赤米色素を用いたリキュールの製造

吉 永 和 彦・高橋康次郎・吉 沢 淑

(国税庁醸造試験所)

(昭和60年11月7日受理)

Liqueur Making Using Pigments of Red Rice

Kazuhiko YOSHINAGA, Kojiro TAKAHASHI, and Kiyoshi YOSHIZAWA

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

Red rice pigments were extracted well with 50~60% ethyl alcohol containing 0.5% malic acid.

The most suitable compositions for liqueur quality using red rice pigments were determined by sensory evaluation as ethyl alcohol, 4%; glucose, 10~11%; and acidity (malic acid was used), 6 or 8; and also blue-berry flavor was selected as a desirable liqueur flavor from 10 kinds of flavor essences.

The pigments solution (3%) extracted from red rice bran was stable in heating at 80°C and in solar irradiation except diluted pigments solution (0.3%), but was decolorized in the presence of Fe^{3+} (10 ppm).

Key words: 赤米色素, リキュール

緒 言

最近、酒類に対する消費者の需要は多様化しており、特にライト化、ソフト化が大きな流れとなっている。

15年前に、ガス入り低アルコール酒(商品名パンチメイト)¹⁾が商品化されたが、やや時期尚早で数年で市場から姿を消したが、その後、本格的発泡清酒^{2~4)}、純米やわくち^{5,6)}、トランスグルコシダーゼの利用による低アルコール酒⁷⁾、ハブロイド酵母による低アルコール酒⁸⁾、高酸味濁り酒⁹⁾とライトタイプの清酒の製造が試みられ、実際に市販されているものもある。

また、視覚による差別化製品として、赤い酒¹⁰⁾、桃色清酒¹¹⁾のほか、最近ライト化も兼ねた清酒ベースの低アルコールリキュール(ピンクロック、サムライ、シソリキュール¹²⁾)が市販または試作されている。

筆者らは、赤米の種皮に蓄積するアントシアニン系色素を利用して、清酒をベースにした低アルコールリキュールの製造を試みたので報告する。

なお、有色米を用いた清酒製造については、既に蔭山¹³⁾、佐々木¹⁴⁾の報告がある。

実 験 方 法

(1) 試 料

国内産の赤米(*Oryza sativa* の一種)を、見かけの精

米歩合75%まで精米した際の糠を実験に用いた。

(2) 色素抽出条件の検討

試料糠1gをL字管にとり、抽出溶媒10mlを加え室温で1時間振盪後、遠心分離(3,000rpm, 10min)によって抽出液を得た。その抽出液について $\text{OD}_{530}^{5\%}$ を測定し、色素抽出効率を比較した。

(3) リキュールの調製

色素抽出液と市販清酒、ブドウ糖溶液、酸溶液を混和し、官能検査によって最適混和率を決定した。なお、官能検査はパネラー11名、全て5点法で行なった。

(4) 成分分析

一般分析は、国税庁所定分析法に従った。また、色素溶液およびリキュールの吸収スペクトルは分光光度計(日立220型)を用いて測定した。なお、色素溶液の極大吸収を示す波長は、50%アルコール酸性溶液中では530nm、酸性水溶液もしくは5~10%アルコール酸性溶液中では520nmであったので、使用した溶媒により、吸光度測定時の波長を選択した。

(5) 色素抽出液の安定性

0.5%リンゴ酸を含む50%アルコール溶液で抽出して得られた抽出液について、pHの影響・金属イオン添加の影響・加熱処理・室温もしくは40°Cにおける貯蔵試験を行ない、その際の吸光度を測定して抽出液の安定性を検討した。

実験結果と考察

(1) 抽出条件の検討

Table 1 に示した溶媒を用いて、赤米の糠より色素抽出を行なったところ、水もしくは酸性水溶液よりも酸性アルコール溶液の方が抽出効率は高かった。また、アルコール濃度は 50~60% 程度が適当であった。以後、色素の抽出には、0.5% リンゴ酸を含む 50% アルコール溶液を用いた。

Table 2 に色素抽出に及ぼすメタカリの影響を調べた結果を示した。少なくとも 300 ppm までのメタカリ添加では抽出効率はさほど向上しなかった。しかし、その抽出液を 10 日間室温に放置した後の吸光度を比較すると、300 ppm 添加したものは、無添加のものよりも高い残存率を示し、色素の保存性を高めることが可能だった。

Table 1. Effect of solvents on extraction of red color from red rice

Solvents		O.D. ₅₃₀
Water		6.0
0.1% Malic acid(aq)		13.2
0.5% Malic acid(aq)		17.6
1.0% Malic acid(aq)		19.8
0.5% Malic acid	40% EtOH	75.3
	50% EtOH	90.8
	60% EtOH	91.0
	70% EtOH	75.8
	90% EtOH	64.1

Table 2. Effect of K₂S₂O₅ on color extraction from rice

K ₂ S ₂ O ₅ concn. (ppm)	O.D. ₅₃₀	O.D. ₅₃₀ (10days after extraction)	O.D. ₅₃₀ ratio of final/initial (%)
0	92.6	79.2	85.5
30	98.4	84.6	86.0
150	95.3	86.0	90.2
300	97.1	91.9	94.6

(2) リキュールの調製

(i) 酸度と糖度の最適調和点の検討

Table 3 に示した配合に従い、糖液、リンゴ酸溶液の混和率を変えたリキュール（アルコール濃度 6.5%）を調製した。このリキュールについて、官能検査を行ない、各リキュール毎の評点の平均値を Fig. 1 に示した。糖度と酸度の最適調和点は、直糖が 10~11% で酸度が 6 もしくは直糖が 11% で酸度が 8 であった。このリキュールに香を付与するために最適なフレーバーを官能検査により判定した結果、ブルーベリーフレーバーを 0.1% 加えたものが評価が高かった。よって以後は、直

Table 3. Proportion of liqueur using red rice pigment

Pigment solution (O.D. ₅₂₀ =75, pH 3.2)	3 ml
Sake*	27 ml
Acid solution (Malic acid or Citric acid)	70 ml
Glucose solution	
Water	
Final O.D. ₅₂₀ =2.5 (pH 3.2)	

* Components of sake

Alcohol	18.3%
Acidity	1.84 m/l
Amino acidity	1.05 m/l
Direct reducing sugar	4.80%

Fig. 1. Balance of DRS and acidity in the liqueur affected sensory evaluation

糖 10%, 酸度 6, ブルーベリーフレーバーを 0.1% 添加したリキュールを調製し、実験に供した。

(ii) 清酒混和率の影響

組成の異なる市販清酒 A, B を用いて、清酒混和率を変えたリキュールを調製し、官能検査に供した結果を Table 4 に示した。どちらの場合も清酒混和率の低い方が高い評価をうけた。清酒混和率を高めることによってアルコール濃度を 8% まで高めると、重味・渋味を感じるパネラーが多くなり、好ましくなかった。しかし清酒混和率を下げ、原料用アルコールを補添してアルコール濃度を 8% にしたりリキュールは官能検査の結果、良い評

Table 4. Effect of the amount of sake added in liquor on sensory evaluation

Sake*	Alcohol concn. (%)	Adding amount of sake (%)	Sensory evaluation
A	4.3	13.5	1.9
	6.3	24.0	2.4
	8.3	34.5	3.0
B	4.1	15.0	1.8
	6.2	27.0	2.4
	8.0	39.0	2.9

* Components of sake

	Alcohol	DRS	Acidity	Amino acidity
A	18.3	4.8	1.8	1.1
B	16.6	1.3	1.3	1.6

Table 5. Effect of pigment solution content on sensory evaluation

Pigment solution content (%)	Sake content (%)	O.D. ₅₂₀	Sensory evaluation	
			taste	total
3.0	15	2.73	2.4	2.0
1.0	21	0.90	1.7	1.6
0.3	23	0.25	1.7	1.7
0.1	24	0.09	2.5	2.4

Alcohol concn. 4%

価が得られており、アルコール以外の成分の影響と考えられる。当リキュールにおいてアルコール濃度を高める場合には、清酒混和率を高めるという方法は不適当であろう。

(iii) 色素溶液混和率の影響

色素溶液の添加量を変え、清酒混和率を高めたリキュール（アルコール濃度 4%）を調製し、官能検査に供した結果を Table 5 に示した。その結果、色素溶液混和率が 1%、清酒混和率が 21% もしくは色素溶液混和率が 0.3%、清酒混和率が 23% の時に、他のものに比べ高い評価を得ることがわかった。

(3) リキュールの日光照射試験

色素溶液混和率の異なる 2 種のリキュールについて、日光照射試験を行なった結果を Fig. 2 に示した。色素溶液濃度が 3% の場合には、6 時間照射を行なった場合も 10% ほどしか退色しなかったが、色素溶液濃度が 0.3% の場合には、2 時間照射でかなり退色し、4 時間以上照射すると赤色が完全に退色した。官能評価においては、どちらの場合も 4 時間もしくは 6 時間日光照射を行なったものは、異臭・味が重くなると感じるパネラーがあり、低い評価をうけた。この結果より、本リキュールは日光を避けて保存することが重要であると思われる。

(4) 色素の安定性

(i) pH の影響

色素抽出液を pH の異なる McIlvaine 氏緩衝液 (5%

Fig. 2. Effect of solar irradiation on the liqueur**Table 6.** Effect of pH on color of red rice pigment

pH	O.D. ₅₂₀	Color
2.7	84.5	red
3.2	56.1	red
4.3	20.7	reddish purple
5.4	13.7	brownish purple
6.4	15.0	brownish purple
7.2	23.1	brown
8.1	34.0	brown

Fig. 3. Absorption spectrum of pigment solution at various pH

アルコール含有) によって稀釈した際の吸光度ならびに色調を Table 6 に、吸光度曲線を Fig. 3 に示した。pH が高くなるに従って赤色から紫ないしは褐色を呈するようになった。赤米の色素を赤色色素として使用する場合は、pH 4 以下の条件で使用する必要がある。

(ii) 金属イオンの影響

色素抽出液を、0.5% リンゴ酸を含む 50% アルコール溶液で 30 倍に稀釈した液 2 ml に、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ もしくは CuSO_4 水溶液 8 ml を金属イオン濃度として 100, 10, 1.0, 0.2, 0.05 ppm となるように添加した。その 5 時間後および 5 日後の吸光度を測定し、対照区に対する吸光度残存率を求めその結果を Table 7 に示した。 Fe^{3+}

Table 7. Effect of metals on color of red rice pigment

	concn. (ppm)	5 hr after addition		5 days after addition	
		OD ₅₂₀	OD ₅₂₀ ratio*	OD ₅₂₀	OD ₅₂₀ ratio*
Control	0	0.661	100	0.549	100
Fe^{3+}	0.05	0.640	95.6	0.572	102.6
	0.2	0.646	96.5	0.587	105.3
	1.0	0.638	95.3	0.574	102.9
	10.0	0.596	89.0	0.320	56.6
	100.0	0.389	57.6	0.088	14.4
Cu^{2+}	0.05	0.650	98.3	0.614	111.8
	0.2	0.647	97.9	0.606	110.4
	1.0	0.646	97.7	0.610	111.1
	10.0	0.658	99.5	0.614	111.8
	100.0	0.666	100.8	0.598	108.9

* (with metal/without metal) × 100(%)

Fig. 4. Heat stability of red rice pigment
Pigment soln. concn. 3%

の場合、100 ppm 添加すると5時間で既に40%以上退色した。5日後では、10 ppm 添加のものでも40%ほど退色したが、1 ppm 以下では無添加のものとはほぼ同じ吸光度を示した。一方、 Cu^{2+} の場合は、5時間後では100 ppm 添加したものでも退色は認められず、5日後では対照区よりもむしろ高い吸光度を示した。以上の結果より、当色素を使用する際は Fe^{3+} の混入には留意する必要があると思われるが、 Cu^{2+} は色素の退色に関する限り、問題は無いと思われる。

(iii) 熱安定性

色素溶液濃度3%のものを、25°C・40°C・65°C・80°Cの各温度で1時間もしくは2時間放置した後、吸光度残存率を求めた結果を Fig. 4 に示した。25°C、40°Cでは、2時間放置しても全く退色は認められず、65°Cの場合も退色はわずかであった。さらに80°Cで2時間放置した場合も、およそ10%ほどの退色であった。このことより、本色素は比較的熱には安定であり、火入れ処理には十分耐えうるものと思われる。

(iv) 長期保存性

色素抽出液を3%もしくは0.15%含むpH3の溶液を長期保存した際の吸光度の変化を Fig. 5 に示した。どちらの場合も冷蔵保存であれば、全く退色は認められず、室温保存の場合も暗所であれば残存率は高い値を示した。しかし、40°Cで保存すると、15日目では40%近く退色し、31日目では50%近く退色することがわかった。よって、長期保存の際は冷暗所に保存することが望

Fig. 5. Changes in red rice pigment during storage

ましいと思われる。

終りに赤米を提供して下さいました美少年酒造(株)、各種香料を提供して下さいました高砂香料(株)に深謝いたします。

要 約

① 赤米の糠からの赤色色素の抽出には、0.5% リンゴ酸を含む50~60% アルコール溶液が有効であった。

② 赤米の赤色色素を用いた清酒ベースのリキュールは、アルコール濃度4%・直糖10~11%で酸度6もしくは直糖11%で酸度8・香料としてブルーベリーフレーバーを添加したものが適当であった。

③ 赤米色素溶液の混和率を変えることで、清酒混和率ならびに色調の異なるリキュールの製造が可能だった。

④ 赤米の色素は、3%の濃度では80°Cの加熱及び日光に対して安定であったが、0.3%では日光で著しく退色した。また、 Fe^{3+} が10 ppm以上存在すると退色する傾向がみられた。

文 献

- 1) 浦田晋吾：醸造論文集 25, 39 (1970)
- 2) 大塚謙一，戸塚 昭，伊藤政光：醸協 68, (12) 938 (1973)
- 3) 大塚謙一：醸協 71, (8) 600 (1976)
- 4) 嶋崎孝行，北野一好，飯村 稔，原 昌道：醸協 77, (1) 68 (1982)
- 5) 日本酒造組合中央会東京支部銘酒研究委員会：醸協 74, (1) 61 (1979)
- 6) 岩野君夫，佐藤俊一，水野昭博，高原康生，木崎康造，佐野英二，辻 邦司，梅田紀彦，戸塚 昭，川嶋 宏：醸協 76, (11) 768 (1981)
- 7) 布川弥太郎，椎木 敏，斉藤和夫，矢野善嗣：醸協 77, (1) 53 (1982)
- 8) 原 昌道，嶋崎孝行，北野一好，飯村 稔：醸協 78, (5) 390 (1983)
- 9) 佐藤 信，大場俊輝，吉田隆一：醸協 77, (8) 557 (1982)
- 10) 嶋 倂二：第61回酒類講習・技術科テキスト163頁，日本醸造協会 (1975)
- 11) 石川雄章，渋谷一郎，山本哲郎，長沢 直，大内弘造，西谷尚道，佐藤 信：醸協 79, (10) 695 (1984)
- 12) 大場俊輝，蓮尾徹夫，秋田 修，山本芳敬：醸協 80, (4) 287 (1984)
- 13) 蔭山公雄：特開 昭 57-8776
- 14) 佐々木 定：特開 昭 58-51885