

〔醸工 第44巻, 第1号, p. 14~19, 1966〕

清酒中の有機酸成分に関する研究

(第3報)* 産地による清酒中の有機酸組成の比較

松井治二郎・佐藤 静一

(広島大学工学部醸酵工学科)

Studies on Organic Acids in Sake

(III) Composition of Organic Acids in Many Varieties of Sake

Harujiro Matsui and Seiichi Sato

(Department of Fermentation Technology, Faculty of Engineering, Hiroshima University, Hiroshima)

Organic acids were measured in twenty seven samples of Sake produced in several areas of Japan, and in a deteriorated Sake caused by sluggish fermentation, as well as in an abnormal mash caused from sluggish fermentation during the early period of brewing.

Organic acids were separated from Sake by ion exchange resin and fractionated by partition chromatography using silicic acid column. Each acidic fraction was titrated using a recording pH stat.

Seventeen organic acids including two unidentified ones were determined in the Sake employed. Few differences were found in the composition of organic acids from one locality of manufacture to another. In an abnormal mash and a deteriorated Sake the amounts of total acid and lactic acid were found to be higher than those in normal Sake, whereas the acetic acid content was the same.

わが国において、古来より行なわれている清酒醸造も、その製造法に年々進歩を見せており、各国税局より発表される資料によってもわずかず酒質の変遷が見られる。ただ現在公表されている資料は、全国において生産されるおびただしい数に上る銘柄の清酒を対象としているため、試験項目が一般分析程度に限られており、その資料の示す数値のみで、清酒の微妙な酒質をすべて判断するには困難があり、さらに多項目にわたる詳細な分析を行なうことが望ましい。複雑な清酒中の成分に関する詳細な研究は古くより多数行なわれており、清酒の有機酸に関し、最近のものでは上田ら^{1~3)}の研究があるが、銘柄を定め、同一試験法により毎年継続して行なった例はまだ見ない。我々はまず清酒の呈味成分として重要な地位を占める有機酸成分について、これを毎年継続し、同一試験法で詳細に研究し、年々わずかず変化して行く酒質の記録保存の一助に供したいと考え、地方別に銘柄、等級を定め、27点の清酒（特級22点、1級2点、2級3点）および変敗酒、冷え込み醪各1点につき、既報^{4,5)}の有機酸自動分析法により、分析を行なった。

* 醸協, 58, 552 (1963) を第1報,

醸協, 58, 635 (1963) を第2報とする。

実 験

1. 装置 自動光度滴定装置は既報⁴⁾に示したものを改良して用いた。すなわち電動ビュレットにピストン・ビュレット (Metrohm 社, E-298) を用い, ビュレット駆動モーターの回転を, 付加した歯車により, ヘリポットの軸に伝達し, ビュレットの放出液量を電位変化に変換して, 記録計に導いた。光度滴定装置はゼラチン・フィルターを干渉フィルター ($\lambda_{\max} 562m\mu$, $\Delta\lambda_{1/2} 21m\mu$) に改め, 光電流の変化をシリコン制御整流素子 (以下 SCR と略す) のゲート回路に入れ, SCR 出力側のパワー・リレーにより, ビュレット・モーターを駆動するよう, 結線を改めた。

Fig. 1 に光度滴定装置の結線を示す。

2. 実験法および結果 供試清酒の一般分析結果を Table 1 に示す。なお試料 No. 28 は醸造中の冷え込みによる多酸酒であり, No. 29 は仕込初期の冷え込みによる変敗醗の汨液について行なった。

清酒の酸性成分を前報⁴⁾と同様に, 大高の方法^{6,7)}にしたがい, イオン交換樹脂によって分離し, ソーダ塩として減圧蒸発乾固したものに付き, シリカゲル分配クロマトグラフィーを行なった。展開溶媒はクロロホルム・ブタノール混合系のものを用いた。有機酸の確認は主として乳酸, コハク酸混合物の溶出時間に対する各有機酸のその比によった。クロロホルム・ブタノール系溶媒では乳酸, コハク酸を分離できないため, 別に清酒中の酸性成分を既報⁴⁾のごとくイオン交換樹脂により分離し, Barker-Summerson 法⁹⁾により乳酸を比色定量し, 乳酸, コハク酸混合ピークの値より乳酸量を減じて, コハク酸量を算出した。清酒中の有機酸成分のクロマトグラム例を Fig. 2 に示し, 分析結果を Table 2 に示す。Table 2 中, ピーク 1 に属する未確認のものはバレリン酸, カプロン酸などの脂肪酸と考えられ, これら低級揮発性脂肪酸については, 別にガスクロマトグラフィーによる試験結果を報告する予定である。

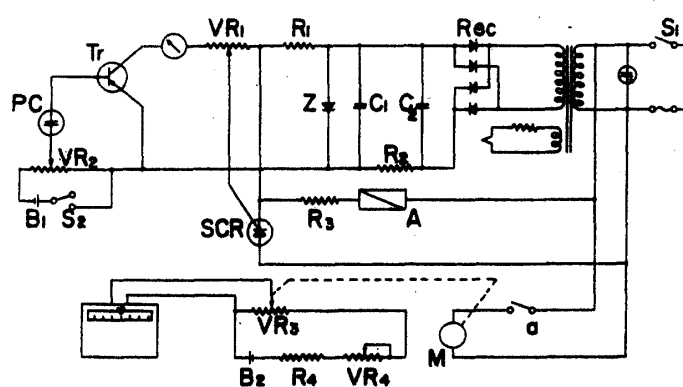


Fig. 1. Wiring diagram of photoelectric pH-stat.

PC	Selenium photo cell
Tr	2SB 164 (NEC)
SCR	2SF 103 (NEC)
Z	RD 13A (NEC)
A	AC relay (National, AW 1210)
VR 1	0.1 k Ω
VR 2	0.2 k Ω
VR 3	5.0 k Ω , Helipot
VR 4	20.0 k Ω
R 1	1.0 k Ω
R 2	0.1 k Ω
R 3	0.05 k Ω
R 4	20.0 k Ω
B 1, B 2	1.3 v
M	Buret motor

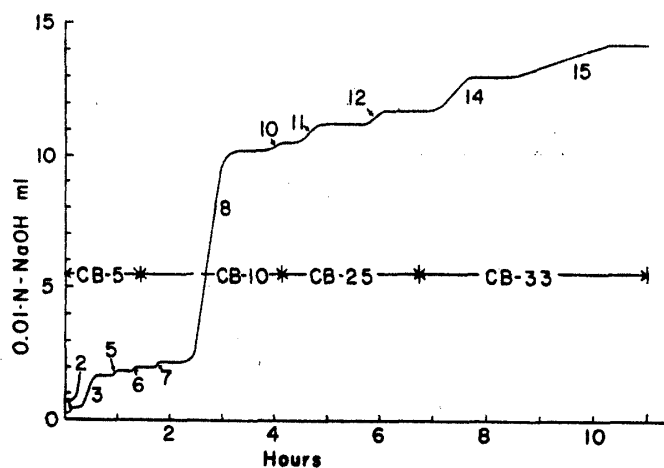


Fig. 2. Chromatogram of organic acids in Sake.

2; propionic, butyric, 3; acetic, 4; pyruvic, 5; fumaric, lactyl-lactic, 6; formic, 7; α -keto-glutaric, 8; lactic, succinic, 10; PCA, 11; aconitic, 12; glycolic, 14; malic, 15; citric

考 察

Table 2 の結果に見られるごとく, 各銘柄ごとに差はあるけれども, 有機酸組成において, 地方的に顕著な特色は認められず, 当然のことながら他成分すなわち糖質, 含チッ素成分とともに比較, 考察すべきものと考えられる。今回は特に各地方の有名銘柄の特級酒について分析を行なったため, 酒質の均一性が強いのではなからう

Table 1. General analysis of Sake.

No.	Name of Sake	Grade	Sake meter	Alcohol Vol. %	Extract	Total acid 0.1N-NaOH ml/100ml	Volatile acid 0.1N-NaOH ml/100ml	pH	Brewing year
1	Taiheizan (Akita)	Extra	-4.1	16.6	6.0	18.90	2.53	4.28	1963-64
2	Hana Masamune (Akita)	"	-4.6	17.0	6.3	19.72	2.43	4.30	"
3	Iwategawa (Iwate)	"	-11.0	16.2	7.2	20.99	2.06	4.28	"
4	Inagawa (Fukushima)	"	-4.1	15.7	5.8	17.32	2.37	4.08	"
5	Tenkō (Fukushima)	"	-5.7	16.3	6.2	20.09	2.23	4.40	"
6	Mogami-gawa (Yamagata)	"	-1.6	16.5	5.5	21.82	2.26	3.98	"
7	Bunraku (Ibaragi)	"	-5.1	16.2	6.1	16.26	2.49	4.39	"
8	Tsukinoi (Nagano)	"	-7.3	16.5	6.6	27.92	2.49	4.25	"
9	Chōryō (Niigata)	"	-4.0	16.4	6.0	12.61	1.71	4.20	"
10	Shimpo (Aichi)	1st	-5.1	15.3	5.8	15.98	1.98	4.26	"
11	Miya No Yuki (Mie)	"	-7.1	15.8	6.3	19.83	2.94	4.24	"
12	Sekai-itto (Wakayama)	Extra	-3.6	16.5	5.9	19.38	2.76	4.29	"
13	Gekkeikan (Kyōto)	"	-7.2	16.5	6.6	18.66	3.19	4.24	"
14	Nipponzakari (Hyōgo)	"	-8.1	16.2	5.3	18.01	2.80	4.27	"
15	Kiku Masamune (Hyōgo)	"	-3.1	17.0	6.0	21.46	3.33	4.31	"
16	Fukuiyu (Hyōgo)	"	-6.1	16.8	5.4	19.48	2.22	4.40	"
17	Ōkan (Okayama)	"	-10.2	16.7	7.1	20.86	3.23	4.29	"
18	Hakubotan (Hiroshima)	"	-12.1	16.6	7.4	20.86	2.76	4.23	"
19	Kirei (Hiroshima)	"	-6.2	16.1	6.3	20.71	2.36	4.22	"
20	Senpuku (Hiroshima)	"	-6.6	16.6	6.5	17.50	1.34	4.40	"
21	Miyoshi Masamune (Hiroshima)	"	-6.7	16.1	6.4	15.26	2.37	4.32	"
22	Tsukasabotan (Kōchi)	"	-2.1	16.5	5.7	19.27	3.33	4.03	"
23	Zuiyō (Kumamoto)	"	-2.9	16.3	5.7	20.34	2.92	4.26	"
24	Tomi no Kotobuki (Fukuoka)	"	-6.0	16.2	5.2	16.19	3.27	4.42	"
25	Tenkō (Fukushima)	2nd	-4.2	15.4	5.7	18.45	2.41	4.23	"
26	Sekai-itto (Wakayama)	"	-6.6	15.3	6.1	18.49	3.13	4.44	"
27	Fukuiyu (Hyōgo)	"	-2.9	15.5	5.5	16.85	3.27	4.27	"
28*	— (Yamaguchi)	—	+2.4	18.0	5.8	42.75	14.69	4.34	"
29**	mash (Hiroshima)	—	—	—	—	65.00	—	—	1964-65

* Deteriorated Sake caused by sluggish fermentation

** Sluggish fermentation mash at the early period of brewing

Table 2. Composition of organic

Acids Sake No.	Unidentified Acid 1	Propionic, Butyric	Acetic	Pyruvic	Fumaric, Lactyl-lactic	Formic	α -Keto- glutaric	Lactic
1	0.006	0.006	0.150	—	—	0.018	0.018	0.406
2	—	0.069	0.127	—	0.058	—	—	0.312
3	0.012	0.058	0.104	—	—	0.035	0.025	0.346
4	—	0.056	0.116	—	—	—	—	0.349
5	0.024	0.012	0.139	—	—	0.051	—	0.517
6	—	0.098	0.093	—	—	0.058	—	0.508
7	—	0.081	0.110	—	—	0.035	0.023	0.368
8	—	0.090	0.122	—	0.052	—	0.009	0.421
9	0.018	0.011	0.081	0.024	0.018	—	—	0.436
10	—	0.052	0.058	—	0.012	—	0.019	0.533
11	—	0.260	0.104	0.035	0.023	0.064	—	0.395
12	—	0.104	0.139	0.044	—	—	—	0.453
13	—	—	0.122	—	0.028	0.035	—	0.426
14	—	0.028	0.134	—	0.012	0.023	0.029	0.491
15	—	0.018	0.128	—	0.018	—	0.028	0.437
16	—	0.035	0.104	0.011	0.011	0.033	0.021	0.414
17	—	0.087	0.220	—	—	—	—	0.459
18	0.012	0.052	0.093	—	—	0.007	0.009	0.417
19	0.012	0.046	0.139	—	0.023	—	0.009	0.422
20	—	—	0.116	—	0.024	—	0.011	0.356
21	—	0.133	0.069	—	0.016	0.027	0.021	0.405
22	—	0.104	0.174	—	0.012	0.023	—	0.619
23	—	0.049	0.116	—	0.081	—	—	0.542
24	—	0.056	0.139	0.023	0.023	0.021	—	0.494
25	—	0.052	0.081	—	0.037	—	0.023	0.537
26	—	—	0.324	—	0.129	0.035	0.023	0.642
27	—	0.052	0.122	0.014	0.021	—	0.026	0.316
28	—	0.056	0.444	—	—	0.037	—	0.975
29	—	0.058	0.164	0.012	—	—	—	1.742

The amount of acid was expressed as meq. per 100 ml

* Pyrrolidone carboxylic acid, —; no peak was found,

⌒; sharp separation was not obtained

acids in Sake.

Succinic	Malonic	PCA*	Aconitic	Glycolic	Oxalic	Malic	Citric	Unidentified Acid 2
0.422	—	0.053	0.070	0.099	—	0.220	0.081	—
0.510	0.034	0.046	0.075	0.122	—	0.226	0.150	—
0.459	—	0.104	0.044	0.116	—	0.370	0.163	—
0.322	0.029	0.021	0.029	0.075	0.012	0.162	0.081	0.058
0.744	—	0.104	0.048	0.104	0.035	0.243	0.099	—
0.476	0.023	0.017	0.029	0.179	0.017	0.336	0.196	—
0.552	0.017	0.056	0.035	0.122	—	0.197	0.127	—
0.731	0.050	0.070	0.035	0.127	—	0.243	0.104	—
0.403	0.011	0.011	0.064	0.046	—	0.150	0.093	—
0.300	—	0.026	0.029	0.074	0.012	0.054	0.023	—
0.522	—	0.035	0.070	0.061	—	0.211	0.070	—
0.502	—	0.044	0.064	0.087	—	0.220	0.174	—
0.430	—	0.035	0.095	0.069	—	0.191	0.064	0.093
0.435	—	0.035	0.070	0.072	—	0.151	0.139	—
0.529	—	0.139	—	0.070	—	0.243	0.064	—
0.571	0.029	0.081	0.052	0.113	—	0.194	0.083	—
0.687	0.035	—	0.046	0.110	—	0.336	0.035	0.075
0.625	0.064	—	0.150	0.068	0.023	0.116	0.050	0.025
0.478	0.052	0.067	0.046	0.035	0.012	0.220	—	0.083
0.582	—	—	—	0.116	0.024	0.196	0.099	—
0.396	—	0.019	0.051	0.081	—	0.156	0.052	—
0.515	—	0.023	0.046	0.110	—	0.146	0.130	—
0.633	0.023	0.081	0.029	0.104	—	0.255	0.099	—
0.312	0.012	0.122	0.046	0.064	—	0.208	0.046	—
0.505	0.023	0.023	0.075	0.122	0.035	0.208	0.046	0.127
0.203	—	0.046	0.017	0.110	0.014	0.162	0.087	—
0.436	0.029	0.056	0.046	0.058	0.012	0.127	0.104	—
0.214	—	0.019	0.030	0.093	—	0.078	0.222	—
0.238	—	—	0.055	0.206	—	0.304	0.082	—

か。

醸造中の冷え込みによる多酸酒においては、すでに述べたごとく、酢酸の増加、およびコハク酸、リンゴ酸の減少が明らかに認められ、仕込初期の冷え込み醪では酢酸の増加はまだ見られず、乳酸の著しい増加が認められた。

総 括

各地の清酒27点（特級22点，1級2点，2級3点，いずれも38BY），変敗酒（仕込中の冷え込みによる多酸酒）および仕込初期の冷え込みによる変敗醪各1点について，自作の光度滴定装置にシリカゲル分配クロマトグラフィーを併用して，各有機酸成分の分離定量を行なった．その結果15種の有機酸を確認定量し，ほかに脂肪酸と思われるもの1種および未確認の酸1種を検出した．

地方的に比較した場合，有機酸組成に顕著な特色は認められず，酒造技術の進歩普及により，特級酒については全国的に酒質の差が少なくなったものと考えられる．

清酒試料の御提供を頂いた各酒造会社に厚く御礼申し上げるとともに，測定に御協力頂いた吉田暢夫，杉本 悌，柏原正邦，遠藤三郎の諸氏に深甚の謝意を表します．

文 献

- | | |
|--|---|
| 1) 上田，林田，北川：本誌， 38 ，337 (1960)． | 7) 大高，山内：農化， 29 ，880 (1955)． |
| 2) 豊沢，米崎，上田，林田：本誌， 38 ，342(1960)． | 8) 松井，佐藤：広島大学工学部研究報告， 9 ，47 (1960)． |
| 3) 吉沢，麻原：醸協， 55 ，278 (1960)． | 9) Barker, S. B., Summerson, W. H.: <i>J. Biol. Chem.</i> , 138 ，535 (1941)． |
| 4) 松井，佐藤：醸協， 58 ，552 (1963)． | |
| 5) 松井，佐藤：醸協， 58 ，635 (1963)． | |
| 6) 大高，山内：農化， 29 ，877 (1955)． | |

(昭 40. 8. 24 受付)