珩及ビ蒸溜水三〇〇珩宛ヲ添加シヨク振盪シツ、澱粉液ヲ指示藥トシテ次亞硫酸曹達液ニテ滴定シタリ。其結果次ノ如シ

$N/100$ 次亞硫酸曹達液滴定數(珩)

標準液	二一・二
「ソヤナール」溶液	二〇・四
差	〇・八

一〇〇分ノ一規定次亞硫酸曹達液ハ重「クロム」酸加里標準液ト滴定ノ結果其一珩ハ〇・〇一二七四瓦ノ沃度ニ相當ス。故ニ沃度吸收率ハ一三五・四二%ナリ

然ルニ「ソヤナール」($C_{18}H_{33}O_2$)ノ一分子ニ二原子ノ沃度ヲ加入セリトセバ其沃度價ノ理論數ハ二二・五%ナリ。此故ニ此處ニ存スル「ソヤナール」ハ全部一箇ノ二重連結ヲ有スルモノニ非ラズ、其約半數ハ飽和化合物トシテ存スルト云ハザルヲ得ズ、即チ屢々前述セル如ク「ソヤナール」ハ左記ノ如ク「ケトエノールフォルム」ノ化合物ナリトノ余輩ノ推論ニ合致ス



尙ホ此「エノールフォルム」ヲ有スルトノ推論ニ對シ一層ノ確實性ヲ與フルモノハ別記「ヨードフォルム」反應ノ項下ニ詳記セル如ク「アムモニア」ヲ以テ「アルカリ」性トセル場合ノ「ソヤナール」ノ「ヨードフォルム」構成ハ苛性加里ヲ以テセル場合ノ「ヨードフォルム」構成ノ殆ド半量ナリ。故ニ「ソヤナール」ハ「ケトフォルム」及ビ「エノールフォルム」ノ兩者混合セルモノト謂フヲ得ベシ

第八章 「ソヤナール」ト「アセトイン」及「ブチレングリコール」トノ關係

ノイベルヒノ發見セル酵母ノ新酵素「カルボリガーゼ」(Carbolygase)ニ依リ「アセトアルデヒド」ノ二分子ガ結合セル「アセトイン」($\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$) (Acetoin) 及此物質ガ還元サレテ生ジタル「ブチレングリコール」(Butylglycol) ($\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$) ハ多クノ醸造物中ニ見出サル事多數ノ人ニ依ツテ認メラレタリ。例ヘバ食醋中ニハ古來多量ノ「アセトイン」ノ存在ヲ認メラレ、最近山田及黒野(日本醸造協會雜誌第二二年第五號昭和二年)ハ清酒、麥酒、葡萄酒、酢、醬油、溜等ノ何レニモ「ブチレングリコール」ノ存在ヲ證シ「アセトイン」モ亦麥酒、葡萄酒ノ外前記總テノ醸造物中ニ存スル事ヲ報ゼリ。尙富安行雄氏(日本農藝化學會誌第三卷第六號)モ亦同様ノ報告ヲナセリ

然ルニ醬油中ノ「ブチレングリコール」ハ夙ニ平友恒氏(臺灣中央研究所工業部報告第八號大正十四年八月)ガ醬油中ニ其ノ存在ヲ證シ始メハ之レヲ「イソブチレングリコール」(isobutylglycol)ト考ヘ、後ニ之ヲ訂正シテ正「ブチレングリコール」(日本農藝化學會誌第二卷第十冊)トナセルモノナリ。然モ同氏ハ當時

醬油香氣ノ主要成分トシテ此「ブチレングリコール」ヲ考ヘシガ如シ。當時余ハノイベルヒ氏ノ「カルボリガーゼ」ヲ用ヒ「アセトアルデヒド」ヨリ「アセトイン」ヲ作り之レヲ還元シテ「ブチレングリコール」ヲ生成セシムルモ何等醬油ノ香氣ナキヲ以テ平氏ノ說ハ誤ナルヲ指摘シ置キタリ。故ニ茲ニハ最早此ノ兩物質ニ就テ記載スルノ必要ヲ認メザルモ、「アセトイン」及「ブチレングリコール」ガ醬油中ニ存スル事確實ナルガ故ニ是等ガ「ソヤナール」ト混在スル際ニ「ソヤナール」ヲ分離スル場合如何ナル區分ニ來ルカ、又ハ分離上ノ注意ヲ指摘スベク少シク研究セルモノアルヲ以テ茲ニ之レヲ記載報告スベシ

元來醬油ヲ蒸氣蒸溜シテ其溜液ニ「デイメドン」ヲ加ヘ「ソヤナールドメドン」トシテ沈澱採取スル既述ノ方法ハ「アルデヒド」基ヲ有セザル「アセトイン」及「ブチレングリコール」ノ混在スル理由ナキヲ以テ敢テ顧慮スルノ必要ナシ。然レドモ醬油ヲ直接「クロロフォルム」又ハ「エーテル」ニテ浸出シ醬油香氣成分ヲ分離スル場合ニハ「アセトイン」及「ブチレングリコール」其他「フーゼル」油成分ノ混在ヲ免レズ、「エーテル」ヲ用フル時ハ尙有機酸モ來ル)故ニ出來ルダケ此等ノ混在ヲ免レ「ソヤナール」ノ比較的純粹ナル區分ヲ得ンニハ如何ニスベキヤノ問題ヲ生ズ。此目的ノ爲メニ余輩ハ次ノ如キ實驗ヲ行ヒタリ

醬油ノ「クロロフォルム」浸出液ヲ作り大部ノ「クロロフォルム」ヲ蒸發シタル後少許ノ水ヲ加ヘ温溶上ニテ加温シ最後ノ「クロロフォルム」ヲ驅逐ス。此時殘留セル水溶液ハ醬油ノ香氣強キモ多量ノ褐色油狀物質ヲ不溶ノ儘含有スルヲ常トス。故ニ之レヲ濾別シ、其油狀物ヲ「エーテル」ニテ浸出スルモ僅カニ其一部ヲ溶解スルノミ、然シテ其「エーテル」液ハ醬油ノ香氣微弱ナリ。最後ニ「エーテル」液ヲ濾過セル殘渣ハ再ビ「クロロフォルム」ニ溶解スルニ殆ド全部溶解ス。而シテ以上三區分ノ溶液ニ就テクルイバー氏改良法(Sp-

niver; Bioche n. Z. 161, 361, 1925) に依リ「アセトイン」及「ブチレングリコール」ヲ定性スル事次ノ如シ
 三〇〇珪ノ瓶ニ供試液一五珪(約二立ノ醬油ニ相當ス)ヲ取リ二〇%過鹽化鐵液一〇珪ヲ加ヘ二分ノ一規定
 醋酸一珪ヲ加ヘ明ニ酸性トナシ油酸一滴ヲ加ヘタル後蒸溜シ、溜液一〇珪ヲ取ル(「アセトイン」區分)。若
 シ試料ニ「アセトイン」アル時ハ酸化サレテ「ディアセチール」(Diacyl)トナリ此ノ溜液中ニ來ルベシ。然
 シ之ト共ニ「ブチレングリコール」存スルトモ鹽化鐵ニテ酸化サレ「ディアセチール」ヲ生ズルコトナシ
 次ニ「ディアセチール」ヲ檢定スルニハ前記蒸溜液一〇珪ニ苛性曹達ヲ加ヘテ完全ニ中和シ、之ニ二〇%「ヒ
 ドロキシールアミン」鹽酸鹽(Hydroxyamine Hydrochloride)ニ珪ヲ加ヘ短時間加温セバ「ディアメチール
 グリオキシム」(Dimethylglyoxim)トナル。茲ニ於テ一〇%鹽化「ニツケル」液五滴ヲ添加シ煮沸スル時
 ハ「ニツケル」デメチールグリオキシム」(Nickeldimethylglyoxim)ノ特有ナル赤色針狀結晶ヲ析出ス
 前記「アセトイン」區分ノ溜液ガ「ディアセチール」反應無キマデ十分ニ蒸溜シタル後其殘渣ニ二珪ノ臭素水
 及三瓦ノ醋酸曹達ヲ添加シ逆流冷却器ヲ附シ温浴上ニテ二〇分間煮沸ス。冷却後次亞硫酸曹達ヲ加ヘ沃度
 加里澱粉紙ヲ指示藥トシテ過剰ノ臭素ヲ完全ニ分解シ直チニ蒸溜ヲ行ヒ一〇珪ノ溜液(Buthylenglycol 區
 分)ヲ得試験ニ供ス。若シ「ブチレングリコール」存在スル時ハ臭素酸化ニヨリテ「ディアセチール」トナリ
 此ノ溜液中ニ存ス。故ニ前同様ニ「ニツケル」デメチールグリオキシム」ノ結晶ヲ造リ「ディアセチール」ノ
 檢定ヲ行フ

前記ノ方法ニ依リ醬油浸出液ノ三區分ニ就テ試験セル結果次表ノ如シ

種類 「アセトイン」 「ブチレングリコール」

水溶區分 痕跡 無

「エーテル」區分 無 無

「クロロフォルム」區分 無 多量存在

右ノ結果ニ依ル時ハ醬油ノ直接「クロロフォルム」浸出液中ニハ多量ノ「ブチレングリコール」ヲ溶存セル事
 明瞭ナリ。然レドモ此「クロロフォルム」浸出液ニ水ヲ加ヘテ「クロロフォルム」ヲ蒸溜驅逐シ、濾過シタル
 水溶液ニハ「ブチレングリコール」ヲ全ク含まズ。之レニ反シテ「ソヤナール」ハ大部分水溶部分ニ來リ「ブ
 チレングリコール」ハ油狀殘渣中ニ來ルヲ以テ此兩者ヲ分ツ事容易ナリトス

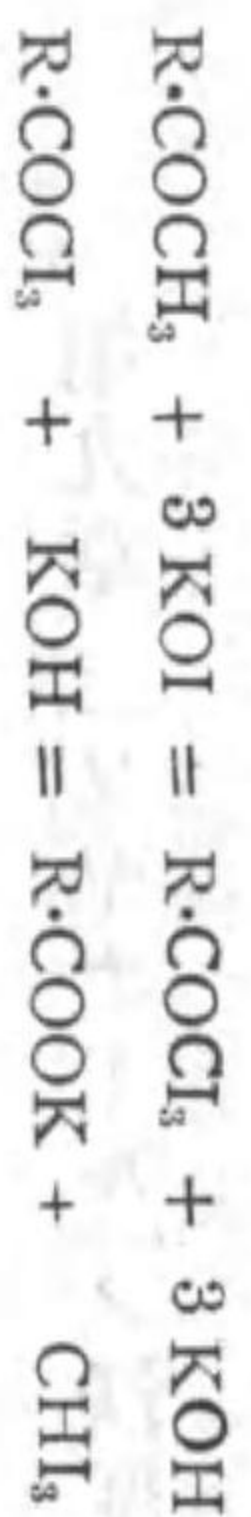
水溶性區分ニ痕跡ニ近キ「アセトイン」ヲ認メタルモ該液ニ就テ常法ニ依リ「バラニトロフェニールヒドラ
 ザーン」(Paranitrophenylhydrazine)ヲ造リシモ「アセトイン」特有ノ赤色結晶ヲ析出スルニ至ラズ、從ツテ
 其存在ハ痕跡的ノモノナルベシ

尙「ソヤナール」自身ヨリ「アセトイン」又ハ「ブチレングリコール」ノ如キ物質ガ誘導サルル事無キヤト考ヘ
 「ソヤナールドメドン」ヲ分離蒸溜シテ得タル溶液ニ就テ前記クルイバー氏法ヲ施シタルモ全ク此兩者ノ生
 成ヲ認メズ。從ツテ醬油香氣成分ト「アセトイン」又ハ「ブチレングリコール」ハ何等ノ關係無キ事明瞭ナリ

第九章 「ソヤナール」ノ沃度「フォルム」反應

余輩ハ「ソヤナール」ガ沃度「フォルム」反應ヲ呈スルコトヲ發見シ該點ヨリシテ別記ノ如ク「ソヤナール」ノ
 造決定上重要ナル一論據ヲ得タリ

構元來沃度「フォルム」反應ハ $1\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ 或ハ $\text{CH}_3\text{CO}-$ ノ如キ原子團ヲ有スル化合物ニ於テノミ行ハ
ル、コトリーベンノ説ク所タリ。而シテ其反應式ハ左ノ如ク記載サル



此反應ハ頗ル正確ナルモノニシテ「エチールアルコール」又ハ「アセトン」ノ定性定量ニモ應用セラル
然ルニガニンング、フレール等(Gunning: J. Pharm. Chim. 30, 1881; Frear: Ann. 129, 278/1894)ノ研
究ニヨレバ沃度「フォルム」反應ニ使用スル「アルカリ」ニ苛性加里ヲ使用スル時ハ「ケトン」基モ「アルコー
ル」基モ反應スルニ反シ、苛性加里ノ代リニ「アムモニア」ヲ使用スルトキハ「ケトン」基ノミ作用シ「アル
コール」又ハ「ピナコン」ノ如キハ全ク反應セズト云ヘリ

余輩ハ純粹「ソヤナルドメドン」ヲ分解シ蒸氣蒸餾ニヨツテ得タル純「ソヤナルル」水溶液ニ就テ定性的ニ右
兩種ノ沃度「フォルム」反應ヲ試ミルニ常ニ苛性加里使用ノ場合ヨリ「アムモニア」使用ノ場合沃度「フォルム」
ノ構成少ナク其量ハ殆ド半量ナルヲ認メタリ。此點ヨリスルモ「ソヤナルル」ハ「ケト、エノール」混合物タ
ル事ヲ立證シ得ベシ

次ニ純粹「ソヤナルル」ノ沃度「フォルム」反應ニ要スル沃度消費量ヲ決定スルノ必要アリ。先ヅ其試料トシ
テ純「ソヤナルドメドン」ヲ採用セリ。何トナレバ「ディメドン」ハ全ク沃度ヲ吸收セズ、又沃度「フォルム」反
應ヲモ與ヘザルコトヲ認メタルヲ以テ「ソヤナルル」ノ「アルデヒド」基ヲ固定シタル「ソヤナルドメドン」
ノ儘其「クロロホルム」溶液ヲ造リテ沃度「フォルム」反應ヲ定量的ニ施行スルモ支障ナク却ツテ分解又ハ變

化シ易キ遊離「ソヤナルル」ノ乾燥物ヲ採用スルヨリモ正確ナリト思惟シタレバナリ今左ニ其實驗ヲ記ス
純粹「ソヤナルドメドン」ノ結晶ヲ真空五酸化磷上ニテ六一度(「クロロホルム」溶)ニ於テ乾燥シ恒量トナレ
ルモノ〇〇五瓦ヲ採リ「クロロホルム」又ハ「メチールアルコール」一〇分ニ溶解シ一〇分一規定沃度液一
〇珩ヲ添加シ振盪シツ、五分間ノ後一〇%苛性加里液或ハ一〇%安母尼亞液一〇珩ヲ添加シ、尙五分間振
盪シタル後二倍規定硫酸一五珩ヲ添加シ、一〇分一規定次亞硫酸曹達液ヲ以テ滴定セリ、尙同時ニ試料
ヲ添加セザル對照試驗ヲ行ヘリ其結果左ノ如シ

「クロロホルム」ヲ溶劑トシタル場合

實驗番號	消費セラレタ ル次亞硫酸曹 達液(珩)	相當スル 沃度液 (珩)	消費セラ レタル沃 度液(珩)	差(珩)	消費セラ レタル沃 度(瓦)	沃度價(%)
(1) 〇〇五	九・四	九・四九	四・四六	三・九五	〇〇五〇一	100.11
無添加	九・四	九・四九	四・四六	三・九五	〇〇五〇一	100.11
(11) 〇〇五	七・六	七・六六	二・三四	一・七三	〇〇二一九	四三・八
無添加	七・三	七・三九	二・六一	一・七三	〇〇二一九	四三・八

(「一〇%苛性加里液、二〇%「アムモニア」溶液ヲ使用ス)

然ルニ「ソヤナルドメドン」($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2 = 376,256$) 一分子ニ對シ沃度三原子 ($31 = 380,76$) ヲ消費スルトセ
バ沃度價ノ理論數ハ一〇一・一九%ニシテ前記苛性加里ヲ使用セル場合ノ實驗數ト良ク一致ス
而シテ「アムモニア」ヲ用ヒタル場合ハ殆ド理論ノ半量ノ沃度價ヲ示セリ。之レ前述ノ如ク「ソヤナルル」分
子ノ「ケトン」基ノ半バハ「エノール」形ヲ成スノ證據ナリトス

「メチールアルコール」ヲ溶劑トシタル場合

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

試量(瓦)	消費セラレタル次亜硫酸曹達溶液(純)	相當スル沃度液(純)	消費セラレタル沃度液(純)	差(純)	消費セラレタル沃度(瓦)	沃度價(%)
〇・〇五	〇・二	〇・二〇	九・八〇	四・六四	〇・〇五八九	一一七・八
無添加	四・八	四・八四	五・一六			

即試料ノ溶劑トシテ「クロロホルム」ニ代フルニ「メチールアルコール」ヲ以テシタル場合ハ沃度價ノ實驗數少シク高キ結果ヲ示セリ。然レドモ其誤差ハ「メチールアルコール」ノ不純ニ因ルモノナルコト無添加試驗ノ沃度消費量多キヲ以テモ知ルヲ得ベシ。即「メチールアルコール」ニハ常ニ微量ノ「エチールアルコール」「アセトン」ノ外不飽和ノ「アルコール」又ハ「テルペン」等ヲ含有スルコト多シ。故ニ此種ノ研究ニハ今後「メチールアルコール」ノ使用ヲ許シ難シト思惟ス

第十章 「ソヤナール」ノ定量法

前試驗ニ於テ「ソヤナール」ハ沃度「フォルム」反應ヲ呈スルコト及ビ其沃度消費量ハ全ク理論數ト一致スルコトヲ認メタリ。此故ニ此方法ニヨリテ「ソヤナール」ノ定量ヲ行ヒ得ベキコト論ヲ待タズ。即チ「ソヤナール」ノ沃度「フォルム」反應ハ左式ニヨツテ定量的ニ行ハル、モノナリ



今純粹「ソヤナール」溶液ニ就テ其定量法ヲ詳記セバ左ノ如シ

試薬

- 十分ノ一規定沃度溶液 豫メ昇華法ニヨリ絶對ニ純化シタル金屬沃度一二・六九二瓦ヲ精密ニ計量シ沃度加里三〇瓦ト共ニ一立ノ蒸溜水ニ溶解シ密栓シテ暗所ニ貯フ
- 十分ノ一規定次亜硫酸曹達液(「チオ」硫酸曹達トモ稱ス $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) 一四・八二瓦ノ純粹結晶次亜硫酸曹達ヲ一立ノ蒸溜水ニ溶解シ密栓シテ貯フ。該液ハ次第ニ還元力ヲ減少スルヲ以テ毎實驗前ニ十分ノ一規定沃度液ノ相當量ヲ滴定スルヲ要ス
- 一〇%苛性加里液
- 二倍規定硫酸
- 澱粉糊液(一%)

方法

「ソヤナール」溶液(三〇—五〇瓦)ノ一定量ヲ採リ試薬壺ニ入レ一〇%苛性加里液一〇瓦ヲ加ヘ「ビュレット」ニ充テタル十分ノ一規定沃度液ヲ小許宛振盪シツ、添加ス。沃度ハ充分ニ過剩ニ添加シタル後壺ニ栓ヲ施シ一〇分間放置ス然ル後二倍規定硫酸一五瓦ヲ加ヘ殘レル沃度ヲ十分ノ一規定次亜硫酸曹達ヲ以テ滴定ス。而シテ實際消費サレタル沃度ノ瓦數ヲ其差ニヨツテ知リ之レニ左ノ如キ係數ヲ乗ズ

$$\text{沃度ノ原子量} = 126,92$$

$$N/10 \text{ 沃度液一瓦} = 0,012692 \text{ 瓦ノ沃度ヲ含ム}$$

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

$$\text{故} = N/10 \text{ 沃度液一珩} = 0,012692 \times \frac{114,08}{380,76}$$

$$= 0,012692 \times 0,299611$$

$$= 0,0038 \text{ (系数) 珩ノ「ソヤナール」ニ相当ス}$$

即消費セル十分一規定沃度液ノ珩數ニ係數〇・〇〇三八ヲ乘ズレバ直チニ試料中ニ含マル、「ソヤナール」ノ瓦數ヲ得。又ハ消費セル沃度ノ瓦數ニ係數〇・二九九六一一ヲ乘ジテモ同様ナリトス。此定量法ニヨリテ純粹ノ「ソヤナール」ニ就テ行ヒタル結果ハ全ク理論數ト合致スルコト前項ニ於テ詳記セルヲ以テ茲ニ重ネテ記載セズ。然ルニ醬油ニ就テ此定量法ヲ施行スルニハ至難ノ點少ナカラズ。何トナレバ醬油ヲ真空蒸溜又ハ蒸氣蒸溜ニ附スルモ醬油香氣成分ヲ定量的ニ流出セシムルコト困難ナリ。又假令蒸溜法ニヨルモ「ソヤナール」以外ノ沃度「フォルム」反應ヲ呈スル物質ノ混存ヲ免レズ。從ツテ先ヅ醬油ヲ直接「クロロホルム」ニテ振盪浸出スルヲ可トス。然ルニ「クロロホルム」浸出液中ニハ「ブチレングリコール」ノ多量ヲ含ミ其他一般「フーゼル」油成分ヲ溶出スルヲ以テ他ノ高級「アルコール」等無キヲ保セズ。是等ハ皆沃度「フォルム」反應ヲ呈スルヲ以テ「ソヤナール」ヲ是等ノ物質ト別ツヲ要ス。此目的ノ爲ニハ一度「デヒメドン」ト化合セシメテ「ソヤナール」ヲ造ルコト合理的ナレドモ斯ノ如キコトハ比較的繁雜ニシテ然カモ定量的ニ行フコト頗ル至難ナリ。然ルニ余輩ハ幸ニ右「クロロホルム」浸出液ニ水ヲ加ヘテ蒸發シ「クロロホルム」及揮發性「アルコール」類ヲ全ク驅逐スルトキハ「ブチレングリコール」及其他ノ油狀物質ハ「タール」狀ニ分離シ醬油香氣物質ハ主トシテ水溶液ニ來リ且ツ此水溶液中ニハ全ク「ブチレングリコール」

ヲ含マザルコトヲ認メ既ニ第七章ニ於テ詳記セル處ナリ。故ニ此ノ水溶液ヲ濾過シタル後右沃度「フォルム」反應ヲ施行セバ絶對的正確ノ定量ハ行ヒ難キモ比較的精密ニ醬油中ノ「ソヤナール」ヲ定量シ得ベク思惟シ左ノ如ク各種ノ實驗ヲ行ヒタリ

(一) 浸出度數ト「ソヤナール」量

醬油ヲ「クロロホルム」ニテ浸出スル際ハ浸出時間ヲ延長スルモ第一回ニテハ完全ニ「ソヤナール」ヲ浸出スルコトヲ得ズ。依リテ數回浸出法ヲ反復シテ其毎回ノ浸出「クロロホルム」溶液ニ就キテ「ソヤナール」ヲ定量シタリ

◎印醬油五〇珩ヲ採リ「クロロホルム」五〇珩ニテ一〇分間振盪ノ後靜置ス。此際或種ノモノニアリテハ水層ト「クロロホルム」層ト混合シテ分離シ難キモノアレドモ一晝夜靜置スレバ目的ヲ達スベシ。完全ニ「クロロホルム」層ヲ分離シタル後更ニ新鮮ナル「クロロホルム」ニテ浸出ヲ反復ス。斯クスルコト五回ニシテ各々五〇珩宛ノ浸出區分ヲ得タリ。各浸出區分ハ「ビーカー」ニ採リ各々三〇珩宛ノ蒸溜水ヲ添加シテ蒸發室ニテ溫浴上低溫ニテ完全ニ「クロロホルム」及揮發性「アルコール」類ヲ蒸發セシム。次ニ濾過シ濾紙ハ二〇珩ノ蒸溜水ニテヨク洗滌シ濾液、洗滌液ハ合シテ五〇珩トナシ定量ニ供ス

供試液ハ各々試藥瓶ニ採リ沃度液(一〇分ノ一規定)一〇珩、苛性加里液(一〇%)一〇珩ヲ加ヘテ一〇分間特ニ振盪シツ、放置ス。次ニ二倍規定硫酸一五珩ヲ加ヘ沃度ヲ次亞硫酸曹達液(一〇分ノ一規定)ニテ滴定ス

一回目浸出	二回目浸出	三回目浸出	四回目浸出	五回目浸出	計
7.5	8.8	9.6	9.8	9.9	46.6
7.57	8.88	9.69	9.89	10.0	46.93
2.43	1.12	0.31	0.11	0	4.07
0.0092	0.0043	0.0012	0.0004	0.0000	0.0151

即チ此結果ヨリ見ル時ハ最初ノ第一回浸出ニ際シテ浸出セラル、「ソヤナール」ハ含量ノ僅カニ半量餘ニシテ第二回ニ於テハ全量ノ約四分ノ一量ノ「ソヤナール」浸出セラル。第四回ニ至リテハ全ク痕跡タルニ止マリ五回目ニ於テハ絶無ナリ。即チ「クロロホルム」ニ依ル浸出法ハ少ナクトモ三回以上之ヲ反復スルヲ要スル事明カナリトス

(二) 浸出時間及ビ浸出回数ヲ一定トシテ供試量ノ異ル場合

次ニ醬油ノ供試量ヲ變化シテ一〇銚、三〇銚、五〇銚ヲ別々ニ採リ各々ヲ毎回五〇銚ノ「クロロホルム」ヲ以テ浸出スル事三回ニシテ各々ヲ別々ニ合シ前法ト全ク同一ノ條件ニ於テ定量ニ供シタリ。其結果次ノ如シ

供試量(銚)	測定セル次亞硫酸曹達液(銚)	相當セル沃度液(銚)	消費セラレタル沃度液(銚)	ソヤナール(瓦)
1.50	5.9	5.95	4.05	0.0154

2.30	7.5	7.57	2.43	0.0092
3.10	9.2	9.29	0.71	0.0027

即チ供試量ヲ一、三、五、ノ比例ニ取リタルニ測定セル「ソヤナール」量モ等シク一、三、五ノ比例ノ近似數ヲ示スコトヲ認メタリ。即チ試量ニ對スル「ソヤナール」含量ノ比率ヲ求ムレバ次ノ如シ

1.50	1.54	(3.9)
2.30	9.2	(3.9)
3.10	2.7	2.7

五〇銚採リタル場合モ又三〇銚採リタル場合ニ於テモ一〇銚中ニ含有セララル、「ソヤナール」含量ノ割合ハ全ク同一ナリ。一〇銚ヲ使用シタル際ノ誤差ハ供試量少量ニ過グル爲メ「ソヤナール」含量微量ニ止リ從ツテ誤差モ大トナルモノト思惟セラル。依リテ醬油定量ノ際ハ少ナクトモ供試量三〇銚以上ヲ使用スレバ誤差ノ大ナルヲ免ルベシ。又前實驗(實驗一)ニ於テ五〇銚ヲ使用シタル際ト今回ノ五〇銚ノ場合ヲ比較スレバ其「ソヤナール」量トシテ僅カニ〇・〇〇〇三瓦ノ誤差ニ過ギズ。依リテ同一條件ニ於テハ殆ド同一ノ測定結果ヲ得ル事明瞭タリ

(三) 「ヨードフォルム」反應ト時間ノ關係

一般ニ「ヨードフォルム」ヲ形成スル物質ハ沃度並ニ「アルカリ」ノ存在ニ於テ該反應ヲ完結スルト雖モ其反應速度ニハ自ラ遅速アリ。「ソヤナール」定量ニ際シテ其「ヨードフォルム」形成ト時間ノ關係ニ就キテ沃度ノ消費量ニ影響アルヲ思惟シ反應時間ヲ變化シテ次ノ如キ實驗ヲ施行シタリ。即チ印醬油三〇銚宛ヲ取

リ前法ノ如ク同一條件ニ從ツテ「クロロホルム」ニテ三回浸出後「クロロホルム」ヲ蒸發シ四組ノ「ソヤナール」水溶液ヲ得テ沃度及ビ苛性加里ヲ常法ニ從ツテ添加シタル後各五分後一〇分後、三〇分後、一時間後ニ於テ消費セラレタル沃度ヲ測定シタルニ次ノ如キ結果ヲ得タリ

反應時間(分)	測定セル次亜硫酸曹達液(耗)	相當セル沃度液(耗)	消費セラレタル沃度液(耗)	「ソヤナール」(瓦)	「ソヤナール」(%)
一、五	七・五〇	七・五七	二・四三	〇・〇〇九二	
二、一〇	七・四〇	七・四七	二・五三	〇・〇〇九六	
三、三〇	七・四五	七・五二	二・四八	〇・〇〇九四	
四、六〇	七・四〇	七・四六	二・五三	〇・〇〇九六	

即チ此結果ヨリ考察スレバ五分後、一〇分後ノ兩者ニ於テ稍ヤ微量ノ差ヲ示スノミニシテ一〇分ヨリ六〇分ニ至リテハ殆ド差ヲ認メズ(三〇分後ノ場合ト一〇分後トノ差ハ實驗ノ誤差ナルベシ)即チ「ソヤナール」ハ沃度並ニ「アルカリ」ノ存在ニ於テ直チニ「ヨードフォルム」ヲ形成スベク醬油中ノ如ク微量ニ存在スル場合ハ該反應ヲ完結スルニハ一〇分ニシテ充分ナリト云フベシ

著者ハ斯クノ如ク各種ノ條件ノ下ニ「ソヤナール」定量法ノ正確度ヲ決定シタルガ故ニ左記ノ如キ確定法ヲ用ヒ二三ノ醬油ヲ供試料トシテ「ソヤナール」ヲ定量シタリ

(四) 各種醬油ノ「ソヤナール」含量

各種醬油三〇耗宛ヲ採リテ試量トス。一回三〇耗ノ純粹「クロロホルム」ヲ用キテ約一〇分間振盪ス。靜置シテ「クロロホルム」層ノ分離シ難キモノハ一晝夜放置ス。「クロロホルム」層ヲ完全ニ分離ス。斯クスル事

三回ニシテ浸出「クロロホルム」液九〇耗宛ヲ得。次ニ各々ニ蒸溜水一五耗ヲ添加シテ「クロロホルム」及揮發性「アルコール」類ヲ蒸發驅逐ス。「クロロホルム」ヲ完全ニ蒸發セシメタル「ソヤナール」ノ水溶液ハ濾紙ニテ濾過シ濾紙ハ一五耗ノ蒸溜水ニテ洗滌シ濾液及ビ洗滌液ヲ合シテ約三〇耗トナシテ定量ニ供ス
一〇分一規定沃度沃度加里溶液一〇耗及ビ一〇%苛性加里溶液一〇耗ヲ各々「ビュレット」ヨリ注射シテ靜カニ振盪シツ、一〇分間放置ス。此際數分ニシテ液黃濁シ「ヨードフォルム」ノ刺戟性臭氣ヲ發生シ暫ラクシテ黃色粉片狀ノ「ヨードフォルム」ノ結晶ヲ析出セシム。一〇分後二倍規定硫酸溶液一五耗ヲ加フレバ沃度ヲ遊離セシメテ液再ビ赤褐色ヲ呈ス一%澱粉溶液二、三滴ヲ指示薬トシテ加ヘ一〇分ノ一規定次亜硫酸曹達溶液ニテ色ノ消ユルマデ測定ス。次亞硫酸曹達溶液ノ測定數ヨリ各種醬油中ニ含有セララル、「ソヤナール」含量ヲ計算スレバ左ノ如シ

醬油品名	測定セル次亜硫酸曹達液(耗)	相當セル沃度液(耗)	消費セラレタル沃度液(耗)	「ソヤナール」(瓦)	「ソヤナール」(%)
一、印醬油(市販)	七・四五	七・五二	二・四八	〇・〇〇九四	〇・〇三二〇
二、合印醬油(市販)	七・二〇	七・二七	二・七三	〇・〇一〇四	〇・〇四一六
三、合印醬油(市販)	七・三五	七・四二	二・五八	〇・〇〇九八	〇・〇三二三
四、合印醬油	八・〇〇	八・〇八	一・九二	〇・〇〇七三	〇・〇二四一
五、極上合印醬油	八・五〇	八・五八	一・四一	〇・〇〇五三	〇・〇一七九
六、瀧ノ川印醬油(本所製)	七・八五	七・九二	二・〇八	〇・〇〇七九	〇・〇二六〇

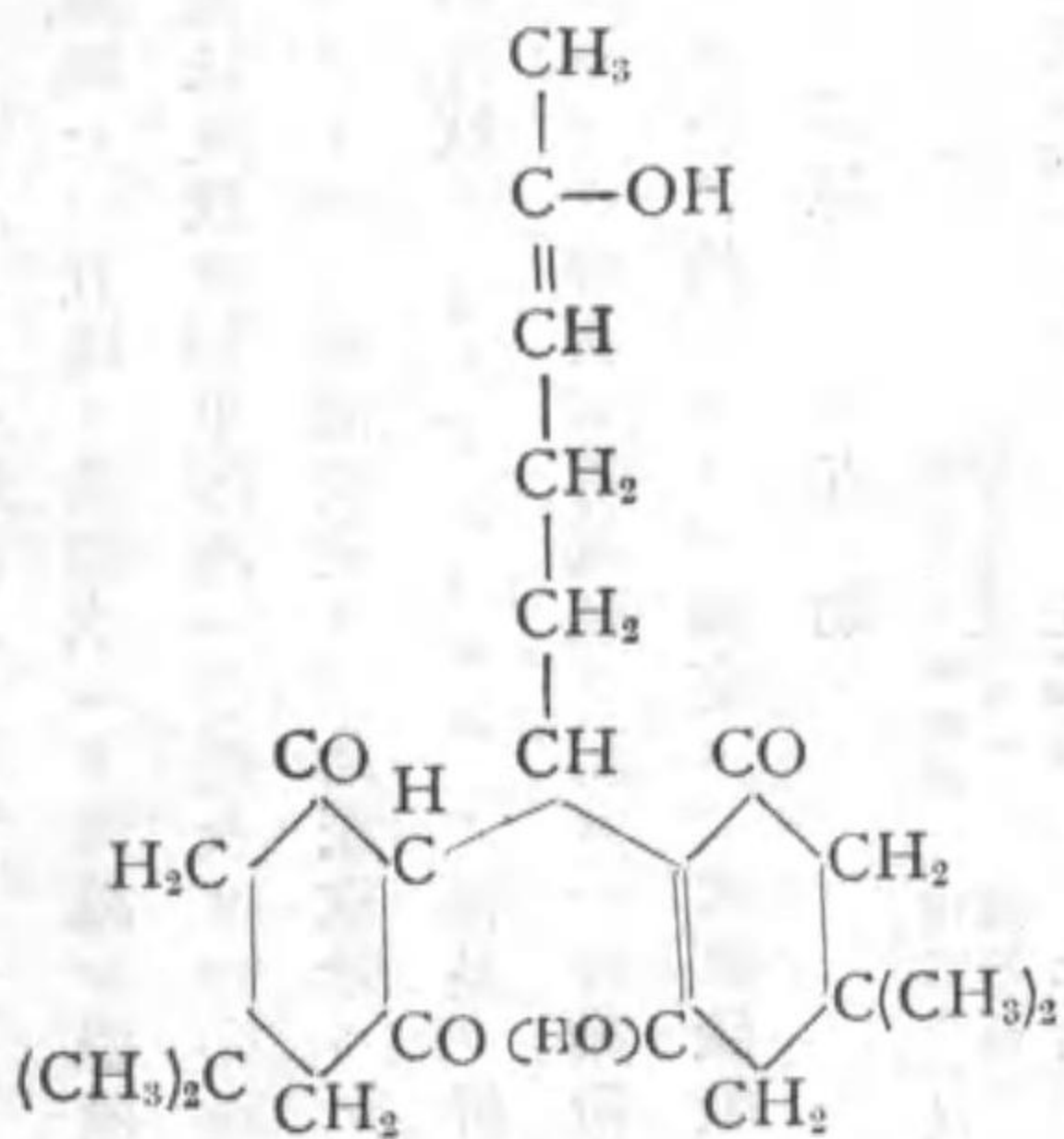
即チ一般醬油ノ「ソヤナール」含量ハ〇・〇四%内外ナリ

第十一章 「ソヤナール」ノ化學的構造ノ論究

以上述べタル諸實驗ノ結果ヨリ「ソヤナール」分子ノ化學的構造ヲ推論スルコトヲ得ベシ

(一) 小玉理學士ガ曾テ醬油香氣成分ノ一ツトシテ擧ゲタル $(C_8H_8O_2)$ ノ不飽和「ケトンアルデヒド」ハ著者ノ得タル「ソヤナール」 $(C_8H_8O_2)$ ト同物ナラント思惟セラレ

(二) 「ソヤナール」ガ一個ノ「アルデヒド」基ヲ有スルコトハ定性的ニ一般ノ「アルデヒド」反應ヲ與フルノミナラズ定量的ニハ「デイメドン」ト化合シ「アルドメドン」ヲ造ルコトニヨツテ知ラル。即チ「ソヤナールドメドン」ノ純結晶ヲ分析シタル結果ハ下式ノ理論數ト良ク一致セリ。(小玉氏ノ「アルデヒド」ハ「βナフトシンコン」酸誘導體ノ生成ニヨツテノミ決定サレタリ)



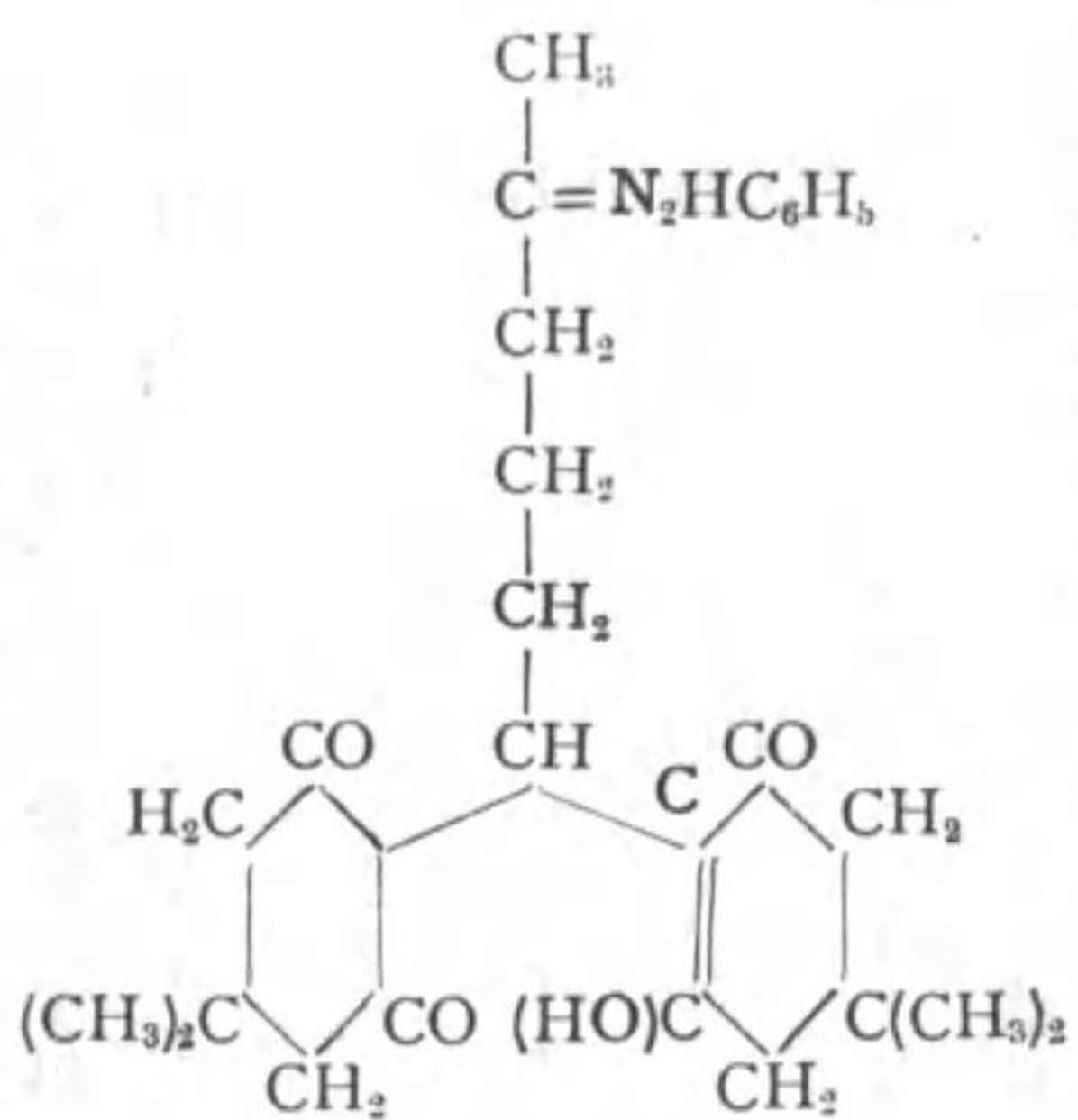
「ソヤナールドメドン」

尙該「ソヤナールドメドン」ノ純結晶ハ全ク無臭ナレドモ之ヲ水ニ浮べ微「アルカリ」性トナシ加温スルコトニヨツテ「ソヤナール」ヲ游離セシムル時初メテ醬油様香氣ヲ發生スルコトニ由リ他ノ化合物ノ不

純的香氣ナリトハ云ヒ難シ

(三) 「ソヤナールドメドン」ハ其儘「フェニールヒドラゼン」ト化合シテ「フェニールヒドラゼン」ヲ造ル事ヲ證明セリ。此故ニ「ソヤナール」分子中ノ「デイメドン」ニテ固定サレタル「アルデヒド」基以外ノ殘ル一個ノ酸素ハ「ケトン」基トシテ作用スルコトアルヲ立證セリ

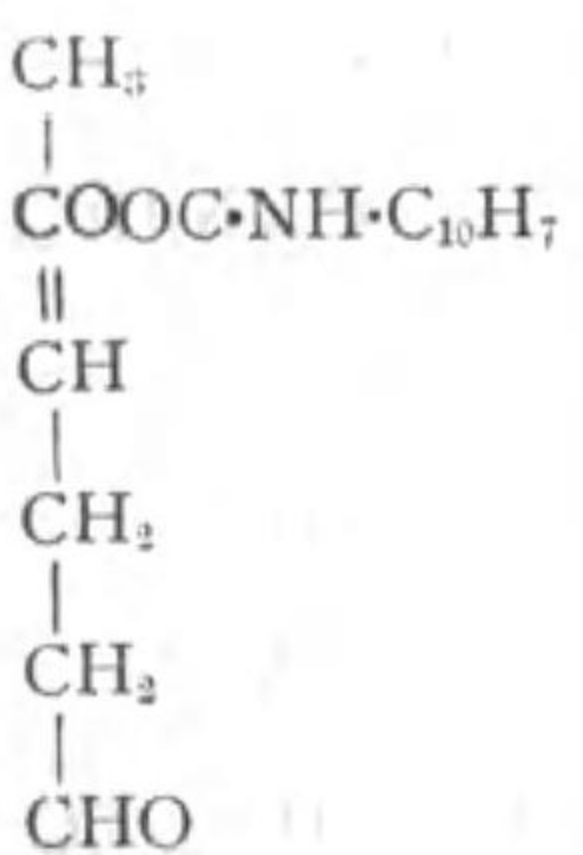
因ミニ小玉理學士ハ同氏ノ「ケトンアルデヒド」ニ就テ直接化學的ニ「ケトン」基ノ存在ヲ證シ居ラズ。唯屈折率ノ測定結果及ビ酸化銀ニ依ル $(C_8H_8O_2)$ ノ酸化ニヨリ「ベータアセチルアクリール」酸ヲ得タル事實ヨリ推論セルモノニシテ「フェニールヒドラゼン」及ビ「セミカルバゾン」等ノ合成ヲ試ミタルモ失敗セルモノナリ。然ルニ著者ノ結果ニヨリ「ケトン」基ノ存在ハ愈々確定セルモノト云フベシ



「ソヤナールドメドンフェニールヒドラゼン」

(四) 「ソヤナールドメドン」ヲ分解シテ得タル游離「ソヤナール」ハ「アルファナフチールイソチアナー
ト」ト化合シテ「アルファナフチールソヤナールウレタン」ヲ生ズ。而シテ其分析結果ハ左ト一致ス

「アルファナフチールソヤナールウレタン」



此故ニ「ソヤナール」分子中ニハ一箇ノ水酸基ヲ有スルコト、ナル、然ルニ「ソヤナール」中ノ酸素ハ二箇ニシテ一ツハ「アルデヒド」基ヲ構成シ他ノ一ツハ「ケトン」基ヲナス、前述ノ結果ニ對シテ不合
理ナリ。茲ニ於テ此水酸基ハ「ケトン」基ノ變化セルモノト云ハザルベカラズ。即チ水酸基ノ隣ノ位置
ニ不飽和連結ノアルガ如キ場合ハ往々此水酸基ハ「ケトン」基ニ變化スベシ。例ヘバ「メチールグリ
オキザール」ノ構造式トシテ



ノ兩式ガ與ヘラル、ガ如シ

然ルニ「ソヤナール」モ亦二重連結ヲ有シ且ツ下ニ述ブル諸項ニヨリ水酸基ノ隣ル位置ニアルヲ推定セ
ラル。從ツテ「ソヤナール」ノ分子ハ



ノ如ク水酸基ト「ケトン」基ト互ニ變化シ得ベキ性質ヲ有スルモノナルベシ。即「ソヤナール」ハ「ケト、
エノール」混合物ナリ

(五) 「ソヤナール」分子中ノ水酸基若シクバ「ケトン」基ノ位置ニ就テハ「ソヤナール」ガ「ヨードフォル
ム」反應ヲ與フルコトニヨツテ推知シ得ベシ。元來「ヨードフォルム」反應ハ



ノ基ヲ有スル化合物ニ於テノミ行ハル、コトリ「ベン」風ニ證セル所ナリ、故ニ「ソヤナール」分子中
ノ「ケトン」基若シクバ水酸基ノ位置ハ「デルタ」ノ位置ニ在ルコト確實ナリ

(六) 尙二重連結ノ位置ニ就テハ「ソヤナール」ノ酸化分解物ヨリ琥珀酸ヲ得タル事實ニヨツテ確定シ得
ヤシ



即チ二重連結ハ「ガンマ」ト「デルタ」トノ間ノ位置ニ存スベキナリ。即チ水酸基ノ隣ル位置ニ存ス
ルコト明ナリ

(因ニ小玉氏ハ「ケトンアルデヒド」(C₈H₁₀O₂)ニ就テ二重連結ノ存在ヲ全ク化學的ニ證明シ居ラズ。
唯屈折率ノ測定結果ヨリ推定セルコト及ビ酸化銀ニヨル酸化生成物トシテ「β」アセチールアクリール」
酸 (CH₃CO·CH:CH·COOH) ヲ得タリト證ス。之ニ由ツテ二重連結ノ位置ヲα(アルファ)トβ(ビー
タ)トノ間ノ位置ト想像セリ。然レドモ氏ノ實驗ヲ見ルニ酸化物ノ融點(一一〇—一二〇度)ガ「β」ア
セチールアクリール」酸ト一致スルト云フノミニシテ分析ハ勿論混融試験サヘモ行ヒ居ラズ、頗ル疑

ハシキモノナリト信ズ。例へば琥珀酸ノ無水物モ亦同様ノ融點（一二〇度）ヲ有スルナリ。同氏ハ尙
 $(C_6H_5O_2)$ ノ「ケトンアルデヒド」ノ酸化分解物ニ於テモ確定セル何物ヲモ得居ラズ、唯前記炭素五箇
 化合物ト同族體ナラント云ヒ二重連結ノ位置モ α ト β トノ間ナラント想像セルノミナリ）

(七) 以上各項ノ結果ニ依リ「ソヤナール」ハ下ノ式ヲ與フベキモノト云ハザルヲ得ズ



即チ「ソヤナール」ハ不飽和ノ「アルドール」ナル爲メ場合ニヨリ飽和ノ「ケトンアルデヒド」トシテモ
 作用スルモノト云フベシ。詳言セバ「ソヤナール」ハ飽和ノ「ケトンアルデヒド」ニシテ其同分異性體
 タル「エノール」形ノ分子ヲ混在セルモノト云フベシ

然シテ此「ケトン」形及「エノール」形ノ何レガ醬油本來ノ香氣ヲ有スルモノナルヤハ俄ニ斷ジ難キモ、
 游離純「ソヤナール」ヲ比較的高溫ニ乾燥スルカ或ハ低溫ニテモ乾燥状態ニ長ク保存スルトキハ次第ニ
 變化シテ特有ノ香氣ヲ失ヒ單ニ香バシキ甘臭アル物質ニ變ズ。斯ノ如ク香氣變化シタル物質ハ沃度吸
 收力ヲ失ヒ次第ニ飽和化合物ニ變ズル傾向アリ。此事實ヨリ考察セバ醬油本來ノ香氣ヲ有スルモノハ
 右「ソヤナール」ノ「エノール」形ノモノト思惟セラル

第十二章 「ソヤナール」の化學的製造

余輩ハ別報醬油色素生成醱酵試驗ニ於テ醬油香氣物質ハ「アミノ」酸ノ存在ニ於テ主トシテ「ペントース」
 類、特ニ「メチールペントース」ノ醱酵ニヨリ生産セラル、事ヲ確認セルヲ報ゼリ

然ルニ右生理的反應ハ化學的ニモ遂行サルベキヲ思ヒ、別報醬油色素ノ化學的製法ト同様ノ操作ヲ施シ以
 テ「アミノ」酸ト糖類ヲ反應セシメタルニ果シテ其可能性ヲ認メタリ。依ツテ各種ノ炭水化合物類及各種ノ「ア
 ミノ」酸ニ就テ其「ソヤナール」ノ定量法ヲ施シ以テ生成量ヲ比較シタリ。而シテ最後ニ收量多キモノニ就
 テ其人工「ソヤナール」ヲ純粹ニ分離シ以テ其「アルファ、ナフチール、ソヤナール、ウレタン」化合物ヲ造リ
 タルニ其結果融點モ前報天然醬油ヨリ得タル同種ノ化合物ト一致シ、且ツ元素分析ノ結果モ良ク兩者相一
 致スルヲ認メタリ

余輩ノ設定セル該人工「ソヤナール」ノ製造法ハ後記特許方法ニ詳記セル如ク「アミノ」酸ト糖類トノ等量
 (又ハ一對二ノ比)ヲ「グリセリン」ニ溶解シ油浴中一二〇度(攝氏)内外ニ於テ加熱スル方法ニシテ、或ハ溶
 劑ヲ廢シ兩者ノ混合粉末ヲ直接熔融スルモノナリ。然レドモ「ソヤナール」ノ收量ハ常ニ溶劑ヲ使用セル場
 合大ナルヲ認メタリ。是レ反應ノ圓滑ニ行ハル、ガ爲メニシテ蓋シ當然ノ歸結ト謂フベシ

種々ノ糖類ニ於ケル試驗結果ヨリ觀察スルニ、「ソヤナール」ノ化學的製造ニ於テハ「メチールペントース」
 ノミナラズ他ノ一般「アルドース」ニ於テモ其生成ヲ認メタリ。之レ「ソヤナール」自身ガ「アルデヒド」タ
 ル事及ビ其起因ガ「アミノ」酸ニアラズシテ糖類ナリト一ツノ有力ナル證據タリ得ベシ

尙溶劑トシテハ糖類及ビ「アミノ」酸ヲ溶解シ且ツ沸點百數十度以上ノモノトシテハ「グリセリン」ノ外好適
 ノモノアルナシ。即チ試驗ノ結果五倍量ノ「グリセリン」ヲ使用スルヲ有利トス
 次ニ「ソヤナール」ノ收量ヲ増加スル爲メニ各種ノ接觸劑ヲ試驗セシニ炭酸曹達、炭酸「アムモニア」、生石
 灰、漂白粉等有效ナルヲ認メタリ。今左ニ是等ノ諸實驗ヲ明記スベシ

(一) 合成「ソヤナール」の化學的決定

「メチールベントース」(エル・ラムノース)ト「アミノ」酸類トヲ熔融スルコトニヨリ醬油香氣物質「ソヤナール」ト殆ド同様ナル香氣ヲ有スル特殊ノ「アルデヒド」ヲ生ズルコトヲ認メタルヲ以テ、該物質ヲ特ニシテ誘導體ヲ造リ又之ヲ分析シテ合成「ソヤナール」ノ化學的構造ヲ決定シ、果シテ前記天然醬油ヨリ得タル「ソヤナール」ト同物ナリヤヲ試験セントセシモ、非常ニ高價ナル「ラムノース」ヲ多量ニ得ルコト困難ナル事情アリ、會々後記セル如ク乳糖ヲ以テ之ニ代用スルモ其收量コソ少量ナレドモ等シク「ソヤナール」ト全ク同臭ヲ有スル「アルデヒド」ヲ得ルコトヲ發見セルヲ以テ此物質ヨリ得タル合成「ソヤナール」ヲ以テ先ヅ其化學的決定ヲ行ハントシ次ノ如キ實驗ヲ試ミタリ

乳糖三〇〇瓦及ビ粗製「グルタミン」酸曹達三〇〇瓦ヲ乳鉢中ニテヨク混合シ五立容ノ丸底「フラスコ」ニ入レ逆流冷却器ヲ付シ油浴中ニテ一三〇—一四〇度ニ約三〇分間加熱反應セシム。反應誘起スレバ内容膨大シ濃厚ナル赤褐色飴狀ヲ呈シ盛ンニ瓦斯ヲ發生ス。反應終レバ内容收縮シテ「タル」狀ヲ呈ス。冷却シタル後約五〇〇瓦ノ蒸溜水ニテ溶解ス。倍量ノ「クロロホルム」ヲ加ヘテ有栓硬質瓶ニ入レ振盪器ニ掛ケ約數十分間振盪浸出セシム。暫時靜置シタル後分離漏斗ニテ「クロロホルム」層ヲ分離ス。同様ノ操作ヲ再三反復シテ「クロロホルム」浸出液ヲ得。大部ノ「クロロホルム」ハ常溫ニテ減壓蒸溜ヲ行ヒテ除去シ更ラニ殘留セル「クロロホルム」ヲ低溫ニテ蒸發セシメ殘査ハ硫酸真空乾燥器ニテ乾燥ス。此時少許ノ結晶性物質ヲ析出スルガ故ニ寒劑ニテ充分冷却シ一晝夜放置シタル後結晶ハ濾別シタリ。帶黃色油狀物質二・五瓦ヲ得タリ。該油狀物質ハ感覺上一種ノ甘キ刺戟性香氣ヲ有シ醬油香氣ニ甚ダシク近似スルモ稍ヤ焦臭アリ

斯クシテ得タル油狀物質ヲ五酸化燐上ニテ真空乾燥シ、恒量ニ達シタル後試料トシテ一瓦ヲ採リ倍量ノ「アルファ、ナフチール、イソチアナート」ヲ加フ。直チニ混濁ヲ來シ低溫ニテ溫ムレバ直チニ瓦斯ヲ放出シテ全液ハ黃白色ニ固結ス。一晝夜乾燥器中ニ保チタル後採リテ乳鉢ニテ磨碎シ内容一立ノ圓底「フラスコ」ニ入レ五〇〇瓦ノ「リグロイン」ヲ注加シ逆流冷却器ヲ附シテ溫浴上ニテ約一時間煮沸シ冷却セザル中ニ濾過ス。濾液ハ暫時ニシテ混濁ヲ來シ一晝夜靜置スルニ稍ヤ黃色ヲ帶ビタル針狀結晶ヲ析出ス。濾別シテ石油「エーテル」ニテ洗滌シタル後乾燥シ秤量スレバ收量約〇・四五瓦ナリ。之ヲ第一區分トス
母液及ビ洗滌液ハ更ニ真空蒸溜ニ付シテ三分ノ一容ニ濃縮シ同様ニ處理シテ帶黃色結晶〇・〇五瓦ヲ得タリ。之ヲ第二區分トス

第一區分及ビ第二區分ハ「アブデルハルデン」乾燥器ニテ乾燥シ熔融點ヲ測定セルニ

第一區分	一一〇—一一二度
第二區分	一一八—一二〇度

ヲ與ヘタリ。依リテ兩區分ヲ合シ乾燥シ恒量ニ達シタル後窒素ノ定量ヲ行ヒタル結果次ノ如シ

物質	〇・一〇四七瓦	窒素	四・四瓦(溫度二二度、壓七六八耗)
實驗數			四・七九%
理論數	(C ₇ H ₁₀ O ₂ N)		四・九五%

炭素並ニ水素ノ分析結果左ノ如シ

物質	〇・一〇三四瓦	炭酸瓦斯	〇・二七三四瓦	水	〇・〇五七二瓦
----	---------	------	---------	---	---------

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

炭素% 水素%

實驗數	七二・〇二	六・〇五
理論數 (C ₇ H ₁₄ O ₅ N)	七二・一二	六・一四

此結果ニ依ル時ハ合成「ソヤナール」ノ「アルファ、ナフチール、イソチアナート」誘導體ハ前記天然醬油ヨリ得タル「アルファ、ナフチール、ソヤナール、ウレタン」ト融點並ニ分析結果ニ於テモ殆ド一致ス。故ニ此合成「ソヤナール」ハ天然ノ「ソヤナール」ト同物ナリト斷ズベシ

(二) 炭水化物ノ種類ト合成「ソヤナール」生成トノ關係

既報醱酵試驗ニ於テハ醬油ノ特有香氣發生ニ關與スルモノハ主トシテ「メチールペントース」ニシテ他ノ醱酵性糖類ハ醬油酵母ニヨリ酒精醱酵ヲ起シ從ツテ醬油ノ特有香氣ヲ發生セザリキ。然ルニ糖類ヲ「アミノ」酸ト化學的ニ熔融シテ「ソヤナール」ヲ造ル場合ハ醱酵性糖類ト雖モ等シク幾分ノ「ソヤナール」ヲ發生スルコトヲ認メタリ。故ニ殆ト全部ノ糖類ニ就テ試驗シ其「ソヤナール」量ヲ定量比較シ以テ糖類ノ構造ト「ソヤナール」生成トノ間ニ如何ナル關係ノ存在スルヤヲ研究スル事頗ル緊要ナリトシテ左ノ試驗ヲ行ヒタリ

次表ニ記セル一四種ノ炭水化物ニ就テ各一瓦宛ニ「グルタミン」酸曹達一瓦宛ヲ添加シ此含量ニ對シ〇・一%ノ曹達灰ヲ加ヘ或ハ加ヘズシテ乳鉢中ニテヨク混磨シ其儘又ハ五倍量ノ「グリセリン」ニ溶解シ逆流冷却器ヲ付シ同油浴中ニテ同時ニ一三〇度ニ一〇分間熔融シ冷却ノ後一〇珩ノ水ニ溶解シ「クロロホルム」一〇珩宛ニテ三回振盪浸出シ「クロロホルム」浸出液ハ合シ低温ニテ蒸發シ殘渣ヲ一〇珩ノ水ニ溶解シ不溶解物

質ヲ濾別シタル後前記「ヨードフォルムル」反應ニ依ル「ソヤナール」ノ定量ヲ行フ。其結果次ノ如シ

炭水化物	構造式	炭酸曹達	「グリセリン」 「ソヤナール」生成量 (使用糖ニ對スル%)
「デー・グルコース」	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \text{ OH} \text{ H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{OH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \text{ OH} \text{ H} \text{ OH} \end{array}$	無添加	〇・一四九三
「デー・マンノース」	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \text{ OH} \text{ OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{OH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \text{ OH} \text{ H} \text{ H} \end{array}$	無添加	〇・三〇五六
「デー・マンノース」	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \text{ OH} \text{ OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{OH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \text{ OH} \text{ H} \text{ H} \end{array}$	添加	〇・七三九五
「デー・マンノース」	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \text{ OH} \text{ OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{OH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \text{ OH} \text{ H} \text{ H} \end{array}$	添加	〇・三〇五六
「マルトース」	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ OH} \text{ OH} \text{ H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{OH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \text{ H} \text{ H} \text{ OH} \end{array}$	無添加	〇・三二五四
「デー・ガラクトース」	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ OH} \text{ OH} \text{ H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{OH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \text{ H} \text{ H} \text{ OH} \end{array}$	添加	〇・七六九一
「ラクトース」	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 \end{array}$	無添加	一・一八九八
		添加	一・七五五一

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

「エル・キシロース」	$\begin{array}{c} \text{HOH H} \\ \quad \\ \text{CHOH}-\text{C}-\text{C}-\text{COH} \\ \quad \\ \text{OH HOH} \end{array}$	無添加	無添加	〇・三五三八
「エル・ラムノース」	$\begin{array}{c} \text{OH OH H H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COH} \\ \quad \quad \\ \text{H HOH OH} \end{array}$	無添加	無添加	二・八〇六八
「エル・アラビノース」	$\begin{array}{c} \text{OH OH H} \\ \quad \quad \\ \text{CHOH}-\text{C}-\text{C}-\text{COH} \\ \quad \\ \text{H HOH} \end{array}$	無添加	無添加	〇・四五六七
「サッカロース」	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \\ \quad \\ \text{H H OH} \\ \quad \\ \text{H HOH} \end{array}$ <small>「サ・ヂル」 「フ・オ・ラ」 「ト・ス」</small>	無添加	無添加	〇・二二三五
「デー・フラクトース」	$\begin{array}{c} \text{H H OH} \\ \quad \quad \\ \text{CHOH}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}-\text{CHOH} \\ \quad \\ \text{OH OH H} \end{array}$	無添加	無添加	〇
「ソルボース」	$\begin{array}{c} \text{OH OH OH} \\ \quad \quad \\ \text{CHOH}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}-\text{CHOH} \\ \quad \\ \text{H HOH} \end{array}$	無添加	無添加	〇

「ラフィノース」	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	無添加	無添加	〇〇
「マンニャト」	$\begin{array}{c} \text{H H OH OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CHOH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CHOH} \\ \quad \quad \\ \text{OH OH H H} \end{array}$	無添加	無添加	〇
「スターチ」		無添加	無添加	〇〇

以上ノ結果ニ依レバ「ソヤナール」ノ生成ニハ「メチールペントース」(「ラムノース」)ノミニ於テ特ニ收量多ク三%内外ヲ示シ乳糖之ニ次ギ一・五%内外ヲ示ス。其他「マンノース」及ビ「ガラクトース」之ニ次ギ〇・七%内外ニシテ「グルコース」、「マルトース」、「サッカロース」等ハ尙ホ之ヨリ少ナク〇・一%内外ヲ示ス要之スルニ「アルドース」又ハ之ヲ含ムニ糖體ハ多少何レモ「ソヤナール」ヲ生成ス。反之シテ果糖、「ソルボース」ノ如キ「ケトース」ヨリハ全ク之ヲ生産セズ。尙又「ラフィノース」ノ如キ三糖體ハ假令其分子中ニ「アルドース」ヲ含ムト雖モ分解困難ナル故ニヤ全ク「ソヤナール」ヲ生産セズ。同様ニ澱粉モ亦「ソヤナール」生成ノ機能ナシ。而シテ以上何レノ場合ニ於テモ溶劑トシテ「グリセリン」ヲ用フル場合其收量遙カニ増大スル傾向アリ。之レ反應ノ圓滑ニ行ハル、ニ外ナラズ。唯終リニ注意スベキハ「ペントース」タル「キシロース」及ビ「アラビノース」ヨリモ微量ノ「ソヤナール」ヲ生ゼリ。之レ恐ラクハ「ソヤナール」ト同族體ナル炭素五個ノ「アルドール」ヲ生ズルモノナルベシ。何トナレバ炭素五個ノ化合物ヨリ六個ノ「ソヤナール」ヲ生ズベキコト甚ダ信ジ難キ故ナレバナリ

(三) 「アミノ」酸ノ種類ト合成「ソヤナール」トノ關係

「アミノ」酸ハ同種ノモノヲ使用シ糖類ヲ異ニシタル場合即チ糖類ノ種類ト「ソヤナール」生成トノ關係ハ前試驗ニ於テ明瞭タリ。今回ハ糖類トシテハ「ラムノース」ヲ用ヒ之ニ種々ノ「アミノ」酸ヲ加ヘ前試驗ト同様ニ加熱反應セシメ以テ其合成「ソヤナール」生成ニ關スル關係ヲ明カニセントシタリ。先ヅ純粹「ラムノース」〇・一瓦宛及ビ「ロイシン」、「グルタミン」酸曹達、「グリココール」、「アスパラギン」、「アラニン」、「フェニールアラニン」、「チロシン」等數種ノ「アミノ」酸各々〇・一瓦宛ヲ別々ニ乳鉢中ニテ混合シ硬質試験管中ニ充填シ豫メ一三五—一四〇度ニ加熱セル油浴中ニテ約一〇分間加熱反應セシム。最初反應起リ内容膨大シ赤褐色ニ變ジヤガテ反應終レバ内容收縮ス。此際一種佳快ナル香氣ヲ發生ス。先ヅ嗅覺ニ依リテ該香氣ノ優劣ヲ肉感的ニ精査シタリ。次ニ蒸溜水一〇〇ccニテ溶解シ濾過シ洗滌液共一〇ccトナシ各々別々ニ小型ノ分離濾斗ニ採リ等量ノ「クロロホルム」ニテ浸出スル事三度ニシテ各浸出液ヲ合併シ三〇ccト得タリ。次ニ之ニ一〇cc宛ノ蒸溜水ヲ添加シテ溫浴上ニテ低温ニテ「クロロホルム」及揮發性「アルコール」類ヲ蒸發シ完全ニ蒸發シ去リタル後各液ニ就キテ「ソヤナール」定量法ニ準ジテ生成セラレタル合成「ソヤナール」量ヲ測定シタリ其結果次ノ如シ

(一) 肉感的觀察

「アミノ」酸類	感覺ニ依ル觀察	順位
「ロイシン」	優良 香氣醬油ニ似テ強シ	+++
「グルタミン」酸曹達	良 香氣稍ヤ甘臭シ	++

「グリココール」	可 香氣微弱ナリ	+
「アスパラギン」	可 香氣稍ヤ甘臭シ	+
「アラニン」	可 香氣微弱、稍ヤ油臭シ	±
「フェニールアラニン」	不可 香氣異常ナリ、醬油香無シ	±
「チロシン」	良 香氣良クレド稍ヤ微弱ナリ	++

(二) 「ソヤナール」定量結果

「アミノ」酸類	測定セル次亜硫酸曹達液(%)	上ニ相當スル沃度液(%)	消費セラレタル沃度液(%)	生成セラレタル「ソヤナール」(%)	生成セラレタル「ソヤナール」(%)
「ロイシン」	八・三一	八・四八	一・五二	〇・〇〇五八	五・八
「グルタミン」酸曹達	八・四五	八・五五	一・四五	〇・〇〇五五	五・五
「グリココール」	八・四一	八・五八	一・四二	〇・〇〇五六	五・六
「アスパラギン」	八・五五	八・七二	一・二八	〇・〇〇四九	四・九
「アラニン」	九・二〇	九・三八	〇・六二	〇・〇〇二四	二・四
「フェニールアラニン」	九・七一	九・九〇	〇・一〇	〇・〇〇〇四	〇・四
「チロシン」	九・二〇	九・三八	〇・六二	〇・〇〇二四	二・四

以上ノ結果ニ依レバ合成「ソヤナール」製造ニ使用スル「アミノ」酸トシテハ香氣ノ肉感的性質及ビ其收量ヨリ見ルモ「ロイシン」ヲ以テ最適トス。使用セル「メチールペンチトース」ニ對シテ五・八%ノ「ソヤナール」ヲ得タリ。而シテ之ニ次グモノハ「グルタミン」酸曹達及ビ「グリココール」ナリトス

因ニ論ズベキハ「スク」ノ如キ炭素少キ「アミノ」酸及ビ「チロシン」ノ如キ輪狀「アミノ」酸ヨリ

モ炭素六個ノ脂肪系「ケトンアルデヒド」ヲ生ズル事實ヨリ考フルモ「ソヤナール」ノ直接母體ハ「アミノ」酸ニ非ラズシテ糖類ナルコト明瞭ナリトス

(四) 合成「ソヤナール」生成ト糖類及ビ「アミノ」酸ノ量的關係

前試験ニ於テ糖類及ビ「アミノ」酸類ノ「ソヤナール」生成ニ於ル相互關係ニ就キテ各個ノ試験ヲ行ヒタリ。次ニ「ソヤナール」生成ニ對シテ糖類及ビ「アミノ」酸ノ幾何量ヲ混合反應セシメタル場合良好ナル成績ヲ得ルヤ其混合スベキ數量的關係ヲ精査センガ爲メ糖類トシテハ乳糖ヲ用ヒ「アミノ」酸ハ「グルタミン」酸曹達ヲ使用シタリ。加熱反應ノ方法並ニ其生成セラレタル「ソヤナール」ノ定量ハ前法ト全ク同様ナリ兩者ヲ混合セル割合ハ次ノ如シ

試験番號	乳糖(瓦)	「グルタミン」酸曹達(瓦)
一、	〇・一 (下ノ約三倍量)	〇・三 (上ノ約三分ノ一量)
二、	〇・一 (下ノ二倍量)	〇・五 (上ノ半量)
三、	〇・一 (下ト等量)	〇・一〇 (上ト等量)
四、	〇・一 (下ノ半量)	〇・二〇 (上ノ倍量)
五、	〇・一 (下ノ約三分ノ一量)	〇・三〇 (上ノ三倍量)

乳糖及ビ「グルタミン」酸曹達ノ混合物ハ前試験ト全ク同様ニ乳鉢中ニテヨク混合シ硬質試験管ニテ一三〇—一四〇度ニテ約一〇分間加熱反應セシメ一〇珩ノ蒸溜水ニ溶解シ「クロロホルム」一〇珩ニテ二度浸出法ヲ反復シ「クロロホルム」及揮發性「アルコール」類ヲ蒸發シ蒸溜水ヲ加ヘテ一〇珩トナシ其各一〇珩溶液ニ就キテ「ソヤナール」定量法ニ準ジテ「ソヤナール」ノ生成歩合ヲ比較シタリ

此際別ニ蒸溜水一〇珩ヲ試料トシ標準液トシテ同條件ニテ比較ニ供セリ。其結果次表ノ如シ

試験番號	測定セル次亞硫酸曹達液(珩)	上ニ相當スル沃度液(珩)	消費セラレタル沃度溶液(珩)	標準液トシテノ差(珩)
一、	九・七〇	九・七四	〇・二六	〇・二〇
二、	九・六五	九・六九	〇・三二	〇・二五
三、	九・四五	九・四九	〇・五一	〇・四五
四、	九・二〇	九・二四	〇・七六	〇・七〇
五、	九・一五	九・一九	〇・八一	〇・七五
標準液	九・九〇	九・九四	〇・〇六	—

消費セラレタル十分ノ一規定沃度溶液ヨリ生成セラレタル「ソヤナール」百分率ヲ計算スレバ次ノ如シ

試験番號	消費セラレタル沃度液(珩)	生成セラレタル「ソヤナール」(瓦)	乳糖ニ對スル「ソヤナール」生成量(%)	「グルタミン」酸曹達ニ對スル「ソヤナール」生成量(%)
一、	〇・二〇	〇・〇〇〇八	〇・八〇	二・六六
二、	〇・二五	〇・〇〇一〇	一・〇〇	二・〇〇
三、	〇・四五	〇・〇〇一七	一・七〇	一・七〇
四、	〇・七〇	〇・〇〇二七	二・七〇	一・三五
五、	〇・七五	〇・〇〇二九	二・九〇	〇・九七

尙ホ念ノ爲メ此際同時ニ生成セラレタル色素ヲ醬油色素比色定量法ニ準ジテ測定シタリ。即チ原液一〇珩ノ生成「ソヤメラニン」酸百分率ハ次ノ如シ

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

試験番號

乳糖(瓦)

「アルタミン」酸曹達(瓦)

「ソヤメラニン」酸(%)

一、

〇・一

〇・〇三

〇・七二

二、

〇・一

〇・〇五

〇・八一

三、

〇・一

〇・一〇

一・五三

四、

〇・一

〇・二〇

二・二五

五、

〇・一

〇・三〇

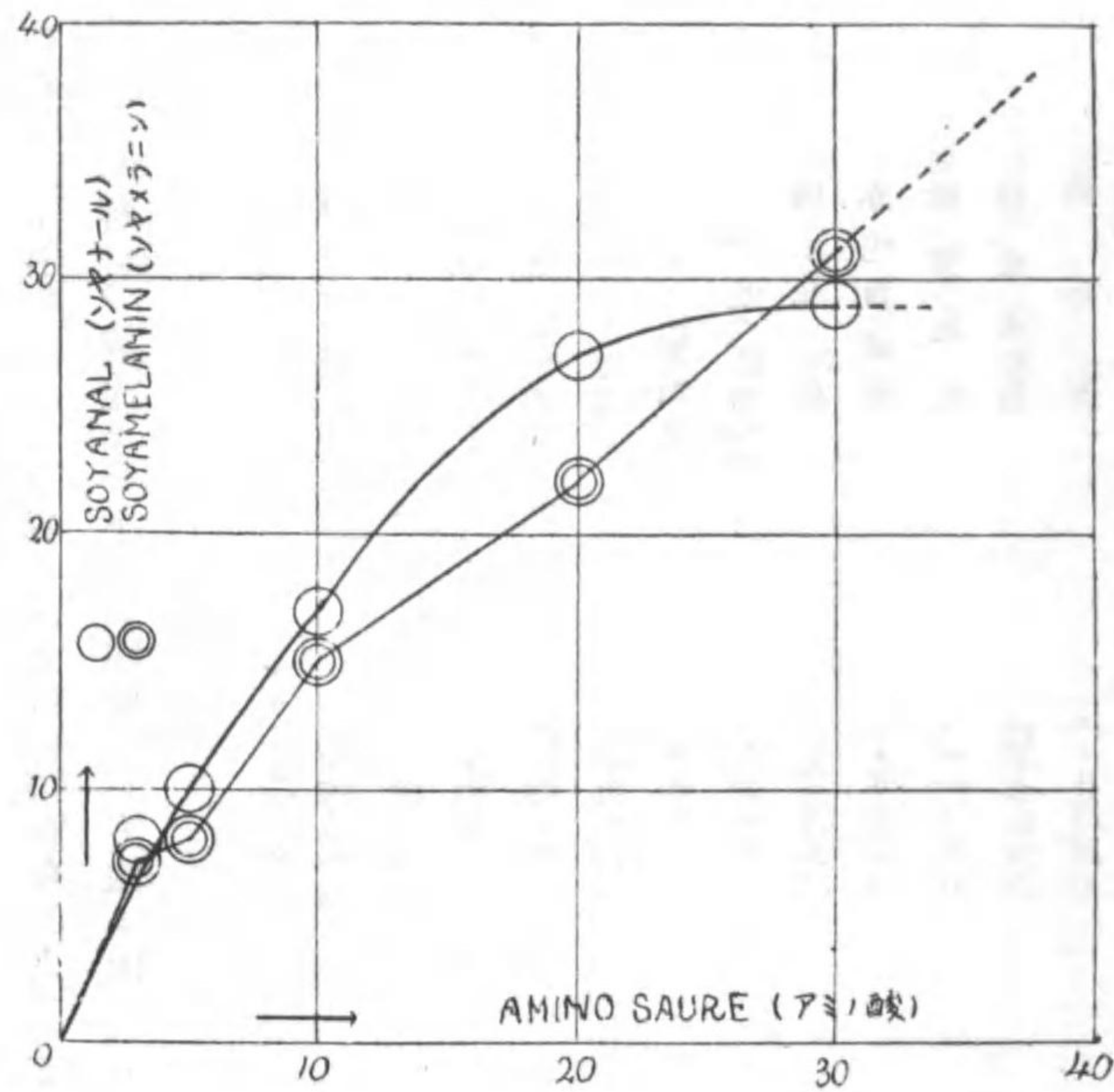
三・一五

以上ノ結果ニ依レバ「ソヤナール」ノ化學的製造ニ關シ使用スル糖量ニ對シ「アミノ」酸ノ使用量三倍迄ハ其多キ程「ソヤナール」ノ生成量(使用糖ニ對スル%トシテ)多シ。然レドモ其數ハ「アミノ」酸ノ使用量ト比例的ニ増加スルモノニアラズシテ糖ニ對シ「アミノ」酸ヲ二倍量使用シタルモノト三倍量使用シタルモノトハ其差極微ナリ。尙ホ之ヲ後圖ニ示ス如ク曲線ニ表ハストキハ三倍量ノ「アミノ」酸使用ガ殆ド「ソヤナール」生成ノ最高點ナルヲ知り得ベシ。從ツテ「ソヤナール」製造上ノ經濟的「アミノ」酸使用量ハ糖ノ半量乃至等量ヲ可トス。

尙ホ「ソヤナール」量ヲ使用セル「アミノ」酸量ニ對スル%ニテ表ハセバ使用量少キ程其歩合良好ナルハ前記ノ理由ニヨリ當然ナリトス。然レドモ使用糖ニ對スル絶體的收量著シク減少スルヲ以テ極端ニ「アミノ」酸ノ使用量ヲ減少スルハ又經濟的ニアラズ。次ニ色素「ソヤメラニン」酸ノ生成歩合ハ曲線ニ示ス如ク殆ド比例的ニ「アミノ」酸ノ増加ト共ニ増加ス。此點ハ「ソヤナール」ノ生成ト大ニ趣ヲ異ニスルヲ知ルベシ。

(五) 「ソヤナール」製造ニ於ケル接觸劑ノ影響

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究



「ソヤナール」ノ製造ニ際シ「アミノ」酸ト糖類トノ混合物ニ各種接觸劑ヲ添加シ製品「ソヤナール」ノ收量ヲ増加スルヤ否ヤヲ試験センガ爲メ次ノ試験ヲ行ヒタリ

「グルタミン」酸曹達一瓦ト乳糖一瓦ヲ下表ニ記ス各種接觸劑〇・〇一瓦(糖ニ對シテ一%)ト共ニ混合シ一〇銑ノ「グリセリン」ニ溶解シ、前記セルト全ク同様ナル方法ニ依リ「ソヤナール」ヲ定量セリ。其結果次ノ如シ

試験番號	接觸劑	「ソヤナール」生成量(%)
一、	重「クロム」酸加里	〇・四八六四
二、	酸 化 銅	〇・三二五三
三、	二酸化「マンガン」	〇・六五〇八
四、	金 屬 亞 鉛	〇・四二四〇
五、	昇 汞	〇・九七六一
六、	「クロム」酸加里	〇・三九一一
七、	過「マンガン」酸加里	〇・六八三六
八、	鹽 化 鐵	〇・五八五〇
九、	赤色血油鹽	一・五〇〇三
一〇、	沃 度 加 里	一・一一五五
一一、	酸 化 水 銀	〇・七一六五
一二、	酸 化 銀	〇・八四四七
一三、	砒 酸	〇・九一〇四

一四、	硝 酸 銀	一・〇〇九〇
一五、	甘 汞	一・一五六九
一六、	黄色血油鹽	一・三八三七
一七、	硝酸「バリウム」	〇・六六七二
一八、	酸化「ニッケル」	〇・七一六五
一九、	酸 化 鉛	一・四〇〇一
二〇、	硫酸水銀	一・三〇一五
二一、	漂 白 粉	一・五六一二
二二、	硼 酸	一・〇七四八
二三、	沃 度	一・二三五八
二四、	硝 酸 加 里	〇・九四三三
二五、	「ナトリウムアマルガム」	一・三三四四
二六、	膠 狀 金	一・四六五八
二七、	炭酸「アムモニウム」	一・五九四一
二八、	鹽化「アムモニウム」	一・二六八〇
二九、	生 石 灰	一・五六一二
三〇、	炭酸曹達(無水)	一・七五五一
三一、	無 添 加	一・一八九八

以上ノ結果ニ依ル時ハ無水炭酸曹達、生石灰、炭酸「アムモニウム」ノ「アルカリ」性物質ガ最も收量多シ

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

然レドモ必ズシモ「アルカリ」性ノミヲ可トスル所以ニモ非ル事ハ漂白粉、赤色血鹵鹽、膠狀金等モ又殆ド同様ナル收量ヲ示セルニヨリテ知ルベシ。工業的見地ヨリスレバ曹達灰又ハ生石灰ノ使用ヲ最良ナリト認ム

(六) 「ソヤナール」製造特許方法

前記ノ諸結果ヨリ余輩ハ此方法ヲ大正十三年十一月特許出願シ大正十四年十月十九日其特許ヲ得タリ。今左ニ該特許ノ方法ヲ明記ス

特許第六六七五〇號 醬油ノ香氣及ビ色素成分ノ化學的製造法

發明ノ性質及ビ目的ノ要領

本發明ハ「メチールペントース」又ハ「ペントース」又ハ其他ノ「アルドース」類若シクバ是等ノ混合物或ハ是等ヲ含有スル物質ニ「アミノ」酸又ハ是等ヲ含有スル物質ヲ加ヘ加熱ニ依リテ反應ヲ起サシメ以テ醬油ノ香氣成分及ビ色素成分ヲ同時ニ化成セシムル方法ニ係リ、其目的トスル所ハ純化學的ニ醬油香氣成分及ビ色素成分ヲ製造シ以テ合成醬油ノ主要材料トシテ使用シ、或ハ一般醬油ノ不良ナルモノニ添加シ之ヲ優良化スルニアリ

第一法

「メチールペントース」一分ト「アミノ」酸二分ノ一分ヲ「グリセリン」四分ニ溶解シ接觸劑トシテ漂白粉又ハ炭酸「アルカリ」又ハ炭酸「アムモニア」又ハ生石灰若シクハ是等ノ混合物ヲ「グリセリン」溶液ノ一%位加ヘ攪拌機及ビ逆流冷却器ヲ附セル容器中ニ入レ油浴又ハ「バラフィン」浴中ニ裝置シ内容ヲ攪拌シツ、徐々ニ溫度ヲ上昇セシメ攝氏一三〇度内外ニ至ル時ハ内容液ハ次第ニ着色シ瓦斯ヲ放出ス。スケター一〇—一三〇分間此溫度ニ保持シ攪拌ヲ連續ス。然ル後加熱ヲ止メ冷却後約倍量ノ「クロロホルム」又ハ「エーテル」ヲ以テ振盪浸出シ透明ナル「クロロホルム」液ハ之ヲ分チ灼熱乾燥セル無水硫酸曹達ヲ加ヘテ一夜放置ス。然ル後之ヲ濾過シ「クロロホルム」ヲ蒸溜シテ回收ス。蒸溜殘渣ハ醬油ノ香氣強キ淡黃色油狀ノ「ソヤナール」ナリ。此純製品ノ收量ハ用ヒタル糖量ニ對シ三%以上ナリ。尙ホ此製品ハ其儘ニ保存スル時ハ酸化又ハ縮合ニヨリ變性シ易キヲ以テ酒精溶液又ハ水溶液トシテ保存シ實用ニ供ス

第二法

本法ハ前方法ヲ實用上簡單化セルモノニシテ材料ノ糖類一分ニ對シ「アミノ」酸二分ノ一分ヲ良ク細粉トナシ混合シ尙ホ前記ノ接觸劑一%位ヲ添加混合シ第一法ト同様ナル容器中ニ入レ攝氏一〇〇度乃至一三〇度ニ於テ約三〇分間保持セバ内容物ハ熔融シテ透明ナル半流動體トナリ瓦斯ヲ發生ス。色相濃赤褐色トナリタル時之ヲ放冷シ固化セル内容物ヲ少量ノ水ニ溶解シ倍量ノ「クロロホルム」又ハ「エーテル」ニテ振盪シ「クロロホルム」層ヲ分離シ濾過シテ之ヲ蒸溜回收セバ殘渣ハ淡黃色油狀ノ「ソヤナール」ナリ。本法ハ前法ヨリ簡單ナル利益アレドモ製品ノ收量ハ前法ヨリ一乃至二割少キヲ常トス。尙ホ香氣成分ト色素成分トヲ同時ニ實用ニ供スル如キ場合ハ前記熔融物ヲ熔劑ニテ分離スルコトナク其儘使用シ得ベシ

醬油色素

前記醬油香氣成分ノ製造ニ際シ「クロロホルム」層ヲ分チタル水層(第一法ノ場合ハ「グリセリン」層)ハ美麗ナル暗赤褐色ヲ呈シ其化學的性質ハ全ク「メラニン」酸ノ反應ヲ呈シ天然醬油ヨリ得タル色素成分ト同様ナ

ル反應ヲ呈ス。該色素ハ「アミノ」酸ト糖類ト化學的ニ作用シテ香氣成分ノ生成ト同時ニ生成セルモノニシテ既往ヨリ醬油ノ人工着色ニ使用セル所謂「カラメル」トハ異ナリ醬油本來ノ色素ト同様ナルモノナリ。而シテ之ヲ化學的純粹トナスニハ一般「メラニン」酸ノ精製法ヲ以テ行ヒ得ベキヲ認メタリ。而シテ該色素ハ既報セル醬油色素「ソヤメラニン」ト一致スルモノナリ

此「ソヤメラニン」水溶液ハ之ヲ濾過シタル後温浴上ニテ蒸發スレバ黒褐色ノ舍利別トナリ直チニ醬油ノ着色劑トシテ實用ニ供シ得ベシ。其用法ハ要求スル醬油ノ色相濃度ニヨリ「ソヤメラニン」ノ製品ヲ一乃至二%添加セバ全ク眞正優等醬油ト同一ナル美麗ナル赤褐色ヲ呈ス

次ニ前記製造方法ハ醸造上生理的ニ行ハル、「メチールペンチトース」及ビ「ペンチトース」ノ變化ヲ純化學的ニ行ヒタルモノナレドモ此化學的方法ニ於テハ生理的ニ「ソヤナール」ヲ生ゼザル糖類(主トシテ酒精醱酵ヲ起ス)ニテモ少量ナガラ是等醬油香氣成分ヲ構成シ得ル事ヲ發見セリ。今左ニ「ペンチトース」以外ノ糖類ニ就テ前記ノ方法ヲ施シテ得タル「メチールソヤナール」ノ收量ヲ定量セシ結果ヲ記セバ、「アルドース」類若シクハ「アルドース」ヲ含ム重糖類トシテ「ラクトース」ヨリハ一・七五%、「ガラクトース」ヨリハ〇・七六九%、「マルトース」ヨリハ〇・三二五%、「マンノース」ヨリハ〇・七三九%、「グルコース」ヨリハ〇・五六二%、「サツカロース」ヨリハ〇・一四五%ノ「メチールソヤナール」ヲ得、同時ニ何レモ美麗ナル「ソヤメラニン」ヲ得タリ。反之シテ「フラクトース」及ビ「ソルボース」ノ如キ「ケトース」類及ビ三糖類タル「ラフィノース」及ビ多價「アルコール」等「マンニット」ノ如キハ全ク醬油香氣成分ヲ生ゼザルコトヲ認メタリ。是ヲ要スルニ此等香氣成分ノ有スル「アルデヒド」基ノ給源ニ就テ考察セバ合理的ナル結果ト云フベシ。茲ニ

於テ本化學的方法ハ其材料トシテ「メチールペンチトース」及ビ「ペンチトース」ノ外「アルドース」類及ビ「アルドース」ヲ含ム重糖類ヲモ採用シ得ベキモノナリ

特許請求ノ範圍

前文記載ノ目的ヲ以テ本文ニ詳記スル如ク「メチールペンチトース」又ハ「ペンチトース」又ハ其他ノ「アルドース」類若シクハ是等ノ混合物或ハ是等ヲ含有スル物質ニ「アミノ」酸又ハ是等ヲ含有スル物質ヲ加ヘ加熱ニヨリテ化學變化ヲ行ハシムルコトヲ特徴トスル醬油香氣及ビ色素成分ノ化學的製造法

附記

- 一、本文ニ詳記スル如ク糖類ト「アミノ」酸類ヲ「グリセリン」ニ溶解シ高熱ニ處理スル特許請求範圍ノ方法
- 二、本文ニ詳記スル如ク糖類ト「アミノ」酸類ノ混合物ヲ直接熔融セシムル特許請求範圍ノ方法
- 三、本文ニ詳記スル如ク附記一及ビ二項ノ方法ニ接觸劑トシテ漂白粉又ハ炭酸「アルカリ」又ハ炭酸「アンモニア」又ハ生石灰若シクハ是等ノ混合物ヲ使用スル特許請求範圍ノ方法
- 四、本文ニ詳記スル如ク糖類ト「アミノ」酸類ノ化合物ニ依ル生成物ヲ「クロロホルム」又ハ「エーテル」ニテ浸出シ以テ醬油香氣成分ト色素成分トヲ分ツ特許請求範圍ノ方法
- 五、本文ニ詳記スル如ク大豆酸分解液ヲ脱臭シ之ニ食鹽、砂糖、乳酸、琥珀酸、醋酸、酪酸「エーテル」、醋酸「エチル」、醋酸「アミル」、「アセタール」ノ混合物ニ本法ニ依リ製造セル醬油香氣成分及ビ色素成分ヲ添加シ以テ合成醬油ヲ造ルベキ醬油香氣及ビ色素成分ノ製造方法
- 六、本文ニ詳記スル如ク本法ニ依リ製造セル醬油香氣成分及ビ色素成分ヲ劣等醬油又ハ溜醬油ニ加ヘテ之

ヲ優良化セシムベキ醬油香氣及ビ色素成分ノ製造方法

第十三章 「ソヤナール」ノ生因ニ關スル考察

別ニ記載セル酸酵試験ニ於テ余輩ハ「アミノ」酸類ニ「ペントース」類特ニ「メチールペントース」ヲ添加シ醬油酵母及乳酸菌ヲ移植セルモノニ限リ數ヶ月後特ニ濃厚ナル醬油色素ヲ生産スルト同時ニ醬油ノ基本的芳香ヲ呈スルコトヲ認メタリ。尙又前記醬油香氣素「ソヤナール」ノ化學的製造試験ニ於テモ「アミノ」酸單獨又ハ糖類單獨ニテハ單ニ焦臭ノミヲ呈シ全ク「ソヤナール」ヲ生産セズ、兩者ノ混合物ヲ處理スル時始メテ「ソヤナール」ヲ生ズルコトヲ認メタリ。尙其色素生成ニ於テモ同様ニ兩者ノ混合ニヨリ初メテ美麗ナル醬油様色相ヲ呈セリ。是等ノ事實ニ依リテ醬油ノ香氣及色素ノ生産ハ「アミノ」酸ト「ペントース」類トノ相互作用ニヨルコト明白ナリトス。

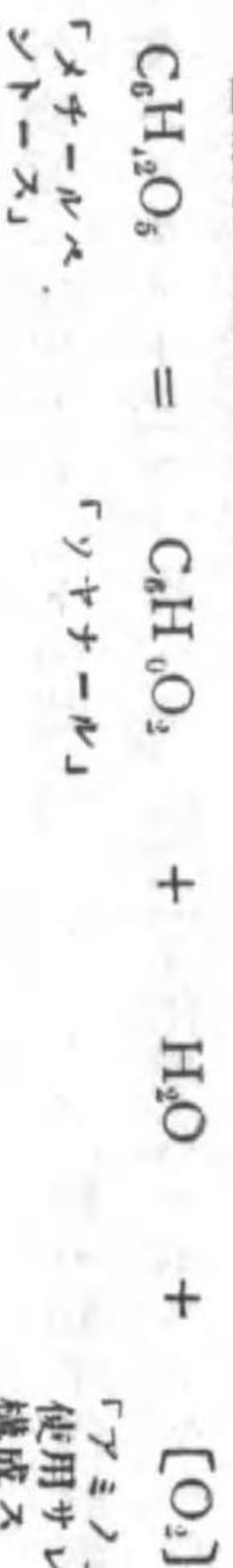
茲ニ於テ起ル問題ハ「アミノ」酸類ト「ペントース」類ト其何レガ「ソヤナール」生産ノ直接基本物質ナリヤノ疑問ナリ。

嘗テメイラルド (Mailard : Compt. rend. 66, 154, 1912) ノ報ズル所ニヨレバ「アミノ」酸ヲ糖類又ハ「グリセリン」ト共ニ一〇〇乃至一五〇度ニ處理セバ直ニ化合シ三七度以下ニテハ徐々ニ化合シ何レノ場合モ非結晶性「フーミン」物質ヲ生ズト云ヒ、然シテ其間ニ「アミノ」酸ハ脱水作用ヲ受ケ「アルデヒド」或ハ「ケトン」基ヲ有スル物質ニ變ズルニ至ルト云ヘリ。即同氏ハ「アミノ」酸ノミヲ「アルデヒド」及「ケトン」類ノ基本物質ト考ヘ居ルモ其生成物ノ性質及構造ニ就テハ何等研究セルモノナク全ク想像的推論ニ外ナラズ

然ルニ余輩ノ研究ニヨレバ「アミノ」酸ハ何レノ「アミノ」酸ヲ使用スルモ多少ノ「ソヤナール」ヲ得。「ロイシン」最モ優良ニシテ「グリタミン」酸、「グリコロール」之ニ次グコト既述セルガ如シ。斯ク「グリコロール」ノ如キ炭素二個ノ「アミノ」酸ヨリシテモ炭素六個ノ「ソヤナール」ヲ生ズルヲ思ハバ「アミノ」酸ハ「ソヤナール」ノ基本物質ニ非ズシテ單ニ糖類ヨリ「ソヤナール」生成ニ際スル作用物質ナリト云フヲ得ベシ。反之シテ「ソヤナール」ノ化學的製造ニ際スル糖類ノ關係ハ頗ル密接ナルモノアリ。即チ六炭糖系ノ然カモ「アルドース」ニ限リ「ソヤナール」ヲ生ジ、同「ケトース」ヨリハ之ヲ生ゼズ。又六炭糖「アルドース」ヲ含ム「ピオース」ヨリモ之ヲ生ズ。尙「メチールペントース」ヨリハ特ニ多量ノ「ソヤナール」ヲ生ズ。何レモ炭素六個ノ「アルドール」(又ハ「ケトンアルデヒド」)タル「ソヤナール」ノ基本的根源物質トシテ糖類ヲ擧グベキコトヲ立證スルニ足ル。

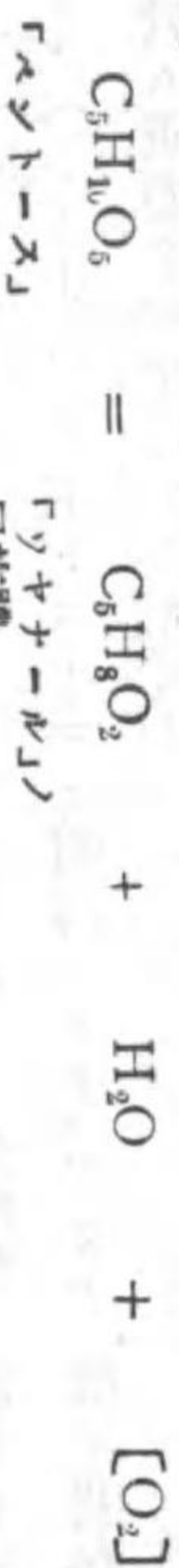
而シテ酸酵試験ニ於テハ「メチールペントース」ノ存在ニヨリ醬油ノ香氣發生顯著ニシテ他ノ六炭糖系「アルドース」ハ皆酒精酸酵ヲナシ全ク「ソヤナール」ヲ生ゼズ。「ペントース」ハ僅カニ香氣ノ發生ヲ見ルノミナルコト既述セルガ如シ。此理由ニヨリ醬油ノ天然酸酵ニ於テ香氣物質「ソヤナール」ノ直接根源物質ハ「メチールペントース」ヲ主トスルコト明白ニシテ「アミノ」酸ノ共存ハ此種ノ「ソヤナール」生成ニ際シ相互作用ヲ營ム重要ナル條件ナリト云フベシ。

要スルニ「メチールペントース」及「ペントース」ト「アミノ」酸ノ共存ニ於テ「アミノ」酸ハ醬油色素タル「メラニン」性物質ニ酸化サレ之ト同時ニ「ペントース」類ハ分子内酸素ヲ奪ハレ以テ還元作用ヲ受ケ「ソヤナール」を生ズルモノト云フヲ得ベシ。即之ヲ化學式ニ示ストキハ左ノ如シ

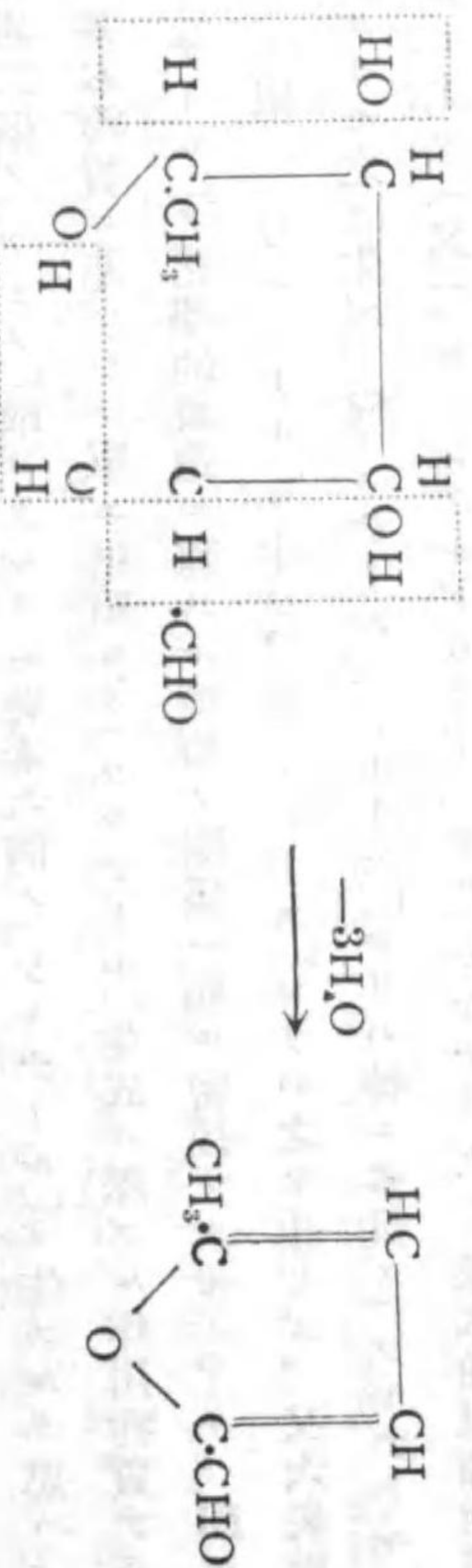


「アミノ」酸ノ酸化ニ
使用キレ「醬油」色素ヲ
構成ス

右ト同様ノ反應ニヨリ微弱遲緩ナレドモ「ペンタース」ハ左ノ如ク分解スベシ

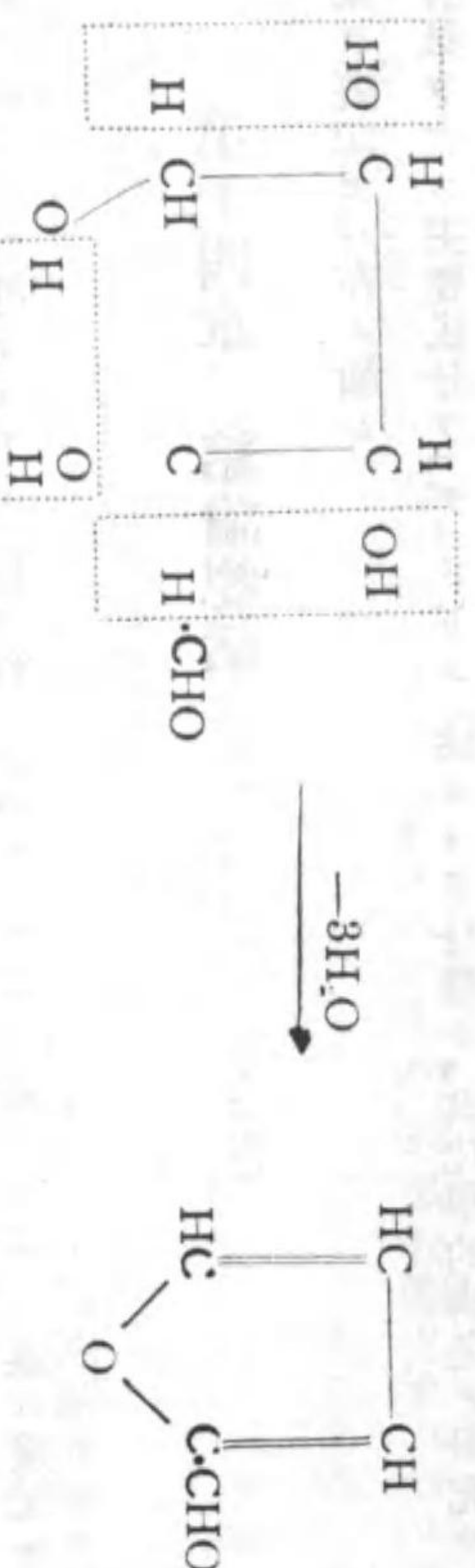


然ルニ右ノ化學變化ノ構造式的説明トシテ余輩ハ次ノ如キ解説ヲ提出ス。元來「メチールペンタース」及ビ「ペンタース」類ガ脱水作用ヲ受クルトキハ夫々相當スル「フルフロール」ヲ生ズルコト既知ノ事實ニシテ其構造式的化學變化ハ左ノ如シ



「メチールペンタース」

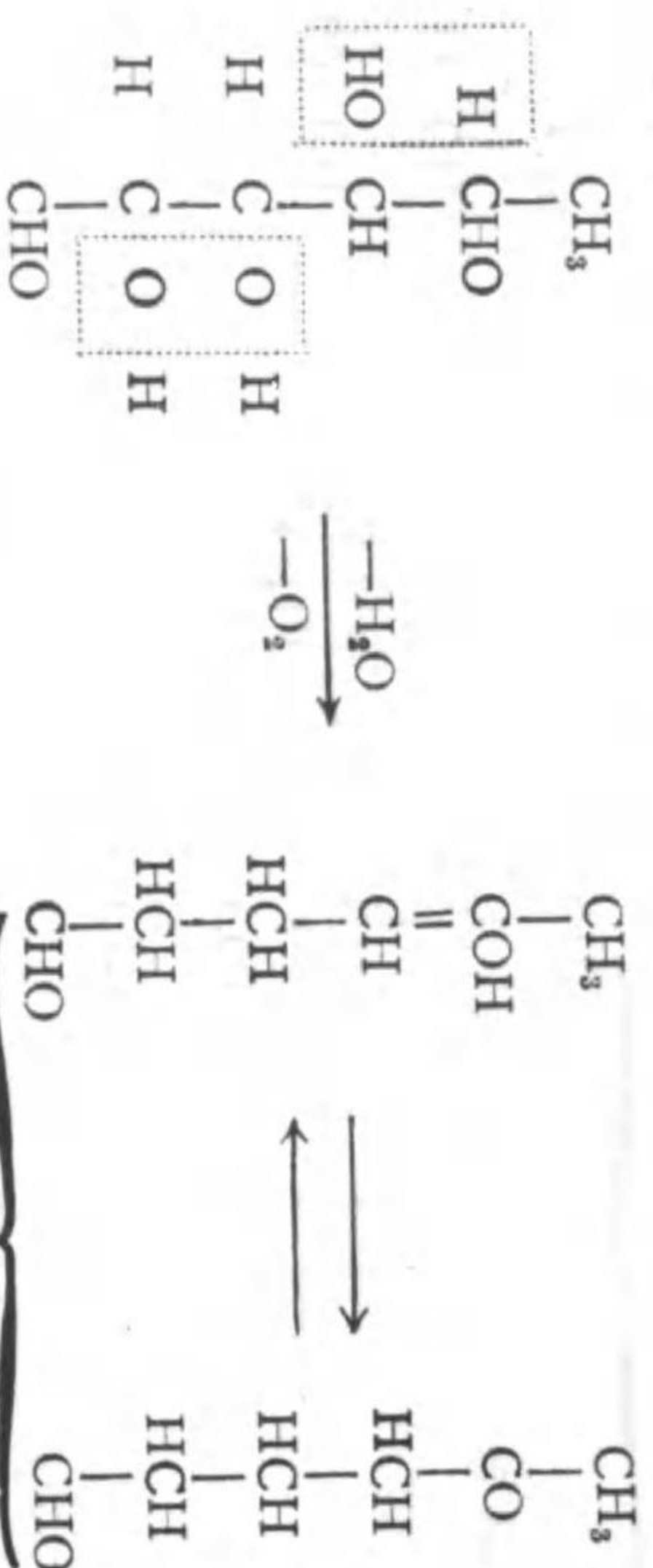
「メチールフルフロール」



「ペンタース」

「フルフロール」

反之シテ「メチールリヤナル」生成ノ場合ハ單純ナル脱水作用ニアラズ共存セル「アミノ」酸ノ酸化ニヨリ多量ノ酸素ヲ脱取サレ「メチールペンタース」ハ脱水ト共ニ強力ナル還元作用ヲ受け左ノ如ク變化ス

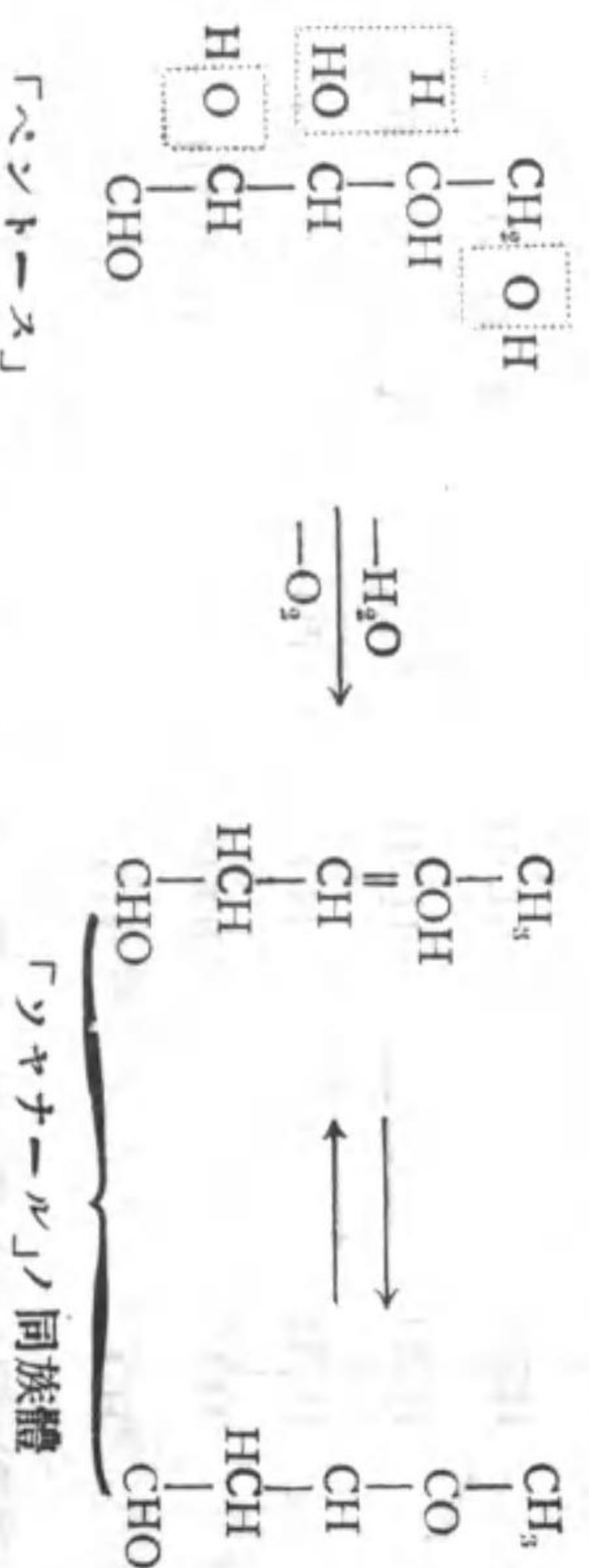


「メチールペンタース」

「リヤナル」

醬油ノ香氣成分ニ關スル研究

同様ニ「ペントース」ノ場合ヲ記セバ左ノ如シ



右ノ構造ヨリ考察セバ「メチールペントース」ガ酸酵並ニ化學的製造ニ於テ特ニ容易ニ醬油香氣物質ヲ生ズル理由ハ初メヨリ其分子内ニ「メチル」基(CH₃-)ヲ有スルニ因ルベク、反之シテ「ペントース」ガ香氣物質ノ生成微弱遅緩ナルハ此「メチール」基ヲ有セズ、CH₂OH-基ガCH₃-基ニ還元セラル、コト至難ナルニ因ルベシ

第十四章 結論總括

本研究ノ結果ヲ要記セバ左ノ如シ

一、醬油ノ香氣ヲナス主要成分ヲ「デイメドン」法ニヨリ分離シ、其化學的構造ノ研究ヲ行ヒタル結果 C₈H₁₀

〇ノ分子式ヲ有スル不飽和「アルドール」ニシテ「ケトエノール」形混合物ヲナスコトヲ證シ、其構造式ヲ左ノ如ク決定セリ



二、右ノ新化合物ニ對シ「ソヤナール」(Soyanal)ノ名稱ヲ附セリ

三、「ソヤナール」ノ生因ハ「メチールペントース」ト「アミノ」酸類トノ生理的副分解ニ因ルコト別報酸酵試験ニヨリ推知シ得ベシ

四、「ソヤナール」ノ化學的定量方法ヲ設定セリ而シテ數種醬油ニ就テ其含量ヲ決定セリ

五、糖類ト「アミノ」酸トヲ原料トシテ「ソヤナール」ヲ化學的ニ製造スル方法ヲ發明シ特許ヲ得タリ。而シテ該製品ヲ純化シテ試験シタル結果天然醬油ヨリ得タル「ソヤナール」ト全ク同物質ナルコトヲ證セリ

六、「ソヤナール」ト全ク同族體ナル C₈H₁₀O₂ノ物質ガ「ペントース」ト「アミノ」酸トヨリ生理的並ニ化學的ニ生成シ得ベキヲ認メタルモ、其收量ハ極メテ微量ニシテ、尙該物質ノ天然醬油中ニ於ケル存在モ極微ナルガ如ク、容易ニ之ヲ分離シ難シ。故ニ此物質ニ就テハ更ラニ研究ヲ續行シ後日之ヲ報告センコトヲ期ス

二、醬油色素ノ比色定量法ニ就テ

技手 深井 冬史

緒言

醬油ノ色素ハ美麗ナル赤褐色ヲ呈シ之ガ色澤ノ良否ハ醬油品質鑑定上重大ナル要素ノ一ナリ
從來醬油ノ實際醸造並ニ學術的研究ニ於テ種々ノ酸酵作用ニ伴フ色素ノ増大量ヲ測定セントスル際、或ハ
着色劑ノ品質ヲ撰擇シ、又ハ之ヲ適當量ニ添加セントスル際ノ如キ場合實驗者ノ等シク不便ヲ感ズルハ該
色素ノ濃度ヲ定量的ニ測定シ得ザル點ナリトス
曾テハ沃度劑或ハ其他二三ノ色素ニテ標準液ヲ作製シテ比色定量ヲ行フガ如ク聞知スルモ是等ノ標準液ハ
天然醬油色素ト其色相一致セズ又時間ノ經過ト共ニ變色ヲ來シ或ハ沈澱物ヲ構成シ其色相並ニ色度ノ強弱
一定セズシテ標準液タルノ價值無シ。之レ著者ガ該色素ノ確實ナル定量法ノ設定ヲ企畫セル所以ナリトス
醬油色素ノ化學的組成ニ關シテハ該色素ノ分離及純化共ニ至難タルガ故ニ既往之ガ研究ニ手ヲ染ムル者無
カリシモ最近農學博士黒野勘六氏及工學士勝目英氏（日本醸造協會雜誌二十一年第一號第二號第三號第
四號）ハ天然醬油ヨリ濃縮、醋酸鉛、燐、ツォルフラム、酸等ヲ以テ反復色素ヲ沈澱セシメ遂ニ灰分、蛋白
質、炭水化物及游離「アミノ」酸ヲ存在セザル殆ド純粹ナル色素ノ非結晶性粉末ヲ得タリ。且ツ之レガ元素

ノ組成ヲ研究シ又分子量ヲ測定シ其他ノ化學反應等ニヨリ該色素ハ(C₁₅H₁₁N₃O₃)ナル分子式ヲ有スル一鹽
基性酸ニシテ「メラニン」酸ノ種類ニ屬スベキモノナルヲ證シ、茲ニ該醬油色素ニ對シ「ソヤメラニン」酸
(Soyanclaninacetic acid)ノ學名ヲ與ヘタリ

著者ハ最初該色素ノ水ニ不溶性ノ「バリウム」鹽類トシテ「バリタ」及炭酸「バリウム」等ニ依リテ沈澱セラ
ル、性質ヲ利用シテ沈澱法ニ依リテ直接醬油ヨリ定量セントシタルモ夾雜物アリ且ツ「バリタ」等ニ依リ
テ完全ニ沈澱セラレザルヲ知リテ止ミタリ、依リテ比色定量法ヲ企畫シタリ。即チ先ヅ兩氏ノ分離セラレ
タル純粹「ソヤメラニン」酸溶液ヲ基本トシ約數百ノ水溶性有機性色素ヲ選抜シテ其色相全ク「ソヤメラニン」
酸溶液ト同一ナルガ如キ標準液ノ作製ヲ試ミタリ

元來「ソヤメラニン」酸ヲ溶存セル天然ノ醬油ノ色相ハ赤色、褐色、或ハ黄色ノ單一相ニハ非ラズ、前三者
ノ色相ヲ混有スルニ止ラズ、更ラニ一種ノ暗黒色ヲ帶ブルヲ普通トス。之レ著者ガ該標準液ノ作成ニ甚ダ
シク困難ヲ感ジタル所以ナリトス

著者ガ使用セル有機性色素ハ盡ク單獨ニテハ「ソヤメラニン」酸ノ色相ヲ呈示セズ、二、三、種ヲ混合併用ス
ルニ至リテ始メテ該色相ヲ現出スルヲ認メタリ。然レドモ此際數種ノ色素ノ混合ニ依リテ沈澱物ヲ生ジテ色
相不分明トナルモノアリ、或ハ互ヒニ相反應シ獨自ノ色調ヲ減殺スルガ如キモノアリ、又ハ數日之ヲ放置
スレバ酸化シテ色度ノ増大或ハ褪色ヲ來スモノ等アリテ一時的ニハ色調全ク「ソヤメラニン」酸ト合致スル
モ保存ニ堪エザルモノ多シ。著者ハ赤褐色部、黄褐色部、青藍色部ヨリ選擇セル數種ノ色素ヲ適當ニ配分シ
上記ノ缺點ヲ伴ハザル標準液ヲ得タリ。即チ赤褐色部ヨリ「エヒト、ブラウン、チー」、黄褐色部ヨリ「ゾイ

醬油色素ノ比色定量法ニ就テ

レゲルブ、ヂー、エキストラ」ヲ採リ青藍色部ヨリ水溶性「ニグロシン」ヲ採用シタリ三種ノ色素混合液ハ純「ソヤメラニン」酸溶液ト色相全く同一ニシテ調製後約一周年ヲ經過シタル今日ニ於テモ何等變色褪色スル事ナク又沈澱物ヲ生ジテ其色調ヲ亂スガ如キ事ナシ著者ハ該液ノ濃度ヲ各種ノ濃度ニ稀釋シテ夫々内經一定セル硬質試験管ニ密栓貯藏シ各試験毎ニ醬油色素比色定量標準液トシテ實驗ニ供シタリ

該標準液ノ原液ハ一〇〇珩中「ゾイレゲルブ、ヂー、エキストラ」〇・二瓦、「エヒトブラウン、ヂー」〇・一瓦及水溶性「ニグロシン」〇・二瓦ヲ溶存シ此溶液色度ハ純「ソヤメラニン」酸ノ二%液ニ相當ス。依リテ種々ノ濃度ヲ異ニセル標準液ヲ作レバ原液ノ「ソヤメラニン」酸%ヨリ直チニ「ソヤメラニン」酸%ニ換算スルヲ得ベシ。依リテ數多ノ標準液ハ「ソヤメラニン」酸%トシテ表示シタリ。濃度ヲ異ニセル各種ノ標準液ハ之ヲ同經同長ノ硬質試験管ニ一〇珩宛配布シ「ゴム」栓ニテ密栓シ比較的冷暗處ニ貯フレバ約一年ヲ經過スルモ變色スル事ナク又色度ノ増減ナク沈澱物等ヲ生ズル事ナシ

醬油及溜醬油ノミナラズ其他ノ醸造物例ヘバ清酒及麥酒等ノ特有色素成分ハ「ソヤメラニン」酸性色素ナルカ否カ今急ニ之ヲ斷ズル能ハズト雖モ「ソヤメラニン」酸稀薄溶液ニ於テハ清酒並ニ麥酒ト其色相全く同一ニシテ外觀上何等ノ相違ヲモ認メズ。依リテ醬油色素定量用標準液ハ又以テ溜醬油、清酒及麥酒等ノ色素定量ニ使用シ得ル事ヲ確信ス

實 驗

前記色素定量標準液ニ關シテ數百種ノ色素中ヨリ選擇セル水溶性有機色素ノ名稱ヲ舉グレバ次ノ如シ

黄褐色部

- 一、ナフトールゲルブ、エス (Naphtholgelb S)
- 二、イムメデアル、オレンヂ (Immedial orange)
- 三、フラバヂン (Flavazin)
- 四、キノリンゲルブ (Chinolingelb)
- 五、フィルムゲルブ、ヂー (Filmgelb G)
- 六、チアゾールゲルブ (Thiazolgelb)
- 七、ラビッドフィルター、ゲルブ (Rapidfilter gelb)
- 八、ゾイレゲルブ、ヂー、エキストラ (Säuregelb G. extra)
- 九、フィルムゲルブ、シー (Filmgelb J)

赤褐色部

- 一〇、エヒトブラウン、ヂー (Echtbraun G)
- 一一、コラリン (Korallin)
- 一二、ヂシアニン (Dicyanin)
- 一三、アリゼリンロート (Alizerinrot)
- 一四、フォスフィン、ニアル (Phosphin 3R)
- 一五、ベンゾプルブーリン、ニアル (Benzopurpurin 6R)

醬油色素ノ比色定量法ニ就テ

- 一六、トロペラリン、オー (Tropäolin O)
- 一七、オレンヂ、ダブルユー (Orange W)
- 一八、オレンヂ、デー (Orange G)
- 一九、メタニルゲルブ (Metanilgelb)
- 二〇、クリザニリン (Chrisanilin)
- 二一、オレンヂ、III (Orange III)

青藍色部

- 二二、ペーリツシュブラウ (Bayrischblau)
- 二三、baumwollblau (Baumwollblau)
- 二四、ジャーススブラウ、デー (Janusblau G)
- 二五、チアミンブラウ、三ビー (Diaminblau 3B)
- 二六、メチレンブラウ、ニユー (Methylenblau 2B)
- 二七、ゾイレシムワルツ、ビー (Säureschwarz B)
- 二八、チアニルブラウ、ビー (Dianilblau B)
- 二九、ゾイレヴィオレット (Säureviolet)
- 三〇、メチレンブラウ、ビー (Methylenblau B)
- 三一、ゾイレシアニン、デー (Säurecyanin G)

- 三二、「トルイヂンブラウ」(Toluidinblau)
- 三三、「ナフトブラウ」(Nachtblau)
- 三四、水液性「ニグロシン」(Nigrosin)

以上三四種ノ水溶性色素ニ就キテ〇・一%溶液ヲ作り其二種或ハ三種ヲ混合シテ多數ノ組合セラ作り以テ基準純「ソヤメラニン」酸溶液ト比較シタリ。其色相基準液ト相似タルモノト雖モ之ヲ數日放置スレバ變色スルモノアリ、或ハ其色度ニ増減ヲ來シテ一定セザルモノアリ、或ハ沈澱物ヲ生ジテ混濁シ以テ色相不鮮明トナルモノ等アリテ選擇甚ダシク困難ヲ感ジタリ。最後ニ著者ハ次記ノ色素ノ適量ヲ取りテ之ヲ一〇〇 珪蒸溜水ニ溶解シ其色相及色調全ク純「ソヤメラニン」酸溶液ニ一致スル理想的ノ標準液ヲ得タリ

- 一、「ゾイレゲルブ、デー、エキストラ」 〇・二瓦
- 二、「エヒトブラウン、デー」 〇・一瓦
- 三、「水溶性「ニグロシン」」 〇・〇二瓦
- 一〇〇 珪蒸溜水ニ溶解ス

該標準液ノ〇・五%溶液ノ色度ハ〇・〇一%純「ソヤメラニン」酸10規定苛性曹達溶液ノ色度ト全然一致スルヲ以テ該〇・五%溶液ハ一〇〇珪中〇・〇一瓦純「ソヤメラニン」酸ヲ含有スト看做スヲ得ベシ。從ツテ標準液一〇〇珪中ニ二瓦ノ純「ソヤメラニン」酸ヲ含有スト假定セラルベシ。由リテ該標準液ニ就キテ數多ノ濃度ノ異ナレル標準液ヲ作製シ其「メラニン」酸含量ヲ表示シ置ケバ供試験液ヲ各標準液ト比色シ其一致シタルヲ取り直チニ該試験液ノ「メラニン」酸濃度ヲ知ル譯ナリ

醬油色素ノ比色定量法ニ就テ

清酒或ハ麥酒等ノ如キ淡色液ハ其一定量ヲ取りテ標準液ト同經同長ノ試験管ニ入レ直チニ試験ニ供シ得ベシト雖モ醬油ノ如キ濃厚溶液ハ單ニ黑色ヲ呈シテ色相不鮮明ナリ、故ニ之ヲ適當ノ濃度例ヘバ二〇%溶液トナシテ試験ニ供ス

試験ニ要スル比色計ハ極微弱ノ色素ノ増減等ノ測定ニ際シテハドウボスク氏比色計(Duboscq's Colorimeter)或ハコバー氏比色計(Kober's Colorimeter, Journ. of Biol. Chem, xxix, p. 155)ニ依ルベク普通ハゼーレンゼン氏ノ使用シタル比色箱ニテ肉眼的ニ觀察ス。著者ハ醬油ノ醸造試験並ニ數種ノ醱酵試験及色素ノ合成試験ニ於テ該比色定量法ヲ應用シ良好ナル結果ヲ得タリ。試験結果ハ追テ例示スベシ

「メラニン」色素定量法

(標準液濃度ハ標準原液ノ百分率ヲ示ス)

標準液濃度 %	20% 試液「メラニン」含量 %	試液「メラニン」含量 %	光密度	光密度	
0.100	0.002	0.010	1.000	0.020	0.100
0.200	0.004	0.020	1.100	0.022	0.110
0.300	0.006	0.030	1.200	0.024	0.120
0.400	0.008	0.040	1.300	0.026	0.130
0.500	0.010	0.050	1.400	0.028	0.140
0.600	0.012	0.060	1.500	0.032	0.150
0.700	0.014	0.070	1.600	0.032	0.160
0.800	0.016	0.080	1.700	0.034	0.170
0.900	0.018	0.090	1.800	0.036	0.180
			1.900	0.038	0.190
			2.000	0.040	0.200
			2.100	0.042	0.210
			2.200	0.044	0.220

2.300	0.046	0.230	4.700	0.094	0.470
2.400	0.048	0.240	4.800	0.096	0.480
2.500	0.050	0.250	4.900	0.098	0.490
2.600	0.052	0.260	5.000	0.100	0.500
2.700	0.054	0.270	5.100	0.102	0.510
2.800	0.056	0.280	5.200	0.104	0.520
2.900	0.058	0.290	5.300	0.106	0.530
3.000	0.060	0.300	5.400	0.108	0.540
3.100	0.062	0.310	5.500	0.110	0.550
3.200	0.064	0.320	5.600	0.112	0.560
3.300	0.066	0.330	5.700	0.114	0.570
3.400	0.068	0.340	5.800	0.116	0.580
3.500	0.070	0.350	5.900	0.118	0.590
3.600	0.072	0.360	6.000	0.120	0.600
3.700	0.074	0.370	6.100	0.122	0.610
3.800	0.076	0.380	6.200	0.124	0.620
3.900	0.078	0.390	6.300	0.126	0.630
4.000	0.080	0.400	6.400	0.128	0.640
4.100	0.082	0.410	6.500	0.130	0.650
4.200	0.084	0.420	6.600	0.132	0.660
4.300	0.086	0.430	6.700	0.134	0.670
4.400	0.088	0.440	6.800	0.136	0.680
4.500	0.090	0.450	6.900	0.138	0.690
4.600	0.092	0.460	7.000	0.140	0.700

醬油色素ノ比色定量法ニ就テ

7.100	0.142	0.710	9.500	0.190	0.950
7.200	0.144	0.720	9.600	0.192	0.960
7.300	0.146	0.730	9.700	0.194	0.970
7.400	0.148	0.740	9.800	0.196	0.980
7.500	0.150	0.750	9.900	0.198	0.990
7.600	0.152	0.760	10.000	0.200	1.000
7.700	0.154	0.770	10.100	0.202	1.010
7.800	0.156	0.780	10.200	0.204	1.020
7.900	0.158	0.790	10.300	0.206	1.030
8.000	0.160	0.800	10.400	0.208	1.040
8.100	0.162	0.810	10.500	0.210	1.050
8.200	0.164	0.820	10.600	0.212	1.060
8.300	0.166	0.830	10.700	0.214	1.070
8.400	0.168	0.840	10.800	0.216	1.080
8.500	0.170	0.850	10.900	0.218	1.090
8.600	0.172	0.860	11.000	0.220	1.100
8.700	0.174	0.870	11.100	0.222	1.110
8.800	0.176	0.880	11.200	0.224	1.120
8.900	0.178	0.890	11.300	0.226	1.130
9.000	0.180	0.900	11.400	0.228	1.140
9.100	0.182	0.910	11.500	0.230	1.150
9.200	0.184	0.920	11.600	0.232	1.160
9.300	0.186	0.930	11.700	0.234	1.170
9.400	0.188	0.940	11.800	0.236	1.180

11.900	0.238	1.190	14.300	0.286	1.430
12.000	0.240	1.200	14.400	0.288	1.440
12.100	0.242	1.210	14.500	0.290	1.450
12.200	0.244	1.220	14.600	0.292	1.460
12.300	0.246	1.230	14.700	0.294	1.470
12.400	0.248	1.240	14.800	0.296	1.480
12.500	0.250	1.250	14.900	0.298	1.490
12.600	0.252	1.260	15.000	0.300	1.500
12.700	0.254	1.270	15.100	0.302	1.510
12.800	0.256	1.280	15.200	0.304	1.520
12.900	0.258	1.290	15.300	0.306	1.530
13.000	0.260	1.300	15.400	0.308	1.540
13.100	0.262	1.310	15.500	0.310	1.550
13.200	0.264	1.320	15.600	0.312	1.560
13.300	0.266	1.330	15.700	0.314	1.570
13.400	0.268	1.340	15.800	0.316	1.580
13.500	0.270	1.350	15.900	0.318	1.590
13.600	0.272	1.360	16.000	0.320	1.600
13.700	0.274	1.370	16.100	0.322	1.610
13.800	0.276	1.380	16.200	0.324	1.620
13.900	0.278	1.390	16.300	0.326	1.630
14.000	0.280	1.400	16.400	0.328	1.640
14.100	0.282	1.410	16.500	0.330	1.650
14.200	0.284	1.420	16.600	0.332	1.660

16.700	0.334	1.670	19.100	0.382	1.910
16.800	0.336	1.680	19.200	0.384	1.920
16.900	0.338	1.690	19.300	0.386	1.930
17.000	0.340	1.700	19.400	0.388	1.940
17.100	0.342	1.710	19.500	0.390	1.950
17.200	0.344	1.720	19.600	0.392	1.960
17.300	0.346	1.730	19.700	0.394	1.970
17.400	0.348	1.740	19.800	0.396	1.980
17.500	0.350	1.750	19.900	0.398	1.990
17.600	0.352	1.760	20.000	0.400	2.000
17.700	0.354	1.770	20.100	0.402	2.010
17.800	0.356	1.780	20.200	0.404	2.020
17.900	0.358	1.790	20.300	0.406	2.030
18.000	0.360	1.800	20.400	0.408	2.040
18.100	0.362	1.810	20.500	0.410	2.050
18.200	0.364	1.820	20.600	0.412	2.060
18.300	0.366	1.830	20.700	0.414	2.070
18.400	0.368	1.840	20.800	0.416	2.080
18.500	0.370	1.850	20.900	0.418	2.090
18.600	0.372	1.860	21.000	0.420	2.100
18.700	0.374	1.870	21.100	0.422	2.110
18.800	0.376	1.880	21.200	0.424	2.120
18.900	0.378	1.890	21.300	0.426	2.130
19.000	0.380	1.900	21.400	0.428	2.140

21.500	0.430	2.150	23.900	0.478	2.390
21.600	0.432	2.160	24.000	0.480	2.400
21.700	0.434	2.170	24.100	0.482	2.410
21.800	0.436	2.180	24.200	0.484	2.420
21.900	0.438	2.190	24.300	0.486	2.430
22.000	0.440	2.200	24.400	0.488	2.440
22.100	0.442	2.210	24.500	0.490	2.450
22.200	0.444	2.220	24.600	0.492	2.460
22.300	0.446	2.230	24.700	0.494	2.470
22.400	0.448	2.240	24.800	0.496	2.480
22.500	0.450	2.250	24.900	0.498	2.490
22.600	0.452	2.260	25.000	0.500	2.500
22.700	0.454	2.270	25.100	0.502	2.510
22.800	0.456	2.280	25.200	0.504	2.520
22.900	0.458	2.290	25.300	0.506	2.530
23.000	0.460	2.300	25.400	0.508	2.540
23.100	0.462	2.310	25.500	0.510	2.550
23.200	0.464	2.320	25.600	0.512	2.560
23.300	0.466	2.330	25.700	0.514	2.570
23.400	0.468	2.340	25.800	0.516	2.580
23.500	0.470	2.350	25.900	0.518	2.590
23.600	0.472	2.360	26.000	0.520	2.600
23.700	0.474	2.370	26.100	0.522	2.610
23.800	0.476	2.380	26.200	0.524	2.620

醬油色素ノ比色定量法ニ就テ

26,300	0.526	2.630	282.0	0.564	2.820
26,400	0.528	2.640	28,300	0.566	2.830
26,500	0.530	2.650	28,400	0.568	2.840
26,600	0.532	2.660	28,500	0.570	2.850
26,700	0.534	2.670	28,600	0.572	2.860
26,800	0.536	2.680	28,700	0.574	2.870
26,900	0.538	2.690	28,800	0.576	2.880
27,000	0.540	2.700	28,900	0.578	2.890
27,100	0.542	2.710	29,000	0.580	2.900
27,200	0.544	2.720	29,100	0.582	2.910
27,300	0.546	2.730	29,200	0.584	2.920
27,400	0.548	2.742	29,300	0.586	2.930
27,500	0.550	2.750	29,400	0.588	2.940
27,600	0.552	2.760	29,500	0.590	2.950
27,700	0.554	2.770	29,600	0.592	2.960
27,800	0.556	2.780	29,700	0.594	2.970
27,900	0.558	2.790	29,800	0.596	2.980
28,000	0.560	2.800	29,900	0.598	2.990
28,100	0.562	2.810	30,000	0.600	3.000

要旨

一、醬油ヨリ分離シタル純「ソヤメラニン」酸色素ノ苛性曹達溶液ヲ基本トシ之ト色相全ク同一ナル標準液ヲ配合調製シ之ヲ色素標準液トナシ以テ醬油ノ濃度ヲ比色的ニ測定スル方法ヲ案出シタリ

二、蒸溜水一〇〇珩中「ゾイレゲルブ、ヂー、エキストラ」〇・二瓦、「エヒトブラウン、ヂー、」〇・一瓦及水溶性「ニグロシン」〇・〇二瓦ヲ溶存スルヲ標準原液トナシ（該液ハ「ソヤメラニン」酸ノ二%液ニ相當ス）之ヨリ濃度ヲ異ニスル數百種ノ色素標準液ヲ作製シ「メラニン」定量表ニ依リテ直チニ該液ノ「メラニン」百分率ヲ知り得ルガ如クス

三、該標準液ハ時間ノ經過ニ依リテ變色、褪色、沈澱等ヲ起サズ常ニ一定ノ色度ヲ保持ス
 四、該定量法ハ醬油、溜醬油ノミナラズ清酒、麥酒等ノ色素定量ニ應用スルヲ得ベシ
 五、該定量法ハ醸造試験並ニ學術研究ニ於ケル總テノ「メラニン」性色素研究ニ推奨スルヲ得ベシ
 終リニ臨ミ黒野技師ノ御懇篤ナル御指導ニ深謝ス

三、醬油色素及香氣ノ生理的生因ニ就テ

技師 黒野 勘六
 技手 深井 冬史
 助手 館野 正淳

緒言

前同ノ報告(醸造試験所報告九十五號第一頁所載)ニ於テ醬油色素ノ主體ヲ構成スル色素ハ「メラニン」性色素ニ屬スル事及ビ其化學的組成ニ就キテ詳説シタリ。抑モ醬油及溜醬油ノミナラズ、清酒或ハ麥酒等一般醸造物ニ於テ醱酵作用ニ伴ヒ化生セラル、色素成分ニ就キテ見ルニ、其色相ニ於テモ又各種ノ重金屬鹽類其他ニ對スル反應等ヨリ考察スルモ、該色素成分ハ著者ガ先キニ醬油色素成分トシテ舉ゲタル「メラニン」性物質ニ近似シ、益々其同種物質タルヲ信セントスル事實尠シトセズ。果シテ然リトセバ一般醸造物中ニ於ケル「メラニン」性色素生成ハ其品質色相ニ至大ノ影響ヲ有スル事勿論ニシテ、該色素ガ獨リ醬油ノミニ於テ重大ナル意義ヲ有スルニ止ラザルヲ知ルベシ。即チ例ヘバ醬油及溜醬油ノ如ク比較的色相ノ濃厚ナルヲ貴ブ場合、又麥酒ニ於テ淡色或ハ濃色ヲ選ビ、更ニ清酒

ノ淡白ナルヲ賞美スル際等、各個夫々異レル目的ニ於テ異ナレル注意ヲ必要トスルガ如シ。著者ハ上記ノ點ニ鑑ミ醱酵物中ニ於ケル「メラニン」性色素ノ生理的生因ニ關シ聊カ説明ヲ與ヘントシテ研究ノ歩ヲ進メ、先ヅ醬油色素ニ就キテ其一端ヲ闡明シ得タルヲ以テ、茲ニ其一部ヲ報告セントスルモノナリ。元來醬油醸造ニ於テ諸味ガ其仕込ヨリ熟成ニ至ルマデ辿ル経路ハ頗ル複雑多岐タルヲ免レズ。蛋白質及糖類ノ濃厚原料タル大豆及小麥ノ培地ニ配スルニ各種ノ醱酵菌類ヲ以テシ、年餘ノ醱酵期間ニ於テ環境ノ物理的條件ニ伴ヒ、是等無數ノ菌類ノ成育消長ハ諸味ノ物理的並ニ化學的關係ト相俟テ各種ノ酵素作用ヲ營爲ス。是等諸種ノ酵素ハ一面ニ於テハ酸化、還元其他數多ノ分解作用ヲ掌リ、蛋白質、多糖類、脂肪等ノ如キ復合體ヲ簡單ナル物質ニ變化セシメ、他面ニ於テハ是等分解生成物タル簡單ナル物質ヲ縮合シ、再ビ此處ニ複雑ナル物質ヲ化成セシメ、以テ醬油ノ熟成スル事勿論想像スルニ難カラズ。而シテ醬油ヨリ分離シタル「メラニン」性色素ハ炭素數二七ヲ數フル高キ分子量ヲ與フル複雑ナル化合物ナル事、又實際醸造ニ於テ諸味ガ適當ノ醱酵期間ヲ經、熟成期ニ近ヅキテ始メテ濃厚色ヲ呈スル事等ヲ考フレバ、蛋白質若シクハ多糖類及其他ノ簡單ナル分解作用ノミニテ生成セラレタルモノニ非ラズシテ稍ヤ複雑ナル分解合成ノ諸作用ノ結果ナル事首肯スルニ足ルモノアリ。今試ミニ「メラニン」性色素生成ニ關スル既往ノ研究ヲ按ズルニ、醱酵作用トノ關係ニ就キテノ記載ハ甚ダ稀ナリ。コステチユウ(S. Kostischew. u. W. Brilliant: Z. f. Physiol. Chem. 91, 372, 1914)ハ酵母ノ窒素代謝作用ニ就キテ研究シ、炭酸「アムモニア」〇・四瓦、葡萄糖四瓦「グリコロール」〇・五瓦ヲ水一〇瓦ニ溶解シ五五度ニ三日間保持スル時ハ、「アムモニア」性窒素ハ減少シテ合成作用ノ起成スルヲ證明シ得ルト報ゼリ。而シテ新合成物質ハ蛋白質様物質

醬油色素及香氣ノ生理的生因ニ就テ

ナレドモ蛋白質ニ非ラズシテ特種ノ複雑ナル窒素化合物ナル事ヲ論及セリ
最近イワノフ (N. N. Iwanoff: Biochem. Z. 120, 1, 1921, Ebenda, 120, 25, 1921) ハロステチユウノ合成
物質ニ關シテ精密ナル研究ヲ遂ゲ、高温ニ於テ酵母ノ自己消化ヲ行ハシメテ充分「ペプターゼ」ノ作用ヲ完
了セシメタル後「アルカリ」性トナス時ハ、水酸化銅法ニ依ル蛋白性窒素ノ増加セザル場合アルニ拘ラズ、此
際ニ於テ「アミノ」態窒素ノ減少スル新事實ヲ發見シ、其理由ヲ「アミノ」酸ト炭水化合物ガ化合シテ「メラニ
ン」様物質ヲ生成スル事實ニ歸納セントシタリ。且ツ此「メラニン」性物質ハ蛋白質分解酵素ニ依リテ分解
セラレズ、從ツテ酵母ノ營養物トシテ窒素ノ給源タル能ハズト論ジタリ
酵母ニ依リテ生成セラル、「メラニン」性物質ノ化學的性質ニ關シテハ未ダ研究者無ク曾テザルコウスキー
(Salkowski: Z. f. physiol. Chem. 31, 305, 1900) ハ酵母「インヅエルチン」ノ研究ニ際シ「ヘーフェグミ」
(Hefegummi) 物質ヲ得該物質ハ熱水ニ溶解セズ、稀「アルカリ」ニ溶解シ酸ニ依リテ沈澱セラル、「メラニ
ン」性物質ヲ含有シ其窒素含量ハ五・九—八・四%ナリト記載セリ
病理學上ニ於テハ有機體中ニ起ル「メラニン」物質生成ニ關シテ諸種ノ説アリ。ネンキ (M. Nencki: Opera
omnia 1, 806, 2, 513, 577) ハ色素ノ母體トシテ「プロテインクローム」ト稱スル一種ノ蛋白質ナル事ヲ推
定シ「ヒマトボルフェリン」「ヘマチン」、血液色素、膽汁色素等ヨリ病理學上「メラニン」質物ヲ生成スル
モノナリト説ケリ

クルッケンベルグ (C. Fr. W. Kruckenberg: Studien 2, [3], 413 Vorträge 3, 156, 158 ff.) ハ一八八二年始
メテ「メラニン」ノ生理的發生ニ就キテ説ヲ爲シテ曰ク「メラニン」ハ種々ノ「クロモーゲン」ヨリ酵素作用ニ
依リテ生成セラル。而シテ「ヘモグロビン」及「クロロフィール」ハ「メラニン」ニ變化セズ。「メラニン」色素
生成ニ關シテハ光線及酸素ヲ必要トスルト

近年サムエリー (F. Samuely: Beitrage Z. chem. physiol. u. Pathol. 2, 388, 1902) ハ「蛋白質ノ」「コロル」
基及「ビリヂン」基ガ色素物質ト重要ナル關係ヲ有スル事ヲ記載セリ
フュールト (O. v. Fürth, Beitrage Z. chem. physiol. u. Pathol. 1, 229, 1902; 10, 131, 1907; Oppenhei-
mers Handb. d. Biochemie, I. Bd.) ハ「シ」ナイダー及エルサレムト共同ニテ同色素ノ生成(正規並ニ病理
學的)ニ關シテ研究シ「チロシナーゼ」ノ酵素作用ナル事ヲ確證セリ。而シテ此際最初生成シタル色素ハ核
ノ如ク作用シテ之ニ硫黄含有基ヲ結合スルモノノ如シト。其他ノ「インセル」(C. Neuberg: Biochem. Zeitsch
8, 383) ハ「ブダー」ハルデン (F. Abderhalden u. M. Guggenheim: Z. f. physiol. Chemie 54, 331; 57, 329,
1908) 等ハ肉腫 (Sarkoma) 汁液ヨリ「チロシナーゼ」ノ分離ニ成功シ其酵素作用ニ就キテ研究シタリ又一
方ニ於テ炭水化合物ノ存在ノ下ニ蛋白質ヲ酸又ハ「アルカリ」ヲ以テ加水分解スル際ニ「メラニン」性色素ノ生
成セラル、ハ古來ヨリ知ラレ、サムエリー (Samuely: Beitr. chem. physiol. path., 2, 355-388, 1902) 其他多
數ノ研究者ハ蛋白質ノ分解物タル「アミノ」酸ト炭水化合物ノ相互反應ニ依リテ「メラニン」ノ生成セラル、ヲ
推定シ、加熱シテ合成的ニ「メラニン」ヲ生成スル際ニ就キテ研究シタリ
要之スルニ「メラニン」色素ノ生理的生成ニ關シテハ合成ノ場合ト等シク蛋白質並ビニ炭水化合物ノ存在ヲ必
要トスル事明瞭タリ。數多ノ醸造物ニ於ル原料ハ蛋白原料並ニ多糖體原料豐富ニシテ、之等ガ多數ノ菌類ニ
依リテ種々ノ分解作用ヲ蒙リ「アミノ」酸及簡單ナル糖類トナルガ故ニ、更ラニ是等分解物ガ種々ノ醱酵作

用ニ伴ヒテ相互反應シ、或ハ酵素的ニ或ハ合成的ニ複雑ナル化合物ヲ形成ス。其一トシテ窒素ヲ含有スル「メラニン」色素ノ生成ヲ立證スルモ敢テ不合理ニ非ルベシ

著者ハ最初豫備試驗トシテ先ヅ大豆ノ酸分解液ヲ使用シテ之ヲ培養基トナシ之レニ種々ノ糖類ヲ配合シ數種ノ醬油主要菌ヲ移植シ以テ其酸酵狀態並ビニ生産物ニ就キテ検査シタリ。元來醬油ハ其仕込ヨリ熟成ニ至ルマデ一年餘ノ日數ヲ要スル事周知ノ事實ニシテ、他ノ醸造物ニ於ケル如キ酵母菌ノ旺盛ナル酸酵作用ヲ認メ難シ。即チ醬油ノ主要菌ナル醬油酵母並ニ乳酸菌其他ノ菌類ノ増殖率及酸酵度著シク不活潑ナルガ爲メ、是等ノ菌類ノ純粹種ヲ普通ノ培養液ニ培養スルモ屢々酸酵不振ノ狀態ヲ呈シテ速カニ明確ナル結果ヲ認メ難シ。著者ハ大豆ノ鹽酸分解液並ニ人工培養液ニ就キテ酵母菌類ノ發育ヲ助成シ酸酵ヲ促進スベシト思惟セラルル數種ノ促進劑、例ヘバ酵母水、磷酸鹽、「ペプトン」及「グイタミン」含有物質等ヲ添加シテ酸酵試驗ヲ反復シタリ。然ルニ結果ハ之等ノ促進劑ノ影響著シカラズシテ唯兩三度圓滿ナル酸酵ヲ遂ゲタルヲ觀察スルヲ得タリ。惟フニ該酸酵作用ニ關シテハ水素「イオン」濃度其他未知物質ノ影響多キ事論ナク醬油熟成ノ比較的長日月ヲ要スルモ是等未知因子ニ依ル事明カナルヲ知り得ベシ。著者ハ最初ノ試驗即チ大豆ノ鹽酸分解液ニ種々ノ糖類ヲ配合シ醬油酵母ヲ移植シタル實驗ニ於テ先ヅ基礎的ノ概念ヲ得タリ。即チ各異レル糖類ヲ添加シタル培養基ニ於テ一個月後ノ酸酵經過ヲ仔細ニ檢スルニ、六炭糖系糖類ニ於テハ殆ド認メ得ザルモ五炭糖系糖類ニ於テ著シキ色素ノ増成作用ヲ認メタリ。又此際是等ノ培養液ニ於テ一種食欲ヲ促進スルガ如キ佳快ナル醬油様芳香ノ發生アルヲ認知セラレタリ。該香氣發生ニ對シテハ「ラムノール」添加液最モ強ク「キシロース」及「アラビノール」添加液之ニ亞グ。然シテ此ニ添加液ハ色素ノ生成最モ

多量ニシテ其色相ノ濃度遙ニ他液ヲ凌グヲ認ム。該香氣成分ノ何物タルカハ分離決定ニ至ラズバ確定セラレザルモ色素ノ生成ト共ニ是等五炭糖系糖類ガ醬油酸酵ト重大ナル關係ヲ有スル事推察スルニ難カラザルモノアリ。著者ハ茲ニ於テ醬油酸酵ノ機作ニ關スル基礎的ノ一新概念ヲ得テ實驗ヲ進メタリ

「キシロース」「アラビノール」等ノ五炭糖類ガ醬油色素生成ニ重要ナル因子タル事實ハ著者ガ人工培養液ヲ醬油酵母並ニ乳酸菌ノ培養基トシテ使用シタル場合ニ於テモ明確ニ立證スルヲ得タリ。即チ此際ハ普通ハイダツク氏人工培養基ニテハ發育頗ル不完全ニシテ又其成分ヲ多少變形シ或ハ營養並ニ酸酵促進劑ヲ添加セルモノモ所期ノ目的ヲ達シ得ザリシガ、「アミノ酸」比較的濃厚ナル人工培養基ニ於テ良好ナル結果ヲ得タリ。此結果ヨリ考フレバ一般糖類ノ中「キシロース」「アラビノール」ニ於テノ濃厚ナル色相ヲ呈シ稍々之ニ亞グモノハ「ラムノール」「フラクトース」「マンノース」「ソルボース」等ナリ。一般ニハ「アルドース」ニ於テ著シキガ如キモ「フラクトース」及「ソルボース」ノ如キ「ケトース」ニ於テモ認メラル。「グルコース」「ガラクトース」「マルトース」等ノ如キ酸酵性六炭糖系糖類ニアリテハ主トシテ酒精酸酵ニ關與シ其大部分ヲ消費セラレルガ故ニ色素生成ニ對シテ重大ナル意義ヲ有セザルガ如シ。斯クノ如ク種々ノ糖類ノ分子配分ハ色素生成ト又密接ナル關係ヲ有スルガ如ク此間ノ消息ヲ闡明スルハ興味アル問題タルヲ失ハザルベシ

醬油酵母及乳酸菌ヲ比較スレバスベテノ場合ニ於テ後者ガ色素増生率大ナリ。「アラビノール」添加培養液ニ乳酸菌ヲ移植シタルモノハ約四箇月ニシテ色素濃度ハ極大ニ達シタリ。四箇月後各「ペントース」添加液ニ就キテトルレンスノ「フルフロール」反應ニ依リテ殘留セル「ペントース」ヲ定量シタリ。即チ溶液ヲ中

性醋酸鉛ニヨリテ色素部及其溶液ノ二部ニ分テ兩者ニ就キテ「ペントース」量ヲ見ルニ色素部ニテハ痕跡モ認め難シ。溶液ニ於テハ色素ノ濃度ト残留セル「ペントース」量トハ全ク理論的ニ逆比例ヲ爲シ「ペントース」ノ残留量多キモノハ從ツテ色度小ナル興味アル事實ヲ認めタリ。此事實ヨリ考察スルモ「ペントース」ガ色素生成ノ主因タルコト明白ナリトス

色素生成ニ對スル諸種ノ「アミノ」酸ノ影響ニ關シテハ後報ニ讓ルトシ茲ニハ主トシテ「チロシン」ヨリ「チロシナーゼ」ニ依ル「メラニン」色素生成ニ就キテ述ブベシ。病理學上ニ於テ肉腫ノ「メラニン」物質ノ生成ニ關スル「チロシナーゼ」ノ作用ニ就キテハ前掲セル如クシユナイダー、ノイベルヒ、アブルデアアルデン等數氏ノ說アリ。著者ハ曩ニ小麥麩中ノ諸種ノ酵素ヲ檢索シテ「チロシナーゼ」ノ存在ヲ檢出スルヲ得タリ。此際同時ニ醬油醱酵ノ主要菌類ニ就キテモ「チロシナーゼ」ノ檢出ヲ行ヒ盡ク陰性ノ結果ヲ得タリ。然ルニ同様ニ粗製「ペントース」及「チロシン」ヲ含有スル人工培養基ニ於テ酵素劑トシテ醬油醱母ト小麥麩或ハ醬油乳酸菌ト小麥麩ヲ併用シタルニ、觸媒トシテ「グリココール」ノ少量ヲ添加シタルモノノミ小麥麩ヲ加熱セザル場合及加熱シタル場合ノ兩者ニ於テ著シキ色素ノ生成ヲ認めタリ。而シテ小麥麩ヲ加熱セザルモノハ移植後約一〇日ニシテ色素ノ發生ヲ認めメ之ヨリ漸次濃厚トナリ後者ノ加熱シタル場合ニ於テハ約二箇月ニシテ漸次呈色スルヲ認めタリ。即チ此結果ヨリ考察スルニ前者ガ後者ニ先テ色素ノ生成ヲ認めタルハ小麥麩中ノ「チロシナーゼ」ノ作用ト認ムルヲ得ベク、而カモ後者ガ加熱ニ依リテ「チロシナーゼ」ノ死滅セルニ拘ラズ約二箇月後ヨリ色素ヲ發生シタルハ醬油醱母及乳酸菌・色素生成酵素(酸化酵素)ガ「ペントース」並ニ「グリココール」ノ共存ニ於テ該色素ノ生成作用ヲ惹起セルモノト推定スルヲ得ベシ。而シテ「チ

ロシン」ヨリ「メラニン」ニ至ル色素集成作用ヲ單獨ニ「チロシン」ノミヲ與ヘタル場合ニ見ルニ、初メ溶液ハ淡紅桃色ヲ呈シ褐色トナリ直チニ暗黒褐色ニ變化シテ其色相ノ不安定ナル事及醬油色素ガ元來美麗ナル赤褐色ヲ呈スル事實又醬油ノ主要菌ガ「チロシナーゼ」作用ヲ有セザル事實等ヨリ考フレバ、醬油ノ色素生成ニ關スル主要ナル作用ハ主トシテ「ペントース」及或數種ノ「アミノ」酸ノ存在ニ於ル醱母並ニ乳酸菌ノ色素生成作用ニ俟ツベク、「チロシナーゼ」作用ハ其主要ナル作用ニ非ズト斷定スルヲ穩當ナリトス

實驗記 錄

一、大豆分解液ノ醱酵試驗

大豆分解液ハ乾燥大豆ヲ粉碎機ニテ粉碎シ原料一〇〇瓦ニテ調製セリ。是ヲ内容五〇〇珩圓底「フラスコ」ニ入レ逆流冷却器ヲ附シ三倍量ノ濃厚鹽酸ニテ約六時間煮沸シタリ。冷却ヲ待チ苛性曹達ニテ嚴密ニ中和濾過シ全液ヲ一立トナス。食鹽含量ハ約一七%ナリ

試驗管ニ各一〇珩宛配布シ種々ノ糖類〇・一瓦ヲ添加シ別ニ添加セザル標準液ト共ニ常法ニ從ヒ殺菌ノ後醬油醱母 (*Zygosaccharomyces Soya*: *Zygosaccharomyces Major*) ヲ一白金耳移植シ三〇度定溫器中ニ保持ス。爾後屢々觀察スルモ醱酵ノ形跡無ク約一週間後ニシテ始メテ液ノ混濁ヲ來シ管底ニ醱母ノ沈澱ヲ認ム。然シテ醱酵性六炭糖系糖類ノ添加液ニ於テハ瓦斯ノ發生ヲ認めタリ。即チ酒精醱酵ノ生起セルヲ知リタリ使用シタル糖類ノ名稱ヲ舉グレバ「デー・グルコース」「デー・マンノース」「マルトース」「エル・アラビノース」「エル・キシロース」「エル・ラムノース」「ラフィノース」「デー・ガラクトース」「ラクトース」「イヌ

リン「アルファ・メチルグルコシード」「デー・マンニット」等ニシテ三〇度ニ保持シテ一箇月ヲ經過セル後各液ヲ別々ニ濾過シテ觀察シタリ

最初泡ヲ發生シテ酒精醱酵ノ状態ヲ呈シタル醱酵性六炭糖系糖類即チ「グルコース」「マンノース」「マルトース」「ガラクトース」「ラクトース」等ノ添加液ニ於テハ混濁程度稍ヤ他ニ比シテ著シキヲ認め、同時ニ一種刺戟性ノ香氣ヲ有ス。液ノ着色程度ハ糖類ヲ添加セザル標準液ニ比シ稍ヤ褐色ヲ帶ビタルガ如キモ著シキ相違ヲ表ハサズ。「キシロース」「アラビノース」「ラムノース」ノ五炭糖系糖類ニ於テハ美麗ナル赤褐色ヲ呈シ他ト確然タル差異アリ。而カモ一種温雅ナル醬油様香氣ヲ發生シ「ラムノース」ニ於テ最モ著シキヲ認め得タリ。「イヌリン」「アルファ・メチルグルコシード」及「マンニット」等ハ醱酵作用ノ形跡殆ド痕跡ニ止リ、液概ネ淡ク特異ノ香氣無ク醱酵作用ノ不完全タリシヲ想像セシム

著者ハ此實驗ニ依リテ醬油醱酵ト五炭糖系糖類ノ關係ニ就キテ一見解ヲ得タリ。尙ホ前實驗ニ於テ醬油醱母ノ成育並ニ醱酵作用ノ不完全ナリシニ鑑ミ是ヲ促進セントシテ大豆分解液ノ食鹽濃度ヲ稀薄ナラシメ又ハ適量ノ磷酸鹽、酵母水或ハ「ペプトーン」等ヲ添加シテ前實驗ヲ反復シタレドモ所期ノ目的ヲ貫徹スル能ハザリキ

二、變形ハイダック氏液醱酵試驗

前試驗ニ於テ使用シタル大豆分解液ハ大豆ノ成分タル蛋白質及多糖體ノ諸種分解物ヲ含有スル事勿論ニシテ之ニ糖類ヲ添加シテ酵母ニ依リテ醱酵作用ヲ營マシムルモ何レノ物質ノ主ナル影響ナルヤ判然セザル憾アリ。依リテ著者ハ一定ノ組成ヲ有スル培養基ヲ使用スルノ必要ヲ認めハイダック氏人工培養液ヲ用フル事トセリ

醬油酵母並ニ乳酸菌ハ普通ハイダック氏人工培養液ニ於テハ發育甚ダ遲鈍ニシテ殆ド醱酵不能ノ状態ヲ呈シタリ

由リテ著者ハ數度之ヲ變形シタル後始メテ良好ナル結果ヲ得タリ其組成次ノ如シ

- 變形ハイダック氏人工培養液組成(井水一〇〇珩中)
- 「グルコース」 五・〇^瓦
 - 「グルタミン」酸「ナトリウム」 二・〇
 - 磷酸一加里 一・〇
 - 硫酸「マグネシウム」 〇・三四
 - 鹽化「ナトリウム」 五・〇

該培養液二〇珩ヲ各試驗管ニ配布シ二%ナル如ク各種糖類ヲ添加シタル後常法ノ如ク綿栓殺菌シ醬油酵母(Zygosaccharomyces Soya; Zygosaccharomyces Major) 並ニ乳酸菌(松本氏分與第一一號b)ヲ移植シテ三二度定温器中ニ保持ス

試驗管番號		添加セル糖類	移植セル菌名
一、		無添加	醬油酵母
A	B	無添加	乳酸菌
二、		「エル・キシロース」	醬油酵母
A	B	「エル・キシロース」	醬油酵母

醬油色素及香氣ノ生理的生因ニ就テ

二	B	「エル・キシロース」	乳酸菌
三	A	「エル・アラビノース」	醬油酵母
	B	「エル・アラビノース」	乳酸菌
四	A	「エル・ラムノース」	醬油酵母
	B	「エル・ラムノース」	乳酸菌
五	A	「グリコゲン」	醬油酵母
	B	「グリコゲン」	乳酸菌
六	A	「イヌリン」	醬油酵母
	B	「イヌリン」	乳酸菌
七	A	「デキストリン」	醬油酵母
	B	「デキストリン」	乳酸菌
八	A	「デー・グルコース」	乳酸菌
	B	「デー・グルコース」	醬油酵母
九	A	「デー・マンノース」	醬油酵母
	B	「デー・マンノース」	乳酸菌
一〇	A	「デー・ガラクトース」	醬油酵母
	B	「デー・ガラクトース」	乳酸菌

一	A	「トレハロース」	醬油酵母
	B	「トレハロース」	乳酸菌
二	A	「デー・レビュロース」	醬油酵母
	B	「デー・レビュロース」	乳酸菌
三	A	「アルファ・メチルグルコシド」	醬油酵母
	B	「アルファ・メチルグルコシド」	乳酸菌
四	A	「マルトース」	醬油酵母
	B	「マルトース」	乳酸菌
五	A	「サツカロース」	醬油酵母
	B	「サツカロース」	乳酸菌
六	A	「ラクトース」	醬油酵母
	B	「ラクトース」	乳酸菌
七	A	「メリビトース」	醬油酵母
	B	「メリビトース」	乳酸菌
八	A	「ソルボース」	醬油酵母
	B	「ソルボース」	乳酸菌

移植後約一週間ニシテ液混濁ヲ來シ管底ニ沈澱ヲ認メタリ。一〇日後ニシテ色相稍ヤ褐色ヲ帶ブルモノアリ

リ二箇月ニ至レバ五炭糖系糖類添加液ニ於テ著シキ着色ヲ認ム。三箇月ニシテ色度極大ニ達シタル如ク其後著シキ變化ヲ認メズ。由リテ移植後四箇月ニテ全部取出シ濾過シ濾液ヲ蒸溜水ニテ正確ニ二〇珩トナシ醬油色素ノ比色定量法(前項所載)ニ準據シテ其色度ヲ定量シタリ

該液一〇〇珩中ニ含有セラル、「メラニン」酸ノ含量ハ次ノ如シ

番號	添加糖類	A(醬油酵母)	B(乳酸菌)
一、	無添加	〇・〇三	〇・〇四
二、	「エル・キシロース」	〇・八〇	二・〇〇
三、	「エル・アラビノース」	一・二五	三・五〇
四、	「エル・ラムノース」	〇・四五	〇・五〇
五、	「グリコゲン」	〇・〇五	〇・六〇
六、	「イヌリン」	〇・〇四	〇・〇六
七、	「デキストリン」	〇・〇五	〇・三〇
八、	「デー・グルコース」	〇・〇五	〇・〇五
九、	「デー・マンノース」	〇・〇五	〇・四五
一〇、	「デー・ガラクトース」	〇・〇七	〇・一三
一一、	「トレハロース」	〇・〇四	〇・〇五
一二、	「デー・レビュロース」	〇・六五	〇・七〇
一三、	「アルファ・メチルグルコシド」	〇・〇三	〇・〇四
一四、	「マルトース」	〇・〇六	〇・〇七

一五、 「サツカロース」 〇・〇七
 一六、 「ラクトース」 〇・〇三
 一七、 「メリピタース」 〇・〇九
 一八、 「ツルボース」 〇・三五
 一九、 「ラフィノース」 〇・〇五

此結果ヨリ見レバ二三ノ例外アレドモ一般ニ乳酸菌ハ酵母ニ比シ色素生成量大ナリ。特ニ「アラビノース」及「キシロース」ニ於テ驚クベキ色素ノ生成量ヲ見タリ

尙ホ著者ハ念ノ爲メ「ペントース」添加液ニ於テ中性醋酸鉛ニ依リテ色素ヲ分別シトルレンスノ「ペントース」定量法ニ依リ殘存セル「ペントース」量ヲ定量シタルニ次ノ結果ヲ得タリ

試料一〇珩中ニ含有セラル、「ペントース」量及酵母或ハ乳酸菌ニ依リテ消費セラタル「ペントース」量ヲ示セバ次ノ如シ

添加糖類	移植菌名	「メラニン」酸	殘存「ペン」トース	消費セラレタル「ペン」トース
一、 「エル・キシロース」	醬油酵母	〇・八〇	〇・二〇四六	〇・〇九五四
二、 同	乳酸菌	二・〇〇	〇・〇四三四	〇・二五六六
三、 「エル・アラビノース」	醬油酵母	一・二五	〇・〇九六三	〇・二〇三七
四、 同	乳酸菌	三・五〇	〇・〇三九一	〇・二六〇九

即チ消費セラレタル「ペントース」量ハ「メラニン」酸ノ生成量ト全ク正比例ス、中性醋酸鉛ニ依リテ沈澱セシメタル「メラニン」酸部モ同様ニ鹽酸ニ依リテ鉛ヲ除去シトルレンスノ蒸溜法ヲ行ヒ蒸溜液ニ就キテ「フ

醬油色素及香氣ノ生理的生因ニ就テ

ルフロール」反應ヲ檢シタルニ存在痕跡タルヲ認メタリ

三、小麥「チロシナーゼ」試験

(イ) 小麥麩ノミ使用シタル場合

小麥麩「チロシナーゼ」色素生成試験トシテ「チロシン」〇・二%溶液ニ就キ小麥生麩、同上二〇度一時間加熱シテ酸化酵素ヲ死滅セシメタルモノ、及麩ヨリ調製シタル酵素粉末等ノ三ツノ試料ニ就キテ過酸化水素、硫酸「マンガ」ン、「グリココール」及硫酸鐵等ヲ觸媒トシテ使用シ其「メラニン」色素生成能ヲ觀察シタリ。〇・二%「チロシン」溶液ハ各一〇珩宛試験管ニ取り、酵素試料及觸媒ヲ次ノ如キ配合ニ添加シ、三五度定温器中ニ静置ス。此際各試験管ハ少量ノ「チモール」ニテ防腐ス。五時間、一〇時間、一七時間後觀察シタル結果ハ次ノ如シ

A、小麥生麩ノ試験

小麥生麩 (五)	〇・二%「チロシン」溶液 (珩)	添加セル觸媒	五時間	一〇時間	一七時間
一	〇・一	〇・〇五%過酸化水素〇・五珩	+ 淡紅色	++ 褐色	++ 暗褐色
二	〇・一	硫酸「マンガ」ン〇・一瓦	± 淡紅色分明セズ	+ 紅色	+ 淡暗褐色
三	〇・一	「グリココール」〇・一瓦	+ 淡紅色	++ 褐色	++ 暗褐色
四	〇・一	〇・〇五%硫酸鐵〇・五珩	+ 淡青色	+ 淡青色	+ 暗青色
五	〇・一	〇	± 淡紅色分明セズ	+ 淡褐色	+ 淡暗褐色

B、加熱小麥麩ノ試験

一	〇・一	〇・〇五%過酸化水素〇・五珩	-	-	-
二	〇・一	硫酸「マンガ」ン〇・一瓦	-	-	-
三	〇・一	「グリココール」〇・一瓦	-	-	-
四	〇・一	〇・〇五%硫酸鐵〇・五珩	-	-	-
五	〇・一	〇	-	-	-

C、〇・五%酵素溶液ノ試験

一	五	〇・〇五%過酸化水素〇・五珩	+ 紅色	++ 褐色	+++ 暗褐色
二	五	硫酸「マンガ」ン〇・一瓦	+ 紅色	++ 褐色	++ 暗褐色
三	五	「グリココール」〇・一瓦	+ 紅色	++ 褐色	++ 暗褐色
四	五	〇・〇五%硫酸鐵〇・五珩	+ 淡青色	++ 青色	++ 暗褐色
五	五	〇	+ 紅色	+ 褐色	++ 暗褐色

以上ノ實驗ノ示ス如ク小麥麩中ニハ稍ヤ多量ノ「チロシナーゼ」含有セラレ「チロシン」ヲ酸化シテ暗褐色ノ「メラニン」色素ヲ集成スル事明カナリ。而シテ該作用ハ過酸化水素、硫酸「マンガ」ン、「グリココール」及硫酸鐵等ノ微量ノ添加ニ由リテ著シク促進セラル、モノニシテ、就中「グリココール」ノ影響最モ大ナルヲ認メタリ

(ロ) 醬油酵母或ハ乳酸菌ト小麥麩ヲ併用シタル場合

本試験ハ前試験ト同時ニ施行シタルモノニシテ培養液ハハイダック氏液ヲ次ノ如ク變形シ葡萄糖ヲ「エル・キシロース」トシテ「アスバラギン」ヲ「チロシン」ニテ代用シタリ。酵素劑トシテ醬油酵母 (Zygosaccharo-醬油色素及香氣ノ生理的生因ニ就テ

myces Soya; Zygosaccharomyces Mayor). 乳酸菌(松本氏分與第一一號b)及小麥黴(加熱或ハ然ラザルモノ)ヲ使用シタリ

培養液組成(井戸水一〇〇珩中)

「キシロース」

二・〇^瓦

「チロシン」

〇・五

磷酸一加里

一・〇

硫酸「マグネシウム」

〇・三四

鹽化「ナトリウム」

五・〇

各試験管ニ一〇珩配布シ次ノ如ク添加物ヲ加ヘ常法ニ依リ殺菌シ夫々酵母或ハ乳酸菌ヲ移植シテ一〇、二〇、三〇、四〇、九〇日後觀察シ、生成シタル色素濃度ヲ表示スレバ次ノ如シ

試験管番號	移植菌名	小麥麩(五%)	副媒
一	醬油酵母	加熱セザルモノ	無
二	同前	加熱セルモノ	無
三	乳酸菌	加熱セザルモノ	無
四	同前	加熱セルモノ	無
五	醬油酵母	加熱セザルモノ	「グリコロール」〇・一%添加
六	同前	加熱セルモノ	同前
七	乳酸菌	加熱セザルモノ	同前

色素發生結果

番號	同前	加熱セルモノ	同	前
八	同前	加熱セルモノ	同	前
九	醬油酵母	無添加(標準)	無	
一〇	乳酸菌	無添加(標準)	無	

番號	色素發生結果				
	一〇日後觀察	二〇日後觀察	三〇日後觀察	四〇日後觀察	九〇日後觀察
一	○	○	○	○	○
二	○	○	○	○	○
三	○	○	○	○	○
四	○	+	++	++	++
五	+	+	++	++	++
六	○	+	++	++	++
七	+	++	+++	+++	+++
八	○	++	+++	+++	+++
九	○	○	○	○	○
一〇	○	○	○	○	○

以上ノ結果ヨリ見ルニ著者ノ用ヒタル變形ハイダツク氏液ヲ培養基トシタル場合ニ於テハ加熱セザル小麥醬油色素及香氣ノ生理的生因ニ就テ

黴ヲ使用スルト雖モ「グリココール」ヲ添加セザル場合ハ色素ヲ生成セズ。又醬油酵母並ニ乳酸菌ニ於テ「グリココール」ヲ添加シタル場合ニ限リテ色素ヲ生成シ、乳酸菌ハ一般ニ酵母ニ比シ生成力大ナリ。然シテ此際加熱セザル黴添加ノ場合ニ於テ特ニ色素生成ノ早キヲ見タルハ觸媒トシテ「グリココール」ヲ存在スル場合ノ「チロシナーゼ」作用ト見ルヲ得ベシ。又加熱シテ酵素反應ヲ消滅セシメタル黴ヲ添加シタル際ニ於テモ濃厚ナル色素生成ヲ認メタルハ「キシロース」及「グリココール」ノ存在ニ於ル酵母或ハ乳酸菌ノ色素生成作用ニ依ルモノト認定スル事ヲ得ベシ

要 旨

- 一、大豆分解液及變形ハイダック氏人工培養基ヲ培養液トシテ之ニ諸種ノ糖類或ハ「アミノ」酸ヲ添加シ醬油酵母、醬油乳酸菌及小麥黴ヲ酵素劑トシテ培養シ「メラニン」色素集成作用ニ就キテ試験シタリ
- 二、大豆分解液ニ於テ見ルニ「ペントース」ヲ添加シタル場合一種醬油様佳快ナル芳香ノ發生スルヲ認メ「ラムノース」ニ於テ著シ、又特ニ「アラビノース」、「キシロース」添加液ニ於テ著シキ醬油色素ノ生成セラレタルヲ認ム。「ペントース」類ハ醬油醱酵ト重大ナル關係アルヲ想像シタリ
- 三、變形ハイダック氏液ニ於テモ大豆分解液ノ場合ト同様ニ「ペントース」添加液ニ於テ著シキ色素ノ生成量ヲ認メタリ。色素生成ハ一般ニ「アルドース」ニ於テ見ラル、ガ如キモ醱酵性六炭糖系糖類ニアリテハ主トシテ酒精醱酵ニ於テ其大部分ヲ消費セラル、ガ故ニ色素生成量僅少ナリ。「アルドース」ノミナラズニ「ケトース」ニ於テモ色素生成認メラル。諸種糖類ノ分子配合ト色素生成トハ密接ナル關係アリ

- 四、醬油酵母ト醬油乳酸菌ヲ比較スルニ概シテ後者ノ色素生成量大ナリ
- 五、「ペントース」ニ於テ見ルニ生成セル色素ノ色度ト残留セル「ペントース」量ハ逆比例ヲナス。即チ「ペントース」ノ残留量多キモノハ從ツテ色度弱シ「ペントース」ガ色素生成ノ主因タル事明白ナリ
- 六、醬油主要菌中ニハ「チロシナーゼ」ノ存在認メ難シ
- 七、小麥黴「チロシナーゼ」ノ「メラニン」色素集成作用ハ可成顯著ニシテ過酸化水素、硫酸「マンガン」、「グリココール」、硫酸鐵等ノ觸媒ヲ添加スル時ハ該作用力促進セラル
- 八、「チロシン」ヨリ「メラニン」ニ至ル色素集成作用ヲ單獨ニ「チロシン」ノミヲ與ヘタル場合ニ見ルニ、始メ溶液ハ淡紅桃色ヲ呈シ褐色トナリ直チニ暗黒色ニ變化シテ其色相ノ不安定ナル事及醬油色素ガ元來美麗ナル赤褐色ヲ呈スル事實又醬油主要菌ガ「チロシナーゼ」作用ヲ有セザル事實等ヨリ考察スレバ色素生成ニ關スル主要ナル作用ハ主トシテ「ペントース」及或數種ノ「アミノ」酸ノ存在ニ於ル酵母並ニ乳酸菌ノ色素生成作用ニ俟ツベク「チロシナーゼ」作用ハ其主要ナル作用ニ非ラズト斷定スルヲ穩當ナリトス

四、醬油色素ノ分學的合則

醬油色素及香氣ノ生理的生因ニ就テ

註 手 記 共 六 頁
註 記 理 六

四、醬油色素ノ化學的合成

技師 黒野 勘六
 技手 深井 冬史

緒言

著者ハ曩ニ天然醬油ヨリ色素ヲ分離純化シ其化學的研究ヲ行ヒタル結果該物質ハ ($C_{17}H_{17}NO_2$) ナル分子式ヲ有シ「メラニン」酸ノ種類ニ屬スベキ事ヲ確定シ、此醬油色素ノ主體ニ對シ「ソヤメラニン」酸 (Soya-melaninsäure) ノ學名ヲ與ヘ其詳細ヲ第一報ニ報告セリ (醸造試験所報告第九十五號) 尋イデ第二報 (前掲) ニ於テ醬油色素ノ比色定量法ヲ設定シ、第三報ニ於テ醬油色素及香氣ノ生理的生因ニ就テ研究シ、該色素ハ主トシテ「アミノ」酸ト「ペントース」トノ生理的化合ニヨリテ生成セラル、コトヲ確證セリ而シテ今回ハ一般「メラニン」性色素ノ化學的合成ニ就テ研究シ以テ醬油色素ノ完全ナル人工的製法ヲ設定シ且ツ其意義ヲ明カニセント企テタリ 抑々炭水化物ノ存在ニ於テ蛋白質ヲ加水分解スル際「メラニン」性色素ノ生成セラル、ハ古クヨリ認メラレタル所タリ。種々ノ酸酵生産物ニ於テモ數多ノ細菌作用ニ依リ蛋白質並ニ炭水化物ノ分解ニ伴ヒテ「メラニン」性色素ノ生成セラル、事蓋シ理ノ當然ナリトス

「メラニン」性色素生成ニ關スル生理的並ニ合成的機作ニ就テハ未ダ闡明スルヲ得ザルモ糖類及「アミノ」酸ノ共存ヲ必要トスル事明白ナルガ故ニ、異ナル構造ヲ有スル種々ノ糖類及「アミノ」酸ヲ交互ニ作用セシメテ得ラル、「メラニン」ノ生成量モ自ラ相違ヲ來スベシ 著者ハ數種ノ「アミノ」酸ニ就キテ之ヲ各種糖類ト加熱反應セシメ生成セラル、「メラニン」量ヲ醬油色素定量法ニ準據シテ測定シタリ

「メラニン」性色素生成ニ關スル既往ノ文献ハ既ニ本所報告第九十五號第一頁ニ於テ詳説セリ。然レドモ今特ニ「アミノ」酸ト炭水化物トノ相互關係ニ關スル二三ノ文献ヲ摘録スレバ左ノ如シ

サムエリー (Samuely, F., *Über die aus Eiweiss hervorgehen den Melanine*: *Beit. chem. physiol. path.*, 2, 255-388, 1902) ハ「メラニン」ノ蛋白質ヨリ生成セラル、ハ「アミノ」酸ト炭水化物ノ間ニ於ル二段ノ反應ニ由ル事ヲ想像シタリ

メールラマド (Mailard, L. C., *Action des acides amines sur les sucres*; *Formation des mélanoidine par voie methodique*. *Compt. rend.*, 154, 66-68, 1912) ハ「グルコース」及ビ他ノ炭水化物ト「グリシン」及ビ「アラニン」ト加熱スル際「メラニン」性物質ヲ生成スル事ヲ認メ、尙ホ此際ノ反應ハ「キシロース」及ビ「アラビノース」ノ際ニ於テ最モ反應力強勢ナリト報告セリ。尙ホ同氏 (Mailard, L. C., *Origin des bases cycliques du goudron de houille*; *Compt. rend.*, 151, 850-852, 1913) ハ是等ノ生成物ヲ加熱スル時ハ環狀鹽基ヲ生成スル事ヲ推定シタリ

ゴルトネル及ブリッシト (Gortner, R. A., and M. J. Bish: *On the origin of the humin formed by the* 醬油色素ノ化學的合成

acid hydrolysis of proteins, J. Amer. Chem. Soc., 37, 1630-1636, 1915) 是由レバ炭水化物及「トリプトファン」ヲ含有セズシテ單ニ僅少ノ「ヒスチチン」ヲ含ム「ゼイン」ノ加水分解ニ於テハ何等ノ「フーミン」ヲ與ヘズト云ヘリ

グリンドレー及スレーター (Grindley, H. S. and M. E. Slater, J. Amer. Chem. Soc., 37, 2762-2769, 1915) ハ「トリプトファン」ノミナラズ他ノ「アミノ」酸モ又「フーミン」生成ニ關係ヲ有スルヲ報ゼリ (Roxas, M. L. The reaction between Aminoacids and Carbohydrates as a probable cause of Humin formation, J. Biol. Chem., 27, 71-93, 1916) ニ依ルニ「アラニン」、「ロイシン」、「フーニールアラニン」及「グルタミン」酸ハ「フーミン」生成ノ因子ニ非ラズ。「プロリン」ハ或特殊ノ場合ニ限り關係アリ。「トリプトファン」ハ窒素ノ七一%ヲ「フーミン」トシテ與ヘ「チロシン」ハ一五%、「シスチン」ハ二・一%、「アルギニン」ハ二・三%、「リジン」ハ二・六%、「ヒスチチン」ハ一・八%ヲ與フ。而シテ一般ニ果糖及ビ「キシロース」ハ「グルコース」ヨリ反應強ク「ヘキソンベース」ハ酸溶液濃厚ナルヨリモ稀薄ナル場合ニ於テ反應速カナリト説ケリ

以上ノ如ク既往ノ研究ハ「アミノ」酸及ビ糖類ノ或一部分ノ關係ヲ説キタルニ過ギズ。由リテ著者ハ數種ノ「アミノ」酸ニ就キテ一般糖類ヲ使用シ「メラニン」色素生成ニ關係スル統一的關係ヲ精査シタリ著者ノ使用シタル「アミノ」酸ハ「ロイシン」、「アラニン」、「グルタミン」酸、「グルタミン」酸曹達、「アスパラギン」、「グリココール」、「チロシン」等ナリ

糖類トシテハ蔗糖、葡萄糖、「マンノース」、「マルトース」、「アラビノース」、「キシロース」、「ラムノース」、「ガラクトース」、「ソルボース」、乳糖、「ラフィノース」、「マンニット」、「イヌリン」、澱粉等ナリ先ヅ豫備試験ニ於テ「グルタミン」酸曹達及乳糖ヲ使用シテ「メラニン」色素生成ニ關係スル最適温度及最適時間ヲ確定シタリ。即チ兩者ノ少量ヲ種々ノ割合ニ取り乳鉢中ニテ能ク混合シ内經ノ大ナル試験管ニ入レ油浴中ニ於テ加熱ス。適當温度ニ至レバ反應起リ瓦斯ノ發生ト共ニ漸次内容膨大シ亦褐色ニ變ズ。反應完結スルニ至レバ最早ヤ瓦斯ノ發生ヲ認メズ。放冷シタル後適量ノ蒸溜水ニ溶解シテ濾過シ液ハ一定量ヲ取り二〇%溶液ニ稀釋シテ醬油色素ノ比色定量ニ附ス

斯クシテ確定シタル「メラニン」色素生成ノ最適温度ハ一三〇—一四〇度ニシテ「アミノ」酸及糖類ヲ等量ニ使用スル際收量最モ多ク試料各々〇・一瓦ヲ使用スル時ハ約五分時後反應完結スルヲ認メタリ

因リテ著者ハ如上ノ條件ニ則リ各種ノ「アミノ」酸及糖類各々〇・一瓦ニ就キテ各夫々同一條件ノ下ニ加熱反應セシメ比色定量法ニヨリテ其「メラニン」色素生成率ヲ觀察シタリ

糖類試料中「ラフィノース」、「マンニット」、「イヌリン」、澱粉等ノ場合ハ各種「アミノ」酸存在ニ於テ唯僅カニ黄變スルノミニテ内容ノ膨大ヲ來ス事ナク瓦斯ノ發生ヲ認メズ殆ド反應セザルガ如シ。キシロース、「アラビノース」ハ最モ反應強勢ニシテ「ラムノース」、「グルコース」、「ソルボース」、「マルトース」等之一次グ

一般ニ單獨ニ糖類或ハ「アミノ」酸ヲ同一條件ニ於テ加熱反應セシムルニ兩者ヲ混合セル際ニ比シ「メラニン」生成量甚ダシク低下ス。糖類中ニ於ケル「ラフィノース」、「マンニット」、「イヌリン」、「澱粉及ビ全「アミノ」酸（「チロシン」ヲ除ク）ヲ單獨ニ加熱スル時ハ「メラニン」生成率〇・〇〇一％ニ充タズ、即チ「メラニン」生成ニ關シテハ糖類並ニ「アミノ」酸ノ共存ヲ必要トスル事明カナリ

尙ホ著者ハ前項報告ニ於テ述ベタル如ク、大豆分解液ノ如キ「アミノ」酸溶液ニ「ペントース」類ヲ添加醱酵セシメタル場合醬油色素ノ生成最も多大ニシテ且ツ其際醬油様芳香ヲ發生スルコトヲ認メタリ。故ニ醬油香氣主要成分ノ發生モ亦「アミノ」酸ト「ペントース」トノ共存ヲ必要トスベク思惟ス。此理由ノ下ニ著者ハ「アミノ」酸ト「ペントース」類トヲ熔融スルコトニヨリ醬油香氣成分ヲ化生スルト同時ニ醬油色素ヲモ化生スル方法ヲ發見シ其特許ヲ得タリ。今左ニ夫等特許方法ノ要點ヲ記シ、其詳細ナル解説ハ醬油香氣成分ノ研究報告ニ記載シタルヲ以テ其重複ヲ避ケント欲ス

特許第六六七五〇號—醬油ノ香氣及色素成分ノ化學的製造法

發明ノ性質及目的ノ要領

本發明ハ「メチールペントース」又ハ「ペントース」又ハ其他ノ「アルドース」類若シクハ是等ノ混合物或ハ是等ヲ含有スル物質ニ「アミノ」酸又ハ是等ヲ含有スル物質ヲ加ヘ加熱ニヨリテ反應ヲ起サシメ、以テ醬油香氣成分及ビ色素成分ヲ同時ニ化成セシムル方法ニ係リ、其目的トスル所ハ純化學的ニ醬油香氣成分及ビ色素成分ヲ製造シ以テ合成醬油ノ主要材料トシテ使用シ或ハ一般醬油ノ不良ナルモノニ添加シ之ヲ優良化スルニアリ

特許請求ノ範圍

前文記載ノ目的ヲ以テ本文ニ詳記スル如ク「メチールペントース」又ハ「ペントース」又ハ其他ノ「アルドース」類若クハ是等ノ混合物或ハ是等ヲ含有スル物質ニ「アミノ」酸又ハ是等ヲ含有スル物質ヲ加ヘ加熱ニ依リテ化學變化ヲ行ハシムルコトヲ特徴トスル醬油香氣及ビ色素成分ノ化學的製造法

特許第七二一九九號（前記特許ノ追加）醬油色素ノ製造方法

發明ノ性質及目的ノ要領

本發明ハ蛋白質含有物質ト澱粉又ハ「ペントザン」含有物質トヲ稀「アルカリ」又ハ酸ト共ニ高壓ノ下ニ加熱シ以テ醬油ノ色素成分ヲ化生セシムル方法ニ係リ、其目的トスル所ハ特許第六六七五〇號ノ方法ノ一部ヲ簡單便利トナシ以テ醬油色素ヲ一層安價ニ製造スルニアリ

特許請求ノ範圍

前文記載ノ目的ヲ以テ本文ニ詳記スル如ク、蛋白質含有物質ニ澱粉又ハ「ペントザン」等ノ如キ糖ヲ生ズベキ物ヲ含有スル物質ヲ加ヘ之ニ「アルカリ」又ハ稀酸ヲ加ヘ高壓ノ下ニ加熱スルコトヲ特徴トスル醬油色素ノ製造方法
尚ホ以上記載セル方法ノ實施行程等ハ續報スル醬油色素ノ工業的製造試験ニ於テ詳記スベシ

實 驗

豫備試験ニ於テ乳糖及ビ「グルタミン」酸曹達ヲ使用シ「メラニン」生成率ヲ觀察シタルニ「メラニン」生成ニ

醬油色素ノ化學的合成

對スル最適温度ハ一三〇—一四〇度ニシテ加熱時間約五分ニシテ反應完結シ試料ハ兩者ノ等量ヲ使用スル
 際生成率最大ナルヲ認メタリ。依リテ以下此條件ニ則リ實驗ヲ施行シタリ。即チ各種「アミノ」酸及糖類ハ〇・
 一瓦宛ヲ使用シ乳鉢中ニテヨク混合シ内經ノ大ナル試験管ニ充填シ豫メ一三〇度ニ加熱シタル油浴中ニテ
 各試験管ヲ同時ニ五分時加熱シタリ。加熱後放冷シ各々一〇珩ノ蒸溜水ニテ攪拌溶解セシメ濾紙ニテ不溶
 解物ヲ除去シ淡色液ハ其儘、濃色液ハ二〇%溶液トナシテ同經同長ノ試験管ニ入レ比色法ニ依リ「ソヤメ
 ラニン」酸標準液ト比較シ定量表ニ依リ原液一〇〇珩中幾何瓦ノ「メラニン」ヲ含有スルカラ精査シタリ

一、糖類ノミ加熱シタル場合

糖「」類	一致セル標 準液濃度%	二〇%供試液「メ ラニン」含量%	供試液「メラ ニン」含量%
甘蔗糖	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・〇二〇
葡萄糖	〇・九〇〇	〇・〇一八	〇・〇九〇
「マンノース」	〇・七〇〇	〇・〇一四	〇・〇七〇
「マルトース」	〇・九〇〇	〇・〇一八	〇・〇九〇
「アラビノース」	七・四〇〇	〇・一四八	〇・七四〇
「キシロース」	七・六〇〇	〇・一五二	〇・七六〇
「ガラクトース」	〇・三〇〇	〇・〇〇六	〇・〇三〇
「ソルボース」	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・〇二〇
「ラフィノース」	—	—	〇・〇〇一以下
「マンニツト」	—	—	〇・〇〇一以下

二、兩者ヲ混合加熱セル場合及糖類無添加ノ場合

(1) 「ロイシン」

糖類	一致セル標 準液濃度%	二〇%供試液「メ ラニン」含量%	供試液「メラ ニン」含量%
甘蔗糖	一・七〇〇	〇・〇三四	〇・一七〇
葡萄糖	二五・〇〇〇	〇・四〇〇	二・五〇〇
「マンノース」	一〇・〇〇〇	〇・二〇〇	一・〇〇〇
「マルトース」	二二・〇〇〇	〇・四四〇	二・二〇〇
「アラビノース」	三五・〇〇〇	〇・七〇〇	三・五〇〇
「キシロース」	三八・〇〇〇	〇・七六〇	三・八〇〇
「ガラクトース」	一七・〇〇〇	〇・三四〇	一・七〇〇
「ソルボース」	二二・〇〇〇	〇・四六〇	二・三〇〇
「ラフィノース」	二・〇〇〇	〇・〇四〇	〇・二〇〇
「イソマン」	〇・七〇〇	〇・〇一四	〇・〇七〇
「イソマン」	〇・三〇〇	〇・〇〇六	〇・〇三〇

醬油色素ノ化學的合成

乳糖	五・〇〇〇	〇・一〇〇	〇・五〇〇
澱粉	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・〇二〇
「ラムノース」	二七・五〇〇	〇・五五〇	二・七五〇
無添加	—	—	〇・〇〇一以下

(11) 「アラニン」

糖類	一致セル標準濃度%	二〇%供試液「メラニン」含量%	供試液「メラニン」含量%
甘蔗糖	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・〇二〇
葡萄糖	二・〇〇〇	〇・二四〇	一・二〇〇
「マンノース」	二・二五〇	〇・二五〇	一・二五〇
「マルトース」	一・〇〇〇	〇・二〇〇	一・〇〇〇
「アラビノース」	一・一〇〇	〇・二二〇	一・一〇〇
「キシロース」	一・一〇〇	〇・二二〇	一・一〇〇
「ガラクトース」	一・一五〇	〇・二三〇	一・一五〇
「ソルボース」	五・〇〇〇	〇・一〇〇	〇・五〇〇
「ラフィノース」	〇・六〇〇	〇・〇一一	〇・〇六〇
「マンニツト」	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・〇二〇
「イモリン」	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・〇二〇
乳糖	一・五〇〇	〇・〇三〇	〇・一五〇
澱粉	〇・一〇〇	〇・〇〇二	〇・〇一〇

「ラムノース」	七五〇〇	〇・一五〇	〇・七五〇
無添加	—	—	〇・〇〇一以下

(12) 「グルタミン」酸

糖類	一致セル標準濃度%	二〇%供試液「メラニン」含量%	供試液「メラニン」含量%
甘蔗糖	〇・一〇〇	〇・〇〇二	〇・〇一〇
葡萄糖	七・二〇〇	〇・一四二	〇・七二〇
「マンノース」	九・二〇〇	〇・一八四	〇・九二〇
「マルトース」	六・五〇〇	〇・一三〇	〇・六五〇
「アラビノース」	一・六〇〇	〇・〇三二	一・六〇〇
「キシロース」	一・九二〇	〇・三三四	一・九二〇
「ガラクトース」	四・六〇〇	〇・〇九一	〇・四六〇
「ソルボース」	二〇・七〇〇	〇・四一四	二・〇七〇
「ラフィノース」	〇・四〇〇	〇・〇〇八	〇・四〇〇
「マンニツト」	〇・一〇〇	〇・〇〇二	〇・一〇〇
「イモリン」	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・二〇〇
乳糖	〇・八〇〇	〇・〇一六	〇・八〇〇
澱粉	〇・三〇〇	〇・〇〇六	〇・〇三〇
「ラムノース」	五・二〇〇	〇・一〇四	〇・五二〇
無添加	—	—	〇・〇〇一以下

醬油色素ノ化學的合成

(四) 「アスバラギン」

糖類	一致セル標 準液濃度%	ニ〇%供試液「メ ラニン」含量%	供試液「メラ ニン」含量%
甘蔗糖	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・〇二〇
葡萄糖	—	—	—
「マンノース」	七五〇〇	〇・一五〇	〇・七五〇
「マルトース」	一・五〇〇	〇・〇三〇	〇・一五〇
「アラビノース」	一・一〇〇	〇・二二〇	一・一〇〇
「キシロース」	一・〇〇〇	〇・二二〇	一・一〇〇
「ガラクトース」	七五〇〇	〇・一五〇	〇・七五〇
「ソルボース」	五・二〇〇	〇・一二〇	〇・五一一〇
「ラフィノース」	〇・三〇〇	〇・〇〇六	〇・〇三〇
「イヌニット」	〇・二〇〇	〇・〇〇二	〇・〇一〇
「イヌリン」	〇・三〇〇	〇・〇〇六	〇・〇三〇
乳糖	一・二〇〇	〇・〇二二	〇・一二〇
澱粉	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・〇二〇
「ラムノース」	五・二〇〇	〇・一〇二	〇・五一一〇
無添加	—	—	〇・〇〇一以下

(五) 「グリココール」

糖類	一致セル標 準液濃度%	ニ〇%供試液「メ ラニン」含量%	供試液「メラ ニン」含量%
甘蔗糖	一・五〇〇	〇・〇三〇	〇・一五〇
葡萄糖	—	—	—
「マンノース」	二四・一〇〇	〇・四八〇	二・四一一〇
「マルトース」	一一・五〇〇	〇・二三〇	一・一五〇
「アラビノース」	二五・二〇〇	〇・五〇四	二・一二〇
「キシロース」	二七・五〇〇	〇・五五〇	二・七五〇
「ガラクトース」	二八・〇〇〇	〇・五六〇	二・八〇〇
「ソルボース」	六・五〇〇	〇・一二〇	〇・六五〇
「ラフィノース」	一二・五〇〇	〇・二五〇	一・二五〇
「イヌニット」	四・四〇〇	〇・〇八八	〇・四四〇
「イヌリン」	〇・三〇〇	〇・〇〇六	〇・〇三〇
乳糖	〇・四〇〇	〇・〇〇八	〇・〇四〇
澱粉	〇・五〇〇	〇・〇一〇	〇・〇五〇
「ラムノース」	〇・二〇〇	〇・〇〇二	〇・〇一〇
無添加	—	—	〇・〇〇一以下

(六) 「グルタミン」酸曹達

糖類	一致セル標 準液濃度%	ニ〇%供試液「メ ラニン」含量%	供試液「メラ ニン」含量%
甘蔗糖	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・〇二〇

醬油色素ノ化學的合成

糖類	一致セル標準液濃度%	二〇%供試液「メラニン」含量%	供試液「メラニン」含量%
葡萄糖	九・五〇〇	〇・一九〇	〇・九五〇
「マンノース」	九・二〇〇	〇・一八四	〇・九二〇
「マルトース」	九・〇〇〇	〇・一八〇	〇・九〇〇
「アラビノース」	一九・二〇〇	〇・三八四	一・九二〇
「キシロース」	二〇・〇〇〇	〇・四〇〇	二・〇〇〇
「ガラクトース」	一〇・〇〇〇	〇・二〇〇	一・〇〇〇
「ソルボース」	一八・六〇〇	〇・三七二	一・八六〇
「ラフィノース」	二・八〇〇	〇・〇五六	〇・二八〇
「マンニツト」	〇・一〇〇	〇・〇〇二	〇・〇一〇
「イモリン」	〇・五〇〇	〇・〇一〇	〇・〇五〇
乳糖	一八・二〇〇	〇・三六二	一・八二〇
澱粉	〇・三〇〇	〇・〇〇六	〇・〇三〇
「ラムノース」	八・〇〇〇	〇・二六〇	〇・八〇〇
無添加			〇・〇〇一以下
(七)「チロシン」			
糖類	一致セル標準液濃度%	二〇%供試液「メラニン」含量%	供試液「メラニン」含量%
甘蔗糖	〇・一〇〇	〇・〇〇二	〇・〇一〇
葡萄糖	三・四〇〇	〇・〇六八	〇・三四〇
「マルトース」	三・五〇〇	〇・〇七〇	〇・三五〇

「マンノース」	三・四〇〇	〇・〇六八	〇・三四〇
「アラビノース」	七・〇〇〇	〇・一四〇	〇・七〇〇
「キシロース」	七・〇〇〇	〇・一四〇	〇・七〇〇
「ガラクトース」	一・四〇〇	〇・〇二八	〇・一四〇
「ソルボース」			〇・〇〇一以下
「ラフィノース」			〇・〇〇一以下
「マンニツト」			〇・〇〇一以下
「イモリン」			〇・〇〇一以下
乳糖	一・六〇〇	〇・〇三二	〇・一六〇
澱粉			〇・〇〇一以下
「ラムノース」	〇・四〇〇	〇・〇〇八	〇・〇四〇
無添加	〇・二〇〇	〇・〇〇四	〇・〇二〇

要旨

- 一、醬油色素ノ如キ「メラニン」性色素ヲ化學的ニ合成スルニモ生理的合成ノ場合ト同様ニ炭水化物ト「アミノ」酸トノ共存ヲ必要トス
- 二、炭水化物ト「アミノ」酸ヲ加熱熔融シテ醬油色素ヲ化學的ニ合成スル最適温度ハ一三〇—一四〇度ナリ
- 三、「メラニン」性色素ヲ化學的ニ合成スル場合其炭水化物ハ「キシロース」及ビ「アラビノース」ノ如キ醬油色素ノ化學的合成

「ペントトース」類最モ反應強烈ニシテ「ラムノース」(「メチールペントトース」)「グルコース」「ソルボース」
 「マルトース」等之ニ次グ。該事實ハ醬油色素ノ生理的合成(前報)ノ結果ト良ク一致ス
 四、「メラニン」色素ノ化學的合成ニ使用スル「アミノ」酸ハ「ロイシン」最モ優良ニシテ「グリコロール」第
 二位ヲ占メ「アラニン」「グルタミン」酸曹達之ニ亞グ。「チロシン」ハ直チニ黑變炭化シ且ツ不溶性「メ
 ラニン」ニ變ズルコト迅速ナルヲ以テ「メラニン」色素生成作用強烈ニ過グルモノノ如ク從ツテ醬油色
 素ノ人工的合成ニハ不適當ナリト認ム
 五、今左ニ各種「アミノ」酸類及ビ炭水化合物ニ就テ各自相互ノ「メラニン」合成結果ヲ總括的ニ一表ニ集録
 シ以テ其定量の數字ヲ比較スルニ便ス
 六、醬油色素ヲ化學的ニ合成スル工業的發明ヲナシ特許第六六七五〇號及ビ第七二一九九號ノ特許ヲ得
 タリ。而シテ其實際的工業試驗結果ハ別ニ之ヲ續報スベシ

「メラニン」生成量(%)

「アミノ」酸類	無添加	「ロイシン」	「アラニン」	「グルタミ」 「グルタミ」 「酸曹達」	「アスギ」 「ラギン」	「グリコ」 「ヨー」	「チロシン」
無添加	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.011
「アラビノース」	0.740	3.500	1.100	1.600	1.920	1.100	2.750
「キシロース」	0.760	3.850	1.100	1.920	2.000	1.100	2.800
「ラムノース」	0.300	2.750	0.750	0.520	0.800	0.510	2.110
「グルコース」	0.900	2.500	1.200	0.710	0.950	2.410	0.010

「マンノース」	0.070	1.000	1.250	0.920	0.920	0.750	1.150	0.340
「ガラクトース」	0.030	1.700	1.250	0.460	1.000	0.790	0.650	0.140
「ソルボース」	0.070	1.300	0.500	2.070	1.860	0.510	1.250	*
「サツカロース」	0.020	0.170	0.020	0.010	0.020	0.020	0.150	0.001
「マルトース」	0.090	2.200	1.000	0.650	0.900	0.150	2.520	0.350
「ラフィノース」	0.001	0.200	0.060	0.040	0.280	0.030	0.440	0.001
「マンニツト」	0.001	0.001	0.070	0.020	0.010	0.010	0.010	0.001
「イヌリン」	0.001	0.001	0.030	0.020	0.020	0.050	0.040	0.001
「ラクトース」	0.040	0.500	0.150	1.810	1.810	0.110	0.500	0.160
源粉	0.001	0.020	0.010	0.030	0.030	0.020	0.050	0.001

表中
 * ハ左數字ヨリ小ナルヲ示ス

五、「ペントース」式醬油釀造試驗（第一回豫備試驗）

技師 黒野 勘六
 技師 木下 淺吉
 技手 深井 冬史
 助手 館野 正淳

緒言

醬油釀造ニ於テ「ペントース」及ビ「メチルペントース」類ガ醬油ノ色素及ビ香氣成分ヲ化成セシムル重大ナル要素タルコトハ既ニ前諸報告ニ之ヲ記セリ
 元來醬油ノ香氣並ニ色素ハ醬油醱酵中「ペントース」及ビ「メチルペントース」類ト「アミノ」酸類トノ生理的相互作用ニ依リテ生成セラル、モノニシテ、從來ノ醬油釀造ガ比較的長年月ヲ要スルハ濃厚食鹽液中ニ有用微生物ノ繁殖遲緩ナル事、麴菌ノ蛋白質分解作用遲緩ナル事等ノ諸原因アルハ勿論ナレドモ原料大豆及ビ小麥中ニ存スル「ペントザン」類ガ菌類酵素ニヨリ「ペントース」類ニ分解セラル、事甚ダ遲緩ナルモ必ズヤ其主要ナル一原因ナリト思惟セラル。何トナレバ溫釀等ニ於テ蛋白質ノ分解ハ比較的速カニ行ハレ「アミノ」酸ノ生成及ビ味ノ熟成ハ比較的早期ニ行ハル、モ其芳香及ビ美麗ナル色相ニ於テハ到底長年月ノ釀

酵期間ヲ經タルモノニ及バザル事、又醬油粕中ニハ原料ノ含有スル「ペントザン」ノ三分ノ二乃至過半以上ヲ殘存スル事、原料小麥ハ單ニ炒熬スルニ止マリ菌絲ノ浸入困難ナル事等何レモ醱酵中ニ於ケル「ペントザン」ノ分解困難ナルヲ思ハシムル事實多シ
 右理由ニヨリ醬油釀造ノ實際問題ニ於テ「ペントース」類ノ意義及ビ應用ヲ研究スルコトハ頗ル重要ナル問題ニシテ、又其研究事項モ少ナカラズ。然レドモ余輩ハ先ヅ豫備的試驗トシテ「ペントザン」ヲ含有スベキ種々ノ穀類ヲ稀薄酸ヲ以テ加水分解シ以テ豫メ粗製「ペントース」ヲ造リ、之ヲ麴及ビ食鹽水ト共ニ仕込ム方法ヲ試驗シ、以テ醬油自然醱酵ノ一難階段ヲ簡單ニ且ツハ迅速ニ人工的ニ省略セシメ、從ツテ從來法ヨリ迅速且ツ多量ニ醬油ノ色素及ビ香氣ヲ化成セシメ得ルヤ否ヤヲ試驗セントシテ本試驗ヲ企圖セルナリ
 尙又「ペントース」ノ母體タル「ペントザン」ハ植物界ニ其分布甚ダ廣汎ニシテ各種ノ穀類、莖莖、種實中ニ多量ニ含有セラル。而シテ是等ハ多クハ種實ヨリ澱粉ヲ除去シタル皮殼部或ハ玉蜀黍ノ如ク種實ヲ去リタル莖部ニ多量ニ含有セラレ、其含量五—二〇%ニシテ玉蜀黍莖部ノ如キハ遙カニ二〇%ヲ超ユルモノアリ
 スクノ如ク「ペントザン」ハ現今マデ殆ド廢物トシテ僅カニ牛馬ノ下等ナル飼料トシテ販路ヲ有シタルガ如キ雜穀殘品ニ其含量多キガ故ニ、「ペントース」ノ原料ハ比較的安價ニ得ラル、事明瞭ナリ。故ニ本試驗ニ於テハ一面ニ於テ醬油速釀ノ目的ヲ達シ他面ニ於テ小麥ノ如キ高價原料ヲ安價原料ヲ以テ代用シテ著シク醬油ノ生産費ヲ減ズルヲ目的トスルモノナリ
 本法ニ於テ使用スル主要原料「ペントース」ニ就テハ別報「ペントース」及「メチルペントース」ノ分布」及ビ「ペントース」類ノ工業的製造試驗」ノ各題下ニ於テ詳細ニ之ヲ續報スベキヲ以テ茲ニハ重複ヲ避ケ此種

ノ記載ヲ省略セリ

本報告タル第一回ノ豫備試験ニ於テハ單ニ小麥及ビ玉蜀黍部ヨリ二種ノ粗製「ペントース」ニ於テ試験セルノミナリ

實 驗

(一) 仕込要綱

仕込配號

仕込原料ノ配合

試験ノ内容

仕込年月日

大豆	石	小麥	食鹽	水	試驗ノ内容	仕込年月日
一、	〇・七〇〇	〇・三〇〇	八六斤	二・一〇〇	無添加(標準)	大正一四年六月二六日
二、	〇・七〇〇	〇・三〇〇	八六	一・二〇〇	小麥製「ペントース」添加	同
三、	〇・七〇〇	〇・三〇〇	八六	一・二〇〇	玉蜀黍製「ペントース」添加	同

(二) 仕込原料及ビ其處理法

本試験ニ供シタル大豆ハ朝鮮産普通品ニシテ其一斗重量平均三貫四〇〇匁、小麥ハ相州産普通品、其一斗重量ハ平均三貫五〇〇匁ナリ。又食鹽ハ内地三等鹽、水ハ本所構内ノ掘貫井水ヲ使用ス。而シテ是等原料ノ處理ハ便宜上之ヲ纏メテ一回ニ行フコト、シ、先ヅ大豆ハ研磨機ヲ以テ精製シタル後冷水ニ約八時間浸漬シ充分ニ吸水膨脹セシメタル後排水シ、加壓罐ニ依リ一〇封度、一・五時間加壓蒸熟シテ

翌朝迄留釜トシテ製麴ニ供セリ

小麥ハ回轉炒熟機ヲ用ヒテ炒熟シ割碎「ロール」ヲ通シテ普通ノ程度ニ割碎セリ
左ニ大豆及ビ小麥ノ處理ニ當リ調査シタル成績ヲ示ス

(大豆)

全重量	一斗重量	全容量
七一・四〇〇 貫	三・四〇〇 貫	二・一〇〇 石
使用量		
蒸熟後	一四三・七〇〇	三・三五〇

(小麥)

全重量	一斗重量	全容量
三一・五〇〇 貫	三・五〇〇 貫	〇・九〇〇 石
使用量		
炒熟後	二六・八〇〇	二・三三〇
割碎後	二六・七〇〇	一・九六〇

次ニ食鹽ハ冷水ニ溶解シ母氏一八・五度ノ濃度トシテ仕込ニ使用セリ

(三) 製 麴

製麴モ亦之ヲ纏メテ一回ニ行ヒ出麴後重量ニ依リ三等分シテ仕込スルコトトセリ
製麴ノ方法ハ二底盛法ニ依リ盛込ヨリ四日目ノ朝出麴ト爲シタリ
麴蓋ハ布蓋ヲ使用シ、種麴ハ日本醸造協會製ノモノヲ使用ス

「ペントース」式醬油醸造試験

左ニ製麴ノ成績及ビ温度ノ經過表ヲ示ス

(製麴成績)

生石數	三・〇〇〇石	(大豆二石一斗、小麥九斗)
處理後ノ全容量	五・六五一	
處理後ノ全重量	一七・〇四〇〇	
布蓋使用枚數	七二枚	

全重量	九二・五〇〇
一斗重量	一・九〇〇
全容量	四・八六九
生石一石當重量	三〇・八三〇

品位 普通

製麴温度經過表

年月日	時刻	品温	室温	濕球温度	外氣温	摘	要
大正一四年 六月二三日	前 九時	三八・〇度	—	—	二三・〇度		種麴混合前
	一〇時	三〇・〇度	二四・五度	二三・五度	二三・五度		盛込終天窓三ヶ共中開
	一二時	二七・〇度	二五・五度	二四・二度	二四・〇度		

六月二四日

時刻	品温	室温	濕球温度	外氣温	摘	要
後 三時	二六・〇度	二五・五度	二四・〇度	二五・五度		天窓全部閉ツ
六時	二六・五度	二六・〇度	二四・三度	二四・〇度		天窓三ヶ少シ開ク
九時	二六・〇度	二五・〇度	二四・〇度	二三・〇度		天窓三ヶ半開
一二時	三五・〇度	二四・五度	二三・五度	二三・〇度		一番手入始全部開
前 三時	三六・五度	二七・〇度	二四・八度	二二・五度		同右終
六時	三六・五度	二七・〇度	二四・八度	二二・五度		
七時	三六・五度	二五・三度	二四・〇度	二二・五度		
八時	三三・〇度	二四・〇度	二二・五度	二二・〇度		
九時	三五・〇度	二六・五度	二五・五度	二四・〇度		
一二時	三九・〇度	二七・〇度	二六・〇度	二五・〇度		
後 一・三時	四〇・五度	二六・五度	二五・〇度	二五・〇度		
二時	三六・〇度	二六・〇度	二四・八度	二五・五度		
三時	三七・〇度	二六・〇度	二四・〇度	二五・〇度		
六時	三七・〇度	二七・〇度	二六・〇度	二五・〇度		
九時	三七・〇度	二五・〇度	二三・〇度	二四・〇度		
一二時	三七・〇度	二四・五度	二三・〇度	二三・〇度		
前 三時	三六・〇度	二四・〇度	二二・〇度	二三・〇度		
六時	三五・〇度	二四・五度	二二・〇度	二三・〇度		
九時	三三・〇度	二六・〇度	二五・〇度	二六・〇度		
一二時	三四・〇度	二七・五度	二六・五度	二七・五度		

六月二五日

「メントース」式醬油醸造試驗

時刻	品温	室温	濕球温度	外氣温	摘	要
前 三時	三六・〇度	二四・〇度	二二・〇度	二三・〇度		
六時	三五・〇度	二四・五度	二二・〇度	二三・〇度		
九時	三三・〇度	二六・〇度	二五・〇度	二六・〇度		
一二時	三四・〇度	二七・五度	二六・五度	二七・五度		

	後	三・〇〇	三・五〇	二八・〇	二七・〇	二八・五
		六・〇〇	三・三五	二七・五	二六・〇	二七・八
		九・〇〇	三・二〇	二六・五	二五・〇	二六・〇
		一二・〇〇	三・三〇	二六・〇	二五・〇	二五・〇
六月二十六日	前	三・〇〇	三・四〇	二七・五	二六・五	二五・〇
		六・〇〇	三・一〇	二七・〇	二六・〇	二四・〇
		八・〇〇	三・〇〇	二六・〇	二五・〇	二四・〇
						出麴
						天窓閉ツ

(四) 粗製「ペントース」ノ調製

一、小麥穀製「ペントース」

小麥穀五〇〇瓦宛ヲ各内容四立ノ圓底「フラスコ」ニ入レ三%鹽酸(比重一・〇一五)一立宛ヲ加ヘ各逆流冷却器ヲ附シ鐵製鉢上直火ニテ加熱煮沸セシメ加水分解ヲ行ヒタリ。加熱三時間後冷却、苛性曹達ヲ以テ中和シ布袋ニテ濾過シ残渣ハ適量ノ水ニテ洗滌ス。濾液及洗滌液ハ合シテ特ニ考察シタル銅製舟形蒸發器ヲ使用シ電氣扇ニテ液温六〇度以下ニテ蒸發セシム。斯クテ同様ノ方法ヲ反覆シ小麥穀一二・五庇(三・三三三〇貫)ヨリ約八・二庇(二・二〇貫)ノ舍利別狀粗製「ペントース」ヲ得タリ

今其分析シタル成分ヲ舉グレバ次ノ如シ

還元糖	三一・五〇%
「ペントース」	二一・〇〇
粗蛋白質	八・五八

食 鹽 二一〇・五〇

此製品全部ヲ本仕込ニ使用セリ

二、玉蜀黍蕊部製「ペントース」

玉蜀黍ノ種實ヲ去リタル蕊部ヲ粉碎器ニテ約小石大ニ粉碎シ小麥穀ト同様各五〇〇瓦宛圓底「フラスコ」ニ取リ三%鹽酸二立ヲ加ヘ加水分解三時間後苛性曹達ニテ中和シ濾過濃縮スルコト前試験ト全ク同一ナリ

原料玉蜀黍蕊部一二庇(三・二〇貫)ヲ使用シ八・二庇(二・二〇貫)ノ粗製「ペントース」ヲ得タリ其成分ハ次ノ如シ

還元糖	二八・四〇%
「ペントース」	二七・四〇
粗蛋白質	二・九七
食 鹽	一八・八〇

此製品全部ヲ本仕込ニ使用セリ

(五) 仕込及諸味ノ攪拌

仕込容器ハ容量約二石五斗ヲ有スル細長ノ木桶三個ヲ使用シ之ニ清水一石一斗ヲ取リ食鹽八六斤ヲ溶解シテ母氏一八・五度ノ濃度ノ食鹽水トナシ、前回出麴ノ重量ニ依リ三等分シテ何レモ三〇貫八三〇瓦宛ヲ仕込セリ

「ペントース」式醬油醸造試験

ニハ諸味ノ汲水歩合ヲ同一ナラシムル爲同容ノ清水ト食鹽トヲ追加セリ

仕込記號 「ベントリス」添加量

水追加量

食鹽追加量

無添加(標準)

三・八六

四二五

一、 小麥麩「ベントリス」液三・八六升(二・二〇貫)

二、 玉蜀黍蒸「ベントリス」液三・八六升(二・二〇貫)

即「ベントリス」使用量ハ汲水一石一斗(五二貫八〇〇匁)ニ對スル重量%トシテ玉蜀黍蒸ノ純無水「ベントリス」一・二二五%ヲ使用シ、小麥麩ノ純還元糖トシテ一・三二二%純「ベントリス」トシテ〇・八七五%ナリ

仕込後諸味ノ攪拌ハ權ヲ用ヒテ次ノ如ク行ヒタリ

攪拌期間

攪拌回數及時刻

諸味ノ溫度

大正一四年六月二七日ヨリ同年八月三一日迄 毎日一回午後二時

最低度

最高度

同年九月一日ヨリ同月二八日迄 隔日一回 右同

二二・〇

二七・八

(六) 諸味ノ熟成及搾汁

仕込記號一乃至三號ノ諸味ハ仕込後順調ニ酸酵ヲ經過シタルヲ以テ大正一五年一〇月末即仕込後四ヶ月後其容量ヲ査定シテ壓搾ニ附シタリ其成績ハ次ノ如シ

仕込記號 試驗ノ内容

熟成諸味量

熟成歩合(汲水歩合)

一、 標準

石

一・五九七

一・四五二(一一・一)

二、 麩「ベントリス」添加

石

一・六七五

一・五二三(一一・一)

三、 玉蜀黍蒸「ベントリス」添加

石

一・六四六

一・四九六(一一・一)

右熟成諸味ハ山崎式水壓機ヲ用ヒテ約一晝夜壓搾セリ。壓搾成績次ノ如シ

仕込記號 試驗ノ内容

壓搾諸味量

總垂量

垂歩合

粕量

生醬油母子比重

一、 標準

石

一・五九七

一・二九六

〇・七四九

二六・〇〇〇

二、 麩「ベントリス」添加

石

一・六七五

一・二五七

〇・六九一

二八・八〇〇

三、 玉蜀黍蒸「ベントリス」添加

石

一・六四六

一・二六五

〇・七〇八

二六・八〇〇

(七) 製成

生醬油ハ一旦生滓ヲ引キタル後各々五斗宛ヲ取リタル殘量ヲ湯煎法ニ依リ攝氏七〇度ニ火入シ清澄桶ニテ約五日間清澄セシメタル後漚引ヲ行ヒタリ。製成成績左ノ如シ

仕込記號 火入醬油量

製成醬油量

製成歩合

火入重量

製成醬油母子比重

一、 〇・六五六

石

〇・五七一

〇・六三〇

〇・〇五五

二、 〇・六〇二

石

〇・四九〇

〇・五三六

〇・〇七五

三、 〇・六二〇

石

〇・五五四

〇・六〇八

〇・〇六五

(八) 鑑評成績

仕込記號 試驗ノ内容

各人ノ點數ニヨル順位

合計點數

順位

一、 無添加

甲 三 乙 三 丙 一 丁 三

三

三

二、 小麥麩製「ベントリス」添加

甲 一 乙 一 丙 二 丁 二

一

一

三、 玉蜀黍蒸製「ベントリス」添加

甲 二 乙 二 丙 三 丁 一

二

二

「ベントリス」式醬油釀造試驗

製品ノ成績ハ右ノ如クニシテ「ペントース」ノ添加ガ無添加ニ比シ效力アルコトハ否定シ難シ。然レドモ全般的ニ右製品ハ何レモ普通品程度ニシテ敢テ優良ト言ヒ難シ。醬油ノ色相ハ「ペントース」添加ニヨリ著シク良化スルコト明瞭ナレドモ醱酵ハ頗ル鈍ク、爲ニヤ香氣ハ豫期セル程良化セズ。其原因ニ就テハ醱酵短時日ナルヲ以テ香氣生成不十分ナルヤ又ハ「ペントース」ノ添加量少ナキニヤ或ハ「ペントース」ノ種類如何ニヨルヤ等ノ諸問題アリ。是等ハ逐次試験ヲ行ヒ續報スベシ

要旨

- 一、本試験ニ於テハ醬油普通仕込法ノ小麦使用量五割七分ヲ廢止シ、其代リニ玉蜀黍蕊又ハ小麦穀ヨリ製セル粗製「ペントース」ヲ使用セリ
- 二、「ペントース」使用量ハ汲水ニ對シ純「ペントース」トシテ一%内外ノ割合ヲ以テ夫々舍利別狀粗製「ペントース」ヲ仕込ノ當初添加セリ
- 三、醱酵ハ夏期約四ヶ月ヲ以テ熟成セリ
- 四、製品ハ何レモ普通品ノ程度ニシテ優良ニアラザレドモ小麦穀製「ペントース」添加第一位ニシテ玉蜀黍蕊製「ペントース」添加第二位ヲ占メ無添加比較ハ最下位ナリ故ニ「ペントース」添加ノ有效ナル事ハ明瞭ナリ
- 五、「ペントース」添加ニヨリ色素成生ハ速カニ進行スルコト明瞭ナレドモ香氣ハ豫期セル程良化セズ。其原因ハ醱ノ尙若キニヨルベケレドモ「ペントース」ノ糖類添加量、添加ノ時期、澱粉ノ共存有無等ニ就テ尙進ンデ研究スルノ必要アリト認ム

六、本試験ニ於テハ小麦四斗ノ代リニ粗製「ペントース」二貫二百匁ヲ使用セルガ「ペントース」ノ價額ハ本試験ニ於テハ實驗室的試験ナルヲ以テ精算シ難シ。續報スル工業試験ノ報告ニ於テ詳報スベシ

六、「ペントース」式醬油釀造試驗（第二回豫備試驗）

技師 黒野 勘六
 技師 木下 淺吉
 助手 深井 冬史
 助手 館野 正淳

緒言

醬油ノ色素及香氣成分ノ釀成ニ「ペントース」及「メチルペントース」ノ關係重大ナルヲ知り、之ガ應用ノ一端トシテ從來ノ醬油釀造ニ化學的ニ製造セル粗製「ペントース」ヲ添加シ以テ醬油ノ熟成期間ヲ短縮スルト同時ニ小麥使用ヲ廢シ安價原料ヲ以テセントスル所謂「ペントース」式釀造法ヲ試驗シ、既ニ第一回豫備試驗ノ結果ハ前報ニ於テ之ヲ報告セリ

前報ニ於テハ普通仕込法ノ小麥使用量五割七分ヲ廢止シ、其代リニ玉蜀黍蕊又ハ小麥穀ヨリ製セル粗製「ペントース」ヲ汲水ニ對シ一%（純「ペントース」トシテ）使用シ、四ケ月ニテ熟成セシメタルモノナリ。其結果味ノ熟成、鹽ノ慣レ、色相等ニ於テ無添加比較試驗ヨリモ明カニ勝リ居リシガ香氣發生尙ホ不充分ニシテ製品ハ普通品ノ程度ヲ越ル能ハザリキ。此故ニ本回ハ「ペントース」原料トシテ粗穀、米糠、大麥穀、玉

蜀黍蕊部、小麥穀等ヲ使用シ、以テ是等粗製「ペントース」ノ優劣ヲ比較スルト同時ニ尙ホ酸酵ヲ旺盛ナラシムル爲干甘藷製「グルコース」及醬油酵母ヲ添加シ以テ其影響如何ヲ知ラントセリ。尙本回ハ冬期ナリシヲ以テ全試驗ヲ高温ノ室内ニテ行ヒ以テ溫醸ヲ行ヒタリ。尙ホ前回ハ製麴ニ際シ若干量ノ小麥ヲ使用セシモ今回ハ全然小麥ヲ廢シ、櫻豆ノ被覆材料トシテハ小麥穀及米糠ヲ使用シ、以テ從來ノ釀造法ニ於ル小麥量ヲ「ペントース」ニテ全部代用シタル場合ヲ試驗セリ

實 驗

(一) 仕込要綱

仕込 記號	仕込原料ノ配合				仕込年月日
	櫻豆	麥	糖	食鹽	
二二	二二〇貫	四〇貫	二〇貫	八〇斤	大正一四年二月二三日
二三	二二〇貫	四〇貫	二〇貫	八〇斤	同
二四	二二〇貫	四〇貫	二〇貫	八〇斤	同
二五	二二〇貫	四〇貫	二〇貫	八〇斤	同

試驗ノ内容		仕込年月日
試驗ノ内容	仕込年月日	
粗穀製「ペントース」添加	大正一四年二月二三日	
米糠製「ペントース」添加	同	
大麥製「ペントース」添加	同	
玉蜀黍蕊製「ペントース」添加	同	
干甘藷製「グルコース」添加	大正一五年一月二六日	
醬油酵母添加	同	
干甘藷製「グルコース」添加	大正一五年二月二四日	
醬油酵母添加	同	

「ペントース」式醬油釀造試驗

二六	二一〇	四〇〇	二〇〇	八〇	一〇〇	小麥麩製「ベントリス」添加	大正一四年二月二三日
二七	二一〇	四〇〇	二〇〇	八〇	一〇〇	小麥麩製分解液添加	同 右
二八	二一〇	四〇〇	二〇〇	八〇	一〇〇	小麥麩製「ベントリス」添加	同 右
						馬鈴薯澱粉製「グルコース」添加	大正一五年一月二〇日
						醬油酵母添加	同 右
二九	二一〇	四〇〇	二〇〇	八〇	一〇〇	無添加	大正一四年二月二三日
三〇	二一〇	四〇〇	二〇〇	八〇	一〇〇	大麥麩製「ベントリス」添加	同 右
						小麥麩製「ベントリス」添加	同 右
						玉蜀黍澱粉	同 右
						干甘藷製「グルコース」添加	大正一五年一月二六日
						醬油酵母添加	同 右

但シ仕込二七號ハ小麥麩分解液ヲ其儘使用スルヲ以テ其水量並ニ食鹽量ヲ測定シ適當量ノ水及食鹽ヲ追加シテ他ト同一條件トセリ

(二) 仕込原料及其處理法

前記仕込配合ニ供シタル櫻豆ハ豐年製油株式會社ノ製品ニシテ麩及糠ハ普通市販品ナリ。食鹽ハ内地三等鹽ヲ使用シ、水ハ本所構内ノ堀貫井水ナリ。是等原料ノ處理ハ全仕込分ヲ纏メテ二回ト爲シ、即チ櫻豆ハ三〇貫ニ付キ〇・六五石ノ熱湯ヲ撒布シ能ク攪拌シテ二時間餘リ放置セル後拔掛法ニ依リ加壓罐ニ投入シ一〇封度ノ壓力ニテ三時間蒸熟セルヲ翌朝迄留釜トナシ、小麥麩及糠ハ舊式平釜ニ依リ焦グツカヌ様ニ輕ク炒熟シ製麩ニ供セリ。左ニ原料處理成績ヲ示ス

櫻豆

使用量	全容量	一斗重量	全重量
	一回	三・一五〇	三・一五〇
		三・〇〇〇	三・〇〇〇
		九四・五〇〇	九四・五〇〇
蒸熟後	全容量	一斗重量	全重量
		五・五五三	五・八一〇
		三・三〇〇	三・四〇〇
		一八三・二七〇	一九七・五三〇

小麥麩

使用量	全容量	一斗重量	全重量
	一回	一・二五〇	一・二五〇
		一・四三〇	一・四三〇
		一八・〇〇〇	一八・〇〇〇
炒熟後	全容量	一斗重量	全重量
		一・二二〇	一・二二〇
		一・三〇〇	一・三〇〇
		一五・七〇〇	一五・七〇〇

糠

「ベントリス」式醬油醸造試験

使用量	使用量			炒熟後	炒熟後		
	全重量	一斗重量	全容量		全重量	一斗重量	全容量
石同	〇・四六〇	一・九五〇	九・〇〇〇	石同	〇・四七〇	一・七〇〇	八・〇〇〇
一貫	〇・四六〇	一・九五〇	九・〇〇〇	一貫	〇・四七〇	一・七〇〇	八・〇〇〇

(三) 製麴

製麴ハ布蓋ヲ使用シ前記ノ如ク處理シタル蒸熟櫻豆ト炒熟セル糠及麩ヲ混合シ二回ニ盛込ミ普通ノ如ク四日目朝出麴トセリ。種麴ハ本所ニテ製シタル第五四號、六四號、一〇八號、一九二號ヲ配合シタルモノ石當リ三〇匆使用セリ。左ニ製麴成績及溫度ノ經過表ヲ示ス

製麴成績

布蓋	盛込		元石數	第一回	第二回
	全重量	全容量			
一枚平均盛込量	一〇・一九七〇	七・二三三	四・八六〇	四・八六〇	七・四九〇
使用數	一〇一枚	二〇六・九七〇	二二・二二三	一一・一〇一	二二・二二三

出麴	全重量		第一回	第二回
	一斗重量	全容量		
	生石一石當重量	二四・八九七	一二一・〇〇〇	一一・三・七五〇

第一回製麴溫度經過表

年月日	時刻	品溫	室溫	湯球溫度	摘要	
						時
大正一四年 二月八日	前	一・〇〇	二二・〇〇	一九・〇	盛込終了	
	後	一・〇〇	二七・〇	二四・〇		
		三・〇〇	二五・	二四・〇		
		四・〇〇	二六・〇	二四・〇		
		七・〇〇	二六・〇	二五・五	天窓少シク開ケ	
		九・〇〇	二七・五	二五・〇		
		一一・〇〇	二八・五	二七・〇		
		一一・〇〇	二八・五	二七・〇		
		一・〇〇	三二・〇	二七・〇		
	同月九日	前	三・〇〇	二七・〇	二六・〇	天窓ヲ開ケ
			五・〇〇	三三・〇	二五・〇	
			六・三〇	三五・〇	二三・〇	
			七・三〇	三六・五	二四・〇	一番手入始

「メントース」式醬油醸造試験

同月十日

時刻	品温	室温	濕球温度	出 麴
八・三〇	三五・〇	二二・五	二二・〇	
一〇・〇〇	三九・五	二五・〇	二四・〇	
一二・〇〇	三九・五	二五・〇	二四・〇	
二・〇〇	三五・〇	二八・〇	一六・〇	二番手入
四・〇〇	四〇・〇	二六・五	二四・〇	
六・〇〇	三八・〇	二四・五	二三・五	
七・三〇	三八・〇	二四・〇	二三・〇	
八・三〇	三八・〇	二四・〇	二三・〇	
一〇・〇〇	三六・〇	二二・五	二一・〇	
一二・〇〇	三三・〇	二二・五	二一・〇	
二・〇〇	三三・〇	二二・五	二〇・〇	
四・〇〇	三〇・〇	二二・五	二〇・〇	
六・〇〇	三〇・〇	二二・〇	二一・五	
八・〇〇	三一・〇	二三・五	二三・〇	
一〇・〇〇	二九・〇	二五・〇	二四・〇	
一二・〇〇	二八・〇	二四・〇	二四・〇	
二・〇〇	二七・〇	二三・〇	二二・五	
四・〇〇	二九・〇	二五・〇	二四・六	天窓閉ス
六・〇〇	三二・〇	二五・五	二五・〇	
八・〇〇	三三・〇	二五・五	二五・〇	

第二回製麴温度經過表

大正一四年
二月二〇日

年月日	時刻	品温	室温	濕球温度	摘要
	九・三〇	三九・〇	三一・〇	三〇・〇	出 麴
	四・〇〇	三一・〇	二五・五	二四・五	
	三・〇〇	三三・〇	二五・〇	二四・五	
	二・〇〇	三三・〇	二三・五	二二・〇	
	一・〇〇	三三・〇	二三・〇	二二・〇	
	九・三〇	二八・〇	二〇・〇	一八・〇	盛込終了
同月二日前	二・〇〇	二六・〇	二三・〇	二二・〇	
	四・〇〇	二五・〇	二四・〇	二四・〇	
	六・〇〇	二六・〇	二五・〇	二四・五	
	八・〇〇	二七・五	二六・〇	二五・五	
	九・三〇	二七・五	二四・〇	二四・〇	
	一・〇〇	二六・〇	二三・〇	二二・五	
	一・〇〇	二六・〇	二三・〇	二二・〇	
	三・〇〇	二八・五	二五・〇	二四・五	
	四・〇〇	三〇・五	二六・〇	二六・〇	
	五・〇〇	三四・〇	二七・〇	二七・〇	

七・三〇	四〇・〇	三〇・〇	二九・五
九・〇〇	四〇・〇	二三・〇	二二・〇
一一・〇〇	四〇・〇	二五・〇	二四・〇
一・〇〇	四〇・五	二五・〇	二四・〇
二・〇〇	三三・〇	二四・〇	二二・五
四・〇〇	三五・〇	二〇・〇	一八・正
六・〇〇	三九・〇	二五・〇	二三・〇
七・三〇	三八・〇	二一・〇	二〇・〇
九・〇〇	三六・〇	二二・五	二一・五
一一・〇〇	三六・〇	二四・〇	二二・五
一二・〇〇	三七・〇	二五・〇	二三・五
二・〇〇	三一・〇	二二・〇	二〇・〇
三・〇〇	三四・〇	二五・〇	二三・〇
四・〇〇	三六・〇	二八・〇	二六・五
五・〇〇	三七・〇	二七・〇	二五・〇
六・〇〇	三五・〇	二六・〇	二四・〇
七・〇〇	三二・〇	二四・〇	二二・〇
九・〇〇	三〇・〇	二五・〇	二三・〇
一一・〇〇	三〇・〇	二五・〇	二三・〇
三・〇〇	二八・〇	二二・〇	二一・〇
五・〇〇	二六・〇	二一・〇	二〇・〇
七・〇〇	二六・〇	二一・〇	二〇・〇
九・〇〇	二六・〇	二一・〇	二〇・〇
一一・〇〇	二六・〇	二一・〇	二〇・〇
一・〇〇	二七・〇	二二・五	二三・〇
九・〇〇	二七・〇	二二・五	二三・〇
一・〇〇	二七・〇	二二・五	二三・〇

天窓開ク一番手入始▲
 天窓加減ス
 二番手入始▲

同月二三日

三・〇〇	三二・〇	二六・〇	二四・〇
五・〇〇	三二・〇	二六・五	二五・〇
七・〇〇	三〇・〇	二四・〇	二二・〇
九・〇〇	三〇・〇	二五・〇	二三・〇
一一・〇〇	三〇・〇	二五・〇	二三・〇
三・〇〇	二八・〇	二二・〇	二一・〇
五・〇〇	二六・〇	二一・〇	二〇・〇
七・〇〇	二六・〇	二一・〇	二〇・〇
九・〇〇	二六・〇	二一・〇	二〇・〇
一一・〇〇	二六・〇	二一・〇	二〇・〇
一・〇〇	二七・〇	二二・五	二三・〇
九・〇〇	二七・〇	二二・五	二三・〇
一・〇〇	二七・〇	二二・五	二三・〇

出麴

(四) 添加物ノ調製

(イ) 「ペントース」ノ調製

原料ハ小麦麴、玉蜀黍蕊、大麥麴、米糠及粃殻ノ五種ニシテ今回ハ是等ヲ直火ヲ用ヒズ蒸氣(約四〇封度内外)ヲ通ジテ稀薄鹽酸ニテ加熱シ加水分解ヲ施行シタリ
 分解容器ハ陶器製内容約三斗ノ甕ヲ用ユ。鹽酸ハ前回ト同様ニ比重一・一五ノ工業用鹽酸ニテ純鹽酸二%溶液ヲ原料ノ五倍量使用シタリ。蒸氣ヲ通ジテ液温約九五度ニ達シテヨリ約三時間ニシテ蒸氣ヲ止メ冷却シ苛性曹達ニテ中和シ濾過シ濾液ハ前回ト同様ニ蒸發シテ舍利別狀粗「ペントース」ヲ得タリ。使用シタル原料並ニ「ペントース」ノ收量、其他ヲ表示スレバ次ノ如シ

「ペントース」式醬油醸造試験

原料種類	原料使用量(担)	粗ペントール合利別收量(担)	原料ニ對スル合利別收量歩合(%)	合利別中ノ還元糖(%)	合利別中ノペントール(%)	原料ニ對スル還元糖收量歩合(%)	原料ニ對スルペントール收量歩合(%)
小麦	二五〇〇	一六〇〇	六四・〇〇	三五・三〇	二二・二〇	二二・六〇	一四・三五
玉蜀黍	一六〇〇	七・六〇	四八・〇〇	三八・〇〇	三八・〇〇	一八・二七	一八・二七
大麦	二〇〇〇	八・五〇	四二・五〇	五一・七〇	三二・四六	二二・〇〇	一三・七七
大豆	二二〇〇	七・五〇	三四・一〇	二七・〇〇	二二・〇〇	九・二〇	七・四五
米	一五〇〇	一〇・〇〇	六七・〇〇	一七・二〇	八・二〇	一一・五〇	五・五二

(ロ)「グルコース」ノ調製

仕込第二五號、三〇號ニ添加シタル干甘藷製「グルコース」並ニ仕込第二八號ニ添加シタル馬鈴薯澱粉製「グルコース」ハ「ペントール」調製ノ際ト全ク同一條件ニ於テ製造シタリ。原料及收量ハ左表ノ如シ

原料	數量	合利別	還元糖トシテ	仕込號
干甘藷	三〇貫	三〇貫	二九・〇	二五
干甘藷	三五貫	三一貫	三八・〇	二五
馬鈴薯澱粉	二〇貫	二八貫	五五・〇	二八
干甘藷	三〇貫	三〇貫	二九・〇	三〇

(ハ) 醬油酵母ノ調製

仕込第二五號、第二八號及第三〇號ニ添加シタル醬油酵母ハ醬油ノ主ナル酸酵菌タル「チゴサツカロミセスマヨール」三立ノ麴液(ボーマー一二度)ニ約二週間培養シ上澄液ヲ傾斜シ沈澱部ノミヲ使用シタリ

(五) 仕込及諸味ノ攪拌

仕込容器ハ約二・五石容ノ木桶九箇ヲ使用シ清水一石ニ就キ食鹽八〇斤ノ割合ニ溶解シテ母子一八・五度ノ食鹽水ト爲シ左記ノ如ク各種「ペントール」ヲ添加セル後前記第一及第二回出麴ヲ重量ニ依リ九等分シテ仕込セリ

仕込二七號ハ分解液其儘ヲ仕込水トシテ使用セルガ故ニ其中ニ含有セラル、水量並ニ食鹽量ヲ測定シテ不足分ヲ補ヒ他ト同一條件トセリ

仕込二九號ハ標準ナルガ故ニ「ペントール」液ヲ添加セズ由リテ他ト同一條件トスル爲ニ適量ノ食鹽及水量ヲ添加セリ

以上九箇ノ桶ハ速醸ノ目的ニテ加温セル室内ニ保持セリ

仕込記號	試験ノ内容(添加物)	「ペントール」添加量	水添加量	食鹽添加量
二二	粗製「ペントール」	二〇〇〇	—	—
二三	米糠製「ペントール」	二〇〇〇	—	—
二四	大麦製「ペントール」	二〇〇〇	—	—
二五	玉蜀黍製「ペントール」	二〇〇〇	—	—
二六	小麦製「ペントール」	二〇〇〇	—	—
二七	小麦分解液	分解液〇・三七	食鹽水〇・六三	〇・四二四
二八	小麦製「ペントール」	二〇〇〇	—	—
二九	無添加	—	〇・〇三〇	〇・四八四

「ペントール」式醬油醸造試験

三〇 小麥麩製「ペントリス」 二・〇〇〇
 大麥麩製「ペントリス」 }
 玉蜀黍製「ペントリス」 }
 尙酸酵ヲ助成シ熟成ヲ促進センガ爲ニ添加シタル粗製「グルコース」量並ニ添加セル年月日、仕込番號ハ左ノ如シ

仕込番號	添加物	添加數量	添加年月日
二五	干甘藷製「グルコース」 醬油酵母	三・〇〇〇	大正一五年一月二六日
二八	干甘藷製「グルコース」 馬鈴薯澱粉製「グルコース」 醬油 酵母	三・二〇〇 二・八〇〇	大正一五年二月二四日 大正一五年一月二〇日
三〇	干甘藷製「グルコース」 醬油 酵母	三・〇〇〇	大正一五年一月二六日

然シテ仕込後諸味ノ攪拌ハ權ヲ用ヒテ搾汁前日迄毎日一回午後二時ニ行ヘリ
 左ニ各月ニ於ケル諸味ノ最高、最低、平均溫度ヲ示ス

月別	最低溫度	最高溫度	平均溫度
一月	二九・〇〇	二九・五	二九・五
二月	二九・〇〇	二九・〇	二九・〇

三月 二六・五〇 二九・〇 二五・九

(六) 諸味ノ熟成及搾汁

諸味ハ仕込後順調ニ酸酵ヲ遂ゲ約三ヶ月經過シテ熟成シタルヲ以テ大正一五年三月二〇日其容量ヲ査定シテ搾汁セリ

熟成諸味量及熟成歩合等次ノ如シ

仕込記號	試験ノ内容	熟成諸味量	熟成歩合	一斗重量
二二	粗殼製「ペントリス」添加	一・四二七	一・四二七(一・〇〇)	五・七〇〇
二三	米糠製「ペントリス」添加	一・四九五	一・四九五(一・〇〇)	五・七〇〇
二四	大麥麩製「ペントリス」添加	一・四五四	一・四五四(一・〇〇)	五・七〇〇
二五	玉蜀黍製「ペントリス」添加	一・五九〇	一・五九〇(一・〇〇)	五・七四〇
二六	干甘藷製「グルコース」及醬油酵母添加	一・四八八	一・四八八(一・〇〇)	五・七〇〇
二七	小麥麩製「ペントリス」添加	一・四八三	一・四八三(一・〇〇)	五・七一〇
二八	小麥麩分原液	一・四八三	一・四八三(一・〇〇)	五・七一〇
二九	小麥麩製「ペントリス」添加	一・四八三	一・四八三(一・〇〇)	五・七一〇
三〇	大麥麩、小麥麩、玉蜀黍、 「ペントリス」添加 干甘藷製「グルコース」及酵母添加	一・五五一	一・五五一(一・〇〇)	五・七〇〇

右熟成諸味ハ山崎式水壓機ニ依リテ約一晝夜間壓搾セリ。但シ壓搾時ノ最高壓力ハ每平方吋一五〇〇封度

「ペントリス」式醬油醸造試験

ナリ。搾汁成績ハ次ノ如シ

仕込記號	糖味量 石	總垂量 石	垂歩合	粕量 貫	粕歩合 貫	生醬油母 子比重 度
二二	一・四二七	一・〇一四	〇・七二〇	二一・〇	一四・七二二	二四・〇
二三	一・四九五	一・〇九〇	〇・七三六	二一・三	一四・二四八	二四・二
二四	一・四五四	一・〇五二	〇・七二四	二一・四	一六・〇九四	二四・五
二五	一・五九〇	一・〇二〇	〇・六四二	二三・〇	一四・五二二	二五・〇
二六	一・四八八	一・〇二九	〇・六九二	一八・八	一二・六三四	二五・〇
二七	一・四八三	一・〇〇一	〇・六七四	二三・〇	一五・五〇九	二五・〇
二八	一・五三二	一・一四七	〇・七四九	一九・三	一二・五九八	二五・二
二九	一・四五八	一・〇五四	〇・七二四	一七・四	一一・九三四	二四・五
三〇	一・五五一	一・二四九	〇・七四一	一九・二	一二・三七三	二四・三

(七) 製 成

仕込記號	製成醬油 石	製成歩合	火入返量 石	製成醬油(母子比重) 度
二二	〇・八五一	〇・五九	〇・〇八三	二四・〇
二三	〇・九五二	〇・六三	〇・〇三二	二四・五
二四	〇・八六八	〇・五九	〇・〇九〇	二五・〇

搾汁セル醬油ハ一旦生滓ヲ引キ湯煎法ニ依リ攝氏六〇度ニ火入セル後清澄桶ニ移入シ約五日間清澄セシメ
逕引ヲ行ヘリ

二五	〇・七八七	〇・四九	〇・〇六五	二五・五
二六	〇・九〇七	〇・六一	〇・〇六〇	二五・三
二七	〇・八二九	〇・五五	〇・〇八五	二五・三
二八	〇・九七九	〇・六三	〇・〇七五	二五・五
二九	〇・九二九	〇・六三	〇・〇六三	二四・八
三〇	〇・九七九	〇・六三	〇・〇一〇	二四・八

(八) 鑑評成績

仕込記號	添加物	各人ノ點數 ニ依ル順位	合計點 數ニヨ ル順位	順位數 ニヨル 順位
二二	粃殼製「ペントリス」	甲 一	八	八
二三	米糠製「ペントリス」	乙 五	九	九
二四	大麥麩製「ペントリス」	丙 六	三	四
二五	玉蜀黍製「ペントリス」及醬油酵母	丁 七	一	一
二六	干甘藷製「ペントリス」及醬油酵母	甲 二	五	五
二七	小麥麩製「ペントリス」	乙 六	七	七
二八	小麥麩製「ペントリス」 馬鈴薯澱粉製「ペントリス」 醬油酵母	丙 三	四	三
二九	無添加(標準)	丁 四	六	六
三〇	大麥麩、小麥麩、玉蜀黍製 「ペントリス」 干甘藷製「ペントリス」及醬油酵母	甲 三	二	二

「ペントリス」式醬油釀造試驗

前記鑑評ノ結果比較的良好ナルモノ六點ニ就キ再度ノ鑑評ヲ行ヒタルニ其結果次ノ如シ

仕込記號	添加物	各人ノ點數ニヨル順位				合計點數ニヨル順位	順位數ニヨル順位
		甲	乙	丙	丁		
二四	大麥穀製「ペントース」	二	四	三	四	四	三
二五	玉蜀黍製「ペントース」 干甘藷製「グルコース」 醬油酵母	一	一	一	一	三	一
二六	小麥穀製「ペントース」	三	三	一	二	二	二
二八	小麥穀製「ペントース」 馬鈴薯澱粉製「グルコース」 醬油酵母	二	二	四	五	五	四
二九	無添加	四	五	六	五	六	五
三〇	大麥穀、小麥穀、玉蜀黍製 「ペントース」 干甘藷製「グルコース」及醬油酵母	二	二	二	二	一	一

要旨

右試験ノ結果ヲ要記セバ左ノ如シ

- 一、「ペントース」ノ種類トシテ玉蜀黍蕊部製「ペントース」最モ優良ニシテ小麥穀及大麥穀製共殆ド同程度ニシテ之ニ次グ
- 二、粉殼製及米糠製「ペントース」ハ共ニ異臭アリ結果最モ不良ナリ
- 三、「ペントース」添加ニ際シ含利別狀ニ製造セル粗製「ペントース」ヲ添加スルト分解液其儘ヲ中和シテ

直チニ仕込水ニ代用シテ添加スルトハ其結果後者少シク劣レリ。其結果ハ仕込水ヨリ來ル影響少キ爲微生物ノ繁殖ヲ遲滞セシムルモノナランカ。此故ニ蒸發ニ要スル燃料及手間ノ損失ハアレドモ、出來得ベクンバ含利別狀粗製「ペントース」ヲ使用スル方可ナルベシ

四、小麥使用ヲ廢止シ之ニ代ルニ「ペントース」ノミヲ使用セルモノハ澱粉原料無キヲ以テ醱酵旺盛ナラズ、從ツテ微生物ノ繁殖充分ナラザル爲「ペントース」自身ノ分解モ充分ナラズ。且ツ酒精ノ成生不充分ニシテ醬油ノ香氣良化セズ。本試験ニ於テ干甘藷製「グルコース」及酵母ヲ添加シタル物ガ常ニ優位ヲ占メタル蓋シ此理由ニ因ルナルベシ

五、要スルニ小麥使用ヲ廢止スル爲ニハ「ペントース」ト共ニ他ノ安價ナル澱粉原料ヲ添加シ以テ醱酵菌類ノ繁殖ヲ旺盛ナラシムルト共ニ適當ノ酒精醱酵ヲ行ハシムル必要アリ

六、本試験ノ全體ヲ通ジテ「ペントース」ヲ添加セルモノハ無添加ニ比シ醱ノ熟成速カニシテ味、色共ニ優位ナレドモ香氣ノ發生ハ不充分ニシテ製品ハ普通品程度ニシテ優良ト言ヒ難シ、該點ニ就テハ尙進ンデ研究ヲ續行センコトヲ期ス

七、「ペントース」式醬油釀造試驗 (第三回豫備試驗)

技師 黒野 勘六
 技師 木下 淺吉
 技手 深井 冬史
 助手 館野 正淳

緒言

前二回ノ試驗ヲ通ジテ醬油釀造ニ「ペントース」ヲ應用スルトキハ其味及色ニ於テ熟成ヲ早ムルコトノ事實ヲ認メタレドモ一方ニ於テ香氣ノ發生ハ豫期セル程充分ナラズ、爲メニ製品ノ品質ハ優良ト云フ能ハザリキ。然シテ該缺點ヲ良化スル爲ニハ安價澱粉原料タル干甘藷ノ如キモノヲ酸ニテ糖化シ之ヲ「ペントース」ト共ニ添加シ醱酵ヲ優勢ナラシムルコトノ必要ナルヲ認メタリ。然レドモ尙香氣ノ點ニ於テ期待ニ添ハサルモノアルガ故ニ今回ハ「ペントース」使用量ヲ前試驗ニ比シ殆ド倍加シ汲水ニ對シ約二%ヲ添加シテ試驗セリ。尙本試驗ニ於テハ全然小麥ノ使用ヲ廢シ之ニ代ルニ玉蜀黍製「ペントース」ト干甘藷製「グルコース」トヲ添加セルモノ一個仕込及小麥節約ノ目的ニヨリ單ニ從來仕込法ノ小麥使用量三割ヲ減ジ之ニ代ルニ相當量ノ小麥製「ペントース」ト干甘藷製「グルコース」トヲ添加セルモノ一個仕込合計二個ノ仕込ヲ行

リ。然テ此二個仕込共前回試驗ヨリモ遙カニ大ニシテ七倍ノ仕込トナシ且ツ何レモ同條件ノ下ニ温醸設備中ニ於テ施行セリ

一、仕込要綱

仕込記號	製 麵		仕込原料ノ配合		鹽酸分解中和	仕込年月日
	大豆	小麥	小麥	小麥		
一四	四石	四〇〇貫	三〇〇貫	一〇〇貫	四五〇貫	大正一五年七月二八日
一五	三石	二四五貫	—	—	三七八貫	同 八月一日

二、仕込原料及其處理法

本試驗ニ供シタル原料大豆ハ朝鮮産普通品ニシテ其一斗重量平均三貫四〇〇匁、小麥ハ相州産普通品其一斗重量平均三貫五〇〇匁ナリ。又食鹽ハ内地三等鹽、水ハ本所構内ノ掘貫井水ヲ使用シタリ。然シテ是等原料ノ處理ハ仕込記號一四ヲ二回、仕込記號一五ヲ二回都合四回ニ分チテ行ヒタリ。先ヅ大豆ハ精選シテ冷水ニ約八時間浸漬シタル後排水シ加壓罐ニテ一〇封度一時三〇分間蒸熟シ翌朝マデ留蓋ト爲シ又小麥、小麥製及米糠ハ平釜ニ依リ普通ノ程度ニ炒熬シ、其中小麥ハ割碎シ製麵ニ供セリ。左ニ大豆、小麥、小麥製及米糠ノ處理成績ヲ示ス

(大豆)

使用量		蒸熟後	
全斗重量	全容量	全斗重量	全容量
仕込一四(一)	二・一〇石	一四二・〇〇	一四二・〇〇
仕込一四(二)	二・一〇石	一四二・〇〇	一四二・〇〇
仕込一五(一)	三・四〇石	一四二・〇〇	一二〇・五〇
仕込一五(二)	三・四〇石	一四二・〇〇	一二六・〇〇
全斗重量	七・一四〇石	四二〇・〇〇	四二〇・〇〇
全容量	四・〇六〇石	三・五〇〇石	三・五〇〇石

(小麦)

使用量		炒熟後		割碎後	
全斗重量	全容量	全斗重量	全容量	全斗重量	全容量
仕込一五(一)	一・二二五石	一・七二〇石	一・九〇〇石	一・九〇〇石	一・九〇〇石
仕込一五(二)	一・二二五石	一・七二〇石	一・九〇〇石	一・九〇〇石	一・九〇〇石
全斗重量	二・四五〇石	三・四四〇石	三・八〇〇石	三・八〇〇石	三・八〇〇石
全容量	四二・八七五石	四二・八七五石	四二・八七五石	四二・八七五石	四二・八七五石

(小麦穀)

使用量		炒熟後	
全斗重量	全容量	全斗重量	全容量
仕込一四(一)	一・四三〇石	一・三〇〇石	一・三〇〇石
仕込一四(二)	一・四三〇石	一・三〇〇石	一・三〇〇石
全斗重量	二・八六〇石	二・六〇〇石	二・六〇〇石
全容量	一・四三〇石	一・四三〇石	一・四三〇石

(米糠)

使用量		炒熟後	
全斗重量	全容量	全斗重量	全容量
仕込一四(一)	〇・二五六石	〇・二八石	〇・二八石
仕込一四(二)	〇・二五六石	〇・二八石	〇・二八石
全斗重量	〇・五一二石	〇・五六石	〇・五六石
全容量	一・九五石	一・六五石	一・六五石

三、製麴

製麴モ亦仕込一四及一五ヲ各二回ニ分チテ行ヒ出麴トナルニ及ビテ豫テ調製シ置キタル「ペントース」仕込水ニ二回ニ亘リテ仕込スル事トセリ。製麴ノ方法ハ二底盛法ニ依リ盛込ヨリ四日目ノ朝出麴トナシタリ

「ペントース」式醬油醸造試験

麴蓋ハ布蓋ヲ使用シ種麴ハ本所製ノモノヲ石當リ九〇ノ割合ニシテ使用セリ。左ニ製麴成績及温度ノ経過表ヲ示ス

(製麴成績)

盛込	元石數		仕第		
	處理後ノ全容量	處理後ノ全重量			
布蓋使用枚數	一六・一五〇〇	一六・一五〇〇	仕第一回		
	一六・一五〇〇	一六・一五〇〇	仕第二回		
	一五・八四〇〇	一五・八四〇〇	仕第三回		
	一六・四〇〇〇	一六・四〇〇〇	仕第四回		
出麴	全重量	一斗重量	全容量	生石一石當重量	品位
仕第一回	九六・二〇〇	二・一五〇	四・四七〇	二八・六〇〇	普通
	九四・〇〇〇	二・一〇〇	四・四八〇	二七・四〇〇	普通
	九五・一〇〇	二・〇〇〇	四・七六〇	三二・〇〇〇	普通
	九六・九〇〇	二・〇〇〇	四・八五〇	三二・六〇〇	普通

[製麴温度経過表]

第一回(仕込一四(一))

年月日	時刻	品温	室温	濕球温度	摘要
大正一五年	前	三・八〇			種麴混合前

年月日	時刻	品温	室温	濕球温度	摘要	
七月二四日	前	三・〇〇	二五・五	二四・五	一番手入	
	後	二・〇〇	二七・〇	二六・〇		
	前	四・〇〇	二五・五	二四・五		天窓閉ッ
	後	二・〇〇	二七・五	二六・八		
	前	六・〇〇	二四・〇	二三・〇		
	後	二・〇〇	二六・〇	二四・〇		
	前	八・〇〇	二四・〇	二三・〇		
	後	二・〇〇	二五・五	二四・五		
	前	一〇・〇〇	二五・〇	二四・〇	二番手入	
	後	一・〇〇	二六・〇	二五・〇		
	前	一二・〇〇	二六・〇	二五・〇		
	後	一・〇〇	二七・〇	二六・〇		
前	一四・〇〇	二六・〇	二五・〇			
後	一・〇〇	二七・〇	二六・〇			
七月二五日	前	三・〇〇	二五・五	二四・五	二番手入	
	後	二・〇〇	二七・〇	二六・〇		
	前	四・〇〇	二五・五	二四・五		
	後	二・〇〇	二七・五	二六・八		
	前	六・〇〇	二四・〇	二三・〇		
	後	二・〇〇	二六・〇	二四・〇		

「メントース」式醬油醸造試験

七月二十六日

第二回(仕込一四(二))

年月日

大正一五年
七月二十五日

時刻

品温

室温

濕球温度

摘要

種麴混合前

盛込

天窓半閉

七月二十六日

後

一一〇〇

三一〇〇

二五〇〇

二四〇〇

後

一〇〇〇

三一〇〇

二五〇〇

二四〇〇

後

四〇〇〇

三〇〇〇

二六〇〇

二四〇〇

後

七〇〇〇

三〇〇〇

二五〇五

二四〇〇

後

九〇〇〇

三〇〇〇

二五〇五

二四〇〇

後

一一〇〇

二九〇〇

二五〇〇

二四〇〇

後

五〇〇〇

二八〇〇

二五〇〇

二四〇〇

後

二〇〇〇

二九〇〇

二四〇〇

二三〇〇

後

二〇〇〇

三〇〇〇

二五〇〇

二四〇〇

後

二〇〇〇

二六〇〇

二六〇〇

二四〇五

後

八〇〇〇

二六〇〇

二五〇五

二四〇〇

後

二〇〇〇

二六〇〇

二六〇〇

二四〇五

後

二〇〇〇

二六〇〇

二六〇〇

二四〇五

後

二〇〇〇

二六〇〇

二六〇〇

二四〇五

後

二〇〇〇

二六〇〇

二六〇〇

二四〇五

後

二〇〇〇

二六〇〇

二六〇〇

二四〇五

後

二〇〇〇

二六〇〇

二六〇〇

二四〇五

後

二〇〇〇

二六〇〇

二六〇〇

二四〇五

天窓開

一番手入

二番手入

七月二十七日

「メントース」式醬油醸造試験

後

一一三〇

四〇〇〇

二八五〇

二六五〇

後

三〇〇〇

三八〇〇

二八〇〇

二六〇〇

後

五〇〇〇

三七〇〇

二七五〇

二五五〇

後

八〇〇〇

三六〇〇

二六〇〇

二五〇〇

後

一〇〇〇

三五〇〇

二六〇〇

二四〇〇

後

一二〇〇

三五〇〇

二六〇〇

二四〇〇

後

二〇〇〇

三五〇〇

二六〇〇

二四〇〇

後

七〇〇〇

三五〇〇

二六〇〇

二五〇〇

後

九〇〇〇

三四〇〇

二六〇〇

二五〇〇

後

一二〇〇

三四〇〇

二七〇〇

二六〇〇

後

二〇〇〇

三三〇〇

二八〇〇

二六〇〇

後

五〇〇〇

三二〇〇

二八〇〇

二六〇〇

後

七〇〇〇

三一〇〇

二七五〇

二五五〇

後

九〇〇〇

二九〇〇

二六五〇

二五五〇

七月二十八日

第三回(仕込一五(1))

年月日

大正一五年
七月二十七日

時刻	品温	室温	濕球温度	摘要
前	二九〇	二六・五	二五・〇	出麴
七・三〇	二九〇	二六・〇	二五・〇	
六・〇〇	二九〇	二六・〇	二五・〇	
後	二九〇	二六・五	二五・五	
一・〇〇	三三・〇	二七・五	二六・〇	
二・三〇	二八・〇	二八・〇	二七・〇	
五・〇〇	二八・〇	二八・五	二六・〇	
七・〇〇	二七・〇	二七・五	二六・三	
九・〇〇	二七・〇	二六・五	二五・三	
一二・〇〇	二八・〇	二六・五	二五・五	
三・〇〇	二九・〇	二六・〇	二五・〇	
六・〇〇	三三・〇	二六・〇	二五・〇	
七・三〇	三六・〇	二六・〇	二五・〇	
九・〇〇	三六・〇	二六・五	二五・〇	
一一・〇〇	三九・〇	二七・〇	二五・〇	

七月二十八日

前

一・〇〇	四〇・〇	二八・〇	二六・五	二番手入
四・〇〇	四〇・〇	二八・五	二七・〇	
七・〇〇	三八・〇	二八・〇	二七・〇	
九・〇〇	三五・〇	二七・〇	二五・〇	
一二・〇〇	三四・〇	二七・〇	二五・〇	
三・〇〇	三四・〇	二七・〇	二五・〇	
六・〇〇	三三・〇	二六・〇	二四・五	
八・〇〇	三三・〇	二七・〇	二五・〇	
一〇・〇〇	二九・〇	二七・〇	二五・〇	
一二・〇〇	二九・五	二七・〇	二五・〇	
二・〇〇	三〇・〇	二七・〇	二五・五	
四・〇〇	三〇・〇	二七・〇	二五・五	
七・〇〇	三一・〇	二七・〇	二五・〇	
九・三〇	二九・〇	二七・五	二五・〇	
一二・〇〇	二九・〇	二七・〇	二五・〇	
三・〇〇	二八・〇	二七・〇	二五・〇	
六・〇〇	二八・〇	二七・〇	二五・〇	
九・〇〇	二八・〇	二七・〇	二五・〇	
一二・〇〇	二八・〇	二七・〇	二五・〇	

七月二十九日

前

一・〇〇	四〇・〇	二八・〇	二六・五	二番手入
四・〇〇	四〇・〇	二八・五	二七・〇	
七・〇〇	三八・〇	二八・〇	二七・〇	
九・〇〇	三五・〇	二七・〇	二五・〇	
一二・〇〇	三四・〇	二七・〇	二五・〇	
三・〇〇	三四・〇	二七・〇	二五・〇	
六・〇〇	三三・〇	二六・〇	二四・五	
八・〇〇	三三・〇	二七・〇	二五・〇	
一〇・〇〇	二九・〇	二七・〇	二五・〇	
一二・〇〇	二九・五	二七・〇	二五・〇	
二・〇〇	三〇・〇	二七・〇	二五・五	
四・〇〇	三〇・〇	二七・〇	二五・五	
七・〇〇	三一・〇	二七・〇	二五・〇	
九・三〇	二九・〇	二七・五	二五・〇	
一二・〇〇	二九・〇	二七・〇	二五・〇	
三・〇〇	二八・〇	二七・〇	二五・〇	
六・〇〇	二八・〇	二七・〇	二五・〇	
九・〇〇	二八・〇	二七・〇	二五・〇	
一二・〇〇	二八・〇	二七・〇	二五・〇	

備考 (盛込當時ヨリ出麴迄入口及密開放)
「ハントリス」式精油醸造試験

第四回(仕込一五)(二)

年月日	時刻	品温	室温	濕球温度	摘要	
大正一五年 七月二十九日	前	九・〇〇	三八・〇	二七・〇	種麴混合前 盛込	
	一〇・〇〇	三五・〇	二七・〇	二五・五		
	一一・〇〇	二九・〇	二七・〇	二五・五		
	後	二・〇〇	二七・〇	二七・〇		
	四・〇〇	二七・〇	二七・三	二五・〇		
	七・〇〇	二七・〇	二七・五	二五・〇		
	九・三〇	二七・〇	二七・〇	二五・〇		
	一一・〇〇	二九・〇	二七・〇	二五・〇		
	前	三・〇〇	三三・〇	二六・〇		一番手入
	六・〇〇	三七・〇	二六・〇	二五・〇		
	八・〇〇	三五・〇	二六・五	二五・〇		
	一〇・〇〇	三八・〇	二八・〇	二六・〇		
後	一一・〇〇	四〇・〇	二九・〇	二番手入		
四・〇〇	三八・〇	三〇・〇	二八・〇			
七・〇〇	三六・〇	二八・〇	二五・五			
一一・〇〇	三四・〇	二七・〇	二五・〇			

七月三十一日

前	後	出麴
三・〇〇	三・〇〇	二五・〇
六・〇〇	三・二〇	二四・〇
九・〇〇	三・一〇	二五・〇
一一・〇〇	三・二〇	二五・〇
一・〇〇	三・二〇	二六・五
三・〇〇	三・二〇	二七・〇
六・〇〇	三・二〇	二六・〇
九・〇〇	三・二〇	二五・〇
一一・〇〇	三・一〇	二五・〇
三・〇〇	三・一〇	二四・〇
六・〇〇	三・〇〇	二四・〇
九・〇〇	二九・〇	二四・〇
一一・〇〇	二八・〇	二四・〇
三・〇〇	二七・〇	二四・〇
六・〇〇	二七・〇	二四・〇
九・〇〇	二七・〇	二四・〇
一一・〇〇	二七・〇	二四・〇

備考 (盛込當時ヨリ出麴マテ窓及入口開放)

四、「ペントリス」仕込水ノ調製

仕込一四

(一) 玉蜀黍蕊部ヨリ「ペントリス」仕込水製造
 分解容器ハ約八石容量ノ古キ醬油仕込桶ニシテ内面漆塗ノモノヲ使用シ蒸氣吹込法ニヨレリ。即玉蜀黍蕊部ノ三倍重量ノ三%鹽酸液トナスタメ左ノ如ク配合ス

玉蜀黍蕊部

四五・〇〇

「ペントリス」式醬油醸造試験

水

二・五三一石

工業用鹽酸(三〇%)

一三・五〇貫

之ニ四〇封度蒸氣ヲ通シ常法ノ如ク分解シタル後苛性曹達(工業用)六・四貫(二四庇)ニテ中和シタルモノハ山崎式醬油壓搾器ニ掛ケテ壓搾濾過シ濾液ハ別ニ清澄桶ニ取り一晝夜放置シ滓引ヲナセリ。カクテ得タル清澄量及ツノ成分量次ノ如シ

壓搾液

二・一三八石(三八八・七三立)

糖分(壓搾液ノ八・六%)

八・八七二貫(三三・二三庇)

食鹽(壓搾液ノ三・八%)

三・九四三貫(一四・七七庇)

右液ニハ計算量ノ食鹽ヲ添加セリ。即仕込食鹽水ハ水一石ニ對シ三等鹽一三貫添加ノ豫定ナレバ二三・八五一貫ノ食鹽ヲ追加シ置キタリ

(二) 切干甘藷ヨリ葡萄糖液ノ製造

原料四五貫ノ三倍重量ノ二%鹽酸液トナス次ノ如キ割合ニシテ分解ニ供セリ

切干甘藷

四五・〇〇石

水

二・六二五貫

工業用鹽酸(三〇%)

九・〇〇貫

四・二貫ノ苛性曹達ニテ中和シ該中和液ハ濾過セズシテ計算量ノ食鹽ヲ添加シ仕込ニ供スル事トセリ

比重 一・〇七
食鹽 二・一三三%
糖分 二二・八七%

中和液量

四・〇〇〇石(七二一・一立)

水量

三・三五五石(六〇四・三四立)

食鹽量

四・一〇〇貫(一五・三七庇)

糖分量

二四・七五貫(九二・八一庇)

(原料ノ五五%)

追加食鹽量ハ水量ニ準ジテ計算シ三九・四五貫ヲ添加セリ

(三) 仕込水ノ調製

前記「ペントース」液及葡萄糖液ハ合併シ液量七石トナスタメ不足ノ水量一・五二石及食鹽量一九・六五六貫ヲ添加シ仕込一四號ノ仕込水ヲ完製ス。尙混合割合ヲ表示スレバ左ノ如シ

原料	分解中和液	水量	食鹽	糖分	仕込水 糖分 %
玉蜀黍糖四五貫 (石)	二・一三八	二・一三八	三・九四三 (貫)	八・八七二 (貫)	二・六四 (「ペントース」)
切干甘藷四五	四・〇〇〇	三・二五〇	三・九四三 (貫)	二四・七五 (葡萄糖)	七・三六 (葡萄糖)
追加	—	一・五二二	一九・六五六	—	—
總計	—	七・〇〇〇 (三三・六貫)	九一・〇〇〇	三三・六二二	一〇・〇〇 (重量)

「ペントース」式醬油醸造試験

仕込一五號

(一) 小麦麩ヨリ「ペントース」仕込水製造

原料ノ三倍重量ノ三%鹽酸液トナスタメ左ノ如ク配合ス

麩 九・一〇貫
水 〇・五二二石

工業用鹽酸(三〇%) 二・七三貫

苛性曹達一・〇五貫ニテ中和シタル液量ノ成分次ノ如シ

比重 一・〇七
食鹽 三・五%
糖分 四・九七%

中和液量 〇・八七四石(一五七・六七立)

水量 〇・六九六石(一二五・五六立)

含有食鹽 一・七四一貫(五・五一庇)

糖分 二・九三貫(七・八五庇)

(原料ノ二三%)

七五七八貫ノ食鹽ヲ追加ス

(二) 切干甘藷ヨリ葡萄糖仕込水製造

原料ノ三倍重量ニ%鹽酸液トナスタメ左ノ如ク配合ス

切干甘藷 三七・八貫
水 二・二〇石

工業用鹽酸(三〇%) 七・五六貫

苛性曹達三・五五貫ニテ正確ニ中和シタル液量及成分量次ノ如シ

比重 一・〇七
食鹽 二・三三%
糖分 一・二二〇%

中和液量 三・五四二石(六三・八九六五立)

水量 二・九七石

含有食鹽 三・八〇貫(一四・二五貯)

糖分 二・〇七九貫(七七・九六貯)

(原料ノ五五%)

三四・八一貫ノ食鹽ヲ追加ス

(三) 仕込水ノ調製

小麦麩「ペントース」液及切干甘藷葡萄糖液ハ合併シ仕込水全量七石トナスタメ水三・三三四石及食鹽四三・三四貫ヲ追加シ仕込一五號仕込水ヲ製ス。混合割合ヲ表示スレバ左ノ如シ

原料	分解中和液	水量	食鹽	糖分	仕込水 「ペントース」 糖分 %	仕込水 「ペントース」 %
小麥粉 (貫)	(石)	(貫)	(貫)	(貫)		
九・二〇	〇・八七四	〇・六九六	含有 一・四七一 追加 七・五八一	二・〇九三	一・三一八	〇・六二三
切干甘藷三七・八〇	三・五四二	二・九七〇	含有 三・八〇〇 追加 三・八一〇	二・〇七九	—	六・一八七
追加	—	三・三九四	四三・三四〇	—	—	—
總計	—	七・〇〇〇 (三三・六貫)	九一・〇〇〇	二二・八八三	一・三一八	六・八一〇
					〇・三九二四	

五、仕込及諸味ノ攪拌

仕込容器ハ容量約一四石木桶二個ヲ使用シ之ニ前記調製シタル「ペントース」仕込水ヲ準備シ麴ハ各二回ニ亙リテ仕込ミタリ。仕込後諸味ノ攪拌ハ權ヲ用ヒテ次ノ如クニ行ヒタリ

仕込番號	攪拌期間	攪拌回数及時刻	最低 度	最高 度	諸味ノ溫度
一四	大正一五年七月三〇日ヨリ 同年一月三日迄	毎日一回午後二時	一四・〇	二八・五	
一五	大正一五年八月一日ヨリ 同年一月四日迄	毎日一回午後二時	一四・五	二八・五	

六、諸味ノ熟成及搾汁

仕込後滿三ヶ月ヲ經過シ熟成シタル諸味ハ大正一五年一月二日其容量ヲ査定シタル後諸味二石ヲ取リテ壓搾ニ附シ殘諸味ハ尙ホ時日ヲ經過セシメテ良好シタル後壓搾スル豫定ナリ。査定ノ成績ハ次ノ如シ

仕込	熟成諸味量 石	熟成歩合(汲水歩合) 貫	一斗重量 貫
一四	一・一六四	一・六二(一・一)	五・六五〇

右熟成諸味ハ山崎式水壓器ヲ用ヒテ一晝夜壓搾セリ。壓搾成績次ノ如シ

仕込號	試驗ノ内容	壓搾諸味量 石	總重量 石	垂歩合	粕量 貫	生醬油 母子比重
一四	玉蜀黍蒸製「ペントース」	二・〇〇	一・二五七	〇・五七九	三六・〇〇	二四・〇
一五	小麥製「ペントース」	二・〇〇	一・四七三	〇・七三七	三二・〇〇	二四・〇

七、製成

生醬油ハ一旦生滓ヲ引キタル後湯煎法ニヨリ達温攝氏七五度ニ火入シ清澄桶ニテ約一週間清澄セシメタル後逕引ヲ行ヒタリ

製成成績左ノ如シ

仕込號	火入醬 油量 石	製成醬 油量 石	製成歩合	火入量 石	製成醬油 母子比重
一四	〇・九〇六	〇・七六三	〇・三八二	〇・〇六〇	二五・〇
一五	一・三三三	一・一八〇	〇・五九〇	〇・一二〇	二五・〇

八、鑑評成績

製成醬油ハ暗號ヲ付シテ鑑評ニ附シタル成績次ノ如シ

仕込記號	添加物	各人ノ點數ニヨル順位	合計點數 ニヨル 順位	順位數 ニヨル 順位
一四	(玉蜀黍蒸製「ペントース」)	甲 二 乙 二 丙 一 丁 一	一	一
	「ペントース」式醬油釀造試驗			

一五 (小麥穀「ペントース」) 一 一 二 二 二 一
 即右結果ニ依レバ小麥ヲ使用セルモノヨリモ小麥ヲ全廢シ全部「ペントース」及「グルコース」ヲ使用セル方
 寧ロ勝レル意外ノ結果ヲ示セリ
 然レドモ是ハ何レモ一長一短アリテ比較上困難ナルモノアリ

要 旨

本試験ノ結果ヲ要記セバ左ノ如シ

- 一、小麥使用ヲ全廢シ大豆ノ被覆料トシテ小麥穀及米糠ノ混合物ヲ使用シテ製麴シ、之ニ玉蜀黍蕊製「ペントース」ヲ仕込水ニ對シ二・六四%干甘藷「グルコース」七・三六%添加シ、温醸シテ滿三ヶ月ニテ熟成セシメタル醬油ハ其色澤普通以上ニ優ニシテ其味亦同様優良ニシテ溜ニ近キ味ナリ。然レドモ其香氣ハ普通醬油ヨリモ少シク劣ル。但シ敢テ溜醬油ノ如キ特異ナル惡臭アルニ非ズ醬油香氣ノ發生尙不充分ナルニアリ
- 二、普通仕込法ノ小麥使用量三割ヲ減ジ普通ノ如ク製麴シ、小麥穀製「ペントース」ヲ仕込水ノ約〇・四%干甘藷製「グルコース」ヲ仕込水ノ約七%補添シテ滿三ヶ月温醸セル醬油ハ其味尙若クシテ前者ヨリ劣レドモ香氣ハ之ヨリ勝リ普通程度ナリ。尙本仕込法ハ製品ニ「アルコール」ノ臭味アルガ故ニ干甘藷製「グルコース」添加量ヲ減ズルカ若シクバ其使用ヲ全廢スルモ可ナルベク、又熟成不充分ナル故一層長期間醱酵セシムルノ必要アリ
- 三、要スルニ本試験ニ於ケル「ペントース」應用ノ結果ハ短期間ニ於テモ特ニ色相及味ノ點ニ於テ優良ノ

結果ヲ得明ニ小麥使用ヲ全廢シ得ルノ可能性ヲ認ムレドモ香氣ヲ尙一層優良化スルノ方法ヲ講ズルノ必要アリ。該點ニ於テハ尙進ンデ研究ヲ續行スベシ

八、「ペントース」式醬油釀造試驗（第四回豫備試驗）

技師 黒野 勘六
 技師 木下 淺吉
 技手 深井 冬史
 助手 館野 正淳

緒言

前三回ノ豫備試驗ニ於テ「ペントース」式醬油釀造ハ、色相及味ノ點ニ於テ略々豫期ノ目的ヲ達シ得レドモ、香氣ノ點ニ於テハ尙不充分ニシテ恰モ醬油ト溜トノ中間ヲ行クガ如キ製品ノ結果ヲ呈セリ。而シテ其一主要原因トシテ「チモヘキソーゼン」即チ醱酵性糖類ノ存在不充分ナルタメ、醱中ニ於ル有用微生物ノ繁殖及醱酵不充分トナリ、其結果「ペントース」類ノ生理的變化ヲ受クルコト遲緩ナルモノト認メタリ。此意義ニヨリ本回ハ主トシテ該方面ノ探究ヲ行フベク、「ペントース」類ト共ニ「チモヘキソーゼン」ヲ充分ニ供給シ、且ツ醱有用微生物ヲ移植スルノ目的ニ於テ中途他ノ熟成セル醱ノ少量ヲ添加シ充分ニ醱酵ヲ旺盛ナラシムルニ努メタリ。然カモ其仕込原料ニ於テモ、小麥、大麥、玉蜀黍ノ三種ニ就テ之ヲ行ヒ、相互ノ結果ヲ比較シ、以テ安價原料ニ依ル小麥代用ノ程度ヲ試驗セリ。今其仕込計畫ノ基本觀念ヲ概説スレバ左ノ如シ

- 一、大豆ト大麥ト原料トスル場合、之ニ「ペントース」法ヲ施スト從來法ヲ施ストノ差異如何（仕込一號及ビ仕込二號）
 - 二、大豆ト小麥ト原料トスル場合、之ニ「ペントース」法ヲ施スト從來法ヲ施ストノ差異如何（仕込三號及ビ仕込四號）
 - 三、大豆ト玉蜀黍ト原料トスル場合ノ「ペントース」式應用方法如何（仕込五號、六號及ビ七號）
 - 四、尙以上三種ノ製品ヲ對比シタル場合ノ優劣如何
- 右四種ノ目的ヲ以テ七種ノ仕込ヲ同時ニ試験セルモノニシテ夏期五ヶ月半ヲ經タル後其製品ニ就テ比較試驗セル結果左ノ如シ
- 一、大豆ト大麥ト原料トスル場合、之ニ「ペントース」法ヲ施ストキハ、普通法ニ依ルヨリモ製品遙カニ優良ナリ。故ニ「ペントース」法ハ速醱ノ目的ヲ達スルト同時ニ製品ノ品質ヲ良化スルコト明瞭ナリ
 - 二、大豆ト小麥ト原料トスル場合、之ニ「ペントース」法ヲ施ストキハ、普通法ニ依ルヨリモ製品遙カニ優良ナリ。即チ「ペントース」法ハ前項同様ニ醬油速醱ノ目的ヲ完全ニ達シ得ルト同時ニ品質ヲモ向上セシム
 - 三、大豆ト玉蜀黍ト原料トスル場合ハ、玉蜀黍種實ヲ酸分解シテ添加セルモノ第一位ニシテ、玉蜀黍蒸分解液ト同種實蒸煮物トヲ添加セルモノ僅カニ之ヨリ劣リ、玉蜀黍蒸分解液ト共ニ甘糖分解液ヲ添加セルモノハ尙之ヨリ劣レリ
 - 四、以上三種ノ試験物ヲ相互ニ比較スルトキハ、大豆、小麥原料ノ「ペントース」式醬油ト大豆、玉蜀黍

「ペントース」式醬油釀造試驗

種實原料ノ「ペントース」式醬油トハ共ニ香味色相優良ニシテ互ニ兄タリ難ク弟タリ難ク鑑定者ニヨリ
 テ一二ノ順位ヲ爭フ結果ヲ示セリ。大豆、大麥原料ノ「ペントース」醬油ハ敢テ劣等ニアラザルモ大麥
 特有ノ香氣ヲ微量ニ殘セル爲メ下位ニ下レリ

要之スルニ「ペントース」式醬油醸造法ハ速醸及ビ品質良化ノ第一目的ヲ完全ニ達シ得ルト共ニ、其第二目
 的タル小麥使用ヲ全廢シ之ニ安價原料タル玉蜀黍種實ヲ以テシ得ルコト充分確實性ヲ有スルモノト認ム。
 唯惜シムラクハ玉蜀黍種實ト其種實トヲ共用シテ「ペントース」法ヲ施ス試驗ヲ行ハザリシ事ナリ。該點モ茲
 分解液ト蒸煮種實トヲ共用セル仕込第七號ノ製品ガ常ニ第三位ヲ保テル結果ヨリ考察セバ分解困難ナル玉
 蜀黍種實ヲ更ニ酸分解シテ添加スル事一層成熟早ク有利ナル結果ヲ得ベキ事想像スルニ難カラズ
 尙以上肉感的鑑定ニ止マラズ、製品ノ分析結果ニ於テモ本試驗ノ「ペントース」式醬油ガ市販ノ良品ト大差
 無く、殊ニ香氣「ソヤナール」及ビ色素「ソヤメラニン」酸ノ定量結果ガ其對照試驗ニ比シ遙カニ多大ノ數字
 ヲ表ハセルコト頗ル興味アリト云フベシ

(一) 仕込要綱

仕込原料ノ配合

仕込 記號	大豆	小麥	大麥	玉蜀黍種實	玉蜀黍莖	甘藷	玉蜀黍種實
一	石 〇・五	貫 〇・五	貫 〇・五	貫 四・〇〇	貫 四・〇〇	貫 一・四〇〇	貫 一・四〇〇
二	〇・五	〇・五	一・四〇〇	四・〇〇	四・〇〇	〇・五	〇・五

仕込記號	食鹽	汲水	試驗ノ内容	仕込年月日
一	一三・九一五	一・二〇	製麴ノ際ノ小麥或ハ大麥ヲ廢シ大麥ヲ分解シテ分解液ヲ仕込水トナス	昭和二年四月一日
二	一三・九一五	一・二〇	製麴ニ大麥ヲ使用シ第一號ノ標準トナス	同 右
三	一三・九一五	一・二〇	製麴ノ際ノ小麥或ハ大麥ヲ廢シ小麥ヲ分解シテ分解液ヲ仕込水トナス	同 右
四	一三・九一五	一・二〇	普通仕込ノ如クシ第三號ノ標準トナス	同 右
五	一三・九一五	一・二〇	玉蜀黍種實分解液及ビ蒸熟甘藷添加ス	昭和二年四月八日
六	一三・九一五	一・二〇	玉蜀黍種實分解液ヲ仕込水トナス	同 右
七	一三・九一五	一・二〇	玉蜀黍種實分解及ビ蒸熟玉蜀黍種實添加	同 右

(二) 仕込原料及其處理法

本試驗ニ用ヒタル大豆ハ朝鮮産普通品ニシテ其一斗重量平均三貫四〇〇〇匁、小麥ハ相州産普通品其一斗重
 量三貫五〇〇匁、大麥ハ北海道産ニシテ其一斗重量二貫七〇〇匁ナリ。食鹽ハ内地三等鹽、水ハ本所構内
 ノ井水ヲ使用セリ

是等原料中大豆ノ處理ハ便宜上二回ニ分テ行ヒ他ハ隨時ニ施行セリ。先づ大豆ハ研磨機ニ掛ケテ精選シ
 タル後冷水ニ一二時間浸漬シテ排水シ加壓罐ヲ以テ一〇封度二時間半蒸熟シ翌朝マデ留釜トナシ製麴ニ供

セリ。又小麦、大麦及穀ハ平釜ニテ普通ノ程度ニ炒熟シ其中小麦、大麦ハ「ローラーミル」ニテ割碎セリ。左ニ是等原料ノ處理ニ對シ調査シタル成績ヲ示ス

(大豆ノ處理)

全容量	第一回	二・〇〇〇石	第二回	一・五〇〇石	計	三・五〇〇石
	使用量	三・四〇〇石	三・四〇〇石	計	六・八〇〇石	
全容量	第一回	六・八〇〇石	第二回	五・一〇〇石	計	一一・九〇〇石
	使用量	三・八九七石	三・一七一石	計	七・〇六八石	
全重量	第一回	三・五〇〇石	第二回	三・五〇〇石	計	七・〇〇〇石
	使用量	一・三六・四〇〇	一・一一・〇〇〇	計	二・四七・四〇〇	

(小麦ノ處理)

全容量	第一回	〇・五〇〇石	第二回	〇・七〇五石	計	一・二〇五石
	使用量	三・五〇〇石	二・二〇〇石	計	五・七〇〇石	
全重量	第一回	一・七〇〇〇	第二回	一・五五〇〇	計	三・二五〇〇
	使用量	〇・五一八石	〇・七二二石	計	一・二四〇石	
全重量	第一回	二・七〇〇	第二回	一・八〇〇	計	四・五〇〇
	使用量	一・三〇〇	一・三〇〇	計	二・六〇〇	

(穀ノ處理)

全重量	一四・〇〇〇	一三・〇〇〇	一二・九〇〇
全容量	一・六七八石	一・五七四石	
一斗重量	一・四三〇	一・三〇〇	
全重量	二四・〇〇〇	二〇・四六〇	

(三) 製 麴

製麴ハ原料配合ノ相違ニ從ヒ四部ニ分チ之ヲ二回ニ行ヒタリ。即チ第一部ハ仕込第一號及ビ第三號ニ使用スルモノニシテ大豆ノ被覆材料トシテ小麦ヲ使用セズ單ニ穀四貫ヲ用ユルモノナリ。第二部ハ仕込第二號ノモノニシテ小麦ニ代ユルニ大麦ヲ以テシ四貫ノ穀ヲ使用シ、第三部ハ仕込第四號ノモノニシテ普通仕込ニ準ジ大豆及ビ小麦ヲ用ヒテ製麴ス。第四部ハ小麦ヲ使用セズ穀四貫ヲ以テ被覆材料トナス。麴蓋ハ布蓋ヲ使用シ、種麴ハ本所製ノモノ石當リ九〇々ノ割合ニ使用シタリ

製麴成績

盛	元石	第一回	第二回	第三回	第四回	第一回	第二回
						一・五六〇	一・二九八
込	處理後ノ全容量	(石)	第一回	第二回	第三回	第四回	第一回
							二・四九〇
盛	處理後ノ全重量	(貫)	第一回	第二回	第三回	第四回	第一回
							七五・二二〇

「ペントリス」式醬油醸造試験

布蓋使用枚數	全重量		一斗ノ重量		生石一石當リ重量	
	(貫)	(石)	(貫)	(石)	(貫)	(石)
30	42.900	1.950	2.200	27.500	2.750	2.750
20	39.200	1.750	2.240	2.400	3.500	2.850
41	57.970	1.800	3.210	2.850	2.480	3.850

(製麴溫度經過表)

第一回一部(仕込一及三號)

年月日	時刻	品位	品温	室温	濕球温度	摘要
昭和二年 三月二十七日	前	10.00	24.0	23.0	22.0	一番手入
		12.00	26.0	27.0	23.0	
		14.00	24.0	27.0	23.0	
	後	16.00	22.0	23.0	19.0	
		18.00	22.0	23.0	19.0	
		20.00	21.0	22.0	18.5	
同二八日	前	9.00	38.0	26.0	22.0	一番手入
		11.00	37.0	27.0	24.0	
		13.00	27.0	29.0	27.0	
	後	15.00	25.0	29.0	25.0	
		17.00	22.0	29.0	25.0	
		19.00	21.0	25.0	22.0	

年月日	時刻	品温	室温	濕球温度	摘要	
						盛込
昭和二年 三月二十七日	同二九日	前	11.00	40.0	27.0	二番手入
			12.00	41.0	29.0	
			13.00	42.0	28.0	
		後	14.00	39.0	26.0	
			15.00	35.0	26.0	
			16.00	33.0	24.0	
	同三〇日	前	17.00	37.0	25.0	
			18.00	37.0	25.0	
			19.00	34.0	27.0	
		後	20.00	31.0	27.0	
			21.00	31.0	27.0	
			22.00	29.0	26.0	
第一回二部(仕込二號)	前	23.00	31.0	25.0	次回盛込	
		24.00	29.0	25.0		
		25.00	29.0	25.0		
	後	26.00	28.0	27.0		
		27.00	27.0	27.0		
		28.00	27.0	27.0		
第一回二部(仕込二號)	前	29.00	29.0	27.0	出麴	
		30.00	29.0	27.0		
		31.00	29.0	27.0		
	後	32.00	29.0	26.0		
		33.00	28.0	26.0		
		34.00	27.0	26.0		
第一回二部(仕込二號)	前	35.00	26.0	26.0	盛込	
		36.00	26.0	26.0		
		37.00	26.0	26.0		
	後	38.00	26.0	26.0		
		39.00	26.0	26.0		
		40.00	26.0	26.0		

年月日	時刻	品温	室温	濕球温度	摘要
同二八日	後	三〇〇	二四〇	一九〇	一番手入
	前	三〇〇	二四〇	一九〇	
同二九日	後	七〇〇	二三〇	一九〇	二番手入
	前	七〇〇	二三〇	一九〇	
同三〇日	後	一〇〇〇	二五〇	二二〇	次回盛込
	前	一〇〇〇	二五〇	二二〇	

第一回三部(仕込四號)

年月日	時刻	品温	室温	濕球温度	摘要
昭和二年 三月二七日	前	一〇〇〇	二七〇	二二〇	出麴
	後	一〇〇〇	二七〇	二二〇	
同二八日	前	二〇〇〇	二六〇	二四〇	盛込
	後	二〇〇〇	二六〇	二四〇	
同二九日	前	三〇〇〇	二五〇	二三〇	一番手入
	後	三〇〇〇	二五〇	二三〇	
同二九日	前	一〇〇〇	二四〇	一九〇	二番手入
	後	一〇〇〇	二四〇	一九〇	

「ペントリス」式醬油醸造試験

第二回四部(仕込五、六、七號)

年月日	時刻	品温	室温	濕球温度	摘要
昭和二年 三月二十九日	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	盛込
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二五〇	二三〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二五〇	二三〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二五〇	二三〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二五〇	二三〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
同三〇日	前	一〇〇〇	二九〇	二七〇	次回盛込
	後	一〇〇〇	二九〇	二七〇	
	前	一〇〇〇	二九〇	二七〇	
	後	一〇〇〇	二九〇	二七〇	
	前	一〇〇〇	二九〇	二七〇	
	後	一〇〇〇	二九〇	二七〇	
	前	一〇〇〇	二九〇	二七〇	
	後	一〇〇〇	二九〇	二七〇	
	前	一〇〇〇	二九〇	二七〇	
	後	一〇〇〇	二九〇	二七〇	
同三〇日	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	一番手入
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
同三〇日	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	二番手入
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	
	前	一〇〇〇	二四〇	二二〇	
	後	一〇〇〇	二七〇	二三〇	

年月日	時刻	品温	室温	濕球温度	摘要
三月一日	前	六〇〇	三三・五	二五・〇	出麴
	後	九〇〇	三三・〇	一九・〇	
	前	二〇〇	三二・〇	一八・〇	
	後	五〇〇	二八・〇	一八・〇	
	前	九〇〇	二七・五	二〇・〇	
	後	一〇〇	三六・〇	二八・〇	
	前	四〇〇	三六・〇	二九・〇	
	後	六〇〇	三七・〇	二六・〇	
	前	一〇〇〇	二九・〇	二四・〇	
	後	二〇〇	三一・〇	二四・〇	
四月一日	前	八〇〇	二九・〇	二〇・〇	出麴
	後	二〇〇	二九・〇	二〇・〇	
	前	二〇〇	二九・〇	二〇・〇	
	後	二〇〇	二九・〇	二〇・〇	
	前	二〇〇	二九・〇	二〇・〇	
	後	二〇〇	二九・〇	二〇・〇	
	前	二〇〇	二九・〇	二〇・〇	
	後	二〇〇	二九・〇	二〇・〇	
	前	二〇〇	二九・〇	二〇・〇	
	後	二〇〇	二九・〇	二〇・〇	

(四) 酸分解液並ニ添加物ニ依ル仕込水調製

仕込第二號及第四號ハ普通仕込ノ如ク製麴ハ大豆ノ被覆材料トシテ大麥(第二號)並ニ小麥(第四號)ヲ使用シタルドモ他ハスベテ被覆材料トシテ穀ノミヲ使用シ、小麥、大麥、玉蜀黍芯及玉蜀黍種實ヲ常法ノ如ク三%鹽酸ヲ以テ分解シ其分解液ヲ直チニ調製シテ仕込水ト爲シタリ。甘藷並ニ玉蜀黍種實ノ如キ添加物ハ適當ニ吸水セシメタル後蒸熟シテ添加セリ

汲水一石ニ對シ食鹽一三・九一五貫(母氏比重一八・五度)ヲ標準仕込水トナシ各分解液ハ含有セラル、食鹽量ヲ查定シテ標準仕込水ニ準ズル爲適量ノ食鹽量ヲ添加シタリ。左ニ各分解液ノ石數、食鹽量、食鹽ノ添加

量、添加水量及添加物ヲ表記ス

仕込 記號	分解物	分解液量	分解液ノ 食鹽量	食鹽追加量	水添 加量	添加物
一	大 麥	一〇・一六 石	三・二一五 貫	一〇・七〇 貫	石	
三	小 麥	一〇・二三	三・〇一五	一〇・九〇		
五	玉蜀黍莖	〇・二五	〇・五四〇	一・三・三七五	〇・八五	蒸熟甘藷
六	玉蜀黍種實	一・二〇	二・二五〇	一・一・六六五		
七	玉蜀黍莖	〇・二五	〇・五四〇	一・三・三七五	〇・八五	蒸熟玉蜀黍種實

仕込第一、第二、第六號ノ分解液量ハ汲水一・一石ニ稍ヤ過剩ナルモ大差ナキヲ以テ其儘仕込水トナス

(五) 仕込及諸味ノ攪拌

仕込容器ハ約二石五斗容ノ木桶ヲ用ヒ之ニ前記酸分解液仕込水、添加物、標準仕込水ヲ準備シ出麴ヲ豫定ノ如ク仕込ミタリ。而シテ諸味ノ攪拌ハ次ノ通り行ヒタリ

仕込記號	攪拌期間	攪拌回数及時刻	諸味ノ温度 最低 最高
一、二、三、四	自昭和二年四月一日 至同年七月三十一日	毎日一回午後二時	一〇・〇 二八・五
一、二、三、四	自昭和二年八月一日 至同年九月一七日	隔日一回午前二時	二五・〇 二八・〇
五、六、七	自昭和二年四月九日 至同年七月三十一日	毎日一回午後二時	一〇・〇 二八・五

五、六、七 自昭和二年八月一日
至同年九月一七日

隔日 同午前二時

二五・〇 二八・〇

(六) 諸味添加

昭和二年五月三〇日酸酵促進ノ目的ヲ以テ各桶ニ仕込後約一年ヲ經過セル普通仕込諸味七升宛ヲ添加シタリ

(七) 諸味ノ熟成及搾汁

仕込記號一乃至七號ノ諸味ハ仕込後順調ニ酸酵ヲ經過シタルヲ以テ昭和二年九月中旬即仕込後五ヶ月半其容量ヲ査定シテ壓搾ニ附シタリ。其成績次ノ如シ

仕込記號	試験ノ内容	熟成諸味量 石	一斗重量 貫
一	大麥分解物添加	一・六九四	五・六五〇
二	大麥標準	一・五五九	五・六五〇
三	小麥分解物添加	一・六一七	五・六五〇
四	小麥標準	一・六八一	五・六五〇
五	玉蜀黍莖分解液蒸甘藷添加	一・六〇九	五・六五〇
六	玉蜀黍種實分解物添加	一・六一四	五・六五〇
七	玉蜀黍莖分解液蒸玉蜀黍種實	一・六〇〇	五・六五〇

右熟成諸味ハ山崎式水壓機ヲ用ヒ約一晝夜壓搾セリ。壓搾成績次ノ如シ

仕込記號	試験ノ内容	壓搾諸味量 石	總垂量 石	垂歩合	粕量 貫	生醬油母 子比重
一	大麥分解物添加	一・六九四	一・二九九	〇・七六七	一八・〇〇	二二・五

「ペントース」式醬油釀造試験

一八九

醸造試験所報告第九十七號

仕込番號	色澤	香氣	味	總計點數	順位	摘要
一	一〇〇	二〇〇	四五〇	七五〇	二	鹽價レ良シ、一種ノ刺戟性味アリ香味共ニ火入セル感アリ
二	七五	五〇	三九〇	六一五	六	香味共ニ若ク味甘シ鹽價レズ
三	一〇〇	一五〇	四八〇	八三〇	一	鹽價レ最モ良シ但シ一種ノ刺戟性味アリ火入セル感アリ
四	七五	一七〇	四二〇	六六五	三	香味稍若シニ號ニ比シ味濃厚ニシテ鹹シ
五	九〇	一五〇	三九〇	六三〇	四	香味若シ稍々甘味アリ
六	八五	一五〇	三九〇	六二五	五	香味若シ稍々甘味アリ
七	九〇	一〇〇	二七〇	四六〇	七	代用品ヲ使用セル際ノ如キ異臭アリ品質最モ惡シ

(但シ色澤一〇、香氣三〇、味六〇ヲ以テ滿點トス)

(八) 製 成

壓搾シテ得タル生醬油ハ火入ヲ行フ前ニ其色澤、香氣、味ニ就キテ本所技師ニテ鑑評ヲ行ヒタリ。其採點表ハ次ノ如シ

生醬油鑑評採點表

生醬油ハ一旦生滓ヲ引キ一〇月七日湯煎法ニヨリ攝氏達温七五度ニテ火入ヲ行ヒ清澄桶ニテ約七日間清澄セシメタル後逕引ヲ行ヒタリ。製成成績左ノ如シ

仕込記號	製成醬油量	製成歩合	火入重量	製成醬油母子比重
一	一・一四二	〇・六七四	〇・〇四二	二・三・四〇
二	一・〇六四	〇・六八三	〇・〇八一	二・三・七〇
三	一・一〇八	〇・六八五	〇・〇四一	二・四・一〇
四	一・一六二	〇・六九一	〇・〇六八	二・三・七〇
五	一・〇二一	〇・六三五	〇・〇四八	二・三・四〇
六	一・〇六六	〇・六六〇	〇・〇五二	二・五・七〇
七	〇・八四三	〇・五二七	〇・〇四四	二・四・四〇

製成醬油ハ一般分析法ニ準ジ其主要ナル成分ニ就キテ定量分析ヲ行ヒ以テ比較ニ供シタリ。即酸ハ滴定法ニヨリ糖分ハ還元容量法ニテ「グルコース」トシテ算出ス。「アミノ」酸窒素ハバンスライク法ニ則リ窒素ノ百分率ヲ表ハス。色澤及香氣ハ別報「醬油香氣成分ニ就テ」及「醬油色素ノ比色定量法」ノ條下ニ記載セル定量法ニ準ジテ行ヒタリ。尙比較ノタメ益印及印醬油市販品ニ就キテ同一條件ノ下ニ分析定量ヲ行ヒタリ。其結果次ノ如シ

成 分

仕込第一號	第二號	第三號	第四號	第五號	第六號	第七號
「アミノ」酸窒素	〇・九九〇	〇・九三〇	一・〇二〇	〇・九〇七	〇・八二二	〇・八七八
糖分(「グルコース」トシテ)	五・八六〇	五・二五〇	五・四八〇	五・三八〇	五・一八〇	八・五六〇
「バントース」式醬油醸造試験	五・八六〇	五・二五〇	五・四八〇	五・三八〇	五・一八〇	八・五六〇

總酸(乳酸トシテ)	一・一七〇	〇・八五五	一・三九五	〇・九〇〇	〇・七二〇	〇・九四五	〇・九九〇	一・二五〇	一・三五〇
揮發酸(醋酸トシテ)	〇・〇三〇	〇・〇二七	〇・〇六〇	〇・〇五四	〇・〇二七	〇・〇三〇	〇・〇三六	〇・〇六六	〇・〇七八
不揮發酸(乳酸トシテ)	一・一二五	〇・八〇四	一・三〇五	〇・八一九	〇・六七九	〇・九〇〇	〇・九四四	一・一五一	一・二三三
色澤(ソヤメラニン)	一・三〇〇	〇・六〇〇	一・三〇〇	〇・六〇〇	〇・七五〇	〇・七〇〇	〇・七五〇	一・二〇〇	二・〇〇〇
香氣(ソヤナール)	〇・〇二九	〇・〇一五	〇・〇二六	〇・〇一七	〇・〇一九	〇・〇二三	〇・〇二三	〇・〇三一	〇・〇三二
比 重	一・一八五	一・一八七	一・一九四	一・一八九	一・一八三	一・二二〇	一・一九五	一・一九二	一・一九五

(九) 鑑評成績

製成醬油ハ昭和二年一〇月二六日ヨリ二八日マデ三日間ニ於テ暗號ヲ符シ本所技師及醸造協會審査員ノ鑑評ニ附シタルニ其成績次ノ如シ

仕込番號	試驗ノ内容	各人ノ點數ニヨル順位					合計點數ニヨル順位	順位數ニヨル順位
		甲	乙	丙	丁	戊		
一	大麥分解物添加	四	四	三	四	四	三	五
二	大麥 標準	二	二	四	三	六	二	六
三	小麥分解物添加	三	一	五	一	一	三	一
四	小麥 標準	二	三	六	六	七	二	七
五	玉蜀黍蒸分解液及蒸甘藷添加	三	一	二	五	三	四	四
六	玉蜀黍種實分解物添加	一	二	一	三	二	二	二
七	玉蜀黍分解液及蒸玉蜀黍種實添加	一	四	三	二	二	五	三

要 旨

本試験ノ結果ヲ要記スレバ左ノ如シ

- 一、「ペントース」式醬油醸造法ハ「ペントース」類ト共ニ多量ノ「チモヘキソーゼン」即チ酸酵性糖類ヲ添加シ、以テ酸酵ヲ充分旺盛ナラシムル如クセバ確實ニ其目的ヲ達シ得ベシ
- 二、此意義ニ於テ一般醬油醸造原料中大豆ハ穀ヲ被覆材料トシテ常法ノ如ク製麴シ、炭水化物原料トシテ小麥、大麥、玉蜀黍ヲ夫々稀鹽酸ニテ分解シ之ヲ中和シタル後仕込ミ、尙對照試驗トシテ炭水化物原料ヲ常法ノ如ク炒熬蒞碎シ大豆ト共ニ製麴セルモノヲ試驗セリ
- 三、此結果「ペントース」式ヲ施セル製品ハ何レモ從來法ノ製品ヨリ香味色澤共ニ優良ナリ。從ツテ本「ペントース」法ノ第一目的タル醬油ノ速醸(本同ハ五ヶ月半)及ビ品質ノ良化ヲ達成シ得ベシ
- 四、小麥ヲ使用セル「ペントース」醬油ト玉蜀黍種實ヲ使用セル「ペントース」醬油トハ其品質殆ド伯仲シ何レモ優良ナリ。從ツテ「ペントース」法ノ第二目的タル小麥使用ヲ全廢シ之ニ代ルニ安價原料タル玉蜀黍ヲ以テスル可能性ヲ認メタリ
- 五、前三回ノ豫備試驗ニ於テ「ペントース」式醬油ハ香氣ニ欠點アリシモ、本同ノ試驗ニ於テ酸酵ヲ旺盛ナラシムルコトニヨリ、香氣モ充分良化シ、香味色澤共ニ市販ノ優良品ト大差無キニ至レリ
- 六、製品ノ分析結果ニ於テモ「ペントース」式醬油ハ市販ノ優良品ト大差無ク特ニ香氣素「ソヤナール」及ビ色素「ソヤメラニン」ノ量從來法ノ對照試驗醬油ニ比シ遙カニ多量ナリ。是レ本法ノ基礎的理論ヲ明瞭ニ證明セルモノトス
- 七、本法ノ應用的價值ハ本試験ニヨリテ充分ニ之ヲ認メタルモ、尙兩三回豫備的試験ヲ續行シ、充分ニ改良ヲ加ヘタル後大規模ノ試験ヲ行ハムコトヲ期ス

「ペントース」式醬油醸造試驗