ノ ー ト

本格焼酎市販品の安定同位体比分析

伊豆 英恵^{®1}, 橋口 知一¹, 堀井 幸江¹, 須藤 茂俊¹, 松丸 克己¹

1 はじめに

軽元素（炭素，窒素，酸素，水素等）の安定同位体比（ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H 等）の微小変化から農水産物の産地情報や生育条件等を判別する試みが行われており¹⁾, ウナギ²⁾³⁾, 牛肉⁴⁾⁵⁾, 米^{6)~8)}などで検討が報告されている。炭素，窒素，酸素，水素といった生元素の安定同位体比は生物の生育環境についての情報を持つ。植物は二酸化炭素の固定方法の違いで C_3 植物（米，麦，芋等）， C_4 植物（サトウキビ，トウモロコシ等），CAM 植物（サボテン，パイナップル等）に分類でき，これらの炭素安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）は大きく異なる⁹⁾。このような植物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の違いを利用し，アルコールの $\delta^{13}\text{C}$ 分析でアルコール原料の起源推定が可能である。例えば， C_3 植物である米のみを発酵させた純米酒と C_4 植物のトウモロコシやサトウキビを原料とする醸造アルコールでは $\delta^{13}\text{C}$ 値が異なり，添加量推測も可能である^{10)~12)}。また，地下水や河川水等の水では，標高が高くなる程，海から山地に向かう程，高緯度に向かうほど，水の $\delta^{18}\text{O}$ が低くなる傾向がある。したがって，飲料製造に水が使用される場合，飲料製造地の水の $\delta^{18}\text{O}$ 値がボトル詰めされた水やビール等の飲料に含まれる水の $\delta^{18}\text{O}$ 値に反映される¹³⁾。また，ブドウの生育水の $\delta^{18}\text{O}$ 値や気候がワインの水分の $\delta^{18}\text{O}$ 値に反映される¹⁴⁾。以上を利用し，アルコール飲料に含まれるアルコールの $\delta^{13}\text{C}$ 及び水の $\delta^{18}\text{O}$ 分析によって，ワインやテキーラ等，アルコール飲料の真正試験を行うことが可能である^{15)~18)}。

本格焼酎（単式蒸留焼酎）の種類は麦焼酎，芋焼酎，米焼酎，蕎麦焼酎，黒糖焼酎，酒粕焼酎，泡盛など様々で市販本格焼酎を分析することによって，これらを判別できることが望ましいが，製造工程に蒸留が含まれるため，原料に含まれる無機元素や DNA による判別が困難と考えられる。香气成分による類別が試みられているものの，各焼酎に共通に含まれる香气成分も多く，芋焼酎以外は大きな類別にとどまっている¹⁹⁾。また，2008 年 9 月に発覚した事故米の不正流通問題をきっかけとし，2011 年 7 月よりいわゆる「米トレーサビリティ法」が全面施行され，本格焼酎

においても，原料に米や米麴を使用する場合は瓶などのラベルに原産国を表示するなどの産地情報の伝達が義務づけられた。このことから，本格焼酎の原材料起源の判別技術が望まれる。

そこで，本研究では市販本格焼酎を用いて安定同位体比分析を行い，焼酎に含まれるアルコールの $\delta^{13}\text{C}$ による原材料判別及び水の $\delta^{18}\text{O}$ による産地判別の可能性を検討した。また，焼酎小仕込試験を行い，発酵や蒸留，割水など製造工程による焼酎に含まれる水の $\delta^{18}\text{O}$ 値の変動を検証した。

2 試料及び分析方法

本格焼酎の市販品合計 141 点を試料とした。試料の原材料及び原産地は以下の通り。麦焼酎 45 点（大分 11 点，長崎 7 点，宮崎，福岡各 6 点，長野 3 点，鹿児島，佐賀，東京，栃木，北海道各 2 点，熊本，山形各 1 点），芋焼酎 34 点（鹿児島 21 点，宮崎 6 点，東京 2 点，熊本，長野，山梨，栃木，北海道各 1 点），米焼酎 24 点（熊本 9 点，山形，長野各 4 点，大分 3 点，新潟，北海道各 2 点），泡盛 18 点（すべて沖縄），蕎麦焼酎 9 点（長野 4 点，宮崎 3 点，栃木，福島各 1 点），黒糖焼酎 7 点（すべて鹿児島），酒粕焼酎 4 点（福島 2 点，新潟，栃木各 1 点）。試料のアルコール度は 25 % が 112 点，30 % が 18 点，20 % が 6 点，26 % が 2 点，21，28 及び 34 % が各 1 点であった。

元素分析計（Flash EA 1112, Thermo Fisher Scientific 製）を接続した質量分析計（Delta V Advantage, Thermo Fisher Scientific 製）でそのままの試料を用いて $\delta^{13}\text{C}$ を測定した。試料を二酸化炭素平衡法で前処理後，安定同位体比質量分析計（DELTA^{PLUS}XL, Thermo Fischer Scientific 製）を用いて $\delta^{18}\text{O}$ を測定した。安定同位体比は標準試料からの千分率で表し， $\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{試料}}/R_{\text{標準}} - 1) \times 1000$ （ R は $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ）， $\delta^{18}\text{O} = (R_{\text{試料}}/R_{\text{標準}} - 1) \times 1000$ （ R は $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ）によって δ 値として表記した。標準試料は炭素は Pee Dee 層のヤイシ類の化石（PDB），酸素は標準平均海水（SMOW）を用いた。

米焼酎の小仕込配合の一次もろみは米麴^{こうじ} 15 kg と汲みず^{くみず} 19 L，二次もろみは米 35 kg と汲みず 60 L とした。熟成したもろみは二分割して片方を常圧蒸留し，アルコール度 59.2 % の原酒 16 L を得た。これを仕込水と同じ水で順次，

¹ 独立行政法人酒類総合研究所：739-0046 広島県東広島市鏡山 3-7-1

割水して $\delta^{18}\text{O}$ を分析した。

測定値は平均 $\pm$ 標準偏差で示した。Studentの t -検定または一元配置分散分析後にTukey-KramerのHSD検定を行って、危険率が5%以下の場合に有意差があると判定した。

3 結果と考察

試料である本格焼酎にはアルコールが含まれるため、試料中の水の $\delta^{18}\text{O}$ 測定に際し、二酸化炭素平衡法による前処理へのアルコール共存の影響を確認した。エタノールに水を加えてアルコール度30, 50, 70% (v/v)とした試料を二酸化炭素平衡法で処理後、 $\delta^{18}\text{O}$ を測定した結果 (Table 1), 30%では -9.9% でもとの水 -10.1% と差がなかったが, 50%では -9.6% で 0.5% , 70%では -9.4% で 0.7% 程, もとの水よりも高くなり, アルコール度が高くなるにつれて値が高くなる傾向にあることが分かった。このため, 測定値への影響を考慮し, 市販本格焼酎のアルコール度は25%中心に20~34%の範囲とした。

次に米焼酎の小仕込を行い, 仕込水, 蒸留前の熟成もろみ, 蒸留後の原酒 (アルコール度59%), 原酒を割水したもの (アルコール度55, 45, 35, 25%) について水の $\delta^{18}\text{O}$ を測定し, 製造工程における変化を調べた (Table 2)。もろみの $\delta^{18}\text{O}$ 値は -7.3% で仕込水の -7.2% と同程度であったが, もろみを常圧蒸留して得られた原酒では -13.2% でもろみよりも 5.9% 低くなった。この原酒に仕込水を加えて割水していくと, 添加する水の量が増えるほ

ど $\delta^{18}\text{O}$ が増加し, アルコール度25%の時に -8.9% となり仕込水の $\delta^{18}\text{O}$ 値に値が近づいた。以上から, アルコール度25%付近まで割水を行った場合, 焼酎の水の $\delta^{18}\text{O}$ は割水に用いた水の影響を大きく受けることが分かった。水の $\delta^{18}\text{O}$ 値は緯度や標高, 海からの距離等の地理的要因を反映し, 日本国内でも低緯度地域の水の $\delta^{18}\text{O}$ 値は高緯度地域より高いことが報告されている²⁰⁾。これらのことから, 焼酎の水の $\delta^{18}\text{O}$ は産地情報を反映すると予想されたため, 市販の本格焼酎の中の水の $\delta^{18}\text{O}$ を測定して産地の緯度との相関を調べた。この結果, 国内の低緯度地域で製造される焼酎, 例えば沖縄産の泡盛 ($-7.6 \pm 0.6\%$) や鹿児島県奄美諸島産の黒糖焼酎 ($-8.0 \pm 0.6\%$) ほど $\delta^{18}\text{O}$ 値が大きくなる相関が見いだされた ($R^2 = 0.67$) (Table 3, Fig. 1)。本格焼酎の原料は麦, 芋, 米, 蕎麦, 黒糖, 酒粕など様々であったが, $\delta^{18}\text{O}$ 値には使用原料の違いによる影響はほとんどなかった。このことから, 使用原料にかかわらず, 本格焼酎の中の水の $\delta^{18}\text{O}$ と産地の緯度には相関があり, 焼酎の水の $\delta^{18}\text{O}$ は産地の情報を反映すると示唆された。

原料起源の異なる本格焼酎の $\delta^{13}\text{C}$ を測定したところ

Table 2 $\delta^{18}\text{O}$ values of water in *Kome Shochu* during its production process

	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	Alcohol, %
Material water	-7.2	0
Moromi (before distillation)	-7.3	20
Original <i>Kome Shochu</i> (after distillation)	-13.2	59
Addition of water to original <i>Kome Shochu</i> -1	-12.4	55
Addition of water to original <i>Kome Shochu</i> -2	-10.9	45
Addition of water to original <i>Kome Shochu</i> -3	-9.8	35
Addition of water to original <i>Kome Shochu</i> -4	-8.9	25

Table 1 Effect of alcohol on the $\delta^{18}\text{O}$ values after using the carbon dioxide equilibrium method

	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	Alcohol, %
Water	-10.1	0
Water + Ethanol	-9.9	30
Water + Ethanol	-9.6	50
Water + Ethanol	-9.4	70

Table 3 $\delta^{18}\text{O}$ values of water and $\delta^{13}\text{C}$ values of alcohol in *Honkaku Shochu*

<i>Honkaku Shochu</i>	<i>n</i>	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
<i>Mugi Shochu</i>	45	$-9.8 \pm 1.4^{\text{b)}$	$-25.4 \pm 1.4^{\text{b)}$
<i>Imo Shochu</i>	34	$-9.7 \pm 1.1^{\text{b)}$	$-27.9 \pm 0.5^{\text{d)}$
<i>Kome Shochu</i>	24	$-12.0 \pm 1.8^{\text{c)}$	$-27.0 \pm 0.7^{\text{c)}$
<i>Azumori</i>	18	$-7.6 \pm 0.6^{\text{a)}$	$-28.2 \pm 0.2^{\text{d)}$
<i>Soba Shochu</i>	9	$-12.3 \pm 1.3^{\text{c)}$	$-26.6 \pm 1.5^{\text{c)}$
<i>Kokuto Shochu</i>	7	$-8.0 \pm 0.6^{\text{a)}$	$-17.6 \pm 0.8^{\text{a)}$
<i>Sakekasu Shochu</i>	4	$-12.8 \pm 1.8^{\text{c)}$	$-26.2 \pm 1.7^{\text{b, c)}$

A different suffix character shows a significant difference ($p < 0.05$).
(mean $\pm$ sd)

(Table 3, Fig. 2), 黒糖焼酎 ($-17.6 \pm 0.8 \text{ ‰}$) が他の焼酎よりも有意に高い値を示した。これは他の焼酎が麦, 芋, 米, 蕎麦といった C_3 植物を原料とするのに対し, 黒糖焼酎が C_4 植物のサトウキビ由来の黒糖を原料に含むためと考えられる。ただし, 黒糖焼酎は黒糖以外に米麹を原料に含むため, サトウキビ糖蜜やトウモロコシを主原料として製造される甲類焼酎 (連続式蒸留焼酎) ($-13.4 \pm 0.1 \text{ ‰}$) よりも, 黒糖焼酎の $\delta^{13}\text{C}$ は低かった (Fig. 2)。黒糖焼酎以外の麦焼酎, 芋焼酎, 米焼酎, 泡盛, 蕎麦焼酎, 酒粕焼酎間の $\delta^{13}\text{C}$ 値に多少の差異は見られたが, $\delta^{13}\text{C}$ 値による判別は困難であった。これはこれらがいずれも麦, 芋, 米, 蕎麦といった C_3 植物を原料としているためである。

泡盛は米麹のみを原料として全麹仕込を行い, 米麹の原料米をタイ米としているため, 泡盛間で $\delta^{13}\text{C}$ 値のばらつきが小さい傾向にあった (Fig. 2)。一方, 他の焼酎において原料を同じくする焼酎間で $\delta^{13}\text{C}$ 値にばらつきがあるのは

(Fig. 2), 原料が国産と外国産の場合, 同じ国産でも産地が異なる場合があることや複数種の植物由来原料を使用する場合があること (芋焼酎の場合; 芋と米麹または芋麹, 麦焼酎の場合; 麦と米麹または麦麹など) が要因と考えられた。原料麦産地には表示義務がなく, 試料としたすべての市販麦焼酎の原料麦産地について情報が得られなかったが, 麦焼酎のアルコールの $\delta^{13}\text{C}$ 値で原料麦の国産表示 (19 点) ($-26.2 \pm 0.8 \text{ ‰}$) とそうでないもの (26 点) ($-24.8 \pm 1.4 \text{ ‰}$) で有意差があり (Table 4a), 原料麦が国産か否かを $\delta^{13}\text{C}$ 値で判別できる可能性が示唆された。なお, 国産表示のあった 19 点は、大分, 宮崎, 福岡各 4 点をはじめ熊本, 鹿児島, 佐賀, 長崎, 栃木, 北海道と様々な産地を含む。また, 本格焼酎は製造に米麹を主に使用するが, 製品多様化のため, 麦麹や芋麹を用いる場合がある。芋焼酎のアルコールの $\delta^{13}\text{C}$ 値は芋麹 (8 点) ($-28.4 \pm 0.2 \text{ ‰}$) と米麹使用表示 (24 点) ($-27.8 \pm 0.4 \text{ ‰}$) で有意差があり

Fig. 1 Relationship between north latitude and the $\delta^{18}\text{O}$ values of water in commercially supplied *Honkaku Shochu* made in various areas of Japan

Fig. 2 $\delta^{13}\text{C}$ values of alcohol in commercially supplied *Honkaku Shochu* made from various raw materials

Table 4 Effects of raw materials on the $\delta^{13}\text{C}$ values of alcohol in *Honkaku Shochu*

a) Geographical origin of barley in *Mugi Shochu*

Geographical origin of barley	n	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Domestic	19	$-26.2 \pm 0.8^*$
No indication	26	-24.8 ± 1.4

b) *Koji*

<i>Honkaku Shochu</i>	<i>Koji</i>	n	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
<i>Imo Shochu</i>	<i>Imo Koji</i>	8	$-28.4 \pm 0.2^*$
	<i>Kome Koji</i>	24	-27.8 ± 0.4
<i>Mugi Shochu</i>	<i>Kome Koji</i>	4	-26.8 ± 0.4
	<i>Mugi Koji</i>	15	-26.1 ± 0.2

An asterisk shows a significant difference ($p < 0.05$).

(mean $\pm$ sd)

Fig. 3 Distribution of the $\delta^{13}\text{C}$ values of alcohol and the $\delta^{18}\text{O}$ values of water in commercially supplied Honkaku Shochu made from various raw materials

(Table 4b), 使用麹判別の可能性が示唆された。なお、麦焼酎（原料麦産地が国産表示の19点）の米麹（4点）（ -26.8 ± 0.4 ‰）及び麦麹使用表示（15点）（ -26.1 ± 0.2 ‰）で有意差はないものの、麦麹使用表示のアルコールの $\delta^{13}\text{C}$ 値が小さい傾向にあった（Table 4b）。このように、使用麹も $\delta^{13}\text{C}$ 値ばらつきの1要因と考えられる。ただし、本研究は市販本格焼酎を試料とし、原材料情報が明確でない面がある。今後、原材料情報が明確な試料を用いて検討を試みれば、より明確な判別情報を提供できる可能性がある。

以上の結果に基づき、市販本格焼酎に含まれるアルコールの $\delta^{13}\text{C}$ 及び水の $\delta^{18}\text{O}$ の二次元プロットを作成した（Fig. 3）。 $\delta^{13}\text{C}$ 及び $\delta^{18}\text{O}$ には有意差が検出され（一要因分散分析, one-way ANOVA: $F_{6,134} = 29.1$, $p < 0.05$ in O; $F_{6,134} = 121.2$, $p < 0.05$ in C）、安定同位体比分析による産地や原材料の判別の可能性が示唆された。黒糖焼酎については、黒糖を原料とするためにアルコールの $\delta^{13}\text{C}$ 値、国内で低緯度に位置する奄美諸島を産地とするために黒糖焼酎の水の $\delta^{18}\text{O}$ 値が有意に高く、他の焼酎と判別できる可能性がある。泡盛については、タイ米を原料として製造するためにアルコールの $\delta^{13}\text{C}$ 値のばらつきが小さく、国内で低緯度に位置する沖縄を産地とするため泡盛の水の $\delta^{18}\text{O}$ 値が有意に高く、他の焼酎と判別できる可能性がある。特に、黒糖焼酎は奄美諸島、泡盛は沖縄のみで製造されており、これらの判別の可能性は非常に有意と言える。その他の麦焼酎、芋焼酎、米焼酎、蕎麦焼酎、酒粕焼酎については、アルコールの $\delta^{13}\text{C}$ 値が近い値を取るうえにばらつきがあるため、 $\delta^{13}\text{C}$ 値での判別は困難であった。また、いずれの焼

酎も九州地方に産地の偏りがあり（麦焼酎45点中35点、芋焼酎34点中28点、米焼酎24点中12点、蕎麦焼酎9点中3点）、水の $\delta^{18}\text{O}$ 値での判別が困難であった。これらの焼酎については、他の手法と合わせての判別が必要と思われる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、SIサイエンス㈱より、有用なご助言を頂戴しました。この場を借りて深く謝意を表します。

文 献

- 1) 伊永隆史：食品衛生学雑誌，**51**, 197 (2010)。
- 2) 鈴木彌生子，中下留美子，伊永隆史：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**58**, 1067 (2009)。
- 3) 中下留美子，鈴木彌生子，一宮孝博，伊永隆史：日本食品科学工学会誌，**56**, 495 (2009)。
- 4) 中下留美子，鈴木彌生子，伊永隆史，渡辺伸枝，田中公一：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**58**, 1023 (2009)。
- 5) 中下留美子，鈴木彌生子，赤松史一，小原和仁，伊永隆史：日本食品科学工学会誌，**55**, 191 (2008)。
- 6) 鈴木彌生子，中下留美子，赤松史一，伊永隆史：日本食品科学工学会誌，**55**, 250 (2008)。
- 7) 鈴木彌生子，中下留美子，赤松史一，伊永隆史：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**58**, 1053 (2009)。
- 8) T. Korenaga, M. Musashi, R. Nakashita, Y. Suzuki : *Anal. Sci.*, **26**, 873 (2010)。
- 9) B. N. Smith, S. Epstein : *Plant Physiol.*, **47**, 380 (1971)。
- 10) G. E. Martin, J. M. Burggraff, F. C. Alfonso, D. M. Figert : *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1405 (1983)。
- 11) M. A. Jochmann, D. Steinmann, M. Stephan, T. C. Schmidt : *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 10489 (2009)。
- 12) 堀井幸江，橋口知一，伊木由香里，伊豆英恵，須藤茂俊：日本醸造協会誌，**106**, 45 (2011)。
- 13) L. A. Chesson, L. O. Valenzuela, S. P. O'Grady, T. E. Cerling, J. R. Ehleringer : *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 7311 (2010)。
- 14) J. B. West, J. R. Ehleringer, T. E. Cerling : *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 7075 (2007)。
- 15) A. Rossmann, H. L. Schmidt, F. Reniero, G. Versini, I. Moussa, M. H. Merle : *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **203**, 293 (1996)。
- 16) A. Rossmann, F. Reniero, I. Moussa, H. L. Schmidt, G. Versini, M. H. Merle : *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **208**, 400 (1999)。
- 17) G. Calderone, C. Guillou : *Food Chem.*, **106**, 1399 (2007)。
- 18) B. O. Aguilar-Cisneros, M. G. López, E. Richling, F. Heckel, P. Schreier : *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 7520 (2002)。
- 19) 福田 央，小林 健，坂本和俊，水谷 治，金井宗良，平松順一：酒類総合研究所報告，**183**, 16 (2011)。
- 20) C. Mizota, M. Kusakabe : *Geochem. J.*, **28**, 387 (1994)。

Stable Isotope Analysis of Commercially Supplied *Honkaku Shochu*Hanae IZU^{®1}, Tomokazu HASHIGUCHI¹, Sachie HORII¹, Shigetoshi SUDO¹ and Katsumi MATSUMARU¹¹ National Research Institute of Brewing, 3-7-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshima-shi, Hiroshima 739-0046

(Received December 5, 2011 ; Accepted March 2, 2012)

In this study, we examined the carbon stable isotope ratio ($\delta^{13}\text{C}$) of alcohol and the oxygen stable isotope ratio ($\delta^{18}\text{O}$) of water in commercially supplied *Honkaku Shochu* (*Mugi Shochu*, *Imo Shochu*, *Kome Shochu*, *Soba Shochu*, *Kokuto Shochu*, *Sakekasu Shochu*, *Awamori*) to confirm them as a potential index for verifying the geographical and raw material origins. The small-scale *Kome Shochu* brewing experiment revealed that the material water affects the $\delta^{18}\text{O}$ value of water in it at around 25 % alcohol. The $\delta^{18}\text{O}$ values of water in *Honkaku Shochu* are correlated with the latitude ($R^2 = 0.67$), regardless of the kind of raw materials used. The $\delta^{13}\text{C}$ values of alcohol in *Kokuto Shochu* ($-17.6 \pm 0.8 \text{‰}$), made from brown sugar, are higher than those in other *Honkaku Shochu*, made from rice, barley, sweet potato, buckwheat, and *Sake* lees. *Mugi Shochu*, made from domestic barley ($-26.2 \pm 0.8 \text{‰}$), is characterized by a lower $\delta^{13}\text{C}$ of alcohol than that has no indication of the geographical origin of barley ($-24.8 \pm 1.4 \text{‰}$). *Imo Shochu*, made from *Imo Koji* ($-28.4 \pm 0.2 \text{‰}$), is characterized by a lower $\delta^{13}\text{C}$ of alcohol than that from *Kome Koji* ($-27.8 \pm 0.4 \text{‰}$). These results suggest that the $\delta^{13}\text{C}$ values of alcohol and the $\delta^{18}\text{O}$ values of water in *Honkaku Shochu* are partially useful for confirming the geographical and raw material origins.

Keywords : *Honkaku Shochu* ; $\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$; geographical origin ; raw material origin.