清酒の逆浸透透過液の苦渋味成分について

宇都宮 仁・大場 俊輝・中村 欽一

(国税庁醸造試験所)

昭和 58 年 12 月 3 日受理

Bitter Components in the Filtrated Solution
by Reverse Osmosis of Sake

Hitoshi UTSUNOMIYA, Toshiteru OHBA, and Kin-ichi NAKAMURA

(National Research Institute of Brewing, 2-6-30 Takinogawa, Kita-ku, Tokyo, 114)

緒 言

前報において¹⁾、逆浸透法を用いた低アルコール清酒の製造を試みた。逆浸透法によって得られた清酒の濃縮液を蒸留水ですると、味の調和がとれた軽いソフトなタイプの低アルコール清酒が得られた。しかし、この処理の際に生じるアルコールを含んだ透過液は、原清酒より、苦渋味が強くなったと評価された。

そこで、本報では、透過液中の苦渋味成分を検討した。

実 験 方 法

1. 使用清酒

醸造試験所製 57BY 火入れ酒のうち、タイプの異なるもの2点(清酒A、清酒B)を使用した。

2. 逆浸透操作

逆浸透膜として、アルバック社 RM-97 (セルロースアセテート膜, NaCl 阻止率 97%) を使用した。逆浸透装置としては、アルバック社製逆浸透用圧過器 RO-3 型を用い、濃縮率を2倍として、清酒の濃縮液ならびに透過液を得た。加圧は、窒素ガス 50 kg/cm² で行った。

3. 成分分析

一般成分：国税庁所定分析法²⁾に従った。

有機酸組成：有機酸分析計 Shodex ST 3-R (昭和電工 KK) で分析した。

アミノ酸組成：日立アミノ酸分析計 835 型で分析した。

4. 灰 化

清酒Aの逆浸透透過液 200 ml を減圧濃縮後、磁製蒸発皿にとり蒸発乾固した。これを電気炉で恒量になるま

で (500℃, 6時間) 灰化した。

5. 苦渋味成分のイオン交換樹脂による分画

清酒Aの透過液 150 ml を、第1図の方法で分画した。

6. 官能検査

清酒AおよびBを逆浸透処理して得た透過液と、16% アルコール水溶液を比較対照にして、原清酒、濃縮液、透過液の酸組成を参考にアルコール水溶液に酸を添加した試料などの官能検査を行った。なお対照とした透過液は、官能検査試料中にも呈示し、評価をうけた。

試料の調製

1) 16% アルコール水溶液：醸造用アルコール(95%)を蒸留し、これを蒸留水で希釈して調製した。

2) 原清酒 A (pH 4.12)

3) 透過液 A (pH 3.41)

4) 濃縮液 A (pH 4.26)

5) 乳酸 416 mg/l を含む 16% アルコール水溶液

第1図 逆浸透透過液のイオン交換樹脂による分画

(pH 3.16)

6) コハク酸 308 mg/l を含む 16% アルコール水溶液 (pH 3.46)

7) 乳酸 416 mg/l とコハク酸 308 mg/l を共に含む 16% アルコール水溶液 (pH 3.22)

8) 7) にグルコースを 2% 添加 (pH 3.32)

9) 原清酒 B (pH 4.39)

10) 透過液 B (pH 3.69)

11) 乳酸 123 mg/l とコハク酸 204 mg/l を共に含む 16% アルコール水溶液 (pH 3.52)

評価方法

16% アルコール水溶液の苦渋味をO, 清酒Aの透過液の苦渋味を+3として, 苦渋味の強いものを+1~+3, 弱いものを-1~-2でランクづけし, かつコメントを求めた。

実験結果及び考察

1. 逆浸透法による一般成分, 有機酸, アミノ酸含有量の変化

逆浸透処理によって得られた濃縮液, 透過液の一般成分 (第1表), 有機酸組成 (第2表), アミノ酸組成 (第3表) は, 前報¹⁾と同様な傾向がみられた。透過液は, 糖やアミノ酸の含有量が原清酒と比較して極めて少なく, 乳酸, 酢酸, コハク酸などの有機酸を含有するアルコール水溶液と考えられる。

有機酸の膜透過性は, 有機酸の種類により異なった。有機酸の透過率は, 清酒Aでは, 酢酸 47%, コハク酸 34%, 乳酸 19%, 清酒Bでは, 酢酸 35%, コハク酸 24%, 乳酸 18% であり, その他の酸はほとんど阻止された。

2. 透過液の苦渋味成分

透過液の苦渋味成分を調べるため, まず透過液を電気炉で恒量になるまで灰化し, 残渣を少量の水に溶かして官能検査を試みたが, 味は全くなかった。無機塩や無機イオンによる苦味²⁾も報告されているが, 逆浸透法は, 本来海水の淡水化のために開発された方法で, 原理的にイオンは膜を通過しにくい⁴⁾。そこで, 透過液の苦渋味は, 無機塩および無機イオンに由来するものではないと推定した。

次に, 第1図の方法で, 透過液を塩基性区分, 酸性区分, 中性区分に分画した。分画各区分の呈味性を調べると苦渋味成分は, 酸性区分に存在した (第4表)。酸性区分を原容に復し, 有機酸組成, アミノ酸組成を調べると (第5表), アミノ酸は極めて少なく, 乳酸とコハク酸がもとの透過液と同じ程度存在していた。

コハク酸や乳酸は, 佐藤らが合成清酒中に単独添加し

第1表 一般成分分析値

項 目	清 酒 A			清 酒 B		
	原清酒	濃縮液	透過液	原清酒	濃縮液	透過液
日本酒度	-2.0	-38	+28	+4.0	-23	—
アルコール(%)	16.00	14.67	16.19	16.93	16.42	17.26
pH	4.12	4.26	3.41	4.39	4.48	3.69
酸 度	2.32	3.31	1.24	1.68	2.79	0.52
アミノ酸度	1.66	3.08	0.01	1.65	3.09	0.06
アルカリ側緩衝能	2.81	5.62	0.22	2.80	5.34	0.22
直 糖(%)	2.88	5.36	0.06	2.04	4.12	0.07
全 糖(%)	4.27	8.60	0.08	3.40	6.55	0.08
色 度 OD ₄₃₀ ¹⁰	0.041	0.079	0.000	0.058	0.114	0.005

第2表 有機酸組成 (mg/l)

有 機 酸	清 酒 A			清 酒 B		
	原清酒	濃縮液	透過液	原清酒	濃縮液	透過液
ピログルタミン酸	222	386	trace	82	173	nd
乳 酸	1,072	1,736	416	347	558	123
酢 酸	198	210	185	24	30	17
ビルビン酸	46	93	trace	166	342	14
リンゴ酸	73	135	6	340	632	34
クエン酸	trace	trace	nd	80	173	nd
コハク酸	449	600	308	420	596	204
有機酸合計	2,062	3,160	915	1,459	2,504	392

第3表 アミノ酸組成 (mg/l)

アミノ酸	清 酒 A			清 酒 B		
	原清酒	濃縮液	透過液	原清酒	濃縮液	透過液
Asp	87.7	177.5	0.91	70.6	145.7	0.92
Thr	50.3	103.2	0.81	138.9	277.4	2.74
Ser	96.2	187.7	2.09	96.3	181.9	2.91
Glu	211.8	440.4	2.21	227.8	450.1	2.86
Gly	102.1	202.5	6.41	157.7	310.9	11.40
Ala	226.2	453.8	6.56	221.8	438.2	10.17
Cys	132.3	232.5	2.42	94.3	143.8	1.19
Val	146.4	288.1	2.62	147.5	294.7	3.78
Met	26.9	52.2	0.64	19.8	38.5	0.63
Ileu	60.0	116.6	nd	73.6	142.6	1.97
Leu	173.4	344.1	5.10	166.4	331.8	6.10
Tyr	117.6	233.6	2.85	135.6	268.1	4.86
Phe	101.2	185.2	4.92	67.6	125.9	4.35
G-ABA	32.2	60.9	1.16	45.9	87.4	1.52
Orn	20.1	33.9	0.09	10.4	17.3	0.18
Lys	93.6	185.5	0.38	51.4	110.4	0.67
His	nd	nd	nd	44.0	88.4	nd
Trp	nd	nd	nd	6.5	9.5	0.39
Arg	287.6	568.8	1.50	87.0	178.7	0.68
Pro	118.3	291.6	5.14	190.1	360.6	9.17
アミノ酸合計	2085.9	4158.1	45.81	2053.6	4001.9	66.49
NH ₃	38.1	65.6	8.88	26.1	38.8	8.09
EtONH	50.4	102.6	2.74	78.7	147.1	6.60

第4表 樹脂による分画各区分の呈味性*

区 分	呈 味 性
塩 基 性 区 分	わずかなアミノ酸複合味
酸 性 区 分	苦渋味, 塩味, コハク酸味
中 性 区 分	弱 甘 味

* 透過液の 15 倍相当の濃度

第5表 酸性区分の有機酸，アミノ酸組成 (mg/l)

	酸性区分	透過液
ピログルタミン酸	30	25
乳酸	412	416
酢酸	nd	nd
ビルビン酸	nd	nd
リンゴ酸	8	6
クエン酸	nd	nd
コハク酸	257	308
有機酸合計	707	960

アミノ酸	酸性区分	透過液
Asp	0.02	0.91
Trp	0.02	0.81
Ser	nd	2.09
Glu	0.01	2.21
Gly	nd	6.41
Ala	nd	6.56
Cys	0.17	2.42
Val	0.11	2.62
Met	0.27	0.64
Ileu	0.03	nd
Leu	0.07	5.10
Tyr	0.05	2.85
Phe	0.85	4.92
G-ABA	0.24	1.16
Orn	0.05	0.09
Lys	0.11	0.38
His	nd	nd
Trp	nd	nd
Arg	nd	1.50
Pro	nd	5.14
アミノ酸合計	2.23	45.81
NH ₃	—	8.88
EtONH	—	2.74

た実験⁵⁾によると、コハク酸を添加した試料は、特有な味、不快な味、苦味、渋味、クドイと評価され、乳酸を添加したものは、渋味と評価されている。これらのこと

第6表 官能検査結果 (清酒A)

パネル	試料	原清酒	濃縮液	透過液*	L+	S+	L×S	L×S+Glucose	合計
イ		+2	-1	+2	+1.5	+1.5	+2	+1	+9
ロ		+1	-2	+2	+1.5	+2	+3	+2	+9.5
ハ		+1	-1	+3	+2	+1	+2.5	+1.5	+10
ニ		+2	+1	+3	+3	+2	+2	+1	+14
ホ		-1	-2	+2	0	+2	+3	+2	+6
合計		+5	-5	+12	+8	+8.5	+12.5	+7.5	+48.5
平均		+1	-1	+2.4	1.6	+1.7	+2.5	+1.5	
コメント		苦渋味 酸味 甘酸味	甘い 酸味強い	苦渋味 苦味 あと味が苦い 酸味は少ない	苦味、渋味 舌奥で苦い	苦味 舌全体で苦い 透過液と似る	苦渋味 舌先で苦い 収れん味 酸味	苦渋味 渋味 苦味はうすい 酸味 甘酸味	

* 試料中に示した透過液の評価

L+：乳酸添加

S+：コハク酸添加

L×S：乳酸とコハク酸を添加

L×S+Glucose：L×Sにグルコースを添加

第7表 官能検査の分散分析 (清酒A)

	偏差平方和	自由度	不偏分散	分散比
品質差	41.34	6	6.890	10.326**
個人差	4.69	4	1.171	1.756
誤差	16.01	24	0.6673	
全体	62.04	34		

** 危険率1%で有意差有り

から、透過液における苦渋味は、乳酸とコハク酸に原因するものと推察された。

3. 官能検査

清酒Aと、逆浸透処理後の濃縮液、透過液ならびに、有機酸添加試料を官能検査に供した結果を第6表に示した。分散分析を行うと、これらの間に危険率1%で有意差が存在した(第7表)。平均点やコメントを参考にと、乳酸やコハク酸を添加したアルコール水溶液は、苦渋味有りとして評価されていることがわかる。また、乳酸とコハク酸を共に加えた試料は、透過液と同じくらいの苦味を呈した。このことから、透過液の苦渋味が、乳酸やコハク酸に由来することは明らかである。なお、原清酒には、透過液よりもこれらの有機酸は多量に存在するが、苦渋味を余り感じないのは甘味や緩衝能によると考えられる。そこで、グルコースを添加して甘味によるマスク効果を検討した結果、甘味は苦渋味を低下させることがわかった。

清酒Aは、その有機酸組成においても、乳酸や酢酸が多くリンゴ酸が少ない酒であり、この結果を一般の清酒に適用するには問題があると思える。そこで、より標準的清酒である清酒Bについても、原清酒、透過液、有機酸添加試料の官能検査を行った。この場合でも、透過液の酸組成に応じて乳酸とコハク酸を添加したアルコール水溶液は、苦渋味有りとして評価され(第8表)、清酒の逆浸

第8表 官能検査結果 (清酒B)

試料 パネル	原清酒	透過液	L×S	対照*	合 計
イ	+2	+2	+1	+2	+7
ロ	+0.5	+1.5	+1	+2	+5
ハ	+0.5	+1.5	+1.5	+3	+6.5
ニ	-2	0	+1	+3	+2
ホ	-1	+2	0	+2	+3
合 計	0	+7	+4.5	+12	+23.5
平 均	0	+1.4	+0.9	+2.4	
コメント	酸 味	苦 味	渋 味	—	
		苦 渋味	苦 味		

* 試料中に呈示した清酒A透過液の評価

L×S：乳酸とコハク酸を添加

透過液の苦渋味が、これらによることが確認できた。

昔から、清酒の味は、甘酸辛苦渋の五味からなり、これらの調和が重要であるといわれる。清酒の苦味タウは3.38~1.18 ($\bar{x}=2.36$, $n=41$) であり、テーブルワインの苦味タウ 1.91~0.98 ($\bar{x}=1.39$, $n=26$) に比べて高く⁶⁾、現在まで清酒中の苦味物質として多くの物質が同定されてきた⁷⁾。本報の結果からは、清酒の有機酸の約60%を占める乳酸およびコハク酸も、清酒の苦渋味に関与しているものと考えられる。逆浸透法を酒質に応じて利用すれば苦渋味の少ないソフトな味の低アルコール

酒の製造が可能である。

要 約

1. 清酒の逆浸透透過液の苦渋味は、透過液中に存在する乳酸とコハク酸に由来した。
2. 官能検査の結果、乳酸やコハク酸はアルコール水溶液中で苦渋味として評価されることを明らかにした。

文 献

- 1) 佐藤 信, 中村欽一, 大場俊輝, 西野伊史: 醸協 78 (8) 641 (1983)
- 2) 第3回改正国税庁所定分析法注解 日本醸造協会編(1974)
- 3) 佐藤 信: 酒類の品質鑑定法, p.52 高陽書院(1959)
- 4) 荻原文二, 橋本光一編: 膜による分離法 p.135 講談社(1975)
- 5) 佐藤 信, 大場俊輝, 高橋康次郎, 国分伸二, 小林幹男, 小林宏治: 醸協 72 (11) 805 (1977)
- 6) 佐藤 信, 大場俊輝, 福田 整, 柳 三郎, 梅田修治, 小玉真一郎: 醸造試験所報告 No.154 p.23 (1982)
- 7) 佐藤 信: 食の科学 No.36 p.102 (1977)