

清酒の研究並びにこれが合成日本酒に 齎らす効果について (第29報)

PULFRICH 光度計に依るフルフロール定量法

寺 本 四 郎

フルフロールは含酒精中の一成分としてその存在が認められる。

KONIG の著書に依れば一般蒸溜酒中フルフロールの含量は第1表の如くである。

第 1 表

蒸 溜 酒	含量(mg/100cc)	蒸 溜 酒	含量(mg/100cc)
馬 鈴 薯 火 酒	0~0.5	ツエツツエ酒	痕跡~2.5
穀 類 火 酒	0~6.2	果 實 蒸 溜 酒	0~0.18
櫻 桃 火 酒	0~5.0	葡 萄 糟 蒸 溜 酒	0.4~2.8
コ ニ ヤ ツ ク	0~7.9	ラ ム 酒	0.7~2.9

而して精溜を行つたものには含有せられないとして居る。

含酒精飲料への由來としては原料中に含有せられるペントザン、ペントース系統のものが酸性液と加熱等の諸作用に依り生成し蒸溜區分に進入したものと考へられる。

一般にフルフロールの含有量 測定法としてはその含量が著しい場合には Phloroglucid として重量法で測定する事が出来るも(ペントザン、ペントース類の定量にはそれ等を酸で處理しフルフロールとなしこの方法で行ふ) 含酒精飲料等の極く含量の低い場合に於ては次の如き比色法が利用せられて居る。

(1) アニリン醋酸法

(2) デニトロフェニールヒドラゾン法⁽²⁾

(3) バルビツール酸アニリン法⁽³⁾

この中最も廣く利用せられて居るアニリン醋酸法で之に關しては TOLMAN u. PRESCOTT,⁽⁴⁾ WESTERGAARD,⁽⁵⁾ GRAFF,⁽⁶⁾ H. RIFFERT u. H. KELLER,⁽⁷⁾ BARTA⁽⁸⁾ 等の研究並びに定量法がある。

著者はブルフリツヒ光度計を用ひフルフロール含量を測定する條件を求めた。この方法に依れば豫め標準のフルフロール液につき濃度と吸光係數關係を求めて置けば普通の比色法の如く實驗の都度標準液を作製する必要がなく時間的にも操作にも便利である。

豫 備 實 験

所要試薬

標準フルフロール液

武田製フルフロール 1.0g を正確に秤量 30% 精製エチルアルコール液に溶解し全容を 100cc とす。⁽⁹⁾

アニリン液

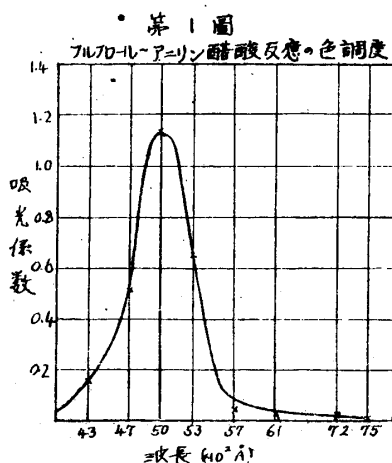
市販品を蒸溜し無色のものを使用する。

実験 1 アニリン醋酸反応の呈色色調

前記標準フルフロール液 1cc をとり 100cc とす (10mg/100cc)。この 10cc にアニリン 0.5cc, 氷醋酸 2cc を加へ 20 分後 1cm 試料管にて、ブルフリツヒ光度計にて S 43~S 75 の濾光板につき色調を測定した。結果は第 1 表及び第 1 圖の如くである。

第 1 表

濾光板	S 43	47	50	53	57	61	72	75
吸光係数	0.157	0.511	1.142	0.656	0.037	0.021	0.032	0.006



即ち S 50 に於て吸光係数最も高く S 43 及び S 57 以下は殆んど吸光度を示さない。

S 47, S 53 は大體それ等の中間に位置する。従て定量法としては最も吸光度の高い S 50 に於て行ふべきである (RIFTERT⁽⁷⁾ 等の研究に於ても S 50 を用ひて居る)

実験 2 時間経過と呈色度の變化

標準フルフロール液 5cc をとり 1000cc としたものを (5mg/100cc) 20cc にアニリン液 0.5cc, 氷醋酸 2cc を添加、2cm 試料管 S 50 濾光板にて時間的に吸光度變化を測定した。結果は第 2 表の如し。

第 2 表

時間(分)	1	5	10	15	20	25	30	35	40
通過光線量	22.3	5.53	3.03	3.57	5.17	8.7	11.6	19.3	23.2

第 2 表の如く上述の如き条件では大體 10~15 分で吸光度が最低となる。従つて測定時間としてはこの程度を撰ぶべきである。

今この氷醋酸の代りに 10% 鹽酸を用ひた場合 (フルフロール液 10mg/100cc, 試料管 0.5cm) 第 3 表の如く吸光度が初期より次第に減少する傾向を示した。

第 3 表 (10% 鹽酸)

時間 (分)	1	5	10	15	20	25	30
通過光線量	31	38.8	42.8	50.3	53.8	63	63.5

即ち以上の結果に於て10%鹽酸は定量法として不都合で氷醋酸を用ふる方が良好な結果を示した。

實驗 3 醋酸濃度の影響

フルフロール液 (10mg/100cc) 10cc, アニリン 2cc に對し添加すべき醋酸量を 0.2 乃至 4.0cc 迄變化せしめて實驗した。結果は第4表の如し。

第 4 表										
醋酸量(cc)	0.2	0.4	0.6	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
通過光線量	83.11	32.76	32.95	15.75	6.2	5.6	5.9	6.26	5.58	5.66

即ち氷醋酸 0.2cc の添加では殆んど呈色を示さず 0.4~0.6cc に於ても微弱であるが、1.5cc 以上に於ては殆んど同じ様な呈色度を示して居る。

従つて上述の如くフルフロール試料 10cc, アニリン 0.5cc 程度の操作に於ては氷醋酸は 2cc 程度加ふべきである。

本 實 驗

フルフロール含量と呈色度の關係

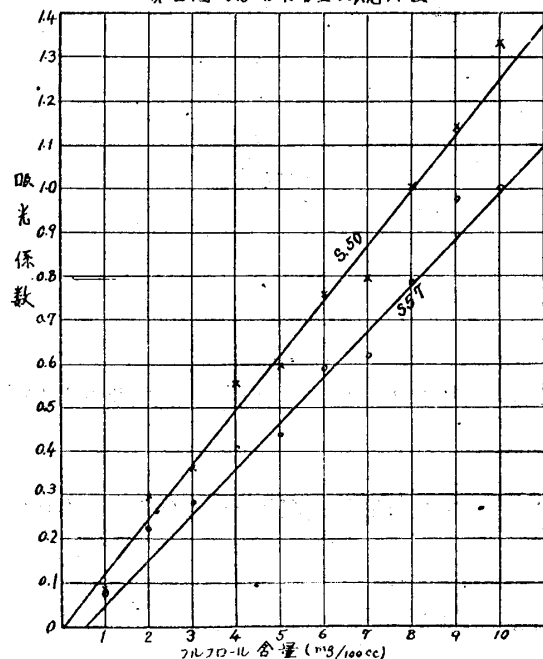
豫備實驗に於て決定せられた條件として (1) 濾光板 S 50 を用ふべき事 (2) 10% 鹽酸液より氷醋酸の良好なる事 (3) 試料—試薬混合後 10~15 分に於て測定すべき事 (4) 醋酸濃度としては試料10cc, 試薬 0.5cc に對し氷醋酸 2cc を最適とする事等であつた。

之等の條件を用ひてフルフロール含量を 100cc 中 1mg~10mg の範圍に於ける呈色度を測定し濃度と吸光係數との關係を求めた。測定結果は第5表の如し。

第 5 表					
フルフロール含量 mg/100cc	試料管 cm	濾光板 S 50		濾光板 S 53	
		通過光線量	吸光係數	通過光線量	吸光係數
1	2	67.3	0.086	69.9	0.078
2	2	25.7	0.295	35.4	0.226
8	2	19.0	0.361	27.6	0.280
4	2	7.5	0.551	15.4	0.405
5	2	6.48	0.594	13.5	0.435
6	0.5	41.8	0.758	50.7	0.590
7	0.5	40.0	0.796	49.3	0.616
8	0.5	29.9	1.050	40.5	0.789
9	0.5	22.8	1.144	32.6	0.974
10	0.5	21.6	1.332	31.7	0.998

第5表の結果を圖示すれば第2圖の如くである。

第2圖 フルフロール含量と吸光係数



第2圖に見らるゝ如くこの範囲内に於て吸光度とフルフロール含量は殆んど直線的な關係に存在する。且その事は S 50 のみならず S 57 に於ても認められる。

即ちこの反應に於ては呈色物質の生成が單一物質の如く濃度と呈色度が Beer の法則に従ふわけである。

考 察

フルフロール含量 1 mg/100cc~10 mg/100cc の範囲に於て上述の操作に依る呈色度が直線的な關係にありとすれば、今これを次の如く表す事が出来る。

$$K=AV+B \dots\dots\dots(1)$$

K は 1cm 試料管に於ける吸光係数、V はフルフロール含量 (mg/100cc) A, B は恒数、第5表の S 50 に於ける數値を之に代入してこの A, B の値を最小二乗法に依り求めると

$$A=0.130$$

$$B=-0.0183$$

にして(1)式に代入すると

$$K=0.130V-0.0183 \dots\dots\dots(2)$$

即ち B の値は極小さく直線は殆んど零點を通過するものと考へられる。

今この(2)式に依て計算して得た値と實測値を比較すると第6表の如くである。

第 5 表

フルフロール含量 mg/100cc	吸 光 係 数		
	實測値	計算値	差
1	0.086	0.112	-0.026
2	0.295	0.242	+0.053
3	0.361	0.372	-0.021
4	0.551	0.502	+0.049
5	0.594	0.632	-0.038

6	0.758	0.762	-0.004
7	0.796	0.892	-0.096
8	1.050	1.022	+0.028
9	1.144	1.152	-0.008
10	1.332	1.282	+0.050
			平均 0.037

即ち 5—7% 程度の誤差範囲を考へられる。

要 旨

- (1) フルフリツヒ光度計を用ひアニリン醋酸反應を利用するフルフロール定量法の設定を行つた。
- (2) 含酒精飲料中のフルフロール定量法としてフルフロール含量1mg/100cc 乃至 10mg/100cc の範囲に於ける定量法は次の如し。
フルフロール試料 10cc, アニリン液 0.5cc, 氷醋酸 2.0cc を添加し、試料管 0.5~2.0cm に採取、S 50 の濾光板を用ひ 10~15 分後に測定を行ふ。
- (3) フルフロール濃度と吸光係数の關係は直線的でその關係式は次の如し。

$$K=0.130V-0.0183$$

但し K: 1cm 液層に於ける吸光係數

V: フルフロール含量 (單位 mg/100cc)

御指導を賜つた中村教授に深甚なる謝意を表する。化學的操作は吉田幸正君に負ふところが多い。

文 献

- 1) KONIG: Untersuch. d. landwirtschaftlich u. landwirtsch. gewerblich wichtiger Stoffe, II, 76 (1926)
- 2) 山田: 醸造分析法, 140 (昭 11)
- 3) 赤堀: 日化, 52, 601 (1931)
- 4) TOLMAN, u. PRESCOTT: J. Amer. Chem. Soc. 28, 1619 (1906)
- 5) WESTERGAARD: J. Soc. Chem. Ind. 26, 1226 (1907)
- 6) GRAFF: Z. Unters. Lebensm. 54, 102 (1927)
- 7) RIFFERT, H. u. KELLER, H.: Z. Unters. Lebensm. 68, 131 (1934)
- 8) BARTA: Biochem. Z. 274, 212 (1934)
- 9) 寺本: 未發表