本研究の発表を許可された麒麟麦酒株式会社川村社長, 時国専務, 熊沢常務, 御指導賜った奥田譲先生並びに所長梅田博士, 及び直接御教示, 御鞭撻を賜った研究所尼崎分室長黒岩博士に深甚の謝意を表します。

(1) 堀江 雄: 本誌, 35, 1237 (1961).	(4) 黒岩芳郎, 堀江 雄: 特許番号第 207841 号; C. A. 49, 6380 (1955).
(2) O. Folin, V. Ciocalteu: <i>J. Biol. Chem.</i> , 73, 627 (1929).	(5) 赤堀四郎編: 酵素研究法, II, 朝倉書店, 1956, p. 295.
(3) J. R. Kimmel, E. L. Smith: <i>ibid.</i> , 207, 515 (1954).	

[農化 第 35 巻, 第 12 号, p. 1207~1211, 1961]

清酒及び合成清酒の酸化還元電位について (第 9 報)*

清酒上槽後の rH の変化について

宮 地 昇, 栢 原 健 二 (三楽酒造株式会社中央研究所)

昭和 36 年 5 月 15 日 受 理

〔I〕 緒 言

清酒醪の上槽までの酸化還元電位の変化については, 既に, 速醸⁽¹⁾, 山廃⁽²⁾, 吟醸⁽³⁾等の場合について報告し, かつ各々の差について論議した。また, 新酒と古酒との電位についても述べた。すなわち上槽直後の清酒の電位は rH で 11~13 であり, 火入後半年経過した古酒になると rH 15~18 にまで電位は上昇するのであるが, 本報では上槽後から古酒になるまでの間, すなわち, 上槽, 滓引き以後濾過火入までの間の後熟期間, 及び火入後の貯蔵期間等の間にどのように電位が変化してゆくかを測定し, かつその結果から前報⁽⁴⁾で述べた合成清酒の「変香味」の現象について, さらに一つの解明の鍵が得られたので報告する。

〔II〕 実験 方 法

酸化還元電位の測定方法は前報⁽⁴⁾に述べた通りであるが, 醪や醱の場合と異り, 試料採取を厳密にし, 第 1 図に示す如き内容約 100 cc の採取装置を用い, 内部の空気を予め窒素ガスと完全に置換し, 酒貯槽の蓋の上で手早くコックを開き (a) を天星から試料中に挿入し, 貯槽のほぼ中間よりやや下の部分より採取し, (c) より吸引し, 試料を約 1 l 流下して後, 手早くコックを閉止して実験室まで持参し, (d) のゴム管をはずし, 予め窒素ガスにて完全に置換した Michaelis 槽に 100 cc の試料を手早く入れる。すなわちほぼ完全に空気に接触することなく, 試料を測定器の中に移入するようにした。このことにより Joslyn⁽¹⁰⁾の述べる Eh で 10~12 mV, rH で 0.3~0.4 の誤差は防ぎ得る。

第 1 図 試料採取装置

〔III〕 実験結果及び考察

試験に供した醪及び清酒は総て工業的規模において製造されたもので, 総米 12 石, 10.5 水でその原料米の精白度, 仕込水の加工, 製麴等はほぼ前報^(1,2)と同様であるので省略する。

実験 A. 速醸醪の清酒 普通仕込の速醸醪より製造された清酒について上槽後の電位の変化を測定した結果は第 2 図の通りである。実験の結果は 3 つの例をのせてあるが, 上槽直後は rH 12~13 であるが, その後数日の間に電位は急激に低下し, 上槽後 7~8 日で滓引きを行うが, 滓引き直後は電

* Oxidation-Reduction Potentials of Sake and Synthetic Sake. Part IX. On the rH-Variation of Pressed Sake from the Mash.

By Noboru MIYACHI and Kenji KAYAHARA (The Central Research Laboratory of Sanraku Distillers Co., Inc.)

第2図 上槽後の rH の変化 (1) (速醸配の清酒)

第3図 上槽後の rH の変化 (2) (山麴配の清酒)

第1表 上槽後の I. T. T. 値
の変化

上槽後 日数	速 醸 実験 A の Ⅲ	山 麴 実験 B の Ⅲ
1	48 (分)	31 (分)
2	47	36
3	48	26
4	59	30
5	41	29
6	38	
7	35	38 (滓引)
8	50 (滓引)	54
9	53	43
10		40
11	47	
12		42
15	44	
16	46	
20		52
26	47	
36		59
42	55	
50		55
63	62	
83		59
92	75	

前には rH 13~14 位となる。この最後の電位は速醸に比べて若干高くなっており、また上槽後の電位の低下する程度は速醸の場合より山麴の場合の方が一般に低下の度合いが大きいようである。

実験 C. 上槽後の I. T. T. value の変化 上槽後の清酒の I. T. T. value の変化の測定結果は実験 A の Ⅲ, 実験 B の Ⅲ の場合の 2 つの例を示すと第 1 表の通りである。これは指示薬の 60% 脱色に要する時間 (分) で表わしてあるが、その変化の傾向は両者とも大略似ているようであるが、上槽直後、滓引直後が必ずしも高い値は示さず、1 日後~数日後にやや高い値が表われることもあり、この点電位の変化とは必ずしも一致しない。ただ、上槽後 70~90 日間の後熟期間中 I. T. T. value が徐々に上昇してゆくことはどの清酒についてもいえるようであり、この点は電位の変化と一致している。

実験 D. 上槽後の電位の低下と I. T. T. value との関連 前実験 A 及び B の結果でみられるように、速醸の場合でも山麴の場合でも、上槽後の電位の低下する程度は醗によって差があるが、その差が如何なる機構により生ずるかをみるために、電位の低下と I. T. T. value との関連性を調べた。即ち、I. T. T. value を異にする 3 つの醗について上槽後の電位の変化を調

位は少し上昇するが、その後は再び電位は低下する。この上槽後、滓引き後の電位の低下は清酒により若干差があるが、滓引き後の低下の後には極めて僅かずつ上昇していく。或いは清酒によっては 3 月頃、即ち滓引き後 2 カ月頃には少しく低下して、また少しずつ上昇するように見えるものもあるが、大体 rH 11 から 12, 13 と少しずつ変化してゆき 4 月中旬の濾過、火入前では大略 rH 13 位になっている。

実験 B. 山麴配の清酒

山麴配より製造した清酒について上槽後の電位の変化を測定した結果も前実験とはほぼ同様であり、4 つの例について測定結果を示したのが第 3 図である。やはり上槽後に電位に急激な低下を起している。滓引直後は若干上昇するが、ものによっては余り明確でないものもある。その後は電位は再び低下し、それから後は極めて僅かずつ上昇していき、4 月下旬の濾過、火入

第 4 図 上槽後の rH の変化 (3) I. T. T. value との関連

- (I) I. T. T. value 105 分
 (II) " 63 分
 (III) " 27 分

以上の清酒の場合の実験結果とはほぼ同様なことが葡萄酒の場合でも報告されており, Joslyn^(6,10)は葡萄酒の熟成の初期には還元即ち電位の低下が重大な役割をすると報告しており, また Krasinskii 等⁽⁷⁾は葡萄酒の壺詰後電位の低下が起り, その結果葡萄酒の香味が改良されて良くなると報告している. このことは清酒の上槽後の後熟期間中著しい電位の低下が起り, かつ電位の低下の度合の大きかったものが香味が良くなっているという事実と類似の現象と考えられる. また I. T. T. value は酸化還元に対する緩衝物質の多少, または Knorr⁽⁸⁾, Wahl⁽⁹⁾等が麦酒の場合で研究しているように, いわゆる "loading substances" の多少を表わすもので, この "loading substances" の多いものほど, 即ち I. T. T. value の低いものほど, 電位低下の度合大きく, かつ品質の安定度も高く, 香味も改良されているということは葡萄酒や麦酒等についての外国の文献と比較的良く一致している.

実験 E. 火入後の電位の変化

次に, 火入後の清酒と合成清酒との電位の変化を測定した結果は第 5 図の

第 5 図 火入後の rH の変化

と少し上昇してくる. 即ち, 火入前 rH 12.6 であったものが火入直後は rH 15.1 を示し, 火入後 4 日には rH 12.8 を示しており, ほぼ冷却した火入後 9 日には rH 13.4 となる. これと類似のことが葡萄酒の場合にも報告されており, Joslyn⁽¹⁰⁾は California 産の sherry 酒で火入とは意味を異にするが, 加温中は電位の低下を来し, 冷却すると電位の上昇することを報告している. 火入冷却後は極めて僅かずつ電位は上昇していき, 初呑切 (7 月上旬) には rH 14~15 位となる. これを夏を越して秋までおいて古酒になると rH 16~17 位となり, 合成清酒の電位と余り変らない位の電位となるのである.

一方合成清酒の方は火入によって rH 1.5 位急上昇するが, その後は冷却まで殆んど変化なく, 冷却から以後は 1~2 カ月の間に極めて僅かずつ電位は低下し, rH で約 1.0 位低下してゆくが, それ以後は殆んど変化はない. 従ってこの清酒と合成清酒との熟成について考えてみると, 両者の間にはかなりの差があるように見える.

べた. その結果は第 4 図の通りで, 上槽直後の I. T. T. 値で 105 分のもの, 63 分のもの, 27 分のものの 3 つの場合についての測定結果である. この結果からみると I. T. T. 値の高い値のものは上槽後の電位の低下する割合が少く, I. T. T. 値の低い値のものは電位の低下も大きく表われている. またこれらの清酒について喇酒した結果は電位の低下の大きく表われたものの方が香味が改良されて良くなっている. また I. T. T. 値の低い清酒では滓引き直後の電位の上昇は明瞭に表われていない.

通りである. これは蛇管火入器で 58~60° で 38 石容の珐瑯タンクに火入を行ったものであるが, その後は自然に放置して冷却せしめるのであるが, 気温まで冷却するには 8~10 日を要する. この結果は清酒と合成清酒とは非常に趣を異にし, 清酒は火入直後は電位に急上昇をきたすが, その後はやはり電位の低下が起り, 冷却するところにな

即ち清酒では rH の僅かずつの上昇, 即ち極めてゆるやかな酸化作用により熟成されるのであるが, 合成清酒では火入後は rH は余り顕著に変化はしないが, 強いていえば rH の僅かな低下, 即ち清酒とは反対にむしろ若干の還元であると考えることができる. しかし合成清酒であっても火入後1年も2年も長年経過すれば, ウィスキー等⁽¹⁾と同様にさらに極めて僅かずつの酸化作用を招来するのであるが, 普通合成清酒は火入冷却後1~2ヵ月位のものが良く喇けるのであり, それ以上になると「移り香」などがあって反って悪くなることもあり, 清酒も半年からせいぜい1年位までで, それ以後は反って悪くなるのである. 従って, 火入後半年位までのところで考えると, やはり前述の如く清酒はゆるやかな酸化作用の結果熟成するものであり, 合成清酒は逆にむしろ若干の還元によって熟成に至るといって良いと考えられる.

実験 F. 3倍増醸酒の電位の変化

3倍増醸酒の製造において, 醪と調味アルコールとの混和以後の電位

第6図 3倍増醸酒の rH

の変化について測定した結果は第6図の通りであり, 醪の電位からみると調味アルコールとの混和直後は電位に急上昇をきたし, rH 15.3 を示しているが, その翌日は急激に電位は低下し rH 10.1 となっている. 混和後4日目の上槽直後は少しく電位は上昇するが, その後は再び低下し, アルコール度数20度まで割水すると, また電位は上昇する. これは電位の非常に高い水道水を用いたからであって,

電位の低い井戸水を使用すれば割水による電位の上昇は起きないと思われるが⁽¹²⁾, しかし, 割水後は再び電位は下降し, 滓引きでも僅かに上昇を起すが, 再び低下して, 火入以後の変化は前実験とほぼ同様である. 即ち, 混和, 上槽, 割水, 滓引, 火入等の操作で一時的に電位の上昇を来すが, いずれもその後は電位の低下を起している.

以上の諸実験結果に示す如く, 上槽後に或いは混和後に電位に急激な低下が起るということは, 前報⁽⁶⁾に述べた合成清酒に醪や新酒の比較的少量を混和する際に屢々起る「変香味」の現象に対し, さらに一歩進んだ解明の鍵を与えるものである. 即ち, 前報⁽⁶⁾では混和後電位に急上昇が起るために「変香味」が起きるのであるという一つの仮説を述べたが, 本実験の結果より考察すると, 電位が急上昇するような操作を行ったときには「変香味」を起す危険が存在するが, 一度急上昇してもその後電位が低下するようであれば「変香味」が起きない. 上昇したままで推移すれば「変香味」が起る. しかして急上昇後に電位を低下する能力があるかないか, 或いは低下の度合が大きい小さいかは I. T. T. value が高いか低いかにによって左右されるなどのことがらが推定されるが, これらのことについては後報に詳しく述べる.

〔IV〕 要 約

(1) 速醸醪, 山廃醪より製造された清酒の上槽後の電位の変化を観察した. 即ち, 両者とも上槽後に著しい電位の低下が起きるが, 後者の方が前者より概して低下の度合が大きい. 滓引き直後は少し電位の上昇することもあるが, その後は再び低下し, それ以後は極めて僅かずつ電位は上昇してゆき, 濾過火入前(4月中~下旬)にはほぼ rH 13 前後を示す.

(2) 上槽後に起る電位の低下は I. T. T. value の小さいものほど低下の度合は大きい. またほぼ同一製造法のものであれば低下の度合の大きかったものほど香味は改良されている.

(3) 火入後の電位の変化は清酒と合成清酒とではかなりの差がみられ, 清酒は火入直後は電位が急上昇するが, その後低下し, 冷却以後は極めてゆるやかな電位の上昇によって熟成するものであり, 合成清酒は火入により少しく急上昇し, それ以後は余り電位に変化はないが, 強いていえば反対に僅少の電位の低下によって熟成に至ると考えられる.

(4) 3 倍増醸酒の混和以後の電位の変化を測定した。混和, 上槽, 割水, 滓引, 火入等の操作で電位は上昇するが, その後電位は低下する。とくに混和後の電位の低下は著しい。

終りに臨み, 終始御懇篤な御指導を賜った理研坂口謹一郎博士, 応微研所長朝井勇宣博士, 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教授の御懇篤な御助言に対して深謝致します。

(本報告は昭和 32 年春の日本農芸化学会大会にて講演した。)

(1) 宮地 昇, 栢原健二: 本誌, 30, 770 (1956).	(1946).
(2) 宮地 昇, 栢原健二: 本誌, 31, 61 (1957).	(8) F. Knorr: <i>Brauwissenschaft</i> , No. 2, 17
(3) 宮地 昇, 栢原健二: 本誌, 31, 145 (1957).	(1953).
(4) 宮地 昇, 栢原健二: 本誌, 30, 485 (1956).	(9) A. S. Wahl: <i>Brewers J.</i> 104, 44, 52(1951).
(5) 宮地 昇, 栢原健二: 本誌, 31, 229 (1957).	(10) M. A. Joslyn: <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 41, 587
(6) M. A. Joslyn: <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 30, 568	(1949).
(1938).	(11) A. J. Liebmman, M. Rosenblatt: <i>ibid.</i> , 35,
(7) N.P. Krasinskii, E. A. Pryakhina: <i>Vinodelie</i>	No. 9, 994 (1943).
<i>i Vinogradarstvo S. S. S. R.</i> , 6, No. 2, 7	(12) 宮地昇: 醸造論文集, 第 15 輯, 57.

[農化 第 35 卷, 第 12 号, p. 1211~1218, 1961]

醤油香味成分に関する研究 (第 20 報)*

α -ジケトン化合物 (その 2)

浅尾保夫, 横塚 保 (野田醤油中央研究所)

昭和 36 年 5 月 16 日 受理

緒 論

著者等は前報⁽¹⁾において, 醸造生醤油より分離せる $C_7H_{12}O_5$ 成分が, 軽度の加水分解により量的には少いが, α -ジケトンであるアセチルブチリールを生成することを認め, その香調の重要性を指摘した。しかし醸造醤油中の高沸点部の α -ジケトン量が, 火入生成時に低沸点部のジアセチルとともに増加することも認めたが, その増加量が前述の $C_7H_{12}O_5$ 分解によるアセチルブチリールの生成量のみでは説明できないことから, 第 3 の α -ジケトン系列化合物の存在を推定し, 一方この系列の化合物を数種合成して醸造物添加時の香気的活性につき検討を加えた結果より, 醸造物中におけるその存在の重要性を認めたので, 醸造醤油中のこの系列の化合物の研究を進めた。

この系列化合物の系統的検索法としては未だ確立された方法は報告されていないので, まずこの方法につき検討し, ジオキシム誘導体に導く方法が非常に有利であることを認め, この方法を醸造醤油の水蒸気蒸留液中の α -ジケトンの検索に応用し, 従来既知のジアセチル, 及び前報のアセチルブチリールとともに醸造物成分としては重要な新成分と考えられるアセチルプロピオニールをジオキシム誘導体として結晶状に分離し, その存在を証明することができた。本報ではこのジオキシム化による揮発性 α -ジケトン系列化合物の分離確認法, 及びこの方法に基づく前述の結果につき報告する。

実験並びに結果

I. 揮発性 α -ジケトンの分別と確認法

1. オキシム化による α -ジケトン区分の分別: 揮発性 α -ジケトン含有試料をまず水蒸気蒸溜し, 残留部 (a) と溜出部に分ち, その溜出部はアルコール含有量 20% 以下の場合は Prill-Hammer 法⁽²⁾における酢酸ソーダを助剤とする方法で, またアルコール含有量 20% 以上の場合は Schriener 等がその著書⁽³⁾に記載せるアルカリを助剤とする方法により, ヒドロキシラミンと反応せしめてオキシム化し, その反応液をエーテル抽出し (ア

* Studies on the Flavorous Substances in Soy Sauce. Part XX. α -Diketone Compound in Soy Sauce. (2).

By Yasuo ASAO and Tamotsu YOKOTSUKA (Research Institute of Noda Soy Sauce Co., Ltd.)