

(403)

(池田) 清酒の總酸, 琥珀酸及び乳酸の關係について

## 清酒の總酸, 琥珀酸及び乳酸の關係について

(清酒の品質に對する推計學的考察)

池 田 潤 平 (大阪大學工學部醸酵工學教室)

## 緒 言

琥珀酸及乳酸が清酒の品質に重要な影響を持つことは從來よりよく知られており, 清酒の酸は琥珀酸を以て表されるのが常である. 然しながら清酒の總酸に對する琥珀酸と乳酸の關係は必ずしも明にされたと言えず, 例えば便宜上用いられている.

$N/10 \text{ NaOH } 1\text{cc} = 0.0059\text{g}$  琥珀酸 (0.0090g 乳酸)

なる式も之は中和に於ける當量關係からの計算量に過ぎない. 勿論清酒に於て琥珀酸と乳酸が整然とした或る一定の關係を持つと言うことは, 清酒が根本的に官能的嗜好品であることから斷定することは出来ないが平均として或る關係を持つことは期待される. 故に酸度, 琥珀酸及乳酸の間の重回歸式を求めて琥珀酸と乳酸の動態を考究することは, 清酒のみならず三倍增釀酒, 合成清酒製造等の見地からも興味あることと思われる.

さて本報では調査の對象を一懸灘酒 (灘地方に於て釀造される清酒) とする. 所謂灘五郷は現在では西宮, 芦屋, 灘の三税務署の管轄下にあるが, 此所では西宮, 芦屋税務署管内の釀造場 (銘柄單位の意でない) を調査の對象とし完全なる任意標本抽出により50の釀造場を抽出した. 而して此の抽出した各釀造場より各一點の標本酒を得て之を分析に供した. 嚴密には酒質は所謂桶毎 (釀造工程に於ける發酵單位毎) に異なるから, その點に於ても任意性を確保すべきことは勿論であるが, 今回はその點迄は考慮を拂わなかつた. 然し發酵形式は各釀造場に於て夫々大體一定していると思われるので, 此所に得た標本は各釀造場の代表的 (良好な) 品質の清酒と解して良く, 従つて灘酒を代表するものと考えて無理ないであらう. 以上に抽出標本の性格について若干述べた.

然しながら, 三因子間の關係の適確な推測に當つては將來のより系統的な調査に俟たなければならないが, それに對して基礎的な知識を獲得する意味をも含めて, 任意抽出による標本を用いて行つた實驗並に推測について報告する.

## 實驗並に考察

分析に供したのは昭和26酒造年度の新酒であり, 酸度は常法により清酒10cc中のcc數で表した. 琥珀酸及乳酸

Table 1

| u \ x               | -4     | -3  | -2  | -1  | 0   | 1   | 2   | 3    | 4    | f(v) | vf(v) | v <sup>2</sup> f(v) | U  | vU |
|---------------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-------|---------------------|----|----|
| x                   | 0.0350 | 450 | 550 | 650 | 750 | 850 | 950 | 1050 | 1150 | f(v) | vf(v) | v <sup>2</sup> f(v) | U  | vU |
| y                   |        |     |     |     |     |     |     |      |      |      |       |                     |    |    |
| 5                   | 0.1150 |     | 2   |     |     |     | 1   |      | 1    | 4    | 20    | 100                 | 0  | 0  |
| 4                   | 1050   |     |     |     |     |     |     | 1    |      | 1    | 4     | 16                  | 3  | 12 |
| 3                   | 950    |     | 1   | 1   | 1   |     | 2   | 1    |      | 6    | 18    | 54                  | -2 | -6 |
| 2                   | 850    |     | 1   |     |     | 1   | 1   |      |      | 2    | 4     | 8                   | -2 | -4 |
| 1                   | 750    |     | 1   |     | 1   | 2   |     |      |      | 4    | 4     | 4                   | -1 | -1 |
| 0                   | 650    |     |     | 1   | 1   | 3   | 4   |      |      | 10   | 0     | 0                   | 8  | 0  |
| -1                  | 550    |     |     |     | 1   | 2   |     |      |      | 4    | -4    | 4                   | 1  | -1 |
| -2                  | 450    |     |     | 1   | 1   | 1   | 1   |      |      | 4    | -8    | 16                  | 0  | 0  |
| -3                  | 350    | 1   | 1   |     | 1   | 1   |     |      | 1    | 6    | -18   | 54                  | -3 | 9  |
| -4                  | 250    | 1   | 1   |     | 3   | 2   | 1   | 1    |      | 9    | -36   | 144                 | -5 | 20 |
| f(u)                | 2      | 7   | 3   | 8   | 6   | 12  | 8   | 2    | 2    | 50   | -16   | 400                 | -1 | 29 |
| uf(u)               | -8     | -21 | -6  | -8  | 0   | 12  | 16  | 6    | 8    | -1   |       |                     |    |    |
| u <sup>2</sup> f(u) | 32     | 63  | 12  | 8   | 0   | 12  | 32  | 18   | 32   | 209  |       |                     |    |    |
| V                   | -7     | 9   | 1   | -15 | -11 | 3   | 2   | 0    | 2    | -16  |       |                     |    |    |
| uV                  | 23     | -27 | -2  | 15  | 0   | 3   | 4   | 0    | 8    | 29   |       |                     |    |    |

Table 2

| w                   | u<br>x<br>z | -4     | -3  | -2  | -1  | 0   | 1   | 2   | 3    | 4    | f(w) | wf(w) | w <sup>2</sup> f(w) | U  | wU  |
|---------------------|-------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-------|---------------------|----|-----|
|                     |             | 0.0350 | 450 | 550 | 650 | 750 | 850 | 950 | 1050 | 1150 |      |       |                     |    |     |
| 5                   | 2.75        |        |     |     |     |     |     |     |      | 1    | 1    | 5     | 25                  | 4  | 20  |
| 4                   | 2.65        |        |     |     |     |     |     | 1   | 1    |      | 2    | 8     | 32                  | 5  | 20  |
| 3                   | 2.55        |        |     |     |     |     | 1   | 3   | 1    |      | 5    | 15    | 45                  | 10 | 30  |
| 2                   | 2.45        |        | 1   |     |     |     | 3   | 1   |      |      | 5    | 10    | 20                  | 2  | 4   |
| 1                   | 2.35        |        |     | 1   |     | 2   | 2   | 1   |      |      | 6    | 6     | 6                   | 2  | 2   |
| 0                   | 2.25        |        | 2   |     | 1   | 1   | 2   | 1   |      |      | 7    | 0     | 0                   | -3 | 0   |
| -1                  | 2.15        |        |     | 1   | 2   | 1   | 2   | 1   |      | 1    | 8    | -8    | 8                   | 4  | -4  |
| -2                  | 2.05        |        |     | 1   | 3   | 2   | 1   |     |      |      | 7    | -14   | 28                  | -4 | 8   |
| -3                  | 1.95        |        | 2   |     | 1   |     | 1   |     |      |      | 4    | -12   | 36                  | -6 | 18  |
| -4                  | 1.85        | 1      | 1   |     |     |     |     |     |      |      | 2    | -8    | 32                  | -7 | 28  |
| -5                  | 1.75        | 1      | 1   |     | 1   |     |     |     |      |      | 3    | -15   | 75                  | -8 | 40  |
| f(u)                |             | 2      | 7   | 3   | 8   | 6   | 12  | 8   | 2    | 2    | 50   | -13   | 307                 | -1 | 166 |
| uf(u)               |             | -8     | -21 | -6  | -8  | 0   | 12  | 16  | 6    | 8    | -1   |       |                     |    |     |
| u <sup>2</sup> f(u) |             | 32     | 63  | 12  | 8   | 0   | 12  | 32  | 18   | 32   | 209  |       |                     |    |     |
| W                   |             | -9     | -13 | -2  | -16 | -3  | 4   | 15  | 7    | 4    | -13  |       |                     |    |     |
| uW                  |             | 36     | 39  | 4   | 16  | 0   | 4   | 30  | 21   | 16   | 166  |       |                     |    |     |

Table 3

| w                   | v<br>y<br>z | -4     | -3  | -2  | -1  | 0   | 1   | 2   | 3   | 4    | 5    | f(w) | wf(w) | w <sup>2</sup> f(w) | V   | wV  |
|---------------------|-------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-------|---------------------|-----|-----|
|                     |             | 0.0250 | 350 | 450 | 550 | 650 | 750 | 850 | 950 | 1050 | 1150 |      |       |                     |     |     |
| 5                   | 2.75        |        |     |     |     |     |     |     |     |      | 1    | 1    | 5     | 25                  | 5   | 25  |
| 4                   | 2.65        |        |     |     |     |     |     |     |     | 1    | 1    | 2    | 8     | 32                  | 9   | 36  |
| 3                   | 2.55        | 1      |     | 1   |     | 1   |     |     | 2   |      |      | 5    | 15    | 45                  | 0   | 0   |
| 2                   | 2.45        |        |     |     |     | 2   | 1   | 1   | 1   |      |      | 5    | 10    | 20                  | 6   | 12  |
| 1                   | 2.35        |        |     |     | 2   | 2   | 1   |     | 1   |      |      | 6    | 6     | 6                   | 2   | 2   |
| 0                   | 2.25        | 1      | 1   | 1   |     | 2   |     |     |     |      | 2    | 7    | 0     | 0                   | 1   | 0   |
| -1                  | 2.15        |        | 2   | 1   |     | 3   |     |     | 2   |      |      | 8    | -8    | 8                   | -2  | 2   |
| -2                  | 2.05        | 4      | 1   | 1   |     |     | 1   |     |     |      |      | 7    | -14   | 28                  | -20 | 40  |
| -3                  | 1.95        | 1      |     |     | 1   |     | 1   | 1   |     |      |      | 4    | -12   | 36                  | -2  | 6   |
| -4                  | 1.85        |        | 2   |     |     |     |     |     |     |      |      | 2    | -8    | 32                  | -6  | 24  |
| -5                  | 1.75        | 2      |     |     | 1   |     |     |     |     |      |      | 3    | -15   | 75                  | -9  | 45  |
| f(v)                |             | 9      | 6   | 4   | 4   | 10  | 4   | 2   | 6   | 1    | 4    | 50   | -13   | 307                 | -16 | 192 |
| vf(v)               |             | -36    | -18 | -8  | -4  | 0   | 4   | 4   | 18  | 4    | 20   | -16  |       |                     |     |     |
| v <sup>2</sup> f(v) |             | 144    | 54  | 16  | 4   | 0   | 4   | 8   | 54  | 16   | 100  | 400  |       |                     |     |     |
| W                   |             | -18    | -12 | 0   | -6  | 6   | -2  | -1  | 7   | 4    | 9    | -13  |       |                     |     |     |
| vW                  |             | 72     | 36  | 0   | 6   | 0   | -2  | -2  | 21  | 16   | 45   | 192  |       |                     |     |     |

は大崎氏の方法<sup>1)</sup>を適用して清酒100cc中のg数(%)にて示した。

試料50種の分析結果を相關表の形にまとめ必要な計算諸元と共に示せば第1, 第2, 第3表の如くである。x, y, z, は夫々琥珀酸, 乳酸及酸度を上述の單位で示してある。

酸度を琥珀酸及乳酸の量から推定すると考えて, 相關表から夫々の平均値, 標準偏差及相關係数を計算すれば

(410)

(池田) 清酒の總酸, 琥珀酸及び乳酸の關係について

次の如くなる.

$$\begin{cases} \bar{x}=0.0748 \\ \bar{y}=0.0618 \\ \bar{z}=2.224 \end{cases} \quad \begin{cases} s_x=0.0204 \\ s_y=0.0281 \\ s_z=0.246 \end{cases} \quad \begin{cases} r_{xy}=0.0998 \\ r_{xz}=0.650 \\ r_{yz}=0.542 \end{cases}$$

さて此處で上の相関係数を要素とする次の行列式を考える.

$$R = \begin{vmatrix} 1 & 0.650 & 0.542 \\ & 1 & 0.0998 \\ & & 1 \end{vmatrix}$$

従つて小行列式は夫々

$$\begin{aligned} R_{11} &= \begin{vmatrix} 1 & 0.0998 \\ 0.0998 & 1 \end{vmatrix} \\ R_{12} &= - \begin{vmatrix} 0.650 & 0.0998 \\ 0.542 & 1 \end{vmatrix} \\ R_{13} &= \begin{vmatrix} 0.650 & 1 \\ 0.542 & 0.0998 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

さて最小自乗法による回帰平面の方程式は次式で與えられる<sup>2)</sup>.

$$\frac{R_{11}}{s_z} (z' - \bar{z}) + \frac{R_{12}}{s_x} (x - \bar{x}) + \frac{R_{13}}{s_y} (y - \bar{y}) = 0 \quad (1) \quad (z' \text{ は } z \text{ の推定値を表す})$$

(1)式に上述の計算諸元を代入してまとめると, 結局酸度は琥珀酸及乳酸の一次式で次の如く表される.

$$Z = 1.41 + 7.35X + 4.22Y \quad (2)$$

(2)式から總酸は琥珀酸が0.1%増加する毎に平均0.735増加し, 又乳酸が0.1%増加する毎に平均0.422ずつ増加することがわかる. 兩方の係数とも總酸の變化のうち他の變量とは全く無關係な部分の變化の特徴を示しているのである. 即以上の事實は通常用いられている 1/10N NaOH 1cc=0.0059g 琥珀酸 (0.0090g 乳酸) と相當大きいふれのあることを現實の清酒が示していることになり, 無批判に上の當量式を用いることは誤謬を犯す恐があることは注意すべきである.

又回歸方程式に於ける獨立な變數の相對的な重要さはそれらの變數をそれぞれの標準偏差の單位で書き直した式の係数を比較することによつて確められる. 即琥珀酸と乳酸の相對的な重要さは(1)式に於て  $R_{12}$  と  $R_{13}$  を比較すれば良いことが了解される.

$$\begin{cases} R_{12} = -0.596 \\ R_{13} = -0.477 \end{cases}$$

即琥珀酸及乳酸に於ける變化は夫々0.596, 0.477の値に従つて酸度に反映されるのである. 即酸度を推定するには乳酸は琥珀酸の80%位の効果があることがわかる.

さて此所で上に得た重回歸式の有効性について考察を加えてみる. 回歸平面の有効性は重相関係数の有意性を檢定することによつて測定することが出来る.

$$r_{z \cdot xy} = \sqrt{1 - \frac{R}{R_{11}}} = 0.808 \quad (\text{危険率 } 1\% \text{ 以下で有意})$$

尙參考迄に分散分析による檢定結果を示せば第4表の如くである.

Table 4

| Source of Variation | Sum of Squares | Degrees of Freedom | Mean Square | F       |
|---------------------|----------------|--------------------|-------------|---------|
| Regression          | 2.013          | 2                  | 1.0035      | 45.75** |
| Remainder           | 1.023          | 47                 | 0.022       |         |
| Total               | 3.036          | 49                 |             |         |

\*\* highly significant

即重相関係数は高度に有意であるから50個の標本點は回歸平面の近くにあつて, 酸度, 琥珀酸, 乳酸と言う3つの變數は近似的に線形な關係を持ち, 従つて線形な函數を用いて表すことの妥當性が得られるのである. 故に上述の種々の推論も又意味を持ち得るわけである. それに反し  $r_{z \cdot xy}$  が0に近い値ならばそれらの變數間の關係は非常に弱い線形關係を持つためか又は關係の程度は判らないが曲面的な關

係を持つているかの何れかである。即その場合は重回歸式はあまり有効と言えないわけである。 $r_{z \cdot xy}$  は勿論  $r_{zx}$ ,  $r_{zy}$  の何れよりも大であり、酸度を推定するには琥珀酸、乳酸を夫々單獨で用いるよりは兩者共に用いた方が有効であることがわかる。

若干個の變數が互に關係し合っている時、それらの關係を究明するためにそれらの變數の一對をとつて得られる單相關係數のみを用いたのでは誤つた結論を導くことがあるから2つの變數の間の眞の關係を見究めるためには偏相關係數を用いる必要がある。本實驗の場合は標本が50個であり偏相關係數を求めることは必ずしも意味があるとは言えないが參考迄に求めて若干の考察を加えてみる。さて夫々の偏相關係數を求めると次の如くである。

$$\begin{cases} r_{zx \cdot y} = 0.713 \\ r_{zy \cdot x} = 0.631 \\ r_{xy \cdot z} = -0.395 \end{cases} \quad \text{さて} \quad \begin{cases} r_{zx} = 0.650 \\ r_{zx \cdot y} = 0.713 \end{cases}$$

即酸度と琥珀酸の相關には乳酸はさして影響を及ぼさない。即乳酸量が増えても減つても酸度と琥珀酸の關係にはあまり影響がないことがわかる。然しながら此處で興味あるのは次の事實である。即

$$\begin{cases} r_{xy} = 0.0998 \\ r_{xy \cdot z} = -0.395 \end{cases} \quad (1\% \text{以下の危険率で有意})$$

單相關係數  $r_{xy}$  によれば琥珀酸と乳酸の間には相關があるとは言えない。然し偏相關係數は之とは全く逆の事柄を示している。即琥珀酸と乳酸との間には高度に有意な負の相關がある。之は酸度が増加すればそれにつれて琥珀酸と乳酸も量的に増加するから、琥珀酸と乳酸との間の眞の關係はそれらの効果のためにかくされてしまうからである。即琥珀酸と乳酸との眞の關係は琥珀酸が増加するにつれて乳酸は減少する(或はその逆)ことを偏相關係數は示しており、之は單相關係數が示したように琥珀酸と乳酸が無關係に存在しているのではないことを表している。

## 要 約

清酒に於ける酸度、琥珀酸及乳酸を因子とする重回歸式を求め、又重相關係數並びに偏相關係數から重回歸式の有効性並びに琥珀酸及び乳酸の動態について若干の考察を加えた。

本報を終るに當り、本學照井教授の御教示を深謝致します。尙實驗試料の採取その他に於て御協力頂いた大阪國稅局鑑定官室並に醸造家各位に感謝致します。

本報の概要は昭和27年11月3日大阪醸造學會講演會に於て發表した。

## 文 献

- 1) 大崎: 醸造論文集, 4, 65 (1936).
- 2) HOEL, P.G.: "Introduction to Mathematical Statistics." John Wiley & Sons, Inc., New York, 113 (1947).

(昭和28. 6. 11 受理)

## 金屬錯鹽に依る *B. Abortus* の集落變異の抑制

L.J. COLE: Jour. Bact. 64, 847 (1952)

Cole 等は囊に *B. abortus* の集落變異が培養基中の  $Mn^{++}$ ,  $Mg^{++}$  に依り促進される事、並に其の効果がピロリン酸ソーダにて拮抗される事を指摘した。本報告では他の金屬イオンと共有並に配位結合を行う各種の chelating agent を用いて smooth-unsmooth 變異の阻止作用を検討したものである。供試試薬は 8-hydroxy quinoline, 8-hydroxy quinoline sulfate, ethylene diamine tetra acetate の tetra sodium 鹽, sodium citrate, 並に sodium metaphosphate

である。

其の結果培養基中の金屬イオン ( $Mn^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ) を除去すると變異は起らず又上記試薬を  $Mn^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Fe^{++}$  を含む培養基に添加して培養すると變異の阻止が可能である事が判明した。而して此の阻止作用は此等試薬が培養基中或は細胞中の  $Mn^{++}$ ,  $Mg^{++}$  と結合する事にあり、更に  $Mn^{++}$ ,  $Mg^{++}$  が nonsmooth 變異の出現を來たす要因となる物質代謝に關連あるものと考えられるのである。かかる考え方は Demerec 等が *E. coli* の變異劑として  $MnCl_2$  が著効ありとした事に依つても支持される。

(福岡)