

(388)

(坂本) 合成清酒に関する研究 (第5報)

## 合成清酒に関する研究 (第5報) 糖質原料に就いて (其の2)

坂本 政 義 (科學研究所)

## 緒 言

清酒, 合成清酒の糖成分に就いては富金原, 村松氏<sup>1)</sup>, 蔭山, 杉田氏<sup>2)</sup>, 麻生, 柴崎氏<sup>3)</sup>, 津山, 高橋氏<sup>4)</sup>等の研究があり, 氏等は glucose, maltose, isomaltose, sakebiose, kojibiose, panose, 其他 dextrin 等の糖成分乃至推移消長に就いて記載している. 且つ S.C. PAN<sup>5)</sup>, D. FRENCH<sup>6)</sup>, WOLFROM<sup>7)</sup>, PAZUR<sup>8)</sup>, 麻生氏<sup>3)</sup>, 高橋氏<sup>4)</sup>等は maltose が maltase に依り glucose に分解される外に transglucosidase 作用に就いて説明している. maltose が isomaltose, panose, dextrantriose 等の oligosaccharide に推移する現象は極めて興味深い事である. 此等の研究は合成清酒製造の際の糖質原料とも當然關聯して来る. 本報では廣義の澱粉利用法の見地から澱粉を分解して可溶性の中間體としたる後利用する前提の下に solid glucose, starch の中間位に相當する 2, 3 の糖質原料に就いて検討した.

## 實 験 の 部

## (1) 糖 質 原 料

糖化度異なる糖質原料即ち高糖分, 中糖分, 低糖分, デキストリン乃至澱粉を試料とした. 次に其の性状を示す.

Table 1. Qualities of glucose and other carbon sources used

No.	Carbon source	T-sugar	D-sugar	Dextrin	J <sub>2</sub> -color
1	70% solid glucose	84.3%	70.1%	11.8%	yellow
2	50% liquid glucose	75.5	49.8	23.6	yellow
3	40% syrup	85.3	41.5	39.8	yellow
4	10% liquid dextrin	73.8	11.8	57.7	reddish purple
5	Dextrin powder I	95.5	0.08	85.1	blue brown
6	Dextrin powder II	93.2	2.36	81.7	reddish purple
7	$\alpha$ -Starch	91.6	—	—	blue green
8	Purified potato starch	89.5	—	—	blue
9	// sweet potato starch	92.0	—	—	blue
10	// corn starch	92.5	—	—	blue
11	Crude potato starch	88.3	—	—	blue

solid glucose は通常の塊状グルコース, syrup は40%水飴, liquid glucose は其の中間位にある液状葡萄糖, liquid dextrin は syrup より更に糖化度の低い可溶性のデキストリン, dextrin powder I は liquid dextrin より固形分を分離した區分, dextrin powder II は更に糖化度の低い可溶性のデキストリン,  $\alpha$ -starch は potato starch 糊化後100~120°Cにて乾燥した鱗状切片, No. 8~10の各 starch は第4報の精製法に従い, アルカリ處理を行つた精製澱粉, No. 11は對照としての未精製 starch である. 尙, No. 1~5は sweet potato starch を原料とした蓲酸に依る分解度異なる糖質, No. 6は corn starch を amylase 作用に依り dextrin 化した dextrin powder である.

## (2) 糖 化 試 験

dextrin, starch に就いて細菌 amylase と米麴とに依る糖化試験を行つた.

第2表に於いて liquid dextrin, dextrin powder は amylase, rice koji に依り比較的糖化され易いが starch は糖化され難く, 中でも corn starch は最も困難であつた.

## (3) 醱 酵 試 験

同一條件の下に醱酵して醱酵経過を觀察した.

## i) 仕 込

Table 2. Digestion of various carbohydrates with bacterial amylase or rice-koji

Preparation			Condition		Substrate	direct sugar	
Components of digest	Quantity of substance		Temperature			(a)	(b)
	(a)	(b)	(initial)	(final)			
Carbon source (substrate)	20.0 g	20.0g	50°C	70°C	Liquid dextrin	3.63%	16.13%
Bacterial amylase	0.05g	—			Dextrin powder-I	4.31	17.61
Rice-koji	—	20.0g			Dextrin powder-II	4.79	18.70
Salt-solution	100cc	100cc	(a)	5hr	$\alpha$ -starch	3.43	14.14
			(b)	10hr	Potato starch	3.12	13.30
					Sweet potato starch	2.93	12.43
					Corn starch	2.65	11.91
					Rice starch	3.36	13.85

Note: bacterial amylase...*B. natto* amylase, JIS 5000 units  
salt-solution...NaCl,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  each. 0.02%

醸酵方法は理研式醸酵法の醸酵液仕込に準じ醸酵終了後一時アルコール添加に依り総液量 670 cc とした。

Note: (a)...bacterial amylase,  
(b)...rice-koji

Table 3. Fermentation and alcohol adding process

i) Fermentation process		ii) Alcohol adding process	
Rice koji	100g	Fermented liquids	300cc
Defatted soy flour	10g	45% alcohol	250cc
Glucose	66.7g	Water added	670cc
Inorganic salts*	0.167g	* Inorganic salts	
Lactic acid	0.30cc	$NH_4H_2PO_4$ , $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.030g
Water fill up	300cc	$KH_2PO_4$ , $Ca(HPO_4)_2$	0.041g
		NaCl	0.096g
		total	0.167g

第3表の glucose 66.7g に對し他の糖質原料は全糖として等量を使用し、尙 starch の場合は starch : glucose = 1 : 1 として糊化後仕込を行つた。

## ii) 醸酵経過

醸酵過程に於ける pH, 粘度, 香氣に注意して比較した。

## (a) pH の推移

初日の仕込 pH を 4.6 とし其後の pH 推移を示すと次の如くであつた。

Table 4 に於いて高糖分原料の場合は pH 低下が早い、starch の場合は比較的 pH 高く、而かも其の低下が遅慢であり、dextrin, dextrin powder,  $\alpha$ -starch は其の中間であつた。

## (b) 粘度

高糖分から中、低糖分に移行するに従い粘度は高くなるが澱粉の場合は極端で而かも澱粉の種類に依り相違があり其の差は次の如くであつた。

第5表に於いて potato starch は比較的 low 粘度であるに對し corn starch は高粘度であり、sweet potato starch は其の中間であつた。potato starch の場合は 5 日後に殆んど常態となるが sweet potato starch, corn starch は尙可成りの粘度を示した。

Table 4. Change of pH

No	day				
	2	4	6	8	10
1~4	4.8~4.6	4.6~4.4	4.2~4.0	4.0~3.8	3.8~3.6
5~7	4.8~4.7	4.7~4.6	4.4~4.2	4.2~4.0	4.0~3.8
8~11	5.2~4.8	4.9~4.8	4.6~4.4	4.4~4.2	4.2~4.0

Table 5. Intensity of viscosity in the fermentation of starch

Kind of starch \ day	1	2	3	4	5
Potato starch	≡	≡	+	+	±
Sweet potato starch	≡	≡	≡	≡	+
Corn starch	≡	≡	≡	≡	≡
Crude potato starch	≡	≡	+	+	±

Table 6. Foaming state and odour in the fermentation

Carbon-source	foaming	flavour	stink
Glucose	≡	≡	—
Syrup	≡	≡	—
Dextrin	≡	≡	—
α-starch	≡	≡	≡
Purified starch	≡	≡	≡
Crude starch	≡	+	≡

(c) 醱酵状況

醱酵時の発泡状況と高泡時の官能香氣に就いて比較した。

solid glucoseに於いては糖消費が早く湧期間が短いと高泡芳香がとげとげしく感ずる事が特色であり, liquid glucose, syrup の場合は徐々に湧き泡立ち緩慢, 且つ芳香穏和にして而かも芳香を持続する期間が長かつた. liquid dextrin, dextrin powder は liquid glucose, syrup の場合と同じ傾向を示し其の性格が尙顯著で芳香は一段と増した. crude starch の場合は論外で異臭強く汚い感じがする. 之に對し精製 starch は格段に効果を示すが尙片栗粉様臭氣の發生免れず特異的であり, α-starch も其の傾向あり芳しくなかつた. これから察して澱粉の固形精製は不充分である.

Table 7. Amino acid and sugar contents of filtrates

C-source	Amino acid %	D-sugar %	T-sugar %	Dextrin %
Solid glucose	0.119	3.56	3.98	0.38
Liquid glucose	0.126	3.73	4.38	0.59
Syrup	0.124	3.66	4.41	0.66
Liquid dextrin	0.114	3.76	4.62	0.76
Dextrin powder-I	0.112	3.73	4.67	0.84
Dextrin powder-II	0.110	3.65	4.66	0.91
α-starch	0.108	3.41	4.37	0.86
Purified p-S	0.109	3.16	4.14	0.88
" Sp-S	0.107	3.33	4.43	0.99
" c-S	0.107	3.55	4.70	1.03
Crude p-S	0.110	3.13	4.03	0.81

Note: amino acid ..... as glycine

p-S, Sp-S, c-S ..... Potato-, sweet potato-, corn-starch

Table 8. Odour and taste of synthetic sake made by using these carbohydrates

No	Odour	Taste	Criticism
1	lower tone, lonely	slight bitterness	B
2	most gentle, safety	rich, round	A
3	more gentle	smooth, round	AB
4	gentle, rice flavour	thick, rich	A
5	gentle, flavorful	thick, rich	A
6	flavorous,	rich, round	AB
7	slight stink, raw smell	tedious, dull	C
8	slight stink, raw smell	unripenness, dull	D
9	slight stink, raw smell	unripenness, dull	D
10	slight stink, flavorful	unripenness, dull	C
11	stink, stench	soiled, dusty	E

(d) 醱酵液の分析

醱酵液670 cc から其の一部をとりアミノ酸, 直糖, 全糖, デキストリンに就いて比較した。

amino acid は高糖分に於いて概して多く starch の場合に少い. これは starch 仕込に於いて粘度が高い爲に蛋白と protease との接觸機会が少い爲と思われる. 糖分析では低糖分の場合に概して dextrin が多くなり特に starch の時に著しかつた。

(4) 合成清酒としての香味

前記醱酵液を基礎にして合成清酒を調製し其の香味を比較した. 此の際の米使用量は製成酒全量の5%換算とした。

solid glucose は口中寂しく平凡であるに對し, liquid glucose, syrup は味丸く, ふくらみあり香氣穏和にして無難である。

liquid dextrin, powder dextrin は味濃く而かも滑らかで深味がある。α-starch, starch は特異臭残り, 味しつこく, 切れ味が悪い。crude starch と purified starch との比較では後者は前者に比し格段と香味を向上する。従て starch を精製する事は或程度効果的である。starch 間の比較では corn starch が最も芳香を発生するが, potato starch, sweet potato starch 二者は大差がなかつた。

要するに, 高直糖糖質と澱粉糖質の両極端は缺點 (前者は左程ではない) あるが其の中間位の中, 低糖分糖質は香味良好な結果を示し, 直糖10~20%, デキストリン70~60%程度の liquid dextrin (milky syrup), 若しくは其からの分離デキストリンを適量使用する事は濃味を増し香氣も芳醇となるものゝ如くである。一方, liquid glucose (D-sugar 49.8%, dextrin 23.6%) が好結果を示した點から判断して liquid dextrin, 乃至 powder dextrin を solid glucose と混用して liquid glucose 程度の配合割合となる様に使用するのも適當ではないかと想像される。即ち其の使用法としては liquid dextrin, powder dextrin を糖化醱酵工程に於いて充分に利用した上で, アルコール添加工程に移り然る後高糖分の solid glucose を使用するのが至當であると考え。

#### (5) 糖の paper chromatography

glucose, liquid glucose, syrup, liquid dextrin, powder dextrin, starch の醱酵液を濃縮した液に就いて paper chromatogram を行つた。

尚, 方法としては, 濾紙…No.50東洋濾紙, 溶劑…ブタノール:ピリジン:水 (3:2:1.5), 發色劑…アニリンハイドロゲンフタレート, 展開…多重層法, 糖量…0.7~0.8mgの常法に依つた。

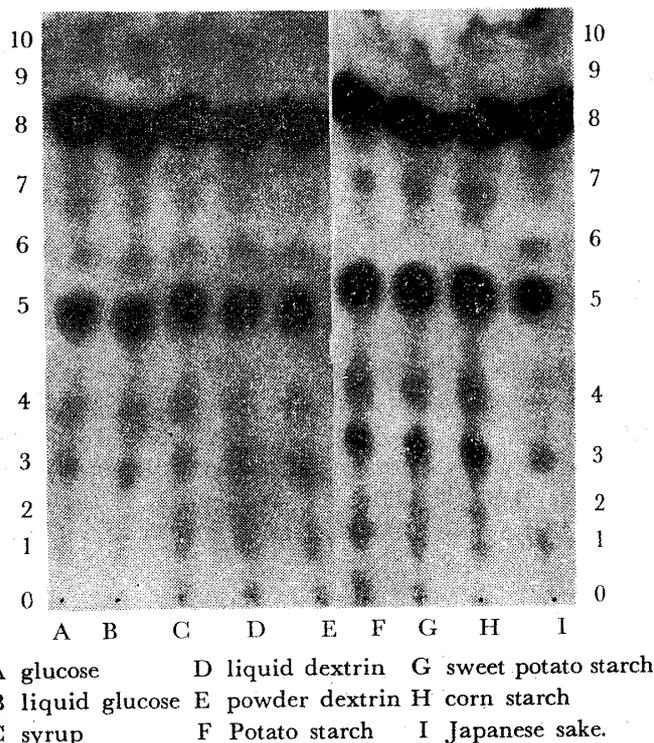
麻生, 柴崎氏, 富金原, 村松氏等の報告を参照して右掲の寫眞を検討すると, 1~4 triose 以上の dextrin (3は panose に該當か) 區分; 5 isomaltose; 6 koji-biose; 7 sake-biose; 8 glucose; 9 xylose, arabinose; 10 glycerin に相當するかと思われる。此の中の大部分は glucose, isomaltose でありその上, 下に sake-biose, koji-biose の spot あり, starch に於ては 7 spot が強く出て 6 spot は不明である。清酒 I に於ては 6 spot が鮮明で 7 spot が判然としない。又 4, 2 spot も不鮮明である。panose と想像される spot は何れの場合も顯著である。starch に於ては 3, 4 spot が濃い。概して左から右に移行するに従い dextrin 區分が plus

して居る様に思われる。5, 8の中間に maltose が存在可能であるが判然としない。maltose は麹菌 maltose に依り glucose となり, 一方に於いて transglucosidase に依り isomaltose, panose, triose 等の saccharide に convert して居るのかも知れない。

#### 考 察

starch は高度に精製しても尚, 特異臭免れず満足な結果を示さない。α-starch に於いても同じ傾向あり, これから推察すると澱粉基質中に微量の介在不純物がしつこく残存しこれが香味を害すると思われる。従て, 此の缺點を除去する爲には澱粉を分解して然る後精製する方法をとらねばならない。即ち60~70°C温水中に溶解する10~20%程度直糖を伴う中間體 dextrin に分解しこれを骨炭, イオン交換樹脂等に依り二次的に精製して使用するのが得策かと思われる。此の見地から上記の liquid dextrin は意義あり, 又 powder dextrin も solid glucose との混用に依て liquid dextrin と同様に使用し得る便宜がある。糖の paper chromatography から想像しても dex-

Fig. 1. Paper chromatograms of various carbohydrates fermented.



## (392) (小島, 矢崎) わさびの利用に関する研究(第1報)

trin が或程度残存する事は合成酒の味を増すものと思われ, 此の點から推しても dextrin 中間體の利用は至當であると判断する.

## 總 括

植物蛋白を利用する合成清酒製造に際し糖化度異なる各種糖質原料に就いて検討した結果を要約すると

(1) amylase, 米麴に依る糖化試験では starch は消化が困難で粘度高く, 中間體の liquid dextrin, powder dextrin は溶け易く粘度低く消化が比較的容易であつた.

(2) 醱酵試験に於いて solid glucose よりは liquid glucose, syrup, liquid dextrin, powder dextrin が香氣穏和で良好であるに對し,  $\alpha$ -starch, starch は片栗粉様特異臭を示し劣つて居た.

(3) 精製澱粉を粗澱粉と比較した結果では前者は香味共に向上して居た. 然し多少の特異臭は免れない.

(4) 醱酵液中の生成アミノ酸は starch の場合に少い, これは粘度高き爲に蛋白と protease との接觸機會が少い理由に基くものと思われる.

(5) 合成清酒としての比較では liquid glucose, liquid dextrin, powder dextrin は香味共に優れて居た. 即ち glucose と dextrin との比が香味に大きな關聯あるものと思惟する.

(6) 糖の paper chromatogram では高糖分より低糖分, 乃至澱粉側に移行するに従い漸次 dextrin の残存量が多かつた. 合成清酒としての糖質原料は或程度 dextrin に富んだ試料が好適と思われる.

之を要するに糖質原料としては中間體成分の糖質即ち, liquid dextrin, powder dextrin の如き試料が好ましく, 一方澱粉を米代替に利用するの見地からは澱粉を分解して中間體を生成し, これを二次的に可及的に精製して使用するのが妥當であると考えらる.

本研究に當り終始御指導を賜りました東大坂口謹一郎博士, 阪大寺本四郎博士, 科研飯田茂次主任研究員, 守隨稀雪研究員に深謝します. 且つ試料の調製と供與を忝うした參松工業, 松谷化學, 日本食品化工, 尾西食品各社に御厚禮申上げる.

尙, 本研究費は國稅廳, 合成清酒組合の援助に依る. 本研究の要旨は昭和29年10月阪大醸造學會に於いて報告した.

## 文 獻

- 1) 富金原, 村松: 農化, **26**, 583, 1952. 2) 蔭山, 杉田: 本誌, **29**, 297, 1951; 蔭山, 杉田: 本誌, **31**, 189, 1953. 3) 麻生, 柴崎, 山田: 本誌, **20**, 316, 1952, 麻生, 柴崎: 本誌, **31**, 311, 1953. 4) 津山, 高橋: 本誌, **33**, 87, 1955. 5) PAN, S.C., ANDREASEN, A.A. & KOLACHOU, P.: Science. **112**, 115, 1950, PAN, S.C., NICHOLSON, L. & KOLACHOW, P.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 2547 1951. 6) FRENCH, P.: Science. **113**, 352 1951. 7) WOLFROM, M.L., THOMPSON, A., GALKOWSKI: J. Am. Chem. Soc. **73**, 4093, 1951. 8) PAZUR, J.H., FRENCH, D.: J. Biol. Chem. **196**, 265, 1952.

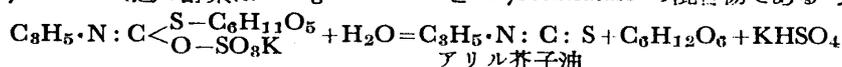
(昭和30, 5, 24 受理)

## わさびの利用に関する研究 (第1報) わさび中の酵素の分布について

小 島 操・矢崎 まり子 (静岡薬科大学)

## 緒 言

わさびはアブラナ科 *Cruciferae* に屬する植物である. 大部分のアブラナ科植物は之に含有される配糖體 sinigrin が myrosinase (之の酵素は thioglucosidase と myrosulfatase の混合物である<sup>1)</sup>) によつて



の如く加水分解される<sup>2)</sup>. 長島はわさびを加水分解すれば主としてアリル芥子油を生成し, 第2ブチル芥子油を副生する<sup>3)</sup> ことを報告している. わさびは之等の芥子油を主體とした特有の風味を有するので, 新鮮な良質品は磨碎して刺身のつま等とし, 粗悪品は細碎してわさび漬, わさび粉等に利用されているが, 風味はわさび漬についての著者の研究<sup>4)</sup> によれば $\alpha$ -澱粉或はサリチル酸等の添加によつて, 或る程度保持出来るが, 長期間保持は難しい.