

第三卷 第三期

中華民國三十年十二月

黃海

發酵與菌學特輯

(第十五號)

黃海化學工業研究社編行

文化印書館印

黃 海

第三卷 第三期 目錄

內江糖蜜中所缺之酵母養料.....	方心芳.....	69-74
四川豆瓣醬改良法.....	吳香魁.....	75-78
漏水釀酒之改良.....	溫天時.....	79-80
青神酒藥之分離.....	蕭永瀾.....	81-84
脯酸發酵.....	劉福遠.....	85-100
梨頭黴 (Absidia).....	方心芳.....	101-104

黃海雙月刊

發 酵 與 菌 學 特 輯

第 十 五 號

定 價

每 期 一 元 (學生八折)
每 年 六 期 六 元

編 行 者 黃海化學工業研究社

四 川 五 通 橋

印 刷 者 文 化 印 書 館

樂 山 老 霄 頂 三 清 宮

中 華 民 國 三 十 年 十 二 月

內江糖蜜中所缺之酵母養料

方 心 芳

(黃海化學工業研究社)

(一)

糖蜜是製蔗糖時不能結晶的廢液，商品蔗糖品質不一，其製法亦不一，所出廢液之成份，當然亦不相同。內江用舊法製糖，其廢液糖蜜（漏水）所含酵母之養料，必須加以詳細研究，才能合理的應用於發酵工業。至於內江各糖廠所出糖蜜之成分是否一致，我們未加調查試驗，不得而知。不過他們用的方法如一樣，廢液成份總大致相似。

糖蜜為一種稠粘的漿液，含糖多在50%以上，發酵工業不能直接應用，必用水沖淡。酒精廠內多用水沖淡四五倍，其成分當因之稀釋四五倍。我們所謂糖蜜中之酵母養料，即指沖淡液說。我們用的沖淡液係糖蜜 200gm. 加水稀釋至 1050 cc.， $Bé 9.5^{\circ}$ 。

(二)

所謂酵母養料，乃酵母菌生長所必須的東西，酵母生長素也包括在內。測定酵母生長最合理的方法，是數酵母細胞增加的數目。酵母細胞數的增加與酵母重量的增加是兩回事，在某時期內，數目可以增加很多而重量很少，或數目不增而重量大加。至於發酵，更是間接的事，不過在同一條件下生成的細胞，每個的發酵力相等，故細胞愈多，發酵力愈大①。

這次試驗，是用血球計算器測量各培養液內生成之細胞，以多寡定其優劣。血球計算器之每小格 $\left(\frac{1}{4000} \text{ cc.}\right)$ 內，以含細胞5—7個為合適，但糖蜜沖淡液加養料後培養24小時， 27°C ，很容易到20個細胞，故必須沖淡。酵母細胞的比重相當大②，會很快的落於液底，操作時若不十分留意，所得結果，相差甚遠。

加三滴在合成液內生長的116號酵母菌(Saccharomyces)於盛50cc. 試液瓶中，培養一定時間(22—36小時)取出，每瓶加酒精50cc.，停止生長，激烈搖動，分散細胞，再加70cc. 之鹽水，十分混和，務使細胞散佈均勻，用吸管取出，立刻滴於計算器上，馬上加蓋貼緊。或先置蓋玻璃於計算器上，一邊空露，滴試液於空露處，自動吸入，貼緊亦可。這些工作要穩快，一不小心，結果

所差，豈止一二成耳。

(三)

有些糖蜜中，似不很缺乏酵母的氮質食料。遠藤孝吉(1913)③試驗台灣所產糖蜜， 16.5°Bé 的醪，不加營養料者，出酒為理論數之 82.96% ，加養料者為 88.59% ，他說多出之酒抵不上所加養料之值。陳弱聲先生所著「酒精」一書，述彼在山東濰縣糖廠酒精之實際操作，亦未提及缺乏氮質養料。可是我們一起首試驗內江糖蜜，即覺其奇缺氮化物④糖蜜醪內缺乏酵母之氮質養料似為普遍的現象。歐洲用甜菜糖蜜釀酒精者，都加氮質養料，台灣糖蜜(甘蔗)之缺氮化物，武富昇等(1927)⑤也加證明：加硫酸銨或磷酸銨後生產率增加 15% 以上。即陳弱聲先生所行製造法內，雖未加氮化物，然彼在該書176頁說「……普通甘蔗糖蜜之發酵，多加千分之一之硫酸銨」云，且彼與Owen試驗轉化糖蜜亦須加硫酸銨⑥。

我們前在重慶時試驗硫酸銨之用量，知加 0.9 克升(gm/L.)者較 0.45 及 9.0 者適合⑦。我們如審視那結果，會發生兩個問題：(一)硫酸銨的最適量究竟多少，因 $0.45-0.9-9.0$ 之距離甚大；(二)如最適量為 0.9 (gm/L.)，則與Hartelius的研究結果相左，此事我們也曾提及⑧。因此我們須再作發酵試驗。 9°Bé 的糖蜜，每瓶 100cc. ，八瓶分四組，各組加不等量的硫酸銨，殺菌接種發酵，結果 0.8 克升(gm/L.)者較 1 及 0.6 克升(gm/L.)者所生 CO_2 多，詳見第一表

第一表

硫酸銨與發酵之關係

加硫酸銨量·克升(gm/L.)	0.4	0.6	0.8	1.0
生 CO_2 量(gm.)	3.21	3.52	4.06	3.92

上試驗證明 0.8 克升(gm/L.)較 0.6 克升(gm/L.)者合適，是與Hartelius的結果不一致。然Hartelius說的是生長，此試驗為發酵，問題或在這裏。我們須再試探。

50cc. 的 9.5°Bé 之糖蜜液，加 5 gm/100cc.的硫酸銨液 0.3 或 0.5 或 0.7cc. ，常壓殺菌三天，接入等量之酵母菌(116號)， 25°C. ， 36 小時後，測數各瓶中之酵母細胞數。加 0.7cc. 者較其他二種多。數見第二表。

第二表

硫酸銨與生長 (甲)

加硫酸銨量克升(gm/L.)	0.3	0.5	0.7
1/4000cc. 細胞數	13.3	15.0	17.5

0.7克升(gm/L.)較0.3及0.5克升(gm/L.)者好，雖已說明硫酸銨之需要量較大，但非其適量。硫酸銨之最適量見第三表。表內A為28—32°C. 培養34小時的結果，B為27°C. 下24小時的細胞數，AB都指明0.8克升者較優。

第三表
硫酸銨與生長 (乙)

硫酸銨(克升)		0.4	0.6	0.8	1.0
細胞數($\frac{1}{4000}$ cc.)	A	16.9	18.2	24.9	20.3
	B	12.0	13.8	15.3	14.0

這些試驗使我們知道酵母培養液中含0.6克升的硫酸銨不夠，須增到0.8克升。Hartelius^⑧以0.6克升為已多者，是根據N. Nielsen^⑨的研究，必有別的原因在。蓋 Carlsberg 研究所的工作之不苟切，結果之不虛偽，乃世界公認，作者亦親眼看見。至於原因為何，我們尚未確知，大概是 Hartelius 所用合液含 Bios 較少(1%的麥芽汁)，而我們用的糖蜜沖液，其中 Bios 較多之故，其他東西(糖等)的濃度大及所用方法的不一致或亦有影響。

(四)

我們會說凡用酵母者，遇到生長或發酵困難，應該想到是否缺乏 Bios (酵母生長素)，因為 Bios 是酵母正常發育之不可或缺的東西。我們說是酵母不可或缺的東西，不是說只酵母菌(Saccharomyces)需要他。齋藤賢道(Saito)在他最近(1939)著的「要說發酵生理學」一書44頁內說：「酵母菌對於 Bios 不像動物對於 Vitamin，酵母中必需 Bios 者似只限於 Saccharomyces 屬之 Cerevisiae 型酵母，其他的酵母不必要。縱令必要，自己細胞內亦能合成」。可是著者及 Nielsen (10)(11)的試驗，Zygosaccharomyces, Saccharomyces 及 Schizosaccharomyces 三屬亦需要 Bios，且其需要之 Bios，與 Saccharomyces 者一類，都是 Nielsen 分類的 Bios B1。所以我們說用酵母者，不只限 Saccharomyces Cerevisiae 型，都要注意 Bios。酒精廠內之酵母，可說都是屬 Saccharomyces，所以更應注意 Bios 之欠缺與否。

不加養料的內江糖蜜沖液，培養酵母，一二日內也能生出相當量的細胞

，可是那些細胞之瘦弱，簡直改變了原來樣子，差不多每天見面的酵母菌，會使我們不敢認識。因為卵圓形的細胞，多變成蘿蔔乾似的瘦長體。這現象使我們想到培養液中有東西促進生長，可是缺乏充塞細胞內含物。若加硫酸銨進去，細胞就變肥胖。若用純潔無Bios的蔗糖製成培養液，培養酵母24小時，細胞增加甚少。就是我們用骨炭稍加處理的蔗糖培養液，細胞增加每cc. 到百萬個的已很少，可是加硫酸銨的糖蜜液，每cc. 內的細胞數，很容易達到六千萬個。這些假想與事實都表明糖蜜內含有多量的Bios。至於所含Bios是否充分，須加試驗，本節所述，即在解答此問題。

在同一條件下，加含Bios之東西的淡糖蜜液內生長細胞數若較不加Bios者多，則是淡糖蜜液尚缺Bios的證明。但先決條件是所加含Bios之東西，內邊必真含有Bios。所以須先試含Bios之東西。

大家知道，含Bios很多的是大麥芽根汁，五通橋一帶買不到大麥，我們只能用小麥芽根汁。小麥芽根30克加水210cc.，常壓殺菌器內蒸一小時，濾清，殺菌，備用。

合成酵母培養液400cc. 分裝八瓶四組，三組加不等量的麥芽根汁，均在115°C. 下蒸20分鐘，冷後各加116號酵母菌液三滴；30°C.，24小時後，所生細胞數如第四表。

第 四 表

小麥芽根汁中之Bios

根汁量 (cc.)	0	1	2	3
細胞數 ($\frac{1}{4000}$ cc.)	0.2	8	10	13
F 值	1	40	50	6.5

加2%v. 的麥芽根汁，細胞數增加40倍，若論細胞實際增加的數目，更是可觀，1cc. 的小麥芽根汁，增加了15萬萬以上的細胞。小麥芽根汁含有Bios，可無疑義了。

9.5°Be 的淡糖蜜液，加硫酸銨0.8克升(gm/L.)及硫酸鎂0.2克升，分裝50cc. 於各瓶，瓶分二組，甲組每瓶加小麥芽根汁2cc.，乙組不加。常壓殺菌三天，各瓶接種等量酵母(116號)，27°C. 保溫箱中，培養25或23小時後，測其酵母細胞數，結果見第五表。

第五表
淡糖蜜液內缺少Bios

加麥芽根汁量 (%v.)	0	4	
細胞數 ($\frac{1}{4000}$ cc.)	23小時	16.8	21.3
	15小時	19.9	23.4

添麥芽根汁的淡糖蜜液內細胞加多，足證糖蜜內尚缺Bios。

(五)

鎂是酵母菌必需養料之一，Mayer等人早加證明。酵母灰中含鎂相當的多。乾酵母普通含7%的灰分，此灰中有鎂3%，多者能達5%以上。酵母灰中，除磷鉀外，含鎂最多，所以鎂為酵母不可缺的無機養料。

Fulmer等(1936)(12)探悉硫酸鎂有促進 Bios II 作用之能力，硫酸銨存在時，氯化鎂，硝酸鎂亦具此能力。後來(1938)(13)他知道因酵母型不同，促進作用不能一致。鎂對於酒精發酵之影響，Fulmer(1935) 14)研究室內也加試驗，大致說鎂有促進發酵作用。硫酸鎂促進 autofermentation 的事實，Lafar (1907)書內已有敘述。總之酵母培養液及發酵醪中，須有足量的鎂鹽，才能得到正常的生長及優良的發酵。

淡糖蜜液加硫酸銨後，酵母生長已旺，足見糖蜜內含有鎂鹽，故要研究的問題，是鎂鹽充足與否。

用發酵法試驗，硫酸鎂與磷酸一鉀一樣，得不到正確的結果，即加硫酸鎂或磷酸一鉀的試液與不加者比較，所出CO₂有的多有的少，較多與較少的數目都是很小。在我們試驗室內由溫天時君及作者分別試驗，結果都是這樣，所以我們決定改變方法，我們想是因用此發酵法太粗放了。

用測驗酵母細胞數目法，確認淡糖蜜液內缺少鎂鹽，缺少的量並不多，約0.25克升 (gm/L.) 的硫酸鎂，加到4克升以上，即有毒性。在各種情形下 (A,B,C)，所得結果都是加硫酸鎂好，見第六表。

第六表
淡糖蜜液缺乏鎂鹽之情形

加硫酸鎂量(克升)	0	0.12	0.20	0.24	0.36	0.5	0.54	0.6
細胞數 ($\frac{1}{1000}$ cc.)	A	15	—	17	—	—	16	—
	B	—	14	—	16.5	14	—	11
	C	—	13.3	—	17.6	13.4	—	13.3

(六)

本文之結論如下：

- (一)Nielsen及Hartelius所謂酵母培養液含6.0gm/L.硫酸銨已足夠用云，與我們的試驗不符合，我們試出0.6gm/L.太少，應改為0.8gm/L.。
- (二)我們用的淡糖蜜液內以加硫酸銨0.8gm/L.為適量。
- (三)酵母之需Bios者，不限於Saccharomyces屬Cerevisiae型。
- (四)淡糖蜜中缺少Bios。
- (五)小麥芽根中含有豐富的Bios。
- (六)淡糖蜜液中缺少鎂鹽，添加硫酸鎂是以0.2-0.25gm/L.為適度。過多則有毒。
- (七)加KH₂PO₄少時無作用，多則生毒。

參 攷 書 誌

- (一)A.Harden. Alcoholic Fermentation, 1923年版151頁。
- (二)K.Silbereisen: J. Inst. Brewing, 42,599(1936)。
- (三)遠藤孝吉：日本化學總覽一集三卷482頁(1913)。
- (四)陳鸞聲：酒精，商務出版(民國二十四年初版)。
- (五)方心芳及張學旦：黃海發酵與菌學二卷五期。117(1941)。
- (六)武富昇及花村重久：日本化學總覽二集一卷205頁(1927)。
- (七)Owen及Chen: Facts About Sugar, 28,21(1933)。
- (八)V.Hartelius C.R. Lab. Carlsberg, V,20, No 7, (1934)。
- (九)N. Nielsen: C.R. Lab. Carlsberg, V. 20, No, 1, (1934)。
- (十)N. Nielsen及S.F. Fang: Planta. 27, 367, (1937)。
- (十一)N.Nielsen及S.F. Fang: C.R.Lab. Carlsberg, Ser. Chim., 22, 384(1937)。
- (十二)E.I. Fulmer, L.A. Underkofler及J.R. Lesh: J. Amer. Chem. Soc. 58, 1356(1936)。
- (十三)J.B. Lesh, L.A. Underkofler及E.I. Fulmer: J. Am. Chem. Soc., 60, 2505 (1938)。
- (十四)H.E. Staveley, L.M. Christensen及E.I. Fulmer: J. Biol. Chem. 111, 771, (1935)。

四川豆瓣醬改良法

吳香魁

(重慶生生農產製貯公司)

豆瓣醬為四川特產之一，亦為川省飲食調味必須品。考其原料為蠶豆、辣椒、(番椒 Capsicum)食鹽、燒酒、糯米等；其主要營養成分有脂肪、蛋白質、炭水化合物、脂類醇類、纖維質、礦物質及辣椒精(Capsaicin, $C_{15}H_{15}NO_2$)等，以其所含酯醇辣椒精等成分，帶有刺激性，少食之有開胃之效，多食亦易成癖，其中尤以 Capsaicin 為最勝，川省人士無豆瓣醬不下飯者，抑此故歟！按豆瓣醬在其他省區，亦有少量出產，但不及川省之多與普遍耳。川省之資州豆瓣，名冠全川，作者亦曾作調查，惟其詳細製造方法，類皆祕而不宣，無從探得底細。重慶市香積園之豆瓣，過去亦有盛名，惟近幾年來因人事及其他變遷，出品已不如往昔之優良。作者感於豆瓣醬在川省需要既如斯普遍，而優良貨品又不易多得，乃引起研究改良方法之動機，經若干次試驗之結果，產品之香色味，據一般品評皆在舊法之上。按舊式製法，將去皮蠶豆浸泡後，入麴室用南瓜葉覆蓋，經過四至七日以後麴成，此項南瓜葉一面可以防止濕度之發散，一方面南瓜葉之表面附有麴菌孢子(Asp.oryzae)，惟其缺點甚多：

- (1)無南瓜葉即不能製造。
- (2)雜菌易於繁殖影響製品風味。
- (3)溫度若有改變即不宜製造。
- (4)一年之中僅有夏季可造，不能大量生產。

本試驗之改良，即針對此數缺點，着手研究。製麴之微生物既知其為麴菌，而蠶豆之主要化學成分又為澱粉質與蛋白質。乃選擇糖化力與蛋白質分解力甚大之麴菌(Asp.oryzae NO:201-202教院)製成種麴，再照一般製麴方法進行。考舊式方法最守祕密者，為食鹽用量，浸豆時間之長短，製麴之奧妙等。此數點若加以科學方法之分析實不難洞穿也。如食鹽含量，普通食品含鹽量能達百分之二十即不易腐敗。至浸豆時，間經過溫度與時間之攷驗亦甚易明瞭。製麴之奧妙改用純粹種麴，照一般製麴順序進行，更無若何問題。茲將改良之詳細操作順序略述於次：

一製麴順序。麴之原料為蠶豆，其品種有青皮、白皮、大粒、小粒等不同。普通用於製造上品者，宜採用白皮大粒種。先在烈日下爆晒乾燥，若晒不乾，則磨時皮殼不易脫離，重復推磨，又易將整瓣軋碎，影響產量，不可不注意也。已經磨脫皮殼之蠶豆，篩去碎麵，再用颯風機吹去皮殼，擇出未

脫皮豆粒，入磨再推，以皮殼去盡爲度。取去皮之蠶豆入水浸漬，其時間之長短，隨溫度而異。茲將試驗之結果錄之如次：

第 一 次

溫 度 (攝)	間 時 (分)
10°	105
15°	95
20°	80
25°	60
30°	50
35°	40

第 二 次

溫 度 (攝)	時 間 (分)
10°	120
15°	100
20°	90
25°	65
30°	60
35°	45

平 均 數

溫 度 (攝)	時 間 (分)
10°	105-120
15°	95-100
20°	80-90
25°	60-65
30°	50-60
35°	40-45

上表所列數字皆係根據一年之中天然溫度變化情形，而定浸豆時間之標準，惟豆之品種不同乾濕有異，有時難免不有差變，此可用下法以資鑑定。取出浸水之豆一片，拭去水分，用小刀切開，觀其中心有無硬心白色層，若無，即水分已浸過心，而爲浸漬適度之證。此項鑑定手續亦可直接取出豆粒用手指挾斷觀

察之，惟水分常使白色層不易判斷耳。

浸漬適度之蠶豆，入混和臺加入種麩，（用量：每市石蠶豆約加種麩五十克）在混和臺上十分混合後，分裝麵簍內。（本試驗所用者為竹篾編成之圓形簍蓋）厚約四分厚，然後搬入麵室，分置架上，經過約七十二小時，即可出麵。茲將製麩時之經過情形列如下表：

時 間	溫 度 (°C.)		備 考
	品 溫	室 溫	
0	25	26	入室午前10時
4	25.5	26	
8	26	26	
12	27	26	
20	32	27	
23	36	27.5	積 換
25	37	28	積 換
29	38	29	
33	37.5	28.5	
35	37	28	
43	36.5	27	
55	35	27	
74	32	26	

出麩之後，分入竹籬，在水內淘洗數次，直將黃色孢子洗淨為止，蓋此項孢子有使製品之顏色呈棕黑色之虞。洗淨之後置木桶中，和入豆麩重量百分之二十食鹽，與約百分之六酒釀，（註1）然後十分混勻，分裝罐中，放置約一月，俟起發酵作用，待澱粉與蛋白質皆已糖化分解完畢，則豆粒用兩指輕挾呈柔軟現象時，即可和入磨碎之辣椒醬。

二、辣椒處理：辣椒品種有長辣椒與大辣椒兩種，長者比大者味稍辣，本試驗採用新鮮大紅辣椒，先剪去果柄，再入水淘洗，然後入絞碎機切碎。

若無絞碎機用菜刀亦可。

絞碎之辣椒，因種子尚未十分碎破，又入磨磨成辣椒醬，在未磨之先視含水量多寡可加入約百分之二十酒釀汁（註1），並加百分之二十食鹽。辣椒以屬新鮮色紅者為上乘，故須於收穫期間購儲大量，以供一年之用。儲藏之法，將新鮮辣椒宰碎後，加入百分之二十食鹽，貯入大木桶或洋灰池中，面上加鹽少量，如此可保一年不壞。曬乾貯藏之辣椒，因有一部分紅色素經紫外光破壞，其色常不如上法貯藏之鮮美。

三、混和工作：將已發醇適當，即豆粒現軟之豆麩，與磨碎之辣椒醬相混合，其比例約為豆麩四辣椒醬三之配合，然後再放置約一週，即可裝罐出售矣。

（註1）用普通方法製成酒釀，然後加水熬煮，濾去渣滓。每斗糯米所造酒釀加水百斤，燒酒三十斤。

漏水釀酒之改良法

溫 天 時

(內江泰昌製造廠酒精部)

一 引 言

內江漢坊以漏水 (Molasses) 製飲料酒，年須約10,000,000斤，其數目之大實可驚人。然其生產酒精率究竟如何，尚無一可靠之數目。作者蒙漢坊允許藉以探其究竟，並試以改良之法，以便與國人商榷，希予指教。是法設備簡單，廠房亦小。而一切用具與人工悉照四川高粱酒之製法，作者等已爲文報告於前^①，於此不贅。茲將其製法與試驗結果述之如下。

二 製 法

製法分爲兩層手續。(一)先製酒麴。酒麴不用大米或麥子，以碾米時賸下之細米糠做原料。加上各種藥料，如甘草、陳皮、水紅花等物，混合後加母麴少許，以水調之，製成餅形或方塊形。置溫室內，溫度約30°—35°C，七八小時後品溫漸漸升高，於是每隔3—4小時，麴師行翻轉一次，待至30—90小時後，麴已生成。清香者爲上等麴，有白毛者次之，有青、黑毛者最壞。取出置烘乾室內，用微火漸漸烘乾，待其乾燥後是謂成麴。用時把麴打碎，浸在10—15%淡漏水內，是謂麴膠。(二)製酒。把漏水沖淡一倍，以此溶液撒在粗穀殼或高粱殼上，使其浸潤幾達飽和，再把麴膠撒上（每百斤漏水需麴4—6斤），攪拌均勻，裝桶，桶上面用泥密封，聽其發酵。待五天至六天後，發酵完畢，取出蒸溜。

三 試 驗

我們看了以上的敘述，知道它是完全脫胎於高粱酒法。然而高粱酒普通作爲飲料，用含澱粉的高粱，須加麴使之糖化，可是漏水含糖，無須糖化。以酵母膠代麴膠，與學理及經濟上都很合適。故特加以試驗。

試驗分 B、B、C 三組，配合如下：

	漏水(公斤)	加水量(公升)	尿(公升)	酒 母
A	200(酵母醪糖在內)	200		40公升(酵母醪)
B	200(酵母醪糖在內)	200	13	40公升(酵母醪)
C	200	200		15市斤(麴)

各別與穀殼混合均勻，裝桶發酵，待其發酵完畢後蒸溜。試驗三次，平均結果如下：

發酵時間	酒之產量60%v,
A 96小時	79公斤
B 90小時	86公斤
C 130小時	68公斤

看了以上結果，可以斷定，麴絕對可以酵母醪代替，同時應加入酵母之氮質養料。

四 討 論

(一)二百公斤的蜜，用舊法出60%的酒83公斤，用酵母及加氮質營養替代麴後，出同濃度的酒86公斤，是多出(86-83=3)3公斤。即每百斤多出9斤酒。內江一縣，每年果用漏水製燒酒有一千萬斤，如均改用新法，年可多出60%之酒47萬斤，約值二三百萬元。

根本方法，當然是用液體醪發酵，但舊式工友不能利用，難普遍的改造。在這無辦法中，稍改舊法，似甚必要。舊法改良，不只一端，望各處同志，合力進行。

(二)再者我們知道資內一帶純用人工製糖，而榨過之甘蔗渣內有不少的糖。愚意若以甘蔗渣代穀殼或高粱殼，則蔗渣內之殘留糖亦可借此而發酵。豈不更好。

①(1)五通橋酒廠之調查，黃海發酵與菌學二卷三期(1940)

(2)健為燒酒參觀記，黃海發酵與菌學二卷六期(1941)

(3)樂山燒酒釀法之調查，黃海發酵與菌學三卷二期(1941)

青神酒藥之分離

蕭永瀾

(國立中央技藝專科學校)

(一)

四川所產酒藥以青神者為最好。國立中央技藝專科學校農產製造科，曾請該地麵師來校作試驗。本工作所用酒藥即該實驗之產品。所用種麵原料及製造手術，完全與青神本地的相同，所以也名之曰青神酒藥。

(二)

用麥芽汁或麵汁洋菜，在 $25^{\circ}-30^{\circ}\text{C}$ 下，分出主要的四類微菌。

(A) 麥芽汁洋菜上生長很慢，毛面，水紅色，菌絲有橫膜，頂端有時生圓卵芽子。菌絲能纏繞成球，球漸長大。球心形成許多孢子，生Clamidospores，這菌是 *Monascus* 屬的一種。

(B) 一般固體培養基上生長旺盛，毛面，先白後黃，菌絲分節，有特別為生孢子之枝條，此枝條與菌絲連接處，甚為分明。其頂部脹大，成一球囊，囊外生許多像醬油瓶之小枝，小枝頂生一串圓形孢子，這些性質為 *Aspergillus* 屬的通性，故此菌為該屬之一種。

(C) 菌絲無格膜，能在空中跳沿，着物處色多黃，生短枝，似根狀。且單獨或叢生稍粗枝條，多着黃色，枝頭膨大，為一圓形囊。囊膜破後，散出孢子，中留一軸。在水泡上視之，孢子均有凹紋。以上諸性將此類放入 *Rhizopus* 屬內。我們共分出四種，異點後詳。

(D) 菌體為單細胞，芽殖，固體培養基上之菌落，像光滑的凝脂。這是酵母(yeast)的屬類。共分出四樣。

(三)

四樣酵母之形態，生理均不一致。

(1) 生長情形與細胞形狀

第一表

菌號	麥芽洋菜斜面培養	細胞形狀	細胞大小
y ₁	菌落中心向上凸，放射線很多，面光澤淡黃色。	橢圓形	3.8-4.1×3.5-3.4μ.
y ₂	菌落中心向下凹，放射線很多並密，面光澤色，稍深如y ₁	橢圓形	8.3-6.8×3.4-3.4μ.
y ₃	菌落光澤無放射線，乳白色。	圓形	4.08-3.4×3.4-3.4μ.
y ₄	菌落光澤，有很小放射線，黃白色。	長圓形	9.18-6.8×3.4-3.4μ.

(2) 發酵力之比較

(甲) 糖蜜發酵力之比較

取糖蜜400克。加普通水1250c.c.加尿60c.c.加濃硫酸1c.c.用力搖動，使糖蜜完全溶化。共得糖蜜液1520c.c.濃度為12°Bé，PH值約6。分裝小口瓶中（小酒瓶）。每瓶100c.c.加棉栓，在常壓蒸氣下行間斷殺菌三次，每次二小時。殺菌後，接入培養於同樣之糖蜜液中24小時之酵母液一滴，搖勻，秤重，置25°C恆溫箱中，逐日秤其重量。計所失碳酸氣之重，以求其發酵力。

第二表

瓶號	接入酵母類	減輕重量(克)	發酵後比重(Bé)	備註
1	y ₁	6.12	6°	此次分離得者
2	..	6.56	6°	..
3	y ₂	6.71	6°	..
4	..	6.35	6°	..
5	y ₃	6.17	6°	..
6	..	6.05	6°	..
7	y ₄	7.06	4.5°	..
8	..	6.60	4.5°	..
9	109	7.32	4°	..
10	..	7.48	4°	黃海社原有者
11	116	7.92	2.5°	..
12	..	8.37	2.5°	..
13	118	7.44	3.5°	..
14	..	7.76	3.5°	..

由上表知此次分離得之酵母菌以 y₄ 之發酵力為強。然比之於黃海所有之 1:6，則其碳酸氣之排失量依然相差一克之多。

(乙) 麥芽汁發酵力之比較

取乾麥芽250克，加60°C熱水160c.c.於60—70°C.之水鍋中糖化二小時後，過濾，濾液6°Bé。分裝小口瓶中。每瓶10c.c.加棉栓，間斷殺菌三次，每次二小時，殺菌後，移入培養於此液中之24小時後之酵母液三滴。秤量，置25°C保溫箱中，逐日秤其重量。

第三表

瓶號	酵母菌種類	減輕重量(g)	發酵後比重Bé	備註
1	y ₁	3.02	3°	此次分離者
2	„	3.17	3°	„
3	y ₂	3.14	8°	„
4	„	2.93	3°	„
5	y ₃	2.96	3°	„
6	„	3.07	3°	„
7	y ₄	3.11	3°	„
8	„	3.06	3°	„
9	109	3.61	2°	黃海社原有者
10	„	3.58	2°	„
11	116	3.45	2.5°	„
12	„	3.23	2.5°	„
13	118	3.02	2.5°	„
14	„	3.15	2.5°	„

由上表知，對於麥芽汁發酵力，以社中原有之109較強，此次分離者以y¹及y₄二者較強。

(四)

關於Rhizopus屬的菌類，幾種觀察如下：

(1)在各種洋菜培養基上的生長情形

第四表

各菌之作此試驗乃培養在30°—35°C保溫箱中。

菌號	麥芽汁洋麥	馬鈴薯	大米
R ₁	菌絲初白色，老後灰白色。菌絲48小時後即能生孢子囊。	菌絲生長很短亦不茂盛不生孢子囊。	菌叢黑褐色，菌絲生長很茂盛上部孢子囊黑。

R ₂	菌絲初白色，老後灰色，孢子囊老後褐色，24小時即生孢子囊	菌絲灰褐色，24小時後即能生孢子囊。	菌叢褐色，菌絲生長很茂盛。
R ₃	菌絲白色，短曲如棉維，久後生孢子囊。	菌叢白色，底部生長茂盛不生孢子囊。	菌絲生長很少，不生孢子囊，米粒潮黏。
R ₄	菌絲白色，短細，24小時後即能生孢子囊，孢子囊灰黑色。	菌叢白色，生長茂盛，24小時即能生孢子囊。	菌叢黑色，孢子囊易變黑。

(2) 糖化力之比較

甲、取蒸熟之米飯七十克，裝於廣口瓶中，常壓蒸氣下行間斷殺菌三次，每次一時半。殺菌後，接入不同菌，置30°-35°C保溫箱中，24小時後，菌絲繁殖很盛。於是每瓶加92°C熱水150c.c.於60°C水鍋中糖化6小時後，以舌評其味。

第五表

瓶號	菌種	生長情形	加水後味	糖化後味
1.	R ₁	菌絲將米粒繙結成球，用力拍之亦不散開。		甜
2	R ₂	菌絲將米粒繙結成球，用力拍之中心散開。		微甜
3	R ₃	菌絲結盤成之球用力拍之散開，仍有小球米粒潮濕	甜	最甜
4	R ₄	用力拍之亦不散開孢子囊變黑者多。	甜	次甜

由上表知，R₃之糖化力最強。

乙、大米飯20grams，裝入小口瓶中，120°C蒸20分鐘。冷後接入各菌，27°C36小時後，每瓶加冷開水100cc, 60°C. 糖化四小時，冷卻再接入醱母液三滴，秤各瓶重量，置27°C保溫箱中，待其變化。四天後生CO₂量如下：

第六表

菌號	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
CO ₂ (克)	1.7	0.8	2.5	2.0

此工作乃在黃海化學工業研究社方心芳先生指導下完成，特此聲明，並誌謝忱。

糖 酸 發 酵

劉 福 遠

(管理中英庚款會科學研究員)

黃海化學工業研究社

前 言

本文係於二十九年一月至七月所研究之報告，今再發表，公諸賢者，企所
指正焉！

目 次

參考工作：

- 糖子之概述
- 糖子之成份
- 丹寧之界說及其分類
- 加羅丹寧之發見史及其提煉方法
- 加羅丹寧分子式之爭論
- 加羅丹寧之其他性質
- 糖子之浸漬
- 浸漬液之發酵
- 糖酸之概要

幾種實驗：

- 測定糖子內可溶質之溶液比重常數
- 糖子內可溶質之估計
- 糖子碾碎後減小容積之測定
- 糖子內可溶質對於水之滲透率之測定
- 粗糖酸之製造
- 粗糖酸在水與酒精之溶解度
- 糖酸之淨製試驗
- 大規模製造之試驗
- 製造廠之設計預算

參 考 工 作

糖 子 之 概 述

糖子為製造糖酸之惟一原料，我國出產甚多，包括西南全部。若廣西之桂

林，懷集，柳州；廣東之樂昌，連州；貴州之遵義，土城，松坎；與川屬遍山壩野崗等處。其中尤以黔蜀兩省甚為豐富，但以柳州產者，染坊多樂用之，以其質良故也。又國外亦產橐子者有印度土耳其與日本三處。

橐子別名甚多：曰文蛤者，取像形也；曰百虫倉者，取會意也；曰百藥煎者，隱名也；尚有法釀，五去風，五倍子，五橐子，木桃兒，膚子，鹽橐子，鹽款子等，無須再考。外國名詞，拉丁謂Gallae，英謂Galls或Nut-galls，德謂Gallaepfel日謂キヌコ。此外又加上註明何國所產，如我國產者，英謂Chinese galls。

橐子係由一種蚜虫(Aphis Chinensis)刺傷漆樹科之鹽膚木(Rhus Serrata)之葉柄莖或嫩葉，逐漸膨大而生，為不整齊之囊狀癭瘤塊，往往分歧裂瓣，粗一公分至六公分不等。皮堅脆，似角質，帶灰褐色，覆以灰白色之毛被，破碎面光澤若玻璃。中空藏灰白色之粉質與黑褐點之虫屍。具一種特異之臭，似新成之皮革然。味澀，收斂性極強。其生產全在山野間，無須人力培養，為鄉村農家之副業也。

蚜虫為普通肉眼辨視不清者。長約 $\frac{1}{12}$ 公分，寬約 $\frac{1}{16}$ 公分。在顯微鏡中可以看其甚清楚，頭細腹大，眼睛甚小，並有三對節足，一對觸角與一類似吸盤之嘴。每個橐子內所藏之虫數，平均約為3000。當霜降後，橐子之顏色漸漸由深綠變成淺黃，同時蚜虫亦穿洞而出，因而品質變劣。故採摘者，必須提前上山工作。

摘下之橐子，放於蒸籠內蒸熟殺虫，然後曬乾，挑往附近市場發售，經行棧商家派員收集，裝入篾條成件。或更加工篩選，號為淨貨，較之逐時批發之新貨為優。再有以圓形或橢圓形者謂之肚橐，以多角者為之角橐。角橐價格低於肚橐。

橐子之運銷入歐美者，始於十八世紀初葉，名曰Orilles de esIndes。近代德美日等國，向我國收集大宗，為製造丹寧酸之原料。

橐子之成份

橐子之成份，在1817年始為Brande氏(2)所深究。其結論謂含有75%之可溶質，包括大部份之丹寧酸與少量之糖酸；其餘25%之殘渣，概係植物纖維與樹脂。

迨至1849年，Stein氏(3)進一步謂橐子之成份有丹寧酸69.4%，其他丹寧質4.0%，皂化脂肪0.97%，澱粉8.20%，植物纖維4.0%，無化學效用物質12.96%，灰份2.30%。此灰份內概係鉀鈣鎂鐵氮與磷酸等物質。

Blay氏(4)亦曾發表近似之結果，即謂橐子內之加羅丹寧(Gallotannin)有69.0%。樹脂與脂肪有3.0%，橐酸蛋白質與其他可溶質共有4.0%，澱粉有7.35%，植物纖維有8.65%，水份有8.0%。

Buchner氏(5)以乾樣計算其分析橐子之結果為丹寧酸76.97%，脂肪與樹脂2.38%，其他可溶質2.89%，膠與鹽類5.94%，澱粉植物纖維與礦物質共13.83%。而礦物質中之主要者為 $Mg_3(PO_4)_2$ 。

Mitchell氏(6)分析橐子之結果為水份10.70%，灰份1.42%，可溶質78%，丹寧質68%。

吾人認為橐子之分析最詳細者，以Guilburt氏(7)之結果為加羅丹寧56.0%，橐酸2.0%，elergic與 *o*-delgallic acid 2.0%，葉綠素0.7%，酒精溶質2.5%，膠2.5%，澱粉2.0%，植物纖維10.5%，麥芽糖，蛋白質與無機物質共1.3%，水份 1.5%。

此外有 Viedt氏(8)，則謂橐子內含丹寧質72%；Ishikama氏(9)謂含77.1%。我國學者對橐子之分析，據查有王謝史三君：王君(10)謂含丹寧質(乾樣計算)61.86%；謝君(11)謂61—70.7%；史君(12)謂72.96%。

綜觀以上記載，可見橐子之成份，大部為加羅丹寧質，如按乾樣計算，約為70%上下，其餘為植物纖維與少量之樹脂，脂肪，炭水化合物與無機鹽等。

丹 寧 之 界 說 及 分 類

丹寧為一種不定形或結晶(13)——如 hamameli, paullinia 與 scor tannin——之物質，大多分佈於植物界——Villon氏(14)發見穀類之蝨蟻虫內亦有丹寧，是其例外。——其特性有：

1. 收斂性質。
2. 與鐵鹽化合成藍綠色，為製造染料與墨水之原理。
3. 凝結蛋白質，可使動物之生皮變為不溶質之革。
4. 沈澱植物碱。
5. 沈澱醋酸鉛，醋酸銅與氯化亞錫。
6. 還原 Fehling氏液。

丹寧對於水，酒精，酒精與醚混合液，醋酸乙烷等有無限之溶解量。所得溶液為膠體狀態。不溶於苯，高羅芳，原油，二硫化炭與醚。

丹寧屬有機化合物芬芳族。其化學分子式繁複，研究者各就其意而類別之。其中如 Bouillon-Lagrange二氏(15)，Pellelier氏(16) Cadet氏(17) Pettenkofer氏(18)與 Kn dz-Krause

二氏(19)按丹寧與鐵鹽或 tartar emetic 之作用而分類；如Perkin 氏(20)按丹寧與天然色素化合而分類；如 Stenhouse 氏(21)按丹寧與溴素作用是否沈澱而分類；如 Procter 氏(22)按丹寧與皮革成 bloom 或 red 而分類；如 Hlasiwetz 氏(23)按丹寧受熱作用發生之物質而分類；如Freudenberg 氏(24)按丹寧是否受酵素或酸起水分解。總之，以本研究之意義，其分類可綜合之如下：

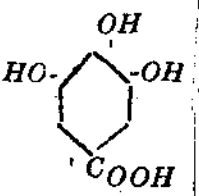
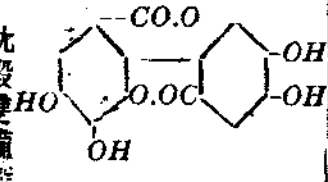
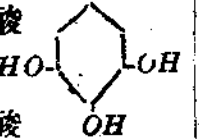
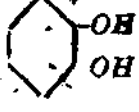
1. 加水分解之丹寧

甲、加羅丹寧

乙、雙橢鞣丹寧(ellagitannin)

2. 不能加水分解之丹寧如兒茶丹寧(catechotannin)或 phlobatannin

各種丹寧之不同反應表

反應	加羅丹寧	雙橢鞣丹寧	兒茶等丹寧
1. 與 FeCl ₃	藍色	藍色	綠色
2. 與濃硫酸煮沸	成橢鞣酸 	沈澱雙橢鞣酸 	不起沈澱
3. 與溴素水	不起沈澱	不起沈澱	起沈澱
4. 與鹽酸木材	無反應	無反應	示phloroglucinol 或resorcinol
5. 與鹼液	成橢鞣酸 少量 焦橢鞣酸 	—	成protocatechinic acid
6. 與甘油加熱	生焦橢鞣酸	—	生兒茶 
7. 與蟻醛及鹽酸	不沈澱	不沈澱	沈澱
8. 與醋酸鉛	沈澱	沈澱	不沈澱

加羅丹寧之發見史及其提煉方法

考加羅丹寧之發見，遠在十七世紀末葉，Tachenius 氏(25)將樹瘻置於微火上熏燒焦黑 (alcaly of galls)，取出以水泡浸，其溶液可為黑色染料，此種染料之成因，乃樹瘻內之加羅丹寧受熱解變為焦糖酸，再經氧化而成黑色物質。此項原理在今日化學昌盛時代視之固甚簡單，但在當日足堪令人驚奇。

百年後又有 Lewis 氏(26)與 Kunsernuller 氏(27)相繼探討，更加洞悉樹瘻之水或酒精溶液，含有一種敏性物質，可與數種化合物如氫鹽，動物纖維，碱，酸等相作用。俟後對此種敏性物質之研究者驟起，如雨後春筍，其中較著者有 Berthollet 氏(28) Dize 氏(29) Barthold 氏(30) Deyeux 氏(31) Kels 氏(32) Metherie 氏(33) Lowitz 氏(34) Haussmann 氏(35) Mons 氏(36) Mussin-Puschkin 氏(37) Seguin 氏(38) Proust 氏(39) Desormeaux 氏(40) Vaupuelin 氏(41)與 Scherer 氏(42) 諸人。然皆由浸漬方面注重。有單用酒精為溶劑者；有單用酸為溶劑者；亦有兩劑混合用者。且諸人除 Deyeux 氏外，皆有一錯誤之印像，即認為加羅丹寧與糖酸係為一共同之物質。

Proust 氏(43)用氯化鋅沈澱加羅丹寧物質於其水溶液中而得丹寧鋅。此物受熱解時發生氮氣，因而結論謂加羅丹寧含氮素。其誤解遂被 Davy 氏(44)所更正。彼取 Aleppo 樹瘻如法試驗，考究所得之物質，包括加羅丹寧，糖酸與其他含氮素之物質。Davy 不但更正 Proust 之誤謬並推論加羅丹寧液內之酸性，由糖酸之存在所致。

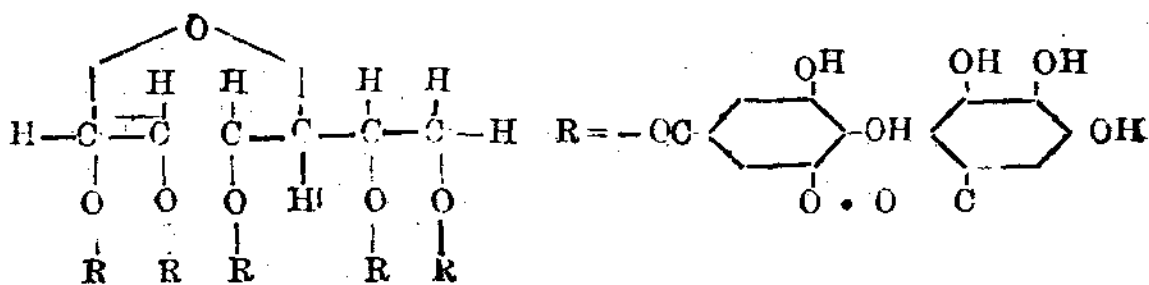
關於淨煉加羅丹寧之方法，如 Proust 氏之氯化鋅沈澱法，尙未稱意。Berzelius 氏(45)加碳酸鈉於加羅丹寧之酒精溶液中，於是糖酸鈉沈澱析出，過濾後得純淨之加羅丹寧。Gautier 氏(46)用酸沈澱加羅丹寧質於其酒精溶液，亦可得純品。此法係修改 Pelouze 氏(47)法，至今猶為工業製造上所採用。俟後 Gartenmeister 氏(48) Finkelstein 氏(49) Frachsel 氏(50)與 Iljin 氏(51)諸人對 Gautier 法再為改變用醋酸乙烷替代酒精。Procter 氏(52)利用鉛鹽為沈澱劑，先得加羅丹寧鉛，然後通入硫化氫氣分解之得加羅丹寧。此法即加羅丹寧與糖酸二者之分離方法也。Paniker-Stiasny 二氏(53)加碱入加羅丹寧之醋酸乙烷溶液，搖動之，則所含之糖酸沈澱濾去，所存者為純淨之加羅丹寧，再用真空蒸溜法蒸乾之。此法顯係集 Berzelius 與 Gartenmeister 諸氏方法之大成，至今猶被認為實驗室最適宜之方法也。當時 Fischer 與 Freudenberg 二氏研究加羅丹寧之分子構造式時，即採用之以提煉純淨之試品。此外尙有 Walden 氏(54)與 Iljin 氏(55)根據加羅丹寧屬於膠體物質，乃用水透析法(dialysis against water)分離之。

此法為 Nierenstein 氏極力反對，蓋因透析進行時，加羅丹寧之分子亦起分解，生橐酸故也。

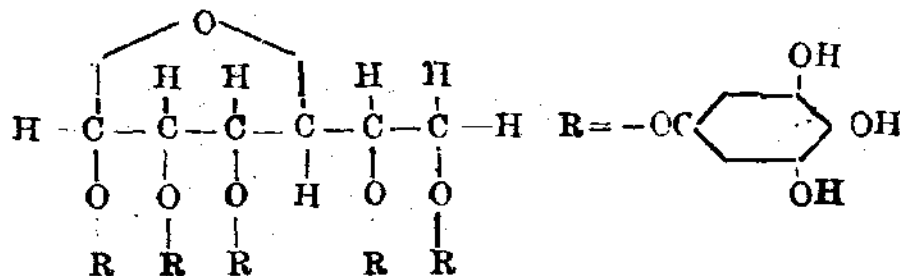
加羅丹寧分子式之爭論

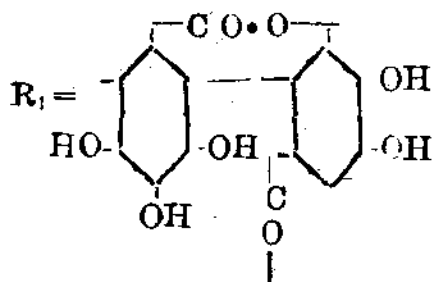
化學家對於加羅丹寧之分子構造式，見解紛紜。其中造詣最深者為 Fischer 氏(56)。彼發表研究論文甚多，尤其得力於合成 (synthesis) 工作，故所論斷之分子式似較真切。最近專門研究丹寧之化學家 Nierenstein 氏經三十年(1903—1932) 之努力(57)，別開生面，提示一充足理由之分子式。今將各主張分述於下：

以加羅丹寧屬於葡萄糖之化合物者，最初有 Strecker 氏(58)，彼試驗加羅丹寧之水解，得三份之橐酸與一份之葡萄糖。及後 Van Tieghem 氏(59) Freda 氏(60) 與 Pottevin 氏(61) 諸人用不同之水解方法，亦證明加羅丹寧分子內含有葡萄糖。迨至 1912 年始有 Fischer 氏與其助手澈底試定前人所發見之葡萄糖，果真為加羅丹寧分子內之一成份，抑僅為加羅丹寧之不純物。彼等應用上述之 Paniker-Stiasny 法製備純淨之加羅丹寧，然後用硫酸施以加水分解，發見有葡萄糖 8% 左右存在於其中；并確認中國產橐子之加羅丹寧為 penta-digalloyl-glucose，其構造式如下：



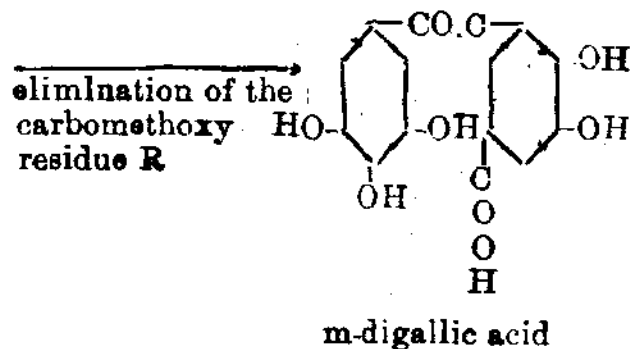
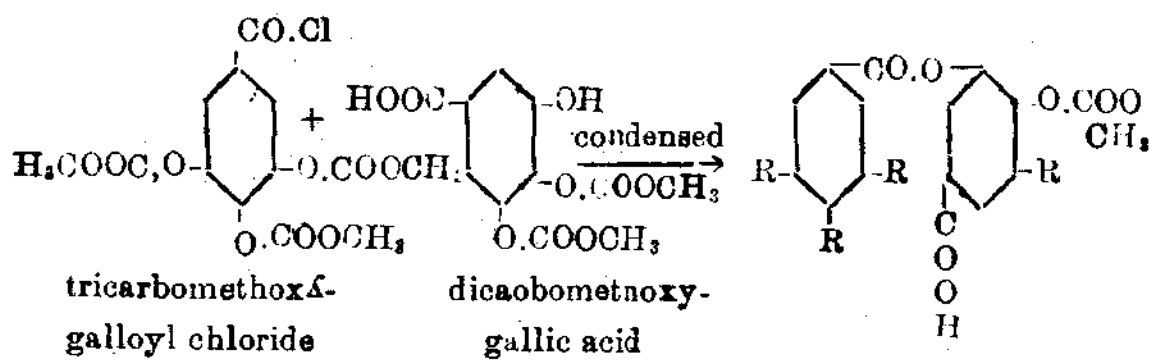
而土耳其產者為 tetra-galloyl-ellagyl glucose，其構造式如下：



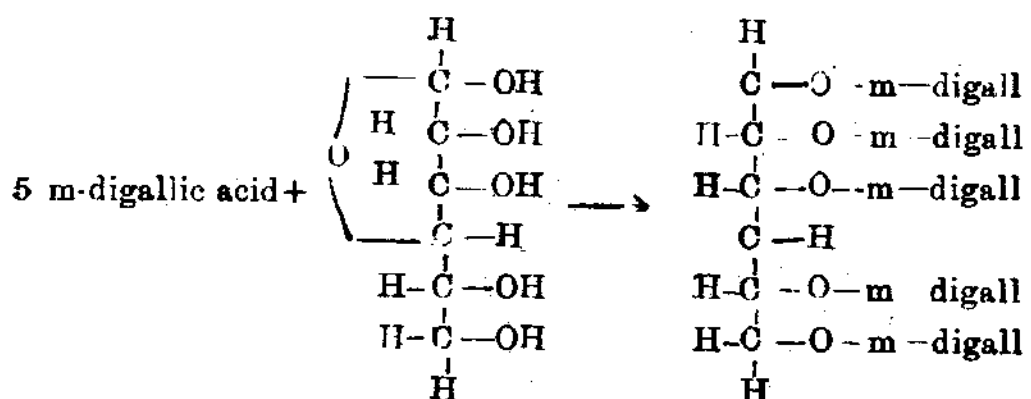


Fischer 諸人更進一步注重合成法為反證。彼等假定：1. 加羅丹寧無酸性之-COOH基，因此則糖酸亦必全部結合為醜無疑；2. 加羅丹寧既為 penta-acetyl glucose之形，即視為一分子之glucose與五分子之digallic acid 或醜。因是開始研究，其工作以化學方程式代表之如下：

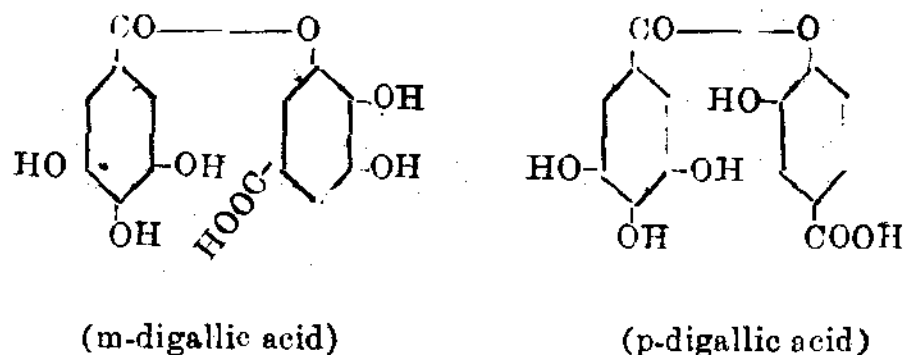
甲、m-digallic acid 之合成



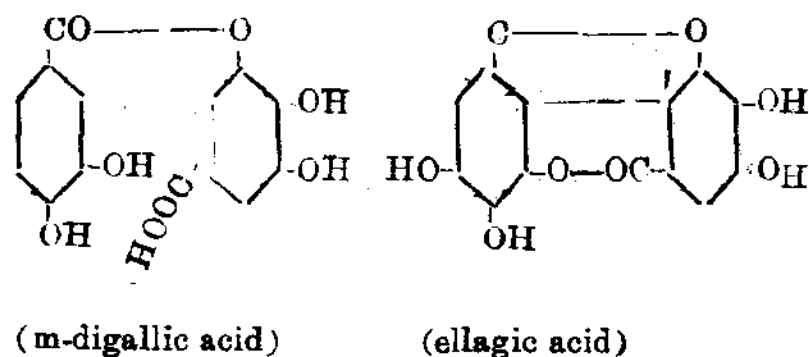
乙、m-digallic acid與葡萄糖合成加羅丹寧



此合成工作告成，惜乎所得加羅丹寧乃中國產者之異性體也。蓋因初步所合成之 digallic acid 受 acylmigration 現象而實際變為 p-digallic acid，表之如下：

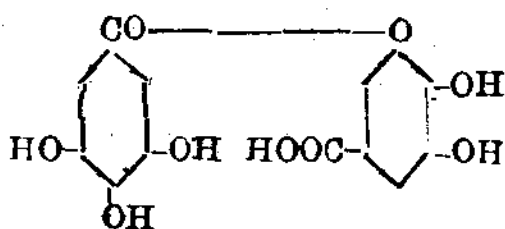


此 p-digallic acid 不似天然加羅丹寧內之 m-digallic acid 之可受氧化而成 ellagic acid 也：



續後 Fischer 氏又再研究用 carbonylogallic acid (61) 或 3,5-diacetyl-gallic acid (62) 替代先前之 dicarbomethoxy-gallic acid，結果得 m-digallic acid。

另一主張者謂所發見之葡萄糖並非加羅丹寧分子內之成份。此派之學者，最老者為 Schiff 氏 (64)。彼認定加羅丹寧即 digallic acid 而表之以此式：

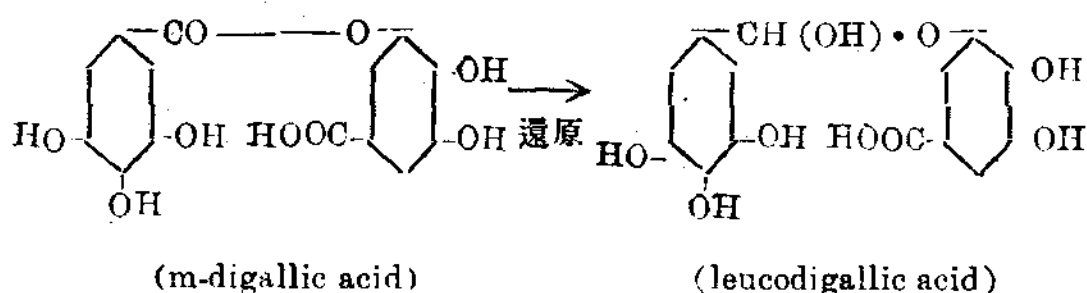


Calvert 氏 (65) 用糖液與濃硫酸共煮，合成加羅丹寧。其錯誤終被發覺，蓋以其所得之物品并非加羅丹寧，實為 sulphonated rufigallic acid 又有 Biddle 與 Kelley 二氏 (66) 聲明放酵母於加羅丹寧而將旋光性消滅，結果發生碳酸氣但絕無糖酸之產生。因而證明所含之葡萄糖只為單獨之雜質而已。

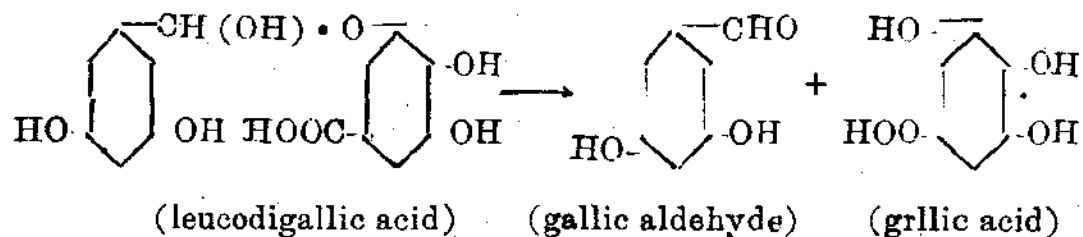
Mierenstein 氏以加羅丹寧為 polydigalloylleucodigallic acid anhydride，其分子式書之如下：

llotannin，可分難為兩種不同熔點之物質。物質A (m.p. 203-206) 與物質B (m.p. 116)。

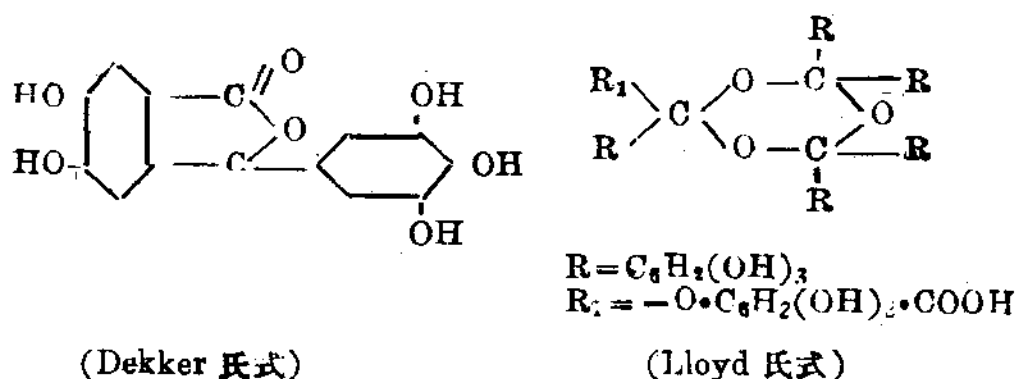
3. 物質A能氧化成 ellagic acid，但物質B不能。
4. 物質B之 acetyl 含量較物質A為大，且有似甲醚之物徵。
5. 物質A可還原成物質B，可見物質A既為m-digallic acid之形，則物質B當為 leucodigallic acid 之形：

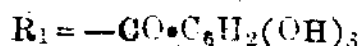
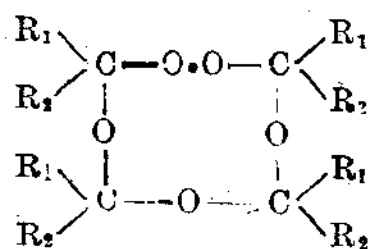


6. 物質A水解成糖酸，但物質B則成糖醇與糖。由是更加證明有 leucodigallic acid 矣。表其式如下：



(丙) leucodigallic acid 經指明無 tanning 性質。故加羅丹寧並非 leucodigallic acid 與 m-digallic acid 之混物。此外又有 Dekker 氏(67)Lloyd 氏(68)與 Iljin 氏(69)三個分子式。惟皆無重大之根基以證實，祇視之為有此一說耳：





(Iljin 氏式)

加羅丹寧之其他性質

加羅丹寧之性質，一部份已在上數節兼為提及。其他如純淨狀態，膠體性質，生理作用，化學反應，以及水解情形等，尚須補序之如下：

純淨之加羅丹寧為無色或淺黃之無定形或鱗狀，堅脆而光澤，味極敏，遇光或空氣反黃，遇熱反黑而熔化。當溫度增至 215°C 或驟熱至 280°C 時，則分解而揮發水份，炭酸氣，與焦補酸，存留殘渣為 m-gallic acid 或 melanogallic acid。

水，乙醇，與酒精皆能溶解無限量之加羅丹寧，其溶液顯為膠體狀態。又 (10) 各溶液如含 20% 以下之加羅丹寧，則比重與濃度成正比，是似屬於 suspensoid 之類。惟濃度過高，則呈膠粘，頗可與 emulsoid 相類。關於水溶液之粘滯性 (viscosity)，較其他有機溶液者為小。若在 12% 以下之水溶液，其粘滯性亦祇大於水之粘滯性約 0.2 倍，但由 18% 以上，則其粘滯性驟增，今以 30% 而言，其粘滯性約 10 倍於水，若至 60% 者，開始結成凍膠。水溶液有時顯出膠質分佈 (colloidal dispersion) 狀態，可用一價二價或三價之鹽類之陽電離子 (cation) 沉澱之，其中尤以三價之硫酸鋁效力最大。

加羅丹寧之酸度，約為補酸者 (詳後) 十分之一。其酸性之來源如按 Fischer 氏所倡之分子式論之，其中並無自由之 $-COOH$ 基，故是否由補酸雜質之影響，抑亦分子內焦補酸核中之 $-OH$ 基所致，未敢判定。

加羅丹寧在生理 (71) 上之作用，原由口腔而入，一直至胃，迨其轉入小腸時，即開始分解變為補酸。然後為循環系器官所吸收，此現象可由血液內驗得；或輸銷從尿道排出。此作用至大腸，則告完畢。又加羅丹寧在生理內，並無劇烈反應，故屬無毒物質。

加羅丹寧為適當之還原劑，能還原金，銀，汞，銅，過錳酸等鹽之化合物。遇強烈之氧化劑如硝酸，酪酸，氯，溴，碘等，立受氧化成為草酸。

加羅丹寧與各炭酸鹽中和，成單基酸鹽，為無定形體溶度甚小且難提淨。

加羅丹甯能受水解作用，裂成葡萄糖與橐酸。酸，碱，與酵素三者皆為水解之應用劑。其中以酵素為本題之主要研究，故另節討論。關於應用酸水解加羅丹甯，通常以5%之硫酸或鹽酸燒煮24小時，約能達85%。如酸度增高或燒煮時間加長，更能完善。惟於水解時所變之橐酸，按不同情形，有3-50%變為焦橐酸；更受氧化變為 purpurogallo $\left(\text{HO} \parallel \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} \right) \text{—} \langle \text{C} \rangle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ 。此外 Nierenstein 氏又謂水解後之物，內有橐醛（詳上節）。

碱能中和加羅丹甯，亦能水解加羅丹甯，且水解後一部份之橐酸，因分裂為焦橐酸，急速吸收氧氣，終而變為深黑色之物，是謂 pyrogallol black。此種非主要之作用，雖於水解時，極力設法排除空氣之接觸，亦所難免。

橐子之浸漬

將橐子放入水中，其體積漸漸膨脹 (swelling)，同時其所含之可溶質，經細胞膜滲透而出，迨至膜之內外液濃度成平衡狀態時，此種現象，乃告停止。今以著稱之 Shank 氏原則說明橐子之浸漬，須有下列必要之條件：

- (甲) 橐子內之可溶質，不能經一次之浸漬而全部抽出。
- (乙) 浸液須取上一次較濃之抽出液。
- (丙) 清水之加入須在最末次之殘渣，為洗滌之意義。
- (丁) 新加入之橐子，其第一次浸漬時之抽出液，取開應用。其餘第二第三等次以至末次者，仍須留在浸漬其他含量較多之橐子渣，先後順序遞進。
- (戊) 橐子須經碾碎後，乃可應用行浸漬，否則因其體空而漂浮，致與浸液接觸之面積減小，影響滲透速率。
- (己) 碎片之大小，務求一致。裂入之鬆緊，亦應一律，否則發生不同之流動阻力，而使浸漬之功效不勻。

橐子內之成份，因其性質各不相同，於是其滲透率各有大小。今以 Neuner 與 Stiasny 二氏 (72) 之說，謂其中加羅丹甯之滲透，較為遲慢，蓋其屬於膠體性質故也。又橐子當浸漬時，若溫度增高約在 50°C 以上，則抽出之浸液渾濁，不如冷浸時所得者之清晰，惟經浸漬多次後，其浸液亦漸渾濁。此種渾濁體受熱或加入酒精後則沈澱。其性質不能凝結明膠。顯屬非加羅丹甯質。惟其是否為樹脂樹膠等，尙未考實。然則 Neuner 與 Stiasny 二氏之謂滲透力較大之非丹甯質，大抵指無機鹽而言，並非此種渾濁體。關於渾濁體之除淨手續，吾人利用沈澱澄清 (clarification) 之各種不同方法解決之。其中有採用離心力原理者；有添加無化學效驗 (inert) 之藥品如硫酸鉛，硫酸鎂，鋁氧，泥沙，高陵土等

者；有注入蛋白質如牛血等，然後加熱煮之，因蛋白質與一小部份丹寧成丹納爾本 (tanalbumin) 而帶着其他雜質沈澱；亦有導入二氧化硫而重行溶解之者。

櫛子內之虫屍含有丹寧酶素 (tannase)，在溶液中能水解加羅丹寧。欲消除之，其方法有預烘熱櫛子在 40°C 以上，然後浸漬；或於浸漬時，加進微量之防腐劑 (preservative) 如桉木油精 (creosol)，汞之化合物，或亞硫酸等 (73, 74, 75)。

浸漬所用之水，其硬度能影響加羅丹寧之損失。據 Schell 氏 (76) 之試驗，其損失量約佔水之 2-2.5%。此項損失，係因加羅丹寧受氧化；并且又與水中之鹽質化合所致。故所用之水，以軟水為較優。

浸漬之方法，據查有：

- (甲) 普通法 (open vat extraction)
- (乙) 旋轉法 (rotary system)
- (丙) 加壓法 (pressure autoclaves)
- (丁) 真空法 (vacuum extraction)
- (戊) 捲榨法 (roller extraction)
- (己) 逆流法 (open vat with Archimedean screw)
- (庚) 氣流攪動法 (gas lift agitation method)

諸法中以普通法最為簡便。其餘亦各有其長處，惟設備上較為繁複，為經營小工業者各不樂用也。諸法裝置之器材，不外為木料而配上銅或黃銅之零件；亦有用人造石 (concrete) 者以求其堅實耐久；至於鐵器等之能與加羅丹寧反應者，須極端避免採用。

普通法之施用，有 6-8 只木桶，每桶之底端，套一或多孔之假底 (false bottom)，使殘渣不能通過，桶底之出口處，用管子導引而上，接於次只桶之頂端，由此可循環連續浸漬 (77, 78, 79, 80)。

旋轉法之浸漬桶，鼓狀形 (81)，兩端接軸旋轉。可得劇烈之攪動，故其效力甚大。

加壓法係導蒸氣入於閉塞之銅管，使壓力漸漸增加，經一二小時，浸漬完畢。此法因壓力之大溫度之高，故可得多重之加羅丹寧，但所含之雜質亦多。

真空法亦稱 Mance 氏法，係用低壓浸漬。此法所得之浸漬液，其色淡，且含雜質甚少，更無水解之患。

捲榨法與甘蔗之榨汁同義，為 Bilbrough 與 Frew 二氏之專利 (82)。其法先將櫛子用少量之水浸透，然後放於旋轉機壓榨，所出之浸液，其濃度甚大。

逆流法係用一斜形之木槽(83,84)，內裝一桿銅或黃銅質之螺絲運輸桿(screw conveyor)，浸渣自下端被螺絲桿帶上，浸液或水自槽之上部流下，因是成一逆流浸漬現象，並避免小粒殘渣之粘附。但以棉子之質輕——密度(85)為0.93——故謂此逆流之速度，須極注細。

氣體攪動法適宜於浸漬過細之粒塊為Fraymouth氏之發明，彼使用木炭氣攪動，并可避免浸液之蒸發及氧化。其動作與普通法略同。

浸漬完畢所挖出之棉子殘渣(spent galls)大部為水與纖維質。可為製造粗紙之料，亦可曬乾當為燃料之用。

以上各節參考書

- (1) Pluckiger Hanburg, Pharmacographia (1879), 167.
- (2) Brande, Trans. Roy. Soc. (1817), 39.
- (3) Stein, Dingler's Polyt. Jour. (1849), 433.
- (4) Blay, Archiv. and Pharm. (1850), 297.
- (5) Buchner, Loc. Cit. (851); 323.
- (6) Mitchell's Ink and Manufacture p.35.
- (7) 工業中心，第二卷，第五期，第一一四頁
- (8) Viedt, Dingler's Polyt Jour. (1875), 453.
- (9) Ishikama, Chem. News (1830), 274.
- (10) 科學，第七卷，第五九七——六〇一頁
- (11) 化學工程，第叁期，第五三——五四頁
- (12) 見(7)
- (13) Allen's Comm. Org. Analysis p. 14.
- (14) Villon, Chem. Rundschau (1887), 1016.
- (15) Bouillon-Lagrange, Ann. Chim. (1805), 32.
- (16) Pelletier, Ann. Chim. (1813), 103.
- (17) Cadet, Jour. de Pharm. (1817), 100.
- (18) Pettenkofer, Jour. Prakt. Chem. (1854), 508.
- (19) Kunz-Krause, Pharm. Zent. (1898), 401.
- (20) Perkin, Jour. Chem. Soc. (1896), 1287.
- (21) Stenhouse, Men. Chem. Soc. (1842), 127.
- (22) Procter, Jour. Amer. Chem. Soc. (1894), 247.

- (13) Hlasiwetz, Ann. Chem. u. Pharm. (1867), 290.
- (24) Freudenberg, Ber. (1920), 1416.
- (25) Tachenius, Hippocrates Chymicus (1677), 56.
- (26) Lewis, The philosophical Comm. of Arts (1765), 344.
- (27) Kunsemuller, Crell's Chem. Ann. (1787), 413.
- (28) Berthollet, Crell's Beytrage (1789), 240.
- (29) Dize, Cren's Jour. d. physik. (1791), 399.
- (30) Barthold. Ann. Chim. (1792), 394.
- (31) Deyeux, ibid. (1793), 27.
- (32) Kels, Crell's Chem. Ann. (1794), 171.
- (33) Metherie, ibid. (1794), 180.
- (34) Lowitz, ibid. (1794), 180.
- (35) Haussmann, ibid, (1794), 253.
- (36) Mons, ibid, (1794), 39.
- (37) Mussin-Puschkin, ibid, (1797), 112.
- (38) Seguin, Ann. Chim. (1797), 43.
- (39) Proust, ibid, (1798), 225.
- (40) Desormeaux, Tullock's Phil. Mag. (1799), 157.
- (41) Vauquelin, Ann. Chem. (1800), 32.
- (42) Scherer, Allgem. Jour. f. Chemie. (1804), 176.
- (43) Proust, Ann. Chim. (1802), 331.
- (44) Davy, Collected works (1839), 246.
- (45) Berzelius, Jahresb. f. Chem. (1827), 250.
- (46) Gautier, Bull. Soc. Chim. (1879), 609.
- (47) Pelouze, Ann. Chim. et. Phys. (1834), 423.
- (48) Gartenmeister, German Patent 51, 326.
- (49) Finkelstein, Pharn. Zent. (1894), 448.
- (50) Frachsel, Chemiker Zeitg. (1899), 105.
- (51) Iljin, Ber. (1909), 1731.
- (52) 見(22)
- (53) Paniker-Stiasny, Jour. Chem. Soc. (1911), 1819.
- (54) Walden, ibid (1898), 3167.
- (55) 見(51)

- (56) Fischer, Jour. Amer. Chem. Soc. (1914), 1170.
(57) Nierenstein, The Natural Org. Tannins, pp. 164-172.
(58) Strecker, Ann. Chem. u. Pharm. (1852), 243; (1854), 328.
(59) Tieghem, Ann. d. Sciences Naturelles v. Serie Botanique (1867), 210.
(60) Freda, Gazz. Chim. Ital. (1873), 8.
(61) Pottier, Compt. Rend. (1901), 704.
(62) 見(56)
(63) Fischer, ibid (1918), 45.
(64) Schliff, Ber. (1861), 232, 967; (1870), 33.
(65) Calvert, Dingler's Polyt. Jour. (1855), 223.
(66) Biddle-Kelley, Jour. Amer. Chem. Soc. (1912), 918.
(67) Dekker, Ber. (1906), 2497.
(68) Lloyd, Chem. News (1908), 133.
(69) 見(51)
(70) Navassart, Chem. Abs. (1915), 741.
(71) Ernst-Mordhorst, Chem. Abs. (1920), 2497.
(72) Neuner-Stiasny, Chem. Abs. (1911), 1536.
(73) Hamel, Chem. Abs. (1914), 2637.
(74) Woodard, Chem. Abs. (1934), 567.
(75) Hermann-Mechellenburg, U.S.P. 979, 080.
(76) Schell, Chem. Abs. (1917), 3462.
(77) Forster, Chem. Abs. (1912), 2559; (1914), 3384.
(78) Boegel, Chem. Abs. (1907), 665.
(79) A tanner, Chem. Abs. (1918), 2705.
(80) Tottuli, Chem. Abs. (1932), 3137.
(81) Giusiana, Chem. Abs. (1931), 3856.
(82) Bilbrough-Frew, Chem. Abs. (1915), 161.
(83) Heckmann, Ger. P. 195, 144.
(84) Ferd, Chem. Abs. (1915), 2176.
(85) Luck, Chem. Abs. (1925), 53.

(待 續)

梨頭黴 (Absidia)

方心芳

我國研究應用菌類的人，對於 Absidia 應該是很熟悉的，因為酒藥大罐內既多，一般釀造廠如醬油廠等也總有他的光顧。但事實上却不然，以 Rhizopus 爲 Absidia，以 Absidia 當 Mucor 的實例不難舉出！這也難怪，Absidia 經過 Vuillemin (1903) Lendner (1903) 等研究後，簡直把 Van Tieghem (1876) 的定義完全修改。以 1876 年的眼光，看近來的事情，如何要得。欲明瞭 Absidia 的特徵，須正本清源的說出他的研究史。

Van Tieghem 研究一類的微菌，見其共同的性質：(一) Stolon 爲弧形 (二) 孢子囊柄單生或叢生 (三) 孢子囊洋梨形 (四) 囊下有寬大之項頸 (Apophyse)，中軸掛在其中 (五) 孢子小。他以為弧形 Stolon 爲最重要的性質，即名爲 Absidia，蓋此字爲弓弧穹窿之意。不久以後，Berleese 及 de Toni 創立 Tieghemella 屬，Bauverie 創 Mycocladus 屬，Bainier 創 Pseudo-Absidia 屬與 Absidia 屬對立。1903 Vuillemin 發表研究結果：凡中軸 (Columelle) 在漏斗形的 Apophyse 內的菌，歸於 Absidiée 內，分爲五屬如下：

(一) Proabsidia

孢子囊柄單獨地生自營養絲上，不分枝，頂具漏斗形 Apophyse，孢子囊一律，球形，膜光而水溶，留 Collerette。中軸半圓形，或奶形。孢子小而小。接合子保護枝彎曲。

(二) Lichtheimia

囊柄獨生於營養絲上，分枝甚多，柄有蔓匐者但皆生孢子囊，漏斗形 Apophyse，孢子囊洋梨形，孢子微小。

(三) Mycocladus

氣生菌絲蔓行，無限延長。孢子囊柄輪生或單生，不分枝，頂生梨囊，Apophyse 漏斗形，中軸包掛在內。接合子無保護枝。

(四) Tieghemella

生殖枝 (Cytophore) 非單一，主枝 (Axes Primaires) 直立，或無限蔓生，有時彎曲，接觸培地處，叢生假根，或再抬頭延長，且頂生孢子囊。副枝皆生孢子囊，單獨或叢生，分枝或不分枝，生於主枝各處 (無定處)。Apophyse 漏斗形，較中軸堅固。後者掛在 Collerette 內。孢子小而皮厚。未見接合子。

(五) Absidia

主枝均彎曲成弓弧形，着培地處生假根，爲典型的 Stolon。接合子具彎曲之保護枝，乃此屬與他屬不同之點。

Lendner(1908)研究他所得之Absidia後說：各純種的比較試驗證明Vuillemier用作創立各屬之基本性質不夠。各菌性質之變動太多，他們彼此之間無顯明區分之界限。所以將Absidia之定義擴大，統括其他四屬。這樣一來，弓形stolon就不算Absidia的重要特徵了。他的特徵將是(一)梨形孢子囊，(二)孢子小。(三)孢子囊柄多叢生於彎曲之Stolon上。至於孢子囊也是梨形的Pirella屬各菌，因其中軸及孢子囊彎曲，為Absidia及Circinella中間物，自當別論云。

Lendner這個意思，學者多宗之，故我Absidia屬特徵的主幹。

然不論分合，連Apophyse看，孢子囊或洋梨形，是Absidia的第一特徵，所以我們譯為「梨頭徵」。至於Pirella屬只一種，散佈少，當以他名譯之。

梨頭徵的特徵

白色菌絲在培地內分枝甚多，氣菌絲有數種，其一名Stolon，自培地向上生長，然後臥倒接觸培地，且在觸地之一點叢生短粗絲條，似根，故名「假根」，該氣菌絲復抬頭生長，相當長後又着地生根，如此仰俯無限延長。根與根間之氣菌絲多突起成弧。有的氣菌絲仰生不俯，既不着地，更無假根，常分生孢子囊柄，他自己於頂端也生一囊，故是孢子囊柄的一種(主柄)、孢子囊柄多叢生或單生於Stolon兩根之中間，或主柄之各處，也有直生於營養菌絲者，分枝或不分枝，頂端膨大，成漏斗形(亦有半圓形者)名Apophyse。孢子囊與Apophyse合成上粗下細之洋梨形或卵形，決無圓形者，幼似玻璃質，老則着灰或青色，寬無過100 μ 者，中軸圓錐體或半圓形，掛在Apophyse內，頂面多着奶頭或小柱形物。Apophyse下多生一橫膜。孢子體小，面上少有飾物者。生菌絲孢子及巨形細胞。接合子常發見。

依以上Absidia之特徵，很容易與Rhizopus, Mucor等區別，似用不到再加說明。

檢 索 表

(一)孢子常為圓形	(二)
孢子一部份卵形 一部份圓形	(六)
孢子相當長者	(九)
(二)孢子面上有痣點，Apophyse下無隔膜	1. <i>A. scabra</i>
孢子光面，Apophyse下常有一隔膜	(三)
(三)孢子2-4 μ	(四)
孢子4-7 μ	(五)
(四)菌叢淺藍綠色	2. <i>A. glauca</i>

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------|
| 菌叢淺藍紫色 | 3. <i>Orchidis</i> |
| (五) 孢子囊直立 | 4. <i>A. Coerulea</i> |
| 孢子囊曲頭 | 5. <i>A. reflexa</i> |
| (六) 孢子2-4.5 μ 長, Apophyse下多有一膜 | (七) |
| 孢子5-8 μ 長, Apophyse下無隔膜 | 6. <i>A. Blakesleeana</i> |
| 孢子8-10 μ | 7. <i>A. hyalospora</i> |
| (七) 37°C. 尚茂盛生長 | 8. <i>A. Lichtheimi</i> |
| 37°C. 生長衰弱 | (八) |
| (八) 菌絲孢子多 | 9. <i>A. japonica</i> |
| 菌絲孢子少 | 10. <i>A. repens</i> |
| (九) 孢子圓柱狀 | (十) |
| 孢子橢圓形 | (十一) |
| (十) 孢子1.5-2.5 μ 長 | 11. <i>A. verticillata</i> |
| 孢子4-5 μ 長, 同株接合 | 12. <i>A. spinosa</i> |
| 孢子4-5 μ 長, 異株接合 | 13. <i>A. Cylindrospora</i> |
| 孢子6-11 μ 長 | 14. <i>A. heterospora</i> |
| (十一) 孢子3-4 μ 長, Apophyse半圓形 | 15. <i>A. Butleri</i> |
| 孢子4-5 μ 長, | (十二) |
| (十二) 同株接合種 | 16. <i>A. capillata</i> |
| 異株接合, 高溫種, 中軸光頭 | 17. <i>A. ramosa</i> |

黃海發酵與菌學

第二卷第一期

糖酸發酵之研究(第七報告)		
丹寧液濃度與發酵面積	(方心芳 李大德)	1-4
甘蔗糖蜜製造甘油法	(趙習恆)	5-9
纖維質廢物發酵利用法	(郭質良)	10-20
陝西某酒精廠調查報告	(魏文德)	20-25

第二卷第二期

煤中之細菌問題	(高尙蔭)	26-29
徽酵素澄清葡萄汁試驗	(吳香魁)	30-32
醬麵中之一種雜菌	(謝光遠)	33-34
酵母菌孢子之形成發芽及其重要性	(方心芳)	35-62

第二卷第三期

焦糖酸之製造	(郭浩清)	63-70
糖酸發酵之研究(第八報告)		
發酵醪中產酸酵母之防止	(方心芳 李大德)	71-72
檸檬酸工業之趨勢	(韓士沂譯)	79-82
五通橋酒廠之調查	(李大德 溫天時)	83-86

第二卷第四期

糖酸發酵之研究(第九報告) 固體發酵試驗(方心芳)		87-88
糖酸之製造	(吳冰顏)	89-94
乳酸發酵試驗	(方心芳 淡家麟)	95-98
檸檬酸之固體發酵	(曹菊逸譯)	99-105

第二卷第五期

糖酸發酵之研究(第十報告)		
五倍子中丹寧之浸出	(魏文德)	105-110
酒酸之氣造(續)	(吳冰顏)	111-116
糖蜜釀酒試驗	(方心芳 張學旦)	117-122
瓊脂爲細菌培養基之故事	(高尙蔭)	123-126
醇靈檢索表	(方心芳)	127-130

第二卷第六期

紅糖釀酒試驗		
(一)氮化物的影響	(方心芳 蕭永關)	131-134
糖酸之製造(續)	(吳冰顏)	135-144
柑橘釀酒法	(吳香魁)	145-146
酒精蒸溜之理論與計算	(謝光遠)	147-156
健爲燒酒參觀記	(溫天時)	157-158
五通橋酒廠上的兩種微菌	(方心芳)	159-170
M. mucedo 及 P. sphaerosporus,		

黃海化學工業研究社研究調查報告

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