の不足の原因については、酸と結合することにより $(\text{HCN})_4$ の [I] の構造が [II] に移ることにもとづくため⁽⁹⁾、吸収の強さが減少したものであらうと考えたい。

[I] と [II] は互変異性体をなすものであるが、[I] の [II] への異性化反応は、上述のように酸と結合することにより、弱くはあるが進行するものと考えられたが、[II] の存在については紫外吸収などの方法によって立証困難であるから、赤外吸収その他の手段によりさらに研究を進め、後報することとする。

要 約

青酸 4 分子重合体のアルデヒド及び酸との縮合体を作り、紫外吸収を測定し、 $(\text{HCN})_4$ の構造がジアミノマレオジニトリルであることを再び確認した。

(1) グリオキザールと縮合してピラジン環を作ることから、 $(\text{HCN})_4$ のアミノ基は *cis* の位置にあることを推定した。

(2) モノアルデヒド類としてベンツアルデヒド、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド、フルフラールと縮合体を作った。ベンズアルデヒド及び縮合体の紫外吸収を比較し、縮合体が強い紫外吸収を現わすことを知った。

(3) 無水酢酸、塩化水素は $(\text{HCN})_4$ と反応してそのアミノ基と結合する。紫外吸収が僅かに減少することから、ジアミノマレオジニトリルが一部異性化してアミノイミノサクシニトリルに転化したものと推察した。

本研究について、懇切に指導された乙卯研究所長落合英二教授、元素分析を担当された京都大学農学部三井哲夫教授、適切な意見を賜った東京大学応用微生物研究所北原覚雄教授、福井作蔵助教授に感謝する。

(本研究は昭和 27 年 9 月 20 日第 92 回日本農芸化学会関西支部例会において講演発表した)

(1) E. Gryszkiewicz-Trochimowski : <i>Rocz. Chem.</i> , 8, 165 (1928). ; C. A., 22, 4475 (1928).	(6) L. E. Hinkel, T. I. Watkins: <i>ibid.</i> , 1940, 1206.
(2) 小野田 潔 : 本誌, 35, 1323 (1961).	(7) S. Gabriel, A. Sohn : <i>Ber.</i> , 40, 4850 (1907).
(3) 小野田 潔 : 本誌, 35, 1327 (1961).	(8) 坪村 宏 : 高分子実験学総論, 共立出版, p. 154 (1959).
(4) 小野田 潔 : 本誌, 36, 167 (1962).	(9) N. J. Leonard, V. W. Gash : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 77, 2781 (1954) ; 77, 437 (1955).
(5) L. E. Hinkel, G. O. Richards, O. Thomas :	

[農化 第 36 巻, 第 3 号, p. 259~261, 1962]

清酒もろみ腐造の研究 (第 5 報)*

腐造清酒の矯正

山田正一, 米山 平, 菰田 快, 沢口仁律 (東京農業大学醸造学科)

昭和 36 年 8 月 16 日 受理

清酒醸造並びに貯蔵中の病変については火落、蛋白混濁、甘敗、腐造と数多くのものが数えられるが前二者は製成酒の矯正法が成功し(火落臭には過酸化水素、蛋白混濁にはクラリン S がある)残るところは後二者だけとなった。その中甘敗については野白喜久雄の研究(未発表)があり酵母数の不足がその原因であるという。最近ではもろみに多量のアルコール添加が行なわれるためこの現象もはや苦痛とはされなくなった感じである。腐造のことは去る昭和 24 年のような惨害はその後見られないがなお跡をたたぬまましばしば突然現われて関係者を震撼させている⁽¹⁾。これは腐造もろみより得られる製品の悪臭を消去することが甚だ困難であるからである。さしいわい、その悪臭の本体が揮発酸でありそれも簡単な酢酸の異状生産によることが明かとなった⁽²⁾ので矯正法も考えられる段階となった。

* On the Removal of Indisposed Smell of Saké Caused by the Putrefied Main Mash. (Studies on the Putrefaction of Main Mash of Saké. Part V)

By Masakazu YAMADA, Satoshi YONEYAMA, Hayashi KOMODA and Yoshinori SAWAGUCHI
(Faculty of Fermentation, Tokyo Agricultural University, Setagaya Tokyo)

腐造酒の悪臭はその酸を中和して試料 10ml につき N/10 アルカリで 1.2ml となれば全く消失するが再び酸を加えるか他の健全清酒と混合して酸量を復活させるとまた現われるものである⁽⁸⁾。従って矯正法として考えられるのは悪臭原因の酢酸を悉く取り去ることである。しかし製品から酢酸だけを選択して取り去る方法は考えられそうもない。すなわちこの酸を他のコハク酸、乳酸等と共に一旦全部を取り去りその後コハク酸と乳酸とを補って普通清酒の酸量を回復させればよいであろう。

この除酸にイオン交換樹脂を用いることを考えたのであるが、やはり酢酸だけを選択的に取り去るものは見当らぬので結局清酒の総酸を除去することを第一義とした。

品質劣悪な清酒をイオン交換樹脂層を通過させて悪臭を取り除く方法には伊藤恭五郎の特許 199601 昭 28 があるが、これは一部の清酒(全体の 20~50%)を処理してこれを処理せぬ清酒に加えることになっているのでかくてはやはり処理せぬ側の清酒に悪臭が残り腐造酒については矯正の目的を達することができぬものである。元来この企ては腐造酒というよりは一般の劣化酒の処理法として考えられたもので活性炭素使用に類似したものであった。この点著者等の方法のように全部の清酒を処理しようとするものとは意図を異にするものである。

諸種のイオン交換樹脂につき試験したが単独のものはいずれも効果が無く結局強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂の混合物だけが効果をあげ得ることを知った。塩基性アニオン交換樹脂単独では遊離酸だけを除去し、結合型の酸はそのまま通過し、再び酸量を回復させた時、遊離して悪臭の原因となる。しかし酸性カチオン交換樹脂を同時に使用すると結合型の酸の総てを遊離型とすることができるので完全に除酸し得るものである。最も成績の良かったのは、強酸性カチオン交換樹脂 Amberlite IR-200 1, 強塩基性アニオン交換樹脂 Amberlite IRA-400 2, の比率のもので再生試活無しでは容積で 10 倍量の清酒を処理することができた。効力を失なった樹脂は各々 2 規定塩酸並びに 2 規定苛性ソーダ液で再生して繰り返し使用に供する。

実 験

I. 装置 オルガノ式 E 型純水製造装置 (48 l 容器) を応用することができるが、小試験には試料を容れる分離漏斗と樹脂を入れるガラス管とを組み合わせ使用した。

II. 樹脂の種類と処理法、予備試験 各樹脂装置 20ml, 試料 150ml, 流速 $SV=1$ (SV : 樹脂 1 l に対し試料 1 l を 1 時間で流下させる速さ) 試料: 総酸 10ml に対し N/10 アルカリの滴定数 3.7 ml の腐造酒, 処理した後、腐造臭の消失した清酒には乳酸を加えて酸性としてその悪臭の再現有無を検する。この特異臭を認めなければ良とする。

1. 単独の樹脂: IR-4B, IRA-400 は不成績で IRA-410 は良い。

2. 組合せの樹脂: アニオン樹脂 IR-4B, IRA-400, IRA-410 とカチオン樹脂 IR-120 とを組合せ処理した。樹脂量各 10ml その他の条件は単独の場合と同様である。

- i. IR-120, IR-4B; IR-120, IRA-400; IR-120; IRA-410 の組合せの中後の 2 つが成績が良いが充分ではない。
- ii. 樹脂量を各 20ml 宛とした場合 IR-120, IRA-410 のものが腐造臭の完全除去に成功した。

III. IR-120 と IRA-410 の組合せ

i. 樹脂量 20ml (各 10ml) 腐造清酒 200ml SV 1. 結果は次の通りであった。総酸は試料 10 ml に対する N/10 NaOH 滴定数アミノ酸はフォルモール法によりグリシンとして算出。

	反応前	1 回目(200 ml)	2 回目(150 ml)	3 回目(100 ml)	4 回目(50 ml)
pH	3.4	5.8	4.7	4.6	4.6
アルコール (%)	16	16	16	16	16
総酸 (ml)	2.8	0.15	2.1	2.2	2.25
アミノ酸 (%)	0.075	0.042	0.059	0.059	0.059
糖分 (%)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

2 回目以後のものは腐造臭がとれない。

ii. 樹脂量各 30ml の場合

	反応前	1 回目(200 ml)	2 回目(150 ml)	3 回目(100 ml)	4 回目(50 ml)
pH	3.4	9.8	6.35	6.3	6.1
アルコール (%)	16	16	16	16	16
総酸 (ml)	2.8	—	0.19	0.15	0.11
アミノ酸 (%)	0.074	0.033	0.031	0.031	0.030
糖分 (%)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

4 回までいずれも乳酸を添加しても腐造臭は現われない。

VI. IR-200 IRA-400 の組合せ 樹脂量 IR-200 140 ml IRA-400 280 ml SV 10

全 5500 ml の試料を通過させるのに 1 時間分を要した。しかし次表の通り効果のあったのは 4000 ml までで			あり, 約 400 ml の樹脂で 4000 ml, すなわち 10 倍量の腐造酒を直せたことになる。その後は樹脂の効力を再生してから用いなければならない。
原 酒	総 酸	アミノ酸	
2000 ml まで	5.0 ml	2.5 ml	流出した矯正酒にはコハク酸, 乳酸等量混合物を加え原酒の酸量に戻すと全く健全酒同様の芳香を恢復した。
2500	0.0	1.8	
3000	0.2	1.9	
3500	0.2	1.8	
4000	0.3	1.9	
	0.4	2.1	
4500	1.2	2.3	
5000	2.1	2.5	
5500	2.9	2.5	

VI. 5400 l の腐造清酒の矯正 強酸性カチオン交換樹脂 16 l, 強塩基性アニオン交換樹脂 32 l の層を所定の流速で通過させ再生を 10 回繰り返して処理する。

摘 要

腐造清酒の悪臭は強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂の混合物の中を SV 10 で通過させれば完全に脱除することができる。ここで全く除去された清酒の総酸のうち臭気に関係のないコハク酸と乳酸との混合物を加えて健全酒の酸量とすれば全く悪臭の無い清酒を再現させることができる。

本実験は日本酒造組合中央会の研究費に負うところが多い。記して御好意を感謝する。

(1) 山田正一: 醸協, 46(1), J1 (昭 26)。

井竜二, 吉沢淑: 本誌, 33, 195(昭 34)

(2) 小武山温之, 二瓶孝夫, 阿部秀雄, 佐々木二郎: 同上, 46(3) J9 (昭 26); 山田正一, 藤

(3) 山田正一, 小武山温之, 二瓶孝夫, 阿部秀雄: 醸協, 46(1), J4 (昭 26)。

[農化 第 36 卷, 第 3 号, p. 261~265, 1962]

微生物定量法による絹糸蛋白質のアミノ酸組成 に関する研究 (第 2 報)*

アミノ酸の微生物定量に及ぼすペプチドの影響

桐 村 二 郎 (農林省蚕糸試験場)

昭和 36 年 8 月 19 日 受 理

微生物定量法により絹糸蛋白質のアミノ酸組成及び化学構造を検討する過程において, 塩酸あるいは蛋白分解酵素により試料を部分加水分解してその中の遊離アミノ酸の含量を測定することがしばしばおきてくる。その際定量の正確度を高めるために微生物定量用試料中に混在するペプチドの使用菌株に及ぼす影響を検討しておく必要がある。微生物によるアミノ酸の定量の特異性は, 使用菌株の特定のアミノ酸に対する栄養要求を他のアミノ酸によって全くおきかえられないという特異性にもとづくものであるが, 同一のアミノ酸を含むペプチドに対しては菌株により種々の活性を有する場合が多い。ペプチドの乳酸菌に対する作用としては必須アミノ酸の給源として利用される場合^(1~8), 生育促進的に利用される場合^(9~13), 或いは生育阻害的に作用する場合⁽¹⁴⁾等について報告されている。著者はグリシンを含むジペプチド 7 種類, ジクトピペラジン 1 種類の *Leuc. mesenteroides* 及

* Studies on Amino Acid Composition of Silk Protein by Microbiological Determination. Part II. Influences of Peptides on Microbiological Determination of Amino Acids.

By Jiro KIRIMURA (Sericultural Experiment Station, Ministry of Agriculture and Forestry)