

酒類醸造における硫黄の役割

日下 一尊

微生物培養による発酵生産において、一般的に培養液には炭素源、窒素源のほか、さまざまな無機化合物が必須元素として十分量調合されている。同じく微生物培養の一面を持つ酒類醸造においても、塩類の添加は製品のおいしさを損なわない範囲で必要最小限行われる。よく使用されるのは、カリウム、マグネシウム、リン酸といった栄養源としての塩類で主に発酵助成の効果が期待されている。また、カルシウムは硬度調整などを目的として使用される。硫酸、亜硫酸も酒類醸造で使用されるが、硫黄は他の無機塩類とは異なる多くの意義を持つ元素といえる。

酒類醸造において、硫黄は栄養元素としての認識は希薄な一方で、亜硫酸による酸化防止効果をはじめ、多様な機能が知られており、硫酸塩および亜硫酸塩は重要な添加剤の役割を果たしている。

たとえば、ワイン醸造においては、メタ亜硫酸カリウム ($K_2S_2O_6$) が使用され、亜硫酸 (H_2SO_3) として効力を発揮するが、その機能は抗酸化作用のほか、微生物汚染防止、果皮からの色素抽出促進など多岐にわたる¹⁾。ビール醸造においては、仕込み水に硫酸カルシウム ($CaSO_4$) が添加され、発酵中に酵母によって亜硫酸に還元されて抗酸化作用を発揮するほか、仕込み時にカルシウムによる硬度調整と併せて麦汁中のリン酸塩と作用し、麦汁のpHを適切に下げる ($4K_2HPO_4 + 3CaSO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 2KH_2PO_4 + 3K_2SO_4$) といった複数の役割を持つ²⁾。また、清酒醸造においては、硫酸マグネシウムなどが発酵助成を目的として使用されている。もっぱら対となる陽イオンに意義が置かれており、硫酸としては特に注目されることはなかったが、近年、硫酸塩添加にアミノ酸低減効果があることが報告されている³⁾。

また、硫黄は他の無機栄養元素とは異なり、酵母において多種の有機化合物としてさまざまな代謝変換が行われる。酵母内で含硫アミノ酸や核酸、補酵素などとして利用されるほか、*S*-アデノシルメチオニンやグルタチオンとして蓄積される⁴⁾。このほか、酒類醸造工程において、有機硫黄化合物は酒類原料からも供給され、酵素的・非酵素的にさまざまな変換が行われる。このことは酒類醸造において大きな意味を持つ。多くの有機硫黄化合物は好ましくない匂いとして認識され、酒類中において低濃度で感じられる（認知閾値が低い）ものが含まれる。これら有機硫黄化合物の生成機序は古くから研究の対象となっており詳しく調べられている。硫化水素 (H_2S)

のように酵母の代謝によって直接的に生成するものほか、チオール（エタンチオールなど）、スルフィド類（ジメチルジスルフィド、ジメチルトリスルフィドなど）のように非酵素的に生成するものもある。

近年、酒類醸造における硫黄の代謝動向が詳細に調べられた結果、アミノ酸代謝との密接な関係が明らかになりつつある。この知見を利用し、アミノ酸代謝を巧みにコントロールすることで硫黄の代謝バランスをコントロールするというアプローチにより、硫化水素の生成をできるだけ抑制しつつ、亜硫酸をより多く生産する酵母が育種されている。ビール醸造において、酵母に取り込まれた硫酸は、亜硫酸を経て硫化水素に還元されたのち、ホモシステインに固定され、メチオニンやシステインに変換されて利用される。余剰に生産される亜硫酸および硫化水素は酵母から放出されて一部は酒類製品中に残存する。亜硫酸は有用であるためより多く生成させたい一方で、硫化水素は好ましくない匂いであるため低減が求められるが、この両立はこれまで困難とされてきた。吉田ら⁵⁾は、メチオニンのアナログであるエチオニンの耐性株取得により、硫酸還元フィードバック阻害を解除して亜硫酸の生成を促進するとともに、スレオニンのアナログであるヒドロキシノルバリンの耐性株取得により亜硫酸からの硫黄固定に使用される*O*-アセチルホモセリン生産のフィードバック阻害を解除して硫化水素の蓄積を抑制する酵母の育種に成功した。

飛躍があるかもしれないが、今後研究が進めば、逆に硫黄代謝をコントロールすることにより、関連するアミノ酸代謝に作用するといったアプローチも可能になるかもしれない。

酒類醸造における硫黄の果たす役割については、これまで機能性と官能特性に大半の注目が注がれ、酵母の代謝全体に影響する栄養元素として着目されることは少なかった。今後、新たな切り口から硫黄の役割が広がり、酒類醸造技術がさらに発展することを期待する。

- 1) 日本醸造協会：醸造物の成分 (1999).
- 2) 横塚：ワインの製造技術，山梨日日新聞社 (1994).
- 3) ビール酒造組合編：ビールの基本技術，日本醸造協会 (2002).
- 4) 日下ら：日本醸造学会大会講演要旨集，p.8 (2009).
- 5) Walker, G. M.: *Yeast Physiology and Biotechnology*, John Wiley & Sons (1998).
- 6) Yoshida, S. *et al.*: *Appl. Environ. Microbiol.*, **74**, 2787 (2008).