

(422)

(堀, 井上) 清酒の「白ぼけ」に関する研究 (第3報)

第2, 3表, 第4, 5図から明らかに白ぼけ構成糖成分は Galactose 及び Mannose の二つであり, Glucose や Isomaltose などは検出されなかつた。

〔実験V〕 Paper chromatograph による加水分解経過中の観察

次に実験1に於いて酸加水分解物を時間的にとつて Paper chromatography を行つた。即ち白ぼけ物質 B~b ②を 0.7N H₂SO₄ で加水分解, 30分, 1時間, 2時間, 4時間, 5時間経過毎に Sample を抜きとり, 中和濃縮して Paper chromatograph に依り検索を行つた。Solvent は BuOH : Acetic : Water = 4:1:2 で2度 Multiple に行つた。

結果は第6図に示す。

Sample C に就いても同様の操作を行つたが, 結果は全く第5図と類似のものであつた。

第5図で明らかな様に酸加水分解に於いては先づ Galactose が先に加水分解されて free になり, 30分加水分解物では Mannose は検出されなかつた。以後加水分解が進むにつれて Galactose の spot の外に Munnose の spot が現れてくる。

考 察

以上の結果より白ぼけ中の糖成分が Galactose 及び Mannose でありことさら清酒中に含有されている Glucose や Isomaltose などが殆んど認められないという事は白ぼけの成因が単なる物理的現象に依るものであるとしてかたづけしてしまうわけにはいかない。それには何か清酒貯蔵中の複雑な酵素作用が重要な役割を演じているのではないかと考えられる。

一方, 白ぼけの酸加水分解における分解状態から糖成分が Mannan を Main chain とし, Galactose が之に結合している Galactomannan (Polysaccharide) の形で存在する事が一応推定される。

要 約

1. 清酒白ぼけの構成アミノ酸については既報¹⁾のごとくであるが, 一方糖成分は Galactose 及び Mannose である。
2. 酸加水分解においては還元力は30分までに急激に増加し, 全糖の約半分の還元力を示し, 以後は徐々に加水分解が進行する。
3. 酸加水分解において Galactose が先づ先に遊離される。
4. Sample B-b ②と Sample C は本質的には同一物質である。

文 献

- 1) 堀, 井上, 松葉: 本誌, 35, 333 (1957). 2) M. MACLEOD, R. ROBISON: Biochem. J. 23, 517 (1929).
 3) W.J. PAGNE, R.T. KIBER: Arch. Biochem. and Biophys. 52, 1 (1954). 4) 佐伯一夫: クロマトグラフィー, 116, (昭30).
 (昭32.9.2受理)

清酒の「白ぼけ」に関する研究

(第3報) 白ぼけ物質の各種イオンに依る沈降試験

堀 一 郎・井 上 信 明 (大阪大学工学部醸酵工学教室)

緒 言

第1報¹⁾に報告した如く, 清酒の白ぼけ物質は蛋白質部分と多糖類部分の両者より成つている。一般の蛋白質と金属イオンとの結合については多くの研究があり, 夫等の結果を総合すると, 水銀, 銀, 銅, 亜鉛は非常に固く蛋白質と結合し, アルカリ土族, 例えばカルシウム, マグネシウムは前述の各イオンよりずつと弱く結合し, アルカリ金属, 例えばカリウム, ナトリウムは普通の状態では蛋白質と安定な結合を作らないといわれている²⁾。又金属以外のイオンについては Phosphate イオンの如き2価イオンは, Chloride イオン等の1価イオンよりも蛋白質とより安定な結合を作る事もわかつている³⁾。白ぼけ物質の他の成分である多糖類と金属との結合については Glucomannan や Xylan と銅との結合は周知の事実であり, 最近寺本, 三崎等により別に研究されている Bacterial polysaccharide もアルカリ性に於いて銅, カルシウムと安定な結合物を作る⁴⁾。

又ビール濁濁と金属イオンとの関係については J.R. HUDSON の研究⁹⁾があり、銅、鉄、錫、アルミニウムはビール全体に比して濁濁物質中に著しく多量存在し、鉛、ニッケル、ヴァナジウム、モリブデン等は前述の金属よりも少ないが、ビール中よりも多い事が確められた。そして之等の金属類はビール濁濁の二大成分たる蛋白質と非窒素化合物(主としてタンニン)との結合を促進せしめるのであろうと想像されている。

清酒はその醸造過程からも想像される如く之等各種のイオンを含有していると思われ、従つて白ぼけ成分にも何らかの影響を与えているものと考えられる。そこで著者等は第1報に記載した如く、白ぼけ物質より透析、イオン交換樹脂等により可及的に脱イオンを行ない、それに各種イオンを加えてその沈降試験を行つたので報告する。

実験方法及び結果

〔実験I〕 アルコール溶液に於ける状態

第1報記載の Sample A-a¹⁾ (透析後イオン交換樹脂 I.R. 120で脱イオンせるもの) 40ml に蒸溜水280ml, 94%アルコール100ml を混和した液(アルコール濃度約22.5%) 30ml 宛を各試験管に充填し、種々の塩類溶液を加え65°C, 3分間加熱後室温に放置し、状態を観察すると共に濁濁度を PULFLICH photometer で測定し(L₁ filter 使用) 観測液層1cm当りの濁濁標準ガラスに対する倍数にて表わした。

その結果は第1表に示す。尚 Sample A-b²⁾ (イオン交換樹脂を使用せず) に就いての同様な実験結果は第2表の通りである。

第1表 Sample A-a のアルコール水溶液に対する金属イオンの効果

	M I O 溶液 添加量 (ml)	蒸溜水 添加量 (ml)	添加直後 白濁状況	2時間後 凝固状態	濁 濁 度			1 年 後	
					1日後	17日後	26日後	pH	状 態
対 照	0	1.0	—	—	0.45	0.94	1.20	4.4	白濁, 沈澱物なし
ZnSO ₄	0.1	0.9	++	—	3.56	*		4.4	*
	0.5	0.5	+++	±	*4.67	*		4.3	*
	1.0	0	+++	+	*5.96	*		4.25	*
MgSO ₄	0.1	0.9	++	—	3.92	*		4.65	*
	0.5	0.5	+++	+	*5.87	*		4.60	*
	1.0	0	+++	++	*5.96	*		4.5	*
MnSO ₄	0.1	0.9	++	—	3.27	*		—	*
	0.5	0.5	+++	+	*5.22	*		3.8	*
	1.0	0	+++	++	*5.60	*		—	*
FeSO ₄	0.1	0.9	+	—	2.38	2.07		—	*赤褐色沈澱
	0.5	0.5	++	—	3.33	2.98		3.4	* " "
	1.0	0	++	—	3.33	3.13		—	* " "
NaCl	0.2	0.8	++	—	2.64	2.05	3.37	4.45	*
	1.0	0	++	±	4.15	*		—	*
CaCl ₂	0.1	0.9	++	—	2.40	2.00	2.99	—	*
	0.5	0.5	++	—	3.48	*		4.9	*
K ₂ HPO ₄	0.1	0.9	—	—	0.24	0.23	0.17	6.65	透明, 沈澱物なし
	0.5	0.5	—	—	0.81	0.14	0.18	7.65	" "
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0.1	0.9	++	—	2.54	3.55	3.66	5.35	*
	0.5	0.5	++	—	1.69	3.22	3.72	5.8	*

註: *印は沈澱物を生じ, 上層液が透明なもの。尚*印で濁度を測定したものは試験管を数回颠倒し沈澱物を浮遊せしめて後測定した値である。

(424)

(堀, 井上) 清酒の「白ぼけ」に関する研究 (3報第)

第2表 Sample A-b のアルコール水溶液に対する金属イオンの効果

	M IO 溶液 添加量 (ml)	蒸溜水 添加量 (ml)	濁 濁 度		1 年 後	
			1日後	35日後	pH	状 態
対 照	0	1.0	0.29	0.32	7.6	透明, 沈澱物なし
ZnSO ₄	0.1	0.9	3.73	2.99	7.2	*
	0.5	0.5	5.61	*	—	*
MgSO ₄	0.1	0.9	0.26	0.28	5.9	*
	0.5	0.5	0.49	1.05	5.85	*
MnSO ₄	0.1	0.9	0.49	0.83	—	*
	0.5	0.5	2.58	*2.27	7.1	*
FeSO ₄	0.1	0.9	4.57	褐色沈澱	—	*
	0.5	0.5	4.53	褐色沈澱	—	*
NaCl	0.1	0.9	0.26	0.20	7.6	透明, 沈澱物なし
	0.5	0.5	0.22	0.25	7.05	// //
CaCl ₂	0.1	0.9	0.31	0.65	7.45	透明, 沈澱物なし
	0.5	0.5	1.91	2.62	—	// //
K ₂ HPO ₄	0.1	0.9	0.24	0.21	7.3	透明, 沈澱物なし
	0.5	0.5	0.16	0.17	7.35	// //

註: *印は第1表に準ず。

の相違によるものと考えられる。一般に白ぼけ物質の凝固沈降作用を金属イオンが促進せしめる事は第1表, 第2表でわかる如く金属イオンの添加量が多いもの程濁度が大きく, 又凝固沈降を起し易い事もわかると思う。

(註: 上記記載中全房名のみものは全て硫酸塩である)。

〔実験Ⅰ〕 酸含有アルコール溶液に於ける状態

実験Ⅰと同様な実験法であるが, より清酒に近い状態にする為, 乳酸, 琥珀酸含有アルコール溶液で実験を行なった。即ちSample A-a 35ml. に琥珀酸0.4g, 75%乳酸0.15ml(琥珀酸:乳酸=3:1)を蒸溜水に溶かした酸液, 245mlに94%アルコール87.5mlを混和した液(アルコール濃度22.5%, 酸度は琥珀酸として約0.15%)を20ml宛各試験管に充填し, 種々の塩類溶液を加え65°C 3分間加熱後室温に放置し, 状態を観察すると同時に実験Ⅰ同様に Pulfich photometer で濁度を測定した。結果は第3表に示す, 同様の実験を Sample A-b に就いて行なった結果は第4表に示す。

第3表 Sample A-a の酸含有アルコール水溶液に対する金属イオンの効果

	M IO 溶液 添加量 (ml)	蒸溜水 添加量 (ml)	濁 濁 度			1 年 後	
			1日後	14日後	54日後	pH	状 態
対 照	0	1.0	0.24	0.23	0.23	3.2	透 明
ZnSO ₄	0.1	0.9	0.73	1.65	1.33		沈 澱 物 な し
	0.5	0.5	3.65	*	*	3.2	*
MgSO ₄	0.1	0.9	0.82	1.75	1.64		
	0.5	0.5	23.5	*	*		*
MnSO ₄	0.1	0.9	0.78	1.69	1.60		
	0.5	0.5	2.98	*	*	3.2	*

以上の結果よりイオン交換樹脂にて脱イオンしたものは, 各種金属イオン添加の影響が非常に顕著に表われている。即ち Sample B-b では塩類溶液0.5ml添加, 1日後で唯濁度が增大するにすぎないのが Sample A-a では, Zn, Mg, Mn 共に濁度が增大するのみでなく凝固沈澱を起している。尚個々のものについては第1表でわかる如く Zn, Mg, Mn が最も影響が大きく, 次いで Fe, NaCl, CaCl₂, Pb で K₂HPO₄ は却つて対照よりきれいになっている。之は pH の影響が顕われているものと思われる。第2表では Zn, Fe が最も影響が大きく, 次いで Mg, Mn, NaCl, CaCl₂ で K₂HPO₄ では第1表同様対照と殆んど変わらないか或は, それよりも透明度を増す。尚第1表の対照より第2表の対照の方が透明度が高いのは pH

FeSO ₄	0.1	0.9	0.64	1.55	2.46		濁濁, 赤褐色, 沈澱物 " " "
	0.5	0.5	2.92	6.58	*		
NaCl	0.2	0.8	0.30	0.34	0.28	3.3	沈 澱 物 な し "
	1.0	0	0.30	0.34	0.37		
CaCl ₂	0.1	0.9	0.25	0.23	0.24		沈 澱 物 な し "
	0.5	0.5	0.25	0.31	0.23		
K ₂ HPO ₄	0.1	0.9	0.27	0.28	0.23	3.15	沈 澱 物 な し "
	0.5	0.5	0.43	0.48	0.62		
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0.1	0.9	0.25	0.20	0.25	3.15	沈 澱 物 な し 稍 白 濁
	0.5	0.5	0.37	0.54	0.62		

註：*印は第1表に準ず。

第4表 Sample A-b の酸含有アルコール
水溶液に対する金属イオンの効果

	M _{IO} 溶液 添加量 (ml)	蒸留水 添加量 (ml)	濁濁度		1 年 後	
			1日後	35日後	pH	状 態
対 照	0	1.0	0.30	0.23	3.2	透 明
ZnSO ₄	0.1	0.9	0.63	1.09	3.1	*
	0.5	0.5	2.52	*	3.05	*
MgSO ₄	0.1	0.9	0.65	1.65	—	*
	0.5	0.5	2.52	*	3.05	*
MnSO ₄	0.1	0.9	0.77	1.59	—	*
	0.5	0.5	2.54	*	3.1	*
FeSO ₄	0.1	0.9	0.70	1.21	—	白 濁
	0.5	0.5	2.12	5.06	3.05	白濁, 沈澱物あり
NaCl	0.1	0.9	0.30	0.28	3.1	透 明
	0.5	0.5	0.32	0.40	3.0	"
CaCl ₂	0.1	0.9	0.28	0.23	3.1	透 明
	0.5	0.5	0.33	0.28	—	"
K ₂ HPO ₄	0.1	0.9	0.29	0.28	—	透 明
	0.5	0.5	0.58	0.72	3.35	"
{ZnSO ₄ {CaCl ₂	5.1 0.5	0.4	0.63	1.28	3.05	白濁, 沈澱物なし

殆んど同様な濁度を示している事から推定出来ると思う。

【実験Ⅲ】 清酒に塩類を添加した場合の状態

実際の清酒 (アルコール20.4%, 総酸0.12%, 火入れせず) に各種塩類を加えた場合, 清酒に3vol%の白ぼけ試料たる Sample A-a を混合し, 之に各種塩類を添加した場合, 及び同様に3vol%の Sample A-b を混合せる清酒に各種塩類を添加して試験した結果を夫々第5, 第6, 第7表に示す。

以上の結果より清酒のみに塩類を加えた時は塩類の影響は殆んど顕われぬ。之は清酒中には既に之等濁濁に影響する塩類が充分含まれているものと考えられる。Fe と Pb の場合は, 非常に強い濁濁をおこしているが,

之等の結果より酸含有アルコール溶液に於いては, イオン交換樹脂により脱イオンしたもの (第3表) と無処理のもの (第4表) との差違は殆んどなくなる。之は実験Ⅰと異なる所である。ZnSO₄, MgSO₄, MnSO₄, FeSO₄ はほぼ同程度に濁濁度を増大せしめ, NaCl, CaCl₂ は全然影響がない様な結果となつている。K₂HPO₄ を添加すると第1表, 第2表では対照より却つて透明度になる結果を得, 之は pH の影響であろうと推論したが, 本実験では酸溶液である為 pH の変化が殆んどなく, 従つて K₂HPO₄ の添加量を増す事により金属イオン程ではないが幾らか濁度を増大している。従つて前提の第1表, 第2表に示された K₂HPO₄ による透明度を増す事実は全く pH の影響であり K₂HPO₄ を使用する事により透明度を増大せしめんとする企は, 清酒の如き酸性液では応用出来ない。又 CaCl₂ が白ぼけ物質の濁濁凝固に無影響である事は第4表の最下欄の実験値即ち, ZnSO₄, CaCl₂ 混合液を添加した場合と ZnSO₄ 単独の場合とが

(426)

(堀, 井上) 清酒の「白ぼけ」に関する研究 (第3報)

第5表 清酒に対する金属イオンの影響

	M IO 溶液 添加量 (ml)	蒸溜水 添加量 (ml)	30日後 濁濁度	1年後状態
対 照	0	1.0	0.15	透明, 沈澱物なし
ZnSO ₄	0.1	0.9	0.17	透明, 沈澱物なし
	0.5	0.5	0.22	" "
MgSO ₄	0.1	0.9	0.15	透明, 沈澱物なし
	0.5	0.5	0.16	" "
MnSO ₄	0.1	0.9	0.22	透明, 沈澱物なし
	0.5	0.5	0.23	" "
FeSO ₄	0.1	0.9	2.62	沈澱物あり
	0.5	0.5	11.20	" "
NaCl	0.1	0.9	0.18	透明, 沈澱物なし
	0.5	0.5	0.14	" "
CaCl ₂	0.1	0.9	0.17	透明, 沈澱物なし
	0.5	0.5	0.24	" "
K ₂ HPO ₄	0.1	0.9	0.18	透明, 沈澱物なし
	0.5	0.5	0.21	" "
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0.1	0.9	4.70	沈澱物あり
	0.5	0.5	7.44	" "

註: 1年後pH4.0で各試験共同一であった。

第7表 清酒に混合した Sample A-bに
対する金属イオンの効果

	M IO 溶液 添加量 (ml)	蒸溜水 添加量 (ml)	20日後 濁濁度	1年後 濁濁状況
対 照	0	1.0	0.80	+
ZnSO ₄	0.5	0.5	0.82	++
MgSO ₄	0.5	0.5	1.03	+
MnSO ₄	0.5	0.5	1.04	+
FeSO ₄	0.5	0.5	9.67	+++
NaCl	0.5	0.5	1.03	+
CaCl ₂	0.5	0.5	1.43	+
K ₂ HPO ₄	0.5	0.5	1.57	++

註: 1年後のpHは何れも3.8₅であった。

② 酸含有アルコール溶液に就いての実験では上記の傾向は幾分か弱くなり, 脱イオンの影響もさほど顕著に表われない。

③ 実際の清酒に各種塩類を加えたものは, その影響は殆んど顕われない。又清酒に白ぼけ物質を加えた場合には, 塩類の影響は少しは顕われるが, この際の白ぼけ試料の脱イオンは全然影響しない。

終始御懇篤なる御指導を賜った寺本教授に深甚なる謝意を表わします。

第6表 清酒に混合した Sample
A-a に対する金属イオンの効果

	M IO 溶液 添加量 (ml)	蒸溜水 添加量 (ml)	20日後 濁濁度	1年後 濁濁状況
対 照	0	1.0	0.89	++
ZnSO ₄	0.1	0.9	0.98	++
	0.5	0.5	0.93	++
MgSO ₄	0.1	0.9	1.14	+
	0.5	0.5	1.25	+
MnSO ₄	0.1	0.9	1.28	+
	0.5	0.5	1.33	+
FeSO ₄	0.1	0.9	5.35	+++
	0.5	0.5	11.21	+++
NaCl	0.1	0.9	1.07	++
	0.5	0.5	0.90	++
CaCl ₂	0.1	0.9	1.64	+
	0.5	0.5	1.69	+
K ₂ HPO ₄	0.1	0.9	1.76	++
	0.5	0.5	1.41	++

註 1年後のpHは何れも3.9であった。

之は清酒中の蛋白質等が, Fe や Pb と結合したものと
思われ, 白ぼけとの関係がない様である。清酒に白ぼけ
物質を加えた場合, 即ち, 非常に多くの白ぼけ物質を
含有せる清酒の場合, 塩類添加の影響が可成り顕れるが,
それでも実験 I, II の場合程顕著ではない。尚清酒に混
合する白ぼけ物質は脱イオンせるものと脱イオンせぬも
のとの相違は殆んど見られない。

要 旨

① 前報¹⁾において分離した白ぼけ物質を, イオン交
換樹脂で脱イオンせるものと, 脱イオンせぬものとの夫
々のアルコール溶液に各種塩類を加え, 濁濁試験を行な
つた結果, Zn, Mn, Mg, Fe 等は濁濁度及び濁濁速度
を著るしく増大せしめる。又その傾向は脱イオンせるも
のが著るしい。

文 献

- 1) 堀, 井上, 松葉: 本誌, 35, 333 (1957). 2) KLOTZ, I.M.: "The proteins" Vol I 793 (1953). 3) HAUROWITZ, F.: Chemistry and Biology of proteins (1950). 4) HUDSON, J.R.: J. Inst. Brew.; 61, 127 (1955). 5) MENDLIK: J. Inst. Brew; 62, 144 (1956). (昭和 32. 9. 2 受理)

醱酵工業原料としての摺込貯蔵甘藷について

前 沢 辰 雄・大久保増太郎 (千葉県農業試験場)

小 野 英 男・吉 田 豊 (工業技術院発酵研究所)

緒 言

従来から酒精工業へ送られる原料甘藷の形態は、生藷及び切干の二者である。周知の如く、生藷は腐敗し易いから、生甘藷供給の期間は限られている。農家の貯蔵藷も、他の目的に使用されるのが多い。切干製造は天候に支配され、又経費もかかるから高価である。何か他の形態をと考えている間に、かつて行われたことのある摺込貯蔵に思い当った。以前の方法を改良した試験の結果、次のようなことが分った。甘藷を磨砕し、外気としや断して貯蔵すると、主として乳酸醱酵を起して酸を生じ、そのまま何ヶ月でも貯蔵出来る。滴定してみると、約1% (乳酸として) の酸が出来ている。澱粉価のロスは7~10%である。又醱酵試験の結果は、アミロ法では、少量の窒素源を添加する必要があり、蒸煮条件を穀類なみにする必要がある他は、特に支障を認めないこと等が分った。甘藷の価格は今後どうなるか分らないが、昨年(1956年)の暴落によつて、酒造関係者の関心が高まつており、摺込貯蔵について問い合わせもあるのでこの報告を綴つた。

尚本試験は、摺込貯蔵甘藷の製造までを、千葉農試が行い、醱酵試験はすべて、醱酵研究所が担当したので附記する。

実 験 の 部

〔I〕摺込貯蔵甘藷の製法

元来甘藷の摺込貯蔵法は、筆者らの発案ではなく、志村玄一氏(千葉農試前加工部長)によつて研究され、終戦前後、大量実地に応用されたものである。唯当時のやり方は、露地に土穴を掘り、底面にむしろをひいた上に、澱粉製造用と同型の磨砕機を使つて、水をかけながら摺り込んでいた。この方法によると、水溶性成分の殆んど全部が土中へ流亡し、又表面はリゾプスを主とした黴が繁殖して、澱粉価のロスは20%以上に及ぶ。そこで筆者らは藷に水をかけないで磨砕し、底のある容器に摺り込み、表面は外気としや断するように改めた。

(1) 甘藷の磨砕方法及び試験区分

甘藷は澱粉製造用の小型磨砕機で、前述の如く、水を使用せずに磨砕した。摺込貯蔵に際して、必ずしも全部を磨砕する必要もあるまいと考えたので、切片にしたもの、丸のままのものを混合して、次の4区を設定した。供試品種は、農林1号、沖繩100号その他の数品種、使用した容器は、圃場試験用の2万分の1、ワグネルポットである。

No. 1 全部磨砕したもの、供試品種は農林1号、摺込み重量4貫、表面を平にし、ビニールを敷き、木蓋をかぶせ、軽い重石を載せた。

No. 2 切片約1.5貫と磨砕甘藷とを混合して、全量を4.04貫とした。他はNo. 1と同様に処理した。供試品種は同じく、農林1号。

No. 3 丸のままのもの約1貫を混ぜて、全量を3.9貫とした。他はNo. 1と同じ。

No. 4 貯蔵が終つて出来上つた製品が、運搬し易いように、水分の搾出を考えてみた。装置は簡単で、仮底をつくり、重力による自然搾汁をするだけのものである。こんなことでうまくゆけば、農家で藷の摺込貯蔵をやつた場合、出て来た汁は、豚の飼料にすればよいと考えたのである。ポットの下部に木製のスノコをおき、麻袋を丸く切り抜いて敷き、綿布を重ねて、その上に磨砕した甘藷を詰め込んだ。そして下部の口から出る汁液を計量した。供試品種は沖繩100号を主とした混合品種であつた。