

## 埋草の生化学的研究 (第12報)

## 品質鑑定について (2)

## 主として pH 値と各種要素間の相関

須 藤 浩

Biochemical Studies on Silage. Part. 12.

On the Evaluation of Quality (2).

Correlation between the pH Value and Various Factors.

Hiroshi SUTOH

(Lab. of Nutrition and Food, Fac. of Education, Univ. of Kagoshima, Japan)

## I. 緒 言

著者はエンシレージの品質を鑑定する立場より、pH 値と有機酸及び有機酸相互間の相関について、研究し、pH 値と乳酸との間には負の相関があり、従つて乳酸と酪酸の間には負の相関があることを認めた<sup>(1)</sup>。

本報ではその続きとして、pH 値とエンシレージの比重、各種栄養素損失との関係を統計学的(乃至推計学的)に考察したので、その結果を報告する。

## II. 材料及び方法

本考察の対象とした試料は何れも著者が今日迄各種の実験列において得たもので(発表及び未発表のものを含む)、前報に於て示したように埋蔵材料も種々含み、また添加物を含むもの、無添加のものを含むものである。従つて製造条件もちがひ、統計学的には種々の角度からみて十分望ましい試料のみとはいえない。特にすべて、いわゆる Laboratory Silage であり、Small Scale Experiments によるものであるということは、実際の応用の面からは特殊な範疇にあるものといえる。

しかしこれらを一律に夫々の項目に分ち、相関表を作り、常法により相関係数を計算し、これらについて検定を施行した。

すなわち

$$r = \frac{\frac{1}{N} \sum_v vU - \bar{u}, \bar{v}}{\sigma_u \sigma_v}$$

$$= \frac{\frac{1}{N} \sum_u uV - \bar{u}, \bar{v}}{\sigma_u \sigma_v}$$

により相関係数を計算し<sup>(2)</sup>,

$$t = r \left\{ \frac{N-2}{1-r^2} \right\}^{1/2} \text{ を求め、その有意性を検定したのである}^{(3)}。$$

母集団の相関係数を  $\rho$  とし、仮設  $\rho=0$  をたてる。自由度  $N-2$ 、有意水準  $\epsilon$  に対する  $t$  の値  $t_0$  を表より求め、

$|t| > t_0$  なるとき有意となり、 $\rho=0$  を棄却する。 $|t| < t_0$  のときは  $\rho=0$  を棄却しないのである。

そしてここでは

$$P\{|T| > t\} \leq (\text{有意水準}) \epsilon$$

を以てあらわすことにした。

### III. pH 価と各種要素間の相関

#### [1] pH 価と埋蔵中粗蛋白質の損失量との相関

pH 価はエンシレージの品質を示す標識となることは一般に認められているところであるが、それは埋蔵物の醗酵状態によつて決定される。従つてこれから、その間における粗蛋白質の損失にも関係すること大なりと考えられるので、その間の関係について研究した。すなわち埋蔵物料(材料)中の粗蛋白質の量を分析によつて知り、埋草の出来上り量を知り、更にこれを分析して収量を知り、埋蔵間の損失量を計算したのである。

その結果は次の通りである。

Table 1. Correlation between the pH Value and the Loss of Crude Protein during Ensiling.

pH	Loss of crude protein							Frequency
	0~8	8~16	16~24	24~32	32~40	40~48	48~56	
3.5 ~ 4.1	2	10	2	—	1	—	—	15
4.1 ~ 4.7	13	7	12	5	1	2	—	40
4.7 ~ 5.3	—	—	2	2	1	—	—	5
5.3 ~ 5.9	—	—	4	3	—	—	—	7
5.9 ~ 6.5	—	—	—	—	—	1	1	2
Total	—	—	—	—	—	—	—	69

$$r=0.484$$

$$P\{|T| > 4.527\} < 0.001$$

有意水準 0.001 に対し有意となり、本質的に相関があるということになる。

これを換言すれば pH 価が大になるに従つて埋蔵間の粗蛋白質の損失量が多いことになる。

蛋白質物が分解して損失乃至流失する様な埋蔵間の条件においては今日迄の研究通り、エンシレージの pH は大になるのである。

#### [2] pH 価とエーテル浸出物増加との関係

材料を埋蔵した場合、各成分毎にこれを観察するときは一般に醗酵により減少するのが普通であるが、エンシレージのエーテル浸出物は一般に増加するのが普通である。著者の分析実験例でもこのことが立証され、極めて特殊な場合にのみ減少したこともあつた。これは炭水化物の醗酵生産物、

ときには蛋白質の醗酵生産物がエーテル浸出物として一部あらわれてくるからである。この多少が、エンシレージの品質とどのような関係があるか、多分に品質の標識である pH 値とエーテル浸出物の増加量との間に何等か関係があるかどうかを知るために調査した。すなわち分析結果より、埋蔵量に対するエーテル浸出物の増加量を%であらわし、この数と pH 値との間の相関を求めてみたのである。その結果は次表の通りである。

Table 2. Correlation between the pH Value and the Increase of Ether Extracts.

pH	Increase of Ether Extracts	Increase of Ether Extracts						Frequency
		0 ~ 30	30 ~ 60	60 ~ 90	90 ~ 120	120~150	150~180	
3.5 ~ 4.0		1	—	1	—	—	1	3
4.0 ~ 4.5		14	14	3	1	—	1	33
4.5 ~ 5.0		5	—	1	—	—	—	6
5.0 ~ 5.5		2	1	—	—	—	—	3
5.5 ~ 6.0		—	—	—	—	—	—	0
6.0 ~ 6.5		1	1	—	—	—	—	2
Total		—	—	—	—	—	—	47

$$r = -0.242$$

$$P \{ |T| > 1.649 \} > 0.05$$

と成つて本質的に相関があるとはいえない。更に試料を増加して検討の必要がある。ここでは pH 値の小なる程エーテル浸出物が増加する傾向にはあるように見えるが、断定し得ないのである。尤も領域を狭くして更に検討する必要もある。

### [3] pH 値と粗蛋白質に対する純蛋白質の比率の減少度との関係

材料が埋蔵中に純蛋白質の一部はアマイドその他の非蛋白態窒素に移行して行くことは一般に認められているところである。それで著者はまず埋蔵材料の粗蛋白質に対する純蛋白質の比を求め、これから製造したエンシレージの粗蛋白質に対する純蛋白質の比を求め前者と後者との差を求めた。そして pH 値とその数との間の関係を検したのである。

$$\left[ \frac{\text{材料内の純蛋白質含量\%}}{\text{材料内の粗蛋白質含量\%}} \cdot 100 \right] - \left[ \frac{\text{製造したエンシレージ内純蛋白質含量\%}}{\text{粗蛋白質含量\%}} \cdot 100 \right] = D^*$$

pH 値と D との相関は第3表の通りである。

すなわち pH が大で、品質が劣る場合は一般に純蛋白質の分解も多くなつてくると想像されるが、常に pH 値と完全な相関があるとは断定し得ないようである。しかし正負の関係からいえばその傾向にあるとはいえるようであるが更に検討を要する。

$$*D = \left[ \frac{\text{Per cent of True Protein Content in Material}}{\text{Per cent of Crude Protein Content in Material}} \cdot 100 \right] - \left[ \frac{\text{Per cent of True Protein Content in the Silage}}{\text{Per cent of Crude Protein Content in the Silage}} \cdot 100 \right]$$

Table 3. Correlation between the pH Value and the Decrease of Ratio of True Protein to Crude Protein during Ensiling.

pH \ D	0 ~ 6	6 ~ 12	12 ~ 18	18 ~ 24	24 ~ 30	30 ~ 36	36 ~ 42	42 ~ 48	Frequency
3.7 ~ 3.9	—	1	1	—	—	—	—	—	2
3.9 ~ 4.1	—	2	2	2	1	—	1	—	8
4.1 ~ 4.3	4	3	1	1	2	4	3	—	18
4.3 ~ 4.5	1	—	—	—	1	1	—	1	4
4.5 ~ 4.7	1	—	1	—	—	—	—	—	2
4.7 ~ 4.9	—	—	—	1	—	—	—	—	1
4.9 ~ 5.1	—	—	—	—	—	—	—	—	0
5.1 ~ 5.3	—	—	—	3	3	—	—	—	6
5.3 ~ 5.5	—	—	1	2	2	—	—	—	5
5.5 ~ 5.7	—	—	1	—	—	—	—	—	1
5.7 ~ 5.9	—	—	—	3	—	—	—	—	3
5.9 ~ 6.1	—	—	—	—	—	—	—	—	0
6.1 ~ 6.3	—	—	1	—	—	—	—	—	1
Total	—	—	—	—	—	—	—	—	52

$$r=0.146$$

$$P\{|T| > 1.043\} > 0.05$$

本質的に相関があるとは決定しがたい。

#### [4] pH 値とエンシレージの密度(比重)との関係

エンシレージの品質は埋蔵材料の水分すなわち乾物含量一般に成分、醗酵温度、圧搾度等多くの要素によつて支配されることは容易に考えられるところである。就中乾物含量とその圧搾度(重石の程度)等によつて、多大の影響を受けることは当然である。それで逆にエンシレージを開いたときに(その場所によつて異なることは著者<sup>(4,5)</sup>もすでに述べ、その他の研究者も有機酸含量の異なることを示し<sup>(6,7)</sup>、日本における実際のサイロにおけるエンシレージの品質については著者の研究結果を更めて述べるところがある)、その物料が如何なる密度をもっているとき品質がよいのか、若し pH 値が品質を決定するのに重要な要素であるならば、pH 値とその密度とに如何なる関係を有するかを知るため調査した。すなわち種々の材料、種々の添加物を添加した場合、無添加の場合のエンシレージについて、開いたとき出来上りの占める容積を求め ( $\text{cm}^3$ ) (すなわち団塊状のものとして考えた場合)、この数値を以て重量 (g) を除した商を比重と仮称したのである。その場合 pH 値との関係は次表の通りである。

$$r=0.267$$

$$P\{|T| > 2.017\} < 0.05$$

となつて、t の値から判断して、本質的に辛うじて相関がある程度である。

比重 0.80~1.10 の領域においては pH が小である程エンシレージの比重は小になる傾向があるようであるが、これは水分含量、すなわち乾物含量、粗灰分含量等と関連する事項として首肯し得

Table 4. Correlation between the pH Value and the Density of Silage.

Density pH	0.76~0.82	0.82~0.88	0.88~0.94	0.94~1.00	1.00~1.06	1.06~1.12	Frequency
3.8~4.2	1	3	6	13	5	2	30
4.2~4.6	—	2	3	3	2	4	14
4.6~5.0	—	—	—	—	—	—	0
5.0~5.4	—	—	—	1	1	2	4
5.4~5.8	—	—	1	2	2	—	5
5.8~6.2	—	—	—	—	2	—	2
Total	—	—	—	—	—	—	55

ることである。すなわち湿気が多い材料は土壌等の附着する機会が多いから、これがそのまま埋蔵されるときは一般に好ましからざる醗酵が起り、品質不良、従つて pH 値の大なるエンシレージの生ずる機会の多いことは考え得られることである。実際サイロによつて生産されたもの、製造した多数の試料について判定されるべきことは勿論であるが、ここで得た結果は一の暗示を与えるものであると思考する。

[5] pH 値と埋蔵中の可溶無窒素物の損失との関係

埋蔵中には一般に栄養素を損失することは前に述べた通りであるが、その最も多いのは可溶無窒素物である。品質の悪いときには、一般にその損失が最も多いのが普通であるので、pH 値との間に如何なる関係あるかを検した。損失量の計算は前諸項と同様に、埋蔵原料の可溶無窒素物に対するできあがつたエンシレージ内の可溶無窒素物量との比より求めて%であらわしたものである。その結果は次表の通りである。

Table 5. Correlation between the pH Value and the Loss of N. F. E. during Ensiling

Loss of N.F.E. pH	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30	30~35	35~40	40~45	45~50	50~55	Fre- quency
3.6 ~ 3.9	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
3.9 ~ 4.2	1	—	1	3	4	1	3	5	1	1	20
4.2 ~ 4.5	1	1	—	—	—	4	2	1	—	—	9
4.5 ~ 4.8	—	—	—	2	—	3	—	—	—	—	5
4.8 ~ 5.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
5.1 ~ 5.4	—	—	—	—	—	1	—	—	1	2	4
5.4 ~ 5.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
5.7 ~ 6.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
6.0 ~ 6.3	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	2
Total	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41

$r=0.246$

$P\{|T| > 1.585\} > 0.05$

と成り、本質的に相関があるとはいえない。これは Laboratory Silages の特殊な条件にあつたこ

とや、試料が或る特別の条件のものが多かつたことも影響があると思考される。また今日の定量法も、或る影響をもつものではないかと考えられる。

実際農家生産エンシレージについてこの検討を行うことは可成り困難のことであるので、この正の関係は或る暗示を与えるものとする。

#### [6] 乳酸含量と粗蛋白質の損失との関係

すでに述べたように埋蔵間の損失のうち最も重要な項目の一は粗蛋白質のそれである。よつて前項と同様の方法で、その損失を計算して、乳酸含量間に存在する関係を検した。すなわち pH 値と乳酸含量間には密接な関係のあることを知つたので、更に粗蛋白質の損失との関係を検したのである。その結果は次の表の通りである。

Table 6. Correlation between Lactic acid Content and Loss of Crude Protein of Silage

Lactic Acid Content \ Loss of Crude Protein	0 ~ 11	11 ~ 22	22 ~ 33	33 ~ 44	44 ~ 55	Frequency
0 ~ 0.5	1	1	8	—	1	11
0.5 ~ 1.0	10	11	3	4	—	28
1.0 ~ 1.5	6	13	5	—	—	24
1.5 ~ 2.0	1	—	—	—	—	1
2.0 ~ 2.5	1	—	—	—	—	1
Total	—	—	—	—	—	65

$$r = -0.362$$

$$P\{|T| > 3.082\} < 0.01$$

と成つて有意水準 0.01 に対し有意と成り、本質的に相関があるということになる。すなわち乳酸含量が多い場合には粗蛋白質の損失は少なくなる、換言すれば乳酸醗酵の盛んに行われるような条件においては粗蛋白質の損失は少ないのである。

この他エンシレージの乾物含量とエンシレージの比重との相関をみたが、

$$r = -0.165$$

$$P\{|T| > 1.250\} > 0.05$$

(自由度 56)

と成つて本質的に相関があると判定しがたかつた。もつとも同一種類のエンシレージの比較においては  $r = -0.245$  を得たが、何れも Laboratory Silages という範疇においては尙多くの試料について検討を要する。

以上の結果を表示すれば次表の通りである。

本表によれば、pH 値と粗蛋白質の損失間、pH 値と出来上つたエンシレージの比重との間、乳酸含量と粗蛋白質との間には有意の相関があるといえる。

pH 値と埋蔵間のエーテル浸出物の増加間、pH 値と粗蛋白質に対する純蛋白質の比率の減少度間、pH 値と可溶無窒素物の損失量との間には有意な相関は認められなかつた。

その他の項目については有意な相関は認められなく、検討の余地もあるように思われるものもある。実際農家生産エンシレージについても更めて研究したいと考えている。

Table 7. Correlation between the pH Values and Various Constituents of Silage

Correlation	N	r Coefficient of Correlation	t-Value (t-Test)	Significance
pH Value and Loss of Crude protein	69	0.484	$P\{ T  > 4.527\} < 0.001$	Significant
pH Value and Increase of Ether Extracts	47	-0.242	$P\{ T  > 1.649\} > 0.05$	not Significant
pH Value and D.	52	0.146	$P\{ T  > 1.043\} > 0.05$	"
pH Value and Density of Silage	55	0.265	$P\{ T  > 2.017\} < 0.05$	Significant
pH Value and Loss of N. F. E.	41	0.246	$P\{ T  > 1.585\} > 0.05$	not Significant
Lactic acid Content and Loss of Crude Protein	65	-0.362	$P\{ T  > 3.082\} < 0.01$	Significant

#### IV. 総 括

著者は前報に続いて、pH 値と埋蔵間における粗蛋白質の損失、エーテル浸出物の増加、粗蛋白質に対する純蛋白質の比率の減少度、エンシレージの比重、可溶無窒素物の損失量との間の相関、エンシレージの乳酸含量と粗蛋白質の損失との間の相関について、今日迄得たる Laboratory Silages を試料として検討した。その結果は次の通りである。

- (1) pH 値と埋蔵間の粗蛋白質の損失との間には有意な相関があり、pH 値 3.5~6.5 の領域においては、それが大になる程粗蛋白質の損失は多くなる。
- (2) エンシレージの出来上つた許りのときの密度（比重）と pH 値との間には本質的に辛うじて相関がある。比重 0.80~1.10 の領域においては pH が小である程出来上りの密度（比重）は小さい傾向にあるようである。
- (3) エンシレージの乳酸含量と埋蔵間の粗蛋白質の損失との間には有意な相関が認められる。しかし pH 値との関係よりは有意水準が低い。乳酸醗酵の盛んに起る様な条件では粗蛋白質の損失が少ないといえる。
- (4) その他の項目については尙検討を要する点がある。すなわち有意な相関があるとは判定し得なかつた。

#### 参 考 文 献

- (1) SUTOH, H. : *Bull. of Educational Research Institute, Fac. of Education, Univ. Kagoshima*, 5, 166~172 (1953)
  - (2) KENNEY, J. F. : *Mathematics of statistics*, 184~6 (1939)
  - (3) KAWATA, T. : *Tôkeigaku-Gairon*, 104~107 (1950)
  - (4) SUTOH, H. : *Jap. J. Zootech. Sci.* 14, 272~4 (1942)
  - (5) " : *J. Agr. Chem. Soc. of Japan*, 24, 175 (1951)
  - (6) KIRSCH, W. et al. : *Die Silofutterbereitung nach dem Kaltgärverfahren*, 25, (1930)
  - (7) ZIELSTOFF et al. : *Die Futterkonservierung*, H. 4, 63 (1928)
- ZIT. KAISHIO, Y. : *Kachiku-Shiyô*, 265~6 (1943)

### Summary

A report has already been made by the author<sup>(1)</sup> on the relationship between the pH value and various organic acids in silage.

In this paper the results of the investigations carried on as to the correlation between the pH value of silage and the loss of crude protein during ensiling, the increase of ether extracts, the decrease of ratio of true protein to crude protein during ensiling, and the density of silage respectively as well as the correlation between lactic acid content and the loss of crude protein during ensiling, have been statistically presented on the ground of some data from biochemical studies.

The results obtained are summarized as follows:

(1) A significant positive correlation,  $r=0.484$ , was found between the pH value and the loss of crude protein during ensiling. Therefore a lower pH value means generally a lower loss of crude protein during ensiling. ( $P<0.001$ ).

(2) And also the correlation between the pH value and the density of silage as a mass was significantly positive within the range from 0.80 to 1.10 of specific gravity.

(3) The coefficient of correlation,  $r=-0.362$ , between the pH value and the loss of crude protein during ensiling was significant ( $P<0.01$ ).

The author's attention has also been directed toward the determination of other factors which may have some relation to the quality of silages.

~~~~~