醬油防黴劑について

The Antibiotics for Soy-Film Yeast

(昭和 27 年 5 月 19 日受理)

山 西 貞 石 川 芳 典

(Tei Yamanishi) (Yoshinori Ishikawa)

醤油防黴劑として古來研究されたものは多數あり相當な効果を示したものとして有機酸、アミン、酸アמיד、アルコール、アルデハイドなどが挙げられ、その構造やアルキル基の分子量により防黴効果に大きな變化を与えることが知られた。^{(1)~(3)} 更によく研究されたものでは芥子油類 ($R \cdot NCS$)⁽⁴⁾⁽⁵⁾ があり、その構造と効力との關係についての研究もある。近年ではパラオキシ安息香酸のエステル類がとり上げられ、そのエステルを構成するアルコールの分子量と防黴作用との關係が検討されて此の場合にも最大効力を示す特定の構造があると報告された。またオキシデフエニールエーテル、オキシデフエニールエーテルカルボン酸やロダン⁽⁸⁾⁽⁹⁾ 酢酸エステル、⁽¹⁰⁾ 更に特色あるものとしては有機合成色素や、サリチル酸、⁽¹¹⁾ パラオキシ安息香酸などのごとき防腐劑と類縁的構造を有する地衣成分 (フェノールカルボン酸及びそのエステル類)^{(12)~(14)} を中心とした防黴劑の研究がある。著者等は醤油香氣の合成的研究に當り多くの類醤油香氣を得たので、これと關連を有する含硫化合物の醤油防黴力を試験し、 β -メチルメル

カプトエチルメチルケトン ($CH_3SCH_2CH_2COCH_3$) およびメチルエチルケトンメチルメルカプトール ($\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle C \begin{matrix} SCH_3 \\ SCH_3 \end{matrix}$)⁽²³⁾ が 1/5000 以上の濃度に於いて 30 日以上防黴効果を示すことを知つた。これはメチルケトン類が防黴殺虫力を有するという結果と考え合せて興味ある事實ではあるが、現在廣く用いられているパラオキシ安息香酸エステル類に比してその効果劣るのは遺憾である。

實驗の部

生揚醤油 (食鹽濃度 18%) を 70°C 30 分火入して一夜放置、濾過後天然産膜酵母の繁殖したものを再び濾過して實驗に供した。容量 50 cc の三角コルベンに計算量の試料と水を添加した醤油を 20 cc 宛採り、綿栓を施して各區分 2 個宛調製し 25°C~30°C 恒温器に收容、産膜酵母發生狀態を観察した。これを再度繰返して得た結果は次の如くであつて表中の數字は液面全體が産膜酵母によつて薄く覆はれるに要した日數を示す。

Table I. Antibiotic action of sulfur-compounds concerning to the soy-flavor.

The number shows their inhibiting period (days) for the soy-film yeast.

Compound \ concns. in soy	0.05% ^(added water 50%)	0.02% ^(added water 20%)	0.001% ^(added water 10%)
Control (water)	3	5	10
Thioglycolic acid	3	4	10
Tnioglycol	4	5	10
Thioglycol-pyruvate	3	3	7
Thioglycol-levulinate	3	5	9
α -Phenyl-thioglycol	3	5	10
Methioninol (γ -methyl mercapto propyl alcohol)	3	4	10
Methioninol-pyruvate	3	5	10
Methioninol-levulinate	3	5	11
β -Methyl mercapto-ethyl alcohol	3	5	10
β -Methyl mercapto-ethyl pyruvate	3	5	10
β -Methyl mercapto-ethyl levulinate	3	9	10
γ -Methyl mercapto-propyl chloride	3	4	8
α -Phenyl- β -methyl-thioglycol	4	8	13
β -Methyl mercapto-ethyl methyl ketone	>30	>30	15

Octyl methyl-thioether	3	4	10
Lauryl methyl-thioether	3	4	10
ω -Methyl mercapto-furfuryl alcohol	—	13	10
Isovaleral-methyl mercaptal	—	4	10
Methyl ethyl ketone methyl mercaptal	>30	>30	15
Furfural methyl-mercaptal	10	5	10

本研究を指導された小幡教授に厚く謝意を表する。

文 献

- (1) 太田清：醸造學 5, 914-929 (1927).
- (2) 山田正一：醸造試報 106, 136-139 (1930).
- (3) 深井冬史, 小松眞一：醸協 29, (1) 10-18 (1934).
醸造試報 119, 209-217 (1934).
- (4) 小林正造：科工 6, 22-31 (1931).
- (5) 小林正造：大工研 7, 1-43 (1932). 學術協報 7, 601-605 (1932).
- (6) 黒野勘六, 岩下信雄, 島山史郎：醸造試報 117, 1-5 (1933).
- (7) 黒野勘六, 岩下信雄：醸造試報 119, 37-42 (1934).
- (8) 藤川福二郎, 中村一郎：藥學 64, 15-16 (1944).
- (9) 藤川福二郎, 中村一郎：藥學 64 (甲) 3 (1944).
- (10) 藤川福二郎, 中村一郎：藥學 64, (甲) 54 (1944).
- (11) 池田良雄, 横井泰生：衛生試 67, 79-106 (1950).

- (12) 栗山捨三：九工彙 2, 122-130 (1927).
- (13) 太田賢一郎：醸協 29, (1) 23-49 (2) 22-29 (3) 18-29 (1934).
- (14) 太田賢一郎：醸協 31, 127-148 (1936).
- (15) 藤川福二郎：衛生化學 9, 262-265 (1937).
- (16) 藤川福二郎：藥學 59, 240-247 (1939).
- (17) 藤川福二郎：藥學 59, 615-618 (1939).
- (18) 藤川福二郎, 伏見純一：藥學 61, 89-91 (1941).
- (19) 藤川福二郎, 中村一郎：藥學 62, 459 (1942).
- (20) 藤川福二郎, 島村眞一：藥學 63, 102-103 (1943).
- (21) 藤川福二郎, 島村眞一：藥學 65, (2) 519-520 (1945).
- (22) 小幡彌太郎, 山西貞：農化, 印刷中.
- (23) 田中安治郎：特許 No. 598 昭和 25 年 2 月 24 日.

(北大農・農藝化學)

ビタミ_ン B₁ の新螢光測定法

従來のブロムシアン法は B₁ とブロムシアンとの反應によつて生ずる赤色を比色定量する方法であるが、之と異なる條件でブロムシアンを反應させると螢光物質が生成することを認め之を B₁ の定量に利用した。その方法は次の如くである。試料溶液或は標準液を 0~0.5 γ B₁/cc. 含有する如くに調製し、之に緩衝液 (pH 6.6, 水 988 cc., 15% NaOH 15 cc., 85% 磷酸 5 cc., 95% アルコール 175 cc.) 5 cc. と 4% ブロムシアン水溶液 5 cc. を添加し 30 分間室温に放置した後生成した螢光を測定し標準曲線から B₁ 量を求める。

試料溶液の調製法は従來の方法と同様に酵素で消化した後弱酸で溶出するが、着色、混濁或は螢光のある場合は豫め Zeolite にて處理する。この方法によつて生成する螢光は時間と共に増大するが、30 分後が最適である。添加實驗による回収率は 96~108% であるが、微生物法による定量値とよく一致して居る。この方法の妨害物質と豫想される Niacin, Niacinamide, Pyridoxine Pyridoxal, 及び Pyridoxamine についても實驗を行い、Pyri-

doxal 以外は B₁ の 100 倍量共存する場合でも何等妨害しないことを確めた。Pyridoxal は少量なら餘り問題とならないが、多量のときは生成する螢光物質のために相當な障害となる。この Pyridoxal による螢光は光に曝すと次第に増加して行くが、B₁ では逆に減少する。

この方法に於てブロムシアンを添加した後アルカリを添加することにより Niacinamide が測定されることは衆知のことであるが、更に Pyridoxine を含有する液にブロムシアンを加えた後、m-Phenylenediamine を添加すれば Pyridoxine の濃度に或程度比例して螢光物質が生成することは興味ある觀察である。但し定量は困難であると言つてゐる。

以上の如くこの方法はその操作も甚だ簡單であり且つその sensibility もかなり高く、0~0.5 γ /cc. の範囲にあり有効な方法と思われるが實驗例が少い憾みがある。

A new fluorometric determination of thiamine.
Arthur E. Terri, J. Biol. chem., 196, 547 (1952).

(白石)