- (5) 朝井勇宜, 室岡治義 : 本誌, 30, 1(1956).
 (6) R. L. Reid, M. Lederer : * *Biochem. J.* 50, 60 (1951).
 (7) D. Cavallini, N. Frontali, G. Toshi : *Nature*, 163, 568 (1949).
 (8) F. Feigl : Spot tests (1954) p. 245.
 (9) *ibid.* p. 247.
 (10) *ibid.* p. 249.
 (11) S. Kheshgi, H. R. Roberts, W. Bucek : *Applied Microbiol.*, 2, 183 (1954).
 (12) J. Kamlet : *U. S. Patent* 2, 314, 831 (1943).
 (13) W. E. Barch : *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3653 (1933); 矢野勝太郎 : 醸工誌, 23, 22 (1945).
 (14) R. Pasternack, E. V. Brown : *U. S. Patent* 2, 197, 021 (1940).
 (15) S. Isbell, B. Holt : *J. Research. Natl. Bur. Standards*, 35, 433 (1945).
 (16) T. E. King, V. H. Cheldelin : *Biochim. et Biophys. Acta*, 14, 108 (1954).

清酒及び合成清酒の酸化還元電位について (第 7 報)*

合成清酒と清酒, 醪, 酏などとの混和に於ける酸化還元電位の変化について

宮 地 昇, 栢 原 健 二 (三楽酒造株式会社研究所)

昭和 31 年 10 月 24 日 受 理

[I] 緒 言

著者等は前報^(1,2,3)までに合成清酒及び清酒酏, 醪の製造の各工程に於ける酸化還元電位の測定結果及び両者を比較した結果について述べ, 且つ両者の間にはかなり大きな差のあることについて述べた。即ち合成清酒の電位は常に高い電位 (rH 18.5~21.0) を示し, より酸化的状態にあることが分るが, 清酒酏, 醪, 新酒等は合成清酒に比して常に低い電位を示し (酏 rH 9.0~14.0; 醪 rH 8.0~10.0; 新酒 rH 11.0~13.5), 特に醱酵中の状態では更に低い電位 (rH 7.0) を示し, 合成清酒より還元的な状態にあるものなることが分るのである。而らば合成清酒に此等酏, 醪, 新酒等の比較的少量 (米として 5%) を混和した場合, 時日の経過と共に, その酸化還元電位に如何なる変化が生ずるかについて種々試験を行った。即ち合成清酒に酏, 醪, その他の醱酵液を少量 (米として 1~5%) 混和すると, 非常に屢々混和後に或は貯蔵中に, その程度に大小の差はあるが, 香味に変化又は悪化をもたらすことは本報告の第 1 報⁽¹⁾に述べたが, この「変香味」の現象と混和後の酸化還元電位の変化との間に何らかの関連が見出せるか否か検討した。

従来清酒及び合成清酒を製造する際, その製造過程又は製品の貯蔵中に起る変香味の原因としては所謂火落菌, 産膜酵母等の汚染による微生物に原因のある場合は従来多くの研究があり^(4~7), 又, その対策も立てられ実施されてはいるが, 本報告に述べる如く微生物とは全く無関係に起る「変香味」の現象については従来殆ど研究は無く, 僅かに醸造器具の不備による清酒の变质について 2, 3 の報告^(8,9)があるにすぎない。特に合成清酒に酏, 醪, 新酒その他の醱酵液を混和する場合屢々起る「変香味」の現象については既に早くから確認されていたにもかかわらず, 従来その原因機構は不明であり, 研究もなく, 従って対策もないままに過ぎてきた。唯かかる「変香味」を来したもののについては今までは多量の活性炭素又はその他の吸着剤の使用後に然らざる良いものと適当に配合して製品の悪化を糊塗して来たのであるが, 活性炭素の使用では余り矯正出来ないことが多く, 又一時は悪い香味が或程度除去出来ても数日後に再び悪い香味の現われることが多いのである。

本報ではこの混和後に起る変香味の現象と酸化還元電位の変化, I. T. T. 値の変化との間にある関連がみられたので報告する。

[II] 実験及び実験結果

実験 A. 酏, 醪, 新酒と合成清酒との混和試験

試験に用いた酏, 醪, 新酒, 合成清酒は次の通りである。

酏 : 速酏酏で前報⁽³⁾と同じ仕込配合のもので, 酏立後 17 日 (枯し期間), rH 11.6 のものを使用。

* Oxidation-Reduction Potentials of Sake and Synthetic Sake. Part VII. On the Oxidation-Reduction Potential Changes after Mixing Sake, Mash or "Moto" in Synthetic Sake.
 By Noboru MIYACHI and Kenji KAYAHARA (Research Institute of Sanraku Shuzō Co., Ltd.)

醪：速醸醪の醪で前報⁽³⁾と同じ仕込配合のもので、留後21日（地泡）rH 8.2 のものを使用。

新酒：速醸仕込により製造されたもので、上槽、滓引、濾過したもので rH 12.0 のものを使用。

合成清酒：純合成法（懸垂法）により製造されたもので、その仕込配合はほぼ前報⁽²⁾に記載の通りで、昭和26年2月の第1級合成清酒審査に合格したもので、割水前のものを試験に供した。これらは rH 18.5~19.0 であり、以下の試験に供したものはそれぞれタンク号を異にするものである。

混和率は現在国税局で許可されている使用量は米として5%（酒に対する重量%）であり、これを醪なり、新酒なりの量に換算するとほぼ1割（添加した酒精分は除く）になるので、混和率は1割とした。測定法はすべて

第1表 醪，合成清酒混和試験

混和後日	後順	Eobsvd (Volt)	Eh (Volt)	pH	rH	唎酒結果
1		0.010	0.259	3.64	16.2	
2		0.025	0.274	3.67	16.8	
3		0.036	0.285	3.64	17.1	香味変化
5		0.047	0.296	3.65	17.5	香味悪化
9		0.051	0.300	3.67	17.7	" "
13		0.063	0.312	3.67	18.1	" "
15		0.077	0.326	3.68	18.6	" "
合成清酒}		0.087	0.336	3.71	19.0	
	醪	-0.109	0.140	3.38	11.6	

第2表 醪，合成清酒混和試験

混和後日	後順	Eobsvd (Volt)	Eh (Volt)	pH	rH	唎酒結果
1		-0.027	0.222	3.77	15.2	
2		-0.016	0.233	3.82	15.7	
3		-0.006	0.243	3.81	16.0	
5		0.010	0.259	3.82	16.6	香味変化
7		0.032	0.281	3.84	17.4	香味悪化
10		0.039	0.288	3.87	17.7	" "
15		0.056	0.305	3.84	18.2	" "
合成清酒}		0.080	0.329	3.72	18.8	
	醪	-0.240	0.009	3.95	8.2	

第3表 新酒，合成清酒混和試験

混和後日	後順	Eobsvd (Volt)	Eh (Volt)	pH	rH	唎酒結果
1		0.009	0.258	3.75	16.4	
2		0.017	0.266	3.81	16.8	
3		0.024	0.273	3.80	17.0	
6		0.031	0.280	3.83	17.3	香味変化
9		0.041	0.290	3.84	17.7	" "
13		0.051	0.300	3.83	18.0	香味悪化
15		0.060	0.309	3.83	18.3	" "
合成清酒}		0.073	0.322	3.69	18.5	
	新酒	-0.139	0.110	4.10	12.0	

前報⁽¹⁾と同じである。

混和後日を追って酸化還元電位を測定した結果、及びそれと並行して行った唎酒試験の結果は醪の場合第1表、醪の場合第2表、新酒の場合第3表、それ等をまとめて示したのが第1図である。

これらの結果よりみると、混和後の電位は醪、醪や新酒等の電位に比べると急に上昇し、その後日数を経過するに従って更に少しずつ上昇し、混和後10~15日は合成清酒の電位と余り変らない所まで高くなってしまい、これ以後は殆ど変化はない。

一方唎酒の結果よりみると醪との混和の場合は変香味は比較的早く現われ、混和後3日で既に香味に変化を来たし、5日で少し悪化し、9日以後は明らかに悪化したのが認められた。醪、新酒の場合はこれより少し遅く香味の変化が来るが、混和後7~15日で矢張り香味が悪化している。即ち電位の変化と香味の変化とがほぼ並行して起きて来ている。

第1図 新酒，醪，醪と合成清酒との混和試験
↙ 変香味

実験 B. 古酒と合成清酒との混和試験

新酒は前報^(1,3,10)に述べたように低い電位を示すのであるが、これを火入貯蔵して約半年以上経過して古酒になると、電位はその間徐々に上昇し、rH16.0~17.5位を示すようになり、合成清酒の電位と余り変わらない位高い電位になるのである⁽¹⁾。この古酒との混和試験を前と同様に行った。

古酒としての試料は次の2種を選んだ。

古酒 (I) …市販特級清酒 (昭和26年11月市販のもの) 古酒 (II) …醸造試験所製の吟醸酒

合成清酒は前述と同様なるも昭和26年10月の第1級合成清酒の審査に合格したものである。

混和後の酸化還元電位の変化を測定した結果はそれぞれ第4表、第5表で、これらをまとめて図示したのが第2図である。

第4表 古酒 (I), 合成清酒混和試験

混和後 日 順	Eobsvd (Volt)	Eh (Volt)	pH	rH	馴 酒 結 果
1	0.056	0.305	3.80	18.1	
3	0.059	0.308	3.84	18.3	
5	0.062	0.311	3.84	18.4	香味変化せず
10	0.060	0.309	3.87	18.4	" "
15	0.065	0.314	3.85	18.5	" "
合成 清酒 }	0.074	0.323	3.72	18.6	
古酒 (I) }	0.024	0.269	4.07	17.4	

第5表 古酒 (II), 合成清酒混和試験

混和後 日 順	Eobsvd (Volt)	Eh (Volt)	pH	rH	馴 酒 結 果
1	0.063	0.312	3.82	18.4	
7	0.068	0.317	3.88	18.7	香味変化せず
15	0.070	0.319	3.85	18.7	" 変化せず
30	0.072	0.321	3.87	18.8	" "
60	0.076	0.324	3.87	18.9	" "
合成 清酒 }	0.074	0.323	3.72	18.6	
古酒 (II) }	0.021	0.270	4.13	17.6

第2図 古酒, 合成清酒混和試験

* [註] 極めて厳密に云えば、古酒の場合でも、極く僅少の香味の変化が起ることもあるが、醗や新酒の場合に比べてその変化は極めて軽微であり、実際問題として何等考慮する必要のない程度のものである。

実験 C. I.T.T. 値の変化。

前実験と同様に混和したものについて混和後のI.T.T.値を測定した結果は、新酒の場合第6表、古酒の場合第7表であり、これらをまとめたのが第3図である。混和率は前と同じである。唯I.T.T.値の測定は前報⁽⁹⁾と

第6表 新酒のI.T.T.値

混和後 日 順	I.T.T. 値(分)			馴 酒 結 果
	合成清酒	新 酒	混和酒	
1	240	8	165	
2	—	—	170	
3	—	—	180	
5	240	9	190	香 味 変 化
8	—	—	200	" "
15	—	11	205	香 味 悪 化
25	240	18	210	" "
40	—	23	210	" "
65	240	42	220	" **

第7表 古酒のI.T.T.値

混和後 日 順	I.T.T. 値(分)			馴 酒 結 果
	合成清酒	古 酒	混和酒	
1	240	180	220	
2	—	—	220	
3	—	—	220	
5	240	180	220	香 味 変 化 せ ず
8	—	—	220	" "
15	—	—	220	" "
25	240	180	220	" "
40	—	—	230	" "
65	240	190	230	" "

** [註] 香味悪化したものでも長日数を経過すると若干熟成の効果が現われ、混和後65日のものは香味に悪化を来したものの混和後15~25日のものに比べれば幾分良く感ぜられた。

第3図 I.T.T. 値の変化

✓ 変 香 味

言って良い位であり、このことは剛酒的にみると古酒の場合は、新酒や醪等の混和の場合に見られるような香味の変化又は悪化は起きて来ないという事実とよく符合している。この「変香味」の現象は同じ醪や酏でも未熟成の若い醪や酏、その他種々の未熟成の醱酵液、又新酒でも上槽後間もない新しいもの等を混和するとき最も強く表われてくるのであるが、前記の実験結果から酸化還元電位に急激な変化を与えるために香味の変化又は悪化が起るのであるという推定がなされても良いのではないかと考えられる。即ちより還元的な状態にある醪、酏、新酒を急に合成清酒と同じ位に酸化的な状態まで電位を高めるために香味の変化が起ると解せられる。従って、充分熟成せしめて古酒にしてから合成清酒に混和する方法は変香味の一つの防止法といえるのであり、又、醪や新酒のときに混和しても、還元的な低い電位に保つことが出来れば香味に変化は起きて来ないであろう。実験CのI.T.T. 値の測定結果からも前述とほぼ同様のことがいえる。

前述の如く、混和後に起る変香味の機構については一応説明が得られたようであるが、次に述べる如く此の仮説のみでは完全に説明出来ないいくつかの事実がある。それは第1報に述べた如く、1～5%の少量の米を使用して清酒酏、醪、新酒及び其の他種々の醱酵液を作り、これを純合成法により製造した合成清酒と混和して品質改良を試みた際、その実験数の約8割以上混和後に、又は貯蔵中に香味に変化を起こし、所謂「くせ」のある酒になったのであるが、この初めの実験には古酒は一つも使用しなかったので、実験数の1部に変香味を殆ど起さないものがあつたのは何故であるか、又変香味を起す時期に遅速があり、早いものでは混和当日に既に起すものもあり、遅いものでは混和後10～15日で始めて起すものもある。これは何故であるか、又、変香味の程度に大小の差のあるのは何故であるか、又、通常の清酒醪に添加する30%アルコールの電位はほぼrH 18～22（稀釈水に水道水を用いた場合）であり、合成清酒のrHに類似しているが、醪を合成清酒に混和して変香味を起すことが多いのに、これに比して添加量は少いが30%アルコールを醪に添加した場合変香味が起きないのは何故であるか、これ等の諸問題についての説明は後報に述べる。

〔IV〕 要 約

1. 清酒酏、醪、新酒等の比較的少量を合成清酒に混和すると酸化還元電位は急激に上昇し、混和後10～15日は合成清酒の電位とほぼ同程度まで高い電位となる。この電位の変化と並行して香味の変化又は悪化が起ってくる。
2. 古酒との混和の場合は電位の変化は殆どおきないし、又香味の変化も殆どおきてこない。
3. 混和後の酸化還元電位の変化と香味の変化との間の関連が推定される。

同様な事も短時間で測定可能にするため指示薬の脱色率を10%とした。

この結果でも前実験とほぼ同様のことがみられる。即ち新酒は合成清酒に比して遙かに低いI.T.T. 値を示しているのに、此を混和したものでは混和によりI.T.T. 値は急上昇し、その後も徐々に上昇し、混和5日以後は明らかに香味の変化が感ぜられた。古酒の場合は古酒のI.T.T. 値は新酒に比し高い値であり合成清酒に近い値を示しているのに、混和後のものもI.T.T. 値に大きな変化はない。一方剛酒結果でも古酒の場合は殆ど香味の変化は起きていない。

〔III〕 考 察

実験Aの結果に見られるように、酏、醪、新酒等のような低電位のものを電位の高い合成清酒に比較的少量を混和するときは、いずれの場合も混和後短時間の間に酸化還元電位に急激な変化を起し、それと香味の変化又は悪化がほぼ並行して起って来ていることが分るのである。且つ、実験Bの結果からは古酒との混和の場合は混和後の酸化還元電位には殆ど変化はないと

4. I. T. T. 値の測定結果からもほぼ同様のことがい得る。

終りに臨み、終始御懇篤な御指導を賜った東京大学坂口謹一郎教授、朝井勇宜教授、三楽酒造株式会社常務取締役武田義人博士、同研究所次長尾崎浅一郎博士、並びに発表を許可された三楽酒造株式会社鈴木三千代社長に深謝致します。なお九州大学本江元吉助教授の御懇篤なる御助言に対し、又、貴重なる試料を戴いた醸造試験所山田所長、鈴木明治技官に深謝致します。

(本報告は昭和26年春の日本農芸化学会大会、一部は翌27年春の同大会にて講演した)

(1) 宮地 昇, 栢原健二 : 本誌, 30, 485(1956).	(1935).
(2) 宮地 昇, 栢原健二 : 本誌, 30, 489(1956).	(7) 塚原寅次 : 醸協, 50, (4), (5), (7),
(3) 宮地 昇, 栢原健二 : 本誌, 30, 770(1956).	(9), (1955).
(4) 高橋慎造, 鈴木 彰 : 本誌, 8, 1064(1932).	(8) 山田正一 : 醸試報, 128, 35 (1939).
(5) 山崎何恵 : 本誌, 5, 377, 399 (1929).	(9) 山田正一 : 酒類工業, p. 201.
(6) 山田正一, 高岸勝一郎 : 醸試報, 122, 31	(10) 宮地 昇, 栢原健二 : 本誌, 31, 61(1957).

カルニチン類物質の研究†

DL-γ-Trimethylamino-β-hydroxypropanesulfonic Acid

(DL-Anticarnitine*) の合成

松井正直, 宮野真光, 寺田 豊 (東京大学農学部)

昭和 31 年 10 月 26 日 受 理

Fränkel, Blewett⁽¹⁾ は酵母又は肝臓の抽出物の活性炭吸着部(葉酸であることが後に判明)と非吸着母液とが *Ephestia kuehniella* (スジコナマダラメイガ) 及び *Tenebrio molitor* (茶色コメゴミムシダマシ) の幼生の生育に必須の因子を有していることを発見し、後者を vitamin B₇ と命名した。Carter等⁽²⁾は B₇ を結晶状に分離し、更にこれが carnitine (γ-trimethylamino-β-hydroxy-n-butyric acid) (I) であることを証明した。

一方ビタミンを含めて growth factor の functional group を他の物に替えると概して生育阻害因子になることが知られている。著者は carnitine のカルボン酸基をスルホン酸基に置換せる物質(以下 anticarnitine と仮称する)は昆虫の幼生の生長を阻害し且人体には無害の特殊な殺虫剤となる可能性を期待して、その合成を行い純粋な DL-anticarnitine を得たので報告する。

DL-Carnitine の合成経路として最初 scheme (1) を樹てたが、この経路では iodide を sulfonate に置換する時に生成物に出発物が混入し、この両者はアルコールに対する溶解度が非常に異なるにも拘らず分離精製が困難であり、且不純な sulfonate を使用して以下の反応を行った場合にははっきり同定し得ない物しか得られなかった。この計画を放棄した。

Scheme (1)

* 此の物質の生理試験は未だ行っていないから果してカルニチンに対する拮抗作用があるか否か不明であるが本名が長すぎるので紙面節約のため本文中 DL-anticarnitine と記載する。

† Studies on Compounds related to Carnitine.

Synthesis of DL-γ-Trimethylamino-β-hydroxypropanesulfonic Acid (DL-Anticarnitine).

By Masanao MATSUI, Masateru MIYANO and Yutaka TERADA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Tokyo).