The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

醬油とアミノ酸液の2，3無機成分

木 原 清

目 次

1. 緒 言
2. 醬油より $Na_2SO_4 10H_2O$
3. 醬油より $CaSO_4 2H_2O$
4. 醬油及びアミノ酸液に於ける燐酸マグネシウムアムモニウムの研究
 a 醬油よりの生成
 b 醬油諸味の熟成に關する一考察
 c 醬油中の成因
 d アミノ酸液に於ける生成
 e 醬油及びアミノ酸液中に於ける生成と消失
 f 醬油及びアミノ酸液のpHと結晶形及びその組成
5. 總 括

1. 緒 言

從來醬油及びアミノ酸液中の無機成分に就ては餘り研究された文献を見ない。原料たる大豆小麥食鹽に含有されたる無機成分は定性定量共に充分研究し盡されて居る爲に之等を原料とせる醬油或はアミノ酸液には其等の無機成分が殆んど全部移行するものと一般に考へられるし又元來無機成分は食鹽以外は醬油の香味に直接關係なく從つて閑却されて居るが榮養上からもカルシウム、燐酸等は人間の骨格を形成する重要成分であるから日常醬油を使用して居る吾人は幾分たりとも之等の恩惠に與つて居るものと思はれる。又一方醬油釀造上香氣に重要關係を有する酵母の榮養としてアムモニアと共に必要である。又マグネシウムは醱酵化學上糖分解には必須不可缺の元素である。（齋藤氏醱酵生理學109）斯かる重大な意義あるにも不拘沒却されて居ることは甚だ遺憾と申さねばならぬ。この意味に於て2，3研究せる事柄を爰に述べようと思ふ。

2. 醬油より $Na_2SO_4 10H_2O$

某地方より來る醬油空樽中に往々一握り位の大きさの結晶塊を見出すことがありこの結晶形は道中運搬の爲磨滅して判然として居ないが食鹽の結晶とは異ること明かである。その性質を調べた所によれば

1. 水に易溶にて食鹽の鹹味無く寧ろ硫酸ソーダの味を呈す。
2. 水に溶し $BaCl_2$ を加へると $BaSO_4$ の沈澱を生ずる SO_4 に當量の $BaCl_2$ を加へて生ずる $BaSO_4$ を濾過し濾液を試味するに食鹽の鹹味と全く同じ。

以上によつて該結晶は Na_2SO_4 を含有すること明かである。今無水硫酸ソーダを溫湯に溶解したものを醬油に添加して放置すると稜柱狀の結晶を生じた。之を取出して水分を拭ひ去り灼熱して結晶水を定量した結果により $Na_2SO_4 10H_2O$ なることを知つた。

試料 0.2742g 灼熱後重量 0.1196g Na_2SO_4 減量 0.1546g H_2O $Na_2SO_4 : H_2O = 1 : 10$（分子比）

今假に芒硝を醬油10石に對して10貫の割合に火入の際添加するとすればその添加醬油のボーメ度

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

數を6～7分上げることが出來る。計算によれば醬油100ccに芒硝20.8gを添加せることになり$Na_2SO_4 10H_2O$溶解度曲線より推定して7°Cの溶解度に相當するもので若し以上の如き割合にて添加したものとせば冬期寒冷の地方にては芒硝析出して樽底に沈積する事は珍しくないと思はれる。

I 圖

溶解度曲線

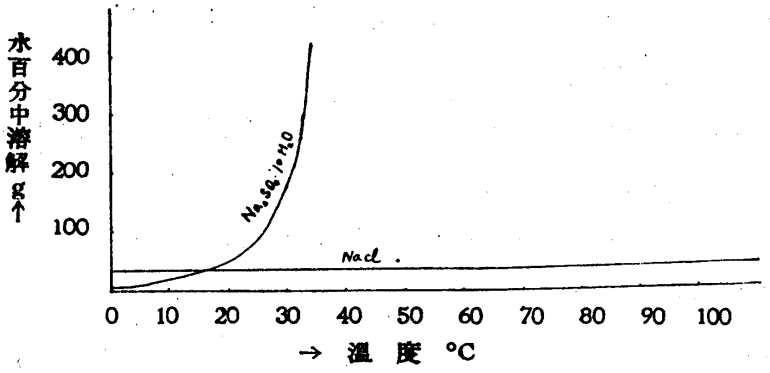


表 I 溶解度

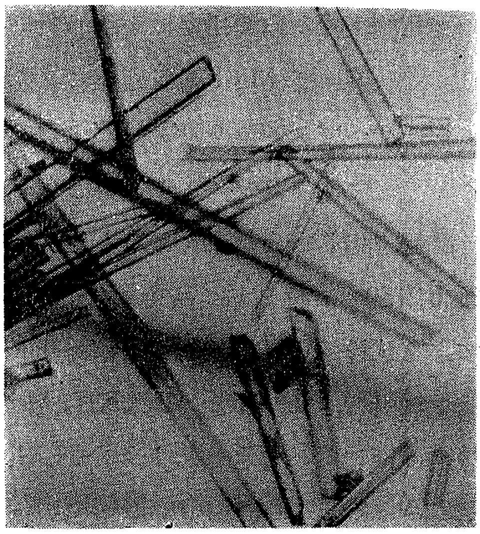
（水100分に對する溶解g數）

硫酸ナトリウム		鹽化ナトリウム		硫酸ナトリウム		鹽化ナトリウム	
溫度	$Na_2SO_4 10H_2O$	溫度	NaCl	溫度	$Na_2SO_4 10H_2O$	溫度	NaCl
0°C	12.16	-15°C	32.73	30	184.09	60	37.25
10	23.04	0	35.52	33	323.13	80	38.22
15	35.96	+ 14	35.87	34	412.22	100	39.61
20	58.35	25	36.13			109.7	40.35
25	98.48	40	36.64				

3. 醬油より $CaSO_4 2H_2O$

醬油に濃硫酸を5%加へて放置せば下部に透明な針狀結晶を生ず。數回水洗して性質を調べたるに

1. 冷水難溶溫湯に溶解すれ共易溶ならずリトマスに中性。
2. 稀釋アルカリに不溶。
3. 硝酸に溶解す。
4. 水酸化バリウムにて白濁し沈澱す。
5. 鹽化バリウムにて白濁すれ共鹽化石灰にて沈澱せず。
6. 硝酸銀にて沈澱せず。
7. 醋酸鉛にて白濁沈澱す。
8. 溫湯に溶解したものを冷却し更に無水アルコールを加へて放置するに針狀結晶を生ず。
9. 溫湯に溶解せるものに蓚酸を加へると徐々に沈澱



NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

を生じ來る。

以上の反應により該結晶は $CaSO_4$ を含むこと明かとなつた。灼熱して結晶水を定量せるに $CaSO_4 2H_2O$ であつた。

試料 0.1404g 灼熱後重量 0.1107g $CaSO_4$ 減量 0.0297g H_2O $CaSO_4:H_2O=1:2$（分子比）

醤油中のカルシウムが硫酸添加によりて $CaSO_4 2H_2O$ となりて沈澱せるは明かである。醤油及びアミノ酸液のカルシウム含量を定量して 100cc 中の CaO g 數にて示すと、

醤油　0.0773　　アミノ酸液　0.0570

カルシウム含量は醤油アミノ酸液に於て大差なきもアミノ酸液よりは $CaSO_4 2H_2O$ を生じない之は即ちアミノ酸液の濃度大なる爲に結晶析出し難きものと思惟す。

4. 醤油及びアミノ酸液に於ける燐酸アムモニウム・マグネシウムの研究

a 醤油よりの生成

醤油に同容の0.8%NaOH を加へて1晝夜を經過せば透明な柱狀結晶を生ず。水洗を繰返して精製しその性質を檢するに次の如し。

1. 水に不溶リトマスに中性。
2. 試驗管に1片を入れて水に浮べ加溫するに 50°C 附近にて NH_3 を發生しリトマスを青變し同時に結晶は不透明となる。
3. 氷醋酸には冷時不溶なれ共加熱すれば溶解す鹽酸には冷時にも可溶。
4. 鹽酸に溶解したものに NaOH を加へてアルカリ性とせば始め絮狀沈澱となり直ちに燐酸マグネシウム・アムモニウム特有の結晶形となりて沈積するによりマグネシウムの存在を知る之に醋酸を加へて酸性とせば沈澱消失す之に蓚酸を加ふるも沈澱を生ぜず。故にカルシウムなく又鹽化バリウムを加ふるも沈澱なき故硫酸根なし。1片を硝酸に溶解しモリブデン酸アムモニウムを加ふれば黄色沈澱を生じ燐酸根の存在明かとなつた。
5. 1片を白金坩堝に入れ加熱せばアムモニアを發生し灼熱せば發生止む。殘渣は氷醋酸に不溶にて $Mg_2P_2O_7$ なること明かなり。鹽酸を加へて加熱せば溶解す。之にアムモニアを加へてアルカリ性とせば微細なる結晶生じ鹽化アムモニウムを加ふるも消失せず。即ち燐酸マグネシウム・アムモニウムで、醋酸を加へて酸性とせば直ちに溶解す。

試料 0.0772g を灼熱すると殘渣 0.0360g ありて之は $Mg_2P_2O_7$ に相當するものである。又別に試料 0.2150g に付アムモニアを定量するに $n/5H_2SO_4$ 3.7cc 要した。NH_4 として 0.0133g であつて之を試料 0.0772g に換算せば 0.00479g 又殘渣 0.0360g の $Mg_2P_2O_7$ に相當する $Mg_2P_2O_8$ の重量を算出せば 0.03859g にて $NH_4:MgPO_4=1:1$ 即ち本結晶の組成は $NH_4MgPO_4XH_2O$ なるも後述4.f に於ける考察により $NH_4MgPO_4 6H_2O$ と確定した。

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

b 醤油諸味の熟成に關する一考察

爰に用ひたる醤油諸味は10種類にてABCDEFGHIJの番號を附し仕込年月日と仕込割合を次に記す。

	小麥		大豆		鹽水	ボーメ	仕込年月日
A	サヌキ	144貫	金元	140貫	9石7斗	18.8	昭和12年12月9日
B	〃	〃	〃	〃	〃	〃	12. 12. 8
C	〃	288	〃	280	19 7	〃	12. 12. 9
D	〃	〃	關東	〃	〃	〃	13. 4. 19
E	〃	〃	關東改良	〃	〃	〃	13. 4. 21
F	混合	297	混合	292貫	〃	18.75	13. 6. 15
G	サヌキ	288	關東	280	〃	18.8	13. 4. 25
H	〃	〃	〃	〃	〃	〃	13. 4. 28
I	〃	291貫	〃	〃	〃	〃	13. 5. 1
J	岡山 安麥 未熟米	144 72 72	櫻豆	234	〃	〃	12. 5. 8

以上は本場仕込

鹽は臺灣鹽にてABは特に乳酸菌を添加したものである。

諸味の判定標準としては 1．豆の潰れ良きこと 2．色艶良きこと 3．かをり、味良きことの3者を以て上記諸味を鑑評した。（昭和13年11月14日）

A 柔軟にて潰れ最良。
B 柔軟にて潰れ良艶良からず。
C 軟くて潰れ最良。
D 軟くて潰れ良。
E 柔軟にて潰れ良。
F 硬けれど潰れ良。
G 硬氣味にて潰れ稍良し。
H 硬氣味にて潰れ不良色淡し。
I 軟くて潰れ良し。
J さらさらして艶なし。

概評としてABCFIは良い同じ頃の仕込年月日のものでも製麴の出來不出來によりて諸味の良不良が生ずるは明かである。肉眼にて鑑評の出來るのは無論であるが成分との間に何等かの關係なきかと考へABC…………に分て燐酸マグネシウム・アムモニウムを定量した。諸味搾汁50ccに0.8% NaOH 50cc添加したもの、1% NaOH 50cc添加したもの、40～60°Cに40分間加溫した搾汁50ccに0.8% NaOH 50cc添加したもの、50～60°Cに30分間加溫したもの50ccに0.8% NaOH 50cc及び Na_2HPO_4 飽和液30cc添加したもの、又搾汁50ccに1% NaOH 50cc, Na_2HPO_4 飽和液30cc添加したもの。

以上の5組を1晝夜放置し島津製迅速水素イオン濃度計によりpHを測定し傾斜して上澄液を去り更に水洗して結晶をアルコール、エーテルにて洗滌後40°C以下に乾燥して結晶を秤量した。

表 I　pH(15°C)

	1% NaOH 添加	1% NaOH 及び Na_2HPO_4 飽和液添加	0.8% NaOH 添加	40～60°Cに火入したものに0.8% NaOH 添加	50～60°Cに火入したものに0.8% NaOH 及 Na_2HPO_4 飽和液添加
A	9.5	9.1	9.0	8.7	8.3
B	9.5	9.2	9.5	8.8	8.2
C	9.1	9.0	9.2	8.9	8.3
D	9.2	9.0	9.4	8.5	8.3

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

E	9.4	9.0	9.1	8.8	8.5
F	9.1	9.0	9.2	8.1	8.2
G	8.7	8.9	8.9	8.2	8.3
H	9.2	9.3	8.6	8.2	8.6
I	9.0	9.0	9.4	8.5	8.5
J	8.5	8.4			

表 Ⅲ $NH_4MgPO_46H_2O$ の重量

	1%NaOH 添加	1%NaOH 及び Na_2HPO_4 飽和液添加	0.8%NaOH 添加	40～60°C に火入したものに 0.8% NaOH 添加	50～60°C に火入したものに 0.8%NaOH 及 Na_2HPO_4 飽和液添加
A	0.3290g	0.3945g	0.4382g	0.4021g	0.3050
B	0.3776	0.3745	0.3822	0.2928	0.3500
C	0.4690	0.5169	0.4858	0.4150	0.3630
D	0.4640	0.4434	0.3826	0.4047	0.2972
E	0.4272	0.4290	0.4018	0.3740	0.2858
F	0.4316	0.4404	0.3688	0.2812	0.1568
G	0.4098	0.4158	0.3358	0.2056	0.1934
H	0.4500	0.3913	0.1536	0.3574	0.2632
I	0.4554	0.4024	0.4528	0.2547	0.3100
J	0.3195	0.3566			

表Ⅲの各欄を通じて諸味Cの沈澱量最も多く前述した様に諸味の鑑評に於ては C が最優秀であつた。即ち諸味搾汁 100cc に付き 1g 以上を含有するものは熟成して居るものと考へ度い。試みに諸味搾汁10倍稀釋液 2cc に付きアミノ態 N をミクロヴアンスライク法によつて測定した結果 770 mm 13°C に於て次の數値を得た。cc 數にて示す。

表 Ⅳ

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
2.3cc	2.3	2.3	2.4	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.0

即ちアミノ態 N にては諸味の熟成度の判定が出來難きことを知つた。

以上に於て醤油諸味の熟成を燐酸マグネシウム・アムモニウムを定量して判定し得ることを提言したが更にこの所論を確かむる爲に大工場の多數諸味から試料を取り之に就て試驗した。前述同様に諸味搾汁 50ccに 0.8%NaOH 50cc 加へ 1 日後液の pHを測り傾瀉して上澄液を去り、沈澱を水洗し無水酒精を加へて更に傾瀉して附着して居る水分を去り空氣乾燥して燐酸マグネシウム・アムモニウムの重量を秤つた。試料は ABCDEFGHI の 9 種類を撰び豫め諸味を鑑評した。

諸味の ABCDEF の 6 種は大豆、小麥各 8 石宛を製麴し 18°Bé の鹽水19石 2 斗を加へて釀造したものである。鹽は臺灣鹽にて小麥はサヌキ小麥大豆は朝鮮大豆にて大粒である。GHI は只 18°Bé の鹽水17石 6 斗を加へたこと丈が異る。即ち前者は12水仕込で後者は11水仕込である。鑑評結果次の如し。

諸味	仕込年月日	鑑評
A	昭和13年 3月 2日	潰れ良し、色良し。
B	〃 〃 〃 1日	潰れ惡し。
C	〃 〃 1月22日	潰れ良し。

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

D	昭和12年 6月18日	潰れ悪くじるい、麹の悪い爲。
E	〃 13年 8月19日	潰れ悪し、やけ麹の爲、斯の如き諸味は1年後と雖も矢張り悪い。
F	〃 〃 3月 7日	經過稍頁好。
G	〃 12年 5月 8日	熟成充分。
H	〃 〃 4月19日	〃
I	〃 〃 6月14日	〃

GHIは何れも諸味がねつとりとして差違を認め難い。

表 V

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
pH (16°C)	8.2	8.0	8.5	8.1	7.9	8.2	8.1	8.3	7.9
結果形狀	柱狀	短柱狀	柱狀	短柱狀	長柱狀	柱狀	短柱狀	粒狀	粒狀
燐酸マグネシウム・アムモニウム重量g	0.3905	0.2923	0.4099	0.2322	0.2988	0.4649	0.3031	0.3731	0.1666
重量順番	3	7	2	8	6	1	5	4	9
アミノ態N	2.4	2.8	2.7	2.55	2.6	2.75	2.5	2.4	2.6

アミノ態Nは試料10倍稀釋液2ccに付て768mm 20°Cにて定量したcc數を以て示した。以上にて分る如く鑑評によつて優秀なものは燐酸マグネシウム・アムモニウムの量がが多い。先に本場の諸味に就て得た結果と同じく諸味搾汁中100cc中結晶を1g位生成するものは熟成充分である。GHIの如き熟成充分なるものに於て結晶の重量却て少きは一見奇異の感を抱かしめるも之は4.eに述べる如く醬油の濃度餘り大なる爲に沈澱量が少かつたので比較の目的には常に醬油を相似たる濃度に薄めて試験すべきものと思ふ。尙現場に於て良諸味と不良諸味を判別するには勿論一見した丈で結構見分が付くがそれを搾汁して50ccをとり之に0.8%NaOH 50cc加へて1日放置後結晶の沈澱量を見れば肉眼にて判別し得る。即ち先の諸味搾汁に於てフラスコの底に沈澱した量を判定するにBEGの量は殆ど差異を見分け得ない位であつた。何れも0.3g臺であつたBEは0.23gのDと共に不良諸味に屬する。但しG及び0.16gのIは沈澱量少なれ共濃度が大であると云ふ特殊條件により他と比較し得ない。次に良諸味となれば0.37gのHは之も特殊條件のものに屬するから省くとしてAは0.39g, Cは0.40gに飛躍し更にFは0.46gに增加して居る。即ち良諸味と不良諸味は0.46~0.4g及び0.30g~0.16gの如く重量にして2割乃至3割の差異がある。即ち沈澱量を肉眼にて觀察して良不良を判別し得る理由は爰に在るわけである。尙表Vに見る如くアミノ態Nにては諸味の良不良を判別し得ない。爰に試験した諸味は某會社のもので鑑評は同工場杜氏を煩はした。

c 醬油中の成因

臺灣鹽100分中

水分	鹽化カリ	鹽化ソーダ	鹽化石灰	硫酸苦土	硫酸石灰
8.96	3.33	83.29	2.21	1.37	0.55

(深井氏醬油釀造法48)

小麥中灰分は1.83%、大豆中灰分は4.77%にて灰分中組成100分率は

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

	加里	ソーダ	石灰	苦土	燐酸	硫酸	鹽素	硅酸	
小麥	31.0	1.7	2.9	12.1	48.9	1.1	0.7	1.7	（榮養食品事業）
大豆	45.02	痕跡	8.92	8.19	29.13	1.37	0.75	—	（深井氏醤油釀造法31）

食鹽水中には上表により明かなる如く多量のマグネシウム、カルシウム存在し又大豆中にてはカルシウム、マグネシウムはフオスフアチドと共に蛋白質と結合して錯化合物を構成して居る。フオスフアチドは小麥中0.6%、大豆中1.6%あり。（小松氏生物化學概論190）フオスフアチドの主成分はレシチン

CH_2OR
$|$
$CHOR'$
$|$
$CH_2OPO_2C_2H_4N(CH_3)_3$
$|$——O——$|$

で之はレシチナーゼによりコリンと燐酸グリセリンとになり、燐酸グリセリンはグリセロフオスフアターゼにより燐酸とグリセリンとになる。小麥中にはフイチンがある。之はフイターゼにより燐酸とイノシトールとになる。その他の有機燐酸鹽はフオスフアターゼにより糖類と燐酸とに分解する。醤油諸味醱酵過程に於て大豆、小麥中のカルシウム、マグネシウム、レシチン等の錯化合物は夫々の酵素によつて分解され從つて醤油中のカルシウム、マグネシウム、燐酸等が次第に増加して來る。製麴中既にプロテアーゼの作用によつて蛋白質が分解されてアミノ酸を生じ、デスアミナーゼはアミノ酸を分解してアムモニアとオキシ酸とを生ずる。又デスアミダーゼは酸アミドを酸とアムモニアとに分解する。醤油麴を仕込んだ直後に於ては既に著量のアムモニア存在し、食鹽水中には多量のマグネシウムあり、只燐酸は未だ微量に過ぎず。仕込後1日經過の諸味搾汁50ccに0.8%NaOHを加へてpH 11.4として3日間放置すると少量の燐酸マグネシウム・アムモニウムを生ずる。搾汁の10倍稀釋液2ccに付アミノ態Nは770mm 13°Cにて0.3ccあり。然るに搾汁100ccに付Na_2HPO_4飽和液30ccを加へて放置せば0.2646gの結晶を生ず。即ち燐酸鹽の添加により沈澱量を増加し得たのであるから仕込當初の諸味搾汁中には燐酸鹽の微量なることを知つた。以後漸次レシチナーゼ其他の作用により燐酸増加し1年後になり熟成するに至れるは諸味中のレシチン、フイチン其他の含糖燐脂體は殆んど分解されて搾汁中に移行しその100cc中燐酸マグネシウム・アムモニウムは1gの多量となるに至る。燐酸鹽は微量乍ら食鹽中にも存在する25%食鹽水50ccに1.4%アムモニア水20ccを加へ放置せば2日後に於て2片の小粒狀の結晶を生じた。秤量せるに0.0012gであつた。之は即ち微量に存在する燐酸鹽がマグネシウム及びアムモニアと結合して結晶を生じたのである。同食鹽水50ccに1.4%アムモニア水20cc Na_2HPO_4飽和液20ccを加へ1晝夜放置すると少量の結晶を生じた。即ち燐酸鹽を外部より加へた爲に沈澱量が増加した。この時のpHは10.0であつた。又同食鹽水50ccに1.4%アムモニア水20cc Na_2HPO_4飽和液20cc 0.8%NaOH 50cc加へたものは遂に結晶を生じなかつた。之はpHの餘り大なる爲であらう。又同食鹽水50ccにNa_2HPO_4飽和液20cc加へたもの、及び之に0.8%NaOH 50cc加へたものも遂に結晶を生じなかつた。之はアムモニアの無き爲である。

d アミノ酸液に於ける生成

アミノ酸液中には大豆中のマグネシウム、燐酸及び分解により酸アミドより生じたアムモニアが

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

存在する故燐酸マグネシウムアムモニウムを生ずる筈である。アミノ酸液に就て次の組合せのものを作つて試験した。以下温度は何れも室温にて17°C内外である。

1．アミノ酸液50ccに $MgSO_4$ 飽和液20cc 1.4%アムモニア水20cc加へた。

2．アミノ酸液50ccに $MgSO_4$ 飽和液20cc 0.8%NaOH 50cc加へた。

3．アミノ酸液50ccに0.8%NaOH 50cc加へた。

4．アミノ酸液50ccに Na_2HPO_4 飽和液20cc 0.8%NaOH 50cc加へた。

以上のものを放置するに1日後2は明かに結晶を生じた。2日後3は小結晶を生じた。之によりアミノ酸液中よりも燐酸マグネシウムアムモニウムを生成せしめ得ることを知つた。次に組成の殆ど等しきアミノ酸液A及びBを用ひて試験した。A 50ccに水50ccを加へて之にNaOHを各1g, 2g, 4g加へたもの及びA 50ccにNaOH 2g加へたものABCDの4組を作り1日放置後液のpH及び沈澱を秤量した結果は次の如し。

	A	B	C	D
pH	9.9	9.9	12.7	108
沈澱量	0.1950g	0.3506g	0	0.0270g

CはpH餘り大なる爲結晶を生じなかつた。又Dに於て過少なるは寧ろアミノ酸液の濃度大なる爲に析出が阻害された爲であらう。A 50ccに0.8%NaOH 50ccを加へ之に各 Na_2HPO_4 飽和液10cc, 20cc, 30cc, 50ccを加へてABCDの4組を作り、又B 50ccに0.8%NaOH 50cc加へて之に Na_2HPO_4 飽和液10cc, 20cc, 30cc, 50ccを加へてEFGHの4組を作り、1日後液のpH及び沈澱を秤量した結果次の如し。

	A	B	C	D	E	F	G	H
pH	8.0	8.3	8.2	8.3	7.7	7.4	7.5	7.5
沈澱量g	0.2414	0.3915	0.3022	0.3072	0	0	0.0965	0.1711

AとBを比較してAの方沈澱量甚だ少きはpHの小なる爲であらう。A 50ccに水50cc Na_2HPO_4 飽和液30cc加へ之にNaOH各0.15g, 0.3g, 0.5gを加へたものABC及びA 50ccに水40cc Na_2HPO_4 飽和液30ccを加へ之にNaOH 1g, 3g, 5g加へたものDEFの3組を作り1日放置後液のpHを測定し又沈澱量を秤量した結果次の如し。

	A	B	C	D	E	F
pH	8.1	8.4	9.2	9.7	11.4	13.2
沈澱量g	0	微量	0.1506	0.4768	0.3805	0

ABに於て沈澱量少きはpHの小なる爲で又Fに於て0なるはpHの大に過ぐる爲である。即ちアミノ酸液中にても多量の結晶を生成しこの點醤油に比して餘り劣らない。アミノ酸液50cc中に0.3506gを含有し、更に外部より燐酸鹽を補給すると0.4768gに増加する。前項4bに記載した醤油Cの例に見る時は50cc中0.4558gが最大で燐酸鹽を補給したものは0.5169gに増加して居る。アミノ酸液に於て燐酸鹽の補給により沈澱量の増大著しきはマグネシウムの割合に燐酸の少き爲であらう。試料0.2705gを灼熱すると殘渣0.1246gを得た。之は $Mg_2P_2O_7$ に相當するものである。又別

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

に試料0.6967gに付きアムモニアを定量するとn/5 H_2SO_4 11.5cc要した。NH_4として0.0414gにて試料0.2705gに換算すると0.0161gである。又殘渣0.1246gの$Mg_2P_2O_7$に相當する$Mg_2P_2O_8$の重量を算出せば0.1336gであり、NH_4:$MgPO_4$=1:1にて$NH_4MgPO_4XH_2O$ なることを知るも後述4.fに於ける考案により本結晶は$NH_4MgPO_46H_2O$と思はれる。

e 醬油及びアミノ酸液中に於ける生成と消失

醬油50ccに水50ccを加へ之にNaOH各 0.15g, 0.3g, 0.5g, 1g, 1.5g, 2g, 3g, 4g, 4.5g, 5.0gを加へたもの及び醬油50ccにNaOH 0.5g加へたもの合計11組を作りABCDEFGHIJKとなす。1日放置後液のpHを測定し、又沈澱を秤量した結果次の如し。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
pH	8.3	8.3	9.9	10.2	11.2	12.6					9.3
沈澱量g	0.1143	0.0460	0.4772	0.4272	0.1656	0	0	0	0	0	0.1672

之より見るにpHは10附近の場合沈澱量最も多く濃度大なる場合即ちKにては甚だ少い。アミノ酸液の場合にてもpH 10附近が最も多い樣である。諸味搾汁50ccに0.8%NaOHを添加して放置すると1日後結晶生じその時のpH 8.8であるが3日後になれば消失し後に多量の酵母繁殖して器底に沈積せるを認む。この時のpHは6.0で溫度は28°Cであつた。この場合3日間にて結晶消失したのは昭和13年9月9日～12日の割合に溫暖なる季節に行つた實驗である爲でこの點を更に確むる爲に次の實驗を行つた。生揚醬油及びそれを50°C附近に30分間加溫して火入したものを各50ccに 0.8% NaOH 50cc加へたものを昭和13年12月6日に調製し翌日結晶生じたる故pHを測定し更に長時日放置したるに同月21日結晶消失するに至つた。この時のpHは6.0であつた。

	結晶始めのpH(14°C)	結晶消失した時のpH(17°C)
生揚醬油	8.0	6.0
火入醬油	8.0	6.0

氣溫の低き14～17°Cの季節にあつては結晶消失するに15日間を要した。この時も多量の酵母が器底に沈積せるを認めた。アミノ酸液中に於ける結晶は酵母存在しない爲に消費さるゝ事なく從つて消失しない。諸味搾汁中にマグネシウムアムモニウムの多いもの程酵母其他細菌の榮養分が多い譯で從つて蛋白質等の分解もよく行はれ醱酵經過中好影響を及ぼすものと思はれる。

f 醬油及びアミノ酸液のpHと結晶形びその組成

醬油50ccに0.8～1%NaOHを添加して生成せる結晶はpH 9附近のものは最も美麗で絹糸樣光澤を示し柱狀で長さ3mm位を普通とする。實物は顯微鏡寫眞Cに見る如く稜柱狀をなす。40～60°Cに火入した醬油50ccに0.8%NaOH 50cc添加しpH 8～8.5にて生成したものは長短各種の柱狀結晶を混合し長きものは3～4mmを普通とするが時には1cm位のものもある。短きものは1mm位にしてC圖に示したものと同じ形狀である。又火入しないものでもpHを8附近に調節して生成させたものは矢張り柱狀のものであることは火入したものの場合に同じ。火入しない醬油50ccに水

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

50cc NaOH 2g 加へたものは長柱狀にてB圖に示した樣な形狀となり光澤がなくなり白色となり長さ5mm位のものを普通とする。この時のpHは11.2であつた。又醤油50ccに水を加へずにNaOH 0.5gを加へたものは短柱狀の1mm位の長さのものを少量生じた。之はC圖に示した小結晶の樣な形狀のものである。この時のpHは9.3にてpHのみから申せば寧ろ長柱狀結晶を生ずべき好適條件に該當するがこの場合は寧ろ母液の濃度が大に過ぎる爲に小結晶を生じたものと思ふ。アミノ酸液50ccに水50ccを加へ NaOH 1g及び2g加へて生成したものは醤油の場合のものと形狀全然異り、集合性粉狀、星狀、楔形狀、短柱狀等雜多でこの時のpHは9.9である。A圖に示す楔形狀結晶はその1例を示す。アミノ酸液50ccに水50cc NaOH 0.5g及びNa_2HPO_4飽和液30cc NaOH 1g及び3gを加へたものに付て生成せしめた結晶はpHの增加と共にA圖に示す如き柱狀より進化して次第に針狀となり來り、遂にB圖に示す如き醤油よりのものと相似の形狀となる。この時のpHは9.2, 9.7, 11.2である。特にpH 11.2のものは長針狀である。以上を總括するに一般に醤油もアミノ酸液もpH 10附近にて最多量の結晶を生ずるが、その形狀及び外觀は大いに異る。即ちpH8~8.5で醤油の方は柱狀で絹糸樣光澤あり、アミノ酸液では主として粉狀其他の異形であり光澤が無い。アミノ酸液に燐酸鹽を添加して始めて光澤ある針狀の結晶を生じ pH 11.2 にて生ずる醤油のものに似て來る。pHの大となるに從ひ例へばpH 11.2となれば長針狀となる。之等結晶の組成を確むる爲に次の如く實驗した。醤油には等容の0.8% NaOHをアミノ酸液には等容の水及び水100ccに付4gの割合のNaOHを加へ1日放置後結晶を集め水洗を繰返し更に少量の鹽酸に溶解し0.8% NaOHを加へ行くにpH 6.2にて多量の粉狀結晶を生ず。之は光澤無く白色を呈す。アミノ酸液よりのものも醤油よりのものも全く同じ。之を傾瀉し水洗を繰返し更に無水酒精にて洗滌し空氣乾燥して一定量をとり白金坩堝中に灼熱し殘渣を原試料に對する百分率にして示せば何れも45.5%を示し$NH_4MgPO_46H_2O$に對する$Mg_2P_2O_7$の計算値なる45.4%に一致て居る。

	試料	灼熱殘渣	$\frac{\text{灼熱殘渣}}{\text{試料}}\times 100$
醤油の方	0.1380	0.0628	45.5
アミノ酸液の方	0.1568	0.0713	45.5

次にこの粉狀結晶を取去つた母液に更に0.8% NaOHを加へ放置したるに1日後pH 7.5 (12°C)にて醤油の方には針狀絹糸樣光澤ある結晶を生じた。又アミノ酸液の方も同樣に pH 11 (12°C)にて針狀結晶を生じた。以上兩者を水洗して酒精及びエーテルにて更に洗滌し空氣中に放置して乾燥したるものは兩者共D圖に示せる如き光澤ある針狀結晶である。一定量を取りて灼熱し殘渣の原試料に對する百分率を求めると

	試料	灼熱殘渣	$\frac{\text{灼熱殘渣}}{\text{試料}}\times 100$
醤油の方	0.0538	0.0242	45.0
アミノ酸液の方	0.0496	0.0226	45.6

即ち先に得た粉狀のものと同樣に$NH_4MgPO_46H_2O$の組成を有することを知る。醤油中の燐酸

NII-Electronic Library Service

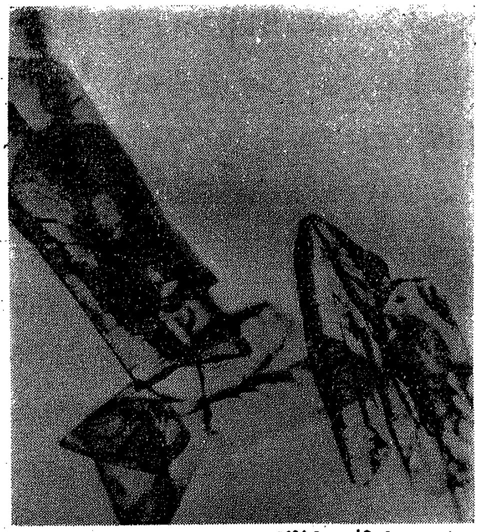
The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

マグネシウム・アムモニウム粗結晶を再結晶した母液から pH 8 附近に於て E 圖に示す如き結晶を得た。灼熱殘渣に對する原試料の百分率は49%にて試料を1ヶ月以上空氣中に放置して後再試驗したるに 48.6%であつた。$NH_4MgPO_45H_2O$ として計算すれば 49% となるから本結晶を $NH_4MgPO_45H_2O$ と認め度い。次に醤油及びアミノ酸液より得た粗結晶の結晶水は5か6かに付て考へて見るに今粗結晶を種々異る時日に於て分離し各別に水洗のみを行つて大氣中に1ヶ月以上放置したものを灼熱して殘渣の原試料に對する百分率を求めたるに次の如し。

	A	B		A′	B′
アミノ酸液の方	45.5	45.9	醤油の方	45.4	45.5
	A, B: 雑形		A′, B′: 柱狀		

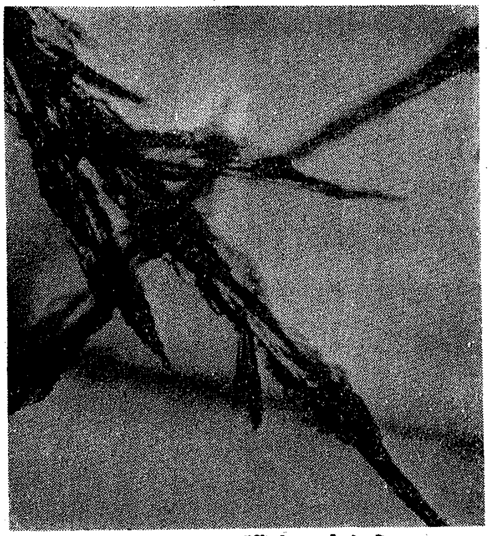
之等は灼熱時何れも炭化した。又醤油の方に付て再結晶したものは 45.5%であつた。之より見るに炭化すれども不純物は左程多くない事が分る。今若し粗結晶が$5H_2O$を有するものとせば灼熱後原試料に對し 45.5%近くの數値を示すには不純物は有機物として8%含有されて居る筈であるが斯かる多量含まれて居るものとは考へられない故に粗結晶の組成は $NH_4MgPO_46H_2O$ と考ふる方が宜しいと思ふ。

A



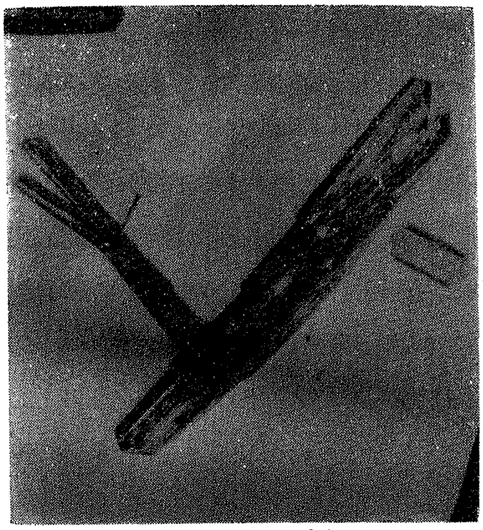
pH 9.9 にてアミノ酸液より生成した $NH_4MgPO_46H_2O$
一部光澤あり。

B



pH 11.2 にて醤油より生成した $NH_4MgPO_46H_2O$
光澤なし。

C



pH 9 にて醤油より生成した $NH_4MgPO_46H_2O$
光澤あり。

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

D

アミノ酸液の方より再結晶法pH6附近にて得たる $NH_4MgPO_46H_2O$ 光澤あれども集合すれば光澤消ゆ

E

醬油の方より再結晶法pH 8附近にて得たる $NH_4MgPO_45H_2O$ 光澤著し。

總　　括

1. 醬油中より出現した結晶塊の組成は $Na_2SO_410H_2O$ であつた。

2. 醬油に硫酸を添加して生成した硫酸カルシウムは $CaSO_42H_2O$ であつた。

3. 醬油及びアミノ酸液にアルカリを加へて生成した結晶は共に $NH_4MgPO_46H_2O$ にて、結晶形により組成の變化なきことを確めた。

4. 醬油及びアミノ酸液に於ける燐酸マグネシウム・アムモニウムの成因及び醬油諸味熟成との關係を考究し、このものは小麥大豆の酵素分解により生成するもので熟成と共に多量に生じ、諸味搾汁 100cc 中 1g 以上を含有するものは熟成して居る。該結晶は又アミノ酸液よりも多量に析出することは醬油と同じく、只結晶形に差異あることを知つた。又醬油及びアミノ酸液中に析出する重量と pH との關係を考察し pH 10.0 にて最多量に生じ、これよりアルカリ側及び酸側となるに從ひ何れも沈澱量減少し pH 11.2, pH 6.0 となれば何れも結晶を生じないか又は消失するに至る。一般に醬油は pH 8～8.5 附近にては短柱狀結晶を生ずるがアルカリ側となれば次第に結晶が纖細となり pH 11.2 に至りて最も長く 5mm 位となる。又母液濃度大なる時はアルカリ側にある場合例へば pH 9.3 附近にても柱狀結晶を生じ而も生成量少い。アミノ酸液の場合は pH 大なる場合でも短柱狀及び粉狀其他の雜形で之に燐酸鹽を添加するれば長柱狀結晶となり光澤を生ずる。又針狀柱狀共に同じ組成のものであることを知つた。

昭和13年11月30日稿　　　　（於香川縣醬油試驗場）

NII-Electronic Library Service