Summary

By shaking culture, the authors have found that *B. megatherium* De Bary, *B. natto* 1 and *Bact. succinicum* produce substantial yields of α -ketoglutaric and pyruvic acid from glucose. From 8.64% glucose medium *B. megatherium* De Bary and *B. natto* 1 produced 1781 mg and 1262 mg of α -ketoglutaric acid; 335mg and 344mg of pyruvic acid per 100cc of culture fluid, respectively.

B. natto 1 produced citric, malic and lactic acid at the same time.

たばこ煙の化学成分に関する研究

(煙中のダイアセチル含量に就て)

佐々木俊郎 (日本専売公社中央研究所)

昭和 27 年 9 月 8 日 受理

Studies on the Chemical Component of Tobacco Smoke. (Diacetyl content in cigarette smoke).

By Toshiro SASAKI (Central Research Institute, The Japan Monopoly Corporation)

緒言 たばこの煙中の化学成分に関しては C. NEUBERG⁽¹⁾が、揮発酸、メタノール、アルデヒド、ケトン⁽²⁾等を検出している。又塩基性物質としてピリジン、ニコチン、アンモニア等は W. PREISS⁽³⁾等に依つて発見されている。H. SCHMALFUSS⁽³⁾に依れば葉巻たばこの燃焼煙中にダイアセチルの含まれていることが判り、更に之をフーケル塩として分離定量されたことが、報告されている。又氏等の研究により、ダイアセチルは、たばこの煙中ばかりでなく、バター、ビール、蜂蜜、コーヒー、ココア、キャラメル等の飲食品、嗜好品中にも含まれていることが判明した⁽⁴⁾。

本邦に於いては、葉たばこ及び製品たばこの成分に関する研究には、従来非常な努力が払われているが、遺憾ながら香気味の主体を為す煙の成分に関する研究は殆んど行われていない状態である。

筆者は 10% 硫酸溶液にたばこの煙を吸収せしめ、不溶性樹脂様物質を除去した残液中から、ダイアセチルを分離し、且つ確認を行い、更に現在製造されている両切紙巻たばこ 4 種類の燃焼煙中よりダイアセチルを定量的に分離し得たのでここに報告する。

吸煙装置 吸煙装置は Fig. 1 の如くであつて、各部分の接続は全てゴム管を以て行う。次に各部分毎に説明を加える。

Fig 1. Smoke absorbing apparatus

A. たばこ支持器。従来分別蒸溜等に用いられている 3 本足のアダプターを改作して 5 本足とし、足の先端をくびらして、たばこを支持するのに便になるようにした。ガラスは硬質製でこの型のものを 3 個同時に用いて 1 回に 15 本宛燃焼出来るようにした。

B. 2l 容広口瓶に 10% 硫酸を 500cc 入れてゴム栓を施し、各接続部分は蠟で密閉する。

C. B と同じものである。

D. B, C と同容量の器に 95% メタノールを 500cc 入れる。

E. D と同じもの

F. 内径 4cm, 長さ 40cm のガラス管で、上下の側面に出入孔を取り付けたものを用い、上部には径 5~6mm のガラス球を入れ、下部には脱脂綿を詰め、B, C, D, E を通つてなお吸収されない煙中の成分をこの塔で吸着させる。

実 験

試料には現在製造されている 4 品種の両切紙巻たばこを用いた。此の試料たばこを、上記の装置 A に附して点火し、一方ガスメーターを通して F の方からポンプで吸煙する。吸煙量は、毎分 1l の割合になるように調節す。

る。これよりも強すぎたり、弱すぎたりすると、燃焼が不均一になつて好ましくない。かくして各品種別に、1kgのたばこを燃焼させ、その煙をそれぞれB, C, D, E, Fに捕集する。本法を実施すれば殆んど大部分の煙が装置内に吸収される。

燃焼後B, C中の10%硫酸溶液を集め、その際硫酸溶液に不溶性の樹脂様物質は一旦濾別して後、温メタノールで洗つてD, Eのfractionと合併し別の目的に供する。

分析方法 H. SCHMALFUSS氏等の方法に依ると、硫酸溶液をアンモニアでアルカリ性にした後、 Ni_2SO_4 を加え、分離して来るダイアセチルのニッケル塩をアルコールから再結することに依り、煙中のダイアセチルを定量している。併しながら本法に依ると、分離の際ニッケル塩が油状に浮游して器壁に附着するため、操作が困難となり、ニッケル塩の損失が多く、正確な結果は得難い。従つて筆者等は、前記樹脂様物質を分離した後の硫酸溶液を直接蒸溜してその溜液について、ダイアセチルの確認、及び定量を実施した。

定量方法は、溜液 10cc を中和後20%, 醋酸ソーダ, 20%塩酸ヒドロキシルアミン各 5cc 宛添加し、更に10%塩化ニッケル 3cc を加え1夜室温に放置した後、生じた赤色針状のジアセチルニッケルジメチルグリオキシムを濾過して乾燥、秤量し、それに係数 0.596 を乗じて、ダイアセチルの量とした。なお蒸溜に当つては、蒸溜係数を求めて実験の正確を期する必要があるけれど、本報提出までには求められなかつたので、後報に譲る。

又ダイアセチルの確認には、前記ニッケル塩生成法の外に DENIGES 氏反応、ロテラ氏反応を試み、ケトン基の存在する事を確め、更にセミカルバゾン、2,4-ジニトロフェニールヒドラゾンを作り、その融点を調べた結果は Table 1 の如くで、更に合成によつて作ったダイアセチルを混融しても融点の降下を示さなかつた。

分析結果 前述の装置により現在我が国に於いて、製造されている両切紙巻たばこの4品種を各 1kg宛燃焼せしめて、その煙の主流を吸収した硫酸溶液を、前記分析法に依つて分析定量した結果は Table 2 に示す如くである。この結果から見ると、1kg のたばこ煙中には、最も多くて $0.189 \pm 0.19\text{g}$ 、又最も少くても 0.107g

Table 1. M. p. of Diacetyl Delivate.		
	Experimental	Literature
Semicarbazone	275~278°	278°
2, 4-Dinitrophenyl-hydrazone	315~316°	315°

Table 2. Diacetyl Content in the Cigarette Smoke.

Number of sample	Diacetyl content in mg in 1 kg of cigarette smoke
1.	189.79
2	137.22
3	121.44
4	107.57

Notice : The numbers of sample 1, 2, 3, 4 mean the grade of cigarette, and 1 is the highest and 4 is the lowest ones.

は低下している。従つてダイアセチル含量と品質とは平行的な関係を持つていようであるが、今後更に他の成分との関係を検討して見ないと断定は出来ない。

又煙中のダイアセチルは燃焼前の葉たばこの何れの成分に由来するものであるかに関しては将来検討されるべき問題である。

総

括

1) 現在本邦に於て製造されている両切紙巻たばこの4品種(高級品から下級品に至る4種類)の燃焼煙中より、ダイアセチルを確認し、更に各品種別に定量を行つた、

2) 吸煙装置は1kgの紙巻たばこを最も能率よく、燃焼させるためにたばこ支持管を5本つけたものを一度に3個用い計15本宛処理した。且つ燃焼に依り生じる煙を全部捕集出来るように、特別の吸収塔を設けた。

3) 定量は直接蒸溜法により、樹脂様物質を除去した10%硫酸溶液を其のまま蒸溜して、溜液を集め、ニッケル塩として確保した。

4) ダイアセチル含量の最も多いものは高級品であつて、1kgの紙巻たばこ燃焼煙中 189.79mgで、最も少ないも

のダイアセチルが含まれている。Table 2 中の試料番号は 1, 2, 3, 4 の順に高級品から下級品になつていゝ。即ち 1 は現在製造されている両切紙巻たばこ中の高級品で、4 は最下級品という意味である。

H. SCHMALFUSS 等は 1kg の "Pastoren tabak," の燃焼煙中より 157mg のダイアセチルを得ている。

筆者の結果と対比して見ると、その含量に於ては大差ないようである。此の結果から見ると、1本の紙巻たばこの煙中には 0.1~0.2mg のダイアセチルが含まれている。更に品質との関係を見ると、ダイアセチルは品質の良いもの程、即ち高級品程多く含まれていて、下級品になるに従ひ(2, 3, 4 となるに従ひ)含有量

のは最下級品で、含量は、107.57mgであつた。これ等の中間に位する品質のものでは、その含量は以上の間に位していた。

5) 以上の結果から紙巻たばこの品質の上等なもの程ダイアセチル含量多く、下等なもの程少いと云えるが、単にダイアセチル含量の多寡に依つてのみたばこの品質を論ずる事は危険である。

最後に、本研究の発表を御許可下さいました当所、加藤所長並びに大西たばこ研究部長に厚く御礼申し上げ、更に分拆に従事していただいた当研究部研究補助者十倉千枝君に感謝致します

(1) C. NEUBERG and M. KOBEL *Biochem. Z.*, 206, 240 (1929)

(2) C. NEUBERG and BERKARD *Biochem. Z.*, 243, 472 (1931)

(3) H. SCHMALFUSS : *Z. f. Unters. d. Lebm.*, 63, 283 (1932)

(4) H. SCHMALFUSS *Rev. intern. Tobaccos.*, 25, 89 (1950)

(5) W. PREISS : *Z. f. Unters. d. Lebm.*, 72, 1890 (1936)

Summary

1) The author found diacetyl from four grades of the smoke of four different kinds of Japanese cigarettes (from higher to lower grade) and analysed each one of them quantitatively.

2) For the purpose of burning 1 kg of cigarettes in short time, the author used specially designed cigarette smoking device which is shown in Fig. 1.

3) Analytical methods were as follows :

10 %-H₂SO₄ solutions of absorbed smoke were distilled after separating H₂SO₄-insoluble resinous substances, and diacetyl was obtained in the form of nickel salt.

4) From the results of this experiment, it seems to be that higher the grade of a cigarette is, the more the contents of diacetyl in smoke, for example, the highest grade by cigarette (sample 1) contains 189.79 mg of diacetyl in the smoke from 1 kg of cigarettes and the lowest grade contains 107.57mg.

But it may be certainly incorrect to determine the cigarette grade only the contents of diacetyl in smoke.

アセトイン醗酵(第2報)

炭素源及び窒素源の種類が収量に及ぼす影響に就て

佐々木俊郎 (日本専売公社中央研究所)

昭和27年9月8日受理

Studies on Acetoin Fermentation. Part 2. On the Influence of Carbon and Nitrogen Sources.

By Toshio SASAKI (Central Research Institute of the Japan Monopoly Corporation)

緒言 細菌に依るアセトインの生産に於いて、その基質に磷酸塩を極く少量添加することにより、アセトインの収量を増加せしめることが出来るという結果については、前報⁽¹⁾に述べた如くである。前報に於ては、基質に加える炭素源として glucose を、窒素源には peptone を用いたのであるが、アセトイン収量を増加せしめるという観点から見れば、これ等の添加物質に関してもう一応の検討を加える必要がある。M. L. LEMOIGNE氏⁽²⁾等は炭素源として焦性ブドウ酸を加えて *B. subtilis* を用いてアセトインを得ている。

BERA TANKO氏⁽³⁾は Bllg. 6° の麦葉汁に蔗糖, glucose を加え, *Termobacterium mobile* を用いアセトアルデハイドの存在に於てアセトインを得、且つその収量を増大せしめ得る可能性があることを報じている。其の他 *Aerobacter aerogenes* を用いて蔗糖から 2, 3-ブチレングライコールを経てアセトインを得る報告もある⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

又窒素源の面からは P. W. WILSON氏⁽⁶⁾等は蛋白質系統のものを基質に多量添加すると、アセトイン収量が減