清酒醪中の無機イオンの変化

北本勝ひこ・高橋康次郎・戸塚 昭・吉沢 淑

(国税庁醸造試験所)

昭和 60 年 3 月 1 日受理

Changes in Inorganic Ions During Sake Brewing

Study on the Brewing of Sake with Excellent Taste and Flavor (Part V)

Katsuhiko KITAMOTO, Kojiro TAKAHASHI, Akira TOTSUKA, and Kiyoshi YOSHIZAWA

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

Three sake brewings (No. 1 control, No. 2 rice germ added, No. 3 Mg^{2+} , K^+ , and PO_4^{3-} added) were carried out and the changes in inorganic ions during fermentation were examined. Mg^{2+} , K^+ , and PO_4^{3-} contents in sake mash filtrate decreased to less than the levels required for yeast cell growth in control sake mash (No. 1), whereas did not in sake mashes (No. 2, and No. 3) and their levels were kept higher throughout fermentation. On the contrary, Zn^{2+} content of control sake mash was higher than the other mash, suggesting that the uptake of Zn^{2+} by yeast cells was accelerated in the two sake mashes.

緒 言

前報¹⁻²⁾で胚芽を留仕込時に添加することにより、製成酒のアミノ酸度を対照の約半分とすることが可能であり、この胚芽中の有効成分が Mg^{2+} , K^+ , PO_4^{3-} であることを報告した。

そこで、胚芽や、このような無機イオンを添加した総米 100 kg の試験仕込みを行い、醪液状部の無機イオンの変化について分析したので報告する。

なお、このときのアミノ酸量の変化³⁾、香气成分の変化⁴⁾は前報のとおりである。

実験方法

1) 仕込方法および試料の調製 前報⁴⁾のように総米 100 kg の仕込みを 3 本行なった。胚芽添加仕込みは留時に脱脂胚芽を 1.5 kg、無機イオン仕込みは 0.75 mol の $MgSO_4$ 、0.75 mol の NaH_2PO_4 、1.0 mol の KCl を添加した。

2) 金属イオンの分析 K^+ , Na^+ は炎光分析により、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} は原子吸光法により測定した⁵⁻⁶⁾。

3) PO_4^{3-} の定量 B. J. ALLEN⁷⁾ の方法により測定した。

実験結果

Fig. 1~Fig. 6 に各イオンの醪液液中の変化を、Table 香味に特徴のある清酒の醸造に関する研究 (第 5 報)

1 に製成酒の分析結果を示す。アミノ酸減少に有効な成分として Mg^{2+} , K^+ , PO_4^{3-} があるが、 Mg^{2+} は対照醪では、胚芽添加醪に比べ醪期間中を通し低いレベルで推移した (Fig. 1)。また、 K^+ , PO_4^{3-} は醪後半では大きな差はなくなるが、酵母の増殖の盛んな高泡時期までは対照醪では K が 3~27 ppm, PO_4^{3-} が 1~3 ppm と少なく、胚芽添加醪でのそれぞれ 10~283 ppm, 120~390 ppm と比べその差は大きかった (Fig. 2, Fig. 3)。

酵母のアミノ酸取込能を高くする³⁾ これらのイオンの醪中の変化で特徴的なことは、胚芽添加や無機イオン添加で高いレベルが維持されることであり、かつ留仕込後 5 日目までの初期に減少が著しいことである。すなわち、酵母の増殖と高いアミノ酸取込能の維持のためには、これらイオンが必要であることを示唆している。

酵母のアミノ酸取込能を阻害する Ca^{2+} , Zn^{2+} の醪中での変化は Fig. 4, Fig. 5 のとおりである。 Zn^{2+} は Mg^{2+} などの有効成分の変化と同様に留仕込後 5 日目に

Fig. 1 Changes in Mg^{2+} content in sake mash filtrate

Fig. 2 Changes in K^+ content in sake mash filtrate

The symbols are the same as described in the legend to Fig. 1

Fig. 3 Changes in PO_4^{3-} content in sake mash filtrate

The symbols are the same as described in the legend to Fig. 1

Fig. 4 Changes in Zn^{2+} content in sake mash filtrate

The symbols are the same as described in the legend to Fig. 1

Fig. 5 Changes in Ca^{2+} content in sake mash filtrate

The symbols are same as described in the legend to Fig. 1

での減少がいずれの醪でも認められたが、無機イオンや胚芽添加醪では醪後半 0.01 ppm 以下となったのに対し、対照醪では 0.16~0.32 ppm と高く、製成酒でもその差が大きかった (Table 1)。このことは、酵母による Zn^{2+} の取込みが、胚芽や無機イオンの添加により活性化されたと考えられる。

醪液中に Ca^{2+} は約 40 ppm と比較的多量に含まれ、その量はいずれの醪でも大差はなく、全醪期間を通

Table 1 Contents of inorganic ions in the sake (ppm)

	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	PO_4^{3-}
No. 1 Control	24.2	8.1	33.8	6.8	0.40	227.1
No. 2 Rice germ added	55.7	8.0	43.2	47.0	0.09	285.6
No. 3 Mg^{2+} , K^+ , PO_4^{3-} added	96.0	83.0	38.8	65.0	0.13	144.1

Fig. 6 Changes in Na^+ content in sake mash filtrate

The symbols are the same as described in the legend to Fig. 1

じて増減の変化は少なかった (Fig. 5)。

Na^+ は対照醪と胚芽添加醪では大差はなく、無機イオン添加醪では PO_4^{3-} を NaH_2PO_4 で添加したため初期値が 126 ppm と高く、その後も高いレベルのまま推移した。

考 察

留仕込時に胚芽もしくは Mg^{2+} , K^+ , PO_4^{3-} を添加することにより製成酒のアミノ酸度が通常の約半分となるが、このような仕込みにおいて醪中での無機イオンの変化を測定した。

酵母の生育や発酵に対しての無機イオンの必要量については、研究者により数値にバラツキがあるが、最近の R. P. JONES らの総説⁸⁾によると次のように記されている。 Mg^{2+} : 生育と発酵の最適濃度は 2~4 mM (48~96 ppm) で、最少必要量は 1.7 mM (40.8 ppm) であり、グルコースの取込みとアルコール生成の速度に影響を及ぼす。 K^+ : 生育の最適濃度 2~4 mM (78~156 ppm)。 Zn^{2+} : 4~8 μ M (0.26~0.52 ppm) が生育に必要。30 μ M (1.95 ppm) 以上で細胞の自己消化を引き起す。 Ca^{2+} : 最少必要量は 0.25~0.50 mM (10~20 ppm)。1 mM (40 ppm) 以上ではアミノ酸取込みを阻害する。

一方、FUJITANI⁹⁾によると清酒酵母 (協会 6 号) では、生育には Mg^{2+} 0.4 mM (9.6 ppm), K^+ 4 mM (96 ppm), PO_4^{3-} 1 mM (96 ppm), 発酵には、それぞれ 0.2 mM (4.8 ppm), 1~2 mM (24~48 ppm), 1 mM (96 ppm) が最適濃度とされている。 Mg^{2+} の最適濃度が、R. P. JONES の報告値と大きな差があるが、菌株の差が実験法の違いによるかは明らかではない。

実際、3本の仕込みの醪中の無機イオン量を比べてみると、醪初期に K^+ 、 PO_4^{3-} は胚芽、無機イオン添加醪では十分量含まれているが、対照醪では欠乏していると考えられる。 Mg^{2+} については、R. P. JONES の報告値から判定すると K^+ 、 PO_4^{3-} と同様に対照醪で不足していると判定されるが、FUJITANI の報告値は維持されている。通常の清酒醪における Mg^{2+} 量 (5~14 ppm) は発酵には十分であるが、アミノ酸の取込みには不足していると考えられることもできる。

とにかく、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 PO_4^{3-} という酵母が比較的多量に必要とする無機イオンは、通常の清酒醪においては酵母にとって最適濃度以下(少なくとも K^+ 、 PO_4^{3-} において)になっていると想定される。また、逆に、これらの多量に要求するイオンを制限することによって、清酒醪の発酵調節を行ってきたのかもしれない。

清酒中の Zn^{2+} 量は官能熟度と相関があり、 Zn^{2+} そのものが熟成に直接関与するものではなく、含N化合物、アミノ酸などの熟成関与成分の代用特性を持つとされている¹⁰⁾。Fig. 4 に示したように、分析した無機イオンの中で Zn^{2+} のみが胚芽添加より対照醪での含量が有意に高かった。前述のように、多量の Zn^{2+} は酵母の自己消化を促進する⁹⁾ ということを考慮すると、胚芽や無機イオン添加により製成酒のアミノ酸が減少するとともに Zn^{2+} 含量も少なくなるということは興味深い。

なお、無機イオンの添加量は、アミノ酸度が対照の約50% となるという条件で設定した最適組合せ²⁾ から Mg^{2+} 0.75 mol, K^+ 1.0 mol, PO_4^{3-} 0.75 mol (仕込水全量で割った値から計算すると、それぞれ 138 ppm, 300 ppm, 554 ppm となる) 添加したが、醪中のこれらのイオンの変化を胚芽添加と比べると、その添加量はこの1/2~1/3 でも、ほぼ同様のアミノ酸度の減少した清酒が得られると考えられる。

無機イオン添加仕込みの製成酒の酎酒結果では、淡れい辛口のタイプであったが、やや後味に取れん味が残る

という指摘があった。このような点からも、アミノ酸度を50% とする必要のない実際の仕込みでは無機イオンの添加は少ない方が良いと思われる。

要 約

総米 100 kg の仕込みを3本(対照醪、胚芽添加醪、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 PO_4^{3-} 添加醪)を行い、醪液中および製成酒の無機イオンの変化を調べた。

酵母のアミノ酸取込みに有効な Mg^{2+} 、 K^+ 、 PO_4^{3-} の3つのイオンは対照醪では酵母の増殖に必要であるとされている量以下になるのに対し、胚芽や無機イオン(Mg^{2+} 、 K^+ 、 PO_4^{3-}) 添加醪ではそのレベルは十分量であり高く維持された。

清酒において、その官能熟度と相関の高いと言われている Zn^{2+} は、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 PO_4^{3-} 等とは反対に、対照醪より胚芽や無機イオン添加醪で少なくなった。

文 献

- 1) 北本勝ひこ, 三宅 優, 渡辺誠衛, 中村欽一: 醸協 80(1) 53 (1985)
- 2) 北村勝ひこ, 三宅 優, 河野正義, 渡辺誠衛, 高橋康次郎, 戸塚 昭, 中村欽一: 醸協 80(1) 59 (1985)
- 3) 北本勝ひこ, 高橋康次郎, 戸塚 昭, 吉沢 淑: 醸工 63 289 (1985)
- 4) 北本勝ひこ, 那須伸次, 河野正義, 高橋康次郎, 戸塚 昭, 吉沢 淑: 醸協 80(8) 559 (1985)
- 5) 難波康之佑, 戸塚 昭, 大崎善介, 佐藤俊夫: 醸協 72(4) 305 (1977)
- 6) 難波康之佑, 戸塚 昭, 小坂輝明, 小野一幸: 醸協 72(8) 599 (1977)
- 7) B. J. ALLEN: *Biochem. J.* 34 858 (1940)
- 8) R. P. JONES, P. F. GREENFIELD: *Process Biochem.* April 48 (1984)
- 9) T. FUJITANI: *Agric. Biol. Chem.* 29 477 (1965), 30 925 (1966)
- 10) 難波康之佑, 大場俊輝, 高橋康次郎, 森 千博, 佐藤 信: 醸協 73(12) 975 (1978)