ンプルグレード等は一応の規準となるに過ぎないものであろう。昭和 27 年度食糧庁のガリオア大豆の調査結果によれば船及び倉庫毎に 800 吨以上を 1 単位とし、31 種につき夾雑物の量は最大 5.2%，最小 0.9% にして、2.0～3.0% 程度のものが多いとされている。

結 語

味噌醸造用輸入丸大豆について、夾雑物の種類及びその量的関係の調査を行い、味噌の品質を低下する玉蜀黍、朝顔種子、雑草種子等の分離精選法として、傾斜ベルトコンベアー式選別機と篩の併用による試験を行った。

文 献

- 1) 梅田：醬油 p. 19～21
- 2) 木原：全味弘報 26, 10, 15

白 醬 油 の 研 究 (第Ⅱ報)

揮 発 酸 に つ い て

井 上 利 之

(昭和 31 年 3 月 22 日受理)

普通醬油中の有機酸は 1% 内外であり、その内揮発酸としては約 1 割の 0.1% を占めており、その主体となつているものは乳酸と醋酸である。白醬油中の不揮発酸もやはり大部分は乳酸である事は先に報告した。その他現在迄醬油中に存在が認められている揮発酸としては蟻酸、酪酸、プロピオン酸、バレリアン酸、カプロン酸等であり、その大部分はエステルを形成し醬油香気の一大要素となつている事は良く知られている事である。試みに白醬油中の総エステルを測定してみると醋酸エチルとして 1%～1.5% (アルデヒド、糖等の影響があるが) と非常に多量存在する事が解つた。これが白醬油の香気に関係している事は前述の如くであり、それについては何れ検討する事として今回は揮発酸について、二の試験を行い一応の結果を得たので報告する。

実 験 及 び 結 果

I. Paper Chromatography による揮発酸の検索

1. 供試料：前報に同じ。
2. 試料の調製及び操作：白醬油 100 cc を硫酸酸性において水蒸気蒸溜し溜液約 1 l を得、KOH にて

Table. I Paper chromatogram on volatile acids.

No of spot	Rf value		color	content*	acid
	pure	sample			
1	0.81	0.81	Purple	+	Butyric.
2	0.72	0.71	"	±	Propionic.
3	0.57	0.55	"	≡	Acetic.
4	0.43	0.43	"	≡	Formic.
5	—	0.25	"	+	Unknown.

中和濃縮 50 cc となし、再び酸性として 36 時間エーテル抽出する。抽出後エーテルは低温にて溜去し約 0.25 g の醋酸臭の強い黄褐色物質を得た。本物質 40 mg を試験管に採取 hydroxamic acid¹⁾ を C 法に準じ調製し東洋濾紙 No. 50 に滴下 n-Butanol の水飽和溶液にて展開、塩化第二鉄アルコール液にて呈色せしめた。各々の spot に相当する酸は純粋酸を同様調製し、同時に展開、或いは両者の混合試料により決定した。

結果は第 1 表に示す通りであり spot 5 (Rf 0.25) は可成り明瞭な spot を与えるが、それに相当する酸は不明であり、今一度試料の調製をし直し展開したがやはり同様位置に spot を得た。従つて白醬油の揮発酸として 4 種を確認、一種の不明酸を得た訳で量的には醋酸が一番多く蟻酸がこれに次ぎ、プロピオン酸は微量であつた。

II. Duclaux's curve による検討

各低級脂肪酸の蒸溜速度に相違ある事を応用して試料中の酸の検出、定量を行ういわゆる、Duclaux's curve²⁾ により白醬油中の揮発酸について検討してみた。醬油に本法を応用した例が唯一見つかる³⁾ のでそれを参考に行う事にした。

1. 標準曲線の作製：曲線は文献^{2),3)} により異なるので著者自身の標準曲線を作成した。即ち醋酸、蟻酸の 0.1 N 溶液 50 cc をそれぞれ 110 cc となして後注意しながら加熱蒸溜せしめ溜液 10 cc 宛の 10 fraction に分け蒸溜液の酸量と溜出液 100 cc 中に含まれる酸との比を求めてこれを標準曲線とした (第 2 表及び第 1 図参照)

2. 白醬油の蒸溜試験：白醬油 200 cc に少量の硫酸を添加減圧蒸溜した溜液 (A) 110 cc を採り前同様各溜出区分の酸の溜出液 100 cc 中全酸量に対する比を求めた。更にこの中和溜出液を合し減圧濃縮し重クロム酸カリと硫酸の混液を添加蟻酸を酸化後水蒸気蒸溜した溜液 (B) について同様測定した。尚参考迄に酪酸のプロピオン酸についても第 2 表及び第 1 図に纏めて示した。

Table. 2 Effect of Distilled by means of Duclaux's method (%/100 cc)

distillate			—Author—		—Literature ²⁾ —	
	(A)	(B)	Acetic	formic	butyric	propionic
10cc	7.4	7.8	7.5	6.2	16.7	12.0
20 "	14.8	15.2	15.2	12.5	31.9	23.7
30 "	22.3	23.9	23.5	19.4	45.7	34.9
40 "	29.6	32.3	32.4	26.8	57.9	45.8
50 "	36.4	43.0	41.0	34.8	68.8	56.3
60 "	47.3	51.5	50.9	44.0	77.9	66.2
70 "	58.2	62.0	61.2	53.0	85.8	75.7
80 "	69.4	71.9	71.8	65.2	92.1	84.5
90 "	82.8	84.9	84.5	80.1	96.8	92.6
100 "	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Fig. 1. Graphic representation of Duclaux's curves.

その結果 (A) においては多少蟻酸の影響を受ける様であるが (B) においては標準曲線とほとんど一致する。即ち大部分は醋酸で次いで蟻酸が存在するものと考えられる。他の酸は存在しても微量であると考えられる。

III. 要 約

以上の試験を要約すると次の如くなる。

- (1) 白醬油中の揮発酸を paper chromatography 及び Duclaux's curve により検討した。
- (2) その結果、醋酸、蟻酸、酪酸、プロピオン酸の 4 つの酸を確認し Rf 0.25 の未知酸一ヶを認めた。
- (3) spot の大きさ呈色及び cuclaus' curve より醋酸が大部分をなし蟻酸がこれに次ぎ、他の酸は存在しても微量であろう。

文 献

- 1) 井上・野田：農化 24, 291 (1951)
- 2) J. Duclaux : Ann. Phys., [5] 2, 289 (1874). 東大農化：実験農芸化学，下巻 469
- 3) 松本：醸試報 85, 1~32 (大 10)

(社団法人 愛知県醸造食品研究所)

Studies on the white-shoyu.

(Part II) On volatile acids.

By Toshiyuki INOUE

(Received March 22, 1956)

The volatile acids contained in white-shoyu were examined by paper chromatography and Duclaux's distillation curve. Acetic, formic, butyric and propionic acids were detected together with an unidentified acid. Among them acetic acid dominated others.