

始



42  
126



168

# 釀造試驗所報告

第百十九號

昭和九年三月

## REPORT

OF THE

GOVERNMENTAL INSTITUTE

OF

BREWING

No. 119 (1934)

### 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.

March 1934





REPORT OF THE GOVERNMENTAL  
INSTITUTE OF BREWING

No. 119 (March 1934)

CONTENTS

The part of scientific researches

1. **Kanroku Kurono, Masao Tatsui und Kenji Washida:** Über die Schwefelwasserstoffgärung in den *Saké*-brauereien (Die Entstehung von Schwefelwasserstoff aus Cystin im Rohmaterial durch die Reduktionstätigkeit von Gärungswasserstoff)..... 1
2. **Kanroku Kurono und Nobuo Iwashita:** Über die Wirkung der Paraoxybenzoesäure und ihren Estern als Schützmittel auf das *Saké* und *Schōyu*. (II Mitteilung)..... 37
3. **Kanroku Kurono und Kazuo Hida:** Die Synthetische Darstellung der Paraoxybenzoesäure und ihren Estern als Schützmittel. (I Mitteilung) ..... 43
4. **Kanroku Kurono, S. Takizawa und S. Toriyama:** Über die proteolytische Enzyme des *Aspergillus oryzae* (III Mitteilung) (Proteolytische Enzymmenge in die Maischen von *Schōyu*.) ..... 53
5. **Kanroku Kurono und Kazuo Hida:** Studies on the denaturants for industrial alcohol. Part I. .... 55
6. **Kanroku Kurono and Hidé Katsumé:** On the condition of the glycerin formation by *saké*-yeast and the glycerin content of *saké*.)..... 65
7. **Kenji Matsumoto and Minoru Aomori:** On bacteria in *miso*. Part I. (Scientific research for bacteria in *miso*.) ..... 71
8. **J. Suzuki, K. Tanaka and K. Shibata:** Studies on rice as raw material of *saké*-brewing and the influence of acids on saccharifying action of *kōji* ..... 109
9. **Fujio Oana and Saburō Mizuno:** On the relation between the degree of steaming of rice and its enzymatic decomposition for *saké*-brewing..... 121
10. **Masakazu Yamada:** On the alcoholic fermentation of amino-acids. Part II.



- (The decomposition of racemic valine by *saké*-yeast.)..... 139
11. **Masakazu Yamada**: On the alcoholic fermentation of amino-acids. Part III.  
(The decomposition of glutamic acid and asparagine by *saké*-yeast.)..... 147
12. **Masakazu Yamada**: On the glycerin fraction in *saké* ..... 153
13. **Masakazu Yamada**: On the fractions of higher boiling points of fusel oil ... 159
14. **Masakazu Yamada and Katsuichirō Takagishi**: On the flavour of *kasutori-shōchu* (A whisky obtained from *saké*-cake) ..... 177
15. **Masakazu Yamada**: Dextrin in *saké* and the fluctuation of its content during the brewing ..... 187
16. **M. Yamada and K. Takagishi**: On the detection of cane sugar added as adulterant in *mirin* ..... 199
17. **M. Yamada and K. Takagishi**: On the variation of sugar content in *saké* ... 201
18. **T. Fukai and S. Komatsu**: The relation between *shōyu*-brewing and the fatty oils. Part V. (The toxic action of several fatty esters on the *shōyukabi*-yeast.) ..... 209
19. **T. Fukai and S. Komatsu**: The relation between *shōyu*-brewing and the fatty oils. Part VI. (The toxic action of capric acid on the propagation of several fermentation-microorganismus.) ..... 219

### The part of brewing trials

1. **Kanroku Kurono, J. Suzuki, M. Yamada, H. Katsumé, K. Takagishi und S. Tanaka**: Der Einfluss der Zusätze von reinen verschiedenen Aminosäuren (Alanin, Leucin, Tyrosin und Phenylalanin) auf der praktischen *Saké*-brauerei ... 231
2. **Kanroku Kurono und Hidé Katsumé**: Ein neuer mechanischer Apparat von der *kōji*-bereitung und der Versuch mit diesem Apparat..... 249
3. **Kanroku Kurono, Shinsaku Sugiyama and Hidé Katsumé**: Automatic manufacture of *moto*-mash for *saké*-brewing (II)..... 255
4. **Shinsaku Sugiyama**: Brewing trials of *saké* by adding calcium-chloride in the brewing water ..... 263
5. **Jūichirō Suzuki, Seiju Tanaka and Kimiyo Shibata**: Brewing trials of *saké* in closed vessels ..... 277
6. **Fujio Oana and Saburō Mizuno**: Selection of yeast for *saké*-brewing ..... 283
7. **Fujio Oana and Saburō Mizuno**: Application of compressed air for the agitation of *moromi* mash ..... 307
8. **Fujio Oana, Masakazu Yamada, Saburō Mizuno and Tamotsu Harada**: Comparative studies on the varieties of *Aspergillus oryzae* for *saké*-brewing ... 313
9. **Kanroku Kurono and Hidé Katsumé**: Brewing trials controlling the propagation of *saké* yeast and the saccharification in *moto*-mash by the regulation of hydrogen-ion-concentration in the mash. Part I..... 327

10. **Kanroku Kurono and Hidé Katsumé**: Brewing trials controlling the propagation of *saké* yeast and lactic acid bacteria in *moto*-mash by the regulation of hydrogenion-concentration in the mash. Part II. .... 333
11. **Kanroku Kurono, Hidé Katsumé and Nobuo Iwashita**: Brewing trial of *saké*, employing a special kind of *Aspergillus oryzae*. Part I..... 341
12. **Kanroku Kurono, Kiyoshi Nagahashi and Shirō Toriyama**: Brewing trials of *Shōyu* by the addition of papain ..... 351
13. **Kanroku Kurono and Shirō Toriyama**: Preliminary brewing experiment of *shōyu* regulating the hydrogen-ion-concentration in the mash ..... 361
14. **Kenji Matsumoto and Kōtarō Mitsuhashi**: The application of bacteria to *miso*-manufacture. (On bacteria in *miso*. Part II.) ..... 369



# 醸造試験所報告第百十九號目次

昭和九年三月

## 學術的研究

清酒醸造中の硫化水素酸酵に就て(醱酵水素の還元機能に依るシスチンより硫化水素の發生) .....	技師 黒野勘六 元研修員 辰井正夫 研修員 鷲田健二	1
パラオキシ安息香酸及び其のエステルの清酒防腐性並に醬油防黴性に就て(第二報) .....	技師 黒野勘六 助手 岩下信雄	37
新防腐劑パラオキシ安息香酸並に其のエステルの合成(第一報) .....	技師 黒野勘六 元研修員 肥田一夫	43
麴菌の蛋白分解酵素に関する研究(第三報)(醬油醱中の蛋白分解酵素量) .....	技師 黒野勘六 助手 瀧澤澄江 元研修員 鳥山史郎	53
工業用酒精の變性劑に関する研究(第一報) .....	技師 黒野勘六 元研修員 肥田一夫	55
清酒酵母に依るグリセリン生成條件並に清酒中のグリセリン含量に就て .....	技師 黒野勘六 技師 勝目英	65
味噌中の細菌類に就て(第一報) .....	技師 松本憲次 元研修員 青森豊	71
酒造米に関する一、二の研究(附糖化に及ぼす酸量の影響に就て) .....	技師 鈴木重一郎 助手 田中清壽 研修員 芝田喜三代	109
白米蒸饅程度と酵素分解の難易に就て .....	技師 小穴富司雄 助手 水野三郎	121
アミノ酸のアルコール酸酵に就て(第二報)(清酒酵母に依るラセミ性ヴァリンの分解) .....	技師 山田正一	139
アミノ酸のアルコール酸酵に就て(第三報)(清酒酵母に依るグルタミン酸並にアスパラギンの分解) .....	技師 山田正一	147
清酒中の多價アルコールに就て .....	技師 山田正一	153
フーゼル油高沸點溜分に就て .....	技師 山田正一	159



粕取焼酎の香氣に就て(附焼酎油に就て).....	技師 山田正一	177
	嘱託 高岸勝一郎	
清酒の糊精と其の醱酵中に於ける消長.....	技師 山田正一	187
味淋中に偽和せられたる蔗糖の検出に就て.....	技師 山田正一	199
	嘱託 高岸勝一郎	
清酒の一後熟現象(搾揚後に於ける糖分量の消長).....	技師 山田正一	201
	嘱託 高岸勝一郎	
醤油醱酵と脂油との關係(第五報)(脂肪酸エステル類の醤油防黴性に就て).....	技手 深井冬史	209
	研修員 小松眞一	
醤油醱酵と脂油との關係(第六報)(各種醱酵菌類の増殖に及ぼすカブリン酸の生理作用).....	技手 深井冬史	219
	研修員 小松眞一	

### 實地醸造試験

アミノ酸添加清酒醸造試験.....	技師 黒野勘六	231
	技師 鈴木重一郎	
	技師 山田正一	249
	技手 勝目英	
大藏式製麴機竝に其の製麴試験.....	嘱託 高岸勝一郎	
	助手 田中清壽	
	技師 黒野勘六	255
機械的自働酒母製造試験(第二報).....	技手 杉山晋朔	
	技手 勝目英	263
鹽化石灰添加清酒醸造試験.....	技手 杉山晋朔	
	技師 鈴木重一郎	277
清酒醱の密閉醱酵試験.....	助手 田中清壽	
	研修員 芝田喜三代	
	技師 小穴富司雄	283
酵母比較清酒醸造試験.....	助手 水野三郎	
	技師 小穴富司雄	307
醱空氣攪拌試験.....	助手 水野三郎	
	技師 小穴富司雄	313
麴菌比較清酒醸造試験.....	技師 山田正一	
	助手 水野三郎	
	元研修員 原田保	
水素イオン濃度調節による酒母の早湧防止試験(第一報)(酵母繁殖と糖化作用との調節).....	技師 黒野勘六	327
	技手 勝目英	

水素イオン濃度調節に依る酒母の早湧防止試験(第二報)(酵母繁殖と乳酸菌繁殖との調節).....	技師 黒野勘六	333
	技手 勝目英	
	技師 黒野勘六	341
特種麴菌を使用せる清酒醸造試験(第一報).....	技手 勝目英	
	助手 岩下信雄	
	技師 黒野勘六	351
パバイン添加醤油醸造試験.....	元助手 長橋清	
	元研修員 烏山史郎	
	技師 黒野勘六	361
水素イオン濃度調節醤油醸造豫備試験.....	元研修員 烏山史郎	
	技師 松本憲次	369
味噌製造に細菌類應用試験(味噌中の細菌類に就て第二報).....	元研修員 三橋皓太郎	



# 醸造試験所報告第百十九號

昭和九年三月

## 學術的研究

### 清酒醸造中の硫化水素酸酵に就て

(酸酵水素の還元機能に依るシスチンより硫化水素の發生)

Über die Schwefelwasserstoffgärung in den *Sake*-brauereien.

(Die Entstehung von Schwefelwasserstoff aus Cystin im Rohmaterial durch die Reduktionstätigkeit von Gärungswasserstoff.)

技 師 黒 野 勘 六  
元研修員 辰 井 正 夫  
研 修 員 鷺 田 健 二

### 總 論

微生物の繁殖及酸酵に際し屢々硫化水素を發生することあるは遠き昔より認められ特に醸造物の硫化水素發生は製品の香味を害する點よりして一大惡現象として恐怖せられ、従つて該方面に關する論說及研究は古來頗る多きものなり。今之等の主要なるものを下に分類概説せんとす。

I. 硫化水素發生基本物質に就ては大凡蛋白質、含硫黄無機鹽類、及元素硫黄の三種が認められ居れり。

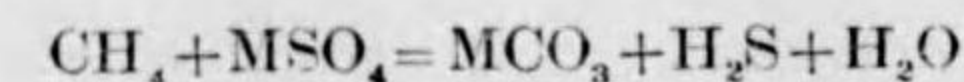
卵黄の腐敗により硫化水素を發生する如く、蛋白質腐敗分解の表徴は殆ど硫化水素の發生にありとさへ認められ居れり。此の現象は勿論微生物の作用に因ると雖も或場合は單に化學的作用によりても硫化水素を發生することあり。例へば卵黄は單に水にて煮沸するも0.1%の硫化水素を生ずと云ふ斯の如き場合は蛋白質分子中に硫化水素が緊密に結合し居るに非らざるべしと考へられたり。此等の點に就て Petri 及 Maassen<sup>(1)</sup> (1892) の説く處によれば蛋白質の如き複雑なる分子より硫化水素の分離は蛋白分子の分解と同時に蛋白分子中に硫化水素が前以て構成され居るか或は微生物自身の作用又は其生活生産物の作用によ



り還元作用を受けて生ずるものならんと云へり。尙同氏等はペプトン及蛋白質に水素を吸収せしめたるパラヂウムを 50°C に於て作用せしめしに硫化水素を発生せしが微生物の還元作用は発生期の水素を発生するに非ずやと説けり。Selinsky 及 Brussilowsky (1893) は構造不明の蛋白質を用ひず Thiodiglycolsäure のアムモニウム鹽 ( $[(\text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4)]$ ) を用ひ *Vibrio hydrosulfureus* 菌を繁殖せしめたるに硫化水素を発生せるを以て硫黄と炭素との結合せる分子より硫化水素を発生するものにして蛋白質分子中に硫化水素が化合せるに非ずと報ぜり。

硫酸鹽類よりバクテリアが硫化水素を生ずることあるは Brussilowsky (1890), Beijerink (1895) Nadson (1903) 等多数の研究者の報ずる所なり。然しながら之等の實驗には硫酸鹽の外に細菌の發育を促す爲めに少量のペプトン等の有機物を添加せるものあるを以て頗る凝はしきものあり。チオ硫酸鹽よりバクテリアが硫化水素を生ずることは Holschewnikoff (1889) が報じ、前記 Beijerink も亦チオ硫酸鹽の外亞硫酸鹽よりもバクテリアは硫化水素を発生することを認め尙酵母も砂糖の酒精酵解に際し亞硫酸鹽チオ硫酸鹽より硫化水素を発生することを報ぜり。

Hoppe-Seyler (1886) は纖維素酵解の際発生期のメタンが硫酸鹽を還元して硫化水素を生ずるならんと報ぜり。



前記 Petri 及 Maassen の試験によれば硫酸鹽に亞鉛と濃鹽酸とを作用せしめしに硫酸アンモニアのみは硫化水素を生ぜしも他の硫酸鹽よりは全く之を生ぜず。反之してチオ硫酸鹽は水素を吸収せしめたるパラヂウムにて還元され硫化水素を生ぜり。然しなから Beijerink は Hoppe-Seyler のメタン説及 Petri 及 Maassen の水素説を全體的に適合するものなりと信ぜず、例へば亞鉛と鹽酸を以て處理したる場合は微量の亞硫酸が存在せしに因るならんと云ひ又酵母のみならず非常に還元力強き大腸菌類又は酪酸菌類によりても硫酸鹽は硫化水素に還元されずと云ひ之等の點よりして同氏は原形質の特種作用により或者は硫酸鹽を還元し硫化水素を生ずれども或者は不能にして單に還元力の強さのみに依るに非ずとせり。然して Murray 及 Irvine (1893) は原形質内に於て先づ  $\text{MSO}_4 + 2\text{C} = 2\text{CO}_2 + \text{MS}$  の如き反應起り後此の硫化金屬が炭酸により分解され  $\text{MS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{MCO}_3$  の如く硫化水素を生ずるならんと述べたり。

1879 年 Miquel は下水中より卵アルブミンを分解して硫化水素を発生するバクテリアを発見し該菌が遊離硫黄を加えて硫化水素を生ずる機能あることを認めたるを以て此菌を Ferment sulfhydrique と命名したり。其後 Winogradsky (1887) の發見に係る所謂硫黄バクテリア類は硫化水素構成とは反對に強力なる酸化作用を行ふものにして硫化水素より遊離硫黄を沈澱し菌體の内外に之を沈澱し遂には之を硫酸鹽に迄酸化する機能を有す

るものなり又 Nathansohn (1902) は硫酸バクテリアがチオ硫酸鹽をも分解酸化してテトラチオン酸と硫酸鹽を生ずことを認めたり。  $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  斯の如くして硫黄は還元と酸化の兩作用により宇宙を循環せるものなりとす。

前述の諸研究を総合するときは要するに硫化水素發生基本物質は蛋白質、硫酸鹽、亞硫酸鹽、チオ硫酸鹽、遊離硫黄にして此等の物質と雖も悉く同一菌類によりて硫化水素を化生するものと限らず特種の菌類が此等諸物質の何れかを硫化水素に化生し他の物質はこれより硫化水素を發生し能はざるものと認め得べし。

II. 硫化水素發生と微生物の種類に就ては研究の成績頗る雜多にして先づバクテリア類に就ては *Bact. coli commune* 及び酪酸菌類特に炭水化物を酵解する酪酸菌は腐敗臭を出し硫化水素を発生すると稱せられ *Bact. Mesentericus vulgatus* は Indol を生ぜざれども硫化水素を発生し *Carphococcus pituitoparus* Hohl (11) も肉汁培養基中にて硫化水素を発生すると報ぜられ、腐敗菌類中の *Bac. putrificus* は硫化水素及メチールマーカプタンを生ず。Schone (12) は砂糖製造工場に蔗糖を分解し高温を好む桿狀菌を認め該菌は酒精、醋酸、乳酸、蟻酸、琥珀酸の外水素炭酸瓦斯インドール及び硫化水素を発生すと報ぜり又製糖業の害菌た *Leuconostoc* 菌も亦硫化水素を生ずと云ふ。然れども蛋白質性培養基中にて必ずしも硫化水素を生ぜざるバクテリアも少なからず。例へば *Bac. subtilis*, *Bac. violaceus*, *Bac. ramosus* 等の如し。但し以上の諸實驗は硫化水素の検出に醋酸鉛液浸漬紙を用ひ又は培養基中に鐵鹽を加へ黒化を認めたるに過ぎず定量的に實驗せるものに非ず。Rubner (13) は硫化水素の發生は嫌氣性菌の發する水素のみに依らず好氣性菌との共同作用に依るものなりとの説を出せり。前記バクテリア類が硫酸鹽より硫化水素を生ずる事の Brussilowsky, Nadson, Beijerink 等の研究は *Vibrio hydrosulfureus*, *Bact. hydrosulfureum ponticum*, *Bac. mycoides* 等を使用せるものなり。Beijerink (1895) は *Spirillum desulfuricans* が硫酸鹽より猛烈に硫化水素を発生することを認め本菌を以て硫酸鹽還元の固有的代表菌なりとせり。

微類(絲狀菌)が硫化水素酵解をなすやに就ては研究少きも 1898 年 Schmidt (14) は既に *Asp. flavus* 及 *Penic. glaucum* が硫酸鹽を分解して硫化水素を生じ尙砒素を含む液よりも砒化水素を発生することを報ぜり。

酵母が硫化水素酵解をなすことは前記多くの研究者によりて認められ居るも只硫酸鹽のみは酵母は之を還元して硫化水素を発生せずとは Beijerink の異議を提出せる所なり要するに酵母の種類によりては硫酸鹽は之を還元せざるものあるが如し。然し多くの書籍には酵母は硫酸鹽を還元すると記載され居り、然かも葡萄よりの醗中に来る硫酸銅は比較的多き場合あれども酵母より生ずる硫化水素にて還元され亞硫酸鹽に變ずるを以て無害の物質に變化すと記載するものあり。



III. 硫化水素醱酵の機作に就ては微生物が硫化水素を發生する特別なる酵素 Philothion なるものを含むと Rey-Pailhade (1888) は報じ同氏は酵母細胞より稀酒精に可溶の部分より之を發見し遊離硫黄に加水素作用をなすと云ふ。又同氏は乾燥酵母に同量の86%酒精を加へ二日間密閉瓶中に入れて保持せしに其濾液は黄色にて35°C に於て遊離硫黄より其重さの0.001%の硫化水素を造り70°C に加熱後二時間を経ば該液は濁濁して此の作用を失ふと云へり。而して Rosing (1891) は此の作用は水の分解により水素を發生するに因ると云へり。斯くて又 Rey-Pailhade (1900) は十二年後に Philothion の名を Hydrogenase と改稱せり。此の酵母酵素ヒドロゲナーゼの還元能力は同氏の注意によれば硫黄化合物に對しては全然作用せず却つて其周圍に酸素を吸收する作用ありと云ひ、酵母よりの浸出液を空氣中に放置するも數日中に其の作用を消失すと云へり。然しながら酸素瓦斯に對する敏感度は餘りに大なるものに非ず何となれば Wroblewski (1898) が空氣中にて得たる酵母壓搾汁は尙ヒドロゲナーゼの作用を有せしなり。然し Cossetini (1901) が酵母壓搾汁をチャムパーランド濾過器にて濾過せしものは全く其作用なしと報ぜる事は注意すべき點なり。要するに此の酵素は未だ純粹に分離し得たるものに非ず唯だ作用によつてのみ知られ居るに過ぎざるを以て尙今後の精査を要するものなり。

Pozzi-Escot (1902) の研究によれば此の酵素は又セレン及燐の水素化合物をも生ずと云へり。

其後の Rey-Pailhade (1902) の研究によれば遊離亞硝酸はヒドロゲナーゼに依り常溫にても40°C にても速かに分解さる。然し稀鹽酸及び硫酸の存在は此の作用を消失せしむと云ふ。又同氏の研究によれば此の酵素は Sacccharomyces 及び Torula の如き酵母のみならず種々なる動物組織及び發芽種子中にも存在すと報ぜり。又 Pozzi-Escot (1902) の研究によれば酵母の繁殖する期間は此のヒドロゲナーゼの作用大に衰弱し居るも酒精醱酵隆盛となるに及び其の擴散により酵素を放ち爲に硫化水素の發生増大すると云へり。

Abelous 及 Ribant (1903) はフキロチオンの存在に就て論争し硫化水素の發生は蛋白質より硫黄の一部が分離さるるに依るとせり。然し Pozzi-Escot (1903) は酵母浸漬汁を煮沸すれば硫化水素の發生機能を失ふを以て酵素なりとし又酸性反應の鹽類は還元作用を阻止し昇汞硝酸銀は最も強く阻害し硝酸鹽は僅かに有害なるのみなりとせり。

後に Rey-Pailhade (1904) は強き活力を有する酵母浸出液は亞硫酸をも還元することを報ぜり。而して之れを Pozzi-Escot は酵母の中毒防禦作用なりと説けり。Cathcart 及 Hahn (1902) は此の還元酵素の指示薬としてメチレンブルーを用ふるを最上なりとせり。M. Hahn (1898) の試験によれば酵母浸出液にトルオールを加へ氷室に置くも此の還元力は一兩日にて消失し55°—60°C にては直ちに全く消失す。而して此酵素の最適溫度は40°C なりとせり。又水にて酵母壓搾汁を稀釋せば還元力を減ず之に反してブイオンは

有效的に作用し古き壓搾汁の還元力を最も速かに促進すると云ひ又壓搾汁と醱酵作用と還元作用との間には一定の平行關係を認むと説けり。Grüss (1904) の酒精醱酵の古説は砂糖が直接分解して炭酸瓦斯と水素とを生ずるものなるが故に彼は之を引用し此の水素が硫黄を還元し直接に硫化水素を生ずるものにして Philothion と稱す如き酵素の作用に非ずとの見解を發表せり。

IV. 酒類醸造と硫化水素發生との關係 亞硫酸が麥酒醱酵中に存すること及び硫黄化合物の存することは古くより認められたる所なり。其原因に就ては亞硫酸瓦斯にて燻燒保存せるホツブより來るものとされたり。Herz (1885) は多種の麥酒試料に就て研究し SO<sub>2</sub> の最高含有量を一立中 13.7 厘なりと報ぜり。Pfeifer (1889) は此の麥酒中の SO<sub>2</sub> は原料のみより來るに非ず醱酵中に次第に増加し行く事を證明せり。又硫酸アンモニアを加へたる蔗糖液を殺菌し之れに酵母を移植し五日後醱酵終りたる後一立中に 11.4 厘の SO<sub>2</sub> を含有せるを認めたり。Haas (1890) の研究によれば葡萄酒醱酵は七週間醱酵せるものは一立中に 49.4 厘の SO<sub>2</sub> を含み二箇月醱酵せるものは 57.6 厘の SO<sub>2</sub> を含有せり。此の葡萄酒中の SO<sub>2</sub> は貯藏中に一部は硫酸鹽に又一部はアルデハイド亞硫酸 CH<sub>3</sub>·CH(OH)(SO<sub>3</sub>H) に變ずることを認めたり。其後壘中の葡萄酒中の SO<sub>2</sub> は衛生問題として多數の人により研究されたるも Ripper (1890) の報告によれば一立中僅かに 20 厘内外に過ぎずと云ふ。麥酒に就て Bungener (1882) の報告によれば 50°C に於て殺菌したる麥酒中に四箇月の後尙一立中 11 厘の SO<sub>2</sub> を含有せり。而して此程度の SO<sub>2</sub> の存在はフェーリング法による砂糖の定量に誤を來すと云へり。

硫化水素が麥酒、葡萄酒、及酒精醱酵中に生成することは古くより認められ且つ恐怖せられたる所なり。葡萄酒は此の硫化水素の存在の爲め所謂 Böckersgeschmack と稱する惡味を誘起するものにして是等の原因に就ては既に 1847 年以來 Leuchs Nessler (1898) 等の研究により葡萄果に附着せる遊離硫黄に因ることを報ぜられたり。Mathiew (1895) は此の惡臭は恐らくマークブタンならんと説けり。麥酒醱酵中にも硫化水素を發生することあるは夙に Windisch (1900) の報ずる所にして比較的少量の亞硫酸を含む麥芽汁を以て醸造せる麥酒は其の味を害す。其理由は醱酵の間に硫化水素を生ずるに因ると説けり。斯く麥酒の硫化水素發生は一種の病害なりと認められ Burtonsteneh 病として總括され居たり。Frew (1898) に從へば特種の病原酵母菌に因り起るものとせり。然し之れに反對するものもあり Overbeck (1891) は其原因をホツブに附着せる遊離硫黄に由來すと説けり。Newlands 及 Ling (1901) の報告によれば英國に於て行はるゝことある無煙炭の直火を以て麥芽を炒燥する場合は砒素が醱酵中に來り醱酵中に砒化水素に變ず。然るに硫化水素生成の爲め此の物質は砒化砒素となり沈澱するものなりと云へり。

前記 Nessler の説は遊離硫黄の外硫酸鹽及び他の硫黄化合物も亦硫化水素を生じ又酵母



潤濁による腐敗の際にも硫化水素を生ずと云へり。然し硫酸鹽より酵母が硫化水素を造ることに對して Crouzel<sup>(42)</sup> (1891) は反對して之を否定せり。然るに Nastukoff<sup>(43)</sup> (1895) が純粹培養せる葡萄酒酵母及麥酒酵母を硫酸苦土を含む礦物性培養基中に培養せしに何れも硫化水素を發生せりと云ふ。

Osterwalder<sup>(44)</sup> (1902) の研究によれば硫化水素の發生は酵母の種類によりて大に差異あるものにして或種は遊離硫黄の存在に於てのみ硫化水素を發生し硫酸鹽よりは全く之を造らざるものあり又或種は全く之と反對なるものあり又或種は此の兩物質より共に硫化水素を發生するものありと云ふ。Stagnitta 及 Balistreri<sup>(45)</sup> (1893) の試験によれば殆ど完ての葡萄酒酵母, Sacch. apiculatus 及び二三の Mycoderma は化合状態の硫黄を還元して硫化水素及び他の揮發性硫黄化合物を造ることを認めたり。Mathiew<sup>(46)</sup> (1898) は蒜様味 (Knoblauchgeschmack) を有する白葡萄酒中にマーカブタン ( $C_2H_5\cdot SH$ ) の存在を證明したり。Will 及 Wanderschek<sup>(46)</sup> は麥芽汁中に多くの酵母主として麥酒酵母を培養試験して硫化水素を造るものと然らざるものとの二種に分類したり。

硫化水素發生に對する酵母培養條件の影響に就て Stern<sup>(48)</sup> の報告によれば磷酸加里, 硫酸苦土, 葡萄糖を含む培養液に Burton-hefe を培養せしに其窒素源にアスパラギンを用ひたる時のみ硫化水素を發生し其の代りにロイシン, チロシン, 尿素, アロキサンを用ひたる時は硫化水素を生ぜざりしと云ふ。Schander<sup>(49)</sup> (1905) の研究によれば硫黄給源としては有機硫黄即ちアルブーミン, ペプトン, ゲラチン, に比し硫酸鹽が最も勝れることを認め尙元素硫黄粉を含む礦物液にては移殖後間もなく増殖醱酵の起ると同時に多量の硫化水素を發生することを認めたり。尙前記 Will 等の研究によれば麥芽汁にペプトンの添加は硫化水素構成を低下せしむ然しながら硫酸苦土或は硫酸石灰を添加したる場合は殆ど影響なしと云へり。又七種の麥芽汁に就て試験せるに Saazhefe は多くの硫化水素を生ずれども Froberghefe は全く硫化水素を生ぜざりき。尙第二の麥芽汁に於ては同様な關係が Froberghefe と Logoshefe との間にも成立せり。尙又多くの麥芽汁に於て Schizosacch. Pombe は強く硫化水素を發生すれども Schizosacch. octosporus は硫化水素を造らざりき。ハイダック液の如き礦物液は麥芽汁等の天然培養液よりも多くの硫化水素を發生せり。前記 Schander は Beijerink<sup>(50)</sup> (1897) の意見と反對にバクテリアのみならず葡萄酒酵母も麥酒酵母も硫酸鹽より硫化水素を造ると報ぜり。葡萄酒醱に硫酸石灰を添加することは赤色葡萄酒の色澤を良くし又透明度を良くするため多くの工場にて實用され居るも Pollacci<sup>(51)</sup> (1876) の古き報告にては硫酸鹽の添加は硫化水素を發生するを以て不得策なりと説き居れり。

V. 清酒醸造中の硫化水素醱酵 以上述べし如き古來の諸研究を總括し見る時は硫化水素醱酵は硫黄, 亞硫酸鹽, チオ硫酸鹽, 及び蛋白質を基本物質として微生物の還元作用によりて硫化水素を發生するものなり。而して其の微生物の種類によりて硫酸鹽を還元するも

のと然らざるものとあり。然るに我が清酒醸造方面を翻つて見る時は遊離の硫黄は其の原料關係に依つて醱造物中に來る理由なく, チオ硫酸鹽及亞硫酸鹽も亦然り。唯茲に硫化水素發生基本物質として考慮すべき物は硫酸鹽と蛋白質のみなり。余輩の研究に依れば, 酒母及び醱中の硫化水素醱酵の基本物質は主として蛋白質關係の物にして硫酸鹽類は甚だ微弱なるか或は全く硫化水素醱酵を起さざる事明瞭となれり。

元來清酒醸造に於ては酒母の場合往々多量の硫化水素を發生する事古來著名の事實にして又醱の場合に於ても腐造の救済に際して糶入を全く廢止し所謂糶蓋造りを行ふに際して特に硫化水素の發生著しきことあるは何人も知る所なり。是等の原因に就ては未だ何人も研究せし者なく唯技術者が便宜説明を加へし點は醱造用水中の硫酸鹽が還元せられ硫化水素を發生するものなりとも云ひ或者は又酒母の自己消化に依りて硫化水素を發生するものなりと述べ居れり。

然し乍ら其の何れも何等の化學的證明或は研究を行ひしものに非ずして單に想像に外ならず余輩等の考ふる所に依れば是等の兩説とも全く適合せざるものなりと信ず。曾つて著者黒野<sup>(52)</sup>は酵母の自己消化作用に就いて詳細の研究を行ひ其の生産物を分離し之を報告せる事あり。其結果琥珀酸, 乳酸, 「チロシン」, 「ロイシン」, 「アデニン」, 「キサントニン」, 「ヒポキサントニン」, 「ヒスチジン」, 「アスパラギン」酸, 「グルタミン」酸, 「リジン」, 「コリン」, 「プトレニン」, 「カダベリン」, 「セリン」, 「アムモニア」が見出されたるのみにして硫化水素は全く檢出せざりしなり。若し酵母の自己消化に依りて硫化水素を發生するとすれば其は試験を誤りしたため腐敗作用を起せしものにして自己消化とは云ひ難きなり。

次に硫酸鹽に就いては昔は清酒醱造用水の加工に石膏と食鹽とが主として使用せられ余輩も亦此の種の加工水を以て多量の清酒を醱造せし事ありしが特に此の石膏加工に依つて硫化水素の發生盛んとなりし實例を認めず故に硫酸石灰等の加工が必ずしも清酒の硫化水素醱酵の原因なりと云ひ難し。

然し又橋爪氏は加工水を用ひたる場合程酒母の硫化水素發生が著しき例を認めし事ありと云ふ。斯く硫酸鹽の分解は前に述べし外國の諸例と同様に人と時と場合を異にするに従つて異なる結果を示せり。余輩が清酒酵母の純粹培養に付いて試験せし結果に依つても硫酸鹽より硫化水素を生じたる程度は殆んど痕跡的にして他の蛋白質關係の物質に比すれば殆んど問題とならざる位なり。要するに清酒醱造の際には硫酸鹽の存在は左程意とするに足らざるが如し。蛋白質より硫化水素の發生する事に就きても前述の多數の諸研究に於て蛋白質中の如何なる分子より如何なる機作に依つて硫化水素が發生するか其の「メカニズム」に至つては未だ何人も之を論及せし者なし。余輩の研究に依れば蛋白質中の「アミノ」酸の一種たる「シスチン」が酒精醱酵の際に生じたる所謂醱酵水素の作用に依つて還元せられ「シスチン」に分解して更に進んで硫化水素を發生せる事を結論し得たり。即







18. A. Wroblewski: Centralbl. f. Physiol. 12, 697, 1898.
19. G. Cossetini: Bolletino chim. farm, 40, 75, 1901.
20. Pozzi-Escot: Bulletin Soc. Chimique; Paris; 27, 346, 1902.
21. Rey-Pailhade: Compt. rend. 3 Sér, 27, 6, 1902.
22. Rey-Pailhade: Compt. rend, 167, 43, 1888; 121, 1162, 1895.
23. Pozzi-Escot: Bulletin Soc. chimique, Paris; 27, 692, 1902.
24. Abelous u. Ribant: Compt. rend; 137, 95, 1903.
25. Pozzi-Escot: Compt. rend; 137, 495, 1903.
26. Rey-Pailhade: Compt. rend; 31, 987, 1904.
27. Cathcart u. Hahn: Arch. f. Hygie. 44, 295, 1902.
28. M. Hohn: Berichte; 31, 200, 1898.
29. Grüss: Z. f. d. ges. Brauwesen; 27, 686 u. 771, 1901.
30. J. Herg: Rep. d. analy. Chem, 5, 58, 1885.
31. Fr. Pfeifer: Z. f. ges. Brau.; 12, 345, 1889.
32. B. Haas: Z. f. Nahrungsmittel-Unter. 2, 241, 1890.
33. M. Ripper: Weinbau u. Weinhandel; 8, 168, 1890.
34. Bungener: Moniteus scientifique; 24, 523, 1882.
35. Lesscks: Weinkunde; 1847.
36. Nessler: Die Bereitung Pflege u. Untersuch. d. Weines, 1898.
37. Mathiew: Revere de viticulture, 3, 453, 1895.
38. W. Windisch: Woch. f. Brau. 17, 91, 1900.
39. Frew: J. Soc. chem. Ind. 17, 561, 1898.
40. O. Overbeck: Brewers Journal; 307, 1891.
41. Newlands u. Ling: J. federated Inst. Brewing; 7, 181, 1901.
42. Crouzel: J. de pharm. et de chimie; 23, 309, 1891.
43. A. Nastukoff: Compt. rend. 121, 535, 1895.
44. A. Osterwalder: Landw. Jahrb. d. Schweiz; 16, 498, 1902.
45. Stagnitta u. Balistreri: Arch. f. Hyg. 16, 10, 1893.
46. L. Mothiew: Revene de viticulture; 10, 155, 1895.
47. H. Will u. H. Wandershek: Z. f. ges. Braw. 29, 73, 1906.
48. A. L. Stern: J. federated Inst. Brewing; 5, 399, 1899.
49. R. Schander: Jahresb. d. Vereinigung, d. Vertreter d. angewante Botanik; 85, 1905.
50. Beijerink: Centralbl. f. Bakt. II, 3, 449, 1897.
51. Pollacci: Die Weinlaube; Bd. II, 345, 1876.
52. 黒野: 東京化学會誌, 第 36 巻 1127 頁
53. 黒野: 醸造試験所報告第 117 號 89 頁

## 實 験

### I. 清酒の酒母の還元力測定

先づ速醸醗に就き其の還元力を測定する爲めに「メチレンブラウ」の 0.005% 液を作り各時期に於ける酒母 50 瓦宛に對する此の色素液の脱色消費量を測定せる結果次の如し。

日順	時刻	M.b. 瓦	備考	日順	時刻	M.b. 瓦	備考	日順	時刻	M.b. 瓦	備考
1	正午	0.8	仕込	4	後 4.0	0.9		8	前 10.0	0.9	
2	前 9.0	0.8		5	前 9.0	0.93		9	前 10.0	0.9	
3	後 4.0	0.8		6	後 4.0	0.93	醗分	10	前 10.0	0.9	
3	前 9.0	0.8		6	前 9.0	0.9	戻シ	11	前 10.0	0.9	
3	後 4.0	0.85		6	前 4.0	0.9		12	前 10.0	0.9	熟成
4	前 9.0	0.9		7	後 10.0	0.9					

上の数字の示す如く、酒母は常にかんりの還元力を有するも特に醗分時に最大の還元力を有す。然して戻し後に於ても容易に衰へざる事を知る。

### II. 硫酸鹽、亞硫酸鹽「シスチン」添加酒母液醗酵試験

250 瓦三角瓶に浦付當時の酒母 100 瓦を取り硫酸鹽類亞硫酸鹽類を夫々 1% 宛、シスチン 0.5% 添加し同種の添加物を二瓶宛作り一つは液面を解放し他の一つは液面を流動「パラフィン」を添加して覆ひ綿栓を付して 15-16°C の定温器中に三日間醗酵せしめたる後各の瓶の液一定量を取り硫酸水銀の 5% 液を一定量宛加へ硫化加里の規定液を用ひ呈色する黑色と比色して硫化水素を定量せる結果は次の如し。

番 號	添 加 物	硫化水素 % (硫化加里トシテ)	
		A 流 通	B 密 閉
1	硫酸アルミニウム	0.0020	0.0025
2	硫酸加里	0.0020	0.0031
3	硫酸マグネシウム	0.0010	0.0020
4	硫酸鐵	0.0000	0.0000
5	硫酸アムモニウム	0.0016	0.0020
6	硫酸曹達	0.0010	0.0030
7	シスチン	0.0038	0.0045
8	無 添 加	0.0010	0.0016

上表に依れば硫酸鹽は無添加の物に比して大差なく寧ろ硫酸鐵の如きは反つて少き結果



を示せり。反之「シスチン」は数倍の硫化水素反応を示せり。尙解放せる物よりも密閉せる方の試験が概して硫化水素反応が強き事を示せり。然し乍ら此の試験は單に豫備的試験にして甚だ不正確のものであり且つ亞硫酸は其れ自身が試薬を還元して黑色の水銀を沈澱する爲めに硫化水素に依る沈澱と區別が不可能なる爲めに定量困難なり。是等の理由より更に進んで正確な試験をなす爲めに重量法に依る試験を行へり。即ち三角瓶に井水 100 錠砂糖 10 瓦を加へ之に「シスチン」亞硫酸曹達硫酸曹達を夫々 0.5 瓦宛添加し五號清酒酵母を 5 瓦宛添加して醱酵せしめたり。尙此の三角瓶より發生する瓦斯を醋酸鉛の 2% 溶液 150 錠を満てたる瓦斯洗滌瓶二個に導き硫化水素を硫化鉛として沈澱捕獲する如く装置せり。而して 25°C に於て二日間醱酵せしめた後硫酸鉛溶液に硝酸を加へて炭酸鉛を分解溶解せしめ硫化鉛のみを濾別して乾燥定量したる結果次の如し。

番 號	添 加 物	硫 化 鉛 (瓦)	硫 化 水 素 (瓦)
1	シ ス チ ン	0.0173	0.00246
2	亞 硫 酸 曹 達	0.0009	0.00012
3	硫 酸 曹 達	痕 跡	

此の結果に依れば「シスチン」最も良く硫化水素を發生し亞硫酸曹達は約其の 20 分の 1 程度で硫化水素を發生し硫酸曹達の分解は殆んど痕跡なる事を示せり。尙此の試験液中「シスチン」添加液は「ニトロプルシク」酸曹達に依る「シスタイン」の反應を明瞭に示せるも他の二つの醱酵液は全く此の呈色を示さざりき。即ち酵母蛋白質よりも「シスタイン」は生成せざる事を示せり。尙硫酸曹達添加液に就いて亞硫酸の定性を行へるも全然呈色せざりき。故に硫酸鹽は亞硫酸鹽にまでも還元されざる事を示せり。

### III. 純粹清酒酵母による硫化水素發生の根元物質に関する研究

(1) 麴エキス (14.5° Bal) 200 錠を三角瓶に取り之に元素硫黄、硫酸加里、亞硫酸曹達、チオ硫酸曹達、シスチレ、ペプトーン、卵アルブミンを夫々 0.1% 宛加へ第五號清酒酵母の沈澱を多量に添加し 25°C に於て二晝夜放置し發生する硫化水素は 5% 硝酸銀液 100 錠を入れたる受器に採り生ずる硫化銀は濾過灼熱し銀となし秤量す結果下の如し。

添 加 物	Ag (g)	H <sub>2</sub> S (g)
元 素 硫 黄	0.0081	0.00257
硫 酸 加 里	0.0018	0.00056
亞 硫 酸 曹 達	0.0014	0.00044
チ オ 硫 酸 曹 達	0.0322	0.01020
シ ス チ ン	0.0048	0.00152

ペ プ ト ー ン	0.0023	0.00073
卵 アル ブ ミ ン	0.0020	0.00063
味 淋 の 蛋 白 性 沈 澱	0.0020	0.00063
無 添 加	0.0017	0.00054

以上の結果に依れば硫化水素の發生最も多量なるものはチオ硫酸鹽にして元素硫黄は之に次ぐも其の量はチオ硫酸鹽の約四分の一なり而してシスチンは第三位に位すれども元素硫黄の場合の約六割を發生す。而して第四位はペプトーンにして第五位は卵アルブミン水び味淋の蛋白質沈澱なり。斯くて硫酸加里は無添加の場合と大差なきを以て殆んど硫化水素に分解されざるものと認め得。尙亞硫酸鹽類は無添加よりは更に少きを以て之れ又硫及水素の基本物質と認め難し。

要するに清酒酵母の酒精醱酵に際して硫化水素を發生する基本物質はシスチン並に蛋白質なりと認むべく蛋白質は勿論分解したる後其のアミノ酸中のシスチンが分解されるものなるが故にシスチンを以て基本物質と斷ずるを得べし。チオ硫酸鹽と元素硫黄とは清酒醸造中には其の原料中に入り来る恐れなきを以て本研究の問題外なりとす。

### IV. 微生物の種類と硫化水素酸酵

#### (1) 清酒酵母の種類と硫化水素發生量

麴エキス (14.5° Bal) 100 錠を採りシスチン 0.05% を添加し、次の各種清酒酵母沈澱を多量に加へ 25°C 二晝夜放置後前同様重量法に依り硫化水素を定量す、實驗結果次の如し

酵 母	Ag (g)	H <sub>2</sub> S (g)
第一號 清 酒 酵 母	0.0030	0.00095
同 シスチン無添加	0.0020	0.00063
第二號 清 酒 酵 母	0.0045	0.00143
同 シスチン無添加	0.0024	0.00086
第五號 清 酒 酵 母	0.0044	0.00139
同 シスチン無添加	0.0023	0.00073

此の結果に依ればシスチンを分解して硫化水素を發生する程度は清酒酵母の種類に依りて多少の差異あるを認め得べく即ち第 1 號清酒酵母は硫化水素發生量極めて少なき種類にして第五號清酒酵母は 1 號酵母の殆んど倍量の硫化水素を發生し第 2 號酵母は 5 號酵母と大差なけれども尙少しく多量の硫化水素を發生する種類なる事を示せり要するに 5 號酵母と 2 號酵母は 1 號酵母に比し優良酒を造るに適する酵母なるを以て優良酵母が反つて其の還元力も強く従つて硫化水素の發生も大なる結果を示せり。



(2) 各種の微生物と硫化水素発生との関係

麴エキス (14.5° Bal.) 20 兪を試験管に採りシスチン 0.05% 添加し綿栓を附し 30 分間づゝ 3 日間蒸気殺菌し下表に示す如き各種の酵母, 細菌, 黴を接種し 5 日後 5% 硝酸銀液 2 兪を加へ別に硫化加里標準液に同量の硝酸銀液を加へたるものと比色し硫化水素を定量す結果次の如し。

微生物ノ種類	H <sub>2</sub> S als K <sub>2</sub> S (%)
第五號 清酒酵母	0.0008
乳酸菌 良性	陰性
乳酸菌 悪性	陰性
トルラ 白	陰性
トルラ 赤	陰性
清酒後熟酵母 A	痕跡
清酒後熟酵母 B	痕跡
Pac. coli communis	0.0009
麥酒酵母 Froberg	痕跡
麥酒酵母 Sanz	痕跡
葡萄酒酵母	痕跡
麴菌	陰性

以上の結果に依りバクテリア類に就ては大腸菌が最も良く硫化水素を発生し, 乳酸菌類は全く陰性なり。之れ大腸菌は一種の腐敗菌なるを以て, 硫化水素の発生最も強きは蓋し當然なりと云ふを得べし。次に酵母類に就ては清酒酵母最も硫化水素発生し, 麥酒酵母及び葡萄酒酵母は, 硫化水素の発生痕跡的なり。而してトルラ酵母は全く陰性なり。尙麴菌も亦硫化水素を発生せざる事を認む。

V. 硫化水素発生酵素の研究

(1) 「シスチン」分解酵素の試験

既に總論に於て詳述せる如く硫化水素の発生は微生物の含有する特殊な還元酵素「フィロチオン」なる物に依り行はるとの説あるも此の「シスチン」の還元分解が此の種の酵素に依り行はるゝや否やを試験せん爲めに五號清酒酵母, ビール酵母の乾燥酵母及び麴菌の酵素標本に付き試験を行へり。其の方法は試験管に水 10 兪「シスチン」0.05 瓦, 酵素標本又は乾燥酵母 0.1 瓦宛を添加し各種に付きて 2 本宛を調製し一は其の儘他は 100°C の温浴中に 15 分間保ちて酵素を破壊し對照試験とせり。各管は「トルオール」1 兪宛を添加し防腐し密栓して 30°C 定温器中に 2 日間静置せる後各液に付き硫化水素及び「シス

チン」の定性反應を行へり。その結果次の如し。

番號	酵 素	處 置	硫化水素反應 (硝酸水銀)	シ ス タ イ ン 反 應	
				鹽 化 鐵	ニトロプルシッド ナトリウム
1	清酒五號風乾酵母	—	—	—	—
2	〃 〃	酵素を破壊	—	—	—
3	乾燥麥酒酵母	—	—	—	—
4	〃 〃	酵素を破壊	—	—	—
5	麴菌 酵 素	—	—	—	—
6	〃 〃	酵素を破壊	—	—	—

此の結果を見るにビール酵母も清酒酵母も麴菌酵素も「シスチン」を直接に分解還元する酵素を全く含有せざる事を認む。従つて「シスチン」の分解は「チマーゼ」に依る砂糖の酒精醱酵に際して生ずる間接的水素即ち醱酵水素の作用に依ると言はざるべからず。

(2) シスチン以外の硫黄化合物の分解酵素の試験

ゼーレンゼン氏緩衝液の P<sub>H</sub>=3~8 のものを 10 兪宛試験管に採り, システチン, 硫化加里, 亞硫酸曹達, 元素硫黄, チオ硫酸曹達, ペプトーンを夫々 0.05% 加へ之に麥酒酵母, 清酒酵母の浸漬汁 2.5 兪又はタカチアスターゼの 1% 溶液 2.5 兪宛を夫々添加し, 更にトルオール 1 兪宛を加へ密栓して 40°C に 24 時間放置後硫化水素の生成を硝酸銀液に依り比色定量す。

	麥酒酵母	清酒酵母	タカチアスターゼ
シ ス チ ン	—	—	—
硫 酸 加 里	—	—	—
亞 硫 酸 曹 達	—	—	—
遊 離 硫 黄	—	—	—
チ オ 硫 酸 曹 達	×	×	×
ペ プ ト ー ン	—	—	—

(チオ硫酸曹達は夫れ自身硝酸銀にて硫化銀を生成するが故に硫化水素の定量を爲し得ず)。

此の結果に依ればシスチンのみならず遊離硫黄, 亞硫酸鹽類硫酸鹽類及びペプトーンも亦酵母酵素及び麴菌酵素に依つて直接分解し硫化水素を発生することなきを以て之等の酵素中には全くフィロチオンなる特種の還元酵素を含むものに非ざる事は明瞭なり。

(3) 還元助成酵素の有無試験



尙次に是等酵母又は麴菌酵素は直接「シスチン」を分解する還元酵素を有せずとするもなほ他の水素に依りて「シスチン」を還元分解する作用を促進する如き接觸的作用換言すれば「キナーゼ」(助成酵素)様の物質を含有せざるやの疑問あるに依り之を證明せん爲めに(1)の實驗と全く同様な試験液に水素を徐々に發生せしむる爲めに2%「ナトリウム・アマルガム」を1.5瓦宛6時間後、24時間後の2回に添加し30°C定温器中に静置し2日後の硫化水素生成量を定量し尙「シスチン」の反應をも定性したる結果次表の如し。

番 號	酵 素	處 置	硫化水素 (硫化加里 トシテ)	シスチンの反應		
				鹽化鐵	硫酸銅	ニトロプルシツ ドナトリウム
1	清酒五號風乾酵母	—	0.0220	+	+	+
2	〃	酵素破壊	0.0200	+	+	+
3	乾燥麥酒酵母	—	0.0190	+	+	+
4	〃	酵素破壊	0.0190	+	+	+
5	麴菌酵素	—	0.0230	+	+	+
6	〃	酵素破壊	0.0230	+	+	+
7	無 添 加	—	0.0200	+	+	+

此の結果を見るに僅かに實驗的の誤差は認むるも發生機の水素に依りて「シスチン」を分解する作用を助成する如き物質を清酒酵母もビール酵母も亦麴菌酵素も有せざる事明瞭なり。

VI. 金屬鹽添加に依る硫化水素發生防止試験

清酒酵母に依る「シスチン」の分解に依りて硫化水素を發生する事を防止する爲めに各種の金屬鹽類が其の効果を有するや否やを試験する爲めに本試験を行へり。其の方法は各試験管に10%砂糖液20cc、「シスチン」0.1瓦宛を添加しなほ各管に下記の金屬鹽類を各種の量に添加し更に五號清酒酵母の泥狀沈澱1cc宛を加へ綿栓して25°C定温器中に3日間静置したる後比色法に依り硫化水素を定量せる結果は次表の如し。

番 號	添加物	添加量	香 氣	硫化水素% (硫化加里 トシテ)	番 號	添加物	添加量	香 氣	硫化水素 (硫化加里 トシテ)
1	無添加	0	不良	0.00150	18	鹽化銅	0.001	不良	0.00035
2	硫酸鐵	0.0001	〃	0.00045	19	〃	0.01	良	0.00025
3	〃	0.001	〃	0.00030	20	鹽化ニツ ケル	0.0001	不良	0.00040
4	〃	0.01	〃	0.00030	21	〃	0.001	〃	0.00030

5	鹽化鐵	0.0001	不良	0.00045	22	鹽化ニツ ケル	0.01	〃	0.00030
6	〃	0.001	〃	0.00030	23	硫酸マン ガン	0.0001	〃	0.00070
7	〃	0.01	稍不良	0.00030	24	〃	0.001	〃	0.00040
8	鐵明礬	0.0001	不良	0.00065	25	〃	0.01	〃	0.00040
9	〃	0.001	〃	0.00055	26	鹽化鉛	0.0001	〃	0.00050
10	〃	0.01	不良臭 アリ	0.00030	27	〃	0.001	〃	0.00055
11	磷酸加里	0.0001	不良	0.00055	28	〃	0.01	良	0.00020
12	〃	0.001	〃	0.00040	29	鹽化第二 錫	0.0001	不良	0.00040
13	〃	0.01	〃	0.00035	30	〃	0.001	〃	0.00050
14	硫酸銅	0.0001	〃	0.00035	31	〃	0.01	〃	0.00045
15	〃	0.001	〃	0.00025	32	硫酸アムモ ニウム鐵	0.0001	〃	0.00045
16	〃	0.01	良	0.00020	33	〃	0.001	〃	0.00030
17	鹽化銅	0.0001	不良	0.00045	34	〃	0.01	〃異臭 アリ	0.00025

此の結果を見るに硫酸鐵も鹽化鐵も殆んど同程度に0.0001%にて硫化水素發生量を3分の1にする効果あり。然し0.01%の如き多量を使用するも絶對的に硫化水素の發生を防止する事を得ず。然し乍ら5分の1程度に抑制する事を得。次に鐵明礬は此等より少しく効果劣れる如し。酸性磷酸加里は前記鐵鹽類より少しく效力劣るも矢張り硫化水素の生成を多少防止する效力あり。硫酸銅鹽化銅の如き銅鹽も亦鐵鹽類と殆んど同様の効果を示せり。鹽化ニツケル、硫酸マンガン、鹽化亞鉛、鹽化錫、硫酸鐵アムモン等も多少の差異あるも何れも0.0001%の如き微量の存在に於て硫化水素發生量を約3分の1に減ずる効果ある事と認む。此等の點より考慮するに醸造用水中に屢々存在する事ある微量の金屬鹽類が其の醸造物に對して從來考慮せられたる醱酵促進作用以外に如斯硫化水素減滅の効果をも有するものと認めざるべからず。

VII. 遊離金屬及び金屬酸化物に依る硫化水素發生防止試験

前記試験は金屬鹽類を用ひたる爲めに「シスチン」の分解に依る硫化水素の發生を絶對的に防止する事を得ざりしも若し遊離金屬又は金屬酸化物の微量を添加せば其の目的を達し得るやも知れずとの考へより此の試験を行へり。先づ第一に亞酸化銅の粉末を以て試験を行ひたるが其の動機は亞酸化銅が「シスチン」を良く化合して「マーカブチッド」の沈澱を生ずる事及び此の沈澱が良く完結する爲めに「シスチン」の重量的定量法にさへ最近使用されるに至つた事に依つて此の原理を應用して硫化水素の發生を防止せんと企てたり。實驗は100ccの三角瓶に10%砂糖液30cc宛を取り0.001%に「シスチン」を加へ「カールバウム」製亞酸化銅の細粉を0.001—0.01%の範圍に種々なる量に添加し五號清酒酵



母を移植して 25°C 定温器に 2 日間放置せる後硫化水素を比色的に定量せり。其の結果は次の如し。

番 號	亞酸化銅 %	硫化水素 %	番 號	亞酸化銅 %	硫化水素 %
1	0.010	±	7	0.004	±
2	0.009	±	8	0.003	±
3	0.008	±	9	0.002	±
4	0.007	±	10	0.001	±
5	0.006	±	11	0.000	0.00049
6	0.005	±			

此の結果を見るに酵母の移植せる分量の少かりし爲めに酵母の醱酵が不充分なりし爲め對照試験に於ても硫化水素の發生甚だ少くして其の結果は少しく不充分の如きも要するに亞酸化銅の微量添加に依りて硫化水素の發生は殆んど痕跡的までは防止さるゝ事明瞭なり。

尙念の爲め附記せんに亞酸化銅の存在は硫酸水銀に依る硫化水素の沈澱には何等妨げ無し。

尙亞酸化銅以外の金屬即ち鐵粉錫末、亞鉛末を「シスチン」含有醱酵液に加へて其の硫化水素發生防止力を試験すると同時に醱酵力に對する影響をも試験せんとして次の試験を行へり。

麴汁(ボーリング 14°) 100 兎宛を醱酵瓶に採り綿栓を附し 30 分間蒸氣殺菌を行へる後「シスチン」0.1% を添加し前記諸金屬を 0.001%, 亞酸化銅 0.0005% 宛を添加し泥狀清酒酵母 1 兎宛を加へ鹽化石灰管を付して 25°C 定温器中に保ち日炭酸瓦斯發生量を測定し尙其の香氣を試験し醱酵完了後各瓶中の酵母の染色率及酒精、全酸を定量せり。其の結果次表の如し。

番 號	藥 品 添加量	炭酸瓦斯發生量(瓦)					醱 酵 後 の 調 査							
		25	48	97	103	120	酒精 %	酵母 染色 率	全酸 (乳酸 シテ)	硫 化 水 素				
		時間後	時間後	時間後	時間後	時間後				1	2	3	4	5
1	無 添 加	0.7018	1.6065	1.0180	0.0655	0.1590	3.9	17.2	0.1550	-	-	±	+	++
	通計	2.3083	3.3263	3.3918	3.5508									
2	亞酸化銅 0.0005%	0.4730	1.4770	1.2470	0.0595	0.1625	3.6	17.9	0.1710	-	-	-	-	-
	通計	1.9500	3.1970	3.2565	3.4190									
3	鐵 粉 0.001%	0.6888	1.6020	0.9780	0.0540	0.1565	3.5	19.6	0.1530	-	-	-	-	±
	通計	2.2908	3.2688	3.3228	3.4793									
4	錫 末 0.001%	0.7360	1.6615	1.0070	0.0615	0.1615	3.9	18.3	0.1620	-	-	-	-	-
	通計	2.3975	3.4045	3.4660	3.6275									
5	亞 鉛 末 0.001%	0.4915	1.4130	1.2610	0.0555	0.1530	3.4	20.0	0.1710	-	-	-	-	-
	通計	1.9045	3.1655	3.2210	3.3740									

上の結果を見る時は亞酸化銅は 0.005%, 鐵粉, 錫末, 亞鉛末は何れも 0.001% にして殆んど硫化水素の發生を防止する效力あり。唯鐵粉は僅かに劣る傾向あり。此の中亞鉛末は酒精醱酵を阻害し亞酸化銅及び鐵粉も亦微量乍ら酒精醱酵を阻害する傾向あり。反之酸末は反つて無添加よりも炭酸瓦斯發生量多く醱酵を増進する作用を示し酒精含有量も殆んど差異なし。此の故に硫化水素發生防止の目的に使用する金屬としては錫末を最良とす。

VIII. 錫末添加に依る硫化水素發生防止試験

前試験の結果に依り清酒醸造の場合硫化水素の發生を防止するには金屬錫末を添加する事一良策たるを認めたり依りて更に錫末添加の試験を反復し其の適當使用量を決定する爲に次の試験を行へり。

麴エキス (14.5° Bal) 100 兎を三角瓶に採り「シスチン」0.05% 及び次の分量に錫粉末を加へ之に第五號清酒酵母の沈澱を多量に添加し 28°C にて三晝夜放置後發生したる硫化水素は重量法に依り定量す、尙醱酵液の酒精、香味を検す。結果次の如し。

錫末添加量 (%)	Ag (g)	H <sub>2</sub> S	酒精 (%)	香 味
無 添 加	0.0033	0.00104	4.0	良
0.0001	0.0035	0.00111	4.0	良
0.0003	0.0040	0.00127	3.9	良
0.0005	0.0040	0.00127	3.9	良
0.0010	0.0020	0.00063	4.0	良

此の試験結果に依れば錫末の添加量は、0.001% 以下にては硫化水素の發生を防止する事著明ならず、故に錫末の添加量の最少限度は 0.001% なりと認む、而して此の添加量に於ける生産物は香味も良好にして、酒精含量も無添加の場合と同一なる事を認めたり。尙實地醸造の場合に於ける錫末添加の量的試験は末項に於て更に之を記載すべし。

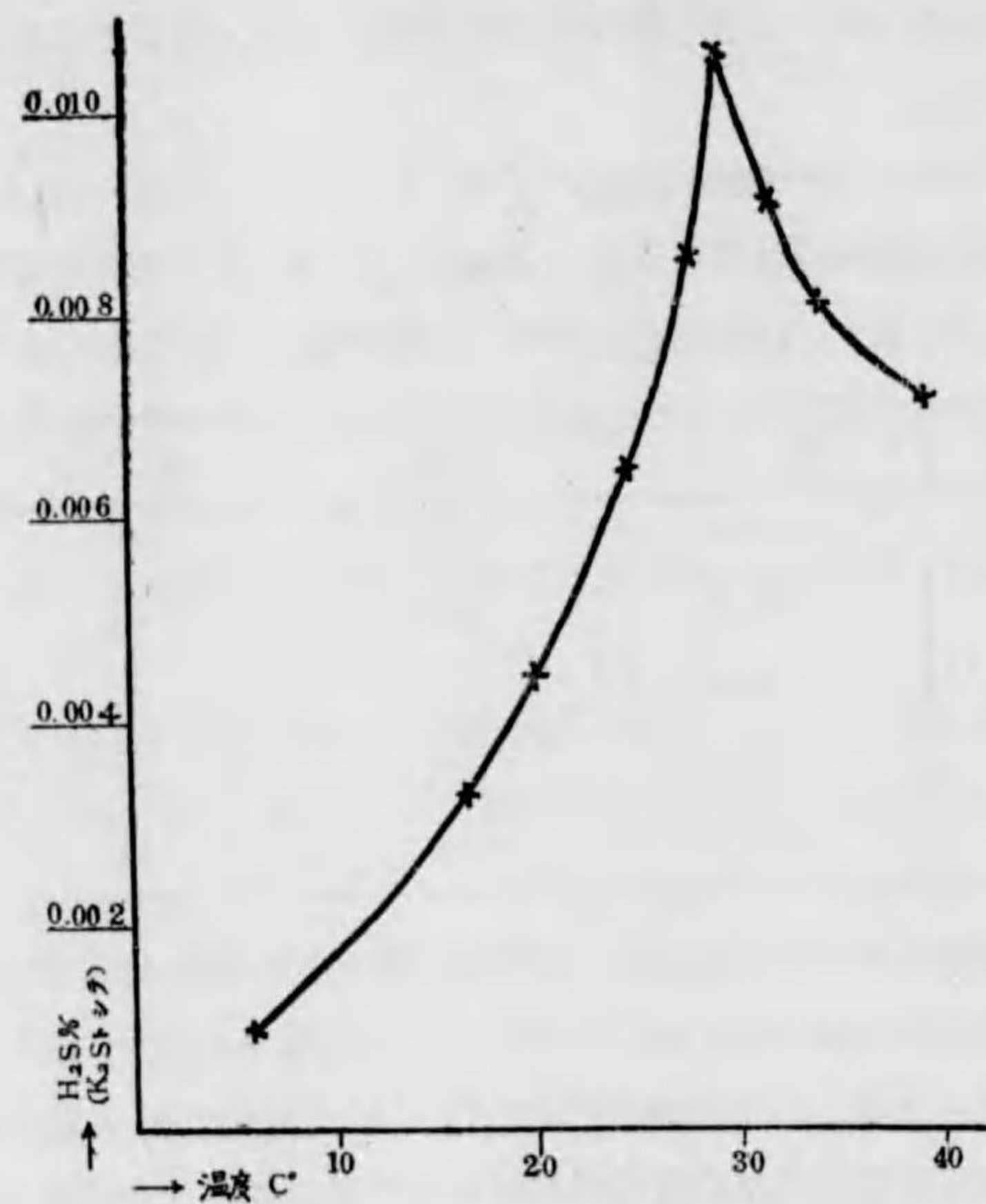
IX. 「シスチン」分解に依る硫化水素發生と温度との關係。

10% 蔗糖液に 0.5% 「シスチン」を加へ清酒酵母を移植したる多數の試験管を 5—40°C の各種の温度に保ち一定時の後に其の硫化水素含量を定量せしに結果次の如し。

番 號	温 度	硫 化 水 素 %			
		2 日後	3 日後	5 日後	8 日後
1	6.0	±	0.0010	0.0015	0.0025 (甘味殆ど消失)
2	10.5	±	0.0025	0.0025	0.0030 ( )
3	16.0	0.0023	0.0034	0.0036	0.0038 ( )
4	20.0	0.0041	0.0045	0.0048	(甘味消失)



5	25.0	0.0058	0.0065	0.0060	
6	29.0	0.0080	0.0085 (醸酵終ル)		
7	31.0	0.0110	0.0011 ( $\ast \ast$ )		
8	33.0	0.0085	0.0090 ( $\ast \ast$ )		
9	35.0	0.0078	0.0080 ( $\ast \ast$ )		
10	40.0	0.0076	0.0070 ( $\ast \ast$ )		



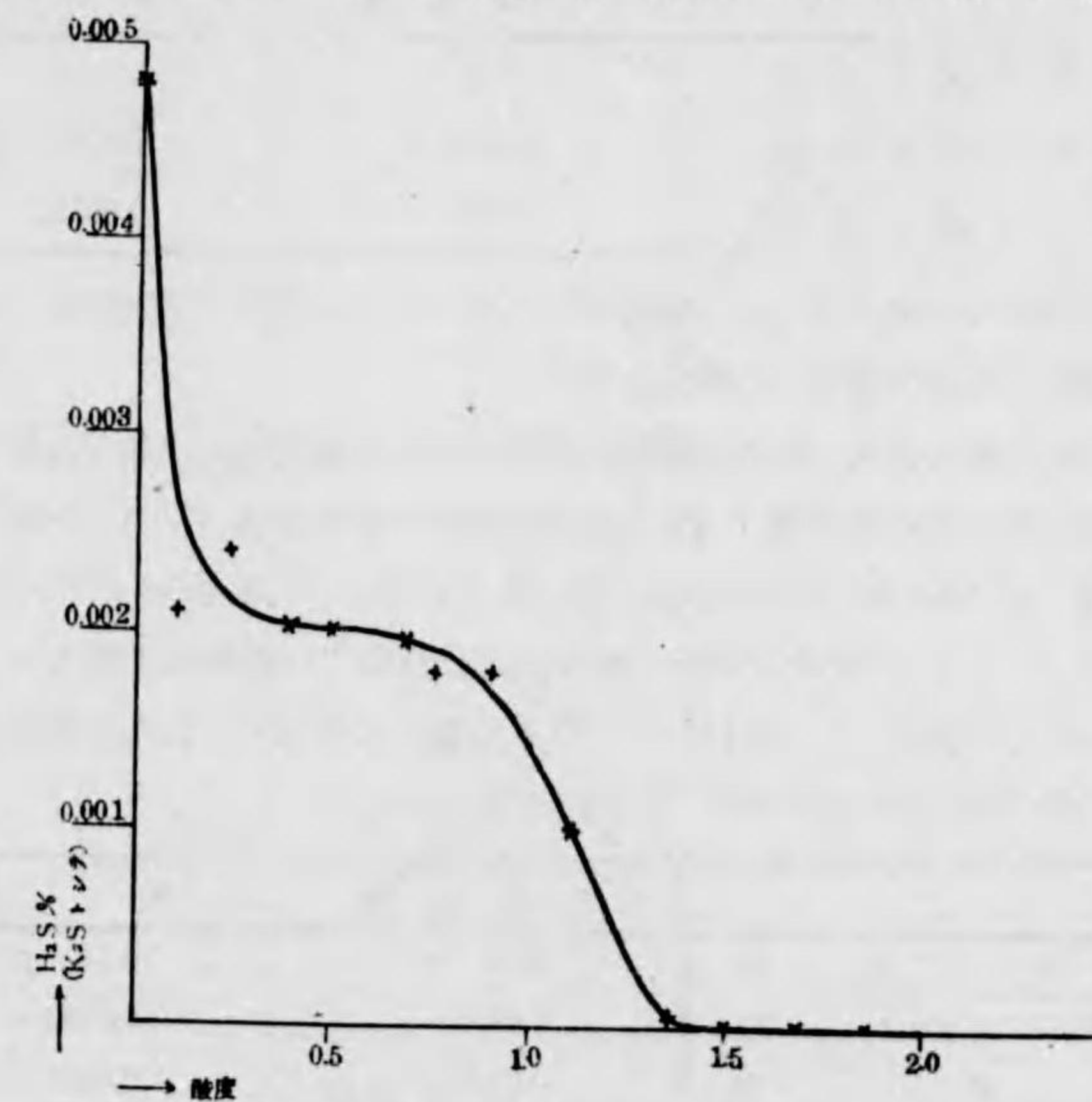
今此の試験結果を曲線に表はす時は第一圖の如く硫化水素発生は 5°C 以下にては其の発生極めて微弱にして 30°C に至るまで温度増加するに従ひ急速なる増加をなすものにして 30°C より温度上昇するに従ひ再び曲線は低下して硫化水素発生量を減少す。即ち此の曲線を見る時は硫化水素の発生は殆んど酒精醸酵の程度に比例するものゝ如し。

X. 「シスチン」分解に依る硫化水素発生と酸度との関係

井水に乳酸を加へて 0.1—2.0% の溶液 1—2 種を作り之に砂糖 10% 「シスチン」 0.5% を加へ新鮮なる五號清酒酵母を移植し 30°C 定温器中に保ち時々其の硫化水素含量を比色定量したる結果は次表の如し。

番 號	乳 酸	硫 化 水 素 % (硫化加里トシテ)			
		2 日後	3 日後	5 日後	7 日後
1	2.01	—	±	±	±
2	1.79	—	±	±	±
3	1.57	±	±	±	±
4	1.35	±	±	±	±
5	1.11	0.00010	0.00020	0.00020	0.00030
6	0.91	0.00018	0.00020	0.00020	0.00030
7	0.77	0.00018	0.00020	0.00030	0.00030
8	0.64	0.00020	0.00030	0.00045	0.00049
9	0.49	0.00020	0.00040	0.00200	0.00350
10	0.37	0.00020	0.00045	0.00200	0.00380
11	0.23	0.00024	0.00250	0.00390	0.00380
12	0.10	0.00210	0.00380	0.00450 (醸酵終る)	
13	0.00	0.00480	0.00530 (醸酵終る)	0.00500	

上の場合乳酸含量 1.35 - 2.01% の溶液に於ては醸酵困難にして従つて硫化水素発生も





殆んど行はれず。0.64—1.11%の間は醸酵微弱にして従つて硫化水素の生成量も比較的少し。0.23—0.49%の間は醸酵稍々盛んにして従つて硫化水素の生成も比較的多し。次に0.0—0.1%の間に於ては醸酵旺盛にして従つて硫化水素の生成も亦多量なり。然るに此の最後の場合の数字を見るに中性のものは微酸性のものに比して特に多大の硫化水素を含有するを見る時は醸酵を阻害せざる限りの酸性度に於ては酸性を増加する程硫化水素の発生を防止する作用ある事明瞭なり。今之を曲線に示す時は第二圖の如し。

XI. 「シスチン」分解に依る硫化水素発生と空気との関係

「シスチン」の分解が硫化水素の還元作用に依るものとすれば醸酵液に空気を供給し以て空中の酸素に依り発生機の水素を酸化する時は「シスチン」の還元を間接に防止し以て硫化水素の発生を抑制する作用あるは想像に難からず。由つて今是が証明をなさん爲め本試験を行へり。醸酵瓶2個に10%砂糖液200cc宛を取り各に「シスチン」0.5%を加へ且つ五號清酒酵母を接種せり。而して一瓶は絶えず空気を通じ他の一瓶は液面を流動「パラフィン」にて覆ひ空気を遮断し室温(13.5—15.5°C)にて4日間醸酵せしめ発生する瓦斯は夫々2%醋酸鉛液200cc宛を満せる瓦斯洗滌瓶2個宛を連結し之を通じて吸引し以て硫化水素を捕獲せり。此處に生ずる硫化鉛は硝酸にて炭酸鉛と分ち濾別乾燥定量せり。其の結果は次の如し。

	空気流通	密閉
醸酵液の硫化水素	±	±
受器中の硫化水素	0.0204 g	0.000290 g
生成せる硫化水素	0.0365 *	0.005199 *

此の結果を見る時は空気を通じつゝ醸酵せしめたるものは密閉して醸酵せしめたるものに比し硫化水素の発生量約半減する傾向あり。

尙参考の爲此の空気の通入に依る醸酵醗の攪拌が蒸米の溶解糖化に如何なる影響あるやを試験せん爲山口縣産肥前雄町種3割1分減の精白米を水洗後15.5°Cの水に6時間浸漬し一時間蒸饅したる後20cc宛の蒸米、300cc宛の井水、3cc宛の「ヂアスターゼ」、10cc宛の「トルオール」を2個の三角瓶に加へ前試験の如く一は空気を通じ一は流動「パラフィン」にて空気を遮断し4日間15—17°Cの室温にて作用せしめたる後其の濾液に付き糖分、アミノ酸、全窒素を定量せり。その結果次の如し。

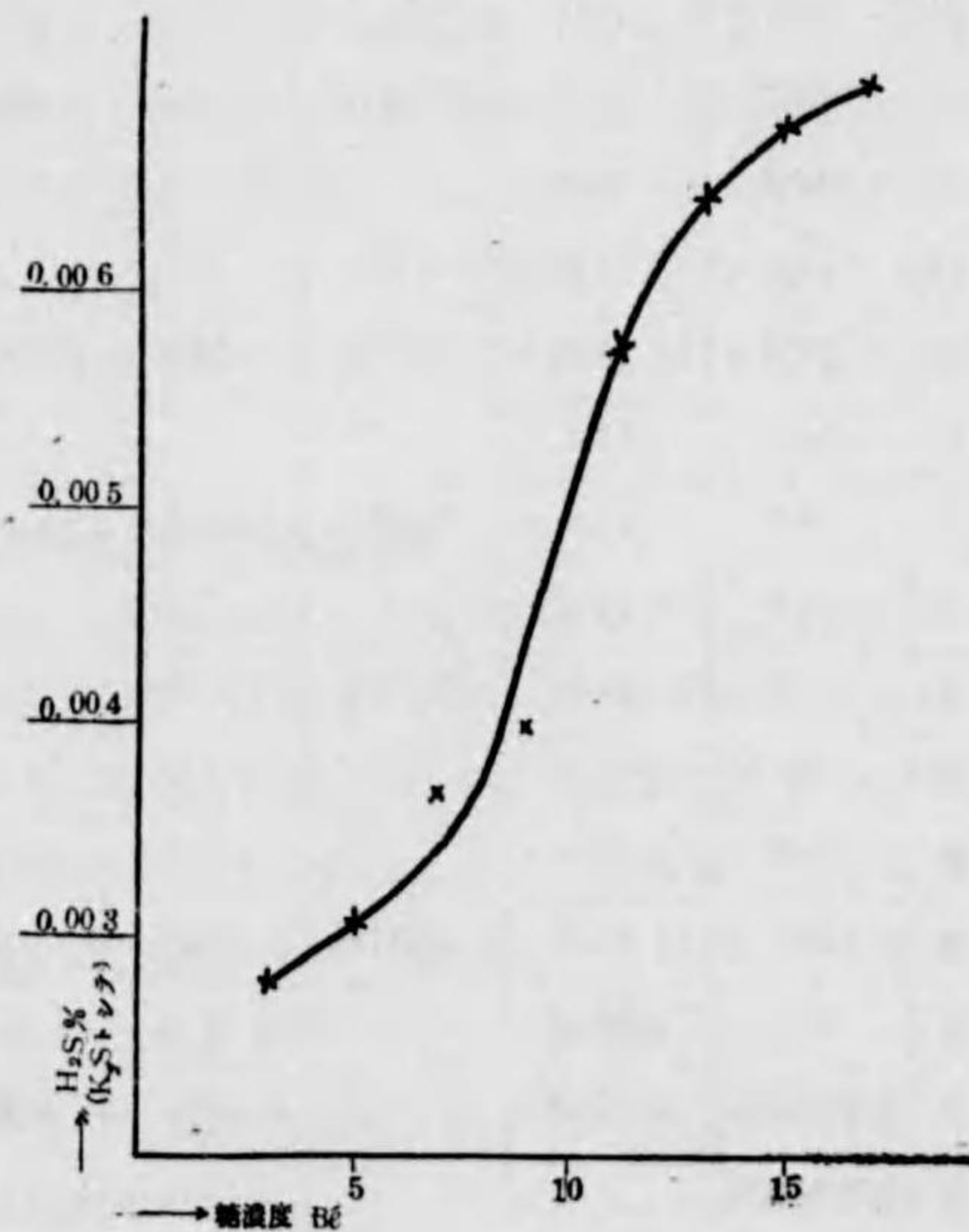
	空気流通	密閉
葡萄糖%	4.33 %	4.19 %
アミノ酸(「グリコロール」トシテ)	0.0615 *	0.0585 *
全窒素	0.0528 *	0.0499 *

此の結果を見るに空気攪拌をなせる物は密閉せるものに比し蒸米の溶解量多く其の糖化も亦良く進行する事は全窒素、アミノ酸、糖分の何れも常に多き結果に依りて知り得る。

XII. 「シスチン」分解に依る硫化水素発生と糖濃度との関係

酒母の場合に於ける糖濃度が硫化水素の発生に如何なる関係を有するやを間接的に試験せんが爲めに純粹葡萄糖を用ひて種々なる濃度の糖液を作り之に「シスチン」0.5%を加へ五號酵母を接種し31°C定温器中に於て醸酵せしめ一定の後其の硫化水素含有量を定量せる結果次の如し。

番 號	ボ ー ム	硫化水素%(硫化加里トシテ)	
		2日後	4日後
1	3	0.0028 (甘味無し)	0.0025
2	5	0.0031 ( 〃 〃 )	0.0030
3	7	0.0037 ( 〃 〃 )	0.0035
4	9	0.0040 ( 〃 〃 )	0.0037
5	11	0.0058 (甘味稍々残ル)	0.0060
6	13	0.0065 (甘味残ル)	0.0068 (甘味稍々残ル)
7	15	0.0068 ( 〃 〃 )	0.0070 (甘味残ル)
8	17	0.0070 ( 〃 〃 )	0.0070 ( 〃 〃 )





此の結果を曲線に表はす時は第三圖の如し。此の結果を見る時は「ボ-メ」17 度までの糖分含量の範囲内に於ては其の糖濃度の増加するに従ひ硫化水素の發生量は殆んど平行的に急速に増加するものなるを知り得。

XIII. 硫化水素醱酵の盛んに行はれたる酒母の一例

秋田縣醸造試験場技師池見元一氏の寄贈に掛る昭和七年度の酒母に就きて最も多く硫化水素を發生したる一例を左に示す。

山卸廢止醱

米 龜の尾 四割減

水 硬度三度 加工無し

配合 五割麴十二水(米は一升四〇〇匁換算)

種麴 菱六, 樋口混合

日 數	品 温	暖氣入温	暖氣抜温	酸	ボ-メ	摘 要
仕 込	8.5					
2 日 目	6.3					
3 日 目	6.2					
4 日 目	5.2					硝酸加里 2 匁添加
5 日 目	(暖氣數) 初暖氣入	4.0	7.0			
6 日 目	2 本 目	5.2	9.0			
7 日 目	3 本 目	8.0	10.0			
8 日 目	4 本 目	8.7	11.0	0.0177	12.5	硝酸加里 2 匁添加
9 日 目	5 本 目	9.2	11.0			
10 日 目	6 本 目	9.8	11.0			
11 日 目	7 本 目	9.2	11.0	0.1062	14.0	
12 日 目	8 本 目	10.0	11.0			
13 日 目	9 本 目	8.8	11.0	0.1475	14.5	
14 日 目	10 本 目	8.8	12.0			
15 日 目	11 本 目	8.8	12.0	0.1711	15.0	
16 日 目	12 本 目	9.0	13.0			
17 日 目	13 本 目	10.0	13.0			
18 日 目	14 本 目	10.0	13.0	0.2478	15.0	
19 日 目	15 本 目	10.3	留暖氣			
20 日 目	16 本 目	詰替留暖氣 (60 度位)				差醱 2 升
21 日 目	17 本 目	詰替留暖氣 ( )				

22 日 目	18 本 目	詰替留暖氣		0.3088	15.0	膨れの兆候あり
23 日 目	19 本 目	14.5	留暖氣			膨れ
24 日 目	20 本 目	14.5	17.0			
25 日 目	21 本 目	15.0	18.0		15.6	
26 日 目		18.0	23.0	0.490	14.5	湧付休み
27 日 目		23.0		0.490	14.0	
28 日 目		23.0		0.5782	11.0	分け

此の経過を見るに池見氏の意見の如く十分に湧遅れの経過を取り「ボ-メ」17 度に於て差醱を行ひしが當時の温度餘りに低温なりし爲酵母の増殖醱酵餘りに遅緩にして膨れ迄に尙 4 日間を要せり。是れが爲に蛋白分解酵素の作用も亦著しく増進し「シスチン」の含量を増進せるを以て硫化水素の發生も亦従つて多かりしなるべし。尙醱分當時に於ても「ボ-メ」11 度の糖分を有せしを以て其後の醱酵も比較的強盛に行はれ従つて硫化水素の發生も亦衰へざりしもの如し。

要するに酒母は湧遅的な程糖分の溶解量大なると同時に「アミノ」酸の生成も亦大なり。従つて「シスチン」の生成も多量となる故に硫化水素發生の基本物質も亦多量となる理なり。従つて硫化水素發生を出來得る限り防止せんには第一原料米の「シスチン」含量少きものを選定する事豫定の濃糖に達したる時は出來得る限り速かに湧付かしむる事之が爲には差醱も相當多く且つ温度も相當高くする必要あり。湧付きたる時は膨れ時期より相當に充分の權入を爲し空氣酸素に依る醱酵水素の過剰を酸化する事に依り出來得る限り「シスチン」の還元を防止し湧付休み中に於ては勿論醱分後と雖も糖分の多く残れる間は充分に權入を行ひ「シスチン」の分解を抑制せざるべからず。以上の操作的注意に依つて尙且つ硫化水素の發生せし場合は止むを得ず金屬又は金屬鹽を添加する方法を採らざる可からず。

XIV. 硫化水素發生防止酒母小仕込試験

硫化水素發生を防止する爲に錫末の添加量を決定すべく清酒酒母の小仕込試験を行ひたり。其の第一回試験に於ては速醱酒母の形式に依り無添加試験と 0.001%, 0.003%, 0.005%, 0.01%, 添加の五個の仕込を行ひ第二回試験に於ては山卸廢止醱の形式に依り等しく第一回と同様五個の仕込を行ひたり。仕込方法は何れも同一にして下記の如し。

原料米品種 朝鮮穀良都 搗減 0.20 浸漬時間 12 時間 米蒸時間 40 分 蒸米温 16.5°  
麴温 15.0° 水温 13.0°

原料配合量 蒸米 2.4 升 麴米 1.7 升 汲水 3.5 升

今下に各試験の経過表を列記す。



(1) 第一回試験 (速醸形式)

第一回酒母麴経過表

操作	月日	時刻	品温	室温	記事
引込	10 23		32.0	28.5	
床揉	〃	正 12.00	30.5	29.0	
切返	24	前 4.00	29.5	29.0	
盛	〃	前 9.00	29.0	29.0	
仲仕事	〃	後 3.00	31.5	29.0	
仕舞仕事	〃	〃 7.40	34.5	29.5	
積替	25	後 1.00	39.0	〃	
出麴	〃	前 6.00	38.5	〃	

酒母経過表 (錫末無添加比較)

月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> S% (K <sub>2</sub> S <sub>10</sub> シテ)	品温	室温	摘要
10 26	1	水麴	後 2.00		15.0	15.0	水温 13.0
		仕込	〃 2.15		〃	〃	麴温 15.0
		荒權	〃 7.15		14.5	〃	蒸米温 16.5
27	2	二番權	前 8.30		14.0	〃	
		時權	後 4.00		14.5	〃	
28	3		前 8.30		15.0	〃	
			後 4.00		〃	〃	
29	4		前 8.30		14.8	〃	
			後 4.00		15.0	〃	
30	5		前 8.30	0.0001	〃	〃	後 3.00 協酵母 No. 5 (500) 添加
			後 4.00	0.0001	〃	〃	Be 15.8
31	6		前 8.30	0.0002	14.5	14.3	
			後 4.00	0.0004	〃	14.0	フクレ
11 1	7		前 9.00	0.0005	〃	14.5	後 8.00 湧付
			後 4.00	0.0005	〃	〃	
2	8		前 9.00	0.0004	15.0	15.0	高泡
			後 4.00	0.0003	〃	〃	
3	9		前 9.00	0.0002	〃	〃	
			後 4.00	0.0000	15.3	15.5	落泡
4	10		前 9.00	0.0000	〃	〃	

酒母経過表 (錫末 0.001% 添加)

月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> S% (K <sub>2</sub> S <sub>10</sub> シテ)	品温	室温	摘要
10 26	1	水麴	後 2.00		15.0	15.0	水温 13.0
		仕込	〃 2.15		〃	〃	麴温 15.0
		荒權	〃 7.15		14.5	〃	蒸米温 16.5 乳酸 0.5%
27	2	二番權	前 8.50		14.0	〃	

27	2	時權	後 4.00		14.5	15.0	
28	3		前 8.30		15.0	〃	
			後 4.00		〃	〃	
29	4		前 8.30		〃	〃	
			後 4.00		〃	〃	
30	5		前 8.30	0.0000	〃	〃	Pe 15.8
			後 4.00	0.0001	〃	〃	後 3.00 協酵母 No. 5 (5c.c) 添加
31	6		前 8.30	0.0001	14.7	14.3	
			後 4.00	0.0002	〃	14.0	フクレ
11 1	7		前 9.00	0.0002	14.5	14.5	
			後 4.03	0.0002	〃	〃	湧付
2	8		前 9.00	0.0001	15.0	15.0	
			後 4.00	0.0001	〃	〃	高泡
3	9		前 9.00	0.0000	15.3	〃	
			後 4.00	0.0000	16.0	15.5	
4	10		前 9.00	0.0000	16.3	〃	落泡

酒母経過表 (錫末 0.003% 添加)

月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> S% (K <sub>2</sub> S <sub>10</sub> シテ)	品温	室温	摘要
10 26	1	水麴	後 2.00		15.0	15.0	水温 13.0
		仕込	〃 2.15		〃	〃	麴温 15.0
		荒權	〃 7.15		14.5	〃	蒸米温 16.5 乳酸 0.5%
27	2	二番權	前 8.30		14.0	〃	
		時權	後 4.00		14.5	〃	
28	3		前 8.30		15.0	〃	
			後 4.00		〃	〃	
29	4		前 8.30		〃	〃	
			後 4.00		〃	〃	
30	5		前 8.30	0.0000	〃	〃	Be 15.7
			後 4.00	0.0000	〃	〃	後 3.00 協酵母 No. 5 (5c.c) 添加
31	6		前 8.30	0.0001	14.5	14.3	
			後 4.00	0.0001	〃	14.0	フクレ
11 1	7		前 9.00	0.0001	〃	14.5	
			後 4.00	0.0001	〃	〃	湧付
2	8		前 9.00	0.0000	15.0	15.0	
			後 4.00	0.0000	〃	〃	高泡
3	9		前 9.00	0.0000	15.2	〃	
			後 4.00	0.0000	16.0	15.5	
4	10		前 9.00	0.0000	16.3	〃	落泡

酒母経過表 (錫末 0.005% 添加)

月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> SalOK <sub>2</sub> S	品温	室温	摘要
10 26	1	水麴	後 2.00		15.0	15.0	水温 13.0



月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> S % (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> トシテ)	品温	室温	摘要
10 26	1	仕 達	後 2.15		15.0	15.0	麴温 15.0
		荒 權	〃 7.15		14.5	〃	蒸米温 16.5 乳酸 0.5%
27	2	二 番	前 8.30		14.0	〃	
		時 權	後 4.00		14.5	〃	
28	3		前 8.30		15.0	〃	
			後 4.00		〃	〃	
29	4		前 8.30		〃	〃	
			後 4.00		〃	〃	
30	5		前 8.30	0.0000	〃	〃	Be 15.7
			後 4.00	0.0000	〃	〃	後 3.00 協酵母 No. 5 (5c.c) 添加
31	6		前 8.30	0.0000	14.5	14.3	
			後 4.00	0.0001	〃	14.0	フクレ
11 1	7		前 9.00	0.0001	〃	14.5	
			後 4.00	0.0001	〃	〃	湧付
2	8		前 9.00	0.0000	15.0	15.0	
			後 4.00	0.0000	〃	〃	高泡
3	9		前 9.00	0.0000	15.2	〃	
			後 4.00	0.0000	16.0	15.5	
4	10		前 9.00	0.0000	16.4	〃	落泡

酒母経過表 (錫末 0.01% 添加)

月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> S % (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> トシテ)	品温	室温	摘要
10 26	1	水 麴	後 2.00		15.0	15.0	水温 13.0
		仕 達	〃 2.15		〃	〃	麴温 15.0
		荒 權	〃 7.15		14.5	〃	蒸米温 16.5 乳酸 0.5%
27	2	二 番	前 8.30		14.0	〃	
		時 權	後 4.00		14.5	〃	
38	3		前 8.30		15.0	〃	
			後 4.00		〃	〃	
29	4		前 8.30		〃	〃	
			後 4.00		〃	〃	
30	5		前 8.30	0.0000	〃	〃	Be 15.8
			後 4.00	0.0000	〃	〃	後 3.00 協酵母 No. 5 (5c.c) 添加
31	6		前 8.30	0.0000	14.5	14.3	
			後 4.00	0.0000	〃	14.0	フクレ
11 1	7		前 9.00	0.0001	〃	14.5	
			後 4.00	0.0001	〃	〃	湧付
2	8		前 9.00	0.0001	15.0	15.0	
			後 4.00	0.0000	〃	〃	高泡
3	9		前 9.00	0.0000	15.2	〃	
			後 4.00	0.0000	15.8	15.5	
4	10		前 9.00	0.0000	16.1	〃	落泡

(2) 第二回試験 (山卸廢止形式)

酒母経過表 (錫末無添加, 比較)

月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> S % (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> トシテ)	品温	室温	摘要
11 10	1	水 麴	前 11.30		14.0	14.3	
		仕 達	後 1.30		15.0	14.5	
		荒 權	〃 7.30		〃	15.0	
		二 番	〃 10.30		〃	〃	
		時 權	前 10.00		14.0	14.3	
11	2		後 4.00		14.2	〃	
12	3		前 10.00		〃	〃	
			後 4.00		〃	〃	
13	4		前 10.00		14.1	〃	
			後 4.00		〃	〃	
14	5		前 10.00		〃	〃	
			後 4.00	0.0002	15.6	15.5	
15	6		前 10.00	0.0004	18.0	〃	暖氣入
			後 4.00	0.0005	16.7	〃	〃 抜
16	7		前 10.00	0.0005	16.2	〃	フクレ
			後 4.00	0.0005	〃	〃	湧付
17	8		前 10.00	0.0003	〃	15.0	
			後 4.00	0.0002	15.4	〃	
18	9		前 10.00	0.0002	〃	〃	
			後 4.00	0.0001	〃	〃	
19	10		前 10.00	0.0000	15.2	〃	
			後 4.00	0.0000	〃	15.3	

酒母経過表 (錫末 0.001% 添加)

月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> S % (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> トシテ)	品温	室温	摘要
11 10	1	水 麴	前 11.30		14.0	14.3	
		仕 達	後 1.30		15.0	14.5	
		荒 權	〃 7.30		〃	15.0	
		二 番	〃 10.30		〃	〃	
		時 權	前 10.00		14.0	14.3	
11	2		後 4.00		14.1	〃	
12	3		前 10.00		〃	〃	
			後 4.00		〃	〃	
13	4		前 10.00		14.0	〃	
			後 4.00		〃	〃	
14	5		前 10.00	0.0001	〃	〃	
			後 4.00	0.0001	15.6	15.5	
15	6		前 10.00	0.0002	18.0	〃	暖氣入
			後 4.00	0.0002	16.5	〃	〃 抜



11	16	7	前	10.00	0.0002	16.3	15.5	フクレ
			後	4.00	0.0002	〃	〃	湧付
17		8	前	10.00	0.0001	〃	15.0	
			後	4.00	0.0001	15.5	〃	
18		9	前	10.00	0.0001	〃	〃	
			後	4.00	0.0000	〃	〃	
19		10	前	10.00	0.0000	15.3	〃	
			後	4.00	0.0000	15.2	15.3	

酒母経過表 (錫末 0.003% 添加)

月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> S % (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> トシテ)	品温	室温	摘要
11	10	水麴	前 11.30		14.0	14.3	水温 13.0
		仕込	後 1.30		15.0	14.5	麴温 15.0
		荒權	後 7.30		〃	15.0	蒸米温 16.0
		二番權	後 10.30		〃	〃	
11	2	時權	前 10.00		14.0	14.3	
			後 4.00		14.2	〃	
12	3		前 10.00		14.2	〃	
			後 4.00		〃	〃	
13	4		前 10.00		14.0	〃	
			後 4.00		〃	〃	
14	5		前 10.00	0.0000	〃	〃	
			後 4.00	0.0000	15.7	15.5	
15	6		前 10.00	0.0001	18.1	〃	暖氣入
			後 4.00	0.0001	16.7	〃	〃 抜
16	7		前 10.00	0.0001	15.5	〃	
			後 4.00	0.0001	〃	〃	
17	8		前 10.00	0.0001	〃	15.0	
			後 4.00	0.0000	15.6	〃	
18	9		前 10.00	0.0000	〃	〃	
			後 4.00	0.0000	〃	〃	
19	10		前 10.00	0.0000	15.3	〃	
			後 4.00	0.0000	〃	15.3	

酒母経過表 (錫末 0.005% 添加)

月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> S % (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> トシテ)	品温	室温	摘要
11	10	水麴	前 11.30		14.0	14.3	水温 13.0
		仕込	後 1.30		15.0	14.5	麴温 15.0
		荒權	後 7.30		〃	15.0	蒸米温 16.0
		二番權	後 10.30		〃	〃	
11	2	時權	前 10.00		14.0	14.3	
			後 4.00		14.2	14.3	

12	3	前	10.00		14.2	14.3	
		後	4.00		〃	〃	
13	4	前	10.00		14.0	〃	
		後	4.00		〃	〃	
14	5	前	10.00	0.0000	〃	〃	
		後	4.00	0.0000	15.7	15.5	
15	6	前	10.00	0.0000	18.1	〃	暖氣入
		後	4.00	0.0000	17.0	〃	〃 抜
16	7	前	10.00	0.0001	16.8	〃	
		後	4.00	0.0001	16.5	〃	
17	8	前	10.00	0.0001	〃	15.0	
		後	4.00	0.0000	15.7	〃	
18	9	前	10.00	0.0000	〃	〃	
		後	4.00	0.0000	〃	〃	
19	10	前	10.00	0.0000	15.3	〃	
		後	4.00	0.0000	〃	15.3	

酒母経過表 (0.01% 添加)

月日	日順	仕事	時刻	H <sub>2</sub> S % (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> トシテ)	品温	室温	摘要
10	10	水麴	前 11.30		14.0	14.3	水温 13.0 麴温 15.0
		仕込	後 1.30		15.0	14.5	蒸米温 16.0
		荒權	後 7.30		15.0	15.0	
		二番權	後 10.30		〃	〃	
11	2	時權	前 10.00		14.0	14.3	
			後 4.00		14.2	14.3	
12	3		前 10.00		14.3	〃	
			後 4.00		〃	〃	
13	4		前 10.00		14.0	〃	
			後 4.00		〃	〃	
14	5		前 10.00		14.0	〃	
			後 4.00	0.0000	15.7	15.5	
15	6		前 10.00	0.0000	18.0	15.5	暖氣入
			後 4.00	0.0000	16.5	〃	〃 抜
16	7		前 10.00	0.0001	〃	〃	
			後 4.00	0.0001	〃	〃	
17	8		前 10.00	0.0001	15.8	15.0	
			後 4.00	0.0000	〃	〃	
18	9		前 10.00	0.0000	〃	〃	
			後 4.00	0.0000	〃	〃	
19	10		前 10.00	0.0000	15.5	〃	
			後 4.00	0.0000	15.3	15.3	

(3) 前記小仕込試験の硫化水素発生経過

前記第 1 回及第 2 回の酒母小仕込試験に於て各號の硫化水素発生量を比色法にて定量



せし結果左表の如し。硫化水素発生量は便宜上  $K_2S$  の分量として其の数字を表示せり。

錫末 %	仕込後 日時	第 5 日		第 6 日		第 7 日	
		前 9.00	後 4.00	前 9.00	後 4.00 (フクレ)	前 9.00 (湧付)	後 4.00
第 一 回	無添加	0.0001	0.0001	0.0002	0.0004	0.0005	0.0005
	0.001	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0002
	0.003	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	0.005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001
	0.010				0.0000	0.0001	0.0001
第 二 回	無添加	0.0001	0.0002	0.0004	0.0005	0.0005	0.0005
	0.001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	0.003	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	0.005				0.0000	0.0001	0.0001
	0.010				0.0000	0.0001	0.0001

錫末 %	仕込後 日時	第 8 日		第 9 日		第 10 日	
		前 9.00 (高泡)	後 4.00	前 9.00	後 4.00 (落泡)	前 9.00	後 4.00
第 一 回	無添加	0.0004	0.0003	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000
	0.001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	0.003	0.0000	0.0000				
	0.005	0.0000	0.0000				
	0.010	0.0001	0.0000				
第 二 回	無添加	0.0003	0.0002	0.0002	0.0001	0.0000	0.0000
	0.001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000		
	0.003	0.0001	0.0000				
	0.005	0.0001	0.0000				
	0.010	0.0001	0.0000				

前表に示す如く硫化水素の発生量は無添加の場合はフクレの時より急激に増加し湧付後最高點に達し高泡時期より次第に減少せり。而して錫末を 0.001% 添加したるものは硫化水素発生量無添加に比して約四割を發生するに止まり、即ち硫化水素發生防止の效力顯著なり次に錫末を 0.003% 添加したるものは硫化水素発生量無添加の五分の一に止まり錫末を 0.005% 添加したるものは硫化水素の最高點は 0.003% の場合と同様なれども其の發生の時期は前後共短縮せられたり。而して錫末 0.01% を添加せるものも同様にして

0.05% の場合と大差なし。

以上の結果は第 1 回試験即ち速醸の場合と第 2 回試験即ち山廢の場合と殆んど同様な結果を示せり之を要するに酒母製造の場合に於ける錫末の最適添加量は 0.005% にして最低量は 0.001% なる事を結論し得べし。

#### (4) 前記小仕込試験の酒母分析結果

前記第 1 回及第 2 回の酒母小仕込試験に於て最後の熟成酒母を分析せる結果次表の如し。

	錫末添加量%	ポ-メ比重	酒 精	總 酸	糖 分	香 味
第 一 回 試 験	無添加	6.9	8.3	0.486	6.104	良,甘味稍々強シ
	0.001	6.6	8.3	0.477	5.608	〃 〃
	0.003	7.1	8.3	0.486	6.461	〃 〃
	0.005	7.1	8.1	0.495	6.357	〃 〃
	0.010	7.6	8.1	0.495	6.880	〃 〃
第 二 回 試 験	無添加	4.6	8.9	0.538	5.188	真
	0.001	4.5	9.1	0.502	4.978	〃
	0.003	4.5	9.0	0.520	5.104	〃
	0.005	4.6	9.0	0.512	5.114	〃
	0.010	4.5	8.9	0.510	5.107	〃

本分析表を見るに第 1 回試験即ち速醸の場合に於ては錫末の添加量 0.001—0.003% の場合は無添加の場合に比し大差なし。0.005% 以上の添加に於ては少しく酒精醱酵を阻害する傾向を示せり。然し乍ら第 2 回試験即ち山廢の場合に於ては錫末の添加量 0.001—0.01% に至る迄何れも無添加に比し酒精醱酵を僅かに増進し而かも酸度を減少するの結果を示せり。之を要するに錫末の添加は酒母の酒精醱酵を阻害する傾向を有せず寧ろ刺激作用に依り僅かに酒精醱酵を増進する場合あるを認め得べく而して其の酸度も減少し製品の香味に對して何等の異状を與へざる事を認めたり。

### 結 論

以上の諸研究により結論し得たる條項は次の如し。

1. 清酒醸造中に於ける硫化水素發生の基本物質は米蛋白質の分解物たる「シスチン」が「チマーゼ」に依る酒精醱酵に際して生ずる所謂醱酵水素に依り還元せられて先づ「シスチン」に變ず。更に進んで硫化水素と「アラニン」とに還元分解せられるものなり。麥酒、葡萄酒等の硫化水素發生根元物質として古來多數の研究は遊離硫黄、チオ硫酸鹽、亞硫



酸鹽、硫酸鹽等を擧ぐれども清酒の場合に於ては之等の無機硫黄化合物の原料中に來る事殆んど皆無なる事を以て之等を基本物質と爲す事は贅意を表し難し。加之之等の無機硫黄化合物と「シスチン」との酒精醱酵に依る硫化水素發生量を比較するにチオ硫酸鹽最も大にして遊離硫黄之に次ぎシスチン之に次ぐ而して亞硫酸鹽、硫酸鹽は遙かに僅少なり。従つて麥酒、葡萄酒其他一般酒精醱酵の場合に於ける硫化水素の發生は従來説の如く亞硫酸鹽及び硫酸鹽を基本物質と爲すよりも、寧ろ蛋白系統の「シスチン」を基本物質と爲す方合理的なりと思ふ。

2. 硫化水素醱酵は Rey-Pailhade の所謂 Phylotion 即ち Hydrogenase なる還元酵素に依りて硫黄化合物の分解に依り生ずるとの説は、贅意を表し難し。何んとなれば清酒酵母、麥酒酵母及び麴菌の浸漬汁のみに依りては前記各種の硫黄化合物の還元分解する事能はず。砂糖の存在に於て酒精醱酵を起す場合に於て始めて還元分解し硫化水素を發生するを以て「チマーゼ」の還元機能に依る醱酵水素の作用に依りて硫化水素醱酵の行はるものなりと斷定せざるべからず。此點に就ては既に總論に於て述べたる Pozzi-Escot も亦既に其意味を暗示せり。又 Grüss 古説即ち砂糖が炭酸瓦斯と水素とに分解し此の水素が硫黄化合物を還元するものにして Phylotion の如き酵素の存在なしと言へるも良く余輩の結論を裏書きするものなり。尙又 Hahn が酵母懸液の還元作用と酒精醱酵作用とは平行關係ありと云へども余輩の結論の確定性を思はしむ。要するに Phylotion が煮沸に依りて其の還元作用を失ひたるは「チマーゼ」を破壊せるが故に外ならず。

3. 酵母浸漬汁並に麴菌酵素中には水素に依る還元作用を助長する特別なる「キナーゼ」をも含有せず。

4. 清酒醸造中に於ける「シスチン」の硫化水素醱酵を防止する爲には各種の金屬鹽類を始めとし遊離金屬及び金屬酸化物の微量添加に依り其の目的を達し得。但し金屬錫末の添加は其最も優なるものにして醱酵液の香味に對し異變なく又醱酵作用に對して何等の異狀を呈する事なく寧ろ醱酵を促進する傾向あり。金屬錫末の添加量は酒母の仕込水に對し 0.001% 以上 0.01% 迄の範囲内にて可なり。此の點より考ふれば清酒醸造用仕込桶共の他の器具機械に錫鍍金をなせるものを使用する事は頗る有利なるものなりと認む。

5. 磷酸加里も亦「シスチン」の分解に依る硫化水素醱酵を低減する作用あり。

6. 「シスチン」の分解に依る硫化水素發生と溫度との關係は攝氏 6 度より 40 度迄の試験範圍に於て 31 度の場合最も速にして攝氏 10 度以下にては硫化水素の發生殆んど痕跡なり。即ち一般に低溫度に於て醱酵せしむる程硫化水素の發生少なし。其の結果は曲線に示せり。

7. 「シスチン」分解に依る硫化水素發生と酸度との關係は乳酸に就て試験せるに一般に酸度の強き程硫化水素の發生少き傾向を有す。其の結果は曲線に示せり。

8. 「シスチン」の分解に依る硫化水素の生成と空氣との關係は醱酵に空氣を通じつゝ醱酵せしめたるものは密閉にて醱酵せしめたるものに比して硫化水素の發生量を半減するの傾向を有す。即ち空氣の流通に依りて醱酵水素の餘力を中和酸化するを以て従つて「シスチン」の分解をも阻止するものなり。此の意味に於て酒母及び醱酵の際に適當なる權入を行ふ事は必要なる操作なりと認む。又適度に空氣攪拌したる醱酵は密閉したるものに比し蒸米の溶解量多く糖化も亦良く進行す。

9. 「シスチン」分解に依る硫化水素發生と糖分濃度との關係、酒母の湧付に於ける糖分の濃度と硫化水素の發生との關係を試験せし結果糖分濃度大なる程硫化水素の發生大にして殆んど正比例す。詳細は曲線に表せり。



パラオキシ安息香酸及び其エステルの清酒防腐  
性並に醬油防黴性に就て (第二報)

Über die Wirkung der Para-oxybenzoesäure und ihren Estern  
als Schutzmittel auf das *Saké* und *Schōyu* (II Mitteilung).

技 師 黒 野 勘 六  
助 手 岩 下 信 雄

曩に著者は第一報に於てパラオキシ安息香酸及び其のメチールエステル、プロピルエステルの清酒防腐性並に醬油防黴性に就て試験し之を報告せり。(醸造試験所報告第 117 號第 1 頁昭和八年) 其の結果遊離パラオキシ安息香酸は防腐性極めて弱く其のメチールエステルは遊離酸よりも優れども尙防腐性比較的弱く唯プロピルエステルのみ防腐性相當に強き事を報告したり。然し乍ら此のプロピルエステルは原料たるプロピルアルコールが比較的高價なるを以て其のエステルも亦高價なる缺點があり、茲に於て著者は一層防腐力強く且つ安價なるエステルを得んが爲にパラオキシ安息香酸ブチールエステルを自製せり。而して此の物と他のエステル等と其の防腐性を比較試験したるを以て茲に其の詳細を報告せんとす。

實 験 1

本所製清酒に外三割加水せるものを 5 勻容機械口壺に 80 坵宛採り之にサリチール酸、パラオキシ安息香酸、パラオキシ安息香酸メチール、パラオキシ安息香酸エチール、パラオキシ安息香酸プロピル、パラオキシ安息香酸ノルマルブチール、パラオキシ安息香酸イソブチールの各エステルを各々 0.001%, 0.003%, 0.005%, 0.01%, 0.02%, 0.03%, 0.04% の分量に添加し之に火落菌 (*Bacillus Saprogenes Saké*) を移殖し 25 度定温器に保持し毎日其の火落状態を観察せり其の経過は下表の如し。

下表中 (-) 印は清酒に異状なきを示す。(+) 印は火落せるを示し其の数の多き程火落程度甚だしきを示す。(±) 印は火落痕跡なるを示す。但し各種試験毎に 3 個の瓶を併行試験す。



種名 経過日数	比較無添加	サリチール酸	パラオキシ安息香酸	パラオキシ安息香酸メチルエステル	パラオキシ安息香酸エチルエステル
		〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 % 〇 一 二 三 四	〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 % 〇 一 二 三 四	〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 % 〇 一 二 三 四	〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 % 〇 一 二 三 四
1日後	-	-----	-----	-----	-----
5日後	-	-----	-----	-----	-----
10日後	±	-----	-----	-----	-----
12日後	±	-----	±±±±	±±	±
15日後	±	±±±±	±±±±±±	±±±±±±	±±±±±±
17日後	+	±±±±	±±±±±±	±±±±±±	±±±±±±
20日後	+	±±±±	±±±±±±	±±±±±±	±±±±±±
25日後	++	±±±±	±±±±±±	±±±±±±	±±±±±±
30日後	++	±±±±	±±±±±±	±±±±±±	±±±±±±
35日後	++	±±±±	±±±±±±	±±±±±±	±±±±±±
40日後	+	±±±±	±±±±±±	±±±±±±	±±±±±±
45日後	+	±±±±	±±±±±±	±±±±±±	±±±±±±
50日後	+	±±±±	±±±±±±	±±±±±±	±±±±±±

種名 経過日数	比較無添加	パラオキシ安息香酸プロピルエステル	パラオキシ安息香酸ノルマルブチルエステル	パラオキシ安息香酸イソブチルエステル
		〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 % 〇 一 二 三 四	〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 % 〇 一 二 三 四	〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇〇 % 〇 一 二 三 四
1日後	-	-----	-----	-----
5日後	-	-----	-----	-----
10日後	±	-----	-----	-----
12日後	±	-----	-----	-----
15日後	±	±±±±	±±	±
17日後	+	±±±±	±±	±
20日後	+	±±±±	±±	±
25日後	++	±±±±	±±	±
30日後	++	±±±±	±±	±
35日後	++	±±±±	±±	±
40日後	+	±±±±	±±	±
45日後	+	±±±±	±±	±
50日後	+	±±±±	±±	±



以上の結果に依ればサリチール酸は 0.02% にて效力を示し、パラオキシ安息香酸は 0.04% にて效力を表し、パラオキシ安息香酸メチール及びエチールは 0.03% にて同じ效力を示し、パラオキシ安息香酸プロピルは 0.01% にて效力を示せり反之してパラオキシ安息香酸ノルマルブチール及びイソブチールは 0.005% にても尙且つ效力あるを示せり。

實 験 2

本所製醤油に外三割加水せるものを5勺容機械口壺に50 錠宛採り之にパラオキシ安息香酸、パラオキシ安息香酸メチール、パラオキシ安息香酸エチール、パラオキシ安息香酸プロピル、パラオキシ安息香酸ノルマルブチール、パラオキシ安息香酸イソブチールの各エステルを各々 0.001%, 0.003%, 0.005%, 0.01%, 0.02%, 0.03%, 0.04%, の分量に添加し之に醤油黴 (Zygosaccharomyces saqus) を移植し 25 度定温器に保持し其の防菌状態を観察せり其の結果下表の如し。

下表中(一)印は醤油に異状なきを示す。(+)印は防菌せざるものを示し其の数の多き程度黴甚だしを示す。(±)印は黴痕跡なるを示す。但し各種試験毎に3個の瓶を併行試験せり。

種 名 経過 日数	比較 無 添加	パラオキシ安息香酸	パラオキシ安息香酸メチールエステル	パラオキシ安息香酸エチールエステル
		〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇 一三五一二三四 % ● ● ● ● ● ● ● ●	〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇 一三五一二三四 % ● ● ● ● ● ● ● ●	〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇 一三五一二三四 % ● ● ● ● ● ● ● ●
1 日後	—	—	—	—
3 日後	—	—	—	—
5 日後	+	± ± —	± ± —	— ± —
7 日後	+	+++ ± ± —	++++ —	± ± ± ± ± —
10 日後	+	++++ ± ± ± ±	++++ — ± —	± ± ± ± ± —
15 日後	++	+++++	+++++	+++++ —
20 日後	++	+++++	+++++	+++++ —

25 日後	+	+++++	+++++	+++++ —
	++	+++++	+++++	+++++ —
	+	+++++	+++++	+++++ —
	++	+++++	+++++	+++++ —
30 日後	+	+++++	+++++	+++++ —
	++	+++++	+++++	+++++ —
	+	+++++	+++++	+++++ —
	++	+++++	+++++	+++++ —
35 日後	+	+++++	+++++	+++++ —
	++	+++++	+++++	+++++ —
	+	+++++	+++++	+++++ —
	++	+++++	+++++	+++++ —
40 日後	+	+++++	+++++	+++++ —
	++	+++++	+++++	+++++ —
	+	+++++	+++++	+++++ —
	++	+++++	+++++	+++++ —
	+	+++++	+++++	+++++ —
	++	+++++	+++++	+++++ —

種 名 経過 日数	比較 無 添加	パラオキシ安息香酸プロピルエステル	パラオキシ安息香酸ノルマルブチールエステル	パラオキシ安息香酸イソブチールエステル
		〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇 一三五一二三四 % ● ● ● ● ● ● ● ●	〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇 一三五一二三四 % ● ● ● ● ● ● ● ●	〇〇〇〇〇〇〇〇〇 〇〇〇〇〇〇〇〇〇 一三五一二三四 % ● ● ● ● ● ● ● ●
1 日後	—	—	—	—
3 日後	—	—	—	—
5 日後	+	—	—	± —
7 日後	+	++ ± ± —	—	± ± —
10 日後	+	+++ —	+	± —
15 日後	++	++++ —	++ —	+++ —
20 日後	++	++++ —	++ —	+++ —



25 日後	+	++++----	---+-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
	+	++++----	+++-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
30 日後	+	++++----	---+-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
	+	++++----	+++-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
35 日後	+	++++----	---+-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
	+	++++----	+++-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
40 日後	+	++++----	---+-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
	+	++++----	+++-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----
	++	++++----	+++-----	+++-----

前表に示す如く醤油の生黴を防ぐにはパラオキシ安息香酸及びパラオキシ安息香酸メチールは殆んど其の效力無く、パラオキシ安息香酸エチールは 0.03% にて漸く其の效力を示し、パラオキシ安息香酸プロピルは 0.02% にて效力を示せり反之してパラオキシ安息香酸ノルマルブチール及びイソブチールは 0.01% にて同じ效力を示せり。

### 結 論

- (1) 著者は自製せるパラオキシ安息香酸イソブチールエステル及び其のノルマルブチールエステルの清酒防腐性及び醤油防黴性に就て試験せしに曩に第一報に於て報告せしパラオキシ安息香酸プロピルエステルよりも防腐力一層強き事を認めたり。
- (2) パラオキシ安息香酸ブチールエステルは其の原料たるブチールアルコールがプロピルアルコールよりも遙かに安價にして従つてプロピルエステルよりもブチールエステルの方遙かに安價に製造せらるる利益あり。
- (3) パラオキシ安息香酸アミールエステルは其の溶解度甚だ少きを以て防腐剤として使用するに不便なりと謂へどもブチールエステルは左程不溶解性ならざるを以て使用の目的に適すると認む。

## 新防腐剤パラオキシ安息香酸竝に其のエステルの合成 (第一報)

Die synthetische Darstellung der Para-oxybenzoesäure und ihren Estern als Schützmittel. (I Mitteilung)

技 師 黒 野 勘 六  
元研修員 肥 田 一 夫

<sup>(1)</sup> 著者は最近衛生無害なる防腐剤としてパラオキシ安息香酸エステルの利用が獨逸に於て發見せられたる事を紹介し、併せてパラオキシ安息香酸竝に其のエステルの清酒防腐性及び醤油防黴性に関する研究を報告せり。

即ち、

- (1) 遊離パラオキシ安息香酸は醤油の防黴用としては效力なきも清酒火落防止用としては漸く 0.03% にて其の有効なるを示す。然れども之をサリチル酸の效力に比すれば約三分の一の効率を示すのみにして然も本品は有臭なるを以て飲料に使用する事は不適當なるを認む。
- (2) パラオキシ安息香酸メチールは 0.03% にて清酒の火落防腐效力を有し醤油の黴止としても 0.03% にて其の效力を示す。而して本品は 0.03% を使用するも清酒竝に醤油の風味を害する事無し、又清酒に對する防腐效力としてはサリチル酸より遙かに劣る。
- (3) パラオキシ安息香酸プロピルは 0.005% にて既に清酒の火落を防止し又醤油の生黴をも防止する效力あり。然れども絶対安全量としては 0.01% 乃至 0.02% を使用するを可とせん。然かも 0.02% の使用に於ても清酒醤油の香味を害する事無し。然れども該品は市價不廉にして一般の使用又困難なるを以て之を安價に製造せんと試み、昭和七年十二月以來研究を重ね、今一氣壓下に於ける基礎實驗を略々完成せしを以て茲に第一報を報告す。

次で加壓實驗を報じ原價計算に及ぼんとす。



## 既 往 の 研 究

## I. パラオキシ安息香酸の製法並に性質

## A. 製 法

- (1) ライマー、チーマン、ハーゼは<sup>(2)</sup>  $\text{CCl}_4$  を含水酒精ナトロン液又は其の加里液と  $100^\circ$  に加熱する時はサリチル酸を伴ひ生ずるもパラオキシ安息香酸の方遙かに多量生ずる事を報ぜり。
- (2) コルベ、ハルトマン、オストは<sup>(3)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$  を  $\text{CO}_2$  氣流中にて  $180^\circ\sim 200^\circ$  に加熱すればパラオキシ安息香酸のデカリウム鹽を生じ、同時に當量のフェノールを餾出する事を報じ。
- (3) ハイデン化學工業會社は<sup>(4)</sup> 加壓下、 $180^\circ$  にて  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$  を  $\text{CO}_2$  と長く作用せしむる時は總てパラオキシ安息香酸のモノカリウム鹽になる事を報ぜり。
- (4) コルベは<sup>(3)</sup> 亦沸騰せるフェノールにカリウムと  $\text{CO}_2$  を作用せしめて造り。
- (5) プルンネルは<sup>(5)</sup> フェノールと  $\text{KHCO}_3$  を、 $180^\circ$  に加熱せるグリセリン中にて  $\text{CO}_2$  を 12 時間作用せしむる時はサリチル酸を伴ひ生ずる事を報ぜり。
- (6) バースは<sup>(6)</sup> パラクレゾールを  $\text{KOH}$  と反應せしめ、又グレーベ・クラフトは<sup>(7)</sup> 此の際  $\text{PbO}_2$  を添加して  $200^\circ\sim 220^\circ$  に加熱する時は更に良好なる收量を得る事を報告せり。又フリードレンデル・レブ=ベアは<sup>(8)</sup>  $\text{PbO}_2$  の代りに  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{KOH}$  の代りに  $\text{NaOH}$  を用ひ得る事を報ぜり。
- (7) ヘーマン・ケーニツヒは<sup>(9)</sup> パラクレゾール硫酸を  $\text{KMnO}_4$  のアルカリ液と加熱し鹽酸にて其の生成物を鹼化して造れり。
- (8) コルベは<sup>(10)</sup> 又中性カリウムサリチレートに  $220^\circ$  に加熱すれば  $\text{CO}_2$  とフェノールとパラオキシ安息香酸鹽基性カリウム鹽を生ずる事を報じ、ハイデン化學工業會社は<sup>(4)</sup> モノ又はデカリウムサリチレートを加壓下にて  $180^\circ$  に加熱してパラオキシ安息香酸を造る事を報ぜり。

猶幾多の研究あるも省略すべし。

最近本邦に於ても諸所に於て研究せられ萩原、龍居兩氏は<sup>(11)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$  90 瓦を油浴にて加熱し、 $\text{CO}_2$  を導入して「數時間」反應せしめて 64.24% の收量を得られ又増田氏は<sup>(12)</sup> パラニトロトルオールより出發してパラニトロ安息香酸、パラアミノ安息香酸を順次造り、之れの 5 瓦を 500 匁の水に溶解し、沸騰しつつ亞硝酸瓦斯を導入して「餘り良好ならざる收量」を以てパラオキシ安息香酸を得られたり。

## B. 性 質

無色の結晶にして水或はエーテルより再結すれば 1 分子の結晶水を含むも  $100^\circ$  に加熱するか、或は硫酸除湿器中に置く時は之を放つ。熔融點は次の如し。

210°, <sup>(13)</sup> 210.5, <sup>(14)</sup> 213°, <sup>(15)</sup>

パラオキシ安息香酸は酒精には極めて溶け易きも  $\text{CS}_2$  には不溶性にして、クロ、ホルム<sup>(16)</sup> にも難溶性にして之はサリチル酸の分離に應用する事を得。水には溶け難く  $0^\circ$  にて 580 部の水にとくるのみ。特有反應は  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ <sup>(18)</sup> によりて黄色沈澱を生じ、 $\text{FeSO}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>(19)</sup> によりてオリーブ緑の呈色反應を起す。

## II. パラオキシ安息香酸エステルの製法並に性質

## A. メチルエステル

ラーデンプルク、フィツ、ヘスレは<sup>(20)</sup> パラオキシ安息香酸を  $\text{KOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$  の當量と封管内にて  $220^\circ$  に加熱して作り、ヘー、レバーヂンは<sup>(21)</sup> 濃硫酸の存在の下にパラオキシ安息香酸とメチルアルコールを作用せしめ、ストーマン、ローダツツ、ヘルツベルヒは<sup>(22)</sup> パラオキシ安息香酸のメチルアルコール溶液中に鹽酸瓦斯を導入して作り、ヘーは<sup>(21)</sup> 又アルコール懸濁に於てパラオキシ安息香酸の銀鹽に  $\text{CH}_3\text{J}$  を作用せしめて得たり。

針狀結晶にして熔融點は  $131^\circ$ <sup>(21)</sup>  $270\sim 280^\circ$  に熱すれば分解を伴ひ沸騰す。<sup>(21)</sup> 酒精、エーテルには溶け易きも熱水には溶け難し。

## B. エチルエステル

グレーベ、ハルトマン、ストーマン、ローダツツ、ヘルツベルヒは<sup>(23)</sup> パラオキシ安息香酸の酒精溶液中に鹽酸瓦斯を導入し、又フェウイツト、ピンミル、<sup>(24)</sup> レバーヂンは<sup>(21)</sup> 濃硫酸の存在の下にパラオキシ安息香酸と酒精を反應せしめて造れり。

白色結晶にして熔融點は  $112.5^\circ$ ,  $113^\circ$ , <sup>(23)</sup> 沸騰點は  $297\sim 298^\circ$  なり。酒精、エーテルには溶け易く、水、クロ、ホルム、ベンゼン、 $\text{CS}_2$  には難溶性なり。

## C. プロピルエステル

ストーマン、ローダツツ、ヘルツベルヒは<sup>(22)</sup> プロピルアルコール中にパラオキシ安息香酸を添加し、之に鹽酸瓦斯を導入し、萩原、龍居兩氏は<sup>(11)</sup> 濃硫酸を用ひて作り、60% の收量を得らたり。

白色結晶して溶融點は  $96.2^\circ$  なり。

## D. ブチルエステル

萩原、龍居兩氏は正ブチルアルコールとパラオキシ安息香酸と濃硫酸とより 60% の收量にて得られたるも熔融點其他何等記載なし。

イソブチルエステルに関する文献も在るを知らず。



## 文 献

- (1) 黒野勤六, 岩下信雄, 鳥山史郎; 醸造試験所報告第 117 号 1 頁
- (2) Reimer, Tiemann; Berichte, 9, 1285.  
Hassé; Berichte, 10, 2186.
- (3) Kolbe; J. für Prakt. Chem. [2] 10, 100.  
Hartmann; ,, [2] 16, 39.  
Ost; ,, [2] 20, 208.
- (4) Chem. Fabr. v. Heyden; D.R.P. 483 56; Friedländers Fortschritte der Teerfarben: Fabrikation 2, 132.
- (5) Brunner; Annalen, 351, 319.
- (6) Barth; Annalen, 154, 359.
- (7) Gräbe, Kraft; Berichte, 39, 797.
- (8) Friedländer, Löw-Beer; D.R.P. 170230; Chem. Zentl, 1906, II, 471.
- (9) Heymann, Königs; Berichte, 19, 705.
- (10) Kolbe; J. für Prakt. Chem. [2] 11, 24.
- (11) 萩原三郎, 龍居五郎; 軍醫雑誌第 234 号
- (12) 増田美保; 日本薬報第 8 年第 10 号 18 頁
- (13) Sai; G. Fischer; Annalen 127, 147.
- (14) Ost; J. für Prakt. Chem. [2] 17, 232.
- (15) Stohmann, Kleber, Langheim; J. für Prakt. Chem. [2], 49, 130.
- (16) Hlasiwetz, Barth; Annalen 134, 270.
- (17) Kolbe; J. für Prakt. Chem. [2], 10, 102.
- (18) Saizew; Annalen, 127, 133.
- (19) Fhory's Reaktion
- (20) Ladenburg, Fitz; Annalen 141, 250.  
v. Hoessel; J. für Prakt. Chemie [2] 49, 501,
- (21) v. Hoe. Reverdin; Bulletin de la Société Chimique de France [4], 3, 592.  
Chem. Zentl. 1908 II. 159.
- (22) Stohmann, Rodatz, Herzberg; J. für Prakt. Chem. [2], 36, 367.
- (23) Gräbe; Annalen, 139, 146.  
Hartmann; J. für Prakt. Chem [2], 16, 49.
- (24) Hewitt, Winmill. J. of Chem. Soc. of London. 91, 446.

## 実験の部

I.  $C_6H_5OK$  の製造

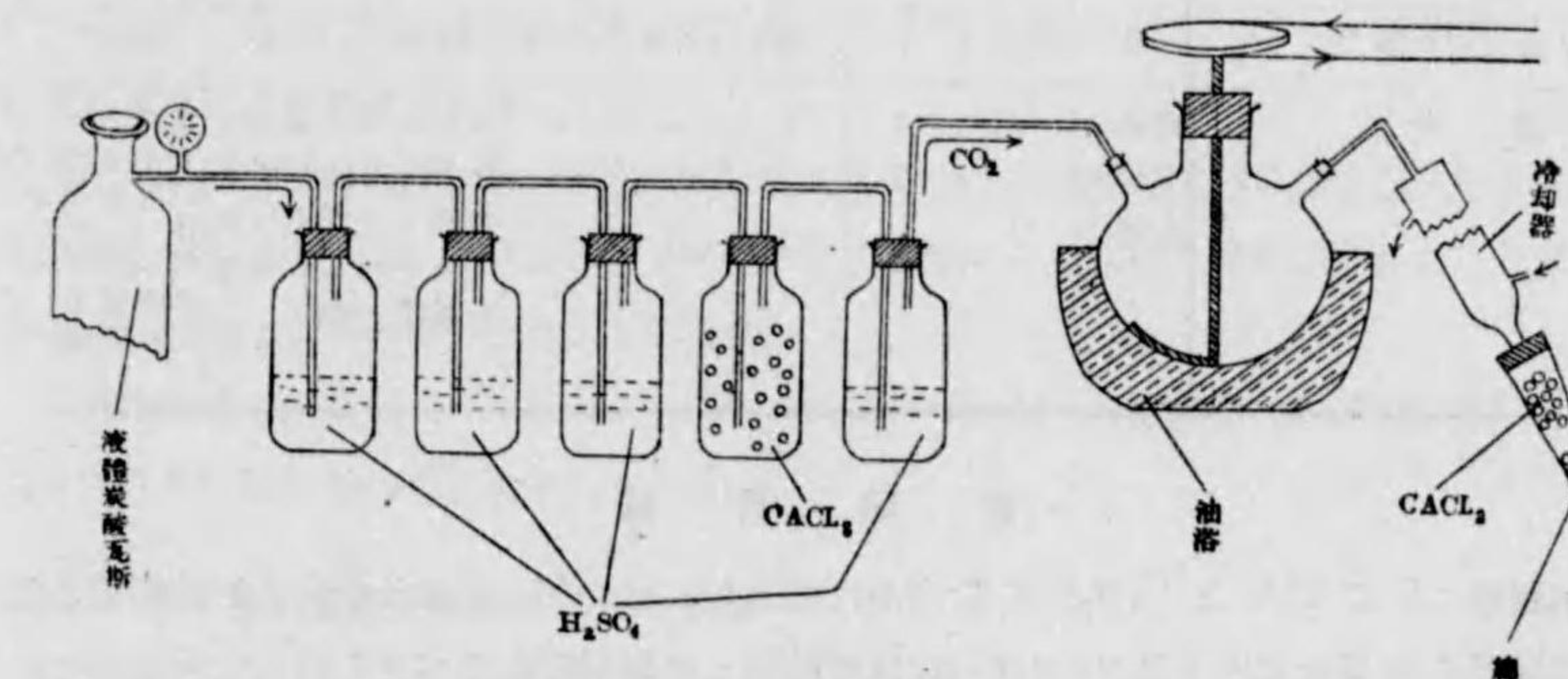
純苛性加里をニッケル又は磁性皿に取り少量の水に溶解し、攪拌しつつ徐々に當量のフェノールを添加す。然る後絶えず攪拌しつつ金網上にて加熱して水分の大部分を蒸發せしめ其の表面に被膜を生ずるに到れば空氣孔を閉塞し、輝焰、直火にて焰を動かしつつ加熱すべし。然る時は初めは帶黄褐色の餅狀の物質となる。之を焦焙せしめざる様細心の注意を拂ひ全質をよく攪拌混和し、殆ど固結すれば乾燥せる乳鉢に移して粉末となし、再びニッケル皿に移して加熱し充分乾燥せしむ。

固結すれば更に之を粉狀となして次に  $100^\circ$  に加熱せる真空乾燥器に入れ 3 耗以下にて 10—20 時間保ちて乾燥せしめ然る後粉狀となして硫酸真空除湿器に入れ 24 時間放置後使用に供すべし。

淡黄褐色の粉末にして極めて吸濕性なるを以て其の乾燥保存には特別なる注意を要するのみならず、其の良否が次のパラオキシ安息香酸の製品の收量に異常なる影響を及ぼすものなり。

理論的に  $C_6H_5OK$  を製造し得べし。

## II. パラオキシ安息香酸の製造



700 匁の圖の如き三口硬質コルベンに吸濕せしめざる様速かに  $C_6H_5OK$  を秤取し、之に充分乾燥せる  $CO_2$  を導入し他端の口には溜出するフェノールを凝縮せしむる爲に冷却器を附設し其の先端には更に、大粒の  $CaCl_2$  を充たせる管を装置して水分の侵入を防ぐ。中央の口にはコルベンの内容物を充分混和し得る如き攪拌装置を設くべし、導入  $CO_2$  は毎分 50—100 匁(室温)とす。



此の反應は次の如し。 $2C_6H_5OK + CO_2 = KO \text{---} COOK + C_6H_5OH$ . 即ち 2 分子のフェノールカリウムより 1 分子のパラオキシ安息香酸のデカリウム鹽と 1 分子のフェノールを得べし。

反應終了すればコルペン中の内容物を可及的少量の水に溶解し鹽酸(1:3)を以てコンゴロートを指示薬として中和し、40-50°に 5-10 分保ち次で水中に冷却して充分析出せしめ冷却せるヌツヅにて速かに濾過しクロールイオンの無くなる迄よく洗滌すべし。

次に結晶を少量の熱湯に溶解し適量の活性炭を添加し 30-60 分間保ち後保温ヌツヅにて濾過し濾液を水中に保持すれば美麗なる白色結晶を得、濾過して硫酸真空除濕器中に乾燥すべし。其の實驗條件は次表の如し。

實驗 番 號 (No)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OK 採取量(瓦)	30	50	30	20	28	50	20	43	31
室溫~150° 時間 (a)	0.40	4.00	4.00	15.00	4.00	8.00	10.00	2.00	5.00
150°~200° (b)	1.20	4.00	4.00	4.00	40.00	8.00	8.00	4.00	4.00
200°~220° (c)	1.30	9.00	40.00	1.00	4.00	3.00	6.00	12.00	12.00
220°~240° (d)	—	—	6.00	4.00	—	—	—	—	1.00
理 論 値 (瓦)	15.56	25.93	15.56	10.37	14.52	25.93	10.37	22.00	16.07
實 驗 値 (瓦)	0	5.7	0	0.6	5.5	4.5	4.2	6.3	15.0
收 量 %	0	21.98	0	5.78	37.88	17.32	40.00	28.25	93.34
備 考	初めより CO <sub>2</sub> を通ず	〃	〃	〃	〃	〃	コルペンを 70° に加熱してより CO <sub>2</sub> を通ず	コルペンを 180° に加熱して止してより CO <sub>2</sub> を通ず	反應半をすぐる頃 CO <sub>2</sub> を中止して 60-100° の熱風を 8 時間通ず

### 實 驗 過 程

本實驗に於て CO<sub>2</sub> と C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OK を完全に乾燥し、且外部より水分の侵入を防ぎ得るならば成品の收量を左右するファクターは反應時間と反應溫度なるべきを以て之を確定せんと欲し次の如く實驗を行へり。

即ち No. 1 の如き短時間にてはパラオキシ安息香酸を生ぜざるを知るを以て No. 2 は a, b, c, d 總てを増加せしめて 22% の收量を得たり。No. 3 に於ては高温の部 c, d を延長せしめたるに全部分解せり。No. 4 は低温 a の増加と高温 c, d の減少をなしたるに微量生ぜり。No. 5 に於ては b を増加して 38%, No. 6 は高温 c の減少低温 a, b を延長して 17% を得たり。

次に混在の恐れある微量の水分が低温に於て CO<sub>2</sub> と化合し、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を生じて C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OK を分解せしむるに非ざるやを疑ひ No. 7 は 70° にコルペンを加熱してから CO<sub>2</sub> を通じて 40% の收量を得たり。

次にコルペンによれば中間體としてサリチル酸のカリウム鹽を生じ、之が溫度の上昇によりて轉位して、パラオキシ安息香酸となる事を報ずるを以て先づサリチル酸のモノ及びデカリウム鹽を作り轉位の有無を調査せり。

即ち充分乾燥せる圖の如き容器に各 5 瓦宛を封入して石綿を以て被覆し鐵管に入れて下より加熱せり。

第 一 回		第 二 回		第 三 回	
室溫 ~ 150°	時分 1.00	室溫 ~ 150°	時分 0.45	室溫 ~ 150°	時分 0.30
150° ~ 170°	0.30	150° ~ 170°	1.00	150° ~ 190°	0.25
170° ~ 172°	6.30	170° ~ 185°	6.00	190° ~ 215°	5.00

上の條件に於ては何れもパラオキシ安息香酸を生ぜず。

モノカリウム鹽は開封する時爆音を發すれどもデカリウム鹽はかゝる事無し。又大氣壓の下にて油浴中に同様加熱したるに何れも分解して石炭酸の針狀結晶を生ぜり。

即ち上の條件に於てはサリチル酸のパラオキシ安息香酸への轉位は認め難きを以て、No. 8 に於ては 180° に豫めコルペンを加熱してから CO<sub>2</sub> を通じたるフェノールの溜出夥しく收量を増加する事能はざりき。

次に No. 9 に於ては b, c, 同一となして a を増加し、初めより CO<sub>2</sub> を導入したるも反應半をすぐる頃 CO<sub>2</sub> を中止して 60-100° に加熱せる熱風を 8 時間通じたるに果然收量著しく増加して 93.3% を得るに至れり。

猶其他熱風の溫度の上昇、K<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub> の添加をなして實驗を行ひたるも何れも良好な結果を得られざりき。

### III. パラオキシ安息香酸エステルの製造

無水の各種アルコールに充分乾燥せる鹽酸瓦斯を導入して 3% 含有せしめ之の 5-10 瓦に對しパラオキシ安息香酸 3 瓦の比に乾燥せる丸底コルペンに採り、逆流冷却器を附し、尙水分の侵入を防ぐ爲に CaCl<sub>2</sub> 管を附けて沸騰せる湯浴中に 3-4 時間保持すべし。

然る後過剰のアルコールを驅逐し、尋で最少量の酒精に全部を溶解せしめ、適量の活性炭を添加して濾過すべし。

エチルエステルは其の濾液に適量の水を加へ、冷却して充分析出せしめ濾過すれば白色の美麗なる結晶を得べし、之を硫酸真空除濕器に 24 時間保持すべし。



パラオキシ安息香酸 10 瓦酒精 30 瓦より 12.1 瓦のエチルエステルを得たり。其の收量は 100% にして、熔融點は 113° なりき。

ブチルエステルの際は其の濾液を 60~70° の湯浴上にて 5—20 耗の減壓にすれば「正」の方は淡黄油状の物質を得べし。之を冷却すれば結晶となるも「イツ」は完全には結晶せず。

パラオキシ安息香酸 10 瓦、正ブチルアルコール 20 瓦より 14.06 瓦のエステルを得たり。其の熔融點は 58—59° にして收量は 95% なり。又、3 瓦のパラに對し 10 瓦の正ブチルアルコールより 4.15 瓦のエステルを得たり。收量 98.34% なり。

「イツ」は其の成品を陶土板上にて乾燥して熔融點を測りたるに 90~92° を得たり。3 瓦のパラに對しイソブチルアルコール 10 瓦より 4 瓦のイソブチルエステルを得たり。收量は 94.80% なり。

尙此の得られたる正ブチルエステルを確むる爲に  $\frac{N}{10}$ -NaOH にてニウトラルレッドを指示薬として滴定せり。同時にパラオキシ安息香酸に對しても行ひ次の結果を得たり。

パラオキシ安息香酸 0.2 瓦を採る 之に當量の NaOH は 0.0579 瓦なり。	パラオキシ安息香酸正ブチルエステル 0.2 瓦を採る。
$\frac{N}{10}$ -NaOH 所要滴定數=14.29 耗 =0.0572 瓦 NaOH	$\frac{N}{10}$ -NaOH の所要滴定數=0.31 耗 =0.0013 瓦 NaOH

即ちニウトラルレッドを指示薬としてパラオキシ安息香酸を  $\frac{N}{10}$ -NaOH にて中和する時は COOH 基にのみ反應するを知る、且此の正ブチルエステルは殆ど完全にエステル化せり。

メチル、プロピル兩エステルも亦同様にして製し得べし。

#### IV. エステルの酒精に對する溶解度

50, 20, 0, % 酒精に乾燥せるエステルを秤取し、時々振盪しつゝ 48 時間保ちたる後乾燥秤量せる濾紙上に其の不溶分を濾しとり、硫酸眞空除濕器にて乾燥せしめ、秤量換算して 1 瓦のエステルを溶解するに要する酒精の最小耗數を確定せり。

其の結果は次の如し。

	1 瓦のエステルを溶解するに要する各種溶劑の耗數		
	エチルエステル	プロピルエステル	正ブチルエステル
50 % 酒精	11.3 (22°)	15.3 (22°)	36.8 (-4.5°)
20 % 〃	263.2 (〃)	914.3 (〃)	1052.6 (22°)
蒸 留 水	1063.8 (〃)	1612.9 (〃)	2343.8 (〃)

尙清酒並に醬油に對する各エステルの溶解度を測らんとせしも何れもエキス分多くして正確なる記録を得られざりき。

### 總 括

以上の實驗結果を總括すれば次の如し

- (1) 1 氣壓下にて  $C_6H_5OK$  と  $CO_2$  を反應せしめて 93% の收量にてパラオキシ安息香酸を得る條件を確定せり。
- (2) パラオキシ安息香酸に各種の鹽酸瓦斯を含有する無水アルコールを反應せしめて 94—100% の收量を以て其等のエステルを製造せり。
- (3) 正ブチルエステルの熔融點を測定して 58—59° なる事を知れり。
- (4) 各種エステルの 22° に求て、50, 20, 0% 酒精に對する溶解度を測定せり。



## 麴菌の蛋白分解酵素に関する研究 (第三報)

(醤油醗中の蛋白分解酵素量)

Über die proteolytische Enzyme des *Aspergillus oryzae*. (III Mitteilung)

Proteolytische Enzymmenge in die Maischen von *Schōryu*

技 師 黒 野 勘 六  
助 手 瀧 澤 澄 江  
元研修員 鳥 山 史 郎

著者は第一報に於て麴菌の蛋白分解酵素を分離研究し、Takatryptase, Takapepsinase 及 Takaereptase の三種を分離し各の性質を研究せり而して第二報に於ては麴菌の各品種に就て蛋白分解酵素の量を比較報告せり、今回は麴菌を使用せる醤油の醗中に溶存せる蛋白分解酵素の量を比較したり、其方法は一定量のゲラチン液を一定温度一定時間に於て分解して生ずるアミノ酸量を比較して以て間接に蛋白分解酵素の量を比較したり。

文献 (1) 醸造試験所報告, 第百十五號四二頁, 昭和七年

(2) 同, 第百十七號二九頁, 昭和八年

### 實 験

醤油諸味を普通濾紙にて濾過し其の濾液 5c.c. を供試液とし 1% ゲラチン液 5c.c. に混じり PH を 5.0 に保ちゼーレンゼン氏緩衝液 25c.c. を添加し尚トルエン 4c.c. を加へて防腐し 35—37°C 定温器中に保持す。但しゲラチン液は前記緩衝液中に溶解せるものなり。

アミノ酸の定量方法はウキルステツター氏法に依る即ち供試液 2c.c. を採り 90% 酒精になる如く強酒精を添加し十分一規定苛性曹達液にて滴定す。而して試験當初の滴定数と四十八時間後の滴定数との差の NaOH の c.c. 数を以て蛋白質分解酵素の強さを表はす。

醤油醗 桶番號	仕 込 後 日 數 (一月十一日迄)	蛋白質分解酵素の強さ (100 兎に對する NaOH 滴定兎數)			
		一月十一日	二月六日	三月十日	四月十二日
61	ケ月 9日	7.14	7.66	7.64	6.68
62	19 7	7.30	7.86	6.51	9.77
65	7 21	4.55	10.86	12.52	6.66
66	7 19	7.35	6.71	6.85	6.69
124	31 1	5.55	7.46	8.98	14.93
148	7 28	3.28	11.32	4.68	5.14
156	7 28	4.86	7.58	6.97	2.06
160	7 28	2.56	7.98	3.88	4.62



此の分析結果を見るときは醬油醗中に溶解せる蛋白分解酵素は醗の新古により規則正しき増減をなし即ち7箇月後のものも31箇月後のものも強さに於て差異なきもの如し、換言せば醗中に於て蛋白分解酵素は3ヶ年近くに及ぶも其力少しも衰へ居らざる結果を示し實に意外なる結果を示せり。此の點より考ふれば麹菌の蛋白分解酵素は餘程強き永續性を有するものなりと認めらる。

尙又醬油醗中の蛋白分解酵素は同一醗にても其採取の時期により一定したる強さを示さず又一定の増減をなさず。之れ醗の不均一性を示すものにして攪拌の不充分なるに因るべしと信ず。

## 工業用酒精の變性劑に関する研究 (第一報)

Studies on the denaturants for industrial alcohol. (Part I)

技 師 黒 野 勘 六  
元研修員 肥 田 一 夫

### 緒 言

工業用の酒精を變性するに用ふる物質は内外國共に從來メチールアルコールを主として之れにベンゾール、アセトン、石油ベンジンを加用するを普通とし、而して尙其工業的用途の如何により著色料、樟腦油、エーテル、ピリヂン鹽基、アムモニア水、頁岩又は石炭の乾餾により生ずる粗タール、骨油肝油等を用ふることあり、又木材乾餾物たる所謂 wood naphtha を用ふることあるも該物質は要するに粗製メチールアルコールとも認むべきものにして、不純物としてケトン類、エステル類、不飽和化合物、ピリヂン類の鹽基性物質を含有するものなり、其外又石油よりのタール物質等をも混用すること古來より行はれたる所なり。

然るに近時蒸餾機の發達により普通の變性劑にては容易に夫れを分餾することを得べく尙又分餾比較的困難なる木精は脱臭脱味等の手段により肉感的に酒精との混合を認知し難きものあり、尙又近年合成メチールアルコールの市販せらるゝもの多く此の物質は殆んど無臭に近く酒精との混合物を肉感的に區別すること全く困難となれり。斯の如き製品は稀れに脱稅的犯罪を構成し又は衛生上危険の結果を來たすこと少なからず。然かも今後酒精は石油代用燃料として益々其の用途を廣めんとしつゝあるは世界的の傾向なるを以て是等燃料酒精の變性も亦今後大に研究するの必要あり、要之するに一層完全なる酒精變性劑を見出すことは目下の急務なりと信ず、従つて余輩は先づ各種の物質に於て變性劑の價値を比較し最後に其優秀なるものに就て定量的及經濟的の比較研究を行はんとす。而して本報告は未だ完結に至らざるも第一報として今迄の研究結果を報告し餘は引續き次報に於て研究報告せんとするものなり。

### 實 験

#### 1. 各種染料の溶解並に着色の程度

獨逸製百二拾八種の染料に就て試験を行ひたり。其方法は各試料を 0.005 瓦宛 2 本の



試験管に採り、95%、及び 50% の酒精 10 兪を添加し、よく硝子棒を以て攪拌混和したる後先づ室温 (20°±3°) に於ける溶解並に着色の程度に就て試験せり。濁濁して判定のつき難きものは濾過して濾液に就て行へり。

次に其試験管を 50~55° の湯浴中に挿入して加温の際に於ける試験を行へり。便宜上實驗結果を次の如く表示する事とす。

溶解の程度		着色の程度	
-	全然溶解せず	○	全然着色せず
±	殆ど	○●	殆ど
+	微々溶解す	●	微々着色す
++	少し	●●	少し
+++	半ば	●●●	中位
++++	大部分	●●●●	高度
++++	完全	●●●●●	濃厚

因に色調の異なるものを同一の一貫せる記號を以て表示する事の不可なるは明なるも、他に適當なる方法案出し難きを以て上の如くなす事とせり。

試料 番號	試料の名稱	色 調	室温 (20°±3°) の時				50°~55° の時			
			95% 酒精		50% 酒精		95% 酒精		50% 酒精	
			溶解	着色	溶解	着色	溶解	着色	溶解	着色
1	Auramin O	黄色	+++ +	●●●	+++ ++	●●●	+++ +	●●●	+++ ++	●●●
2	Azorubin	赤色	+++ +	●●●	+++ ++	●●●	+++ +	●●●	+++ ++	●●●
3	Anilinblau 2B	青色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
4	Azosäurecarmin B	赤色	+++ +	●●●	+++ ++	●●●	+++ +	●●●	+++ ++	●●●
5	Aurantia	茶褐色	+++ ++	●●●	+++ ++	●●●	+++ ++	●●●	+++ ++	●●●
6	Azoblau	赤紫色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
7	Aurin	黄褐色	+++ +	●●●	+++	●●●	+++ ++	●●●	+++ ++	●●●
8	Alizarinroot	黄色	+++ +	●●●	+++	●●●	+++ +	●●●	+++	●●●
9	Äthylrot	赤血色	+++ ++	●●●	+++	●●●	+++ ++	●●●	+++	●●●
10	Alizarin (Nr. 51)	黄色	++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++ +	●●●
11	Alkaliblau 3B	赤色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●

12	Alkaliblau 6B	青色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
13	Alizarinindigo-blau	青色	+++	●●●	++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
14	Alizarin (No. 56)	黄色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
15	Anilinschwarz	暗赤色	+	●	+	●	+	●	+	●
16	Amaranth O		+	●	++	●●●	+	●	+++	●●●
17	Bayrischblau	青色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
18	Benzopurpurin 6B	赤色	+++ +	●●●	+++ ++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
19	Benzopurpurin 10B	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
20	Bismarkbraun	褐赤色	+++ +	●●●	+++ +	●●●	+++	●●●	+++	●●●
21	Bordeaux R	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
22	Brillantgrün	緑色	+++ +	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
23	Brillantkongo G	茶褐色	+++ +	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
24	Benzopurpurin 4B	茶褐色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
25	Benzoazurin G	紫色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
26	Baumwollblau	紫色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
27	Bromindigo 4B	青色	+	●	+	●	+	●	+	●
28	Bromindigo 2B	青色	±	●○	±	●○	++	●●	+	●
29	Benzofastskalet 4BS (小島)	赤色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
30	Chinolinrot	赤色	+++ ++	●●●	+++ +	●●●	+++ ++	●●●	+++ ++	●●●
31	Chrysophenin	黄褐色	+++ ++	●●●	+++ ++	●●●	+++ ++	●●●	+++ ++	●●●
32	Chrysoidin	赤血色	+++ +	●●●	+++ +	●●●	+++ +	●●●	+++ +	●●●
33	Chrysanilin	褐色	+++ +	●●●	+++ ++	●●●	+++ +	●●●	+++ ++	●●●
34	Cyanin	青紫色	+++ +	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
35	Chromotrop 2R	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
36	Chinolingelb (Nr. 88)	黄色	++	●●●	+++	●●●	++	●●●	+++	●●●
37	Chinolingelb (Nr. 26)	黄色	+++ +	●●●	+++	●●●	+++ ++	●●●	+++	●●●



38	Chromanilbraun R	褐色	+	●●	+++	●●●	+	●●	+++	●●●
39	P.-Dimethylamidoazobenzol-o-carbonsäure	赤褐色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
40	Dicyanin	青紫色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
41	Dianilblau	青紫色	++	●●●	+++	●●●	++	●●●	+++	●●●
42	Diaminblau 3B	青紫色	±	●○	+++	●●●	±	●○	+++	●●●
43	Eosin (Nr. 103)	橙黄色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
44	Eosin (Nr. 73)	黄橙色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
45	Erythrosin B	橙 色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
46	Eosin (Nr. 21)	橙黄色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
47	Erythrosin A	黄赤色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
48	Echtbraun G	暗褐色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
49	Echtrot D	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
50	Echtrot D(Nr. 57)	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
51	Filmgelb G	黄 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
52	Filmgelb T	黄 色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
53	Flavazin	黄 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
54	Gentianaviolett BR	紫 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
55	Guineagrün B	緑 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
56	Gentianablau 6B	青 色	++	●●●	+++	●●●	++	●●●	+++	●●●
57	Heliotrop BB	赤血色	++	●●●	+++	●●●	++	●●●	+++	●●●
58	Havannabraun I	暗褐色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
59	Immedialgelb D	褐色味	±	●○	±	●○	±	●○	±	●○
60	Immedialschwarz FF	毛 色	-	○	-	○	-	○	-	○
61	Immedialorange C	黄色味	-	○	±	●○	±	●○	±	●○
62	Indigotin	青 色	+	○	-	○	++	●●	+	●

63	Janusblau G	青色	++	●●●	++	●●●	++	●●●	+++	●●●
64	Janusgelb R	黄色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
65	Janusgelb G	黄色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
66	Kirschrot	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
67	Korallin	赤 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
68	Kongorot	赤血色	++	●●●	+	●●●	++	●●●	+	●●●
69	Kypenrot B	色 赤	+	●	±	●○	++	●●	+	●
70	Lichtgrün S	緑 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
71	Lichtgrün SF	緑 色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
72	Martinsgelb	黄 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
73	Metanilegelb	黄褐色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
74	Methylviolett B	紫 色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
75	Methylorange	橙 色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
76	Methyleosin	赤 色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
77	Methylviolett	紫 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
78	Methylenblau 2B	青 色	+++	●●●	++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
79	Methylblau O	青 色	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●	+	●●●
80	Methy enblau B.	青紫色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
81	Nigrosinbase	青 色	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●	++	●●●
82	Nigrosin (Nr. 76)	暗紫色	++	●●●	+++	●●●	++	●●●	+++	●●●
83	Neutralrot	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
84	Naphtholgrün B	緑 色	+	●●	+++	●●●	++	●●	+++	●●●
85	Naphtholschwarz B	赤褐色	±	●○	++	●●●	±	●○	++	●●●
86	Nigrosin	紫 色	±	●○	+++	●●●	±	●○	+++	●●●
87	Naphtholgelb S	黄 色	+	●●	+	●●	+	●●	+++	●●



88	Nachtblau	青色	-	○	++	●●●	-	○	++	●●●
89	Neucoccin	赤色	++	●●	+++	●●●	+++	●●	+++	●●●
90	Orange IV	橙 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
91	Orange III	黄橙色	+++	●●	+++	●●●	+++	●●	+++	●●●
92	Orange G	橙 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
93	Orange II	褐橙色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
94	Orange I	橙 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
95	Phosphin 3R	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
96	Ponceau 6RF	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
97	Ponceau 4R	赤褐色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
98	Ponceau 3R	褐 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
99	Purpurin	褐 色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
100	p-Rosanilin	赤 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
101	p-Rosanilin-hydrochlorid	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
102	Rosanilin-hydrochlorid	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
103	T. K. Rosanilin	黄赤色	+++	●●●	+++	●●●	+	●●●	+++	●●●
104	Rosanilin (Merk. 129 號)	赤 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
105	Rosanilin (80 號)	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
106	Rapid-filterrot	褐 色	++	●	+++	●●●	+++	●●	+++	●●●
107	Rapid-filtergrün	綠 色	++	●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
108	Rapid-filtergelb	黄 色	+	●	++	●●●	++	●●	+++	●●●
109	Rhodamin B	黄赤色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
110	Safranin	赤血色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
111	Säuregelb	黄 色	++	●●	+++	●●●	++	●●	+++	●●●
112	Säureschwarz B	赤紫色	+	●	++	●●●	+	●	++	●●●

113	Säureviolett 6B	青紫色	++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
114	Säurefuchsin	赤血色	++	●●	+++	●●●	++	●●	+++	●●●
115	Sudan 2G	黄 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
116	Sudan III	赤血色	+++	●●●	++	●●	+++	●●●	++	●●●
117	Tropäolin O	黄橙色	+++	●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
118	Tiefblau B Extra.	青 色	++	●●●	±	○	++	●●●	±	○
119	Thioindigoscharlach 2G	赤 色	+	●	+	●	+	●	+	●
120	Thioninblau	青 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
121	Thiazolgelb	黄 色	+++	●●	+++	●●	+++	●●●	+++	●●●
122	Toluidinblau	青 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
123	Uranin	黄橙色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
124	Viktoriascharlach 4R	赤 色	+	●	+++	●●●	+	●	+++	●●●
125	Viktoriablau B	青 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
126	Wasserblau 3B	青 色	++	●●●	+	●●●	++	●●●	+++	●●●
127	Wollschwarz 4B	青 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●
128	Wasserblau 6B	青 色	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●	+++	●●●

## II. 餾出液着色の有無

以上 128 種の染料に就て夫々 20 匁を秤量して 95.3% 酒精 100 匁を加へよく攪拌振盪して溶解せしめ、餾出液の着色度と比較する爲に對照液とし其 10 匁を分取し、殘部を 2 等分して枝附フラスコ及び三球デフlegメーターを附して蒸餾し夫々 30 匁の餾出液を得たり。

## 實 驗 結 果

何れの染料の餾出液も完全に無色にして色素と餾出液とは無關係なる事を知れり。即ち殆んど總ての色素液にて着色變性せる工業用酒精は簡單なる普通の蒸餾法によりて全く無色なる酒精に再製し得るものなり、従つて變性劑として色素は效果頗る乏しきものなり。



## III. 着臭劑添加に依る餾出液の有臭の有無竝に其の程度

着臭劑 0.05 匁を 100 匁のビーカーに採取し之に 95.3% 酒精 50 匁を添加し、よく振盪して酒精に對する溶解度を調査し、次に對照液として 5 匁を別取し殘部を 3 球デフレッグメーターを附して蒸餾せり。30 匁の餾出液をとり、水を以て 3 倍に稀釋し其の臭氣の程度を試験せり。

試験したる着臭劑は次の如し。

1. Pyridin, 2. Carbontetrachlorid, 3. Carbondisulfid 4. Chloroform 5. Xylol,
6. Ligroin, 7. Furfurol, 8. Phenol, 9. Methylalcohol 10. Benzin Petrol, 11. Acetaldehyd, 12. Aceton, 13. Benzolchlorat, 14. Brenztraubensäure, 15. Piperidin, 16. Kreosot, 17. n-Hexylalkohol, 18. Valeriansäure, 19. Acetal, 20. Capronsäure, 21. n-Butylaldehyd, 22. Chloraceton, 23. Benzaldehyd, 24. 石油, 25. Formalin, 26. Chlorbenzol, 27. 氷醋酸, 28. Ammoniak, 29. Butylalkohol, 30, 31. 藁竝に鋸屑熱分解抽出物

以上 31 種の着臭劑は何れも酒精に可溶性にして且其餾出液は有臭なるも、其の臭氣特に強烈にして變性用として適切と認めらるるものは次の如し。其有效度の強きものより順次これを記載す。

1. Chloraceton, 刺戟臭強烈にして終日鼻を去らず且嘔吐を催さしむ
2. Ligroin, Xylol
3. Pyridin, Carbontetrachlorid, Schweflige-säure, Carbondisulfid, 藁竝に鋸屑の熱分解抽出物
4. Kreosot, Furfurol, Acetal.

## 結 論

以上の實驗結果を總括すれば次の如し。

1. 128 種の染料をとり 95% 及び 50% 酒精の室温 ( $20^{\circ}\pm 3^{\circ}$ ) 竝に  $50^{\circ}\sim 55^{\circ}$  に於ける溶解竝に着色の程度を試験せり。
2. 上の 128 種の染料を 95.3% 酒精に溶解し、蒸餾をなして、餾出する液は何れも無色なる事を知れり。
3. 上の結論として色素を以て工業用酒精を變性することは其の効果乏しきものなりと斷ず。
4. 31 種の着臭劑を酒精に添加し、蒸餾し、餾出液の有臭の有無竝に其の程度を試験し次の數種を優秀なるものとして選定せり。
  1. Chloraceton.

2. Ligroin, Xylol.
3. Pyridin, Carbontetrachlorid, Schweflige-säure, Carbondisulfid, 藁竝に鋸屑熱分解抽出物
4. Kreosot, Furfurol, Acetal.
5. 上記の變性劑に就ては工業用の目的及種類によりて夫々利害得失あるべく、又變性劑の價額に就て經濟的の考慮をも要すべきを以て、是等の各論的研究は次報に於て研究報告すべし。



## 清酒酵母に依るグリセリン生成條件竝に清酒中のグリセリン含量に就て

On the conditions of the glycerin formation by *saké*-yeast and the glycerin content of *saké*.

技 師 黒 野 勘 六  
技 手 勝 目 英

### 緒 言

清酒中にはグリセリンの含量比較的多く而も清酒の種類により其含量の差大なり。従つて清酒中のグリセリン含量の多少が清酒の味に關係深き事は論を俟たざる處なり。特に最近に於ては甘味多き清酒の好まるゝに至りたる關係上糖分を多量に清酒中に殘存せしむる事よりも寧ろグリセリンを比較的多量に生成せしめ清酒の甘味を増大せしむる方が清酒の防腐性の點より觀るも極めて有利なるのみならずグリセリンの甘味は砂糖の甘味よりも穩かにして従つて清酒の品値を高むることも僅少なからざるものと思惟す。

元來グリセリン酸酵の理論はノイベルヒに依りて決定せられ砂糖の酒精酸酵副産物として生成せらるゝものなるが其グリセリン生成量は酒精酸酵の型式如何及び種々なる條件の差違に依り著しく差違あるものなるが故に著者は先づ清酒酵母の各種に就きて其グリセリン生成量を比較試験し次に酵母によるグリセリン生成に對する溫度、水素イオン濃度、麴汁の糖濃度及び無機鹽類添加の各種條件の影響を試験せり。尙最後に優良清酒 22 種に就きグリセリンの含量を定量したり。

清酒中のグリセリン定量法には從來ボルグマン氏の石灰法、ポツジー・エスコアの重クロム酸鹽法等を用ひ居たりしも該方法は頗る不正確にして一定の結果を得難きのみならず實驗に長時間を要するが故に該方法より更に正確なるグリセリン定量法を以て清酒中のグリセリン含量を知る事は研究上急務なることなり。よつて著者は經費の高價なる缺點を有すると雖も比較的正確なるグリセリンの定量法たるツァイセル及びファンター氏の沃化水素酸法(S. Zeisel u. Fanto: Zeit. f. physiol. Chem. 50, 22, 1906)を採用し、其定量装置はシュトライター氏 (Stritar: Zeit. f. analyt. Chem. 42, 579, 1903) の考案に係る装置を使用して本試験を施行せり。該實驗方法は醸造試験所報告第 110 號 18 頁(昭和 6 年)に詳記せり。

勿論此定量法はアルコール基を有する總ての化合物に作用するものなれども清酒中に存するグリセリン以外のアルコール基を有するものはエチールアルコールを主とし其他フー



ゼル油の成分たる各種高級アルコールを含有し又アセチルメチルカルビノール及びブチレンジライコールの微量を含む事も認められ居れり。然るに本定量法を行ふに先立ち試料清酒を十分に温浴上にて蒸發せしむる事によりてエチルアルコール、フーゼル油及びアセチルメチルカルビノールは殆ど之を驅逐し得るものなり。尙ブチレンジライコールは沸騰點比較的高きを以てグリセリンと混在すれども清酒酵母を麴汁に純粹培養せる場合には殆ど生産せられざること既に著者等の報告せる所なるを以て本試験の如きグリセリン醸酵試験に於ては本定量法を用ふるも不合理ならず、只ブチレンジライコールはバクテリアの繁殖によりて生産せらるゝこと多きを以て清酒中には微量の存在は免れざるべしと雖も其含量はグリセリンの含量に比し極めて少きを以て正確なる試験を要する場合の外之を別々に定量する必要なく全部グリセリンと看做すも従來のグリセリン定量法の誤差過大なるに比し遙かに正確なるものと認め得べし。

### 實 験

#### 1. 酵母の種類とグリセリン生成量

ボーリング 12 度の麴汁 50 匁宛を三角瓶に採り綿栓して 30 分間 2 回蒸氣殺菌し之に日本醸造協會酵母第 1 號、第 4 號及び第 5 號の三種を移植し比較の爲無添加のものと共に 25 度の恒温器中に入れ二晝夜放置し濾過し濾液 5 匁宛を蒸發皿に入れ湯煎浴上にてアルコール性揮發分を揮發せしめ後 5 匁の温蒸餾水にて定量瓶中に洗ひ出し定量を爲す。

二晝夜後に於けるグリセリン生成量の定量結果は下記の如し

	試料 5 匁に對する 沃化銀(瓦)	試料中の總グリ セリン量(%)	醸酵により生成せられたるグリセ リン %
比較(無添加)	0.023	0.179952	—
醸造協會酵母 第 1 號	0.025	0.195600	0.0156
第 4 號	0.024	0.187776	0.0078
第 5 號	0.034	0.237849	0.0579

以上の結果を觀るに日本醸造協會酵母第 1 號、第 4 號及び第 5 號による麴汁の醸酵中生成せらるゝグリセリンの量は夫々異り第 1 號は第 4 號酵母の約倍量にして第 5 號酵母の場合には之等兩者より遙かに其生成量多く 4 倍——8 倍位増大することを認めたり

#### 2. 醸酵温度とグリセリン生成量

グリセリン生成量最も大なる第 5 號酵母を使用して各種温度に於て醸酵せしめたる場合のグリセリン生成量を試験したり、試験に供したる麴汁はボーリング 12 度にして其結果は下表の如し

醸酵温度	醸酵日數	試料 5 匁に對する 沃化銀(瓦)	試料中の總グリ セリン量(%)	生成せられたるグリセ リン量(%)
10	17	0.0254	0.19873	0.0188
20	8	0.0432	0.33796	0.1580
25	8	0.0548	0.42885	0.2489
30	6	0.1164	0.91071	<b>0.7301</b>
40	5	0.1122	0.87785	0.6979

此定量結果を見るに攝氏 10 度に於てはグリセリンの生成量極めて僅少にして醸酵日數 17 日間の長時日に涉り尙 20 度にて 8 日間醸酵せしめたる場合の八分の一のグリセリンを生成せしに止まれり。而して 20 度以上に於てはグリセリンの生成量稍多く其温度に比例して増大し 30 度に於て極大値を示し 40 度に至れば再び漸減するを認めたり、即ちグリセリンの生成量は醸酵温度 30 度附近に於て最も大なることを認めたり。

#### 3. 水素イオン濃度とグリセリン生成量

ボーリング 12 度の麴汁を十分一規定苛性曹達にて中和後殺菌し第 5 號酵母を移植して 25 度の恒温器中にて醸酵せしめ 1 週間後グリセリンの生成量を試験せり。本試験に於て酸性度の調節には乳酸と苛性曹達を使用せり。

酸性度	試料 5 匁に對する 沃化銀(瓦)	試料中の總グリセ リン量(%)	生成せられたるグリ セリン量(%)
乳 酸 添 加 % 0.005 0.02 0.1 0.3 0.5	0.0560	0.4381	0.25815
	0.0970	0.7589	0.57895
	0.0730	0.5712	0.38125
	0.0818	0.6400	0.46005
	0.0393	0.3075	0.12755
比較麴汁 中 性	0.0864	0.6760	0.49605
微アルカリ性	0.1062	0.8309	<b>0.65095</b>
	0.0494	0.3865	0.20655

次にブツファー液を作り各種水素イオン濃度に於ける試験を爲したりブツファー液は磷酸一加里( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 22.6 瓦と枸橼酸 35.7 瓦とを水 500 匁中に溶解し 2.5 規定のアムモニアにて PH を調節したり。35 度の恒温器中にて 3 日間醸酵せしめたる結果は次の如し

PH	試料 5 匁に對する 沃化銀(瓦)	試料中の總グリセ リン量(%)	生成せられたるグリ セリン量(%)
3.7	0.0550	0.4303	0.2503
4.7	0.0514	0.4022	0.2222
6.1	0.0732	0.5727	0.3927
6.9	0.1184	0.9264	<b>0.7465</b>
8.0	0.0400	0.3130	0.1330



此結果によれば PH 4.7 及び PH 3.7 の比較的酸性なるメヂウムに於てはグリセリンの生成量少く PH 6.1 に於ては PH 4.7 の場合の約倍量となり更に PH 6.9 に於ては PH 6.1 の場合の約倍近くとなり極大値を示せり而して PH 8.0 のアルカリ性に至れば生成量激減するを認めたり、即ちグリセリンの生成量はメヂウムの中性なる場合最も大なることを認む。

#### 4. 糖濃度とグリセリン生成量

糖濃度ボーリング 10, 15, 20, 25 及び 30 度の麴汁に夫々第 5 號酵母を移植し 25 度の恒温器中にて 1 週間醸酵せしめグリセリンの生成量を定量したり。其結果次の如し

麴汁糖濃度 (ボーリング)	試料 5 匁に對する 沃化銀(瓦)	試料中の總グリセリン 量(%)	生成せられたるグリ セリン量(%)
10	0.0578	0.4522	0.27225
15	0.0610	0.4773	0.29735
20	0.0774	0.6056	0.42565
25	0.1482	1.1595	0.93600
30	0.1592	1.2456	1.06565

醸酵の経過は糖濃度低き程旺盛なりしも生成グリセリン量は糖濃度の高き程増大するも其増加率は必ずしも糖濃度に正比例せずと雖もボーリング 25—30 度の場合最も大なるを認めたり。

#### 5. グリセリン生成量に磷酸鹽添加の影響

ボーリング 15 度の麴汁に磷酸二加里, 磷酸三加里, を添加し醸酵せしめグリセリンの生成量を定量したり, 其結果下表の如し

磷酸二加里添加(%)	試料中の總グリセリン 量(%)	生成せられたるグリセ リン量(%)
2	0.2347	0.05475
4	0.31581	0.13585
6	0.98895	0.80900
10	1.05157	0.87162
20	0.64939	0.46944

上表を觀るに麴汁に磷酸二加里を添加せし場合其グリセリン生成量は漸次増大し磷酸二加里の添加量 6—10% の場合極大値を示し 20% 添加の場合に至ればグリセリンの生成量約半減するを認めたり。

次に磷酸三加里を使用せし試験結果を示せば下記の如し

磷酸三加里添加(%)	醸酵終了後の 總葡萄糖(%)	試料中の總 グリセリン (%)	生成せられた るグリセリン 量(%)	消費せられたる糖 100 に對するグリ セリン生成量の比
0 (無添加)	4.250	0.9780	0.7980	5.9821
0.1	2.115	0.8387	0.6588	5.4108
0.5	2.115	1.0891	0.8896	5.7400
1.0	2.150	1.1689	0.9890	6.3807
3.0	1.630	1.4766	1.2966	8.1047
5.0	1.560	2.1184	1.9385	12.115

備考 試験に供したる麴汁濃度はボーリング 18 度, 醸酵温度は 30 度なり, 醸酵前の葡萄糖量は 17.60% なり。

此結果より結論すれば磷酸三加里の場合は磷酸二加里の場合よりもグリセリン生成量著しく増加し, 其添加量 0.5% 以下に於ては無添加と大差なしと雖も 1% 以上に於てはグリセリン生成量漸増し 5% 添加のものに於ては無添加の約二倍以上に達するを認め消費せられたる糖に對しグリセリンの生成量は約 12% に及べり。

#### 6. 清酒中に含有せらるるグリセリン量

本定量法により優等清酒の新酒及び古酒に就きグリセリンの含量を定量したる結果は下記の如し

##### 新 酒

酒 銘	試料 5 匁に對する 沃化銀(瓦)	グリセリン含量 %	葡萄糖 %	エ キ ス %
白 梅 イ 號	0.0606	0.4752	2.7180	4.6980
日ノ出正宗一號	0.0972	0.6838	3.0000	5.0820
白 梅 ロ 號	0.0277	0.3844	—	—
吉ノ川	0.0694	0.5442	3.2920	5.8470
彌 漫	0.0639	0.5011	3.8760	6.1750
金鷄正宗イ號	0.0549	0.4305	4.1680	7.5650
花 春	0.0755	0.5920	2.5720	4.9620
菊ノ世ロ號	0.0821	0.6438	1.8650	4.5760
〃 イ 號	0.1218	0.9568	—	—
白 花	0.1498	1.1729	2.6090	4.9340
月桂冠イ號	0.1130	0.9883	2.9270	5.0910

##### 古 酒

銘 酒	試料 5 匁に對する 沃化銀(瓦)	グリセリン含量 %	葡萄糖 %	エ キ ス %
瑞 鷹 一 號	0.0764	0.5977	3.2800	5.5640
粹 界 二 號	0.0574	0.4491	3.1840	5.3150
千代ノ園 三 號	0.0634	0.4960	—	—



浦霞イ號	0.0392	<b>0.3067</b>	—	—
香露二號	0.0744	0.5821	3.0560	5.5440
善哉イ號	0.2014	<b>1.5758</b>	—	—
北ノ譽二號	0.1272	0.9952	2.5220	5.0940
明眸ハ號	0.0394	0.3083	2.4900	5.6910
菊白露二號	0.0424	0.3317	—	—
周東美人ロ號	0.1242	0.9717	2.6180	4.6230
千福イ號	0.1544	1.2080	2.8740	5.8130

以上の表を觀るに新酒及び古酒のグリセリン含量は其種類により比較的大なる差違あり。而して新酒と古酒とのグリセリン含量を比較するに特記すべき差を見出し難し。

清酒中のグリセリン含量は新酒に於ては 0.3844% — 1.1729% を示し古酒に於ては 0.3067—1.5758% を示せり。

### 結論總括

本報告に於ては麴汁の清酒酵母による醱酵に際し各種条件のグリセリン生成量に及ぼす影響を試験し尙優良清酒の新酒並に古酒中に含有せらるゝグリセリン量を定量せり、其結果を總括すれば下記の如し

1. 日本醸造協會酵母第 1 號、第 4 號及び第 5 號の三種による麴汁の醱酵に際し生成せらるゝグリセリン量は第 5 號酵母が最大にして第 1 號酵母之に亞ぎ第 4 號酵母最も僅小なり。
2. 第 5 號酵母による麴汁の醱酵に際し生成せらるゝグリセリン量は攝氏 30 度附近に於て最も大なり。
3. 酵母による麴汁の醱酵に際し生成せらるゝグリセリン量は PH7 即ち中性に於て最も大なり。
4. ボーリング 10—30 度の各種濃度に於ける麴汁の醱酵に際し生成せらるゝグリセリン量は必ずしも糖濃度に正比例せずと雖もボーリング 25—30 度の場合最も大なり。
5. 酵母によるグリセリン生成量に對する磷酸鹽の影響をみるに磷酸二加里の場合は 6—10% 添加の場合最大にして磷酸三加里の場合は 5% 添加のもの最大なり、而して此場合消費せられたる糖に對しグリセリンの生成量は約 12% に及べり。
6. 新酒及び古酒中のグリセリン含量は其種類により比較的大なる差違あり、而して新酒と古酒とのグリセリン含量間に特記すべき差を見出し難し、清酒中のグリセリン含量は新酒 (11 點) に於て 0.3844—1.1729%、古酒 (11 點) に於て 0.3067—1.5758 を示せり。

## 味噌中の細菌類に就て (第一報)

(味噌中の細菌類の學術的試験)

On bacteria in *miso*. Part I.

(Scientific research for bacteria in *miso*)

技師 松本 憲次

元研修員 青森 豊

### 目次

#### 第一編 味噌中の細菌類の學術的試験

##### 緒言

1. 市販各種味噌中に於ける細菌調査
  - (イ) 各味噌中に存在する細菌數
  - (ロ) 味噌中より細菌の分離狀況表
  - (ハ) 實驗方法
3. 分離細菌の特性
4. 分離細菌名と現はれたる味噌名
5. 分離細菌名と其統計數

##### 結論

##### 文獻

- 附録 1) 細菌型狀寫圖  
2) 麴液膠穿刺培養



## 第一編 味噌中の細菌類の學術的試験

## 緒 言

味噌に関する研究中従来行はれたるものには、化學的成分の研究可なり多く、最近に至り櫻井芳人氏の味噌の成分の試験報告、鈴木恒也氏の味噌醸造中に於ける含窒素物就中「グルタミン」酸の増減に就て、又郡川敬次郎氏の市販味噌中の「グルタミン」酸等の報告を見聞したり。營養的研究としては、高田亮平氏の味噌の營養的考察として、特に「ヴァタミン」B<sub>1</sub> に就ての報告を發表せられたるは注目に値するものなり。

更に一轉して、微生物學的研究に就ては古くは西村寅三氏の味噌中の酵母菌類に就き詳細に互り試験報告あり。其他梅野明二郎氏の味噌醸造の研究より味噌の原料に関する研究等あり。近來に至り特に味噌に關係する研究も著しく現はれたる傾向あり。

以上の如く種々味噌に関する研究成績も顯著なるものあるも、醗て細菌に關する試験甚だ僅少なり。最近進藤正利氏は味噌醸造に關する細菌類に就て(第一報)として日本農藝化學會小集會(昭和七年十一月)に於て發表せられ、其結果の梗概を摘録すれば下記の如し。

各地醸造場二十二ヶ所より各種味噌約四十種の寄贈を受け、細菌類を二百種程と酵母菌四十種、絲狀菌三十種を分離せられ、主として好氣性菌を研究し、澱粉及膠の液化等に就き實驗し、細菌を三十種程に淘汰し、其結論としては、細菌の種類に依り各種の味噌に見出さるも、特種味噌のみに存在するものあり。白味噌温醸型に各微生物に富むものと然らざるものとありて一定せざるも、長期を要する味噌には、大體一定するが如し。

以上の外に、味噌に關する細菌類に就ての研究少なく、殊に應用に關しての研究報告絶無と云ふも過言にあらず、著者は元研修員青森豊氏及三橋皓太郎氏の援助を得て、味噌に關係する細菌類を研究したるを以て茲に報告せんとす、因に附言したきは青森氏は大方學術的方面に三橋氏は實際方面を擔當せられたる事なり。

## (1) 市販各種味噌中に於ける細菌調査

資料 昭和四年二月初旬各種味噌十四種程に就き調査したり。

好氣的状態に於ける味噌中細菌數調査を下記方法に依り行ひたり。

方法 味噌二瓦宛を殺菌水(5% NaCl の 50 兪を入れたる)中に取り、良く振盪し、殺菌せる「ピツベット」にて 0.5 兪宛を取り、麴寒天扁平培養を爲し、最初の 25°C—17°C に保ち、二日目と五日目に觀察したり。聚落の計算法としては、顯微鏡に依りしものにして、先

づー視野の面積を算出し、其の内に現はれたる聚落數を各所に於て數へ平均をなし、其れに「シヤレー」の底面の面積を求めて換算し、全聚落の概數を推算したり。下記其の實驗結果を示すべし。

## (イ) 各味噌中に存在する細菌數

味噌	第二日目に於ける聚落の模様	試料 1 瓦中に於ける細菌の總數
(東京) 甘味噌	内形、褐色を呈し、中央に黒點あるもの多し、黑色、不透明のものも可なり多し。	134,085
(東京) 並仙台	同上	63,850
(東京) 本仙台	同上	89,390
(東京) 最上仙台	褐色味を有し、透明なるもの、圓形褐色を呈し、中央に黒點を有するもの。	76,620
(東京) 乳熊仙台	黑色不透明のもの割合に多く、其他同上。	166,010
佐渡	黑色のもの、褐色を呈するもの相半す。	12,770
越後	褐色、中央黒點を呈するもの多く、尙透明及不透明のもの相當にあり。	217,090
玉	圓形、褐色、半透明なり。	57,465
國	同上のもの、中央に黒點を存するもの放射狀に流れ、尙透明狀のものあり。	83,005
福全島	褐色半透明のもの多し。	70,235
信全州	放射狀に流れ横がり乳灰白色半透明を呈す。	51,080
松岡	褐色半透明のもの多し。	102,160
乳熊	圓形不透明のもの多く、褐色のものもあり。	140,470
甘味噌	同上	229,860
支那味噌	—	—
支那諸味	—	—

以上の結果より推定するに、市販味噌 1 瓦中には最少 13,000 内外より最多 229,860 位の細菌存在することゝなるも、實際數に於ては、此れ以上の數量を示すものなるべく、殊に嫌氣的細菌、他に酵母菌なども相當に出現すべし、更に考究する時は、培養基の相違により特種菌の存在を認むることあると同時に、培養條件により繁生する菌あるべし、例へば高温細菌の如き其の一例なり。

要するに、味噌中の細菌數精確なる數量を現はす事困難なるも、實驗的に現はれたる結果より觀る時は、大體に於て、細菌作用の影響あることを想像し得るものなり。



好気性菌の分離

前記細菌数調査に使用したる資料を採り夫々一白金耳量宛を移植し麴寒天扁平培養をなし、一種に就き二枚宛行ふ。30°C に二日間培養し發生せる細菌聚落の異なるもの、代表的のものを選び夫々斜面培養を爲し殆ど類似状態の繁殖を爲したるものは淘汰し、約二十種類を得たり。

(ロ) 味噌中より細菌の分離状況表

好気性菌	味噌															備考		
	越後	佐渡	乳熊	△	△	△	△	松岡	⑤	福島	信州	玉一	國	乳熊	支那		支那	
	⊕	甘	甘	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	
No. 3								⊕	+									
◇ 4															⊕	+		
◇ 5			+					⊕		+								
◇ 6								+					+				⊕	
◇ 7								⊕										
◇ 8								⊕		+								
◇ 9	+							⊕	+			+	+					ハケ月間経過味噌
◇ 12	⊕		+		+							⊕		+				
◇ 13												+			+	+		
◇ 15					⊕								+					一週間(48°C)
◇ 16						⊕												一週間
◇ 17								⊕										
◇ 18										⊕								一週間(48°C)
◇ 19										⊕								
◇ 20		⊕																
◇ 21														⊕				
◇ 22															⊕			
◇ 23																	⊕	

+印は分離したる細菌を示し

⊕印は代表的に採用し実験を爲したるもの

以上の結果より観るに、一種の味噌より多きは四種位を分離したるものあり。

(附記) 前表に示したる No. 17 以後及表中に記載なき K. 1 及 K. 2, K. 3 は何れも嫌氣的培養法により分離したるものにして、先づ前記味噌十五種を採りブフナー氏「ピロ

ガロール」法により一日間 30°C に培養し、四回繰返し、後「ロール、カルチャー」を爲し、分離したり。培養液は麴液と肉汁を採用したり。

味噌名	肉汁	麴液	味噌名	肉汁	麴液	味噌名	肉汁	麴液
⑤ 乳熊屋甘	No. 17		國	—	K. 1	△ 本	No. 21	
△ 甘	—	K. 3	佐渡 ⊕	No. 19		支那味噌	No. 22	
△ 最	No. 18		乳熊屋仙臺	—	K. 2	支那諸味	No. 23	
			全	No. 20				

以上の表より観る時は、肉汁に繁殖するものは、麴液に繁殖するものより多く、而して麴液中に發育したるものと、殆ど三種共乳酸菌なり。其の内 K. 1, K. 3 は同種類なりしを以て淘汰し、記載を省略したり。

(ハ) 實驗方法;

味噌を 2 瓦宛を殺菌水 (5% NaCl. 50 兎を入れたる) 中に良く振盪し殺菌せし「ビベツト」にて 0.5 宛を取り麴寒天扁平培養を爲し、最初の二日間は 27°C に、次の三日間は 25°C に保ちたり。斯くして培養したるものは、一方聚落数を數へ、尙其内より異なる細菌を分離したり。

培養方法は、普通に行ひたるを以て特記することなきを以て省略す。

馬鈴薯培養基 市販の新鮮なる芋を求め、之を一度 0.1% 昇汞水にて充分に洗ひ、然る後清水にて昇汞の痕跡もなき様水洗し、外皮を去り、1 匁位の厚さの徑 5 匁位の長さに切り、豫め殺菌を爲せる「シャーレ」中に入れ、濕熱殺菌二時間、第二日目及第三日目には四十分間宛を爲し、冷却するに及んで直ちに 30°C の恒温器中に一日間保ち、第四日目、一時間半殺菌した後使用する。

各種炭水化物添加培養液

各種炭水化物を夫々 2% を含む様な肉汁を調製し、之を小試験管に入れ濕熱殺菌三十分間宛三日間行ひたる後、之を使用す。〔27°C に四日間培養後検査す〕

味噌培養液

市販の若き味噌(仙臺味噌)を求め 20 瓦に對し 5% 食鹽含有の水を 50 兎添加し、60°C に保ちて浸出すること、二時間にして一度煮沸し、濾過し中和後、透明液を得るに及び、之を試験管に詰め、濕熱殺菌を爲すこと一時間半、第二日目及第三日目に四十分間宛行ひ、第四日目は 30°C の恒温器中に保ち、第五日目に一時間殺菌して使用したり。

發育最適温度 本試験を行ふに、先づ、内容同大の小試験管に夫々肉汁を同量宛取り、常法により殺菌し、一方試験せんとする「バクテリア」を肉汁液に培養を爲し、之より夫々一白金耳宛を取り、同一種のものに六本宛移植、之を夫々 25°, 30°, 35°, 40°, 45°, 50°C 等を保てる恒温器中に保ち、數時間毎に取り出し、何れの温度のものが最も發育するやを電



光の中にて肉眼鑑定を爲したり。

死滅温度 液体培養を爲し「バクテリア」の發育したるを認め、直ちに 50°, 60°, 65°, 70°, 75°, 80°C 等に夫々用意せし湯煎中に三十分間宛保ち、次に尙一度 30° の恒温器中に一日間放置後検し、尙發育するや否を見、て其菌體の死滅したる温度を決定したり。

生酸量試験 150 ㄾの麴液を三角瓶に入れ、炭酸「ソーダ」にて中和し、後ち常法の殺菌を行ひ、培養を爲し、其の一定量を採り、普通法により總酸量と揮發酸量を定量したり。

以上の外は、何れも普通法の培養を行ひ、其の状態を観察して記載したるを以て、其の方法を省略す。

### (3) 分離細菌の特性

細菌の名稱 No. 3. バクテリアム, ウルガレ(ハウゼル) 變種 I.

分離味噌製造所及種類 松岡氏味噌

檢鏡の性状 培養基, 肉汁斜面, 温度 30°C 期間一日間。

運動性あり 形状, 長桿状菌, 紡錘形にして個々に分散す。

長さ 5—7 $\mu$  幅 0.6—0.7 $\mu$

染色グラム氏法着色す。

#### 培養試験

麴液寒天扁平培養 乳灰褐色の光澤ある稍、透明にして中央に有色の一點あり。

六十倍檢鏡にて濃褐色, 中央暗褐色の核状を爲す, 聚落は圓形なり。

麴液寒天斜面培養 27°C に三日間培養に於て帯褐乳白色, 光澤を爲し, 稍、透明凝結水は濁り, 皮膜を形成せず。

肉汁寒天斜面培養 30°C に一日間の培養に於て乳灰白色, 滑澤にして, 流走状を呈し, 「シャーレ」の裏面より透視する時は, 乳白不透明なり。

麴液膠穿刺培養 室温に於て第五日目に於ては發育不明なるも, 十日目に於て皿状に膠を液化し, 約十六分の一位なるも十五日目には八分の一位に進み, 液化汁中に綿状の沈澱を認め; 十八日目頃には, 試験管形状に上部より溶解し, 液は中性にして漬物臭あり。

馬鈴薯培養 30°C に二日間の培養, 乳白灰色にして光澤あり。全面に不規則に擴がる。

牛乳培養 30°C に於て第一日目に上層僅に透明, 第三日目に上層八分の一位半透明状態とあり。第四日目には四分の一に進み第五日目には全容の二分の一透明となる。液は「アルカリ」性にして, 漬物様臭氣あり。第六日目に於て分解完了せり。

味噌汁培養 30°C に四日間培養したるも繁殖せず。

食鹽に對する抵抗試験 10% 食鹽含有の肉汁に培養したるに繁殖し, 白濁したるも, 麴液の場合は 30°C に三日間培養するも繁殖せず。

發育温度 肉汁にて 37°—42°C には良く發育し, 25°—30°C にも發育するも, 45°C に於ては僅に繁殖し, 50°C 以上に繁殖の様なし。

死滅温度 50°C に三十分間保ちたるものは繁殖せず。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	薄き被膜を形成し, 液稍、潤濁し, 沈澱少なし。漬物臭稍、あり。	(—)
葡萄糖	液潤濁し, 沈澱相當にあり。少しサラサラす。	同上 ×
ガラクトース	薄き乳白色の被膜を形成し, 液混濁し, 少しく沈澱あり。 漬物臭相當にあり。	×
麥芽糖	同上	(—)
ラヒノース	切れ切れの乳白色の薄き被膜を形成し, 沈澱は相當に多く綿の如し。漬物臭少しあり。	(—)
甘蔗糖	同上	漬物臭相當あり。(+)
澱粉	液潤濁し, 沈澱を振盪する時は煙状に立つ。漬物臭稍、多し。	(+)

#### 標 徴

本菌は, 圓形且多少隆起したる聚落を形成し, 稍、褐色味ある, 光澤あり。聚落を檢鏡するに中央に暗褐色核状の斑點あり。周囲は淡くなる。菌體は稍紡錘形の長桿状菌 長 5—7 $\mu$  幅 0.6—0.7 $\mu$  を有し, 運動性なり。胞子を形成す。麴液寒天斜面培養に於ては, 稍、透明狀濕潤光澤あり。淡褐色を呈し, 又凝縮水の潤濁状は「バリテリウム, ウルガレ」(Hauser) に極似す, 牛乳に對し漸進的に液化するも、凝固せざる點, 且つ「アルカリ」性を呈するは「ウルガレ」と異なる。馬鈴薯上の繁殖は黄白色に滑に繁殖するは類似す。

以上の諸點, 其他一般培養特性上より觀て「バリテリウム, ウルガレ」の變種に編入するを至當と認む。唯本菌は, 食鹽に相當抵抗力を有するを以て, 味噌醸造に際し, 繁殖するも, 45°C に於て僅少の發育を爲すに過ぎず, 故に高温速醸の場合には, 不適當と認む。本菌は, 天然味噌より分離したるを以て, 資料味噌中には繁殖し, 熟成の役目を果すべき菌の一種なるも, 液体培養状の結果より, 漬物臭を發つを以て優良と認め難し。

細菌の名稱 No. 4. バクテリアム, ウルガレ, ベタ, ミラビリス(ハウゼル)變種。

分離味噌製造所及種類 支那産味噌。

檢鏡の性状 培養基, 肉汁寒天斜面, 温度 30°C 期間一日間。

運動性あり。形状楕圓形, 小短桿菌なり。

長さ 0.8—0.70 $\mu$  幅 0.7—0.75 $\mu$

染色グラム氏法 染色せず。



## 培養試験

麴液寒天偏平培養 帯褐色、光澤あり。外側は少しく透明、六十倍にて検鏡するに一樣灰褐色、中央部に至り暗褐色、圓形隆起せる聚落なり。

麴液寒天斜面培養 27°C に三日間の培養に於て、灰白色光澤ある稍、半透明、滑にして、流走状の繁殖を爲し、凝縮水は濁る。

肉汁寒天斜面培養 乳白色、寒天に作用して螢光を有す、裏面より見る時は、一層顯著なり。滑澤に流走し、凝縮水は稍、濁る。

麴液穿刺培養 室温に五日目に稍、發育を認む。膠を溶解せず、第十五日目に至るも溶解せず、唯表面に繁殖するのみ、第十八日目に變化なく漬物臭あり。穿刺溝に線状に繁殖す。

馬鈴薯培養 乳白色、光澤あり。外側に不規則に繁殖す。30°C に二日間培養す。

牛乳培養 30°C に於て四日間培養するに、上液少しく透明なり。第五日目に検するに漬物臭少しあり「アルカリ」性なり。

味噌汁培養 30°C に四日間培養に於て繁殖を認めず。

食鹽に対する抵抗試験 10% 食鹽含有肉汁に 30°C には白濁す、麴液には三日間培養するも繁殖を認めず。

發育溫度 肉汁には 25°—42°C には良く發育し、45°C に僅に發育するも、50°C に於ては二十四時間に於ては繁殖を認めず。

死滅溫度 母體は 55°C 三十分間加熱に於ては死滅せざるも、60°C に三十分間に於て死滅す。

## 各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液全く濁濁し、可なり粘性ある綿状の沈澱を生ず。 漬物臭あり。(---)	
葡萄糖	液全く濁濁し、液面に白輪を形成す、綿状沈澱を生ず。同上	(++)
ガラクトース	同上 液面に少しの薄き膜を形成す。同上	×
麦芽糖	同上 僅に切れ切れの被膜を形成す。同上	(--)
ラヒノース	乳白色光澤少しあり、薄き被膜、綿状沈澱を生ず。同上	(二二)
甘蔗糖	同上 少しく皺襞ある被膜、沈澱を生ず。同上	(---)
澱粉	全く濁濁し、綿状の沈澱あり。	(---)

中和麴液に 30°C に四日間の培養に不揮發性酸としては生成せず、揮發酸は(醋酸として)0.006%を認む。

## 標 徴

本菌は No. 3. と異なり、球菌に近き短桿状菌にして、運動性なり。聚落は No. 3. に類

似し、圓形にして隆起す、グラム氏法により菌體染色せず。肉汁寒天斜面培養に於て螢光を有するが如く見ゆ。牛乳には繁殖するも No. 3 より弱く、僅に上澄液が生ずるのみ。又膠は分解せず、穿刺溝に繁殖するのみ、液體には綿状の沈澱を生じ、時に液濁濁す。

以上諸性状等より見る時は、一種の「バリテリウム、ウルガレ、ピタ、ミラビリス」(Hauser) に類する點多く、大方其變種と思はる。

本菌は食鹽 10% 含有液に繁殖するを見る時は、味噌中に於て繁殖を爲すべきも、蛋白質の分解強力ならず、繁殖物は漬物臭あるよりすれば、有用菌として認むること能はず。

細菌の名稱 No. 5. 「パチルス、メガテリウム」變種。

分離味噌製造所及種類 丸あ印味噌。

検鏡の性状 培養基 肉汁寒天斜面、溫度 30°C 期間一日間。

運動性なし。形状長桿状菌にして數個連結し。

長さ 7.5—12.5 $\mu$  幅 0.8—1.0 $\mu$  胞子形成 數個を形成するものあり。

染色グラム氏法 染色す。

## 培養試験

麴液寒天偏平培養 灰白色光澤ある中央部に至る程白く、六十倍の検鏡には灰色を呈し、外側僅に半透明なり。圓形少しく隆起する聚落なり。

麴液寒天斜面培養 灰白色光澤あり。凝縮水は透明にして透視する時は、外側不透明にして表面より見る時は、半透明なり。

肉汁寒天斜面培養 灰褐色光澤あり。凝縮水は透明にして、裏面より透視する時は、外側磨硝子状を呈す。

麴液穿刺培養 室温に第五日目を検するに、稍、繁殖し、膠は液化せず、第十日目に八分の一液化し、全く濁濁し椀状となり。第十五日目に四分の一液化し、綿状沈澱あり。第十八日目には試験管状に液化す。漬物臭あり。

馬鈴薯培養 乳色の光澤ある所々に乳白色の斑點あり。劃線に沿ふて發育す。(30°C に二日間)

牛乳培養 30°C に第二日目までは上層僅に透明、第三日目に上層八分の一透明にして凝まり、第四日目少しく濁る。第五日目に検したるに、中性なり。漬物臭あり。

味噌汁培養 繁殖せず。

食鹽に対する抵抗試験 10% 食鹽含有肉汁には繁殖するも麴液には繁殖せず。(30°C に三日間)

發育溫度 25°—42°C まで發育するも、45°C に於ては繁殖を認めず。

死滅溫度 65°C に於て三十分間加熱したるも、尙ほ死滅せず。



## 各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液面白色輪と斑點を認め液稍濁る。	漬物臭あり。 ×
葡萄糖	液稍濁濁し、振盪により煙狀に動搖し。	臭氣なし。 (+)
ガラクトース	液稍濁り、沈澱は「サラサラ」にして液面に白輪あり。	漬物臭あり。 ×
麦芽糖	同上	×
ラビノース	同上	×
甘蔗糖	葡萄糖と同様にして液面白輪を生ず。	臭氣なし。 ×
澱粉	同上 白輪を生ぜず。	漬物臭少しあり。 ×

中和醗液に 30°C に四日間の培養に於ては、揮發酸は(乳酸として) 0.01719% 揮發酸(醋酸として) 0.0006% を生ず。

## 標 徴

本菌は、可なり大形の桿狀菌にして、尖端は圓みなく、古き細胞には可なり脂肪球又胞子を認む。聚落は灰白色隆起したる圓形にして、檢鏡に依る時は、僅に半透明の周縁を爲す、牛乳は僅に「ペプトン」化し、膠は液化力弱く、圓筒形に溶解す、肉汁は濁濁し、沈澱を生ず、馬鈴薯には乳白色光澤あり。繁殖を爲す等、其他斜面培養上の状態は、「パチルス、メガテリウム」に類する。特徴を有す普通の「パチルス、ズプテリス」に類似する點あるも、液體培養、其他醗液に繁殖する状は多少異なるを以て、寧ろ前者「メガテリウム」に編入するを至當と認む。

本菌は、食鹽に抵抗力あるを以て、味噌に繁殖すべく、臭氣甚しからず、且酸性を呈するを以て、味噌製造には、幾分應用可能性あるものと思はる。

細菌の名稱 No. 6, 「パチルス, メセントリクス, フスリス」(フリウゲ)變種 I。

分離味噌製造所及種類 支那諸味。

檢鏡の性状 培養基 肉汁寒天斜面, 温度 30°C 期間一日間。

運動性あり。形状, 楕圓形。個々或は數個連結す。

長さ 2.5 $\mu$  幅 1.5 $\mu$  胞子形成す。

染色グラム氏法 染色す。

## 培養試験

醗液寒天扁平培養 30°C に三日間後に於て乳白色, 平き圓形に繁殖し少しく光澤あり。中央部は稍低し透視する時は、稍渦狀六十倍に於て檢鏡するに、淡き褐黄色を呈す。

醗液寒天斜面培養 灰褐色光澤あるも、中央部稍滑にして、外側は光澤なく、磨硝子様を呈す、凝結水は透明稍被膜あり。

肉汁寒天斜面培養 灰白色にして光澤なく、稍磨硝子様の被膜にして皺なし、裏面より見る時は、灰褐色を呈す。

醗液穿刺培養 室温にて、第五日目に八分の一位を液化し、液は濁濁す、表面に少しく被膜を形成す、第十日目に四分の一位液化す、第十五日目に皿狀に液化進み、綿狀の沈澱を生ず、第十八日目に檢したるに、漬物臭あり。「アルカリ」性なり。

馬鈴薯培養 灰白色稍、黄色光澤なく、皺稍大なり。被膜を形成す。全面に不規則なる發育を爲す。(30°C に二日間)

牛乳培養 30°C に第一日目に上液稍透明、第二日目四分の一分分解進む、液濁るも半透明なり。第三日目全液の分解終る、濁濁半透明を呈す、第五日目に於て檢するに、液は中性にして漬物臭あり。

味噌汁培養 30°C に四日間の培養にて、稍厚き暗褐色粗なり。被膜を形成す。液透明濁、臭ありて、中性なり。

食鹽に對する抵抗試験 10% 含鹽含有の肉汁に、僅に發育し、醗液には繁殖を認めず。

發育温度 37°—42°C は最適温度にして 25°—35°C にも良好なり。45°C には發育せず。

死滅温度 65°C に三十分間の加熱に於て發育す。

## 各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	稍褐色粉狀の、且つ皺の大なる被膜、液は透明。漬物臭稍あり。	—
葡萄糖	液は少しく濁り白粉撒布狀の厚き被膜、沈澱少しあり。同上	×
ガラクトース	液は透明となる。白粉撒布狀、磨硝子狀皺ある、被膜を生ず。	漬物臭あり。 —
麦芽糖	液少しく濁濁し、大形皺あり。白粉撒布、磨硝子狀被膜を生ず。	同上 —
ラフィノース	液少しく濁り、稍光澤ある乳白色、大形皺ある被膜を生ず。	漬物臭少しあり。 ×
甘蔗糖	同上	同上 —
澱粉	液は透明にして、稍光澤を有し、乳白色の被膜を形成す。	同上 —

## 標 徴

本菌は短桿狀にして運動性なり。聚落は灰白色圓形にして、中央稍低く、透光するに、渦



状を呈す、斜面培養に於て灰褐色、滑澤にして、凝縮水は被膜を形成し、膠は液化し、かなり強き方なり。其他馬鈴薯上の繁殖の様子は、恰も「バチルス、メセントリクス、フスクス」(Flügge) に類似する點多し、大體に於て、同變種と看做し得べし。

本菌は、食鹽に對し抵抗力を有し、且つ味噌の培養基にかなり能く繁殖する點よりして、普通現はるゝ菌なるべく、而して蛋白質分解力強きも「アルカリ」性を呈するを以て該菌の過量の繁殖は、却つて味噌の品質を損するものと思はる。

細菌の名稱 No. 7. 「バチルス、メガテリウム」變種 II。

分離味噌製造所及種類 松岡氏味噌。

檢鏡の性状 培養基 肉汁寒天斜面 温度 30°C 期間一日間。

運動性あり。形状稍、大なる長桿狀菌なり。

長さ 3.7—7.0 $\mu$  幅 0.7 $\mu$  孢子形成す。

染色グラム氏法 染色せず。

培養試験

麴液寒天斜面培養 30°C に三日間、灰褐色の粉末撒布狀、又磨硝子狀を呈し、被膜性にして、外側は雪片の如き細裂狀にして、凝縮水は透明なり。

肉汁寒天斜面培養 30°C に三日間、灰褐色を有し、少しく光澤あり。外側磨硝子狀を呈し、被膜性なり。

麴液穿刺培養 室温にて第五日目八分の一液化し、稍皿狀なり。液は濁り。薄き被膜を形成す。第十日目にては四分の一液化進み、第十五日目稍深き皿狀となる。八分の三位液化す、少し液濁る。綿の如き沈澱少しく生ず。第十八日目に二分の一液化す。漬物臭相當にあり。微「アルカリ」性を呈す。

馬鈴薯培養 灰白色全面に擴がり、皺は少なく薄く被膜を形成す。(30°C に二日間培養)

牛乳培養 30°C に第一日目は上層僅に透明、第二日目六分の一透明、第三日目四分の一に進み、第四日目に分解完了す。液は半透明となり。第五日目は前同様にして、漬物臭相當にあり。微「アルカリ」を呈せり。

味噌汁培養 30°C に四日間、稍厚き暗褐色被膜を形成し液は透明、沈澱あり。瀝臭あり。微酸性を呈す。

食鹽に對する抵抗試験 10% 食鹽含有肉汁に 30°C に三日間に於て發育し、麴液は發育を認めず。

發育温度 肉汁にて 37—42°C に最適し、25—30—45°C に於ても良好、50°C に於て發育せず。

死滅温度 65°C に三十分間保ちたるもの繁殖するも、70°C には母體は死滅す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	褐色の粉末撒布狀の被膜を形成し、液は少し濁る。	漬物臭少しあり。(—)
葡萄糖	稍光澤を有する薄き被膜を形成し、液は透明なり。同上	×
ガラクトース	表面白粉撒布狀、且つ多少皺を有する被膜を形成し、液は透明なり。	(—)
麦芽糖	同上	(—)
ラフィノース	乳白色稍光澤あり。皺なき被膜を形成し、液は透明なり。	漬物臭少しあり。×
甘蔗糖	液少し濁り、切れ切れの薄き被膜を形成し、沈澱少しあり。	同上 (—)
澱粉	乳白色稍光澤あり。皺なき被膜を形成し、液は透明なり。	同上 (—)

#### 標 徴

本菌は No. 5 と殆ど類似する菌にして、唯 No. 5 と相違する所は、多少被膜性にしてグラム氏法により染色せず、麴液膠の培養に於て微に「アルカリ」性を呈し、又味噌の培養液に於ては繁殖して微酸性を現はす特徴あるも、他は何れも No. 5 と殆ど同様なるを以て、「バチルス、メガテリウム」の一種と看做さる。

本菌は、食鹽に對しかなり抵抗力あり。且つ味噌培養基に繁殖し、且つ液微酸性を呈するを以て、實際仕込用として使用可能性あり。

細菌の名稱 No. 8. 「バチルス、メセントリクス、フスクス、フリウゲ」變種 II。

分離味噌製造所及種類 松岡氏味噌。

檢鏡の性状 培養基、肉汁寒天斜面 温度 30°C 期間一日間。

運動性なし。形状、長桿狀菌。

長さ 2.5—3 $\mu$  幅 0.7—0.9 $\mu$  孢子形成せず。

染色グラム氏法 染色せず。

培養試験

麴液寒天扁平培養 灰褐色滑澤にして、六十倍にて檢鏡するに、暗褐色、外側は僅に透明なり。多少隆起せる圓形の聚落なり。

麴液寒天斜面培養 暗褐色滑澤にして、凝縮水は、稍透明にして、斜面の外側は、稍透明



なり。

肉汁寒天斜面培養 乳灰褐色、稍黄色にして光澤あり。流走し、凝縮水は全く潤濁す。

麴液穿刺培養 室温に於て第五日目、稍發育を認む、第十日目に圓錐狀に膠を液化せること約八分の一位にして、液は潤濁す、第十五日目四分の一液化し、液全く潤濁す、第十八日目に檢するに、液微酸性を呈す、漬物臭少しくあり。

馬鈴薯培養 30°C 二日目の培養に於て、乳白色少しく淡き赤暗紫色を呈し、光澤あり、割線に沿ふて繁殖す。

牛乳培養 30°C に於ては第一日より第三日目迄は變化なく、第四日目に上層少しく透明なり。生酸せず、漬物臭あり。

味噌汁培養 繁殖せず。

食鹽に対する抵抗試験 10% 食鹽含有肉汁に繁殖し麴液には繁殖せず。

發育溫度 最適溫度は 42°—44°C にして、25°—35° に於ても良好、50°C 以上には發育せず。

死滅溫度 65°C に三十分間加熱に於ては死滅せず、70° には死滅す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液稍濁り、液面白色輪を形成す。	漬物臭あり。 ×
葡萄糖	液少しく濁り、稍沈澱あり。	漬物臭なし。 (+)
ガラクトース	液少しく潤濁す。	漬物臭少しくあり。 (+)
麦芽糖	液は潤濁し、液面白輪を形成し少しく沈澱あり。同上	×
ラフィノース	液少し曇り沈澱は「サラサラ」す。	同上 ×
甘蔗糖	同上	×
澱粉	液少しく曇り沈澱なし。	

#### 標 徴

本菌は No. 6 に類似する點あるも、菌體は No. 6 に比較して細長き傾向あり。又斜面培養に於ける凝縮水は透明なるも、被膜を形成せず、液體に於ては混濁し、被膜せずに輪を形成する性質あり。グラム氏法により染色せざるは No. 6 と異なる點なり。麴液膠穿刺培養に於ては、三角錐狀に溶解し、液は微酸性を呈す、葡萄糖、「ガラクトース」より生酸するは No. 6 と相違す。其他は No. 6 と類似す、又著者醬油中より分離したる第五號に培養状態は能く類似するも、菌體及染色、其他生酸状態異なるを観る。仍て本菌は「メセントリクス、ウルガトウス」に編入するよりも No. 6 と同様「メセントリクス、フスクス」に屬せしめ、其の變種と看做すを妥當と認む。

本菌は食鹽に於て抵抗力あるを以て、味噌中には繁殖して影響を與ふるものなるべく、且

つ微酸性の性状を有するを以て、性質より觀て優良と思はる。

細菌の名稱 No. 9. 生酸菌の一種。

分離味噌製造所及種類 ▲本仙臺式味噌。

檢鏡の性状 培養基、肉汁寒天斜面 溫度 30°C, 期間一日間。

運動性あり。形状、小桿狀菌。

長さ 1.—1.2 幅 0.7—0.5 $\mu$  孢子形成せず。

染色グラム氏法 灰褐色を呈す。

培養試験

麴液寒天扁平培養 乳白色、小圓形の滑澤の聚落、60 倍にて檢鏡するに、淡き灰褐色中部少しく濃く、核様の斑點あり。

麴液寒天斜面培養 27°C に 3 日間には、光澤ある細き線狀に發育し、繁殖力は弱し。

肉汁寒天斜面培養 稍黄色味を有し、褐色にして光澤あり。滑に流走し、凝縮水は濁る。室内に長く置く時は全く黄色となる。

麴液穿刺培養 室温に於て稍繁殖するも變化なく、膠を分解せず、第十八日目に檢するに臭氣變化なく酸性を呈し。穿刺線に沿ふて小點狀に繁殖す。

馬鈴薯培養 30°C に二日間培養に於て黄色稍光澤を有し、外側不規則なり。

牛乳培養 30°C に於て培養すれば、外見上第五日目迄何ら變化なし。多少漬物臭あり。液は酸性なり。

味噌汁培養 發育せず。

食鹽に対する抵抗試験 10% 食鹽含有肉汁に發育し、麴液の場合は繁殖せず。

發育溫度 肉汁に於ては 25°C—30°C に最適す。35°—40°C にも發育し 45°C 以上に於ては發育せず。

死滅溫度 55°C に 30 分間加熱したるもの死滅したり。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液面に白輪形成し、液は曇り、多少沈澱あり。	(+++)
葡萄糖	同上	(+++)
ガラクトース	同上	(+)
麦芽糖	液面に稍太き白輪を形成、液稍曇り、沈澱多し。漬物臭稍あり。×	
ラヒノース	液面に白輪を形成、液可なり潤濁し、沈澱多し。漬物臭稍あり。(—)	
甘蔗糖	同上	同上 (—)
澱粉	同上	同上 ×



揮発性酸(醋酸として) 0.0006%

### 標 徴

本菌は普通の乳酸菌状に發育し、一般に斜面に於て微かなる繁殖を示す、穿刺培養に於ても穿刺溝に沿ふて發育する外、點々に聚落を生ず、菌體は短小にしてグラム氏法に於ては灰褐色となり。運動性あり。大體培養液を酸性とする傾向あり。馬鈴薯には、黄色光澤ある繁殖を爲す。本菌は「ガラクトース」「グルコース」「アラビノース」等より生酸し、可なり強きも、乳酸の如き揮発酸を生成せず、然れども、揮発酸を生産するを以て乳酸菌と認むること能はず、揮発酸生成菌の一種なり。

本菌は食鹽に對し抵抗力稍あるを以て、味噌中に於て繁殖するもの微弱ならんと思はる。

細菌の名稱 No. 12. パチルス, メセントリクス, ウルガトウス(フリウゲ)

分離味噌製造所及種類 味噌。

檢鏡の性状 培養基, 肉汁寒天斜面 温度 30°C, 期間一日間。

運動性あり。形状細長き桿状菌。

長さ 2.5—4.0 $\mu$  幅 0.5—0.7 $\mu$  孢子形成す。

染色グラム氏法 染色す。

### 培養試験

麴液寒天扁平培養 乳灰褐色, 圓形, 透視するに乳灰白色光澤を爲し, 六十倍にて檢鏡するに, 褐色にして, 外側に至る程半透明度を増す, 隆起したる聚落なり。

麴液寒天斜面培養 30°C に三日後乳灰白色, 稍褐色, 滑に流走し, 光澤あり。凝縮水は透明なり。

肉汁寒天斜面培養 乳灰白色光澤を爲し, 外側僅に透明なり。滑に流走す。

麴液穿刺培養 室温に於て, 第五日目には上層少しく液化し, 液は濁り。第十日目に於ては八分の一位平面に液化し, 液は濁濁し, 表面に薄き切れ切れの被膜を形成し, 第十五日目四分の一位液化進み, 液全く濁り。綿の如き沈澱相當にあり。第十八日目に稍酸性, 漬物臭可なり有す。

馬鈴薯培養 淡赤褐色, 稍乳色を保ち, 恰も血膿状を呈す。光澤あり。外側不規則に全面に擴がる。

牛乳培養 30°C にて第一日目に少しく透明となり。第二日目にも同様, 第三日目に於て八分の一位透明, 第四日目不變, 第五日目六分の一位となり。液は少し濁る, 液は標準と同程度の酸度にして, 漬物臭少しあり。

味噌汁培養 30°C に四日間培養するも發育せず。

食鹽に對する抵抗試験 10% 食鹽含有の肉汁には發育するも, 麴液には繁殖せず。

發育温度 肉汁液中にて, 37°C—42°C にて 25°—45° に於ても良く發育するも, 50°C にて僅かに發育するを認めたり。

死滅温度 70° に 30 分間保ちたるものは發育するも, 75°C に於て母體は死滅す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液少しく濁り, 薄き被膜を形成し, 沈澱少しく存す。	漬物臭相當にあり。 ×
葡萄糖	液少しく濁り。切れ切れの薄き被膜を形成し, 沈澱は綿の如し。	漬物臭少しあり。 ×
ガラクトース	液は濁濁し, 表面に切れ切れの薄き被膜を形成し, 可成沈澱あり。	漬物臭相當あり。 (一)
麦芽糖	液は濁濁し, 液面試験管に白輪を存す, 可成の沈澱あり。	同上 ×
ラヒノース	液は濁濁し液面白輪を形成し, 可成沈澱あり。	漬物臭相當あり。 ×
甘蔗糖	液は少しく濁り, 可成の沈澱を有し, 煙の如く引く, 「サラサラ」したる氣味あり。	漬物臭少しくあり。
澱粉	液濁濁するのみ。	漬物臭稍あり。 (+)

### 標 徴

本菌は桿状菌にして, 運動性, グラム氏法にて染色す, 寒天扁平培養に於ては, 隆起せる圓形灰褐色の聚落を生じ, 且つ斜面培養に於ては, 著者分離 A No. 15 號に類似す。牛乳には本菌繁殖するも, A No. 15 は不充分なり。然れども脱脂乳に對しては本菌と同様なり。麴液膠穿刺培養に於ては, 大體 A No. 15 と同様なり。液體培養に於ても被膜及液の濁濁状況は類似す, 唯だ麦芽糖, 甘蔗糖及葡萄糖等より生酸せざるは, A 15 と異なる。馬鈴薯上の繁殖も多少相違す。要するに諸性状より見る時は「パチルス, メセントリクス, ウルガトウス」(Flugge) に屬すべく, A No. 15 の變種と看做さる。

本菌は食鹽に對し抵抗力あるを以て味噌中に繁殖可能なるべく, 蛋白質の分解力は稍あり。酸性を呈する場合あるを以て, 應用し得らるやもしれず。

細菌の名稱 No. 13. 「パチルス, メセントリクス, フスクス」(フリウゲ)變種 III.

分離味噌製造所及種類 越後味噌。

檢鏡の性状 培養基, 肉汁寒天斜面 温度 30°C 期間一日間。

運動性あり。形状, 稍太き桿状菌にして, 二個連結。



長さ 2.8—3.7 $\mu$  幅 0.7—0.1 $\mu$  孢子形成す。

染色グラム氏法 染色す。

#### 培養試験

麴液寒天扁平培養 乳灰褐色, 中央部稍光澤あり。外側磨硝子状を呈し, 被膜の如し, 六十倍にて検するに, 外側磨硝子様の所灰色, 内部に光澤あり。半透明の所は暗褐色を呈す。

麴液寒天斜面培養 灰白色粉末を撒布せる如く, 褐色を有する被膜を形成し, 表面は磨硝子状を呈し, 中央部少しく光澤を有するかと思はれ, 外側に至る程粗なり。

肉汁寒天斜面培養 灰白色粉末を撒布せる如き磨硝子様の表面にして, 光澤なく, 被膜を形成す。

麴液穿刺培養 室温にて第五日間後に見るに, 上層液化せられ, 液は潤濁し, 僅に被膜を見る。第十日目には平面上にて四分の一液化し, 液は潤濁し, 被膜を形成す, 第十五日目には八分の一迄液化し, 全く潤濁す, 第十八日目には「アルカリ」性にして, 漬物臭あり。沈澱可成存す。

馬鈴薯培養 褐色稍赤色なり。皺大なる厚き被膜を形成す, 全面不規則なり。(30°C に二日間)

牛乳培養 30°C にて第一日目は透明にして, 第二日目, 四分の一液化す。半透明液にして, 第三日目には三分の一液化す, 第四日目に液化完了し液微「アルカリ」性にして, 漬物臭相当あり。

味噌汁培養 30°C に四日間に於て稍厚き褐色を呈し, 粗面の被膜を形成し, 透明にして瀾の臭気あり。微酸性を呈す。

食鹽に對する抵抗試験 10% 食鹽添加肉汁には繁殖するも, 麴液には繁殖せず。

發育溫度 肉汁に 37°—42°C に最適, 25°—45°C にて良好に發育し, 二十四時間放置する場合に被膜形成す, 50°C に 30 於ては發育を認めず。

死滅溫度 70°C に三十分間加熱する場合には, 生育するも, 75°C にては死滅す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液は透明にして, 褐色味を有し, 白粉を撒布せる如く, 又磨硝子状を呈し, 薄き被膜を形成す。	漬物臭多し。(—)
葡萄糖	白粉を撒布せる如き薄き被膜を形成す, 液は透明なり。	漬物臭相当あり。 ×
ガラクトース	白粉を撒布せる如き相当大なる皺を有する被膜を形成す, 液は透明なり。	漬物臭相当あり。(—)
麦芽糖	被膜は少しく光澤を有するも, 磨硝子状大皺を有し, 液透	

	明なり。	同上	(—)
ラヒノース	被膜は乳白色にして, 稍光澤を有し, 少しく液濁る。	同上	(—)
甘蔗糖	同上	同上	(—)
澱粉	同上	同上	(—)

#### 標 徴

本菌の扁平培養に於ける聚落は灰褐色にして, 磨硝子状被膜様を爲す, 桿状菌にして, 形状 No. 8 と同様なり。牛乳には No. 8 より繁殖可良, 麴液膠培養に於ては繁殖よく, No. 8 は微酸性を呈するも, 本菌は微「アルカリ」性を呈する點は相違す, No. 8 は液體に於て被膜を生ぜざるも, 本菌は磨硝子様薄き被膜も形成す, 馬鈴薯には皺襞を有する被膜を生ず, 又 No. 8 と異なり, 味噌培養基中に厚き暗褐色の被膜を形成し, 瀾臭氣ありて, 微酸性を呈す。此等の諸性質を検する時は, No. 8 と多少異なるも「パチルス, メセントリクス, フスクス」(Flügge) に類似する點多く, 同種に編入すべきものと思はる。

本菌は食鹽に抵抗力あり。味噌培養基に對し繁殖するを以て, 常に味噌中に存在し得るものと思はる。

細菌の名稱 No. 15. 「バクテリウム, アンヂ, ラクチス」(ヒツベ) 變種。

分離味噌製造所及種類 ▲甘味噌(一週間速醸)

檢鏡の性状 培養基, 肉汁寒天斜面 溫度 30°C 期間一日間。

運動性なし。形状, 稍橢圓形。

長さ 1 $\mu$  幅 0.8 $\mu$  孢子形成せず。

染色グラム氏法 薄き赤藍色を呈す。

#### 培養試験

麴液寒天扁平培養 乳灰褐色味を有し, 光澤あり。稍透明, 六十倍にて檢鏡灰褐色中央部に至る程, 濃く暗色を呈す。聚落は圓形少しく隆起す。

麴液寒天斜面培養 27°C に三日間暗褐色光澤を有し, 滑に流る。凝縮水は「バクテリア」にて充滿し, 蠟様光澤あり。

肉汁寒天斜面培養 27°C に三日目に灰色にして稍黄色味を有し光澤あり。滑に流れ外側少しく半透明なり。

麴液穿刺培養 室温に於て, 第五日目に見るに, 表面に發育するも液化せず。第十日目には十六分の一に液化し, 液全く潤濁し, 第十五日目にては十六分の三に進み, 皿状となり。潤濁せる液は相當に粘稠性を有し, 第十八日目に檢するに, 稍強き酸性を呈す, 漬物臭相当あり。



馬鈴薯培養 乳白色稍光澤あり。劃線に沿ふて發育す。

牛乳培養 30°C にて第二日目迄殆ど變化なきも、第三日目に於て、上液六分の一位を半濁透明となす、第四日目に於て、四分の一位まで液化し、第五日目迄は分解二分一位まで進み、標準と比し酸度に變化なく、漬物臭少しあり。

味噌汁培養 30°C に四日間保つても發育せず。

食鹽に對する抵抗試験 10% 食鹽含有の肉汁には發育するも、麴液に繁殖を認めず。

發育溫度 肉汁にて 37°—42°C は最適なる如く、25°—30°C にても尙良く發育し、45°C 之に次ぎ、50°C には、僅に發育を認む。

死滅溫度 65°C に三十分間保ちたるに尙發育す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液少しく濁る沈澱は、煙の如く棚引き被膜を形成せず。 漬物臭稍多し。	(+)
葡萄糖	液面に白き輪を形成し、沈澱は可なり多く、雲状の如し。 漬物臭少しあり。	×
ガラクトース	液面に白輪を生じ、液は相當濁る、沈澱可なりあり。 漬物臭相當あり。	×
麦芽糖	薄き磨硝子状の被膜を形成し、沈澱は振盪により棚引ける煙の如し。 漬物臭なし。	×
ラビノース	液面白輪を生じ、液少しく濁り、沈澱は「サラサラ」す。 漬物臭相當あり。	(+)
甘蔗糖	液面に白輪を生じ、沈澱可成多く、雲状の如し、液全く濁濁す。 漬物臭相當あり。	(+)
澱粉	液面に白輪を生じ、液少しく濁り、沈澱は「サラサラ」す。 漬物臭なし。	(+)

麴液に 30°C に四日間の培養に於て、不揮發酸、乳酸として 0.027% 揮發酸(醋酸)として 0.006% を生じたり。

#### 標 徴

本菌は、扁平培養に於て、灰褐色に繁殖し、圓形の隆起せる聚落にして、恰著者分離せる G2 に類似す、然れども菌體は少形にして、恰も「バクテリウム、アシチ、ラクチス」(Huppe) と同様に、小形紡錘形菌にして、運動性なく、グラム氏法に依り染色不完全なり。唯だ本菌は液體培養に於て輪を形成し、時に薄き被膜を見ることあり。膠(麴液)穿刺培養に於て見るに、膠を溶解し、液は可なり強酸性を呈す。麴液中に 30°C に四日間位にて 0.027% (乳

酸として)を生産し、揮發酸も 0.006% (醋酸として)を生成するに過ぎず。

以上の諸點よりすれば、一種の生酸菌にして、前記(バクテリウム、アシチ、ラクチス)(Huppe)に極似す。

本菌は、肉汁に 10% 食鹽添加に繁殖を示す點より、味噌中に發育する可能性あれど、味噌培養基には繁殖せざるを以て、實際には旺盛なる發育を爲すものと思はれず。

細菌の名稱 No. 16. 「バチルス、メセントリクス、フスクス」(フリウゲ)變種。IV.

分離味噌製造所及種類 ▲並仙臺味噌(一週間)

檢鏡の性状 培養基、肉汁寒天斜面 溫度 30°C 期間一日間。

運動性あり。形狀稍長大なる桿状菌、數個連結するものあり。

長さ 4.5—5 $\mu$  幅 0.8—1.0 $\mu$

染色グラム氏法 染色す。

#### 培養試験

麴液寒天偏平培養 乳灰白色光澤を有し、中央に至る程、白色味を増し、外側は半透明なり。六十倍にて檢鏡するに、褐色にして中央に至る程濃く、外側は殆ど透明なり。圓形にして多少隆起す。

麴液寒天斜面培養 褐色光澤を有し、滑に流れ、凝縮水は透明なり。外側は「モニリア」菌様の皺を少しく有す。

肉汁寒天斜面培養 暗褐色、稍黄色味を有し、光澤ありて滑に流れ、外側僅に透明なり。

麴液穿刺培養 室温にて第五日目に於て、上層僅に液化し、第十日目に於て八分の一液化を進め、液は濁濁し、第十五日目に於ては四分の一位を血状に液化し、液は全く濁濁し、僅に沈澱を有す。十八日目に檢するに微酸性、にして漬物臭あり。

馬鈴薯培養 灰黄色味を有し、外側明に劃線の通り發育するも、光澤なし、(30°C 二日間培養)。

牛乳培養 30°C にて第三日目迄は殆ど變化なく、第四日目に於て八分の一液化し、半透明となり。第五日目には六分の一を分解し、酸度には變化なし。漬物臭少しあり。

味噌汁培養 30°C に四日間保ちたるも、發育を認めず。

食鹽に對する抵抗試験 10% 食鹽含有の肉汁には發育するも、麴液には繁殖せず。

發育溫度 肉汁液に於て 40°—45°C には最適し、25°, 30°, 35°C 及 50°C にも繁殖す。

死滅溫度 60°C に三十分間加熱したるもの、繁殖するも、65°C には死滅す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液少しく濁り、沈澱は綿の如し。 漬物臭少しあり。	(+)



葡萄糖	液少しく潤濁したるのみ。	同上	(++)
ガラクトース	液は潤濁し、液面白輪を生ず、沈澱相当あり。漬物臭稍あり。		×
麦芽糖	同上	沈澱は少しく「サラサラ」す。	
		漬物臭なし。	×
ラヒコース	同上	漬物臭相当あり。	×
甘蔗糖	同上	漬物臭少しあり。	(+)
澱粉	液少しく潤濁す。		(+)

麴液に 30°C に四日間の培養に於て、不揮発酸の生成なく、揮発酸は 0.0126% (醋酸として)を生ず。

### 標 徴

本菌は培養上の諸性状は No. 8 に類似し、唯、本菌は No. 8 に比して運動性の顯著なる點なり。又菌體も稍大形なるが如し。糖類に對して、No. 8 は甘蔗糖、澱粉及「アラビノース」より生酸せざるも、本菌は生酸し、本菌は 50°C 中に於ても發育を爲すも、No. 8 は發育せず、又温度に對して、本菌は No. 8 より稍強く現はる。

要するに、本菌は「バチルス、トメセントリクス、フスクス」(Flugge) に編入すべき菌にして、爾來の菌に比較し、幾分生酸力強き傾向あり。應用上より見る時は、食鹽に對し抵抗力あるを以て、味噌製造に際し、繁殖可能なるものと思はる。

細菌の名稱 No. 17. 「バクテリウム、ビフヒジウム」(テツセル)(Tisser) 變種。

分離味噌製造所及種類 ⑥

檢鏡の性状 培養基、肉汁寒天培養温度 30°C 期間一日間。

運動性なく。形状、細長き桿状菌にして個々に分離す。少しく一端膨れあり。

長さ 2.5—2.8 $\mu$  幅 0.5—0.7 $\mu$

染色グラム氏法 赤藍色を呈す。

### 培養試験

麴液寒天扁平培養 淡き乳白色光澤を有し、流狀不整形、大體は圓形六十倍にて檢するに、稍灰褐色を呈す、半透明にして、中央部に少しく核様に生じ、少しく落聚は隆起す。

麴液寒天斜面培養 乳灰褐色光澤を有し、滑に流れ、凝縮水少しく濁る、嫌氣的状態に於ても良く發育す。

肉汁寒天斜面培養 30°C に三日間の培養に於て、乳灰白色少しく褐色を呈す、滑に流走し、稍半透明なり。

麴液穿刺培養 室温に於て發育するも液化せず。第十日目に醱酵を爲し、氣泡を認む。液は潤濁粘稠なり。第十五日目に於て二分の一位迄濁り、液は非常に粘稠味ありて飴の如

し、氣泡多く、液化後凝固したる如く思はる、第十八日目液酸性、少しく漬物臭あり。

馬鈴薯培養 30°C に一日間培養に於て暗黄色光澤あり。外側不規則にして全面に擴がる。

牛乳培養 30°C にて五日目には變化なし、上液僅に透明、酸度に變化なく、漬物臭少しあり。

味噌汁培養 30°C に四日間に於ては發育を認めず。

食鹽に對する抵抗試験 10% 食鹽含有肉汁及麴液には發育せず。

發育温度 肉汁液にては 40°—45°C 最適、25°, 30°, 及 35°C にも良く發育す。50°C にては、24 時間放置するも、僅に發育を認めたるのみ。

死滅温度 60°C に三十分間加熱すれば死滅す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
-------	------	-----

アラビノース	液全く潤濁を起し、盛に醱酵し、沈澱少しあり。	漬物臭相當にあり。(+)
--------	------------------------	--------------

葡萄糖	盛に醱酵を爲し、液は全く潤濁し、沈澱は可成あり。	漬物臭相當あり。(++)
-----	--------------------------	--------------

ガラクトース	液全く潤濁し、液面に乳褐色、太き輪を出し、沈澱綿の如し。	同上 (+)
--------	------------------------------	--------

麦芽糖	盛に醱酵し、薄き被膜を形成し、液全く潤濁す。同上	(+)
-----	--------------------------	-----

ラヒノース	盛に醱酵し、液は全く濁り液面に褐色の輪を形成、沈澱綿の如し。	同上 (+)
-------	--------------------------------	--------

甘蔗糖	同上	同上 (+)
-----	----	--------

澱粉	液は全く潤濁、切れ切れの被膜を形成、沈澱綿狀を爲す。同上	×
----	------------------------------	---

麴液に 30°C に四日間の培養に於て不揮発酸は (乳酸として) 0.1116% 揮発酸 (醋酸として) 0.216% を生じたり。

### 標 徴

本菌の聚落は、不整にして、多少隆起し、斜面培養に於ては、帯褐色の灰色滑に廣がり、菌體は個々に分離し、桿状なるも、不正の紡錘形を爲し、各部に於て太さを異にするが如し、恰も「バクテリウム、ビフヒジウム」(Bacterium bifidum) [Handbuch der Gärungsbakteriologie II. B. 169. Henneberg. 即ち Bacteriodes bifidus (Tissier) [Manual of Determinative Bacteriology. 276. Bergey] に類似する點あり。例へば、嫌氣性に於て能く繁殖し、グラム氏法に依り染色し運動性にあらず、牛乳は酸度に餘り變化なく、凝固せず、「グルコース」麦芽糖、甘蔗糖、「ラヒノース」等は勿論、「ガラクトース」「アラビノース」よりも生



酸す、其他死滅温度は 60°C に 30 分間なり。生酸として不揮発性酸の外揮発酸も生ず。

以上の諸性質より観て、所謂 Tissier 氏の牛糞、犢肉等より分離せらるゝ「バクテリウム、ピフイツウム」に近似するものと思はる。

實際上は、食鹽に抵抗弱きを以て應用上には何ら考慮の必要なきものと認めらる。

細菌の名稱 No. 18. 「バチルス、ズブチリス」變種。

分離味噌製造所及種類 清水井商店(東京市深川区) ▲最。

檢鏡の性状 培養基、肉汁寒天斜面 温度 30°C 期間一日間。

運動性あり。形状、桿狀菌にして、二、三個連結す。

長さ 3.7—4.5 $\mu$  幅 0.8—1.0 $\mu$

染色グラム氏法 染色す。

培養試験

麴液寒天扁平培養 30°C に五日間の培養にて發育を認めず。本菌は、嫌氣性的培養により分離したるを以て好氣的には不充分の繁殖を爲したるものなり。

麴液寒天斜面培養 乳白色滑澤にして流走す、No. 5 に類似す、鮫膚様の如し。

肉汁寒天斜面培養 乳白色、滑澤にして表面條蟲様態凝縮水は少しく濁り、透視する時は白色不透明なり。

麴液穿刺培養 室温にて、第五日目には上層少しく凹みて液化し、液濁り、第四日目に於て四分の一液化し、表面に少しく被膜を形成す、第十五日目に液化四分の一に、平面的に進み、表面は切れ切れの薄き被膜を形成す、綿狀沈澱あり。第十八日目には八分の三液化し、強酸性にして、漬物臭あり。

馬鈴薯培養 30°C に二日間の培養に於て、乳灰白色、少しく褐色を有し、光澤なく、線狀に繁殖す。

牛乳培養 30°C に一日目に於ては、上層少しく透明、第二日目に上層六分の一位濁り、半透明、第三日目には分解四分の一位に進み、第四日目には二分の一位となり。第四日目に殆分解完了す。漬物臭あり。酸度に變化なし。

味噌汁培養 30°C に四日間経るも發育を認めず。

食鹽に對する抵抗試験 10% 食鹽含有の肉汁及麴液には、30°C に四日間経るも繁殖を認めず。

發育温度 肉汁にて 45°C 最適なり。25°C—35°C に於ても良好、50°C に二十四時間放置する時は僅に發育す。

死滅温度 65°C に於て三十分間加熱するも繁殖す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化合物	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液面に輪を形成し、薄き被膜を形成す、沈澱は輪狀となり、液少しく濁り。	漬物臭相當あり。(+) (—)
葡萄糖	液少しく濁り、沈澱少しあり。	漬物臭少しあり。(+) (—)
ガラクトース	薄き稍滑の光澤を有する被膜、液濁濁す。漬物臭少しあり。	×
麦芽糖	試験管にて液面に稍太き白色輪を形成し、沈澱可成あり。液少しく濁り。	漬物臭少しあり。(+) (—)
ラビノース	乳白色光澤ある被膜を形成、液少し濁り。漬物臭なし。	(—)
甘蔗糖	同上	漬物臭少しあり。(—)
澱粉	薄き切れ切れの被膜を形成し、液稍濁り、綿狀の沈澱あり。	(+)

麴液にて生産されし酸量 (30°C に四日間) 不揮発酸 (乳酸として) 0.018% 揮発酸 (醋酸として) 0.018% なり。

#### 標 徴

本菌は繁殖状態及菌體の型状は「バチルス、ズブチリス」に類似する點多く、唯だ麴液膠穿刺培養に於て、溶解したる液は、酸性を呈する外に「ガラクトース」「マルトース」「アラビノース」等より生酸す、嫌氣的に培養する時には、他菌に比し、發育良好なる點は、多少「ズブチリス」菌と相違するも大體に於て「バチルス、ズブチリス」の變種と看做して可なり。

本菌は、食鹽に對し抵抗弱きを以て、實際味噌中繁殖し得ざるべきも、假りに繁殖するとせば蛋白質の分解強くして、酸性を呈する點よりして應用し得らるべきものなり。

細菌の名稱 No. 19. バクテリウム、ウルガレ (ハウゼル) 變種。 II.

分離味噌製造所及種類 佐渡味噌。

檢鏡の性状 培養基、肉汁寒天斜面 温度 30°C 期間一日間。

運動性なし。形状、細長き桿狀菌。

長さ 3—5 $\mu$  幅 0.3 $\mu$

染色グラム氏法 染色するも淡き赤藍色を呈す。

培養試験

麴液寒天扁平培養 乳白色半透明、光澤あり。少しく白濁す。水滴の如し、六十倍にて檢するに、中央部に薄き褐色を呈し、外側殆透明なり。圓形の聚落少しく隆起す。

麴液寒天斜面培養 30°C に三日間にて、發育微弱、嫌氣的培養には能く繁殖したり。

肉汁寒天斜面培養 乳灰白色にして光澤を爲し、少しく凝縮水に被膜を形成す。

麴液穿刺培養 室温にて第五日目にては、稍生育するも、膠には殆變化なく、第十日目に十六分の一液化し、粘稠にして濁り、膠面を少しく茫然と液化し、第十五日目に液化は八



分の一に進み、膠面に稍椀状にほのかに液化す、第十八日目に検するに「アルカリ」性なり。漬物臭可成あり。

馬鈴薯培養 30°C に二日間培養、褐、色稍赤色味を帯び、皺の大なる厚き被膜を形成し、全面不規則に擴がる。

牛乳培養 30°C にて第一日目第五日目、迄殆ど變化なく、標準に比し度酸少しく減じ、臭氣殆どなし。

味噌汁培養 30°C に四日間培養に於て發育を認めず。

食鹽に對する抵抗試験 10% 含有肉汁には發育するも、麴液の場合、30°C に三日間保つも繁殖を認めず。

發育溫度 肉汁液にて 40°—45°C は最適にして、又 25°, 30°, 35° 及 50°C に於て繁殖可なり良好なり。

死滅溫度 65°C にて三十分間には死滅せざるも、70°C にては母體死滅す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	乳白、稍光澤を有する皺ある被膜を形成し、液少しく溷濁す。	漬物臭稍多し。 (+)
葡萄糖	切れ切れの乳白色の光澤ある被膜を形成し、液少しく溷濁す。	漬物臭相當あり。 (+)
ガラクトース	光澤を有する、丁度水腫状の被膜を形成し、液少しく溷濁す。	漬物臭あり。 (-)
麦芽糖	光澤ある乳白色の被膜を形成し、液稍溷濁す。	漬物臭相當あり。 ×
ラヒノース	灰褐色にして、稍光澤を有する小皺を有し、被膜を形成し、液少しく溷濁す。	漬物臭稍あり。 (-)
甘蔗糖	葡萄糖と同じ。	同上 (+)
澱粉	稍光澤を有する乳白色の被膜を形成し、沈澱少しく「サラサラ」し、液は稍溷濁す。	漬物臭相當あり (+)

#### 標 徴

本菌は、乳白色半透明の光澤ある、中央稍薄き褐色にして、外側程透明の聚落なり。菌體は細長桿状にしてグラム氏法に依り染色異常を示し、淡赤藍色を呈す。膠の液化は徐々にして、液溷濁し椀状に溶解す、牛乳に對し變化少なく、炭水化物より稍生酸する傾向あり。一般に腐敗臭を生ず、培養は嫌氣的にも良く繁殖し、馬鈴薯には皺襞の赤褐色味ある被膜を形成して發育す。

以上の外諸性質より觀察して「バクテリウム、ウルガレ」(Hauser) に類似する點あり本菌は、食鹽に抵抗力あるを以て、味噌中に繁殖し得るも味噌培養基に發育せざるを以て、強盛にあらざるべし。

細菌の名稱 No. 20. バチルス、プチリクス (ヒツペエ) 變種。

分離味噌製造所及種類 全味噌。

檢鏡の性状 培養基、肉汁寒天斜面 溫度 30°C 期間一日間。

運動性あり。形狀、長桿状菌にして數個連結す。

長さ 3.7—5.0 $\mu$  幅 0.7—1.0 $\mu$

染色グラム氏法 染色す。

#### 培養試験

麴液寒天扁平培養 30°C に五日間保つも繁殖せず、本菌は、嫌氣的條件に於て發育分離したるを以て、好氣的培養には不適當なるべし。

麴液寒天斜面培養 30°C 三日間培養するも繁殖微弱にして、能く繁殖状態を見分くること能はず。

肉汁寒天斜面培養 乳灰白色光澤少なく、稍磨硝子状を呈し、被膜性にして、凝縮水は白濁す。

麴液膠穿刺培養 室温にて第五日目に於て上部、僅に液化し、液は濁り、第四日目に於て四分の一位迄液化し、薄き被膜を形成し、膠面は稍椀状に液化し、第十五日目に於て同様四分の一位なるも、少しく液に沈澱あり。光澤ある被膜を形成し、稍平面的に液化進み、第十八日目に検するに、微酸性にして、漬物臭相當にあり。

馬鈴薯培養 30°C に二日間培養乳灰白色にして光澤なく、表面に一様に擴がり、外側は不規則なり。

牛乳培養 30°C に第一日目に上層少しく透明となりしのみ、第二日目に四分の一位分解し半透明となる。第三日目分解完了し、全液は半透明なり。第五日目に於て検するに、微酸性にして、漬物臭相當あり。

味噌汁培養 30°C に四日間培養するも發育せず。

食鹽に對する抵抗試験 10% 含有肉汁及麴液に發育せず。

發育溫度 肉汁にて 40°—45°C 最適す、25°, 30°, 35°C に於ても良好、50°C 以上にては二十四時間放置するも發育を認めず。

死滅溫度 65°C に三十分間加熱するも發育を認めず。

各種炭水化物よりの生酸



炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	乳白色稍光澤を有する被膜を形成し、液は濁り沈澱「サラサラ」す。	漬物臭稍多し。(一)
葡萄糖	液濁濁、薄き被膜を形成す。	同上 ×
ガラクトース	液濁濁、稍光澤を有する滑なる乳白色の被膜を形成す。	漬物臭相當あり。 ×
麦芽糖	液濁濁、液面に太き白輪を形成し、沈澱は綿の如し。	漬物臭少しあり。 ×
ラフィノース	乳白色光澤を有し、少しく皺を有する被膜を形成し、「サラサラ」したる沈澱を有す。	漬物臭稍あり。(一)
甘蔗糖	「ガラクトース」と同じ。	同上 (一)
澱粉	乳白色稍光澤を有する被膜を形成し、液濁り、沈澱は振盪により棚引ける煙の如し。	同上 (++)

## 標 徴

本菌は、大體に No. 7 に類似する菌にして、多少異なるは、麴液寒天に發育不良、菌體の兩端は輪廓の不明瞭を示し、グラム氏法に依り着色する外澱粉より生酸し、且つ味噌培養基に繁殖せざる點は、No. 7 と異なる點にして、其外は大同小異なり。又馬鈴薯には No. 7 は皺を生ずるも、本菌は形成せず。此等の點よりして「パチルス、メガテリウム」に編入するよりは「パチルス、プチリクス」(Hüppe) に屬せしむるを妥當と認む。本菌は食鹽に抵抗弱きを以て、實際應用し得ざるものなるべし。

細菌の名稱 No. 21. バクテリウム、ラクチス、アシヂ (ライヒマン) 變種 I.

分離味噌製造所及種類 ▲本仙臺。

檢鏡の性状 培養基、肉汁寒天斜面 温度 30°C 期間一日間。

運動性あり。形状、二連菌状にして丁度砂皿時計状なり。

長さ 2—2.5 $\mu$  幅 0.4 $\mu$

染色グラム氏法 染色せず、薄き赤藍色を呈す。

## 培養試験

麴液寒天扁平培養 30°C に五日間保つても發育せず、嫌氣的培養により分離したるものにして、肉汁寒天の場合は發育を認む。

麴液寒天斜面培養 褐色稍光澤を有する線状となり發育するも、頗る微弱なり。

肉汁寒天斜面培養 乳灰褐色にして光澤あり。滑に流れ、稍半透明なり。

麴液膠穿刺培養 室温に於て殆ど變化なく、第十八日目に檢するに、表面僅に發育を認む。

馬鈴薯培養 30°C に二日間に薄く、稍乳白色に擴がり、殆ど馬鈴薯と同色なり、光澤なし。

牛乳培養 30°C に第五日目迄は殆ど變化なし、液は酸性となる。

味噌汁培養 發育を認めず。

食鹽に對する抵抗試験 10% 食鹽含有肉汁に僅に薄き被膜を形成したるも、麴液の場合には發育を認めず。

發育温度 肉汁に於て 35°—40°C に最適するも、二十四時間後に 30° 及 35°C 之れに次ぎ良好なり。25°C 以下及 45°C のものは、僅に發育したり。50°C には發育を認めず。

死滅温度 60°C に三十分間の加熱に於ては死滅す。

## 各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	薄き切れ切れの被膜を形成し、液少しく濁る。	×
葡萄糖	僅に生育するのみ。	(+)
ガラクトース	同上	(+)
麦芽糖	液面に薄き切れ切れの被膜を形成し、液は透明なり。	×
ラフィノース	液面に切れ切れの被膜を形成し、液少しく透明なり。	×
甘蔗糖	同上	液少しく濁る。 ×
澱粉	同上	同上 ×

麴液に 30°C 四日間培養するも不揮發酸 (乳酸として) 0.009% を生ずるのみなり。

## 標 徴

本菌は、嫌氣的培養に於て良く繁殖し、聚落は乳灰白色に半透明なり。菌體は亞鈴状少形にして恰も、「バクテリウム、ラクチス、アシヂ」(Leichmann) と同様なり。發育最適温度も同様 35°—40° 位にして、唯だ生酸力は甚だ微弱なり。而し多少被膜性なるは、本菌の特異性にして「ラクチス、アシヂ」と異なる所なり。故に本菌は一種の生酸菌と認めらる。

本菌は、食鹽に多少抵抗力あるを以て、味噌中に繁殖する可能性あり。唯だ繁殖は僅少なるを以て、應用上困難なりと思はる。

細菌の名稱 No. 22. バクテリウム、ウルガレ變種 III.

分離味噌製造所及種類 支那産味噌。

檢鏡の性状 培養基肉汁寒天斜面 温度 30°C 期間一日間。

運動性あり。不活潑。形状、細き桿状菌。

長さ 3.7—5 $\mu$  幅 0.5 $\mu$  孢子形成せず。

染色グラム氏法 染色す。



## 培養試験

麴液寒天偏平培養 30°Cに五日間たつても發育せず。本菌は、嫌氣性的條件に於て分離したるものなり。

麴液寒天斜面培養 乳灰白色皺多き、稍光澤を有する被膜を形成し、凝縮水は透明なり。

肉汁寒天斜面培養 乳白色皺多く、光澤なく、磨硝子様を爲し、外側雪片の如く細裂を爲す。

麴液穿刺培養 室温に於て第五日目、上層少しく液化し 第十日目八分の一液化、液透明、表面に切れ切れの薄膜を形成す。膠面は皿状となり、第十五日目四分の一液化し、液透明光澤あり。薄膜をなし、沈澱少しく存す。第十八日目、液は酸性、漬物臭あり。

馬鈴薯培養 30°Cに二日目に於て、乳灰白色、光澤なく不規則に全面に生育す。稍表面に高低あり。

牛乳培養 30°Cに一日目上層液少しく透明、第二日目十六分の一分解し、第三日目二分の一分解し、半透明となる。第四日目に四分の三分解し第五日目分解全く完了し、液少しく濁り、半透明となる。標準より酸度減じ、殆ど中性、漬物臭あり。

味噌汁培養 30°C四日間に於て發育せず。

食鹽に對する抵抗試験 10%食鹽含有の肉汁及麴液には繁殖せず。

發育溫度 肉汁液にて 40°—45°C 最適なり。25°—35°C に於ても良好にして 50°C には發育せず。

死滅溫度 65°C に三十分間の加熱に於ても繁殖を認めたり。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液面に白色輪を形成し、沈澱は綿の如き沈澱あり。液は濁る。	×
葡萄糖	皺の少なき乳白色の薄き被膜を形成し、沈澱少しあり。漬物臭少しあり。	(++)
ガラクトース	皺の多き稍滑澤の被膜を形成し、液稍濁す。漬物臭少しあり。	×
麦芽糖	皺の少なき乳白色の厚き被膜を形成し、液は稍濁す。漬物臭相當に多し。	(+)
ラフィノース	乳灰白色少しく光澤を有する被膜を形成し、液は透明なり。同上	(-)
甘蔗糖	液面に稍太き褐色輪を形成し、液は濁り沈澱相當に多し。同上	(+)

澱粉 液稍濁り、沈澱は綿の如し。 同上 (+)  
 麴液に 30°C に四日間の培養に不揮發酸 (乳酸として) 0.1025% 揮發酸は (醋酸として) 0.0156% を生ず。

## 標 徴

本菌は乳白色の皺を有する繁殖を爲し、細長桿状菌にして、運動不活潑なり。グラム氏法により染色す、恰も「ズブチリス」菌状にして、多少被膜性なり。膠穿刺培養に於て、皿状に溶解し、牛乳は「ペプトン」化、可なり強く、又本菌は、馬鈴薯には發育し、多少隆起す。嫌氣性に性ても繁殖す。比較的炭水化物より生酸する性質あり。

以上諸性質より觀る時は「バクテリウム、ズブチリス」としては、菌體細く、且つ空氣遮斷に於て發育不良なる等は、多少異なる。又生酸性にして嫌氣的に良く繁殖するは相違す。仍て本菌は「ズブチリス」菌にも極似するも「バクテリウム、ウルガレ」にも類似するを以て、何れとも決定し難く、中間の性質を有するものなり。故に本菌は何れにも屬せざるも後者に近似す。

本菌は、食鹽に抵抗力なきを以て、實際味噌中に繁殖すること能はざるべし。然し培養の條件によつては、繁殖するを以て、仕込用として有效なるべし。

細菌の名稱 No. 23. バクテリウム、ラクチス、アシチ (ライヒマン) 變種 II.

分離味噌製造所及種類 支那産諸味(味噌の如きもの)。

檢鏡の性状 培養基、肉汁寒天斜面 溫度 30°C 期間一日間。

運動性あり。形狀、球菌にして二個連結す。

直徑 1.0 $\mu$  胞子形成なし。

染色グラム氏法 染色す。

## 培養試験

麴液寒天偏平培養 30°C 三日間に於て小集落に生じ、六十倍にて檢鏡黒色不透明にして、表面にあるものは淡褐色、中央に核様のものあり。圓形、肉眼にて識別困難なり。

麴液寒天斜面培養 發育不充分にして狀貌を見ること困難なる程なり。

肉汁寒天斜面培養 乳白色薄く、點々に發育し、又は光澤あり、半透明にして凝縮水は透明なり。嫌氣的にも同様に發育す。

麴液穿刺培養 室温にて第五日目穿刺溝のみ發育し、膠を液化せず、第十八日目に於ても同様なり。臭氣は殆どなく、酸度は可成あり。

馬鈴薯培養 30°C に二日目に於て、乳白色馬鈴薯と同一色を帯び、光澤あり。劃線に沿ふて發育す。

牛乳培養 30°C に五日間に變化なく、上液僅に透明、第五日目に臭氣殆どなく、酸性強し。



味噌汁培養 30°C 四日間に於ては發育を認めず。

食鹽に對する抵抗試験 10% 食鹽含有の肉汁及麴液には繁殖を認めず。

發育溫度 肉汁にて 40°—45°C は最適, 25°—50°C にも可良に發育す。發育は速き方にして, 三時間半に漸く濁濁程度を識別し得, 後は殆同様なり。

死滅溫度 60°C に三十分間加熱にては死滅せず, 65°C に於ては死滅す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液全部濁濁し「サラサラ」したる沈澱多し。	臭なし (++++)
葡萄糖	液濁濁し「サラサラ」したる沈澱少しあり。	„ (++++)
ガラクトース	同上	„ 同上
麦芽糖	同上 沈澱可成あり。	„ 同上
ラフィノース	液稍濁濁し「サラサラ」したる沈澱あり。	„ 同上
甘蔗糖	液濁濁し, 可成沈澱あり。綿の塊の如し。	„ 同上
澱粉	液は稍濁濁し「サラサラ」したる沈澱を生ず。	„ (+)

30°C に四日間麴液に培養したるに不揮發酸, (乳酸として) 0.171% 揮發酸 (醋酸として) 0.018% を生ず。

#### 標 徴

本菌は, 乳白色小聚落にして, 一種乳酸菌の聚落と同様なり。斜面培養に於ては, 小粒状に繁殖する外, 穿刺培養に於て穿刺溝に沿ふて點々状に發育す。液體には液濁濁するのみ, 而し炭水化物よりの生酸は可なり強く, 液には臭氣殆なく, 膠は液化せず, 菌體は「デブロコックス」にて, 大體に於て「バクテリウム, ラクチス, アンチ」(Leichmann) と同様にして, 唯本菌は, 「アラビノース」より生酸する點を異にす。故に同菌の變種と思はる。

本菌は條件によりては食鹽に抵抗力弱き傾向あるも, 實際應用する時は繁殖す。且つ乳酸菌としては強健なる方なり。

細菌の名稱 嫌氣性 K. I. バクテリウム, ラクチス, アンチ (ライヒマン) 變種 III.  
分離味噌製造所及種類 玉一味噌。

檢鏡の性状 培養基, 肉汁寒天斜面 溫度 30°C 期間一日間。

運動性あり。形状, 球形二連菌なり。

直徑 0.7. 孢子形成, 形成せず。

染色グラム氏法 染色す。

培養實驗

肉汁寒天斜面培養 30°C に二日間, 乳白色, 稍透明, 光澤ある小聚落, 普通状態にて 30°C

に一日間放置するも變化なし。本菌は K 2. と比較し, 發育力非常に旺盛なり。

麴液穿刺培養 20°C に二十日間放置するも, 單に穿刺部のみ點々に發育を認むるのみ。

馬鈴薯培養 30°C に二日間保ち, 乳白色光澤あり。殆馬鈴薯と同一の色調を帯ぶ, 劃線の通り細く繁殖す。

牛乳培養 30°C に四日間の培養に於て殆變化なく, 上液僅に乳色半透明となり, 檢するに微酸性にして臭氣なし。

味噌汁培養 30°C に四日間培養に於て液は可成り濁濁し, 綿状の沈澱なり。原液臭にして, 微酸性なり。

發育溫度 肉汁培養好氣的状態にて 40°—45°C 最適又嫌氣的に於ても同様, 好氣的状態の發育は, 嫌氣的状態に於て行ふ時よりも發育速度遅きことは勿論なり。本菌は 30°C にて嫌氣的に於て培養する時は, 四時間目に液全く濁濁す。好氣的にては十三時間を要す。

死滅溫度 65°C に三十分間保つ時は, 良く生育するも, 70°C にては母體は死滅す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液少しく濁り「サラサラ」したる沈澱可成多し。	ペプトン臭あり。 (++++)
葡萄糖	同上	同上 (++++)
ガラクトース	同上	同上 (++++)
麦芽糖	同上	同上 (++++)
ラフィノース	同上	同上 (++++)
甘蔗糖	同上	同上 (++++)
澱粉	液少しく濁るのみ。	同上 ×

麴液に二十日間培養し, 其液に就き乳酸亞鉛として, 乳酸の生成を檢したるに, 頗る明瞭なり。

#### 標 徴

本菌は大體 No. 23 と同様二連球菌にして生酸力強し。唯だ K 1 の異なる點は牛乳に對し繁殖して微酸性となり, No. 23 は 50°C に於ても發育するも, 本菌は繁殖せず, 又 No. 23 は澱粉より生酸するも, 本菌は生酸せず。其他は大同小異なるを以て「バクテリウム, ラクチス, アンチ」(Leichmann) の變種にして, No. 23 と同種と看做さる。

本菌は食鹽に抵抗力なきを以て實際上に應用不可能と思はる。

細菌の名稱 K 2. バクテリウム, ラクチス, アンチ (ライヒマン) 變種. IV.

分離味噌製造所及種類 乳熊屋仙臺味噌。

檢鏡の性状 培養基肉汁寒天斜面溫度 30°C 期間一日間。



運動性あり。形状、球菌二連菌 K 1 と同一形なり。

直径 0.7 $\mu$  孢子形成せず。

染色グラム氏法 染色す。

培養試験

麴液寒天斜面培養 30°C に三日間、中位の乳白色、小集落、光澤ありて點々として發育す、空氣中にて室温にて四日間放置するも生育せず。

肉汁寒天斜面培養 30°C に二日間、一様に薄く、弱く繁殖す。光澤あり。稍半透明の乳白色を呈す。

麴液穿刺培養 室温 20°C にて二十日間放置するも、單に穿刺溝のみ點々として繁殖するのみ。

馬鈴薯培養 30°C に二日間、乳白色光澤あり、殆馬鈴薯と同一の色調を帯び、劃線に沿ふて細く、僅に繁殖す。

牛乳培養 30°C に四日間培養するも、變化なし、微酸性にして臭氣なし。

發育溫度 肉汁培養好氣状態に於て 30—35°C 最適 25° 及 40°C に於ても良好なり。45°C にては二十四時間放置するも僅に繁殖するのみ、50°C に生育せず。

死滅溫度 55°C に三十分間保ちたるに、生育するも 60°C に於ては死滅す。

各種炭水化物よりの生酸

炭水化物名	繁殖状態	生酸度
アラビノース	液は全く溷濁し「サラサラ」したる沈澱可成多し。「ペプトン」臭あり。	(++++)
葡萄糖	液全く溷濁「サラサラ」したる沈澱少しあり。	(++++)
ガラクトース	同上	(+++)
麦芽糖	液全く溷濁「サラサラ」したる沈澱、可成多し。 漬物臭可成あり。(++++)	
ラフィノース	液全く溷濁し「サラサラ」したる沈澱少しあり。原液臭。(++++)	
甘蔗糖	液全く溷濁し、可成の沈澱あり。「ペプトン」臭。(++++)	
澱粉	僅に濁り、殆繁殖の跡なし。漬物臭多し。 ×	

標 徴

本菌は、大體 K. I. と同様なるも、肉汁に培養したる場合 K. I は「ペプトン」臭なきも本菌は「ペプトン」臭氣を現はす。死滅溫度は K. 1 は 70° なるも、本菌は 60°C に於て充分なり。尙異なるは K. 1 は液體培養に於て乳酸の検査を行ひたるに、明らかに乳酸亞鉛の結晶を認めたるも、本菌は單に「シラップ」状となるのみにて、結晶の析出を認めず。

(4) 分離細菌名と現はれたる味噌。

味噌十六種より分離したる細菌類は下記の如し。

細菌名	味噌
No. 3. <i>Bacterium vulgare</i> (Hauser) var. I.	松岡, ㊸
No. 4. <i>Bacterium vulgare</i> $\beta$ mirabilis (Hauser) var.	玉一, 支那味噌, 及諸味
No. 5. <i>Bacillus megatherium</i> . var. I.	△甘及最上, ㊸, ㊹
No. 6. <i>Bacillus mesentericus Fuscus</i> (Flügge) var. I.	松岡, 國一, 支那諸味
No. 7. <i>Bacillus Megatherium</i> . var. II.	松岡
No. 8. <i>Bacillus mesentericus Fuscus</i> (Flügge) var. II.	松岡, 全, 玉一
No. 9. <i>Acid Bacillus</i> の一種。	△本仙臺, △最上國一
No. 12. <i>Bacillus mesentericus vulgatus</i> (Flügge)	越後, 乳熊甘, △並仙臺 △最上, 乳熊仙臺
No. 13. <i>Bacillus mesentericus Fuscus</i> (Flügge) var. III.	越後△全
No. 15. <i>Bacterium Acidi Lactis</i> (Hüppe)	玉一, 支那味噌及諸味 △甘
No. 16. <i>Bacillus mesentericus Fuscus</i> (Flügge) var. IV.	△並仙臺
No. 17. <i>Bacterium bifidum</i> (Tissier) var.	㊸
No. 18. <i>Bacillus Subtilis</i> . var.	△最上
No. 19. <i>Bacterium vulgare</i> (Hauser) var. II.	㊸(佐渡)
No. 20. <i>Bacillus butyricus</i> (Hüppe) var.	全
No. 21. <i>Bacterium Lactis Acidi</i> (Leichmann) I.	△本仙臺
No. 22. <i>Bacterium vulgare</i> . var. III.	支那味噌
No. 23. <i>Bacterium Lactis acidi</i> (Leichmann) II.	支那諸味
K. 5. " III.	國一
K. 2. " IV.	乳熊仙臺

(5) 分離細菌名と其統計數。

今上記の如き分離細菌類を前記細菌分布表に照し、如何なる細菌類が多く味噌中に現はるるやを、統計を取りたる結果下記の如し。

分離細菌名	細菌の現はれたる味噌の數
<i>Bacillus mesentericus Fuscus</i> (Flügge) var.	12
<i>Bacillus mesentericus vulgatus</i> (Flügge) var.	6
<i>Bacillus megatherium</i> var.	5
<i>Bacterium vulgare</i> var.	4
<i>Bacillus Lactis acidi</i> (Leichmann)	4



<i>Bacterium vulgare</i> $\beta$ mirabilis (Hauser) var.	3
<i>Bacillus butyricus</i> (Hüppe) var.	1
<i>Bacterium bifidum</i> (Tissier) var.	1
<i>Bacillus subtilis</i> var.	1
<i>Bacterium acidilactis</i> (Hüppe) var.	1
Acid Bacillus var. の一種。	1

以上統計より観察する時は、大半の味噌中には「バチルス、メセントリクス」菌類若しくは「バチルス、メカテリウム」菌存在し、此等現はれざる場合は「バクトリウム、ウルガレ」菌類の繁殖し居ること明瞭にして、此等の菌類は、比較的蛋白質分解力の強力なるより推想し、味噌原料中の大豆蛋白質を分解し得るものなり。斯る點は、醤油の場合と類似する現象にして、實際上よりそれは、此等菌類を培養し、添加する時は、速醸の目的を達す所以なりと考ふるも、實驗の結果により、斯る菌類は天然の場合、自然に多数繁生し、敢て添加の必要なく、寧ろ品質劣化を招來するを以て、寧ろ必要菌と認めらるゝ乳酸菌或他の生酸菌の良性なる物を補添する方、效果的なるが如く、實際の場合に屢々此の結果に到達するを觀たり。故に著者は後報するが如く生酸菌を選定して仕込の實驗を爲したり。

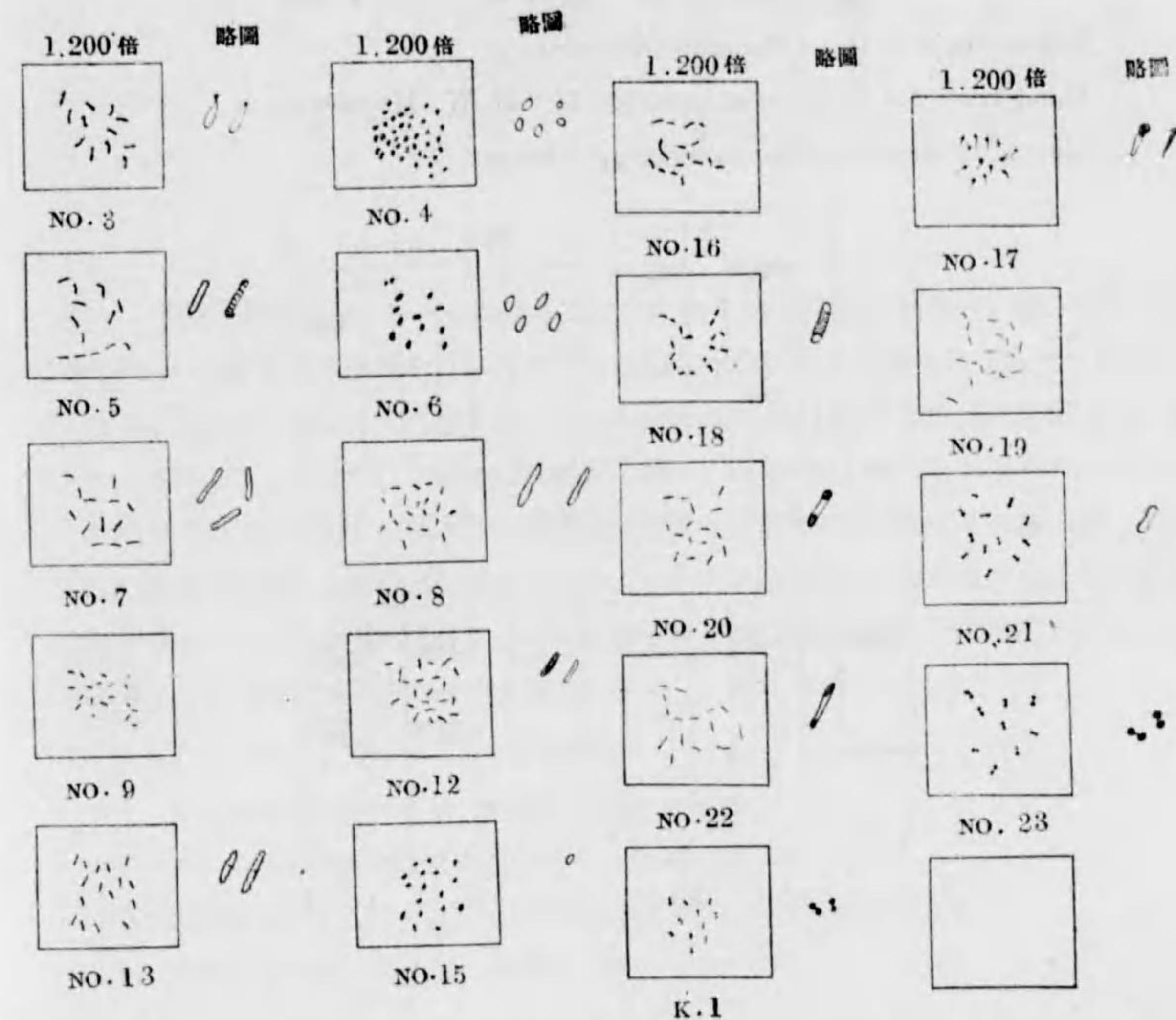
### 結 論

- 市販十六種味噌には、細菌数は1瓦中に少なるものにて約13,000内外。多きは229,860位存在する如きも、實數としては此れ以上と推定して誤りなかるべし。而して温醸品は天然品に對し大體細菌數少なき傾向あり。
- 一種の味噌中には、多きは四種類位混生し、少なきは一種位分離せられたるも、多くは二種以上なり。
- 味噌の細菌調査中、好氣的方法により分離せらる細菌類は多く、且つ「アルカリ」性細菌多きも、嫌氣的方法による時は比較種類少なく、而して生酸的細菌多し。尙肉汁よりも麴液に生ずる菌は少なし。
- 味噌中より分離せられたる細菌種類は下記の如し。

<i>Bacillus mesentericus</i> Fuscus (Flügge) var.	4 種類
<i>Bacillus mesentericus</i> vulgatus (Flügge) var.	1 種類
<i>Bacillus megatherium</i> var.	2 種類
<i>Bacterium vulgare</i> var.	4 種類
<i>Bacterium vulgare</i> $\beta$ mirabilis (Hauser) var.	1 種類
<i>Bacillus Lactis acidilactis</i> (Leichmann) var.	4 種類
<i>Bacillus Butyricus</i> (Hüppe) var.	1 種類

<i>Bacterium bifidum</i> (Tissier) var.	1 種類
<i>Bacillus Subtilis</i> var.	1 種類
<i>Bacterium acidilactis</i> (Hüppe) var.	1 種類
Acid Bacillus の一種	1 種類

以上の内「バチルス、メセントリクス」「バチルス、メカテリウム」「バクトリウム、ウルガレ」等が大部分にして、乳酸菌としては二連球菌が多く、然し味噌によりては乳酸菌の現はれざるもの相當に多し。





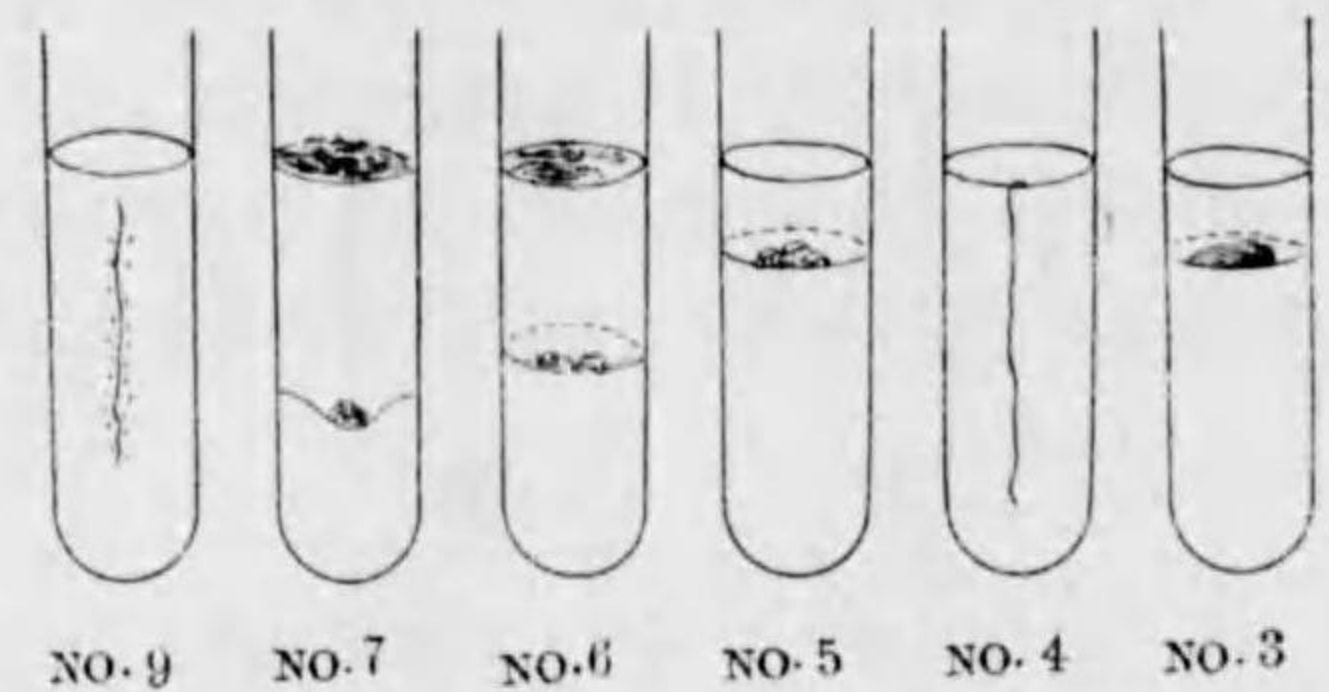
## 文 献

1. 櫻井芳人 日本農藝化學會誌 第8巻 第12號 1312頁
2. 鈴木恒也 醸造學雜誌 第10巻 第7號 536頁
3. 邦川敬次郎 同上 同上 同上 543頁
4. 高田亮平 同上 同上 第12號 355頁
- ” 第9巻 第8號 584頁
5. 西村寅三 内國稅彙纂 明治四十四年度
6. 梅野明二郎 醸造雜誌 大正五年 189頁  
醸造協會雜誌 第11年 4月號

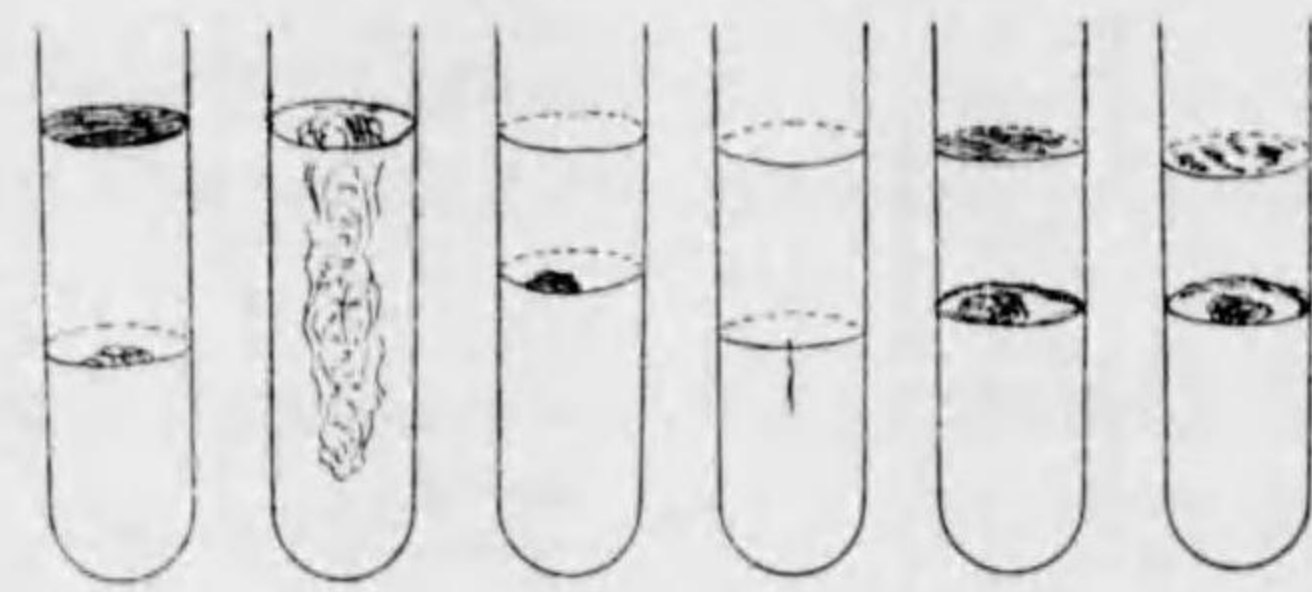
Bakteriologie I. II. Lehmann—Neumann.

Hand buch der Garungsbakteriologie II. B. W. Heuneberg.

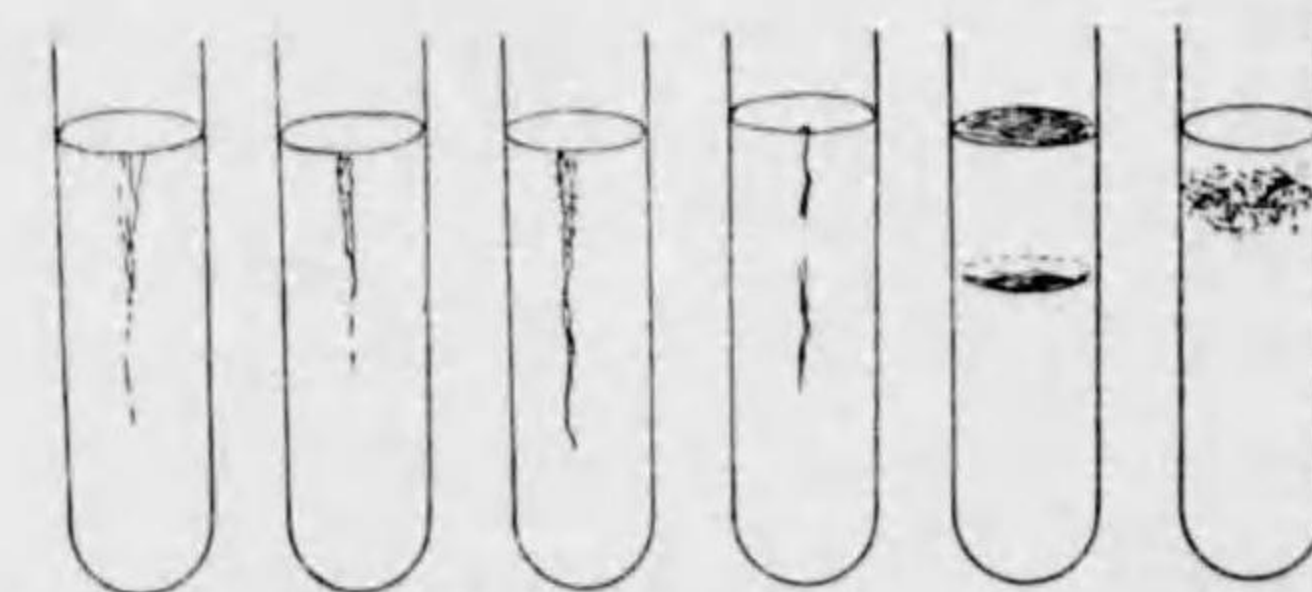
Manual of determination bacteriology. Bergey.



NO. 9 NO. 7 NO. 6 NO. 5 NO. 4 NO. 3



NO. 18 NO. 17 NO. 16 NO. 15 NO. 13 NO. 12



K. 2 K. 1 NO. 23 NO. 21 NO. 20 NO. 19

## 酒造米に關する一、二の研究

附 糖化に及ぼす酸量の影響に就て

Studies on rice as raw material of *saké*-brewing and the influence of acids on saccharifying action of *kōji*.

技 師 鈴 木 重 一 郎

助 手 田 中 清 壽

研 修 員 芝 田 喜 三 代

## 緒 言

昭和7酒造年度の當初、本所は全国各地より昭和7年産酒造原料米13種を蒐集し其の理化學的竝に實地仕込試験を行ひ得たる結果を同所報告第116號及第117號に發表せり。惟ふに斯の如く甚だしく産地を異にする十數種の酒造原料米に就て仕込時期、場所、條件を殆んど同じうして分析竝に實地仕込試験を遂行し彼是比較し得たるが如きは本所と雖も洵に稀有のことに屬せしが偶々右の試験結果に依れば從來原料米の適否判斷に關し重きを爲したる諸氏の說にして容易に肯定し難きものあり又白米の最も重要なる成分と見做されたるアミロースの含有量の如きも分析者に依り又分析の年次に依り其の數値に甚だしき差異ありしを以て筆者等は此の機會を利用し上記13種の酒造米に就て

- (1) アミロースとアミロペクチンの含量
- (2) アミロース含量の多寡と酒造米適否との關係
- (3) アミロースの沃度沃度加里液に依る呈色反應
- (4) 從來重要視せられたる白米諸成分の多寡と酒造米適否との關係
- (5) 出麴及枯し麴の加酸竝に無加酸に於ける糖化試験

等を行ひ以て從來の所説を再吟味し尙將來酒造米判定上價值あるべしと思惟せらるゝ事項を報告し併せて米麴の糖化作用はある一定範圍の酸量に於て最も良く行はるゝ事を述べんとす。但し解説の便宜上實地醸造試験の結果より觀たる13種の酒造米の等級別を掲ぐれば下の如し

第1級 岡山産備前雄町種

第2級 兵庫縣山田穗種、熊本産雄町種、熊本産神力種







朝鮮	2. 5.10 淡々青色	53.873	31.10	68.90	10	10	34.0	13.914	0.264	0.126	5.823	0.343	0.675	0.324	2.650
穀長都	3. 4.00 微紫赤色を帯ぶ														
	4. 25.90 青色														
兵庫	1. 19.00 稍濃青色	50.270	36.60	63.40	4	3	33.1	14.724	0.260	0.108	5.438	0.231	0.534	0.362	3.637
	2. 6.30 淡々青色														
山田穂	3. 3.80 微紫赤色を帯ぶ														
	4. 29.10 青色														
熊本	1. 19.36 濃青色	51.423	35.70	64.30	5	4	22.0	13.744	0.414	0.127	5.582	0.143	0.631	0.293	3.737
	2. 5.25 淡々青色														
熊雄	3. 4.00 微紫赤色を帯ぶ														
	4. 28.61 青色														
熊本	1. 16.96 青色	51.603	35.00	65.00	8	4	9.9	14.608	0.292	0.149	5.438	0.168	0.656	0.450	2.902
	2. 6.65 淡々青色														
神力	3. 4.20 微紫赤色を帯ぶ														
	4. 27.81 青色														
山口	1. 22.72 濃青色	37.175	53.60	46.40	1	2	14.3	13.984	0.364	0.114	5.243	0.193	0.631	0.393	3.825
	2. 13.30 青色														
雄町	3. 7.00 微紫赤色を帯ぶ														
	4. 43.02 青色														
大阪	1. 15.36 青色	54.911	29.40	70.60	11	6	38.0	15.040	0.490	0.181	6.318	0.200	0.596	0.431	3.575
	2. 5.10 淡々青色														
天神穂	3. 2.50 微紫赤色を帯ぶ														
	4. 22.96 青色														
岡山	1. 14.30 暗青色	55.416	31.30	68.70	9	1	34.0	13.140	0.220	0.098	5.726	0.181	0.613	0.337	3.275
	2. 7.00 淡々青色														
雄町	3. 4.00 微紫赤色を帯ぶ														
	4. 25.30 暗青色														
廣島	1. 19.50 稍濃青色	49.478	37.20	62.80	3	5	20.0	14.660	0.270	0.136	5.756	0.200	0.631	0.481	3.818
	2. 6.50 淡々青色														
八反	3. 3.40 微紫赤色を帯ぶ														
	4. 29.40 青色														

即ち

(1) アミロース及アミロペクチンの重量百分率 全澱粉に對しアミロースの最大なるものは山口雄町種の 53.6% 最小なるもの栃木愛國種の 26.7% 又アミロペクチンの最大なるものは栃木愛國種の 73.3% 最小なるものは山口雄町種の 46.4% なり而して之の數値は駒澤氏がアミロースを全澱粉の 17% となし又柿内氏がアミロペクチン含有率は 30% なりとし或は佐藤氏が報告せるアミロースの含有率 46.15%—47.40% (大正 6 年産米) 若しくはアミロペクチン含有率の平均 7.986% (大正 7 年適米) とは異なりたり而して斯の如き差異を生じたる理由を案するに主として該物質の定量方法の相違に歸すべきものなるべしと雖もアミロペクチンの含有率を 7.986% としたるが如き寧ろ澱粉糖化試験に於ける残渣量と見做すべきものなり。

(2) アミロース含有量の多寡に依る順位 アミロースの含有量大なるものを上位とせる順位は糖化試験に依る成績順位と一致せざるものあり。就中熊本神力種、大阪天神穂、岡山雄町の 3 種はアミロース含有量の順位に従へば夫々 8、11、9 位に在らむも糖化試験に依れば夫々 4、6、及 1 位となり、反對に三重伊勢錦、廣嶋八反の兩種はアミロースの含有量の順位に依れば夫々 2 位、3 位に在るべきも糖化試験に依れば 8 位、5 位となるが如し而して後に述ぶるが如く糖化試験と實地仕込試験との成績とが極めて相近似するに於ては從來の如くアミロースの多寡を以て酒造米の適否如何を斷定するが如き果して當を得たるものなりや否や須く再考を要すべきものなるべし。

(3) アミロースの沃度沃度加里液に依る呈色反應 アミロースの青色に他の色調を混在せず又洗滌中止點の呈色が微紫色乃至微赤紫色なるものは概して暖地方の産米に多く麴の糖化試験に於ては糖分の集積多く麴自身の生酸は少き傾向あり。反之アミロースの青色に紫色を伴ひ又洗滌中止點の呈色が微赤なるものは概して寒地方産米に多く糖化試験に於ても前者と相反する結果を示したり。

(4) 心白米、水分、灰分、粗蛋白、蛋白質中の特異成分の多寡 備考欄に掲げたるが如く此等成分の數値は其の差異著しからざるものあり又假令或る程度の差異ありとするも甲の成分に於て優れたるもの乙の成分に於て劣り加之成分の何れか一を採りて順位を附するも糖化並に實地仕込試験の成績順位と一致せざる爲何れの成分に重きを置きて判定すべきや明瞭ならず即ち此等分析諸成分の多寡は酒造米の適否を判定する上に重要なが如く思惟する向あるも未だ決定的のものに非ざるを知る。

## II. 糖化試験

### 實 驗

(1) 製麴 糖化試験に供せる麴は原料白米を普通の如く洗滌、浸漬、蒸饌したる後種



麴(麹口もやし)を白米 1 石當り 40 匁の割合を以て混合せり、猶製麴中の品温經過は引込温度 33°C, 床揉 30°C, 切返し 30°C, 盛 31°C, 伸仕事 34°C, 仕舞仕事 37°C, 出麴 39°C とし製麴總時間は 50 時間を標準としたるものなり。但し各米種毎の製麴成績等は曩に醸造試験所報告に記載せられたるものと大同小異なりしを以て茲には夫れを省略したり。

(2) 糖化試験:— 上記の方法に依りて得たる麴 150 瓦を採り之を 2 等分し 1 は出使とし他は室温にて 24 時間放置したるもの 2 種に仕込水として麴重量の 2 倍半に相當する本所内地下水 150 匁に乳酸無添加のもの 0.1% 追加へたるもの及 0.3% 追加へたるもの、3 種を使用し合計 6 通りの試料を調製し攝氏 48 度の恒温器中に於て 22 時間糖化を行はしめたり。

(3) 分析成分中

(イ) 總酸, アミノ酸は濾液 10 匁を中和するに要したる  $\frac{N}{10}$  NaOH の匁數,

(ロ) アミノ酸の定量はフォルモル法に依り

(ハ) 色澤, 香味は濾液に就て暗號を付して行ひ優良なるものに高點を附し順位は糖分, 麴生酸量, 及香味の評點順位の總計を以て決定せり。

其の結果は次表の如し。

第 II 表

品種	試料	糖分 (ボーリンク)	總酸	糖化に依る生酸	アミノ酸	色澤	香味	摘要
栃木	1. 出麴直後 乳酸無添加	18.0	1.65	1.65	3.00	7.0	83.0	
	2. 1 日枯し 乳酸無添加	17.0	2.00	2.00	2.30	6.5	83.0	
	3. 出麴直後 乳酸 0.1% 添加	18.0	3.30	2.19	4.00	8.0	85.0	
	4. 1 日枯し 乳酸 0.1% 添加	17.0	3.40	2.29	3.00	7.5	83.0	
	5. 出麴直後 乳酸 0.3% 添加	16.5	5.10	1.77	3.30	8.0	82.0	
	6. 1 日枯し 乳酸 0.3% 添加	14.0	5.15	1.82	1.70	7.5	81.0	
	最大最小	18.0—14.0	5.15—1.65	2.29—1.65	4.00—1.70	8.0—6.5	85.0—81.0	
	平均	16.7	3.43	1.95	2.88	7.4	82.8	計順位
	順位	11	—	12	—	90.2 9	—	32 11
愛國	1.	17.0	1.60	1.60	2.40	8.5	89.0	
	2.	18.0	1.70	1.70	2.00	8.0	88.0	
	3.	18.5	3.10	1.99	3.25	8.5	85.0	
	4.	17.0	3.15	2.04	2.00	8.5	83.0	
	5.	17.0	5.15	1.82	2.50	8.5	89.0	
	6.	15.5	5.00	1.67	1.55	8.5	83.0	
	最大最小	18.5—15.5	5.15—1.60	2.04—1.60	3.25—1.55	8.5—8.0	89.0—83.0	

	平均	17.1	3.28	1.80	2.28	8.4	86.1	
	順位	9	—	8	—	94.5 7	—	24 9
三重 伊勢 錦	1.	18.0	1.60	1.60	2.65	8.5	87.0	
	2.	17.5	1.70	1.70	2.20	8.0	86.0	
	3.	19.0	3.30	2.19	3.70	9.0	89.0	
	4.	17.5	3.40	2.29	2.20	8.5	88.0	
	5.	16.5	5.20	1.87	3.30	9.0	86.0	
	6.	15.5	5.30	1.97	1.55	9.0	83.0	
	最大最小	19.0—15.5	5.30—1.60	2.29—1.60	3.70—1.55	9.0—8.0	89.0—83.0	
	平均	17.3	3.41	1.93	2.60	8.6	86.5	
	順位	7	—	11	—	95.1 5	—	23 8
秋田 龜の 尾	1.	18.5	1.55	1.55	2.50	9.0	88.0	
	2.	18.5	2.00	2.00	3.30	8.5	87.0	
	3.	20.5	3.35	2.24	3.40	9.0	89.0	
	4.	19.5	3.35	2.24	3.10	8.5	87.0	
	5.	15.0	5.00	1.67	1.60	8.5	84.0	
	6.	15.0	5.15	1.82	2.10	9.0	83.0	
	最大最小	20.5—15.0	5.15—1.55	2.24—1.55	3.40—1.60	9.5—8.0	89.0—83.0	
	平均	17.8	3.40	1.92	2.66	8.7	86.3	
	順位	6	—	10	—	95.0 6	—	22 7
岩手 陸羽 132 號	1.	17.5	1.70	1.70	2.00	9.5	87.0	
	2.	19.5	1.60	1.60	3.30	8.5	88.5	
	3.	17.0	3.20	2.09	1.80	8.0	85.0	
	4.	18.5	3.60	2.49	3.10	8.0	88.0	
	5.	15.0	5.10	1.77	1.70	8.5	83.0	
	6.	16.0	5.10	1.77	2.80	8.5	84.0	
	最大最小	19.5—15.0	5.10—1.60	2.49—1.60	3.30—1.70	9.5—8.0	88.5—83.0	
	平均	17.2	3.38	1.90	2.45	8.5	86.0	
	順位	8	—	9	—	94.5 7	—	24 9
朝鮮	1.	18.7	1.75	1.75	2.10	9.0	85.0	
	2.	18.3	1.70	1.70	2.90	8.0	83.0	
	3.	17.5	3.00	1.89	2.15	8.5	84.0	
	4.	17.0	2.73	1.62	2.85	8.0	83.0	
	5.	15.5	5.10	1.77	1.60	8.5	82.0	
	6.	15.0	5.10	1.77	2.50	8.0	83.0	
	最大最小	18.7—15.0	5.10—1.70	1.89—1.62	2.90—1.60	9.0—8.0	85.0—82.0	
穀 部	1.	18.7	1.75	1.75	2.10	9.0	85.0	
	2.	18.3	1.70	1.70	2.90	8.0	83.0	
	3.	17.5	3.00	1.89	2.15	8.5	84.0	
	4.	17.0	2.73	1.62	2.85	8.0	83.0	
	5.	15.5	5.10	1.77	1.60	8.5	82.0	
	6.	15.0	5.10	1.77	2.50	8.0	83.0	
	最大最小	18.7—15.0	5.10—1.70	1.89—1.62	2.90—1.60	9.0—8.0	85.0—82.0	



平均 順位	17.0 10	3.23 —	1.75 7	2.35 —	8.3 91.6 8	83.3 —	25 10
兵庫 山田 穂	1. 19.0	1.05	1.05	3.20	8.5	89.0	
	2. 21.0	1.20	1.20	3.65	8.0	86.0	
	3. 18.0	3.00	1.89	3.40	9.5	90.0	
	4. 21.7	3.10	1.99	3.80	9.0	86.0	
	5. 15.5	5.10	1.77	2.55	9.5	85.0	
	6. 17.0	5.10	1.77	2.20	9.0	86.0	
最大 平均 順位	21.7—15.5	5.10—1.05	1.99—1.05	3.80—2.20	9.5—8.0	90.0—85.0	
	18.7	3.09	1.61	3.13	8.9 95.9 3	87.0	9 3
	4	—	2	—	—	—	
熊本 雄町	1. 19.0	1.05	1.05	3.20	8.5	88.0	
	2. 22.5	1.60	1.60	3.90	8.0	88.0	
	3. 17.5	2.60	1.49	3.10	9.5	88.0	
	4. 20.5	3.45	2.34	3.50	9.0	87.0	
	5. 16.0	5.00	1.67	2.70	9.5	84.0	
	6. 17.5	5.10	1.77	2.70	9.0	87.0	
最大 平均 順位	22.5—16.0	5.10—1.05	2.34—1.05	3.90—2.70	9.5—8.0	88.0—84.0	
	18.8	3.13	1.65	3.18	8.9 95.9 3	87.0	10 4
	3	—	4	—	—	—	
熊本 神力	1. 19.5	0.90	0.90	2.90	8.5	89.0	
	2. 21.5	1.50	1.50	4.10	8.0	85.0	
	3. 18.0	2.90	1.79	3.10	9.0	88.0	
	4. 21.4	3.60	2.49	4.00	8.5	88.0	
	5. 16.0	5.00	1.67	2.80	9.5	84.0	
	6. 18.5	5.00	1.67	2.40	9.5	85.0	
最大 平均 順位	21.5—16.0	5.00—0.90	2.49—0.90	4.10—2.40	9.5—8.0	89.0—84.0	
	19.1	3.15	1.67	3.21	8.8 95.3 4	86.5	10 4
	1	—	5	—	—	—	
山口 雄町	1. 21.0	1.15	1.15	2.50	8.5	89.0	
	2. 19.0	1.30	1.30	3.20	8.5	88.0	
	3. 22.0	3.00	1.89	2.90	9.5	87.0	
	4. 18.8	2.90	1.79	3.50	9.0	88.0	
	5. 16.4	5.10	1.77	2.20	9.5	87.0	
	6. 15.6	5.10	1.77	2.40	9.0	85.0	
最大 平均 順位	22.0—15.6	5.10—1.15	1.89—1.15	3.50—2.20	9.5—8.5	89.0—85.0	

平均 順位	18.8 3	3.09 —	1.61 2	2.78 —	9.0 96.3 2	87.3 —	7 2
大阪 天神 穂	1. 20.5	1.20	1.20	2.50	8.5	88.0	
	2. 19.0	1.35	1.35	2.70	7.5	87.0	
	3. 20.5	2.95	1.84	2.70	9.0	88.0	
	4. 19.5	3.30	2.19	3.30	8.0	85.0	
	5. 17.5	5.05	1.70	2.10	9.5	86.0	
	6. 15.5	5.20	1.87	2.60	9.5	85.0	
最大 平均 順位	20.5—15.5	5.20—1.20	2.19—1.20	3.30—2.10	9.5—7.5	88.0—85.0	
	18.7	3.17	1.69	2.65	8.6 95.1 5	86.5	15 6
	4	—	6	—	—	—	
岡山 雄町	1. 19.0	1.00	1.00	2.65	9.0	89.0	
	2. 21.0	1.10	1.10	3.27	8.0	88.0	
	3. 18.8	3.10	1.99	3.90	9.0	90.0	
	4. 23.0	3.10	1.99	4.60	8.5	90.0	
	5. 15.5	5.10	1.77	3.00	9.5	86.0	
	6. 16.2	5.10	1.77	3.40	9.5	85.0	
最大 平均 順位	23.0—15.5	5.10—1.00	1.99—1.00	4.60—2.65	9.5—8.5	90.0—85.0	
	18.9	3.08	1.60	3.47	8.9 96.9 1	88.0	4 1
	2	—	1	—	—	—	
廣島 八反	1. 18.0	0.95	0.95	2.45	8.5	88.0	
	2. 20.0	1.15	1.15	3.30	8.5	87.0	
	3. 18.5	3.05	1.94	3.50	9.5	88.0	
	4. 23.0	3.00	1.89	4.25	8.5	86.0	
	5. 15.5	5.20	1.87	2.70	9.0	84.0	
	6. 17.0	5.30	1.97	3.15	9.0	86.0	
最大 平均 順位	23.0—15.5	5.30—0.95	1.97—0.95	4.25—2.45	9.0—8.5	88.0—84.0	
	18.6	3.11	1.63	3.22	8.8 95.3 4	86.5	12 5
	5	—	3	—	—	—	

即ち上表により各米種間に於ける差異並に出使ひと枯し麴との差異を見るに

(1) 各米種相互に於ける差異

(イ) 糖分(ボーリング) 此のもの、最多なるものは岡山雄町、廣島八反の兩種にして 23.0 を示し以下熊本雄町、山口雄町、兵庫山田穂、熊本神力種等之に亞ぎ朝鮮穀良都、新潟龜ノ尾種は比較的尠く栃木愛國種は最少にして僅かに 18.0 なり。



(ロ) 糖分(ボーリング): 糖分の平均値に於て最も大なるは熊本神力種の 19.1 にして岡山雄町, 山口雄町, 熊本雄町, 兵庫山田穂等之に次ぎ最小なるものは栃木愛國種の 16.7 なり。

(ハ) 麴夫れ自身の生酸量: 麴自身の生産量の最多なるものは岩手陸羽 132 號竝に, 熊本神力の兩種にして 2.49 を示し栃木愛國, 三重伊勢錦種之に亞ぎ最少なるものは朝鮮穀良都及山口雄町の 2 種にして何れも 1.89 なり。

(ニ) 麴生酸量の平均値: 麴自身の生酸量の平均に於て最大なりしものは栃木愛國種の 1.95 にして三重伊勢錦, 秋田龜ノ尾, 岩手陸羽 132 號, 新潟龜ノ尾種等之に亞ぎ其の他の米種は概して尠く就中岡山雄町種最小にして 1.60 なり。

猶斯の如く 1.2 の米種を除き一般的に云へばアミロースの沃度沃度加里液呈色反應, 竝に糖化試験に於ける糖分, 生酸等の數値は米種及産出地方の氣温其の他の條件に依り異なる傾向あるが如し。而して普通飯米として端境期以後食味の劣下するが如き米種を原料とせる清酒が概して火入, 貯藏時日を経過するも敢て香味の向上を期し得ざることは實地酒造の經驗に徴し容易に認め得べく又各年の栽培中乃至收穫後の氣温其の他の地方的條件に依り自ら多少の差異あるは免れ得ざること、信するを以て各地方の當業者が便宜の方法に依り産米に就て豫め此の種の試験を実施し其の結果と上述の關係とを究むるが如き將來食料米乃至酒造米の選擇上便益を得ること多かるべし。

(ホ) アミノ酸量は米種に依り異なりたり但し此等に就ては後に述ぶる所あるべし。

(ヘ) 色澤, 香味, 並に順位: 色澤及香味の優劣は上表に示すが如し。而して此等の順糖化に依る生酸順位との總和より得たる最終の順位は實地仕込試験に徴して得たる順位と糖分(ボーリング及び緒論参照)と一致せり。

## II. 各米種の出使及枯し麴に依る差異

(イ) 糖分: 出麴使と 1 日枯し麴とに於ける糖分の出方は米種に依り相違し岩手陸羽 132 號兵庫山田穂, 熊本雄町, 熊本神力, 山口雄町, 岡山雄町, 廣島八反の各種は 1 日枯したる場合に多く出で, 栃木愛國, 三重伊勢錦, 朝鮮穀良都及大阪天神穂の各種は出麴使ひの場合多く, 新潟龜ノ尾, 秋田龜ノ尾の 2 種は出麴使ひと 1 日枯しとの間に明瞭なる差異を見出し難かりき。惟ふに比較的低温度にて 1 日枯したる麴の出使ひよりも糖分の集積多かりしもの他の品種に比しては低温度に於て糖化作用の進行の容易なりし證左と見做し得るなれば實地仕込, 特に山卸廢止醗或は生醗等, 低温にて糖化を営ましむべき必要ある場合には斯の如き米種の性狀をも考慮して酒母米を選択するが得策なるべし。

(ロ) 糖化に依る生酸量: 出使と 1 日枯し麴の糖化中に於ける生酸の多寡は米種に依り差異あり。一般的に謂へば多數の米種は 1 日枯しに依り生酸量を増加したれども岡山雄町種, 山口雄町種の如きは出使と 1 日枯しとの間に殆んど生酸量の差異を認めず。

(ハ) アミノ酸: 栃木愛國, 新潟龜ノ尾の 2 種を除き他は何れも 1 日枯しの方アミノ酸量多し然れども元來アミノ酸の清酒醸造竝に製品の色澤香味に及ぼす影響はフォルモル法を以て定量したる數値の大小を以て判定し難きに依り茲には單に測定せる結果のみを報告したり。

(ニ) 色澤及香味: 熊本雄町竝に熊本神力の兩種は 1 日枯しに於ても色澤を殆んど損如ざりしも他の米種は概して濃色となり同時に赤色を加へたり又香味に就て謂へば米種のに何を問はず出麴使ひのもの良好にして殊に栃木愛國種は味に於て又新潟龜ノ尾種は香氣ぜ於て 1 日枯しのものより勝れたり。

## 結 論

(1) 昭和 7 年産全國酒造用米 13 種に就てアミロース及アミロペクチンを西村氏の方法を多少變更して定量せるにアミロースは全澱粉に對し最大 43.02%, 最小 26.7%, 又アミロペクチンは全澱粉に對し最大 73.3%, 最小 46.4% にして從來報告せられたるものと著しく相違せる數値を得たり。

(2) アミロース含有量の多寡と糖化試験及實地仕込試験成績とは一致せず即ちアミロース含有量の多寡のみを以て酒造米適否如何を判斷することは再考を要すべし。

(3) アミロース竝にアミロペクチンに對する沃度沃度加里液呈色反應は米種に依り相違す。而して此のもの糖化試験に於ける糖分(ボーリング)及生酸の多寡等とは是相應する關係にあるもの、如し。

(4) 從來重要視せられたる心白米, 灰分, 粗蛋白及蛋白質(水溶性, 食鹽可溶性, 酒精可溶性, アルカリ可溶性)の多寡は前記(2)のアミロースの多寡と同様糖化竝に實地仕込試験と一致せざるもの多く即ち酒造米適否の判定は單に此等成分の分析結果のみを以て判定し難し。

(5) 實地仕込操作に近き條件の下に各米種毎に得たる麴の少量を以て糖化試験を行ひ, 得たる化學的成分竝に色澤, 香味の綜合は能く實地仕込試験と一致するを以て酒造米選定上或は實地仕込前の豫備試験として價值多かるべし。

## 附 記 糖化に及ぼす酸量の關係

酒造米の適否を判定せんが爲實地仕込と近似せる條件の下に於て各米種毎に麴を製し以て糖化試験を行ひて得たる成績と價值とに就ては前述せるが如し。

而して此の試験中糖化作用は糖化液中の酸量に依り著しく影響せらるゝことを認めたるを以て特に之を附記することとせり。但し米種個々の實績等は總て第 II 表に包括せしめたるを以て茲には之を省略し, 糖分(ボーリング), 生酸, アミノ酸等に関してのみ述べむとす。



(イ) 糖分: 乳酸を 0.1% 追加へたるものは無添のものと同しきか或は反て増加する傾向あれども乳酸を 0.3% 追加へたるものは著しく減退す。

(ロ) 生酸: 乳酸無添加のもの最も少く, 0.1% 追加へたるもの最も多く 0.3% 追加へたるものは其の中間に在り。

(ハ) アミノ酸: 乳酸を 0.1% 追加へたるもの概して多く無添加のもの之に亞ぎ乳酸 0.3% 追加へたるもの最も少き傾向あり。

(ニ) 色澤: 添加せる乳酸量に比例して色澤淡麗なり。但し新潟龜ノ尾, 秋田龜ノ尾, 岩手陸羽 132 號, 朝鮮穀良都種に於ては明瞭ならず。

(ホ) 香味: 無添加のものと同しきか或は反て濃味に於ては大なる差異を認め難きも後者の方香氣佳良にして味に於て幾分輕快なる點あるを認めたり而して乳酸 0.3% 追加へたるものが酸味を著しく感ずると共に薄味なりしは糖分等の集積甚だ少きに由るものと謂ふべし。

#### 参 考 文 献

- (1) 醸造試験所報告 第 116 號, 第 117 號
- (2) 同 上
- (3) 西村資治 澱粉に関する研究(第 1 報)日本農藝化學會誌  
第 91 號 400—403 頁
- (4) 駒澤利雄 醱酵基礎學 158 頁
- (5) 柿内三郎 生化學提要 50 頁
- (6) 佐藤壽衛 醸造試験所報告 第 79 號 142 頁
- (7) 佐藤壽衛 同 第 88 號 附表

## 白米蒸餾程度と酵素分解の難易に就て

On the relation between the degree of steaming of rice and its enzymatic decomposition for *saké*-brewing.

技 師 小 穴 富 司 雄

助 手 水 野 三 郎

### 緒 言

清酒醸造に用ゐる白米の蒸餾に關しては從來完全蒸餾の意味を以て 1 時間若しくは更に長時間蒸餾するを可なりと主張する者, 10~20 分にて足れりとする者ありて, 其の間に學術的解決を下したるものなし。實地醸造方面より蒸餾時間の長短と酒質との關係につきては已に醸造試験所報告第 117 號に於て報告し置きたるを以て, 今回は蒸餾程度の相違に依りてヂヤスターゼ並にプロテアーゼの反應速度に如何なる相違ありやを實驗し, 尙酒母を實地に仕込みて相違點を調査したり。

### 實 驗

#### 〔第一〕 何等蒸餾を施さざる生米にタカヂアスターゼを働かしめたる場合

古來生米が混在する時は酒造上危険ありと考へたるものなるが, 米の精白度が高まるに従ひて米の澱粉は案外分解され易き性質を有することを知りたるが故に生の儘の白米にタカヂアスターゼを働かしめて其の分解程度を検したり。

3 割減の白米を粉末とし乾燥したる後次の如く處理して定量したり。

A. 米粉 1 瓦に蒸溜水 100 匁と 0.1% のタカヂアスターゼ溶液 10 匁にトルオール 2 匁を加へ室温 (23°—24.5°) にて 48 時間放置。

B. 米粉 1 瓦に蒸溜水 100 匁を加へ A の如く 48 時間放置。

C. 蒸溜水 100 匁に 0.1% タカヂアスターゼ溶液 10 匁を加へ A の如く 48 時間放置。

之等を濾過した液に就て糖分, アミノ酸を定量せり。其の結果第一表の如し。

第 一 表

	A	B	C	備 考
糖分(KCN 滴定數)	3.4 匁	0.5 匁	0.4 匁	(試料 10 匁)
アミノ酸(N/10 バリタ液滴定數)	0.05 匁	0.05 匁	0.05 匁	(試料 20 匁)



この結果により糖化作用の有様を見るに A の数字より (B+C) を減じたるものはタカチアスターゼに依りて生米が室温に於て二晝夜間に分解を受けたるを示すものにして、今之を米 100 瓦に換算して糖化される量を示せば次の如し。

1 瓦の白米が分解さるゝに要するシヤン化加里の滴定数は

$$[3.4-(0.5+0.4)] \times 10 = 25 \text{ c.c.}$$

之に相當する糖分は.....13.5 mg

之に相當する澱粉量は 13.5 × 0.9 = 12.15 mg

即ち 100 瓦の白米中の糖化さるゝ澱粉量は 1.215 gr

100 瓦の白米中に含有する總澱粉量を約 72 瓦とすれば總澱粉量に比較して約 (1.215/72) × 100 = 1.7% の澱粉は糖化さるゝ事となる。故に生米と雖もチアスターゼのために糖化さるゝ量は案外多きものたるを知り得べし。

次に上記の結果よりタカチアスターゼ(市販品)による蛋白分解の有様を見るに殆んど分解の進行したる様様を見ること能はざるが故に生米は室温二晝夜の程度にては蛋白分解は進行せざるものと見て可なり。

〔第二〕 白米を比較的低温度にて糊化し、之を分解せる場合

精白程度の異なる白米を粉末となし 80°C にて糊化し僅少時間殺菌したるものに市販のタカチアスターゼの溶液を加へ室温のまま放置して分解せしめたるものと、PH を異にして 26°C にて作用せしめたるものと各個につき定量したり。

定量は次の方法を採用したり。

I. アミノ酸, ペプチド (ウォルステッター法)

II. アミノ酸 (フォルモル法)

III. 糖 分 (シヤン化加里滴定法)

朝鮮産穀良都種三等米(昭和 7 年産)精白程度 1 割 8 分減, 7 分減の 2 種の白米を粉末とし 55°~60°C の蒸氣浴にて 3 時間乾燥したるものを 24 時間空氣中に曝し次の如く處理して分解せしめたり。

A. 米粉 5 瓦に蒸溜水 100 瓦を加へ 80°C の湯浴にて 1 時間糊化し、綿栓をなし 100°C の殺菌器にて 10 分間殺菌したるものを室温まで冷却し、之に 2% のタカチアスターゼ溶液を 10 瓦とトルオール 1 瓦とを加へ室温 (18°C~21°C) に 24 時間放置せり。

(備考) 80°C にて糊化したるのみにてはトルオールを加へることによりて無菌状態を保つこと能はずバクテリアの繁殖を見たるを以て一旦殺菌する様式を採りたり。

B. A と同様に處理したるものを分解時間を長くしたるものにして 48 時間室温 (18°C~22°C) に放置せり。

C. 米粉 4 瓦に蒸溜水 80 瓦を加へ A の如く糊化、殺菌したるものに 2% のタカチアスターゼ溶液を 10 瓦と 1/5 Mol. 第二枸橼酸曹達液 20 瓦とトルオール 1 瓦とを加へ 26°C の恒温器に 24 時間入れ置きたり。(PH 5.0)

D. C の如く米粉 4 瓦に蒸溜水 80 瓦を加へたるものを同様に糊化殺菌し 2% のタカチアスターゼ溶液を 10 瓦と 1/5 Mol. 硼酸, 1/15 Mol. 鹽化加里, 1/5 Mol. 苛性曹達の混合液 20 瓦とトルオール 1 瓦とを加へ 26°C の恒温器に 24 時間入れ置きたり。(PH 8.0)

之等を濾過したる後中和(指示薬フェノールフタラレン)したる後、前記定量法に依り定量したる結果は第二表の如し。

(アミノ酸, ペプチド, フォルモル法に依るアミノ酸定量に際しては檢體 10 瓦を採取し、糖分は 1 瓦を採取したり、以下同斷)

第 二 表

符 號	精白程度	滴 定 數 ( $\frac{N}{10}$ -NaOH c.c.)			計 算 數		フォルモル法 アミノ酸 滴 定 數 ( $\frac{N}{10}$ -NaOH)	糖 分 滴 定 數 (KCN)	摘 要
		b	a	b-a	アミノ酸	ペプチド			
A	0.07	1.0	0.6	0.4	0.555	0.445	.50	6.0	室温 18°C~21°C
	0.18	1.0	0.5	0.5	0.694	0.306	.45	6.2	
B	0.07	1.2	0.7	0.5	0.694	0.506	.55	7.3	室温 18°C~22°C
	0.18	1.1	0.6	0.5	0.694	0.406	.50	7.5	
C PH 5.0	0.07	1.1	0.6	0.5	0.694	0.406	.50	7.2	
	0.18	1.0	0.5	0.5	0.694	0.306	.45	7.3	
D PH 8.0	0.07	1.4	1.0	0.4	0.555	0.845	.50	5.6	
	0.18	1.2	0.9	0.3	0.416	0.784	.45	5.8	

(備考) b 欄は酒精度 90% としたる場合。

(酵素液を働かしめざる時の b

a 欄は酒精度 50% としたる場合。

及び a は何れも零なり)

而して ( $\frac{(b-a) \times 100}{72}$ ) をアミノ酸量とし、(b-アミノ酸) をポリペプチドの量とす。

この結果に依れば澱粉の糖化に關しては次の如き結果を得。

(イ) 室温に於てチアスターゼを作用せしめる時は 24 時間放置よりも 48 時間放置の方多量の糖分を生ず。

(ロ) 精白程度の高きものはチアスターゼ分解に當りて常に幾分糖量多し。即ち分解速度は白度の高きものの方大なり。

(ハ) PH 5.0 にてチアスターゼを作用せしめたる時は糖分の生成最大にして、PH を何等調節せざりしものこれに次ぎ、PH 8.0 のものは最も分解力少し。



(ニ) PH 5.0 の時は 24 時間にして已に何等 PH の調節を爲さざるもの 48 時間作用のものと同様の分解を爲す。

次に蛋白分解の有様を観るに次の如き結論を得。

- (イ) 室温に於てタカヂヤスターゼを作用せしむる時は 24 時間放置したものよりも 48 時間放置したるものの方幾分蛋白分解度進行す。
- (ロ) 精白程度高きものは低きものに比して蛋白の分解さるゝ量少し。
- (ハ) PH 5.0 の場合と PH 8.0 との場合を比較するに蛋白の分解さるゝ総量は後者の方大なり。而してポリペプチドの量は PH 8.0 の時に於て著しく大なるもアミノ酸の量は寧ろ PH 5.0 の時に於て幾分大なるを示す。即ち PH 8.0 の時に於ては中間生成體までの分解は大に進めどもアミノ酸までの分解力は大なるを示さざるが如し。

〔第三〕 高壓蒸餾に依る場合

蛋白質の分解方法はアルカリに依る方法、酸に依る分解、高壓或は酵素に依る方法等種々あり。今高壓に依り精白度の異りたる白米の蛋白分解及糖化を見んが爲めに 15 封度 (119°C) 30 封度 (131°C) 45 封度 (143°C) の壓力にて蒸餾し、各々に就き前記のアミノ酸、ペプチド糖等定量したり。酒精原料を高壓にて蒸餾使用することは普通なるも、白米を高壓にて処理し實際に之を應用したるものに加藤辨三郎氏の味淋醸造法 (特許公告第 1588 號, 昭和 6 年 5 月) と同氏の白酒製造法 (特許公告第 2356 號, 昭和 6 年 6 月) とあり。

白米の蒸餾時間の長い程着色度を増加することは醸造試験所報告第 117 號に掲載してきたるも、壓力を高くしたるものも其の程度の増すに従ひて蒸米の色澤は濃厚となる。

蒸米方法及蒸餾後の處理法を次の如くなせり。

朝鮮産穀良都種三等米 (昭和 7 年度) 精白程度 1 割 8 分減竝に 7 分減の二種を 25 瓦宛採取し洗米後 17 時間浸漬 (17°C~18°C) 水切後ピーカーに入れ、オートクレブにて夫々 15 封度 (119°C), 30 封度 (131°C), 45 封度 (143°C) にて蒸餾し、乳鉢にて搗碎し蒸溜水を加へて 500 匁とせり。

- A. 前記液の 100 匁を採取し 100°C にて 10 分間殺菌したる後 2% タカヂヤスターゼ溶液 10 匁とトルオール 1 匁を加へ室温 (18°C~19.5°C) にて 24 時間放置。
- B. A と同様に處理し室温 (18°C~20°C) にて 48 時間放置。
- C. 液を 80 匁採取し殺菌後タカヂヤスターゼ溶液及トルオールを加へ尙 PH 5.0 とする爲 1/5 Mol 第二枸橼酸曹達液 20 匁を添加し 26°C の恒温器にて 24 時間保つ。
- D. C と同様に處理し PH 8.0 (既述の方法) とし恒温器に入れ置きたり。

以上のものを定量したる結果は次の如し。

第 三 表 (高壓 15 封度の場合)

符 號	精白程度	蒸 煮 壓力	滴 定 數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH c.c.)			計 算 數		フォルモル法 アミノ酸 滴定數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH)	糖 分 滴定數 (KCN)	摘 要
			b	a	b-a	アミ ノ酸	ペ チ ド			
A	0.07	封度 15	1.46	0.9	0.56	0.7728	0.6872	0.70	5.1	
	0.18	〃	1.30	0.7	0.60	0.8280	0.4720	0.55	5.2	
B	0.07	〃	1.80	1.2	0.60	0.8280	0.9720	0.90	6.0	
	0.18	〃	1.40	0.9	0.50	0.6900	0.7100	0.75	6.3	
C (PH 5.0)	0.07	〃	1.24	0.8	0.44	0.6072	0.6328	0.50	4.8	
	0.18	〃	1.20	0.6	0.60	0.8280	0.3720	0.45	5.0	
D (PH 8.0)	0.07	〃	1.72	1.2	0.52	0.7176	1.0024	0.70	3.6	
	0.18	〃	1.60	1.1	0.50	0.6900	0.9100	0.70	4.4	

第 四 表 (高壓 30 封度の場合)

符 號	精白程度	蒸 煮 壓力	滴 定 數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH c.c.)			計 算 數		フォルモル法 アミノ酸 滴定數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH)	糖 分 滴定數 (KCN)	摘 要
			b	a	b-a	アミ ノ酸	ペ チ ド			
A	0.07	封度 30	1.50	1.0	0.50	0.6940	0.8060	0.65	5.3	
	0.18	〃	1.30	0.8	0.50	0.6940	0.6060	0.55	5.6	
B	0.07	〃	1.84	1.3	0.54	0.7452	1.0948	0.85	6.2	
	0.18	〃	1.60	1.0	0.60	0.8280	0.7720	0.75	6.5	
C (PH 5.0)	0.07	〃	1.20	0.8	0.40	0.5520	0.6480	0.45	5.2	
	0.18	〃	1.20	0.7	0.50	0.6940	0.5060	0.45	5.4	
D (PH 8.0)	0.07	〃	1.89	1.3	0.59	0.7142	1.1758	0.70	4.0	
	0.18	〃	1.90	1.3	0.60	0.8280	1.0720	0.70	4.6	

第 五 表 (高壓 45 封度の場合)

符 號	精白程度	蒸 煮 壓力	滴 定 數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH c.c.)			計 算 數		フォルモル法 アミノ酸 滴定數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH)	糖 分 滴定數 (KCN)	摘 要
			b	a	b-a	アミ ノ酸	ペ チ ド			
A	0.07	封度 45	1.6	1.1	0.5	0.694	0.906	0.50	5.5	
	0.18	〃	1.3	0.8	0.5	0.694	0.606	0.55	6.2	
B	0.07	〃	1.7	1.3	0.4	0.552	1.148	0.70	6.2	
	0.18	〃	1.6	1.0	0.6	0.828	0.772	0.75	6.7	
C (PH 5.0)	0.07	〃	1.3	0.9	0.4	0.552	0.748	0.35	5.3	
	0.18	〃	1.2	0.7	0.5	0.694	0.506	0.45	5.8	
D (PH 8.0)	0.07	〃	2.0	1.4	0.6	0.828	1.172	0.75	4.3	
	0.18	〃	2.0	1.4	0.6	0.828	1.172	0.70	4.8	



上記の結果より判するに、糖化作用に於ては

- (イ) 精白度の高きものも低きものも、蒸餾壓力の大なるに従ひて糖化され易き状態となる。
- (ロ) 精白度の高きものは低きものに比してデキスターゼのために糖分の生成さるゝこと大なり。
- (ハ) PH 5.0 に於ては PH 8.0 に比してデキスターゼのために糖分の生成さるゝこと大なり。

次に蛋白質の分解作用を見るに

- (イ) 精白度の高きものは其の低きものに比して蛋白分解を受けること少し。
- (ロ) PH 5.0 の時に比して PH 8.0 の方が其の分解力大なり。
- (ハ) PH 5.0 に於ては精白度低き米 (7 分減) に於ては高壓にて處理さるるに従ひて幾分蛋白分解増大さるる傾あれども、精白度高き (1 割 8 分減) 米に於ては處理方法が高壓なると低壓なるとによりて總分解力に差異を見ず。
- (ニ) PH 8.0 に於ては高壓にて處理さるるに従ひて蛋白分解力大となり、アミノ酸もポリペプチドも其の量を増す。

〔第四〕 蒸餾時間を種々變更したる場合

次に朝鮮産穀良都種三等米精白程度 1 割 8 分、7 分減の 2 種を甑に掛け湯氣の抜けたる時より 15 分、60 分、180 分、蒸餾したるものを粉末とし、普通分析及前記の方法と同様に定量したる結果は次の如し。

第 六 表

精白程度	蒸餾時間	澱粉	糖 分	糊 精	粗蛋白	摘 要
0.07	15 分	67.6	0.418	12.538	8.75	
0.07	60	65.2	0.716	13.356	8.75	
0.07	180	59.2	0.816	14.256	8.75	
0.18	15	71.6	0.518	12.538	7.2	
0.18	60	67.6	0.716	13.356	7.2	
0.18	180	63.6	0.816	15.156	7.2	

第 七 表

符 號	精白程度	蒸餾程度	滴 定 數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH c.c.)			計 算 數		フォルモル法 アミノ酸 滴定數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH)	糖 分 滴定數 (KCN)	摘 要
			b	a	b-a	アミ ノ酸	ペプ チド			
A	0.07	15	.9	.60	.30	.416	.468	.45	5.3	
	0.18	〃	1.00	.60	.40	.555	.445	.40	5.4	
B	0.07	〃	1.20	.80	.40	.555	.645	.55	6.2	
	0.18	〃	1.10	.60	.50	.694	.406	.45	6.4	
C (PH 5.0)	0.07	〃	1.05	.55	.50	.694	.356	.45	6.5	
	0.18	〃	.95	.50	.45	.625	.325	.40	7.1	
D (PH 8.0)	0.07	〃	1.65	1.15	.50	.694	.956	.50	5.2	
	0.18	〃	1.30	.90	.40	.555	.745	.45	5.5	

第 八 表

符 號	精白程度	蒸餾程度	滴 定 數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH c.c.)			計 算 數		フォルモル法 アミノ酸 滴定數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH)	糖 分 滴定數 (KCN)	摘 要
			b	a	b-a	アミ ノ酸	ペプ チド			
A	0.07	時間 1	1.00	.70	.30	.416	.584	.45	5.4	
	0.18	〃	1.10	.70	.40	.555	.545	.40	5.6	
B	0.07	〃	1.30	.90	.40	.555	.745	.55	6.5	
	0.18	〃	1.20	.70	.50	.694	.510	.45	6.6	
C (PH 5.0)	0.07	〃	1.15	.65	.50	.694	.456	.45	6.7	
	0.18	〃	1.00	.55	.45	.625	.375	.45	7.3	
D (PH 8.0)	0.07	〃	1.70	1.20	.50	.694	1.006	.45	5.6	
	0.18	〃	1.40	1.00	.40	.555	.845	.45	5.7	

第 九 表

符 號	精白程度	蒸餾程度	滴 定 數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH c.c.)			計 算 數		フォルモル法 アミノ酸 滴定數 ( $\frac{N}{10}$ NaOH)	糖 分 滴定數 (KCN)	摘 要
			b	a	b-a	アミ ノ酸	ペプ チド			
A	0.07	時間 3	1.10	.75	.35	.486	.614	.50	5.7	
	0.18	〃	1.10	.70	.40	.555	.545	.45	5.9	
B	0.07	〃	1.40	.95	.45	.625	.775	.75	6.6	
	0.18	〃	1.20	.70	.50	.694	.510	.50	6.7	
C (PH 5.0)	0.07	〃	1.15	.65	.50	.694	.456	.45	6.8	
	0.18	〃	1.00	.55	.45	.625	.375	.40	7.4	
D (PH 8.0)	0.07	〃	1.75	1.25	.50	.694	1.056	.45	5.7	
	0.18	〃	1.45	1.05	.40	.555	.895	.45	5.8	



上記の結果より判断するに

澱粉の分解さるゝ有様は

- (イ) 精白度の高低を問はず蒸籠時間の長くなるに従ひて米中の澱粉は疎解されて糊精並に糖分を化成す。従つて蒸米自身を分析すれば、高壓にて処理さるるに従ひて糊精並に糖分量大なる数字を示す。
- (ロ) 長時間になるに従ひてヂアスターゼに依りて分解さるる速度は幾分大となるも其の差は僅微にして実験誤差の範囲に止まる。
- (ハ) 精白度の高きものは時間の如何に係らず常に精白度の低きものに比して糖化され易き結果を示す。
- (ニ) PH 5.0 に於ては常に糖化力最大の價を示す。

次に蛋白分解の難易を觀るに

- (イ) 蒸米中の總蛋白の量は蒸籠時間の如何に係らず相等し。
- (ロ) 精白度の高きものは其の低きものに比すれば常に蛋白分解を受くる事少し。
- (ハ) 蒸籠時間が長くなるに従ひて多少蛋白分解を受け易き状態となるも其差極めて僅微なり。
- (ニ) PH 5.0 に比すれば PH 8.0 の方が蛋白分解を進める事大なり。

### 結 論

以上種々の方法に依りて米を処理し、之に市販のタカヂアスターゼを働かして、其の分解さるゝ有様を見たるに、詳細は各実験の末尾に記載し置きたるも、今之を纏めて掲載すれば次の結論を得。

- (1) 白米は何等蒸籠を爲さざる生の状態に於てもヂアスターゼのために相當の糖化を受く。
- (2) 高度精白米は其の低き米に比してヂアスターゼのために糖化され易き状態にあり。
- (3) チアスターゼ作用速度は PH 5.0 附近に於て大なり。
- (4) 米を高壓を以て蒸籠すれば、其のヂアスターゼに依る分解速度大なり。
- (5) 米を蒸籠する時間が長くなるに従ひてヂアスターゼによりて分解さるゝ速度幾分大となるが如きも其の差極めて僅少にして殆んど區別なき程度なり。
- (6) 精白度高き米は其の低きものに比すれば蛋白分解を受くること少し。
- (7) PH 5.0 と PH 8.0 とに於て蛋白分解を行はしむるに常に後者の方蛋白分解力大なるを示す。
- (8) 米を高壓にて処理するに従ひて酵素によりて蛋白の分解さるゝ量大となる。
- (9) 米の蒸籠時間長きに従ひて幾分蛋白分解を受け易き状態となるも其の差極めて僅微なり。

(10) 米を高壓にて蒸す時は澱粉の一部分は糊精並に糖分に変化す。

(11) 米を粉末にして 80° にて煮たる場合 (第二表) には、普通に蒸籠して之を搗碎せる場合 (第三表以下) に比して糖化速度寧ろ大なる数字を示せるが故に、實地醸造の際には蒸米蒸籠の程度よりも蒸米を溶出せしむる機械的操作によりて酵素分解の難易を生ずる事大なるを思はざるべからず。蒸籠程度は案外少くして實際の目的を達し得べきが如し。

(附言) 上記の実験は市販のタカヂアスターゼを用ゐたるのみならず、其の作用時間も清酒實地醸造と多少趣を異にし居るが故に、之を以て直ちに實地の解決を與ふるものとは稱し難きも、之が應用の如何によりては實地醸造上参考となること多きを信す。

### 酒 母 製 造 試 験

昭和八年一月に於て朝鮮雄町種を用ゐ、蒸籠時間を夫々 15 分、60 分、180 分の三種として、山卸廢止法に依りて酒母を製造して上記実験の結果を見んとしたるも、暖氣操作、製麴の程度等嚴密に一致する事能はざりしため、同一日數にて湧付となすこと能はず、15 分蒸籠の第 55 號酒母が最も湧遅となり (暖氣數 20 本)、他は稍早湧となり (暖氣數 14 本) たり。而して第 55 號酒母が香味共に優良なる點より見れば蒸籠時間は案外短縮するも支障なきを示せるものと謂ふべし。此の種の實地試験の如きは更に回を重ねるに非ざれば其の是非を判定し難きものと言ふべきも、唯本報告者が地方に行きて行ひたる試醸の結果は高度精白米使用の際は短時間蒸籠に於て常に優良結果を得つゝあるを以て、前年度に於て報告したる醗の場合と今回の酒母製造の場合とを考へて精白度の相當高き米を使用する場合には短時間蒸籠が必ずしも不可ならざるを公言し得るものと信す。

	第 55 號		第 56 號		第 57 號	
	麴 米	味 米	麴 米	味 米	麴 米	味 米
原 料 米	朝鮮雄町	朝鮮雄町	朝鮮雄町	朝鮮雄町	朝鮮雄町	朝鮮雄町
米 種	3 割減	3 割減	3 割減	3 割減	3 割減	3 割減
浸 漬 温 度 (C°)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
洗米即時重量 (匁)	16.15 匁	—	16.15	—	16.15	—
浸 漬 時 間 (時)	15 時間	14.5	15	14.5	15	14.5
水 切 時 間 (分)	120 分	30	120	30	120	30
水 切 重 量 (匁)	18.15	17.9	18.15	17.9	18.15	17.9
蒸 籠 時 間 (分)	10 分	10	60	60	180	18.0
蒸籠即時重量 (匁)	20.1 匁	19.6	20.4	19.8	20.7	20.25
麴 重 量 (匁) (仕込前)	16. 匁	—	16.4	—	17.25	—



第 55 號 酒母麴經過表

操 作	月 日	時 刻	品 温	室 温	濕 球	摘 要
引 込	1. 24	前 11.40	36.0	27.5	23.5	米蒸時間 10 分間
床 揉	1. 25	後 3.30	34.0	27.5	24.0	
		〃 4.00	30.0			
切 返	1. 25	前 7.30	31.5	26.5	23.7	
		〃 7.40	30.0			
盛	1. 25	〃 11.50	30.7	28.0	25.0	
		〃 12.00	29.3			
積 替	1. 25	後 3.00	31.0	27.7	23.2	
		〃 3.10	30.8			
仲 仕 事	1. 25	〃 10.00	35.5	27.5	24.0	
		〃 10.10	33.0			
積 替	1. 26	前 1.20	36.0	27.0	22.7	
		〃 3.30	35.0			
仕 舞 仕 事	1. 26	〃 3.30	39.0	26.5	22.5	
		〃 3.50	36.0			
積 替	1. 26	〃 6.00	40.0	26.5	22.5	
		〃 6.10	37.0			
出 麴	1. 26	〃 11.40	38.0	27.0	22.5	

第 56 號 酒母麴經過表

操 作	月 日	時 刻	品 温	室 温	濕 球	摘 要
引 込	1. 24	後 0.50	36.0	28.5	24.5	米蒸時間 60 分
床 揉	1. 24	前 3.30	34.0	27.5	24.0	
		〃 3.40	30.0			
切 返	1. 25	前 7.30	31.5	26.5	23.7	
		〃 7.40	3.00			
盛	1. 25	〃 12.00	32.0	28.0	25.0	
		後 0.10	30.0			
積 替	1. 26	〃 3.00	31.5	27.7	23.2	
		〃 3.10	31.0			
仲 仕 事	1. 26	〃 9.30	35.5	27.0	23.0	
		〃 9.40	34.0			
積 替	1. 26	前 0.30	36.5	27.0	23.0	
		〃 0.40	36.0			
仕 舞 仕 事	1. 26	〃 1.30	38.0	27.0	22.7	
		〃 1.40	36.0			
積 替	1. 26	〃 4.10	40.5	26.5	22.5	
		〃 4.20	37.5			
出 麴	1. 26	〃 11.00	40.0	27.0	22.5	

第 57 號 酒母麴經過表

操 作	月 日	時 刻	品 温	室 温	濕 球	摘 要
引 込	1. 24	後 2.50	36.0	26.0	22.0	米蒸時間 180 分
床 揉	1. 24	〃 8.00	34.0	27.5	23.5	
		〃 8.20	30.0			

切 返	1. 25	後 7.30	31.5	26.5	23.0
盛	1. 25	〃 7.40	30.5		
		〃 10.30	32.0	27.5	24.0
積 替	1. 26	〃 10.40	30.0		
		前 2.00	34.0	27.0	22.5
仲 仕 事	1. 26	〃 2.10	33.5		
		〃 3.30	35.5	26.5	22.5
積 替	1. 26	〃 2.50	33.5		
		〃 6.30	36.5	26.5	22.5
仕 舞 仕 事	1. 26	〃 6.40	34.0		
		〃 9.00	39.5	26.5	22.5
出 麴	1. 26	〃 9.10	37.5		
		後 3.00	40.0	27.0	23.0

第 55 號 酒母經過表 (蒸餾程度比較試験)

月 日	日 順	仕 事	時 刻	品 温	室 温	摘 要
1 27	1	水 添	前 9,00	3.0	3.5	酸性磷酸石灰 20 瓦, 酸性磷酸加里 24 瓦 食鹽 24 瓦, 添加 (蒸餾時間 15 分間) 仕込を同時にする爲生飯したる後仕込む 3 人 30 分 3 人 20 分 仕込配合 { 蒸米 500 合 麴米 200 合 汲水 600 合 (以下同断)
		仕 込	後 1,00	7.9	4.0	
28	2	荒 權	〃 7,00	5.0	1.0	
		二番權	〃 10,20	4.5	1.0	
29	3	檢 温	正 午	3.0	1.8	
		〃	〃	3.8	5.0	
30	4	〃	〃	3.5	4.0	
		〃	〃	3.5	5.0	
31	5	〃	〃	3.5	5.0	
		〃	〃	3.0	4.0	
2 1	6	〃	〃	3.0	4.0	
		〃	〃	3.0	4.0	
2	7	暖氣入	前 12,00	3.1	6.3	
		抜	後 4,30	8.5	6.0	
3	8	暖氣入	前 9,00	6.5	5.5	
		抜	後 1,40	9.6	7.0	
4	9	暖氣入	前 9,30	8.0	4.0	
		抜	後 1,00	11.0	6.5	
5	10	暖氣入	前 9,00	8.0	4.5	
		抜	後 1,30	13.0	6.7	
6	11	暖氣入	前 9,00	8.5	4.0	
		抜	後 1,30	13.0	6.0	
7	12	暖氣入	前 10,00	8.0	5.0	
		抜	後 2,30	11.0	7.0	
8	13	暖氣入	前 9,00	9.0	4.0	
		抜	前 12,00	12.0	8.2	
9	14	暖氣入	〃 9,00	9.8	6.0	
		抜	後 1,00	12.5	8.5	
10	15	暖氣入	前 8,00	9.5	7.0	
		抜	後 1,00	13.0	8.0	
11	16	暖氣入	前 9,20	10.5	6.0	
		抜	後 2,00	14.5	7.0	



12	17	暖氣入	前 9,00	9.0	4.5	
		抜	後 1,00	14.0	4.5	
13	18	暖氣入	前 9,00	9.0	4.0	
		抜	後 12,00	12.0	6.0	
14	19	暖氣入	前 9,00	10.0	5.5	
		抜	後 1,30	14.0	8.0	
15	20	暖氣入	前 9,30	10.5	6.0	
		抜	後 1,30	13.6	7.5	
16	21	暖氣入	前 8,00	12.0	4.2	
		抜	後 12,00	14.0	6.0	
17	22	暖氣入	前 9,00	10.5	4.5	
		抜	後 2,00	15.0	3.5	
18	23	暖氣入	前 9,15	11.3	3.0	
		抜	後 0,30	14.5	5.0	
19	24	暖氣入	前 8,30	8.0	3.0	後 6 時膨れの兆
		抜	後 0,30	15.5	5.0	
20	25	暖氣入	前 8,00	12.3	3.5	
		詰替	後 11,30	13.5	6.0	
		抜	後 3,00	17.5	6.0	
		詰替	後 6,00	20.0	5.0	後 12 時湧付
21	26	検温	正午	18.0	5.0	
22	27	暖氣入	前 9,00	16.0	8.0	
		詰替	後 1,00	19.5	10.0	
		抜	後 3,00	23.5	10.5	
		詰替	後 4,30	25.0	10.0	
23	28	検温	正午	24.5	7.0	
24	29	検温	正午	23.5	7.0	
25	30	検温	正午	23.0	6.5	
33		甑分熟成	後 3,00	23.0	6.5	
		熟成	正午	8.0	6.0	

第 56 號 酒母經過表 (蒸餾程度比較試験)

月日	日順	仕事	時刻	品温	室温	摘要
1 27	1	水添	前 9,00	3.0	3.5	加工劑第 55 號酒母に同じ
		仕込	後 1,00	7.9	4.0	(蒸餾時間 1 時間)
		荒權	後 7,00	4.0	1.0	仕込を同時にする爲生飯とす
		二番權	後 10,20	4.0	-1.0	3 人 30 分
28	2	検温	正午	1.7	1.8	3 人 20 分
29	3	検温	正午	3.5	5.0	
30	4	検温	正午	4.5	4.0	
31	5	検温	正午	3.5	5.0	
2 1	6	検温	正午	3.2	4.0	

2	7	暖氣入	前 12,00	3.1	6.0	
		抜	後 4 30	8.5	6.0	
3	8	暖氣入	前 9,00	7.0	5.5	
		抜	後 1,40	9.6	7.0	
4	9	暖氣入	前 9,30	8.0	4.0	
		抜	後 1,00	11.0	6.5	
5	10	暖氣入	前 9,00	8.0	4.5	
		抜	後 1,30	13.0	6.7	
6	11	暖氣入	前 9,00	9.0	4.0	
		抜	後 1,30	12.0	6.0	硝酸加里 4 瓦添加
7	12	暖氣入	前 10,00	8.0	5.0	
		抜	後 2,30	11.0	6.0	
8	13	暖氣入	前 9,00	9.0	4.0	
		抜	後 12,00	12.0	8.2	
9	14	暖氣入	前 9,00	10.0	6.0	
		抜	後 1,00	12.2	8.5	
10	15	暖氣入	前 8,00	10.0	7.0	
		抜	後 1,00	13.0	8.0	
11	16	暖氣入	前 9,20	10.8	6.0	
		詰替	後 0,30	14.0	6.0	
		抜	後 2,00	16.0	7.0	膨れの兆
12	17	暖氣入	前 7,00	14.5	5.0	
		詰替	前 11,30	15.5	4.0	
		抜	後 3,00	18.0	5.0	
		詰替	後 6,00	20.0	4.0	後 8 時湧付
13	18	検温	正午	20.5	6.0	
14	19	暖氣入	前 9,30	20.5	6.0	
		詰替	後 1,00	23.0	8.0	
		抜	後 2,00	25.0	8.0	
15	20	甑冷	後 2,30	24.5	7.5	
16	21	検温	正午	19.0	6.0	
17	22	検温	正午	15.0	3.5	
18	23	検温	正午	12.5	5.0	
19	24	検温	正午	8.0	5.0	
20	25	検温	正午	7.0	6.0	
21	26	熟成	正午	6.5	6.5	

第 57 號 酒母經過表 (蒸餾程度比較試験)

月日	日順	仕事	時刻	品温	室温	摘要
1 27	1	水添	前 9,00	3.0	3.5	加工劑は第 55 號酒母に同じ
		仕込	後 1,20	5.5	4.0	(蒸餾時間 3 時間)
		荒權	後 7,30	3.0	1.0	3 人 30 分
		二番權	後 10,20	2.7	-1.0	3 人 20 分



28	2	検温	正午	1.3	1.8
29	3	〃	〃	2.5	5.0
30	4	〃	〃	4.5	4.0
31	5	〃	〃	2.5	5.0
2 1	6	〃	〃	2.5	4.0
2	7	暖氣入	前12.00	3.0	6.0
		抜	後 4.30	8.0	6.0
3	8	暖氣入	前 9.00	7.0	5.5
		抜	後 1.40	9.4	7.0
4	9	暖氣入	前 9.30	8.0	4.0
		抜	後 1.00	11.0	6.5
5	10	暖氣入	前 9.00	8.0	4.0
		抜	後 1.30	12.7	6.7
6	11	暖氣入	前 9.00	8.5	4.0
		抜	後 1.30	13.0	6.0
7	12	暖氣入	前10.00	8.5	5.0
		抜	後 2.30	11.3	7.0
8	13	暖氣入	前 9.00	9.0	4.0
		抜	〃12.00	11.5	8.2
9	14	暖氣入	前 9.00	9.8	6.0
		抜	後 1.00	12.0	8.5
10	15	暖氣入	前 8.00	10.0	7.0
		抜	後 1.00	13.5	8.0
11	16	暖氣入	前 9.20	10.6	6.0
		抜	後 2.00	14.0	7.0
12	17	暖氣入	前 9.00	9.0	4.5
		詰替	後 2.00	15.0	5.0
		抜	後 5.00	16.0	4.0
13	18	暖氣入	前 5.30	15.0	2.0
		詰替	〃 9.00	16.5	4.0
		〃	〃12.00	18.2	6.0
		抜	後 3.00	20.5	7.0
14	19	暖氣入	前 9.30	17.5	6.0
		詰替	後 1.00	18.2	8.0
		抜	〃 2.00	21.0	8.0
15	20	暖氣入	同 6.00	20.0	5.0
		抜	〃 9.00	24.6	6.0
16	21	醗冷	後 5.00	22.5	5.0
17	22	検温	正午	19.0	3.5
18	23	〃	〃	15.0	5.0
19	24	〃	〃	11.0	5.0
20	25	〃	〃	10.5	6.0
21	26	〃	〃	8.0	6.5
22	27	熟成	〃	7.0	7.0

硝酸加里 4 瓦添加

膨れ

後 6 時通付

第 55 號 酒母分析表

月日	ボ-メ	總酸	酒精	糖分	越幾斯	比重	アミノ酸	摘要
1,30	12.5	微量	—	—	—	—	67.5	
31	13.0	〃	—	—	—	—	75.0	
2, 1	13.0	0.0236	—	—	—	—	—	
3	13.0	0.0236	—	—	—	—	97.5	
4	13.1	0.0354	—	—	—	—	120.0	
5	14.0	0.0944	—	—	—	—	180.0	
6	14.5	0.1298	—	—	—	—	—	
7	14.6	0.1652	—	—	—	—	325.0	
8	15.0	—	—	—	—	—	345.0	
9	15.1	0.2360	—	—	—	—	420.0	
10	15.4	0.2832	—	—	—	—	420.0	
11	15.6	0.2950	—	—	—	—	442.5	
12	15.7	0.3068	—	—	—	—	465.0	
13	15.7	0.3186	—	—	—	—	472.5	
14	15.9	0.3304	—	—	—	—	480.0	
15	16.1	0.3363	—	—	—	—	510.0	
16	16.1	0.3658	—	—	—	—	516.0	
17	16.3	0.3717	—	—	—	—	516.0	
18	16.5	0.3835	—	—	—	—	524.4	
19	16.6	0.3953	—	—	—	—	517.5	
20	16.7	0.3953	—	—	—	—	487.5	
	16.4	0.4189	—	28.02	33.428	1.121	487.5	午後 12 時通付
21	16.0	0.4474	—	—	—	—	480.0	
22	15.7	0.4936	—	—	—	—	442.5	
23	13.5	0.5251	—	—	—	—	380.0	
24	10.6	0.5780	—	—	—	—	—	
25	9.4	0.6372	—	15.65	21.250	1.065	—	醗分
2, 3	5.3	0.6490	12.0	11.64	18.464	1.050	—	熟成

第 56 號 酒母分析表

月日	ボ-メ	總酸	酒精	糖分	越幾斯	比重	アミノ酸	摘要
1,30	13.0	微量	—	—	—	—	67.5	
31	13.0	0.0236	—	—	—	—	75.0	
2, 1	13.1	0.0236	—	—	—	—	84.5	
3	13.2	0.0236	—	—	—	—	97.5	
4	13.5	0.0354	—	—	—	—	120.0	
5	14.0	0.0944	—	—	—	—	135.0	
6	14.7	0.1416	—	—	—	—	—	
7	15.0	0.1770	—	—	—	—	337.5	
8	15.2	—	—	—	—	—	360.0	



調査時期	月日	酵母数 1 匁中	メチレン 青染色率	香	味	酸度	ポリ リング度	バクテ リヤ	外観	摘要
	9	15.5	0.2596	—	—	—	—	—	—	405.0
	10	15.6	0.3186	—	—	—	—	—	—	427.5
	11	16.0	0.3422	—	—	—	—	—	—	427.5
	12	15.7	0.3894	—	—	—	—	—	—	457.5
		15.5	0.4320	—	25.70	29.478	1.105	—	—	465.0
	13	15.0	0.4543	—	—	—	—	—	—	435.0
	14	13.2	0.5192	—	—	—	—	—	—	410.5
	15	9.5	—	—	—	—	—	—	—	—
		8.2	0.5640	9.70	13.72	19.364	1.058	—	—	382.5
	16	7.0	0.5959	—	—	—	—	—	—	367.5
	17	6.0	0.6018	—	—	—	—	—	—	352.5
	21	5.0	0.6077	12.28	10.28	14.186	1.035	—	—	345.0

第 57 號 酒母分析表

月日	ボ-メ	總酸	酒精	糖分	越幾斯	比重	アミノ酸	摘要
1,30	12.5	微量	—	—	—	—	60.0	
31	12.5	。	—	—	—	—	60.0	
2, 1	13.0	。	—	—	—	—	75.0	
3	13.0	0.0118	—	—	—	—	80.0	
4	13.5	0.0472	—	—	—	—	—	
6	14.0	0.1180	—	—	—	—	—	
7	14.5	0.1770	—	—	—	—	330.0	
8	14.7	—	—	—	—	—	345.0	
9	15.0	0.2242	—	—	—	—	397.5	
10	15.2	0.2714	—	—	—	—	397.5	
11	15.4	0.2832	—	—	—	—	427.5	
12	15.5	0.3304	—	—	—	—	435.0	
13	15.7	0.3422	—	—	—	—	457.5	
	15.5	0.3599	—	27.00	30.918	1.111	465.0	午後 6 時湧付
14	15.0	0.4189	—	—	—	—	450.0	
15	13.5	0.5015	—	—	—	—	382.5	
16	10.2	0.5723	—	—	—	—	367.5	
	8.4	0.5959	8.40	14.42	20.538	1.062	367.5	瓶分
17	7.9	0.6018	—	—	—	—	360.0	
22	5.1	0.6077	12.40	5.840	13.400	1.034	345.0	熟成

第 55 號 酒母細菌調査表

調査時期	月日	酵母数 1 匁中	メチレン 青染色率	香	味	酸度	ポリ リング度	バクテ リヤ	外観	摘要
瓶分	2,25	342.000 千	11.0 %	中	上	1.4	0.5	—	—	
熟成	3, 3	373.200 。	14.5 。	中	中	1.55	0.4	—	—	

第 56 號 酒母細菌調査表

調査時期	月日	酵母数 1 匁中	メチレン 青染色率	香	味	酸度	ポリ リング度	バクテ リヤ	外観	摘要
瓶冷	2,15	365.100 千	10.0 %	中	上	1.4	0.4	—	—	
熟成	2,21	385.200 。	14.2 。	中	中	1.7	0.3	—	—	

第 57 號 酒母細菌調査表

調査時期	月日	酵母数 1 匁中	メチレン 青染色率	香	味	酸度	ポリ リング度	バクテ リヤ	外観	摘要
瓶冷	2,16	372.200 千	13.5 %	中	中	1.65	0.3	—	—	
熟成	2,22	410.000 。	15.0 。	中	下	1.8	0.5	—	—	



## アミノ酸のアルコール醱酵に就て (第二報)

(清酒酵母に依るラセミ性ヴァリンの分解)

On the alcoholic fermentation of amino-acids. Part. II

(The decomposition of racemic valine by saké yeast)

技 師 山 田 正 一

酵母に依り糖分の存在に於てロイシンを分解してイソアミルアルコールを得らるるが故<sup>(1)</sup>に構造上  $\text{CH}_2$  丈小なるヴァリンを分解すれば全く同様にしてイソブチルアルコールを得らるべしとは歸納的推理を以てすれば全く平易に解せらるる問題の如く考へらるべし。然るに一方著者は酵母に依り右旋アラニン、又はラセミ性アラニンを糖分の存在に於て分解せしめし場合に於て明に多量のイソブチルアルコール<sup>(2)</sup>を得其他の何れのアミノ酸を用ふるも最早本アルコールを得られざるにより上の歸納が必ずしも適當に非ざるべき事を思ひ新にイソブチルアルコールよりラセミ性ヴァリンを合成し此物を糖液に加へ清酒酵母を以て分解を試みたり。

元來酵母に依るヴァリンの分解に就てはエーリヒ氏はラセミ體を分解せしめ左旋體を得揮發性生産物に就てはロイシン等の場合より考へてイソブチルアルコールの生成を信じた<sup>(3)</sup>るが時に其の吟味は行はざりしが如し。

著者の得たる結果に依ればラセミ性ヴァリンは酵母の窒素營養としては甚だ不適當の物質の如し。即ちアラニン、ロイシンの如きは極めて優秀なる窒素營養物にして之を糖分に加へて酵母を接種するに其の量一白金耳なるも順次に繁殖一兩日にして激しき醱酵を惹起す。アミノ正酪酸、アミノ正ヴァレリアン酸の如きは稍々酵母の利用困難にしてグリコロールは一層甚だしく本アミノ酸をハイダック氏液のアスペラギンに代用せるものに酵母の一白金耳を接種せる場合に屢々十分醱酵を惹起せず終るもの存するが如き程度なり。

然るにヴァインに於ては上と同様にして酵母を接種するも1—2白金耳の少量にては到底酵母の増殖を期待する事を得ず。相當多量の酵母を添加し初めて醱酵を開始す而も尙果してアミノ酸が十分分解せられ窒素給源として役立つか否か餘り明かならざる程度なり。

此の點既に構造極めて近似するラセミ性ロイシンとは大いに異なる所なり。尙ほ格別の關係は存せざるやも知れずと雖もグリコロールとラセミ性ヴァリンとは共に固き塊狀をなして結晶しラセミ性ロイシン、ノルヴァリン等は一見片鱗狀をなし前者は前の如く分解困難なるに後者は比較的容易なる點を對稱し興味深く思はるるなり。



揮発性生産物を検索せんが爲に二回に涉り一回は 15 立一回は 30 立の糖液にラセミ性ヴァリンを加へたるものを比較的多量の酵母を以て醗酵せしめたるがアミノ酸の分解は豫期せる如く餘り良好ならず。蒸溜に依り得たるフーゼル油区分にはイソブチルアルコールの片影をも認むる事を得ずして沸點 123—130° の一種のアミルアルコールの同族體とも認むべきものを得たり。3.5 デニトロ安息香酸のエスター融點 65 度。イソアミルアルコールのもの 62° より稍高く、フェニルウレタレは 41—3° にしてイソアミルアルコールのもの 55° より低値なりアルファナフチルウレタンは融點 59—61° 之亦イソアミルアルコールの 67—8° に一致せず。

試みに旋光度を測定せるに  $[\alpha]_D^{25} = -2.78^\circ$  及び  $[\alpha]_D^{25} = -2.57^\circ$  の相似たる數値を示したり。

今之に相當するもの見當らず其の生成機作の如きも不明なれども兎に角得られたるものはアミルアルコールの同族體なりき。只茲に更に吟味を要すべきは用ゐたるアミノ酸がラセミ體なるが爲に分解困難なりしに非ざるかの點にして之が爲には右旋性ヴァリンを以て再度試験を繰り返す要あるべし。即ち他日本アミノ酸を多量に得たる場合に於て本試験を補足せん事を期す。

最後に注意すべきはヴァリンの場合に於て特に多量の琥珀酸を得たる事なり。之に關しては他のアミノ酸の場合と比較して別に論ずる所あるべし。

## 實 験

### I 第一回試験

#### 1. ラセミ性ヴァリンの資料

メルク性イソブチルアルコールより出發して合成せるものにして無色甘味強き柱狀結晶融點 309° N=12.22% (計算數=11.96%) なり。

#### 2. 培養液

蔗糖(白ザラメ) 100 瓦, ラセミ性ヴァリン 0.35 瓦, ハイダック氏礦物液 20 瓦, 水 980 瓦, 此物 1—2.5 立宛を變形瓶に容れ型の如く 40 分—1 時間宛 3 日間殺菌すヴァリン全量 53.2 瓦。

#### 3. 醗 酵

小試験に於て 100 瓦の培養液に對し一白金耳位の少量の酵母を以てしては醗酵を惹起せしむる事困難なるを知りたるを以て稍々多量の酵母を添加せり, 即ち全 15 立の培養液に豫め母氏 10 度の麴エキスに培養せる日本醸造協會清酒酵母第 5 號泥狀物を乾燥物に換算して 25 瓦なり。培養溫度 28—31° 概ね 10 日間にして醗酵終了し醗酵液はフェーリング氏液を還元せず。蔗糖の目方の約半量の減量あり。生産物は下の如し。

酒精 4.8% フーゼル油 0.035%

#### 4. 蒸 溜

酵母は傾瀉及び濾過によりて分ち醗酵液は兜釜を用ゐて蒸溜す。溜液は再溜を繰り返して濃縮し後には五球を有する分溜管を附しヴァニリン硫酸反應を目標として分溜を重ね蒸溜殘液中に浮び來る油分は分ち水分は別に集めて蒸溜し沸點 99—100 度に至りて残れる水を棄却す。

アルコール類の收得量は次の如し

第 1 溜分 560 瓦 酒精 94.7%

第 2 溜分 24 瓦 フーゼル油 0.672% 瓦含有

油分(100 度以上) 40 瓦

#### 5. 油分の分溜

油分は約 30 瓦容枝付蒸溜瓶に移しパラフィン浴上に熱し徐々に分溜す各区分の收量は次の如し

區 分	沸 點	收 量	區 分	沸 點	收 量
V <sub>1</sub>	91—123 度	0.3 瓦	V <sub>4</sub>	129.5	0.7
V <sub>2</sub>	123—127° *	0.7 *	V <sub>5</sub>	殘	0.5
V <sub>3</sub>	127—129.5 *	1.8 *	計		4.0

分溜中溫度は急昇し主溜分は 123—130 度の間にあるも收量甚だ少し。

#### 6. アルコールの吟味

V<sub>2</sub> につき 3.5 デニトロ安息香酸エスターを製したるに融點 52 度, 分析結果は次の如し

物質 0.0477 瓦, 窒素 4.20 瓦, 22 度, 757.3 耗, 窒素實驗數 9.96%

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> として 計算數 9.93%

アミルアルコールに相當す。

#### 7. 旋光度

旋光度を酒精溶液に於て測定せるに

$[\alpha]_D^{25} = -2.78^\circ$   $r = -0.65$  度,  $l = 2.2$  粉  $C = 10.61\%$

即ち活性アミルアルコールの約半程度の左旋光性なり。

#### 8. 蒸溜殘渣

蒸溜殘渣は扇風機を用ゐて湯煎上に濃縮し銅は硫化水素にて又磷酸はアムモニアに沈澱せしめ濾別し更に濃縮して舍利別狀となし冷却して結晶し來るアミノ酸を回收せり, 收量 33.5 瓦, 大部分は分解せずして殘存せるものの如し。



## II. 第二回試験

前回の試験はフーゼル油分の収量も少く十分精査するを得ざりし憾あり、よりに再度比較的大量の試験を繰り返したり。

## 1. ラセミ性ヴァリンの資料

前回と同じ

## 2. 培養液

ヴァリンの量を 3.2 瓦となす他は前と同じ。全培養液 30 立ヴァリン使用量 96 瓦

## 3. 醗酵

全培養液 30 立に對し添加せる酵母(清酒酵母協會第 5 號)は乾燥物として 33.5 瓦 約麴エキス 13 立分より得たるものに相當す。培養温度 25—30 度、全く糖分の反應を失する迄に約 20 日間を要したり。生産物は下の如し

酒精 4.2%    フーゼル油 0.05%    總酸 0.2596%

## 4. 蒸溜

前回と同様に處理す、濾過して得たる酵母は乾燥後 40 瓦あり。アルコール分の収量は次の如し

I 初溜	110 瓦	酒精 94.9%
II „	1420 „	„ 94.4%
III „	73 „	„ 91.0%
IV 油分	11.1 瓦	

## 5. 油分に分溜結果

區分	沸點	收量	區分	沸點	收量
V <sub>1</sub>	95—109 度	0.1 瓦	V <sub>6</sub>	127.5—128.5	2.0
V <sub>2</sub>	109—121 „	0.3 „	V <sub>7</sub>	128.5—129.5	3.1
V <sub>3</sub>	121—123 „	0.4 „	V <sub>8</sub>	129.5—130	1.5
V <sub>4</sub>	123—125 „	0.5 „	V <sub>9</sub>	130—130.5	1.0
V <sub>5</sub>	125—127.5 „	1.5 „	V <sub>10</sub>	殘	0.6

前回同様沸點 123 度以上の區分大部分にしてイソブチルアルコールの 108° 邊の區分は殆んど皆無なり。

## 6. アルコールの吟味

## 4 3.5 デニトロ安息香酸エステル

常法に従ひ V<sub>6</sub>, V<sub>7</sub>, V<sub>8</sub> より製したるものは針狀結晶にして融點夫々 61 度, 65 度, 63 度, 64 度なり。即ち前回に得たる 52 度に比し上進せしむる事を得たるも只其の融點イソブチルアルコールの 61—3 度に極めて近似するは注意せざるべからず。然るに後に

述ぶるが如くフェニルウレタンに於て相當の融點の開きあるを以て之がイソブチルアルコールのものと同物とも考へられず。

分析結果は次の如し

V <sub>6</sub> のもの	0.0353 瓦	窒素 3.10 瓦	15 度	772 耗	窒素	實驗數	10.01%
V <sub>7</sub> „	0.0448 „	3.80 „	15 „	765.7 „	„	„	10.03%
V <sub>8</sub> „	0.0430 „	3.70 „	16 „	766.6 „	„	„	10.14%
					アミルエステル	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	計算數 9.93%
					ブチルエステル	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	„ 10.45%

即ち幾分窒素量高値なるが如きも大體アミルアルコールエステルに一致す。

## □ フェニルウレタン

V<sub>6</sub>, V<sub>7</sub>, V<sub>8</sub>, V<sub>9</sub> に就て製したるものは融點夫々 40 度, 40 度, 41.5 度, 45 度, 46 度なり或は V<sub>6</sub> 邊に至るに従ひ融點の高まるは微量に生成し混在し來るべきイソブチルアルコールのもの 55°—7° に近づくに非ずやと考へらる。兎に角イソブチルアルコールの 57.5° に比すればかなり下位なり。其の分析結果は下の如し

V <sub>6</sub> のもの	0.0811 瓦	窒素 4.85 瓦	16 度	762.3 耗	窒素	實驗數	7.01%
V <sub>7</sub> „	0.0856 „	5.00 „	16 „	765.4 „	„	„	6.87%
V <sub>8</sub> „	0.0812 „	4.65 „	14 „	760 „	„	„	6.76%
V <sub>9</sub> „	0.0688 „	4.00 „	14 „	765 „	„	„	6.90%
					アミルウレタレ	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	として 計算數 6.76%

アミルアルコールのものに一致す。

## ハ アルファナフチルウレタン

V<sub>6</sub> より製したるものは融點 61 度にしてイソブチルアルコールの 68 度より低し。

## ニ 旋光度

V<sub>6</sub>—V<sub>8</sub> 迄を混合し酒精溶液として測定せり

$$[\alpha]_D^{25.5} = -2.57^\circ \quad r = -2.22^\circ \quad l = 2.2 \text{ 粉} \quad C = 39.21\%$$

斯の如くして左旋性を有するアミルアルコールなる事明なり然れども本アルコールに相當するアミルアルコールは該當すべきもの見當らず。通常フーゼル油に於てイソブチルアルコールに活性アミルアルコールの混合するは極めて常例と考へらるれども概ね旋光度は斯の如く大ならず。活性アミルアルコールの含量も 20% 以上のものを見ず、若し今回のものを活性アミルアルコールの存在に歸せんか其の量は正に 40% 前後にも及ぶべし。兎に角未だ確定的の化學的位置を與ふるを得ず。



## 7. 蒸溜残渣

蒸溜残渣は湯煎上扇風機を用ひて適當に濃縮後先づ硫化水素を通じて銅を硫化物として濾し去り次に更に濃縮後アモニア水を加へ生ずる磷酸の膠狀沈澱を濾別、一層濃縮し舍利別状となし冷所に放置せるにヴァリン結晶し來る。斯くて回収せるアミノ酸は 77 瓦の多量なり。即ち分解せるは極めて一部分に止まりしを知れり。

## 8. 不揮發酸

前述の如く醗酵液の總酸は稍々多量なり。即ち特殊の酸の生成ありたりや否やを検せんが爲め蒸發残渣 330 瓦の中より 50 瓦を採り 25% 硫酸 30 瓦、水 20 瓦を加へ須藤隈川氏の装置を用ひてエーテル浸出を行ひたり。約 12 時間にして浸出物はエーテルを驅出せるに多量の結晶を残留せり。水に溶解し水酸化バリウムにて中和後更に湯煎上にて蒸發遂に乾固す。次に結晶塊は 80% 酒精にて處理し不溶の部分は水に懸垂し硫酸を加へて分解硫酸バリウムの沈澱を濾別、殘液は再び須藤隈川氏液體浸出器を用ひエーテルにて浸出す。エーテルを驅出後受器中に得たる結晶は 4.6 瓦、之を全醗酵液に換算すれば 30.36 瓦なり。融點 187 度、銀鹽を製し銀含量を定量せる結果は次の如し

銀鹽 0.1302 瓦 銀 0.0842 瓦 銀 實驗數 64.67%

琥珀酸銀  $C_4H_4O_4Ag_2$  として 計算數 65.03%

大體琥珀酸に一致す。

茲に考ふべきは本琥珀酸の來源にして固よりヴァリンより來るものには非ず使用せられたるヴァリンは僅々 19 瓦許なればなり。

又エーリヒ氏以來考へられたるグルタミン酸より來るとも考へられず少くともグルタミン酸とすれば之を添加せるには非ざるを以て酵母の蛋白質に給源を求めざるを得ざるも全醗酵液より回収せる酵母は乾燥後 40 瓦内外なるを以て到底十分なる解釋を與ふるに足らず勢之を糖分に仰ぎたりと考へざるを得ず此の點曾て高橋、坂口兩氏により認められたる事實に良く符合するもの如し。

## 結 論

1. 清酒酵母を以て糖分の存在の下にラセミ性ヴァリンの分解を試みたり。
2. ラセミ性ヴァリンは酵母の窒素養分としては適當せず分解甚だ困難なり。
3. 揮發性醗酵生産物として得たるフーゼル油區分は主溜分の沸點 123—130 度にしてアミルアルコールと認むべきも相當の左旋光性を有し誘導體イソアミルアルコールのものと一致せず又イソブチアルコールの片影も認めず。
4. 不揮發酸として多量の琥珀酸の生成を見たり。

## 引用文献

- (1) 山田正一：醸試報, 115, 82—84 昭和 7 (1932)
- (2) ” : 同上, 112, 105—129, 昭和 6 (1931)
- (3) F. Ehrlich: Biochem. Zs. 8, 438—466, 1908
- (4) 高橋偵造、坂口謹一郎：日農化, 3, 51—54, 1927



## アミノ酸のアルコール醱酵に就て (第三報)

(清酒酵母に依るグルタミン酸並にアスパラギンの分解)

On the alcoholic fermentation of amino-acids. (Part III)

(The decomposition of glutamic acid and asparagine by *saké*-yeast.)

技 師 山 田 正 一

フーゼル油中の一組成分と考へらるる正プロピルアルコールの來源を求めて既にグリコール、アラニン、アミノ正酪酸、アミノ正ヴァレリアン酸の四個のノルマル型アミノ酸の分解を糖分の存在に於て清酒酵母を以て行ひたるも遂に目的物を得るに至らざりき。よりて考ふるに此物の母體として想像せられて残れるものはアミノ二カルボン酸たるグルタミン酸なり。此物が或は正プロピルアルコールの母體に非ずやと考へたるはエーリヒ氏なるが實際に分解を試みて却て多量の琥珀酸を得其の然らざる事を記載せり<sup>(1)</sup>。然れども此の際揮發性生産物の追究は行ひたるか否か明かならず。一方著者はアミノ酸醱酵の豫報に於て各種のアミノ酸の醱酵を試みたる場合グルタミン酸、アスパラギンをも試験し揮發性生産物中にフーゼル油様物質の存否をヴァニリン硫酸反應を以て檢出を行ひ生産の極めて少き事を認めたり<sup>(2)</sup>。然るに其後ヴァニル硫酸反應はイソブチルアルコール、イソアミルアルコールの如きには極めて鋭敏なれどもノルマル型のアルコールたる正プロピルアルコール、正ブチルアルコールには 0.5% 程度以下の稀薄溶液にては著しき呈色を與へざる事を認めたるを以て之等の檢出には必ずしも適せざる事を知れり。即ち新に前記アミノ二カルボン酸の如きの醱酵をも試みて見る必要を感じたるを以て今回之を試験せり。

従來の試験結果に見るに糖液の存在に於て酵母により分解を行ひたる場合の生産物は前述の如くグルタミン酸に於ては琥珀酸、アスパラギン乃至アスパラギン酸の場合には林檎酸とせられたり<sup>(3)</sup>。

今回の結果に見るに結局兩アミノ酸共揮發性生産物としては何等著しきものを得られず。グルタミン酸の場合には明に相當多量の琥珀酸を得たり。アスパラギンの場合の生産物中にも琥珀酸あり。尙其の中に明に微量なれども林檎酸の存在を認めたり。然れども此物がアスパラギン乃至アスパラギン酸より直接來るか否かに就ては更に吟味を重ねるを要すべし。



## 實 験

### I. グルタミン酸の分解。

#### 1. グルタミン酸の資料

遊離グルタミン酸は溶解度小なるを以てグルタミン酸曹達として市販の味の素を使用せり。

#### 2. 培養液

甘蔗糖(白ザラメ) 100 瓦, グルタミン酸曹達 5 瓦ハイダック氏 醸物液 20 瓦井水 980 瓦。此の割合のものを 2—2.5 立宛變形瓶に入れ常法に従ひ 1 時間宛 3 日間殺菌す。全液 30 立。

#### 3. 醗 酵

上の培養液 1 立入のものに日本醸造協會清酒酵母第 5 號 1 白金耳を接種繁殖せしめ(良く繁殖醗酵す)之を他の 29 立に移植す。23—29 度約 10 日間にして醗酵全く終了し醗酵液はフェーリング氏液を還元せず生産物は次の如し。

酒精 4.3%    フェーゼル油 0.025%    總酸 0.1534%

#### 4. 蒸 溜

酵母は濾過後(乾燥物としての液量 88 瓦)初め兜釜を用ひ後には 5 球を有する分溜管を以て蒸溜竝に精溜を繰り返し得たるアルコール分は次の如し。

初溜分	126 瓦	酒精	95.7%	
第 2 溜分	1265 瓦	酒精	95.2%	
第 3 溜分	43 瓦	酒精	95.2%	
第 4 溜分	17 瓦	酒精	90%	フェーゼル油 0.85 瓦含有
油分	1.8 瓦			

即ち 95 度以上のフェーゼル油区分は極めて少量なり。

#### 5. 油分に分溜

油分を小枝付フラスコに採り蒸溜す。

區 分	沸 點	收 量
G <sub>1</sub>	95—120 度	0.3 瓦
G <sub>2</sub>	100—128 度	0.7
G <sub>3</sub>	128 度以上	0.7

正プロピルアルコールの区分等は全く得られず。高沸點部は恐らく僅かに生成せられしイソアミルアルコール等ならむも其の量極めて少量なり少くともグルタミン酸の分解によ

る所産には非ざるべし。

#### 6. 蒸溜残渣

蒸溜残渣は湯煎上にて扇風機を用ひて蒸發濃縮し銅鏝より來る銅は硫化水素を通じて去り濾液にはアムモニア水を加へ生ずる磷酸鹽の沈澱も濾別し更に濃縮して 420 瓦の舍利別様液を得たり。

此の中より  $\frac{1}{10}$  の 42 瓦を採り H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:3) 30 瓦水 50 瓦を加へ液體浸出器を用ひエーテルにて 23 時間浸出す。エーテル浸出物はエーテル驅出後バリタ水にて中和濃縮乾固せしめ之を 80% 酒精にて浸出, 溶解部を去り, 不溶部は再び硫酸を加へて酸性となし硫酸バリウムの沈澱を濾別し濾液はエーテルにて浸出す。

エーテル浸出物はエーテル驅出後結晶 2.4 瓦を得たり全體 30 立の培養液より 24 瓦を得たる計算なり。溫湯より再結後融點 184 度琥珀酸に一致す。

#### 銀鹽の分析。

一部を採りアムモニアにて中和後硝酸銀液を加へ銀鹽を製し之を焼きて銀を定量せり。

物質	0.2871 瓦	銀	0.1848 瓦	銀 %	實驗數	64.36%
		琥珀酸銀	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>	計算數		65.03%

### II. アスパラギンの分解。

#### 1. アスパラギンの資料

メルク製品を用ゆ。

#### 2. 培養液

ハイダック氏液其儘なり即ち 1 立にアスパラギン 2.5 を加ふ。

全液 30 立を 1—2.5 立宛變形瓶に取り 1 日 1 時間宛 3 日間殺菌す。

#### 3. 醗 酵

初め上の培養液 1 立に日本醸造協會清酒酵母第 5 號 1 白金耳を接種増殖せしめたるものを他の 29 立に分割移植す。25—26 度約 10 日間にて醗酵全く終了し醗酵液は最早糖分の反應を示さず。

生産物は次の如し。

酒精 5.0%    フェーゼル油 0.03%    總酸 0.0851%

#### 4. 蒸 溜

酵母は傾瀉及び濾過によりて分ち(乾燥後收量 84.5 瓦)醗酵液は兜釜を用ひ後には 5 球を有する分溜管を附し蒸溜竝に精溜を繰り返す遂に次の如き收量にて酒精を得たり。

初溜分	98 瓦	酒精	92.25%
第 2 溜分	1190 瓦	酒精	95%
第 3 溜分	66 瓦	酒精	93.75% (フェーゼル油 1.8 瓦含有)



此の場合最後の溜分より分離せる沸點 95 度以上の所謂フーゼル油分は僅かに 0.4 瓦にして殆んど生産無しと云ふに近し。固よりアスパラギンの分解の結果来るものとも考へられず。

#### 5. 揮發性酸

醗酵液を初めて蒸溜せし時溜液酸性を示す事他の場合より顯著なりしを以て再溜に當りては一度中和後行ひ、蒸溜残渣は湯煎上にて濃縮し直ちに硝酸銀を加へ銀鹽を製したるに針狀結晶を得たり 收量 0.2 瓦。

分析結果 物質 0.1150 瓦 銀 0.0727 瓦 銀實驗數 63.21%  
 $\text{CH}_3\text{COOAg}$  として計算數 64.64%

成績は甚だ不良なれども大體醋酸のものと考えらる。

#### 6. 不揮發性酸

蒸溜残渣は湯煎に於て濃縮し銅は硫化水素にて又燐酸はアムモニアにて去り濃厚舍利別となし冷所に放置してアスパラギン 10.5 瓦を回収せり。濾液は 340 瓦あり。其の五分の一 68 瓦に硫酸を加へ液體浸出器を用ひてエーテルにて 3 日間浸出す。エーテル浸出物はエーテル驅出後パリタ水にて中和更に濃縮乾固し 80% 酒精にて浸出す。

不溶解部を硫酸にて酸性となし濾過後再びエーテルにて浸出す。

茲に得たる結晶は 0.8 瓦 30 立の醗酵液よりの收量 4.0 瓦なり。

融點 183 度 琥珀酸なり 銀鹽を製し分析す。

銀鹽 0.1297 瓦 銀 0.0835 瓦 銀實驗數 64.37%  
 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ag}_2$  として計算數 65.03%

#### 7. 林檎酸の生産有無

近頃グリム及ニツツエ兩氏はアスパラギン又はアスパラギン酸を酵母にて分解せしめ林檎酸を得たりと報告す。

よりに新に蒸溜残渣の残り全部 ( $\frac{4}{5}$ ) を前の如く處理し琥珀酸の結晶に相當するもの 2.2 瓦を得たり。之を冷水にて處理し難溶のものを除き斯くして繰り返す事兩三回、可溶性のものを一旦蒸發後アセトンに溶解し之にシンコニン 2 瓦を投じ十分溶解し冷所に放置せるに針狀結晶の菊花様集塊となるものを得たり。粘土板上にて乾燥後温湯より 3 回再結す。融點を測定せるに 197—8 度、シンコニンマレートの 197—8 度に一致す。

## 結 論

1. グルタミン酸又はアスパラギンを糖類と共に清酒酵母を以て醗酵せしむるも揮發性生産物中格別注意すべき量の高級アルコールを得られず。
2. グルタミン酸の場合には著量の琥珀酸の生産あり。30 立の糖液(グルタミン酸曹達

150 瓦含有)より 24 瓦の收量なり。

3. アスパラギンの場合にも少量の琥珀酸の生産あり 30 立の糖液(アスパラギン 75 瓦含有)より 4 瓦の收量なり。但し其の中には極めて少量の林檎酸を含有せり。

4. アスパラギンの醗酵の場合揮發性生産物中に醋酸を認めたり。

5. アスパラギン、グルタミン酸共に酵母の窒素栄養物としては良好なり。

本研究中林檎酸の検出は高岸囑託の施行しだるものなり。記して謝意を表す。



## アミノ酸のアルコール醱酵に就て(總括)

清酒酵母によるノルマル型アミノ酸の分解竝にアミノ酸のアルコール醱酵の題下に數回に涉り報告せるものを總括し其の生産物を擧ぐれば下表の如し。

供試アミノ酸	生成せる高級アルコール	誘導體融點			琥珀酸實收量(全液)	酵母收量(乾)
		3.5-ニトロ安息香酸エステル	フェニルウレタン	アルファナフチルウレタン		
グリココール	アミルアルコール	58-63度	46-50度	59度	11瓦(32.2立)	88.5瓦
d. アラニン	イソブチルアルコール	83-4度	80度	—	—(30立)	—
d.l. アラニン	イソブチルアルコール	86度	83度	—	1.5(37.5立)	82.4
d.l. アルファアミノ正酪酸	活性アミルアルコール	81.5	32.5	79	0.6(13.2)	—
d.l. ノルヴァリン	正ブチルアルコール	70.5	57	70	3.5(30)	49
d.l. ヴァリン	アミルアルコール(B.P. 123-130°)	65	40-3	59	30.36(30)	40(添加共)
d.l. ロイシン	イソアミルアルコール	63	57.5	—	2.0(23)	38
アスパラギン	ナシ	—	—	—	4.0(30)	84.5
グルタミン酸	アミルアルコール僅微	—	—	—	24(30)	88
標準(無添加)	アミルアルコール極微	—	—	—	3.0(20立)	54(添加共)

## 琥珀酸の生産に就て。

上表にて注意すべきは琥珀酸の生産量なり。其の中グルタミン酸の場合の多量なるは古くエーリヒ氏に依りて證明せられたれば茲に再度論ずるの要無かるべしと雖もヴァリン竝にグリココールの場合に比較的少量の生産を見たるは注意すべし。

兩アミノ酸共に他に比し酵母の分解困難なるものにして特に後者の如きは單一窒素源とする時少量の酵母より増殖せしむる事は到底困難なる程度のものなり従ひて兩者共初め添加せる酵母量は他に比し多量なり。されど生成せる琥珀酸が全く添加し又増殖せる酵母中の蛋白質に由来せりと考ふる事も至難の程度なり。其來源が何物なるか俄に斷定を下し難しと雖も此の場合に限りては糖分の存在を無視する事を得ざるもの如し。而して酵母の増殖困難なる場合に限り或は特殊の分解形式を踏むもの如く考へらる。

## 清酒中の多價アルコールに就て

On the glycerin fraction in sake

技師 山田 正一

清酒のエキス分を形成する物質に就ては今尙不明の點少なからず。茲には従來グリセリンとして定量せられたる物に就き更に精細に検討し清酒微量成分の研究に關し不備の點を補はんと欲す。

元來グリセリンは其の淡き甘味に加ふるに粘稠味を有し他の成分と關聯して清酒其他の酒精飲料の味殊には其の舌障りに一種名狀し難き佳快なる滑かさを與ふるものとして必要缺くべからざる成分と思考せらるゝ所なり従ひて合成酒、混成酒等に於て好んで應用せらるる物質なり。

古き記録に依れば清酒中には最大 1.517% 最小 0.388% 平均 0.9057% のグリセリン存在すと云はる。只之等の定量法は通常醱酵製品に於て行はるるものと同様にして資料中和後のエキス分を酒精——エーテル混和物に依り浸出せる浸出物を以てグリセリンと爲すを以て所謂粗グリセリンと稱すべきものにして其の中には多少の不純物を含有する事は否まれません。最近黒野、勝目、川島の三氏はツァイセル (Zeisel) ファント (Fanto) 氏法に依りて定量したる結果 1.5204% なるの値を得られたり。

斯の如き方法に依り分離定量せるグリセリン分中最も其存在の可能性あるものは曾て平友恒氏に依り本邦諸種醱酵製品中に見出されたる一種の多價アルコール 2,3-ブチレングリコール  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CHOH-CH}_3$  なり、今之等の成因を考ふるに眞正のグリセリンは糖液の酵母に依る醱酵に際し副産物として生成せらるるとは古來信ぜられたる所更に穀類を原料とする醱酵製品に於ては原料中の脂肪の分解に依り遊離せるグリセリンが其儘殘留し來るべき可能性ある事は、醱酵後に於て脂肪が脂肪酸のエチルエステルとして多量に現出し來る事により間接の證明となるものなりとして既に説きたる所なり。

2,3-ブチレングリコールは細菌は概ね其の生産(炭水化物より)多く酵母も之を生成する事明かなるを以て清酒中に來るべき理由は十分なり。

即ち従來グリセリンと見做されたるものの中には少くとも此の兩成分を含有すべし。之等が果して如何なる状況にて如何なる割合に存在するかを知らんと欲す。此の場合に於て最初グリセリン區分を抽出し夫より、ブチレングリコールとグリセリンとを各別に定量する事も不可能には非ざるべし然れども今回は特に其の實體を把握せん爲め實際の分離法



を採用せり。茲に多量の清酒を犠牲に供するは忍び得ざる所なるを以て最初に試験せるは甑の濾液 50 立にしてプチレングリコールは細菌の生産多きを思ひたれば特に山卸廢止甑のものを選びたり。次に同じ意味にて山卸廢止甑を使用せる清酒 10 立を資料とせり。

多價アルコールの分離法は全く従來のグリセリンの分離定量法に準じて行ひ、得たるグリセリン区分を更に分溜によりて精製後調査したり。結局得たる物質は次の如し。

	甑濾液 50 立 より	原液に對する %	清酒 10 立 より	原液に對する %
2.3 プチレングリコール	31 瓦	0.062	1.5 瓦	0.0157
グリセリン	346 瓦	0.692	36.2	0.362

清酒の場合は少量の爲め蒸溜困難にして收量良からず。

茲に得たる 2.3 プチレングリコールは無色の液體にして沸點 176—184 度保存するに僅かに淡黄色となりたり。微に異臭(多分分離時に於けるエキス分の分解臭か)を帯びたる粘稠液にして輕微なる甘味と僅かに灼くが如きアルコール類に特有の味を有したり。

グリセリンは頗る粘稠味高き淡黄色液にして淡白なる甘味を有したり。

## 實 験

### I. 甑中のグリセリン體

#### 1. 資 料

昭和 2 酒造年度山卸廢止甑第 5 號(熟成)にして其の濾液の普通成分は次の如し。

比重 1.008 酒精 14.8% 總酸 0.6384% 揮發酸 0.0522% エキス 6.175% 糖分 1.96%

#### 2. グリセリン體の分離法

グリセリンを含むポリオキシアルコールの分離は通常のアアルコールエーテル浸出物中に來るべき物を精査する事が目的なるを以て粗グリセリンの定量法に於ける分離法を其儘大仕掛に踏襲せるに過ぎず。即ち先づ甑の濾液を 20 立容の圓筒に採り之に粉末酸化石灰を投じ攪拌しつゝ一晝夜放置するに上澄液は略々中性となるを以て之を 12000 瓦宛大磁製蒸發皿中に致し湯煎上にて旋風器に依る送風を行ひつゝ蒸發濃縮せしむ。此の時皿中の液温は 54—55 度なり。

斯くの如くして處理せる甑濾液は總量 50 立なり。全量が 10 立となりたる時液が微酸性なるを知りたるを以て之を石灰乳中に流入せしめ全く微アルカリ性となし上澄液は再び蒸發皿に採り濃縮を繼續す。斯くて温度は 75 度迄昇り約 2 立の極めて粘稠なる飴狀液を得たり。尙温き中に多量の温酒精を投じ攪拌後靜置せしむ。此際添加せる酒精は 93% 内外のもの 19150 瓦なり。多量の沈澱を生じたり、上澄液は酒精を蒸溜回收す。後に残れる粘稠液は再び蒸發皿に採り湯煎上にて濃縮す。此處に液たる舍利別狀物には再度多量の

酒精を加へ攪拌するに初め潤濁し沈澱を生ず。今回加へたる酒精は 22.5 立許なり。上澄液は蒸溜に附し酒精を回收し遂に濃黒褐色粘稠液約 1.5 立を得たり。此物を初め 400 瓦の 97% 酒精竝に 1.25 立のエーテルにて浸出す。浸出残渣は更に酒精 200 瓦とエーテル 1.25 立の混合物にて浸出す兩浸出物を合し酒精及びエーテルを蒸溜し去りたる残渣は僅かに苦味を帯ぶる甘味を有し最早フェーリング氏液を還元せず。總量 1808 瓦。之を低壓を以て蒸溜するに初め酒精及び水を溜出し來り 20 瓦、外温 210 度内温 100 度に至り泡立激しくなり最早蒸溜を續くるを得ず残渣の舍利別には 95—98% の酒精を加へ浸出を行ふ。使用せる酒精 15 立なり然るに上澄液の一部を採り倍量の酒精を加ふるに尙沈澱を生成す。全體に倍量の酒精を混じ一日放置後上澄液は蒸溜し酒精を回收す。

斯くの如くして原料 50 立に對し用ゐたる酒精は約 87 立エーテル 2.5 立にして得たるグリセリン分は 1664.5 瓦なり。

### 3. 分 溜

黒褐色粘稠液をなすグリセリン分は蒸溜器に移し油浴上にて常壓にて徐々に蒸溜するに初め酒精、次に水分を溜出し遂に蒸溜瓶の内温 90 度を越すを以て真空蒸溜に附したり。得たる各区分の收量下の如し。

沸 點	收 量	
—90 度	714 瓦	主として酒精
60 度 (15 耗)	151.5	水
60 度—118 度 (15 耗)	31.0	淡黄色粘稠液
118 度—177 度 (15 耗)	346.0	褐色、極めて稠粘なる液
殘 渣	304.0	固結す

酒精區及び水の區分は蒸發するに粘稠液少量を残存するを以て之は次の區分に合併せり。又残渣は更に 96% 酒精にて浸出し浸出物を真空蒸溜に附したるも最早溜出物を得られざるを以て棄却せり。

以上のものを再溜に附したる結果は下の如し。

區 分	沸 點	收 量	
1	100—130 度	1.3 瓦	30.3 318.5
2	130—186	23.0	
3	60—125 (8 耗)	6.0	
4	125—169 (8 耗)	302.5	
5	殘 渣	16.0	
	計	338.8	

上の 1, 2, 3 を混じ小蒸溜瓶に移し金網上常壓にて分溜せるに



區分	沸 點	收 量	
1	100—140 度	1.0 瓦	
2	140—210	8.5	
2'	176—178	12.7	無色後淡黄色となる微甘, アルコール様 灼くが如き味あり 同上 各別特異の臭氣無し
2''	178—185	4.7	
3	210 以上	2.3	
		29.2 瓦	

## 5. 溜分の吟味

## i 2' 及 2'' 區分

## 4 酸化試験

此區分は正に平氏の清酒中に於て初めて見出されたる 2.3 ブチレングリコール (沸點 184 度) に相當す。試みに普通の如く此物 0.5 瓦を臭素にて酸化し生成すべきヂマセチルに就きニッケルヂメチルグリオキシムの調製を行ひたるに明に特有の赤色結晶性沈澱を多量に得たり。<sup>(4)</sup>

## □ フェニルウレタンの調製。

2' 1 瓦を phenylisocyanat 1 gr と混じ、湯煎中にて暫時温むる時は固結す。一日放置後ベンゾールにて處理し不溶解部(ヂフェニル尿素)は濾別す。可溶部を結晶皿に採りベンゾールを驅出し冷所に放置せるに大部分微針狀結晶となりて固結せり。粘土板にて液分を去り乾燥後融點を測定せるに 148—152 度なり。此の場合ハルデン及びワルポール氏の研究により常に 90% 酒精に難溶のヂフェニルウレタン(融點 201 度)及び易溶のフェニルウレタン(融點 100 度)を生ずるものなる事明かにせられあるを以て此の理を應用し、先づ全體の結晶を 95% 酒精に溶解し濾過後之に水を少量宛添加するに初め白濁せるものは漸時結晶す。結晶は濾過し同じ操作を再度繰り返し精製せり。此物の乾燥後の融點 201 度なり。正にヂフェニルウレタンに相當す。

分析結果次の如し。

物質 0.0447 瓦 窒素 3.50 瓦 (27 度 756 耗) 窒素 實驗數 8.61%

計算數 8.54% ( $C_{18}H_{20}N_2O_4$  として)

## ハ 旋光度

$$[\alpha]_D^{27} = 9.70 \text{ 度} \quad l = 2.2 \text{ dm.} \quad \alpha_D = 21.33^\circ \quad T = 32^\circ$$

此は曾てノイベルヒ及びコーヘル兩氏が酵母に依りアセトインを還元して得られたるものの  $-5.51^\circ (l = 1 \text{ dm.})$  とは廻轉方向反對にしてハルデン及びワルポール氏の細菌にて得られしものの  $[\alpha]_D = 0.46—0.71^\circ$  に比し値甚だ大なり。パチルス、メッセンテリクスにて糖液を醗酵せしめ分離せるものを測定したるに  $\alpha_D = 26.78^\circ (l = 2.2 \text{ dm.} \quad 32 \text{ 度})$  を得たり。

即ち配液より得たる 2.3 ブチレングリコールは右旋性なりき。

## ii 4. 區分

大部分は 8 耗 156 度より、7 耗 169 度迄の間に溜出す。此はグリセリンの 12.5 耗 179.5 度に略々一致す、淡黄色の粘稠なる液にしては甘味あり。比重 1.261 にして文献の 100% のもの 1.2609 に一致す。

此物約 1 瓦に酸性硫酸加里 2 瓦を加へ乾燥試験管中にて加熱するにアクロレイン特有の強烈なる刺戟臭を有する瓦斯を生ず。之を水中に通じたるものを試験管に採りフクシン亞硫酸液を加ふるに直ちに紅色となり之を沸騰せる湯煎中に 15 分間放置せるに青色に變じたり。<sup>(6)</sup> 又ネスラー氏試薬にては黒褐色を示したり。

其他ビペリデン、ニトロプルシッド曹達にて青色を示しアムモニアを加ふるに紫色に變ずる等正に生成せるものはアクロレインなる事を示したり。

斯くの如くして配に於けるグリセリン區分は 2.3 ブチレングリコールとグリセリンの二者より成る事を知りたり而も前者の量は後者の約十分の一量の僅少に過ぎざるを認めたり。

## II. 清酒中のグリセリン體

原料微生物を略々等しくする配と其の延長なる清酒中のグリセリン體の組成は同物質の集合なる事は想像するに難からざれども量的關係に於て多少の差あるやも圖られざるを以て同じ試験を繰り返したり。

## 1. 資 料

昭和 5 酒造年度山卸廢止配使用清酒第 15 號にして其の普通成分は下の如し。

比重 0.995 酒精 17.18% 總酸 0.1496 エキス 4.255% 糖分 0.77%

## 2. グリセリン體の分離

資料 10 立に粉末酸化石灰を加へ中和後濾過し湯煎上にて扇風機を用ひて蒸發濃縮す暗黒褐色粘稠なる飴狀物は温時 98% 酒精 2 立にて浸出す。(残渣は粉末となりたり)

酒精浸出物は水流ポンプの低壓にて酒精を去り更に残渣を 96% 酒精 3 立にて浸出す。上澄は前同様にして酒精を驅出し 247 瓦の粘稠液を得たり。

## 3. 分 溜

酒精エキス 247 瓦を枝付フラスコに採り分溜せる結果は次の如し。

區分		收 量	
1	—100 度	100.5 瓦	主として酒精
2	100 度附近	24.5	水
3	60—105 度 (12 耗)	14.0	水及酒精を含む
4	105—170 度 (8 耗)	36.2	
5	殘 渣	24.0	泡立初め蒸溜困難なり



3 區分は再溜せるに大部分は酒精及び水の如く大體 100 度以内にて溜出し 165—185°にて溜出するものは僅かに 1.5 瓦なりき。

#### 4. 溜分の吟味

3 區分よりの調製せるフェニルウレタンは、前の如くして酒精より再結精製せる結果其の融點 200—201° 2.3 ブチレングリコールデフェニルウレタンに一致す。

此區分に就き臭素酸化を試み、ジアセチールの生成をニッケルデメチルグリオキシムの赤沈を得て證明せり。

4 區分はグリセリンに相當す、甘味を有す。

清酒に於ては醗の場合に比しグリセリンの量幾分少きが如く且ブチレングリコール對グリセリンの比も小なり。(約二十分の一量)

### 結 論

1. 清酒及び清酒山卸廢止醗中のグリセリン體は大體 2.3 ブチレングリコールとグリセリンとより成るを認めたり。
2. 前記の醗より實際に分離せるグリセリン體は 0.754% にしてブチレングリコール對グリセリンの量比は約 1:10 なり。
3. 清酒より分離したるグリセリン體は僅々 0.38% に過ぎず其のブチレングリコールとグリセリンとの比は約 1:20 なりき。但し此の實數に就きては分離法の精粗に關する所大なるべく肯て此の數値を固執するものに非ず寧ろ他の定量法に従ふべきものと信ず。
4. 醗に於ける 2.3 ブチレングリコールは右旋光性を示したり。
5. グリセリン體の兩者共弱き甘味を有し清酒に甘味と滑かなる粘稠味を附與する重要成分なる事明かなり。

### 引用文獻

- (1) 衛生試験法 725 頁 明治四五年版。
  - (2) Zeisel u. Fanto: Zs. Physiol. Chem. 50, 22, 1906.
  - (3) 山田正一 醸造試験所報告 99, 189, 昭和 3.
  - (4) A. T. Kluyver, H. T. L. Donker u. F. Visseit Hooft: Biochem Zs. 161, 361—78, 1925.
  - (5) A. Harden u. G. S. Walpole: Proc. Roy. Soc. London 77, 399—405, 1906.
  - (6) François u. Boismenu: Journ. Pharm. chim. [VII] 11, 49, 1915.
- 追記 ブチレングリコールの含量に關しては後日改めて論ずる所あるべし。

### フーゼル油高沸點溜分に就て

On the fractions of higher boiling points of fusel oil.

技 師 山 田 正 一

曾て各種フーゼル油の組成に關し論じたりし時沸點 130 度以上の所謂高沸點溜分に就ても考察を試みたりしが當時尙十分多量の資料を有せざりし爲め之等に關しては改めて詳報すべき事を約したり。然るに最近臺灣に於て平友恒氏に依り恰も本高沸點溜分の組成、成因等に關し頗る精細なる研究行はれ其の報告に接する事も數次に及びたり。依りて同問題を此處に繰り返すは洵に蛇足を畫くに似たる嫌無しとせず。只偶々同時期に於て別人に依りて行はれたる研究記録なる點、全く同種類のフーゼル油を取扱ひたりとは云へ資料の異なる點、從ひて多少觀察を異にしたる場合ある事更に之等の總てを綜合して而も尙飽足らざるもの存するが如き事等よりして肯て本文を起草し、此の方面の研究の歩武を進め度き念願なり。

通常フーゼル油を蒸溜する時は主溜分たる 130 度のイソアミルアルコールを溜出後に常に若干の高沸點溜分を殘留す。概ね濃黒褐色タール様液なるか。時に蒟蒻を思はしむるが如き半固状を呈す。前者の如きを常壓に於て蒸溜する時は凡そ 200 度以上の高温に於て多少の黄色溜分を得べきも後者の如きは蒸溜頗る困難にして概ね減壓を用ふるを要す。其の主成分は各種高級脂肪酸のエスターなるが如く外に少量の遊離脂肪酸、フルフロール類テルペン等<sup>(1)</sup>を含有す。

此處に最も問題となるは上記のエスター類にして特に如何なるアルコールのエスターなりやの點にあるが如し。

最近平友恒氏は甘蔗糖蜜製フーゼル油、甘藷諸味製フーゼル油、高粱酒フーゼル油の沸點 130 度以上の高沸點溜分を鹼化し酸部にカブロン酸よりパルミチン酸に至る偶數炭素原子を有する飽和脂肪酸類並びにオレイン酸リノレン酸等の不飽和脂肪酸の存在する事而して飽和脂肪酸中最も多量なるはカブリン酸にして屢々ミリスチン酸に限り缺除せる場合のある事(糖蜜、甘藷) C<sub>18</sub> 酸は不飽和のもののみなる事、之等脂肪酸の組成は原料植物のものよりは酵母の夫に類似し且つ殆んど偶數炭素原子のもののみなるは多分酵母により炭水化物より生成せられしものなる事等<sup>(2)</sup>の考察をせられたり。

一方に於てアルコールに相當する部(不鹼化物の名稱を附せられたるも嚴密には鹼化後のアルコール部と初めより存在せし不鹼化物の混合物に相當すべし)に新にメチル正アミ



ルカルピノル  $\text{CH}_3\text{CHOHC}_6\text{H}_{11}$  (沸點 158—160 度) メチル正ヘプチルカルピノル  $\text{CH}_3\text{CHOHC}_7\text{H}_{15}$  (沸點 190—195 度) 並びに、フェニルエチルアルコール (沸點 212 度) の存在を確認せられ米酒油に於ては此他、一種のセスキテルペン (沸點 255—260 度) 及びヂテルペン (沸點 330 度附近) の存在する事及び清酒並に醬油の高沸點不鹼化物中にも前記第二アルコール並びにフェニルエチルアルコールの存する事を證し之等は醱酵に際し偶數炭素脂肪酸よりベタオキシデーションによりベタケトン酸を経てメチルケトンとなり植物的還元により生成せられしものとなしたり。

同じ頃庄司謙次郎氏は粕取焼酎香氣の研究を行ひ其の構成成分としてアセトアルデヒド、フルフロール、芳香族アルデヒド、ジアセチル未定被還元性物質 (三種)、木精、イソプロピルアルコール、ヂメチルエチルカルピノールの外、メチル正アミルアルコール、正ヘプチルアルコール、メチル正ヘプチルアルコール、メチル正ヘキシルアルコールの四者が正ヴァレリアン酸とエステルを形成するものが存在し後の四者は本香氣の最も重要な根幹をなすものなりとせられたり、同氏も之等高級第二アルコールの生成に關し全く平氏同様の見解を持せられたり。<sup>(4)</sup>

以上の外、米を原料とせる清酒フーゼル油高沸點溜分米酒油、粕取焼酎油、醬油油中に高級脂肪酸のエチルエステルの存在するは既に知られたる特例なり。<sup>(5)</sup>

前記平、庄司兩氏の格別の貴重なる研究に依りフーゼル油中にメチル正アミルカルピノル、メチル正ヘキシルカルピノル、メチル正ヘプチルカルピノルの三第二アルコール並びに正ヘプチルアルコールの如き高級アルコールが何等かの形にて存在する事の知られたるは此の方面に於ける研究に一進展を來したるものと稱すべし。著者が曾て取扱ひ未決定の儘に放置したりしフーゼル油高沸點溜分中エステルに於て脂肪酸類の結合すべき高級アルコールに相當する芳香高き油分の性質、位置等全く之によりて決定せられたるが如き感あり甚だ欣快に堪へざる所なり。<sup>(1)</sup>

然るに著者のなほ不満とする所は之等高沸點溜分が元來如何なる化學的の形を取りて存在するものか明かならざる點なり。

平氏は高沸點溜分を直ちに鹼化し酸分とアルコール分との研究を進められたるを以て之等の酸とアルコールとがエステルの形にて存在せるものか或はアルコール分の如きは不鹼化物中に遊離して存在せるか等の點が明瞭を缺けり。又平、庄司兩氏の説の如く第二アルコールが脂肪よりベタオキシデーション並びにケトンの植物的還元等により生成せりとするも之等が遊離状態に非ずして脂肪酸とエステル形をなして存するものとせば此處には又一步を進めてエステル形成の機作に就ても考察を加ふるを要するに非ずや更に庄司氏が粕取焼酎香の主要因子として高級アルコールが正ヴァレリアン酸とエステル形をなせるものとせられしが本正ヴァレリアン酸の生成が如何にして行はるゝかを考ふるに甚だしく困難

を感ずる事無しとせずや。

著者は偶々高沸點溜分を直ちに其儘分溜し其の各主要溜分を別々に鹼化しエステルを形成する酸及びアルコールに對し考察を試みたるを以て比較的天然の状態に存在せし儘を追究し得たりと信ず。即ち著者の知り得たる所を總括すれば次の如し。

一般に各種フーゼル油のアミルアルコールを蒸溜し去りたる後の高沸點溜分は大體に於てエステル形を成して存在す。屢々高級の脂肪酸及びアルコールの遊離状態のもの、少量の混在を認め得るも此は多くは蒸溜等の操作中鹼化によりて生じたるものの如し。

少くとも高沸點溜分中に從來屢々遊離状態にて存在せるが如く報告せられたる正アミル正ヘキシル正ヘプチル正オクチルの諸アルコールの如きを見出し得ず。

著者の取扱ひたる甘藷諸味よりせるフーゼル油高沸點溜分のエステルを形成するアルコール中には酒精及びアミルアルコールの如き低級のもの極めて少量を認めたるのみなり。アルコール部は 145 度邊より溜出し初め、溫度急昇し 200—300 度の間に溜出するもの最も多く最後のものは 300 度以上に到達す。然るに高粱諸味製及び甘蔗糖蜜のものに於てはエステルを形成するアルコール中酒精、アミルアルコール、高級アルコールの三者の各略々等量を認め得るは奇異なる事にして特にアミルアルコールの存在は頗る解釋に苦しむ所なり。之等低級アルコールはエステル中沸點の 300 度近くのものの中にも存在するを以て最初遊離のアルコールが混在せりとは到底考へ得らるゝ所に非ず。殊にエステル中アミルアルコールの特有の香氣は全く感知し得ざるに鹼化すれば忽ち現はれ來るによりエステル形のものなる事が明かなり。エステル形成の高級アルコール部亦後者の場合沸點 200 度以内のものよりは 200 度以上のもの過半を占め 360 度邊にて溜出し常溫にて固結するものもあり、其の大部分がフェニルエチルアルコールなるは奇とすべし果してフェニラミンの醱酵のみ歸すべきか問題なり少くとも一旦生成せりとするフェニルエチルアルコールが何故遊離状態を離れてエステル形を採るかは俄かに判定を降し難き事なり。

エステルを形成する脂肪酸はカプロン酸邊よりパルミチン酸に及ぶべく常にカプリン酸最多なる點並びに恐らく奇數炭素原子のものゝ存在せざる事多少の不飽和酸を含有する事等全く平氏の結果に等しと考へらる。

以上の脂肪酸とアルコール類とは互に交叉して化合せるが如く分溜によりて單一なるエステルを分離せん事は至難なり。エステルの生成機構を考ふるにエチルエステルは脂肪の分解と酒精との化合をリパーゼ乃至エステラーゼの逆反應迄を考へて説明し得らるゝもアミルアルコールとの結合は前述の如く多量の酒精を措いて特に此のアルコールと結合せる事實が頗る難解なり。

中位脂肪酸と高級アルコールとの結合に至りては不飽和酸の切斷とベタオキシデーション、植物的還元、エステル形成と數段の反應を考へざるべからず。果して酵母のみが脂肪



に作用して然るか他のものに由来するか等甚だ錯雑せる問題にして其の解明は今後の研究に俟たざるべからず。最後に附言せんに本文に於て論じたるフーゼル油高沸点溜分はアミルアルコール等の香気以外にフーゼル油が所謂フーゼル油らしき香気を示す其の特有の香に相当すべきものなり。俗に酒精工場等にて粗酒精(往々油状物を浮べ又は白濁する物)がフーゼル油臭ありといふものを見るに其の香気が常に本物質に歸因するものなる事を知るなり。

## 實 験

### I. 甘藷諸味製フーゼル油

#### 1. 資料

大日本酒類株式会社製品のフーゼル油約 100 立を分溜しアミルアルコール(沸点 130 度附近)を蒸溜し去れる残渣なり。(豊島區上駒込, 田中塗料工業所にて)釜より出す時は黒褐色液状なれども冷却するに半ば固結し蒟蒻様塊となりたり。

#### 2. 分溜

高沸点溜分の約半量に就て液状部と半固状部とに分ち分溜せり。

#### A. 液状部 沸点 134° 以上 180 瓦

區分	沸 點	收 量	性 狀
I	115—132 度	467 瓦	無 色
II	132—134	120	微 黄
III	50—72 (5 耗)	17	淡黄油
IV	88—105 (14 耗)	53.5	淡黄油 比重 0.927 (15.5 度) 酸價 7.83 エスター價 103.42
V	95—155 (6 耗)	108.0	黒褐油 比重 0.934 (16 度) 酸價 5.21 エスター價 104.40
VI	殘 渣	1.5	

IV, V 共に不鹼化物相当多量なり恐らく一部鹼化してアルコールを生成せる爲ならん(香気より認めらる)

區分 I 及 II はアミルアルコールにして I の旋光度 2.2 粉管にて 1.92 度なり。

即ち  $[\alpha]_D^{20} = -0.87^\circ$  C.=14.75% (活性體含量)

#### B. 固形部 735 瓦

#### 3. 液状部第 IV 區分の鹼化

本區分は美麗なる淡黄色を呈し芳香を作ふ油臭あり。此物 30 瓦に苛性加里 15 瓦水 60 瓦を加へ沸騰湯煎中にて逆流冷却器を附し 4 時間鹼化を行ふに全液均等に透明黄褐粘稠となり淡黄色油滴を浮べたり。油分のみ水蒸氣を通じて蒸溜せんとせるも泡立激しきと油分の沸点高き爲にや蒸溜完全ならず。即ち蒸溜を中止し全部をエーテルにて浸出す。

#### 4. アルコール部

エーテル浸出物は淡黄色爽快なる芳香を有する油分なり, 收量 13 瓦 パラフィン浴上小枝付蒸溜瓶を以て分溜す。

區分	沸 點	浴 温	收 量	備 考
IV <sub>1</sub>	154—200 度	215—224 度	0.6 瓦	
IV <sub>2</sub>	200—219	224—240	8.9	214—216 度にて激しく出づ 淡黄褐
IV <sub>3</sub>	219—221	240—245	2.5	淡黄褐
IV <sub>4</sub>	殘 渣	—	1.0	

沸点 200 度以下の區分は僅少にして 200 度以上 221 度迄のもの主要部を占む。

IV<sub>2</sub> IV<sub>3</sub> に就き同量のフェニルイソチアナートを加へ暫時温むるに固結すベンゾールにて処理し不溶解分を除き濾液を蒸發して針状結晶を得たり。融點各 78.5 度竝に 78 度なり。分析結果下の如し。

IV<sub>2</sub> 0.1008 瓦 窒素 4.75 耗 (18 度 765.2 耗) 窒素 實驗數 5.50%

IV<sub>3</sub> 0.0890 4.60 (18 度 760.5 耗) 5.99%

(C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N) として 計算數 5.81% (29, 10, 1929)

當時此の儘にて吟味せず放置せしが後に至り, 平氏の研究により。

此區分がフェニルエチルアルコールなる事が明となり(沸点 219 度)フェニルウレタンの融點(79 度)分析結果に略々一致するを見るなり, 此の事に就ては後に吟味する處あるべし。

#### □ 酸部 (IV A.)

IV 鹼化物のエーテル浸出部を去りたる残渣は全くエーテルを驅出後硫酸にて酸性となすに特異の臭氣ある脂肪酸を分離せり, エーテルにて浸出分離せるに收量 8.0 瓦 パラフィン浴上にて分溜に附す。

區分	沸 點	收 量	性 狀
IV A <sub>1</sub>	205—245 度	2.7 瓦	黄 褐 油
IV A <sub>2</sub>	245—262	3.2	〃
IV A <sub>3</sub>	262—271	1.5	〃
IV A <sub>4</sub>	殘 渣	0.7	〃

各區分は其の適量を探り多量の酒精に溶解し  $\frac{1}{20}$  規定苛性加里にてフェノールフタレンを指示薬として滴定を行ひたり。其の結果次の如し。

區分	中 和 價	平均分子量	分 子 量 (計算數)
IV A <sub>1</sub>	351.06	159.82	144.13 (カプリル酸)
IV A <sub>2</sub>	349.52	160.67	
IV A <sub>3</sub>	313.85	178.78	172.16 (カプリン酸)



IV A<sub>1</sub> は醋酸バリウム酒精溶液を加へ常法に従ひバリウム鹽を製し一旦鹽酸にて脂肪酸を遊離せしめエーテルに分取、エーテルを去りて後滴定を行ひしに中和價 352.71 平均分子量 159.08 を得たり。以上の結果より得たる脂肪酸はカプリル酸カプリン酸邊のものなり。

#### ハ グリセリンの存否

鹼化物中エーテル浸出物を去り酸性となし脂肪酸を分別せる残りは苛性加里にて中和し蒸發皿に採り湯煎上にて乾固せしむ。其の一部を採り酸性硫酸加里と熔融するもアクロレン臭を認めず。グリセリンは存在せざる事を示したり。

#### 4. 液状部第 V 區分の鹼化

V 區分は IV 區分より稍粘稠なり。其の 60 瓦を採り苛性加里 30 瓦、水 120 匁を加へ沸騰湯煎中にて二時間鹼化せしむ。後は IV 區分と同様に處理したり。

#### イ アルコール部

鹼化物のエーテル浸出物は芳香を有する淡黄色油にして収量 28.5 瓦分溜の結果次の如し。

區分	沸 點	收 量	備 考
V <sub>1</sub>	134—220 度	1.0 瓦	黄褐色油
V <sub>2</sub>	220—265	6.2	褐色油
V <sub>3</sub>	265—300	14.4	オリーブ色油
V <sub>4</sub>	296—7	4.6	オリーブ色 煙を發し分解し水分を分離す
V <sub>5</sub>	殘 渣	2.3	

V<sub>2</sub> につき製したるフェニルウレタンは融點 78 度の針狀結晶にして分析結果下の如し。

物質 0.0790 瓦 窒素 3.75 匁 (17 度 762.5 耗) 窒素 實驗數 5.55%  
計算數 (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N) 5.81%

フェニルエチルアルコールのものならん。

V<sub>3</sub> V<sub>4</sub> は混合して再溜するに

沸 點	收 量	性 狀
260—280 度	2.5	褐色油
280—306	14.5	293 度にて水分を分離し分解し始む オリーブ色

高沸点部はフェニルウレタンを生成せず。

#### □ 酸部 (V A)

全収量 22.5 瓦 分溜結果次の如し。

區分	沸 點	收 量	性 狀	中和價	平均分子量	計 算 數
V A <sub>1</sub>	236—262	2.3 瓦	黄褐色油	301.52	186.08	172.16 (カプリン酸)
V A <sub>2</sub>	262—273	3.3	〃	303.27	185.01	
V A <sub>3</sub>	273—279	3.5	〃	303.21	185.05	
V A <sub>4</sub>	279—283	2.0	分解し始む	296.77	189.05	
V A <sub>5</sub>	殘 渣	12.0	固結す	293.08	191.44	200 (ラウリン酸)

分子量はバリウム鹽より精製せるものに就て測定せり V A<sub>3</sub> はバリウム鹽を二區分に分ちたるものにして初めに沈澱し來るものは分子量大なる方なり。

即ち脂肪酸はカプリン酸ラウリン酸邊の混合物なり。

#### ハ グリセリン

検出せず。

#### 5. 固状部 (B) の鹼化

73.5 瓦 (全體の  $\frac{1}{10}$  量) に苛性加里 36.5 瓦 水 247 匁を加へ沸騰湯煎中にて 6 時間加熱鹼化す。

#### イ アルコール部

全量 20 瓦分解の結果次の如し。

區分	沸 點	收 量
B <sub>1</sub>	120—219 度	1.1 瓦
B <sub>2</sub>	219—265	1.5
B <sub>3</sub>	265—300	11.3
B <sub>4</sub>	殘 渣	5.5

#### □ 酸 部

冷却するに固結す。収量 43 瓦

區分	沸 點	收 量	中和價	平均分子量 (バリウム鹽として精製)	融 點	分子量計算數
BA <sub>1</sub>	135—160 度 (8—9 耗)	5.1 瓦	263.99	212.54	46 度	200 (ラウリン酸)
BA <sub>2</sub>	160—165 ( 〃 )	3.9	221	253.9	61	256 (パルミチン酸)
BA <sub>3</sub>	殘 渣	34.0				

BA<sub>3</sub> 34 瓦に鹽酸を通じたる酒精 80 匁を加へ加熱一時間にしてエチルエステルを形成せしめ苛性曹達、水にて順次洗滌、乾燥後分溜す。

區分	沸 點	收 量	融 點
E <sub>1</sub>	78—190 度 (10 耗)	1.1 瓦	21 度
E <sub>2</sub>	190—195 ( 〃 )	10.3	24
E <sub>3</sub>	183—190 (8—9 耗)	9.7	15
E <sub>4</sub>	殘 渣	4.5	21



E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> の各 6 瓦に苛性加里 2.5 瓦, 水 20 瓦を加へて鹼化したるものより得たる脂肪酸を醋酸バリウムを用ひて分結せるに遊離酸の性質は次の如し。

區分	融 點	中 和 價	平均分子量	分子量(計算數)
E <sub>2</sub> A <sub>1</sub>	61 度	218.1	257.3	256 (パルミチン酸)
E <sub>2</sub> A <sub>2</sub>	62	—	—	—
E <sub>2</sub> A <sub>3</sub>	62.5	215.7	260.12	284 (ステアリン酸)
E <sub>3</sub> A	60.5	212.1	263.6	—

E<sub>3</sub>A (E<sub>3</sub> より) はパルミチン酸ステアリン酸の混合物ならん。

#### ハ グリセリン

検出せず。

#### 6. アルコール部の再検出

後に報告するが如く他の原料よりせるフェーゼル油高沸點溜分中には常に酒精若しくはアミルアルコールを見出したるを以て果して本フェーゼル油高沸點溜分中には之等のアルコールのエステルを絶対に含有せざるものか否か再度検索を試みたり。

即ち比較的低沸點のエステル III と IV, V の合併せるものを夫々鹼化しアルコール部をエーテル浸出によりて分ち分溜せる結果は次表の如し。

甲。III. 9.4 瓦 苛性加里 5 瓦 水 20 瓦。鹼化 8 時間。

乙。IV. 10 瓦 V 20 瓦 苛性加里 15 瓦 水 60 瓦。鹼化 3 時間。

分溜區分	80—100度	100—132—140度	140—180度	180—212度	212—230度	230—270度	殘
甲	—	1.0 瓦	2.1	1.0	1.1	—	—
乙	—	1.2	—	1.0	5.8	1.9	6.5

即ち酒精もアミルアルコールも其の存在を認めず。

#### 7. 總括

以上の結果を簡単に總括すれば甘諸諸味フェーゼル油高沸點溜分の組成は次の如し。

アミルアルコール	587 瓦
液状エステル	180 瓦
固状エステル	735 瓦

エステルを形成する酸とアルコールとの比率。(酸を 1 とす)

區分	沸 點	アルコール	酸	エステルを形成する酸の種類
III	50—72 度(5 耗)	2	1	カプリン酸以下のもの
IV	88—105 (14 耗)	1.6	1	カプリル酸カプリン酸
V	95—155 (6 耗)	1.27	1	カプリン酸ラウリン酸

固状部	0.5	1	ミリスチン酸パルミチン酸ステアリン酸
總體	0.62	1	

以上の結果はアルコール部が主としてフェニルエチルアルコール(分子量 122) 等なるに比し酸がカプリル酸(分子量 144) 邊よりパルミチン酸(分子量 256) に至る種々なるものを含有する爲に起る比率にして特に酸の量の幾分少き感あるは單に酸の分離の不完全なる以外にアルコールの一部が既にエステル形を脱し遊離して存在せる事(香氣にても伺はれたり)を示せるなり。

エステルを形成する酸は固状部を除けば主要部はカプリン酸なり。

エステル形成に與るアルコール中特に高沸點を示す區分(沸點 240 度以上)あり。此の部分に就ては尙將來の研究を要す。

## II. 高粱諸味製フェーゼル油高沸點溜分

### 1. 資 料

寶酒造株式会社王子工場製。比重 0.844 のフェーゼル油より分溜採取す。

全 17 立を蒸溜して得たるものは水分を除き次の如し。

沸 點	收 量	136 度以上の高沸點溜分は全體の 2.7% に相當す。	
—100 度	6185 瓦		
100—155	366		
115—120	204		
120—125	539		
125—129.5 (1)	2732		
129.5—131	2161	(1)	旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ 活性アミルアルコール含量
131—133 (2)	1288	(2)	
133 以上	372		
全	15847		

### 2. 分 溜

黒褐色高沸點部(372 瓦)を分溜せるに次の如し。

區分	沸 點	收 量	比 重	酸 價	エステル價	性 狀
I	120—140 度	82 瓦	0.834	5.0	33.42	淡褐色液
II	50—110 (13 耗)	30	0.912	20.8	150.3	褐色液
III	110—150 (13)	78.5	0.910	28.79	162.25	〃
IV	140—212 (12)	137	0.886	8.8	145.2	〃
V	212 以上 (10)	42				
計		369.5				

各區分は I のアミルアルコール様なるを除き何れもフェーゼル油獨特の油臭あり。其の



臭は一種穀類の皮殻の香に似たるものあり。前の甘諸製諸味のものの場合の如く分解して生ずるアルコールの芳香を有する事無し。

### 3. 鹼化

II, III, IV 各半量宛を合併し計 122 瓦に苛性加里 61 瓦 水 244 瓦を加へ沸騰湯煎中にて鹼化する。

### 4 アルコール部

鹼化後全體を須藤隈川氏の装置を用ひエーテルにて浸出しアルコール部を分ちたり。收量 52 瓦。淡黄褐色芳香あり之を分溜せるに次表の如し。

區分	沸 點	收 量	性 狀
K <sub>1</sub>	78—100 度	13.2 瓦	酒精様、無色
K <sub>2</sub>	100 <sup>度</sup> —136	10.1	アミルアルコールの香、無色
K <sub>3</sub>	136—140	1.3	〃
K <sub>4</sub>	140 <sup>度</sup> —190	0.8	〃
K <sub>5</sub>	190—205	1.3	高級アルコール様芳香、淡黄色
K <sub>6</sub>	205—219—229	3.0	〃
K <sub>7</sub>	219—224	2.8	〃
K <sub>8</sub>	229—230	3.3	〃
K <sub>9</sub>	230—260	3.9	〃
K <sub>10</sub>	260—300	3.0	褐色
	殘	2.5	
		45.2	

フェニルウレタンの調製吟味。

K<sub>4</sub>, K<sub>5</sub>, K<sub>7</sub>, K<sub>8</sub> 各區分に就きフェニルウレタンを製したるに融點夫々下記の如し。

K<sub>4</sub>: 55 度 K<sub>5</sub>: 79 度 K<sub>7</sub>: 80 度 K<sub>8</sub>: 79 度

何れも等量のフェニルイソチアナートと混じ湯煎中にて少しく加熱する時は固結すベンゾールに可溶の部分よりベンゾールを驅出すればフェニルウレタンの微針狀結晶を得らる。

即ち、K<sub>4</sub> はアミルアルコールフェニルウレタンのものゝ如く、K<sub>5</sub> 以下は何れもフェニルエチルアルコールフェニルウレタン (融點 80 度) に近似す。

K<sub>7</sub> のものと K<sub>8</sub> のものとを混合し再度ベンゾールに溶解し再結せるに融點 80—81 度なり今之をカールバウム製フェニルエチルアルコール並びに武田製フェニルエチルアルコールより製したるフェニルウレタン (夫々融點 81 度及び 80 度) と混融を試みたるに混合融點 81.5 度及び 82 度にして降下を示さず。此の點平氏の觀察に良く一致す。

K<sub>7</sub>, K<sub>8</sub> のフェニルウレタン混合物の分析結果次の如し。

物質	0.0832 瓦	窒素	4.35 瓦 (29 度 755 耗)	窒素	實驗數	5.74%
	0.0857 瓦		4.55 瓦 (28 度 755 耗)	窒素	〃	5.80%
			(C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N)	計算數		5.81%

即ち分析結果もフェニルエチルアルコールフェニルウレタンに良く一致す。只茲にフェニルエチルアルコールはローズ様芳香を有する事により著名にしてカールバウム並に武田製共に夫を認めらるゝに拘らずフェニル油よりせるものは常に芳香高けれども稍、香氣異るが如く感ぜらるゝは不可解なり。よりにて K<sub>7</sub> 3 瓦を重クロム酸加里 3 瓦水 13 瓦濃硫酸 2.3 瓦を以て酸化せるに溜出する液は一種の芳香性刺戟臭を有すれども之亦フェニルアセトアルデヒドのヒアシンス様芳香も相違する感あり。之に鹽酸セミカルバジドと醋酸加里 (各 1 瓦) との混合物を水に溶解せるものを加へたるに白濁し後沈澱を生ず粘土板にて液分を去り乾燥後融點を測定せるに 198—205 度なり。此は文獻のフェニルアセトアルデヒドセミカルバソンの 152 度と大いに隔あり實際にフェニルアラニンと葡萄糖と共に加熱蒸溜して得たる溜液につきセミカルバソンを製したるに融點 154 度にして此は文獻通りなり。よりにて前の甘諸製の場合の此の區分 (沸點 215 度邊のアルコール) を同様に酸化しセミカルバソンを製したるに其の融點又 205 度なり。別に武田製フェニルエチルアルコール 1 瓦を同様に酸化せるに明かにフェニルアセトアルデヒドの香強きも之より製したるセミカルバソンは融點 204—5 度を示し、之を甘諸製のものよりせる (融點 205 度) もとの混融を試みたるに 204—5 度にして降下せず、恐らく酸化して得たるものはフェニルアセトアルデヒドなるべくセミカルバソンの二種の形が存する爲に斯の如き結果を得らるゝに非ざる無きか K<sub>7</sub> を酸化して得たるセミカルバゾン分析結果は下の如し。

物質 0.0134 窒素 2.90 瓦 (27 度 755.5 耗) 窒素 實驗數 23.79%

フェニルアセトアルデヒドセミカルバゾン (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>) として 計算數 23.73%

以上の結果よりしてエステルを鹼化して得らるゝアルコールは、

酒精	13.2 瓦
アミルアルコール	11.4 瓦
沸點 140—205 度	2.1 瓦
フェニルエチルアルコール	13.0 瓦
其他高沸点部	5.5 瓦

の區分より成りメチルアミルカルピノル、メチルヘプチルカルピノルの如きは存在するも極めて少量の如し。

### □ 酸 部

アルコール部を去りたる殘渣は硫酸にて酸性となすに特有の香氣を有する脂肪酸類油狀となり表面に浮びたりエーテルにて浸出分取し分溜に附したり全 76 瓦。

區分	沸 點	收 量	性 狀	中和價	平均分子 量	分子量計算値
KA <sub>1</sub>	205—234 度	2.2 瓦	汗臭黄色液	358.84	156.36	144 (カプリル酸)
KA <sub>2</sub>	234—252	12.7	〃	356.43	157.42	



KA <sub>3</sub>	252—274	18.7	・	318.88	178.76	172 (カブリン酸)
KA <sub>4</sub>	274—290	7.6	汗臭白色固状	261.88	214.25	200 (ヲウリン酸)
KA <sub>5</sub>	290—297	13.7	汗臭固状	177.23(?)	316.59(?)	228 (ミスチン酸)
KA <sub>6</sub>	297—320	10.5	黒褐色液, 分解せるもの, タール様			
KA <sub>7</sub>	残	7.0				
	計	72.4				

カブリン酸を中心とし其の上位酸と下位酸との量は略々等量なり特にカブリン酸附近の多量なるに注意すべし。

ハ グリセリン, 鹼化後の液中に存在を認めず。

4. 總括

以上の結果を總括するに高粱諸味フーゼル油高沸點部は大體エステルより成りエステル形成のアルコール分と酸分との比は, 1:1.68 にしてアルコール分中には酒精, アミルアルコール, フェニルエチルアルコールは略々等量存在し, 其他のものは, 存在するも少量なり。酸部は, 大體カブリン酸以上のものにしてカブリン酸最も多量の如く, カブリン酸カブリン酸の分量は其他の酸の半以上に達す。此處にアミルアルコール, フェニルエチルアルコールがエステル形成に關與するは頗る興味深きも難解なる事實なり。

III. 糖蜜諸味製フーゼル油高沸點溜分

1. 資料

株式会社菊美屋製, フーゼル油比重 0.838 のものより分溜採取す。

18 立を分溜して得たる結果は下の如し。

水分	558 瓦
-95 度	3409
95—103	429
103—115	857
115—133	9050
133—180	23.8
180 以上	916.5
	15243.3 瓦

高沸點部は水を除きたる全體に對し 6.24% なり。

2. 分溜

黒褐色高沸點溜分を分溜せるに下の如し。

區分	沸點	收量	比重	酸價	エステル價	性狀
I	44—110 度 (17 耗)	106	0.866	4.7	138.29	淡黄色液
II	110—150 (17 耗)	363	0.872	2.93	202.1	2 度にてても液狀
III	120—145 (11 耗)	214.5	0.872	4.4	182.1	2 度にてても液狀

IV	125—153 (10 耗)	154.5	0.882	5.8	149.1	2 度にてても液狀
V	殘渣	78.5	—	—	—	黒褐色半固狀

何れも餘り顯著ならざる油様臭を有す然れども芳香と云ひ難し。

他の場合に比し酸價小にして概ねエステル形なる事を示したり。

I のエステル價小なるは尙遊離のアミルアルコールの如きを含むが爲ならむ。

I—IV は 2 度にてても其儘液狀なり之焼酎油等と大いに趣を異にする所なり。

3. II 區分の鹼化

II 區分の  $\frac{1}{4}$  量 9 1.2 瓦に苛性加里 46 瓦水 182 瓦を加へ湯煎中にて 2 時間加熱鹼化せしむ。

4. アルコール部

鹼化物を須藤隈川氏装置を用ひエーテル浸出により分離せり。全 32.5 瓦パラフィン浴上にて分溜す。

區分	沸點	收量	性狀	比率
II <sub>1</sub>	81—90 度	11.0	酒精	酒精 14.2 瓦
II <sub>2</sub>	90—100	3.2	酒精	アミルアルコール 6.2
II <sub>3</sub>	100—134	5.4	アミルアルコール	高級アルコール 7.2
II <sub>4</sub>	134—140	0.8	アミルアルコール	
II <sub>5</sub>	140 <sup>登昇</sup> —192—235	1.0		
II <sub>6</sub>	235—260	2.7		
II <sub>7</sub>	260—262	1.0		
殘	262 度以上	2.5		
計		27.6		

酒精, アミルアルコール甚だ多量にして高級アルコールの少きは甘諸諸味等のもの場合と大いに趣を異にす。

勿論原エステルは全くアミルアルコール臭等は感知し得られざるなり。

□ 酸部

アルコール部を去りたる殘渣は硫酸にて酸性となすに脂肪酸は直ちに遊離浮遊せり收量 52.5 瓦。パラフィン浴上にて分溜す

區分	沸點	收量	性狀	中和價	平均分子量
II A <sub>1</sub>	237—247 度	6.15 瓦	淡黄色液 融點 12 度	343.26	163.46
II A <sub>2</sub>	247—250—280	37.5	白色固體 融點 25 度	322.38	174.04
II A <sub>3</sub>	280—300	0.6	—	—	—
II A <sub>4</sub>	300—326	3.8	白色固體 融點 48 度	酸量極めて少し	
II A <sub>5</sub>	殘	3.75			
	計	5.18			



大部分はカブリン酸にしてカプリル酸も存在するものゝ如し。II A<sub>4</sub> は分解せるものなるべし。

ハ グリセリン。酸及アルコールを分離せる後の液中にはグリセリンは検出せられず。

#### 4. III 區分の鹼化

III 區分の  $\frac{1}{4}$  量 53.5 瓦に苛性加里 27 瓦水 108 匁を加へ 5 時間加熱鹼化する。

##### イ アルコール部

鹼化物をエーテル浸出せるものは 26 瓦許なり。パラフィン浴上にて分溜す。

區分	沸 點	收 量	性 状	比 率
III <sub>1</sub>	79—90 度	5.6	酒 精	
III <sub>2</sub>	90—100	2.2	酒 精	
III <sub>3</sub>	100—145	7.9	アミルアルコール	酒 精 8.8 瓦
III <sub>4</sub>	145 <sup>8.8</sup> —210	0.1		アミルアルコール 7.9
III <sub>5</sub>	210—240—286	5.1		高沸點溜分 5.8
III <sub>6</sub>	286 以上	0.1		
III <sub>7</sub>	殘	0.5		
計		21.5		

此の區分も酒精並びにアミルアルコール多量なり。

##### ロ 酸 部

前圖同様にして分離せるものは常時固結す分溜結果下の如し。

區分	沸 點	收 量	融 點	中和價	平均分子量	分子量 (計算數)
III A <sub>1</sub>	265—293 度	12.2 瓦	32 度	292.01	192.14	200 (ラウリン酸)
III A <sub>2</sub>	293—330	5.9	42	227.29	246.86	228 (ミリスチン酸)
III A <sub>3</sub>	330—345	1.9	42			
殘		5.2				
計		25.2				

此の區分の酸は最早カブリン酸少く大體ラウリン酸ミリスチン酸が主要部を占むるものゝ如し。

ハ グリセリン。検出せず。

#### 5. IV 區分の鹼化

IV 區分  $\frac{1}{4}$  量 38.6 瓦に苛性加里 20 瓦水 80 匁を加へ 8 時間加熱鹼化するアミルアルコール臭強し。

##### イ アルコール部

鹼化物のエーテル浸出物をエーテル驅出後分溜に附したり。

區分	沸 點	收 量	性 状	比 率
IV <sub>1</sub>	78—100 度	3.5 瓦	酒 精	
IV <sub>2</sub>	100—130—148	4.1	アミルアルコール	酒 精 3.5 瓦
IV <sub>3</sub>	148 <sup>4.1</sup> —210—230	0.2		アミルアルコール 4.1
IV <sub>4</sub>	230—300	6.1		高沸點アルコール 7.8
IV <sub>5</sub>	300 以上	1.3		
計		15.2		

此の區分に至りて酒精とアミルアルコールとの和が夫以上の高沸點部と略々等量なり。

##### ロ 酸 部

前圖同様にして分離せり常温にて固結す。分溜結果次の如し。

區分	沸 點	收 量	融 點	中和價	平均分子量	分子量 (計算數)
IV A <sub>1</sub>	250—277 度	13.8 瓦	23 度	305.06	183.92	172 (カブリン酸)
IV A <sub>2</sub>	277—290	4.0	32	277.97	201.85	200 (ラウリン酸)
IV A <sub>3</sub>	290—300	1.9	49	60.51(?)		(分解せり)
殘		1.0				
計		20.8				

何故なるか不明なれども此の區分に於て再び多量のカブリン酸を見出したり。

#### 6. V 區分(固狀部)の鹼化

残渣の固形分 78.5 瓦(全部)に苛性加里 40 瓦水 160 匁を加へ鹼化する。

##### イ アルコール部

鹼化物のエーテル浸出物を分溜に附したり。

區分	沸 點	收 量	性 状	比 率
V <sub>1</sub>	78—100 度	1.1 瓦	酒 精	
V <sub>2</sub>	100—130	2.5	アミルアルコール	酒 精 1.1 瓦
V <sub>3</sub>	130 <sup>2.5</sup> —230—300	5.5		アミルアルコール 2.5
V <sub>4</sub>	300—340	10.4	融點 27 度	高沸點部 5.5
V <sub>5</sub>	340—345	3.7	〃	結晶體 27.1
V <sub>6</sub>	345—363	10.8	褐色融點 34 度	
V <sub>7</sub>	363 以上	1.7		
殘		0.5		
計		36.2		

斯の如き高沸點部にも鹼化する時酒精並びにアミルアルコールの存在を認めらる 300 度以上の固形物は果してアルコールなるか平氏の所謂テルベン類なるか尙精査を要す。

##### ロ 酸 部



前の如くして分ちたる酸は約 33 瓦なり。蒸溜するも常温にて溜出するもの僅少なり。

區分	沸點	收量	融點	中和價	平均分子量
V A <sub>1</sub>	263—291 度	11.8		263.61	212.84
V A <sub>2</sub>	291—300	7.0	28 度		
殘		7.0			

酸はラウリン酸以上のものなり。

何れの場合に於ても蒸溜を強行したるを以て不飽和酸の検索に至らざりしも之に就ては既に平氏の研究あり。多少の存在はあるべし。

#### 7. アルコール類の吟味

##### 4 アミルアルコール區

本フェーゼル油高沸點溜分のエステルを形成するアルコールとしては比較的酒精並びにアミルアルコール區分の多量なるを特徴とす斯の如き場合に於て果してアミルアルコールは純イソアミルアルコールなりや否やを知るはエステル形成の機作を考ふる場合の参考となるべし。

今夫々の區分より得たるアルコール分中アミルアルコールの沸點に相當したるもの II<sub>a</sub>, III<sub>a</sub>, IV<sub>2</sub>, V<sub>2</sub> (但し  $\frac{1}{4}$  量) を集め再溜に附したるに次の如し。

區分	沸點	收量
1	95—126 度	2.4
2	126—131	9.7
3	131—139	7.2
4	139 以上	0.7

2, 3 區分を合併旋光度を検したるに

$$[\alpha]_D^{25} = -0.67^\circ \quad l = 2.2 \text{ dm.} \quad \alpha_D = -1.48^\circ$$

之より活性アミルアルコール量を推定するに 11.36% あり。結局アミルアルコールはフェーゼル油の遊離アミルアルコールを形成するものと組成を略々等しくす。

之より見てエステル形成のアルコール中にはイソブチルアルコールの如きも恐らく少量は存在するならん。

##### □ 沸點 130 度以上の區分

II<sub>a</sub>, II<sub>b</sub>, III<sub>a</sub>, III<sub>b</sub>, IV<sub>a</sub>, IV<sub>b</sub>, V<sub>a</sub> (但し  $\frac{1}{4}$  量) を合併分溜す。

區分	沸點	收量
F <sub>1</sub>	135—156 度	0.6 瓦
F <sub>2</sub>	156—188	0.3
F <sub>3</sub>	188—205	0.5
F <sub>4</sub>	206—216	0.4
F <sub>5</sub>	216—230	3.2
F <sub>6</sub>	230—260	2.1
F <sub>7</sub>	260—300	6.6
殘		7.7

200 度以内の區分は極めて少量なり。F<sub>6</sub> につきてフェニルウレタンを製したるに融點 80 度フェニルエチルアルコールのものに一致せり。

分析結果下如のし。

物質 0.0817 瓦 窒素 4.25 瓦 (27 度 755 瓦)

窒素 實驗數 5.71%

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N として 計算數 5.81%

#### 8. 總括

本糖蜜諸味製フェーゼル油高沸點溜分は全く刺激性無く又芳香性を缺く一種油様の香を有するエステルより成り分解して生ずるアミルアルコール臭、フェニルエチルアルコール臭等を全く認め得られず。遊離脂肪酸の汗臭等も感知せず。各區分を分解して生ずるアルコール部と酸部との比は次表の如し(アルコールを 1 とす)。

區分	沸點	アルコール	酸	備考
II	110—150 度 (17 度)	1	1.88	
III	120—145 (11 耗)	1	1.18	
IV	125—153 (10 耗)	1	1.37	
V	殘 渣	1	0.7	アルコール分中不飽和物 存せしならん。
全體として		1	1.42	

アルコール量の小なるは酒精等分子量小なるもの多き爲なり。

次にエステルを形成するアルコールの比率は次の如し。

區分	II	III	IV	V	總體
酒 精	14.2 瓦	8.8 瓦	3.5 瓦	0.3 瓦	26.8 瓦
アミルアルコール	6.2	7.9	4.1	0.6	18.8
高級アルコール	7.2	5.8	7.8	1.4	22.2
結 晶 體				6.8	—

總體として他のフェーゼル油のものに比し酒精並にアミルアルコール多量なり、高級アルコール中にはフェニルエチルアルコール最も多し。酸の比率は下の如し。

區分	II	III	IV	V	總體
カプリル酸	6.15 瓦	— 瓦	— 瓦	— 瓦	6.15 瓦
カプリン酸	37.5	—	13.8	—	51.3
ラウリン酸以上	0.6	20.0	5.9	4.7	31.2

カプリン酸が最も多量なり。

#### 結 論

1. 三種の原料(甘藷, 高粱, 糖蜜)より製したるフェーゼル油高沸點溜分(沸點 130 度以上)に就て精査せり。
2. 一般にフェーゼル油高沸點溜分の主要部はエステルより成り、一種油様の香を有す。此の香は所謂フェーゼル油がフェーゼル油らしき香を持つ原因を爲すものの如し。
3. エステルの形成に與るアルコール類としては酒精, アミルアルコール, フェニルエチ



ルアルコールの如きを分離確認する事を得たるが其の量比は區々にして甘諸諸味製の場合は前二者殆ん無どく、糖蜜諸味製のものに於ては甚だ多量なりき。

4. エスター形成に與るアミルアルコールは純イソアミルアルコールには非ざるを以て一般のフーゼル油に遊離狀況にて存在する他のアルコール類も幾分はエスター形成に與るべし。只少量にして検出し得ざりしのみ。

平, 庄司兩氏の見出されたる第二アルコールは其區分に於て多少の溜分を得たるも少量にして確認するに至らざりき。

5. エスター形成に與るアルコール中に比較的少量のフェニルエチルアルコールあり。鹼化後の芳香は主として此物に因る。

6. エスター形成に與る酸類は主としてカプリル酸よりパルミチン酸に至る飽和脂肪酸より成り特にカプリン酸は最も多量なり。奇數炭素原子の脂肪酸並びに不飽和脂肪酸の存否に關しては吟味するに至らず(此の事に關しては平氏の詳細なる研究あり)。

固狀を爲すエスターを鹼化すれば其の脂肪酸はミスチン酸等高級のものなるべく反之し液狀を爲すものに於てはカプリル酸カプリン酸等中位のものを得らるべし。カプリル酸以下の酸は遂に分離するに至らず。

7. 高沸點溜分中に從來考へられたりし、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール等高級アルコールの遊離狀のものを見出さず。

8. 之等中位脂肪酸並びにフェニルエチルアルコールの如き特殊のもの生成とエスターを形成する機作に關しては尙將來の研究に俟つべきもの多し。

本稿を終るに當り貴重なる資料を御惠與下されし寶酒造株式会社王子工場, 株式会社菊美屋, 田中塗料工業所に深甚なる謝意を表す。

#### 引用文獻

- (1) 山田正一 釀, 試, 報 110, 48—74, 昭和 5.  
 (2) 平友恒 日, 農, 化 9, 7—18, 昭和 8  
 (3) \* 日, 農, 化 9, 379—387, 昭和 8  
 (4) 庄司謙次郎 理研彙報 11, 1353—1376, 昭和 7.  
 (5) 山田正一 釀, 試, 報 99, 188—211, 昭和 3.  
 (6) 平友恒 日, 農, 化 67 號 413—418, 昭和 5.  
 (7) 深井冬史 釀, 試, 報 102, 214—33, 昭和 4.

## 粕取燒酎の香氣に就て

附。燒酎油に就て

On the flavour of *kasutori-shōchu*

(A whisky obtained from *saké-cake*)

技 師 山 田 正 一

囑 託 高 岸 勝 一 郎

昔は燒酎と云へば粕取燒酎を意味するが如き状態なりしが近年は米醪取, 麥醪取, 甘諸燒酎等種々なる原料に俟つものあり特に新式蒸溜の用ゐらるるに至りては最早原料は問はず何れも燒酎なる語の中に一括せらるる程度となりたるが尙昔の粕取燒酎の芳香のみは慕はるるが如く新式蒸溜器による無臭酒精にも數%の粕取燒酎を加へて粕取燒酎を模したるものあり此の事は燒酎のみに限らず味淋の仕込用燒酎に於ても同様なり。

此の粕取燒酎の香氣は一種獨特の芳香にして其の組成に關しては既に著者の一人は曾て各種の燒酎のアルデヒド含量を比較したる結果粕取燒酎は特に其の量他に比し遙に多き事を注意したり<sup>(1)(2)</sup>。當時之を便宜上アセトアルデヒド量を以て表はしたりしが其後該アルデヒドはアセトアルデヒドのみに止らずイソヴァレルアルデヒド, フルフロール類等の混合物にして時にフェニルアセトアルデヒドの如きをも含有する可能性ある事を認め其の成因を明にし且之等が粕取燒酎香の重要な位置を占むべき成分なる事を指摘せり。即ちアセトアルデヒドは酒精醱酵の副産物として酒精の酵母等による酸化に依り生成せるものが蒸溜に際し燒酎(酒精液)中に集積し來るは其の主要なる成因ならんも此外に粕中に残れる糖分が同じく殘存せるアミノ酸類に蒸溜時作用しアラニン, シスチン, アスパラギン酸グルタミン酸より生成するものあり。此の際イソヴァレルアルデヒドは多量に存在すべきロイシンより又オキシメチルフルフロールの如きは糖分夫自身より加熱時生成すべくフェニルアラニン存在せばフェニルアセトアルデヒドも生成すべき理あり。實に斯の如き現象が存在するを以て特に粕取燒酎のアルデヒド含量大なる結果となるものなり。<sup>(4)(5)</sup>

平友恒氏は米酒の表面に浮ぶ油(米酒油)の研究に際し之と殆んど成因を同じくする粕取燒酎油の組成に關しても精査せられたる結果, 其の大部分が脂肪酸のエチルエステルより成る事, エスターの分解により生成せる脂肪酸として多量のパルミチン酸, オレイン酸, リノール酸及び少量の液狀飽和酸の存在する事特に米酒油の場合に於ては其の鹼化後の液狀<sup>(6)</sup>



飽和酸としてカブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸等の少量を得らるゝ事を報告せられたり<sup>(7)</sup>。

之等の油は焼酎の上面に浮び分離せらるべき物質なるを以て其物自身は直接焼酎に影響無きが如きも元來焼酎は 30% 以上の酒精を含有し斯の如き濃度の酒精溶液は此の種のエステル類の溶解相當大なる事明かなれば必ずや之等油分の一部が芳香成分として焼酎中に溶存する事は想像するに難からず。實際此の油分が其の焼酎に特有の芳香を顯著に有する事に注意すべし。既に此の油の一部を利用せんとする平氏の特許も存す<sup>(8)</sup>。

最近庄司謙次郎氏は「粕取焼酎香氣の研究」の題下に詳論なる報告を發表せられたるが夫に依れば先づポーラログラフを以て被還元性物質を求めたるにアセトアルデヒド、フルフラル、肉桂アルデヒド、ジアセチル及び未定の被還元性物質三種の存在を認め中比較的少量なるはアセトアルデヒドなるも (0.1%) 此は普通の醱酵製品に常に存在する成分なるを以て特に粕取焼酎香に關する香氣として考ふるに當らずチアセチル其物は多量には悪臭と感ぜらるるも少量ならば醱酵製品なる事の特徴づける香ありとしたり。更に他の成分を求めんが爲め粕取焼酎約 90 立の溜液のクロロフォルム浸出物を作り之を分溜精査したる結果アルコール類としては木精、イソプロピルアルコール、ジメチルエチルカルビノル等を認めエステルとしてメチル正アミルカルビノル、正ヘプチルアルコール、メチル正ヘプチルカルビノル、メチル正ヘキシルカルビノルが夫々ヴァレリアン酸と結合せるものが存在し之等は粕取焼酎に最も特有の香氣を示す物質なりとせり<sup>(9)</sup>。同じ頃平友恒氏は各種フーゼル油高沸點溜分の研究結果之等の鹼化物中にも概ねメチル正アミルカルビノル、メチル正ヘプチルカルビノルの二個の第二アルコールの存在を認められたるが此の事は前の庄司氏の結果と良く一致す。而して兩者の研究結果は此の難解なる成分の研究に一大光明を與へられたるものとして共に特筆すべき事なりと思惟す<sup>(10)</sup>。

以上は粕取焼酎香氣に關する既往の研究業績の總括なり。只今少しく庄司氏の研究結果を検討するに多少臆に落ちざるものあり。先づ著者の一人が粕取焼酎香特有の成分として挙げたりしアルデヒド類に關し之等はアセトアルデヒドを主としフルフロール類は極く少量にして共に餘り重要なものとせられざりしが如し。然るに此は屢々述べたるが如く粕取焼酎に於て特に他の焼酎に比し劃然と差を認め得らるる成分なる事は注意すべし。尙其の成因は前述の如くなるを以て其の中には一般の醱造製品又は其粕中に相當多量に存在する事を想像せらるるアミノ酸たるロイシンより誘導せらるるインソヴァレルアルデヒドが存在する事も必然的に考へらるる所なり或は場合によりフェニルアセトアルデヒドの微量も存するならん。不幸にして前のイソヴァレルアルデヒドの如きはポーラログラフに依る検出法に従へばアセトアルデヒドの波との間に區別を認め得られずとの事なれば致し方無き次第なれども、之等アルデヒド類の生成機作は全く醬油の火香(火入時に

生成する香にしてアセトアルデヒド、ヴァレルアルデヒド、フルフロール類等の混合物が主成分)の場合と等しきものなる事は曾て述べ置きたる所にして粕の蒸溜に當り必ず行はるる現象なる事は其の際蒸溜に立會はば只一回にして十分納得し得らるる程度のものなり。而も此の香が醬油蒸溜(水蒸氣蒸溜にても可)時に發生する香(嘗て醬油固有の香なりと誤認せられし事ありしもの)と全く成因性質を等しくするものなる事も其の経験者は直ちに納得すべし勿論醱取焼酎の香中にも多少は存する物質なりとす。此の故を以て之等のアルデヒドの混合物が粕取焼酎香の一方の主要成分なる事を再言せんと欲す。次に庄司氏が特有の香氣成分として各種高級アルコールのヴァレリアン酸エステルを挙げられたるが、ヴァレリアン酸が醱酵中に生成し來り之等のアルコールとエステルを形成せんとは些か難解なる事に屬するに非ざる無きか。

即ち今回は粕取焼酎香の他の一主要成分團とも考へらるる高沸點油分に就て其の組成を少しく調査したり。抑も清酒醸造に於て米中の油分は麴、酵母中の油分等と共に何等かの變化を受け其の一部は恐らく清酒中にも移行せんも大部分は搾揚時粕中に殘存するものなり。之等は配又は醱の醱酵中靜置せる場合に於て蓋をなし上面に浮遊する物質中に多量に存在す(清酒醱に於て其の醱酵の末期に當り上面に浮遊する所謂醱蓋を採取し之を兩手にて摩擦して香氣を検するに明かに一種佳快の芳香を感ぜらる其の際此の香が粕取焼酎香中に一因子として存在するものなる事も想起せらるべし)之が粕を蒸溜する時焼酎中に移行する芳香の一成分團なり、今回約 48 石の配及び清酒 10 石量の醱蓋を蒸溜シアミルアルコールの沸點 130 度以上の高沸點部を集め分溜竝びに鹼化に依り精査せるに此部は全く他のフーゼル油高沸點溜分と組成を等しくし大部分はエステル形を成す特有の芳香を有する油分なり。即ち各部を鹼化して得たる脂肪酸は庄司氏の報告せられし醋酸、ヴァレリアン酸の如き低位のものを含む事無く沸點 200 度以上にして主としてカプリル酸より上位のものに相當しカプリン酸邊が最大量を示したり。エステルを形成するアルコール中には他と同様メチル正アミルカルビノル、メチル正ヘプチルカルビノル、フェニルエチルアルコール或る種テルペン類等の特有の芳香を認めたり只、鹼化前に於ける油分中には曾て示したるが如く高級脂肪酸(パルミチン酸ステアリン酸等)のエチルエステルを含有し 300 度以上の溜分は常溫にては蠟様に固結す。

以上の結果よりして所謂粕取焼酎香なるものを考察するに此は大體三様の構成成分より成る事が想像せらる。

其の第一構成成分は通常の酒精醱酵に際し生成せらるゝ少量のアセトアルデヒド、ジエチルアセチル、プチルアルコール、アミルアルコール、ジアセチル等比較的沸點揮發性の物質にして之等は格別粕取焼酎特有の香氣とは云ひ難く普通の酒精飲料に含有せらるる芳香成分なり。



第二構成成分は次の第三構成成分と共に粕取焼酎特有の芳香分と云ふべきものにして前に述べたる高沸点エステル類なり。即ち平氏庄司氏等の指摘せられたる數種の第二アルコール等がカプリル酸より以上の高級脂肪酸と結合して生じたるエステル類並びに之等の脂肪酸が酒精と結合せるエステルの混合物なり、此の中第二アルコールが脂肪酸類と如何様に結合せるかは尙研究を要す。

第三構成成分とも云ふべきは既に詳述せるが如く全く二次的に粕の蒸溜に際し新に生成するアルデヒド類なり。

斯の如く分割して考察する時は所謂粕取焼酎の芳香の本體も略々明かとなりたりと考ふるなり。

## 實 験

### 1. 醪蓋の油

昭和7酒造年度清酒醪第8號は搾揚の前、數日間桶を密閉し糶入を全く廢止したりしに開蓋に際し醪の表面は一面に厚き醪蓋(糶蓋とも云ふ)にて蔽はれたるを見たり。此の蓋を手に取りて見るに此は米粒を含む半固狀油分にして酒様の芳香を有す。其の香は俗にフーゼル油(アミルアルコールのものに非ず)と稱するものの香氣なり。又粕取焼酎の芳香にも類似するものあるを認めたり。依りて之を集め蒸溜したりしに得たる稀酒精液(燒酎)は白濁し表面に僅かに油分を浮べ甚だ爽快なる香を有したり恰も粕取焼酎の香に酷似するもアルデヒド類の特有の香を缺除せり。惟ふに此の場合に於て醪中にはアルデヒドを生ずべき對應する炭素一原子多きアミノ酸並びに糖分を相當量に含有する事は考へ得られざるを以て當然の事なり。只此の油分のみにも或る程度迄粕取焼酎様芳香を示し得る事を知り。米醪取焼酎と粕取焼酎の香の相似る原因は此處に在り。

此の油分を鹼化し庄司氏の謂ふが如くヴァレリアン酸を得らるゝか否かを吟味せんが爲め醪蓋蒸溜液 50 匁に苛性加里 4 瓦を加へ鹼化して其の香を検したるに高級アルコール様芳香を示したり。エーテル浸出に依りアルコール部を去りたる殘渣は硫酸にて酸性となしたるにヴァレリアン酸の香は毫も認められず反之し明に汗臭とも云ふべきカプリン酸邊の高級脂肪酸の香を認めたり。

### 2. 酸及び醪の油分

#### 4 油分の分離と分溜

醪 48 個 (1 個 1 石量とせば約 48 石) 及び前の 8 號醪の表面に浮ぶ油狀物を集め兎釜にて蒸溜す、得たる白濁せる燒酎液は再三蒸溜を繰返し油狀物を集め (全 200 瓦) 最後に分溜を試みたるに次の區分となりたり。

區 分	沸 點	收 量	性 狀
1	100—120 度	20 瓦	アミルアルコール
2	120—140	174.5	
3	140 度以上	20.5	

沸点 100 度—140 度の區分は大體通常のフーゼル油に於けるアミルアルコール區分なり。140 度次上のもを更に分溜せるに次表の如し。

區 分	沸 點	收 量	酸 價	性 狀
S <sub>1</sub>	140—200 度	1.0		微淡黄色
S <sub>2</sub>	200—237	1.6		淡黄色
S <sub>3</sub>	237—264	3.8	27.27	〃
S <sub>4</sub>	264—300	4.0	34.39	〃
S <sub>5</sub>	300—325	4.6	26.27	〃
S <sub>6</sub>	325—337	3.1		〃
S <sub>7</sub>	殘	1.5		〃
計		19.6		

### □ 鹼化

S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>5</sub> 區分の各半量宛計 7 瓦に苛性加里 3.5 瓦水 28 匁を加へ沸騰湯煎中にて鹼化する。アルコール區分は鹼化物を直ちにエーテルにて浸出しエーテルを驅出後蒸溜せるに 80 度邊にて溜出するもの少許あり酒精なり、多くは 140 度以上にて溜出す。少量にして十分精査するに至らざりしも他の原料のフーゼル油高沸点區分の鹼化に依り得らるるものと同様なるが如く高級アルコール並びに或る種テルペン類の芳香を明かに示したり。

酸部。アルコール部を除きたる殘渣は硫酸にて酸性となし浮上する油分を分ち乾燥後分溜せり。

區 分	沸 點	收 量	中 和 價	平均分子量	性 狀
SA <sub>1</sub>	220—265 度	0.6	322.10	171.09	半固狀 汗臭
SA <sub>2</sub>	265—300	2.5	299.19	187.53	固 狀 〃
SA <sub>3</sub>	殘	1.3	181.84	308.56	

即ち SA<sub>1</sub> は大體カプリン酸のものにして SA<sub>2</sub> はカプリン酸乃至ラウリン酸邊 SA<sub>3</sub> に至りてはパルミチン酸邊の高級のものに中性の不純物の入りたるものならん。

## 結 論

1. 粕取焼酎香の一重要因子ともなるべき清酒の醪及び醪に於ける蓋を形成する油分の組成を研究せり。
2. 該油分は大體カプリン酸以上の飽和脂肪酸のエチルエステルを主成分とし鹼化する



時、メチル正アミルカルピノル、メチル正ヘブチルカルピノル、フェニルエチルアルコール等のアルコール類及び或る種テルペンの芳香とも考へらるゝ香氣を示したり。此の點平友恒氏が米酒油等に於て認められたる結果と一致するものと考へらる。

3. 鹼化して得らるゝ脂肪酸中には庄司謙次郎氏の認められたるヴァレリアン酸の如き低位のものは之を認めず。

4. 粕取焼酎香の構成成分としては、醗蓋より來る前記油分(主としてエステル類)と二次的に蒸溜時に生成するアルデヒド類及び自然に醗酵中生産せらるるアルデヒド、アセトール、ジアセチル、イソブチルアルコール、アミルアルコールの類を數ふべきものなるべく初めの二構成成分は最も重要なるものなりと思惟す。

#### 引用文献

- |      |       |          |                          |
|------|-------|----------|--------------------------|
| (1)  | 山田正一  | 日本農藝化學會誌 | 1, 818, 1924.            |
| (2)  | 〃     | 醸造試験所報告  | 99, 212—216, 昭和3.        |
| (3)  | 〃     | 〃        | 100, 22—57 昭和3.          |
| (4)  | 〃     | 〃        | 100, 58—81, 95—105, 昭和3. |
| (5)  | 〃     | 〃        | 102, 140—157 昭和4.        |
| (6)  | 平友恒   | 日本農藝化學會誌 | 6, 413—418 昭和5.          |
| (7)  | 〃     | 〃        | 8, 666—672, 昭和7.         |
| (8)  | 〃     | 特 公      | 308 號 昭和6年1月             |
| (9)  | 庄司謙次郎 | 理 研 彙 報  | 11, 1353—1376, 昭和7.      |
| (10) | 平友恒   | 日本農藝化學會誌 | 9, 379—387, 昭和8.         |

#### 附 焼酎油に就て

粕取焼酎、又は米醗製焼酎の上面には屢々油狀物を認めらるる事あり。寒冷時には蠟様に固結する事もあり。又焼酎が其の酒精量凡 30% 以下の程度なる時は白濁する場合あり此の白濁が前と同様寒冷時針狀様の結晶となりて浮遊する事あり。時に泡盛等にて見らるるが如く冷却管の内面の金屬(銅錫等)を溶解して來り綠色又は黒灰色を呈する事あり。此の部分を手に取り見るに一種の油様芳香を有し又焼酎の原料を思はしむるが如き香氣をも感知す俗にフーゼル油と稱するは此の部分指して云ふ場合も少なからず。然れども此物が普通フーゼル油の主成分と考へらるるアミルアルコール等一連の高級アルコール類に非ざる事はアミルアルコール等は 30% にも及ぶ酒精溶液に於てはしかく分離して二層を爲すが如き事無く互に溶解して混合するを常とするにて明かならん。

此物は既に平友恒氏により其の組成に關し、米酒油の研究並に粕取焼酎油の研究の題下に論じられたるものと同物にして大體各種脂肪酸のエチルエステルを主成分とす、即ち之

等のエステルは酒精濃度高ければ溶解すべきも酒精への溶解度も比較的既 30% にも至らば一部は驅出せらる固より水には殆んど溶解せず、之 焼酎の表面に浮び又は焼酎中に濁濁となりて析出する所以なり。

今平氏が米酒油に就て精査せられたる結果はエステルを形成する脂肪酸はパルミチン酸 65%、オレイン酸 27%、リノール酸 6% C<sub>14</sub> 以下の酸 2.5% にして最後のものはカプリン酸ミスチン酸多く、ラウリン酸カプリル酸及びカプロン酸の順に減少すとせられたり。

曾て著者の一人も清酒の醗を蒸溜して得たる同一區分の油分の組成を検したるに高級飽和脂肪酸としてパルミチン酸以外にステアリン酸のエチルエステルも相當多量に存する事を知り、恐らく之等の生成機轉として米の油の脂肪分たるパルミチン、オレイン、リノレイン中特に後二者の如き不飽和酸のグリセリドが分解し、醗酵中還元せられてステアリン酸を生成し之が酒精と結合するものならんと考へたり。只平氏の場合は此物を確認せられず寧ろ不飽和酸其儘のエステルを相當多量に見出されたり。

今回米のみを原料として採取せる米醗性焼酎の油に就て再度吟味するの機會を得たり其の結果を見るに油狀物の大部分は各種脂肪酸のエチルエステルより成るも鹼化後のアルコール部中には常に沸點 200 度以上 300 度にも及び黄綠色一種の芳香ある物質を含みたり。此の物はフェニルウレタンの如き誘導體を作らざるを以てアルコールには非ず平氏の米酒油にて見出されたるテルペン及びセスキテルペンに相當するものならん或は不鹼化物として其儘が油分中に含有せられたるものならんか、エステルを形成する脂肪酸は液狀酸極めて少量にして其の大部分はパルミチン酸並にステアリン酸なりと考へらる、液狀酸はカプリン酸ラウリン酸等に相當し、平氏が米酒油に於て見出されたるオレイン酸リノール酸等は存在すとすも少量なるが如し、之等の大部分は還元せられステアリン酸として現出せるなり。アルコール分中平氏が他のフーゼル油高沸點部に於て又庄司謙次郎氏が粕取焼酎香氣中に見出されたるメチル正アミルカルピノル、メチル正ヘブチルカルピノル並にフェニルエチルアルコール等を檢出するに至らざりき。

#### 實 驗

##### 1. 資 料

吉村政次郎氏の御好意により惠與せられしものにして原料は小米なり。銅錫等重金屬の酸化物を含有し青色の沈澱多し、全量 1527 瓦。

##### 2. 分 溜

上者を分割するに次の如し。

沸點	100 度迄	307 瓦
	100 度以上	1050



固形物 110 外に水分少量。

上の 100 度以上の区分を油浴上減圧を用いて分溜せる結果は下の如し。

区分	沸點(壓)	收量	性 状	融 點	比 重	酸 價	鹼化價	エステル價
I	140—190(11耗)	84 瓦	淡黄色 液	12 度	0.871(15 度)	6.22	176.06	169.84
II	171—195(4)	404	淡黄色 液	21.5 度	0.864(20 度)	7.71	194.86	187.15
III	200(3—1)	243	淡黄色 臘様結晶	28 度	0.862(23 度)	10.42	191.49	181.07
IV	200—204(1)	260	白色 臘様結晶	30 度	0.867(24 度)	15.50	187.23	171.73
V	殘 渣	44	—	—	—	—	—	—

上表に見るにエチルエステルの融點パルミチン酸のものは 24 度ステアリン酸のものは 32 度なるを以て III 区分以下は既にパルミチン酸エチルエステルにステアリン酸エチルエステルを混じたる事を推知し得る、鹼化價に見るもパルミチン酸エチルエステルは 197.5 なるを以て II 以下は既にパルミチン酸邊より上位の脂肪酸のエチルエステルより成るものと考へらる、I 区分の鹼化價低きは多分脂肪酸に結合せるアルコールに高級のもの存するか或は不鹼化物を含有するかの何れかなるべし。

### 3. 第 I 区分の鹼化。

第 I 区分 63 瓦(全量の  $\frac{3}{4}$ )に苛性加里 32 瓦水 126 瓦を加へ沸騰湯蒸中にて鹼化す約 6 時間にして全く均一となりたる粘稠液には水を加へて稀釋し須藤隈川氏装置を用いてエーテルにて浸出す。

### 4 アルコール区分(不鹼化物を含有)

エーテル浸出物はエーテルを検出せるに 17 瓦あり。之を小板付フラスコ中にて分溜せるに下の如し。

區 分	沸 點	收 量	備 考
B <sub>1</sub>	75—100 度	11.4 瓦	主として酒精
B <sub>2</sub>	100—140—212	0.4	100—140 1 滴 140—170 急昇 無色濁る 175 1 滴
B <sub>3</sub>	212—222—260	2.0	淡黄色油
B <sub>4</sub>	260—270	2.8	稍青色がかる淡黄色
B <sub>5</sub>	270—280	2.0	青色がかつた黄色
B <sub>6</sub>	殘	0.6	

B<sub>1</sub> は沸點其他の性状よりして酒精なる事明かなり。

B<sub>2</sub> 以上は大體沸點 200 度以上にして特異の香氣を有する油狀物なり。

フェニルウレタンの如きアルコール誘導體を作らず此は曾て平友恒氏により米酒等より發見せられたるテルペン及びセスキテルペンに其の性質良く一致す。

### □ 酸部 (BA)

エーテル浸出残液は硫酸にて酸性となすに油狀物を折出し此は常時半固狀に固結す黄色なり全量 46 瓦。分溜せる結果は下の如し。

区分	沸 點	收 量	性 状	融 點	中和價	平均分子 子 量	備 考
BA <sub>1</sub>	240—280 度	4.4 瓦	液	—	325.07	172.63	カブリン酸に相當
BA <sub>2</sub>	280—290	5.8	白色固狀	23 度	311.35	180.21	カブリン酸 附近
BA <sub>3</sub>	290—300	6.7	白色固狀	37	287.25	195.33	ラウリン酸に相當
BA <sub>4</sub>	300 以上	27.6	黄色固狀	48	194.74	288.12	不純物あり

BA<sub>1</sub>, BA<sub>2</sub> は特有の汗臭あり平均分子量より見るもカブリン酸ラウリン酸邊の比較的低位の飽和脂肪酸なるべし。BA<sub>4</sub> は ミリスチン酸, パルミチン酸邊なるべきも少々不純なり。

### 4. 第 II 区分の鹼化

第 II 区分の半量 202 瓦に苛性加里 101 瓦水 404 瓦を加へ鹼化す。

途中全液餘りに粘稠となるを以て數回水 100 瓦位宛を補ひ遂に粘稠なる加里石鹼液約 2 立許を得。前の如くエーテル浸出す。

### 4 アルコール並に不鹼化物区分

エーテル浸出物はエーテル驅出後分溜す。

區 分	沸 點	收 量	性 状
C <sub>1</sub>	75—100 度	8.8 瓦	
C <sub>2</sub>	100—140—240—276	2.6	240 度迄急昇 淡黄綠色
C <sub>3</sub>	276—290	2.6	
C <sub>4</sub>	290—300	0.2	
C <sub>5</sub>	300 度以上	1.5	

C<sub>1</sub> 区分は酒精なり C<sub>2</sub> 以下は I の場合のテルペン類に相當するものの如し。

### □ 酸 部

エーテル浸出残液は硫酸にて酸性となすに固結す。融點 64° 帶黄白色なり。收量 166.5 瓦。

中和價 226.75 平均分子量 247.44

精製せざるを以て平均分子量はやゝ低値なるも、融點等より見て既にパルミチン酸に幾分のステアリン酸を交へたるものと考へらる。

### 5. 第 III と第 IV 区分

之等の区分は吟味せざりしと雖も其の融點及び第 II 区分の結果より見て一層高級の脂肪酸(主としてステアリン酸)のエチルエステルを主成分とするものなる事推知せらる。斯の如くして處理したる焼酎油に於ては、鹼化後の酸部に殆んど不飽和の液狀酸を認めず其