

## 報 文

## 清酒醸造に於ける磷成分の形態に関する研究 (第3報)

## 製麴中の磷成分について

森 太 郎・渡 邊 和 夫 (株式会社本嘉納商店研究室)

酒造用米麴の磷成分については黒野等<sup>1)</sup>の研究があることは前報<sup>3)</sup>に記した。私達は製麴中の磷成分の變化、即ち製麴中の各工程に付、全磷、無機磷、及び酸溶性全磷を定量した。

磷の定量については前報同様 ESSERY<sup>2)</sup>の法によつたが、比色定量法も併用して行つた。比色定量法には諸種な方法が提案せられて居り、前報<sup>3)</sup>にては BERENBLUM & CHAIN 法<sup>4)</sup>を採用したが、本報にては OSMOND, F.<sup>5)</sup>により提案せられた還元劑  $\text{SnCl}_2$  に代へ metol (p-methylaminophenolsulphate) を用いた ERNST & EMILIO TSCHOPP<sup>6)</sup>の法を變更して使用した。

尚、前報にては酒造用米の全磷、フィチン態磷を測定して居つたが、フィチン態磷の抽出測定法に検討を要する點があるので、三鹽化醋酸によつて除蛋白と同時に酸溶性磷の抽出を行い<sup>7)</sup>、これに發色試薬を加えて無機磷を發色させ比色して無機磷とし、酸溶性全磷は抽出液を灰化せしめた後發色させて比色測定した。

## 實驗 1. 酒造用米の磷成分について

昭和28年度産の酒造用米について前報のフィチン態磷の代りに無機磷、酸溶性全磷を測定し、(全磷—無機磷)を有機磷、(酸溶性全磷—無機磷)を酸溶性有機磷、(全磷—酸溶性全磷)を蛋白・脂質磷として計算した。

重量法にては前報通り、比色法は次の如くして行つた。

## 1. 試料の調製

(i) 全磷 前報<sup>3)</sup>の通り

(ii) 酸溶性磷の抽出 試料30gを秤取し、10%トリクロル醋酸150 ml を加え硝子棒で磨碎し、冷蔵庫に一夜放置して酸溶性磷を浸出させ、遠心分離し上澄液を更に石棉濾過して透明な液となし、これを酸溶性磷含有液とした。

(iii) 無機磷 無機磷は酸溶性であるので酸溶性磷含有液を直接測定する事により定量した。即ち酸溶性磷含有液20 ml を50 ml 容メスフラスコにとり50 ml とする。

(iv) 酸溶性全磷 酸溶性磷含有液20 ml を埴埴に取り蒸發灰化せしめ4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 ml に溶解30分間静かに沸騰し冷却後100 ml とする。

## 2. 比色定量法

## (i) 試 薬

(a) 硫酸: 蒸溜水100 ml に濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (S. G. 1.84) 150 ml を投じたもの。

(b) 10%モリブデン酸アンモン溶液: 保存中少量の沈澱が生じても濾過して使用すれば差支えない。沈澱が多くなれば新に調整する。

(c) 還元試薬: 重亜硫酸ソーダ 45g 無水亜硫酸ソーダ 0.5g Metol 0.2g を適量の蒸溜水に溶解し、濁っている場合は濾過し全容を200 ml とする。

## (ii) 標準磷酸溶液

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Merck 製) 2.1943gを10N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 ml 添加の蒸溜水に溶解し全容を500 ml とした。本溶液1 ml 中に1.000mgのPを含有する。

(iii) 標準曲線の作製 1 ml 中に0.0~10 r を含む標準溶液10mlを目盛付試験管に入れ、試薬(a)を1.4ml、試薬(b)を0.6 ml 加え、沸騰水中に15分間保つた後試薬(c)を2 ml 加え、更に15分間沸騰水中に保つ、冷却後蒸溜水にて全量を20mlとしこの時の青色を光電比色計により赤色フィルター(670 $\mu\text{m}$ )を用いて測定し、標準曲線を作製した。この方法によると本曲線はP含有量0.2~5.0 r/ml の範圍にて直線となり10.0 r/ml まで測定

## (422) (森, 渡邊) 清酒醸造に於ける磷成分の形態に関する研究 (第3報)

可能であるが、誤差を少なくするためには0.5~6.0 r/ml の範囲が適當である。

原法を改良した主なる點は、1. 還元試薬として原法ではピロ亜硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、metol を用いているが、この中ピロ亜硫酸ソーダが入手困難であるので代りに重亜硫酸ソーダを用いた。2. 原法にては硫酸とモリブデン酸アンモンの混液を用いているが、この二者を分けて使用する事により試料を中和する操作を省いた。

(iv) 全磷の測定 試料2gを秤取し前報通り灰化、溶解し、更に4倍に稀釋した液10mlを目盛付試験管にとり試薬(a)を1.3ml、試薬(b)を0.6ml加え、発色させ標準曲線より磷含有量を定量した。

(v) 無機磷の測定 前記の如く調整した酸溶性磷含有液を2.5倍に稀釋したもの10mlを目盛付試験管にとり試薬(a)を1.3ml、試薬(b)を0.6ml加え、発色させて定量した。

(vi) 酸溶性全磷の測定 前記の如く調製したものの100ml中より10mlを目盛付試験管にとり試薬(a)を0.8ml、試薬(b)を0.6ml加え、発色させ定量した。

## 3. 実験結果

Table 1 に示す。

Table 1. 酒造用米の磷成分

| 年  | 産地   | 品種      | 精白度<br>% | 灰分<br>% | 水分<br>% | 乾物 100 g 中の P mg 量 |        |           |                     |                               |                             |       | 摘 要                                              |
|----|------|---------|----------|---------|---------|--------------------|--------|-----------|---------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------|--------------------------------------------------|
|    |      |         |          |         |         | 全磷                 | 無機磷    | 酸溶性<br>全磷 | 有機磷<br>(全磷-<br>無機磷) | 酸溶性<br>有機磷<br>(酸溶性全<br>磷-無機磷) | 蛋白質<br>質磷<br>(全磷-酸<br>溶性全磷) |       |                                                  |
| 1  | 1953 | 山形      | 小粒       | 玄米      | 1.29    | 13.3               | 259.2  | 27.58     | 231.8               | 231.62                        | 204.22                      | 28.4  | 約0.3%精白のもの<br>{約0.3%精白のもの<br>のより更に 26%<br>精白     |
| 2  | 〃    | カリフォルニア | 小粒       | 玄米      | 0.94    | 12.8               | 169.2  | 23.13     | 149.5               | 146.07                        | 121.37                      | 19.7  |                                                  |
| 3  | 〃    | 山形      | 掛味       | 25      | 0.23    | 13.5               | 52.0   | 4.11      | 14.57               | 47.89                         | 10.46                       | 37.43 |                                                  |
| 4  | 〃    | カリフォルニア | 掛味       | 26      | 0.37    | 12.8               | 73.9   | 6.06      | 20.35               | 67.84                         | 14.29                       | 53.55 |                                                  |
| 5  | 〃    | 美  襄  郡 | 農林23     | 22      | 0.25    | 13.6               | 62.3   | 3.91      | 11.86               | 58.39                         | 7.95                        | 50.44 | {同上白米を16時<br>間浸漬水切後<br>前報 <sup>3)</sup> による<br>〃 |
| 6  | 〃    | 〃       | 山田錦      | 28      | 0.21    | 13.3               | 61.1   | 3.29      | 8.77                | 57.81                         | 5.48                        | 52.33 |                                                  |
| 7  | 〃    | 〃       | 〃        | 24      | 0.25    | 12.9               | 65.4   | 4.48      | 15.89               | 60.92                         | 11.41                       | 49.51 |                                                  |
| 8  | 〃    | 〃       | 〃        | 24      | -       | 26.1               | 58.7   | 3.02      | 9.70                | 55.68                         | 6.68                        | 49.0  |                                                  |
| 9  | 1952 | 美  襄  郡 | 山田錦      | 28      | 0.23    | -                  | * 97   |           |                     |                               |                             |       | 〃                                                |
| 10 | 1951 | 〃       | 〃        | 26      | -       | -                  | * 61.5 |           |                     |                               |                             |       |                                                  |

\* 含水物 100 g 中の P mg

## 考 察

酒造用米の全磷については昭和27年度産米よりも少ないが、昭和26年度産米と變らない。

白米に於て無機磷は3.04~6.06mg/100gにて加州米は全磷、無機磷ともに内地米に比し多い。

酸溶性全磷は8.77~20.35mg/100gであつて加州米がやはり内地米に比し多い。

有機磷、酸溶性有機磷、蛋白質・脂質磷の品質による差異は定められない。

## 實驗 2. 製麹中の磷成分の變化について

酒母麹、掛麹について實際の操作の各仕事時期に採集した試料について全磷、無機磷、酸溶性全磷を測定し、有機磷、酸溶性有機磷、蛋白質・脂質磷を計算により求めた。

## 1. 試料の調製

(i) 全磷 試料2gを秤取し前記の通り調製した。

(ii) 無機磷 前記の通り。

(iii) 酸溶性全磷 試料30gを秤取し前記の通り。

## 2. 定 量 法

重量法によつたものは前報の通り。

比色法によつたものは前記の通り。

## 3. 実験結果

酒母麴の磷成分を Table 2 に示す。

掛麴の磷成分を Table 3, 4 及び Fig. 1 に示す。

Table 2. 酒母麴の磷成分  
品種 山田錦 搗精 28% 種麴 今野もやし 45匁/石

| 引込<br>よりの<br>時間 | 品温<br>℃ | 操作名   | 水分<br>% | 乾物 100g 中の P mg 量 |               |            |                      |                                   |                                  |
|-----------------|---------|-------|---------|-------------------|---------------|------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|                 |         |       |         | 全 磷               | 無機磷           | 酸溶性<br>全 磷 | 有機磷<br>(全 磷-<br>無機磷) | 酸 溶 性<br>有 機 磷<br>(酸溶性全<br>磷-無機磷) | 蛋 白・<br>脂 質 磷<br>(全 磷-酸<br>溶性全磷) |
| 0               | 32.0    | 引 込   | 33.6    | 57.3              | —             | —          | —                    | —                                 | —                                |
| 21              | 32.0    | 切返第1回 | 33.3    | 58.2              | 2.74          | 8.27       | 55.46                | 5.53                              | 49.93                            |
| 25              | 33.0    | 切返第2回 | 33.3    | 57.9              | —             | 8.34       | —                    | —                                 | 49.56                            |
| 29              | 34.5    | 盛     | 33.2    | 57.6              | *2.92         | —          | 54.78                | —                                 | —                                |
| 34              | 37.5    | 仲 仕 事 | 33.2    | 57.6              | 3.29<br>*3.39 | *13.08     | 54.31                | 9.69                              | 44.52                            |
| 37              | 39.5    | 仕舞仕事  | 32.4    | 58.8              | 4.55          | 13.95      | 54.25                | 9.40                              | 44.85                            |
| 41              | 41.5    | 最高積替  | 31.8    | 58.5              | 4.07          | —          | 54.43                | —                                 | —                                |
| 49              | 41.5    | 後最高積替 | 30.1    | 58.2              | 3.79          | —          | 54.41                | —                                 | —                                |
| 57              | 39.0    | 出 麴   | 28.2    | 57.8              | 3.66          | —          | 54.14                | —                                 | —                                |
| 使用白米            |         |       | 11.5    | 67.4              | 4.03          |            |                      |                                   |                                  |

P 測定は重量法 \*は比色法

Table 3. 掛麴(A)の磷成分  
引込2月1日, 出麴2月3日 品種 山田錦 搗精 24% 種麴 今野もやし 45匁/石

| 引込<br>よりの<br>時間 | 品温<br>℃ | 操作名   | 水分<br>% | 乾物 100g 中の P mg 量 |      |            |                      |                                   |                                  |
|-----------------|---------|-------|---------|-------------------|------|------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|                 |         |       |         | 全 磷               | 無機磷  | 酸溶性<br>全 磷 | 有機磷<br>(全 磷-<br>無機磷) | 酸 溶 性<br>有 機 磷<br>(酸溶性全<br>磷-無機磷) | 蛋 白・<br>脂 質 磷<br>(全 磷-酸<br>溶性全磷) |
| 0               | 33.0    | 引 込   | 33.6    | 57.2              | 3.42 | 16.15      | 53.78                | 12.73                             | 41.05                            |
| 20              | 32.5    | 切 返   | 32.3    | 59.0              | 4.32 | 19.28      | 54.68                | 14.96                             | 39.72                            |
| 23              | 33.0    | 盛     | 34.0    | 60.0              | 5.44 | 20.15      | 54.56                | 14.71                             | 39.85                            |
| 28              | 37.0    | 仲 仕 事 | 33.7    | 59.5              | 4.75 | 16.20      | 54.75                | 11.45                             | 43.30                            |
| 34              | 39.5    | 仕舞仕事  | 33.8    | 59.6              | 5.42 | 17.08      | 54.18                | 11.66                             | 42.52                            |
| 38              | 42.0    | 最高積替  | 33.4    | 59.0              | 6.89 | 18.25      | 52.11                | 11.36                             | 40.75                            |
| 40              | 41.5    | 後最高積替 | 32.1    | 58.6              | 8.17 | 21.80      | 50.43                | 13.63                             | 36.80                            |
| 48              | 41.5    | 出 麴   | 31.8    | 58.5              | 9.63 | 22.83      | 48.87                | 13.20                             | 35.67                            |

P 測定は比色法

Table 4. 掛麴(B)の磷成分  
引込2月18日, 出麴2月20日 品種 山田錦 搗精 24% 種麴 今野もやし 45匁/石

| 引込<br>よりの<br>時間 | 品温<br>℃ | 操作名 | 水分<br>% | 乾物 100g 中の P mg 量 |      |            |                      |                                   |                                  |
|-----------------|---------|-----|---------|-------------------|------|------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|                 |         |     |         | 全 磷               | 無機磷  | 酸溶性<br>全 磷 | 有機磷<br>(全 磷-<br>無機磷) | 酸 溶 性<br>有 機 磷<br>(酸溶性全<br>磷-無機磷) | 蛋 白・<br>脂 質 磷<br>(全 磷-酸<br>溶性全磷) |
| 0               | 33.5    | 引 込 | 34.6    | 58.0              | 2.42 | 7.57       | 55.58                | 5.15                              | 50.43                            |
| 21              | 33.0    | 切 返 | 33.1    | 58.3              | 2.30 | 8.12       | 56.00                | 5.82                              | 50.18                            |

(424)

(森, 渡邊) 清酒醸造に於ける磷成分の形態に関する研究 (第3報)

|    |      |         |      |      |      |       |       |      |       |
|----|------|---------|------|------|------|-------|-------|------|-------|
| 24 | 33.5 | 盛       | 33.4 | 59.2 | 1.88 | 7.13  | 57.32 | 5.25 | 52.07 |
| 30 | 37.5 | 仲 仕 事   | 33.1 | 59.0 | 1.91 | 6.72  | 58.09 | 4.81 | 52.28 |
| 35 | 40.0 | 仕 舞 仕 事 | 32.8 | 59.4 | 2.52 | 10.88 | 56.88 | 8.36 | 48.52 |
| 39 | 42.0 | 最 高 積 替 | 32.1 | 59.6 | 3.08 | 11.77 | 56.52 | 8.69 | 47.83 |
| 41 | 42.0 | 後最高積替   | 31.8 | 59.7 | 3.58 | 11.28 | 56.12 | 7.70 | 48.42 |
| 48 | 41.5 | 出 麴     | 30.4 | 59.5 | 3.28 | 9.57  | 56.27 | 6.29 | 49.93 |

P 測定は比色法

## 考 察

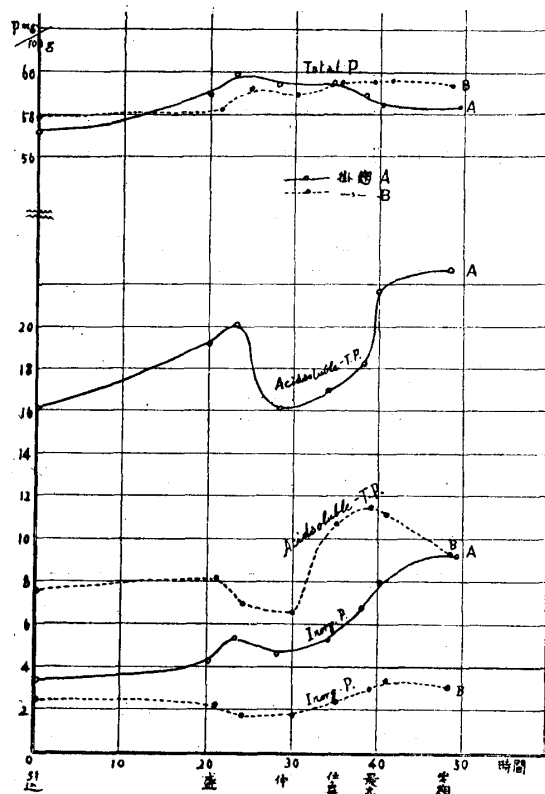
製麴引込時の全磷, 無機磷が白米に比し少ないのは淘洗時の糠分流出に伴う損失であろう。(Tab 1 参照)

酒母麴 (Tab 2) の製麴中全磷の殆んど變化なきは當然である。無機磷は引込, 切返, 盛時期と少しく多くなるが, 殆んど變らない。仕舞仕事, 最高積替即ち引込後40時間には最も多く, 更に製麴が進むにつれやゝ減少して居るが引込時よりも多い。酸溶性全磷も切返時より次第に増え40時間前後には多くなる。

掛麴 (Tab. 3, 4) Fig. 1 に於ては全磷は變化なく, 無機磷は引込一切返間は殆んど變化なく, 切返し一盛一仲仕事と少しく減ずるが, これより仲仕事を轉期として, 仕舞仕事, 最高と急激に増え Tab. 3 にては出麴までに更に増加し, Tab. 4 にては減じて居る。酸溶性全磷は引込一切返までは殆んど變らないが, 又はやゝ増える傾向であるが, 盛より仲までは減じ仲より仕舞仕事, 最高と無機磷同様急激に増えそれより後最高, 出麴と増えるか又は少しく減じて居る。

要するに全磷の變化なきは當然にして, 無機磷, 酸溶性全磷の増減は平行して居り, 何れも引込より切返までは引込後20時間までは殆んど變化なく, それより盛, 仲仕事と引込後30時間までは何れも減じるが, 仲仕事30時間を轉期として急激に無機磷, 酸溶性全磷は増加し, 最高を頂點として漸増又は漸減して居ることは麴の狀貌變化, 品温の上昇経過と期を一にして居る。尙, 酒母麴, 掛麴の兩者間には特別の差異は認められない。

Fig. 1. 掛麴の磷成分



## 實驗 3. 製麴時間と磷成分の變化

前實驗にては實際の清酒醸造に於ける製麴中の磷成分の變化を見たが, 製麴時間との關係を見るため實驗的にシャーレ中で製麴を行う小試験を行つた。試料は山田錦種24%減白米を30°C恒温器中で製麴し適時試料を採集して全磷, 無機磷, 酸溶性全磷を測定し, 有機磷, 酸溶性有機磷, 蛋白・脂質磷を計算により求めた。

## 1. 實驗方法

(i) 試料の調製, 及び (ii) 定量法は前實驗に同じ。

## 2. 實驗結果

Table 5 に示す。

Table 5. 製麴時間と磷成分  
白米搗減 24% 品種 山田錦 種麴 今野もやし

| 製麴時間 | 品 温<br>°C | 状 貌    | 水 分<br>% | 乾 物 100g 中 の P mg 量 |      |            |                      |                                   |                                  |
|------|-----------|--------|----------|---------------------|------|------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|      |           |        |          | 全 磷                 | 無機磷  | 酸溶性<br>全 磷 | 有機磷<br>(全 磷-<br>無機磷) | 酸 溶 性<br>有 機 磷<br>(酸溶性全<br>磷-無機磷) | 蛋 白・<br>脂 質 磷<br>(全 磷-酸<br>溶性全磷) |
| 0    |           | 蒸 米    | 35.5     | 56.2                | 3.01 | 6.65       | 53.19                | 3.64                              | 49.55                            |
| 18   |           | うるみあり  | 35.5     | 57.1                | 1.86 | 5.27       | 55.24                | 3.41                              | 51.83                            |
| 24   | 31        | 點々の斑點  | 35.2     | 57.8                | 1.54 | 5.25       | 56.26                | 3.71                              | 52.55                            |
| 42   | 34        | 90%破精  | 33.3     | 58.2                | 2.91 | 6.43       | 55.29                | 3.52                              | 51.77                            |
| 48   | 31        | 總 破 精  | 33.1     | 60.5                | 3.68 | 8.37       | 56.82                | 4.69                              | 52.13                            |
| 66   | 31        | 孢子一部着生 | 32.4     | 59.1                | 5.33 | 12.25      | 53.77                | 6.92                              | 46.85                            |
| 72   | 32        | 孢子相當着生 | 32.4     | 58.2                | 7.48 | 17.38      | 50.72                | 9.90                              | 40.82                            |

### 考 察

全磷は變化なく、無機磷は實際の製麴中と同様24時間まで状態に於て菌絲の生えるまでは少なく、菌絲の發育につれて増加することは前實驗と同様である。

即ち無機磷は菌絲の發育上有効な形(有機磷)に變化した後更に無機磷に變化するのではなからうか。

### 要 旨

1. 昭和28年度産酒造用米の全磷、無機磷、酸溶性全磷を測定した。全磷については玄米、白米ともに昭和27年度産よりもやや少ないが、昭和26年度産と變らない。

2. 白米の無機磷は3.04~6.06mg/100g、酸溶性全磷は8.77~20.35mg/100gであつて、加州米は全磷、無機磷、酸溶性全磷ともに内地米に比し多い。

3. 製麴工程中白米の有機磷は次第に無機磷に變化するが、その間盛までは變らないが、引込後30時間即ち盛一伸仕事の間に於て無機磷は少しく減じ、仕舞仕事、最高と増え、出麴までは更に増えるか、又は變らない。

4. 酸溶性全磷についても無機磷と同様、引込一盛までは變らず、盛一伸仕事間にては減ずるが、仕舞仕事、最高と増える。

5. 磷成分の變化も製麴中の状態變化、品温上昇に應じ、菌絲の生ずるまでは無機磷はやや減じ、それより品温上昇、破精込の進むにつれ有機磷は無機磷に急激に變化する。

6. 菌絲の發育までの無機磷の減少は高エネルギー磷に變化するのではなからうか。

終りに臨み御指導並に御校閲を賜つた阪大寺本教授に深謝致します。尙本研究の發表を御許し下さつた當社嘉納社長、嘉納副社長並に御鞭撻を賜つた木暮生産部長に深謝致します。(昭和29年10月大阪醸造學會講演會に於て報告。)

### 文 献

- 1) 黒野, 室本: 醸試報, 106, 59 (昭和5年).
- 2) ESSERY, R. E: J. of Inst. Brew. 48, 238 (1950).
- 3) 森, 渡邊, 高田: 本誌, 31, 421 (昭和28年).
- 4) BERENBLUM, & CHAIN E.; Biochem. J., 32, 295 (1938).
- 5) OSMOND, F.: Bull. Soc. Chim., 47, 745 (1887).
- 6) TSCHOPP ERNST & EMILIO: Helv. Chim. Acta., 15, 793 (1932).
- 7) ARNEY, S. E.: Biochem. J., 33, 1078 (1939).

(昭和29, 8, 30受理)