

# 二三特殊醸造物の化學的研究

教授 農學士 西田孝太郎

## 目 次

### 第一 蘇鐵醬油に就て

- I. 緒言      II. 蘇鐵醬油試釀經過      III. フォルムアルデヒドの定性並に  
定量法      IV. 原料蘇鐵の成分      V. 蘇鐵醬油中のフォルムアルデヒド  
含有成分の含量      VI. 蘇鐵醬油の一般成分      VII. 考察及び結言

### 第二 熊本縣特産の赤酒（灰持酒）に就て

- I. 緒言      II. 赤酒釀造法      III. 赤酒の成分特に有機鹽基に就て      IV. 要  
約及び考察

### 第三 粕酢の成分特に有機鹽基に就て

- I. 緒言      II. 實驗成績      III. 成績要約

### 第四 文 獻

## 第一 蘇鐵醬油に就て

### I. 緒 言

筆者<sup>(1)</sup>は昭和8年10月鹿兒島縣大島地方に於ける蘇鐵の利用状態を調査した際、同地方に於ては、蘇鐵味噌は盛に之を製造して居るが醬油を造る者のない事を知り、蘇鐵の一利用法として醬油の醸造を提唱奨励しておいたのである。幸にして昨今は大島郡農會等に於ても蘇鐵醬油の製造を奨励しつつある結果次第に之を製造する様になつたと云ふことで、此事は農家日用品の自給自足と云ふ見地から誠に喜ぶべき現象である。

筆者は昨年蘇鐵醬油の試釀を行つて、多少研究する所があつたので茲に其結果を報告することにした。蘇鐵中には毒素<sup>(2)(3)</sup>が含まれて居るがその毒素が醬油醗中で如何なる運命を辿るか、蘇鐵醬油を調理に用ひて衛生上差支へないか等の疑問は直接關係ある者の等しく知らんと欲する所であらうし、又學術上も興味ある事柄なので、筆者は特に此點に就て研究したのである。その結果衛生上は何等懸念すべきでないことを知ることが出来た。

### II. 蘇鐵醬油の試釀經過

製法は普通醬油と全く同様にした、ただ小麥を全然使用しないで乾燥して粉碎した蘇鐵種子をその代用に供した。原料配合の割合は10水仕込とした、即ち煮沸大豆8升（元石4升）、及び炒熬蘇鐵6升（元石4升）より蘇鐵麴を作り（1斗2升4合）これに食鹽4升、水8升を加へて仕込を

行つた。仕込は昭和9年2月15日に行ひ以後毎日1回攪拌し、時々醪の一部分を採り、濾過して得たる濾液に就てフォルムアルデヒドの反應を試み、同時に色澤、香味等に就て觀察調査したのである。

其結果によれば醪の濾液中には遊離狀のフォルムアルデヒドは存在しない。仕込後約3ヶ月までは醪は一種特有の不快なる刺戟臭を伴つて居たが、6月21日觀察の結果では全く臭氣を感じなかつた。のみならず其後次第に醬油特有の香氣を放つ様になり、8月2日には色相も殆んど普通醬油と異らず、香味の點も亦良品と認められた。仍て8月19日仕込後6ヶ月を經過した醪の一部分を壓搾して分析用に供した。

蘇鐵醬油の收量は6ヶ月醪4L. から2.1L. で5割3分に當る。尙此際醬油粕2.2kg. を得た。

### III. フォルムアルデヒドの定性並に定量法

#### (A) フォルムアルデヒドの定性反應

フォルムアルデヒドの定性反應としては實に30種近くの方法が提案<sup>(4)</sup>されて居るのであるが、就中フォルムアルデヒドに固有なる反應として權威あり、而かも其鋭敏度の高い反應は Rimini 氏法であると云はれて居る。仍て筆者は全實驗を通じてフォルムアルデヒドの呈色反應としてはこの Rimini 氏法を採用することにしたのであるが、同時に参考の爲め Vitali 氏法をも行ふことにした。而して筆者が實行した方法は次の通りである。

Rimini 氏法は、供試液5cc. に4%フェニルヒドラジン鹽酸液1cc. と新調の0.5%ニトロプルシッド・ナトリウム液2滴とを加へたる後10% NaOH を加へてアルカリ性となすのであるがフォルムアルデヒドの存在によつて直ちに青色を呈する。

Vitali 氏法は、フェニルヒドラジン鹽酸液を加ふるまでは、上記 Rimini 氏反應と同様にし、後4%鹽化鐵液2滴を加へ更に濃硫酸1cc. を加ふる時赤色を呈する。

筆者が純粹のフォルムアルデヒド溶液に就て上記兩反應を試みた結果は第1表の様な鋭敏度であつた。

第1表 フォルムアルデヒド反應の鋭敏度

| HCHOの濃度  | 0.01% | 0.001% | 0.0005% | 0.000125% |
|----------|-------|--------|---------|-----------|
| 反 應      |       |        |         |           |
| Rimini 法 | +(顯著) | +(弱)   | +(微)    | -         |
| Vitali 法 | +(顯著) | +(弱)   | +(微)    | -         |

上表の結果によれば HCHO の濃度が0.0005%即ち100萬分の5までは檢出することが出来る。

(B) フォルムアルデヒドの定量法

筆者はフォルムアルデヒドの微量定量法としては、Yoder & Taggart<sup>(5)</sup> 兩氏の方法を最も適切と認めたのでこの方法に倣つた。但し次に記す如く多少之を變更したのである。即ち 100 cc. 容量フラスコに試料 10 cc. を採り、これに 1%ウイツテペプトン 10 cc. を加へたる後、鹽化鐵の鹽酸溶液（濃鹽酸中に鹽化鐵 0.02%溶解したるもの）20 cc. を添加し、充分混合したる後 80—85°C の温浴中に 10 分間浸し、然る後流水中にて冷却したる後 Duboscq 比色計を用ひて、同時に同様に處理したる標準液と比色するのである。但しこの方法では使用する標準液たる HCHO の濃度は、0.000125—0.00025% 位とし、比色計の高さを 20 mm. に保つのが比色に最も適切である。濃度が 0.0005% 以上の時は結果は精確でない。

今フォルムアルデヒドに対する定性、定量兩呈色反應を比較するに、上に記した所で明かである様に定量試験の呈色反應が著しく鋭敏であることは注目すべき事である。

(C) フォルムアルデヒド含有成分を分解するに必要な酸の濃度

蘇鐵中のフォルムアルデヒドの様に HCHO が結合状態をなして存在する時は、これを直ちに水蒸氣蒸溜しただけでは、HCHO は溜出しない。酸を加へて加水分解を起さしてこれを遊離状態に變ずる必要がある、その爲めには H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加へてその濃度を 15% として水蒸氣蒸溜を行へば完全に分解を起すのであるが、磷酸を以てしては殆んど分解は行はれない。

尙筆者は蘇鐵種子から調製した粗酵素エムルシンを以て分解を試みた結果大部分を分解し得た。此等の結果を第 2 表に示す。

第 2 表 蘇鐵粉末の分解による HCHO の遊離

| 實驗番號 | 蘇鐵粉末<br>(被分解物) | 硫酸の濃度                        | 蒸溜液            | 溜出液全量   | 溜出液中の<br>HCHO量 | 備 考  |
|------|----------------|------------------------------|----------------|---------|----------------|------|
| 1    | 1.0000 g.      | 5%                           | 100 cc.        | 200 cc. | 0.78 mg.       |      |
| 2    | "              | 10%                          | "              | "       | 0.94 mg.       |      |
| 3    | "              | 15%                          | "              | "       | 1.00 mg.       |      |
| 4    | "              | 20%                          | "              | "       | 1.03 mg.       |      |
| 5    | "              | 25%                          | "              | "       | 1.00 mg.       |      |
|      |                | 磷酸添加量<br>(水 100 cc. に<br>對し) |                |         |                |      |
| 6    | "              | 5 cc.                        | 水 100 cc. + 磷酸 | "       | 痕 跡            | 定量不能 |
| 7    | "              | 10 cc.                       | "              | "       | 痕 跡            | "    |

西田：二三特殊醸造物の化學的研究

|   |   |                      |         |   |          |                        |
|---|---|----------------------|---------|---|----------|------------------------|
|   |   | 蘇鐵エムル<br>シン<br>(粗酵素) |         |   |          |                        |
| 8 | 〃 | 0.3 g.               | 100 cc. | 〃 | 0.81 mg. | 蘇鐵エムルシンに就<br>ては文献(3)参照 |

上記の實驗に於て被分解物として使用した蘇鐵粉末は、脱穀種子を沸騰水中に入れ 30 分間煮沸して酵素を破壊した後、粉碎し 0.5 mm. の篩を通したものである。

この被分解物に酸又は酵素を加へて水蒸氣蒸溜を行ふ場合の條件は、試料を入れたフラスコを油浴とし、油の溫度を常に 115°C に保つたのである。筆者<sup>(4)</sup> の實驗によれば以上の條件下では、糖類其他蘇鐵の一般成分から二次的にフォルムアルデヒドを化生するやうなことはない。

蘇鐵エムルシンを以て分解するには、被分解物に酵素を加へ、更に水 30 cc. を添加して 20 時間室温に放置した後、水 70 cc. を以て蒸溜フラスコに移し、常法の如く水蒸氣蒸溜に附した。

IV. 原料蘇鐵の成分

筆者が醬油の製造に用ひた蘇鐵種子は、昭和 7 年大島産のもので、翌 8 年 10 月に其胚乳部を分析した結果は第 3 表の通りである。

第 3 表 蘇鐵種子の一般成分

| 水分 45.05%     |  | 乾物 54.95% |         |                                |         |
|---------------|--|-----------|---------|--------------------------------|---------|
|               |  | 原物100分中   | 乾物100分中 | 原物100分中                        | 灰分100分中 |
| 全炭水化物(葡萄糖として) |  | 39.51     | 71.90   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.004   |
| 澱粉            |  | 33.36     | 60.71   | CaO                            | 0.021   |
| 糊精(蔗糖を含む)     |  | 1.21      | 2.20    | MgO                            | 0.031   |
| 還元糖(葡萄糖として)   |  | 1.09      | 1.98    | K <sub>2</sub> O               | 0.621   |
| 粗脂肪           |  | 0.51      | 0.93    | Na <sub>2</sub> O              | 0.026   |
| 粗纖維           |  | 0.48      | 0.87    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.232   |
| 粗灰分           |  | 1.16      | 2.11    | SO <sub>3</sub>                | 0.102   |
| 粗蛋白質          |  | 6.73      | 12.25   | CO <sub>2</sub>                | 0.075   |
| 蛋白質           |  | 6.72      | 12.23   | Cl                             | 0.013   |
| 可溶無窒物         |  | 46.07     | 83.84   |                                |         |

尙蘇鐵種子中のフォルムアルデヒド含量に就て實驗した結果は次の如しである。實驗(a)は脱穀蘇鐵種子 1 個を搗り碎き、35°C の定溫器中に 4 時間放置したる後水 100 cc. を以て蒸溜フラスコに移して水蒸氣蒸溜を行ひ溜出液中の HCHO を定量し、次に殘液に濃硫酸 15 cc. を加へたる後更に蒸溜をつづけて得た溜出液中の HCHO を定量したのである。

實驗(b)は酵素的分解を阻止した場合で、注意して脱穀した胚 1 個を沸騰水中に投じ、逆流冷却器を付けて 30 分間煮沸をつづけ、冷却後搗り碎き(a)と同様に處理して HCHO を定量した。但

しこの場合には沸騰水に溶解した HCHO をも測定して全量を求めたのである。水蒸氣蒸溜は常に蒸溜フラスコを油浴とし、其温度を 115°C に保つ様にした、筆者が行つた條件の下では糖類などから二次的に HCHO が生成する様なことは認められなかつた。

第 4 表 蘇鐵種子中のフォルムアルデヒド含量

| 實驗  | 蘇鐵種子 1 個 | 第 1 溜液中の HCHO | 第 2 溜液中の HCHO | 沸騰水可溶 HCHO | 合計       |
|-----|----------|---------------|---------------|------------|----------|
| (a) | 8.90 g.  | 10.5 mg.      | 2.2 mg.       | —          | 12.7 mg. |
| (b) | 9.70 g.  | 1.0 mg.       | 8.3 mg.       | 5.6 mg.    | 14.9 mg. |

以上の結果によれば、蘇鐵種子中のフォルムアルデヒドは酵素的分解の所産であることが判る。

## V. 鐵醬油中のフォルムアルデヒド含有量

熟成期間 6 ヶ月及び 1 ケ年の蘇鐵醬油各 100 cc. づゝを採り、所定の方法により水蒸氣蒸溜を行ひ、溜出液について HCHO の定量反應を試みたが全く陰性の結果を與へた。

然るに、上記の醬油 100 cc. に濃硫酸 10 cc. づゝを加へて夫々水蒸氣蒸溜を行ひ、溜出液 100 cc. づゝを集めて HCHO を定量した結果は第 5 表に示すが如くである。但し對照として市販の普通醬油を同様に處理して比較した。

第 5 表 蘇鐵醬油中の HCHO 含量

|                 | 標準液の HCHO 濃度(0.000125%) | 蘇鐵醬油 (6 ヶ月熟成) | 蘇鐵醬油 (1 ケ年熟成) | 對 照 (市販普通醬油) |
|-----------------|-------------------------|---------------|---------------|--------------|
| Duboscq 比色計の讀み  | 20.0 mm.                | 21.5 mm.      | 17.6 mm.      | 反應ナシ         |
| 100 cc. 中の HCHO | —                       | 0.12 mg.      | 0.14 mg.      | 0            |

上記の結果によれば、蘇鐵醬油中にはフォルムアルデヒドを含むことは事實であるが、これは遊離状態としては存在せず、化合態をなすものである。而して蘇鐵醬油 100 cc. 中に含まるゝフォルムアルデヒド化合物より分離する HCHO の量は僅かに 0.12—0.14 mg. であつて、この分量は第 4 表に示す通り、生蘇鐵種子 1 個中の含量の恰かも 100 分の 1 にしか當らないのであつて、衛生上何等の顧慮をも要しないのである。HCHO の毒性<sup>(7)</sup> は同時に存する蛋白質の多少によつて異なるものと考へられて居るのであるが、清酒の如き蛋白乏しき品では 20 萬分の 1 より多き時は衛生上不安なりといふ。醬油は清酒より蛋白質やアミノ酸著しく多く尙其性質上攝取量少きため同量の場合でも毒作用は著しく少ない譯である。而かも 100 萬分の 2 以下が結合状態に存するに於ては問題とするに足らない。

VI. 蘇鐵醬油の一般成分

6ヶ月熟成の蘇鐵醬油に就て、一般分析を行つた結果第6表の如き成績を得た。

第6表 蘇鐵醬油の成分

| 比 重            | 1.2274 |              |
|----------------|--------|--------------|
|                |        | 100 cc. 中の瓦數 |
| 全炭水化物 (葡萄糖として) |        | 2.25         |
| 還元糖 (葡萄糖として)   |        | 1.86         |
| 糊 精            |        | 0.35         |
| エキス分           |        | 40.90        |
| 粗 蛋 白          |        | 7.17         |
| 純 蛋 白          |        | 1.63         |
| 粗 灰 分          |        | 28.33        |
| 食 鹽            |        | 24.91        |
| 總 酸 (乳酸として)    |        | 0.45         |

尙各種形態の窒素を測定した結果を次に記せば、

|             | 100 cc. 中瓦數 | 全窒素を100として |      |
|-------------|-------------|------------|------|
| 全 窒 素       | 1.147       | 100        |      |
| 蛋 白 態 窒 素   | 0.260       | 22.7       |      |
| 非 蛋 白 態 窒 素 | 0.887       | 77.3       |      |
| 内 {         | アムモニア態窒素    | 0.039      | 7.8  |
|             | 有機鹽基態窒素     | 0.264      | 23.0 |
|             | 其 他 の 窒 素   | 0.534      | 46.5 |

VII. 考察及び結言

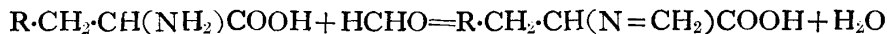
(1) 嘗て石尾及び遠藤<sup>(5)</sup>兩氏は普通醬油とフォルムアルデヒドとの關係に關する研究を發表された。但し氏等は醬油の着色劑として加ふるカラメル中にはフォルムアルデヒドを含有するが故に、その含有量が衛生上の問題となつたためにこの種の研究を行つたのである。即ち加熱によつて砂糖から化生したフォルムアルデヒドがカラメル中に含まれて居るのであるが、その含量は最も多いもので約 0.1%であるといふ。上記兩氏の實驗結果によれば、醬油にフォルムアルデヒドを含むカラメルを加へた場合或は純粹のフォルムアルデヒドを添加した場合はその貯藏中漸次減少して遂に消失する。夫故に假令防腐の目的を以てフォルムアルデヒドを醬油に加ふるとも、それは無益であるといふ。

次に吾人が蘇鐵醬油中にフォルムアルデヒドの存否含量等を問題としたのは、矢張り衛生上の立場からであるのは勿論であるが、又蘇鐵醬油では原料たる蘇鐵種子中にフォルムアルデヒドが配糖體の構成分子として存在するが故に、遊離狀のフォルムアルデヒドの運命と其趣を異にすべ

きであることにも興味を感じたからである。

即ち吾人の實驗結果によれば、蘇鐵醬油中のフォルムアルデヒドは矢張り遊離狀に存在せずして結合状態をなすものである。而して其含量は極めて微量にして0.0002%以下に過ぎないので、衛生上其毒性は毫も問題とするに足らない。何故かく少量にしか存在しないかといふにその主な原因は醬油粕中に残る部分が多いからであらう。

然し乍ら醱酵中には恐らく配糖體も相當分解されて遊離狀のフォルムアルデヒドを生成するであらうと思はれるが、それにも拘らず製品中には遊離狀フォルムアルデヒドの痕跡をも含まない理由は、アミノ酸とフォルムアルデヒドと結合して Sørensen<sup>(9)</sup> 氏の提案の如く次の様な變化が起るからではなからうか。



(2) 鐵醬油の醜は、仕込の當初には一種不快臭を放つが、次第に醬油持有の芳香を發する様になり、同時に色澤風味共に良好となる。

(3) 筆者は、特に蘇鐵産地の農家が蘇鐵の利用法として、之れを原料とする醬油の製造を奨励するものである。

(4) 蘇鐵醬油を造るには、蘇鐵種子を乾燥粉碎し、普通醬油の小麥と同様に取扱へばよい。

## 第二 熊本縣特産の赤酒（灰持酒）に就て

### I. 緒 言

赤酒は熊本縣下特産の醸造酒であるが、この地方の醸造家は普通の清酒が火入で防腐されるので夫を火持酒と稱し、赤酒は灰の使用で防腐されるのでこれを灰持酒とも稱して居る。

赤酒は其色赤褐色を呈し、甘味強く、婦人下戸等の飲用に適し、又同地方では、神酒、屠蘇其他儀式用には必ずこの赤酒を使ひ、尙味淋の代用として料理にも使つて居るのである。然し最近其産額は漸次減少して居る状態である、これ恐らくは嗜好や風習の變化と味淋の進出が原因であらうと思はれる。

今熊本稅務監督局の調査による赤酒の産額を示せば次の通りである。

| 昭和元酒造年度 | 昭和3酒造年度 | 昭和5酒造年度 | 昭和7酒造年度 |
|---------|---------|---------|---------|
| 3,354石  | 2,737石  | 2,211石  | 2,192石  |

赤酒は曩に筆者が調査研究した鹿兒島地方特産の地酒と極めてよく類似した特殊の清酒であるが

次に赤酒の製法、成分等に關して調査研究した結果を記し、併せて地酒との比較を試み度いと思ふ。

## II. 赤酒醸造法

赤酒製造法については筆者が昭和9年6月、熊本縣川尻町の吉村合名會社に於て調査した所を記すことにする。

醸造法に中夏仕込と本夏仕込の二法がある。中夏仕込は新米の出る前の10月に仕込を行ひ、25~30日にして壓搾し、4月迄に販賣するのである。本夏仕込は新米を用ひて12月から3月に仕込を行ひ仕込後100日位にして壓搾する、3月壓搾したるものは當年中位の保存に耐ゆると云ふ。中夏より汲水の量を稍々少くする外仕込法に相違はない。

中夏の仕込配合は次の通りである。

|        | 醗    | 初 添  | 仲 添  | 留 添  | 合 計  |
|--------|------|------|------|------|------|
| 蒸 米(石) | 0.35 | 0.90 | 1.40 | 2.87 | 5.52 |
| 米(石)   | 0.14 | 0.48 | 0.75 | 1.51 | 2.88 |
| 水(石)   | 0.42 | 0.75 | 1.05 | 1.98 | 4.20 |

本夏は汲水の合計を4.05石とするだけの相違で、他の配合は皆同様である。即ち中夏の汲水歩合は5割であるが本夏では4.8割である。

留後15日位にして醗酵は衰へるが其後2週間位そのまま放置する、然る後蓋を施し密閉して仕込後100日位を経過せしめる。但し中夏仕込では醗は密閉の操作をなさず直ちに壓搾して販賣するのである。

醗は壓搾の2晝夜前に、目張りを施し仕込桶から待桶と稱するものに汲み出し、これに灰入れをなして後壓搾するのである。添加する灰の量は醗1石に對し650匁(3升)である。

灰は以前は大阪から購入して居たが今は地方産のものを使用して居る。灰の原料は秘密にされて居て不明であるが貝殻灰と木灰との混合物らしいと云ふことである。

赤酒の收量は原料米1石から0.96石位である。但し中夏仕込はこれよりも垂れ悪しと云ふ。

製品は甘味強く、アルカリ性を呈し、粘稠性が大きい。其色は壓搾當時は琥珀色を呈するが次第に濃色となり、遂に赤褐色(紅茶煎汁色)となる、これ恐らく灰持酒は灰の爲めアルカリ性を呈する濃糖液なるが故に時日の経過に従ひ糖分がカラメル化するに因るものと考へられる。

灰持酒は普通清酒に較べて汲水量極めて少なく、麴量多く且つ極端に老麴を用ひて糖化を進め、



醱酵を抑制するのである。従つて多量の糖分が残存することになる。醱の如きも弱い若醱を使用する、即ち餘り糖分の減少を來さない様な醱を用ふる譯である。

### III. 赤酒の成分特に有機鹽基

#### (A) 實驗材料

この實驗に使用した灰酒は、熊本縣川尻町の吉村合名會社に於て醸造したもので本夏仕込である。その醸造經過の概要は次の通りである。

|      |                         |
|------|-------------------------|
| 仕込期  | 昭和8年12月15日及16日仕込の分2個を合併 |
| 灰量   | 6斗(94斤)                 |
| 灰添加期 | 昭和9年5月14日及16日の2回        |
| 壓搾期  | 昭和9年5月16日及18日           |
| 醱石數  | 19,737石                 |
| 赤酒石數 | 17,055石                 |
| 酒粕量  | 133,300貫                |

#### 製造歩合

|      |   |
|------|---|
| 汲水歩合 | $= \frac{\text{原料水石數}}{\text{原料米石數}} = 0.432$ |
| 醱歩合  | $= \frac{\text{醱石數}}{\text{原料米石數}} = 1.175$   |
| 垂歩合  | $= \frac{\text{清酒石數}}{\text{醱石數}} = 0.864$    |
| 清酒歩合 | $= \frac{\text{清酒石數}}{\text{原料米石數}} = 1.015$  |
| 粕歩合  | $= \frac{\text{酒粕貫數}}{\text{原料米石數}} = 7.935$  |

#### (B) 赤酒の一般成分並に各種形態の窒素

上記の試料に就て一般成分並に各種形態の窒素を定量した結果を示せば次表の通りである。

|             |        | 一般成分含量    |          |
|-------------|--------|-----------|----------|
|             |        | 100cc中のg數 | 100g中のg數 |
| 粗           | 蛋 白    | 2.163     | 2.013    |
| 蛋           | 白      | 痕跡        | 痕跡       |
| 還元糖(葡萄糖として) |        | 15.133    | 14.084   |
| 糊           | 精      | 1.106     | 1.029    |
| エ           | キ ス 分  | 21.510    | 20.019   |
| 灰           | 分      | 0.274     | 0.255    |
| 酒           | 精(容量%) |           | 15.65    |
| 比           | 重      |           | 1.0745   |
| PH          |        |           | 7.2      |

|             | 各種形態の窒素   |            |      |
|-------------|-----------|------------|------|
|             | 100cc中のg數 | 全窒素を100として |      |
| 全 窒 素       | 0.346     | 100.0      |      |
| 蛋 白 質 窒 素   | 痕跡        | —          |      |
| 非 蛋 白 質 窒 素 | 0.346     | 100.0      |      |
| 内 {         | アムモニア態窒素  | 0.023      | 6.6  |
|             | 有機鹽基態窒素   | 0.026      | 24.9 |
|             | 其 他 の 窒 素 | 0.237      | 68.5 |

(C) 赤酒より有様鹽基分離

供試赤酒 10 立を採り、低温低壓下に濃縮して原容の約 $\frac{1}{4}$ 位となしたる後適宜に稀釋し、これに中性及び鹽基性醋酸鉛を加へたが全く沈澱を生じなかつた。仍て  $H_2SO_4$  を加へて  $Pb^{++}$  を除き、更に適量の硫酸を加へたる後燐ウオルフラム酸を以て沈澱を作つた。該沈澱は常法に依つて處理し遊離鹽基の濃厚溶液となしたる後各區分に分別して有機鹽基の檢索に供した。

(I) Purinbase-Fraktion (Hypoxanthin 分離)

遊離鹽基の濃厚溶液に硝酸を加へて中和したる後硝酸銀の濃厚溶液を加へて沈澱を作り、該沈澱は常法に依つて處理し尙燐ウオルフラム酸の沈澱となしたる後更に處理して鹽基の鹽酸鹽の結晶、0.90 g を得た。

本結晶は Hypoxanthin の鹽酸鹽であることを知り得た。

金 鹽：黄色柱狀の結晶にして水を加ふれば溶解せず分解する。248°C に於て融解す。

|  |            |           |
|--|------------|-----------|
| 0.2500g Subst.   | 0.1034g Au | 41.36% Au |
| 計算數 $C_5H_4N_4O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (Hypoxanthin chloraurat) |            | 41.42% Au |

白金鹽：帶黄色を呈し、細短柱狀の結晶形をなす。

|   |            |           |
|---|------------|-----------|
| 0.1520g Subst.  | 0.0440g Pt | 23.95% Pt |
| 計算數 $(C_5H_4N_4O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (Hypoxanthin chlorplatinat) |            | 28.62% Pt |

(II) Arginin-Fraktion (Agmatin 分離)

此區分から得た鹽基の硝酸鹽は容易に結晶しない爲めに Na-pikrat を加へてピクリン酸鹽に轉化した。其收量 3.20 g に達した。かくして得たピクリン酸鹽は鹽酸を以て分解し、鹽酸鹽となし、骨炭を以て處理精製したる後誘導體を作つた結果これ等は何れも Agmatin の誘導體に一致した。

ピクリン酸鹽：濃黄色不規則柱狀の結晶にして、冷水に溶け難し、235°C に於て黒變分解す。

金鹽：絹絲光澤を有する濃黄色薄板狀の結晶形を呈す、眞空内 78°C の無水燐酸上に於て乾燥後金を定量した。

|                |            |           |
|----------------|------------|-----------|
| 0.1470g Subst. | 0.0711g Au | 48.37% Au |
|----------------|------------|-----------|

計算數  $C_5H_{14}N_4 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$  (Agmatinchlorurat) 48.67% Au

白金鹽：橙黄色多角形粒狀の結晶にして冷水に極めて溶解し易く、215~216°C に於て黑變分解す。

0.0534g Subst. 0.0230g Pt 35.25% Pt  
 計算數  $C_5H_{14}N_4 \cdot 3HCl \cdot PtCl_4$  (Agmatin chlorplatinat) 36.14% Pt

(III) Lysin-Fraktion (Cholin 分離)

此區分から得た鹽基の鹽酸鹽は全く結晶しない。仍て充分濃縮し、真空乾燥器内に放置して得たるシラップ様物質を無水酒精に溶かしたる後これに昇汞の飽和酒精溶液を加へて沈澱を作つた。昇汞沈澱は常法によつて鹽酸鹽となし硫酸乾燥器内に放置すれば吸濕性の強い大きな Alloxan 反應を與へる無色柱狀の結晶を析出した。この鹽酸鹽から轉化した金鹽の收量は 4.30 g に達した。

金鹽：冷水に溶解し難き黄色羊齒狀の結晶にして 257°C に於て融解す。

0.2610g Subst. 0.1160g Au 44.44% Au  
 計算數  $C_5H_{11}NOCl \cdot AuCl_3$  (Cholinchloraurat) 44.49% Au

白金鹽：橙黄色柱狀にして 238°C に於て融解す。

0.1730g Subst. 0.0542g Pt 31.33% Pt  
 計算數  $(C_5H_{11}NOCl)_2 \cdot PtCl_4$  (Cholinchlorplatnat) 31.64% Pt

IV. 要約及考察

熊本縣の赤酒は鹿兒島地方の地酒<sup>(1)</sup>と極めてよく類似したものであつて、これ等特殊の酒が普通青酒と醸造上に於て甚だしく相違せる點を擧ぐれば、(1) 原料米の精白度著しく低きこと。(2) 麴は老麴を多量に用ふること。(3) 汲水の割合を極めて少くすること。(4) 壓搾前醪に灰を添加すること。(5) 火入を行はなないこと等である。今これ等の酒の仕込配合に於ける麴歩合と汲水歩合について比較すれば次の如くである。

|         | 麴歩合  | 汲水歩合 |
|---------|------|------|
| 清酒(灘地方) | 0.31 | 11.5 |
| 地酒(本仕舞) | 0.52 | 4.1  |
| 赤酒(本夏)  | 0.52 | 4.8  |

即ち糖化が進んで醱酵は抑制されることになり、灰の添加は火入の役目を果すことになるのである。

以上の如く醸造上からみて、赤酒は地酒とよく似て居るが故製品も亦極めてよく類似して居る。即ち兩者共に甘味甚だ強く、粘稠性が著しいのである。然し又可なり相違した點がある、地酒の色は琥珀色であるが赤酒は貯藏中赤褐色を呈する様になる。これは添加する灰の性質及び量を異にす

る結果地酒は中性であるが赤酒はアルカリ性である。従て後者の場合は糖分のカラメル化に因つて赤褐色となるものと解すべきである。

一般化學成分の上から赤酒と地酒とを比較すれば、両者は殆んど大差はないと云ひ得る。又エキス分は兩者相似たものであるが、還元糖は赤酒の方が多量である。

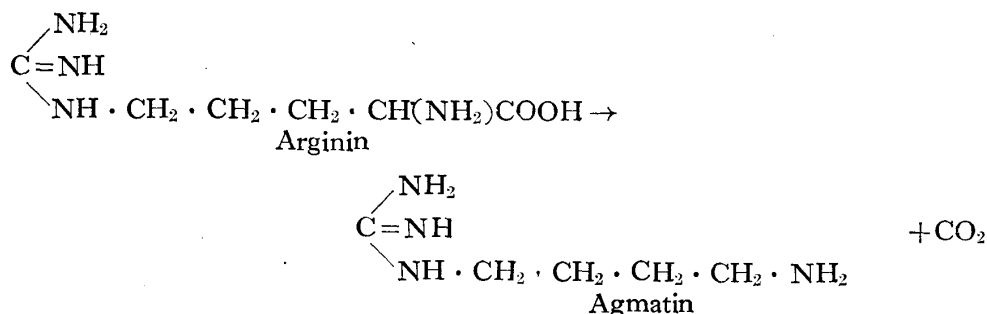
次に有機鹽基に就て述べれば、先づ筆者が<sup>(2)(3)</sup>曩に地酒から分離したものと、今回赤酒から分離したものと種類と收量とを表示すれば次の如くである。

|                       | 地 酒(A)<br>本仕舞法によれるもの。<br>(試料10立) | 地 酒(B)<br>中仕舞法によれるもの。<br>(試料20立) | 地 酒(C)<br>中仕舞法によれるもの。<br>(試料26立) | 赤 酒<br>本夏仕込法によれるもの。<br>(試料10立) |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Hypoxanthin (鹽酸鹽)     | 0.20g                            | 0.60g                            | 0.70g                            | 0.90g                          |
| Arginin (硝酸鹽)         | 4.60                             | —                                | —                                | —                              |
| Agmatin (ピクリン酸鹽)      | —                                | 1.40(硝酸鹽)                        | 4.60                             | 3.20                           |
| Pectin (鹽酸鹽)          | —                                | 0.80                             | 0.40                             | —                              |
| Cholin (金 鹽)          | 6.75                             | 4.20(鹽酸鹽)                        | 32.00                            | 4.30                           |
| NH <sub>3</sub> (定量値) | 3.52                             | 4.73                             | 定量せず                             | 2.79                           |

一般醸造物中 Agmatin の存在に就ては、筆者が地酒中に其存在を證明したのが初めてであるが今回赤酒中にもこれが存在を確認し得たのである。

抑々 Agmatin は Kossel<sup>(4)</sup> が鯨の精液の加水分解物中に發見して命名した鹽基である。其後 Engeland 及び Kutscher<sup>(5)</sup> は麥角より、Winterstein<sup>(6)</sup> は脱脂乳製乾酪より、Heyl<sup>(7)</sup> は Ragweed の花粉より、Steudel 及び Suzuki<sup>(8)</sup> は鯨の精巢より、Holtz<sup>(9)</sup> 並に Kutscher 及び Ackermann<sup>(10)</sup> は海綿より、Müller<sup>(11)</sup> は牛の睪丸より而して Linneweh<sup>(12)</sup> は Arcain (Tetramethylen diguanidin) の腐敗物より何れも Agmatin を分離して居るのであるがそれ以外には Agmatin の存在を報じて居る研究成績を見當らない。

Agmatin は Neuberg<sup>(13)</sup> の記載に従ひ Arginin の腐敗の結果、その炭酸分離によつて容易に生成するが如く考へられる。



然し乍事實はさう簡單ではないやうである。即ち Müller<sup>(14)</sup> は Arginin と Agmatin との間の生物學的關係を研究し、前者の腐敗作用によつて後者を得られずと述べて居る。又黒野博士<sup>(15)</sup> も Arginin の炭酸分離によつて生ずる Agmatin は未だ細菌による腐敗分解物中に發見されないと記載して居る。然るに最近 Arginin の腐敗によつて Agmatin を生ずると云ふ記載<sup>(15)</sup> を見當るのは、前記 Müller の研究或は黒野博士の記載以後に新しく研究證明された結果ではなくして、細菌の種類、腐敗の條件如何によつて當然起り得る現象であると云ふ意味であらう。

要するに Agmatin が Arginin の炭酸分離の結果生成されることは勿論であつて、Arginin は米糠中の蛋白の組成分として多量に存在する<sup>(17)</sup>が故に、精白度の低い原料米を用ふる地酒や赤酒中に Agmatin が存在するのは當然のやうにも考へられるのであるが、前記の事實を考慮に入れる時はこの鹽基の存在は注目に値すると思ふ。

又地酒や赤酒中には Cholin の含量が多い。これ糠の部分には Lecithin を含むことが多い、従つて精白度の低い原料米を用ふるこれ等の酒中に Lecithin の分解物たる Cholin の多いのは當然のことと云はねばならない。

### 第三 粕酢の成分特に有機鹽基に就て

#### I. 緒 言

著者は曩に米酢に就て有機鹽基の檢索を試みた結果 Adenin, Putrescin, Ornithin 及び Ammonia<sup>(1)</sup>等を分離することが出来たのであるが、粕酢に就ての研究は未だないやうに思ふ。尤も宮路憲二氏<sup>(2)</sup>は醋酸菌によるアミノ酸類の分解成果物の研究に當つて、粕酢及び貯藏酒粕から Tyramin を分離し、粕酢中に Tyramin が存在するのは、醗の醗酵とは何等の關係がなくして、特殊の細菌によつて出来た古粕から直接に誘導されたものであることを明かにされた。

次に粕酢の原料である酒粕の有機鹽基については林浩植氏<sup>(3)</sup>の研究成績がある。氏は市販の板粕から多數の含窒素化合物即ち Tyrosin, Adenin, Cuanin, Hypoxanthin, Histidin, Arginin, Eetain, Cholin 及び Lysin 等を分離證明された。

#### II. 實 験 成 績

##### 粕酢の一般成分

供試粕酢は尾州半田、中野酢店に於て醸造した「山吹」印の粕酢で、直接本店から購求したものである。暗褐紅色透明のもので、少し甘味を帯び、特有の芳香をもつた優良品であつた。今その一般成分を定量した結果を示せば次の如くである。

西田：二三特殊醸造物の化學的研究

| 比  | 重          | 1.0178      | 各種形態の窒素   | 100c.c.中のg數 | 全窒素を<br>100として |      |
|----|------------|-------------|-----------|-------------|----------------|------|
|    |            | 100c.c.中のg數 |           |             |                |      |
| エ  | キ          | ス           | 全 窒 素     | 0.3830      | 100.0          |      |
| 粗  | 蛋          | 白           | 蛋 白 態 窒 素 | 0.0063      | 1.6            |      |
| 蛋  |            | 白           | 非蛋白態窒素    | 0.3767      | 98.4           |      |
| 全  | 酸(醋酸として)   |             | 内 {       | アムモニア態窒素    | 0.0545         | 14.2 |
| 揮  | 發酸(醋酸として)  |             |           | 有機鹽基態窒素     | 0.1213         | 31.7 |
| 不揮 | 發酸(琥珀酸として) |             |           | 其 他 の 窒 素   | 0.2009         | 52.5 |
| 灰  |            | 分           |           |             |                |      |
|    |            | 分           |           |             |                |      |

有機鹽基の分離決定

前記の試料 19L. を低温低壓の下に濃縮して原容の略  $\frac{1}{2}$  とした後、中性醋酸鉛を加へて不純物を除き、濾液に硫酸を加へて過剰の鉛を除去した。次に硫酸鉛の濾液に更に硫酸を加へて硫酸の濃度を全容の略 5%とした後燐ウオルフラム酸を加へて沈澱を作つた。燐ウオルフラム酸の沈澱は常法の如く處理して遊離鹽基の濃厚溶液にした。

A. Purinbase-Fraktion (Hypoxanthin 分離)

遊離鹽基の濃厚溶液に硝酸を加へて中和した後、硝酸銀の濃厚液を加へて沈澱を作り、その沈澱を鹽酸で分解して鹽酸鹽の結晶 1.00g. を得た。鹽酸鹽は無色棘狀の結晶で、水を加ふれば溶解せずに分解する。金鹽及び白金鹽を作つた結果 Hypoxanthin の誘導體に一致した。

|  |             |           |
|--|-------------|-----------|
| 金 鹽： 黄色柱狀結晶、融點 251°C (黒變分解)  |             |           |
| 0.2317g. Subst.  | 0.0966g. Au | 41.69% Au |
| Ber. für $C_5H_4N_4O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (Hypoxanthinchloraurat) |             | 41.42% Au |
| 白金鹽： 帶黄色結晶   |             |           |
| 0.1349g. Subst.  | 0.0390g. Pt | 28.91% Pt |
| Ber. für $(C_5H_4N_4O \cdot HCl)_2PtCl_4$ (Hypoxanthinchlorplatinat) |             | 28.62% Pt |

B. Arginin-Fraktion (Histamin 分離)

前項の硝酸銀沈澱の濾液から常法によつて燐ウオルフラム酸の沈澱を作り、更に遊離鹽基の濃厚液を製し、これに過剰の鹽酸を加へて蒸發し尙硫酸乾燥器内で充分水分を除いた後、無水酒精を以て處理した。

(1) 無水酒精に不溶解の鹽酸鹽

此部分の收量 2.10g. この鹽酸鹽は無色柱狀吸濕性の結晶。

|  |             |           |
|--|-------------|-----------|
| ピクリン鹽： Histaminpikrat 特有の菱板狀結晶、光輝ある黄色物質、融點 230°C (黒變分解)            |             |           |
| 金 鹽： 濃黄色短柱狀結晶、融點 218~219°C (黒變分解)。                                 |             |           |
| 0.2760g. Subst.  | 0.1377g. Au | 49.89% Au |
| Ber. für $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ (Histaminchloraurat) |             | 49.85% Au |

(2) 無水酒精に可溶解の鹽酸鹽

此部分に昇汞の酒精飽和溶液を加へて出來た沈澱を、 $H_2S$  で分解して鹽酸鹽にした。收量 0.4g. この鹽酸鹽は吸濕性の結晶で誘導體を作つた結果前項の物質と同じく Histamin の鹽酸鹽であることを確かめた。

ピクリン酸鹽：黄色菱板狀結晶、融點  $231^{\circ}C$  (黒變分解)  
 白金鹽：橙黄色柱狀結晶。  
 0.2084 g. Subst.                      0.0779 g. Pt                      37.38% Pt  
 Ber. für  $C_3H_3N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl$  (Histaminchlorplatinat)      37.47% Pt

C. Lysin-Fraktion (Cadaverin 及び Tyramin 分離)

硝酸銀とバリタを以て作つた Arginin-Fraktion の沈澱の濾液からは常法によつて燐ウオルフラム酸で沈澱を作り、更に鹽基の鹽酸鹽にし充分水を除いた後、無水酒精で處理した。

(1) 無水酒精に不溶解の鹽酸鹽

この部分の收量：5.50 g. この鹽酸鹽の窒素を定量した結果は次の如くである。

0.1337 g. Subst                      0.0228 g. N                      17.05% N  
 Ber. für  $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl$  (Putrescinchlorid)                      17.40% N

又誘導體を作り精査した結果 putrescin のそれに一致した。

ピクリン酸鹽：絹糸光澤を呈する帶綠黄色長薄片狀結晶、冷水に難溶、融點  $253^{\circ}C$  (黒變分解)  
 白金鹽：絹糸光澤を呈する濃黄色短柱狀結晶、冷水に難溶。  
 0.2769 g. Subst                      0.1415 g. Au                      51.10% Au  
 Ber. für  $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$  (Putrescinchloraurat)      51.35% Au

(2) 無水酒精に可溶解の鹽酸鹽

此部分に昇汞の酒精飽和溶液を加へて沈澱を作つた。

昇汞沈澱：一昇汞沈澱を  $H_2S$  で分解し鹽基の鹽酸鹽 4.80 g. を得た。鹽酸鹽は吸濕性の強い無色の結晶で、實驗の結果 Cadaverinchlorid に一致することを知つた。

ピクリン酸鹽：冷水に難溶、光輝ある帶綠黄色柱狀結晶、融點  $221^{\circ}C$  (黒變分解)。  
 白金鹽：冷水に比較的難溶、濃黄色柱狀結晶、融點  $228 \sim 229^{\circ}C$  (黒變分解)。  
 0.2326 g. Subst.                      0.0389 g. Pt                      38.22% Pt  
 Ber. für  $C_3H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  (Cadaverinchlorplatinat)      38.06% Pt

昇汞沈澱の濾液：一此部分は酒精を蒸發し去つた後、 $H_2S$  を以て過剰の昇汞を除いた母液を蒸發、濃縮して少々多量の帶紫黑色の殘物を得たが結晶した部分が少なかつた爲めに、ピクリン酸鹽に轉化させた。このピクリン酸鹽を  $HCl$  で分解して得た鹽酸鹽は絹糸光澤を呈する無色板狀結晶でミロン氏反應を與へた。

ピクリン酸鹽：光輝ある黄色柱狀結晶、融解點  $202 \sim 203^{\circ}C$ 。  
 白金鹽：橙黄色小薄片狀結晶、融點  $221 \sim 222^{\circ}C$  (黒變分解)。

灼熱すれば顯著に石炭酸臭を放つ。

|   |             |           |
|---|-------------|-----------|
| 0.0434g. Subst.   | 0.0133g. Pt | 28.51% Pt |
| Ber. fur $(C_8H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ (Tyraminchlorplatinat) |             | 28.48% Pt |

### III. 成績要約

以上實驗の結果、粕酢 19L. から分離決定し得た含窒素化合物の量を示せば次の如くである。

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| Hypoxanthin (Chlorid) | 1.00 g.     |
| Histamin ( // )       | 2.50        |
| Putrescin ( // )      | 5.50        |
| Cadaverin ( // )      | 4.80        |
| Tyramin ( // )        | 少量          |
| Ammoniak              | 12.57 (定量値) |

## 第四文

### 蘇鐵醬油の部

- (1) 西田孝太郎：鹿兒島高等農林學校博物同志會々報 **3** (昭和8) 13.
- (2) 吉村清尙：鹿兒島高等農林學校學術報告 **5** (大正11) 25.
- (3) 西田孝太郎：日本農藝化學會誌 **11** (昭和10) 357.
- (4) 石尾正文及び和田清：内務省衛生試驗所彙報 **41** (昭和8) 160.
- (5) Yoder & Taggart: J. Ind. Eng. Chem., **2** (1910) 260.
- (6) (3) を見よ。
- (7) (4) を見よ。
- (8) 石尾正文及び遠藤與作：内務省衛生試驗所彙報 **22** (大正13) 89.
- (9) Sörensen: Biochem. Z., **7** (1907) 43.

### 赤酒の部

- (1) 西田孝太郎及び山田有朝：醸造學雜誌 **10** (昭和7) 820.  
K. Nishida: Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **8** (1932) 151.
- (2) (1) を見よ。
- (3) 西田孝太郎及び山田有朝：日本農藝化學會誌 **9** (昭和8) 830.  
K. Nishida & A. Yamada: Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **9** (1933) 166.
- (4) A. Kossel: Z. physiol. chem., **66** (1910) 257.
- (5) Engeland & Kutscher: Centralbl. Physiol., **24** (1910) 479.
- (6) V. E. Winterstein: Z. physiol. Chem., **105** (1919) 25.
- (7) F. W. Heyl: J. Amer. Chem. Soc., **41** (1919) 670.
- (8) H. Steudel & K. Suzuki: Z. physiol. Chem., **127** (1923) 1.
- (9) F. Holtz: Chem. Zbl. II. (1924) 686.
- (10) F. Kutscher & D. Ackermann: Z. Biol. **84** (1926) 181.
- (11) H. Müller: Chem. Zbl. II. (1925) 660.
- (12) F. Linneweh: Z. physiol. Chem., **202** (1931) 1.
- (13) O. Neuberg: Abderhalden Biochem. Handlex. IV. 360. 1911.
- (14) H. Müller: Z. Biol., **83** (1925) 320.
- (15) 黒野勘六：最近醱酵生理學 (昭和2) 319.
- (16) 鈴木梅太郎：實驗化學講座，蛋白質實驗法，2, 104頁，昭和7.
- (17) 鈴木梅太郎其他：東京帝大農科大學紀要，第1卷，第1號。

### 粕酢の部

- (1) 西田孝太郎：醸造學雜誌 **10** (昭和7) 452.  
K. Nishida: Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **8** (Nos. 4-6) 80.
- (2) 宮路憲二：日本化學會誌 **45** (大正14) 391.
- (3) 林浩植：醸造學雜誌 **7** (昭和4) 50.

## 附記

終りに臨み筆者は以上の實驗に對する吉村先生の御忠言と山田有朝氏の助力を深謝し、尙蘇鐵醬油製造に當り多大の御援助を煩はした安齋教授に厚き謝意を表す。