甘藷酒精蒸留の際に分離する苦味成分に就て*

平 友 恒, 深川矢弥子 (京都女子大学)

昭和 32 年 10 月 30 日 受 理

甘藷を原料とした酒精発酵醪から酒精を蒸留する際にはしばしば「フーゼル」とは異なった比重の大きい油状の物質が分離してくることがある。従来この物質そのものについてはあまり研究が行われていないようで、僅かに室田氏⁽¹⁾が行ったこの物質のカビに対する発育試験結果が見られる程度である。しかしながら黒斑病に罹った甘藷に苦味を与える物質については既に大野⁽²⁾、久保田氏等⁽³⁾による詳しい研究があり、その本体は Ipomeamarone と名づけられた α -methyl, α -(ketoisohexyl)- α' -furyl tetra hydrofuran であることが明らかにされている。従って前述の酒精蒸留の際に得られる油状物質も、その主成分はまず Ipomeamarone であろうことは推察出来るのであるが、著者等はたまたまこの種の油状物質を入手する機会を得たのでこの点を追求するとともに動物に対する毒性および各種微生物に対する抗菌力をも試験して見た。その結果、著者等の予想通り甘藷酒精蒸留の際に得られる油状物質の主成分は Ipomeamarone であり、これに少量の β -furoic acid が混在していることを明らかにすることが出来た。なおここに得られた β -furoic acid はおそらく Ipomeamarone から一方の furan 核の開裂によって生じたものと考えられる。また従来から黒斑病罹病の甘藷を原料とした場合、蒸留酒精に苦味物質が混入するのではないかと懸念する業者があるが、苦味物質の本体である Ipomeamarone を酒精に混じて蒸留を行っても溜液は苦味を呈しないからまずこの心配はなく、むしろ Ipomeamarone がかなりの抗菌力を示すことから、原料甘藷中に苦味成分を 0.1% 以上も含有する場合には発酵を阻害する惧れがあるように思われる。

実 験

I. 試料の分留 試料は昭和 30 年大阪の広栄化学株式会社採集のもので淡赤褐色を呈し特異の臭気を持つ。 d_4^{15} 1.065, n_D 1.4884, $\alpha_D +22$ (1% 酒精溶液)。

第 1 回分留：試料 37 g を採り、長さ 15 cm の Widmer 分留塔をつけて分留した。

留分 No.	沸 点	収量
1	119°>/4 mm	7.5 g
2	119~120.5°/4 mm	9.2
3	残 渣	3.9

第 2 回分留：試料 56 g を第 1 回の場合と同じようにして分留した。

留分 No.	沸 点	収量
4	119°>/4 mm	11.5 g
5	119~123°/4 mm	25.0
6	残 渣	—

第 3 回分留：前記留分 No. 2 と No. 5 とを合併し、一旦エーテルに溶かして重曹水と振り、エーテル層を分けとったのちエーテルを追出して残留物について分留を行った。

留分 No.	沸 点	収量
7	124~125°/5 mm	4.0 g
8	132~142°/5 mm	20.5
9	残 渣	24.5

II. β -Furoic acid の分離 留分 No. 1 と No. 4 とを合併しこれをエーテルに溶かして重曹水と振り、エーテル可溶部分を除いた後、塩酸酸性にしてエーテルで抽出し、エーテルを追出すと結晶性物質が残る。これを稀酒精から再結晶して 0.9 g の針状結晶を得た。m. p. 123.5° (昇華)。

分 析

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
3.683	7.080	1.344	52.47	4.08
4.447	8.611	1.609	52.84	4.05
計算数 (C ₈ H ₄ O ₃)			53.59	3.60

* On the Bitter Substance separated from Alcohol Disillation of Sweet Potato Mash.
By Tomotsune TAIRA and Yayako FUKAGAWA (Kyoto Women's University)

III. Ipomeamarone 留分 No. 8 は黄橙色を呈し, 各種の理化学的恒数が Ipomeamarone と一致する。
 d_4^{25} 1.0406, n_D^{25} 1.4810, $\alpha_D^{18} + 25$ (1% 酒精溶液) (久保田氏 $\alpha_D^{25.5} + 28.07$)

分 析

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
4.958	13.001	3.920	71.56	8.85
4.898	12.824	3.866	71.45	8.83
計算数 (C ₁₅ H ₂₂ O ₃)			72.00	8.80

久保田氏等にならい試料 1.0 g に塩酸セミカルバジット 1.0 g, ピリジン 1 cc 酒精少量を加えて 3~4 日間放置し濾液に水を加えて生成した白色沈澱を集め, 稀酒精から再結晶した. m. p. 132° (久保田氏等 133~134°).

分 析

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
4.407	10.061	3.257	62.29	8.14
計算数 (C ₁₆ H ₂₆ O ₃ N ₃)			62.54	8.14

Ipomeamarone 1 g を 95% 酒精に混じ, 長さ 15 cm の Widmer 分留塔をつけて蒸留したが留液には苦味を感じなかった.

IV. Ipomeamarone の毒性 生後 4 週の雄マウスの腹腔に Ipomeamarone を乳剤にして注射した.
 LD₅₀ = 230 (200~265) mg/kg

V. Ipomeamarone の抗生力 1% の葡萄糖-肉汁寒天を用い agar plate dilution method によって 30° で 48 時間目に観察し Ipomeamarone の各種微生物に対する抗生力は次の通りであった.

被 検 菌	最少有効濃度 γ /cc	被 検 菌	最少有効濃度 γ /cc
<i>Aspergillus oryzae</i>	500	<i>Hansenula anomala</i>	1000
<i>Asp. niger</i>	500	<i>Zygosaccharomyces soja</i>	200
<i>Penicillium chrysogenum</i>	350	<i>Torula rubra</i>	200
<i>Pen. notatum</i>	500	<i>Escherichia coli</i>	<500
<i>Mucor mucedo</i>	500	<i>Proteus vulgaris</i>	<500
<i>Rhizopus nigricans</i>	500	<i>Staphylococcus aureus</i>	50
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	1000	<i>Bacillus subtilis</i>	30

本研究は日本蒸留工業株式会社取締役佐久芳男氏の後援によるもので深く感謝する. また元素分析は京大植物科学研究協会, 旋光度の測定は武田製薬研究所の神尾氏, 毒性と抗生力の試験は武田発酵研究所の緒方浩一博士に負うもので深謝する.

- (1) 室田晋次: 合成清酒酒造組合技術部会報, 第 1 号 3 (昭和 28 年).
- (2) 大野 孝: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 222 (1952).
- (3) 久保田尚志, 山口八郎, 納谷恵三, 松浦輝男,

市川信孝: 日本化学会誌, 73, 897(1952); 74, 101(1953); 74, 197(1953); 74, 10(1953); 74, 668(1953); 75, 447(1954); 77, 85(1955); 77, 248(1955); 78, 385(1956).