

清酒醸造中に於ける各成分の變化 (第2報) 醱酵後期の糖類變化に就て

蔭 山 公 雄・杉 田 脩 (山邑酒造研究所)

緒 言

前報¹⁾に報告した様に正常の醪では醱酵後期に殆んど maltose が消失すると思われる。富金原, 村松²⁾氏等の研究によれば清酒中には maltose を認めず合成酒中にはこれを認めている。又麻生, 柴崎, 山内³⁾氏等も又 paper-chromatography を用いて清酒中の maltose の存在を否定し isomaltose, Panose 等の非醱酵性糖の存在を確認している。同氏等は糸状菌の生産する glucose の α -1,6結合の生成酵素を清酒の味その他に於ける重要な酵素としている。著者等は前報の実験中偶々醪の弱勢のため早期に醱酵を停止した醪に邁いその糖組成の消長を見る中, 正常の醪に比し著しく maltose 量の多く且つ後期に至りなおその量の増加する事を見出した。又清酒の成分分析を行う中に3倍増醸酒として醪に醸造用葡萄糖, 水飴等の maltose に富む糖類を相當量添加した筈の清酒にも通常の alcohol 添加酒と同様 maltose の殆どない事にも気がついた。S.C. PAN⁴⁾等は酒精醱酵工業に於て主醱酵 (main fermentation) が終り糖化剤として用いた液體麴, 又は麥芽により加水分解し難くなつた醪が limitdextrinase 或は maltase により除々に糖化され酵母により醱酵される二次醱酵 (secondary fermentation) を起し, これが maltase 力に比例する事を認め報告している。著者等も上記の事實から清酒醪にもこの様な関係が成立するのではないかと考えを持ち, 醱酵末期の醪に残存する諸酵素がなお澱粉, 糖等にどの様な變化を與え又與える力があるかを調べて見た。こゝにその結果を報告し若干の考察を試みる。

實 験 結 果

實驗として次の各種の醪又は酒を作つた。(a)通常醪, (b)早期アル添醪, (c)糖化液掛醪, (d)maltose 及び dextrin を添加した火入せざる酒。これらに就いてそれぞれ次の結果を得た。

(a) 通常醪: 仕込配合及び正常の経過を辿つた場合の結果は前報¹⁾の通りであるが, 偶々醪が弱かつたと思われる1本は7日目位から醱酵が止り直糖量が増加し始めた。その分析結果は Table 1, Fig. 1 に示してある。仕込温度は初添17°C, 留添16°Cであつた。

Table 1. The Change of Components in Moromi that stopped its Fermentation in the last Phase spontaneously.

days after Tome-Zoe	% direct sugar (as glucose)	% dextrin (as glucose after hydrolysis)
2	7.95	7.73
3	9.00	9.70
5	8.50	4.74
6	8.32	4.51
7	6.40	3.13
9	6.95	1.04
11	7.70	1.15

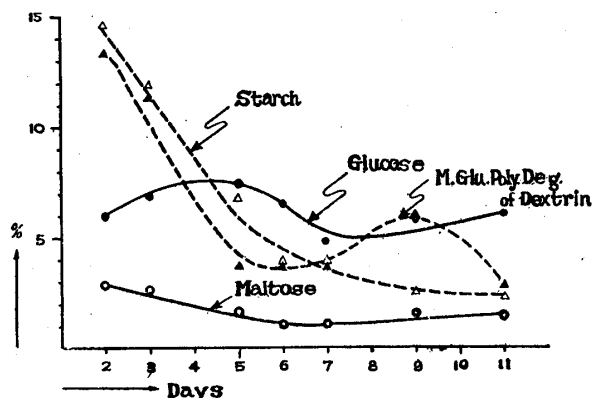


Fig. 1. The Transition of Sugars in Moromi that stopped its Fermentation in the last Phase spontaneously.

(b) 早期アル添醪: 醪の弱勢のため途中で醱酵を停止した醪と通常の醱酵をしている醪を人為的に醱酵停止又は抑制した場合, 糖類の變化が第1表に相應する様に現われるかどうかを調べる爲, alcohol 濃度が未だ充分でなく直糖の食い切りが始る頃の通常醪の1部を取り分け, alcohol 濃度が16°になるまで 95% alcohol を添加し醱酵を止め糖成分の變化を調べた。その結果を Table 2, Fig. 2 に表わす。なお親醪は前報 Table 3 (b) に示したものであるが比較のため Fig. 2 圖中に書き加えた。

(c) 糖化液掛醪: 通常仕込の初添及び留添に用いる蒸米, 麴, 汲水を豫め60°C24時間糖化し, 糖化液を100°C

(244)

(蔭山, 杉田) 清酒醸造中に於る各成分の變化 (第2報)

Table 2. The Change of Components in the Moromi that stopped its Fermentation in the last Phase artificially.

days after Tome-Zoé	direct sugar (as glucose) (%)	dextrin (as glucose after hydrolysis) (%)
2	10.16	2.53
4	12.23	2.54
6	11.40	4.55
8	11.80	3.62
11	12.16	2.43
15	12.72	-
20	15.20	4.56

Remark: The alcohol content was increased at 7 days after Tome-Zoé till 16% with addition of 95% alcohol.

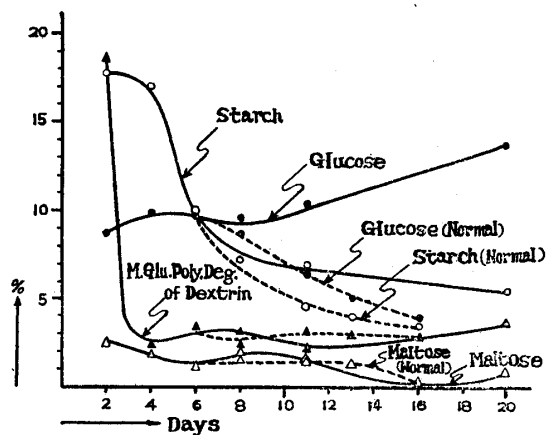


Fig. 2 The Transition of Sugars in Moromis, one of them stopped its Fermentation in the last Phase artificially, and the other continued normal Fermentation.

1時間煮沸してその酵素力を止めて後掛米の代りとして仕込んだ。即ち醪中の酵素力を止めて高温糖化液を単行醱酵せしめ、糸状菌の糖化力との複醱酵を行わさずとも正常に醱酵するか否かを検する目的である。その結果は Table 3 に示す。

Table 3. The Change of Components in the Moromi that was fermented the pre-saccharified Materials.

days after Tome-Zoé	direct sugar (as glucose) (%)	fermentable sugars			dextrin		starch (%)
		glucose (%)	maltose (%)	total (%)	as glucose after hydrolysis (%)	mean glucose poly. degree	
2	21.52	20.24	0.58	20.85	4.16	3.36	5.12
4	22.20	19.50	1.20	20.76	3.54	2.36	5.07
7	17.81	15.39	2.32	17.83	2.53	2.02	4.50
10	12.60	10.58	0.00	10.58	4.02	4.99	4.50
17	3.07	2.12	0.00	2.12	2.21	2.33	4.50

(d) maltose, dextrin を添加した火入れせざる酒 : 早期に醱酵を停止した醪では醱酵後期に maltose が増加して行くが通常の醱酵ではこの時期には殆ど消失する。この際新たに maltose, dextrin 等を添加した場合それらがどの様な変化を受けるかを検べる意圖の下に實驗を行つたが、醪を用いた場合 maltose, dextrin の

Table 4
1. Addition of Maltose

A)					B)			
periods	0 hr	24 hr	48 hr	96 hr		0 hr	48 hr	96 hr
components								
direct sugar %	6.476	6.996	7.157	7.157	direct sugar	-	6.402	6.576
glucose %	5.242	6.209	6.451	6.552	glucose	4.423	5.780	6.032
maltose %	1.283	0.272	0.389	0.156	maltose	2.092	0.273	0.258
dextrin %	1.939	2.049	1.685	1.829	dextrin	0.848	1.303	1.068
(as glucose after hydrolysis)					mean glucose poly. degree	2.54	2.71	2.60
mean glucose poly. degree	3.42	3.40	3.35	3.63				

2. Addition of Dextrin (TAKEDA)

A)					B)			
	0 hr	24 hr	48 hr	96 hr		0 hr	48 hr	96 hr
direct sugar	5.657	5.859	5.938	6.064	direct sugar	—	5.891	6.008
glucose	4.927	5.166	5.481	5.654	glucose	4.423	5.300	5.489
maltose	0.365	0.00	0.00	0.00	maltose	0.625	0.397	0.00
dextrin	2.844	3.003	2.688	2.515	dextrin	2.540	1.858	2.081
mean glucose poly. degree	5.23	4.35	5.87	6.65	mean glucose poly. degree	—	4.45	4.00

添加後もなお原醪中の澱粉の分解も行われ添加物の變化を検べるには適當でないため、醪を上槽し固形物を分離しその垂口酒に對して添加し分析を行つた。これは垂口酒中には醱酵力を除いては醪中と略々同一の酵素力がある事を前提とし、且垂口酒は溶液状態にあるため醪より試料採取は容易であり且つ正確度も増すからである。その結果を Table 4 に示す。

Table 5. Analysis of Glucose (for Brewing) and Millet Jelly (Mizuamé)

sample		direct sugar (as glucose) (%)	fermentable sugars			dextrin	
			glucose (%)	maltose (%)	total (%)	as glucose after hydrolysis (%)	mean glucose poly degree
Glucose	A	64.111	52.203	10.233	62.983	19.028	2.88
	B	64.860	51.769	12.050	64.453	15.854	2.35
	C	66.362	55.469	9.355	65.316	18.730	2.98
	D	69.257	56.787	14.773	72.337	9.603	2.14
	E*	49.474	27.214	16.835	44.049	32.624	4.33
Millet Jelly	A	35.198	19.791	12.912	33.382	53.548	5.50
	B	46.254	26.134	18.205	45.245	39.782	3.95
	C**	34.258	8.151	30.592	40.353	37.727	4.24

* liquid glucose ** made by enzymic process.

上記の分析法は前報に詳述した SOMOGYI 氏の glucose, maltose, dextrin 分離定量法によつた。他の分析要領も全く同様である。たゞ(d)の場合のみ amylase 破壊に10分間100°C加熱の方法を用いた。

考 察

通常の醱酵をした醪ではその末期に maltose が殆ど消失するだけでなく、新たに添加した maltose 迄も殆ど完全に glucose その他に變化させる力を持つている (Table 4)。而してその力は途中で alcohol を添加して醱酵を止めた場合にも見られる (Table 2, Fig. 2)。而るに Table 1, Fig. 1 に示した早期に自然に醱酵の停止した醪では逆に maltose 増加の傾向を見せているが、その原因に就ては複雑な酵素作用が考えられるが今のところ明ではなく目下研究中である。たゞ糖化液掛醪も後期には maltose が消失し、早期アル添醪でも同様である事から醱酵にあづかる酵母の力に影響される事は類推される。alcohol 醪で醱酵後期の alcohol 生成速度がその maltase 力に比例する事は PAN 氏等の云う所である。そしてその頃の澱粉曲線は極めて緩く減少する。清酒醪でも澱粉曲線が後期に殆ど減少しなくなる事から、この時期を第2次醱酵期として PAN 氏等の説に従い得るかどうかを検したのであるが、清酒醪の品温は alcohol 醪のそれと異り、経過温度としては極めて低く且温度管理が充分でないため外気温に影響され易いので澱粉曲線の平衡状態は不安定たらざるを得ない。この事は alcohol 醪では糸状菌、若くは麦芽の amylase 力が殆ど適當條件の下に働き、醱酵後期では amylase に攻撃される澱粉を殆ど残存しないのに反し、清酒醪では末期になつてもなお條件さえ變えれば容易に同種 amylase に攻撃される澱粉を残している事によるのであらう。従つて気温、酸量等の制約によりその制約條件が變らなければ

(246)

(蔭山, 杉田) 清酒醸造中に於る各成分の變化 (第2報)

一應見掛上は主醱酵, 2次醱酵に區別され得るが, 一旦これが亂された場合2次醱酵期に入つていたものが再び主醱酵の状態即ち澱粉溶解の形に移行し, その際酵母がなお醱酵力を残していれば alcohol が増加し, alcohol の蓄積による阻害などの関係でその力の弱い時には糖が増加するものと思われる. 山田⁵⁾氏, 森川⁶⁾氏の諸研究により滓引中に直糖が増加する事は既に認められている. しかしこれは滓引中の清酒に限らず上槽を長引かせた醪についても言える事であり, 又現今の4段掛仕込法もこの様な醪の酵素力を利用したものと言えよう. 而して第4表の結果から見ると, これらの酵素力を持つと思われる酒中に添加された maltose はすべてが glucose になるのではなく, 一部は dextrin になると思われ, これは glucose の α -1,6結合合成酵素のある事を示している事になろう. 又 maltose, dextrin を添加した場合, maltose は添加前よりも減少し特に dextrin の場合に甚しいのは注目すべき事と思うがその原因は不明である. この様な添加 maltose, dextrin の變化は3倍増醸法に一つの示唆を與える. 即ち醸造用葡萄糖, 水飴等の dextrin の重合度は分析の結果3~5であり, 又 maltose も相當量含まれている (Table 5). 従つてこれらを末期醪に入れた場合當然 maltose は消失し dextrin の成分變換が行われると考えられる.

結 言

醱酵末期の清酒醪中の糖分變化に就て實際醸造と關聯あると思われる2, 3の事實に着目し實驗を行い大要次の如き結果を得た.

(1) 醱酵中酵母の醱酵が停止し雑菌の混入せざる場合 glucose は増加し maltose も亦増加するが, alcohol 添加により人為的に醱酵を停止させた時は glucose のみ増加し maltose は大體通常の如く減少する.

(2) 熟成醪に maltose を添加すれば24時間以内に殆ど glucose, dextrin に變化する.

(3) 熟成醪に dextrin を添加すれば glucose は激増し且重合度は減少するが maltose の場合程その速度は早くない.

(4) 熟成醪に maltose, dextrin を加えた時, 時日の経過と共にその maltose 量は原醪より少くなり, 特に dextrin を加えた時その傾向が著しい.

(5) 熟成醪は上槽滓引を俟たずともその糖量は増加の傾向を見せる. 滓引中にも増加を認めるが單に dextrin が glucose に變化するだけのものとは考えられない.

終りに臨み本稿の發表を許可された山邑酒造株式会社社長山邑太左衛門氏, 終始御助言を賜つた同社研究所長下田博士, 實驗に御協力下さつた中森勲氏, 大島恵美子嬢始め所員一同に深謝する.

(昭和27年11月3日大阪醸造學會にて口演)

文 献

- 1) 蔭山, 杉田: 本誌, **31**, 189 (1953).
 - 2) 富金原, 村松: 日農化, **26**, 583 (1952).
 - 3) 麻生, 柴崎, 山内: 本誌, **30**, 301, 305 (1952).
 - 4) PAN, S, C, ANDERSON, A. A, and KOLACHOV, P: Ind. Eng. Chem **42**, 1788 (1950).
 - 5) 山田: 醸造誌, **119**, 187 (1934), 醸協, **29**, 38 (1934).
 - 6) 森川: 醸學, **12**, 23 (1934).
- (昭和27, 11, 14受理)

Viomycin

HASKELL, T. H., et al.: J. Am. Chem. Soc., **74**, 599 (1952)

Viomycin は1951年 FINLAY 等並に BARTZ 等により *Streptomyces puniceus*, *S. florida* の代謝液より見出された新しい抗結核作用を示す物質であり, 化學療法劑として有望なものである.

本報では Viomycin の性状を詳細に述べている. 即ち Viomycin は basic polypeptide で結晶状に硫

酸鹽, 鹽酸鹽等が得られ, 遊離のものは $C_{18}H_{31} \sim 33 N_9O_8$ なる實驗式に相當する. 鹽酸に依る加水分解を行うと抗菌作用消失し, 炭酸ガス, アンモニア, 尿素及びアミノ酸を生成する. アミノ酸はペーパークロマトグラフィー及びイオン交換樹脂を用いて L-serine, α, β -diamino propionic acid, basic amino acid (lysine の isomer), 未知の guanidino compound を分離した. (芝崎)