旬供試), 露地はさつきみどり (7月中旬), 抑制は夏秋節成2号 (前期は10月下旬, 後期は12月上旬採取) をおのおの可食時期に採取し分析, 官能審査した。ビタミンCは露地がハウス栽培に比し総ビタミンCが多く含まれ, かつ還元型ビタミンCの含有率が高い特徴が見いだされた。しかし味覚については, 4試験区で多少特徴があるような結果が得られた。また抑制前期と後期のキュウリの味覚は, 遜色のないものと判定された。

文 献

- 1) 高間総子, 福田修三, 豊巻由美子, 豊巻孝子, 斎藤 進: 栄養と食糧, 26, 329~332 (1973)
- 2) 斎藤 進, 高間総子: 第20回日本栄養改善学会講演集, 232 (1973)
- 3) 斎藤 進, 高間総子: 日本食品工業学会総会発表要旨集 (1974)

(昭和49年3月13日受理)

梅酒有機酸のブチル化法による ガスクロマトグラフ分析

広 田 才 之*, 近 藤 国 男**
佐 藤 寿*, 中 島 颯 三***

* 日本大学農獣医学部

** 東京都立町田工業高校工業化学科

*** 目白学園女子短大生活科学科

Nonvolatile Organic Acids of Ume-shu Detected by Gas Chromatography after Esterification with 1-Butanol

Saishi HIROTA*, Kunio KONDO**

Hisashi SATO*, Kenzo NAKAJIMA***

* College of Agriculture and Veterinary
Medicine, Nihon University Setagaya-ku, Tokyo

** Tokyo Metropolitan Machida Industrial
Senior High School, Machida-shi, Tokyo

*** Meiji Gakuin Women's Junior College,
Shinjuku-ku, Tokyo

Ume-shu (Japanese plum liqueur) was prepared by the conventional method in this study.

Nonvolatile organic acids of Ume-shu were separated by ion-exchange chromatography.

Analysis of the acids after butylation by gas chromatography led to the detection of eight components, two of which were benzoic and succinic acids not reported hitherto in Ume-shu.

(Received September 24, 1974)

梅酒の歴史は古いが, 昭和37年に13種の果実酒の製造が一般家庭でも許可されてから急速に普及した。その味は, 砂糖の甘味と梅に含まれる有機酸による酸味とがほどよくミックスされたアルコール飲料として賞味されている。有機酸としては, クエン酸, リンゴ酸のほかい

くつかの微量の有機酸が含まれているとの報告^{1)~3)}もあるが, いまだ明らかでない点も多い。また, 梅の仁に含まれるアミグダリンが熟成中に変化して, 芳香族酸の生成なども考えられるが確かではない。また, 梅を仕込むことにより, 有機酸の一部はエステル化するものと思われる。これら有機酸を分離することは, 酸や香氣成分を明らかにするうえで必要である。有機酸の分離定量法としては, カラムクロマトグラフィー, ペーパークロマトグラフィー, ガスクロマトグラフィー (以下GCという) などがある。GCで不揮発性の有機酸をそのまま測定することは困難であるが, エステル化⁴⁾⁵⁾により測定は容易となる。ここではブチルエステル化して, 梅酒中の有機酸を検索したので報告する。

実 験 方 法

1. 試料調製法

梅酒試料は, ごく普通に家庭で行なわれている仕込方法で行なった。すなわち, しょう酎 (アルコール分35%) 1.8l にグラニュー糖 1.0 kg を溶解し, それに梅の実 (白加賀種) 1.4 kg を仕込み, 暗所でガラスビンに保存した。

2. 梅酒中の有機酸の測定

1) 梅酒有機酸の捕集 梅酒 50 ml をイオン交換樹脂アンバーライト CG-120 を充填したカラム (2.5φ×20 cm) に通して, 遊離の有機酸とした。この有機酸は, さらにイオン交換樹脂アンバーライト CG-4 B を充填したカラム (2.5φ×20 cm) に通して有機酸を吸着した。カラムは純水でアルカリが検出しなくなるまで, 洗浄を行なった。吸着した有機酸は, 100 ml の2N水酸化アンモニウムで溶出した。カラムは純水でアルカリ性なくなるまで洗浄して, 2N水酸化アンモニウム溶出液と合せた。これをロータリーエバポレーターを用いて, 約50 ml 程度に濃縮した。濃縮液は再びイオン交換樹脂アンバーライト CG-120 に通して, 有機酸アンモニウムを遊離の有機酸とした。カラムは純水で酸性が認められなくなるまで, 洗浄を行なった。洗浄液は有機酸の液と合せ, ついでこれをロータリーエバポレーターを用い55°C

* 〒154 東京都世田谷区下馬 3-34-1

** 〒194-01 東京都町田市市山崎 26

*** 〒161 東京都新宿区下落合 4-31-1

以下で蒸発乾固した。

2) 有機酸のブチル化 蒸発乾固した有機酸は、ブタノール 20 ml に溶解し無水硫酸ナトリウム 2 g を加え触媒として、濃塩酸 3 滴を加え、これに還流冷却器を付けて、15 分間加熱煮沸させて反応を行なった。

3) 標品有機酸のブチル化 標品有機酸（クエン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、マンデル酸、シュウ酸、安息香酸）の各 1 g に、ブタノール 20 ml を加え溶解し、無水硫酸ナトリウム 2 g を加え、さらに濃塩酸 3 滴を加えて還流冷却器を付け、15 分間加熱煮沸させて反応を行なった。

4) 測定 標品有機酸ブチルエステル、梅酒有機酸ブチルエステルについて、ガスクロマトグラムを求めた。また、梅酒を直接マイクロシリンジでとり、ガスクロマトグラムを求めた。

実験結果

梅酒のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示すように、ベンズアルデヒド、クエン酸トリエチルエステルが検出された。梅酒中の有機酸をブチルエステルした場合のガスクロマトグラムは Fig. 2 に示すように、ピークが 8 種認められた。そのうち、ピーク成分 $t_R=2.6$ 分は、シュウ酸ジブチル、 $t_R=3.0$ 分は、安息香酸ブチル、 $t_R=4.2$ 分は、コハク酸ジブチル、 $t_R=12.0$ 分は、リンゴ酸ジブチル、 $t_R=49.2$ 分は、クエン酸トリブチルであることが標品有機酸のブチルエステルとの保持時間の一致より確認された。

Fig. 1. Gas chromatogram of Ume-shu.

E: ethanol, 1: benzaldehyde, 2: triethyl citrate. Column: DEGS 5% H_3PO_4 1% on Chromosorb W 60/80 mesh stainless steel tube 2 m $\times$ 2.5 mm I.D., temperature: column oven 155°C, N_2 flow 40 ml/min.

Fig. 2. Gas chromatogram of organic acids esterified with 1-butanol in Ume-shu.

1: dibutyl oxalate, 2: butyl benzoate, 3: dibutyl succinate, 4, 5, 6: unknown, 7: dibutyl malate, 8: tributyl citrate, B: butanol. Column: DEGS 5% H_3PO_4 1% on Chromosorb W 60/80 mesh stainless steel tube 3 m $\times$ 2.5 mm I.D., temperature: detector and injection 240°C column oven 185°C, N_2 flow 60 ml/min.

考察

GC によって梅酒中の有機酸 5 種が確認されたが、なお未知のピーク成分が 3 種ほどあることが推定された。有機酸のうち一般にクエン酸、コハク酸、リンゴ酸、シュウ酸⁷⁾は植物中、ことに果実類に広く分布していることは知られているが、青梅にこれらの有機酸が存在していることも知られており、これら有機酸が梅酒中にも存在していることは十分考えられる。

梅酒にリンゴ酸、クエン酸、シュウ酸および酒石酸が含まれていることは、報告^{1)~3)}がある。本実験により、著者らは新たに、コハク酸、安息香酸⁶⁾が含まれるものと推定した。安息香酸は、梅の仁に含まれるアミグダリンが分解し生成したベンズアルデヒドが、熟成中に一部酸化し生じたものと考えられる。

文 献

- 1) 横塚 勇, 後藤照二: 醸協, **59**, 633 (1964)
- 2) 中島頭三, 芥川恭子, 広田才之, 近藤国男: 目白学園女子短大紀要, **8**, 17 (1972)
- 3) 中島頭三, 広田才之, 近藤国男: 目白学園女子短大紀要, **9**, 99 (1973)
- 4) 山下市二, 田村太郎: 食品工誌, **19**, 62 (1972)
- 5) 山下市二, 田村太郎, 吉川誠次, 高波修一: 農化, **48** (1974)
- 6) 中島頭三, 近藤国男, 佐藤 寿, 広田才之: 第 28 回日本栄養・食糧学会総会発表要旨 (1974)
- 7) 横山正實: 食品と栄養の化学 (1969), 三共出版 (東京)

(昭和 49 年 9 月 24 日受理)