

罐詰清酒の貯蔵中における着色について

志 賀 岩 雄
小 田 久 三
木 村 圭 一
岩 本 喜 伴

〔大阪醸造学会主催第6回シンポジウム（1958年3月19日）にて発表〕

ON THE COLORING OF CANNED 'SAKE' DURING STORAGE

Iwao Shiga, Kyuzo Oda, Keiichi Kimura & Yoshitomo Iwamoto

In this experiment, it was found that the coloring of canned 'sake' (rice alcoholic drink) during storage could be controlled to some degree by extremely limiting the amount of oxygen in a can by means of the "HOT-FULL-FILLING" method, or removing of oxygen remaining in a can by means of addition of small amount of glucose oxidase "DeeO", or of small quantity of di-sodium salt of ethylene diamine tetra acetic acid (sequestrene NA 2,) and the latter two chemical-addition methods were especially effective.

By the observation mentioned above, some part of the coloring of canned 'sake' during storage seemed to be caused by the oxidation polymerization of some constituents of 'sake' such as carbonyl compounds at presence of molecular oxygen, and accelerated by iron.

On the contrary, addition of ascorbic acid had an adverse effect on the coloring of canned 'sake', especially when some head space was left in a can. The phenomenon may be ascribed to the production of coloring substances by the reaction of ascorbic acid with oxygen and nitrogenous constituents.

Addition of Na-hexametaphosphate had the same effect on the coloring of canned 'sake' as that of ascorbic acid.

目 次

	頁
第 一 節 緒 言	27
第 二 節 実験ならびに測定方法	27
第 三 節 清 酒 の 色	30
第 四 節 熱間滴注法の効果	30
第 五 節 Glucose oxidase添加の効果	33
第 六 節 Ascorbic acid の添加効果	36
第 七 節 Chelate compounds添加の効果	
その一 Ethylene diamine tetra acetie acid の di-sodium salt 添加 の効果	
第 八 節 Chelate compounds 添加の効果	39
その二 Na-hexametaphosphate の添加効果	41
第 九 節 清酒に微量鉄分添加による着色度の変化	42
第 十 節 摘 要	44
第 十 一 節 引 用 文 献	44

第一節

緒 言

罐詰清酒に於て貯蔵中に鉄分の微増と、僅かな着色度の増加傾向とが見られる。その着色物質が化学的にどのような構造のもので、その生成の機構はどうか等については、複雑で未だにはっきりしていないようである。併しその着色物の生成に対し、関与する内部的な因子として清酒の成分、組成の問題があり、外部的な因子としては酸素、光線、および温度の問題等が考えられる。その内外部的な因子の内、光線の関与は壺詰では問題になっても、罐詰では問題にはならない。罐詰で問題になるのは、その貯蔵される温度と罐詰内に閉じ込められて残る少量の酸素とである。貯蔵温度の問題は、未発表の著者等の研究結果によって、その影響のおおきいことを明かにしているが、それは、出来上った製品の貯蔵管理の問題であって清酒を罐詰にする技術上の問題ではない。ここでは罐詰内に閉じこめられて残留する酸素の作用の問題だけについて考えて見たい。

1合5勺(271 c. c.)入りの罐詰についていうと、20—25 c. c.の head space が残されるので、罐内は可成りの減圧になるように蓋付密封されたとしても、或る程度の酸素が head space に気体として、或は清酒中に溶解して残る。この罐詰内残留酸素が、清酒の着色度の増大ならびに罐からの鉄の溶出に関与しわしないかが問題となる。

罐内に残留の酸素の好ましくない作用については他種の罐詰については多数の研究があるが、含酒清飲料の罐詰では、公表されたものとしては Donald W. Ohlmeyer (1957年)⁽¹⁾及び R. R. Barton 等 (1957年)⁽³⁾が罐詰麦酒の品質保全のうえて酸素除去の有効なことを報じた報告だけが著者等のファイルにあるだけである。

著者等は以上のような点からして、罐詰清酒の貯蔵中に於ける着色度と溶解鉄量の変化に関して、清酒に以下のような脱酸素処理を加えて罐詰にし、貯蔵した場合にどのような影響が見られるかについて、一連の試験を行って見た。

1. 清酒を 60°C 前後に加熱して、罐に満注し、head space を殆んど残さぬようにして罐内に残留する酸素量をかなりの程度に制限する。註：boil して満注するのが、酸素の排除の点だけから考えれば、以上よりは更に効果的である筈であるが、清酒には適用可能でない。
2. Anti-oxidant, glucose oxidase “DeeO” を添加して清酒を罐詰にする（但し、本文に記載の実験では正規定量詰の場合だけ、満注の場合については未実験）、罐詰麦酒についての効果は Ohlmeyer (Vita-Zyme Lab., 1957) および Barton 等 (Takamine Lab., 1957) によって発表されている。
3. Anti-oxidant として ascorbic acid を添加して罐詰にする。
4. Chelate compounds, ethylene diamine tetra acetic acid の disodium salt “sequestrene NA 2” 或は Na-hexametaphosphate を添加して清酒を罐詰にする。

第二節

実験ならびに測定方法

1. 使用空罐

球面をなし罐の内方にくぼんだ蓋底をもった大きさ $211 \times 3.3\frac{1}{32}$ の空罐で、270c. c. (9.5 fl. oz.) 入り清酒罐詰用として製作され、内面には清酒用に適合した塗装の施されたものである。

2. 試料清酒

市販の壺詰清酒“F”及び“S”の一級酒を購入して試験資料とした。

3. 巻縮機械

O型ヴァキウムシーマーを使用。

4. pH 値の測定

Beckman 社製 G 型 glass electrode pH meter で pH 値を測定した。

5. 酒色の測定

日立分光光度計 EPB-U を使用し、10 mm の cuvette に試料を入れ、波長 $380\text{m}\mu$ から $700\text{m}\mu$ の範囲に亘って吸光度の測定を行った。

6. 清酒中の鉄の測定

Orthophenanthroline を使用する鉄分直接定量法を採用した。本法による麦酒中の鉄の測定については W. C. Stammer (1950 年) (17) G. H. Bendix (1949 年) (4) 及び C. H. Bendix & N. H. Strodtz (4) の報告がある。

(a) 鉄の標準溶液

Ferrous ammonium sulphate hexahydrate 3.512 gms. を水に溶解し、5c. c. の HCl を添加して、全容を 500c. c. とした。この溶液 1c. c. は Fe の 1mg. に相当する。

(b) 試薬

イ、1% Hydroxylamine hydrochloride 溶液。

5gms. の Hydroxylamine hydrochloride を 500c. c. の水に溶解した。

ロ、0.3% orthophenanthroline 溶液

1.5gms. の orthophenanthroline を 70°C に加温した 500c. c. の水に溶解した。

(c) 測定法

清酒 25c. c. づつを 125c. c. 入 Erlenmeyer flask 2 個にとり、1% の Hydroxylamine hydrochloride 5c. c. を各々の flask に注加して、30 min. 間放置し、次に 2 個の flask のうち 1 個の flask には 0.3% の orthophenanthroline 液 5c. c. を加え、他の 1 個の flask には 5c. c. の水を加え、一夜放置して、翌朝 $505\text{m}\mu$ の波長で、optical density を測定し、その結果から前もって求めて置いた、Fe 量と optical density との関係曲線にもとずいて Fe 量を計算した。

(d) Fe 量と optical density との関係曲線

Fe を 0、0.5、1.0、2.0、3.0 及び 5.0 p. p. m. の割合に添加した各標準液について、(c) に記載の方法によって、それぞれの $505\text{m}\mu$ における吸光度を求め、Fe の含有量と、absorbancy との間における関係から次の如き検量曲線を得た。

$$\text{Fe (p. p. m.)} = 7.1849 \times \overset{\ast}{\text{As}} - 0.035$$

(e) 清酒に添加鉄分の本法による回収試験結果

清酒に 0.50、1.00、3.00 及び 5.00 p. p. m. の割合に鉄分を添加したものについて、Orthophenanthroline 直接鉄定量法を適用して分析の結果、以下の如き収率を与えた。表中「分析による収量」は分析結果から清酒にもともと含有せられていた鉄量を差引いたものである。

表 1 清酒 'F' での実験結果

添加した鉄量 p. p. m.	分析による収量 p. p. m.	収 率 %
0.50	0.51	102
1.00	1.01	101
3.00	3.03	101
5.00	5.04	101

表 2 清酒 'S' での実験結果

添加した鉄量 p. p. m.	分析による収量 p. p. m.	収 率 %
0.50	0.50	100
1.00	0.98	98
3.00	2.98	99
5.00	4.95	99

表 3 清酒 'H' での実験結果

添加した鉄量 p. p. m.	分析による収量 p. p. m.	収 率 %
0.50	0.52	104
1.00	0.99	99
3.00	2.96	99
5.00	4.89	98

※ : As = Absorbancy

第三節

清酒の色

大亦、上野及び中川等(1954) (12)は島津製の Beckman型 spectrophotometer を使用し可視域 400—660 m μ にわたって 20 m μ の波長間隔で味淋の色について測定し、その結果を C. I. E. 表色法によって次のように表わしている。

表 4 味淋の色【大亦・上野及び中川による】(12)

試料	λ_d	Pe	Y
上槽直後	572.7	11.1	0.920
一年貯藏	575.0	20.2	0.805
二年貯藏	550.9	34.8	0.952

著者等は第二節に記載のように日立分光光電光度計 EPB-U を使用し、10 mm の cuvette に試料の清酒を入れ、波長 380—700m μ の範囲にわたって、10m μ 間隔で透光率を測定し、第5表のような結果を得た。

第 5 表 清 酒 の 色

試料	λ_d	Pe	Y	測定年月日
罐詰清酒 "F"	572	5.4	0.976	Dec. 18, 1956
壇詰清酒 "F"	573	2.6	0.989	Dec. 21, 1956
罐詰清酒 "F" (貯藏6ヶ月)	574	3.7	0.983	April 25, 1957
清酒 "F" (サリチル酸無添加)	574	3.7	0.983	Nov. 13, 1957
清酒 "F" (サリチル酸添加)	573	3.2	0.986	Nov. 13, 1957
罐詰清酒 "F" (サリチル酸添加・殺菌)	572	3.4	0.987	Nov. 15, 1957

1 銘柄の清酒についての測定結果であるが、それによると、主波長 (λ_d) は 572—574m μ の範囲内であって、帯緑黄色であるといえる。

第四節

熱間満注法の効果

清酒を 60 $^{\circ}$ C 前後に加熱して罐に満注し、罐内に残留する酸素量を強く制限した場合の効果につ

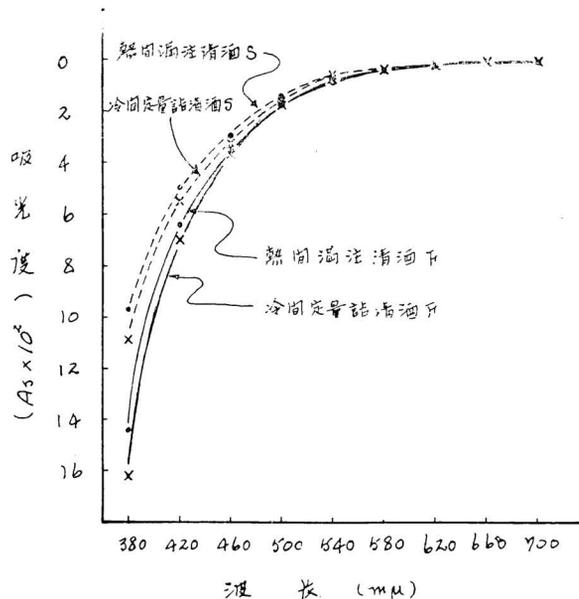
いて試験した。

清酒ではないが、味淋の色は通気によって増大することが大亦等 (1954) (12) によってつとに報告されているところであるが、また醸詰麦酒中の酸素を glucose oxidase で除去することによって、鉄分の溶出を抑制し、着色度の増大を抑えうる可能性についても Ohlmeyer (1957)(13) 及び Barton に (1957)(3) によって報告されている。従って醸詰清酒の貯蔵中における着色度の増加傾向の抑制等罐内残留酸素の排除が有効であろうことが、推測できる。しかしこの実験に採用の 60 °C の加熱では、溶存酸素の排除は十分効果的に行い得ないうらみがあるが、それでも幾らかの効果はあるものと期待してこの実験が行われた。溶存酸素の排除に十分効果の期待できる高温加熱は内容物の性質上その試験が回避された。

この実験は "F" と "S" との二種類の一級清酒を試料にして行われた。"F" の場合は 65 °C、"S" の場合は 60 °C に加熱して罐に満注し、O type vac. seamer で蓋付密封し、罐を倒置して 10 分放置し、次いで水冷却した。以上の試験醸詰は熱間満注醸詰と称することとする。対照の試験醸詰は、冷温のまま一定量の清酒〔F 清酒二級 275c. c.、S 清酒二級 280c. c.〕を詰め、O-type vac. seamer を使用し、22~24 inches の真空度の vac. chamber 内で密封し一定の Pasteurization を与えた (F 清酒 = 65 °C / 15min. S 清酒 = 60 °C / 10min.)。以上の試験醸詰を冷間充填醸詰と称することとする。

醸詰清酒 "F" の試験品は調製後約 6 ヶ月間、醸詰清酒 "S" の試験品は調製後約 3 ヶ月間室温に貯蔵し、酒色の測定及び鉄の含有量についての測定を行い、酒色については第一図の如き結果を、

第 1 図 : 熱間満注醸詰と冷間充填醸詰との酒色の比較
(何れも各 5 罐の平均値で示されている)



鉄の含有量ならびに 420 m μ の波長における清酒試料の $\overset{\ast}{\text{As}} \times 10^2$ については第 6 表及び第 7 表の如き結果を得た。第一図の結果から、熱間満注詰は貯蔵中の酒色の増大傾向の抑制に多少の効果のあることを認めてよいようである。含有鉄分の問題については、先ず約 3 ヶ月間貯蔵結果の第 6 表について見ると、平均値は熱間満注罐詰の方が却って若干高いような数値を与えているが、t-検定による両平均値の差は有意でない。約 6 ヶ月間経過の第 7 表の結果においてもその平均値からは、熱間満注罐詰の方に於いてやはり高い数値を与えているが、冷間充填罐詰の含有鉄量のバラッキの甚しく大きいことが問題であろう。再び色の問題にもどって第 6 表の $\text{As} \times 10^2$ at 420 m μ について見ると、その平均値は熱間満注罐詰において低く、その差も t-検定によると、有意である。第 7 表においても同様平均値は熱間満注において低く、冷間充填罐詰においては個体間の差が大きく、バラッキが大である。

即ち結論的にいって、着色度の増大傾向を抑えるうえにおいて熱間満注は多少の効果をも認めてよいような結果を示したが、鉄の溶出の抑制効果については、その効果が認められなかった。

第 6 表 : 熱間満注罐詰と冷間充填罐詰との含有鉄分及び酒色の比較(その一)

(貯蔵期間 : 1958年 6 月 9 日—1958年 9 月 8 日)

(貯蔵温 : 室温、酒の銘柄 : S. 酒の pH = 4.02)

検品 番号	熱間満注罐詰清酒			冷間充填罐詰清酒		
	充填量 gms.	鉄 p. p. m.	着色度 $\text{As} \times 10^2$ at 420 m μ	充填量 gms.	鉄 p. p. m.	着色度 $\text{As} \times 10^2$ at 420 m μ
1	294	0.53	4.91	286	0.48	5.55
2	295	0.68	4.53	281	0.27	5.16
3	295	0.70	5.11	287	1.34	5.70
4	296	0.70	5.01	289	1.00	5.65
5	295	1.62	5.16	276	0.64	5.50
\bar{x}	295	0.846	4.944	283.8	0.746	5.512
S ² \bar{x}		0.19228	0.06278		0.18148	0.04497
S ² \bar{x}		0.038456	0.012556		0.036296	0.008994
罐詰1		0.12	4.96			
罐詰2		0.11	4.87			

※ : As = Absorbancy

第 7 表 熱間満注罐詰と冷間充填罐詰との含有鉄分及び酒色の比較 (その二)
 (貯蔵期間 : 1958年3月4日—1958年9月5日)
 (貯蔵温 = 室温、酒の銘柄 = F、酒のpH=4.17)

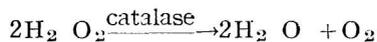
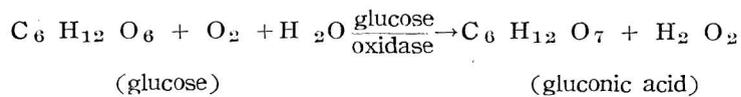
検 品 番 号	熱 間 満 注 罐 詰 清 酒			冷 間 充 填 罐 詰 清 酒		
	充 填 量 gms.	鉄 p. p. m.	着 色 度 As × 10 ² at 420m μ	充 填 量 gms.	鉄 p. p. m.	着 色 度 As × 10 ² at 420m μ
1	295	1.04	6.30	275	1.22	8.20
2	295	0.70	6.35	276	0.13	6.15
3	295	0.94	6.30	277	0.14	6.10
4	292	0.80	6.90	275	1.11	8.09
5	294	0.54	6.20	276	0.14	6.25
\bar{x}	294.2	0.804	6.41	275.8	0.548	6.958
S ² _z		0.03868	0.0780		0.31877	1.17857
S ² \bar{x}		0.007736	0.0156		0.063754	0.235714
罐詰1		0.09	6.10			
罐詰2		0.08	5.95			

第 五 節

Glucose oxidase 添加の効果

D. W. Ohlmeyer (1957年) (13) は罐詰麦酒に glucose oxidase 添加法を適用して、鉄の溶出を極めて効果的に抑制しえたことを報じ、かつ麦酒の暗色化の阻止の上に於ても効果をあげたことを報じている。また Barton 等 (1957年) (8) によっても同様なことが報告されている。

およそ glucose oxidase-catalase system は以下のようにして酸素とグルコースとの反応を触媒作用によって加速し、酸素を消去する役割を果たす。



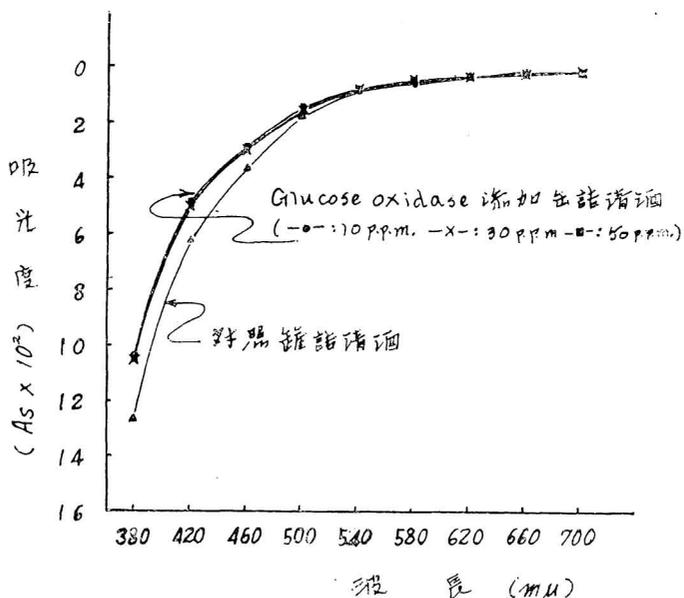
それ故正味の反応は次のごとくに書ける。

処理のものにおいては 2.0 p. p. m. に達している。内容物の性質を異にしたもので実験数値を比較することは意味の乏しいことではあるが、Ohlmeyer の結果では処理したものに比較して無処理のものにおいて溶存鉄量を著増しているのに反し、著者等の清酒罐詰では、それが認められない。その理由は著者等の使用した空罐の品質の良さによるのか、腐蝕媒体としての内容物の性質の差によるのか、或いはそのことから著者等の実験では、無処理のものでの腐蝕した鉄分の実量は多いが、酸化による錆への移行傾向が大であるため溶存鉄量が低く止まったのではないかと考えられる。何となれば head space の過多なもので、貯蔵されたものの中には錆の認められるものがあるからである。

溶存鉄量の比較は以上のとおりであるが、着色度増大傾向に対する enzyme の抑制効果は可なりはっきりでいたことは既に述べたところで、このことは清酒中の或種の carbonyl 化合物ならびに、或はその他の成分の酸化重合反応による着色物質の生成を強く示唆するものといえる。

glucose oxidase 処理による清酒の風味の変化として考えられるものは pH の低下と、甘味の減少とで、従って、この処理法の適用にあたっては罐詰の head-space を可能な最小限度となす等罐内に封じこまれる酸素量を可能な最小限度に止まるようにし、enzyme を必要な最低量において添加することが望ましいと考えられる。

第 2 図 : 罐詰清酒の着色度増大傾向に対する glucose oxidase による脱酸素処理の抑制効果



第 8 表 罐詰清酒の溶存鉄量及び着色度に対する glucose oxidase による
脱酸素処理の抑制効果

貯蔵期間 約 5 ヶ月 (4 月 19 ~ 9 月 10, 12 日, 1958) 冷間充填

検品 番号	50 p. p. m. glucose oxidase 添加			30 p. p. m glucose oxidase 添加		
	充填量 gms.	Fe p. p. m.	420 m μ での As \times 10 ²	充填量 gms.	Fe p. p. m.	420 m μ での As \times 10 ²
1	275	0.37	5.11	276	0.25	5.01
2	278	0.15	4.58	274	0.24	5.11
3	276	0.26	4.67	273	0.26	5.01
4	275	0.24	4.91	273	0.28	5.01
5	276	0.24	4.7 _L	274	0.31	4.91
\bar{x}	276	0.252	4.808	274	0.268	5.01
S ² σ		0.00617	0.043525		0.0008	0.005
S ² \bar{x}		0.001234	0.008705		0.00016	0.001

貯蔵期間 約 5 ヶ月 (4 月 19 日 ~ 9 月 10, 12 日, 1958) 冷間充填

検品 番号	10 p. p. m. glucose oxidase 添加			無 処 理		
	充填量 gms.	Fe p. p. m.	420 m μ での As \times 10 ²	充填量 gms.	Fe p. p. m.	420 m μ での As \times 10 ²
1	274	0.20	4.96	277	0.10	5.50
2	275	0.28	4.91	277	0.43	7.57
3	273	0.33	5.06	276	0.15	6.25
4	274	0.34	4.96	276	0.12	5.65
5	275	0.31	5.01	274	0.13	5.95
\bar{x}	274	0.292	4.98	276	0.186	6.184
S ² σ		0.00317	0.00325		0.01893	0.668328
S ² \bar{x}		0.000634	0.00065		0.003786	0.136656

第六節

Ascorbic acidの添加効果

果実罐詰の製造に当って ascorbic acid の添加は内容物の browning を抑制するうえにおいて有効なものとして、はやくから推奨されている(2)(6)(7)(14)(18)。罐詰清酒の着色度増加に酸素の関与が考えられる以上、anti-oxidant としての ascorbic acid 添加の効果について実験を試みることは自然な行方である。著者等は 100 p. p. m. (=10 mg%) の割合に ascorbic acid を、市販の罐詰一級清酒 "F" に添加し、罐詰となし、定量詰と満注詰との 2 組に分けて、O-type vac. seamer で蓋付密封し、60°C で 10 分間の Pasteurization を与えた。勿論 ascorbic acid を添加しない対照試験罐詰をも上と同様にして作った。それらを約 2 $\frac{1}{2}$ ヶ月間室温に貯蔵し、溶存鉄量と、着色度との測定を行い ascorbic acid 添加の効果調べた。その結果は以下の第三図及び表第 9 ならびに表第 10

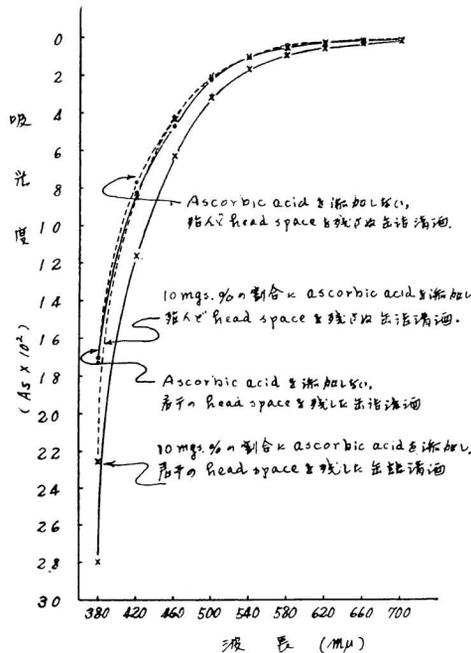
に示されているとおりである。

第三図及び第9 & 10 表の $As \times 10^2$ 値から見られるとおり酒色は ascorbic acid の添加によって、その添加目的とは逆の効果を示し、ascorbic acid の添加によって、かえって増している。とくに定量詰となし、head space を残したものに於て著しい。

Moore 等 (1942) (10) は少量の ascorbic acid が orange juice の browning の速さに有意の影響を及ぼすことを示し、Koppanyi 等 (1945年) (9) は ascorbic acid の酸化産物である dehydroascorbic acid が、 α -amino acid と急速に反応して強く着色した complex を作ることを見、Proctor (1943—4年) (15) は citric acid ascorbic acid mixture に於ける褐変は furfural と CO_2 との生成を伴うことを見、Stadtman 等 (1946年) (16) は極く少量の furfuraldehyde を apricot syrup に添加すると、browning の速さを著しく加速すると述べている。また Dunlop 等 (1946年) (5) は Pure furfural が dark compounds を生成する重合は、分子状酸素或は過酸化物の存在を必要とする auto-oxidation-process だとしている。

清酒に添加された ascorbic acid が、罐詰内の或る制限量の空気の存在下において清酒の色を増させることは、添加された ascorbic acid が分解されて furfural ができ、それが罐内の酸素によって酸化重合をなして着色物質を生成するか、或はできた furfural が含窒素物との反応によって着色物を生成する(8)か、或は ascorbic acid が酸化されて dehydro-ascorbic acid を生じ、これが α -amino acid と反応して着色物質を生成するか、その何れによるにせよ、この場合 ascorbic acid

第 3 図 酒色に対する Ascorbic acid 添加の影響



は着色物質生成の母体であることには間違いなくそして、その着色物の生成過程に酸素の関与のあ
ることも間違いのないところであろう。そのことがこの清酒罐詰の実験結果において示されていると
見られる。

次に溶存鉄量の問題であるが、第9表及び第10表にてわかるように定量詰と満注詰との何れを
問わず、ascorbic acid を添加したものの溶存鉄量は少なく、しかもその分散が著しく小さい。対
照試験罐詰の溶存鉄量も多くはないが、ascorbic aci の添加品に比較すると多く、またこの対照試
験罐詰の満注詰と定量詰とにおいて第4節の試験結果において見られたような傾向、即ち満注詰に
おいて溶存鉄量の平均値が少々高くでている。このことについて第5節で色々の見解を述べておい
たが、定量詰では底の方の巻締部分しか清酒によって絶えずひたされることがないのに反して、満
注詰では蓋と底との両方の巻締部分がひたされることも、また一原因ではなからうかと考えられ
る。

第9表 : 罐詰清酒の溶存鉄量及び着色度に対する
ascorbic acid 添加の抑制効果(その一)

貯藏期間約 2 $\frac{2}{3}$ ヶ月 (7月4日~9月22日1958年) ; 冷間定量詰 pH=4.20

検 品 番 号	10 mgs. % ascorbic acid 添加			対照罐詰 (A. A. 無添加)		
	充 填 量 gms.	Fe p. p. m.	420 m μ での As $\times 10^2$	充 填 量 gms.	Fe p. p. m.	420 m μ での As $\times 10^2$
1	268	0.26	11.75	272	0.75	8.51
2	269	0.26	11.75	277	0.24	8.04
3	271	0.23	10.73	280	0.31	8.25
4	269	0.22	11.69	273	0.68	8.41
5	268	0.23	12.38	276	0.27	8.15
\bar{x}	269	0.24	11.66	275.6	0.45	8.272
S 2x		0.00035	0.3501		0.05975	0.03622
S $^2\bar{x}$		0.00007	0.07002		0.01195	0.007244

第 10 表 : 罐詰清酒の溶存鉄量及び着色度に対する
ascorbic acid 添加の抑制効果 (その二)
貯蔵期間約 2 $\frac{1}{2}$ ヶ月 (7月4~9月24日1958年); 冷間満注 pH=4.20

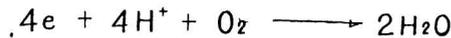
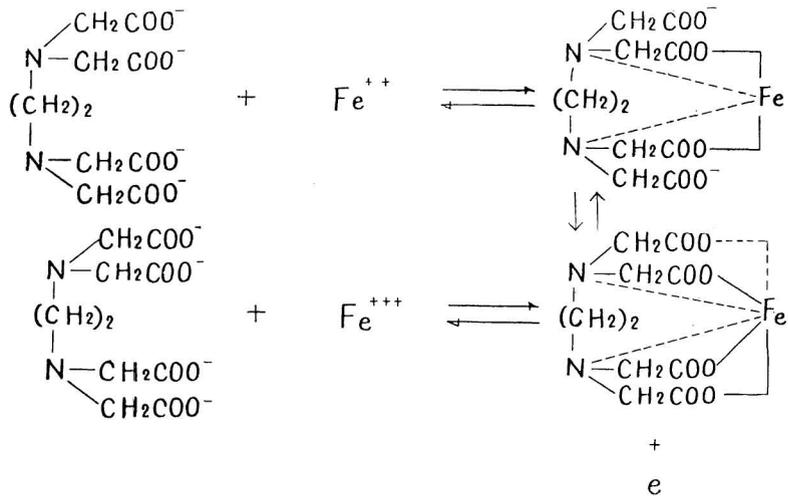
検 名 番 号	10 mgs. % ascorbic acid 添加			対 照 罐 詰 (A. A. 無 添 加)		
	充 填 量 gms.	Fe p. p. m.	420 m μ での As $\times 10^2$	充 填 量 gms.	Fe p. p. m.	420 m μ での As $\times 10^2$
1	297	0.23	8.72	297	0.36	7.67
2	298	0.25	8.51	297	0.48	7.57
3	299	0.27	8.35	299	0.40	7.26
4	299	0.27	8.51	297	0.64	8.20
5	300	0.28	8.09	298	0.85	7.73
\bar{x}	298.6	0.26	8.436	297.6	0.546	7.686
S 2 σ		0.0004	0.05468		0.04038	0.115325
S 2 \bar{x}		0.00008	0.010936		0.008076	0.023065

第七節

Chelate compounds 添加の効果

その 1. Ethylene diamine tetra acetic acid の di-sodium salt 添加の効果

罐詰内に残留の酸素が罐詰清酒の貯蔵中における着色度の増大傾向に関与する要因の一つであるにしても、暗所に置いた罐詰清酒の着色度の増大傾向について観察すると、びんの上部空隙部に残留空気の存在に拘らず罐詰に比較して、かなり少ないことが認められる。この両者間における差違



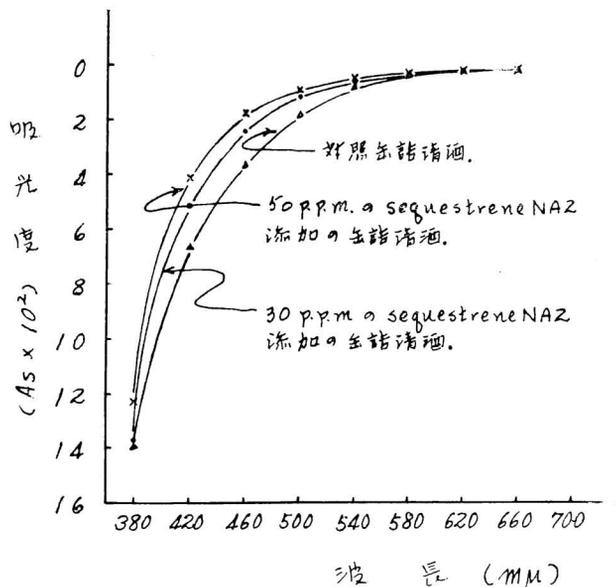
は、罐詰清酒中に溶出の微量の鉄イオンの酸化触媒作用が原因しているのではないかと考えられたので、金属イオンを、その内環構造の一員として、その分子内にとり入れ、金属イオンを不活性化作用ある chelate compound を添加して、罐詰清酒の貯蔵中における着色度増大傾向に対する効果を観察することとした。この目的には鉄イオンに効果的に作用する chelate 化合物として ethylene diamine tetra acetic acid の di-sodium salt の利用を適当と考え、Alrose Chem. Co. の sequestrene NA. 2 を使って実験した。

この化合物が ferrous ion と結合してできた complex は還元性を持ち、溶解酸素によって容易に酸化されて ferric complex になるが ferric complex は暗黒下においては安定である(1)から罐内のような暗黒の条件下では他物の酸化に関与することはない。

市販の一級清酒壺詰“F”を購入して、之れに sequestrene NA2 を 30p.p.m. 及び 50 p.p.m. の2種類の濃度で、添加した試料を作り、罐に詰め18インチの真空度の o-type vac. seamer で蓋付密封し、60°C 10分間の pasteurization を施した。これを夏期約3ヶ月間貯蔵し着色度の測定を行い第4図及び第11表のような結果を得た。即ち貯蔵中における着色度の増大の抑制にはっきりした効果を挙げている。そして 50 p.p.m. 添加が 30 p.p.m. 添加に比較してより顕著な効果をあげていることが示されている。また sequestrene を添加した試験罐詰では 420 m μ における As x 12² の数値のバラッキが対照罐詰のそれに比較して可なり小さくなっている。

ことに 50p.p.m. 添加のものにおいて著しく小さい。

第4図：酒色に対する sequestrene NA2 添加の効果



第 11 表 : 罐詰清酒の着色度増大傾向に対する sequestreneNA 2 の添加効果
 貯蔵期間 : 約 3 ケ月間 (6 月 18 ~ 9 月 17 日 1958) 冷間充填。 pH = 4.23

検 品 番 号	50 p. p. m. sequestrene 添加		30 p. p. m. sequestrene 添加		対照罐詰 (sequestrene 無添加)	
	充 填 量 gms.	420 m μ での As $\times 10^2$	充 填 量 gms.	420 m μ での As $\times 10^2$	充 填 量 gms.	420 m μ での As $\times 10^2$
1	269	4.05	280	5.36	277	6.90
2	275	4.24	283	5.30	270	5.95
3	272	4.19	278	5.45	273	5.80
4	278	4.05	282	4.53	273	6.80
5	279	4.00	276	4.96	270	7.31
\bar{x}	274.6	4.106	279.8	5.118	272.6	6.552
S 2x		0.01063		0.14198		0.4213
S $^2\bar{x}$		0.002126		0.028396		0.08426

第 八 節

Chelate compounds 添加の効果

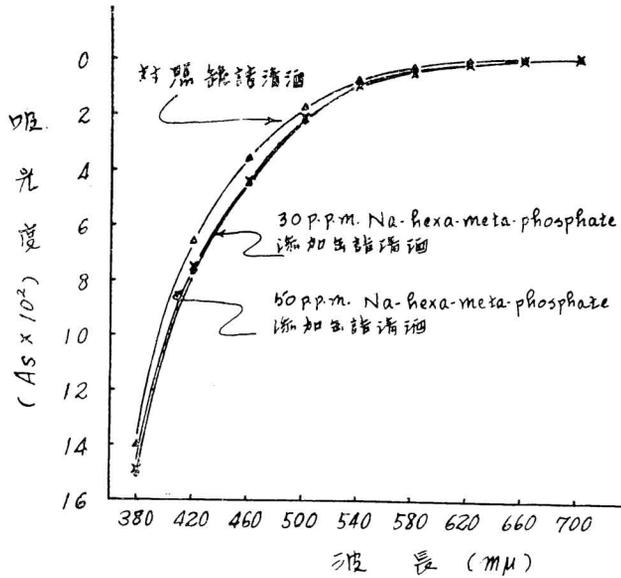
その 2. Na-hexameta-phosphate の添加効果

米山化学より提供をうけた Na-hexameta-phosphate を 30 p. p. m. 及び 50 p. p. m. の両濃度となるよう市販一級清酒“F”(壺詰)に添加し、第七節の試験罐詰と同様にして、試験罐詰を同じ時に作り、同じ期間貯蔵後に開罐して、着色度について観察した。その結果は次の第 12 表に示されているとおりであって、この場合は逆効果をあらわし、Na-hexameta phosphate を添加したものにおいて着色濃度を増大していた。

第 12 表 罐詰清酒の着色度増大傾向に対する Na-hexameta-phosphate の添加効果・貯蔵期間 = 約 3 ケ月

検 品 番 号	50 p. p. m. Na-hexameta phosphate 添加		30 p. p. m. Na-hexameta-phosphate 添加		対 照 罐 詰	
	充 填 量 gms.	420 m μ での As $\times 10^2$	充 填 量 gms.	420 m μ での As $\times 10^2$	充 填 量 gms.	420 m μ での As $\times 10^2$
1	276	7.67	271	7.62	277	6.90
2	277	7.52	276	7.78	270	5.95
3	276	7.31	276	7.62	273	5.80
4	277	7.62	272	7.67	273	6.80
5	273	7.21	273	7.62	270	7.31
\bar{x}	275.8	7.466	273.6	7.662	272.6	6.552
S 2x						0.4213
S $^2\bar{x}$						0.08426

第 5 図 : 酒色に対する sodium-hexameta-phosphate 添加効果



第九節

清酒に微量鉄分添加による着色度の変化

各節の実験において、処理を加えない、冷間定量詰の罐詰では、以下の第 13 表に記載のように着色度 ($As \times 10^2$ at 420 m μ) と含有鉄量との間に関係のあるらしいことが現われている。

第 13 表 : 溶存鉄量と酒色の濃度

第 6 表より	Fe p. p. m.	1.34	1.00	0.64	0.48	0.27
	As x 10 ² at 420 m μ	5.70	5.65	5.50	5.55	5.16
第 7 表より	Fe p. p. m.	1.22	1.11	0.14	0.14	0.13
	As x 10 ² at 420 m μ	8.20	8.09	6.25	6.10	6.15
第 8 表より	Fe p. p. m.	0.431	0.147	0.134	0.117	0.100
	As x 10 ² at 420 m μ	7.57	6.25	5.95	5.65	5.50
第 9 表より	Fe p. p. m.	0.75	0.68	0.31	0.27	0.24
	As x 10 ² at 420 m μ	8.51	8.41	8.25	8.15	8.04

また第七節の実験結果において、chelate 化合物、E. D. T. A. の添加は着色度増大傾向を抑制するうえにおいて顕著な効果を示している。

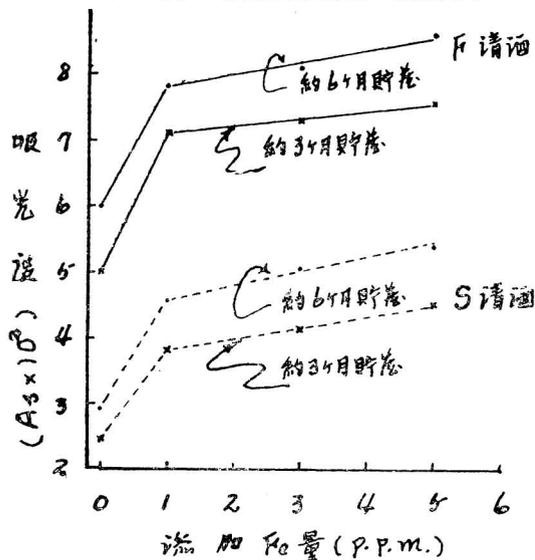
即ち清酒中の溶存鉄の着色度増大に対する酸化触媒作用による関与は間違いないらしく考えられるところであるが、更にこのことを確めるために清酒中に微量一定の鉄化合物を加え、アムプールに封入し、光線的作用を避けるため、ブリキ罐内に密閉して貯蔵し、一定期間後に取り出して、各サンプルの清酒の色を測定して見た。使用の鉄化合物は、 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で添加 Fe 量と着色度ならびに貯蔵期間との関係は第 14 表のとおりである。

第 14 添加鉄量と一定期間貯蔵後における清酒の色

波 長 420 m μ における $\text{As} \times 10^2$							
貯蔵約 3 ヶ月後の結果 (12月22日1958年→3月25日1959年)							
F				Sh			
Fe 無添加	Fe 1 p.p.m. 添加	Fe 3 p.p.m. 添加	Fe 5 p.p.m. 添加	Fe 無添加	Fe 1 p.p.m. 添加	Fe 2 p.p.m. 添加	Fe 5 p.p.m. 添加
5.01	7.11	7.31	7.57	2.46	3.81	4.14	4.53
貯蔵約 6 ヶ月後の結果 (12月22日1958年→6月24.25日1959年)							
6.0	7.83	8.09	8.62	2.92	4.58	5.06	5.40

これを図を以て示すと第 6 図のとおりで鉄の添加の酒色増大傾向に対する効果ははっきりしているようである。また図から Fe として 1 p.p.m 添加によって酒色著増の傾向を示しているが、その後は Fe 添加の増大による酒色の増加傾向は著しくないことが認められる。

第 6 図 添加鉄量と酒色の増加傾向



第十節

摘 要

罐詰清酒の貯蔵における着色度増加傾向に關与する有力な外的要因を罐詰に封じこまれた或制限量の分子状酸素による酸化作用にあるものと考え、熱間満注法、glucose oxidase 添加、ascorbic acid の添加、ethylene diamine tetra acetic acid の di-sodium salt の添加、及び sodium-hexameta phosphate の添加効果等について試験した。その結果 ascorbic acid 及び sodium hexameta phosphate の添加は逆効果をもたらし却って着色度を増大したが、ascorbic acid の場合は、ascorbic acid 自体が着色物質生成の母体として作用することが推定された。

熱間満注法、glucose oxidase の添加及び E. D. T. A. の di-sodium salt 添加は何れも着色度増加傾向の抑制に効果のあることが認められた。とくに後の 2 効果は、はっきりしていた。このことから、最初からの想定どおり罐詰内に残留の酸素の酸化作用が酒色増加に關与する一要因と認めてよく、また酒中に溶存の鉄化合物がその酸化触媒作用によって、その作用を著しく加速するものであるらしいことは E. D. T. A. の抑制効果や、鉄化合物の増色効果、ならび、無処理冷間定量詰の罐詰清酒における、含有鉄量と着色度との關係等から推論できる。鉄分の溶出に対する脱酸素処理法の抑制効果が、この実験では、把握できなかった。その理由について若干の考察を試みた。併し、処理を施したものでは、溶存鉄分量にしても着色度にしても、数値のバラッキが少なかったのに反して、無処理のものにおいては大きなバラッキを、多くの場合、示した事は注目すべき点であった。

引用文献

1. Alrose Chem. Co. Sequestrene (Tech. Bull.), 11.
2. Bauernfeind, et al. Glass Packer, 26, 268 & 358, 1947.
3. Barton, et al. Food Tech. Dec., 638, 1957.
4. Bendix. J. Ass. Off. Agri. Chem. May, 1949. Bendix, et al. Proceedings of the 11th. Ann. Meeting of A. S. B. ch.
5. Dunlop, et al. Ind. Eng. Chem. 38, 705, 1946.
6. Ellis. New Hampshire Agri. Expt. Sta. Bull. No. 87, 1951.
7. Esselen & Fellers. Mass. Agri. Expt. Sta. Bull. 461, 1950
8. 鎌田榮基、外 1 名、農産加工技術研究会誌 4(6), 216, 1957
9. Koppanyi et al. Science. 101, 541, 1945
10. Moore, et al. Fruit Products J. 23, 270, 1942.
11. Morris & Bryan. Special Rept. No.4, Dept. Sci. & Ind. Res. Food Investigation, 1931.
12. 大亦正次郎外 2 名、醸酵工学雑誌 32, 484, 1954.

13. Ohlmeyer. Food Tech. Oct., 503, 1957.
14. Power & Fellers. J. Home Econ. 37, 294, 1945.
15. Proctor. Advances in Food Res. I, 358, 1948.
16. Stadtman, et al. Advances in Food Res. I, 356, 1948.
17. Stammer. J. Ass. Off. Agri Chem. May, 1950,
18. Thiessen. Food Res. 14, 481, 1949,