The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

Table 2. Effect of B-vitamins on the pyruvic acid production

Vitamin added	Incubation time							
	4days at 28°C				7days at 28°C			
	Py.a. mg%	Sugar consumed mg/cc	Mycelium mg	Alcohol produced mg%	Py.a. mg%	Sugar consumed mg/cc	Mycelium mg	Alcohol produced mg%
Vitamin free	8.5	8.2	28.4	29	21.0	10.0	35.0	112
B_1	0.4	9.3	40.4	95	1.0	12.0	30.0	212
Bi	10.3	8.7	16.9	31	20.8	9.8	30.3	101
PA	—	—	—	—	25.8	12.6	97.9	86
In	7.9	9.4	44.9	52	16.8	12.0	75.2	110
B_1, Bi	0.6	9.5	17.2	82	1.4	11.7	29.1	182
B_1, PA	—	—	—	—	1.9	11.6	40.0	167
B_1, In	0.8	10.1	9.5	141	1.1	12.4	78.5	195
Bi, PA	6.5	7.7	28.8	23	19.3	12.9	107.4	59
Bi, In	13.0	8.4	25.6	58	19.0	12.7	64.6	125
PA, In	7.8	8.6	41.4	46	11.5	11.9	45.0	134
B_1, Bi, PA	1.0	8.5	28.6	98	1.8	12.5	23.8	259
B_1, Bi, In	—	—	—	—	1.4	13.3	41.3	228
B_1, PA, In	0.7	9.3	41.2	107	1.5	13.3	46.7	191
Bi, PA, In	—	—	—	—	14.0	10.9	65.8	135
B_1, Bi, PA, In	0.4	8.5	37.1	82	1.4	10.9	48.4	165

Amount of B-vitamins added to basal CZAPEK's medium
B_1 : VitaminB_1 : 25γ% Bi : Biotin : 0.6γ%
PA: Ca-patothenate : 50γ% In : Inositol : 2.5mg%
Organism : *Asp. oryzae* st. No.7

(ii) PA添加では菌体量が多い.

(iii) In には B_1 と近似の効果が認められたが, Bi の効果は特に認められなかつた.

終りにのぞみ発表を許可された北川本家社長北川貞次郎氏ならびに加賀山孝氏に御礼申し上げます.

(本稿の一部は昭和31年10月の大阪醸造学会において発表した).

文 献

1) 市川, 安藤: 本誌, **36**, 215 (1958). 2) 北原: 本誌, **29**, 326 (1951). 3) 北原: 醱醸工業の展望, 1952, P68. 4) JACKSON, W. FOSTER : Chemical activities of Fungi, 1949, p.316. 5) 福井, 谷: 本誌, **29**, 326 (1951).

(昭和 33.12. 6 受理)

清酒醸造工程における Pyruvic acid の消長

(第3報) 酛および醪中の Pyruvic acid

市 川 邦 介 (京都市工芸指導所醱醸研究室)
安 藤 孝 雄 (株式会社 北川本家)

清酒醸造工程における Pyruvic acid (Py. a.) の消長を Vitamin B_1 (B_1) との関係において観察せんとし, まづ Salicylaldehyde 法とイオン交換樹脂とを組合せた Py. a. 定量法を設定した[1]. 次いで麹菌の各種菌株の生産する Py. a. およびこれに影響をおよぼすとみられるビタミン類について検討し, 麹菌の Py. a. 生産がこれと深い関係を有することを報告した[2]. 本報では清酒醸造工程中の Py. a. の消長を酛および醪について調べた

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

が, これについてはすでに大高[3], 猿野[4], 川野氏[5]等の報告がある. 清酒醸造は Co-carboxylase の点からみて高度精白の水洗米を使用した B_1 不足の条件におけるアルコール醗酵と考えられるので, B_1 と Py. a. の関係をみることを目的とした.

I. 実 験 方 法

実験試料は伏見地区の3酒造工場から採取した. 酛としては速醸酛, 山廃配の二種 (原料仕込配合比率は標準の麹2：蒸米5：汲水6で原料米精白度は麹米30%, 蒸米28%である) を, また醪としては速醸酛, 山廃酛使用の普通醪および速醸酛, 山廃酛使用の三増醪の四種 (原料仕込配合石数は留即時において普通醪の場合, 酒母2.6, 麹4.0, 蒸米11.0, 汲水16.0, 三増醪では酒母3.6, 麹5.5, 蒸米15.5, 汲水21.2であり, 原料米精白度は麹米23～25%, 蒸米20%である) とした. 試料は酛あるいは醪をよく攪拌したのち, 数ヶ所より採取しこれを混合してその一部を使用した.

Py. a. 定量は採取試料を濾紙にて濾過し, その適量をイオン交換樹脂 Amberlite IRA-400 R-HCO_3 型で処理したのち Salicylaldehyde 法によつて[1], BECKMAN spectrophotometer D.U. を用いて測定した.

B_1 定量には試料を1分間 Homogenizer にかけ (20000r.p.m.) その一定量をとつて濾過したのちチオクローム法にしたがつて螢光度より求めた.

I. 実 験 結 果

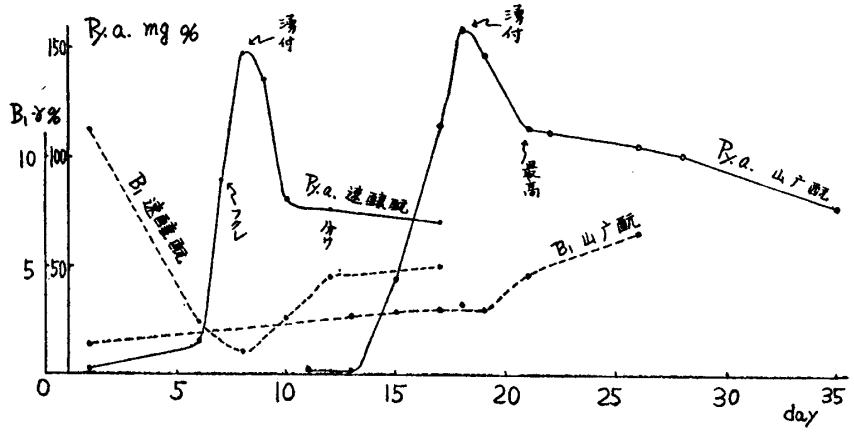

Fig. 1. Behavior of pyruvic acid and vi. B_1 in Sake-moto making.

(1) ピルビン酸

(a) 酛中のピルビン酸

第1図に示すように酛における Py.a. は, 速醸酛では酛立後5日間はほとんどみられないがフクレの頃に急激に増加し, 湧付き頃最高になる. それ以後急速に減少するが, 最高温度, 酛分けおよび枯し期間中は徐々に減少してゆく, この間に新たな変化はみられない. 山廃酛では増加の時期がおくれて13日目からフクレの頃にかけてやはり急速に増加し, 速醸酛と同じく湧付きの頃に最高量に達して, 以後急速に減少し最高温度, 酛分けから枯し期間中もゆるやかに減少を続ける. 酛分けの時期が Py.a. の変動の小さくなつた頃に行われることは興味がある.

Py. a. の消長に関し速醸酛と山廃酛との相違は増加, 減少の速度が前者ではかなり速く, 特に湧付き休みから最高温度の時期にかけての減少が大きい.

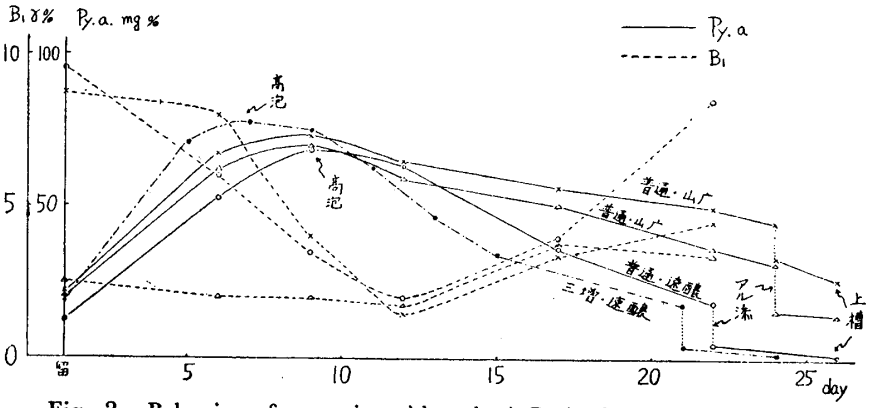

Fig. 2. Behavior of pyruvic acid and vit.B_1 in Sake-moromi making.

(b) 醪中のピルビン酸

第2図に示すごとく醪における Py.a. は共通して7～9日目頃, いわゆる高泡の時期が最も多くそれ以後は日数の経過とともに減少する. このことは醪の溶解糖化が高泡の頃に最も盛んであり少しおくれて落泡の時にアルコール発酵が活発になることと一致している. 初期の Py.a. は初添から留

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

までの僅かの日数の間に生成されたものもあるが多くは酛から移行したものであるとみなすのが適当である．Py.a. に関して速醸酛使用醪とれ廃酛使用醪との間には大きい相違がみられなかつた．醪中の Py.a. の量からは速醸酛と山廃酛の優劣を論ずることはできないようである．

（2） ビタミン B_1

B_1 の酛および醪中の経過を第1，2図に示した．B_1 は Py.a. と全く逆の経過を辿つた．初期の B_1 は原料米に由来するものと思われる．醪の醗酵がはじまるとともに B_1 は減少するが，アルコール醗酵の最も盛んな落泡のころはその量は最低となつている．酵母は B_1 を合成し，B_1 は酵母によつて菌体内に集積されるから酵母の活動の活潑な時は醪の濾液中では B_1 が減少したかのようにみえる．これ以後，12～13日目頃から増加してゆくがこれは後期に至り酵母の一部が自己消化の現象によつて菌体中の B_1 が醪中に溶出してきたためと思われる．

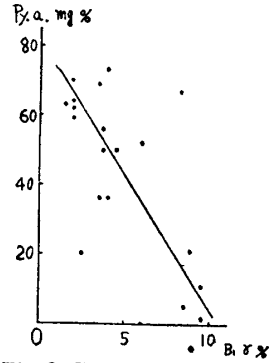

Fig. 3. Correlation diagram between pyruvic acid and vit.B_1 in Saké-moromi making.

（3） ピルビン酸とビタミン B_1 との関係

Py.a. と B_1 との相関関係を求めた．両者の散布図をかくと第3図のようになり，明らかに負の相関がみられる．これを計算によつて求めると相関係数 $r=-0.676$ となり，r の限界値は $r(n=17,\ 1\%)=0.575$ であるから1%の危険率で有意差が認められた．すなわち，Py.a. の多い時は B_1 は少く，逆に Py.a. の少い時は B_1 が多いという負の相関関係を示し ている．

（4） アルコール添加，三倍増醸，火入および貯蔵によるピルビン酸の変化

これら醪中の Py. a. の量がアルコール添加，三増，火入および貯蔵にしたがいどのように変化してゆくかを検討した．醪に調味液を加えた場合 keto acids が増加するという報告[5]があるが，本実験では第4図に示すようにアルコール添加または三増により減少した．すなわち，アルコール添加の場合添加前の1/2～2/3量に減少し(1/5という例外もあつた)，三増によつては増醸前の 1/4～1/3に減少した．アルコール添加または三増から上槽までの短期間にも減少した．

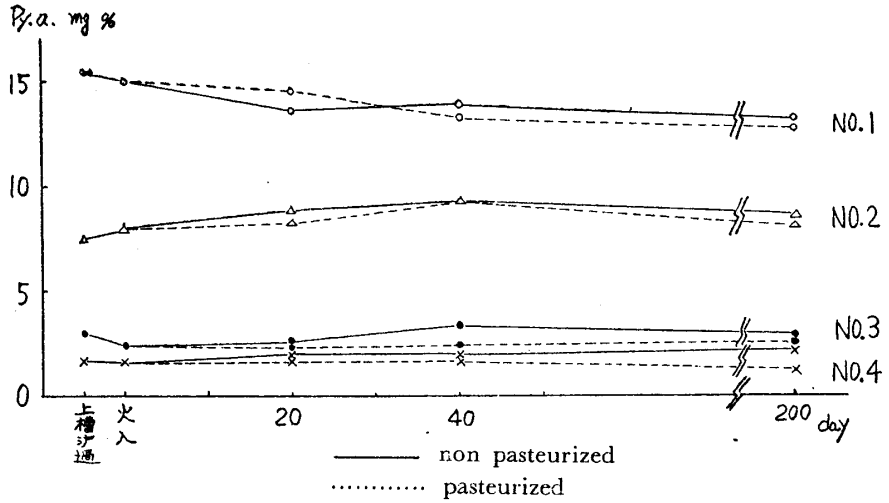

Fig. 4. Behavior of pyruvic acid in the pasteurized and the non pasteurized Sake during storage.

火入後の状態は，20日，40日，約200日後においても Py.a. の量に大きい変化はなく生酒も同じ傾向を示した．しかし約1ヶ年半後には，生酒においてもとの値(上槽直後の値)の 1/4～2/3になつていることから，僅かながらも分解作用が行われているとみられる．

（5） 清酒中のピルビン酸

川野[5]，栗山氏[6]等の実験では優良酒が並酒よりも一般に Py.a. の量が多いとされている．著者等の実験でも，吟醸酒に多い傾向を示したが，吟醸酒ないしは優良酒が必らずしも多いとは限らなかつた．清酒中の Py.a. の多少はその醪の醗酵の経過状態に帰すべき問題であつて，中でもその後半の経過が最も直接の原因となるようである．後半，Py.a. の減少率の低いような経過をたどる醪は（Py.a. の最高量は正常な醪においては大差がないと考えられる）B_1 との関係からみて高精白度米を使用した吟醸型の醪あるいは溶解糖化に対してアルコール酸酵の十分伴わない型の醪が予想される．

Ⅱ. 要　　約

清酒酛および醪製造中の Py.a. および B_1 の消長を観察した．Py.a. は速醸酛，山廃酛ともにフクレの頃から急

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

激に増加し，湧付きの頃において最高となり，その濃度は0.15%にも達した．両者の間には基本的な相違はないが山廃酛は速醸酛に比しその経過の度合が緩やかであつた．醪においては高泡の頃に最高に達し，その濃度は約0.08%になつた．以後漸減して，アルコール添加，三増等により更に減少した．

B_1は酛および醪ともに Py.a. とは全く逆の経過をたどつた．この両者の間には1%有意水準で負の相関が認められた．

火入酒，生酒ともに火入後あるいはその時期から約200日間はほとんど Py.a. の変化は認められなかつたが，約1ヶ年半経過した生酒では若干の減少を示した．

終りにのぞみ発表を許可された北川本家社長北川貞次郎氏ならびに加賀山孝氏に御礼申し上げます．また，試料の提供にあづかつた株式会社山本本家下出光男氏，山本辰右衛門商店藤之木昭二郎氏に深謝いたします．

(本稿の一部は昭和32年11月の大阪醸造学会において発表した)．

文　献

1) 市川，安藤：本誌，**36**，215 (1958)．　2) 市川，安藤：本誌投稿中．　3) 大高：合成酒協会技術部会報，No. 10，19 (1951)．　4) 猿野：本誌，**32**，371 (1954)．　5) 川野等：本誌，**32**，410，413 (1954)．　6) 栗山等：本誌，**33**，21 (1955)．

(昭和33.12.6受理)

清酒濁濁物質の検討 (I) アルコール添加と白ぼけ発現性の相関性に就て

高橋　　瞳・能勢　惟一　(東亜酒造株式会社研究室)

緒　言

アルコール添加醸造法と白ぼけ発現の相関性即ち両者の間に何等かの関連が存在するのではなかろうかと云う疑いは早くから持たれていたが，只漠然とアルコール添加を行う様になつてから白ぼけ現象が多く見受けられると云う程度であり，其の間に関連性を持たす可き明確な根拠を見出すことが出来ないままにある．例えば林辺氏[1]はアル添の時期と醪後熟期間の関係を調べこれとの関連性を見出ささんと試みており，又昨年来の蛋白濁濁研究会[2]でもアル添を実施する様になつた戦後と然らざる戦前の濁濁の比較差の問題等が討議されたが，何れも両者の相関性については結論が得られていない状態である．先般杉田氏[3]は濁濁生成と火入条件の関係について報告し其の澄明度指数の変化がアルコール濃度と略々平行的な関係にある点を認め，生因とアルコール濃度の関係の重要性を再認識す可き点を指摘しているが根拠となる可き理由が明確でなく想像の域を出ない．著者[4]は先年白ぼけの生因について言及した際，其の原因としてアルコール添加に依り醪中のアルコール濃度が増加した場合，このことが醪中の醸造微生物からの含N-化合物の溶出を促し後に火入操作に依つて濁濁物質となる可き母体を生じたものであらうとしたが，其の後生酒の放置状態に於る其の組成変化と白ぼけ発現性の消長を調べた結果，或はアルコール濃度の異る溶液中に於る米麹 Protease activity の変化等のことから前記のことは別個な理由に基くアルコール濃度と白ぼけ発現の相互関連性が存在する可能性を認めたので之等に就て報告する．

実験並びに考察

1) 生酒中の酵素作用とアルコール濃度について

圧搾，おり引，濾過を終了した生酒中にはまだ失活しない諸酵素が存在するから当然それ等の作用が僅かながらでも行われていると考えなければならない．生清酒5例を採り常温に90日間放置した場合何れも僅かながら還元糖とフォルモール値の増加が認められた(第1表)．又同一生酒を同量用いて之にアルコール及び水を加えアルコール濃度を18，20，22，24，26各%の如く変化調製し，之等を室温に放置した場合には何れもアルコール濃度が増加してくるに伴つて還元糖とフォルモール値の増加度合が少くなつていることが認められた (第2表，第3表)．

この様なことから生酒中での酵素作用はアルコール濃度に支配されていると考えて然る可きである．一方含N-化合物の分解程度について Dowex-50分子ふるい[5]を用い生酒放置後の状態を調べた結果想像通りアルコール18%のものの方が26%のものより分解が進行していること，又其の他のものも，順次段階的な結果を示しておりア

NII-Electronic Library Service