

(26)

シンポジウム

—清酒醸造における醗酵過程—

第 1 会 場 (11月9日 9.00~17.00)

1. 酒母中の有機酸の消長

高岡祥夫, ○秦 昌造, 進藤 恭, 井上貞三

(辰馬本家酒造株式会社)

緒 言

清酒中の酸が呈味成分として重視されるとともに、醸造中に見られるその消長も醗酵経過の指針として重視されてきた。しかしながら従来から管理に利用されてきた酸度は、試料の中和に要するアルカリ量で示されるのみであって、たとえば、生もと系酒母に見られる複雑な微生物群の遷移状態、あるいは醗酵中の酵母の状態などを推測するにはきわめて不十分であった。酸度の主体である有機酸の組成を明らかにして、確実な醸造管理を実施する必要を痛感しながら実用の段階に達せず、わずかに醋酸が腐造臭の主体をなすといわれ¹⁾、またこれが甘酸敗現象とも深い関係がある²⁾ことから、揮発酸の測定を採用しているに過ぎない現状である。

酒母中の有機酸は上田ら³⁾によってプロピオン酸、醋酸、ピルビン酸、フマル酸、 α -ケトグルタル酸、コハク酸、乳酸、アコニット酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸、および6種の未知酸の存在が明らかにされた。

また清酒中には蔞酸⁴⁾、マロン酸⁵⁾、ピログルタミン酸⁶⁾、イソクエン酸⁷⁾の存在を認めた報告があるが、さきの酒母中の未知酸は、これらの酸であるという可能性も考えられる。

酒母育成中の有機酸の消長に関しては、森、上田ら⁸⁾、豊沢、上田ら⁹⁾の報告があり、これらの結果とも比較して醸造の管理に資したいと考え、有機酸の消長と酒母の経過との関連性について調査したので報告する。

方 法

速醸および山麴酒母の経過にしたがう各時期の濾液

を使用し、有機酸の測定には上田らの方法³⁾に準じてアンバーライト IR 120 および IR 45 を用いて酸区分を分離し、クロマトグラフィーによって分離定量した。

揮発酸の測定は、測定条件を種々検討した結果下記のような条件を決定した。

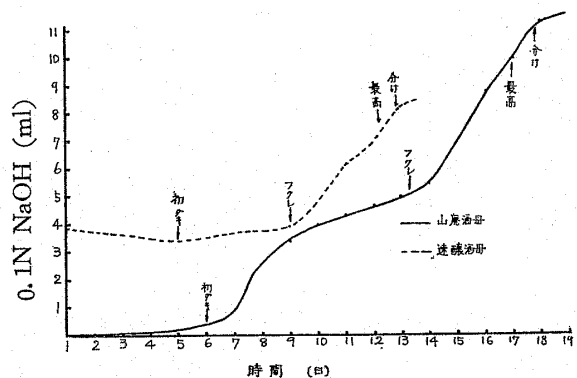
水蒸気蒸溜に使用する蒸気発生用の水は、イオン交換によって完全に炭酸を除去する。

試料採取量は 10 ml、溜液は 150 ml とした。

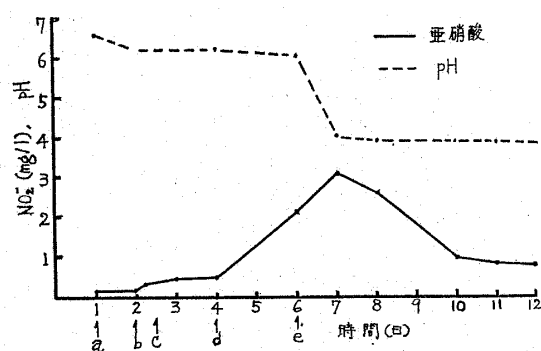
結 果

酒母の酸度を経時的に測定すると第1図に示すように速醸酒母にあっては、仕込後からフクレまでの間の酸度がわずかに減少する期間と、フクレから熟成に至る生酸の旺盛な期間の2期に分けうる。

山麴酒母にあっては仕込後4日目頃までのほとんど酸の認められない期間、5日目から11~12日目の生酸

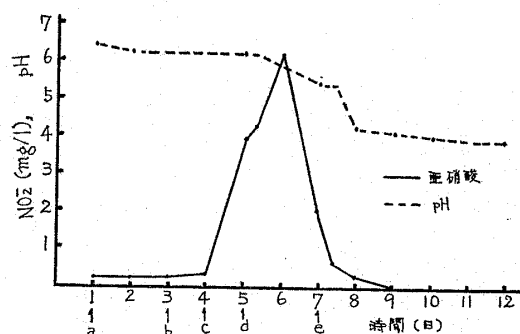


第1図 酒母の酸生成経過



第2図 酒母の亜硝酸の消長

- ↑ a 還元・分解を同時に行なう菌多し,
- ↑ b 還元を行なう菌多し,
- ↑ c 還元・分解とも行なわない菌出現,
- ↑ d 乳酸菌出現,
- ↑ e 乳酸菌増殖盛



第3図 酒母の亜硝酸の消長

- ↑ a 還元・分解を同時に行なう菌多し,
- ↑ b 分解する菌,
- ↑ c 還元・分解とも行なわない菌多し,
- ↑ d 乳酸菌出現,
- ↑ e 乳酸菌増殖盛,

の盛な期間、およびフクレ以後の酸の増加が最も激しい期間、の3期に分けることができるが、第2図および第3図におけるように微生物の分布は仕込直後から、硝酸還元と亜硝酸分解をする細菌が多く存在し、4～5日目より乳酸菌が出始めて急速に増加する。ついでフクレ前から酵母が活発に増殖して熟成に至るという経過をたどる。これらと第1図とを比較すると微生物の遷移と生酸の経過がよく一致していることが認められる。

各期における個々の有機酸の消長は第1表および第2表に、またそれぞれの有機酸の全酸量に対する比率は第3表および第4表に示す通りである。

1. 醋酸

醋酸は速醸酒母においてはフクレの時期に増加し、湧付以後の酵母の増殖期には徐々に増加を続け、湧付休の後期および熟成の直前に多量に生成せられる。これは全酸量に対する比率の推移から見ても明らかである。

山廃酒母にあつては、打瀬中ですでに増加する徴候を表わし、全酸量に対する割合もかなり大きく、乳酸菌の出現する時期、フクレの時期、および湧付休の後期に特に生成量が多い。すなわち両酒母ともに品温が上昇する時期に、特に醋酸が増加する傾向が見られる。しかしながら全酸量に対するその量の比率からす

第1表 速醸酒母における有機酸の消長 (無水物 mg/100ml)

	7日目	8日目 フクレ	8日目 湧付	9日目 湧付休 10時間	9日目 湧付休 20時間	10日目 湧付休 30時間	10日目 湧付休 40時間	10日目 湧付休 50時間	11日目 最高	11日目 分け	13日目 戻し
プロピオン酸	0.1	0.1	0.4	0.2	0.1	0.5	0.9	1.2	1.1	1.4	2.5
醋酸	2.4	5.8	7.1	6.6	8.1	10.4	14.3	16.2	26.9	34.9	41.2
ピルビン酸	0.7		6.3	0.7	13.1	4.8	13.2	29.5	22.4	21.1	15.0
α-ケトグルタル酸	3.7	2.5	2.7	5.5	4.7	11.4	21.8	10.7	17.8	13.2	19.5
コハク酸	1.3	2.1	3.3	7.6	10.8	16.7	21.3	27.7	30.8	29.3	42.4
乳酸	383.9	361.6	374.6	402.8	430.0	444.0	420.3	444.0	459.0	436.0	489.0
アコニット酸	3.2	1.4	3.9	1.2	2.0	6.1	2.4	1.1	2.8	2.0	4.2
グリコール酸	1.8	2.3	0.9	3.0	4.4	5.1	5.4	6.1	7.0	7.7	7.3
リンゴ酸	2.4	1.9	3.8	1.6	5.1	6.4	7.8	12.6	10.8	14.0	15.5
クエン酸	8.8	8.4	8.1	8.3	8.7	11.9	9.8	13.9	13.5	9.5	14.7

(28)

第2表 山廃酒母における有機酸の消長 (無水物 mg/100ml)

	2日目 汲 終了時	4日目 掛 打 瀬	6日目 初ダキ	8日目	10日目	12日目	13日目 フクレ	14日目 湧付休 10時間	15日目 湧付休 30時間	16日目 湧付休 60時間	17日目 分 け	19日目 使用時
プロピオン酸	0.4	0.7	1.5	0.8	0.5	1.4	1.1	1.0	1.5	1.2	0.7	2.1
酢 酸	3.0	4.2	20.6	21.5	21.8	28.0	27.7	27.6	27.9	28.9	42.1	27.7
ピルビン酸	1.5	1.2	2.8	1.2	2.2	9.4	3.4	6.9	11.9	7.6		29.5
フマル酸	1.1	1.3	3.7	2.5	5.4	5.3	4.3	4.6	6.7	24.4	19.2	13.5
α -ケトグル タル酸	0.5	0.4	1.9	2.9	1.5	2.6	2.3	1.4	9.9	7.0	4.9	15.4
コハク酸	4.2	2.3	6.1	4.2	4.8	4.3	6.1	9.1	11.7	20.8	30.8	25.9
乳 酸	3.2	1.6	77.5	214.0	406.0	490.2	541.0	570.0	584.2	564.0	634.2	711.7
アコニット酸	1.5	0.3	0.2	1.1	0.7	2.7	0.7	2.0	2.6	1.8	9.3	1.8
グライコール 酸	0.4	0.8	1.8	1.1	2.7	1.8	1.8	2.7	4.0	4.4	5.8	3.8
リンゴ酸	3.9	1.1	1.8	1.2	0.8	1.2	0.8	0.3	1.7	4.9	7.4	8.5
クエン酸	15.0	9.7	9.8	2.4	6.1	1.6	3.6	1.7	0.6	0.5	0.4	0.4

第3表 速醸酒母における各有機酸の百分率 (%)

	7日目	8日目 フクレ	8日目 湧 付	9日目 湧付休 10時間	9日目 湧付休 20時間	10日目 湧付休 30時間	10日目 湧付休 40時間	10日目 湧付休 50時間	11日目 最 高	11日目 分 け	13日目 戻 し
プロピオン酸	0.02	0.02	0.09	0.05	0.03	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
酢 酸	0.6	1.5	1.7	1.5	1.7	2.0	2.8	2.9	4.5	6.2	6.3
ピルビン酸	0.1		1.5	0.2	2.7	0.9	2.6	5.3	3.8	3.7	2.3
α -ケトグル タル酸	0.9	0.7	0.7	1.3	1.0	2.2	4.2	1.9	3.0	2.3	3.0
コハク酸	0.3	0.6	0.8	1.7	2.2	3.2	4.1	4.9	5.2	5.2	6.5
乳 酸	94.1	93.7	91.3	92.2	88.2	85.8	81.3	78.8	77.4	76.7	75.1
アコニット酸	0.8	0.4	1.0	0.3	0.4	1.2	0.5	0.2	0.5	0.4	0.7
グライコール 酸	0.5	0.6	0.2	0.7	0.9	1.0	1.0	1.1	1.2	1.3	1.1
リンゴ酸	0.6	0.5	0.9	0.4	1.1	1.2	1.5	2.2	1.8	2.5	2.4
クエン酸	2.1	2.2	2.0	1.9	1.8	2.3	1.9	2.5	2.3	1.7	2.3

れば、初ダキ頃を最高として経過とともに減少しており、総酸が増加する速度よりも醋酸の増加する速度の方が小さいことを示している。かかる経過たどるものは、酒母が正常な経過を採っているものと考えることができのではなからうか。

2. 乳 酸

乳酸は山廃酒母においては打瀬中のほとんど酸の認められない時期には総酸に対する比率は 10% 前後

に過ぎないが、ツワリ香が出始めるとともにわずか 1～2 日間に急に増加し、全酸量の 60% 以上を占めるようになる。これは乳酸菌の生酸によることはもちろんであるが、この期の醋酸量も時を同じくして急速に増加することからヘテロの乳酸菌の繁殖が推測しうる。

フクレ時の乳酸は速醸、山廃両酒母ともに総酸量に対して 90% 以上を占めているが、この時期は微生物の遷移上より見て重要であって、従来より酒母管理上

第4表 山麴酒母における各有機酸の百分率(%)

	2日目 汲 掛 終了時	4日目 打 瀬	6日目 初ダキ	8日目	10日目	12日目	13日目 フクレ	14日目 湧付休 10時間	15日目 湧付休 30時間	16日目 湧付休 60時間	17日目 分 け	19日目 使用時
プロピオン酸	1.0	2.9	1.2	0.3	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
酢 酸	8.4	17.6	16.2	8.5	4.8	5.1	4.7	4.4	4.2	4.3	5.6	3.3
ピルビン酸	4.2	5.0	2.2	0.5	0.5	1.7	0.6	1.1	1.2	1.1		3.5
フマール酸	3.2	5.5	2.9	1.0	1.2	1.0	0.7	0.7	1.0	3.7	2.5	1.6
α -ケトグルタール酸	1.3	1.8	1.5	1.2	0.3	0.5	0.4	0.2	1.5	1.1	0.7	1.8
コハク酸	11.8	9.6	4.8	1.7	1.1	0.8	1.0	1.5	1.8	3.1	4.1	3.1
乳 酸	8.9	6.9	60.8	84.6	89.8	89.3	91.3	91.0	88.0	84.9	84.0	84.6
アコニット酸	4.2	1.3	0.1	0.4	0.2	0.5	0.1	0.3	0.4	0.3	1.2	0.2
グライコール酸	1.0	3.6	1.4	0.4	0.6	0.3	0.3	0.4	0.6	0.7	0.8	0.5
リンゴ酸	11.1	4.8	1.4	0.5	0.2	0.2	0.1	0.05	0.3	0.7	1.0	1.0
クエン酸	42.2	41.1	7.7	1.0	1.4	0.3	0.6	0.3	0.1	0.1	0.06	0.05

フクレ時には一定の酸量の基準を設けて重要視されてきたのである。

上記の結果からこの期においては滴定による酸度はその基準酸量のほとんどが乳酸量であることが明らかとなり、共棲細菌の淘汰に対して乳酸がきわめて有効であることから考えて意義深いことと思われる。

湧付より熟成までの乳酸の増加は速醸酒母では、約 100 mg/100 ml であり、山麴酒母では 150 mg/100 ml 程度で、熟成時に前者は 500 mg/100 ml、後者は 650 mg/100 ml にまで増加する。しかしてこの際の総酸量に占める乳酸の割合は夫々約 75% および約 85% と比率の上からは減少し、しかも生もと系酒母の方が高率を示すことを認めた。

3. コハク酸

コハク酸は速醸、山麴酒母ともに前ダキ期間中における変化は少なく、酵母の発酵期に当る湧付休後半に急に増加する。この酸は従来から乳酸とともに酒造上普遍的な酸とされているが、総酸に対する比率より見ると、乳酸量の未だ少ない初期においては 10% に近い値を示しているが、フクレ前においては最低値に下り、わずかに 1% を占めるに過ぎない。

しかし熟成時においては速醸酒母で 6%、山麴酒母では 4% に達する。

〔クエン酸〕

クエン酸は速醸酒母にあっては前半は大きな変化がなく経過し、酵母の醗酵とともに増加する。山麴酒母

では打瀬中にかなり急速に減少し、その後は割合ゆるやかに減少を続けて熟成には 1 mg/100 ml にも満たない数値を示す。

これを総酸に対する比率より見ても速醸酒母は終始 2% 前後の値を示すのに対し、山麴酒母は仕込直後は 40% 以上の高率を占めているにもかかわらず急速に減少してフクレ以降はほとんど痕跡程度となる。

山麴酒母のクエン酸の消長については、仕込後ゆるやかに減少し続ける型と、仕込の初期から急激に減って打瀬中の短い期間にほとんど消失し、そのまま熟成に至るものとの 2 種の型が存在する。前者の型においては亜硝酸の消長は第 2 図に示すように徐々に亜硝酸が増加し、その最高量は低いにもかかわらず消失速度はゆるやかであり、少量の亜硝酸が長く尾を引いて存在する。

後者の型においては亜硝酸の消長は第 3 図に示すように急激に増加し、最高量に達するとともにふたたび急速に減少して仕込後 8～9 日目に消失する。

上述のように酒母における亜硝酸の経過とクエン酸の消長との間にはきわめて密接な関係が存在するものと考えられ、クエン酸の消長と硝酸還元菌あるいは乳酸菌など酒母育成の初期に出没する細菌群との間に興味ある問題が存在することを示唆しているのではなからうかと思わせられる。

以上演者らは酒母の経過と有機酸、あるいは亜硝酸の消長について数年にわたって調査を続けてきたが、

(30)

これらの結果を綜括して報告した。

なお醸造中に出現する微生物の生理現象を検討し、
もって有機酸の消長の機構を解明し、清酒醸造に対す
る管理を一層確実なものにしたいと考えている。

文 献

- 1) 山田：醸協, **54**, 577 (1959).
- 2) 井上：醸工, **40**, 602 (1962).

- 3) 上田：醸工, **38**, 337 (1960).
- 4) 川野：醸工, **32**, 174 (1954).
- 5) 川野：醸工, **31**, 184 (1953).
- 6) 大高：農化, **29**, 880 (1955).
- 7) 上田：工化, **67**, 753 (1964).
- 8) 森：醸工, **38**, 581 (1960).
- 9) 豊沢：醸工, **38**, 342 (1960).

2. 酒母育成中の有機酸の変化

清酒醸造中の成分変化に関する研究 (第 1 報)

蔭山 公雄, 井上 貞三, ○高岡 祥夫
西脇 幸喜, 泰 昌造, 中森 勲
進藤 恭, 本馬 健光

(灘 酒 研 究 会)