



始



# 釀造試驗所報告

第百二十八號

昭和十四年七月



## REPORT OF THE GOVERNMENTAL INSTITUTE OF BREWING

No. 128 (1939)

### 釀造試驗所

東京市瀧野川區瀧野川町

Published by

**Governmental Institute of Brewing**

Takinogawa, Tokyo, Japan

July 1939

416.



REPORT OF THE GOVERNMENTAL  
INSTITUTE OF BREWING

No. 128 (July 1939)

CONTENTS

The part of scientific researches

<b>Sumie Takizawa:</b> Über die Bestimmung der Fumarsäure .....	1
<b>Sinsaku Sugiyama and Rihei Sekiguti:</b> On nitrogenous substance in <i>saké</i> .....	5
<b>Sinsaku Sugiyama and Sadami Ogino:</b> Studies on the refractive index of <i>saké</i> . Part III .....	13
<b>Masakazu Yamada and Syōzō Masui:</b> On violet colored <i>saké</i> .....	35
<b>Masakazu Yamada and Hisao Matui:</b> On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part I: On the destruction of "hioti" smell of putrefied <i>saké</i> by hydrogen peroxide .....	37
<b>Masakazu Yamada:</b> On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part II: On the catalase action at the various stages in <i>saké</i> -brewing .....	43
<b>Masakazu Yamada and Syōzō Masui:</b> On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part III: On the influences of alcohol and temperature upon the cata- lase in <i>saké</i> .....	49
<b>Hisao Matui and Masakazu Yamada:</b> On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part IV: On the destruction of catalase in <i>saké</i> by hydrogen peroxide...	53
<b>Hisao Matui and Masakazu Yamada:</b> On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part V: The action of hydrogen peroxide on diacetyl, acetoin and butylene glycol .....	71
<b>Hisao Matui and Masakazu Yamada:</b> On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part VI: On the effect of hydrogen peroxide on growth or multipli- cation of micro-organisms .....	77
<b>Masakazu Yamada, Hisao Matui and Shinzo Ohasi:</b> On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part VII: The perfect prevention of putrefac- tion of <i>saké</i> by hydrogen peroxide.....	81



<b>Hisao Matui and Masakazu Yamada:</b> On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part VIII: On the application of hydrogen peroxide for the preservation or the refining of beverages and brewages .....	89
<b>Tōsi Hukai and Seiiti Nonomura:</b> On the component of odour in the hydrolysed liquid of materials containing protein. Part II.....	99
<b>Tōsi Hukai:</b> On the detection of the hydrolysed liquid of materials containing protein and caramel added to soy-sauce .....	105
<b>Kenzi Matumoto and Siniti Komatu:</b> On the anaerobic acid-producing bacteria in <i>miso</i> : On bacteria in <i>miso</i> . Part III.....	109
<b>Tōsi Hukai and Tosio Hurukawa:</b> On the fusel oil produced in the alcoholic fermentation using the soy-bean cake as the nitrogen source.....	123
<b>Kanroku Kurono, Kigen Honda, Osamu Tanabe und Syōzō Doi:</b> Über die Darstellung des Aldehyd aus dem Acetylen. I Mitt.....	133
<b>Kanroku Kurono, Kigen Honda, Osamu Tanabe und Hisao Kuwaki:</b> Über die Darstellung des Alkohols aus dem Acetaldehyd durch phytochemische Reduktion.....	141
<b>Kanroku Kurono, Kigen Honda, Osamu Tanabe und Mutumi Suzuki:</b> Über die Erzeugung des aetherischen Alkohols. I Mitt.....	147
<b>Kanroku Kurono, Kigen Honda, Osamu Tanabe und Masanaga Isii:</b> Die Erzeugung der Presshefe aus der alkoholischen Maischen bei der Amyloverfahren. I Mitt...	155
<b>Kanroku Kurono, Kigen Honda, Osamu Tanabe, Tokuzi Harada und Tadao Mukaida:</b> Über die Nährstoffe für die als Rohstoff die süsse Kartoffeln verbrauchten Amyloverfahren .....	161
<b>Kanroku Kurono, Kigen Honda, Osamu Tanabe und Genkiti Hara:</b> Über die Vermehrung von Fuselöl bei der alkoholischen Gärung. I Mitt .....	165
<b>Kanroku Kurono, Kigen Honda, Osamu Tanabe, Syōroku Nakazaki und Itizi Takahasi:</b> Die Untersuchung über die Säure-verzuckerung von gefrierten und getrockneten Kartoffeln .....	171
<b>Kanroku Kurono, Osamu Tanabe, Syōzi Hataya und Tadao Mukaida:</b> Die Experimentelle über die Erzeugung des Alkohols aus dem Topin-amber. I Mitt.....	179
<b>Kanroku Kurono, Kigen Honda, Osamu Tanabe, Yasu Itagaki und Yosisuke Taneda:</b> Die Untersuchung über die Herstellung der Pulpe aus dem Lutter.....	187
<b>Kigen Honda:</b> Trial of the colorimetric method for the estimation of the alcohol in the alcohol-mixed gasoline .....	193

### The part of brewing trials

<b>Kanroku Kurono, Usaburō Yamamoto, Sumie Takizawa und Itirō Niimi:</b> Die Anwendung der Fumarsäure für <i>Saké</i> -brauen und Bewahrungen .....	209
---	-----

14.24  
126

<b>Kanroku Kurono, Usaburō Yamamoto, Sumie Takizawa und Itirō Niimi:</b> Brewing trials of <i>saké</i> employing special kinds of <i>Aspergillus oryzae</i> .....	215
<b>Kanroku Kurono, Usaburō Yamamoto and Torazi Tukahara:</b> On the manufacture of exportable nonfreezing <i>saké</i> .....	225
<b>Kanroku Kurono, Usaburō Yamamoto und Itirō Niimi:</b> Ein neuer mechanischer Apparat von der <i>Kōzi</i> -bereitung und der Versuch mit diesem Apparat. III Mitt...	239
<b>Kanroku Kurono, Hjde Katume, Usaburō Yamamoto, Torazi Tukahara, Itirō Niimi and Kaisuke Siba:</b> Manufacturing trials of a new beverage from the rice. Part II: Manufacturing trials of rice beer .....	241
<b>Masakazu Yamada, Hisao Matui, Syōzō Masui, Kititarō Isimaru, Tomio Kiuti and Rihei Sekiguti:</b> The comparative brewing trials with the rice treated by various chemicals .....	251
<b>Masakazu Yamada, Hisao Matui, Kititarō Isimaru and Syōzō Masui:</b> Brewing trial of <i>saké</i> without <i>moto</i> -mash.....	265
<b>Sinsaku Sugiyama, Ryōi Hiyama, Rihei Sekiguti and Sadami Ogino:</b> Studies on the attenuation and the reaction velocity of <i>saké-morcini</i> -mash. Part I.....	269
<b>Kanroku Kurono, Zyuntarō Itai und Seiiti Nonomura:</b> Die Anwendung des Rhizopus anstatt des Aspergillus für das <i>Syōju</i> -brauen .....	289
<b>Kenzi Matumoto and Seiiti Nonomura:</b> The use of the fish-meal for <i>syōju</i> -brewing .....	297
<b>Kenzi Matumoto and Seiiti Nonomura:</b> On the application of <i>syōju</i> -yeast and lactic acid bacteria cultured in anaerobic state for <i>syōju</i> -brewing .....	309
<b>Kenzi Matumoto and Seiiti Nonomura:</b> On the application of the fat free rice-bran for <i>syōju</i> -brewing.....	317
<b>Kenzi Matumoto and Seiiti Nonomura:</b> The comparison of the rice-bran and the fat free bran for <i>syōju</i> -brewing. Part I.....	323
<b>Kenzi Matumoto and Seiiti Nonomura:</b> The utilization of enzyme for <i>syōju</i> manufacture.....	335
<b>Kenzi Matumoto and Seiiti Nonomura:</b> The use of the millet and waste water gained in washing of polished rice for <i>syōju</i> -brewing.....	343
<b>Kenzi Matumoto and Seiiti Nonomura:</b> The application of yeast and bacteria cultured specially for <i>syōju</i> -brewing.....	349
<b>Tōsi Hukai and Seiiti Nonomura:</b> The utilization of the polished kaoliang for <i>syōju</i> -brewing.....	357
<b>Tōsi Hukai and Seiiti Nonomura:</b> The utilization of soy-bean cake, white rice-bran and tapioca-root for <i>syōju</i> -brewing .....	365
<b>Kenzi Matumoto and Daiitirō Tuzita:</b> The application of enzyme for <i>miso</i> manufacture.....	375

<b>Kenzi Matumoto and Daiitirō Tuzita:</b> On the utilization of mesentericus bacteria for <i>miso</i> manufacture: On bacteria in <i>miso</i> . Part IV.....	381
<b>Kenzi Matumoto and Tutomu Takahasi:</b> On the utilization of lactic acid bacteria and yeast for <i>miso</i> manufacture: On bacteria in <i>miso</i> . Part V.....	389
<b>Kenzi matumoto, Tutomu Takahasi and Daiitirō Tuzita:</b> The utilization of thermophile lactic acid bacteria and yeast for <i>miso</i> manufacture: On bacteria in <i>miso</i> . Part VI.....	397
<b>Kanroku Kuroko and all members of alcohol department:</b> Industrial trials of the amylo-method. Part II.....	403

## 醸造試験所報告第二百二十八號目次

昭和十四年七月

### 學術的研究

フマル酸の定量に就て.....	滝沢澄江	1
清酒中の窒素物に就て.....	杉山晋朔 關口利兵衛	5
清酒の屈折率に関する研究 (第三報).....	杉山晋朔 荻野定見	13
紫色を呈せる清酒.....	山田正一 増井正三	35
醸造と過酸化水素 (第一報) 過酸化水素に依る火落香消去に就て.....	山田正一 松井久夫	37
醸造と過酸化水素 (第二報) 清酒醸造中に於けるカタラーゼ作用の消長に就て.....	山田正一	43
醸造と過酸化水素 (第三報) 清酒のカタラーゼに対する酒精並温度の影響.....	山田正一 増井正三	49
醸造と過酸化水素 (第四報) 清酒中に存在せるカタラーゼの破壊.....	松井久夫 山田正一	53
醸造と過酸化水素 (第五報) ゼアセチル、アセトイン及ブチレンジグリコールに対する過酸化水素の作用.....	松井久夫 山田正一	71
醸造と過酸化水素 (第六報) 微生物の生育に対する過酸化水素の影響.....	松井久夫 山田正一	77
醸造と過酸化水素 (第七報) 過酸化水素に依る清酒火落の絶對防止に就て.....	山田正一 松井久夫 大箸篤一郎	81
醸造と過酸化水素 (第八報) 醸造物並に飲食物と過酸化水素.....	松井久夫 山田正一	89
粗製アミノ酸液の臭氣成分に就て (第二報) アセトイン系物質の存在.....	深井冬史 野々村誠一	99
醤油に混入せる粗製アミノ酸液とカラメルの検出.....	深井冬史	105
味噌中の嫌氣性生酸菌に就て 味噌中の細菌類に就て (第三報).....	松本憲次 小松眞一	109
大豆粕を窒素源とする酒精醱酵のフーゼル油に就て.....	深井冬史 古川俊夫	123

アセチレンよりアセトアルデヒドの製造 (第一報).....	黒野勘六 本多紀元 田邊正三 土居正三	133
植物化学的還元によるアセトアルデヒドよりアルコールの生成 (工業的應用の可否).....	黒野勘六 本多紀元 田邊久雄 桑木久雄	141
エーテル化アルコールの製造に就て (第一報).....	黒野勘六 本多紀元 田邊睦 鈴木睦	147
アミロ法酒精醱より酵母の回収 (第一報).....	黒野勘六 本多紀元 田邊昌長 石井昌長	155
甘藷を原料とせるアミロ醱酵法の栄養剤に就て.....	黒野勘六 本多紀元 田邊篤二生 原田篤忠 向田忠生	161
酒精醱酵に於けるフーゼル油の増産に就て (第一報).....	黒野勘六 本多紀元 田邊現吉 原現吉	165
冷凍馬鈴薯の酸糖化醱酵に関する研究.....	黒野勘六 本多紀元 田邊正六二 中崎正一 高橋一	171
菊芋を原料とせる酒精製造に関する試験 (第一報).....	黒野勘六 田邊正治 畑谷正忠 向田忠生	179
酒精蒸溜粕よりパルプ製造に関する研究.....	黒野勘六 本多紀元 板垣康介 種田芳介	187
簡易比色法によるアルコール混和ガソリン中のアルコールの測定に 関する試験.....	本多紀元	193

實地醸造試験

フマル酸應用清酒醸造並貯藏試験.....	黒野勘六 山本字三郎 滝沢澄一郎 新美一	209
麹菌比較清酒醸造試験.....	黒野勘六 山本字三郎 滝沢澄一郎 新美一	215
輸出向不凍清酒製造試験.....	黒野勘六 山本字三郎 塚原寅次	225
大藏式製麹機並に其の製麹試験 (第三報).....	黒野勘六 山本字三郎 新美一	239
米を原料とする新飲料の製造試験 (第二報) ライスビールの製造試験.....	黒野勘六 山本字三郎 塚原寅次 新美一 斯波快助	241
化学精白法比較清酒醸造試験.....	山田正一 松井久夫 増井正三 石丸吉太郎 木内富雄 關口利兵衛	251
酒母省略清酒醸造試験.....	山田正一 松井久夫 石丸吉太郎 増井正三	265
清酒醱に於ける醱酵度及び反應速度の研究 (第一報).....	杉山晋朔 檜山亨以 關口利兵衛 荻野定見	269
リゾーブス菌應用醬油醸造試験.....	黒野勘六 板井準太郎 野々村誠一	289
魚粉使用醬油醸造試験.....	松本憲次 野々村誠一	297
嫌氣的培養醬母應用醬油醸造試験.....	松本憲次 野々村誠一	309
脱脂糠利用醬油醸造試験.....	松本憲次 野々村誠一	317
赤糠及脱脂糠比較醬油醸造試験 (第一報).....	松本憲次 野々村誠一	323

酵素液應用醬油釀造試驗	松本憲次 野々村誠一	335
粟及白米洗滌水使用醬油釀造試驗	松本憲次 野々村誠一	343
特殊培養酵母應用試驗	松本憲次 野々村誠一	349
精白高粱醬油釀造試驗	深井冬史 野々村誠一	357
小麥代用原料として脱脂大豆、白糠及タピオカルート醬油釀造試驗	深井冬史 野々村誠一	365
酵素應用味噌製造の試験	松本憲次 辻田代一郎	375
味噌製造に馬鈴薯菌の應用に就て 味噌中の細菌類に就て (第四報)	松本憲次 辻田代一郎	381
乳酸菌、酵母添加味噌釀造試験 味噌中の細菌類に就て (第五報)	松本憲次 高橋孜	389
耐熱乳酸菌及高温酵母應用味噌製造試験 味噌中の細菌類に就て (第六報)	松本憲次 高橋孜 辻田代一郎	397
アミロ法に関する工業的試験 (第二報)	黒野勘六 酒精部員一同	403

— (目次終) —



## 釀造試験所報告第二十八號

昭和十四年七月

### 學術的研究

#### フマル酸の定量に就て

Über die Bestimmung der Fumarsäure.

滝沢澄江

著者は諸種の窒素化合物及び數種の有機酸を含有する試料中のフマル酸の定量法に就て攻究し、其の結果を釀造物中の該酸の定量に應用せんと企てたるも、本研究に於ける如き試料を以ては未だ充分なる結果に到達し得ず、然し乍ら本定量法の完結は後日を期して、茲に其の経過並びに比較的正確、簡易、迅速なる一方法に就て報じ、同僚各位の参考に資するを得ば著者の本懐とする所なり。

フマル酸の定量に関する最近の研究にはエルメル氏<sup>(1)</sup>に依る琥珀酸を含む蛋白溶液中のフマル酸の決定法・スツエゲディー氏<sup>(2)(3)</sup>に依る生物學的物質を含有する試料中のフマル酸のハロゲン定量法・等あり。前法は試料の一定量に三鹽化醋酸を添加して蛋白を除き濾液に水酸化バリウム溶液を添加してフマル酸をバリウム鹽となし、稀硝酸に溶解後之に硝酸水銀を添加し、更に其の酸濃度を5%となして琥珀酸等の水銀鹽を溶解せしめ、而してフマル酸の水銀鹽を完全に沈澱せしめ、最後に該沈澱を硝酸及び過剰の過マンガン酸カリに溶解して生ぜる硝酸水銀を其の酸濃度5%に於て、硫酸アンモニウム鐵指示薬に依りチオシヤン酸アムモニウム溶液を以て滴定するものなり。次に後法はマルゴシエス氏等<sup>(4)</sup>の方法に因りたるものにして、即ち蛋白を除去せる試料の一定量を苛性ソーダを以て中和したるものに、0.1規定ブロム・ブロムカリ溶液を添加してブロム化を終へたる後沃度法にてブロムの消費量を測定するものなり(ブロム定量法の詳細は後述す)。

而して著者等は今回以上の二方法より一層正確、簡易、迅速なる定量法を決定せんが爲に、特に前記の過程中最も至難にして完全を期し難き試料中の蛋白除去に重きを置き、更にフマル酸と他の釀造に關係ある諸有機酸との性状の差等に基きて研究を行ひたるなり。

## 實 験

本研究に用ひたる試料は酒母の濾液にして、其の仕込みに際しフマル酸の 0.3% を添加して約二ヶ月間を経過せるものにして、其の滴定酸度はフマル酸として 0.3% なり。尙方法の正確度を検する試験に於てはメルク製フマル酸の 0.3% 溶液を使用せり。

### 銀鹽に依る方法

フマル酸の銀鹽が琥珀酸、林檎酸、乳酸、醋酸、枸橼酸、酒石酸、マレイン酸等の諸有機酸の其れと異り、水に不溶性なる事實に基き、先づ純フマル酸溶液の一定量に硝酸銀溶液を添加して生ぜるフマル酸銀を秤量せるルツボに濾別し、乾燥秤量して得たる銀鹽量より算出せるフマル酸量は 0.29% にして殆んど理論値を示せり。

次に同様に試料の一定量に硫酸 5% 濃度に於て燐ウオルフラム酸溶液を添加して豫め蛋白を除去し、次に濾液に稍過剰に水酸化バリウム溶液を添加して不要の硫酸及び燐ウオルフラム酸を除去し、其の濾液に炭酸ガスを通じて過剰のバリウムイオンを除きたる後、其の濾液に硝酸銀溶液を添加して得たるフマル酸銀の沈澱を前同様にルツボに濾別し、乾燥秤量して得たる銀鹽量より算出せるフマル酸量は 0.91% にして理論値に比し遙かに高き結果を示せり。之を要するに燐ウオルフラム酸と硝酸銀との窒素化合物に對する沈澱性の差異より來りたるものと推定し得べく、尙本過程の可成りに複雑なる事又硝酸銀の反應の頗る鋭敏なる事等よりして、本法を以ては比較的正確なる結果を期し難きものと思惟す。

又別法として本試料に直ちに硝酸銀溶液を添加して生ずるフマル酸並びに窒素化合物等の銀鹽混合物に就て兩者の分離を試みんとし、兩者の硝酸及びアムモニアに對する溶解性を檢したるに、全く同一性を示して所要の差異なかりき。

即ち銀鹽に依る方法は試料の如何に依りては適用し得ず。

### バリウム鹽に依る方法

フマル酸のバリウム鹽は（マレイン酸、琥珀酸及び林檎酸も同じ）アルコール溶液中に於て析出する事實に基き、先づ純フマル酸溶液の一定量を採り水酸化バリウム溶液を以て中和し、之に濃酒精を添加して析出するフマル酸のバリウム鹽を濾別し、鹽酸酸性となしてフマル酸を遊離せしめたる後、之にブロム定量法を行ひたるに所要の理論値を得たり。

次に試料の一定量を湯煎上にて稍蒸發濃縮し、之に濃酒精を添加して蛋白を除きたる後、水酸化バリウム溶液を添加し更に適宜酒精を追加して其の濃度を高めたる後、析出せ

るフマル酸等のバリウム鹽を濾別し、鹽酸酸性となして酸を遊離せしめたる後之にブロム法を行ひたるに、其の結果は 0.06% の低値を示せり。之を要するに本過程中酒精を以て蛋白を除去せる際粘稠性の蛋白沈澱中に酸の一部の吸着せられたるものと推定し得べし。

即ちバリウム鹽に依る方法も亦試料に依りては適用し得ず。

### エーテル浸出に依る方法

常法によりエーテル浸出器を用ひ、試料 10 c.c. を採り之に蒸留水を添加して適容となし硫酸酸性に於て、エーテル 150cc. を以て 50 時間浸出を行ひ、エーテルを蒸發後之にブロム法を行ひたるに、其の結果は 0.05% の低値を示し、本法に依る浸出の頗る緩慢なるを認めたり。

次に分液漏斗を以て振盪浸出を試みんとし、先づ純フマル酸溶液 10cc. を採り、其儘エーテル 30cc. 宛を以て 10 分間宛三回繰返し浸出し、エーテルを蒸發後ブロム定量を行ひたるに其の結果は 0.3% の理論値を示したるを以て、本過程に依る比較的短時間に本酸を定量し得る事を認めたり。

故に次に試料に就て大體前試験結果に基きて行ひたり。即ち其の 10cc. を採り硫酸酸性にてエーテル 30cc. 宛を以て 20 分間宛六回振盪浸出し更に一回行ひたる後、夫々エーテルを蒸發後湯煎上にて水に溶解し其の濾液（濾過に依りて次のブロム定量に影響ある脂肪酸を除去す）に就てブロム定量を行ひたるに、其の結果は夫々 0.17% 及び 0% を示せり。

又少しく條件を變へ、10cc. の試料に對してエーテル 100cc. 宛 30 分間宛二回、エーテル 50cc. 30 分間一回行ひ夫々にブロム定量を行ひたるに 0.15% 及び 0.02% を示し、エーテルへ移行し得べき酸の大部分は多量のエーテルによる前二回の振盪に於て浸出せるものゝ如く、條件を異にせる前後二回の試験結果よりして本試料中に含有せらるゝフマル酸量は約 0.17% なり。而して本過程の何れの點に於ても不合理を見出し得ざる事に於て本法の最も合理的なるを認め得、次の一定量法を考案し得たり。

### 定 量 法

#### 試 薬

0.1 N ブロム・ブロムカリ溶液——臭素 8g と臭素カリ約 119g とを水に溶解して 1 l となす。而して本液 1cc. は 0.1N チオ硫酸ソーダ溶液の 1cc. に相當す。

2% ヨードカリ溶液——沃度カリ約 2g を 0.1N 鹽酸溶液に溶解して 100cc. となす。

0.1 N チオ硫酸ソーダ溶液

試料の一定容を適容の分液漏斗に採り、硫酸酸性に於て 5—10 容宛のエーテルを以て 20



分間宛三回振盪浸出し、全エーテルを蒸發後残渣を湯煎上にて水に加熱溶解せしめ、300cc 容エ氏共栓硝子瓶中に濾過し、フェノールフタレーンを指示薬として  $\frac{N}{10}$  苛性ソーダ溶液を以て微アルカリ性 (pH8.4) となし、之に試料中の酸量に相當する量より稍過剰の臭素溶液 (本液1cc はフマル酸の 0.0058g に相當す) を加へ、密栓して二時間放置したる後沃度カリ溶液の一定容 (臭素液と同容にて足る) を加へ、10分間放置後澱粉糊を指示薬としてチオ硫酸ソーダ溶液を以て遊離せる沃度を滴定し、次式より所要のフマル酸量を算出す。

$$0.0058 (bf-x) g$$

但し 0.0058 は 0.1 N プロム溶液 1cc に相當するフマル酸瓦數、 $b$  はプロム溶液の添加量、 $f$  はプロム溶液の係數、 $x$  はチオ硫酸ソーダ溶液の滴定數なり。

本研究中御懇篤なる御指導を賜はりし黒野先生に感謝の意を表す。

### 参考文献

- (1) Elmer stotz: J. Biol. Chem., **118**, 471, 1937
- (2) E. Szegedy: Z. analyt. Chem., **109**, 95, 1937
- (3) " " " " **109**, 316, 1937
- (4) B.M. Margosches u. W. Hinner: Z. f. Analyt. Chem., **64**, 61, 1924

## 清酒中の窒素物に就て

On nitrogenous substances in saké.

杉 山 晋 朔

關 口 利 兵 衛

### 緒 言

著者等の一人杉山(1)は曩に清酒中の窒素物に就て研究し(1)硫酸に依る  $R_N=1.01$  に於て硫酸苦土に依り沈澱する區分(2)昇汞に依り沈澱する區分(3)ウラニウムアセテートに依り沈澱する區分(4)殘存區分の四種に分類したるも清酒中には硫酸に依る  $R_N=1.0$  に於て硫酸苦土に依り沈澱する區分は存在せざることを證明した。即ち清酒中には純粹の蛋白質は存在しないことが明かであつて著しく退化した蛋白分解物であることが證明される。其の後著者は更に清酒中の窒素物に就てウキルステツター法に依りアミノ酸及びペプチドを定量した。今回は清酒中スツツァー法に依る水酸化に依り沈澱する窒素量及びフオルモル法に依るアミノ窒素を定量した。其の結果を以下記載する。清酒は昭和 12 酒造年度に於て全國銘醸家に依り醸造せられた吟醸酒であつて其の精白度は大體 4 割減から 6 割減である。

### 東京稅務監督局管内

NO	酒 銘	全 窒 素			スツツァー法に依る窒素		フオルモル法に依るアミノ酸	
		$\frac{1}{10}$ N NaOH	全窒素	粗蛋白質	$\frac{1}{10}$ N NaOH	全窒素に對する%	$\frac{1}{10}$ N NaOH	全窒素に對する%
1	閑 雅	66.0	0.0924	0.5775	9.5	14.39	19.5	28.78
2	湖 の 月	70.0	0.0980	0.6125	10.4	14.86	15.0	21.42
3	帝 松	84.0	0.1176	0.7350	13.5	16.07	27.0	32.14
4	廣 盛	72.0	0.1008	0.6300	12.0	16.67	20.0	27.77
5	一 德	88.0	0.1232	0.7700	13.8	15.68	22.0	25.00
6	岩 の 井	75.0	0.1050	0.6563	11.3	15.07	16.0	21.33
7	黒 松 正 宗	73.0	0.1022	0.6388	10.8	14.79	19.0	26.02
8	碓 水 盛	67.0	0.0938	0.5863	9.4	14.02	21.0	31.35
9	若 葉	72.0	0.1008	0.6300	10.3	14.31	20.0	27.77
10	聖 人	88.0	0.1232	0.7700	14.8	16.82	26.0	29.54
11	醇 美	88.0	0.1232	0.7700	15.6	17.73	27.0	30.68
12	晴 雲 正 宗	71.0	0.0994	0.6213	12.3	17.32	17.0	23.94
13	群 鶴	63.0	0.0882	0.5513	10.3	16.34	18.0	28.57
14	甲 斐 富 水	74.0	0.1036	0.6475	12.3	16.62	18.0	24.32







此の結果より見て昭和八酒造年度より昭和十二酒造年度に至る五年の間に各監督局別に見て酒造の傾向と酒質の變遷を考察することが出来る。全窒素に就て見るに東京局管内は僅かに減少し大阪、札幌、名古屋及び熊本局管内は何れも減少してゐるが熊本局は全国的に見て最少の數値を示してゐる。而して廣島局は殆んど差を示さず反對に仙臺局管内は窒素を増加してゐる。

全窒素の増減は原料米精白度の高低と製麹法の相違の二點から考察される。而して過去五年間に精白度の向上も一面考察出来るが主として製麹法の變化の方が大なる影響を與へてゐることを認めることが出来る。

全窒素の多少と現在の官能的鑑定に依る酒質の良否とは必ずしも一致しないのであるが概して全窒素の多い酒に優良酒少なく全窒素の少ない酒に優良酒が多い結果から見て清酒の窒素物は極力少ない方が優良であると云ふことが出来る原料米を精白することも製麹法の變化も又種麴の種類の研究も歸するところは清酒の窒素物を最少限度にすると云ふ目的に向つて進んでゐるのである。窒素物を最少限度に制限することに依つて腐造、火落、もどり等酒造の危険を防遏し得るものと考へられる。

### 結 論

(1) 4-6 割減の米を以て醸造したる清酒の全窒素は大體 0.0728~0.1400 の間にある精白度の高い程全窒素の少ないことは當然である。

(2) 水酸化銅に依り沈澱する窒素は大體 0.0115~0.0237 の間にあり全窒素に對して 13.0~20.0% の間にある。

(3) フォルモル法に依る窒素は大體 1/10N. NaOH にて 13.0~29.0 の間にあり全窒素に對して 21.0~32.0% の間にある。

(1) 杉山・長橋：醸造試験所報告 115 99-119 昭和8年

(2) 杉山：醸造學雜誌 12 卷 11 號 795-808 昭和9年

## 清酒の屈折率に関する研究 (第三報)

Studies on the refractive index of saké. Part III.

杉 山 晋 朔  
萩 野 定 見

### 緒 言

著者の一人(杉山)は曩に鹿又氏<sup>(1)</sup>更に鹿又及び湯本氏等<sup>(2)</sup>と共に清酒の屈折率に就て研究し清酒の屈折率と酒精及び越幾斯との間に存在する數學的關係を見出し清酒の屈折率及び比重より清酒の酒精及び越幾斯を測定し得ることを報告した。清酒の屈折率及び比重と酒精及び越幾斯との間に存在する數學的關係は次の式に依つて示される。

$$\Sigma(s-1) = b\Sigma(e) + c\Sigma(A) \dots\dots\dots(1)$$

$$\Sigma(R-W) = b'\Sigma(e) + c'\Sigma(A) \dots\dots\dots(2)$$

但し  $s=15^{\circ}\text{C}$  に於ける清酒の比重

$R=15^{\circ}\text{C}$  に於ける清酒の屈折率

$W=15^{\circ}\text{C}$  に於ける水の屈折率

$A=15^{\circ}\text{C}$  に於ける清酒中の酒精容量 %

$e$  = 清酒 100 兪中に於ける越幾斯の瓦數

$b, b', c, c'$  = 實驗的數係數

$b, b', c, c'$  を實驗的に求めたる數式は次の如くである。

$$S-1 = 38.68 \times 10^{-4} \times e - 12.34 \times 10^{-4} \times A \dots\dots\dots(3)$$

$$R-W = 16.61 \times 10^{-4} \times e + 5.65 \times 10^{-4} \times A \dots\dots\dots(4)$$

(3) 式は鹿又及び山本氏<sup>(3)</sup>に依つて決定され(4) 式は著者及び鹿又氏<sup>(1)</sup>に依つて決定されたものである。

此の(3) 及び(4) の聯立方程式から  $A$  及び  $e$  を求むれば次の如くなる。

$$A = 912.776 \times R - 391.917 \times S - 825.224 \dots\dots\dots(5)$$

$$e = 291.176 \times R + 133.479 \times S - 521.746 \dots\dots\dots(6)$$

此の式は數系數的に複雑なるを以て之を次の如く簡單にすることが出来る。

$$A = 0.913 \times Rp - 0.392 \times Sp + 15.11 \dots\dots\dots(7)$$

$$e = 0.291 \times Rp + 0.133 \times Sp + 4.82 \dots\dots\dots(8)$$

但し  $Rp = 1000 \times (R-1.35)$

$Sp = 1000 \times (S-1)$

清酒醸造に於ては普通比重の代りに清酒メートルを用ふるが故に(7)及び(8)の兩式に清酒メートル(Sm)を代入すれば次の如くなる。

$$A = 0.913 \times Rp + 0.274 \times Sm + 15.11 \dots \dots \dots (9)$$

$$e = 0.291 \times Rp - 0.093 \times Sm + 4.82 \dots \dots \dots (10)$$

此の數式より清酒の屈折率及び清酒メートルを測定し酒精及び越幾斯を計算するに極めて良く適合する清酒と適合しない清酒のあることを見出したのである。即ち清酒メートルに於て(+)<sup>3</sup>~(-)<sup>10</sup>附近の清酒は比較的好く適合するも清酒メートルが(+)か又は(-)に傾くに従つて酒精の誤差が大となることが認められる。即ち清酒メートルが(+)に傾くに従つて酒精は蒸餾法による數値よりは多く算出され又反對に清酒メートルが(-)に傾くに従つて酒精は蒸餾法より少なく算出される。従つて此の數式は今日釀出される可能性ある總ての清酒に完全に適合されずある清酒メートルの部分に於てのみよく適合される缺陷がある。

現在釀出され得る可能性ある清酒は清酒メートルに於て(+)<sup>20</sup>から(-)<sup>20</sup>であつて比重としてはかなり廣範圍に亙るものである。前記數式が此の廣範圍に亙る清酒メートルのある部分即ち(+)<sup>3</sup>~(-)<sup>10</sup>に適合し此の部分に兩極端に遠ざかるに従つて多少誤差を生ずるのは前記數式(1)及び(2)に於けるb, b', c, c'なる數係数が總ての比重の異なる清酒に就て一定のものでなく變數であることを意味するものである。

(1)及び(2)式に於てb, b', c, c'はΣ(s-1), Σ(R-W), Σ(e), Σ(A)から平均値として求めた爲に此の平均値に最も適合した清酒メートルを有する部分の清酒のみが前記數式に適合するものと考へることが出来る。其れ故にb, b', c, c'なる數係数は比重に對する函數を以て示した一種の變數を以てしなければ清酒メートルの異なる總ての清酒に適合する數式は求め得られないわけである。

著者等は以上の考察の下に(+)<sup>20</sup>~(-)<sup>20</sup>間にある清酒約70點を集め其の屈折率よりb'及びc'を求めたるに果して前述の如き一種の變數であることが證明され殊にb'は比重に對してかなり大なる差を示すことを實驗したのである。而してb'及びc'の變化は比重に對する比較的簡單なる一種の函數として示し得ることを得たのである。

前記(2)數式に於てb'及びc'に對し平均値を代入した代りに比重に對する函數を代入して求むる數式は前記式よりは稍複雑になるが清酒として可能性ある總てのメートルを有する清酒に比較的好く適合することを認めたのである。

前記(1)式に於けるb及びcに對しても平均値が求められて居るが恐らく清酒の比重に對してb及びcは一種の函數であることは想像に難くない。従つて完全なる數式を求むるにはb及びcに對しても實驗的にb及びcを比重の函數として求め之を代入しなければならぬ。然し之は他日の研究に譲ることとする。

以下實驗結果を記載する。

實驗の部

1

Σ(R-W) = b'Σ(e) + c'Σ(A) に於ける b' の決定

清酒を蒸餾して得る酒精水溶液の屈折率をR'にて示すならば次の式が成立する。

$$W + c' \Sigma(A) = \Sigma(R') \quad c' \Sigma(A) = \Sigma(R' - W)$$

$$\Sigma(R - W) = b' \Sigma(e) + c' \Sigma(A)$$

此の二式から次の式を得る。

$$\Sigma(R - R') = b' \Sigma(e) \quad \therefore b' = \frac{\Sigma(R - R')}{\Sigma(e)}$$

清酒メートル(+)<sup>20</sup>~(-)<sup>20</sup>附近にある清酒約70點に就て夫々分析結果よりb'を求むるに次の表の如くである。

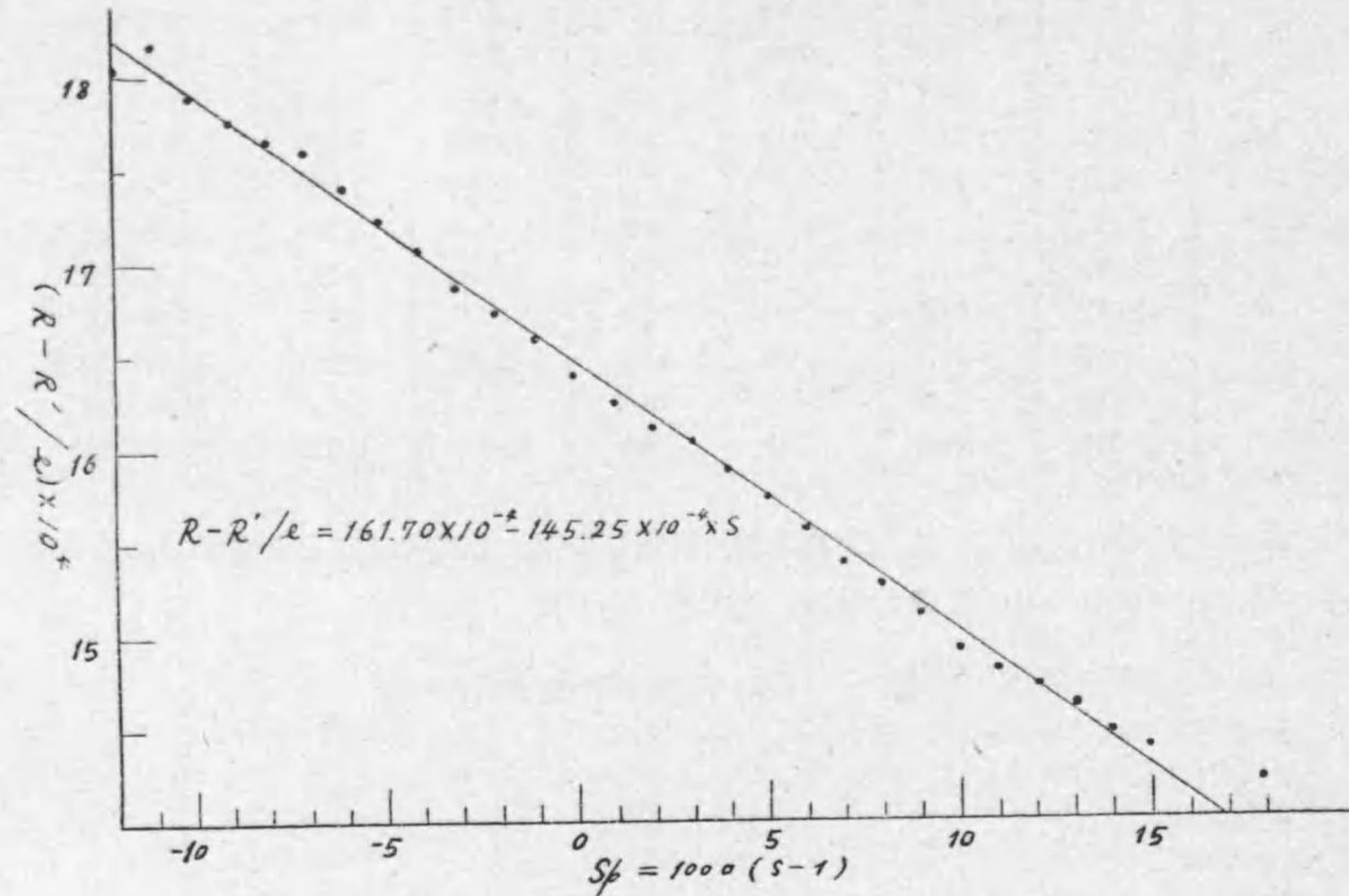
- (1) 比重=15°C に於て比重計を用ひて測定す。
- (2) 酒精=常法に依り清酒 100c.c. を蒸餾し得たる餾出液に就て酒精計を以て測定す(15°C)。
- (3) 清酒屈折率=15°C に於てアツベの屈折計を用ひて測定し數回の測定數値を平均す。
- (4) 酒精屈折率=清酒を蒸餾して得たる餾出液に就て酒精を測定したる後其の屈折率を測定す。
- (5) 越幾斯=重量法にて測定す。

No.	比 重	清 酒 メー トル	清 酒 屈 折 率	酒 精 %	酒 精 屈 折 率	越 幾 斯	b' = $\frac{R-R'}{e}$
63	0.988	+17.5	1.3525	22.1	1.3462	3.490	18.05 × 10 <sup>-4</sup>
65	0.989	+16.0	1.3514	20.0	1.3450	3.525	18.16 × 10 <sup>-4</sup>
66	0.990	+14.6	1.3518	20.2	1.3451	3.748	17.88 × 10 <sup>-4</sup>
7	0.991	+13.1	1.3500	17.9	1.3436	3.614	17.71 × 10 <sup>-4</sup>
21	0.991	+13.1	1.3513	19.5	1.3446	3.752	17.86 × 10 <sup>-4</sup>
平均	0.991			18.7		3.683	17.76 × 10 <sup>-4</sup>
19	0.992	+11.6	1.3514	19.4	1.3446	3.852	17.65 × 10 <sup>-4</sup>
20	0.993	+10.2	1.3512	19.1	1.3444	3.862	17.61 × 10 <sup>-4</sup>
24	0.993	+10.2	1.3516	19.2	1.3445	4.042	17.57 × 10 <sup>-4</sup>
平均	0.993			19.2		3.919	17.59 × 10 <sup>-4</sup>
23	0.994	+ 8.7	1.3507	18.0	1.3437	3.986	17.58 × 10 <sup>-4</sup>
26	0.994	+ 8.7	1.3509	18.2	1.3439	4.064	17.22 × 10 <sup>-4</sup>
平均	0.994			18.1		4.025	17.40 × 10 <sup>-4</sup>
33	0.995	+ 7.3	1.3519	18.6	1.3441	4.544	17.17 × 10 <sup>-4</sup>
39	0.995	+ 7.3	1.3524	18.9	1.3443	4.695	17.25 × 10 <sup>-4</sup>
平均	0.995			18.7		4.620	17.21 × 10 <sup>-4</sup>
25	0.996	+ 5.8	1.3516	18.2	1.3439	4.514	17.06 × 10 <sup>-4</sup>
44	0.997	+ 4.3	1.3510	17.2	1.3432	4.600	16.95 × 10 <sup>-4</sup>
59	0.997	+ 4.3	1.3543	20.9	1.3455	5.174	17.01 × 10 <sup>-4</sup>



清酒の越幾斯分は比重に比例して増大するが故に  $b'$  即ち  $(R-R')/e$  は比重に逆比例して減少することを認めることが出来る。比重と  $b'$  との関係を圖示すれば第二圖の如くである。

第 2 圖 比重と  $(R-R')/e$  との関係



2

$b'$  即ち  $(R-R')/e$  と比重との関係

著者等は緒言に於て記載した如く  $\Sigma(R-W) = b'\Sigma(e) + c'\Sigma(A)$  なる式に於て  $b'$  に  $16.61 \times 10^{-4}$  なる平均値を與へたのである。然し本實驗に示される如く  $b'$  の數値は比重に逆比例してゐるところから考察して其の平均値を以て示すことは不合理である。本實驗に於て  $b'$  の平均値を求むれば  $16.23 \times 10^{-4}$  である。

$b' = 16.23 \times 10^{-4}$  なる數値は比重 1.001 附近の  $(R-R')/e$  に相當するものであるから此の平均値を用ふれば比重 0.999~1.003 附近の清酒は誤差が非常に少ないわけである。然し比重 0.999~1.003 の前後を遠ざかるに従つて誤差が大となるは當然である。

尙  $b' = 16.23 \times 10^{-4}$  なる數値は供試品の採取し方に依つて異なる。即ち比重の大なる酒を澤山採れば小となり比重の小なる酒を澤山採れば大となる。其れ故に現在の醸出可能性ある清酒の平均  $b'$  の數値と云ふことが出来ない。伊藤光治博士<sup>(4)</sup>の研究に於て  $(R-R')/e$  に對し  $19.7 \times 10^{-4}$  を與へてゐるのは恐らく比重 1.0 以下の酒の平均であらう。

平均値を用ふれば其の平均値を有する  $b' = (R-R')/e$  を有する比重の部分の清酒は誤差が最も少ないが平均値の示す部分の比重より小なる比重の酒は  $b'$  が大なるにも不拘小なる  $b'$  が用ひられる爲に酒精は多く算出され誤差が大となる。反對に平均値の示す部分の比重より大なる比重の酒は  $b'$  が小なるにも不拘大なる  $b'$  が用ひられる爲に酒精は少なく算出され之又誤差は大となる。

其れ故に現在醸出し得る可能性ある比重の廣範圍の清酒の總てに適用されて最も誤差の少ない數式に對しては  $b' = (R-R')/e$  の平均値を採用することは不合理であつて比重の相違に従つて  $b' = (R-R')/e$  を變更しなければならない。換言すれば  $b' = (R-R')/e$  に對して一定の平均數値を用ひず比重の函數を以て示さなければならない。

第 2 圖に示す如く  $b' = (R-R')/e$  の變化は比重に對して規則正しく且つ大體直線的に變化することを認めることが出来る。事實直線函數(一次函數)が最も數學的に簡單なるが故に直線函數を以て求むることとする。此の直線函數を求むる方法は最小自乗法に依るのが最も數學的根據を有する。

今  $b' = (R-R')/e$  を  $y$  とし比重を  $x$  とすれば兩者の關係は次の如く示される。

$$y = f(x)$$

$$y = a + bx \text{ (一次函數)}$$

此の式に於ける  $a$  及び  $b$  の數値を決定すれば  $y$  及び  $x$  の關係即ち  $(R-R')/e$  と比重との關係を理論的曲線(此の場合直線)に依つて示すことが出来る。

今  $n$  種比重を異にする清酒に就て  $(R-R')/e$  を測定したとすれば方程式は  $n$  個生ずるわけである。

$$\begin{aligned} y_1 &= a + bx_1 \\ y_2 &= a + bx_2 \\ y_3 &= a + bx_3 \\ &\vdots \\ y_n &= a + bx_n \end{aligned}$$

此の場合未知數は  $a$  及び  $b$  の二個であり方程式は  $n$  個である。二個の未知數を解くべき方程式は二個で充分であるが  $n$  個の方程式を満足せしむべき  $a$  及び  $b$  の精確なる數値を求むることは不可能である。最小自乗法は此等の何れの方程式をも満足せしむる爲の  $a$  及び  $b$  の近似値を求むることが出来る。最小自乗法に於ては方程式の左右兩項の差の自乗が最小となるべきことを要求する。

$$\Sigma(y - a - bx)^2 = \text{最小}$$

此の關係が成立する爲には  $\Sigma(y - a - bx)$  の  $a$  及び  $b$  に對する部分微分が各零になることを要求する。即ち

$$\frac{\partial \Sigma(y - a - bx)^2}{\partial a} = -2 \Sigma(y - a - bx) = 0$$



$$\frac{\delta \Sigma(y-a-bx)}{\delta b} = -2 \Sigma x(y-a-bx) = 0$$

$n$  種の酒を使用したとすれば  $\Sigma a = na$  である。前式を  $-2$  で除し次の如く示すことが出来る。

$$\Sigma y = na + b \Sigma x$$

$$\Sigma xy = a \Sigma x + b \Sigma x^2$$

此の式に於て  $y = (R-R')/e$  であり  $x$  は比重である。 $\Sigma y, \Sigma xy, \Sigma x, \Sigma x^2$  を求めて該聯立方程式に代入すれば夫々  $a$  及び  $b$  を求めることが出来る。

今前実験に於て比重 0.001 の相違の  $(R-R')/e$  の平均値を  $y$  とし各比重を  $x$  とし  $\Sigma y, \Sigma xy, \Sigma x$  及び  $\Sigma x^2$  を求めれば次の表の如くである。

No.	$y = \frac{R-R'}{e}$	$x = \text{比重}$	$x^2 = (\text{比重})^2$	$xy = \frac{R-R'}{e} \times \text{比重}$
1	$18.05 \times 10^{-4}$	0.988	0.976144	$17.83340 \times 10^{-4}$
2	$18.16 \times 10^{-4}$	0.989	0.978121	$17.96024 \times 10^{-4}$
3	$17.88 \times 10^{-4}$	0.990	0.980100	$17.70120 \times 10^{-4}$
4	$17.76 \times 10^{-4}$	0.991	0.982081	$17.60016 \times 10^{-4}$
5	$17.65 \times 10^{-4}$	0.992	0.984064	$17.50880 \times 10^{-4}$
6	$17.59 \times 10^{-4}$	0.993	0.986049	$17.46687 \times 10^{-4}$
7	$17.40 \times 10^{-4}$	0.994	0.988036	$17.29560 \times 10^{-4}$
8	$17.21 \times 10^{-4}$	0.995	0.990025	$17.12395 \times 10^{-4}$
9	$17.06 \times 10^{-4}$	0.996	0.992016	$16.99176 \times 10^{-4}$
10	$16.86 \times 10^{-4}$	0.997	0.994009	$16.80942 \times 10^{-4}$
11	$16.73 \times 10^{-4}$	0.998	0.996004	$16.69654 \times 10^{-4}$
12	$16.59 \times 10^{-4}$	0.999	0.998001	$16.57341 \times 10^{-4}$
13	$16.39 \times 10^{-4}$	1.000	1.000000	$16.39000 \times 10^{-4}$
14	$16.25 \times 10^{-4}$	1.001	1.002001	$16.26625 \times 10^{-4}$
15	$16.11 \times 10^{-4}$	1.002	1.004004	$16.14222 \times 10^{-4}$
16	$16.03 \times 10^{-4}$	1.003	1.006009	$16.07809 \times 10^{-4}$
17	$15.87 \times 10^{-4}$	1.004	1.008016	$15.93348 \times 10^{-4}$
18	$15.74 \times 10^{-4}$	1.005	1.010025	$15.81870 \times 10^{-4}$
19	$15.57 \times 10^{-4}$	1.006	1.012036	$15.66342 \times 10^{-4}$
20	$15.39 \times 10^{-4}$	1.007	1.014049	$15.49773 \times 10^{-4}$
21	$15.26 \times 10^{-4}$	1.008	1.016064	$15.38208 \times 10^{-4}$
22	$15.10 \times 10^{-4}$	1.009	1.018081	$15.23590 \times 10^{-4}$
23	$14.91 \times 10^{-4}$	1.010	1.020100	$15.05910 \times 10^{-4}$
24	$14.79 \times 10^{-4}$	1.011	1.022121	$14.95269 \times 10^{-4}$
25	$14.72 \times 10^{-4}$	1.012	1.024144	$14.89664 \times 10^{-4}$
26	$14.62 \times 10^{-4}$	1.013	1.026169	$14.81006 \times 10^{-4}$
27	$14.47 \times 10^{-4}$	1.014	1.028196	$14.67258 \times 10^{-4}$
28	$14.38 \times 10^{-4}$	1.015	1.030225	$14.59570 \times 10^{-4}$
$\Sigma$	$454.54 \times 10^{-4}$	28.042	28.085890	$454.95599 \times 10^{-4}$

前記方程式の  $\Sigma y, \Sigma xy, \Sigma x$  及び  $\Sigma x^2$  に之等の數値を代入して  $a$  及び  $b$  を求めれば次の如くである。

$$\begin{cases} y = na + bx \\ xy = a \Sigma x + b \Sigma x^2 \end{cases}$$

$$454.54 \times 10^{-4} = 28a + 28.042b$$

$$454.95599 \times 10^{-4} = 28.042a + 28.08589b$$

$$a = 161.6973 \times 10^{-4}$$

$$b = -145.2459 \times 10^{-4}$$

$$\therefore y = 161.6973 \times 10^{-4} - 145.2459 \times 10^{-4} \times x$$

此の式は清酒の比重と  $(R-R')/e$  との關係を理論的に示すもので今此の式から理論的に計算した  $(R-R')/e$  と實驗的に測定した前記の  $(R-R')/e$  とを比較して其の誤差を求めて見れば次の表の如くである。

No.	比 重	$b \times (\text{比重})$	$(R-R')/e$ (實驗數)	$(R-R')/e$ (理論數)	誤 差
1	0.988	$143.5029 \times 10^{-4}$	$18.05 \times 10^{-4}$	$18.19 \times 10^{-4}$	$-0.14 \times 10^{-4}$
2	0.989	$143.6481 \times 10^{-4}$	$18.16 \times 10^{-4}$	$18.04 \times 10^{-4}$	$+0.12 \times 10^{-4}$
3	0.990	$143.7934 \times 10^{-4}$	$17.88 \times 10^{-4}$	$17.90 \times 10^{-4}$	$-0.02 \times 10^{-4}$
4	0.991	$143.9386 \times 10^{-4}$	$17.76 \times 10^{-4}$	$17.75 \times 10^{-4}$	$+0.01 \times 10^{-4}$
5	0.992	$144.0839 \times 10^{-4}$	$17.65 \times 10^{-4}$	$17.61 \times 10^{-4}$	$+0.04 \times 10^{-4}$
6	0.993	$144.2291 \times 10^{-4}$	$17.59 \times 10^{-4}$	$17.46 \times 10^{-4}$	$+0.13 \times 10^{-4}$
7	0.994	$144.3744 \times 10^{-4}$	$17.40 \times 10^{-4}$	$17.32 \times 10^{-4}$	$+0.08 \times 10^{-4}$
8	0.995	$144.5196 \times 10^{-4}$	$17.21 \times 10^{-4}$	$17.17 \times 10^{-4}$	$+0.04 \times 10^{-4}$
9	0.996	$144.6649 \times 10^{-4}$	$17.06 \times 10^{-4}$	$17.03 \times 10^{-4}$	$+0.03 \times 10^{-4}$
10	0.997	$144.8101 \times 10^{-4}$	$16.86 \times 10^{-4}$	$16.88 \times 10^{-4}$	$-0.02 \times 10^{-4}$
11	0.998	$144.9554 \times 10^{-4}$	$16.73 \times 10^{-4}$	$16.74 \times 10^{-4}$	$-0.01 \times 10^{-4}$
12	0.999	$145.1006 \times 10^{-4}$	$16.59 \times 10^{-4}$	$16.59 \times 10^{-4}$	$\pm 0$
13	1.000	$145.2459 \times 10^{-4}$	$16.39 \times 10^{-4}$	$16.45 \times 10^{-4}$	$-0.06 \times 10^{-4}$
14	1.001	$145.3911 \times 10^{-4}$	$16.25 \times 10^{-4}$	$16.30 \times 10^{-4}$	$-0.05 \times 10^{-4}$
15	1.002	$145.5363 \times 10^{-4}$	$16.11 \times 10^{-4}$	$16.16 \times 10^{-4}$	$-0.05 \times 10^{-4}$
16	1.003	$145.6816 \times 10^{-4}$	$16.03 \times 10^{-4}$	$16.01 \times 10^{-4}$	$+0.02 \times 10^{-4}$
17	1.004	$145.8268 \times 10^{-4}$	$15.87 \times 10^{-4}$	$15.87 \times 10^{-4}$	$\pm 0$
18	1.005	$145.9721 \times 10^{-4}$	$15.74 \times 10^{-4}$	$15.72 \times 10^{-4}$	$+0.02 \times 10^{-4}$
19	1.006	$146.1173 \times 10^{-4}$	$15.57 \times 10^{-4}$	$15.57 \times 10^{-4}$	$\pm 0$
20	1.007	$146.2626 \times 10^{-4}$	$15.39 \times 10^{-4}$	$15.43 \times 10^{-4}$	$-0.04 \times 10^{-4}$
21	1.008	$146.4078 \times 10^{-4}$	$15.26 \times 10^{-4}$	$15.28 \times 10^{-4}$	$-0.02 \times 10^{-4}$
22	1.009	$146.5531 \times 10^{-4}$	$15.10 \times 10^{-4}$	$15.14 \times 10^{-4}$	$-0.04 \times 10^{-4}$
23	1.010	$146.6983 \times 10^{-4}$	$14.91 \times 10^{-4}$	$14.99 \times 10^{-4}$	$-0.08 \times 10^{-4}$
24	1.011	$146.8436 \times 10^{-4}$	$14.79 \times 10^{-4}$	$14.85 \times 10^{-4}$	$-0.06 \times 10^{-4}$
25	1.012	$146.9888 \times 10^{-4}$	$14.72 \times 10^{-4}$	$14.70 \times 10^{-4}$	$+0.02 \times 10^{-4}$
26	1.013	$147.1340 \times 10^{-4}$	$14.62 \times 10^{-4}$	$14.56 \times 10^{-4}$	$+0.06 \times 10^{-4}$
27	1.014	$147.2793 \times 10^{-4}$	$14.47 \times 10^{-4}$	$14.41 \times 10^{-4}$	$+0.06 \times 10^{-4}$
28	1.015	$147.4245 \times 10^{-4}$	$14.38 \times 10^{-4}$	$14.27 \times 10^{-4}$	$+0.11 \times 10^{-4}$

此の結果から見て実験値と理論値とは比較的よく一致してゐることを認めることが出来る。従つて従來の  $b' = (R-R')/e$  の代りに前記  $y = 161.6973 \times 10^{-4} - 145.2459 \times 10^{-4} \times x$  を代入することが出来る。

3

$\Sigma(R-W) = b'\Sigma(e) + c'\Sigma(A)$  に於ける  $c'$  の決定

$c'$  の値は即ち酒精 1 容量 % に対する屈折率である。清酒中の酒精水溶液の屈折率を  $R'$  にて示すならば既に記載した如く次の式が成立する。

$$\Sigma(R-R') = b'\Sigma(e)$$

此の式を  $\Sigma(R-W) = b'\Sigma(e) + c'\Sigma(A)$  に代入すれば次の式を得る。

$$c'\Sigma(A) = \Sigma(R-W) - \Sigma(R-R')$$

$$\therefore c'\Sigma(A) = \Sigma(R'-W)$$

$$\therefore c' = \frac{\Sigma(R'-W)}{\Sigma(A)}$$

即ち清酒を蒸餾して得る酒精水溶液の屈折率  $R'$  より水の屈折率  $W$  を減じ之を各酒精の容量 % にて除したる數値である。

今前實驗に供したる約 70 點の清酒に就て  $c'$  即ち  $(R'-W)/A$  の値を求むるに次の表の如くである。但し 15°C に於ける水の屈折率は 1.3334 として計算する。

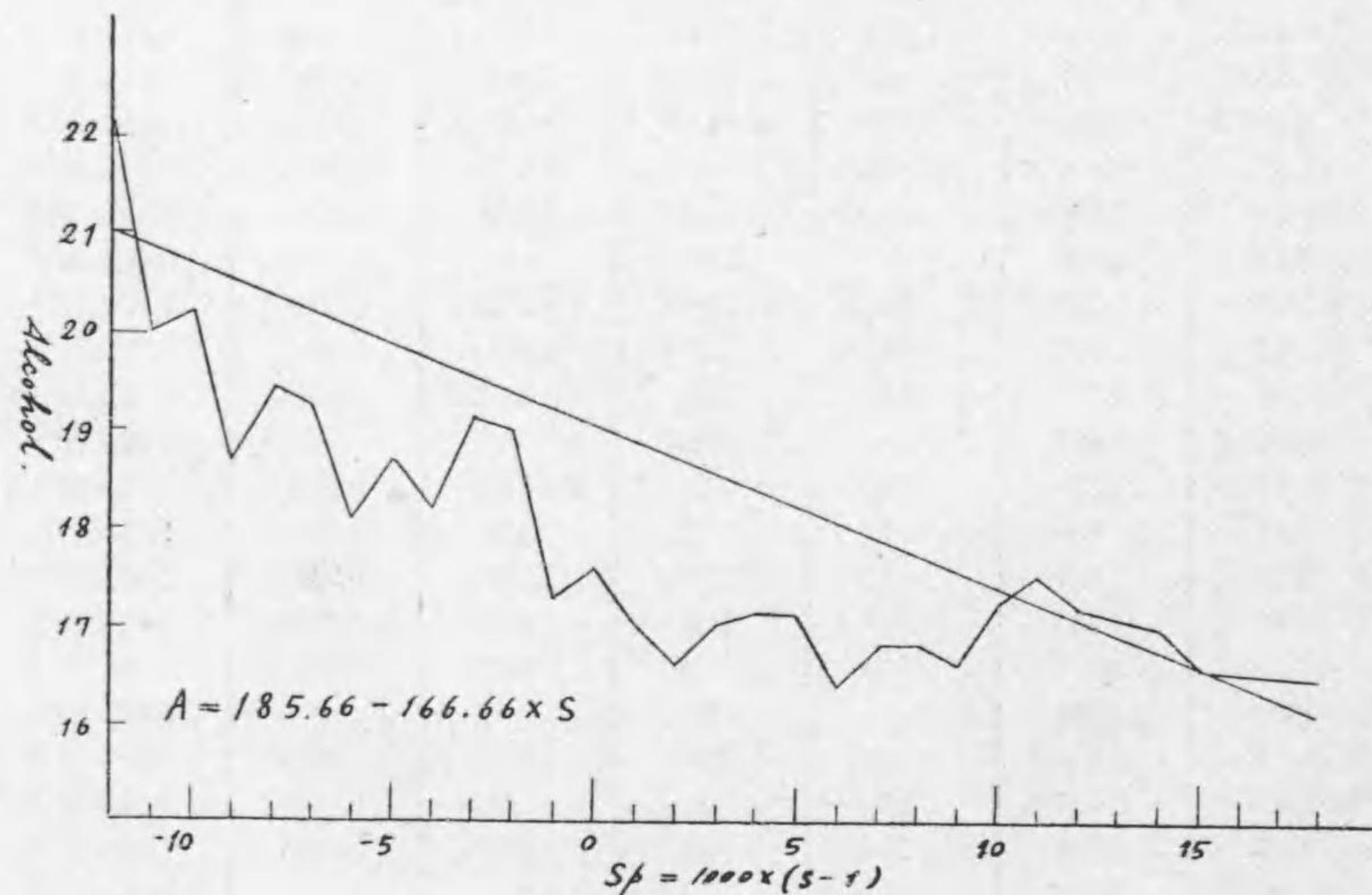
No.	比 重	清 酒 メートル	酒 精 %	酒精屈折率	R'-W	$c' = (R'-W)/A$
63	0.988	+17.5	22.1	1.3462	0.0128	$5.79 \times 10^{-4}$
65	0.989	+16.0	20.0	1.3450	0.0116	$5.80 \times 10^{-4}$
66	0.990	+14.6	20.2	1.3451	0.0117	$5.79 \times 10^{-4}$
7	0.991	+13.1	17.9	1.3436	0.0102	$5.70 \times 10^{-4}$
21	0.991	+13.1	19.5	1.3446	0.0112	$5.74 \times 10^{-4}$
平均	0.991		18.7			$5.72 \times 10^{-4}$
19	0.992	+11.6	19.4	1.3446	0.0112	$5.77 \times 10^{-4}$
20	0.993	+10.2	19.1	1.3444	0.0110	$5.76 \times 10^{-4}$
24	0.993	+10.2	19.2	1.3445	0.0111	$5.78 \times 10^{-4}$
平均	0.993		19.2			$5.77 \times 10^{-4}$
23	0.994	+ 8.7	18.0	1.3437	0.0103	$5.72 \times 10^{-4}$
26	0.994	+ 8.7	18.2	1.3439	0.0105	$5.77 \times 10^{-4}$
平均	0.994		18.1			$5.75 \times 10^{-4}$
33	0.995	+ 7.3	18.6	1.3441	0.0107	$5.75 \times 10^{-4}$
39	0.995	+ 7.3	18.9	1.3443	0.0109	$5.77 \times 10^{-4}$
平均	0.995		18.7			$5.76 \times 10^{-4}$
25	0.996	+ 5.8	18.2	1.3439	0.0105	$5.77 \times 10^{-4}$
44	0.997	+ 4.3	17.2	1.3432	0.0098	$5.70 \times 10^{-4}$
59	0.997	+ 4.3	20.9	1.3455	0.0121	$5.79 \times 10^{-4}$
60	0.997	+ 4.3	20.9	1.3455	0.0121	$5.79 \times 10^{-4}$

54	0.997	+ 4.3	17.2	1.3432	0.0097	$5.70 \times 10^{-4}$
平均	0.997		19.1			$5.75 \times 10^{-4}$
32	0.998	+ 2.9	18.1	1.3436	0.0102	$5.63 \times 10^{-4}$
62	0.998	+ 2.9	20.4	1.3453	0.0119	$5.83 \times 10^{-4}$
48	0.998	+ 2.9	18.5	1.3439	0.0105	$5.67 \times 10^{-4}$
平均	0.998		19.0			$5.71 \times 10^{-4}$
55	0.999	+ 1.4	17.3	1.3433	0.0099	$5.72 \times 10^{-4}$
35	1.000	± 0	15.8	1.3423	0.0089	$5.63 \times 10^{-4}$
41	1.000	± 0	17.5	1.3434	0.0100	$5.71 \times 10^{-4}$
47	1.000	± 0	17.1	1.3432	0.0098	$5.73 \times 10^{-4}$
61	1.000	± 0	20.0	1.3450	0.0116	$5.80 \times 10^{-4}$
平均	1.000		17.6			$5.72 \times 10^{-4}$
40	1.001	- 1.4	17.0	1.3432	0.0098	$5.76 \times 10^{-4}$
11	1.002	- 2.9	18.0	1.3437	0.0103	$5.72 \times 10^{-4}$
29	1.002	- 2.9	16.8	1.3429	0.0095	$5.65 \times 10^{-4}$
42	1.002	- 2.9	16.3	1.3427	0.0093	$5.70 \times 10^{-4}$
50	1.002	- 2.9	16.0	1.3423	0.0089	$5.56 \times 10^{-4}$
53	1.002	- 2.9	16.9	1.3431	0.0097	$5.74 \times 10^{-4}$
56	1.002	- 2.9	15.6	1.3422	0.0088	$5.64 \times 10^{-4}$
58	1.002	- 2.9	16.7	1.3430	0.0096	$5.75 \times 10^{-4}$
平均	1.002		16.6			$5.68 \times 10^{-4}$
14	1.003	- 4.3	18.1	1.3439	0.0105	$5.80 \times 10^{-4}$
52	1.003	- 4.3	16.1	1.3424	0.0090	$5.59 \times 10^{-4}$
57	1.003	- 4.3	16.7	1.3430	0.0096	$5.75 \times 10^{-4}$
平均	1.003		17.0			$5.71 \times 10^{-4}$
64	1.004	- 5.8	17.1	1.3432	0.0098	$5.73 \times 10^{-4}$
30	1.005	- 7.2	17.1	1.3432	0.0098	$5.73 \times 10^{-4}$
31	1.006	- 8.6	16.5	1.3427	0.0093	$5.64 \times 10^{-4}$
34	1.006	- 8.6	17.6	1.3434	0.0100	$5.68 \times 10^{-4}$
36	1.006	- 8.6	16.1	1.3425	0.0091	$5.65 \times 10^{-4}$
37	1.006	- 8.6	16.9	1.3429	0.0095	$5.62 \times 10^{-4}$
45	1.006	- 8.6	14.7	1.3416	0.0082	$5.58 \times 10^{-4}$
平均	1.006		16.4			$5.63 \times 10^{-4}$
38	1.007	-10.0	17.2	1.3432	0.0098	$5.70 \times 10^{-4}$
18	1.007	-10.0	17.5	1.3434	0.0100	$5.71 \times 10^{-4}$
49	1.007	-10.0	15.7	1.3423	0.0089	$5.67 \times 10^{-4}$
平均	1.007		16.8			$5.69 \times 10^{-4}$
15	1.008	-11.5	17.6	1.3435	0.0101	$5.74 \times 10^{-4}$
17	1.008	-11.5	18.2	1.3438	0.0104	$5.71 \times 10^{-4}$
28	1.008	-11.5	17.0	1.3430	0.0096	$5.65 \times 10^{-4}$
46	1.008	-11.5	15.6	1.3422	0.0088	$5.64 \times 10^{-4}$
51	1.008	-11.5	15.5	1.3422	0.0088	$5.68 \times 10^{-4}$
平均	1.008		16.8			$5.68 \times 10^{-4}$
5	1.009	-12.9	16.6	1.3427	0.0093	$5.60 \times 10^{-4}$
10	1.009	-12.9	16.8	1.3428	0.0094	$5.60 \times 10^{-4}$
13	1.009	-12.9	16.4	1.3427	0.0093	$5.67 \times 10^{-4}$
27	1.009	-12.9	17.3	1.3433	0.0099	$5.72 \times 10^{-4}$

43	1.009	-12.9	15.9	1.3424	0.0090	$5.66 \times 10^{-4}$
平均	<b>1.009</b>		<b>16.6</b>			<b><math>5.65 \times 10^{-4}</math></b>
6	1.010	-14.3	16.6	1.3428	0.0094	$5.66 \times 10^{-4}$
8	1.010	-14.3	17.7	1.3435	0.0101	$5.71 \times 10^{-4}$
平均	<b>1.010</b>		<b>17.2</b>			<b><math>5.69 \times 10^{-4}</math></b>
3	1.011	-15.7	18.2	1.3437	0.0103	$5.66 \times 10^{-4}$
9	1.011	-15.7	17.0	1.3430	0.0096	$5.65 \times 10^{-4}$
12	1.011	-15.7	18.0	1.3437	0.0103	$5.72 \times 10^{-4}$
16	1.011	-15.7	17.5	1.3434	0.0100	$5.71 \times 10^{-4}$
22	1.011	-15.7	17.0	1.3431	0.0097	$5.71 \times 10^{-4}$
平均	<b>1.011</b>		<b>17.5</b>			<b><math>5.69 \times 10^{-4}</math></b>
67	<b>1.012</b>	-17.1	<b>17.2</b>	1.3432	0.0098	<b><math>5.70 \times 10^{-4}</math></b>
68	<b>1.013</b>	-18.5	<b>17.1</b>	1.3431	0.0097	<b><math>5.67 \times 10^{-4}</math></b>
4	<b>1.014</b>	-19.9	<b>17.0</b>	1.3431	0.0097	<b><math>5.71 \times 10^{-4}</math></b>
2	<b>1.015</b>	-21.3	<b>16.6</b>	1.3428	0.0094	<b><math>5.66 \times 10^{-4}</math></b>
1	<b>1.018</b>	-25.5	<b>16.5</b>	1.3427	0.0093	<b><math>5.64 \times 10^{-4}</math></b>

此の結果を見るに酒精の量は比重の増大と共に漸次減少してゐることを認めることが出来る。而して比重が 1.002~1.009 の附近に於て幾分酒精の少ない傾向を示すのは此の部分の清酒が何れも吟醸酒である爲である。酒精の割合と比重との関係を圖示すれば第 3 圖の如くである。

第 3 圖 比重と酒精分との關係



清酒の酒精分の最高が何 % まで出ると云ふ問題は濃醇なる酒質を希望するところから随分研究せられてゐる問題である。著者等の實地酒造に於ける研究に於て酒精分は 20% までは容易であり 22% まで出すことも必ずしも不可能ではない。然し此處で問題となるのは清酒の比重であつて酒精を多く生成すれば必ず清酒メートルは (+) になり酒は辛口となる。其れ故に要は酒精を多く生成して而も清酒メートルを (-) にする研究の重點となつてゐるのである。著者等の研究では酒精分 20~22% であつて清酒メートル (±) 0 の清酒醸造は容易であり酒精 20% 清酒メートル (-) 10 度の清酒醸造は今日立派に可能性がある。従つて清酒の酒精分は實際的には比重に依つて大なる差を生ずべきものでなく實驗結果から見ても最高 22 度最低 17 度の範囲にあるものと想定して重大なる支障を起さない。

今幾分少な目に見て比重 0.988 の時酒精 21 度、比重 1.015 の時酒精 16.5 度あるものと假定し此の間比重に比例するものとして比重と酒精との関係を理論的に求めて見れば次の如くである。

$$21.0 = a + 0.988 \times b$$

$$16.5 = a + 1.015 \times b$$

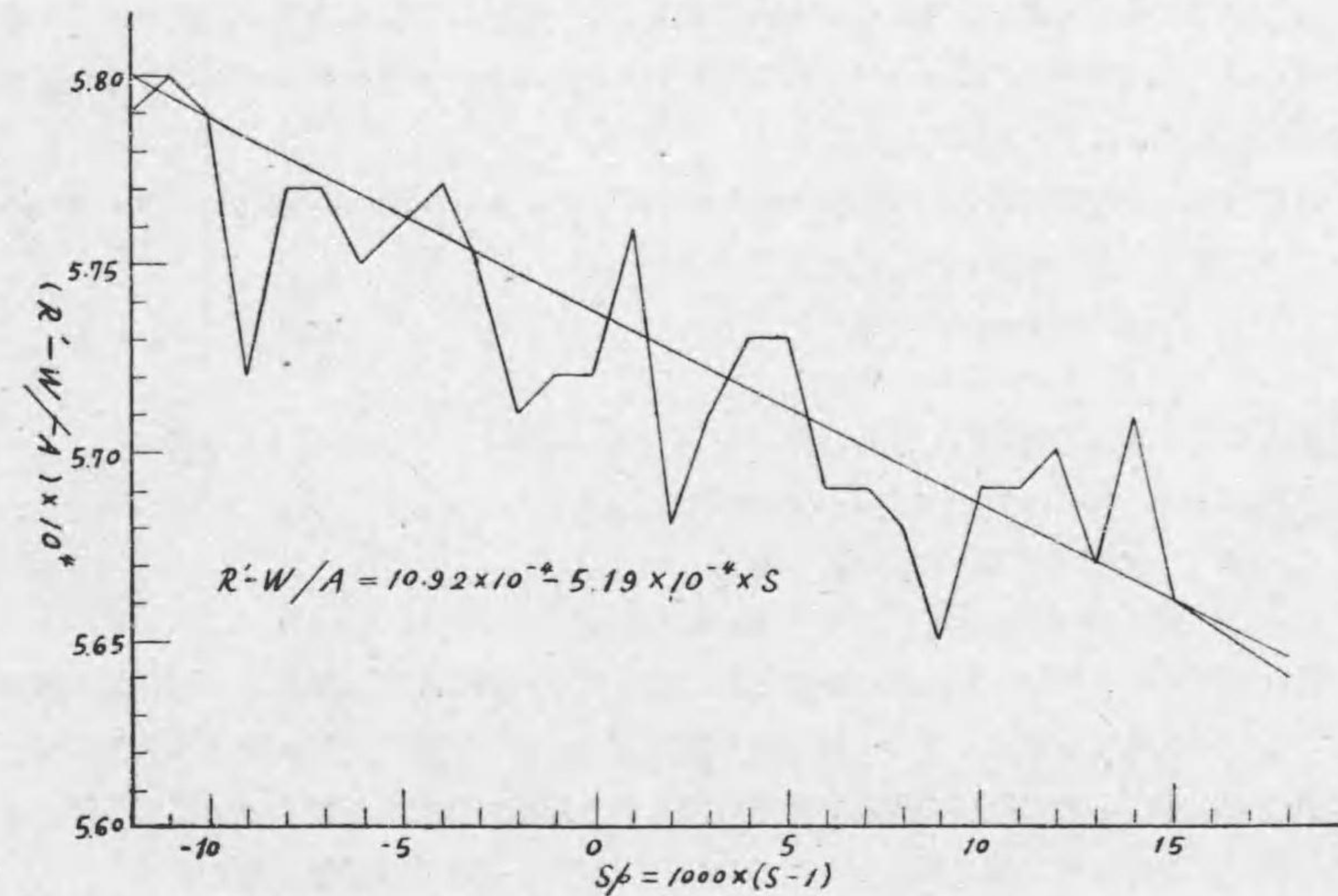
此の兩式より  $a$  及び  $b$  を求むれば

$$a = 185.66 \quad b = -166.66$$

$$\therefore y = 185.66 - 166.66 \times x$$

但し  $y = \text{酒精 \%}$   $x = \text{清酒の比重}$

第 4 圖 比重と  $(R' - W/A)$  との關係



次に  $c'$  即ち  $(R'-W)/A$  の値を見るに酒精の量に比例し酒精が多ければ大であり酒精が少なければ小である。従つて酒精の量が大体比重に比例するものとすれば  $(R'-W)/A$  も又比重に比例するものと見做すことが出来る。第 4 圖は比重と  $(R'-W)/A$  との関係を示す圖である。

而して  $(R'-W)/A$  の値に就てはドロシエウスキー (Doroschewsky) 或はワグナー (Wagner) 等が純粹の酒精に就て測定したる結果と著者等が清酒の蒸留液に就て測定したる結果との間に重大なる誤差は認められない。

4

$(R'-W)/A$  と比重との關係

$(R'-W)/A$  の値が酒精の量に比例して多少の相違があり酒精の量は又比重に比例して多少の差異あるが故に比重を異にする清酒に於て  $(R'-W)/A$  の平均値を以て數式を決定すれば其の平均値の示す酒精の部分の清酒は誤差が僅少であるが此の部分の遠ざかるに従つて其の誤差が大きくなることは前記  $(R-R')/e$  の場合と同様である。

然し  $(R-R')/e$  の場合と異なり  $(R'-W)/A$  の場合は酒精の範圍が 17—22 度に限定され其の異動が極めて小であるから實際には平均値を求めて數式を決定しても重大なる誤差は起きない様である。然し嚴密に云へば  $(R'-W)/A$  の場合も比重の函數を以て示すのが妥當である。

前實驗の數値を基礎として最小自乘法に依り  $(R'-W)/A$  の値を比重の函數に依つて求め得るが清酒の酒精 % は 22—17% の間にあり之が比重に大体比例するものとして更に簡單に求め得ることが出来る。

酒精 22% の場合は  $(R'-W)/A = 5.80 \times 10^{-4}$  であり 16.5% の場合は  $(R'-W)/A = 5.66 \times 10^{-4}$  であるが故に次の式が成立する。

$$5.80 \times 10^{-4} = a + b \times 0.988$$

$$5.66 \times 10^{-4} = a + b \times 1.015$$

此の兩式より  $a$  及び  $b$  を求むれば

$$a = 10.92 \times 10^{-4} \quad b = -5.19 \times 10^{-4}$$

$$\therefore y = 10.92 \times 10^{-4} - 5.19 \times 10^{-4} \times S$$

但し  $y = c'$  即ち  $R'-W/A$   $S$  = 比重

此の式は  $(R'-W)/A$  を比重の函數で示したもので清酒の比重と酒精との關係が直線函數として示されるものとしての一種の理想線である。然し實際の清酒に就ては清酒の濃度に依つて比重が小でも酒精の少ない稀薄の酒もあり比重が大でも酒精の多い濃厚な酒がある。従つて此處に示す線は原エキスを 36—37 としたる場合の理想線である。

今前記實驗に於て求めたる  $(R'-W)/A$  と前記數式より算出したる  $(R'-W)/A$  との値並に實測したる酒精と前記式より計算したる酒精分とを比較して見れば次の如くである。

No.	比 重	酒 精 (實測數)	酒 精 (理論數)	$(R'-W)/A$ (實驗數)	$(R'-W)/A$ (理論數)	誤 差
1	0.988	22.1	21.00	$5.79 \times 10^{-4}$	$5.800 \times 10^{-4}$	$-0.010 \times 10^{-4}$
2	0.989	20.0	20.84	$5.80 \times 10^{-4}$	$5.795 \times 10^{-4}$	$+0.005 \times 10^{-4}$
3	0.990	20.2	20.67	$5.79 \times 10^{-4}$	$5.790 \times 10^{-4}$	$\pm 0$
4	0.991	18.7	20.51	$5.72 \times 10^{-4}$	$5.784 \times 10^{-4}$	$-0.064 \times 10^{-4}$
5	0.992	19.4	20.34	$5.77 \times 10^{-4}$	$5.780 \times 10^{-4}$	$-0.010 \times 10^{-4}$
6	0.993	19.2	20.18	$5.77 \times 10^{-4}$	$5.774 \times 10^{-4}$	$-0.004 \times 10^{-4}$
7	0.994	18.1	20.01	$5.75 \times 10^{-4}$	$5.769 \times 10^{-4}$	$-0.019 \times 10^{-4}$
8	0.995	18.7	19.85	$5.76 \times 10^{-4}$	$5.764 \times 10^{-4}$	$-0.004 \times 10^{-4}$
9	0.996	18.2	19.68	$5.77 \times 10^{-4}$	$5.758 \times 10^{-4}$	$+0.012 \times 10^{-4}$
10	0.997	19.1	19.52	$5.75 \times 10^{-4}$	$5.753 \times 10^{-4}$	$-0.003 \times 10^{-4}$
11	0.998	19.0	19.35	$5.71 \times 10^{-4}$	$5.748 \times 10^{-4}$	$-0.038 \times 10^{-4}$
12	0.999	17.3	19.19	$5.72 \times 10^{-4}$	$5.743 \times 10^{-4}$	$-0.023 \times 10^{-4}$
13	1.000	17.6	19.02	$5.72 \times 10^{-4}$	$5.738 \times 10^{-4}$	$-0.018 \times 10^{-4}$
14	1.001	17.0	18.86	$5.76 \times 10^{-4}$	$5.733 \times 10^{-4}$	$-0.027 \times 10^{-4}$
15	1.002	16.6	18.69	$5.68 \times 10^{-4}$	$5.728 \times 10^{-4}$	$-0.048 \times 10^{-4}$
16	1.003	17.0	18.53	$5.71 \times 10^{-4}$	$5.722 \times 10^{-4}$	$-0.012 \times 10^{-4}$
17	1.004	17.1	18.37	$5.73 \times 10^{-4}$	$5.717 \times 10^{-4}$	$+0.013 \times 10^{-4}$
18	1.005	17.1	18.20	$5.73 \times 10^{-4}$	$5.712 \times 10^{-4}$	$+0.018 \times 10^{-4}$
19	1.006	16.4	18.04	$5.69 \times 10^{-4}$	$5.707 \times 10^{-4}$	$-0.017 \times 10^{-4}$
20	1.007	16.8	17.87	$5.69 \times 10^{-4}$	$5.701 \times 10^{-4}$	$-0.011 \times 10^{-4}$
21	1.008	16.8	17.71	$5.68 \times 10^{-4}$	$5.696 \times 10^{-4}$	$-0.016 \times 10^{-4}$
22	1.009	16.6	17.54	$5.65 \times 10^{-4}$	$5.691 \times 10^{-4}$	$-0.041 \times 10^{-4}$
23	1.010	17.2	17.38	$5.69 \times 10^{-4}$	$5.686 \times 10^{-4}$	$+0.006 \times 10^{-4}$
24	1.011	17.5	17.21	$5.69 \times 10^{-4}$	$5.681 \times 10^{-4}$	$+0.009 \times 10^{-4}$
25	1.012	17.2	17.05	$5.70 \times 10^{-4}$	$5.675 \times 10^{-4}$	$+0.025 \times 10^{-4}$
26	1.013	17.1	16.88	$5.67 \times 10^{-4}$	$5.670 \times 10^{-4}$	$\pm 0$
27	1.014	17.0	16.71	$5.71 \times 10^{-4}$	$5.665 \times 10^{-4}$	$+0.045 \times 10^{-4}$
28	1.015	16.6	16.55	$5.66 \times 10^{-4}$	$5.660 \times 10^{-4}$	$\pm 0$

此の結果を見るに酒精 % は幾分一致しないが  $(R'-W)/A$  の値は極めてよく一致してゐることを認むることが出来る。酒精が一致しないのは既に記載した如く吟醸酒が含まれてゐる爲である。

5

數 式 の 決 定

$$S - I = b \Sigma(e) + e \Sigma(A) \dots \dots \dots (1)$$

$$R - W = b' \Sigma(e) + e' \Sigma(A) \dots \dots \dots (2)$$

(1) 式は既に記載の如く鹿又及び山本氏の研究に依り  $b=38.68 \times 10^{-4}$  及び  $e=-12.34 \times 10^{-4}$  なる値を與へてゐる。此の式に對する研究は後日に譲ることとする。

著者等は本實驗に於て(2)式に就て研究し  $b'$  及び  $e'$  に平均値を與へる不可を發見し次の函數を得たのである。

$$b' = 161.70 \times 10^{-4} - 145.25 \times 10^{-4} \times S$$

$$e' = 10.92 \times 10^{-4} - 5.19 \times 10^{-4} \times S$$

依つて(1)及び(2)式は次の如く示すことを得。

$$S-1 = 38.68 \times 10^{-4} \times e - 12.34 \times 10^{-4} \times A \dots \dots \dots (3)$$

$$R-W = (161.70 \times 10^{-4} - 145.25 \times 10^{-4} \times S) \times e + (10.92 \times 10^{-4} - 5.19 \times 10^{-4} \times S) \times A \quad (4)$$

此の聯立方程式を解放すれば  $A$  及び  $e$  を  $S$  及び  $R$  の函數に依つて求むることが出来る。

$S$  及び  $R$  を次の如く示せば計算上に便利である。

$$Sp = 1000 \times (S-1) \quad S = Sp \times 10^{-3} + 1.00$$

$$Rp = 1000 \times (R-1.35) \quad R = Rp \times 10^{-3} + 1.35$$

$A$  及び  $e$  は次の如く示される。

$$A = \frac{15.122 + 0.9109 Rp - 0.3873 Sp + 0.0034 Sp^2}{1 - 0.00469 Sp} \dots \dots \dots \text{I}$$

$$e = \frac{4.824 + 0.2906 Rp + 0.1349 Sp + 0.0023 Sp^2}{1 - 0.00469 Sp} \dots \dots \dots \text{II}$$

上式に於て  $R=W=1.3334$  とすれば  $Rp=-16.6$  であり同時に  $S=1$  であるから  $Sp=0$  である。従つて上式は

$$A = 15.122 + 0.9109 \times (-16.6) \approx 0$$

$$e = 4.824 + 0.2906 \times (-16.6) \approx 0$$

依つて上式は數學的に成立するものである。

尙上式は既に著者等が提出したる一次式

$$A = 0.9127 Rp - 0.3919 Sp + 15.107$$

$$e = 0.2911 Rp + 0.1334 Sp + 4.821$$

に係數的は類似してゐるが新式は分子に比重に関する二次函數を有し更に分母に同様比重に関する一次函數を有する。其れ故に  $A$  及び  $e$  の値は比重に對して一種の二次函數であつて既に示したる一次函數と異なり  $A$  及び  $e$  の値は比重に對して曲線的に移動をする。但し比重が 1.0 の時即ち  $Sp=0$  の時は直線函數である。本式に依れば比重の増大するに従つて  $A$  の値は減少するが其の減少率は直線函數よりは小である。同時に越幾斯分は直線函數より其の増加率が小である。反對に比重が減すれば酒精分は増大するが其の増加率は直線函數よりは小である。同様に越幾斯も減少するが其の減少率は直線函數よりは小である。

6

新舊數式に依る酒精及び越幾斯の比較

次の如き三種の酒に就て新舊數式に依る酒精及び越幾斯の差異は次の如くである。

	比 重 $Sp$	屈 折 率 $Rp$	酒 精 %			越 幾 斯 (100 毫中瓦)		
			舊 式	新 式	誤 差	舊 式	新 式	誤 差
1	-10	1.5	20.395	19.773	+0.622	3.923	3.955	-0.032
2	0	3.5	18.302	18.310	-0.008	5.840	5.841	-0.001
3	+15	6.5	15.162	17.209	-2.047	8.716	9.954	-1.238

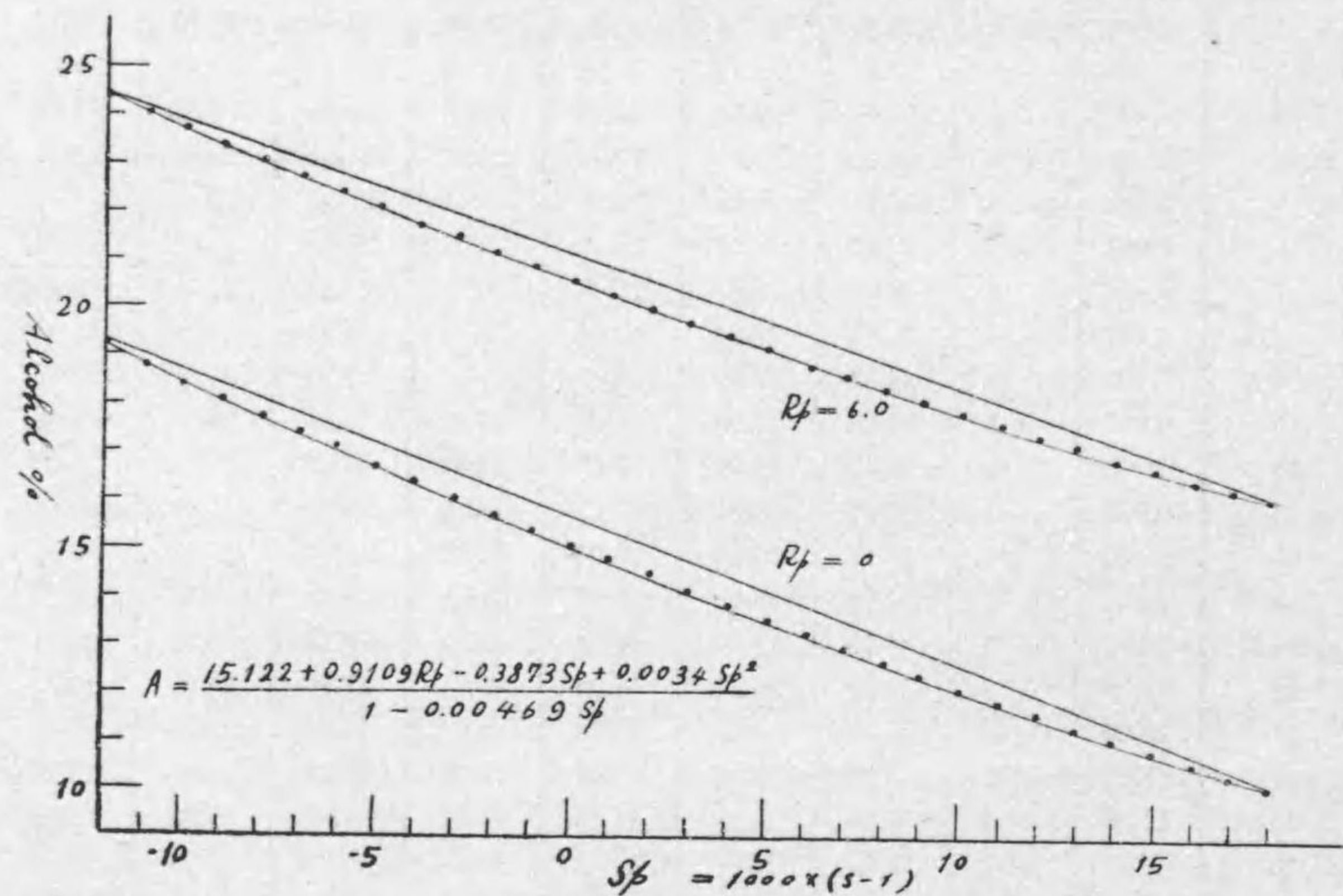
新式を用ひて  $Sp$  及び  $Rp$  に對してあらゆる場合の  $A$  及び  $e$  を求めたる表を作製すれば  $Sp$  及び  $Rp$  の測定から直に  $A$  及び  $e$  を求むることが出来る。新式の數學的性質を知る爲に  $Rp$  の特定數値 2~3 に就て各比重に對する  $A$  を求むれば次の表の如くである。

No.	比 重 $S$	$Sp$	酒 精 %						
			$Rp=0$	$Rp=1.0$	$Rp=2.0$	$Rp=3.0$	$Rp=4.0$	$Rp=5.0$	$Rp=6.0$
1	0.988	-12	19.18	20.04	20.90	21.77	22.63	23.49	24.35
2	0.989	-11	18.82	19.69	20.56	21.42	22.29	23.15	24.02
3	0.990	-10	18.47	19.34	20.21	21.08	21.95	22.82	23.69
4	0.991	-9	18.12	18.99	19.87	20.74	21.61	22.49	23.36
5	0.992	-8	17.77	18.65	19.53	20.41	21.28	22.16	23.04
6	0.993	-7	17.43	18.31	19.19	20.07	20.96	21.84	22.72
7	0.994	-6	17.09	17.97	18.86	19.75	20.63	21.52	22.40
8	0.995	-5	16.75	17.64	18.53	19.42	20.31	21.20	22.09
9	0.996	-4	16.42	17.31	18.21	19.10	19.99	20.89	21.78
10	0.997	-3	16.09	16.99	17.88	18.78	19.68	20.58	21.48
11	0.998	-2	15.76	16.66	17.57	18.47	19.37	20.27	21.18
12	0.999	-1	15.44	16.35	17.25	18.16	19.07	19.97	20.88
13	1.000	0	15.12	16.03	16.94	17.85	18.77	19.68	20.59
14	1.001	+1	14.81	15.72	16.64	17.55	18.47	19.38	20.30
15	1.002	+2	14.50	15.42	16.34	17.26	18.18	19.09	20.01
16	1.003	+3	14.19	15.11	16.04	16.96	17.89	18.81	19.73
17	1.004	+4	13.89	14.82	15.74	16.67	17.60	18.53	19.46
18	1.005	+5	13.59	14.52	15.45	16.39	17.32	18.25	19.19
19	1.006	+6	13.29	14.23	15.17	16.11	17.04	17.98	18.92
20	1.007	+7	13.00	13.95	14.89	15.83	16.77	17.71	18.66
21	1.008	+8	12.72	13.66	14.61	15.56	16.50	17.45	18.40
22	1.009	+9	12.44	13.39	14.34	15.29	16.24	17.19	18.14

23	1.010	+10	12.16	13.11	14.07	15.03	15.98	16.94	17.89
24	1.011	+11	11.89	12.85	13.81	14.77	15.73	16.69	17.65
25	1.012	+12	11.62	12.58	13.55	14.51	15.48	16.44	17.41
26	1.013	+13	11.35	12.32	13.29	14.26	15.23	16.20	17.27
27	1.014	+14	11.09	12.07	13.04	14.02	14.99	15.97	16.94
28	1.015	+15	10.84	11.82	12.80	13.78	14.76	15.74	16.72
29	1.016	+16	10.59	11.57	12.56	13.54	14.53	15.51	16.50
30	1.017	+17	10.35	11.34	12.32	13.31	14.30	15.29	16.28
31	1.018	+18	10.11	11.10	12.10	13.09	14.08	15.08	16.07

此の結果を圖示すれば第 5 圖の如くである。既に述べた如く比重に對して酒精の増減は曲線にて示され比重が増大するに従つて酒精量は減少するが其の減少率が小さい。即ち比重 0.988~0.989 に於ては酒精の差は  $R_p=0$  に於て 0.36,  $R_p=1.0$  に於て 0.35,  $R_p=2.0$  に於て 0.35,  $R_p=3.0$  に於て 0.35,  $R_p=4.0$  に於て 0.34,  $R_p=5.0$  に於て 0.34,  $R_p=6.0$  に於て 0.33 であるが比重が増大するに従ひ其の差小となり比重 1.017~1.018 に於ては  $R_p=0$  に於て 0.24,  $R_p=1.0$  に於て 0.24,  $R_p=2.0$  に於て 0.22,  $R_p=3.0$  に於て 0.22,  $R_p=4.0$  に於て 0.22,  $R_p=5.0$  に於て 0.21,  $R_p=6.0$  に於て 0.21 である。此の點が舊式に依る直線函数と異なるところである。

第 5 圖 一定の屈折率を有する清酒の比重に對する酒精の關係



7

數式に於ける  $S_p$  と  $S_m$  (清酒メートル)との關係

$$A = \frac{15.122 + 0.9109 R_p - 0.3873 S_p + 0.0034 S_p^2}{1 - 0.00469 S_p} \dots\dots\dots I$$

$$e = \frac{4.824 + 0.2906 R_p + 0.1349 S_p + 0.0023 S_p^2}{1 - 0.00469 S_p} \dots\dots\dots II$$

$S_p$  と  $S_m$  との關係は次の如くである。

$$(S-1) \times 1000 = S_p = -0.78 S_m$$

依つて I 及び II 式は次の如く示すことを得。

$$A = \frac{15.122 + 0.9109 R_p + 0.2711 S_m + 0.0024 S_m^2}{1 + 0.0033 S_m} \dots\dots\dots III$$

$$e = \frac{4.824 + 0.2906 R_p - 0.0944 S_m + 0.0016 S_m^2}{1 + 0.0033 S_m} \dots\dots\dots IV$$

一般に酒造界に於ては比重よりも清酒メートルの方が普遍化してゐるので此の式の方が便利である。

8

數式の適合性

清酒に就て  $R_p$  及び  $S_m$  を測定し前記 III 及び IV 式に代入して求めたる A 及び e の値を實際に蒸餾及び重量法に依り求めたる A 及び e の値との間に何程の誤差があるかを試験したる結果は次の表の如くである。

No.	酒 銘	清 酒 メー タ- ル $S_m$	屈 折 率 $R_p$	酒 精 %			エ キ ス %		
				蒸餾法	屈折率	誤 差	重量法	屈折率	誤 差
1	麓井	-11.0	5.1	17.5	17.71	+0.21	8.196	7.821	-0.275
2	新政	-11.0	3.9	16.3	16.58	+0.28	7.311	7.460	+0.049
3	大天狗	-10.0	4.0	16.8	16.85	+0.05	7.656	7.332	-0.324
4	特花	-9.0	4.6	17.5	17.54	+0.04	7.550	7.358	-0.192
5	國萬歳	-11.0	4.2	16.8	16.86	+0.06	7.746	7.550	-0.196
6	新政	-10.0	3.9	16.3	16.76	+0.46	7.594	7.302	-0.292
7	陽氣	-12.0	4.9	16.8	17.36	+0.56	7.940	7.924	-0.024
8	加富登	-14.0	6.4	18.0	18.48	+0.48	8.582	8.721	+0.139
9	美人長	-12.0	5.8	18.0	18.21	+0.21	8.078	8.197	+0.119
10	千歳盛	-10.0	4.2	17.0	17.08	+0.08	7.440	7.392	-0.048
11	松尾正宗	-11.0	5.2	17.8	17.81	+0.01	7.777	7.852	+0.075
12	千代鶴	-8.0	4.7	17.6	17.85	+0.25	7.146	7.238	+0.092
13	御園竹	-12.0	4.9	16.9	17.20	+0.30	7.782	7.924	+0.140
14	ちよの井	-15.0	6.1	17.3	17.90	+0.60	8.478	8.808	+0.330
15	通潤	-12.0	4.9	16.8	17.36	+0.56	7.912	7.924	+0.012

16	金分銅	-10.0	4.1	17.2	16.94	-0.26	7.318	7.294	-0.024
17	吉野櫻	-12.0	5.1	17.7	17.55	-0.15	8.024	7.985	-0.035
18	舞姫	-11.0	5.3	17.6	17.90	+0.30	7.910	7.882	-0.028
19	加富登	-15.0	6.4	17.9	18.33	+0.43	8.310	8.676	+0.366
20	新政	-10.0	3.9	16.9	16.75	-0.15	7.413	7.302	-0.111
21	菊の露	-12.0	5.1	17.3	17.27	-0.03	7.796	7.986	+0.190
22	譽香	-13.0	4.9	17.0	17.20	+0.20	7.990	8.092	+0.102
23	陽氣正宗	-17.0	7.4	18.5	19.01	+0.51	9.054	9.579	+0.525
24	眞鶴	-10.0	4.6	17.4	17.41	+0.01	7.277	7.512	+0.235
25	山丹正宗	-14.0	4.9	17.4	17.04	-0.36	8.320	8.264	-0.056
26	元帥	-15.0	5.9	17.3	17.85	+0.55	8.670	8.747	+0.077
27	七福神	-10.0	4.6	17.4	17.41	+0.01	7.656	7.512	-0.144
28	北の譽	-15.0	5.2	16.9	17.18	+0.28	8.312	8.533	+0.221
29	日置櫻	-13.0	5.7	18.0	17.96	-0.04	7.818	8.335	+0.517
30	御園竹	-12.0	4.7	16.9	17.17	+0.27	7.582	7.864	+0.282
31	初幣	-12.0	4.8	17.8	17.27	-0.53	7.700	7.894	+0.194
32	初孫	-13.0	5.0	17.0	17.29	+0.29	7.724	8.123	+0.399
33	智恵袋	-17.0	4.8	16.5	16.50	±0	8.688	8.778	+0.090
34	花心	-13.0	5.1	17.2	13.39	+0.19	7.862	8.153	+0.291
35	加富登	-16.0	6.2	18.0	17.99	-0.01	8.821	9.022	+0.201
36	天鈴	-11.0	5.9	18.0	18.47	+0.47	7.850	8.063	+0.213
37	朝の松	-10.0	3.5	16.3	16.37	+0.07	7.164	7.182	+0.018
38	舞姫	-10.0	5.2	17.7	17.98	+0.28	7.677	7.692	+0.015
39	瀧水	-17.0	5.7	17.5	17.37	-0.13	8.770	9.055	+0.285
40	七福神	-14.0	5.8	18.1	17.90	-0.10	8.422	8.539	+0.117
41	松尾正宗	-11.0	5.4	17.9	18.00	+0.10	7.874	7.912	+0.038
42	吉の川	- 8.0	5.3	17.9	18.42	+0.52	7.420	7.417	-0.003
43	開運	-13.0	5.3	17.5	17.58	+0.08	8.127	8.214	+0.087
44	鹿の妻	-14.0	6.4	18.0	18.48	+0.48	8.680	8.721	+0.041
45	宮城の譽	-15.0	6.5	18.0	18.48	+0.48	8.800	8.930	+0.130
46	秋田山	-10.0	4.8	17.5	17.60	+0.10	7.548	7.572	+0.024
47	南部關	-17.0	6.4	17.6	18.04	+0.44	9.068	9.271	+0.203
48	勝岡	-10.0	4.2	16.7	17.03	+0.33	7.298	7.392	+0.094
49	嶋の華	-14.0	5.4	17.5	17.52	+0.02	8.324	8.417	+0.093
50	諏訪娘	-14.0	6.5	17.6	18.36	+0.76	8.696	8.752	+0.056
					√(誤差) <sup>2</sup>	±0.33	√(誤差) <sup>2</sup>	±0.20	

上記表に示す如く蒸餾法及び重量法より求めたる酒精及びエキス分と屈折率より求めたる酒精及びエキス分との誤差は酒精に於て ±0.33 エキス分に於て ±0.20 であつて何れも實驗誤差の範圍である。

### 結 論

以上の實驗結果より次の如き結論を得る。

1. 清酒の原エキスが大體一定なる場合清酒中の酒精分は比重の増大に反比例して減少する。

2. 清酒の原エキスが大體一定なる場合清酒中のエキス分は比重の増大に比例して増大する。
3. 酒精溶液の屈折率に於て其れ濃度に於ける 1% に對する屈折率商  $(R'-W)/A$  の値は酒精容量 % が増大するに比例して増大する。
4. 清酒のエキス分の屈折率に於て其のエキス分に於ける 1 互當りに對する屈折率商  $(R-R')/e$  の値はエキス分の増大するに反比例して減少する。
5. 相等しい屈折率を有する清酒の酒精 % 及びエキス分は比重に對して直線函數をなさず二次函數を以て示される。
6. 釀出可能のあらゆる比重を有する清酒に對し其の比重と屈折率とより酒精及びエキス分を算出し得る數式を決定することを得る。

### 文 獻

- (1) 鹿又, 杉山: 醸造學雜誌 13 卷 1 號昭和 10 年 1 月
- (2) 鹿又, 杉山, 湯本: 日本醸造協會雜誌 31 卷 2 號昭和 11 年 2 月
- (3) 鹿又, 山本: 醸造學雜誌 11 卷 9 號昭和 8 年 9 月
- (4) 伊藤: 日本農藝化學會誌 1 卷 866 頁 1925 年  
(昭和 14 年 於醸造試験所研究室)

## 紫色を呈せる清酒

On violet colored saké.

山 田 正 一

増 井 正 三

上槽せる新酒を放置する時、橙赤色乃至紫色を呈するものあり、其の儘にては清酒とは全く異なる色調なるを以て何等か處理を施さざれば販賣に供し難きものなり。此の物は定まつて最初に上槽せるものに来るを特徴とするが如し。今此の物に活性炭素石當り 40 匁を添加一晝放置後濾過するに全く脱色せらる。今原酒、原酒を脱色せる液及びタンニン水溶液に 4% 鹽化鐵液を數滴添加せるもの三者に就き次の如く反應を検したり。

	原 酒(橙赤色)	脱 色 酒	タンニン+鹽化鐵溶液(紫色)
ロダンアンモン液	赤 色	淡 赤 色	赤 色
黄 血 鹽 液	淡 青 色	淡 青 色	青 色
鹽 酸	變化ナシ(稍紅色)	變化ナシ(稍紅色)	變化ナシ(稍褐色)
苛性ソーダ液	黄 色	白 濁	黄褐色(コロイド狀沈澱ヲ生ズ)
鹽化アンモン+アムモニア	青 綠 色 濁 濁		
石 灰 水	微 赤 色 沈 澱		
バ リ タ 水	變 化 ナ シ		

以上の結果偶々醸造用水中より又は上槽迄の途中に何れかより微量の鐵を溶解し來るものに上槽時搾袋に引きたる濾のタンニンが作用し輕微の時は橙赤色、激しき時はタンニン鐵の紫色を示すに至りたるものならん。概ね第 2 回の搾りよりは此の憂は失せるものなり。尙本災厄を免れんとせば袋の濾拔を完全にす事なり。



## 醸造と過酸化水素（第一報）

過酸化水素による火落香除去に就て

On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part I.

On the destruction of "hioti" smell of putrefied saké  
by hydrogen peroxide.

山 田 正 一

松 井 久 夫

昭和9年5月當時の広島税務監督局鑑定部長山田滋朗氏は過酸化水素に依る清酒貯藏容器の洗滌法を案出發見せられしが恐らく之が本邦醸造界に於て過酸化水素の實用に供せられしものの公表せられたる最初の事實なりしならん。其の後神奈川縣足柄上郡山北町の江戸川工業所山北工場に於て35%濃厚過酸化水素が年毎に増産せらるるに至り自然地元神奈川縣下の醸造家の注意を喚起したる結果なるか、同所昭和12年10月15日發行の「醸造方面に於ける過酸化水素の應用」なるパンフレットに依れば酒造家小野京三氏は原料米の精白に當り先づ玄米に3%過酸化水素水を噴霧器を以て吹き付けて後搗精する一精白法を案出せられ(昭和12年9月)、同じく酒造家高橋龍雄氏は一般醸造容器たる、樽、罎の洗滌や、栓類の消毒、貯藏桶底板の手入等に略々1%過酸化水素水を應用して好成績を得られたりと云ひ、神奈川縣工業試験場藤井與次氏はアミノ酸の惡臭除去乃至は脱色に適用せられたるが、其の頗る好成績なりしとの醬釀家田代彌市氏の實驗談あり、更に同氏は醬油の黴止に應用し良結果を得られしと云ふ。此の他過酸化水素は清酒の防腐、味の改良、ツン香、附香の除去にも役立つ事が附記せられたり。

昭和12年7月江戸川工業所山北工場米村康郎氏の日本醸造協會雜誌問答欄を介しての依頼に依り酒造上有害微生物たる火落菌、惡性乳酸菌、ウイリア種、ミコデルマ種等に對する殺菌作用を試験し其の結果を同所に報告せるは余等の研究室に於て行はれたる過酸化水素に關する研究の第一歩なり。(昭和12年11月通知)其の後、昭和12年11月某日江戸川工業所山北工場長秋澤隆三氏が日本醸造協會常務理事鹿又親氏を介して多量の藥劑を提供せらるるに及び追々本格的の研究に入りたるものなり。從て此の後に於ける過酸化水素に關する研究に於ては藥品は全部同所製造の醸造用35%過酸化水素液の寄與を仰ぎたるものなることを附記し同所の御好意に謝意を表す。

最初に過酸化水素は醬油又はアミノ酸液の脱色に有效なるの説あるを以て之を清酒に適

用せる場合如何の質問あり。(醸造相談) 此の回答を作らんが爲に清酒を求めたるが偶々着色著しき清酒は火落酒より外に見當らざりし爲に夫を資料となし過酸化水素水を種々なる割合に添加して變化を注意せり。然るに着色よりは寧ろ火落の悪臭の消去に興味ある成績を示したるを以て、薬劑の添加量、悪臭消失の原因等を究め、其の概要を昭和12年12月の日本農藝化學會小集會に於て講演し又日本醸造協會雜誌昭和13年1月號並に日本醸友會醸造論文集第5輯の2に發表せり。

其の後同年1月中の各種醸界新聞、神奈川県工業試験場昭和12年度業務報告(昭和13年4月發行)並に日本醸造協會雜誌33卷5號(昭和13年)にて知る處に依れば、神奈川県工業試験場藤井與次氏は原料米の漂白、清酒の美化、火落並に變味清酒の美化、アルコール及燒酎の美化、米糠を原料とせる糖類の美化、醬油、アミノ酸及含糖液の殺菌並に美化、其の他酒粕の漂白等廣汎に互る事項に關し數年前より過酸化水素の應用を試みて好成績を擧げられしと言ふ。更に本報告は既に昭和12年10月18日附横濱酒醬油味噌新聞紙上に於て發表せられたるものなれば、余等の研究に先だちしものなる事勿論なり。余等の研究は斯様な事實の存在するを全く知らずして行はれたるものなるが其の後研究の進行するに従ひ清酒、醬油等一般醸造物中には各種の過酸化水素分解劑とも云ふべきカタラーゼ若しくはアミノ酸の如き成分を多量に含有し、其の結果添加せる過酸化水素が全く効果をなさざるに分解し去る事あり、時に藤井氏等の結果に反するものすら見らるるに至りたるを以て、或は添加の方法に改良を加へ或は其の効果の有無に關し考を新にする等全然獨自の見解を以て望み、本薬劑利用の道を適確ならしめんとせり。以下に述ぶる報告數篇は現在迄に知られたる範圍のものなり。

因に公表はせられざりしも過酸化水素の火落の悪臭消去に關しては米田茂氏は既に十數年前之を氣附かれしと言ひ、又其の火落菌増殖防止作用に關しては埼玉縣醸造指導所佐武健造氏が其の效を認め居られしも(昭和12年11月)聞知せり。之等の研究が其の當時に於て大成せられざりしは遺憾なり。

昭和13年3月江戸川工業所は過酸化水素の清酒火落防止作用を實地に試験せんと企圖し神奈川県酒造家吉川清治、高橋龍雄、小野京三氏の並酒、吟醸、生酒、火入酒、加水酒、各種取り交ぜ、之に無添加、1/2000、1/1000、1/500の各種添加と過酸化水素添加量を變じたるものを作り、外にサリチル酸のみ石當り10匁添加の標準を置き燻詰となし歐洲航路照國丸に荷詰みし、印度洋を経てロンドン迄の航程を往復せしめたり。別に同じ品を一は同工業所に一は醸造試験所卵器室に静置し(3月19日18度、3月22日20度、4月6日19度、5月3日24度)、7月初め同時開栓せり。

其の結果を見るに數點濁濁腐敗せるものは過酸化水素添加の有無に關せず、生詰のものなりき、火入せるものは全部無事なり。中に數點開栓と同時に小爆音と發煙を見たるもの

あり。其の狀清涼飲料水の開栓時に似たるも發泡はせず。過酸化水素が分解し酸素ガスの發生を見たるものなり。後に至りて知られたる事なれども何れの處に就て試験するも過酸化水素の痕跡をも認められざるより見て正に本薬劑が清酒のカタラーゼに依り全く分解し去られしものなる事を知れり。即ち此の場合腐敗を防止し得たりとするも其は過酸化水素の作用に據るとの證とならざりしなり。全く本試験の計畫に参加したる自らの不明を謝せんと欲す。勿論之等の結果は後に述ぶる清酒の保存法發明の契機となる頗る貴重なる經驗なりし事を附記す。

同時に渡洋せる醬油、アミノ酸液も概ね甚だしき微の發生を見、醬油には無効なるの姿を示したり。其の理由も後に明にする處なり。

抑も清酒に於ける火落は人體に於ける癌の如く災禍の來るや極めて突然にして香味共に舊の俤を失せしむるに至る。實に酒造業者、清酒販賣業者の最も嫌忌せる處のものにして學者が多年其の原因を極め成果を讀み尙其の適確なる防止策の發明に苦しみて現在に及びしものなり。

之が對策は種々なる方面より考へらるるも第一の理想は絶對火落せぬ清酒を造る事にあらん。但し之は云ふべくして行はるべきものに非ず。假令現今以上の酒精の生成を圖り酸量を増加せしむるも火落菌の繁殖を完全に防止するには足らず。酒精18%以上總酸0.2%以上にも到達せば抵抗力は明に増加せんも貯藏中は兎も角出荷に際し此の儘、燻詰若しくは燻詰して出すものにもあらねば爾後の火持は保證し難きなり。

著者の一人(山田)が曾て報告せる如く<sup>(1)</sup>清酒にアセトアルデヒドが増加する(燻詰)如く手當すれば其の防腐力に依り火落菌に對する多少の抵抗力を増大せんも清酒の最大含量0.05%程度にては未だ安心の行く域には非ず。

黒野博士は清酒を活性炭素にて處理する時は之が火落菌増殖に好適なる各種營養物質を吸着し去るを以て残りの清酒は火持良好なりとせられたり。<sup>(2)</sup>但し該處理に際し、必然酒精の逸散、酸量の減少等の副現象を伴ふを以て逆効果をも表はし所期の如き成果を得られざる場合あり。

一方同博士は麴菌の僅かに生成するフマル酸に火落菌繁殖防止作用のあるを認め、木酸生成能比較的強力なる麴菌を以て種麴を作り、此の物を應用して麴を製し、清酒に自然の酸酵の中に火落菌の防腐效ある物質を自生せしめて抵抗を増加せしめんと企圖せられたるが、清酒に用ゐらるる麴の状態に於て果して能く充分なる酸の生成あるや否や疑問にして寧ろ此の場合は該酸を人工的に添加せる場合の效に俟たざるを得ん。<sup>(2)</sup>

他方に於て、頭より火落菌の増殖を防遏せんとするものは各種の防腐劑の添加にして効果は頗る直接的なるも微生物に對する毒物は概ね人體にも有害なる場合多く使用量に制限を加へらるる結果絶對安全の域までの應用を許さず。1石當り10匁のサリチル酸、1石

當り 14-17 匁のparaオキシ安息香酸エステル類、各種の樹脂酸化合物等が之等に該當し、醱期迄に添加の許容せらるる乳酸、磷酸、鹽酸の如きも其の役目を果す場合あらんとす。

大谷義夫博士は或る繼に於て火落防止物質の生成を認められたりと報告す。理想としては人體に無害にして火落菌を壓迫する藥劑の見出さるゝ事にあらんとす。

第二には消極的なれども圍桶に火落の來るを豫知して未然に防止せんとする企が考へらる。普通の檢酒法、加水檢酒法、古く高橋博士<sup>(4)</sup>續いて黒野博士<sup>(5)</sup>により研究せられたるアミノ酸の増減定量法、山崎何恵博士發案の肝片培養法<sup>(6)</sup>高橋博士、鈴木彰兩氏<sup>(7)</sup>の夏蜜柑の皮による法、其の他人參片に依るもの、大谷博士の煮熟大豆に依るもの<sup>(8)</sup>鹿又親氏のペプトン添加法、味の素添加法(山田)、ヒオチニン添加(三共株式會社製)等は同趣向のものにして屢々實用に供せられ便益を與へ居るものなり。

第三には火落せる清酒を元に戻さんとする方法あるべし。古くより行はるる滓下法、曇り取りとして柿澁とウドン粉、卵白、寒天、各種の滓下劑の應用、香り直し目的の粕漉法、他の清酒の混合、樽による木香の附着等が常識として試みられ、更に活性炭素の應用せらるるに至り、除酸等と併行して行はるる時は濁濁の除去や酒味の矯正は或る程度迄理想に近づきたる感あり、獨り不快なる火落臭の除去のみ難問として取残されたり。

此處に考案せられしが富安行雄博士のヒドロキシラミン添加法<sup>(9)</sup>なり。氏は火落香の主體はジアセチルなりとなし、其の定量法より勘案しヒドロキシラミンを之に結合せしめて無臭のデオキシムとなして消臭する事に成功せられたり。生成せるデオキシムは人體に有害ならざるの證明も試みられたるが、藥劑たる鹽酸ヒドロキシラミンが劇藥なると化合せる物質が清酒中に殘存すると云ふ理由にか、其の使用は認可せられず現在に至りたり。本法を實施するに惡臭は相當脱除せらるるが如きも火落後時日を経過せるものには餘り適確ならず、明にヒドロキシラミンを遊離にせん爲に添加するアルカリが鹽酸と化合して生成する食鹽の鹹味を加へ稍々不味となる嫌あり。

一方通氣により火落香を吹き飛ばす方法は同じ頃富安氏<sup>(10)</sup>及び鈴木重一郎氏等<sup>(11)</sup>により提唱せられたり。後者は過マンガン酸カリ液中を通過せる空氣を送るを特徴とす。著者の一人(山田)も十數年前坂田靖人氏の發案により試みたる所なりしが酒精の發散意外に多く放棄せるものなり。兩氏等は此の點多少異りたる結果を得られたり。殊に富安氏は所謂コゲ香とも云ふべき惡臭は相當良く除去せらるると報告せり。斯の如くして最も慣行せらるるは先づ 1 石當り 20-50 匁の活性炭素を添加して濾過し、後粕漉するか、他の健全なる清酒を割るか樽詰し木香を附してカムフラージュするか等にして未だ根本的の對策を得ず火落すれば程度の差こそあれ概ね清酒の品位並に價值を損する事少なからず。

火落の惡臭が富安氏の云ふジアセチル並に夫に附隨して來る一團の細菌臭ならば何等かの方法を以て之等を酸化、又は還元し破壊し去らば其の臭氣を改善し得らるべしとは常日

頃考へし處なり。酸化劑たる過マンガン酸カリの如きは屢々焼酎に應用せられ其の臭氣を改良し得たる例あり。然れども本藥劑を火落酒に應用せんか多少其の目的を達せらるるも生成すべき二酸化マンガンは焼酎の場合の如く沈澱し來らずして清酒中に溶解殘存する氣味あり。還元法として電氣的還元等も考へられケトンは無臭のカルピノールに變化する見込あれど未だ實驗するに至らざりき。

偶々前述の如く清酒の着色に對する影響を見んとして用ゐたる過酸化水素が實に驚異すべき火落香消去效を有する事を發見せり。

先づ火落酒 1 石當り 35% 過酸化水素水 1 合(1/1000 量に相當す)を添加し攪拌後約 4-5 日放置せば如何なる惡臭と雖も全く消失すべし。此の藥品代は約 28 錢許にして若し添加せる全過酸化水素が其の儘殘存するとするも其の濃度は 0.035% に過ぎざるなり。然るに本藥劑が人體に對する害作用を文獻に徴するに有害の證を見出し得ず。寧ろ屢々胃酸過多症等の患者に空腹時相當多量(0.5% 液 300c.c.)を内服せしめて卓效を得たるの報告あり。現在は遊離の過酸化水素の飲用は少なからんも胃中に於て分解に依り過酸化水素を生ずべき過酸化マグネシアは胃病患者に盛んに應用せられつゝある實狀なり。斯かる結果より見る時は本藥劑を所謂保存又は恢復行爲として清酒に添加せる場合と雖も衛生的には何等の支障を來さざるものと考へらるる性質のものなる事明かなり。

清酒(又は腐敗酒)に過酸化水素を添加する時は該藥劑は其の儘添加せる丈存在する事は無し。之清酒は相當強力なるカタラーゼを保有するが故なり。依りて時に火落臭消去の爲に添加せる過酸化水素も其の效果を見ずして終る事あり。

火落臭が何故に過酸化水素に依り消失するか理由と共に第二報以後に於て論ぜんと欲す。

## 摘 要

火落酒に其の 1 石當り 1 合(1/1000 量)の 35% 過酸化水素を添加攪拌し 4-5 日放置すれば火落臭は概ね全く消失すべし。

## 引用文献

- (1) 山田正一：日・農・化，1, 818—838, 大 13
- (2) 黒野勘六：日・醸・協，22, 4, 2, 昭・2
- (3) 黒野勘六，瀧澤澄江：醸・試・報，127, 1—12, 昭・13
- (4) 高橋偵造：醸・試・報，39, 38—99, 明 44; 同 49, 1—108, 大・2
- (5) 黒野勘六：農・會，231, 大・6
- (6) 山崎何恵：日・農・化，5, 377—390, 昭・4
- (7) 高橋偵造・鈴木彰：同上 8, 1064—1068, 昭・7

- (8) 大谷義夫: 醸造學, **11**, 15—28, 昭. 8  
 (9) 富安行雄: 同上 **10**, 515—518, 昭. 7  
 (10) 同上: 同上 **13**, 1079—1082, 昭. 10  
 (11) 鈴木重一郎, 能勢繁三郎: 醸試報, **122**, 27—29, 昭. 10

## 醸造と過酸化水素 (第二報)

清酒製造中に於けるカタラーゼ作用の消長に就て

On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part II.

On the catalase action at the various stages in saké brewing.

山 田 正 一

本報告は清酒醸造全期中に於ける酵素類の消長を知らんが爲に其の代表としてカタラーゼ作用を定量せば如何との黒野博士の提案により既に大正十四年中研究を終了せるものなるが其の結果は麴浸出液のカタラーゼ作用は最も強く酒母、醪、貯藏期と進行するに従ひ殆んど規則的に作用の減衰を見るのみにして豫想に一致し格別興味深く感ぜられざりし爲め當時発表を見合せ今日に及びたるものなり。最近醸造物に對する過酸化水素の應用が行はれ而も多くは極めて有益なる成果を擧ぐる見込あるに拘らず、添加せる過酸化水素が全く分解し去られ其の用を爲さざるが如き不可思議なる現象に逢着する事屢となり。其の原因は他にもあらんか醸造物中に存在するカタラーゼの作用の如きは最も注意すべきものなり。即ち往時の研究は忽ち生きて此の方面の研究に甚だ便益を與へたるなり。因りて此の重要な結果を過去の記憶並びに記載に辿りて發表したる所以なり。

研究結果を要約すれば下の如し。

1. 製麴中に於けるカタラーゼ作用を浸出液に就て檢するに仕事の進むに従ひ強大となり、最高積替又は出麴時に於て頂上に到達す。此の時は 2 時間に 1% の過酸化水素液を分解し去る強さなり。
2. 酒母に於ては仕込間近の湧付等麴の力の強き時にカタラーゼ作用激しく後次第に減衰し熟成期には 2 時間に 0.1 乃至 0.2% の過酸化水素液を分解し去る程度に達す。
3. 醪の場合も全く酒母と同様にして麴の新鮮なる間留分前あたりは頗る強きも酒精醱酵の進行と共に衰へ留後 12 日目頃は 0.1 乃至 0.2% 搾揚時は 0.06 乃至 0.1% 内外の過酸化水素液を 2 時間に分解する程度に落下す。
4. 火入前新酒のカタラーゼ作用は搾揚前のものと略々等しく 2 時間に 0.05 乃至 0.1% 過酸化水素液を分解し去る程度なるも中に 0.17% の液をも分解する程強力なるものもあり。
5. 火入によりカタラーゼ作用は急に衰弱す。此の時は 0.03—0.10% の過酸化水素液を 2 時間に分解し去る程度なり。此の量は清酒に 35% 過酸化水素水を石當り 1 合添加せ

- るものを2時間にして皆無とならしむる程度なるは注意すべし。
6. 火入後貯蔵期に入りてはカタラーゼ作用は時日の経過に伴ひ極めて緩徐に減衰するも尙無力となる事は無し。
  7. 清酒が火落する時はカタラーゼ作用は幾分小となるが如し。

### 實 験

#### I カタラーゼ定量法 (ヨード法)

檢體 (2-10c.c.) に1% 過酸化水素液 (2-5c.c.) を加へ密栓して2時間室温に放置す。茲に於て4% ヨードカリ液 10c.c. 及び硫酸 (5%) 10c.c. を加へ1時間室温に置く時は残存せる  $H_2O_2$  はヨードを游離せしめ、液は褐色を呈すべし。之に少量の1% 可溶性澱粉液を加へ  $\frac{1}{10}$  規定チオ硫酸ソーダ液にて適宜し分解せられたる過酸化水素量を算出す。

試薬の調製

1% 過酸化水素液

$\frac{1}{10}$  規定硫酸液 1c.c. =  $\frac{1}{10}$  規定過マンガン酸カリ液 1c.c. = 1.701mg 過酸化水素 = 0.0127g ヨード。

市販の過酸化水素例へば、オキシフルならば3% 故 5c.c. を取り、蒸溜水にて薄め硫酸 (5%) 10c.c. にて酸性となし  $\frac{1}{10}$  規定過マンガン酸カリを赤くなる迄加へ、65.3c.c. を要したりとすれば  $65.3 \times 1.701 = 111.1$  故に 100c.c. の過酸化水素液は  $111.1 \times 20 = 2.222g$  の過酸化水素を含有す。故に此の1% 液を作るには

$$2.222:100=1:x \quad x=45.0c.c.$$

即ち過酸化水素液 45c.c. に水を加へて 100c.c. とす。

$\frac{1}{10}$  規定チオ硫酸ソーダ液

チオ硫酸ソーダ 25g を水 1l に溶解す、初め數日は變化し易し。此の力價は次の如くして決定す。重クロム酸カリ液。重クロム酸カリ  $K_2Cr_2O_7$  4.9035g を水に溶解し 1l に満たす。先づ重クロム酸カリ液 20c.c. を三角壺に取り 10% ヨードカリ液 10c.c. 及び濃鹽酸 5c.c. を加へ、游離せるヨードをチオ硫酸ソーダ液にて滴定す。澱粉液を指示薬とす。チオ硫酸ソーダ液の係数は  $\frac{20}{\text{滴定數}}$  なり。

計算

今過酸化水素液のみの空試験に於て其の 2c.c. に對し正しき  $\frac{1}{10}$  規定チオ硫酸ソーダ液 11.9c.c. を要したりとし、次に之を清酒 10c.c. に作用せしめて後、チオ硫酸ソーダ滴定數 4.5c.c. を得たりとすれば清酒 100c.c. 中のカタラーゼに依り分解せられたる過酸化水素量は

$$0.001701 \times (11.9 - 4.5) \times 10 = 0.1259g. H_2O_2 \text{ なり。}$$

#### II 麴のカタラーゼ (以下、大正 13. 酒造年度、醸造試験所製品に就ての試験)

酵素液。留添麴 50g と水 50g を加へ零度にて 20 時間浸出濾過す。本液 100c.c. の分解する (攝氏 17° にて) 過酸化水素量は下の如し。

時 間	仕 事	品 温	供 試 液	1% $H_2O_2$ 液添加量	酵素液 100c.c. の分解する $H_2O_2$
前 8.00	盛	33°	10c.c.	2c.c.	0.0897g
前 11.00	仲 仕 事	33—31°	10	2	0.1363
後 3.00	二 仲	34—32°	10	4	0.3210
後 5.30	積 換	35°	10	5	0.5309
後 7.30	仕 舞 仕 事	37—34°	2	5	0.4304(?)
後 10.30	積換(最高)	39°	2	2	1.0626
前 2.30	出 麴	39°	1	5	0.5201
	仕 舞 仕 事	—	2	5	0.6546
	出 麴	—	1	5	1.2016
	出 麴	—	2	5	1.0870

#### III 酒母のカタラーゼ

採 取 時 期	供 試 液	1% $H_2O_2$	100c.c. が分解セル $H_2O_2$ g
山廢 11 號 醱分	2c.c.	1c.c.	0.3775
◦ 熟成	2	2	0.3003
12 號 湧付	2	1	0.4805
◦ 熟成	2	2	0.3089
13 號 湧付	2	1	0.4050
◦ 醱分	2	1	0.3260
◦ 熟成	2	2	0.1973
22 號 湧付	2	2	0.3174
◦ 醱分	2	2	0.2917
◦ 熟成	5	2	0.1853
23 號 湧付	2	2	0.2574
◦ 醱分	2	2	0.2145
◦ 熟成	2	2	0.1441
24 號 湧付	2	2	0.2746
◦ 醱分	2	2	0.2574
◦ 熟成	2	2	0.1579
母 料	2	2	0.0601
元 添 分	5	2	0.0824
7 號 熟成	5	2	0.1201
8 號 ◦	5	2	0.1682
9 號 ◦	5	2	0.1167
10 號 枯中	5	2	0.1373

## IV 醪のカタラーゼ

採取時期	供試液	1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100c.c. が分解セル H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1 號 留分前	2c.c.	2c.c.	0.4221g
口 打	2	2	0.2402
12 日 目	5	2	0.2169
2 號 留分前	2	2	0.4376
搾揚前	5	2	0.0933
3 號 留分前	2	2	0.5145
搾揚前	10	2	0.0717
4 號 留分前	2	2	0.2145
口 打	5	2	0.1327
12 日 目	5	2	0.2188
搾揚前	10	2	0.0717
5 號 留分前	5	2	0.2025
12 日 目	5	2	0.1722
搾揚前	10	2	0.0951
6 號 留分前	5	2	0.2094
口 打	5	2	0.1435
搾揚前	10	2	0.0664
7 號 口 打	5	2	0.1363
12 日 目	10	2	0.0753
搾揚前	10	2	0.0538
8 號 留分前	5	2	0.2798
口 打	5	2	0.1255
12 日 目	10	2	0.1238
搾揚前	10	2	0.0915
9 號 搾揚前	10	2	0.0682
10 號 留分前	5	2	0.3408
口 打	10	2	0.1489
12 日 目	10	2	0.1004
搾揚前	10	2	0.0789
11 號 留分前	10	2	0.2027
口 打	10	2	0.1255
搾揚前	10	2	0.0574
12 號 12 日 目	10	2	0.0699
搾揚前	10	2	0.0610
13 號 留分前	10	2	0.2116
12 日 目	10	2	0.1650
搾揚前	10	2	0.0986

醪に於ては日数の若きもの程酵素力強大なり。

## V 新酒のカタラーゼ

## 1. 全國優良新酒

清酒 10c.c. に 1% 過酸化水素液 2c.c. を加へ 16°C 2 時間に分解せる過酸化水素(g)量を調べ清酒 100c.c. が分解する量(g)を算出せり。

兩 關	0.0352	幸 泉	0.1057	櫻 正宗	0.1233	清 嘸	0.1199	醉 心	0.0964
爛 漫	0.0587	日本盛	0.0849	月 桂冠	0.1660	李 白 盃	0.0377	高 天	0.0889
白 牡丹	0.1342	白 藤	0.0755	譽の菊水	0.0688	笑 滿 壽	0.1090	布 引	0.1325
金 陵	0.0704	ふら菊	0.0495	蓬 萊	0.0570	喜久牡丹	0.0855	菊 の 世	0.1744
千 福	0.1459	萬 代	0.0855	瑞 鷹	0.0822	玉 美 人	0.1291	新 政	0.0956
鸞湖正宗	0.0981	賀 茂 鶴	0.0805	國光正宗	0.1023	西 海 一	0.0771	公 明	0.1260
笑 福 娘	0.0427	湖 郷 櫻	0.1040	白 雪	0.0872	五 陵 正 宗	0.0813	大 關	0.1308
旭 菊 水	0.0788	龜 齡	0.1375	澤 正 宗	0.1224	日 の 出 正 宗	0.0948	富 祿 正 宗	0.0889
妙 高 山	0.0813	白 鶴	0.1694	若 山	0.0570	笑 龜	0.0771	笹 の 譽	0.0973
朝 日 山	0.0688	澤 の 鶴	0.0822	優等正宗	0.0763	富 の 壽	0.0813	帝 國 一	0.1375

## 2. 醸造試験所製清酒

番 號	火 入 前 14.5°	火 入 後 14.5°	初 吞 切(23/6) 21	吞 切(6/8) 24.5°	吞 切(8/9) 26-8°	吞 切(7/10) 19-20°	吞 切(7/11) 19
1	0.1291	0.0989	0.0843	0.0790	0.0662	0.0669	—
2	0.0520	0.0402	0.0392	0.0235	—	—	—
3	0.0855	0.0604	0.0629	0.0641	0.0547	0.0484	0.0456
4	0.0839	0.0502	0.0552	0.0567	0.0455	0.0439	—
5	0.0847	0.0637	0.0510	0.0595	0.0449	—	—
6	0.0654	0.0335	0.0362	0.0435	0.0293	—	—
7	0.0553	0.0344	0.0356	0.0406	0.0282	0.0225	0.0236
8	0.0906	0.0453	0.0487	0.0538	0.0420	0.0349	0.0332
9	0.0797	0.0520	0.0421	0.0549	0.0397	—	—
10	0.1073	0.0486	0.0410	0.0486	0.0409	0.0270	0.0242
11	0.0872	0.0637	0.0499	0.0549	0.0414	0.0338	0.0327
12	0.0939	0.0620	0.0504	0.0572	0.0437	0.0383	0.0355
13	0.1459	0.0805	0.0688	0.0693	0.0541	0.0287	—
呑先合併	0.0671	0.0453	0.0475	—	—	—	—

火入により著減す。其の後は定量時の條件の相違、定量の誤差もあり時に増加するが如き例も見受けらるゝと雖も一般的には極めて徐々に衰へるものの如し。

## VI 古酒中のカタラーゼ (定量法清酒の場合と同じ)

15 號 0.0223g      3 號 0.0686g (一月中)

## VII 火落とカタラーゼ

何れも内 2 割加水し○印は火落酒 2 滴を添加す。6 月 24 日より 27-29°にて。

	6月26日	6月29日	7月2日	7月6日
1	0.0748g	0.0605g	0.0516g	0.0582g
①	0.0772 稍曇	0.0629 曇	0.0475 濁	0.0404 白濁
2	0.0469	0.0368	0.0208	0.0261
②	0.0463 稍曇	0.0332 曇	0.0154 濁	0.0184 白濁

火落する時はカタラーゼの減少急なるが如きも甚だしく著明なるものには非ず。

本報告は黒野博士の發案により行ひしものにして終始懇篤なる御教示を受けたり。茲に記して深厚の謝意を表す。

## 醸造と過酸化水素 (第三報)

### 清酒のカタラーゼに對する酒精並に温度の影響

On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part III.

On the influences of alcohol and temperature upon the catalase in saké.

山 田 正 一

増 井 正 三

清酒又は其の醸造工程中に現はるる麴汁、酒母、醪の液汁は共に相當強力のカタラーゼ作用を呈す。而して本カタラーゼは清酒に於て火入に依りても尙完全に破壊せらるる如き事無く古酒も尙其の作用を有するは糖化酵素の45°以上の加温にて悉く破壊せらるると頗る趣を異にす。然らば果して本酵素は何度の加熱まで安定なるか、又糖化酵素の如く加熱と酒精の相互作用により單に加熱せらるる場合より低温に於て破壊せらるる事無きかを試験せり。

其の結果を見るに酒精を含有せざる麴汁に於て加温のカタラーゼ破壊效の現はるるは70°以上にしてカタラーゼの急減するは漸く80°なり。然るに酒精5%を含有する場合は破壊は75°より急なり。又酒精10%を含有する場合は70°より稍と鋭敏に感じ酒精15%を含有する場合は70°より感ずる事一層顯著にして75°にては大部分破壊せらる。之を酒精17%前後を含有する清酒に就て見るにカタラーゼ作用は60°邊より徐々に衰へ60°30分の加熱により其の力は1/3以下となるも尙多少の餘力を有するを見らる。之により考ふるに清酒のカタラーゼは糖化酵素の如く酒精の存在に於て加熱により徐々に破壊せらるるも其の全く破壊せらるる温度は糖化酵素の47°邊なるより遙に高温にして70°邊以上にあるが如し。

## 實 験

カタラーゼ定量法。檢體5c.c.に0.1%過酸化水素水10c.c.を加へ密栓し室温に2時間放置後5%硫酸10c.c.を加へ酸性となし2%ヨードカリ液20c.c.及び可溶性澱粉液を加へ1時間放置後殘存せる過酸化水素に依り遊離せるヨードを $\frac{1}{10}$ 規定チオ硫酸ソーダ液にて滴定す。下の數値は檢體100c.c.の保有するカタラーゼに依り破壊せられたる過酸化水素量gなり。麴エキスは麴に倍量の水を汲み55°にて浸出せるものなり。

火入温度	時間	酒精無添加麴汁	酒精 5% 添加麴汁	酒精 10% 添加麴汁	酒精 15% 添加麴汁	新酒第 5 號	新酒第 8 號
原液又は原酒		0.0677g	0.0622g	0.0575g	0.0548g	0.1551g	0.1014
40°C	5 分					0.1514	0.1065
	10 分					0.1558	0.1010
	15 分					0.1527	0.1021
	30 分					0.1524	0.1038
45°C	5 分					0.1432	0.1014
	10 分					0.1524	0.1000
	15 分					0.1561	—
	30 分					0.1517	0.1038
50°C	5 分					0.1524	0.0956
	10 分					0.1456	0.0990
	15 分					0.1482	0.1014
	30 分					0.1470	0.0976
55°C	5 分					0.1487	0.1007
	10 分					0.1466	0.0929
	15 分					0.1456	0.0796
	30 分					0.1439	0.0949
60°C	5 分	0.0660	0.0605	0.0571	0.0548	0.1367	0.0850
	10 分					0.1330	0.0857
	15 分	0.0650	0.0582	0.0548	0.0537	0.1296	0.0969
	30 分	0.0626	0.0554	0.0497	0.0541	0.1242	0.0544
65°C	5 分	0.0629	0.0541	0.0558	0.0500	0.0854	0.0296
	10 分					0.0782	0.0224
	15 分	0.0616	0.0582	0.0510	0.0483	0.0551	0.0156
	30 分	0.0575	—	0.0490	0.0456	0.0415	0.0109
70°C	5 分	0.0544	0.0514	0.0480	0.0398		
	15 分	0.0544	0.0493	0.0429	0.0388		
	30 分	0.0507	0.0480	0.0388	0.0289		
75°C	5 分	0.0544	0.0395	0.0408	0.0177		
	15 分	0.0531	0.0398	0.0303	0.0034		
	30 分	0.0429	0.0333	0.0265	0.0027		
	40 分	0.0302	—	—	—		
80°C	5 分	0.0449	—	—	—		
	15 分	0.0275	0.0238	0.0051	0.0014		
	30 分	0.0167	—	—	—		
	40 分	0.0099	—	—	—		

## 摘 要

1. 麴汁の保有するカタラーゼは 80° の加熱により漸く破壊せらるるも之に酒精を添加する時は 5%—10% にては 75° 邊より又 15% の時は 70° 以上にて徐々に破壊せらるる。
2. 15% 以上の酒精を含有する清酒のカタラーゼも全く同様にして 70° 以上の加熱を行はざれば破壊せらるる事少し。



## 醸造と過酸化水素 (第四報)

### 清酒中に存在せるカタラーゼの破壊

On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part IV.

On the destruction of catalase in saké by hydrogen peroxide.

松 井 久 夫

山 田 正 一

清酒の腐敗して生ずる火落香の除去並びに清酒保貯の目的に過酸化水素を添加して其の效甚だ顯著なるは既に報告せられし處<sup>(1)(2)</sup>なり。然るに清酒中には其の火入せると否とに拘らず常に過酸化水素分解酵素たるカタラーゼを含有するを以て前報<sup>(1)</sup>に於て示したる程度の火落香消去並びに清酒保貯の目的に必要にして十分なる量の過酸化水素を直接清酒に混入せんか立處に分解せられり、更に脱臭作用並びに防腐作用を営む事なし。清酒中のカタラーゼに関しては既に著者の一人が報ぜる處<sup>(3)</sup>にして、主として麴菌の生産せるものの如し。

かかる事實の存する上は何等かの目的の爲清酒に過酸化水素を添加する場合は、唯單に直接加ふるのみにてはカタラーゼの爲、無益に薬剤を消耗するのみにて其の效莫し。著者等は之に着目し添加せる過酸化水素を有效ならしめんが爲に清酒中に於けるカタラーゼを破壊せんと試み此處に成功したるを以て報ぜんとするものなり。勿論清酒は飲食物なる故カタラーゼ破壊の目的とは云へ、飲用して人體に害あるもの、清酒に混じて其の品質を著しく劣化せしむるが如きものは用ゐる能はず。又藥品其の他を添加せざる他の方法なりと雖も同様に清酒品質の劣化を招くが如きものは絶対に用ゐる能はざるなり。幸にして著者等の行ひたる方法は酒質の劣化を招く事なく、又飲用して人體に害を與ふるが如きものにも非ざるなり。

一般にカタラーゼは熱に對しては不安定にして其の破壊溫度に關しては試料の由つて來たる種類に依りて一定せずと雖も低きは 30 度<sup>(4)(5)</sup>程度より高きは 100 度<sup>(6)</sup>附近に至るものあり。據りて清酒の場合も單なる加熱に依りてカタラーゼを破壊し去るを得れば甚だ好都合なるべき故、種々實驗を行ひたる結果清酒中のカタラーゼは 70 乃至 73° 達温加熱操作にて破壊せられ、又 62° に於て 6 時間以上保持する場合にもカタラーゼの殆んど凡てが破壊し去らるる事を知れり。故に斯くの如き單なる加熱に依りて清酒中のカタラーゼを全く除くを得。然る後に少量の過酸化水素を之に添加すれば、確實に所期の目的を達成す

るを得るなり。然れ共此の方法に依る時は清酒を高熱且長時間加熱するを要し、夫が爲酒質の劣化する事無きに非ず、之加熱破壊の方法に伴ふ最大なる缺點なりとす。

更にカタラーゼを破壊する他の方法を求むるに S. Morgulis, M. Beber, I. Rabkin<sup>(7)</sup>, K. G. Stern<sup>(8)</sup> 等が過酸化水素の作用に依りてカタラーゼの破壊せらるると報ずるを見る。故に著者等も之を利用し清酒中のカタラーゼを過酸化水素に依りて破壊せんと試みたり。然るに常温に於て清酒中のカタラーゼを全く破壊せんが爲には比較的少量の過酸化水素を要し不経済にして而も酒質を悪變する事あるを知りたるを以て加熱及び過酸化水素の兩破壊作用を併用したるには比較的低温に於て、又比較的少量の過酸化水素を以てカタラーゼを全く破壊し去るを得るやも知れずとなし、實驗を重ねたるに稍々目的に添ふが如き結果を得たり。之を簡略に記せば清酒を加温し之が 40° 以上に達したる時極く少量の過酸化水素を添加し尙 40° 以上に 30 分乃至 60 分を保つ時は清酒中のカタラーゼは殆んど全く破壊し去らる。此の時添加する過酸化水素を恰も清酒保貯又は火落香消去の目的に對し必要にして十分なる量だけ過剰に用ゐれば、清酒の火入と清酒中カタラーゼの破壊及び保貯劑又は脱臭劑添加の三種類の處理を一時に行ひたるに等し。

尙ほ清酒のカタラーゼに關する報文<sup>(9)</sup>にて知るが如く、麴菌カタラーゼは酒精の影響に依りて其の破壊温度が低下するものにして本報文にても之を再認するを得べし。又實驗を行ひたる時期の關係上火入前期の新酒が得難く已むなく麴浸出汁に酒精を適量添加し之を新酒と看做して實驗を行ひたる部もあり、之は後日新酒の入手を得、再び實驗を繰り返す可きも新鮮なる麴汁のカタラーゼ作用は新酒より一層強力なる事を察知せらるるを以て此の實驗結果は清酒に於て現はるべき最も強力なるカタラーゼをも破壊する條件を示し得たるものと云ふを得ん。

## 實 験

### I 過酸化水素の定量法

本實驗に於て行ひたる過酸化水素の定量方法は次の如し。

100c.c. 乃至 200c.c. 容の三角壺に 5% 硫酸 5c.c., 5% ヨードカリ溶液 5c.c. を採り、之に檢液 10c.c. を注加して直ちにコルク栓を以て密栓し約 40 分間放置後  $\frac{1}{20}$  規定チオ硫酸ソーダ液にて滴定す。滴定數より檢液 100c.c. 中の過酸化水素量を求むるには次の式に依る。

$$0.8505mg \times fx \times 10 \quad \left( \begin{array}{l} f \text{ はチオ硫酸ソーダ液の係數} \\ x \text{ は滴定數} \end{array} \right)$$

### 過酸化水素の検出法

本實驗に於て行ひたる過酸化水素の検出法は次の如し。

檢液(過酸化水素を含有する清酒) 1c.c. を小試験管に採り、5% 硫酸 2 滴と 5% ヨードカリ溶液(遊離ヨードを含まざる事) 2 滴を加へ、之を振盪したる後新製せる 1% 可溶性澱粉液 1 滴を靜に加ふ。此の時檢液中に過酸化水素が存在すれば、滴下せる澱粉は紫色を呈すべし。

カタラーゼを除きたる清酒に 35% 過酸化水素水を清酒の  $\frac{3}{10000}$  の割合に添加したる場合は澱粉液を滴下してより 10 秒程にて呈色し來る。 $\frac{2}{10000}$  の場合は約 1 分にして呈色し來り、 $\frac{1}{10000}$  の場合は 1 分半後に於て呈色す。

實驗に使用せる 35% 過酸化水素

本實驗に使用せる過酸化水素は凡て江戸川工業所製醸造用 35% 過酸化水素にして、酸性を呈し安定劑を含有するを以て可成の時日を経るも其の過酸化水素濃度の變化僅少なるものなり。

### II 清酒中のカタラーゼに依る過酸化水素の分解

清酒(火入前並びに 60 度以下の火入を行ひたるもの)に過酸化水素水(35%)を清酒の  $\frac{1}{1000}$  の程度(一石當り一合)に添加したる場合は僅々數時間乃至一晝夜にて加へたる過酸化水素が全く検出し能はざるまでに分解せらるる事を知りたる故、添加せる過酸化水素が清酒中のカタラーゼに依りて時間と共に如何に分解せられ消失するやを検せんとして次の如き實驗を行ひたり。

昭和十二年度醸造試験所に於て製造したる六種の清酒各 200c.c. 宛を採り之に過酸化水素水(35%)を夫々 0.2c.c. 添加し(清酒に對し  $\frac{1}{1000}$  に當る)、下表に示す時間毎に試料 10c.c. 宛採りて過酸化水素を定量せり。但し清酒第一號は 48°, 第五號は 50°, 第七號は 46°, 第十二號, 第十五號は 53°, 滓酒は 60° にて一回火入せるものなり。

[表中の數字は檢液 100c.c. 中に含有せらるる過酸化水素の mg 數を示す。以下同様。]

	添加即時	1 時間後	2 時間後	3 時間後	5 時間後	7 時間後	9 時間後	12 時間後	24 時間後
第一號	22.1	1.7	0.3	0.3	痕跡	0	0	0	0
第五號	21.3	1.7	0.7	0.7	0.3	0.3	0.3	痕跡	痕跡
第七號	24.7	5.1	2.1	0.9	0.3	痕跡	0	0	0
第十二號	24.7	5.1	2.1	0.9	0.3	痕跡	0	0	0
第十五號	27.2	10.2	6.0	3.4	1.7	0.7	0.3	0.3	0
滓 酒	28.1	14.5	9.8	7.2	4.7	3.4	2.6	2.1	0.9

(第 1 表)

尙、以上の清酒を一度 80° 以上に加熱し全くカタラーゼを破壊したる後に過酸化水素水(35%)を  $\frac{1}{1000}$  の割合に添加したるものに就き、其の 100c.c. 中に含有せる過酸化水素を定量せるに 33.2 mg なりき。

上表に示すが如く清酒に過酸化水素を添加したる場合は添加後僅か一時間にして其の大部分の失はるるを見る可し。尙、更に同じ試料に就き同様な操作に依り過酸化水素添加後 100 分以内に於ける分解消失の割合を見れば第二表の如し。

即ち添加せる過酸化水素は添加後 30 分にして約其の半量が失はれ稍々カタラーゼ作用強き第一號酒にありては 100 分にして既に過酸化水素の大部分が消失するものの如し。

	即時	10分	20分	30分	40分	50分	60分	70分	80分	90分	100分
第一號	32.3	19.1	12.8	7.7	6.0	3.8	2.6		1.7		0.9
第七號	32.3	25.1	20.4	17.0	12.8	11.5	9.4		6.0		4.3
第十二號	32.3	25.5	20.4	17.0	12.8	11.1	8.5		6.0		4.3
第十五號	32.3	27.2	23.0	17.9	17.9	15.3	14.5		11.1		9.4

(第 2 表)

III 常温に於ける過酸化水素のカタラーゼ破壊作用

清酒に過酸化水素の少量を添加すれば久しからずして其の大部分が清酒中のカタラーゼに依りて分解せらるる事は前述せるが如し。然れども逆にカタラーゼも亦過酸化水素に依りて破壊せらるるの報告あり。<sup>(7)(8)</sup> 據りて清酒中のカタラーゼが常温に於て幾許の過酸化水素に依りて破壊せらるるやを檢せんが爲次の如き實驗を行ひたり。

1. 實驗を行ひたる時期の關係上新酒を得る事能はざりし爲、麴浸出液に酒精を添加して之を新酒と看做したり。製法は次の如し。

麴 1 kg に井水 2 l を加へ常温に於て 4 時間浸漬後濾過す。斯くして得たる麴浸出液に酒精を 15% の割合に添加す。此の浸出液中に含有せらるるカタラーゼを前報<sup>(3)</sup>に於けると同様な方法に依りて定量す。

空試験に於ける N/10 チオ硫酸ソーダ滴定數 .....12.98 c.c.

カタラーゼを作用せしめたる後の滴定數 .....5.89 c.c.

故に分解したる過酸化水素の量は

$$0.001701g \times (12.98 - 5.89) \times 10 = 0.1206 g.$$

(試料 100 c.c. 中のカタラーゼが過酸化水素に作用し、之を二時間中に分解したる過酸化水素の量を示す)。

次に以上の麴浸出液 200 c.c. 宛を採り之に過酸化水素水 (35%) を夫々 0.2 c.c. (1/1000 に當る) 0.4 c.c. (2/1000) 0.6 c.c. (3/1000) 0.8 c.c. (4/1000) 1.0 c.c. (5/1000) 1.2 c.c. (6/1000) 添加し、下表上欄に示す時間毎に試料 10 c.c. 宛を採りて過酸化水素を定量せり。

	添加即時	1 時間後	2 時間後	4 時間後	6 時間後	12 時間後	24 時間後
1/1000	18.7	0	0	0	0	0	0
2/1000	43.0	1.5	0	0	0	0	0
3/1000	69.2	9.9	2.8	0	0	0	0
4/1000	93.6	28.6	18.7	10.3	7.5	3.7	0.9
5/1000	122.6	58.0	46.8	40.2	37.4	34.6	32.7
6/1000	151.6	89.8	81.4	74.8	73.0	71.1	70.2

(第 3 表)

以上の結果を以て見るに新酒の如くカタラーゼ含有量多量なる時は、之に 35% 過酸化水素水を清酒に對し其の  $\frac{5}{1000}$  を添加して初めてカタラーゼを全く破壊し去るを得べき事を知るなり。

2. 次に一回 48 度にて火入を行ひたる醸造試験所製造清酒第一號につき上の實驗と全く同様な方法に依り、唯長時間に亙りて觀察せる結果を下に示す。但し第一號清酒中のカタラーゼを定量せる結果は次の如し。

空試験に於ける N/10 チオ硫酸ソーダの滴定數 .....7.80 c.c.

清酒カタラーゼを作用せしめた後の滴定數 .....4.05 c.c.

$$0.001701g \times (7.80 - 4.05) \times 10 = 0.0638g$$

	2 日後	5 日後	10 日後	1 月後	2 月後
3/1000	0	0	0	0	0
4/1000	24.2	23.8	23.4	20.2	18.0
5/1000	58.3	56.0	54.7	51.3	49.3
6/1000	97.4	93.9	92.8	89.3	86.1
7/1000	136.1	128.3	126.6	120.3	118.9
8/1000	173.5	169.1	164.8	161.5	156.5
9/1000	211.8	208.0	201.2	195.7	187.8
1/100	249.5	246.6	242.9	242.3	233.2

(第 4 表)

以上の結果を見るに、一回火入せる清酒中のカタラーゼを破壊せんと欲せば其の  $\frac{4}{1000}$  に相當する 35% 過酸化水素を添加せざるべからず。上表に於て長時日を経たる場合、其の過酸化水素含量の減少したるはカタラーゼ作用に依るに非ずして、恐らく過酸化水素の自然分解乃至は清酒中の成分と化學反應が行はれたる爲ならん。

IV 加熱に依るカタラーゼの破壊

カタラーゼは酵素一般の如く加熱に依りて破壊せらるる事は周知の事實なるが、酒精 15%~19% を含有した水素イオン濃度概ね 4.0 を示す清酒に於ては熱とカタラーゼ破壊との關係は又特殊なるべき事もあらんと思惟して次の如き實驗を行ひたり。

1. 前出第一號清酒 100c.c. 宛を容量約一合の硝子瓶に採り、下表に示せるが如き種々の温度の湯煎中に浸し、瓶中の清酒の温度が目的の温度に到達してより、15 分間同温に保ちて後取り出し放冷し、全く冷却してより各瓶に 0.1c.c. の過酸化水素水 (35%) を添加し  $\left(\frac{1}{1000}\right)$  を添加してより一定時間毎に、残存せる過酸化水素を定量せり。

	3 時間後	24 時間後	5 日後	10 日後	1 月後
55°	0	0	0	0	0
60°	0.3	0	0	0	0
65°	3.4	0	0	0	0
70°	25.9	25.9	25.0	24.7	22.0
75°	25.9	25.1	24.7	24.7	21.4
80°	26.4	25.9	24.7	23.8	21.4
85°	26.4	25.1	25.0	25.0	22.1

(第 5 表)

此の結果を見るに第一號清酒中のカタラーゼを全く破壊せんが爲には 70 度にて 15 分間以上保持するを要すべきを知る。

2. 上の實驗にて知らるる如く短時間加熱する場合は 70 度にて清酒中のカタラーゼを破壊せしむるを得と雖も、今若し長時間の加熱を續行すれば恐らく 70° 以下の温度にてもカタラーゼを破壊し去るを得べしと思惟せらるるが故に次の如き實驗を行ひたり。

第一號清酒 100c.c. 宛を容量約一合の硝子瓶に採り、前實驗と全く同様なる方法を以て下表に示すが如き各種の温度に加熱し、其の温度を持続する事 3 時間後冷却し、前同様量の過酸化水素を添加、一定時間後其の定量を行ふ。

	6 時間後	24 時間後	5 日後	15 日後	1 月後	2 月後
58°	0	0	0	0	0	0
62°	5.1	1.7	1.2	0.4	0.3	0
66°	25.6	25.3	24.7	24.4	22.1	19.9
70°	26.4	26.1	25.6	24.4	22.9	21.9

(第 6 表)

上の結果を見るに加熱時間を 3 時間とすれば 66° に於て第一號清酒中のカタラーゼを全く破壊し去るを得べき事を知る。

3. 次に 65° 以下の温度にてカタラーゼを破壊せんには幾許の時間を要するやを検せんが爲に次の實驗を行ひたり。

實驗の方法は前同様なり。但し温度は 60 度、62.5 度、65 度の三種。時間は 1 時間乃至 9 時間繼續す。

		24 時間後	5 日後	10 日後	1 月後	2 月後
60°	7 時間	0	0	0	0	0
	8 時間	0	0	0	0	0
	9 時間	0	0	0	0	0
62.5°	4 時間	5.4	4.3	4.2	2.5	2.0
	5 時間	12.6	11.4	10.0	8.3	7.7
	6 時間	19.9	19.1	18.5	15.1	13.3
65°	1 時間	17.6	17.4	17.3	16.7	15.6
	2 時間	28.9	26.0	25.5	24.3	23.5
	3 時間	28.1	26.0	24.8	23.6	22.7

(第 7 表)

上の結果を見るに加熱温度 60 度にては 9 時間加熱を繼續すともカタラーゼの破壊せられたるを認むる能はず。62.5 度にては 6 時間の加熱にて可成のカタラーゼを破壊し得、65 度にては 2 時間にして破壊十分なり。

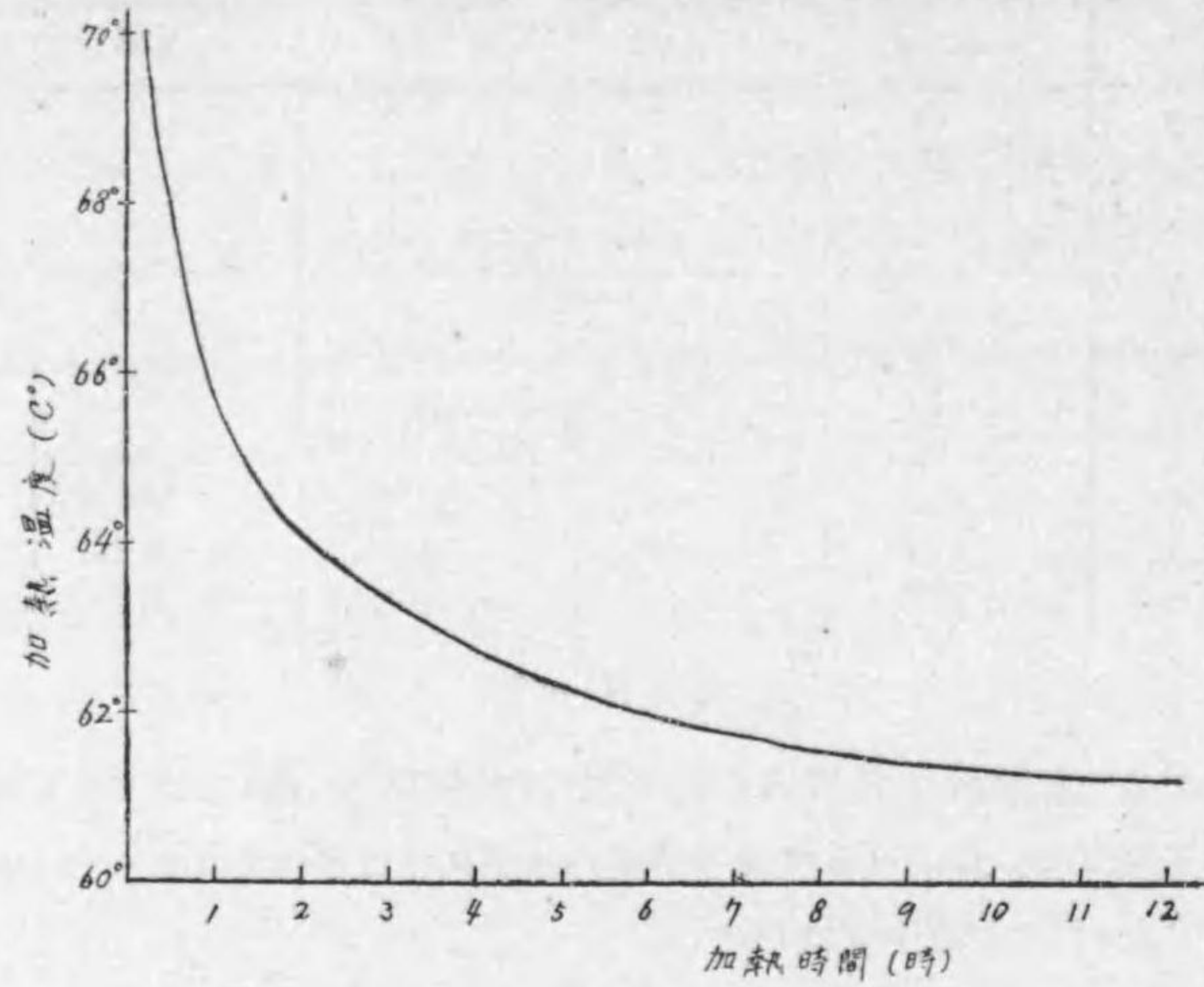
4. 次に前實驗を更に確實にせんが爲、少しく温度時間を變更して同様な實驗を繰り返したり。

	火入温度 60°			火入温度 62°			火入温度 64°				
	24 時間後	10 日後	1 月後	24 時間後	10 日後	1 月後	24 時間後	10 日後	1 月後		
8 時間	0	0	0	5 時間	12.0	11.1	9.8	30 分間	5.8	4.7	4.0
9 時間	0	0	0	6 時間	17.1	15.9	14.1	1 時間	8.2	7.4	5.5
10 時間	0	0	0	7 時間	22.7	22.5	21.4	2 時間	26.0	24.1	23.8
11 時間	4.9	3.9	2.4	8 時間	25.2	23.3	23.0	3 時間	25.2	24.1	22.6
12 時間	5.8	4.7	3.1	9 時間	23.1	22.6	21.8	4 時間	26.4	25.6	24.2

(第 8 表)

上の結果を見るに加熱温度 60° にて 12 時間保つ時、カタラーゼの破壊稍々行はるれども未だ十分ならず。62° にては 7 時間にして略完全なる破壊行はれ、64° にては 2 時間にして破壊完全なり。

以上四種の實驗結果を綜合し之を圖示すれば下の如し。



5. 以上の実験は凡て一回 48 度にて火入したる清酒を用ゐしものなる故、火入前の新酒に就きても実験を行ふべきものなるが、時期の関係上新酒の入手困難なりし爲、次の如き操作に依りて得たる麴浸出液に酒精を添加して之を新酒と看做し、其のカタラーゼの破壊温度を検したり。

米麴 1kg に對し水 2l を加へ、3 時間半冷浸したる後濾過し、得たる麴浸液に 90% 酒精を添加して、酒精を 15% 含有せしむる如くす。此の酒精含有麴浸液中のカタラーゼは可成強力にして之に 35% 過酸化水素水を  $\frac{1}{1000}$  の割合に加へたる場合は添加後 3 時間にして既に過酸化水素を検出するを得ず、又  $\frac{2}{1000}$  の割合に加へたる場合は添加後 8 時間にして全く過酸化水素を検出し得ざりき。  $\frac{3}{1000}$  の割合に加へたる場合は 24 時間後に於ても過酸化水素の反應を示せり。斯の如き含酒精麴浸液を新酒と看做し次の如き実験を行ひたり。

含酒精麴浸液各 100c.c. を一合入ガラス壺に採り 68° 至乃 74° 及び 90° の熱水中に挿入し、品温が其の温度に達したる時壺を熱水中より取出して於冷し、冷却後各壺に 35% 過酸化水素を  $\frac{1}{1000}$  の割合に添加す。添加してより後適當なる時期に過酸化水素を定量したる結果は次の如し。(第 9 表)

	24 時間後	3 日後
68° 達温	0	0
69° "	0	0
70° "	1.5	1.3
71° "	3.1	2.3
72° "	7.7	6.8
73° "	15.3	15.1
74° "	25.3	24.2
90° "	32.9	32.6

(第 9 表)

之を以て見るに新酒を達温火入して其の中に含まるるカタラーゼを全く破壊せんには 73° 以上に加熱するを要するが如し。

6. 清酒に於ける實際の火入方法は清酒を加熱し品温を 50 度乃至 60 度程度に達せしめ、之を特に冷却する事なしに其の儘タンクに集めて貯藏するものなり。故に貯藏の初期に於ては未だ約 50° の温度を保持するが故に此の條件をも斟酌して次の如き実験を行ひ、新酒中のカタラーゼが火入操作に依りて如何に破壊せらるるや又火入後に添加せる過酸化水素が如何に減少しゆくやを稍長期に亙りて調査せり。

用ゐし清酒は昭和十二酒造年度に於て製造せられたる各地の吟醸酒にして、昭和十三年四月醸造試験所に於て開催せられたる新酒の鑑評會に出品せられたるものなり。多くは火入前の清酒にして過酸化水素の分解力比較的強力なるもののみなり。

各種清酒 100c.c. を夫々容量一合入りの瓶に採り 68 度、69 度並びに 70 度の湯煎中に浸し、品温が目的の温度に達したる時、取り出し直ちに 50 度の湯煎中に挿入し其の儘 3 時間保ち、後放冷して全く冷却したる後夫々清酒の  $\frac{1}{1000}$  量の過酸化水素水 (35%) を添加し、後適當なる時期に過酸化水素を定量す。結果は次の如し。

清酒 酒號	68° 達温後 50° 3 時間								69° 達温後 50° 3 時間								70° 達温後 50° 3 時間							
	68	98	108	110	160	167	188	196	68	98	108	110	160	167	188	196	68	98	108	110	160	167	188	196
一日後	21.8	19.7	22.2	19.7	10.9	17.7	17.3	27.9	21.0	19.3	19.7	18.4	11.5	18.1	17.3	21.3	20.6	18.1	13.9	15.6	9.9	16.4	14.8	18.9
一月後	21.2	17.6	21.2	18.4	9.9	16.8	16.1	26.4	20.6	18.4	18.4	17.6	10.7	17.5	16.1	19.1	19.7	16.8	13.0	13.8	8.4	15.3	13.0	17.6
四月後	21.0	17.5	21.0	17.5	8.8	16.1	16.1	26.0	19.7	17.5	18.3	16.8	9.5	16.8	15.4	19.0	19.1	16.1	12.4	13.2	8.1	14.6	13.2	17.5

(第 10 表)

斯くの如く清酒は約 68° に火入れをなして貯藏を行はば、其の中に含有せらるるカタラーゼの大部分は消失する事確實なり。

此の結果は清酒中のカタラーゼ破壊を主たる目的とする清酒の火入法として次の如き方法の實行せらるべきを暗示す。即ち火入器を二箇連結し最初のものは 68 度乃至 70 度程度にし、第二のものは 50 度に保つ。然る時は清酒が此の一組の火入器を通過するや一度速かに 70 度附近の高温に達し後直ちに 50° に低下せしめられ、而して此の温度が暫く貯藏タンク中に於て保たるる事になるべし。然る時は加熱に依る酒質の劣化を可成防ぐを得べく、而も尙カタラーゼの破壊作用は完全なり。

尙参考の爲實驗に用ゐたる八種の清酒に就き含有せらるる酒精量とカタラーゼ量を示せば次の如し。(表中第一項は前表 68° 度達温火入一日後の項を轉載せるもの。第三項は前出の方法<sup>3)</sup>に依りて其のカタラーゼを定量せる結果を示す。)

清酒番號	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	酒精	カタラーゼ
160	10.9mg	15.6%	0.0366g
188	17.3	16.4	0.0408
167	17.7	17.1	0.0442
110	19.7	17.5	0.0544
98	19.7	17.6	0.0638
68	21.8	16.4	0.0493
108	22.2	16.2	0.0340
196	27.9	15.9	0.0366

(第 11 表)

### V 過酸化水素を高温に於てカタラーゼに作用せしめ、之を破壊し去る方法

實驗 III, IV に依り清酒中のカタラーゼが常温に於ける過酸化水素の作用、並びに單なる加熱に依りて如何に破壊せらるるかをを知るを得たり。更に今回は成る可く少量の過酸化水素を用ゐ、成る可く低温度に於てカタラーゼを破壊せんと欲し、之が爲に次に述ぶるが如き方法を案出せり。先づ清酒を一定温度にまで加温し、其の温度に達したる時に過酸化水素を添加し、酵素が熱に依りて不安定となりたる状態と、過酸化水素が熱に依りて其作用激烈となりたる状態とを利用してカタラーゼを破壊せんと試みたり。

1. 前出第五號清酒 100c.c. 宛を容量約一合の硝子壺 36 本に採り、此の中 14 本は 50 度、12 本は 60 度、10 本は 65 度の湯煎中に夫々浸し清酒の温度が湯煎の温度に達したる時其の全部を湯煎中より取出し、其の一部には直ちに清酒に對し下表に示せる割合に過酸化水素水 (35%) を添加し、一部には清酒の常温にまで冷却するを待ちて過酸化水素を添加す。添加後 24 時間及び 1 ヶ月後に清酒中の過酸化水素を定量せり。結果は下表の如し。

火入温度		50°				60°				65°		
過酸化水素水添加量		1/1000	2/1000	3/1000	4/1000	1/1000	2/1000	3/1000	4/1000	1/1000	2/1000	3/1000
冷却後	24時間後	0	0	21.4	51.8	0	0	19.3	52.6	0	5.8	36.1
添加	1 月後	0	0	19.6	49.8	0	0	17.4	51.1	0	4.5	34.0
熱時	24時間後	0	17.2	55.9		2.4	39.0			17.2	49.2	
添加	1 月後	0	15.1	53.6		1.5	38.5			15.8	48.3	

(第 12 表)

第十二表を觀るに過酸化水素を熱時に於て添加すれば、之を冷却後に添加するよりも明かに其のカタラーゼの破壊せらるる事多大なり。例へば 60 度達温加熱を行ふ場合に於て、其の冷却後清酒の 2/1000 (一石當り二合) の割合に添加せる過酸化水素水 (35%) は清酒中のカタラーゼを破壊し盡すを得ざれ共、之を熱時に於て添加すればカタラーゼは全く破壊し

去らるるを見るなり。65 度達温加熱の場合の如きは清酒の 1/1000 (一石當り一合) の割合に過酸化水素水の熱時添加を行へば、含有せらるるカタラーゼは完全に破壊せらる。

2. 上の實驗と同様な方法に依り再度實驗を繰返し其の結果を確む。使用清酒は前同様第五號清酒なり。前の實驗にては清酒の温度が目的の温度に達するや否や直ちに加熱を中止したりしも、今回は下表に示せるが如く種々の加熱時間を採用せり。即ち清酒が目的の温度に達してより 1 時間乃至 3 時間同温に保ちたるものにして、熱時に過酸化水素水を添加する場合は、清酒が目的の温度に達するや否や直ちに過酸化水素を加へて、其の儘規定の時間同温度に保持したり。

火入温度	添加量		1/1000			2/1000			3/1000		
	火入時間		1 時間	2 時間	3 時間	1 時間	2 時間	3 時間	1 時間	2 時間	3 時間
40°	冷却後	24時間後				0	0	0	17.2	20.3	17.2
	添加	1 月後				0	0	0	16.0	18.4	16.1
	熱時	24時間後				16.4	17.2	18.0	50.1	49.3	48.8
	添加	1 月後				14.9	16.0	16.9	49.4	48.4	48.2
45°	冷却後	24時間後				0	0	0	21.9	25.9	18.0
	添加	1 月後				0	0	0	20.8	24.7	17.0
	熱時	24時間後				26.6	27.4	25.9	58.7	58.7	58.7
	添加	1 月後				25.2	26.2	24.7	58.0	58.0	57.6
50°	冷却後	24時間後	0	0	0	0	0	0			
	添加	1 月後	0	0	0	0	0	0			
	熱時	24時間後	2.9	4.9	2.9	33.2	33.5	34.8			
	添加	1 月後	1.5	3.1	1.5	31.7	31.7	33.3			
55°	冷却後	24時間後	0	0	0	0	0	0			
	添加	1 月後	0	0	0	0	0	0			
	熱時	24時間後	7.4	8.4	7.4	39.3	39.3	40.1			
	添加	1 月後	6.0	6.0	6.8	37.8	38.5	39.3			
60°	冷却後	24時間後	0	0	0	0	1.5	5.0			
	添加	1 月後	0	0	0	0	0	2.7			
	熱時	24時間後	13.9	12.2	13.9	47.5	45.8	45.8			
	添加	1 月後	12.8	11.3	12.1	46.9	45.3	43.8			

(第 13 表)

上の結果を見るに加熱温度 40° 乃至 45° の場合は過酸化水素熱時添加に於て全くカタラーゼを破壊せんには、清酒に對し  $\frac{2}{1000}$  の 35% 過酸化水素水を用ゐて十分なれども、冷却後添加する場合は  $\frac{3}{1000}$  を要す。又 50° 以上の場合は、過酸化水素熱時添加に於て全くカタラーゼを破壊せんが爲には、清酒に對し  $\frac{1}{1000}$  の 35% 過酸化水素水を用ゐて十分なれども、冷却後添加する場合は  $\frac{3}{1000}$  を要す。故に何等かの目的の爲清酒中に過酸化水素を若干含有せしめんと欲する時は、清酒の通常の火入れを行ひ(55 度に加熱)之と同時に過酸化水素水 (35%) を其の  $\frac{1}{1000}$  の割合に添加すれば可なり。而して火入時間は上記の實驗結果に徴するにその 1 時間なると 3 時間なるとは何等の相違をも認めざるなり。

3. 過酸化水素を以てカタラーゼを破壊せんとする場合の、温度、過酸化水素の量、加熱時間の三種の條件を、新酒に就きても検討せんが爲、實驗 IV の第 5 項に於て使用せる麴浸出液を用ゐて次の如き實驗を行ひたり。

含酒精麴浸液各 100c.c. 宛一合入ガラス瓶に取り 45 度~55 度の温水中に浸し、品温が其の温度に達したる時 35% 過酸化水素水を試料に對し  $\frac{1}{1000}$ ,  $\frac{1.5}{1000}$ ,  $\frac{2}{1000}$  の割合に添加し、適宜其の温度に暫く置きたる後瓶を温水中より取出し放冷後、過酸化水素を定量す。

		45° にて H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加 60 分同温に保持	50° にて H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加 60 分同温に保持	55° にて H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加直ちに放冷	55° にて H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加 30 分同温に保持	55° にて H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加 60 分同温に保持
$\frac{1}{1000}$	24 時間後			6.1	12.3	12.3
	5 日後			6.0	11.2	12.0
$\frac{1.5}{1000}$	24 時間後		22.6		29.1	29.6
	5 日後		22.3		28.7	28.7
$\frac{2}{1000}$	24 時間後	30.6		40.6	45.2	44.4
	5 日後	30.1		39.6	44.1	44.2

(第 14 表)

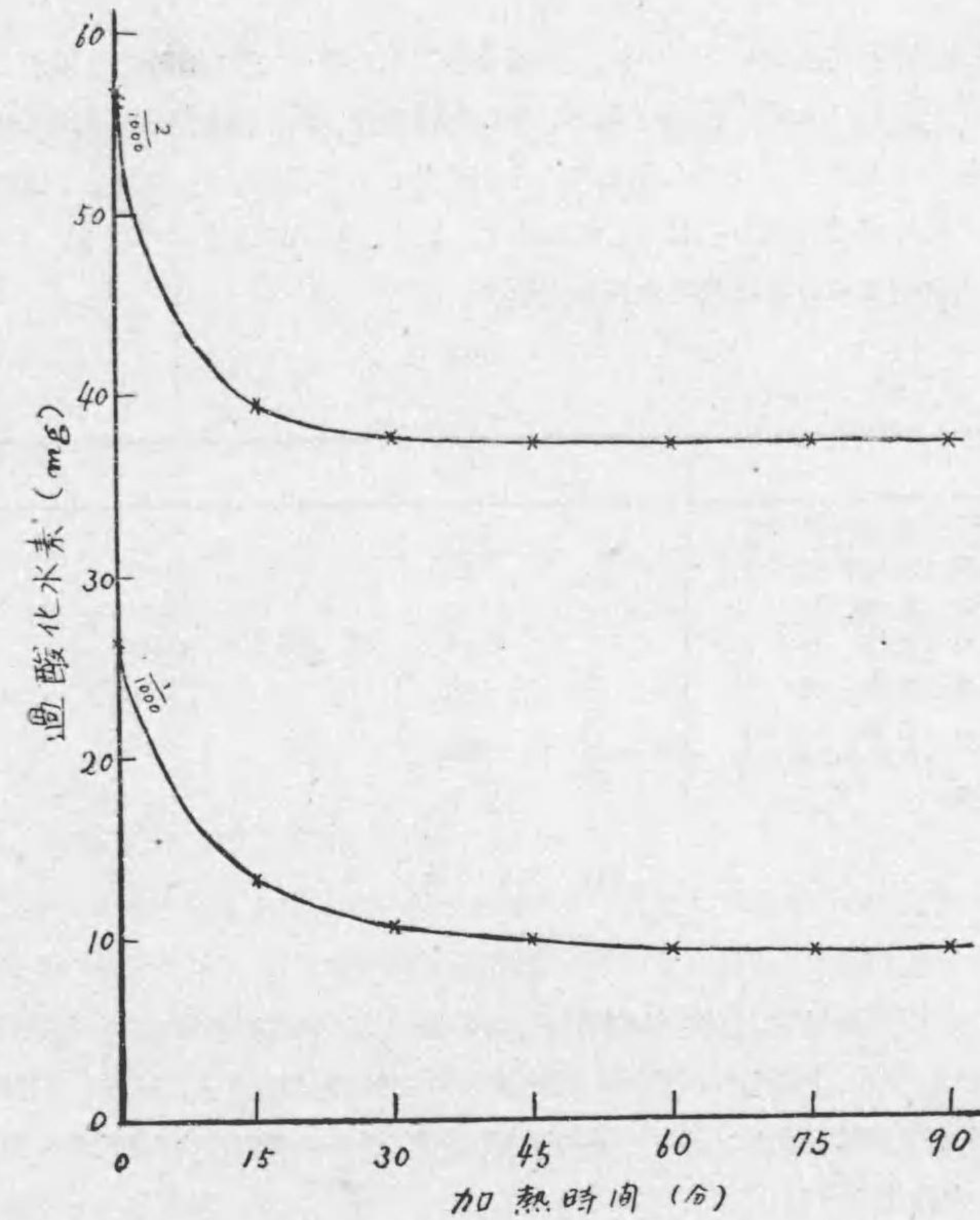
以上の比較試驗として加熱時間を同様にし、過酸化水素を冷却後加へたるものは全部過酸化水素の反應は痕跡程度なりき。

以上の結果より、熱時に於て過酸化水素を添加する方法は、カタラーゼ含有量多き新酒に於ても應用して可なる事を知ると共に、熱時過酸化水素を添加せる場合、之を直ちに放冷せしめず、少くも 30 分以上は同温に保持するが肝要なるを見る。尙、何等かの目的の爲清酒中のカタラーゼを破壊し、而も清酒中に過酸化水素水 (35%) を約清酒量の  $\frac{1}{1000}$  を残留せしめんが爲には、熱時添加の際、清酒一石當り一合五勺の過酸化水素水 (35%) を用ゐれば可なるを知る。

4. 以上種々行ひたる實驗の結果より、清酒に過酸化水素を添加し、清酒中のカタラーゼを破壊する場合如何なる條件を以てすれば、成可く加熱温度低く、また添加すべき過酸

化水素の量を成可く少量となし得るかを知りたり。然れども添加せる過酸化水素が添加直後如何に分解せられ、又如何にカタラーゼを破壊し去るやを示さざりし故、次の如き實驗を行ひ上述の變化を圖示すると共に、清酒の加熱と過酸化水素添加が同時に行はれて始めて完全にカタラーゼが破壊せらるゝ事をも明示せり。

(a) 第五號清酒を 500c.c. 宛四合瓶二本に採り、之を 55 度に保ちたる温水中に挿入し、清酒の品温が 55 度に達したる時、之に過酸化水素水 (35%) を夫々  $0.5c.c. \left(\frac{1}{1000}\right)$ ,  $1.0c.c. \left(\frac{2}{1000}\right)$  添加し、更に 90 分間品温を 55 度に保ちたる後、瓶を温水中より取出して放冷す。以上の経過中適宜ピペットにて清酒を採取し其の中に含有せらるる過酸化水素を定量す。



	$\frac{1}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
0分 (添加即時)	26.3	56.5
15分後	13.2	39.5
30分後	10.8	37.9
45分後	10.0	37.2
60分後	9.3	37.2
75分後	9.3	37.2
90分後 (加熱中止放冷)	9.3	37.2
二日後	8.6	36.7

(第 15 表)

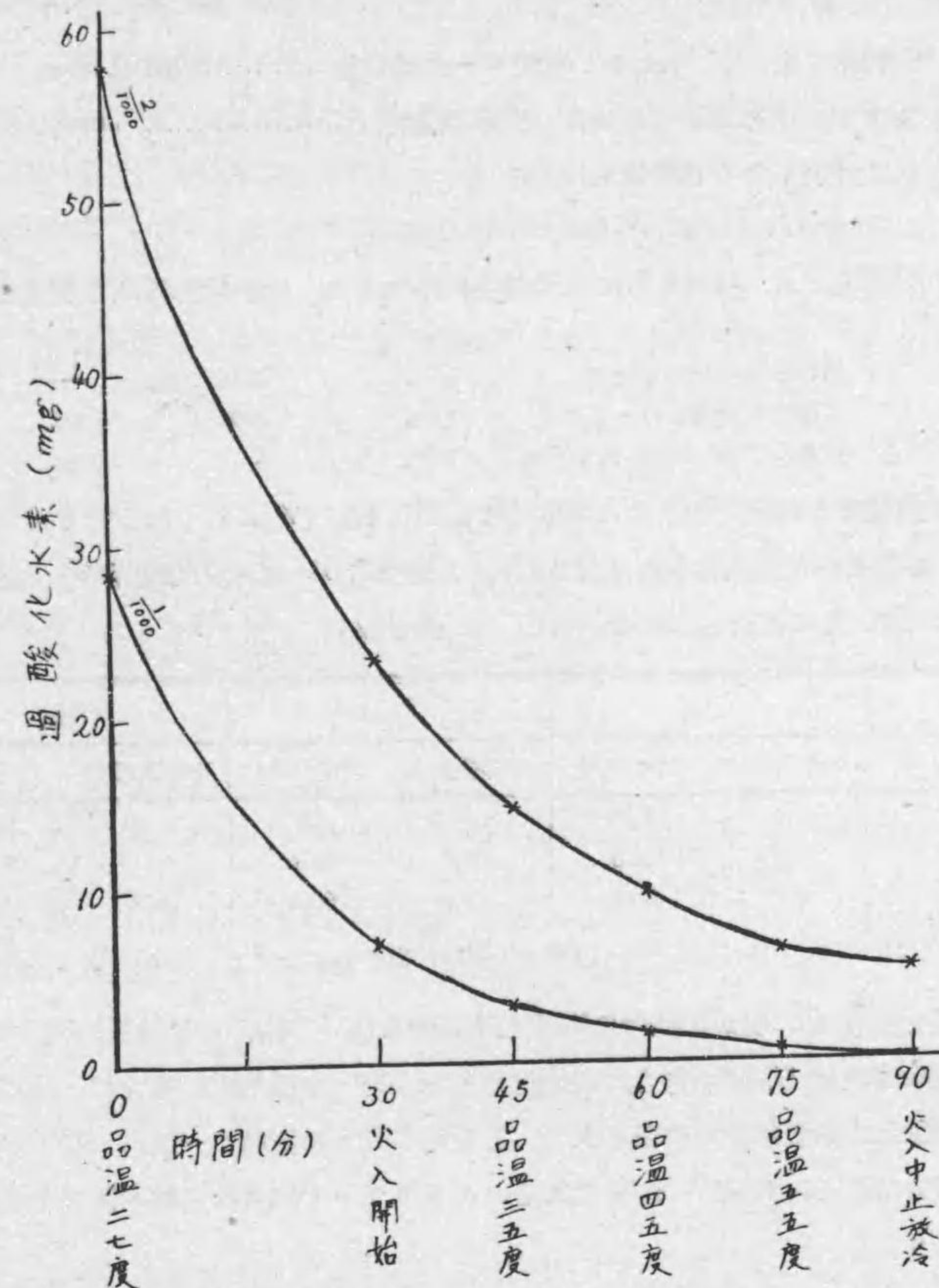
(b) 第五號清酒 (品温  $27^{\circ}$ ) を 500c.c. 宛四合壺二本に採り、之に過酸化水素水 (35%) を夫々 0.5c.c. ( $\frac{1}{1000}$ ), 1.0c.c. ( $\frac{2}{1000}$ ) 加へ、30 分間放置したる後水道水を充したる大形湯煎鍋中にて加熱を開始す。加熱し始めてより 45 分にして品温  $55^{\circ}$  に達す。更に 15 分間同温に保ちたる後湯煎鍋より取出して放冷す。以上の経過中適宜ビベットにて清酒を採取し其の中に含有せらるる過酸化水素を定量す。

	$\frac{1}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
0分 (添加即時)	28.7	59.6
30分後 (加熱開始)	6.9	24.0
45分後 (品温 $35^{\circ}$ )	3.1	14.7
60分後 (品温 $45^{\circ}$ )	1.5	10.0
75分後 (品温 $55^{\circ}$ )	0.8	6.2
90分後 (品温 $55^{\circ}$ ) (加熱中止放冷)	痕跡	5.4
二日後	0	1.2

(第 16 表)

上の實驗 (a) より過酸化水素を熱時添加したる後約 30 分を経過すれば、もはや過酸化水素は分解せられず、之即ち 30 分にしてカタラーゼが全く破壊せられたるを示すなり。故に過酸化水素を熱時添加してカタラーゼを破壊する場合の清酒の火入時間は 30 分乃至 60 分にして十分なるべし。

また實驗 (b) より火入前に過酸化水素を添加し直ちに火入れに移るとも無意味なる事を知る。



### VI 酵素破壊に對する酒精の影響

カタラーゼが熱に依りて破壊せらるる場合に、其處に共存する酒精が酵素の破壊に對して可成りの影響を示す事は別報<sup>(9)</sup>に於て報ぜる處なり。即ち、酒精を含まざる麴浸出液に於て其のカタラーゼ破壊温度は 80 度附近なるも、同じ麴浸出液に酒精を 15% 含有せしむる時は、カタラーゼ破壊温度は 70 度附近に低下するを見る。故に今、實驗の V に於て採用したる過酸化水素と熱との共同作用に依るカタラーゼ破壊法に於ても恐らく酒精の影響を認むるに相違なしと思惟せらるる故、次の如き實驗を行ひたり。

米麴 1kg に對し水 2l を加へ常温にて 4 時間浸漬し、之を濾過して麴浸出液を得。此浸出液に含有せらるるカタラーゼを實驗の III に於けると同様な方法にて定量す。(但



し酵素液は 5c.c. 採りて行ふ)

空試験に於ける  $N/20$  チオ硫酸ソーダ滴定数 ..... 12.4c.c.

カタラーゼを作用せしめたる後の滴定数 ..... 5.03c.c.

故に分解したる過酸化水素の量は

$$0.001701g \times (12.4 - 5.03) \times 20 = 0.2507g$$

次に此の酵素液に水、酒精を下に示す割合に添加して、含酒精酵素液を調製せり。

	酵素液	水	酒精
i 酒精を含有せざるもの	85%	15%	—
ii 酒精を 5% 含有するもの	85%	10%	5%
iii 酒精を 15% 含有するもの	85%	—	15%

斯くして調製せる酒精を含有する酵素液に關し實驗の V に於て行ひたると全く等しき方法にて、加熱並びに過酸化水素添加を行ふ。加熱は  $55^\circ$  にて 1 時間保持し、過酸化水素水 (35%) の添加量は下表に示せるが如し。(24 時間後定量)

酒精 %	$2/1000$		$3/1000$		$4/1000$	
	冷却後添加	熱時添加	冷却後添加	熱時添加	冷却後添加	熱時添加
0	0	19.0		47.7		80.5
5	0	25.3	34.6	56.1		87.0
15	8.1	34.3	29.9	60.8	62.7	92.6

(第 17 表)

此の結果を見るに、明かに酒精の影響を看取せられ、別報<sup>9)</sup>の結論と一致するを見る。特に含酒精酵素液に  $2/1000$  の割合に過酸化水素水 (35%) を添加する場合は、酒精の有無に依り残存過酸化水素量は多大の差を生ず。之を以て見るに清酒が一般に 17% 内外の酒精を含有する故にこそ、實驗 V に於て決定せるカタラーゼ破壊法が能率優秀なる結果を齎すを知るなり。

### 摘 要

1. 清酒に過酸化水素水 (35%) を其の  $\frac{1}{1000}$  の割合に添加すれば、速きは數時間、遅くとも一晝夜にして、添加せる過酸化水素の總てが清酒中のカタラーゼに依りて分解せらる。
2. 清酒中のカタラーゼを過酸化水素の作用に依り、常温に於て完全に破壊せしめんには、清酒の  $\frac{4}{1000}$  量に相當する過酸化水素水 (35%) を添加するを要す。
3. 清酒中のカタラーゼを加熱に依りて破壊せしめんが爲には、次の如き温度と時間との條件あり。
  - a)  $70^\circ$  以上に達せしむ(達温火入)。但し新酒に於ては稍々高温 ( $73^\circ$  以上) を要すべし。

- b)  $64^\circ$  に約 2 時間保つ。
  - c)  $62^\circ$  に約 6 時間保つ。
4. 清酒中のカタラーゼを加熱時にて過酸化水素を添加する事に依りて破壊せしめんには、温度  $40^\circ$  乃至  $45^\circ$  の場合は清酒の  $\frac{2}{1000}$ 、 $50^\circ$  以上の場合は清酒の  $\frac{1}{1000}$  の割合に過酸化水素水 (35%) を添加し少くとも 30 分間加熱操作を繼續せしむる事に依りて其目的を達するを得。
  5. 熱及び過酸化水素を以てカタラーゼを破壊せんとする場合、含有せらるる酒精が之に影響を及ぼし、酒精含量大なれば、カタラーゼの破壊作用も強大となる。

### 引用文献

- (1) 山田正一、松井久夫：醸・試・報，128，37~42，昭. 14
- (2) 藤井與次：日・醸・協，33，570~575，昭. 13
- (3) 山田正一：醸・試・報，128，43~48，昭. 14
- (4) M. Tutihasi: Biochem. Zs., 140, 63, 1923
- (5) L. Liebermann: Pflüg. Arch., 104, 176, 1904
- (6) 板野新夫、荒川左千代：日・農・化，4，34，昭. 3
- (7) S. Morgulis, M. Beber, I. Rabkin: J. biol. chem., 68, 521~533, 535~545, 547~563, 1926
- (8) K. G. Stern: Zs. physiol. Chem., 209, 176, 1932
- (9) 山田正一、増井正三：醸・試・報，128，49~51，昭. 14

## 醸造と過酸化水素 (第五報)

ジアセチル、アセトイン及ブチレングリコールに對する  
過酸化水素の作用

On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part V.  
The action of hydrogen peroxide on diacetyl, acetoin  
and butylene glycol.

松 井 久 夫

山 田 正 一

清酒が火落菌の繁殖に依り所謂火落香の悪臭を生じたる場合之に適量の過酸化水素を添加する事に依り完全に該臭氣を消去し得る事は別報<sup>(1)</sup>に於て報告したる所なり。而して火落香の主體はジアセチルと目せられ居り又清酒の火落に依りジアセチル、アセトイン等の増加し來る事も報告せられたるを以て<sup>(2)</sup>火落香が過酸化水素に依りて消失するは、之等火落香の主體と看做さる一連の物質が過酸化水素の酸化作用に依りて、酸化せられ比較的單純なる物質に變化するが故なるべしと思惟せらる。著者等は此の事實を確めんが爲に先づ火落酒を作りて其の中のジアセチル並びにアセトインを定量し一方此の火落酒に適量の過酸化水素を添加し、其の火落香の消失したる後に前同様ジアセチル並びにアセトインを定量したり。其の結果火落酒中のジアセチルは過酸化水素に依りて完全に分解せらるるも、アセトインは殆んど分解せられざる事を知りたり。故に過酸化水素處理にて火落香の消去するは其の主體たるジアセチルが過酸化水素に依りて分解消失する結果なるべしと推定せらる。然るにジアセチルの如きヂケトンが過酸化水素に依りて分解せらるる事はホレマン<sup>(3)</sup>、パスチユロー<sup>(4)</sup>、ペーゼケン<sup>(5)</sup>等の報する所なり。依りて著者も此の事實を確實にせんが爲に純粹なるジアセチルに過酸化水素を作用せしめたる結果所期の如くジアセチルは分解消失し醋酸の生ずるを認めたり。

尙、火落酒に過酸化水素を作用せしめたる時アセトインは酸化を受けざりしが如きも、果して然るか否か、純粹なるアセトインを用ひて試験したるに、此の場合も殆んど變化を受けざるが如く見え、パスチユロー<sup>(4)</sup>がベンゾイン(此の物質は  $C_6H_5-CHOH-CO-C_6H_5$  なる分子式を有しアセトイン  $CH_3-CHOH-CO-CH_3$  と構造類似す)が過酸化水素に依りて殆んど分解せざる事を報せると一致したる結果を得たり。更に 2・3 ブチレングリコールに對する過酸化水素の作用を検したるも、此の場合も何等確實なる化學反應を見る能はざりき。

尚チアセチル及びアセトインの定量法はフアン・ニール<sup>(6)</sup>の法に依り、2・3 ブチレングリコールの定量法としては富安行雄氏の方法<sup>(7)</sup>に従ひ、又アセトインの定量に於ても同氏の報告<sup>(8)</sup>を参照し定量値の補正を行ひたり。

## 實 験

### I 火落酒中のチアセチル並びにアセトインに対する過酸化水素の作用

1. 清酒(昭和十二年度 東北地方品評會出品酒残酒) 3l に井水 600c.c. を加へ(外割二割加水), 之に火落酒を 10 滴添加して孵卵器(30°)中に放置すれば 6 日後には火落の現象を呈し, 白濁して臭あり。

清酒メーター 一9; 酒精 14.0%; 總酸 0.153%

a) 此の火落酒 1l を採り, 其の儘蒸溜して 500~600 c.c. の溜出液を集め, 之に 20% 鹽酸ヒドロキシラミン溶液 2c.c., 20% 醋酸ソーダ溶液 5c.c., 10% 鹽化ニツケル溶液 2c.c. を加へて 80° に一時間保ち, 此處に生ずる赤色沈澱(ニツケル・チメチルグリオキシム)をゲーチ氏坩堝に集めて秤量す。

ニツケル・チメチルグリオキシム 0.0190 g  
之に相當するチアセチルの量は 0.0190 g × 0.596 = 0.0113 g

故に火落酒 1l 中にチアセチル 0.0113g を含有す。

b) 同上火落酒 300c.c. を採り, 之に鹽化第二鐵 50g を加へて蒸溜し, 溜出し來るチアセチルを前同様にして定量す。

ニツケル・チメチルグリオキシム (300c.c. 中の) 0.0138 g  
1l 中には 0.0138 g ×  $\frac{1000}{300}$  = 0.0460 g  
a) のチアセチルより來るものを除けば 0.0460 g - 0.0190 g = 0.0270 g  
之に相當するアセトインの量は 0.0270 g × 0.61 × 1.18 = 0.0194 g

故に火落酒 1l 中にアセトイン 0.0194 g を含有す。

以上の火落酒 1l に対し 35% 過酸化水素水 2c.c. ( $\frac{2}{1000}$ ) を添加し, 5 日後清酒メーター, 酒精, 總酸を検したるに其の値は過酸化水素を加へざる前のものと變化を認めず。上記の方法に従てチアセチル, アセトインを定量す。

a) チアセチルを定量したるにニツケル・チメチルグリオキシムの沈澱を生ぜず。

b) アセトインの定量は試料 350c.c. を採りて行ふ。

ニツケル・チメチルグリオキシム (350c.c. 中の) 0.0104 g  
1l 中には 0.0104 g ×  $\frac{1000}{350}$  = 0.0297 g  
之に相當するアセトインの量は 0.0297 g × 0.61 × 1.18 = 0.0214 g

故に過酸化水素處理後の火落酒 1l 中にアセトイン 0.0214 g を含有す。之を要するに火落酒中のチアセチルは過酸化水素に依りて全く分解せられて消失し, アセトインは其の

儘分解せられずして存在するもの如し。

2. 昭和十一酒造年度醸造試験所製造にかかる清酒二號酒 3l を採り, 之に前同様二割加水し, 火落菌を移植して火落せしめ, 前同様にして含有せらるるチアセチル並びにアセトインを定量す。

a) 火落したるもの 1l を採り, チアセチルを定量す。

ニツケル・チメチルグリオキシム 0.0085 g  
之に相當するチアセチルの量は 0.0085 g × 0.596 = 0.0051 g

故に火落酒 1l 中にチアセチル 0.0051 g を含有す。

b) 火落したるもの 100c.c. を採りてアセトインを定量す。

ニツケル・チメチルグリオキシム (100c.c. 中の) 0.0040 g  
1l 中には 0.0040 g ×  $\frac{1000}{100}$  = 0.04 g  
a) のチアセチルより來るものを除けば 0.04 g - 0.0085 g = 0.0315 g  
之に相當するアセトインの量は 0.0315 g × 0.61 × 1.18 = 0.0227 g

故に火落酒 1l 中にアセトイン 0.0227g を含有す。

以上の火落酒 1l に対し 35% 過酸化水素 2c.c. ( $\frac{2}{1000}$ ) を添加し, 6 日後チアセチル並びにアセトインを定量す。

a) 火落したるもの 1l を採り, チアセチルを定量す。

ニツケル・チメチルグリオキシムの結晶は極く微量生じたるのみ

b) 火落したるもの 300c.c. を採りてアセトインを定量す。

ニツケル・チメチルグリオキシム (300c.c. 中の) 0.0084 g  
1l 中には 0.0084 g ×  $\frac{1000}{300}$  = 0.028 g  
之に相當するアセトインの量は 0.028 g × 0.61 × 1.18 = 0.0202 g

故に火落酒 1l 中にアセトイン 0.0202g を含有す。

之を要するに火落酒中のチアセチルは過酸化水素に依りて全く分解せられて消失し, アセトインは殆んど分解せられざるが如し。實驗の 1. 及び 2. を綜合するに過酸化水素はチアセチルを酸化分解し去るも, アセトインに對しては殆んど作用せざる事を知る。

### II チアセチルに對する過酸化水素の作用

實驗に用ゐたるチアセチル溶液は細菌の生産したるものを適宜水にて稀釋したるものなり。水溶液中のチアセチルの濃度は 1.586% にして, 之を 5c.c. 採りて  $N/10$  苛性ソーダに依りて滴定するに, 苛性ソーダ溶液 3.5c.c. を要せり。

1. 此のチアセチル溶液 10c.c. を 100c.c. 容定容フラスコに採り之に 35% 過酸化水素水 2c.c. を加へて後水を以て 100c.c. に充す。此の時チアセチルの呈する黄色は過酸化水素の添加により立處に消失し無色となる。

斯くして後六日間を経てより, 其の 75c.c. を採りてチアセチルを定量せんとし, 前記の

試薬を加ふれども、遂にニツケル・ヂメチルグリオキシムの沈澱を見ず。之即ちヂアセチルが過酸化水素に依り全く分解せられたるを證す。

2. 原ヂアセチル溶液 85c.c. に 35% 過酸化水素水 2c.c. を添加して其の黄色を消失せしめたる後、其の中より 5c.c. を採りて N/10 苛性ソーダを以て滴定したるに、苛性ソーダ溶液 39.0c.c. を要せり。之を過酸化水素添加前の場合と比較して甚だ多量の酸が生成せるを知るなり。
3. 以上の如くしてヂアセチルを過酸化水素を以て分解して得たる酸性液は、之をアムモニア水にて中和後、加熱してアムモニアを驅逐し、硝酸銀溶液を加へて白色沈澱(銀鹽)を生ぜしむ。之を集めて再結すれば長片状の光澤ある結晶を得。此の結晶は乾燥器中にて乾燥したる後其一定量を坩堝に採りて焼き、殘溜する銀を秤量す。

銀鹽	0.1584g	殘溜銀	0.1021g
銀鹽中の銀の割合は	$\frac{0.1021}{0.1584} \times 100 = 64.46\%$ (實測値)		
	64.64% (理論數)		

以上の結果を見るも此處に得たる銀鹽は醋酸銀なる事明かにして、ヂアセチルが過酸化水素に依りて分解せられ生成したる酸は醋酸に外ならざるを知る。但し原試料中にも醋酸が存在せるやも知れざる故、銀鹽となれる醋酸がヂアセチルの分解に依りて生じたるものなりとの適確なる證明とは云ひ難し。之に就きては後述すべし。

3. 試料 100c.c. 中に 1.771g のヂアセチルを含む溶液 50c.c. を 250c.c. 容定容フラスコに採り、之を重碳酸ソーダ溶液にて中和す。(プロムチモル・ブルー試験紙中性) 又過酸化水素水 (35%) 2c.c. を同様にして中和したる後、之をヂアセチル溶液に加へ水にて正しく 250c.c. に充す。此の時試料の黄色は直ちに消失す。
- 5 日後以上の混合液 10c.c. を採りて酸を定量するに N/10 苛性ソーダ溶液 1.8c.c. にて正しく中和したり。之を醋酸として計算すれば

$$0.006g \times 1.8 \times \frac{250}{10} \times \frac{100}{50} = 0.5400g$$

即ち原ヂアセチル溶液を過酸化水素を以て酸化すれば、其の 100c.c. 中に 0.54g の酸(醋酸として)が生ずるを見る。此處に生じたる酸はエーテルにて抽出して取り前法と同様にして銀鹽となす。

銀鹽	0.1676g	銀	0.1080g
銀鹽中の銀の割合は	$\frac{0.1080}{0.1676} \times 100 = 64.44\%$		

故に此の酸の醋酸なる事は明確なり。

更に上記 250c.c. 定容フラスコより 75c.c. を採りてヂアセチルを定量す。

ニツケル・ヂメチルグリオキシム	0.0015g
之に相當するヂアセチルは	$0.0015g \times 0.596$

原試料 100c.c. 中のヂアセチルは	$0.0015g \times 0.596 \times \frac{250}{75} \times \frac{100}{50} = 0.0596g$
----------------------	--

故に原試料中のヂアセチルが過酸化水素の作用に依りて、斯くの如くに減少せるを見るなり。

### III アセトインに対する過酸化水素の作用

細菌の生産に由りて得たるアセトイン溶液 (100c.c. 中アセトイン 0.3355g を含有し、之と共にヂアセチル 0.0155g を伴ふ) 100c.c. を 250c.c. 容定容フラスコに採り、之を重曹にて中和し、更に過酸化水素水 (35%) 2c.c. も同様にして中和後添加し、5 日後酸の増加量を検せしも極めて僅少なりき。此の混合液 100c.c. を採りてヂアセチルを定量せるもニツケル・ヂメチルグリオキシムの沈澱を生ぜず。次に 20c.c. を採りてアセトインを定量す。

ニツケル・ヂメチルグリオキシム	0.0388g
原試料 100c.c. 中のアセトインは	$0.0388g \times 0.61 \times 1.18 \times \frac{250}{20} = 0.3492g$

之を以て見るに、ヂアセチルは過酸化水素に依りて完全に分解するも、アセトインは殆んど分解せざるが如し。

### IV 2.3 ブチレングリコールに対する過酸化水素の作用

試験に供せし試料は *Bac. proteus vulgaris* の醱酵液より集めたるものにして、アセトイン、ヂアセチル等の不純物をも含むものなり。

1. 試料 1.303g を 100c.c. 容定容フラスコに採り水を加へて 100c.c. とす。此の中 10c.c. を採りてアセトイン並びにヂアセチルの含量を求む。

ニツケル・ヂメチルグリオキシム	0.0397g
-----------------	---------

故に試料中のアセトイン並びにヂアセチル含量をアセトインとして計算すれば

$$0.0397g \times 0.61 \times 1.18 \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{1.303} = 21.94\%$$

アセトインを蒸溜したる殘液に就き富安行雄氏の定量法<sup>(7)</sup>に従ひてブチレン・グリコールを定量す。

ニツケル・ヂメチルグリオキシム	0.0333g
-----------------	---------

故に試料中のブチレングリコールの量は

$$0.0333g \times 0.624 \times 1.41 \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{1.303} = 22.49\%$$

以上の實驗結果より原試料の成分下の如し。

アセトイン	21.94%
2.3 ブチレングリコール	22.49%

2. 試料 8.454g を 200c.c. 容定容フラスコに採り、重碳酸ソーダにて中和後、豫め中和し置きたる 35% 過酸化水素水 3c.c. を加ふ。更に水を加へて 200c.c. とし、三週間後其の中より 10c.c. を採りて生成せる酸を N/10 苛性ソーダ液にて滴定せるに滴定數と



して 1.2c.c. を得。此の酸を醋酸と看做して計算すれば原試料より過酸化水素に依りて生じたる酸は

$$0.006g \times 1.2 \times \frac{200}{10} \times \frac{100}{8.454} = 1.7\%$$

次に上記 200c.c. 定容フラスコより夫々 5c.c. を採りて二回アセトイン、プチレングリコールの定量を行ふ。

i アセトイン	第一回	第二回
ニツケル・ヂメチルグリオキシム	0.0687g	0.0665g
原試料中のアセトインの量は	23.40%	22.69%
ii 2・3 プチレングリコール		
ニツケル・ヂメチルグリオキシム	0.0506g	0.0555g
原試料中のプチレングリコールの量は	21.06%	23.10%

以上の結果より見るにアセトイン、プチレングリコールは過酸化水素に依りては殆んど變化せざるものならんと推定せらる。

### 摘 要

1. 白濁し悪臭を放てる火落酒に、過酸化水素を適量添加すれば其の悪臭(火落香)を消去し得るが、此の時過酸化水素添加の前後火落酒中に於けるアセトイン並びにヂアセチルの量を定量し比較したる結果、アセトインの量は前後大差なけれども、ヂアセチルは過酸化水素添加後には殆んど消失しをる事を知れり。
2. チアセチル水溶液に過酸化水素を作用せしむれば、立處にヂアセチルの黄色は褪せし、醋酸に變ず。醋酸は銀鹽として證明する事を得たり。
3. アセトイン並びに 2・3 プチレングリコール溶液に過酸化水素を作用せしめんとしたるも、兩者共過酸化水素に殆んど侵されざるが如し。
4. 以上の實驗結果を綜合すれば火落香はヂアセチルに據りて生ずるものにして、此のヂアセチルが過酸化水素に依り直ちに破壊せらるる事が、清酒の火落して悪臭を放てるものに過酸化水素を添加して、其の火落香の消失する主要なる理由となるものなり。

### 引用文献

- (1) 山田正一, 松井久夫: 醸・試・報., 128, 37~42, 昭. 14.
- (2) 山田正一, 高岸勝一郎: 醸・試・報., 122, 31~43, 昭. 10
- (3) Holleman: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas., 23, 170, 1904
- (4) Pastureau: Bulletin de la société chimique de France., 5, 227, 1909
- (5) Böseken: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas., 30, 142, 1911
- (6) Van Niel: Biochem. Z., 187, 472, 1927
- (7) 富安行雄: 日. 農. 化., 13, 972~977, 昭. 12
- (8) 富安行雄: 日. 農. 化., 13, 787~790, 昭. 12

## 醸造と過酸化水素 (第六報)

### 微生物の生育に對する過酸化水素の影響

On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part VI.  
On the effect of hydrogen peroxide on growth or multiplication  
of micro-organisms.

松 井 久 夫  
山 田 正 一

過酸化水素が有機物に接觸して分解する際に、發生機の酸素を生成し強き酸化作用を呈するが故に、病原菌等に對して殺菌作用を營む事は既に周知の事實にして、過酸化水素が廣く醫家の消毒殺菌に應用せらるるは此の性質に由る。故に此の物が一般生物乃至細胞に對して害作用を呈すべき事は明かなるも、文献を探るに細菌乃至病原菌に關しての過酸化水素の作用並びに影響に關する報告は殆んど枚舉に遑あらざれども、病原菌以外の生物に關するものは甚だ少し。古くシュミット<sup>(1)</sup>は酵母、乳酸菌の如き醸造物に關係深き微生物に對する過酸化水素の影響に就きて報告したり。之に依れば、葡萄酒酵母は 1% 過酸化水素に 25 分間作用せらるる場合は一部死滅し、3% のものにて 10 分間作用せられても全部は死滅するには至らず。赤色酵母 (Rosahefe) は 2% の過酸化水素に 15 分間作用せらるる場合全部死滅し、乳酸菌は 1~3% のものに 3~5 分間接觸する事に依りて其の大部分は死滅すと云ひ、同氏は更に少量の過酸化水素が葡萄酒酵母、乳酸菌の發育、醱酵を阻害すべしと報じ居れり。

偶々著者等は濃厚にして而も長期間に亙りて保存に耐ふる過酸化水素水(35%)を入手したる故、之を用ひて種々なる微生物に對する過酸化水素の發育阻害作用を調査せんとして實驗を行ひたり。其の一部火落菌に關するものは別報<sup>(2)</sup>に譲り、本報文にては酒精酵母、清酒酵母、麴かび孢子の發育に對する影響を記述したり。實驗の大要を記すれば次の如し。

酵母は培養液(麴エキス)中に 35% 過酸化水素水が約  $\frac{8}{10000}$  以上添加せらるれば最早發育増殖する能はず。麴かび孢子は培養液(麴エキス)中に 35% 過酸化水素水が  $\frac{30}{10000}$  以上添加せらるれば發芽生育する能はざるを見たり。35% 過酸化水素水  $\frac{8}{10000}$  は純過酸化水素として 0.028% に當り、 $\frac{30}{10000}$  は 0.106% に當る。尙、過酸化水素を添加したる培養液に以上の如き微生物が一旦生育したる後は、其の微生物の分泌するカタラーゼの作用に

依り、培養液中には再び過酸化水素を検出し得ざる事を認めたり。過酸化水素の検出法としては別報<sup>(2)</sup>に於て詳記しをきたる沃度及びチオ硫酸ソーダを用ゐるものを採用せり。

實 験

I ボーリング 13 度の麴エキス 100c.c. 宛を 300c.c. 容三角瓶に採り、常法の如く間斷殺菌を施したる後、之に 35% 過酸化水素水を 0.02c.c.~0.2c.c. (培養液の  $\frac{2}{10000} \sim \frac{2}{1000}$ ) 添加し日本醸造協會第六號清酒酵母を各一白金耳量移植したり。25°~27° の孵卵器中に

日 数	1	2	3	4	5	6
空 試 験	-	+	++	++		
$\frac{2}{10000}$	-	+	++	++		
$\frac{5}{10000}$	-	±	±	+	+	++
$\frac{1}{1000}$	-	-	-	-	-	-
$\frac{2}{1000}$	-	-	-	-	-	-

て培養す。

8 日目に空試験のもの、及び過酸化水素水  $\frac{2}{10000}$  添加のものに付き過酸化水素の検出を行ひしも之を検出するを得ず。即ち添加せられたる過酸化水素は酵母の生産したるカタラーゼに依りて全く分解し去られたるものなり。

II ボーリング 10 度の麴エキス 100c.c. 宛を 300c.c. 容三角瓶に採り、常法の如く間斷殺菌を施したる後、之に 35% 過酸化水素を 0.01c.c.~0.08c.c. (培養液の  $\frac{1}{10000} \sim \frac{8}{10000}$  に相當す) 添加し之に日本醸造協會第六號清酒酵母を各一白金耳量移植したり。27° にて

日 数	1	2	3	4
空 試 験	-	+	++	++
$\frac{1}{10000}$	-	+	++	++
$\frac{2}{10000}$	-	+	++	++
$\frac{4}{10000}$	-	-	+	++
$\frac{6}{10000}$	-	-	-	-
$\frac{8}{10000}$	-	-	-	-

培養す。

數日後各よに就き過酸化水素の検出を行ひたる結果、酵母の繁殖酸酵したるものは全く過酸化水素を検出し得ず、酵母の生育せざりしものは明に過酸化水素の反應を示せり。

III ボーリング 10 度の麴エキス 100c.c. 宛を 300c.c. 容三角瓶に採り、常法の如く間斷殺菌を施したる後、之に 35% 過酸化水素水を、0.01c.c.~0.08c.c. 添加し次に示す如き二種の微生物を一白金耳量宛移植したり。27° にて培養す。

1. 日本醸造協會第六號清酒酵母

日 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											
$\frac{1}{10000}$	-	+	++	++							
$\frac{2}{10000}$	-	-	+	++	++						
$\frac{3}{10000}$	-	-	+	++	++						
$\frac{4}{10000}$	-	-	±	+	+	++	++				
$\frac{5}{10000}$	-	-	±	+	+	++	++				
$\frac{6}{10000}$	-	-	-	-	±	±	+	+	++	++	++
$\frac{7}{10000}$	-	-	-	-	-	-	-	±	±	±	±
$\frac{8}{10000}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

2. Brennereihefe Rasse 12

日 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											
$\frac{1}{10000}$	-	+	++	++							
$\frac{2}{10000}$	-	+	++	++							
$\frac{3}{10000}$	-	-	+	++	++						
$\frac{4}{10000}$	-	-	+	++	++						
$\frac{5}{10000}$	-	-	-	-	+	++	++				
$\frac{6}{10000}$	-	-	-	-	-	-	-	+	++	++	
$\frac{7}{10000}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\frac{8}{10000}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

IV ボーリング 10 度の麴エキス 100c.c. 宛を 500c.c. 容三角瓶に採り、常法の如く間斷殺菌を施したる後、之に 35% 過酸化水素を 0.1c.c.~0.3c.c. (培養液の  $\frac{10}{10000} \sim \frac{30}{10000}$ ) 添加し之に麴かびの胞子を移植し、30° にて培養す。

麴かびは『菱六もやし』より分離せる菌蓋黄褐色なる菌株のものなり。

日 數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>															
空 試 験	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\frac{10}{10000}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\frac{15}{10000}$	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\frac{20}{10000}$	-	±	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\frac{25}{10000}$	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\frac{30}{10000}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

## 摘 要

1. 日本醸造協會第六號清酒酵母を麴エキスに培養する場合、培養液の  $\frac{8}{10000}$  以上に相當する 35% 過酸化水素水を添加すれば最早酵母は生育する能はず。
2. Brennerihefe Rasse 12 を麴エキスに培養する場合、培養液の  $\frac{7}{10000}$  以上に相當する 35% 過酸化水素水を添加すれば最早酵母は生育する能はず。
3. 『菱六もやし』より分離せる麴かび(菌蓋黄褐色)胞子を麴エキスにて培養する場合、培養液の  $\frac{30}{10000}$  に相當する 35% 過酸化水素水を添加すれば最早胞子は發芽する能はず。

## 引用文獻

- (1) B. Schmidt: Hygien. Rdsch., 16, 517~528, 1906
- (2) 山田正一, 松井久夫, 大箸篤一郎: 醸. 試. 報., 128, 81~88, 昭. 14
- (3) 山田正一, 松井久夫: 醸. 試. 報., 128, 54, 昭. 14

## 醸造と過酸化水素 (第七報)

過酸化水素に依る清酒火落の絶對防止に就て

On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part VII.

The perfect prevention of putrefaction of saké

by hydrogen peroxide.

山 田 正 一

松 井 久 夫

大 箸 篤 一 郎

清酒が貯藏中に變敗し所謂火落の現象を呈し、更に一度庫出せるものも火落變敗して戻り酒となる事頗る多く、之等の事實は現在酒造業者の最も恐るる災害なるは何人も認むる處なり。之を防止せんが爲、古くより本邦醸造學者が種々研究を重ね來りしも、未だに適確なる對策の講ぜらるるに至らず、唯防腐劑としてサリチル酸の石當り10匁迄は許容せられ居れども、之にては火落を完全に防止する事難し。其の他パラオキシン安息香酸エステル類の如く法律的に許容せられを防腐劑ありと雖も其の適用には味覺上に缺點あるを認めざるべからず。著者等も火落防止法に關しては多年意を用ゐ來りしが昭和十二年夏偶々江戸川工業所製造に係る 35% 過酸化水素を入手するを得、之が醸造の各方面に於ける利用應用に就きて種々試験を遂行中、別報<sup>(1)</sup>にて示したるが如く過酸化水素が微生物に對し其の生育を阻害する作用あるを認めたるが故に、之を清酒に於ける火落菌に對しても應用せんと欲し、之が實驗に着手せり。

同じ頃藤井與次氏の醸造製品に過酸化水素を利用するの論文<sup>(2)</sup>日本醸造協會雜誌に發表せられ、文中同氏は 35% 過酸化水素水を清酒の  $\frac{5}{10000}$  乃至  $\frac{2}{1000}$  添加すれば、該清酒は絶對に火落する事無しと説けり。然るに別報<sup>(3)</sup>に於て示したるが如く著者の實驗結果に徴するに、清酒に 35% 過酸化水素水を其  $\frac{5}{10000}$  ~  $\frac{2}{1000}$  唯單に添加する場合は數日を出ずして其の全部が完全に清酒中のカタラーゼに依りて分解せられ了り、其の後は勿論過酸化水素の防腐作用を期待するを得ず。故に著者等は尙此の事實を確實にせんが爲、清酒又は其の加水せるものに 35% 過酸化水素水を添加して火落試験を行ひたるに、清酒の  $\frac{2}{1000}$  を添加したるものも明に火落の現象を呈するを認めたり。之當然の歸結にして怪しむに足らず。依つて著者等は前記別報<sup>(3)</sup>に於て示したる如き加熱法に依りて清酒中のカタ

ラーゼを全く破壊してより、原酒の儘及び之に加水せるものに、35%過酸化水素水を添加し以て火落試験を行ひたる結果、案の如く清酒中に一定量(清酒100cc中に過酸化水素約5mg-0.005%)の過酸化水素を含有せしむる事に依りて假令清酒を三割迄加水すとも完全に火落菌の繁殖を許さざる事に成功したり。

尙前記別報<sup>(3)</sup>に於て示したるが如く、カタラーゼを除去せざる清酒と雖も、之の $\frac{4}{1000}$ に當る35%過酸化水素水を添加すれば、其の過酸化水素の作用に依りてカタラーゼを破壊するを得、同時に清酒中に過酸化水素を残留せしめ得と雖も、斯くの如く多量の過酸化水素を用ふるは不經濟なると同時に清酒の香味を甚だしく害し最早嗜好飲料として用ゐる能はず。即ち清酒に防腐の目的に於て過酸化水素を添加する場合は著者等の實驗の如く一度カタラーゼを破壊してより、過酸化水素を添加するか、又は加熱操作と同時に適當量の過酸化水素を添加するか(之にてもカタラーゼは全く破壊せらる)二者の中何れかの方法に據る事が絶対に必要なりと信ず。

實 験

I. 試験に供せし清酒は昭和十二年度醸造試験所に於て醸造したる清酒第六號、第八號、第九號、第十號を合併したるものにして、一回53度に火入せるものなり。之を其の儘又は一割乃至三割加水して火落試験に供したり。但し清酒の加水は内割にして、一割加水酒とは清酒原酒90ccに井水10ccを加へたるものなり。

以上の如き清酒又は清酒に加水したるもの100ccを小壘(容量一合)に採り、之に所定量の過酸化水素を添加し、又は添加せず、之に火落菌を一白金耳量移植して後コルク栓を施し、30度の孵卵器中に静置し、日々其の濁濁状態を観察せり。尙、用ゐたる火落菌は實驗室に於て清酒に自然に繁殖したるものなり。

清酒に添加せる過酸化水素は江戸川工業所製醸造用35%過酸化水素を用ゐたる故、表中に示す過酸化水素水の清酒又は清酒に加水したるものに對する割合は總て35%過酸化水素水としてのものなり。 $\frac{1}{10000}$ は清酒又は加水酒一石に對し一勺(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として清酒の0.0035%)に相當し、 $\frac{1}{1000}$ は清酒又は加水酒一石に對し一合(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として清酒の0.035%)に相當す。

尙、下表に示したる成績の中(-)符號は濁濁を認めざるもの、(+)符號は濁濁を認むる場合に於て、(+)符號の數多きに従ひて濁濁程度の甚だしきを示すものとす。

日 數	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-	-	-	±	±	±	±	±	±	+	+	+	+	++	++	++

原	$\frac{1}{1000}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	±	±	±	±	+	++	
	$\frac{1.5}{1000}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	±
酒	$\frac{2}{1000}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	±	±
	$\frac{3}{1000}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
一割加水酒	-	-	-	±	±	+	++	++	++	++												
	$\frac{1}{1000}$	-	-	±	±	+	+	++	++	++	++											
	$\frac{1.5}{1000}$	-	-	-	-	±	+	++	++	++	++											
	$\frac{2}{1000}$	-	-	-	-	±	±	+	++	++	++	++										
二割加水酒	$\frac{3}{1000}$	-	-	-	-	±	±	±	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
	-	-	+	++	++	++																
	$\frac{1}{1000}$	-	±	+	++	++	++															
	$\frac{1.5}{1000}$	-	±	+	++	++	++	++	++													
三割加水酒	$\frac{2}{1000}$	-	±	+	+	++	++	++	++													
	$\frac{3}{1000}$	-	-	±	±	+	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
	-	±	+	++	++	++																
	$\frac{1}{1000}$	±	+	++	++	++	++															
三割加水酒	$\frac{1.5}{1000}$	±	+	++	++	++	++															
	$\frac{2}{1000}$	-	±	+	++	++	++	++	++													
	$\frac{3}{1000}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$\frac{1}{1000}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

II. 試験に供せし清酒は昭和十二年度醸造試験所に於て製造したる清酒第一號にして、一回48度に火入せるものなり、之を其の儘又は一割乃至三割(内割)加水し、實驗Iと同様な處理に依りて火落試験を行ひたり。結果は下表の如し。







を添加すれば、其の添加量の増大するに従ひて火落菌の發育増殖するを強く防止するを認む。然れども火落菌の繁殖を完全に防止せんとするには可成多量の過酸化水素を添加するを要し、之を實用に供する能はず。

2. 清酒中のカタラーゼを加熱作用に依りて完全に破壊し去りたる後、該清酒 100cc 中に過酸化水素約 5mg (之は清酒の約  $\frac{1}{20000}$  にして 0.005% に當る) を存在せしむれば原酒は勿論、三割加水せる清酒と雖も絶対に火落する事なし。

3. 加熱操作に依り清酒中のカタラーゼを完全に破壊したる場合は此の清酒又は之に一割乃至三割加水せるものの  $\frac{3}{10000}$  に相當する量の 35% 過酸化水素水を添加すれば該清酒の火落を完全に防止するを得 (清酒一石に對し 35% 過酸化水素水 3 勺に當る)。

4. 加熱操作と同時に過酸化水素の添加をなし熱と過酸化水素の共同作用に依りてカタラーゼを破壊し、之と同時に適當量の過酸化水素を清酒中に残留せしめんとする場合には、火入温度 55° 以上に於て約清酒の  $\frac{1}{1000}$  ~  $\frac{7}{10000}$  に相當する量 (清酒一石に對し一合乃至七勺) の 35% 過酸化水素水を添加すれば、該清酒の火落を完全に防止するを得べし。尙過酸化水素の熱時添加法に關しては別報<sup>9)</sup>を参照せられ度し。

#### 引用文献

- (1) 山田正一、松井久夫：醸・試・報、128, 77~80, 昭.14  
 (2) 藤井興次：日・醸・協、33, 570~575, 昭.13.  
 (3) 山田正一、松井久夫：醸・試・報、128, 53~69, 昭.14

## 醸造と過酸化水素(第八報)

### 醸造物竝に飲食物と過酸化水素

On the application of hydrogen peroxide for brewing. Part VIII.

On the application of hydrogen peroxide for the preservation  
or the refining of beverages and brewages.

松 井 久 夫

山 田 正 一

過酸化水素を飲食物に何等かの目的の爲に混入する事は古くより甚だ多數の報告あり。而も其の大多數は過酸化水素の殺菌作用を利用し、飲食物を防腐して其の保存を全からしめんとするにあり。就中外國文献に於て散見せらるるは牛乳の殺菌に役立てんとせるものにして、ゴードン<sup>(1)</sup>、ボーマン<sup>(2)</sup>、バンヂニ<sup>(3)</sup>、ファシエ<sup>(4)</sup>、ミラー<sup>(5)</sup>等は殺菌の目的にて牛乳に過酸化水素を添加し、其の保存性を増大せしめ得るや否やに關して報告せり。又バターに添加して殺菌せんとしたる者もあり<sup>(6)</sup>。醸造物に添加する例としてはフェレエ<sup>(7)</sup>が葡萄酒中に過酸化水素を添加し以て其の香味を良好にせんと試みたるも、其の結果は逆に香味の悪化ありしのみなりきと云ふ。更に近き例を求むれば藤井氏<sup>(8)</sup>の報告あり。之に依れば清酒に過酸化水素を添加すれば其の香味並びに色相を改善し得、アルコール、焼酎も同様に美化せられ、醤油、アミノ酸等も過酸化水素に依りて其の香味、色度を改善し得らると云ふ。更に同氏は醤油、アミノ酸、清酒に過酸化水素を添加して之等醸造物乃至製品の腐敗又は生黴を完全に防止し得たりと報ぜり。

清酒並びに腐敗酒に過酸化水素を添加して其の保貯性を全からしむる事乃至腐敗臭を除去する事に關しては、筆者等が別報に於て詳述する處<sup>(9)(10)</sup>なる故此處にては説かず、本報文に於ては醤油、アミノ酸液、酢、カルピス、トマトケチャップ、コーヒーシラップ、トマトスープ、チキンスープ、煉乳に對して過酸化水素添加が如何なる効果を齎すやを取扱ひたるものなり。其の結果を略記すれば次の如し。

#### 1. 醤油の場合

醤油に多量の過酸化水素を加ふれば著しく其の色度を減ぜしむるを見る。故に醤油の色度を淡麗ならしむる目的を以て過酸化水素を用ゐて可なるが如く見ゆれども實は然らず。醤油に過酸化水素を混入するに盛に氣泡を發すると同時にアルデヒド類の臭氣甚しく、之が爲に香味甚だ劣化し既に之を調味料としては用ゐる能はざらしむ。此の原因は恐らく

醤油中のアミノ酸乃至類似の物質と過酸化水素とが反応するに基くものなるべし。特に恐らくフェニルアラニンに作用し生成するフェニルアセトアルデヒドのヒアシンス様香気の如きは此の際寧ろ不快臭として感ぜしむる最たるものならん。然らば若し過酸化水素とアミノ酸乃至類似の物質との化学反応を成る可く避けんが爲、過酸化水素の添加量を僅少とし、醤油中の過酸化水素の濃度を小ならしめんとすれば(醤油一石當り 35% 過酸化水素水一合程度) 可なるべしと思はれんも、醤油中には強力なるカタラーゼ(恐らく麴菌の生産せるものならん)の存在するを以て、かかる僅少なる過酸化水素は立處に分解消失し、何程の效能をも示さざるなり。

又過酸化水素が微生物の發生を阻害する事實は別報<sup>(11)</sup>に於て示したるが如く筆者等の認むる處なるも、醤油に之を應用したる場合は殆んど其の効果を認むる能はざるが如き結果を得たり。此の原因は前述の如く醤油中のカタラーゼが添加せる過酸化水素に作用して之を分解消失せしむることは論を俟たずと雖も、假令何等かの方法を講じて醤油中のカタラーゼを除去し得たりとするも、添加せられたる過酸化水素は醤油中の各種物質特にアミノ酸類と化学反応を惹起して失はれ、數時間を出でずして検出せられざるに至る。過酸化水素の消失したる以上、其の防腐力の顯はるる事の絶對にあるべからざる事は理の當然とする處なる可し。

以上略述せる結果は前記藤井氏の發表にかかる結果とは全然相反するものなり。

### 2. アミノ酸液の場合

アミノ酸液に過酸化水素を用ゐたる場合も其の結果に於て前述の醤油の場合と同様なり。勿論大豆粕の如きものを強鹽酸に依り長時間に亙りて分解したるアミノ酸液には、カタラーゼの存在すべき理由無けれども、前述せる如くアミノ酸と過酸化水素は反應し易きが故に、アミノ酸液に過酸化水素を混入すれば其の多量の場合は惡臭を發生し寧ろ之を劣化せしむるものにして、又其の少量の場合は反應により暫時にして消失す可きものなり。

此處に一言すべきは、醤油又はアミノ酸液に稍、多量の過酸化水素を混入したる場合數分にして甚だ激しく發泡し、同時に異臭(イソ・ヴァレルアルデヒドの如き臭氣)を發し來る事實にして、之は種々なるアミノ酸の水溶液に過酸化水素が直接作用し概ね炭素原子一價低位のアルデヒドを生成する反應に基くものなれども時に醤油又はアミノ酸液中に恰も過酸化水素の反應速度を増大する物質例へば鐵鹽類の如きの微量が存在する可能性もあるべく<sup>(12)</sup>此の事に就きては他日再び論ずる事ある可し。

### 3. 食酢の場合

醸造に依りて製する市販の食酢は、一種のバクテリア臭、チアセチル臭を有す。之に過酸化水素水(35%)を試料の $\frac{1}{1000}$ 程度に添加すれば、2~3日にして之等の臭氣は全く消失し恰も合成酢の如き香味に變化す。チアセチルが過酸化水素に依りて破壊せらるる事は別報

<sup>(13)</sup>に於て述べたる處なる故チアセチル臭が消失するは當然の理なり。但し脱臭後の酢が原酢に比し優良化せられしや否やは疑問なり、少くとも天然酢特有の細菌臭は失せたり。

### 4. カルビス・コーヒーシラツブ・トマトケチャツブ・スープ類・無糖煉乳の場合

以上の如き飲食物が特に夏日バクテリアに依りて腐敗し易く、また微を生ずるもの多く、カルビスの如きは野生酵母繁殖の爲か炭酸ガスを發して開栓の際小爆音を發するは屢、經驗する處なり。依つて筆者等は之等飲食物をして人體に對して何等害を與へず、而も其の貯藏期間を長からしめんが爲に、之等に過酸化水素を添加して其の腐敗状態・生微状態を觀察したる結果、上記の如き飲食物は其量の $\frac{1}{1000} \sim \frac{2}{1000}$ に相當する 35% 過酸化水素水を添加する事に依りて著しく其の保貯性を増大し得る事を確めたり。

以上の場合常に現はるる事實は飲食物に可成多量の過酸化水素を含有せしめたる場合にも微類の屢、發育し來りて、完全には防ぎ難きの感を起さしむる場合多し。之即ち微類が甚だ多量のカタラーゼを生産する爲なるべく、僅かにても一度微を生じたる後は、其のカタラーゼの分解作用に依りて含有せらるる過酸化水素は消失し、最早や過酸化水素の防腐作用を期待するを得ざるなり。

## 實 験

### 1. 醤油に對する防微試験の一

醸造試験所に於て醸造したる醤油(火入前のもの)に井水を二割加水し、之を 100cc 宛 500cc 容三角壺に採り、35% 過酸化水素水を 0.05cc ~ 0.2cc (加水醤油に對し $\frac{5}{10000} \sim \frac{2}{1000}$ に相當する量) 添加してより、之に醤油微(實驗室に於て醤油の表面に自然發生したるもの)を一白金耳量宛移植し 27 度の孵卵器中に靜置し毎日觀察せり。

35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H 數	1	2	3	4	5	6	7	8	9
空 試 験		-	-	-	-	+	++	++	++	++
$\frac{5}{10000}$		-	-	-	-	+	+	++	++	++
$\frac{1}{1000}$		-	-	-	-	+	+	++	++	++
$\frac{2}{1000}$		-	-	-	-	+	+	+	++	++

### 2. 醤油に對する防微試験の二

前記の醤油を 60 度乃至 70 度にて 30 分乃至 50 分加熱火入れをなして後井水を二割(内割)加水し、之を 100cc 宛 500cc 容三角瓶に採り 35% 過酸化水素水を 0.05cc ~ 0.2cc (加

水醬油に對し  $\frac{5}{10000} \sim \frac{2}{1000}$  に相當する量) 添加してより、之に前記の醬油徴を一白金耳量宛移植し 30 度の孵卵器中に靜置し毎日徴の發育狀態を觀察せり。

日 數	1	2	3	4	5	6	7	8	9
35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									
空 試 驗	-	+	++	++	++				
$\frac{5}{10000}$	-	+	++	++	++				
$\frac{1}{1000}$	-	+	++	++	++				
$\frac{2}{1000}$	-	+	++	++	++				

3. 醬油に對する防微試験の三

前記の醬油を 75 度乃至 80 度に 20 分間加熱火入し醬油中に含有せられをりたるカタラーゼを全く破壊し去りたる後、井水を二割五分加水し、之を 100cc 宛 500cc 容三角瓶に採り 35% 過酸化水素水を 0.06cc ~ 0.1cc (加水醬油に對し  $\frac{6}{10000} \sim \frac{1}{1000}$  に相當する量) 添加してより、之に前記の醬油徴を一白金耳量宛移植し 30 度の孵卵器中に靜置し毎日徴の發育狀態を觀察せり。

尙 2 日目に醬油中に添加せられたる過酸化水素の殘留するや否やを夫々に就きて檢せしに何れも過酸化水素の反應を示さざりき。

日 數	1	2	3	4	5	6	7	8	9
35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									
空 試 驗	-	+	++	++	++				
$\frac{6}{10000}$	-	+	++	++	++				
$\frac{8}{10000}$	-	+	++	++	++				
$\frac{1}{1000}$	-	+	++	++	++				

4. 醬油に對する防微試験の四

前記の醬油を 75 度乃至 80 度に 20 分間加熱火入してカタラーゼを除きたる後、井水を二割加水(内割)し、之を 100cc 宛 500cc 容三角瓶に採り 35% 過酸化水素水を 0.05cc ~ 0.4cc (加水醬油に對し  $\frac{5}{10000} \sim \frac{4}{1000}$  に相當す) 添加してより、之に前記の醬油徴を三白金耳量宛移植し 30 度の孵卵器中に靜置し毎日徴の發育狀態を觀察せり。

日 數	1	2	3	4	5	6	7	8	9
35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									
空 試 驗	-	-	+	++	++				
$\frac{5}{10000}$	-	-	+	++	++				
$\frac{1}{1000}$	-	-	+	++	++				
$\frac{2}{1000}$	-	-	+	++	++				
$\frac{4}{1000}$	-	-	+	++	++				

5. 醬油に混入したる過酸化水素の消失

實驗 3.4 に見たる如く、醬油中に混入せられたる過酸化水素はカタラーゼの存在せざるが如き狀態にても刻々に減少し、終には消失し全く其の効を示さず。筆者は醬油中に混入せられたる過酸化水素が如何に消失するやを知らんが爲次の如き實驗を行ひたり。

a. 醬油中の過酸化水素の定量法

100cc 乃至 200cc 容の三角瓶に過酸化水素を含有する醬油 1cc を採り、之に 5% ヨードカリ溶液 5cc, 5% 硫酸 5cc を加へ直ちにコルク栓を以て密栓し約 40 分間放置後水 20cc を注加し醬油の呈する色度を稀薄ならしめ可溶性澱粉液を加へて  $\frac{1}{40}$  規定チオ硫酸ソーダ溶液にて滴定を行ふ。滴定數より檢液 100cc 中の過酸化水素量を求むるには次の式に依る。

$$0.42525 \text{ mg} \times f \times 100 \text{ (但し } f \text{ はチオ硫酸ソーダ液の係數, } x \text{ は滴定數を示す)}$$

醬油中に含有せらるる過酸化水素が微量なる時は試料の採取量を 2cc ~ 5cc とす。但し此の時滴定時に添加する水の量を 30cc ~ 50cc とするを要し液量の多くなりたる時は滴定に用ゐるチオ硫酸ソーダ溶液の濃度を稍、高くし  $\frac{1}{40}$  規定程度のもを使用する方便なる可し。

b. 前記醸造試験所製造にかかる醬油を 100° に加熱しカタラーゼを完全に破壊し去りたる後冷却し、之に種々なる割合に 35% 過酸化水素水を添加し (醬油に對し  $\frac{1}{1000}$  乃至  $\frac{5}{1000}$  の割合に加ふ) たる後一定の時間後に前述の如き方法に依りて殘留する過酸化水素を定量せり。(表) (表中の mg 數は試料 100 c.c. 中に含有せらるる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の量)

之を以て見るもカタラーゼの存在せざる場合と雖も、醬油に混入せられたる過酸化水素が短時間にして、消失する事は明にして沉んやカタラーゼの存在する普通醬油に於ては過酸化水素の失はるる事更に速なる事は推して知る可きのみ。

時間	添加即時	24 時間後	48 時間後
35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
1 1000	微量	0 mg	0 mg
2 1000	25.5 mg	0 mg	0 mg
3 1000	46.8 mg	0 mg	0 mg
4 1000	76.5 mg	0 mg	0 mg
5 1000	106.3 mg	微量	0 mg

附 1. 醤油中に混和せられたる過酸化水素の検出法

試料を約 10 倍に稀釋し、之を小試験管に 2cc 採り、稀硫酸 (1:3) 0.5cc、10% ヨードカリ溶液 0.5 cc を注加して良く混合した後、可溶性澱粉液 (1%) を靜かに二、三滴管壁に沿ひて注げば  $\frac{1}{10000}$  程度の濃度なる極く微量の過酸化水素を含有する場合と雖も、直ちに又は數分後紫色の層の生ずる事に依りて検出するを得る。

附 2. 過酸化水素を常温に於てロイシン、アラニンの如きアミノ酸の水溶液に添加すれども氣泡を發して反應するが如き事なし。然るにグルタミン酸鹽は徐々に發泡して反應し、又ロイシン酸も發泡して反應するを見る。

附 3. 醤油に多量の過酸化水素を注加すれば直ちに猛烈に氣泡を發し液の全表面は氣泡にて覆はる。然るに 76度~77度 に於て 30 分間加熱せるものは最早過酸化水素を混和すとも甚しき氣泡を發する事なし、之即ち熱に依りてカタラーゼの破壊せられたるが爲なり。カタラーゼの破壊温度並びに加熱時間は醤油の種類に依りて異なるべきも比較的高温、長時間を要するらしく、試験所製造に係る上記の醤油にありては 75 度にて 15 分間加熱すともカタラーゼ破壊は完全ならざりき。

6. 食酢に對する過酸化水素の作用

試験に供したる食酢は中野酢店製造に係る『ミツカン酢』にして之をフラスコに 50cc 採りて 35% 過酸化水素水 0.05cc (酢に對して  $\frac{1}{1000}$  量に當る) 添加し數日後、香味を検するに原の食酢に感ぜらるるバクテリア臭、ジアセチル臭は全く失はれ、恰も合成酢の如きものと變化し居れり。

7. カルピスに對する過酸化水素の防腐作用

500cc 容三角瓶にカルピスを 100cc 採り其の儘約 25 度の室中に放置するに一週間に於て黴の發生を見、又液表に膜狀のものを生ず。然るに此の時、100cc の試料に對し 0.1 cc ( $\frac{1}{1000}$  に相當す) の 35% 過酸化水素水を添加せるに一ヶ月を経るも製品に變化あるを認めざりき。

8. トマトケチャップに對する過酸化水素の防腐作用

試験に供したるは『かごめ』印のケチャップにして、之を 300cc 容三角瓶に各 50cc 宛を採り 35% 過酸化水素水を試料の  $\frac{5}{10000}$  ~  $\frac{15}{10000}$  添加し室温 (25°) に放置するに空試験のもの、過酸化水素水を  $\frac{5}{10000}$  添加せるもの、 $\frac{10}{10000}$  添加せるもの等は約 10 日にして黴の發生するを認めたれども  $\frac{15}{10000}$  添加せるものは遂に黴を發生する事なく、約 1 ヶ月にして始めて醋酸エチルの芳香を發する酵母の聚落一ケ生じたるのみ。

9. コーヒーシラップに對する過酸化水素の防腐作用

試験に供せしシラップはタシモ製『スリー・キヤッツ』コーヒーシラップにして、之を三角瓶に少量取りて室温 (25 度) に放置しおけば 3 日乃至 5 日間にして表面に黴を發生す。此の場合試料の  $\frac{1}{1000}$  の量の 35% 過酸化水素を添加しをけども、同様 7 日間にして黴の發生するを見たり。

10. 無糖煉乳に對する過酸化水素の防腐作用

試験に供せし無糖煉乳は明治製菓會社製無糖煉乳にして、之を 100cc 宛 300cc 容の三角瓶に採り 35% 過酸化水素水を試料の  $\frac{5}{10000}$  ~  $\frac{2}{1000}$  添加して室温 (25 度) に放置す。結果は次の如し。

日数	1	2	3	4	5
35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					
空 試 驗	—	腐敗す			
5	—	微を生ず	腐敗す		
10000	—	—	膜を生ず		
8	—	—	微を生ず	凝固す	
10000	—	—	微を生ず		
10	—	—	微を生ず		
10000	—	—	微を生ず		
15	—	—	微を生ず		
10000	—	—	—	微を生ず	
20	—	—	—	微を生ず	
10000	—	—	—	微を生ず	

11. チキンスープに對する過酸化水素の防腐作用

試験に供したるスープは泰食品工業所製罐詰チキンスープにして之を 50cc 宛 200cc 容の三角瓶に採り、35% 過酸化水素水を試料の  $\frac{4}{10000}$ 、 $\frac{6}{10000}$ 、 $\frac{11}{10000}$  の割合に添加し、室温 (25 度) に放置す。其の結果空試験のもの並びに過酸化水素添加量  $\frac{4}{10000}$  のものは 4 日目に腐敗し、 $\frac{6}{10000}$  のもの、 $\frac{11}{10000}$  のものは 6 日目に黴の發生するを見たり。

12. トマトスープに對する過酸化水素の防腐作用

試験に供したるは泰食品工業所製罐詰トマトスープにして、之を水にて二三倍に稀釋し其の 50cc 宛を 200cc 容の三角瓶に採り、35% 過酸化水素水を試料の  $\frac{3}{10000}$ 、 $\frac{5}{10000}$ 、

$\frac{1}{1000}$ 、 $\frac{2}{1000}$ 宛添加し、室温(25度)に放置す。其の結果、空試験のものは開罐後2日目に於て菌を生じ、 $\frac{3}{10000}$ ～ $\frac{1}{1000}$ を添加したるものは3日目に於て菌を生じたるも、 $\frac{2}{1000}$ を添加したるものは10日目に於て漸く菌の発生するを見たり。

### 摘 要

1. 醤油に過酸化水素を添加すれば猛烈なる気泡の発生するを見る。此は醤油中に含有せらるる(麹菌の分泌せる)カタラーゼの作用に依りて過酸化水素が分解せられて酸素ガスを発生するが爲にして、醤油に對し $\frac{1}{1000}$ 程度の35%過酸化水素は數時間にして消失すべきものなり。然るに假令何等かの方法に依りて醤油中のカタラーゼを破壊したりとなすも、醤油中には過酸化水素と化合すべき幾多の物質(アミノ酸等)あり、更に過酸化水素の化學反應を促進せしむるが如き物質の存在するらしく、醤油に對し $\frac{1}{200}$ 量(醤油一石に對し五合)の35%過酸化水素水を添加すとも、二日後には過酸化水素は痕跡だにも検出し能はざるまでに消費せられあり、爲に醤油に對し防腐作用、殺菌作用の利用の目的に過酸化水素を用ゐる事は殆んど不可能にして、前記防菌試験の結果に徴するも明白なり。之藤井氏の報告とは著しく其の結果の異なる處なりとす。

2. アミノ酸液に過酸化水素を添加すれば、過酸化水素は直ちにアミノ酸液中の種々なるアミノ酸及び類似の物質に作用するものの如く、イソヴァレルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドの如き香、其他の悪臭異臭を発生するを以て香氣改良の目的にて之を實用に供する事は恐らく不可能ならん。

3. アミノ酸液はカタラーゼを含有せざれども、過酸化水素を消費する事、恰もカタラーゼを除きたる醤油に於けるが如し。故に醤油に於けると同様之に過酸化水素を添加すとも何等防腐、防菌性を高むる事を得ざるべく、徒に異臭を生ずるのみなり。

4. 醤油中に混和せられたる過酸化水素の検出法、並びに定量法を案出し記載せり。

5. 醤油中のカタラーゼを破壊せんには76度～77度に於て30分間加熱するを要す。

6. 食酢に35%過酸化水素水を適量(食酢に對し $\frac{1}{1000}$ 以下の割合)添加する事に依りて、其のバクテリア臭、ジアセチル臭を全く除く事を得、醸造酢を合成酢に近からしむ。

7. カルビス、トマトケチャップ、コーヒーシラップ、無糖練乳、チキンスープ、トマトスープ等の飲食物に對し過酸化水素が防腐力乃至防菌力を有する事は上記の實驗に依りて確實なり。然れども、可成多量の35%過酸化水素水(試料の $\frac{2}{1000}$ )を添加すとも、完全に防腐、防菌し得る能はざるものの如く、特に菌類は過酸化水素に對する抵抗力大にして、飲食物に添加せられたる過酸化水素は腐敗菌の生育するを許さざるが如きも、一度菌の侵す處となれば、菌絲の生産するカタラーゼに依りて過酸化水素は立處に消失し、最

早何等の効果をも期待するを得ざるなり。

以上種々なる飲食物に對する試験を通覽するに防腐・防菌の目的には一般に少くとも其の $\frac{1}{1000}$ 乃至 $\frac{2}{1000}$ 或は夫れ以上の量の35%過酸化水素水を用ゐざる可からざる事を認めたり。

### 引用文献

- (1) P. Gordan : Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk., II, 13, 716, 1904
- (2) E. Baumann: Münch. med. Wochschr., 52, 1083, 1905
- (3) P. Bandini : Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk., I, 41, 271, 1905
- (4) M. Fouassier: Lait, 1, 171, 1921
- (5) A. Müller : Milchwirtschaftl. Zentralbl., 51, 25, 1922
- (6) A. Hesse : Milchwirtschaftl. Zentralbl., 2, 487, 1906
- (7) L. Ferré : Ann. des Falsifications, 13, 475, 1920
- (8) 藤井 與次: 日. 醸. 協., 33, 570, 昭13
- (9) 山田正一, 松井久夫, 大塚篤一郎: 醸. 試. 報., 128, 81～88, 昭.14
- (10) 山田正一, 松井久夫: 醸. 試. 報., 128, 37～42, 昭.14
- (11) 松井久夫, 山田正一: 醸. 試. 報., 128, 77～80, 昭.14
- (12) R. C. Hockett, C.S. Hudson: J. am. chem. soc., 56, 1632, 1934
- (13) 松井久夫, 山田正一: 醸. 試. 報., 128, 71～76, 昭.14

## 粗製アミノ酸液の臭気成分に就て (第二報)

アセトイン系物質の存在

On the component of odour in the hydrolysed liquid  
of materials containing protein. Part II.

深 井 冬 史

野 々 村 誠 一

### 緒 言

著者の一人は曩に粗蛋白質の分解物である粗製アミノ酸液の臭気成分を検索して酸性液から蟻酸、醋酸、レビュリン酸等を分離し是等はアミノ酸の所謂臭気の一部を構成することを確證した。尙ほ其際該酸性液をエーテルで浸出した液に就て種々の定性反應を試みた處がアセトイン系物質の反應が可成顯著に表はれたので其分離又は定量に努力して居たがアセトインと2-3ブチレングリコールの存在に就て確證を得たので次に之を報告する。

普通アセトイン系物質として稱へられてゐる物質はジアセチル  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 、アセトイン或はアセチルメチルカルピノール  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$  及び2-3ブチレングリコール  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$  の三者を云ふのであつて是等は夫々前者の還元によつて生成される極めて親近な關係を有する化合物である。

アセトイン系物質は一般醸造物の成分として其分布は可成廣汎で平氏は醤油、清酒其他の酵母醱酵液中に2-3ブチレングリコールの存在を認めたのに始まり山田正一氏は酵母や細菌類が前者と同時にアセトインも生産することを認め特にアセトインは清酒甑の濾液や火落酒、醤油等に存在することを證明した、尙ほ富安氏は微生物は糖類からアセトイン又はブチレングリコール等を生成する能力を有することを確證し志方、庄司兩氏もポーラログラフを使用して清酒、醤油、食酢等にジアセチル、アセトイン等の存在することを認め是等が醸造品の香氣成分の一因子をなすことを記載して居る。

### 實 験

#### 1. アミノ酸中のアセトイン系物質の定性

##### (イ) 試料の調製

原料はソヤレツクス(大豆)を使用し分解液は18%鹽酸含有液、液量は原料の1.8倍(重量)、分解時間は液が沸騰してから8時間である。以上の如くに製造した粗製アミノ酸液約



800cc を採取して最初 2 回は 200cc のエーテルを使用し 3 回目は 400cc のエーテルで約 5 分間宛振盪し静置してエーテル層を各々分取し各区分を合一する, エーテル溶液は炭酸瓦斯中にて低温で蒸発してエーテルを除去し後水 10cc に溶解して試料とする。

(ロ) ゼアセチールの定性試験

試料 1cc を採り水 10cc を加へ砂浴上で冷却器を附して蒸溜に附す, 溜液 10cc を 10% 炭酸曹達液で中和する, 之に 20% 鹽酸ヒドロキシールアミン 0.5 cc と 20% 醋酸曹達液 1cc を加へ湯煎中で約 5 分間加熱し之に 10% 鹽化ニツケル溶液 5 滴を加へ更に湯煎中で稍々激しく 5 分間加熱する, 紅色の針狀結晶を認めない, 少許の液を採り顯微鏡下で觀察しても同様に紅色の結晶は認められぬ。

以上の實驗を他の試料で數回反覆して見たが結局紅色の針狀結晶は認められぬ, 即ち粗製アミノ酸液中にはゼアセチールは存在しないと認めざるを得ない。

(ハ) アセトインの定性試験

前項と同様の試料 1cc に水 10cc を加へ之に 20% 過鹽化鐵 10cc と 1/2 N 醋酸溶液 1cc を加へ砂浴上で蒸溜する, 蒸溜の當初に泡立激しい爲めオレイン酸を 2 滴程加へて蒸溜する, 蒸溜液約 10cc を得て蒸溜を中止し之はゼアセチールの場合と同様に 10% 炭酸曹達液で中和し中和液は 20% 鹽酸ヒドロキシールアミン液 0.5 cc と 20% 醋酸曹達液 1cc を加へ湯煎中で 5 分間加熱後之に 10% 鹽化ニツケルを 5 滴加へ再び湯煎中で稍々激しく 5 分間加熱する。此際は美紅色の結晶が多數析出した。顯微鏡で觀察すれば明かにアセトインのニツケルヂメチールグリオキシムの紅色針狀結晶であつた。

試料を更へて數回之と同様の試験を行つたが矢張り同様の結果が得られた, 之に依つてアセトインの存在は明白である。

(ニ) 2-3 ブチレングリコールの定性試験

前記の試験でアセトインを溜出せしめた溶液を水 10cc で圓底フラスコ中に洗ひ流し臭素 2cc, 醋酸曹達 3 瓦を加へ湯煎上で逆流冷却器を附して正確に 20 分間加熱して酸化作用を起さしめる, 冷却後次亞硫酸曹達で過剰の臭素を除去する, 臭素の定性は沃土加里澱粉液を濾紙に浸し之に一滴の檢體を加へ濾紙が直ちに青色を示さない程度まで次亞硫酸曹達を加へる。

臭素を除去した液は濾過し水で充分洗滌し蒸溜瓶に採り砂浴上で約 20cc を流出させる, 溜出液を 10% 炭酸曹達液で中和し之に 20% 鹽酸ヒドロキシールアミン液 1cc, 20% 醋酸曹達液 2cc を加へ湯煎中で加熱し之に 10% 鹽化ニツケル液 5 滴を加へ更に湯煎中で稍々激しく加熱する, 少許の紅色結晶性物質を認めた, 之を顯微鏡で觀察すれば紅色の微細の針狀結晶を認むることが出來た。

以上の如く脱脂大豆を強鹽酸で加水分解して得た粗製アミノ酸液に就てクルイバー

(Kluyver) 氏改良ルモアシ (Lemoigne) 氏法に依つてアセトイン系化合物の檢出反應を行つた結果ゼアセチール不存在, アセトイン及 2-3 ブチレングリコールは存在することを確定した。

2. アセトインの定量

上記の實驗結果粗製アミノ酸溶液にアセトインの存在を證するを得たるを以て其定量試験を次の如く行つた。

定性試験に於て使用したと同様の粗製アミノ酸液 500cc を採取し之に過鹽化鐵 100 瓦を添加し泡立を防ぐ爲めパラフィンの小片數個を加へ砂浴上で蒸溜操作を行ふ, 斯くして溜出液 300cc を得た, 該液は稍々白濁を呈するから濾紙で濾過し濾紙は洗滌し洗滌液は濾液と合一する, 此液に 20% 鹽酸ヒドロキシールアミン 2cc, 20% 醋酸曹達液 4cc を加へ湯煎中で 5 分間熱した後 10% 鹽化ニツケル溶液 2cc を加へ更に湯煎中で稍々強く 5 分間加熱する, 之を蒸發皿に採り湯煎上で加温し乍ら扇風器で吹いて蒸發し遂に乾固せしむる, 乾固物は少量の温水に溶解しグラスフィルターで濾過し少許の温水で洗滌後蒸氣浴中で乾燥して秤量する。

實驗 I 及び II の結果は次の如くである。

I	グラスフィルター	25.1708 瓦
	グラスフィルター + ニツケルヂメチールグリオキシム	25.1815 ♪
	ニツケルヂメチールグリオキシム	0.0107 ♪ (試料 500cc 中)
	從つて之をアセトイン量に換算する	
		$0.0107 \times 0.61 \times 1.18 \times \frac{1}{500} = 0.00154037$
II	グラスフィルター	25.1700 瓦
	グラスフィルター + ニツケルヂメチールグリオキシム	25.181 ♪
	ニツケルヂメチールグリオキシム	0.0110 ♪
	アセトイン量に換算する	
		$0.0110 \times 0.61 \times 1.18 \times \frac{1}{500} = 0.00158592$
	實驗 I 及び II を平均すれば	0.00156%

3. 2-3 ブチレングリコールの定量

供試粗製アミノ酸溶液は前試験と同一である, 供試液 500cc を採取し 10% 苛性曹達液約 50cc を加へ水素イオン濃度 8.0 となし一回にエーテル 150cc を宛を使用して 5 回分離漏斗中で振盪し静置後エーテル層を分取する, 五回分の浸出エーテル液は合一して炭酸瓦斯氣中でエーテルを低温で蒸發せしめ水 400cc を加へて溶解する, 該溶液に就てブロッグマン及びウエルクマン氏法に從つて 2-3 ブチレングリコールを定量する。

即ち内容 1 立のフラスコ(A)に上記の試験液 400cc を取りゴム栓の一孔はフラスコの

下底より細き硝子管を以て外氣に解放し一孔は直立した逆流冷却器(B)を通じ曲管で1/10N 鹽酸ヒドロキシラミン溶液 50cc. を充たした吸収塔(C)に連続せしめる。此全装置はサツカー(吸引ポンプ)で徐々と吸引する。次にフラスコA中に濃硫酸 10cc. と 0.3%過沃度酸加里液 140cc. を加へ直ちに逆流冷却器B及び吸収塔を連結し徐々と吸引し始める。こゝに於てフラスコを加熱し始め 20 分で沸騰せしめ後約 2 時間半沸騰を繼續する。反應終了後吸収塔内の鹽酸ヒドロキシラミン溶液を三角瓶に移し吸収塔は三回蒸溜水で洗ひ洗滌液は前液と合し之にメチールオレンジを指示薬として 4 滴加へ 0.1 規定苛性曹達液で滴定し遊離した鹽酸を中和する。之に純アセトンを 2cc. 加へ鹽酸を遊離せしめ再び此鹽酸を滴定する。即ち此際生じた鹽酸を中和するに要する苛性曹達の量は吸収塔中に残つた殘餘の鹽酸ヒドロキシラミン量に相等するわけである。

滴 定 數 1/10 N 苛性曹達液 45.5cc.

従つて生成したアセトアルデヒドと結合した鹽酸ヒドロキシラミン量は

$$50 - 50 \times \frac{45.5}{24.0 \times 2} = 2.604 \text{ cc.}$$

故に 100 cc. 中のプチレングリコールは

$$0.0043284 \text{ 瓦} \times 2.604 \times \frac{1}{5} = 0.0022829873 \text{ 瓦}$$

然るに元來 2-3 プチレングリコールはアセトインと共存しアセトインも今の場合アセトアルデヒド 2 分子を生ずることになるから上の結果からアセトインの量を減じなければならぬ。

$$0.0022829873 - 0.00154 \times \frac{90.08}{88.06} = 0.000708$$

即ち粗製アミノ酸液 100cc. 中には約 0.000708 瓦の 2-3 プチレングリコールが存在する。

### 摘 要

1. 蛋白質原料の鹽酸加水分解溶液即ち粗製アミノ酸液の臭氣を構成する一臭気成分としてアセトイン系物質の存在を検索した。
2. アミノ酸溶液にて定性試験を行つてチアセチルの不存在、アセトイン及び 2-3 プチレングリコールの存在を確證した。
3. アミノ酸液中には勿論加水分解を行ふべき蛋白質原料、其分解條件其他に依つて多少の相違があると思はれるが著者の試料に於ては約 0.00156% のアセトイン及び約 0.000708% の 2-3 プチレングリコールが含有された。
4. 諸種の醸造品中には現はるゝアセトイン系物質は其最も低級なチアセチルから順次に植物的還元によりアセトイン、更に 2-3 プチレングリコールと變化して行くものであるか如何かは未だに明確な説明が與へられて居ない、蛋白質を鹽酸で加水分解せるが如き

場合のアミノ酸液に就て考へて見ればチアセチルが絶無でアセトインが比較的少量に存在し 2-3 プチレングリコールが少量存在することから見て斯る強酸による加水分解に於ては寧ろ炭水化物からプチレングリコールが生成し順次酸化されてアセトインとなりチアセチルとなるがチアセチルが比較的不安定な物質である爲めに遂に醋酸に變つてしまふのではないかと考へらるゝが此機作に就ては更に加水分解中の中間物を探つてアセトイン系物質を定量し説明し度いと思ふ。

5. アミノ酸中のアセトインの旋光性其他の諸性質に就ては後報に譲ることとする。

## 醤油に混入せる粗製アミノ酸液とカラメルの検出

On the detection of the hydrolysed liquid of materials  
containing protein and caramel, added to soy-sauce.

深 井 冬 史

### 緒 言

著者は曩に醸造醤油中に粗製アミノ酸液を混入せるか否かを検出する方法として醤油のレビュリン酸反応の有無を検することを提唱したが其後醤油の着色剤であるカラメルの中にもレビュリン酸が存在する爲めに若しアミノ酸を醤油に添加せずとも該カラメルを着色剤として使用すれば同様に醤油にレビュリン酸反応を表はすことになり結局カラメルがアミノ酸と誤認せらるゝ場合が生ずると云ふ説があつたので茲に改めてカラメルが如何なる濃度でレビュリン酸反応を呈するか又醤油に使用したカラメルが果してアミノ酸の場合と同程度にレビュリン酸反応を表はすかに就て二三の實驗を行つたので次に之を報告する。

元來増味又は増量の目的で醤油に粗製アミノ酸液を利用するとすれば如何なる醤油でも少くとも5%以上の量に於て添加せねば其目的を達することが出来ない、現在一般に行はるゝ普通の方法で脱脂大豆より製造せらるゝ粗製アミノ酸液のアミノ窒素の量は2%以下の含量であつて之を20倍に稀釋して辛うじて旨味を認むる程度のものであり従つて醤油に對する添加量も5%を下る場合は殆ど其效力を發揮するに至らない、即ち一般には醤油にアミノ酸を使用するとなれば當然5%以上を用ゆるのが普通であるから最少限度5%の場合にレビュリン酸反応が如何なる程度に現はるゝかに注意する必要がある。醤油に5%添加した場合の前記の反應に就ては既に前報に於て報告したところであつて硫酸バニリン試薬添加後10分にして既にレビュリン酸特有の青藍色環帶を現はし一時間後には全く著明となり、4%添加に於ても1時間後には反應を微弱ながらも現はすのが普通である、即ち醤油中に混入された粗製アミノ酸液の檢出反應としては試料の溶液にバニリン硫酸試薬を加へてから時間としては1時間後に觀察するといふことを原則として此檢出反應を利用すべきである。

### 實 驗

#### 1. 市販カラメルのレビュリン酸反應

市販に供せらるゝ醤油着色カラメルの製造法は澱粉質原料を稀硫酸にて加壓の下に糖化

せしめ酸性液は其儘濃縮しボーメ氏 30 度位の舍利別状液となし鐵製平鍋中にて更に少許の硫酸を加へ又は加へずに直火で約 200 度前後に加熱し數時間之を繼續した後取り出して中和し水に溶解し不溶物を去り再び真空蒸發罐を用ひて濃縮せしめたものである。

種々の炭水化物を酸で加熱處理する場合はレビュリン酸の生成せらるゝ事は周知の事實である。従つて前記のカラメル製造に於てもカラメル中にレビュリン酸が包含せらるゝと考ふるのは妥當であるやうであるがカラメルの稀釋溶液で果してレビュリン酸反應がどの程度に現はれるかに就て次の如き實驗を行つた。

(イ) カラメル水溶液のレビュリン酸反應

蒸溜水に市販カラメル三種 (A, B, C) を溶解し普通醤油の稍々濃厚なるものと比色してカラメルの使用量を決定したるに次の如き結果を得た。

カラメル種類	A	B	C
カラメル使用量(水 100cc. 中)	1.5瓦	1.7瓦	1.8瓦

即ち稍々濃厚なる醤油程度の水溶液とするには最高 1.8% のカラメル濃度を有する。

市販品 A, B, C に就て夫々 1.5%, 2% の溶液を次の如く作り供試料とす。

試験記號	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
カラメル濃度%	1.5	2.0	1.5	2.0	1.5	2.0

蒸溜水 100cc. を採り A, B, C の各種の濃度を作り先づ苛性曹達液(1 規定液)を添加して夫々 pH 7.5 となし一回に純エーテル 30cc. を使用して 5 分間振盪し靜置後エーテル層と水層を別ちエーテルを更へて此操作を三度反覆したる後エーテル層を除去したる溶液は 1 規定硫酸液を加へて pH 4.8 となし再び毎回エーテル 30cc. 宛を使用して 5 分間振盪しエーテル層を別取すること三度、エーテル層は合して無水硫酸曹達を加へて放置脱水して炭酸氣流に於て低温蒸發せしめ蒸溜水 2cc. を加へて少時加温して殘渣を溶解せしめ試料とする。各試料は試験管に採り管壁を傳つて 2cc. の 0.5% 硫酸バニリン試薬を徐々に流下し二液層として其境界に於る環帶の呈色を觀察する、其結果は次の如くである。

	添加直後	10 分 後	1 時間 後	5 時間 後
A <sub>1</sub>	— 淡 褐	— 淡黒褐	— 黒 褐	— 黒 褐
A <sub>2</sub>	— 淡 褐	— 淡黒褐	— 黒 褐	— 黒 褐
B <sub>1</sub>	— 淡黒褐	— 黒 褐	— 黒 褐	— 黒 褐
B <sub>2</sub>	— 同 上	— 同 上	— 同 上	— 同 上
C <sub>1</sub>	— 同 上	— 同 上	— 同 上	— 同 上
C <sub>2</sub>	— 同 上	— 同 上	— 同 上	— 同 上

(ロ) カラメルを添加した醤油のレビュリン酸反應

粗製アミノ酸を含有しない醸造醤油(試験所製)を取り之に市販カラメル二種(A, B) を 1.5% 及び 2% の割合に混入したる後(イ)實驗と全く同様の試験法に依り其レビュリン酸

反應を検したるに次の結果を得た。

試料記號	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
カラメル濃度	1.5	2.0	1.5	2.0

	添加直後	10 分 後	1 時間 後	5 時間 後
A <sub>1</sub>	— 帶紫褐	— 紫 褐	— 紫 褐	— 黒紫褐
A <sub>2</sub>	— 同 上	— 同 上	— 同 上	— 同 上
B <sub>1</sub>	— 同 上	— 同 上	— 同 上	— 同 上
B <sub>2</sub>	— 同 上	— 同 上	— 同 上	— 同 上

以上(イ)、(ロ)の實驗結果から次の事が考へられる。

糖類を可成濃厚な硫酸溶液で數時間 200 度以上の温度で加熱すれば始めは或はレビュリン酸の多少を生成するかも知れないが最後には之が全く逸散してしまふか又は他物に變成してしまふのではないか、レビュリン酸の沸騰點は 245°~246° であるから焙燒鍋の温度が若し此温度に達するとすればレビュリン酸の大部は揮發し去ることになるだらうし又レビュリン酸は一種のケトン酸で炭酸基に對してγの位置にケトン基があるのが特徴で此ケトン基が聊か不安定であるとするに酸化されて切れてしまふとも考へ得る。何れにしてもカラメル夫自身に於ても又醤油に添加する場合に於ても其 2% 以下の濃度に於ては全くレビュリン酸反應を表はさない事は以上の實驗で明白である。即ち醤油に普通の市販カラメルを添加した事から粗製アミノ酸を添加した如くに誤認される場合は絶対にないと斷言が出来るわけである。

2. 未完成カラメルのレビュリン酸反應

普通一般に使用される市販カラメルのレビュリン酸反應に就ては以上の實驗で結果を得たがさて其よりも濃度の薄いカラメル即ち加熱操作が完全でなくカラメル化が充分行はれて居ない中間物に就てレビュリン酸反應を行つて如何なる結果となるやに就て特に種々の澱粉原料を使用してカラメル中間物を製造し其試料に就いてレビュリン酸反應を行つた結果は次の如くである。

以上の目的で製造した試料は糖化、加熱其他の條件を一定に行ふことが出来なかつたので特に出来た製品に對して普通カラメルの色度の大なるものを標準(100)として其夫々の製品の出来具合を色度の強弱度で比較的表はし全く同様にレビュリン酸反應を行つた結果を擧げると下の如くである。

澱粉原料名	カラメル色度	試薬添加10分後	1 時間 後	3 時間 後	5 時間 後
普通カラメル	100	—	—	—	—
白 糖	60	—	—	±	±
タビオカ	50	—	—	±	++

甘蔗澱粉	40	—	—	±	++
高粱澱粉	50	—	—	±	++
甘蔗糖	30	—	—	±	++
葡萄糖	80	—	—	—	—

以上の実験結果で見るとカラメルの色度が強くなる程換言すればカラメル化の反応が完全に近くなる程レビュリン酸反応は弱くなり即ちカラメルが未完成である程レビュリン酸反応が強い。然し何れの場合も試薬添加後1時間では全く反応が表れない5時間にして始めて著明なる反応を現はしてゐる。

前記の粗製アミノ酸の場合では試薬添加後1時間で完全に明確な反応を表はすことより考察すればアミノ酸とカラメルは確然と區別し得ることになる。

実際の場合としては此多少でもレビュリン酸の反応を現はすが如きカラメルは其色度が甚しく低いものでありかゝる無價値の着色剤が假令市販に現はれても經濟上の問題から一般には使用され得ない事情があるので此點からも問題は簡単に解決が出来る。

結局レビュリン酸反応の強弱と色素濃度は丁度逆比をなして居るからレビュリン酸反応を検することは一面着色剤カラメルの品質の鑑定にも役立つことになる。

## 味噌中の嫌気性生酸菌に就て

味噌中の細菌類に就て (第三報)

On the anaerobic acid-producing bacteria in miso.

On bacteria in miso. Part III.

松 本 憲 次

小 松 眞 一

### 緒 言

本研究は第一報に學術的試験、第二報に於て應用試験成績を夫々報告したり。本報告に於ては主として實用的生酸菌を選出し其大體の性状を究め、特に耐熱性乳酸菌に就ては味噌醗酵に應用したるを以て其項を詳記したり。

### 實 験

#### 1) 細菌分離法

本實驗に於ては生酸菌分離を目標としたる爲めブフナー氏管を使用しピロガロールの嫌氣的培養法を採用し、最後に普通の扁平培養により細菌を分離したり。

#### 2) 實驗資料の味噌種類

味噌名稱	産 地	醸 造 期 間	醸 造 方 法
高粱味噌	大 連	1 ケ 月 半	高粱だけ製麴して温醸
津輕味噌	大 鰯	2 ケ 月 半	大豆の一部分も製麴して温醸
仙臺味噌	仙 臺	1 年 半	普通の方法
〃	鶴 岡	2 年	同 上
〃	横 濱	1 ケ 月 半	高温仕込にて温醸
麥味噌	埼 玉	3 ケ 月	不 明
信州味噌	上 諏 訪	1 年	普通の方法
〃	長 野 市	8 ケ 月	同 上
〃	上諏訪 信州一	1 年	同 上
〃	小 諸	1 年	同 上
八丁味噌	岡 崎	不 明	同 上
溜 味噌	愛 知	〃	新式の方法
〃	三 重	〃	普通の方法

上記の味噌より分離せる各細菌及酵母の分離種類數

味噌種名及産地	パイオンにて(30°)嫌気性にて分離	酸性麴液にて(30°)嫌気性にて分離	中和麴液にて(30°)嫌気性にて分離	パイオンにて高温(60°)嫌気性にて分離	酸性麴液にて好気性にて分離	計
高粱味噌(大連)	Bacteria 3種	Yeast. 1	Bact. 1	—	Bact. 1	Bact. 5 Yeast 1 } 5
津軽味噌(大鰐)	Bact. 2	—	Bact. 1	Bact. 1	—	Bact. 4 Yeast 0 } 4
仙臺 (仙臺)	Bact. 1	—	—	—	Yeast 1	Bact. 1 Yeast 1 } 2
(鶴岡)	Bact. 2	—	—	—	Yeast 1	Bact. 2 Yeast 1 } 3
(横濱)	Bact. 1	—	—	—	Yeast 1	Bact. 1 Yeast 1 } 2
麥 (埼玉)	Bact. 2	—	Bact. 1	—	Yeast 1	Bact. 3 Yeast 1 } 4
信州(上諏訪)	Bact. 2	Yeast. 1	Bact. 1	—	Yeast 1	Bact. 3 Yeast 2 } 5
(上諏訪 神一)	Bact. 2	Bact. 1	—	—	Yeast 2	Bact. 3 Yeast 2 } 5
(長野)	Bact. 2	—	Bact. 1	—	Yeast 1	Bact. 3 Yeast 1 } 4
(小諸)	Bact. 2	—	—	—	Yeast 1	Bact. 2 Yeast 1 } 3
八丁 (岡崎)	—	—	—	—	—	Bact. 0 Yeast 0 } 0
溜 (愛知)	—	—	—	—	—	Bact. 0 Yeast 0 } 0
(三重)	—	—	—	—	—	Bact. 0 Yeast 0 } 0

上記の表を見るに、嫌氣的培養に於てパイオンを使用したものには大概細菌が現はれ、2乃至3種類に及び、酸性液にて酵母、中性麴液の方には細菌、好氣的培養にて酸性麴液の方に大部分酵母が現はれたり。

分離細菌類中産膜性なる爲め淘汰したるもの高粱(大連) 2, 津軽(大鰐) 1, 仙臺(仙臺) 1, 外に酵母 1, 仙臺(鶴岡) 1, 酵母 1, 仙臺(横濱) 1, 麥(埼玉) 1, 酵母 2, 信州(上諏訪) 1, 酵母 2, 信州(上諏訪神一)酵母 1, 等なり。此等産膜性細菌には良性馬鈴薯菌も見出さるべきも本試験には削除したり。

肉汁培養に於てアルカリ性反應を呈したるもの内、高粱(大連) 1, 仙臺(鶴岡) 1, 信州(小諸) 1, を淘汰し、此等にバクテリウム・ウルガレ, バクテリウム・サブチリス, 或はマイクロコッカス・カンデカンズ, かマイクロコッカス・アルプス, 系のものにして味噌に對し效果良好ならざるを以て削除す。

以上の外、肉汁に食鹽 2.5% 添加し、其れに抵抗し得ざるもの、且臭氣悪しきものは夫々削除したり。

肉汁及麴液に繁殖力微弱なりしを以て、津軽(大鰐), 信州の上諏訪神一, 小諸等の味噌中各細菌一個宛を淘汰したるを以て優良と認めらる細菌類及酵母は下記の如く選擇したり

高粱味噌(大連)	細菌 2	酵母 1
津軽 (大鰐)	2	—
仙臺 (横濱)	—	1
麥 (埼玉)	1	—

信州 (神一)	1	2
(長野)	—	1
(小諸)	—	1
計	6	6

### 3) 形態及生理學的實驗

本實驗方法は何れも著者(醤油醸造に關する細菌類に就て)の研究實驗と同様に行ひたるを以て、方法の詳記は省略す、唯本試験中、高熱細菌の分離の爲め 55°C に保持して特離したるものあり。尙(1)澱粉糖化酵素は Czapek 此無機鹽類(蒸溜水 100 cc. に KCl 0.5 g, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 1 g, FeSO<sub>4</sub> 0.01 g, MgSO<sub>4</sub> 0.5 g, NaNO<sub>3</sub> 2 g) に可溶性澱粉を加へ常法の殺菌を施し、35°C に 20 時間保ちフェーリング溶液の還元及澱粉反應等を検したり。

(2) 蔗糖轉化, (3) 麥芽糖還元せるやを Barford's reagent により, (4) 蛋白質分解は肉汁醪の液化, 脱脂乳培養, 可溶蛋白質を加へてアミノ酸生成有無により検査す。乳酸の反應檢出にはウツヘルマン氏反應の外に 10% 硫酸 1cc と 2% 過マンガン酸加里を可檢體 10cc. に加へ加熱しアルデハイドに變じアンモニア性硝酸銀液を濕せる棒に觸れ黒變するや否を以て検査したり。(5) 脂肪分解作用 無糖酵母水に 1% 蓖麻子油を加へ振盪機にて乳化せるものを試験管に分注殺菌し、多量の菌體を加へ 35°C に 15 時間保ち、液の透明化又脂肪酸の生成をリトマス或プロムチモール, ブリユーを指示薬として檢せり。

Schmidt's medium (Flora 72, 300, 1891; Oppenheimer; Meth. d. Ferment. Lief. 11, 1928, 502) に大豆油を以てせるものに就き同様脂肪酸の生成を試験したり。(KNO<sub>3</sub> 0.25g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1g, MgSO<sub>4</sub> 0.25g, KH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25g, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.5g, 大豆油 10g, 蒸溜水 100 cc) 別にシヤアールに牛脂を出るだけ極めて薄く流し、この上に寒天培養基を用ひ細菌の稀釋培養を行へば、リパーゼ存すれば聚落の周圍は透明となる。(6) 酸化作用 チロシン 0.05% を肉汁又は Czapek 液, 又は酵母水に加へ殺菌せるものに各菌を 35°C に培養し色相の變化を觀察す、一方フェノラーゼを試験する爲めに 1% キノーンをクロロフォルムと Mc Ilvaine's buffer sol. (pH 7.0) の混合物 (1:1) に加へたもの 10cc 宛に各菌體を混合し 40°C に 24 時間保ちたる後 Hellige Comparator を以て色相の變化を比較す。(7) 還元作用 肉汁 (pH 7.0) に 0.3% 硝酸曹達を添加せるものを以て細菌を 30°C に 20 時間培養したものに就き Sulphoanilic acid-alpha-naphthylamine 法にて, P-sulphobenzene-azo-alpha-naphthylamine の赤色を生ずるや否及ネスラー氏試薬にて存在を檢す。

尙生産物を精査する爲めにヘンネベルヒ氏乳酸菌培養基を作り、これに試験細菌を植ゑ同様の方法にて試験せり。

ペプトン	1%	酸性磷酸加里	0.3%
葡萄糖	5%	アスパラギン	0.3%
硫酸苦土	0.01%	蒸溜水	

又酸を精査する爲め、別に炭酸石灰添加培養を行へり。酵母水、5%葡萄糖及3%炭酸石灰を添加せるものをフラスコに入れ殺菌し、後接種し30°Cに10日間培養し菌體を次の操作を行ひたり。即ち残留石灰の沈澱には蓆酸石灰、フマル酸石灰其他石灰鹽を含まざるや否を檢し、尙之を稀醋酸にて洗ひ炭酸石灰を溶し去り、蓆酸石灰の如き不溶物が残るや否を見たり。沈澱を除去せる濾液は30%アルコールを添加し、生成せる沈澱に就きグルコン酸の檢出を行ふ。

30%アルコールに依る沈澱を去りたる濾液は、湯煎上にて濃縮し、この際加温状態で沈澱を生ずるものは之を濾別し枸橼酸、林檎酸等の檢出を試みたり。

以上の石灰鹽の濃厚液は硫酸でコンゴウレットを指示薬として酸性となし、水蒸氣蒸溜を行ひ揮發酸を分離し、普通方法にて定性を行ひ揮發酸を除去せり。残留液は石灰又は苛性曹達で中和し、濃縮して硫酸酸性としてエーテル浸出を行ふ。残留物中琥珀酸等の結晶等を認めたるものは、之を分取して定性し、全體を少量の水に溶しパリタにて中和し、後4倍の無水酒精を加へ析出せる沈澱は琥珀酸、フマル酸、林檎酸等の檢出を行ひ、可溶性部にては乳酸の試験をなしたり。

乳酸多きものはこれを乳酸亞鉛として結晶を定量し、旋光度を測定したり。

### 1. *Bacterium Lactis acidii. var. I. (Streptococcus)*

試料 高粱味噌(大連)

形態 二個連結する小短桿菌、運動せず、長0.9—1.0 $\mu$  幅0.6—0.8 $\mu$  にして胞子を形成せず。

培養試験 肉汁寒天培養に於て30°Cに2日後乳白半透明、光澤なく薄き菌層、全體點狀に發育し、凝縮水上には皮膜せず、少量の沈澱物を生じ、20—25°Cに於ても可なり繁殖し多少有色灰色、周圍は細裂し、透視して半透明となり。肉汁膠穿刺培養18—20°Cに8日間には穿刺孔に點々狀に發育し、液化せず、同寒天穿刺培養にて27—30°Cに5日間に穿刺孔に上下一様に乳白色に發育す、肉汁には一日目に相當に濁濁し、上層は多少澄み沈澱は白色細粉狀なり、液は酸性を呈す。牛乳は30°Cに3日目に酸性となり凝固す。中性麴液24時間に濁濁其後沈澱し透明となり、ヘンネベルヒ氏乳酸菌培養液には良く繁殖す。

食鹽に對する抵抗力、肉汁に食鹽7.5%添加にて30°Cに48時間に濁濁し6%に於ては24時間に濁濁す。

温度の影響 50°Cに30分間加熱にては1日後に繁殖を認むるも60°Cに於ては3日後に濁濁するを認め、多少弱きを認む、12°Cの低温度にて發育し、最適發育温度は25°C—

30°Cの點にあり。最高發育温度60°Cなり。死滅温度70°Cに於ては死滅す。

本菌は嫌気兩性的にして良く發育す。

糖及アルコールよりの生酸(+は生酸 —は生酸せず)

1 Arabinose	++	11 Inulin	++
2 Laevulose	++++	12 $\alpha$ -Methyl-glucosid	-
3 Glucose	++++	13 Glycerine	-
4 Galactose	+	14 Soluble starch	-
5 Lactose	+++	15 Methyl-alcohol	+
6 Saccharose	+++	16 Ethyl-alcohol	-
7 Maltose	+++	17 Amyl-alcohol	-
8 Raffinose	++	18 Butyl-alcohol	-
9 Dextrin	+	19 Propyl-Alcohol	-
10 Mannit	++		

醱酵生産物 ヘンネベルヒ氏乳酸菌培養液中にはメチルアルコール、アミルアルコール、メチル・ラクテード及乳酸の反應を認めたるもエチルアルコール、アルデハイド、アセトン、アセチルメチル・カルピノールを生産せず。フルフロール、蟻酸、アンモニア等の生産は不明瞭なり。

### 標 徴

本菌の特徴としてストレプトコッカス形の菌にして、二個連結状を呈す、繁殖状態は一般乳酸菌の如く點々狀になり、聚落は小形乳白色となり。液體培養に於ては最初濁濁するも後透明となる。牛乳は酸性となり凝固し、比較的高温度に於て繁殖す。果糖、葡萄糖より能く生酸し、其他糖類より生酸する性質あり。乳酸の生産は明瞭なるを以て一種の乳酸菌と思はれるを以て前記の如く命名す。

### 2. *Streptococcus liquefaciens (Jensen) var.*

試料、信州味噌(神一)

形態 二連菌の小短桿菌にして運動せず、長0.99—1.1 $\mu$  幅0.88—0.77 $\mu$

培養試験 肉汁寒天斜面培養に於て30°C2日間後に乳白色半透明、無光澤の菌層にて薄く周縁は點狀に發育し凝縮水に少量の沈澱を生ず、肉汁膠の穿刺培養にて18—20°C8日間、囊狀に膠を溶解し、沈澱を生ず、寒天の場合30°C5日間に穿刺孔に沿ふて一様に乳白色に發育す。液體培養、肉汁に30°Cに1日後には濁濁し、3日目には沈澱し濁濁を減じ、10日目に全く透明となり液酸性を呈す、牛乳、3°Cに3日目に速に凝固し液透明となり、酸性を呈す。中性麴液30°Cに1日後速に濁濁し、10日目に全く沈澱し、透明となり液酸

性となる。ヘンネベルヒ氏培養基に發育す。

食鹽に對する抵抗、肉汁に 28°—30°C で9%食鹽含有液に發育し、即ち6%にて1日目、7.5%に2日目、9%に4日目に現はる。

温度の影響 最低 10°Cにも發育し、最適温度は 35°Cにして最高は 50°Cにあるが如し。

本菌は嫌好氣兩性なるが如し。

糖及アルコールよりの生酸

1 Arabinose	+	11 Inulin	-
2 Laevulose	++++	12 α-Methyl-glucosid	-
3 Glucose	++++	13 Glycerine	+
4 Galactose	+	14 Soluble starch	±
5 Lactose	±	15 Methyl-alcohol	+
6 Saccharose	++	16 Ethyl-alcohol	+
7 Maltose	++++	17 Amyl-alcohol	-
8 Raffinose	±	18 Butyl-alcohol	-
9 Dextrin	++	19 Propyl-alcohol	-
10 Mannit	+++		

醱酵生産物 エチルアルコール、メチルアルコール、アミルアルコール、メチルラクテド、等の反應を認め、更に乳酸は明瞭なるもアルデハイド、アセトン、フルフロール、蟻酸等は認めず、アセチルメチル・カルビノール、アンモニア等は不明瞭なり。

#### 標 徴

本菌はストレプトコッカス形を呈し、前號菌と同様に見ゆるも牛乳に繁殖して凝固すると同様にペプトン化して透明の液とする點は大に異なり、且つ膠を液化する點も相違す、又イヌリンより生酸せざる外、耐熱性は弱く、50°Cに25分間に於ては死滅する如く、最適温度は 35°C 近くにあり。割合にアルコール類を生産する機能を有す。

#### 3. *Bacterium lactis acidii* II.

試料 麥味噌(埼玉)

形態 二連の小短桿菌にして運動性なく、長 1.0—1.3μ 幅 0.6—0.8μ なり。

培養試験 肉汁寒天斜面培養 30°Cに2日後、無光澤乳白色、半透明、菌層は極めて薄く全體點狀に發育し、凝縮水中に白色沈澱を少量生ず、肉汁膠穿刺培養、18°—20°Cに8日目には穿刺孔に沿ふて點狀に發育し、穿刺孔に稍、多く發育し全く液化せず、肉汁寒天に於て 27°—30°Cにて5日後には穿刺孔に沿ふて一様に發育し、乳白色を呈す、肉汁には1日後には相當に濁濁し、沈澱は白色酸性を呈す、牛乳は 30°Cに3日後酸性となり凝固す。

中性麴液 30°Cに1日後に濁濁、10日後も同様に濁濁し濾過するも透明とならずヘンネベルヒ氏液に良く發育す。

食鹽に對する抵抗、肉汁に6%食鹽添加には2日目、7.5%にては3日目に濁濁す。

温度の影響 低温度は 10°Cに於ても發育を爲し、最適温度として 45°Cなる如きも 35°Cに於ても可なり發育を認めたり。最高 50°Cにあり。60°Cに30分の加熱にては繁殖せず。

本菌は嫌好氣兩性を有し、共に良く繁殖す。

糖及アルコールよりの生酸

1 Arabinose	++	11 Inulin	±
2 Laevulose	++++	12 α-Methyl-Glucosid	+
3 Glucose	++++	13 Glycerine	-
4 Galactose	+	14 Soluble starch	+
5 Lactose	+	15 Methyl-alcohol	+
6 Saccharose	+++	16 Ethyl-alcohol	+
7 Maltose	++++	17 Amyl-alcohol	-
8 Raffinose	+++	18 Butyl-alcohol	+
9 Dextrin	++	19 Propyl-alcohol	±
10 Mannit	++		

醱酵生産物 アミルアルコール、乳酸は明瞭なるもエチルアルコール、メチルアルコール、メチルラクテド、アルデハイド、アセトン、アセチルメチル・カルビノールフルフロール、蟻酸等を認めず。唯だ酪酸、プロピオン酸、醋酸のエステル臭が認めらる。

#### 標 徴

本菌は普通の乳酸菌の如く點々狀の聚落を爲して發育を爲す、膠は液化せず、最適發育温度は 45°Cなる如きも 35°Cに於ても可なり旺盛なり。牛乳は凝固し、乳酸の生産は明瞭なり。大體の性状からすればストレプトコッカス系にして、NO. 1. と大體類似するが如し、*Bacterium lactis acidii* var. III. と認めらる。

#### 4. *Bacterium lactis acidii* var. III.

試料 津輕味噌(大鰐)

形態 二個以上連結するもの多く、小短桿菌、長 0.8—1.1μ 幅 0.6—0.8μ 胞子を形成せず。

培養試験 肉汁寒天斜面培養 30°Cに2日後に乳白色半透明の無光澤の薄き菌層、割線の周圍には點狀に發育し、凝縮水には少量の白色沈澱を認む。肉汁膠穿刺培養、18—20°Cに8日目に穿刺孔に沿ふて點狀に發育し、孔に多く繁殖を爲し膠は液化せず、肉汁寒天に



於ては 27—30°C に 5 日目に於て上下一様に發育を認む。液體培養、肉汁に 1 日後は濁濁し、白色の沈澱を少量生じ、10 日目には上層は透明となり、酸性を呈す。牛乳、3 日目に酸性となり凝固す。中性麴液 30°C に 1 日後に濁濁し、10 日目全く沈澱し透明となり酸性を呈す。ヘンネベルヒ氏液に良く繁殖す。

食鹽に對する抵抗、肉汁に食鹽を添加し移植したるに 5% まで 1 日目に濁濁し 6% にては 5 日目に濁濁す。

溫度の影響 10°C に於て永き間に繁殖を認む、最適發育溫度は 30°C—35°C にも可なり良好なり、最高發育溫度は 50°C、死滅溫度、60°C、30 分間に於ては死滅す。

本菌は嫌好氣兩性に於て良く繁殖す。

糖及アルコールよりの生酸

1 Arabinose	++	11 Inulin	+
2 Laevulose	+++++	12 α-Methyl-Glucosid	-
3 Glucose	+++++	13 Glycerine	-
4 Galactose	+++	14 Soluble starch	+
5 Lactose	+++	15 Methyl-alcohol	+
6 Saccharose	++++	16 Ethyl-alcohol	+
7 Maltose	++++	17 Amyl-alcohol	+
8 Raffinose	++	18 Butyl-alcohol	-
9 Dextrin	++	19 Propyl-alcohol	+
10 Mannit	++		

醱酵生産物 メチルアルコール、アルデハイド、アセチルメチル・カルピノール、乳酸等は明瞭なるもエチルアルコール、アミルアルコール、メチルラクテード、アルデハイド、アセトン、フルフロール、アンモニア、蟻酸等は不明瞭なり、唯酪酸エステ臭を認めらる。

標 徴

本菌は第三號菌と同様點狀に發育し乳酸菌の様態を認む、二連狀菌にして、膠を液化せず、牛乳は酸性を呈して凝固す、最適溫度は 35°C にして、比較的低温度に於て發育す。最高發育溫度は 50°C にして各糖類及アルコールよりの生酸狀況は第 3 號菌と類似す、大體より見てバクテリウ・ラクチス・アシチの變種にしてストレプトコッカスに屬するものなり。

5. *Bacillus megatherioides* (Henneberg)

試料 高粱味噌(大連)

形態 大桿狀菌にして先端は半圓形、運動性なく連鎖狀をなし長く連結す、菌の外圍は粘性物質により包まれ、長 2.2—5μ、幅 1.1—1.3μ

培養試験 肉汁寒天斜面培養に於て 30°C に 2 日目に乳白色不透明の厚き菌層となり斜面全部に繁殖す。肉汁膠穿刺培養 18°—20°C に 5 日目に漏斗狀に膠を溶解す。肉汁寒天穿刺培養に於て 30°C に 5 日目に穿刺孔に沿ふて多く、下部に行くに従つて繁殖し、表面は全部に擴がる。液體培養、肉汁培養に於て 1 日目に濁濁し沈澱多し、液は酸性を呈す、牛乳、3 日目に稍、黄褐色を帯び凝固せず液は中性なり。中性麴液 1 日目に濁濁し 10 日目には全く沈澱し透明となり液酸性となる。酸性麴液には前同様に良く繁殖す、ヘンネベルヒ氏培養液に良く繁殖す。

食鹽に對する抵抗 麴液に 7.5% 食鹽添加に於て 4 日目に濁濁し、10% 添加に於ては 6 日目に濁濁す。

溫度の影響 20°C に於て痕跡に發育し、最適發育溫度は 40°C 近傍、最高發育溫度は 50°C 近くに存在するも永く放置する時は衰弱し、死滅溫度は 60°C に 30 分なれば發育せず。

本菌は普通の好氣的培養の方佳良なり。

糖及アルコールよりの生酸

1 Arabinose	+	11 Inulin	-
2 Laevulose	-	12 α-Methyl-Glucosid	-
3 Glucose	-	13 Glycerine	+
4 Galactose	-	14 Soluble starch	-
5 Lactose	-	15 Methyl-alcohol	+
6 Saccharose	-	16 Ethyl-alcohol	+
7 Maltose	-	17 Amyl-alcohol	-
8 Raffinose	-	18 Butyl-alcohol	-
9 Dextrin	++	19 Propyl-alcohol	-
10 Mannit	-		

醱酵生産物、乳酸の生産は明瞭なるも、アミルアルコール、メチルラクテード、アセトン、アルデハイド、アンモニア、蟻酸の存在は不明確エチルアルコール、メチルアルコール、アセチルメチル・カルピノール、フルフロール、等は生産せず。

標 徴

本菌は比較的大桿狀菌にして、斜面培養の模様は著者分離 G 1 號(本所報告第 109 號 9—11) の菌に類似し、白色にして濕潤、透視するに不透明にして、繁殖面に發泡粒狀を見られ層は厚き方にあらず、而して前乳酸菌とは全く發育状態を異にす、膠を液化し、各糖類及アルコール類の生酸は少なく、最適發育溫度は 40°C 近く嫌好氣兩性的、糊精より生酸力強く、乳酸菌として比較的酸性力弱き點よりして、*Bacillus megatherioides* (Henneberg) に近似するものと見做さる。

6. *Bacillus thermophilus acidus* Owani (New species)

試料 津軽味噌(大罇)

形態 大長桿状菌、運動性長軸に副ふて廻旋運動し、二個連結するものあり。多くは個分離しをること多く、先端は半圓形、長 2.5—7 $\mu$  幅 0.8—1.1 $\mu$  大形の胞子を形成し、長さ 2—2.4 $\mu$  幅 1.1—1.3 $\mu$  位に達することあり。

培養試験 肉汁にて 70°C 位に於て 5 時間にして繁殖が見られ、55°C に於ては 1 日間に液濁濁し、3 日目には全く沈澱し液透明となる。液は酸性を呈す。沈澱は小塊を爲して沈降す、牛乳培養 55°C に 5 日目液稍、褐色を呈し、凝固せずアルカリ性となる。中性麩液 55°C に 1 日目に濁濁し、3—4 日目には全く沈澱し液透明となり液酸性となる。ヘンネベルヒ乳酸菌培養液 55°C に於て良く繁殖し、1 日目に濁濁し、3 日目には沈降し透明となり液酸性となる。

固態培養 肉汁寒天斜面培養に於て 55°C にて 20 時間にて劃線上に太く、幅廣く繁殖をなし、60°C にても同様なり。菌層は稍、厚く乳白色にして光澤は少なし、凝縮水中には少量の沈澱を生ず、肉汁膠穿刺培養に於て 18°—20°C に於ては全く繁殖を見ず、肉汁寒天穿刺培養、55°C に於ては穿刺孔に沿ふて一面に繁殖し、上面部に稍、多く繁殖し、尙表面に近き穿刺部に相當に繁殖を爲す。

食鹽に對する抵抗、肉汁に食鹽を添加培養したるに 2.5% 添加に於てよく繁殖するも 6% なれば繁殖を示さず。

温度の影響 發育最低温度 20°C に於ては殆ど繁殖を見ず、30°C 2 日目に於ては繁殖を爲す、發育最適温度、各温度に於て肉汁に培養したるに 40°C は濁濁烈しく 40°C、45°C、50°C、55°C、65°C 等何れも相當に繁殖し、温度高きに従つて早く繁殖を爲す、發育最高温度、70°C 以上にて短時間に發育を爲す、死滅温度、80°C に於ては繁殖せず死滅するも 2.3 回高温度に馴養すれば可なり高温度に發育す。

本菌は嫌氣的培養に於て良く繁殖し好氣的にも發育す。

糖及アルコールよりの生酸

1 Arabinose	+++	11 Inulin	—
2 Laevulose	+++	12 $\alpha$ -Methyl-Glucosid	—
3 Glucose	++++	13 Glycerine	—
4 Galactose	++++	14 Soluble starch	+
5 Lactose	—	15 Methyl-alcohol	+
6 Saccharose	+++	16 Ethyl-alcohol	—
7 Maltose	+++	17 Amyl-alcohol	—
8 Raffinose	+	18 Butyl-alcohol	—
9 Dextrin	+++	19 propyl-alcohol	—
10 Mannit	—		

酸酵生産物 中性麩液に培養したる液の蒸溜液中に乳酸は明瞭に認められ、酪酸及醋酸はエステルとして多少検出し得たり。蟻酸は認めず、エチルアルコール、メチルアルコール、アミルアルコール、メチルラクテード、アルデヒド、アセトン、アセチルメチル・カルビノール、フルフロール等は不明瞭にしてアンモニアを認む。

要するに、本菌は一種の乳酸菌なることは明瞭なり。

#### 標 徴

本菌は上記の如く高熱性乳酸菌なること明かなるを以て類縁菌に就き検討せんと欲す。一體高熱細菌として能く分離せらるゝは堆肥中のものにして或は牛乳、土壤中にも現はるゝ事あり。例へば *Thermobacterium helveticum*, *Thermobacterium bulgaricum* の如き之なり。(Zentl, bl. für Bakt. etc. II; Abt. Bact. 80, NO. 15/22 333. 1930)

尙フオード氏著 (Text book of bacteriology, 778) に集録せられたる高熱細菌類の記載と對照するに、本菌に類縁と思はる (*Bacillus thermophilus* No. 1. Rabinovitch) に近似するも運動性にあらず、且つ線状に發育するは本菌と趣を異にす、發育は 60°—70°C に於ても行はれ嫌氣的及好氣的の兩方に良く發育す、液體培養に於ては濁濁し、直ちに小塊状に沈降する等は可なり類似するも、牛乳に對し酸性を呈するは本菌と相違す。

ボスニアのイリヂ (Iidze) に於ける温泉より分離せられたるバチラス、イリゼンシス、カプサルタス (*Bacillus ilidzensis Capsultus*, Karlinski) と多少類似する點あるも 50°C 以下に繁殖せざるは趣を異にす。

バチラス・シリンドリカス・ブラウは土中より分離せられたるも聚落は透明にして此の集團は黄色を呈する點を異にす。

バチラス・トスタス・ブラウ (*Bacillus, Tostus, Blau*) ベルリンの土壤中より分離せられたるものにして最適發育温度は 67°—70°C にして本菌に比し多少高温なり。而して聚落が多くは黄色を帯ぶるは少しく相違す。

以上バチラス・サルモヒラス・ジヴィニ・ジョーゼヴィチ (*Bacillus thermophilus Jivoini, Georgevitch*) 等の如きものあるも葡萄糖より生酸せざるを以て區別せらる。

要するに、上記菌類中バチラス・トスタス・ブラウの變種なる如きも同一種と見ること能はず、故に一種高熱乳酸菌として見るを妥當と思はれ (バチラス・サルモヒラス・アシヂ, オワニ *Bacillus thermophilus acidi Owani*) と命名す。(本項は第四輯、醸造論文集に摘録したり)

#### 参 考 書

Text book of Bacteriology, Ford. Zentl, bl. für, Bakt, etc., IIb. 1924—1935

Handbuch der gärungsbakteriologie II

醸造試験所報告 第 99 號, 第 104 號, 第 109 號

#### 各菌類添加味噌速醸實驗

應用實驗

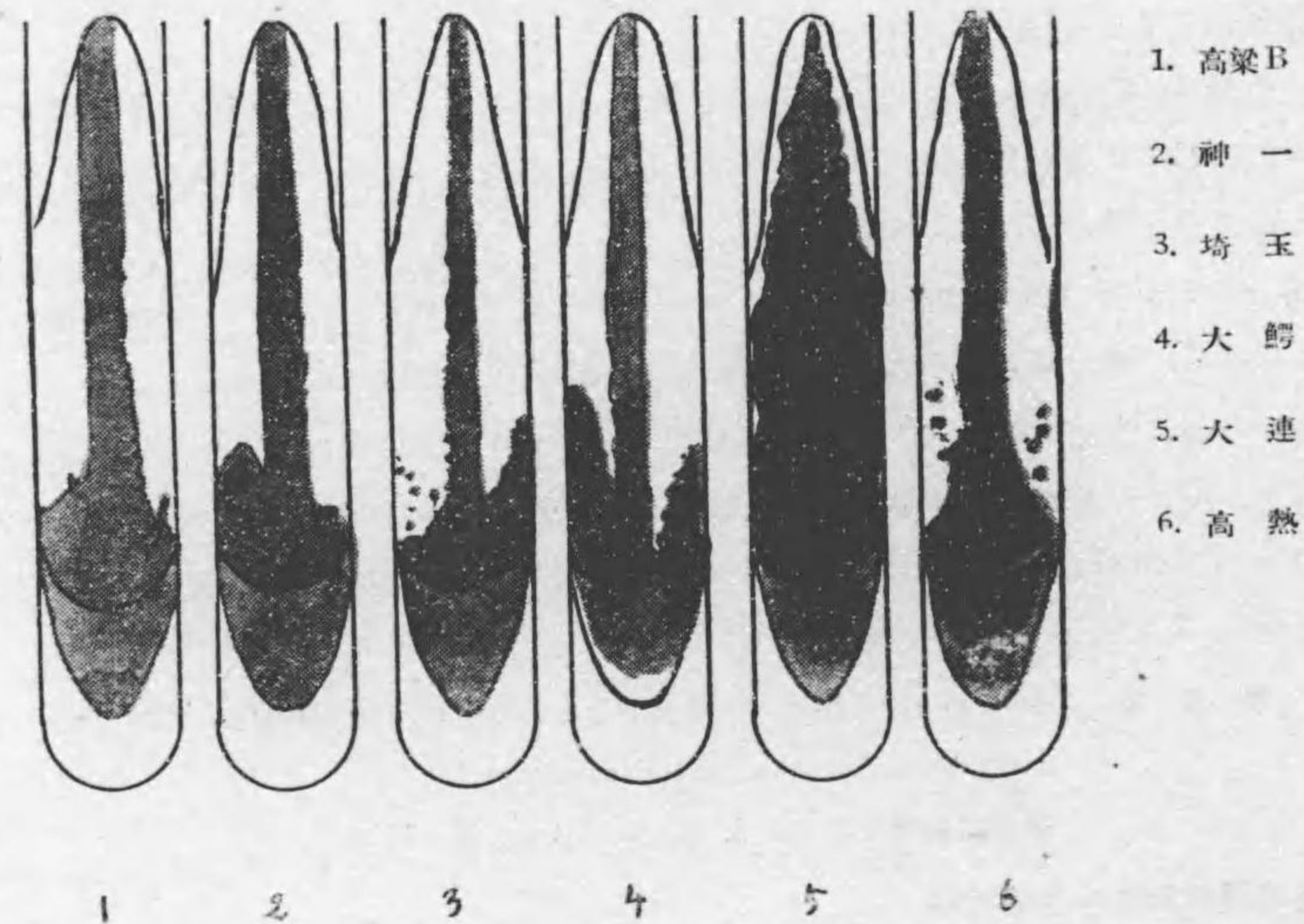
前記各菌類を懸液に沈降性炭酸カルシウム 0.5% を加へ 30°C に 5 日間、高熱菌は 55°C に 5 日間培養し、此れを種水として仕込を行ふ。

原料配合 大豆 1 斗 6 升、白米 8 升、食鹽 2000 匁、此れを八等分し 10 l の硝子圓筒に分配し、種水として 200cc 宛を添加したり。高熱菌の應用味噌、9 日目に細菌調査を行ひたるに、高熱細菌を認めたるも標準よりは勿論現はれず、15 日目に鑑評したるに高熱菌應用のものは、光澤ありて黄色味あり。味に一種のシマリを覺ゆる香氣も老熟したり。今二、三分析の結果を示せば下記の如し。

	加温温度	總酸(乳酸)	アミノ態窒素	糖分(葡萄糖)
No. 1 高粱	30°	1.44%	0.280	13.55
2 神一	°	1.26	0.266	—
3 埼玉	°	1.296	0.244	13.55
4 大鰐	°	1.44	0.266	13.52
5 大連	°	1.344	0.252	13.52
標準	°	1.35	0.252	13.55
6 高熱(大鰐)	55°	1.44	0.266	14.75
標準	°	1.395	0.2456	11.73

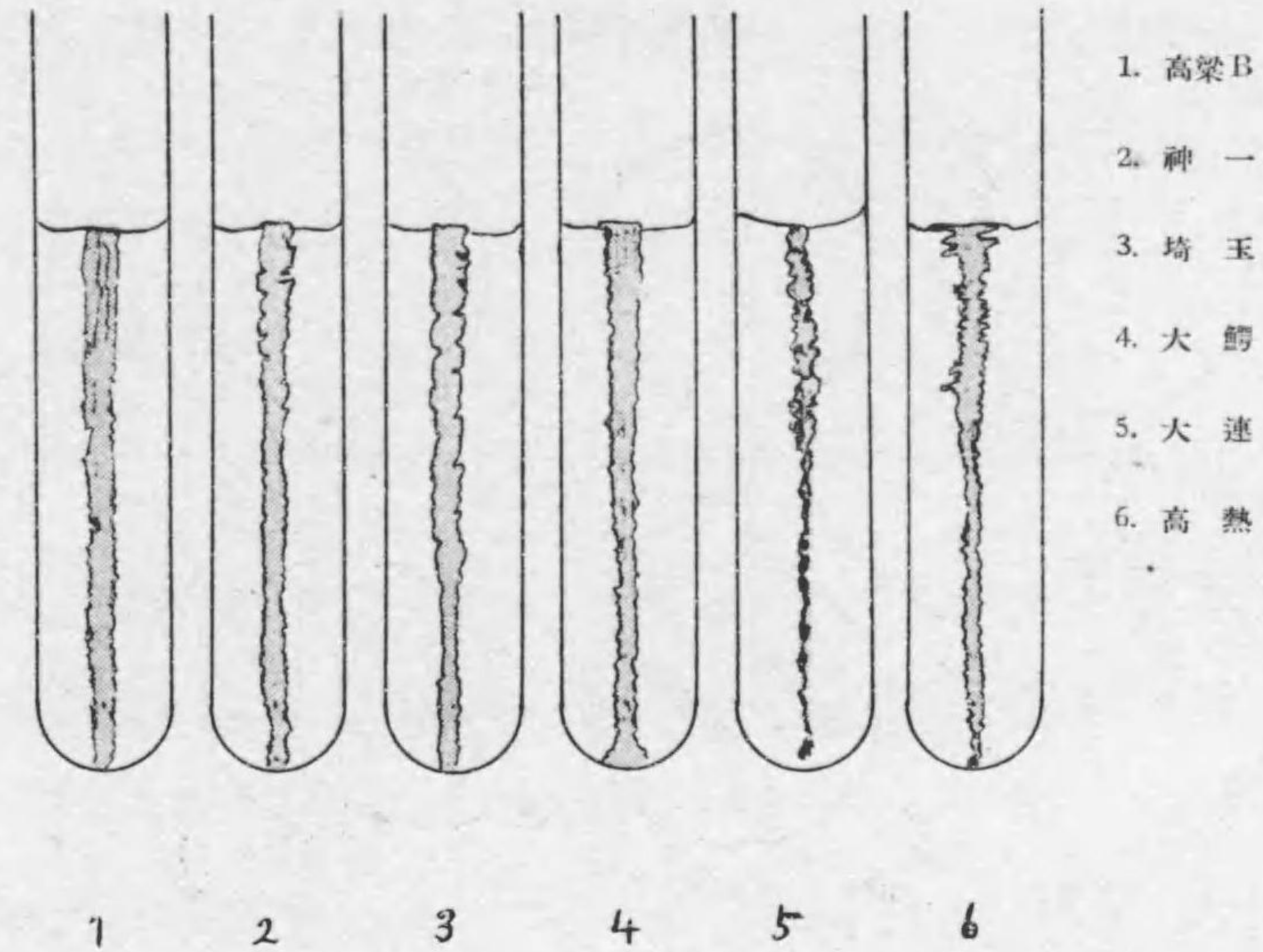
以上分析結果にては良否判別困難なるも官能により差は明かに認められ香味、光澤共に良好なり。高熱菌の場合は分析上にも糖分、アミノ酸、酸等何れも添加したるもの多きを示し、更に高熱菌を粉末状となし應用したるに明瞭に効果を認めたり。

ブイヨン寒天斜面培養



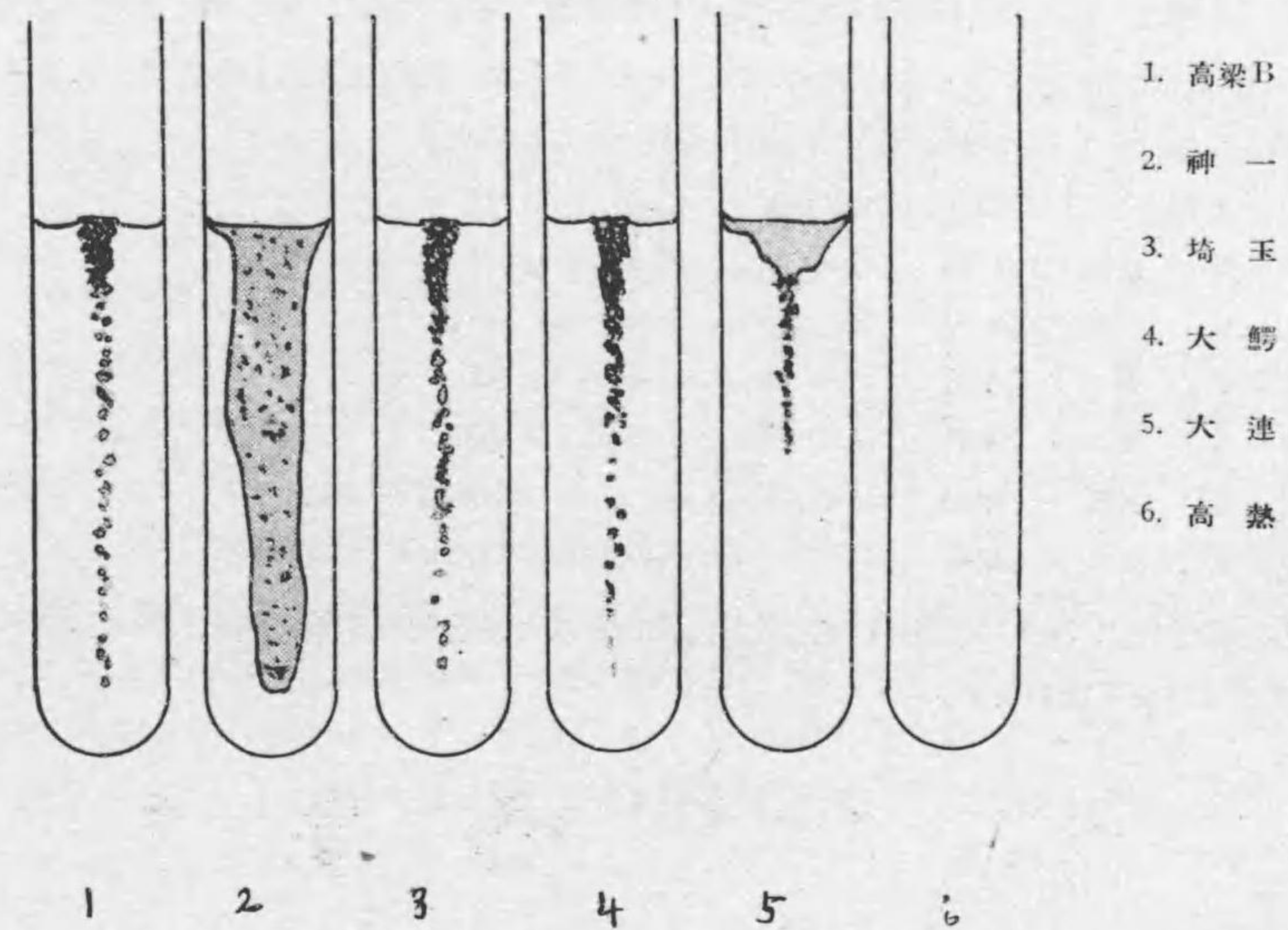
1. 高粱B
2. 神一
3. 埼玉
4. 大鰐
5. 大連
6. 高熱

ブイヨン寒天穿刺培養



1. 高粱B
2. 神一
3. 埼玉
4. 大鰐
5. 大連
6. 高熱

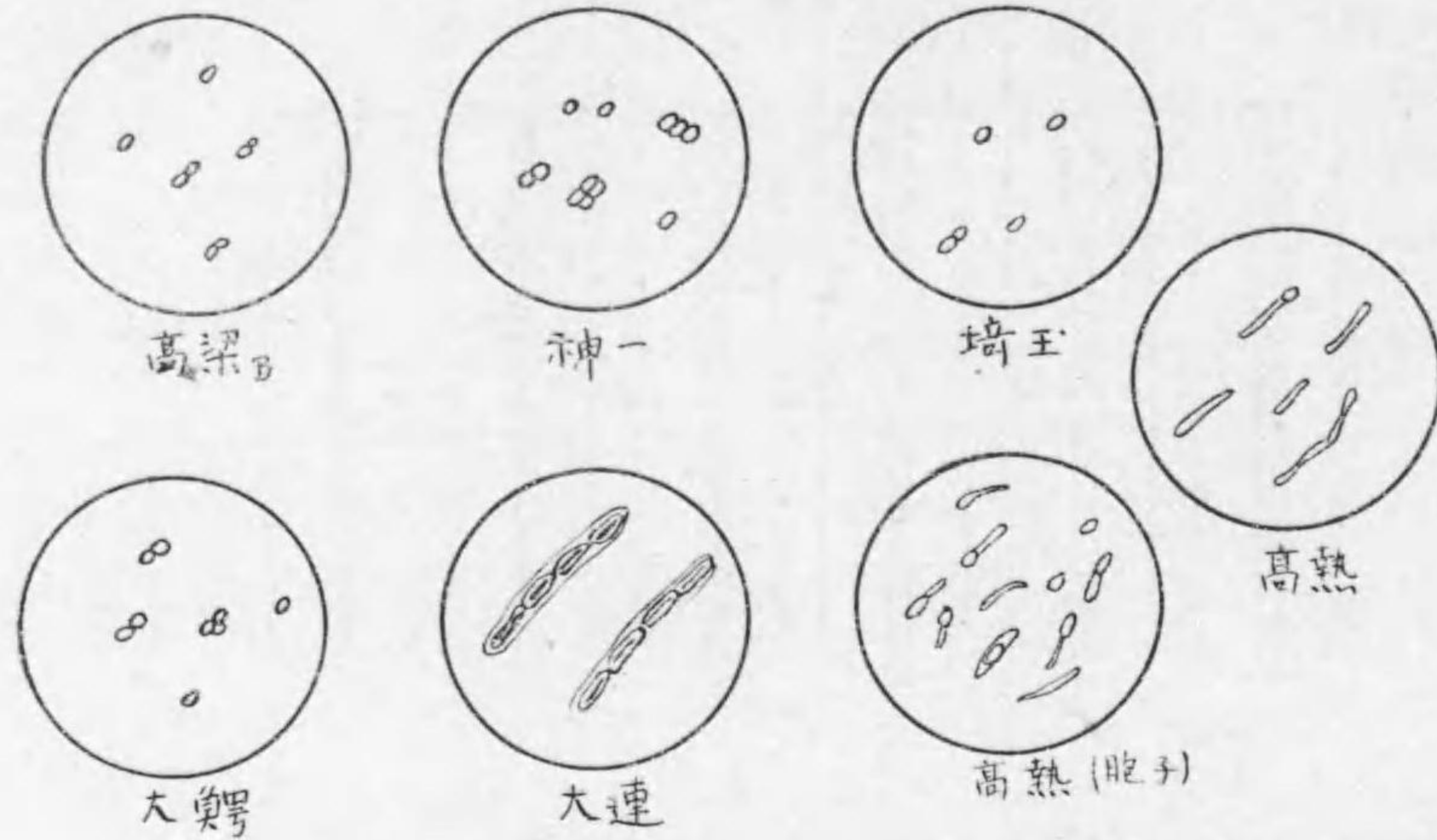
ブイヨン膠穿刺培養



1. 高粱B
2. 神一
3. 埼玉
4. 大鰐
5. 大連
6. 高熱

細菌形態の略圖

各細菌の形状  
(肉汁嫌気培養)



摘要

1. 味噌は一般に肉汁嫌気的培養に於て殆ど細菌の繁殖を認め、酸性液には殆ど細菌現はれず唯一種のみ得たり。中性麴液には多少細菌を認め、酸性麴液には殆ど酵母の繁殖を現はし、又 60°C 肉汁嫌気的培養に於ては唯一種のみ得たり。

2. 分離したる細菌類は下記の如し

- 第 1 號 高梁味噌(大連) *Bacterium lactis acidii*, var. I. (streptococcus)
- 第 2 號 信州味噌(神一) *Streptococcus liquefaciens* (Jensen) var.
- 第 3 號 麥 (埼玉) *Bacterium lactis acidii* var. II.
- 第 4 號 津輕 (大鰯) *Bacterium lactis acidii* var. III.
- 第 5 號 高梁 (大連) *Bacillus megatherioides* (Henneberg) var.
- 第 6 號 津輕 (大鰯) *Bacillus thermophilus acidii* Owani (新種)

3 第 6 號は 70°C に耐ゆる高熱乳酸菌なるを以て味噌加温速醸に應用したるに明かに優良なる効果を認めたり。

大豆粕を窒素源とする酒精醱酵のフーゼル油に就て

On the fusel oil produced in the alcoholic fermentation,  
using the soy-bean cake as the nitrogen source.

深井冬史  
古川俊夫

緒言

酒精醱酵の副産物としてフーゼル油、グリセリン、琥珀酸、醋酸及びアルデヒド等が生成する事は古くより認められこの内フーゼル油の生成に關してはエールリツヒ氏<sup>(1)</sup>によれば蛋白質分解物たるアミノ酸が糖醱酵作用をなしつつある酵母により分解され炭素の一原子少なき高級アルコールを化成するものとし、ロイシン、イソロイシン、バリン、チロシン、トリプトファン、フェニールアラニン、アルファアミノ正酪酸に就き又山田氏<sup>(2)(3)(4)</sup>は清酒酵母により糖類の共存に於るグリコロール、アラニン、アスパラギン、グルタミン酸曹達、アルファアミノ正酪酸、ヴァリン、ノルヴァリン、ロイシン等の單一アミノ酸の分解物に就き試験し、エールリツヒ氏の説の一部を反駁せり。

又エールリツヒ氏<sup>(5)</sup>は醱酵液中に無機アンモニウム鹽類を添加すれば酵母は同化し易きアムモニウム鹽中の窒素を利用しフーゼル油の生成を防遏し得る事を發表し、高橋氏<sup>(6)(7)</sup>等はこれを清酒醸造に利用せり。又黒野氏<sup>(8)</sup>はロイシイと磷酸アンモンを併用せし場合兩者の比率に適量あり磷酸アンモンがその適量を超過すればフーゼル油生成の増加する事を認めたり。武富氏<sup>(9)</sup>は無機アンモニウム鹽を添加併用するも無効なる事を主張せり。又山田氏<sup>(10)</sup>は磷酸アンモン、硫酸アンモンの添加により明かにフーゼル油の生成を防遏し且つフーゼル油の生成量は大体添加せる無機アンモニウム鹽量に反比例する事を認めたり。又黒野氏<sup>(11)</sup>等はアラニン、ロイシン、フェニールアラニン、チロシンを用ひ清酒醸造に對するアミノ酸の意義を明瞭ならしめたり。

古來フーゼル油は酒精醱酵の異端者として取扱はれたるも近來航空燃料の發達に伴ひそのオクタン價上昇の目的に對してフーゼル油の使用が重要視さるるに到れり。

著者は脱脂大豆の酵母に對する榮養源としての適否及これを窒素源とする場合の醱酵生産物に就き試験し且又脱脂大豆を原料とする醸造物即ち醬油等の醱酵生産物に言及せんとして本實驗を企畫したり。

## 實 験

## 實驗 1

脱脂大豆の酸加水分解物を窒素源とする場合の醱酵経過及び其の生産物。

稷豆の酸加水分解物たる所謂アミノ酸を窒素源とする場合の醱酵状況及其のフーゼル油生成量に就き試験せり。

使用せる稷豆は豊年製油株式会社製脱脂大豆にしてベンチンにて脱油せるものなり。其の一般成分は

	試 料 中 %	乾 燥 物 中 %
水 分	11.58	—
固 形 物	88.42	100.00
全 窒 素	7.63	8.63
粗 蛋 白	47.68	53.94
炭 水 化 物	20.78	23.50
灰 分	5.47	6.18

なり。

## アミノ酸の調整

稷豆 200g を 20% 硫酸 400cc にて油浴上に約 10 時間分解し後バリタにて精密に硫酸を除去し生成する硫酸バリウムの沈澱を除去し、精製濃縮して窒素を 1.99% 含有するアミノ酸を得たり。

## (1) 各種酵母の醱酵力及フーゼル油生成試験

脱脂大豆の酸加水分解物を窒素源とする場合の醱酵試験及フーゼル油生成試験を數種の酵母に就き試験せり。

## 培 養 液

前述のアミノ酸液 5cc (全窒素として約 0.1g) 及蔗糖 10g に水を加へて 100cc とし使用せり。

脱脂大豆中には相當多量の無機鹽を含有する故酵母の栄養源としての無機鹽は添加せず培養温度 30°C.

## 試 験 酵 母

Rasse II, Rasse VII, 臺研 396, Distillery yeast, 釀協 No. 5 を使用せり。

## 酵 母 懸 垂 液

麴汁寒天試験管に斜面培養せる該酵母一白金耳を麴汁(10°ボーリング)液に移植し、30°C に一晝夜置きたる醱酵力旺盛なるものの上澄液を去り沈澱せる酵母に無菌水を加へ良く振盪せるものを使用せり。

## 試 験 装 置

内容 300cc の變形マイスル氏醱酵管に前記の培養液 100cc 宛を入れ常法の如く殺菌しこれに前述の酵母懸垂液 1cc を添加し温度 30°C の下に放置し 24 時間毎に良く振盪し装置の儘秤量を行ひ炭酸瓦斯の發生量を檢し、醱酵完了せる後次の試験を行へり。

## 醱 酵 液 試 験

醱酵液は之を濾過し 150cc とし次の試験に供せり。

1. 酸度 其の 10cc を中和するに要する  $N/10NaOH$  の cc 數。
2. 酒精量 常法の如く蒸溜を行ひ溜液の比重を測定しザインヂツシュ氏表より酒精量を算出せり。
3. フーゼル油

高橋偵造氏原法、佐田樂造氏<sup>(12)</sup> 改良ヴァニリン硫酸法による。即ち酒精を定量せる液 0.1cc を試験管に採り水 0.9cc を加へ之にヴァニリン硫酸液 2 cc を添加し振盪し沸騰湯煎中に正しく 3 分間置き後取出し更に水 1 cc を加へ振盪後静置し 30 分後の呈色を同様に處理せる標準のものと比較せり。

標準液には純イソアミールアルコールを使用すべきも比色困難なる爲市販フーゼル油を使用せり。

## 實 験

前述の方法にて 5 種の酵母の醱酵経過(炭酸瓦斯發生量)を示せば次の如し。

菌 名	時 間	時 間			計
		24時	48時	72時	
Rasse II		1.32	2.20	0.84	4.36
Rasse XII		1.20	2.13	0.94	4.23
臺 研 396		1.40	2.10	0.53	4.03
Distillery yeast		1.14	2.35	0.59	4.08
釀 協 No. 5		0.98	1.98	0.63	3.59

即ち各菌により最適条件異なるも上述の試験範囲内にては Rasse II. 最も良好なり。

次に完全に醱酵終了せる後フーゼル油生成量を檢せり。

菌 名	醱酵完了日数	醱酵液中の酒精量 g.	フーゼル油 g.
Rasse II	8	4.32	0.025
Rasse XII	8	4.26	0.025
臺 研 396	8	4.14	0.020
Distillery yeast	11	3.96	0.010
釀 協 No. 5	10	4.08	0.020

右表に示す如く何れも大差なきも Rasse II 優良と認めるを以て今後の実験には Rasse II を使用する事とせり。

(2) 窒素源たる酸加水分解液の濃度を變化し糖濃度を一定としたる場合。

試験液の調整

番 號	アミノ酸液 c.c.	蔗 糖 g.	全 醱 酵 液 c.c.	100cc 中の窒素量 g.
I	1	10	100	0.02
II	2.5	〃	〃	0.05
III	5	〃	〃	0.10
IV	10	〃	〃	0.20
V	25	〃	〃	0.50
VI	50	〃	〃	1.00

試験方法は前述と同様なり。

試験結果次の如し。

醱酵経過(炭酸瓦斯發生量)

番 號	日 数													計
	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	
I	0.43	0.71	1.00	0.64	0.60	0.58	0.31	0.22	0.10	0.07	0.04	0.04	0	4.74
II	0.73	1.10	1.11	0.78	0.58	0.35	0.12	0.08	0.02	0	0	0	0	4.87
III	1.17	1.54	1.32	0.53	0.18	0.04	0.06	0.02	0					4.86
IV	1.38	1.62	1.30	0.40	0.10	0.07	0.06	0						4.93
V	0.87	1.82	1.18	0.83	0.21	0.06	0.06	0						5.03
VI	1.20	1.44	1.30	0.64	0.23	0.10	0.08	0						5.05

試験結果次の如し。

番 號	醱酵完了日 数	炭酸瓦斯發生總量(g)	酸 度	醱酵全液中の酒精量(g)	フーゼル油量(g)	生成酒精量に對するフーゼル油%
I	12	4.74	1.1	3.90	0.01	0.25
II	9	4.87	1.8	4.15	0.015	0.36
III	8	4.86	2.4	4.32	0.02	0.46
IV	7	4.93	2.4	4.32	0.02	0.46
V	7	5.03	2.7	4.50	0.03	0.67
VI	7	5.05	2.9	4.41	0.04	0.90

即ち炭酸瓦斯發生量より見るに脱脂大豆の酸加水分解物は良く酵母に同化され含有窒素多き程良好なり。醱酵液は何れも芳香を發散せり。醱酵生産物中フーゼル油以外に琥珀酸も相當生成すると考へられるも後報にゆづる事とせり。

(3) 窒素濃度を一定とし糖濃度を變化したる場合。

試験液の調整

番 號	アミノ酸液 c.c.	蔗 糖 g.	全 醱 酵 液 c.c.	100cc 中の窒素量 g.
I	5	10	100	0.1
II	5	20	〃	〃
III	5	30	〃	〃
IV	5	40	〃	〃

試験結果次の如し。

醱酵経過

番 號	日 数																			計
	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日	13日	14日	15日	16日	17日	18日	19日	
I	1.14	1.50	1.40	0.49	0.21	0.05	0.02	0												4.81
II	0.88	1.85	2.08	1.49	1.13	0.80	0.72	0.61	0.40	0.30	0.19	0.12	0.04	0						9.89
III	0.80	2.32	2.80	2.88	1.90	1.30	0.87	0.67	0.42	0.30	0.22	0.18	0.11	0.11	0.08	0.05	0.02	0.02	0	12.25
IV	振盪の際噴出せり。																			

醱酵試験結果

番 號	醱酵完了日 数	炭酸瓦斯發生總量 g.	酸 度	醱酵全液中の酒精量 g.	フーゼル油量 g.	生成酒精量に對するフーゼル油%
I	7	4.81	2.2	4.23	0.02	0.48
II	13	9.89	2.6	8.92	0.04	0.45
III	18	12.25	3.0	10.89	0.05	0.45

即ち蔗糖濃度 10% の場合最もフーゼル油生成多し。

(4) 脱脂大豆の酸加水分解物を窒素源とする場合、無機鹽添加の要否。

櫻豆中には大約 5.5% の灰分を含有す。

この成分分析を示せば次の如し。

無 水 硫 酸 (SO <sub>3</sub> )	4.28%	二酸化マンガ ン (MnO <sub>2</sub> )	trace
無 水 磷 酸 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	24.50	鹽 素	trace
無 水 珪 酸 (SiO <sub>2</sub> )	3.95	酸 化 加 里	37.10
酸 化 鐵 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.02	酸 化 ソ ー ダ	12.38
礬 土 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.67	計	99.80
石 灰 (CaO)	6.48		
苦 土 (MgO)	6.42		

櫻豆の酸加水分解物たるアミノ酸中にも此等の鹽類を含有する故前実験にては酵母の榮養源として無機鹽は添加せざりしも今回兩者を比較する爲次の小實驗を試みたり。

試験液の調整

ハイダック氏人工培養液のアスパラギンの代りにアミノ酸を使用せり。

番 號	アミノ酸 c.c.	蔗 糖 g.	鹽 類	全醱酵液 c.c.	100cc 中の窒素量 g.
I	2.5	10	添 加	100	0.05
II	2.5	10	無 添 加	100	0.05

備考 鹽類は酸性磷性加里 0.1%, 硫酸マグネシウム 0.3% とす。

試験結果次の如し。

醱 酵 經 過

番 號	1 日	2 日	3 日	4 日	5 日	6 日	7 日	8 日	9 日	10 日	計
I	0.95	1.45	1.24	0.67	0.26	0.10	0.06	0.04	0.02	0	4.79
II	0.73	1.10	1.11	0.78	0.58	0.35	0.12	0.08	0.02	0	4.87

醱酵試験結果

番 號	醱酵完了日数	炭酸瓦斯發生總量 g.	酒 精 量
I	9	4.79	4.15
II	9	4.87	4.15

即ち無機鹽を添加するも差異を認めず。

實 験 2

脱脂大豆加水分解液の對稱試験として硫酸を窒素源としたる場合。

(1) 蔗糖量を一定とし硫酸濃度を變化したる場合。

試験液の調整

ハイダツク氏人工培養液のアスパラギンの代りに硫酸を使用せり。

番 號	蔗 糖 g.	硫 酸 g.	全醱酵液 c.c.	100cc 中の窒素量 g.
I	10	0.25	100	0.05
II	10	0.50	100	0.10
III	10	2.50	100	0.50
IV	10	5.00	100	1.00

試験方法は前と同様なるも酵母の發育要素として理研製オリザニン3滴宛を添加せり。

醱酵試験次の如し

番 號	醱酵完了日数	炭酸瓦斯發生總量	酸 度	醱酵全液中酒精量	フーゼル油
I	12	4.63 g.	1.5	4.15 g.	反應ナシ
II	10	4.75	1.9	4.23	反應ナシ
III	8	4.90	2.5	4.32	反應ナシ
IV	8	4.86	2.6	4.23	反應ナシ

(2) 蔗糖量を變化し硫酸濃度を一定としたる場合

試験液の調整

番 號	蔗 糖 量 g.	硫 安 g.	全醱酵液 c.c.	100cc 中の窒素量
I	10	0.5	100	0.1
II	20	0.5	100	0.1
III	30	0.5	100	0.1

醱酵試験結果

番 號	醱酵完了日数	炭酸瓦斯發生量	酸 度	醱酵液中酒精量	フーゼル油
I	9	4.81 g.	2.5	4.15 g.	反應ナシ
II	15	9.45	3.2	8.83	痕 跡
III	21	11.10	3.7	10.78	痕 跡

即ち硫酸を窒素源とする場合フーゼル油の生成は認められず。唯糖濃度を高めたる時フーゼル油の反應痕跡ありたれど蔗糖中に含有する不純物若くは醱酵中繁殖する酵母中の蛋白質に基因するものと考へられる。

以上の實驗より酸分解物たるアミノ酸を窒素源とする場合生成するフーゼル油は該アミノ酸に基因する事明かなり。

エールリツヒ氏によればフーゼル油中アミールアルコールはロイシンを基質とするものなる故酸分解物たるアミノ酸を使用したる時に生ずるフーゼル油(アミールアルコール)は此の混合アミノ酸中のロイシンを基質とするものと考へらるも共存する他のアミノ酸の影響によりフーゼル油生成量の變化の有無を吟味する爲次の試験を試みたり。

實 験 3

ロイシンを單一窒素源とする場合のフーゼル油生成試験

ハイダツク氏人工培養液のアスパラギンの代りにロイシンを使用しロイシン濃度を變化したる場合のフーゼル油生成試験を行へり。

試験液の調整

番 號	ロイシン g.	蔗 糖 g.	全醱酵液 c.c.	100cc 中の窒素量 g.
I	0.05	10	100	0.005
II	0.10	〃	〃	0.01
III	0.20	〃	〃	0.02
IV	0.30	〃	〃	0.03
V	0.40	〃	〃	0.04
VI	0.50	〃	〃	0.05
VII	0.70	〃	〃	0.07
VIII	1.00	〃	〃	0.10

備考 使用せしロイシンの窒素量は

實 驗 數 10.48% 計 算 數 10.68%

醸酵試験結果次の如し。

番 號	醸酵完了 日 數	炭酸瓦斯 發生量 g.	酸 度 c.c.	醸酵全液中の 酒精量 g.	フーゼル油 g.	ロイシンに對 する生成フー ゼル油 %	生成アルコー ル量に對する フーゼル油 %
I	9	4.20	1.6	4.08	0.01	20.00	0.25
II	9	4.48	1.5	4.23	0.02	20.00	0.47
III	8	4.72	1.6	4.23	0.05	25.00	1.18
IV	8	4.79	1.7	4.32	0.06	20.00	1.38
V	8	4.98	1.9	4.32	0.07	17.50	1.62
VI	7	5.02	1.9	4.41	0.09	18.00	2.04
VII	7	4.90	2.0	4.41	0.09	12.85	2.04
VIII	6	5.12	2.0	4.58	0.09	9.00	1.96

即ちロイシン濃度低き場合はロイシンに比例して生成フーゼル油は増加するも或る濃度以上になればフーゼル油生成量は増加せず。この限度はロイシン濃度 0.50% なり。又ロイシンに對するフーゼル油生成率はロイシン濃度 0.20% の場合最も良好なり。

#### 實 験 4

ロイシンに酸加水分解物たるアミノ酸を添加したる場合のフーゼル油生成比較試験。

試験液の調整

番 號	アミノ酸 c.c.	ロイシン g.	蔗 糖 g.	全醸酵液 c.c.
I	10	0.1	10	100
II	10	0.2	10	100
III	10	0.5	10	100
IV	比較としてハイダツク氏人工培養液のアスパラギンの代りにロイシン 0.2g. を使用する。			

醸酵試験結果次の如し。

番 號	醸酵完了 日 數	炭酸瓦斯 發生量 g.	酸 度	醸酵全液中の 酒精量 g.	フーゼル 油 g.	生成酒精量に對 するフーゼル油 %
I	8	4.58	1.5	4.16	0.01	0.24
II	7	4.62	1.5	4.23	0.025	0.59
III	7	4.70	1.5	4.23	0.03	0.71
IV	7	4.72	1.7	4.23	0.05	1.18

即ちロイシンに酸加水分解物たるアミノ酸を混合せる場合はロイシンのみの場合に比し著しくフーゼル油の生成量を減少せり。

#### 結 論

今回は脱脂大豆の酸加水分解物たるアミノ酸を窒素源とする場合の醸酵経過及び醸酵生産物中高級アルコールのみの試験に止めたり。

今迄に得たる結論次の如し。

1. 脱脂大豆の酸加水分解物たるアミノ酸を窒素源とする場合酵母は良くこれを同化する。
2. 此際酵母の栄養源として無機鹽の添加の要なし。
3. 試験せる酵母中 Rasse II 最も良好にして前記アミノ酸を窒素源とする醸酵生産物中にフーゼル油を認む。最適糖濃度は 10% なり。
4. ロイシンを単一窒素源とする場合フーゼル油生成の最適ロイシン濃度は 0.5% にして、又ロイシンに對するフーゼル油生成率はロイシン濃度 0.20% の場合最も良好なり。
5. ロイシンに前記アミノ酸を添加せるものはロイシンのみを窒素源とする場合に比し著しくフーゼル油の生成量を減少す。
6. 生成フーゼル油の多少は總窒素量によらずアミノ酸の種類及び共存アミノ酸の有無に基因す。

#### 文 獻

- (1) F. Ehrlich : Zeitschr. d. Zuckerindustrie., 55, 567, 1905
- (2) 山 田 : 醸. 試. 報., 112, 91, 昭. 6
- (3) " : " 115, 76, 82, 85, 昭. 7
- (4) " : " 119, 139 昭. 9
- (5) F. Ehrlich : Woch. f. Brau., 24, 343, 357, 369, 1909
- (6) 高 橋 : 日. 醸. 協., 第 3 號, 6 號, 明. 41
- (7) 嘉儀, 山本 : 醸. 試. 報., 70, 57, 大正. 6
- (8) 黒 野 : 東京化学會誌., 31, 129, 明. 43
- (9) 武 富 : 早稻田應用化学會報., 12, 21, 1930
- (10) 山 田 : 醸. 試. 報., 115, 90, 昭. 7
- (11) 黒野, 鈴木, 山田, 勝目 : 醸. 試. 報., 119, 231, 昭. 9
- (12) 佐 田 : 醸. 試. 報., 44, 1, 大正 1



## アセチレンよりアセトアルデヒドの製造 (第一報)

Über die Darstellung des Aldehyd aus dem Acetylen. I Mitt.

黒 野 勘 六  
本 多 紀 元  
田 邊 脩  
土 居 正 三

現在アセチレンよりアセトアルデヒドの工業的製造法には二法あり、其の一つは水銀鹽と硫酸とを接觸劑としてアセチレンに加水する方法と、他の方法はアセチレンと水蒸氣との混合瓦斯を固體觸媒中に通じ 300~500 度(攝氏)の溫度に熱して加水せしめる方法である。即ち前者は溶液内接觸反應にして、均一系接觸反應であり、後者は不均一系接觸反應である。水銀鹽及び硫酸を觸媒として用ふる方法の基礎を爲すものは、1898年エルドマン及び共同研究者の研究に始まるものなり。(Ztsch. f. anorg. chem., 18, 54, (1898))

不均一系接觸反應に於ける固體觸媒としては、アルカリ鹽、アルカリ土類の珪酸鹽、硼酸鹽、磷酸鹽等が用ひられるが、或はアセチレン及び水蒸氣の等量混合體を少量の醋酸、硝酸、磷酸又は有機スルホン酸と混じ耐酸性鋼管中で 5~10 氣壓に壓縮し、250~300度(攝氏)に加熱する等の方法あり。これらは殆んど特許となつてゐる。依つて之れを次に記述すれば

1928年アセチレン及び水銀鹽より

F.P. 623665                  E.P. 260305  
A.P. 1669384                E.P. 288707

E.P. 260305

エチルアルコール其の他の有機溶媒を用ふる時は、アルデヒドの生成が完全に且速く又水銀鹽の活性が改善せられる。反應の一例を示すと次の如し。

30 g 硫酸水銀, 反應溫度95度(攝氏), 900g水, 80gアルコール

1929年アセチレン或はアセチレン含有瓦斯を用ひ、亞硫酸アルカリ溶液及び水銀化合物を觸媒として用ふ。

F.P. 657027

1930年アセチレンより硫酸アルカリ溶液及び水銀化合物を觸媒としてアルデヒドの合成

E.P. 312716

アセチレン及び醋酸より

E.P. 321241

アセチレン及び硫酸水銀液より

E.P. 294227

アセチレン及び水よりの接觸的製法

E.P. 313864 (G. Farben industrie Akt-Ges.)

1 モル鹽化亞鉛及び2モルの水の熱溶液中にアセチレンを通ず、鹽化亞鉛の代りに鹽化苦土、鹽化石灰を用ふるも可、この際週期律表中第二族、第一族、第四族、第六族及び第八族の重金屬化合物の少量を添加する事に依りてアルデヒドの收量が増加される。例へば酸化水銀、硝酸ウラン等の如きものなり。

例へば鹽化亞鉛 68g, 水 18g, 酸化水銀 0.1g なる反應液に1時間約5lの割合でアセチレンを通ずる時、30分後には約16.3gのアセトアルデヒド生成

E.P. 321241 (I. G. Farbenindustrie Akt-Ges.)

E.P. 319542 ( " " )

反應液に硫酸アンモニアを加へる事に依りて沈澱物の生成が防がれ又アセトアルデヒドの樹脂化が防止される。

一例を示せば

1000部 水

183部 96%硫酸 温度 70~95度(攝氏)

10部 酸化水銀

500部 硫酸アンモン

A.P. 1738649 (Rubber Service Laboratories Co.)

E.P. 332635 (I. G. Farben industrie Akt-Ges.)

F.P. 671285 ( " )

D.R.P. 504862 ( " )

F.P. 688047 ( " )

F.P. 678745 (Holzverkohlungs-Industrie Akt-Ges.)

1932年アセチレン及び水蒸氣を固體の接觸劑を通過せしめる方法

F.P. 717184 (I. G. Farben industrie Ges.)

D.R.P. 544286 ( " )

D.R.P. 544691 ( " )

D.R.P. 489360 ( " )

F.P. 688047 ( " )

E.P. 364255 (I. G. Farben industrie Ges.)

F.P. 720683 (Gute hoppmungs. Hütte Oberhausen Akt-Ges.)

1933年

D.R.P. 575533 D.R.P. 571318

A.P. 1882712 E.P. 393690

F.P. 744772 E.P. 313864

D.R.P. 566517

1935年

E.P. 776518 A.P. 2005946

E.P. 425069 Can.P. 339446

Holl.P. 33868 Can.P. 337706

1936年

D.R.P. 623877 E.P. 443298

D.R.P. 620402 A.P. 2045841

## 實 験 之 部

## 参 考 文 獻

Consortium für elektro chemische Industrie ;Ztsch. f. Angew. Chem.,

31, 148, &amp; 189 &amp; 220(1918) and ibid

32, 104, 132, 224, 335, 396(1919)

Öster Pat. 80901(1912) A.P. 1107019(1912)

D.R.P. 518290 D.R.P. 517893 (1913)

E.P. 294227 日本特許 94647

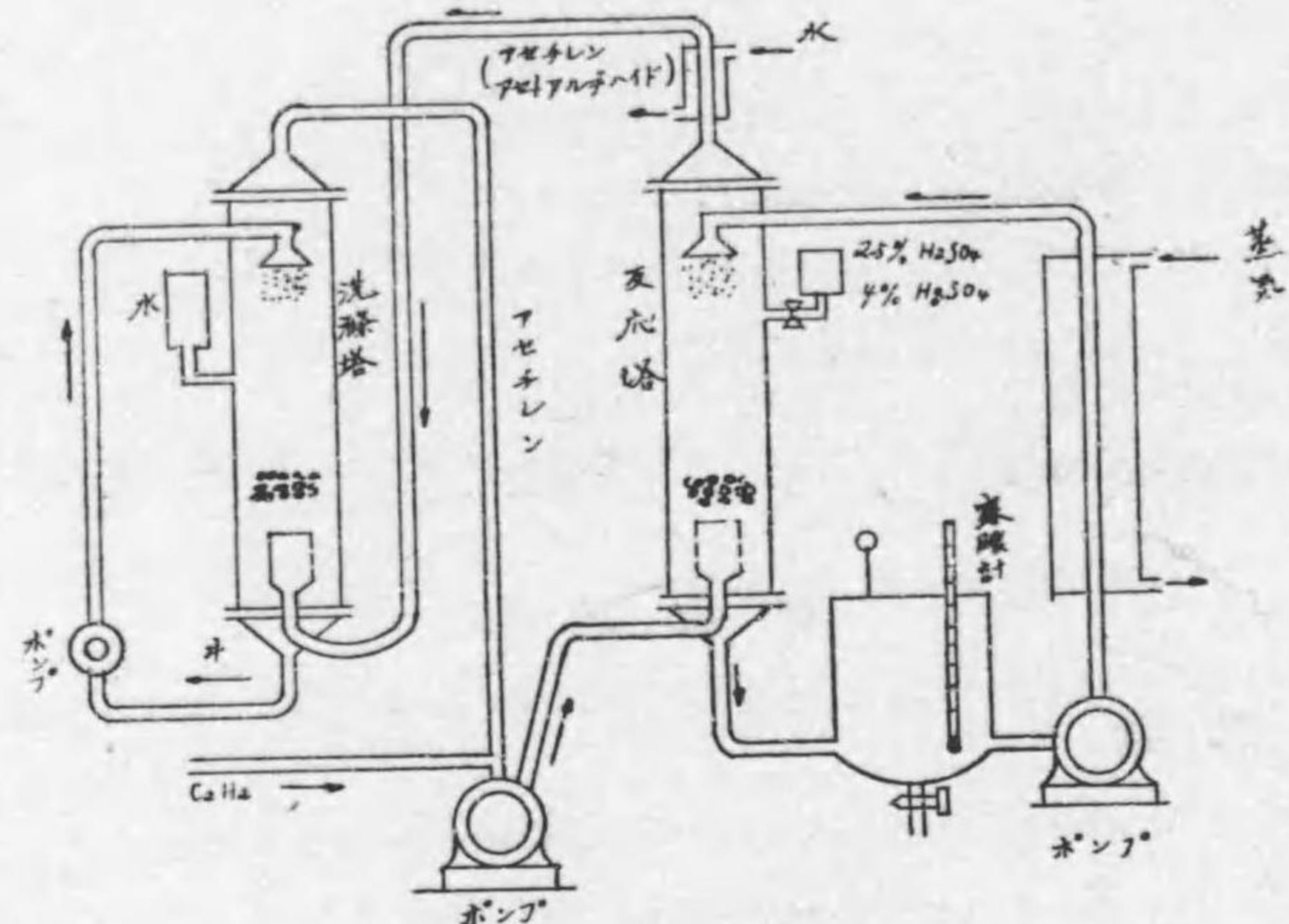
A.P. 1151928(1915) E.P. 319542

C. Gättig B, 32(1899) 1879

本實驗に於ては主として E.P. 294227 を参照として之れを行ひたり、依つて其の要旨を説明すれば次の如し。

瓦斯輸送ポンプに依りて瓦斯溜りより取り出されたるアセチレンは 25% 硫酸 4% 硫酸水銀の循環せる反應塔の下部に導かれる (この間反應液はスチームジャケットに依りて常に70度(攝氏)に保たる) 同時に時々 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と 4% HgSO<sub>4</sub> の反應液が塔側面より添加さる。かくして塔の下部より上昇するアセチレンと塔の上部より落下する反應液との接觸に依りて生成せられしアルデヒドは過剰のアセチレンと共に洗滌塔下部に導かれ、循環に依りて洗滌塔上部より落下する水に吸取せられる。かくしてアルデヒドから分離せられたるアセチレンは前記のポンプを通りて反應塔に戻り此處に於て再びアルデヒドが生成せら

れる。洗滌塔に於て得られし一定濃度のアルデヒド含有液は精製蒸餾せられる。アルデヒドの精餾は加熱器塔、デフラグメーター及び冷却器よりなる装置を用ふ。下部の塔は有孔板式よりなり上部の塔はカップ式よりなるデフラグメーター及冷却器は管冷却式なり。アルデヒド含有液を塔の中間部より仕込み落下せしめ、最下部の加熱器には生蒸氣を吹き込む。斯くする時はアセトアルデヒドは蒸發して塔の上部に昇るに従ひて濃厚となり遂に純粹となる。



### 実験 I アセトアルデヒドを反応液より分離する問題

#### (a) 真空にて取出す方法

真空ポンプの方に逃げるアルデヒド多く、実験室内装置にては失敗せるも適當なる真空装置と冷却装置を具備せば比較的高濃度 (30%程度) の硫酸溶液を用ひ得て従つてアセチレンの吸取早き利あり。

#### (b) 水蒸氣蒸餾法

水銀鹽 2%, 硫酸 10~20% の如き濃度の反應液に於ては、之れにアセチレンを通じてアセトアルデヒドを生成せしめたる場合之れを直接に水蒸氣蒸餾に依りて生成せるアルデヒドを追ひ出す事は重合を起し不利なり。

然るに酸化水銀 0.2%, 硫酸 10~20% 程度の反應液にアセチレンを作用せしめ生成せるアルデヒドを直ちに水蒸氣蒸餾に附してアルデヒドを分離する方法はアルデヒドの重合を起す事なく且アセチレンに附加せる水を補ふ意味に於て有利なり (日本特許 94647 参照)。

且又本法はアルデヒドを直ちに硫酸溶液より分離するを以て、水銀鹽の還元を防ぎ接觸劑の活性を永續せしむ。且又アルデヒド生成の適温は 30~40 度 (攝氏) なるを

以てアルデヒドの生成を上述の最適温度にて爲し、直ちに別槽に移して、水蒸氣蒸餾を爲して、生成アルデヒドを追ひ出さば、アルデヒドの生成と分離とを夫々最適条件にて行ひ得て、アルデヒドの收得率著しく増加せしめ得らるゝと思ふ。本実験に於ては 0.2% 水銀鹽程度にては水蒸氣蒸餾に依りてもアルデヒドの重合を起す事無き事を證したるに止まりたるも本法は有望なる方法と思はる。

#### (c) 過剰アセチレンに依りて追ひ出す方法

前述の如くアセチレンの加水の最適温度は 30~40 度 (攝氏) なるも、アセチレンに依りてアルデヒドを追ひ出す爲には少くとも 60~70 度 (攝氏) に熱しなくてはアルデヒドの分離が容易でない。従つてアルデヒドの加水を最適条件にて行ひ難く且過剰のアセチレン瓦斯を通ずる時は炭化生成物の量増加し水銀接觸劑の活性を害する事大なり、又アセチレン量少き時は溶解中にアルデヒドを残し水銀鹽の還元を促進するに至る等の缺點ありと雖も、連続的方法にして且又管理宜敷を得ればアルデヒドの重合を防ぎ水銀鹽の還元を低下せしめ現在工業的方法として重要な一つである。

### 実験 II 不活性水銀鹽の活性回復の問題

此の方法は殆んど總て特許となつてゐる。

日本特許 74648 76956 79822 94647 等多數あり。

本実験に於ては E.P. 319542 A.P. 1151928 を用ひたり。

E.P. 319542

水銀鹽及び硫酸を觸媒とする反應液に硫酸アンモン (又は醋酸アンモン、酒石酸アンモン、尿酸アンモン) の適量を添加する事に依りて、還元による水銀の沈澱を防止し、且つ反應液中に生成されしアルデヒドの樹脂化を防止せんとする特許なり。本実験に於ては約 50% 硫酸アンモニウムを添加實驗したり。同量のアセチレン瓦斯を用ひたる結果は、水銀の沈澱物の生成防止には幾分效果ありたるも、アルデヒドの樹脂化防止に對する效果は疑問なりき。

A.P. 1151928

硫酸第二鐵を反應液に適量添加して水銀鹽の還元を防止する特許なり。本実験に於ては硫酸第二鐵約 5% 添加し試みたるに幾分結果宜し。

### 実験 III アセチレン瓦斯清淨方法

C. Göttig B, 32(1899) 1879 を参照す。

最初濃苛性曹達溶液 (約 50%) を通じ、次に 100g 硝酸第二鐵, 10g 硫酸銅, 10g 硝酸第二水銀, 20g 硝酸を混じり 1l となせるものに 40% (容量にて) 丈 20% 鹽化加里溶液を加へたるものを通じ、後強酸性なる昇汞液を通す。

工業的には次の粉狀清淨劑を用ふ (「觸媒化學」参照) 即ち第二鹽化鐵溶液を珪藻土に吸

取せしめたるものが主體にして、鹽化第二鐵はアセチレン中の燐化水素又は硫化水素を酸化して、鹽化第一鐵となる。然しながら之を空氣中にて日光に晒す時は再び鹽化第二鐵となり清淨能力を回復する。故にこの清淨劑は殆んど半永久的に使用し得られる。而して清淨能力の回復に使用する爲之に少量の昇汞を、時に醋酸銅、醋酸鐵の一種若しくは二種を添加したものをを用ふ。其の處方は次の如し。

鹽化第二鐵	375g
昇 汞	6.2g
醋酸 銅	25g
珪 藻 土	625g

實驗 IV 水化液の濃度と温度

アセチレンよりアセトアルデヒドの水加には 30~40°C の反應液温度にて充分なり。この場合反應液は着色せずしてアルデヒドの重合を起さず。然るに本實驗に於ては過剰アセチレンを以て反應液中に生成せるアセトアルデヒドを追ひ出す必要ありし爲、70°C に温めたるにアルデヒドの重合を來し、反應液は着色せり。過剰アセチレンに依るアルデヒドの分離の不完全の爲、反應液中にアルデヒドが蓄積し、且 70°C に熱せらるゝ爲其の結果重合を來したり。

實驗 V アルデヒドの製造 (定量的)

アセチレン發生法

接觸式に依る CaC<sub>2</sub> の一定量を箱に入れ、容器中の水と自動的に接觸せしめ、アセチレン瓦斯を發生する方法なり。

[A] 用ひたるアセチレンの容積 5.3l (標準状態に於て)

反應液の内容 硫 酸 20%

硫酸水銀 4%

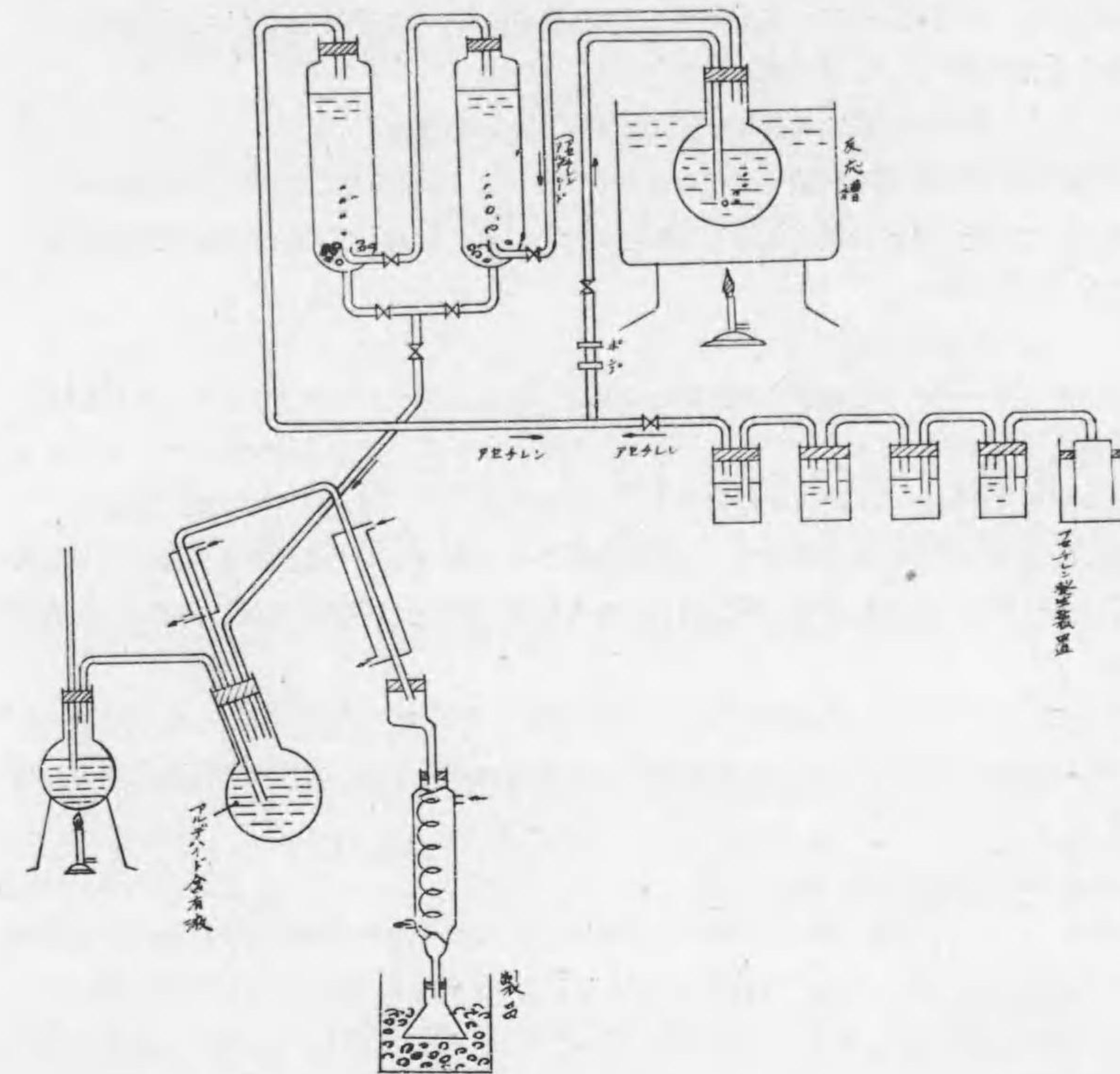
反應温度 50~55°C

反應槽に於て生成したるアルデヒドを多量のアセチレンを通じて追ひ出し、水にて吸取し、かくして得たるアルデヒド含有液を定量したるに 2.57g のアルデヒドを得たり。定量法はリツパー氏の友田氏變法にて爲す。

理論的收量はアルデヒド 10.41g なり。(アセチレン 5.3l に對し) 故にアルデヒドの收量は

$$\frac{2.57}{10.41} \times 100 = 24.7\%$$

従來の文獻に依ればアセチレンよりアルデヒドの收量は 80~90% 以上なり。然るにかくの如く收量少きは、用ひしアセチレン量過少なる爲誤差大なる爲なり。



[B] (a) 使用せるカーバイドの量..... 200g

(b) 反應液の内容 { 酸化水銀 21g  
水 1660cc  
硫酸第二鐵 100g  
硫酸 400g

(c) 反應温度 70~75°C

(d) アセチレン吸取時間

カーバイド 100g を用ひて發生せるアセチレン瓦斯を 2 時間にて反應液に吸取せしむ。本實驗に於ては生成されしアルデヒドと未反應のアセチレンの混合瓦斯體よりアルデヒドを分離するのに、水に依る洗滌に依りてアルデヒドを吸取せしめたるが、この水に依る洗滌の前に混合體を強く冷却せしめ、アルデヒドのみを凝縮せしめるを可とする。

(e) アルデヒド含有液よりアルデヒドの分離

前圖の如く水蒸氣蒸餾法に依りたり。環流冷却器に依り水蒸氣揮發酸等は除去せられ殆んど純粹のアルデヒドが得られる。

(f) 水蒸氣蒸餾法に依りて得たるアルデヒドの重合

上述の如く水蒸氣蒸餾に依りて得られたるアルデヒドは最初餾出當初は無色透明なるも1—2日放置する時は重合を來し黄褐色となる。これに對しての安定劑の研究は必要なれども他日に譲る。

(g) 收量の問題

用ひたるカーバイドの純度を80%とすれば、200gのカーバイドより得らるゝ理論上の收量は109.8gアセトアルデヒドである。然るにリツパー氏定量法に依りて64.25gのアルデヒドを得たり。故に收量は $\frac{64.25}{109.8} \times 100 = 58.5\%$ 即ち目下工業的に行はれつゝある收量80—90%には及ばず、之れ即ち用ひたるカーバイドの量少き爲なり。更に多量のカーバイドを使用せば、本装置に依るも收量80%程度迄は實現し得るものと信ず。

最後に1日(24時間)1噸の製品を得る爲の装置を設計せんとす。前記の装置に依りて58.5%の收量を得たるを以つて、約60%の收量を得たるものとして、本實驗を基礎として設計す。

(a) 反應容器の大きさ

100gのカーバイドを1時間に使用し(本實驗に於ては2時間を要せしむるも1時間にても可なり)カーバイド200gを用ひて約65gのアルデヒドを得たのであるから(反應容器は2l)、24時間に1噸のアルデヒドを得る爲には反應容器の容積は約13石を要す。反應容器には攪拌機を附す。

(b) アルデヒド洗滌塔の容積及冷却器

アルデヒド洗滌塔の大きさは、本實驗に於て約1lのものを用ひたり、依つて1日1噸の製品を得るには6石の容積あれば可なり。尙アセチレンとアルデヒドの混合瓦斯を洗滌する前に、この混合瓦斯を冷却器を以て、アルデヒドを分離するを可とす。

(c) アルデヒドの精餾

アルコールの精餾塔の如き装置を用ふれば可なり、アルデヒドの精製蒸餾は加熱器、塔、デフラグメーター及び冷却器よりなる装置を用ひ、下部の塔は有孔板式よりなり上部の塔はカッブ式よりなる。アルデヒドを塔の中間部より仕込み落下せしめ最下部の加熱器に生蒸氣を吹き込む。

## 植物化學的還元によるアセトアルデヒドよりアルコールの生成 (工業的應用の可否)

Über die Darstellung des Alkohols aus dem Acetaldehyd  
durch phytochemische Reduktion.

黒野勘六  
本多紀元  
田邊脩  
桑木久雄

### I 緒論

酒精醸酵に伴つて還元作用が行はれる事實は夙に知られた事であつた。ノイベルヒ氏は1814年以來研究を行ひ、この還元作用は砂糖醸酵に際し中間生成物として生ずるアセトアルデヒドがアルコールに還元されるための水素、即ち「醸酵水素」によつて行はれるものなることを明かにした。これは一般の還元作用と異なるものであるから氏は特にこれを「植物化學的還元」と呼んだ。

ノイベルヒの「植物化學的還元」はアセトアルデヒドにも行はれ、アセトアルデヒドを醸酵醗に添加せばアセトアルデヒドは還元せられて、アルコールの收量を増加すべきである。

故にアセチレンより出發してアセトアルデヒドを作り之を醸酵タンクに添加する事に依り、アルコール收量の増加を見るならば所謂「半合成半醸造に依るアルコール製造」である。もとよりアセトアルデヒドは相當強烈な毒性を有するから其の添加量には自ら極量が存在する。その適量を求むるを以て本實驗の目的とす。

### II 研究の方法

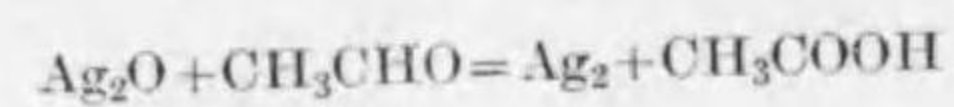
#### 1 豫備實驗(アセトアルデヒドの定量)

##### 1. アセトアルデヒド定量法

アセトアルデヒドの定量法は種々あり。其の簡單なる容量分析法

##### (1) アムモニア、アルカリ性銀に依る酸化法

トレンス試薬の應用にしてその反應式は次の如くである。



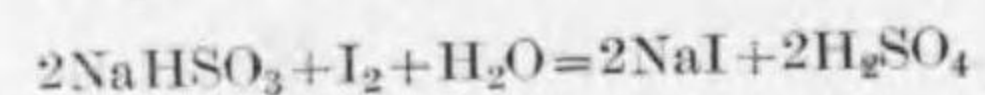
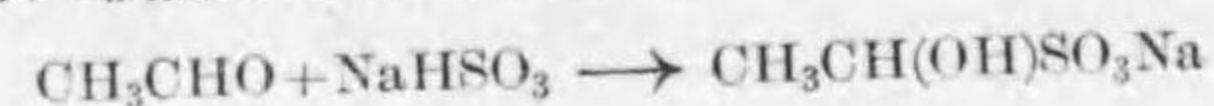
(大阪工業試験所報告 14 回 2 號)

## (2) 鹽酸ヒドロキシラミンを用ひる方法

ヒドロキシラミン鹽酸鹽とアセトアルデヒドの結合に依り遊離する鹽酸を  $1/10$  規定苛性曹達にて滴定する方法 (獨逸專賣局法) (自著 酒精及無水酒精<sup>282</sup>)

## (3) リツパー法

アセトアルデヒドを過剰の酸性亞硫酸曹達溶液と振り、アルデヒドと結合せざりし亞硫酸を沃度溶液で滴定する方法である。



故に  $1/10\text{N}$  沃度液  $1\text{cc} = 0.0022\text{g}$   $\text{CH}_3\text{CHO}$

## (4) 友田氏法

リツパー法の改良にして、リツパー法がアセトアルデヒドと結合した亞硫酸を遊離せしめず過剰のものを定量するのに反し、此方法にては一端過剰の亞硫酸鹽を全部酸化した後重炭酸ソーダを飽和せしめ水素イオン濃度を 8 となし結合してゐた亞硫酸を遊離せしめ、これを沃度で滴定する方法である。

以上の如く種々なる滴定法はあるも本實驗に於ては(3)のリツパー氏法を用ひた。蓋し友田氏法はその終點極めて不明確なるためである。

## 2. 清酒中のアセトアルデヒドの定量

清酒中のアセトアルデヒドを定量して練習を行つた。その方法は試料 150~200cc をケルダールフラスコに取り、水蒸氣蒸餾に附し、リービツヒ冷却器及びコイル冷却器を通過せしめ、氷及び食鹽を以て冷却せる 2 個の直列に連結せる受器中のアルコールは化學用無水アルコールを水で薄めたものであるが、シッフの反應あるが故に對照試験を行つて差引いた。受器中の液に  $1/10$  規定  $\text{NaHSO}_3$  溶液 20cc を加へ 250cc となし、その 100cc づつを採り  $1/10$  規定沃度溶液にて滴定した。但し滴定の前に約 15 分振り 45 分放置した。品評會出品酒につき行ひたる實驗に依れば、アセトアルデヒド含量は 0.0050% 及び 0.0048% であつた。

## 3. 添加すべきアセトアルデヒドの定量

國產化學藥品製作所製のアセトアルデヒド 250cc を取り、蒸餾水で 500cc となし、其の 25cc を採り 250cc 定容フラスコに満す。然らば其の 1cc は 0.005cc の原液に當る。

試料 25cc を採り水蒸氣蒸餾法にて清酒の時と同様の方法にて行つた。其の純度は 4 月 22 日乃至 28 日の測定に依れば 100cc 中僅かに 66.1g のアセトアルデヒドを含むに過ぎなかつた。定量法の誤りかと數回反復して綿密に定量したが誤差の範圍は出なかつた。更

に蒸餾せざるものを檢したが同様であつた。

## 2 研究の實驗

## 1 實驗装置

實驗には殺菌したる内容 200cc エレンマイヤーフラスコを用ひ、之れに培養液 100cc を入れた。アセトアルデヒド添加に當つては、内容 30 乃至 100cc の小形分離漏斗を用ひアルデヒド溶液を滴下せしめた。最初は室溫にてアルデヒドを添加したのであるが 6 月 20 日よりフラスコの底部のみを  $37^\circ\text{C}$  の溫湯中に入れ、分離漏斗は空氣中に置き、醗の醗酵を盛ならしむると共に、一方アルデヒドの損失を防いだ。但し清酒酵母を用ひたる場合は溫湯の溫度  $30^\circ\text{C}$  にて行つた。

## 2 培養液

最初は麴エキスを用ひたが次には水飴汁を用ひた。しかし水飴汁は養分缺乏し酵母發育せざる故再び麴エキスを用ひて行つた。酵母の發育を速にする目的で酸性磷酸加里 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) を 0.05% 添加して見たが麴エキスでは効果がなかつた。刺戟物により醗酵を盛ならしめんとして硫酸銅を 0.001 及び 0.002% 加へたが結果は否定的であつた。

## 3 酵母の種類

醗酵に用ひたる酵母は清酒酵母として協會酵母第 6 號を酒精酵母として Y 號 S 號及び 396 號を用ひた。

## 4 酵母添加量

從來の研究によると、10% も生活酵母を用ひて居るのであるがこれでは工業的には成立するとは考へられないから普通醗酵試験の如く沈澱酵母一白金耳を用ひ最後迄その量を變じなかつた。

## 5 アセトアルデヒドの添加時期

アセトアルデヒドを添加する時期は理論上沸付直後なるべきであるが、酵母添加量一白金耳の時は沸付の際未だ繁殖充分ならざる故沸付と高泡の間で沸付に稍と近き時期が最も良好である。即ちボーリング  $16^\circ$  の麴エキスに於ては

清酒 6 號酵母 30 度恒溫器中 27~32 時間

酒精 Y 號酵母 35 度 " 24~27 時間

S 號及び 396 號も Y 號と略と同様である。

## 6 アセトアルデヒド添加繼續時間

本實驗に於て最初は約 2 時間で添加を終つたが、それが爲何回となく失敗を繰返した。其の後 8 時間~10 時間で添加する事に定めた。添加時間短かければ酵母死滅し、時間永きに失する時は分液漏斗中のアルデヒドの損失を増加し、雜菌混入の恐れを生ずるから酵母の死滅せざる限り短時間なる事が望ましい。

## 7 添加アルデヒド濃度

添加すべきアルデヒドは水で稀釋する事を避け醗と同じ麴エキスでアルデヒド1容積を薄めて、10容積としたものである。此の際稍と白濁するも其儘使用した。

## III 實驗成績概要

## 1 清酒酵母に依る實驗

1. 5月30日接種, 室温(25度)で醗酵5月31日アルデヒド添加

番 號	アルデヒド 添加量 (c.c.)	添加時間	アルコール 定 量 日	アルコール 容 量 (%)
1	0.0	—	6月3日	4.9
2	5.0	6時25分	〃	5.3
3	8.0	6時25分	〃	5.4
4	12.0	7時35分	6月4日	5.8

2. 6月28日接種, 6月28日午前九時接種, 30度で醗酵, 29日アルデヒド添加

番 號	アルデヒド 添加量 (c.c.)	添加時間	アルコール 定 量 日	アルコール 容 量 (%)
1	0	—	7月2日	6.6
2	5	7時0分	〃	6.8
3	8	7時15分	7月5日	6.5
4	10	〃	〃	2.1
5	12	7時15分	〃	2.8

(4及5號は醗酵を停止せり)

此の場合は接種後24時間よりアルデヒド添加せるもので第4, 第5號は酵母死滅したるものである。

3. 6月29日午後3時接種, 30°C 恒温器に入れる。6月30日午前9時30分よりアルデヒド添加。結果次の如し。

番 號	アルデヒド 添加量 (c.c.)	添加時間	定 量 日 時	アルコール 容 量 (%)
1	0	6時10分	7月4日後 2時	6.3
2	0	〃	9日後 2時	6.5
3	6	〃	4日後 2時	6.5
4	8	7時45分	5日前 9時	7.1
5	10	〃	7月5日前10時30分	6.8
6	12	〃	9日後 2時	7.1

4. 7月3日午前11時接種, 4日午前9時よりアルデヒド添加。

番 號	アルデヒド 添加量 (c.c.)	添加時間	定 量 日 時	アルコール 容 量 (%)
1	0	—	7月11日午前9時	6.9
2	8	9時間	〃	7.2
3	13	〃	7月13日午前9時	7.2
4	14	〃	7月12日午前9時	7.3

## 2 酒精酵母に依る實驗

酒精酵母に依る實驗はYによるもの, Sに依るもの, 396に依るものと多數あれども Y, S, 396共にアルデヒド5cc以上は醗酵止り, 5ccの添加によるアルコールの増加は0.1~0.2容量%の増加に過ぎない。その全部の記載は徒に冗長に互る故に省略す。5ccの添加に依り醗酵時間は24時間遅くなる。最後の實驗について記載せば次の如くである。7月28日午前9時Y號接種, 35°Cの恒温器に入れる。29日午前9時30分よりアルデヒド添加。

番 號	アルデヒド 添加量 (c.c.)	添加時間	定 量 日 時	アルコール 容 量 (%)
1	0	6時間	8月5日前9時30分	6.7
2	5	〃	8月7日後2時	6.8
3	8	〃	〃	6.9
4	9	〃	〃	7.2

## IV 酵母の馴致

## 1 馴致の必要

第三章の記したる如く, アルデヒドの添加に依るアルコール収量の増加は極めて少量にして, 到底工業的應用は考へられない。その重なる原因はアルデヒドの毒性により酵母の繁殖が妨げられ又其の結果醗酵も妨げられる結果となる事に依るものである。従つて酵母をアセトアルデヒドに馴致せしむる事は絶対に必要な事である。

## 2 馴致の實驗

馴致は醗酵還元實驗と全く同様であつて, 唯アルデヒド量を變へた2種を作る。(例へば酒精酵母は7ccと9cc), アルデヒドを添加して醗酵したならば添加終了後概ね24時間醗酵せしめ, その麴エキス醗1ccを次代の馴致用として接種する。此の際一金耳は必ず試験管に入れたる麴エキスに移植する。それは若し次代に酵母死滅するもそれまでの馴致を無効ならしめざるためである。馴致目標は酒精酵母に於ては15cc, 清酒酵母に於ては20ccで目下續いて馴致を繼續してゐる。今後時間ある限り馴致を繼續するつもりである。

## V 工業化に對する考案

實驗室内に於て成功未だ確實ならざるものについて工業化を論ずるは机上の空論に過ぎずとはいへ, 若干の資料を得たる故に其の成否を考案するも敢て空論なりとは言ひ難いと

思惟せられる。

### 1 醸造還元法の長所

常識にても了解せらるゝ如く殆んど何等の設備器具を要する事なく、アセトアルデヒドよりアルコールを生産し得る。従つて將來アセチレンより低廉にアセトアルデヒドがしかも多量に生産せらるゝならば、アルデヒドの揮發を損失に入れても、尙水素添加法乃至は電解還元法に比して経費僅少で済むと思惟せられる。就中企業費と目すべきものは僅に數個のタンクに過ぎず、之を既設工場に追加して複雑なる操作をなす事なく、アルコール收量を増加し得る。これ本法の長所として絶對的なものである。

### 2 醸造還元法の缺點

本法に於て重大なる缺點は實に次の二つに依存する。

#### 1 アルデヒドの毒性      2 アルデヒドの揮發性

##### 1. アルデヒドの毒性に依る難點

アセトアルデヒドは其の還元性により生物體に有害作用をなす故にアミロ法の如く少量の酵母を以て、無菌的に繁殖醱酵せしめる場合、酵母の添加量は極めて少量なる爲め、其の際アルデヒドを添加せば恐らく酵母の死滅を來し又は著しき醱酵遅延を來すに違いない。

##### 2 アルデヒドの揮發性による難點

アセトアルデヒドの沸點は攝氏 20.8°C である。故に純粹なるアセトアルデヒドを醱に添加するならば直ちに揮發してしまつて、殆んど還元せられないであらう。故にアルデヒドは稀釋して添加すべきである。然し乍ら水で稀釋せば醱が薄くなるから、是非共醱と同じ液で稀釋すべきである。もとより甘藷醱に對して稀釋用に糖蜜を用ひる如き場合は別である。さて其の添加液の殺菌である。アルデヒドを加へるから殺菌は出來ぬ。殺菌したものにアルデヒドを加へるのを無菌的に行ふと言ふのは相當の困難を伴ふ。アルデヒドは殺菌性があるがそれには數時間放置せねばならぬ。氣温が高い時等には相當面倒であらう。

一度揮發したアルデヒドの回収は頗る困難である。アミロ法醱酵タンクの如きものでは容易に捕集されるが、さてそれを回収するのは又相當の手数を要する。以上述べたる如く相當の困難と損失と失敗とを覺悟しなければ現在のまゝでは工業化は難しい。

## VI 結 論

本實驗の結果(酵母馴致の結果を暫く措いて)アセトアルデヒドの植物化學的還元は醱酵生理學的には確に成功するけれども、これを工業化する事は困難であつて、殊に甘藷醱にアミロ法を用ひたる場合の如きは殆んど應用せられず、僅かに糖蜜を用ひた時か、或は酸糖化の時にでも多量の酵母を用ひ完全に馴致したる酵母を用ひるならば成功し得ずと斷言し得るものは無いと思ふ。成程現在のまゝでは殆んど不可能ではあるが完全に不可能であるのではない。今後更に酵母(要すればアミロ菌も)の馴致とアルデヒド回収の方法を攻究するならば、その工業化の實現も期待し得べきものと信するものである。

## エーテル化アルコールの製造に就いて(第一報)

Über die Erzeugung des aetherischen Alkohols. I Mitt.

黒 野 勘 六  
本 多 紀 元  
田 邊 脩  
鈴 木 睦

### 緒 論

最近内燃機關用代用燃料として「エーテル化アルコール」なるものが問題になつて來た「エーテル化アルコール」と云ふのはナタライト(Natalite)その他のエーテル混入燃料の如く單にエーテルとアルコールとを混合して作つた燃料ではなくして、アルコールを觸媒上に導きてその一部をエーテル化せしめたもので、そのまま又はベンゼンと混用して機關に用ひんとする燃料であつて、主にジュネーブのクリマ氏(S. A. Crima)により考案研究せられたものである。

クリマ氏により考案せられた「エーテル化アルコール」はエーテル含有量 20~30%となしめたもので、その内燃機關用燃料として次の如き利點があげられてゐる。

1. ベンゼンを混入せず單獨でも機關並びに氣化器を改變することなく任意の内燃機關に使用し得る。
  2. ベンゼンと適當に混合すると安定な均一の燃料を得、然してそのものは機關並びに氣化器を改變することなく使用し得る。
  3. オクタン價が高い、従つてアンチノック性を高め完全燃焼を行ふ。
  4. 蒸氣壓が高い爲無水アルコールの如く點火困難を來すこと無し。
  5. 容易に點火する故始動が速に起り回點數の變化が容易である。
  6. 燃焼し易く低温で氣化し得るから始動及び速度變化の場合に於て燃料の消費量は無水アルコール、ベンゼンの場合より少い。
  7. 高壓縮の發動機を運轉する場合には「エーテル化アルコール」の消費量はベンゼンの場合より少い。
  8. エーテル化アルコールは完全に酸を含まぬ、従つて機關を犯す恐れがない。
  9. 製造費が硫酸エーテルより低廉である。
- 上述によれば「エーテル化アルコール」は非常に有利なアルコール性の液體燃料で且つ



無水のものでなく含水アルコールより作り得られるのである。

そこで著者の研究はこの「エーテル化アルコール」の製造にあるのである。

アルコールよりエーテルを製するには次の二つの方法がある。

- i 硫酸の接觸作用により製する方法
- ii 固體觸媒の接觸作用により製する方法

通常のエーテルは總て前者の方法によりて製せられる硫酸エーテルである。

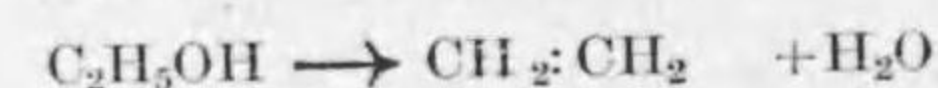
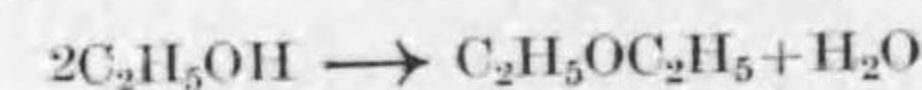
固體觸媒の接觸作用によるアルコールのエーテル化に就いて、エチルアルコールの固體觸媒による接觸反應にはアルデヒド、ケトンを生ずる脱水素反應とエチレンエーテルを生ずる脱水反應とあり。銅、ニッケル、白金等は前者に對して有効な觸媒で、後者に對しては主に金屬酸化物がその作用著しい。

サバチエーとマイレ(Sabatier & Mailhe; Ann. chim, phys., (8) 20, 289~352, 1910)は

酸化ナトリウム	酸化アルミニウム
酸化タングステン	酸化クローム
酸化珪素	酸化チタニウム
酸化亜鉛	酸化ウラニウム
酸化鐵	酸化ウアナジウム
酸化マンガン	酸化カドミウム
酸化マグネシウム	

等金屬酸化物全般に互つて試験した結果酸化ナトリウム最もよく次いで酸化アルミニウム、酸化タングステン及陶土の有効なることを發見した。

センドレン(Senderen; Ann. Chim. phys., [8] 25, 505(1912))は酸化アルミニウムを用ひてエチルアルコールの脱水反應には次式の如くエチレンを生ずる反應と、エチルエーテルを生ずる反應のあることを初めて發見した。



即ちエチルアルコール分子より脱水が行はれるときはエチレンとなり、二分子より一分子の脱水が行はれるときはエーテルが生ずる、而してこの兩反應は同一觸媒によりて行はれ、單に反應條件の差異により、その反應に強弱のあることを示した。

又イパチエフ(Ipatieff; Ber., 37, 2290(1904))は酸化アルミニウムの存在の下に加壓罐中でアルコールを400°Cに熱してエーテルの生ぜしことを認めた。

その後ピース氏とヤング氏(Peas & Yaung; J. Awer. Chemi. Sec., 46, 290, 1924)(J. Awer. Chemi. Sec, 46, 2397, 1924)が酸化アルミニウムを用ひてエチルアルコールの脱水反應を詳しく研究し、アダキン、パーキン兩氏(Adakin & Perkin; J. Awer. Chemi. Sec. 45,

1163 (1925))は種々のアルコール類の脱水反應の定量的實驗を行ひ、ラチーエ氏とアダキン氏(Lazien & Adakin; J. Awer, Chemi, Sec, 47, 1719(1925))は酸化亜鉛を用ひて種々のアルコール類の脱水及び脱水素反應を研究した。

クラーク、グラハム、ウインター氏(Clark, Graham. & Winter; J. Awer, Chemi, Sec 47, 2748 (1925))は同じく酸化アルミニウムを用ひて實驗を行つた。

一方我國に於いてのエチルアルコールの脱水反應に關しては、小林、山口兩氏(工化, 28, 860 大正 14年)及び井上氏(東京工業試験所報告 29 回 4 號 15 昭和 9 年)の酸性白土を用ひての研究がある。

即ち小林、山口氏は酸性白土を用ひる事によりエチルアルコールよりエーテルの得られることの實驗を行ひ、井上氏は酸性白土の脂肪族アルコールに對する特性に就き研究し同じくエチルアルコールよりエーテルの生ずることを認めた。

研究として報告せられたものの中主なるものは以上の如くであるが殆んど何れも酸化アルミニウムを觸媒としてエチルアルコールを通ずることによりてエーテルの生ずると同時にエチレンの發生することを示してゐる。

#### 特 許

アルコールよりエーテルの製造に關しての特許も色々ある。

例 日本特許 82571

固體觸媒を攪拌しつつアルコールを通ずる。

日本特許 90084

アルミナ、酸化ナトリウムの存在で加壓下に於いてアルコールを作用せしめる。

日本特許 97162

珪酸ゲル中に炭素或は金屬元素、その酸化物又は鹽化物を混入せしめたものを觸媒とする。

その他多數あるがその中最も注目すべきは前述せるクリマ氏のものである。依つて次に氏の方法を記載することにした。

クリマ氏(S. A Crima)の方法

スイ斯特許 175341

スイ斯特許によればクリマ氏の方法は接觸反應を二段に分ち第一相には金屬酸化物、

酸化アルミニウム

酸化鐵

酸化クローム を觸媒とし

常壓360°Cにてエチルアルコールの蒸氣を導きてエチレンを生ぜしめ生じたエチレン蒸氣は續いて第二相に導入する。第二相では銀鹽にて活性化された硫酸鹽、鹽化物を觸媒とし

常圧にて空気その他の酸化物を存在せしめず 50°~400°C で接觸反應を行はせ、エチレンをエーテルにするのである。

尙ほ第二相に於いて用ひられる觸媒として次の如く多數のものがあげられてゐる。

K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>
NaHSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	
KHSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>	
MgCl <sub>2</sub>	NiSO <sub>4</sub>	
MgSO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
MgCl <sub>2</sub> ·KCl <sub>2</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	

これら鹽類の數種を混合し且つ銀鹽で活性化せしめ同時にアンモンニヤ或ひはコバルタミンの複鹽を加へて以て觸媒となすと述べてゐる。

即ちクリマ氏の方法は酸化アルミニウムその他金屬酸化物のみを用ひて接觸反應を行はしめるときには、エチレンとしてアルコールが損失するのを第二相の接觸反應を行はしめ第一相で生じたエチレンをエーテルとなしアルコールのエチレンとして損失する事をなくするのみでなく、更に之をエーテルとなす點に特徴があり従つて此の方法が收量も多く、アルコールのエーテル化に於て有利とされてゐるものと思ふ。

そこで著者も此の方法を有利と認め、複雑なる第二相に於て觸媒の研究をなし以て有利にアルコールのエーテル化を計らんとする實驗を行ひたり。

### 實驗の部

先づ實驗の順序として第一相に於ける接觸反應に就いて實驗を行つた。

前述のピース、ヤング兩氏及び小林、山口兩氏の報告を主に参考として行つた。

#### 装置

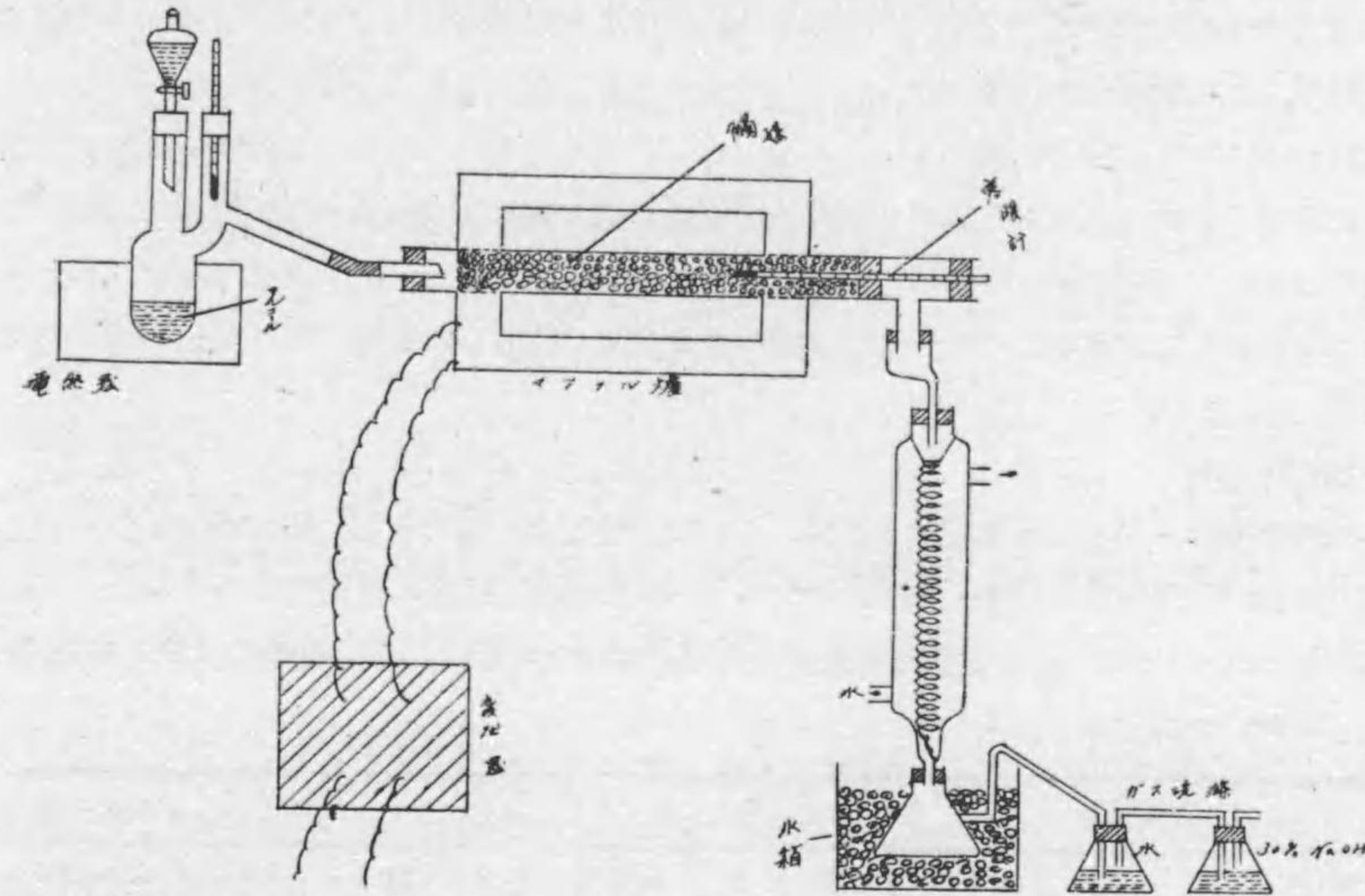
接觸溫度の爲の加熱源として、始めスチームを用ひんとしたが壓力の關係で實驗室で加熱蒸氣を用ふる事は困難であり、且つ到底接觸溫度迄の加熱は不可能なるを知り、電氣爐を用ひる事にした。電氣爐も1米のが實驗室にないので、已むを得ず非常に短い内部の長さ二五ccのマツフル電氣爐を利用し直徑二cc長さ六十ccの燃焼管に觸媒を入れて反應管となし之を電氣爐中にさし込んで反應を行はしめた。

接觸溫度は比較的低温なので寒暖計で測定した。尙ほアルコールは一度蒸氣となしたる後に反應管中に導入した。

大略示せば次の如し。

### 生成物中のエーテルの定量法

生成物即ちアルコール、エーテル及び水の混合物中のエーテル含量の定量法として、ピース、ヤング(peace & young)氏が用ひたウオルフ氏(Wolff)方法 (Chem Zty. 34, 119 3,



(1910)) を用ひた。

即ち四倍量の飽和食鹽水を用ふると二層に分れ、エーテルは上層に分離されるのでその分離せられた量を以つてエーテルとなすのである。

而し此の方法はエーテル分が少ない時は分離困難なることを後になつて知つた。又食鹽水四倍量は多過ぎるやうに思はれる。

實驗の初めに於ては製品に直ちに飽和食鹽水を加へて分離せんとした爲何れも分離不完全となりてエーテル分は少かつた。

此は其のままではエーテル分離困難なる程度しかエーテルが含まれて居らなかつたものと思はれる。

そこで後の實驗では、エーテルの含量を大にして後に分離せんが爲に生成物の一定量を取り、エーテル臭のなくなるまで蒸餾し、蒸餾液について飽和食鹽水を加へて分離を行つた。此の時は勿論蒸餾によりエーテル分の損失を來すが、蒸餾液はエーテル含量大となる故食鹽水により分離が容易に行はれる。

### 實驗 I

トンプレートを碎き、これを乾燥したる後に 230°C に加熱し、其の上にアルコールの

蒸氣を通過せしめし所、微黄色に帯色せる刺戟臭を有する液を得たけれども、之は全くエーテル臭を發しなかつた。

## 實 験 II

觸媒として酸性白土を用ひた。

酸性白土

市販粉末酸性白土を水を以つて適度に練り、米粒大にして 100°C で乾燥したる後に燃焼管 50 cc の間に 90 g をつめ、兩端を軽くガラス綿でおさへ、反應溫度である 230°C にして吸引して空気を送りながら白土中の水分を全く追出したる後にアルコール蒸氣を送る。

操作 (i)

95%アルコール 100cc を蒸氣として、上記の反應管中に導入する。此の時は吸引せずを得たる液體を凝縮液と稱す。100 cc のアルコールが通過し終るには大體 1 時間を要す。反應溫度 230°C ~ 240°C、定量法は前記 4 倍量の食鹽水を加ふ。同一觸媒を入れた反應管に於て行つた結果は

	凝縮液量 (c.c.)	エーテル 含量(%)	着 色	シッフ氏 反應	水による 白濁	比重(ピクノ メーター法)	反應溫度
第 1 回	62	8	微黄色	赤變強し	白 濁	—	230~240
第 2 回	83	10	無色透明	強 し	白 濁	0.82004	同 上
第 3 回	93	15	無色透明	相當強し	少し白濁	0.8144	同 上
第 4 回	85	エーテル 少し	無色透明	強 し	白 濁	—	300

以上を見るに、凝縮液及びエーテル含量は次第に増加してゐるのを見る。但しエーテルの含量は未だ非常に少ない。又シッフ氏指薬によるアルデヒドの檢出に於て強く其の存在を認められるのは、反應の結果アルデヒドが生じた爲であらう。又反應溫度を 300°C で行つた時は、エーテル量も少なく、且つエチレンガスの發生の多き事を認めた。

操作 (ii) 觸媒量に依るエーテル量の減少

反應溫度其の他の條件を同一にし、唯觸媒量を減じ 50g を入れて行つた結果は、90g 入れた時に比しエーテルの生成非常に少なく、凝縮液も殆んどエーテル臭を發しない。従つて觸媒量を増加すれば、エーテルの生成も多いものと思はれる。

操作 (iii) 理研アドソールによる實驗

酸性白土を精製して作つた市販理研アドソールを碎き、其の 90 g を前と全く同様にして反應せしめた所、エーテルの生成を殆んど見ない。

## 實 験 III

アルコールの接觸速度

前述の實驗は觸媒上に蒸氣としたアルコールを通じたが、觸媒上に通ずるアルコール量を調節せんとしてアルコールを蒸氣とせず其のままビューレットより反應管中に滴下した。途中で速度を調節せんとした所、等速ビューレットでなかつた爲、多量にアルコールが爐内に入つた爲に、反應管の破壊を來したり。依つて速度の調節の試験は中止した。

尙此の時の凝縮液はエーテル含量 16 % であつた。

## 實 験 IV

酸化アルミニウムを觸媒とせる實驗

觸媒の製法

10%の硝酸アルミニウム溶液に、10%アンモニア溶液を加へて、沈澱せし水酸化アルミニウムを洗滌したる後に、吸引濾過し、100°C の水浴中で乾燥したる後に碎き、之を 280°C の電氣爐内で二時間半焼く、此の時硝酸ガスの發生を見たり。

操 作

上記の如くして得たる酸化アルミニウム 45g を燃焼管に入れ、300°C に加熱したる後に 3 時間吸引しつづ熱したる後に、反應溫度を變へてアルコール 100 cc を蒸氣となしたる後に反應管に通じ反應を行はしめた。

其の結果は次の如し

	反應溫度 °C	凝縮液量 c.c.	エーテル 量 %	着 色	シッフ氏 反 應	水による 混 濁
I	200	84	25	無色透明	強 し	な し
II	245	82	16	同 上	強 し	な し
III	280	92	12	同 上	相當強し	な し
IV	300	80	11.5	同 上	強 し	な し

以上の結果を見るに、245°C 最も良くエーテルが生成する。

200°C の低溫となると、エーテルの生成も少なく、且つ又反應中エチレンの發生も殆んど認めない。

300°C ではエチレンの發生が盛んなるを認める。

尙シッフ氏反應により強く反應することより見れば、反應の結果アルデヒドの生成せしものと思はれる。

酸性白土の場合の如く水により白濁することなし。

此の場合に於けるエーテルの定量は前述の如く一度蒸留したる後に行つた。依つてエーテルの生成は事實此れよりも多い。

## 結 論

(1) エチルアルコールの接觸反應によるエーテル化につき文献を調査せし處、多く酸化アルミニウムを用ふる事を認めた。

(2) クリマ氏の特許により、クリマ氏の方法に依るエーテル化が最も良き方法と認め、此の方法を研究せんとして氏の第1相に於ける實驗を行つた。

(3) 酸性白土アルミナを觸媒として、230°C に於てエチルアルコールの蒸氣を通過せしめ、其の結果アルコールの一部分はエーテル化するが其のエーテル量未だ16%にして充分でない。且つ反應中、エチレンの發生も認める。

(4) エーテル生成量少なきは、反應管の短きに原因する點もあることと思ふ。

以上非常に斷片的な實驗で勿論今後の實驗の結果を待たねばならぬもので、此れはほんの豫備的のものに過ぎない。更に今後装置、操作方法、製品、分析方法等を改め、第1相に於ける反應の研究をなすと同時に、更に第2相に於ける反應及び觸媒の研究を續けて行く積りである。

## アミロ法酒精醪より酵母の回収(第一報)

Die Erzeugung der Presshefe aus der alkoholischen  
Maischen bei der Amyloverfahren. I Mitt.

黒 野 勘 六  
本 多 紀 元  
田 邊 脩  
石 井 昌 長

## 1 總 論

甘藷のアミロ法の研究は最近に到つて大いに進み工業化され大躍進をした。然し此に就いても未だ各種の研究が残されて居り又行はれつゝある。著者はアミロ法醪から酵母の回収を行はんとしたのである。

酵母はパン製造に當つては生地を醗酵をさせるに使はれ、ビタミン B, D, グルタチオン等を含有する爲め薬用ともされ、又蛋白質を多く含み消化され易き爲め食用ともされる。酒精製造に於ても多量の酵母添加により收量を高め醗酵時間を短縮し得るもので、従つて酒精製造に於て酵母の回収を考へる事は大いに必要な事と思はれる。然るに現在ではアミロ法酒精醪より酵母を回収する事は不可能と考へられて居る。此處に著者の行つてみた方法は、酵母回収に當り先づアミロ菌により甘藷の糖化を行はしめ、その最高はどの程度迄行くか及びそれに到る時間、菌の繁殖状況等を觀察したのである。然る後此アミロ菌糖化醪を濾過して殺菌し、此を醗酵せしめ、酵母は乾燥酵母として回収したのである。

## 2. 干甘藷のアミロ菌による糖化

甘藷を以てアミロ法を行ふに、研究當初に於ては、醪の調成に於て粘稠度高くなり、アミロ菌は液化力弱き爲菌の繁殖及び加水分解作用に支障を來すと言はれたのであるが、鹽酸の適量を加へ煮沸壓力及び時間を加減する事に依つて此の問題は解決されたのである。

醪の濃度を濃くし然かも糖化が樂に行はれるならば醪の糖含有率を高め、強いてはアルコールの含有率も高くなり生産高を増す事が出来、極めて望ましき事である。然れども或限度を超えると粘稠度高くなり、菌の繁殖は悪く糖化率は下る。又鹽酸添加は著しく液化を助けるが量を過すとアミロ菌の繁殖をさまたげる、煮沸に於て壓力が高過ぎ時間が長過ぎると糖分の分解損失も起り菌の繁殖にも良くないものである。

之等の點より見て最も良いとされて居る處は 0.04~0.05 %鹽酸を原料に對し 6.5~7倍

量用ひ、30封度の壓力にて30分間の蒸煮なりと言はれて居る。然し原料に依り多少此値は違つて來ようし、何れ位の範圍にて何れ位の影響をするかを見る事は必要な事と思はれるので、著者は此實驗に於て、少しばかり鹽酸並に醗の濃度を變へて糖化を行つて見たのである。甘藷中及び蒸煮に用ひる水中には菌の營養分たるべき窒素或は各種有機、無機物が僅かしか存せぬ故、專賣局工場に於ては米糠を原料の1%加へてアルコールの製造を行つて居るのである。著者も糠1%を加へ蒸煮は總て30封度の壓力で30分間行ひ、糖化期間中の溫度は35°Cに保つたのである。

試験方法

500cc. エルレンマイヤーフラスコに粉碎干甘藷 20g を取り、米糠 0.2g を加へ、鹽酸 0.04% のものを原料の7倍量並に8倍量加へたもの及び鹽酸を少し減らし、0.025% のものを原料の6.75倍、0.03% のものを原料の6倍半加へたもの及び醗の濃度を少し高くする爲鹽酸を少し多くし、0.055% のものを原料の5.5倍加へたもの、並びに0.04% のものを原料の6倍量加へたものに付き各7づつ作り、30封度の壓力にて30分間蒸煮したのである。而して35°Cに冷却した後之に豫め試験管中の麴液に馬鈴薯培養基上に培養したリゾース1白金耳を加へて振盪し、35°Cに4時間位おいた液約2cc. を加へ、其後之を35°Cの恒温器中に保つたのである。而して醗の表面にのみ菌絲の繁殖するを防ぐ爲に6時間置きに此を振盪し、一定時間經過後醗を取出して其の糖分を測定したのである。

試験結果

次の如き結果が得られた。

0.04%鹽酸を原料の7倍量加へ蒸煮したもの

蒸煮醗液濃粉價 9.461

經過時間	日数	醗中糖百分率	糖化率
66	4	3.870	36.82
94	5	6.512	61.95
114	6	7.231	68.79
125	7	7.344	69.87
140	7	7.182	68.41
170	8	6.854	65.21

0.04%鹽酸を原料の8倍量用ひたもの

蒸煮液濃粉價 8.240

經過時間	日数	醗中糖百分率	糖化率
85	5	5.721	62.49
100	5	6.385	69.53

114	6	6.266	68.01
131	7	6.185	67.56
163	8	6.010	65.65

0.025%鹽酸を原料の6.75倍用ひたもの

蒸煮液濃粉價 9.1143

經過時間	日数	醗中糖百分率	糖化率
104	6	5.921	58.38
138	7	7.012	69.24
162	8	6.796	67.11
186	9	6.483	64.02
210	10	6.169	60.92
234	11	5.754	56.82
258	12	5.643	55.72
306	14	5.489	54.21

0.03%鹽酸を原料の6.5倍用ひたもの

蒸煮液濃粉價 9.465

經過時間	日数	醗中糖百分率	糖化率
63	4	5.010	47.64
87	5	6.052	57.51
111	6	6.709	63.79
135	7	7.178	68.26
159	8	6.920	65.80
183	9	6.796	64.63

0.04%鹽酸を原料の6倍量用ひたもの

蒸煮液濃粉價 11.025

經過時間	日数	醗中糖百分率	糖化率
100	5	6.658	54.35
141	7	7.503	61.25
183	9	7.836	64.29
216	10	7.963	65.01
240	11	7.648	62.05

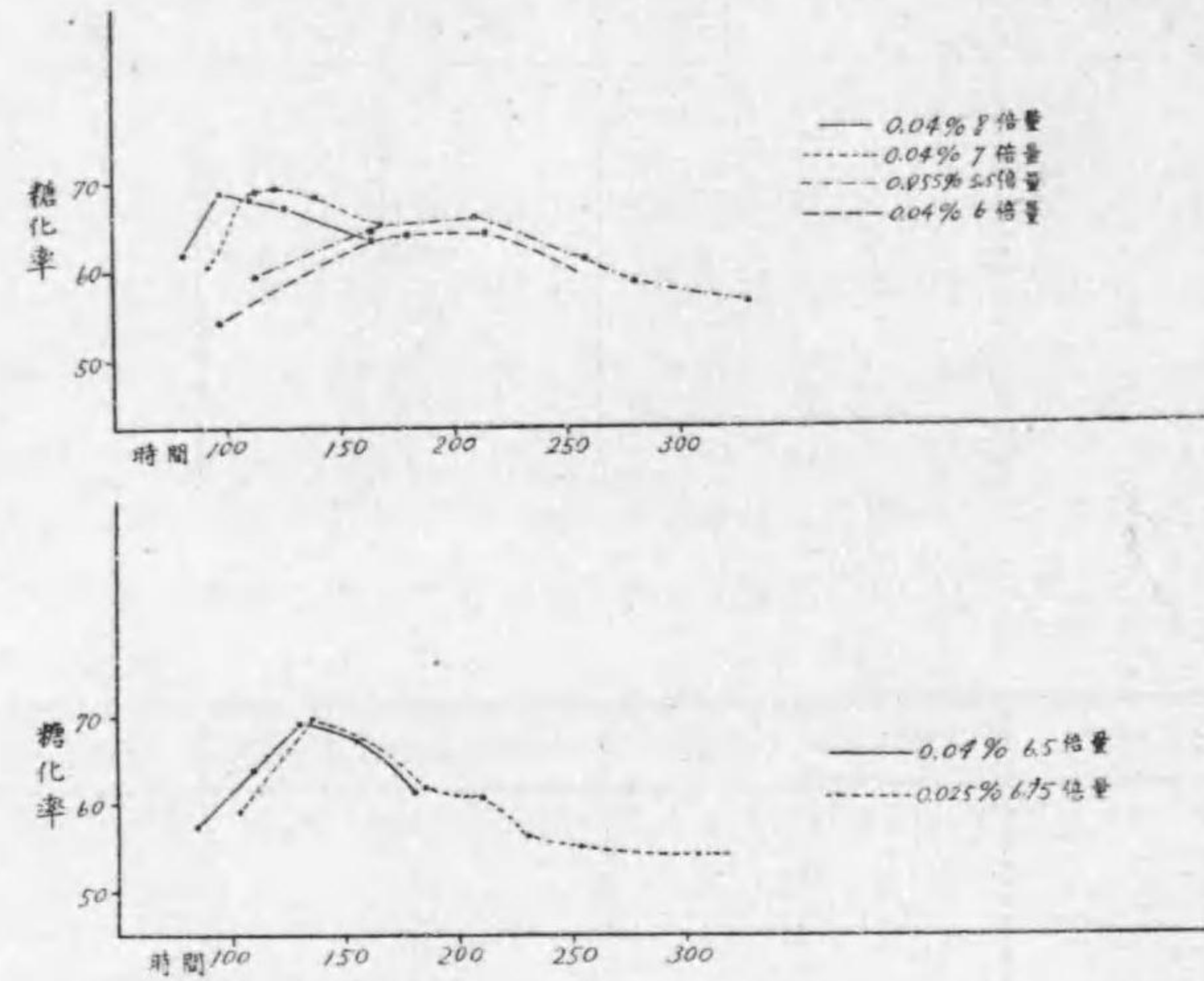
0.055%鹽酸を原料の5.5倍用ひたもの

蒸煮液濃粉價 11.188

經過時間	日数	醗中糖百分率	糖化率
117	6	7.427	59.75

164	8	7.968	64.10
212	10	8.265	66.49
260	12	7.649	61.53
284	13	7.248	58.31
332	15	7.074	56.91

此等糖化率を圖示すれば次の如くである。



此試験により次の様な事が知られる。

- (1) 菌の繁殖は移植後4日目か5日目頃に最大となり、7日か8日目頃からは衰へて来る。糖分最高點より更に下るのは酒精醱酵により消費されるのである。
- (2) アミロ菌は液化力弱き爲醱の濃度の薄い方が糖化が早く且つ餘計に進んだ。
- (3) 鹽酸 0.04% を原料の 8 倍量或は 7 倍量用ひたものが、糖化率最も良く最高に達する時間も少く、前者は 100 時間にて、69.53%、後者は 125 時間にて 69.87% を示し、0.025% 6.75 倍のもの、0.03% 6.5 倍のものは之に次ぎ前者は 138 時間にて 69.24%、後者は 135 時間にて 68.26% を示して居る。0.04% 6 倍量、0.055% 5.5 倍量用ひたものは糖化率之より下り、最高へ達する時間も遅れたのであつて、前者は 216 時間にして 65.01%、後者は 212 時間にして 66.49% であつた。

### 3 アミロ菌により糖液を得此より乾燥酵母の回収

糖化液を得る爲に 5l 入の壺を用ひた。此に干甘藷 425g と糠 4.25g、10% の鹽酸 11.9 cc を加へ、水 2975cc (7 倍量) を入れ 30 封度の壓力にて 30 分間蒸煮したのである。此を 35°C に冷却し、アミロ菌を植ゑ 36°C 恒温器中にて連続通氣をなす。9 日目 (200 時間)

にて糖分 7.3% に達した。

此を晒木綿の袋を用ひて搾り、濾過し一度濾した後更に温水を加へ濾液を取つたのである。濾液は別々に濃いものと薄いものとに別け、此を煮沸し 1 日放置後細かい沈澱物を濾紙を用ひて濾過した。此を更に 30 封度 20 分殺菌を行つた。濃い方の糖化液は 7.3% で 2 立、薄い方は 1.6% で 3.5l を得たのであり、之に酵母を植ゑたのである。

濾過に際し糖分收得率は

$$\frac{7.3 \times 2 + 1.6 \times 3.5}{7.3 \times 2.97} = 93\% \text{ なり}$$

此糖液に豫め寒天培养基上に培養したる酵母を 1 白金耳取つて加へ、8 時間 35°C に保つて置いた麴液を加へ、34°C に保ち最初の 1 日間だけ連続通氣をなし、5 日後 (100 時間) に濾紙を用ひて、此液を濾過し濾紙上の酵母は蒸溜水を用ひて洗滌す。而して此を 40°C にて 1 日乾燥後廣口瓶に入れ、蓋を取り硫酸デシケーター中に乾燥して置いた。

收量は 7.3%、2l の糖液よりは 2.9g にして糖分の 2% に當り 1.6%、3.5l のものからは 1.95g、糖分の 3.5% なり。醱酵液のアルコール% は前者 4.5%、後者 0.9% であつたのである。此か醱酵率を計算してみると

$$\text{前者は 醱酵率} = \frac{4.5}{7.3 \times 0.6481} \times 100 = 95\%$$

$$\text{後者は 醱酵率} = \frac{0.9 \times 100}{1.6 \times 0.6481} = 87\% \text{ である。}$$

得られた酵母は褐色を呈した。

製品の醱酵力試験

之が試験には 500cc エルレンマイヤーフラスコを用ひて、細粉干甘藷 20g、米糠 0.2g 取り 0.04% 鹽酸 135cc 加へ 30 封度 30 分蒸煮したのである。35°C に冷却してからリゾーブスを植ゑ 70 時間後酵母を加へ、此より 60 時間後に分析したのである。

酵母の移植に於ては普通の如く 1 白金耳を試験管中麴液に取り、6 時間 35°C に保つたものを植ゑた。乾燥酵母の方は收得してより 1 ヶ月経たのものを用ひたのである。即ち此 0.06g を試験管中の麴液に加へ、振盪し直ちに加へたのである。そして兩者の比較を行つて見た。此の結果は次の如くである。

	乾燥酵母を用ひたもの	普通のもの
残 澱 粉	1.295	1.547
残 糖	0.132	0.153
ア ル コ - ル	[5.6]	5.4
醱 酵 率	$\frac{10.94 - 1.57}{10.94} \times 100 = 85.6\%$	$\frac{10.94 - 1.87}{10.94} \times 100 = 82.9\%$

(残糖分より計算)

となり良結果が得られたのである。

## 4 結 論

糖化液よりの酸酵率は糖の1.6%のものでは87%であつたが、7.3%のものに付ては95%の酸酵率が得られて居り、乾燥酵母としては2~3%を得られたのである。又斯して取出した酵母は1ヶ月後に於ても充分酸酵力を有して居たのである。

之が工業化に當つては、糖化醪を濾過し清澄液を得る爲には相當な時間と設備を要し、殺菌と言ふ事も手間を要する事なるも、酸酵蒸餾に於ては、液が清澄な爲め極めて良好に行ひ得られ酵母の回収も樂に行ひ得られると思ふのである。佛國メールボア法の如く遠心分離器を利用し酵母の回収を行ひつゝ、連続的に酸酵を行はせる事も此濾液を用ひれば、さした面倒なく此を行ひ得られると思はれる。

而して糖化に於ては約125時間で糖化率最高70%に達し、30%の損失を來して居り、此は大きな傷手であり、此點考慮を要する處と思ふ。糖化に充分な丈のアミロ菌が殖えた時にアミラーゼの適温たる50~60°Cに温度を上げ餘分以上に菌の殖える事を止めるとか、アミロ菌が糖化率を更に高める様に種類の改良を計るとか又は何かの物質を添加する事により更に糖化率の向上を計るとか色々の研究により尙之以上の率が得られるのではないかと思はれる。此點今後の研究に俟つ處大なるものがある。

## 甘藷を原料とせるアミロ酸酵法の栄養剤に就て

Über die Nährstoffe für die als Rohstoff die süsse  
Kartoffeln verbrauchten Amyloverfahren.

黒 野 勘 六  
本 多 紀 元  
田 邊 脩  
原 田 篤 二  
向 田 忠 生

## 緒 言

甘藷を原料とする酒精製造に際しアミロ法を施行する場合其の栄養剤として種々なる物質が研究され、現今米糠を最適となし居れり。然れどもアミロ法に於て、アミロ菌と酵母との栄養を區別して考ふる必要あるを以て先づ次の如き實驗を行ひたり。

即ち窒素源として硫安、大豆粕、アミノ酸、魚粉、磷酸源として過磷酸石灰、重磷酸曹達を用ひ對照として無栄養剤のものと米糠添加のものとを行ひたり。

## 原料甘藷分析(臺灣産)平均

水	分	14.31%
澱	粉	58.64%
糖	分	7.25%

## 仕 込 配 合

切干甘藷(粉末)	20g
酸液(0.045%鹽酸)	140cc
蒸煮	30分 30封度

## 蒸煮後成分(栄養剤無添加のもの)平均

總 糖 分	10.4%
糖 分	1.3%
pH	3.6

## 實驗1 栄養剤として硫安(市販肥料用)を用ひし場合

硫酸添加量 g	アミロ菌接種後 64時間後の糖分 %	70時間後に酵母添加し—160時間後の分析			
		pH	糖 分	澱 粉	收 量
—	3.45	4.4	0.29	1.58	80.8
0.1	1.70	4.2	0.20	2.40	74.5
0.4	2.78	4.0	0.20	3.20	65.9
0.7	2.13	3.8	0.25	3.06	67.4
1.0	3.26	3.6	0.25	3.37	64.1
米糠添加量 0.4	3.88	4.4	0.21	1.09	88.4

該実験により硫酸はアミロ菌に對し栄養とならざるのみか害作用をなすを見る。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンの爲かと思はるゝなり。而してpH幾分低下するを以て夫々硫酸添加量に應じて稀酸液を用ひ煮沸後のpHを4.4となして再度実験せしに同様の結果を得たり。

#### 実験2 大豆粕

大豆粕添加量 g	アミロ菌接種後 48時間後の糖分 %	155時間後の分析		
		糖 分	澱 粉	收 量
0.05	4.43	0.19	1.39	85.2
0.1	4.98	0.20	1.28	87.0
0.2	5.20	0.20	1.27	87.0
0.4	5.04	0.20	1.06	89.8
1.0	5.01	0.18	0.93	90.2
—	5.00	0.18	1.55	82.0
米糠 0.4	4.15	0.16	1.65	80.4

大豆粕は0.05g(原料に對し0.25%)の添加にて既に效を現し、大豆粕1.0g添加せし場合最も良結果を得たり。窒素源として大豆粕は有效と思はる。米糠と比較して其の同量は米糠より残澱粉も小なれば甚だ有望と思はる。尙、大豆粕の添加はフーゼル油増産の效力あることも別報の如し。尙大豆粕の市價は米糠の倍位なるも其の使用量は米糠の半分又は四分の一にてても效力あるを以て工業的にも利用の價値あり。

#### 実験3 アミノ酸(大豆粕を酸分解し石灰にて中和す添加數量は大豆粕に換算して示す)

アミノ酸添加量 g	アミロ菌接種後 48時間後の糖分 %	155時間後の分析		
		糖 分	澱 粉	收 量
0.05	3.77	0.14	1.25	86.7
0.10	3.57	0.17	1.24	86.8
0.20	3.13	0.18	1.22	86.7
0.40	2.85	0.25	1.37	85.4
1.00	2.89	0.23	1.03	89.1
—	5.00	0.18	1.55	82.0
米糠 0.4	4.15	0.16	1.65	80.4

大豆粕程良結果を得ざりしも略同様の結果なり。

#### 実験4 魚粉

魚粉添加量 g	アミロ菌添加後 62時間後の糖分 %	163時間後の分析		
		糖 分	澱 粉	收 量
—	4.15	0.14	1.55	82.1
0.1	4.80	0.53	1.37	80.3
0.4	5.10	0.29	1.16	84.9
1.0	5.70	0.16	1.04	87.5
米糠 0.4	4.20*	0.17	1.01	87.6

魚粉は磷酸源として又窒素源として好影響をなすも、其の効力は米糠に稍と劣る。尙米糠と魚粉との市價を比較すれば魚粉が工業的に優利なりとは考へられず。

#### 実験5 過磷酸石灰(肥料用)

過磷酸石灰添加量 g	アミロ菌接種後 62時間後の糖分 %	160時間後の分析		
		糖 分	澱 粉	收 量
—	4.15	0.14	1.55	82.1
0.1	4.1	0.20	1.61	80.8
0.4	3.4	0.19	1.99	76.9
1.0	3.0	0.18	1.99	76.9
米糠 0.4	4.2	0.17	1.01	87.6

過磷酸石灰の添加は效力無く、寧ろ有害なる結果を示したり。

#### 実験6 重磷酸曹達

重磷酸曹達添加量 g	アミロ菌接種後 62時間後の糖分 %	160時間後の分析		
		糖 分	澱 粉	收 量
—	4.15	0.14	1.55	82.1
0.1	4.30	0.19	1.66	80.5
0.4	3.90	0.18	1.66	80.5
1.0	3.80	0.18	1.86	78.5
米糠 0.4	4.20	0.17	1.01	87.5

醱粘稠となり黒色を帶ぶ。アミロ菌の栄養剤として著しく悪影響をなす。

#### 結 論

以上の実験に依り大豆粕及其の酸分解によるアミノ酸液は甘藷酒精醱中のアミロ菌の繁殖を促進し、且つ糖化率を高め、残澱粉を少なからしむる效力あり。而して其の程度は米糠より勝ることを示せり。然るに價額の點に於て大豆粕は米糠の約倍額にして不經濟なる如きも、其の使用量は米糠の半量又は四分の一量にて有効なるを以て、工業的採算にも有利なり。尙大豆粕及其のアミノ酸の添加は別報せる如く、フーゼル油の増産に對して有効



なるを以て、一舉兩得の利益ありと認む。硫酸、重磷酸曹達、過磷酸石灰はアミノ菌に對して有害作用を爲すとの結果を得たるも尙研究の餘地あり。即ち養料添加量の加減、pHの調節、粘稠度の如何、蒸煮壓力及時間の長短、他の養料との併用添加、培養、溫度の調節等種々考慮に入れて再三再四實驗を繰返すときは或は絶對的のものには非ざるやも計り難し。

## 酒精醱酵に於るフーゼル油の増産に就て (第一報)

Über die Vermehrung von Fuselöl bei der  
alkoholischen Gärung. I Mitt.

黒 野 勘 六  
本 多 紀 元  
田 邊 脩  
原 現 吉

酒精醱酵に於る副生成物たるフーゼル油は各種アミノ酸の醱酵に起因するものなる事は古くより明かなり。而して此のフーゼル油は諸種高級アルコール殊にイソアミルアルコール、イソブチルアルコール、アルデヒド、エステル等に分離され、各々重要なる用途に供せらる。殊に現下の非常時今の我國に於てはフーゼルの輸入は止り、塗料溶剤として最も重要なるイソアミルアルコールは之が爲に兎角供給に不足をつけ居る状態なり、更に一方イソブチルアルコールは航空燃料として理想的なるイソオクタン合成に對し最良原料なり。而も此のイソアミルアルコールはアミノ酸の醱酵に依り製するが最も便利なり。故に我國の如き航空燃料の皆無なる國に於ては醱酵に依り無水酒精の製造と相俟つて其の副産物たるフーゼル油の増産は目下の急務なりと信ず。此處に於て著者は各種蛋白質源の加水分解物たるアミノ酸を醱酵液中に添加しフーゼル油の増産を企圖せり。

蛋白質源としては大豆粕、酒精蒸餾粕、米糠、牛角、牛角肉等を用ひたり。

### 實 験

#### 1 準 備

##### (i) 蛋白質の加水分解

良く粉碎せる大豆粕、酒精蒸餾粕、米糠、牛角を各 20g づゝとり、25%の硫酸 120cc を加へ、冷却管を附し 12 時間湯煎中にて加水分解を行ふ。分解後 500cc とし消石灰にて中和し濾過しゼーレンゼン氏のフォルモール滴定法に依りモノアミノ酸を定量せり。

濾液中のモノアミノ酸量%

大豆粕アミノ酸液	0.72
酒精蒸餾粕アミノ酸液	0.33
米糠蒸餾粕アミノ酸液	0.30
牛角	1.41

肉附角は550gをとり、10%苛性ソーダ溶液500ccを加へ、18時間直火にて加熱し、肉及び角骨を分離せり。分離せられし肉の量は約250gなり。肉を溶解せる苛性ソーダ溶液は、600ccとなり、之内100ccをとり適量硫酸で中和し、更に25%の硫酸150ccを加へ、冷却管を附し、12時間湯煎中にて加水分解を行ふ。分解終了後、500ccとなし、消石灰にて中和し、濾過せり。濾液はゼーレンゼン氏のフォルモール滴定法に依りモノアミノ酸を定量せり。濾液中のモノアミノ酸量は1.80%なり。

#### (ii) フーゼル油の定量

高橋氏原法佐田氏改良ヴァニリン硫酸法を用ふ。即ち醱酵液50ccを苛性ソーダにて中和後蒸餾約30乃至35ccを餾出せしめ、餾液は水を加へて原容に復し、此物0.1ccを試験管に採り水0.9ccを加へ、之に0.5%ヴァニリン硫酸液2ccを加へて振盪後静置し、30分後の呈色を、同様に処理せる標準のものと比較せり。尙標準液は局方のイソamilアルコール0.1gを純酒精(フーゼル油反應無き)15ccに混和し、蒸餾水を加へて100ccとなせり。

#### 2 大豆粕を其醱酵液に添加せし場合

麴エキス200ccを500ccの三角フラスコにとり粉碎せる大豆粕を適量入れ、殺菌後、酒精酵母Yを接種せしめ、37°Cで48時間醱酵せしむ。用ひし麴エキスはボーリング16度なり。

尙對照試験として大豆粕を入れざる麴エキスにつき、同様に処理を行へり。

添加大豆粕 g	麴エキスに對する大豆粕量%	生成フーゼル油
對 照	—	0.07
0.06	0.03	0.08
0.20	0.10	0.09
2.00	1.00	0.10
10.00	5.00	0.10
20.00	10.00	0.10

大豆粕を麴エキスに對し1%加へし時、フーゼル油生成量は最高を示し、それ以上のフーゼル油の増加を見ず。

醱酵終了後も大豆粕未分解の儘残存せる量多し。

#### 3 大豆粕アミノ酸を醱酵液に添加せし場合

麴エキス200ccを内容500ccの三角フラスコにとり、大豆粕アミノ酸液を適量入れ殺菌後、酒精酵母Yを接種せしめ、37°Cで36時間醱酵せしむ。

アミノ酸液量 c.c	アミノ酸液の大豆粕相當量 g	麴エキスに對するアミノ酸液量 %	生成フーゼル油量 %
對 照	—	—	0.03
1	0.04	0.5	0.04
5	0.2	2.5	0.06
10	0.4	5.0	0.07
20	0.8	10.0	0.07
50	2.0	25.0	0.07

麴エキス量に對しアミノ酸液5%を加へし時、フーゼル油生成量の最高を示し、それ以上のアミノ酸液の添加は無益なり。本實驗に於て、フーゼル油生成量の比較的少きは醱酵時間の不足に依るものと考へられる。

#### 4 大豆粕アミノ酸液を使用しアミロ法に依る場合

粉末切干甘藷20g米糠0.2gを500ccの三角フラスコにとり、アミノ酸液適量及び0.04%の鹽酸140ccを加へ、30分間30ボンドで蒸煮を行ふ。冷却後豫め麴エキス中に37°Cで増殖せしめたるアミロ菌を加へ、37°Cの恒温器中に置き、6時間毎に振盪し78時間後には醱中の直接糖分4%以上となるを以て、豫め麴エキス中に増殖せしめたる酒精酵母Yを加へ、更に37°Cで96時間醱酵せしむ。最初より174時間後に恒温器中よりとり出してフーゼル油の定量を行へり。

添加アミノ酸液量 c.c	アミノ酸の大豆粕相當量 g	醱量に對するアミノ酸液 %	生成フーゼル油量 %
對 照	—	—	0.04
2	0.08	0.02	0.06
5	0.20	0.033	0.08
8	0.32	0.053	0.10
10	0.4	0.067	0.10
20	0.80	0.133	0.10

醱量に對しアミノ酸液0.05%を加へし時、フーゼル油生成量の最高を示せり。それ以上アミノ酸液を添加するもフーゼル油の増加を見ず。

#### 5 酒精蒸餾粕分解アミノ酸液を麴エキスに添加せし場合

麴エキス100ccを内容300ccの三角フラスコにとり、アミノ酸液を適量加へ殺菌後、酒精酵母Yを接種せしめ、37°Cで48時間醱酵せしむ。

アミノ酸液量 c.c	アミノ酸液の蒸餾粕相當量 g	麴エキスに對するアミノ酸液量 %	生成フーゼル油量 %
對 照	—	—	0.07
1	0.04	1	0.08
3	0.12	3	0.08
5	0.20	5	0.08
10	0.40	10	0.09

本実験に於ては些したるフーゼル油の増加を見ず。麩エキスを對し 10% のアミノ酸液量を添加せし場合は稍増加す。

### 6 酒精蒸餾粕アミノ酸液を使用シアミロ法による場合

切干甘藷粉末 20g 米糠 0.2g を 500cc. の三角フラスコにとり、アミノ酸液適當量及び 0.04% の鹽酸 140cc. を加へ常法に依りアミロ法を行ひ、醱酵終了後フーゼル油を定量せり。

アミノ酸液量 cc	アミノ酸液の蒸餾粕相當量 g	醱量に對するアミノ酸液量 %	生成フーゼル油 %
對 照	—	—	0.04
2	0.08	0.012	0.05
5	0.20	0.033	0.06
8	0.32	0.053	0.07
10	0.40	0.067	0.08
15	0.60	0.100	0.08

醱量に對シアミノ酸液 0.07% 添加せし場合フーゼル油の生成量最高なり。

### 7 牛角アミノ酸を醱酵液に添加せし場合

10% 砂糖溶液 100cc. を内容 300cc. の三角フラスコにとり、 $K_2HPO_4$  0.05g 及び適當量のアミノ酸液を加へ、酒精酵母 Y を接種せしめ 36°C で 1 週間醱酵せしむ。

アミノ酸液量 cc	アミノ酸液の牛角相當量 g	砂糖液に對するアミノ酸液量 %	生成フーゼル油 %
對 照	—	—	0.003
0.5	0.02	0.5	0.080
2.0	0.08	2.0	0.100
5.0	0.20	5.0	0.120

角アミノ酸添加に依りてはフーゼル油生成量は他のアミノ酸液に比し多し。

### 8 牛角肉アミノ酸液を醱酵液に添加せし場合

10% 砂糖 (双目) 溶液 100cc. を内容 300cc. の三角フラスコにとり、 $K_2HPO_4$  0.5g 及び適當量のアミノ酸液を加へ、酒精酵母 Y を接種せしめ 36 度°C で一週間醱酵せしむ。

アミノ酸液量 cc	アミノ酸液の牛角肉相當量 g	砂糖液に對するアミノ酸液量 %	生成フーゼル油 %
對 照	—	—	0.005
0.1	0.008	0.1	0.02
0.3	0.025	0.3	0.04
0.5	0.041	0.5	0.10
2.0	0.164	2.0	0.13
5.0	0.410	5.0	0.17

生成フーゼル油量は多し。之は牛角肉アミノ酸液中のモノアミノ酸量の多きが爲ならむ。

### 9 生成フーゼル油の分離

10% 双目砂糖溶液 5l をとり  $K_2HPO_4$  2g を加へ大豆粕アミノ酸液、或は米糠アミノ酸液を各々 200cc 加へ酒精酵母 Y を接種せしめ 37°C で一週間醱酵せしむ。

醱酵液は濾過或は傾斜法に依り酵母を除き蒸餾し、初馏々出液をとり去り残液はエーテルにて浸出し、エーテルを除去し、残液につき分留を行へり。

エーテル浸出液

(i) 大豆粕アミノ酸液の場合	27cc
(ii) 米糠	18cc

溜出液量

温 度 C	大豆粕アミノ酸液の場合 cc	米糠アミノ酸液の場合 cc
L <sub>1</sub> 0—90度	5	5
L <sub>2</sub> 90—100度	15	10
L <sub>3</sub> 100度以上	6	3

L<sub>1</sub> はエチルアルコール臭を有す。之はエチルアルコールの分離不完全なるに依るべし。

L<sub>2</sub> はフーゼル油獨特の臭を有し白きエミュルジョンをなせり。之は恐らくフーゼル油中の 90—100°C の沸點を有する成分と水とに依るものならむ。100°C 以上は分留を行はず。

L<sub>3</sub> 中にはイソブチルアルコール、イソアミルアルコールが多く存すべし。L<sub>3</sub> の臭最も強くフーゼル油特有の臭殊にイソアミルアルコール及びイソブチルアルコールの臭を有せり。

### 總 括

- (1) 各種蛋白質の加水分解生産物たるアミノ酸液を醱酵液に添加してフーゼル油の増加を研究せり。
- (2) 大豆粕を其儘用ふるよりはアミノ酸液に加水分解して添加せし方フーゼル油生成に有效なり。
- (3) 大豆粕アミノ酸液をアミロ法に添加せし場合はフーゼル油は略、2 倍量増加せり。
- (4) 蒸餾粕を用ひての實驗には麩エキスの場合は効果を認めず。アミロ法に於ては稍、その結果良好なり。
- (5) 牛角、牛角肉を加水分解し生ぜしアミノ酸液を砂糖液に添加せし場合はその結果最も良好なり。
- (6) アミノ酸液に依るフーゼル油の各成分の分離を試みしもフーゼル油の生成量少き爲

成功せず。醱酵液を 30l 位用ひてフーゼル油を生成せしむれば分離も容易ならむ。

### 結 論

以上の如く実験室内に於てはフーゼル油の増産は容易なり。然れども工業的に之を見る時はその蛋白質源の安價にして且つ容易に入手し得べきものならざるべからず。かゝる見地より見るときは大豆粕及び酒精蒸餾粕がその条件を満し得るものにして、而も酒精蒸餾粕は酒精工場に於ては多量に排出され居るに、その用途は僅に飼料に過ぎず。之を更に高價なるフーゼル油の生成に用ふれば工場經濟の上から非常に有利なり。但し之をフーゼル油生成に用ひんには更に実験室内の研究と相俟つて半工業的試験の完成を要する事は言を俟たざる處なり。

生成せられしフーゼル油の成分、殊にイソアミルアルコール、イソブチルアルコールの量、或は酒精酵母の種類に依るフーゼル油生成量の増加、又は醱酵液中に各種薬品を添加する事に依る生成量の差異等將來の研究に俟つ處非常に多きものあり。而して之が完成を近き將來に期して已まぬ次第なり。

### 冷凍馬鈴薯の酸糖化醱酵に関する研究

Die Untersuchung über die Säure-verzuckerung  
von gefrierten und getrockneten Kartoffeln.

黒 野 勘 六  
本 多 紀 元  
田 邊 脩  
中 崎 正 六  
高 橋 一 二

### 緒 言

酒精製造に於ける澱粉質原料の酸糖化法に関する従來の文獻を徴するに多數の學者の研究がある。

高田、佐々木、鈴木の三氏は臺灣産切干甘藷を用ひ、酸濃度、液量倍数、壓力、反應時間に就きて詳細に研究されて居るが、就中 2% 硫酸 4 倍量用ひて、40 封度 10~20 分の加水分解が最適ではないかと論ぜられて居る。

寺本、市野、北村の三氏に依れば、切干甘藷の稀硫酸に依る糖化試験を行ひ、試料に對して 0.5% 硫酸 7.5 倍量を用ひて 50 封度 60 分に於いて最高の糖化率を示し又壓力を上昇せしめる事は糖化率も悪くなり、醱酵試験も餘り芳しくない。醱酵に際しては、酸糖化液は中和し pH 3.58~4.75 の範圍が最もよく、工業的には pH 3.5 迄中和する事を得策とすると報告されてゐる。

著者は嘗て酒精製造を目的とする切干甘藷の酸糖化を行ひ、其の糖化率より見て工業的に好適と思はれるものを次の如く報じた。

壓力封度	硫酸濃度%	原料に對する液量	時間(分)	糖化率
30	1.0	7	60	95.1
60	0.8	7	45	97.1
60	0.6	7	60	98.0
60	0.7	7	60	97.9
90	1.0	6	10	97.0

又著者は酸糖化液を醱酵させた結果硫酸濃度 0.8% 7 倍量、60 封度 45 分の場合酒精生成率最高にして、1% 7 倍量、30 封度 60 分の場合これに次ぎ、又壓力 90 封度の場合糖化

率良好なるも醱酵率は比較的悪いと報告した。

前田氏は切干甘藷の酸に依る糖化について実験し最適条件を次の如く報告してゐる。

温 度 °C	時 間 (分)	硫 酸 %	原料に対する 酸液 倍 数
140	20	0.9	5.6
140	30	0.9	5.6
150	20	0.5-0.7	5.6

中澤、小野、小林の三氏は糖化に於ては濃酸低壓を可とし、高壓少酸の處理に於ては、非醱酵性還元物質生成多くして、醱酵歩合不良であると。

岡田、杉山、森の三氏は馬鈴薯の酸糖化試験を行ひ、糖化時の壓力の増加は一定酸量に於ては還元性物質の減少を來し、又酸量の多きことは中和の點より不利にして糖化時間の増加は醱酵に有利ならずと。又同氏等は酒精醱を目的とする馬鈴薯バルブに於て、これを乾燥し、3倍量の水を加へ、硫酸(比重 1.84) 0.6% 添加したる場合、4 氣壓 3 時間で 90% の糖化を行ひ、0.75% のとき 3 氣壓、3 時間で 90%、3.5 氣壓 2 時間では 98% の糖化をなした。

中村、中島の兩氏は澱粉原料酸糖化決定条件について述べ、澱粉質原料の酸糖化は、酸の濃度に依る影響は僅少にして、酸の絶対使用量に依ると報告してゐる。

吉野、岡林の兩氏は高粱、玉蜀黍、生馬鈴薯の酸糖化法を發表し、高粱に就ては、31 封度に於いて 0.75% 及び 1.0% 硫酸 8 倍量を費し 40 分、60 分、90 分に於いては 95% 以上の糖化率を収め、醱酵歩合も 90% を超えた。生馬鈴薯については、攝氏 142 度に於いて 2% 硫酸 4 倍量を用ひ、分解時間 20 分、30 分に於いて 88%~93% の糖化率を得たるも醱酵歩合は不良であると。

著者は北海道酒精工場に於て、初めて採用せんとする冷凍乾燥馬鈴薯の酸糖化法を試験すべく本研究を行つた。既往に於ける馬鈴薯の酸糖化試験は總て生に就て行つたもので冷凍乾燥馬鈴薯に関する試験は未だ無いのである。

## 實 験 の 部

### (A) 糖 化 試 験

#### a 試 料

北海道の冷凍馬鈴薯を試料とし、粉碎機により粉碎した。次に試料の分析結果を示すと、水分 18.02% 砂土 2~3%、全糖分 70.92%

#### b 試 験 方 法

粉碎冷凍馬鈴薯 20 g を 500 cc 定容フラスコに取り、硫酸濃度 1%~0.2%、分解壓力 30 封度~60 封度、作用時間 40 分、60 分、90 分、120 分の各種とした。先づフラスコは軽く綿

栓してオートクレーブに入れ、前述の條件に於いて試験を行つた。

次に使用せるオートクレーブの定壓迄に上昇する時間、大氣壓に下降するに要する時間を表記すれば

	30 封度	40 封度	50 封度	60 封度
定壓迄に上昇するに要する時間 (分)	10	13	15	18
大氣壓迄に下降するに要する時間 (分)	13	17	20	23

#### c 分 析 方 法

糖分 ヘンリョーレン及びレヴィスエイノン兩氏に依る糖分定量法によつた。各條件に於て加壓酸糖化せるものを直ちに濾過洗滌し濾液を冷却後苛性ソーダにて中和をなし、微酸性となしたる後 1000 cc に稀釋し、別にフェーリング氏溶液 10 cc (A 液、B 液混合のもの) を三角フラスコに入れ置き、此のフェーリング氏液 10 cc を全部還元するに必要な糖液が 15~50 cc に相當する様に、前記の 1000 cc 糖液を適當に稀釋して、此の糖液をビュレットに入れ、フェーリング氏液の大部分を還元するに必要な量を滴下し、混和したる後、金網上にて加熱し、正確に 2 分間煮沸せしめ、直ちに指示薬メチレンブルーを 3~5 滴滴下し、還元銅の赤色のみ呈するに至るまで、糖液を滴下し、其の滴下數よりフェーリング氏表により、糖液 100 cc 中の葡萄糖を算出した。糖化率は全糖分に對しての % で表はす。

酸度 試料 5 g を採り  $\frac{1}{10}$  規定硫酸 50 cc を滴加し 150 分振盪後フェノールフタレインを指示薬として滴定し 50 cc より滴定所要量を控除したものである。

#### d 試 験 結 果

##### イ 30 封度 (攝氏 132 度)

濃度%	時間(分)	40	60	90	120
1.0		96.36	96.27	96.27	98.72
0.8		95.12	95.74	96.70	98.73
0.6		89.04	89.39	89.95	93.14
0.4		52.71	55.14	76.08	80.04
0.2		12.80	18.34	20.39	22.16

本實驗の範圍に於ては、分解時間の長い程糖化率は良く、又使用液の硫酸濃度の高い程良好である。

豫備實驗の結果硫酸濃度 1.2% 以上ともなれば濃度の増加と共に糖化率減少の傾向を示した。

40 分~90 分、硫酸濃度 1%~0.8% に於いては本實驗の最高率を収めた。

30封度に於ける糖分解は 40, 50, 60 封度に比し僅少であつた。

ロ 40封度(攝氏 135 度)

濃度%	時間(分)	40	60	90	120
1.0		95.30	95.05	92.13	89.59
0.8		95.30	95.43	92.90	90.97
0.6		93.61	94.82	93.00	91.55
0.4		73.51	77.48	85.67	92.12
0.2		31.77	39.79	37.40	41.64

豫備実験の結果 1 時間加圧蒸煮に於いて 0.7~0.8 % 硫酸濃度の時良好である。

40 封度の試験の範囲に於ける最高糖化率は 95 % 以上なるも 30 封度の場合に及ばない。

1%~0.6% に於ては 60 分を峠とし、0.4%~0.2% に於ては単時間なる程糖化率は漸次低下する。

ハ 50封度

濃度%	時間(分)	40	60	90	120
1.0		92.14	92.74	87.98	83.47
0.8		92.72	93.62	91.55	83.76
0.6		93.30	94.82	92.12	88.48
0.4		88.24	92.88	92.42	93.70
0.2		30.38	41.52	56.88	59.29

1.0%~0.6% 硫酸濃度に於て 60 分迄は糖化率上昇し、それより時間と共に漸減した。0.4%以下に於ては作用時間の増加につれて増した。即ち 1%~0.8% に於ては 60 分を峠とし、0.4%以下に於ては 120 分を峠とした。

最高糖化率は前述の 30, 40 封度の場合に比し減少した。

ニ 60封度

濃度%	時間(分)	40	60	90	120
1.0		87.31	87.65	70.97	71.02
0.8		88.49	87.70	81.00	77.94
0.6		91.25	89.39	84.53	81.85
0.4		92.42	91.68	91.83	87.47
0.2		49.32	63.45	73.94	73.25

1%~0.2% 硫酸濃度に於ては時間と共に糖分解進み、0.2%のみ漸増増加の傾向を見る。本壓力実験に於ける最高糖化率は 92% であり、30, 40, 50 封度に比し著しく不良であつた。豫備実験の結果、20 分加圧蒸煮最もよく 94.5 % の糖化率を挙げた。

e 考察

(1) 以上の如く分解壓力 30~60 封度、硫酸濃度 1%~0.2% 7 倍量(140cc), 作用時

間 40 分, 60 分, 90 分, 120 分の 4 種として実験せる結果、30 封度蒸煮最も良好にして、40 封度此れに次ぎ、50 封度、60 封度は此れより低落した。即ち 30 封度 1%~0.8% に於ては總て 95 % 以上の糖化率を収め、40 封度に於ては 1%~0.8%, 40 分~60 分 蒸煮の時 95% 内外の糖化率を挙げ、50 封度、60 封度に於ては 95% に達しなかつた。分解壓力の増加は、漸次最適硫酸濃度を低下せしめた。即ち 30 封度に於ては 1% の濃度最も糖化率高く、40 封度に於ては 0.8%, 50 封度の場合 0.6%, 60 封度 0.4% となつた。(1 時間の場合)

(2) 著者の実験は以上の如く總括し得たるも、北島氏は酸の濃度に依る葡萄糖の分解に就て研究し、葡萄糖は酸、濃度の増加と共に、糖分解を起し、130 度より急激に分解し、攝氏 170 度にては殆んど分解しつくしたと。以上の様に葡萄糖の高壓による分解は甚だしく、澱粉質原料の酸糖化に於ては、糖分解は葡萄糖單獨に存する程大きくないが、高壓なるにつれて相当量の糖分解はまぬがれず、高壓に於て此の糖分解を防ぎ、高い糖化率を得んが爲には、能ふる限りの短時間に糖化を行ふの必要ありと思はれる。即ち 30 封度 40 分, 40 封度 30~40 分, 50 封度 60 封度及び 20 分~30 分にて 1%~0.4% 硫酸濃度にて、何れも 95 % の糖化率を収むる様に思はれる。

(3) 今日迄に報告せられたる諸氏の研究結果を綜合すれば、0.5%~0.7% で 40 封度~60 封度を最適とする様に思はれたが、著者の実験に於ては、聊か一致せざる點もあるが其の概要に於ては一致した。

### (B) 醱酵試験

前述の如く酸糖化試験により、最適糖化率を得る範囲の大略を決定したので、更に進んで之れ等酸糖液を醱酵し、其の醱酵歩合を見た。本試験に有りては、酸糖化により各々の分解壓力に於て、90% 以上の糖化率を収めた。比較的優秀なる條件にして必ずしも最高糖化率を得たる條件ではない。次に醱酵試験に用ひたる條件を記すと

番 號	壓 力(封度)	硫酸濃度 (%)	原料に對する液量(倍)	時 間(分)	糖 化 率 (%)
No. 1	35	0.8	7	60	95.74
No. 2	40	0.7	7	60	95.74
No. 3	50	0.6	7	60	93.62
No. 4	60	0.5	7	60	92.74

a. 試料 A に同じ

b. 試験方法 以上の如き條件にて、栄養剤として米糠を添加せる場合と然らざる場合とを試験した。試験方法は各條件に於て蒸煮せるものを冷却し、然る後石灰にて pH 4.8 に中和し、一度コツホの殺菌釜にて 40 分殺菌を行つた。更に豫め 24 時間麹汁中に培養し置きたる酵母 S 號を植付け 35 度の恒温槽に入れ酵母の繁殖を計つた。

## c 分析方法

pH 試験紙に依る比色法を行つた。

糖分 (A) に同じ

醱酵率醱酵管を使用し、炭酸ガス減量に依り醱酵理論数に對する%で表はす。

酒精生成率 醱酵率×糖化率

容器は總て(A)と同じく CO<sub>2</sub> 減量は秤量した。

## d 試験結果

(イ) 栄養剤を添加せぬ場合

成 績 番 號	經 過 日 數					殘 糖 分 (g)	pH	酒精生成率
	1	2	3	4	5			
No. 1	24.04	85.19	90.30	90.77		0.7371		86.90
No. 2	11.04	56.78	87.40	88.68		0.7618	3.8	86.90
No. 3	7.30	33.22	80.74	90.29		0.7020	4.2	84.53
No. 4	14.42	83.96	88.92	91.30		0.6576	3.6	84.67

(経過日數欄は醱酵歩合を示す)

醱酵は 40 封度の場合を除いては大體一樣に進み、其の結果も餘り大差が無い。殘糖分は No1~No4 に向つて漸時減少し、これによると大體高壓となるにつれて殘糖分は僅少となりて成績良好と思はれる。

酒精生成率より見れば、糖化率の關係より No1~No4 と漸時減少する。

□ 栄養剤として米糠(試料の 1%)添加せる場合

成 績 番 號	經 過 日 數					殘 糖 分	pH	酒精生成率
	1	2	3	4	5			
No. 1	2.51	14.20	29.59	83.23	88.53	0.8142	4.0	85.58
No. 2	1.14	16.71	32.03	83.77	90.55	0.6526	4.0	86.13
No. 3	2.62	6.71	10.84	68.35	92.05	0.6356	3.8	85.75
No. 4	4.92	66.54	86.33	90.14	90.31	0.6325	4.0	84.56

本實驗に於ては前實驗に比し、低壓の場合が悪い。殘糖分に於ても同様 No1~No4 に向つて漸減し高壓酸糖化の醱酵よきを示す。

pH は大體に於て一致したが No3 のみ 3.8 となつた。

酒精生成率糖化率の關係不揃ひとなつた。

酵母の添加量は(イ)の實驗に於ける 3 分の 2 であつた爲に、湧付は幾分おくれた。

糠の添加は酵母にとつて左程の必要を認めなかつた。

糖化率のよい 30 封度、40 封度の醱酵は餘り良好と言へず、之は酸の濃度高き爲ならずやと考へる。

酒精生成率は、糖化率の關係低壓の場合が高いことになつた。

要するに No2 即ち硫酸濃度 0.7% 原料に對する汲水 7 倍量 40 封度壓力 60 分が最良の酒精生成率である。

## 總括及結論

1. 冷凍馬鈴薯の加壓酸糖化に於ては、30封度 1%~0.8% 酸液 40分~120分 蒸煮のものが最も優良にして、40封度に於ては 1%~0.7% 酸液 40分~60分 が糖化率が高い。50封度、60封度の場合極めて短時間に糖化を行へば相當の糖化率を得るも 60 分以上にては充分なる成績を挙げ得ない。
2. 醱酵試験に於ては、著しい差異はないが高壓にするにつれて、殘糖分減少し醱酵歩合も僅少なから良好であつた。之は酸の濃度の稀き程醱酵が良かつたとも考へられる。然し糖化率と醱酵率とを乗じたる酒精生成率は、壓力の餘り高いのは却つて悪い結果であつた。
3. 以上の點より相反せる條件を考慮して、7 倍量の加水仕込の場合 50 封度、0.6~0.7% 酸液にて 30分~40分 蒸煮が良好の様と思はれる。
4. 馬鈴薯酸糖化に於いて、酵母の栄養剤として、米糠の添加は其の必要が無い結果を示した。

## 参考文献

- |                |                          |               |
|----------------|--------------------------|---------------|
| 1. 黒野          | 酒精及無水酒精 137              |               |
| 2. 中澤, 小野, 小林  | 甘藷生芋よりアルコール製造, 日農化       | 13. 815       |
| 3. 鎌田, 荒木      | 本邦酒精酵母の 2, 3 の性質, 醸學誌    | 15. 684       |
| 4. 高田, 佐々木, 鈴木 | 切干甘藷の硫酸糖化, 醸學誌           | 14. 817       |
| 5. 吉町, 大宅      | 馬鈴薯を原料とする酒精製造研究, 日農化     | 14. 859       |
| 6. 前田          | 切干甘藷の無機による糖化に就て, 醸雜      | 15. 676       |
| 7. 寺本, 市野, 北村  | アルコール資源に関する研究, 醸雜        | 15. 597       |
| 8. 岡田, 杉山, 森   | 酒精醱を目的とする馬鈴薯の酸糖化試験, 日農化  | 13. 1106      |
| 9. 岡田, 相原, 杉山  |                          | 日農化 14. 149   |
| 10. 中村, 中島     | 澱粉原料酸糖化の條件決定, 醸雜         | 16. 601 及 696 |
| 11. 朝井         | 菊芋の糖化に関する研究, 醸雜          | 15. 85 及 283  |
| 12. 川上         | 新原料菊芋の酒精醱酵に就いて, 醸雜       | 15. 893       |
| 13. 小室         | 碎米の酸糖化に就いて, 工化雜          | 34. 478       |
| 14. 吉野, 岡林     | 高粱の酸糖化法に依る酒精の製造, 日農化     | 14. 93        |
| 15. 北島         | 葡萄糖及果糖の熱及酸による分解に就いて, 醸雜  | 15. 798       |
| 16. 東條         | アルコール製造工業の比較研究, 化學機械     | 1. 156        |
| 17. 花田         | 無水アルコールの原料對策と其の製造費, 化學機械 | 1. 138        |
| 19. 中村, 本多     | 酸糖化法による無水酒精製造原價計算, 醸造雜   | 15. 941       |

## 菊芋を原料とせる酒精製造に關する試験 (第一報)

Die Experimentelle über die Erzeugung des  
Alkohols aus dem Topinamber. I Mitt.

黒 野 勘 六  
田 邊 脩  
畑 谷 正 治  
向 田 忠 生

### 緒 言

元來菊芋は野生植物にして、未だ一般農家に其栽培の普及し居らざるは蓋し其工業的利用價値の少かりし爲ならんと信ず。近年酒精原料として其新用途が考察せらるゝに至り、漸く其耕作も眞剣に研究せられ、既に十數年前臺灣に於て之が耕作並に酒精の製造が研究されたり。而して昭和8年に北海道農事試験場に於て之が試作を行ひ馬鈴薯耕作との生産費を比較調査し、馬鈴薯に比し遙に優位なる事を報ぜり。(特用作物指導參考資料第4號、昭和8年)

菊芋を原料とする酒精製造は既に古くより研究され、ウインジツシュ (Windisch; Z. f. Spiritusind. 43, 292, 1920) はイヌラーゼを含む醱酵菌類を用ひ菊芋を糖化し、リューチガー (Ruediger; Z. f. Spiritusind. 43, 203, 1920) は菊芋の酸糖化を研究し、ルドルフ・ウエーダス (R. Wadas; Chemik. Zeit. 249, 1934) は菊芋中に含まるゝイヌラーゼを利用して糖化し、ジユテジュー (W. Zeutejew; Gär. Indust. (rubs.) 10, 10, 1933) は豫め菊芋を鹽酸にて處理する方法を報告せり。

吾國に於ては武富、四尾兩氏(工業化, 343, 501, 1926)の硫酸による酸糖化法の報告あり、朝井氏(農化, 13, 247, 昭12、及び醸造學, 15, 283, 昭12)も亦硫酸並に鹽酸による酸糖化を試験し、菊芋の酸糖化は甘藷及び馬鈴薯に比し遙かに容易なる事を報ぜり、同氏は又酵素的に菊芋を糖化する目的を以て各種絲狀菌のイヌラーゼの作用を比較研究せり(醸造學, 15, 771, 昭12)尙昭和十二年産の各地菊芋の成分並に其イヌラーゼの糖化率を研究報告せり(醸造學 15, 849, 昭12)横山、六所兩氏(滿洲學會農報第2, 54, 康德2)及び川上氏(醸造學 15, 635, 892, 昭12)は菊芋の常壓蒸煮による酒精製造を研究し、朝井氏(醸造學 15, 1031, 昭12)も亦加壓酸糖化、常壓無酸蒸煮、加壓無酸蒸煮法を



比較研究し更に同氏並に雪ノ浦兩氏(醸造學 16, 329, 417, 昭 13)は常壓或は加壓による無酸蒸煮の場合に於て適當なる酵母を選択使用する時は良好なる醱酵歩合を得る事を報ぜり。尙菊芋の化學的成分に就ては朝井氏(醸造學 16, 318, 昭 12)の報告あり。尙最近生原長胤氏は菊芋より酒精の製造法に關し特許(昭和 13 年特許第 127083 號)を得たり、其の特許請求の範圍は左の如し。

本文記載の目的を達せんが爲め本文に詳記せる如く、菊芋塊根を適當に細斷したるものに等量の熱湯を加へ、攝氏 70~80 度に保ちつゝ攪拌し、充分塊根中の成分を浸出せしめたる後浸出液を抽出し、之を新に細斷せる塊根に先きに使用せると等量なるものを加へ攝氏 70~80 度に保ちつゝ攪拌し成分を浸出せしむること前同様處理し、浸出液を抽出し之を更に新に細斷せる塊根につき浸出操作を行ふこと 5 回以上とし、浸出液の比重をブリツクス 18 度以上ならしめたるものを急冷して、攝氏 30 度以下ならしめたる後之を別に調製せる菊芋汁の酒精醱酵酵母培養液に該液の 250 乃至 300 倍に相當する迄逐次加へ、其まゝ醱酵せしむるを特徴とする菊芋より酒精の製造法なり。

次に川上七郎右衛門氏は酒精醱の製造と題して、菊芋を原料とする酒精製造に関する特許(昭和十三年特許出願公告 4925 號)を出願せり、其の特許請求範圍は左の如し。

本文に詳記せる如く、菊芋を無壓の下に蒸煮し、原料が疏解し原形を失ふや僅少の酸を加へて pH4~4.5 に於て、2 氣壓内外 20 分前後蒸煮したる後、煮蒸機より取出して冷却する事を特徴とし、之にチゴサツカロミセス・マーキンシアヌス其の他のイヌリン醱酵性酒精酵母、若しくは之と共に常用の酒精酵母を加へて醱酵せしむる法。

著者は今後燃料酒精の大増産に際し、原料の缺乏を考慮し、荒蕪地に栽培可能なる本菊芋も大に奨励の必要ありと思ひ、其工業的製造法の基礎的研究を行ひたるを以て左に之を報告す。

### 實 験 之 部

生菊芋の一般分析

1. 試料 東北興業株式会社提供のもの

2. 成分

水分	81.09%
灰分	1.06%
直接還元糖	0.44% (ペルトラン氏法に依る)
全糖	15.97%
搾液の pH	6.0

### I. 菊芋の蒸煮による糖化醱酵試験

1. 豫備實驗

實驗 1. 全糖が 12% なる醱を調製する爲、生菊芋 100g に水 30 cc を加へて、此を常壓蒸煮したるに次の如き結果となれり、但し蒸煮時間 30 分

	pH	直接還元糖
蒸 煮 前	6.1	0.36%
後	6.1	0.42

實驗 2

アミロ法施行時に於けると同程度の鹽酸を加へ(0.04% 鹽酸液) 酸無添加のものと蒸煮成績を比較せり。

蒸煮時間は各 30 分にして表示せる糖分は供試菊芋に對する重量% なり。

壓力 (ポンド)	酸 無 添 加 蒸 煮		酸 添 加 蒸 煮	
	pH	糖 分	pH	糖 分
常 壓	6.1	0.42	5.2	0.93
5	5.9	0.43	5.2	0.91
10	5.9	0.48	5.2	1.22
20	5.4	2.38	5.0	3.08
30	5.3	1.90	5.0	2.40
50	4.6	6.06	4.0	7.41

實驗 3. アミロ法試驗

上述の蒸煮醱に各々アミロ菌を接種し、72 時間後の糖化状態を検せり。

壓力 (ポンド)	酸 無 添 加 蒸 煮 醱				酸 添 加 醱			
	蒸 煮 後 糖 分	72 時 間 後			蒸 煮 後 糖 分	72 時 間 後		
		pH	糖 分	糖 化 率 %		pH	糖 分	糖 化 率 %
20	2.38	5.1	5.93	37.06	3.08	4.9	7.78	48.62
30	1.90	5.6	7.42	46.37	2.40	4.7	8.66	54.12
50	6.06	4.3	9.87	61.70	7.41	4.6	10.30	64.40

以上の如くアミロ法に於て 72 時間後の最高糖化歩合は 64.40% にして、斯る全糖の 12% の如き醱にては殆んど固形態にして、取扱上困難なる點多く、且つアミロ菌の發育も良好ならず、故に仕込濃度を稀くし栄養物を添加せば糖化率も上昇し、アミロ菌も更に良好に繁殖するものと思惟す。

### II. 酸無添加蒸煮による糖化試験

菊芋中のイヌリンの糖化は比較的容易なるものゝ如く思考せらる。故に酸を添加せざる蒸煮による糖化を試みたり。糖分 12% なるが如き濃度にては殆んど固態なる故、生菊芋の約倍量の水を加へ、全糖分 6% なる如く配合し次の如き實驗をなせり。

實驗 1 次の如き種々の壓力にて 30 分蒸煮し、糖化状態を検せり。但し糖分は供試菊

芋に対する%なり。

圧力 (ポンド)	pH	糖分 (供試菊芋に對する%)	糖化率 %
常 壓	6.1	0.42	2.63
20	5.4	0.96	6.01
30	5.3	1.57	9.83
40	5.2	2.84	17.78
50	4.8	8.68	54.35
60	4.6	11.93	74.70

實驗 2 前實驗に於て相當な糖化率を得たるを以つて、更に配合割合を變化せしめ蒸煮時間を延長せしめて糖化を試験せり。

1. 仕込配合

實驗番號	生菊芋重量 g	水 c.c.	蒸 煮 前 pH
A	50	50	6.1
B	60	40	6.1
C	70	30	6.1
D	80	20	6.0
E	90	10	6.0
F	100	—	6.0

2. 加壓蒸煮條件

實驗番號	壓力及時間			
	20封度	30分後	30封度	30分
I				
II	30	〃	20	〃
III	40	〃	30	〃
IV	30	〃	40	〃
V	50	〃	40	〃
VI	40	〃	50	〃

3. 蒸煮後の pH の變化

實驗番號	A	B	C	D	E	F
I	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
II	5.1	5.1	5.0	5.0	5.0	5.0
III	4.3	4.7	4.6	4.7	4.7	4.7
IV	4.6	4.6	4.6	4.3	4.3	4.3
V	4.4	4.3	4.2	4.2	4.2	4.2
VI	4.4	4.3	4.2	4.2	4.2	4.2

4. 蒸煮後の直接還元糖

但し左行は糖分%にして、右行は糖化率(%)なり。

糖化率は菊芋最大含有糖分 18.0% を基準とせるものなり。

番 號	A		B		C		D		E		F	
I	3.03	16.66	4.88	27.11	5.16	28.66	5.41	30.05	5.23	29.05	4.99	27.72
II	6.28	34.88	6.42	35.66	7.00	38.88	7.41	41.16	7.73	42.94	8.32	46.22
III	7.60	42.22	8.00	44.44	8.94	49.66	11.74	65.22	10.11	56.16	10.74	59.66
IV	8.64	48.00	8.11	45.05	10.03	55.72	11.72	65.11	7.42	41.22	13.90	77.22
V	12.16	67.55	13.10	72.77	11.05	61.38	11.45	63.38	10.84	60.22	11.28	62.66
VI	14.22	79.00	14.56	80.88	17.17	95.38	16.00	88.88	14.95	83.10	16.04	89.10

即ちVIの場合は一般に糖化良好にして、Cの場合は 95.38% の最高糖化歩合を示せり。

實驗 3 酸無添加蒸煮による糖化液の醱酵試験

前回の實驗に於て生菊芋は酸を用ひる事なく、二段的に加壓蒸煮することにより其有する全糖分の大部分を還元糖に變化し、然かも其のpHは殆んど直に酒精酵母(Y)の發育に適する範圍なる事を知れるを以て、條件VIにて各々を糖化せしめて後濾過し、濾液 110 cc宛を 250 cc 三角フラスコに採り、醱酵管を附し醱酵試験を爲したり。各濾液の性質次の如し。

番 號	A	B	C	D	E	F
pH	4.4	4.4	4.7	4.7	4.4	4.4
糖 分 %	9.56	10.52	8.20	12.30	12.14	16.57

之等の醱酵經過を炭酸瓦斯發生量(g)を以て示せば次の如し。

番 號	時 間					
	24	48	72	96	120	144
A	1.176 g	3.264 g	4.062 g	4.195 g	4.217 g	4.252 g
B	0.879	3.405	3.984	4.492	4.554	4.597
C	2.291	4.453	5.854	6.218	6.336	6.442
D	1.874	4.790	6.640	7.123	7.274	7.393
E	1.396	3.841	5.909	7.146	7.656	7.994
F	2.194	5.302	7.105	7.852	8.037	8.207

之等醱酵終了後の醱の分析結果次の如し。但し糖化率及び糖化醱酵率は實驗 2 に於ける率を引用せるものなれば、之の場合の糖化醱酵率とは爲し難し。

番 號	pH	アルコール	醱 酵 率	*糖 化 率	*糖化醱酵率
A	4.0	3.8	61.11	79.0	48.3
B	4.0	4.7	69.12	80.8	55.8
C	4.2	5.7	109.42	95.3	104.2
D	4.2	8.7	108.74	88.9	96.7
E	4.2	8.8	111.27	83.1	92.5
F	4.2	8.2	76.64	89.1	68.3

即ち C. D. E は醱酵率何れも 100% を超過せる優良な結果を示せるは、酵母が還元糖以

外の炭水化物を醱酵せし爲と思はる。

\* 糖化率 糖化醱酵率は醱酵試験液に於けるものならざる故單に参考に掲ぐるのみ。

### 結論

1. 生菊芋は酸を添加せずして、加壓蒸煮のみにて 90 %以上糖化する事を得。
2. 蒸煮條件は生菊芋 70 g に水 30 g を加へ 40 封度 30 分蒸煮後 50 封度 30 分蒸煮の場合、最高糖化歩合を示し、95.38 %なり。
3. 此等糖化液は酵母 Y により充分に醱酵し得るものにして、糖化醱酵歩合 85 %以上を得るは難事ならざるべし。
4. 醱酵に適する糖分濃度は 12 %位を適當とす。
5. 醱酵試験に於ける濾過及び栄養剤添加の必要の有無は以上の試験にては判断し得ず。
6. 以上の結果より菊芋を原料とするアルコール製造に於ては酸無添加加壓蒸煮法を用ひ得るものと思惟す。

### III. 菊芋の含有せるイヌラーゼによる糖化試験

實驗 1 生菊芋を其の儘細片となし、40°C 及び 50°C の恒温槽に入れ、イヌラーゼを働かせイヌリンを糖化し、その糖分の増加を検せり。時間の経過による糖分%を示せば次の如し。

時 間	40°C	50°C
4	1.24 %	2.20 %
8	2.64	3.50
12		5.95
18	5.36	6.49
24	7.96	6.86
40	10.90	9.52
68	13.40	12.84
糖 化 率	84.27	80.40

實驗 2 種々の pH によるイヌラーゼの糖化力試験

試料 50 g を採り 40°C の恒温槽に入れ、18 時間後の糖分を検せり、尙 pH 調節には鹽酸を用ひたり。

pH	糖分(果糖)%
6.2(菊芋其の儘)	5.36
5.1	5.80
4.8	6.26
4.0	6.04
3.8	4.00

### 實驗 3 醱酵試験

前二實驗により、イヌラーゼにより 85% の糖化をなさしむる事が判明せるにより之が醱酵試験を行ひたり。

仕込配合	菊芋 100 g 水 100cc
糖化條件	40°C に 45 時間放置

之を濾過殺菌し酵母 Y を移植す。醱酵終了後の分析結果次の如し。

pH	4.4
アルコール	4.4 %
糖 分	0.11%
全 糖 分	1.74%
糖化醱酵歩合	78.01%

### 結 論

1. イヌラーゼによる菊芋の糖化は最高 84.27 %なり。
2. 最適條件は pH 4.8, 温度 40°C の場合なり。
3. イヌラーゼのみによる糖化は長時間に亙る爲、雑菌の繁殖する恐あるを以て適當とは爲し難し。
4. 然し酵母 Y による醱酵は良好なり。
5. イヌラーゼによる糖化にてアルコール製造の一方法と爲さんには更に一段の研究を要すべし。

# 酒精蒸餾粕よりパルプ製造に関する研究

Die Untersuchung über die Herstellung der Pulpe aus dem Lutter.

黒野勘六  
本多紀元  
田邊脩  
板垣康  
種田芳介

## 緒言

試料の蒸餾粕は昭和十二年醸造試験所酒精工場に於て、甘藷を用ひ無水酒精を造りたる時の蒸餾粕にして其の成分は次の如し。

第 1 表

	生粕中 %	風乾粕中 %
水分	95.75	7.50
乾物	4.25	92.50
灰分	1.12	22.50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.036	0.396
K <sub>2</sub> O	0.033	0.397
粗蛋白質	0.73	16.42
還元糖	0.063	1.27
澱粉價	0.62	13.49
粗纖維	0.90	20.05
粗脂肪	0.27	6.17

蒸餾粕は日産約 400 貫 (醗 1000 石に對し) にして、年産無水酒精 2 萬石の工場に於て年約 13 萬貫を生産する。此の蒸餾粕の用途は現今家畜飼料として需要多く殆んど此の方面に使用さるる状態なり。然し茲に視角を廻し、眼點を蒸餾粕中の一成分たる纖維素に移し現時局下に於ての問題たるパルプ資源としての利用價値は如何なるものなりや、此處に主眼を置き此の方面を探索するため本實驗を行ふものなり。

## 實驗 I 原料分析

試料は緒言の項にて述べたる如く、前年度醸造試験所酒精工場に於て生産せられたるものなり。時日経過のため其の表面には黴繁殖し黒綠色を呈す。此のものは壓搾しあり且よく乾燥したる爲硬く試薬の浸入困難なるを以て之をよく粉碎し、以下各章の實驗には總て之を用ふ。