阪大理学部奥貫教授に対して、更に又ピクリルスルホン酸を恵与され種々御教示を得た東京都立大学理学部佐竹教授並びに奥山典生氏に対して厚く御礼申上げる。

- (1) 松島欽一：本誌，29，883 (1955).
- (2) 松島欽一：同上，31，38 (1957).
- (3) 松島欽一：同上，32，211 (1958).
- (4) 松島欽一：三重大農学報，16，151 (1958).
- (5) T. Amano, S. Isojima, H. Fujio : *Med. J. Osaka Univ.*, 4, 255 (1953).
- (6) 松島欽一：本誌，33，120 (1959).
- (7) 松島欽一：同上，33，116 (1959).
- (8) T. Viswanatha, I. E. Liener : *J. Biol. Chem.*, 210, 97 (1954).
- (9) M. Kunitz : *J. Gen. Physiol.*, 30, 291 (1947).
- (10) M. Kunitz, J. H. Northrop : *J. Gen. Physiol.*, 19, 991 (1936).
- (11) L. A. Kazal et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3034 (1948).
- (12) 江上不二夫：蛋白質，核酸，酵素，2，116 (1957).
- (13) H. Lineweaver, D. Burk : *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 658 (1934).
- (14) 藤山公雄，杉田 脩：醸工，33, 53 (1955).
- (15) 萩原文二：酵素研究法，I, p. 166, 朝倉書店 (1955).
- (16) H. Fraenkel-Conrat et al. : *J. Biol. Chem.*, 177, 385 (1949).
- (17) R. Borchers et al. : *Arch. Biochem.*, 12, 367 (1947).
- (18) N. M. Green, E. Work : *Biochem. J.*, 54, 347 (1953).
- (19) B. S. Miller, E. Kneen : *Arch. Biochem.*, 15, 251 (1947).
- (20) 蛋白質化学，2 巻，p. 25, 朝倉書店 (1954).
- (21) 酵素化学の進歩，第 5 集の 1, p. 1, 共立出版 (1954).
- (22) 佐竹一夫，奥山典生，篠 治男：蛋白質，核酸，酵素，2，355 (1957).

エンシレーズの化学的成分と品質に関する研究 (第 3 報)*

アンモニヤ態窒素と酪酸含量について

須藤 浩, 内田 仙二 (岡山大学農学部)

昭和 33 年 7 月 3 日 受 理

I. 緒 言

著者らの一人須藤は、さきにエンシレーズの有機酸含量、一般成分と品質について報告したが^(1,2)、本報では有機酸とアンモニヤ態窒素の定量結果を示し、あわせてこれら因子に関係をもつ品質鑑定結果の比較について述べる。

II. 実験材料及び方法

エンシレーズ試料は、昭和 32~33 年 (1957~58) 岡山県津山市の酪農家が生産したもの 54 例で、1958 年 1 月 28 日なるべく空気に触れざる部分を団塊状に注意深く採取し、ビニール袋に密封し、これを電気冷蔵庫内に格納し、なるべく変化しないように注意し、分析用に供した。

pH 価の測定⁽³⁾は 100 g の細切試料を 500 cc のコニカルビーカーにとり、100 ml の蒸溜水を加え、よく攪拌し、これを乾燥濾紙で濾過し、pH メーター (ガラス電極) をもって測定した。水分はトルオール使用による蒸溜法により⁽⁴⁾、全窒素及びアンモニヤ態窒素は常法によった⁽⁵⁾。有機酸の定量は Flieg 氏法によった⁽⁶⁾。

分析結果について、Flieg 氏法^(7,8)、Gneist 氏法⁽⁹⁾、アメリカ酪農協会委員会の標準 (A. D. S. A. 法)⁽¹⁰⁾による評価を行った。なお Archibald 氏等⁽¹¹⁾が、良質エンシレーズの条件として示している条項に照合してみた。すなわち pH 価は 4.5 ないしそれ以下、乾物対の乳酸含量 3~5% 以上、酪酸含量は 2% ないしそれ以下、及びアンモニヤ態窒素の含量は 0.5% 以下ということになっているので、仮に 4 条件を充すものは○、2~3 条件を充すものは△、3 条件以上を充さないものは×をもって示した。

III. 実験結果及び考察

分析の結果及び評価の結果を示せば第 1~4 表のとおりである。

* Studies on the Chemical Composition and Quality of Silage. Part III. On the Contents of Ammoniacal Nitrogen and Butyric Acid.
By Hiroshi SUTOH and Senji UCHIDA (Laboratory of Animal Feeding, Faculty of Agriculture, Okayama University, Japan)

第 1 表 レンゲソウエンシレージ

No.	pH	乾物 乳酸 酢酸 酪酸 計					酪酸 (乾物対) %	アンモニ ヤ態窒素 (乾物対) mg%	NH ₃ -N T. N. ×100 %	評 価				沈下 率 %
		%	%	%	%	%				法 Flieg	法 Gneist	法 A. D. S. A.	法 Archibald 等法	
434	3.74	21.0	2.10	0.51	—	2.61	—	160	6.3	38優	35優	優	○	33
401	3.79	21.6	2.13	0.56	—	2.69	—	286	9.5	38"	36"	"	○	30
417	3.80	14.8	2.77	0.62	0.05	3.44	0.34	403	10.5	34"	35"	良	○	31
416	3.85	15.0	1.85	0.75	0.18	2.78	1.20	395	12.0	26良	33"	"	○	33
454	3.85	23.6	3.72	1.13	—	4.85	—	511	18.7	35優	38"	中良	△	31
486	3.85	24.0	3.00	0.32	0.09	3.41	0.38	206	11.9	34"	36"	"	○	
405	3.89	20.6	2.38	0.78	0.25	3.41	1.21	404	16.3	27良	33"	中良	○	28
410	3.95	22.0	1.69	0.63	0.21	2.53	0.95	231	11.8	26"	36"	中良	○	21
467	3.98	27.6	2.83	0.89	0.44	4.16	1.59	287	15.6	29"	33"	中良	○	28
464	3.99	23.0	3.27	0.84	0.24	4.35	1.04	347	13.3	29"	35"	中良	○	30
404	4.02	20.0	2.82	0.74	0.01	3.57	0.05	491	15.0	36優	39"	"	○	18
436	4.02	23.5	3.09	0.52	—	3.61	—	298	9.9	38"	40"	優	○	10
403	4.10	20.0	2.03	0.88	—	2.91	—	412	15.8	35"	40"	"	○	14
451	4.12	23.8	3.39	0.69	—	4.08	—	392	11.7	38"	40"	良	○	25
474	4.37	16.0	1.40	0.72	0.43	2.55	2.69	824	28.7	20可	17可	良	△	26
452	4.40	32.0	4.84	0.51	0.19	5.54	0.59	477	16.0	34優	25良	中	○	38
462	4.40	18.0	1.04	0.98	0.65	2.67	3.61	465	18.2	12中	13中	中	△	41
430	4.50	30.8	5.54	0.66	0.06	6.26	0.19	400	21.5	38優	24可	中	○	18
478	4.70	30.4	2.63	0.24	1.52	4.39	5.00	420	19.8	20可	0劣	中	△	38
402	4.71	22.0	0.74	0.92	1.27	2.93	5.77	451	23.9	8劣	0"	劣	×	22
425	4.82	15.6	0.36	0.99	1.25	2.60	8.01	805	26.2	4"	0"	"	×	56
460	4.82	25.0	4.56	1.01	0.46	6.03	1.84	558	16.1	29良	9中	中	×	46
415	4.94	16.0	0.55	0.16	1.83	2.54	11.44	588	28.8	8劣	0劣	劣	×	50
411	5.30	24.0	0.30	0.55	0.84	1.69	3.50	387	19.7	4"	3"	"	×	56

第 2 表 レンゲソウと他の作物との混合エンシレージ

No.	混合作物	pH	乾物 乳酸 酢酸 酪酸 計					酪酸 (乾物対) %	アンモニ ヤ態窒素 (乾物対) mg%	NH ₃ -N T. N. ×100 %	評 価				沈下 率 %
			%	%	%	%	%				法 Flieg	法 Gneist	法 A. D. S. A.	法 Archibald 等法	
480	エンバク	3.65	18.0	2.82	0.73	0.00	3.55	—	227	8.4	38優	35優	優	○	50
444	"	3.69	22.0	1.99	0.47	—	2.96	—	265	10.7	38"	35"	良	○	38
497	"	3.80	21.0	2.70	0.36	—	3.06	—	199	9.3	40"	36"	良	○	8
471	"	3.90	20.0	1.46	0.84	0.21	2.51	1.05	240	12.1	24可	33"	良	○	38
441	"	3.99	24.0	4.83	0.58	0.26	5.67	1.08	393	13.5	34優	35"	"	○	38
459	"	4.02	19.0	2.89	0.45	—	3.34	—	323	7.8	40"	40"	優	○	30
485	"	4.05	20.0	2.49	0.59	0.13	3.21	0.65	259	18.6	32良	37"	中	○	15
495	"(多)	4.15	18.2	1.50	0.98	0.17	2.65	0.93	180	14.9	22可	34"	良	○	31
496	"	4.25	38.0	5.89	1.40	—	7.29	—	128	5.0	38優	38"	"	○	17
450	イタリアン エンバク	4.26	26.0	2.65	0.96	0.38	3.99	1.46	287	9.3	26良	26良	"	○	44
493	"	4.30	17.6	0.84	0.94	0.15	1.93	0.85	217	9.0	18可	28"	"	○	22
413	"	5.00	17.0	0.69	0.75	1.15	2.59	6.76	701	21.6	10中	0劣	劣	×	18

第 3 表 エンバク、その他混合エンシレージ

No.	種 類	pH	乾物 乳酸 酢酸 酪酸 計					酪酸 (乾物対) %	アンモニ ヤ態窒素 (乾物対) mg%	NH ₃ -N T. N. ×100 %	評 価				沈下 率 %
			%	%	%	%	%				法 Flieg	法 Gneist	法 A. D. S. A.	法 Archibald 等法	
491	エンバク	3.95	23.1	3.67	0.77	—	4.44	—	239	16.6	38優	40優	中	○	
472	"	4.10	20.0	0.90	0.70	0.09	1.69	0.45	124	9.0	22可	38"	優	○	19
488	"	4.20	21.0	0.92	1.18	0.44	2.54	2.10	123	9.7	12中	29良	"	△	22
412	"	4.69	19.0	0.75	0.85	1.13	2.73	5.94	310	19.7	8劣	0劣	中	×	63
476	エンバク他	3.75	19.0	2.57	0.57	0.33	3.47	1.73	99	6.5	29良	29良	優	○	50

No.	種 類	pH	乾物 %	乳酸 %	酢酸 %	酪酸 %	計 %	酪酸 (乾物対) %	アンモニア態窒素 (乾物対) mg%	$\frac{\text{NH}_3\text{-N}}{\text{T.N.}} \times 100$	評 価				沈下率 %
											Flieg 法	Gneist 法	A. D. S. A. 法	Archibald 等法	
490	レンゲ, トウモロコシ	3.92	20.5	3.11	0.59	—	3.70	—	345	13.2	38優	38優	良	○	10
498	エンバクと雑草少	4.50	18.0	0.31	0.78	2.10	3.19	11.66	281	17.5	4劣	8劣	中	×	21
457	エンバク, レンゲ, 牧草	5.40	18.0	0.30	0.15	1.74	2.19	9.67	514	28.7	6"	0"	劣	×	31
509	レンゲ, 小麦	4.90	14.0	0.43	0.65	1.78	2.86	12.70	696	26.1	4"	0"	"	×	25
500	レンゲ, エンバク, 野草	3.96	26.5	2.86	0.64	0.13	3.63	0.49	281	13.4	32良	38優	良	○	5
442	野 草	4.62	25.0	0.30	0.83	0.84	1.97	3.36	341	18.2	4劣	7劣	中	×	23
427	" (クズを含む)	4.88	32.0	0.26	0.38	0.76	1.40	2.38	132	8.4	6"	7"	劣	×	29
440	" , カヤ, ヨモギ, その他	5.30	31.0	0.61	0.91	0.86	2.38	2.77	294	13.8	8"	5"	"	×	20
511	イモヅル	3.95	16.0	0.94	0.29	—	1.23	—	119	6.4	35優	40優	優	○	28

第 4 表 青刈トウモロコシエンシレージ

No.	pH	乾物 %	乳酸 %	酢酸 %	酪酸 %	計 %	酪酸 (乾物対) %	アンモニア態窒素 (乾物対) mg%	$\frac{\text{NH}_3\text{-N}}{\text{T.N.}} \times 100$	評 価				沈下率 %
										Flieg 法	Gneist 法	A. D. S. A. 法	Archibald 等法	
465	3.70	23.0	1.40	0.36	0.37	2.13	1.61	41	4.0	25良	28良	優	○	21
422	4.48	18.0	0.14	0.68	1.20	2.02	6.66	142	18.3	2劣	8劣	中	×	56
423	4.63	19.0	0.22	1.06	0.40	1.68	2.11	228	19.6	8"	12中	"	×	60
475	5.04	17.0	0.15	0.82	1.24	2.21	7.29	450	49.4	4"	0劣	劣	×	29

沈下率: つめ込んだときの容積に対する開いたときまでに沈下した容積割合

第 5 表 エンシレージの酪酸含量とアンモニア態窒素含量との関係

エンシレージ	n	酪 酸 %	アンモニア態窒素 mg%	r	t	p	備考
レンゲ他全試料	54	0~12.71	41.4~824.4	+0.592	5.299	$p < 0.001$	乾物対
レンゲソウ	24	0~11.44	160.0~824.4	+0.562	3.187	$p < 0.01$	"
レンゲ, エンバク混合	12	0~6.71	127.6~701.2	+0.808	4.337	$p < 0.01$	"

第 6 表 エンシレージの酪酸含量と全窒素中アンモニア態窒素比率との関係

エンシレージ	摘要	n	酪 酸 %	全窒素に対するアン モニア態窒素比率%	r	t	p	備 考
レンゲ他全試料	生	54	0~2.10	4.0~49.4	+0.586	5.248	$p < 0.001$	乾物含量 21.78±4.96
	乾		0~12.71		+0.621	5.713	$p < 0.001$	
レンゲソウ	生	24	0~1.83	6.3~28.8	+0.722	4.909	$p < 0.001$	21.93±4.72
	乾		0~11.44		+0.752	5.351	$p < 0.001$	
レンゲソウと エンバク混合	生	12	0~1.15	5.0~21.6	+0.721	3.290	$p < 0.01$	21.72±5.52
	乾		0~6.76		+0.674	2.885	$p < 0.02$	

A. D. S. A. の示している標準は, pH 及びその含む全窒素中のアンモニア態窒素比率と, 官能的判定によるものであるが, ここでは pH 価及びアンモニア態窒素の比率のみをもって評価した。

乾物含量と沈下率との間には前報と同様, 負の相関が認められた。

また総乳酸含量と, アンモニア態窒素含量との関係を求めた結果, 有意な相関は認められなかった。もっとも遊離乳酸含量との関係については, さらに研究を要する。

次に酪酸含量と, アンモニア態窒素含量との間の関係をみれば, 第 5 表のとおりで, 酪酸含量と全窒素に対するアンモニア態窒素の比率との間に存する関係をみれば第 6 表のとおりである。

エンシレージの pH 価と酪酸含量, 総酸に対する酪酸含量の比率間には, 有意な正の相関があり, 乳酸含量と

第 7 表 評価の結果の比較

等級別	Gneist 氏法と A. D. S. A. 法の比較		Flieg 氏法と Gneist 氏法比較	
	Gneist 氏法基準		Flieg 氏法基準	
	一 致	不一致	一 致	不一致
優, 良	28	6	28	2
可, 中	3	2	2	7
劣	10	5	14	1
計	41	13	44	10
	(76%)	(24%)	(81%)	(19%)

ると考えられる⁽¹⁴⁾. 従って酪酸生成の多い状態では, 蛋白質の分解によって, アンモニヤ化成の機会も多くなると考えられる⁽¹³⁾.

これを製造技術上の点からみれば, 酪酸酵を阻止するような条件は, 蛋白質の分解を防ぎ, アンモニヤの生成する機会を少なくすることになる.

品質鑑定の間からは pH を測定するほかに, 酪酸含量を知るか, 全窒素中のアンモニヤ態窒素の比率を知ることは有意なことになる.

第 1~4 表に示した pH 価と酪酸含量をもって鑑定する方法 (Gneist) と, pH 価とアンモニヤ態窒素の比率をもって鑑定 (A. D. S. A.) した結果とを比較してみれば, 第 7 表の左欄のとおりで, 総乳酸, 酢酸, 酪酸の当量比が, 品質を支配する重要な因子とする Flieg 氏法の結果と, Gneist 氏法の結果を比較してみると, 右欄のとおりである. すなわち, (優, 良), (可, 中), (劣)の三群に分け, Gneist 氏法と A. D. S. A. 法とを比較した場合は 76% が一致し, Flieg 氏法と, Gneist 氏法との比較では約 80% が一致し, 20% が不一致である.

なお Flieg 氏法と Gneist 氏法によって得た点数間の関係を求めた結果は, [$r=+0.866$, $|t|=12.489$, $p<0.001$] であった. また総括的に評価点数を比較した結果は, 有意な差があるとは認められないようである [平均 23.5 及び 24.1, 差 0.6, $|t|=0.219$, $p>0.05$].

従って品質鑑定に应用する場合, 乾物含量の余り高くないエンシレージに対しては, 両方法のうち何れを適用するも, 実用上には大差を生じないものと推察される. 不一致の場合については, なお研究を要する.

IV. 総 括

岡山県津山市の酪農家生産のエンシレージ (レンゲソウ他数種 54 点) について, pH の測定, 水分, 有機酸, 全窒素, アンモニヤ態窒素等の定量を行い次の結果を得た.

(1) 乾物の平均含量は $21.78 \pm 4.96\%$ で, 水分含量の一般に比べて高すぎるものが, かなり多いことが認められた.

(2) アンモニヤ態窒素の含量は乾物に対し, 41~824 mg% で, 全窒素中 4~49% の範囲にあった.

(3) 酪酸含量とアンモニヤ態窒素含量間, 酪酸含量と全窒素中アンモニヤ態窒素比率間にはそれぞれ有意な正の相関が認められた.

(4) 従来提唱されている化学的品質鑑定法を, 分析試料に適用し比較した. その結果は互にかなりよく一致することが認められた. しかしなお研究すべき点が残っている.

(1) 須藤 浩 : 本誌, 30, 259~263 (1956).

(2) " : 本誌, 32, 14~19 (1958).

(3) A. J. G. Barnett : Silage Fermentation, 128 (1954).

(4) 永原太郎, 岩尾裕之 : 食品分析法, 81 (1955).

(5) 東大農化 : 実験農芸化学, 106~108 (1952).

(6) O. Flieg : Biedermanns Ztb. B. Tierern, 9(2), 178~183 (1937).

(7) O. Flieg : Futterbau u. Gärfutterbereitung, 1(2), 121~128 (1938).

(8) O. Flieg : Mitt. d. Verb. Deutscher Landw. Unters. -u. Forschungsanstalten, s. 12 (1952).

(9) K. Gneist : [E. Brümmer : zit. Biedermanns Zbt. B. Tierern., 12, 198, 1940].

(10) American Dairy Science Association : [R. Seiden : The Handbook of Feedstuffs, cit. 430 (1957)].

(11) J. G. Archibald et al. : Massachusetts Agric. Exp. Stat. Bull., 477, 5 (1954).

(12) 須藤 浩 : 日畜会報, 27, 101 (1956).

(13) A. J. G. Barnett : Silage Fermentation, 101, 111, 120.

(14) Neuberg et al. : Biochem. Z., 17, 178 (1908); Brasch : Biochem. Z., 18, 380 (1909); 海塩義男 : 家畜飼養, 264, 引用.