放射線照射による焼酎の成分及び香味変化

岡崎直人・米元俊一*・生田六也・後藤邦康

石川雄章**・西谷尚道***・吉沢 淑

(国税庁醸造試験所)

昭和 62 年 5 月 1 日受理

Effect of Gamma Irradiation on Components of Shōchū

Naoto OKAZAKI, Syun-ichi YONEMOTO, Rokuya IKUTA, Kuniyasu GOTO,
Takeaki ISHIKAWA, Takamichi NISHIYA and Kiyoshi YOSHIZAWA

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

Effect of γ -irradiation on components of traditional shochu was investigated.

1. Ethylacetate and acetaldehyde in shochu increased significantly under 0.5~3.0 Mrad irradiation conditions.

2. OD_{10}^{275} decreased remarkably and ethylesters of higher fatty acids decreased gradually by increasing in γ -irradiation.

3. It was recognized that a new type shochu was made by 0.5~1.0 Mrad irradiation with respect to the flavor and taste.

Key words: 焼酎・放射線照射・成分変化

緒 言

酒類への γ 線照射は、清酒などの醸造酒では 0.01~0.1 Mrad の照射でいわゆる照射臭と称する特異臭の発生と香味や色調が著しく変化すること、蒸留酒ではその程度の照射では特異臭の発生は認められず、1 Mrad で acetaldehyde の増加によるアルデヒド臭を、0.5 Mrad ではエステル臭の発生が認められ、味に関しては、0.02~0.2 Mrad の照射で味に丸味を増し、蒸留直後の刺激臭が除去されるなど、いわゆる調熟作用が進み品質を向上させると報告されている^{1,2)}。本報では、各種の本格焼酎に種々の条件下で γ 線照射を行い、香味成分の変化及び官能評価への影響について詳細に検討したので報告する。

実 験 方 法

1. 照射試料及び照射方法

本格焼酎製品試料及びモデル焼酎の組成を第 1 表に示

* 現在 薩摩酒造(株)

** 現在 秋田県醸造試験場

*** 現在 高松国税局

した。焼酎製品はガラス容器に密栓する場合、ヘッドスペースを飯田ら³⁾の方法に従って窒素ガラスで置換した試験及びそのままの 2 通りについて 0, 0.1, 0.5, 1.0 Mrad の線量で、モデル焼酎は第 1 表の成分以外に無機イオンとして Fe^{3+} 0.75 ppm, Cu^{2+} 0.15 ppm, Zn^{2+} 0.2 ppm を添加したものとの無添加の試料各々についてヘッドスペースのガス中の酸素を脱酸素剤(三菱ガス化学(株)“エージレス”)によって脱酸素した試料について線量 0, 0.1, 1.0, 3.0 Mrad で照射試験を行った。照射は原子力研究所高崎研究所において線源 ^{60}Co による γ 線照射を行った。

第 1 表 製品焼酎の種類とモデル焼酎の組成

製 品 焼 酎	甘 糖 製	ア ル コ ー ル	20%
	米 製	〃	
	泡 盛	〃	
	麦 製	〃	
モ デ ル 焼 酎	30 mM, pH 4.0 酢酸緩衝液		
	エチルアルコール	40%	
	i-アミルアルコール	640 ppm	
	β -フェネチルアルコール	50 ppm	
	パルミチン酸エチル	60 ppm	
	リノール酸エチル	40 ppm	

2. 一般成分

pH 及び酸度については国税庁所定分析法注解³⁾ によった。

3. 低沸点成分

酢酸エチル, *i*-ブチルアルコール, 酢酸 *i*-ブチル, *i*-アミルアルコール, 酢酸 *i*-アミル, カプロン酸エチルの定量は試料 10 ml に *n*-アルコール 200 ppm 及びカプロン酸メチル 100 ppm を含む内部標準溶液 1 ml を加え, 50°C で 30 分加温後ヘッドスペース 3 ml 中の各成分量をガスクロマトグラフィーによるヘッドスペース法によった。カラムは DNP (液層 10%) 1 m を使用した。

4. 中高沸点成分

モデル焼酎及び麦製焼酎 (アルコール分 40%) について *i*-ブチルアルコール, *n*-ブチルアルコール, *n*-プロピルアルコール, *i*-アミルアルコール, β -フェネチルアルコール, 酢酸エチルの各成分を, *n*-アミルアルコールを内部標準物質とした直接注入法によるガスクロマトグラフィーにより定量した。カラムは PEG 20 M, 50 m, 内径 0.25 mm のフューズドシリカキャピラリーカラムを用いて定量した。また, パルミチン酸エチル及びリノール酸エチルは, 試料をエーテル・ペンタン抽出し, *n*-ヘプタデカン酸エチルを内部標準物質として同上のキャピラリーカラムを用いて定量した。

5. 紫外外部吸収

岩田ら⁴⁾の方法に従って 275 nm における吸光度を分光々度計により測定し, OD₂₇₅⁵ で示した。

6. 酢酸, アセトアルデヒド

ベーリンガー・マンハイム社製 F キットにより酢酸及びアセトアルデヒドを比色定量した。

7. 官能評価

品質及び原料特性に関して 8 名のパネルによって官能試験を実施した。審査基準は, 品質に関しては 5 点法で 1 を優良, 5 を不可とした。また, 品質特性に関しては 5 点法で品質特性がある場合を 1, ない場合を 5 の基準で審査した。

実験結果

1. 各種本格焼酎への照射の影響

低沸点成分への影響 低沸点成分に及ぼす影響に関して第 3 表に焼酎原料別, 照射容器空間の窒素置換の有無, 及び照射線量を要因とする三元配置分散分析の結果を示し, また第 3 表に分析値を示した。焼酎の種類間で各分析値間に有意差が認められるのは原料・製法を異にすることから当然と考えられるので, 窒素置換の有無と照射線量について考察した。第 1 に窒素置換の有無と各分析項目間で有意差の認められるものとしてエステル類, なかでも酢酸エチルとの分散比が大きい特徴が挙げられる。酢酸エチルに関しては第 2 の要因である照射線量とも大きな有意差が認められた。第 3 表の分析値で明らかとなっており, 照射線量が増加すると酢酸エチルが増大し, かつ, 窒素置換した試料の方が高い傾向が認められることは品質上興味深い。ただし, 照射線量が 1.0 Mrad と高い場合は酢酸エチル含量が逆に低下すること, 及び窒素置換しない区分では, 分析値全般にばらつきが大きいことが観察される。この理由は本実験では明らかにできなかったが, 試料中の酸素量のばらつきによることも考えられる。そこで次のモデル焼酎を用いた実験では脱酸素剤を用いて空間の酸素濃度が 0.1% 以下になったことを確かめた後, 照射試験を実施した。空間の酸素濃度の測定は, 酸素濃度指示錠剤 (三菱ガス化学 (株) “エージレスアイ”) を使用した。

照射線量に関してはさらに pH とも有意差があり, pH は照射によって低下した。しかし酸度は, 測定値が小さくばらつきが大きいため有意差は検出できなかった。この他のアルコール類についても照射線量に有意に影響されているが, 第 4 表からわかるようにアルコール類は一般に照射量の増加にともなって低下する傾向がある。一方, 交互作用が焼酎の種類と照射線量の間に pH 及びエステル類について認められた。このことは焼酎の種類によって pH に差異があるため, 照射量の pH がエステル生成に影響を及ぼしたためと解釈できる。

第 2 表 香味成分含量及び官能評価の照射要因に関する分散分析

要 因		一 般 成 分		低 沸 点 香 気 成 分					官 能 評 価	
		pH	酸 度	酢酸エチル	i-ブタノール	酢酸i-アミル	i-アミルアルコール	カプロン酸エチル	品 質	原料特性
主 効 果	焼酎の種類 (A)	2.172**	188**	3.4	36.9**	25.0**	12.0**	0.88	5.0*	0.69
	窒素の有無 (B)	1.8	0.23	11.6**	2.0	4.9	10.4*	0.21	5.5*	6.7*
	照射線量 (C)	97.7**	0.85	15.0**	26.7**	25.2**	10.0**	1.7	44.0**	102**
交互作用	A×B	1.2	3.9*	3.0	3.1	4.8*	2.6	1.4	1.8	5.3*
	A×C	16.0**	2.8	4.7*	3.1	13.2**	4.5*	1.0	4.3*	2.9
	B×C	1.4	0.8	3.5	3.8	6.2*	1.3	0.94	3.8	8.9**

* 5% 有意, ** 1% 有意

第3表 γ -線照射試料の香味成分含量及び官能評価

焼酎の 種類 (要因A)	窒素置換 の有無 (要因B)	γ -線照射 線量 Mrad (要因C)	一般成分		低沸点成分 (ppm)							官能評価		記
			pH	酸度	酢酸 エチル	i-ブチル アルコール	酢酸 i-ブチル	アミル アルコール	酢酸 i-アミル	酢酸 カプロン	品	質	原料特性	
甘藷焼酎	空 気	無 照射	4.73	1.0	81.8	284.5	—	407.4	3.8	2.0	1.6	1.2	いも本来の香味	
		0.1	4.28	1.1	10.5	130.9	—	461.0	1.6	—	2.2	1.7	いも本来の香味	
		0.5	4.36	1.0	11.0	116.2	0.2	414.1	2.4	2.9	3.9	3.7	ジン様香(薬品臭), 香りくせ	
		1.0	4.70	0.6	12.4	144.8	—	411.3	1.5	1.6	3.5	3.5	香りくせ(ジン様臭)	
	窒 素	0.1	4.31	1.0	76.8	189.2	5.4	317.6	7.3	—	3.4	3.1	焼いも様香(香のくせ)	
		1.0	4.42	0.9	18.0	149.5	—	415.7	2.2	1.5	4.3	4.0	香りくせあり, エステル臭 薬品臭(ジン様) 香りくせ	
米 焼 酎	空 気	無 照射	4.74	0.6	15.1	225.3	—	490.1	3.0	2.1	1.9	1.3	米本来の香味あり	
		0.1	4.71	0.5	46.5	192.5	—	290.7	16.3	0.1	2.1	1.4	米本来の香味あり	
		0.5	4.70	0.5	61.9	214.3	—	333.9	16.1	—	2.8	3.6	きれい(味なれ)	
		1.0	4.62	0.5	9.0	180.9	—	522.4	2.8	2.2	3.3	3.9	芳香の変質エステル臭	
	窒 素	0.1	4.74	0.4	54.5	189.1	—	301.2	17.2	0.2	2.7	2.4	米本来の香味あり	
		1.0	4.70	0.5	11.9	93.3	—	407.6	2.1	1.3	3.3	3.7	紙様臭, エステル臭 香味あり, 味丸い	
泡 盛	空 気	無 照射	7.40	0.0	63.2	373.0	—	503.1	2.9	1.6	2.2	1.9	本来の特徴, 良好	
		0.1	6.53	0.1	15.3	218.4	0.1	547.5	2.3	0.8	2.1	1.5	本来の特徴, ゴム臭	
		0.5	6.63	0.1	77.3	282.1	0.2	409.3	5.7	0.4	2.8	3.4	くせなし, 本来の特徴	
		1.0	6.60	0.1	11.8	214.4	0.1	534.6	11.7	2.1	3.3	3.7	きれい, 香りくせ	
	窒 素	0.1	6.72	0.1	8.1	203.6	—	521.5	1.5	—	2.8	2.9	やや酸化臭あり	
		1.0	6.61	0.1	12.6	224.9	0.7	554.6	3.7	9.0	2.7	3.3	香り特異的	
麦 焼 酎	空 気	無 照射	5.43	0.6	14.3	158.8	—	530.2	2.2	2.1	2.3	1.6	麦らしい特徴	
		0.1	4.72	0.6	10.7	113.1	—	450.1	2.2	1.1	2.4	2.0	辛味, 苦味あり	
		0.5	4.69	0.6	11.9	116.2	0.7	451.2	4.1	8.8	2.8	3.3	コゲ臭の味	
		1.0	4.65	0.7	3.6	109.9	0.2	436.8	2.2	3.4	3.2	3.5	特徴少ない, エステル臭	
	窒 素	0.1	4.77	0.6	64.6	182.5	4.3	318.9	10.9	1.9	2.8	3.1	麦 香	
		1.0	4.72	0.6	8.5	63.0	—	252.7	1.2	1.3	2.9	4.1	香り特徴, 生臭い エステル臭, アルコール臭	

官能評価への影響 照射によって官能評価にかなりの変化が認められた(第3表)。品質に関しては, 0.1 Mrad の照射ではほとんど変りないが, それ以上では, エステル臭が指摘され, 評点の平均値は悪くなる傾向にあったが, 逆にエステル臭を評価するパネルもあり, 評価のばらつきが大きくなった。味に関しては, 照射によって丸味が増すとする指摘があった。一方, 本格焼酎の香味の特性という観点からの評価では, 第3表のとおり 0.5 Mrad 以上の照射で原料特性の低下が認められた。この点に関しても原料特性があることを良いとするか, 逆に原料特性をクセと考えるかで評価が変わると考えられた。

2. モデル焼酎等を用いた成分変化

1で抽出された要因を確かめる目的でモデル焼酎及び製品焼酎(アルコール分 40% 麦製焼酎)に 0~3 Mrad のより高線量の照射試験を実施した。

香気成分の変化 第1図に酢酸エチル, i-アミルアルコール, i-アミルアセテート, β -フェネチルアルコールの照射による変化をモデル焼酎及びモデル焼酎に無機イ

第1図 モデル焼酎の照射による香気成分の変化

オンを添加した系について示した。無機イオンの添加は, 製品焼酎中に割水等から混入する金属類がエステル化の触媒として働く可能性を考えて行った。図に示されるように無機イオンの添加による成分変化はほとんどなかった。香気成分以外についても実験を行なったが, 無機イオンの添加による成分変化をほとんど認められなかったこの他の結果については省略する。第1図の特

第2図 製品焼酎の照射による香気成分の変化

第3図 アセトアルデヒドと照射線量の関係

微的な傾向として酢酸エチルが照射線量の増加とともに顕著に増加した。このことは、製品麦焼酎（第2図）でも同様に認められた。それ以外の成分は、製品麦焼酎で*i*-アミルールのわずかな減少以外、ほとんど変化がなかった。

アセトアルデヒド及び酢酸の変化 アセトアルデヒド及び酢酸の変化を第3図に示した。アセトアルデヒドはモデル系と製品焼酎の両者で照射量に比例して急激に増加した。酢酸に関しては、モデル系では30 mMの酢酸緩衝液を用いているため、酢酸の微量の変化を検出することはできなかったが、製品焼酎について脱酸素系では酢酸はほとんど増加しなかった。ここで行った実験は、できる限り酸素を除去しているため、エタノールの酸化によるアセトアルデヒドの生成に関しては他成分との共役を考える必要がある。しかしアセトアルデヒドの酢酸への酸化は、第4図に示されるように無酸素下ではほとんど進行しないと考えられた。

高級脂肪酸の変化 モデル系には油臭の原因物質であるリノール酸エチル及びパルミチン酸エチルが添加されており、それらの照射による変化を第5図に示した。両

第4図 製品焼酎の照射による酢酸の変化

第5図 脂肪酸エステルと照射線量の関係

第6図 紫外吸収と照射線量

脂肪酸エステルともに照射により低下する傾向が認められた。

紫外吸収の変化 第6図に示されるようにモデル系では照射による変化はほとんど認められないのに対し製品焼酎では1.0 Mrad以下の照射によってOD₂₁₅は劇的に低下した。

考 察

照射と成分変化 製品焼酎にγ線照射した時の成分変化には、照射線量はもちろん、試料中の溶存酸素やpHなどが影響を及ぼしていると考えられた。本実験では溶存酸素の影響を極力なくすモデル焼酎等を用いて照射試験を行い、特徴的な変化として照射線量の増加に

ともなう酢酸エチル及びアセトアルデヒドの著しい増加と、アルコール類や高級脂肪酸エステル減少傾向、及び、製品焼酎の紫外外部吸収の劇的な低下を確認した。紫外外部吸収の低下についてはフルフラールの分解に起因することがウイスキー、ブランデー等についてすでに岡沢ら²⁾によって明らかにされている。フルフラールは焼酎製造工程中の蒸留時に原料中のペントースが熱分解して生ずると言われており、焼酎の味に大きく関与していることから官能評価への影響が興味深い。また、アセトアルデヒドはエチルアルコールの酸化によって生ずるが、本実験の無酸素条件下では何に水素を供与しているのか明らかにできなかった。また、アルコール類やリノール酸エチル等の減少によってどのような成分が生成するのか、実験で用いたキャピラリーカラムによって詳細に分離されたクロマトグラム上で特に増加する成分や新しいピークは認められなかったため、これらの点に関しては今後検討する必要がある。

官能評価について 官能評価に関して飯田ら¹⁾はウイスキー、ブランデー、焼酎に 0.5~1.0 Mrad の照射によってアルデヒド臭やエステル臭が生ずることを報告している。本報では定量的にアセトアルデヒド及び酢酸エチ

ルの増加を認め、官能的にもこれらの成分が関与することを知った。製品焼酎に 2.0~3.0 Mrad の高線量で照射を行なった試料は官能的にかなり強烈なアセトアルデヒド臭を感じ、製品としては不適当と考えられた。これに対して 1.0 Mrad までの照射では、定量的にも確かめられたように、アセトアルデヒド及び酢酸エチル両者が生成されるが官能的にはエステル臭が強く感じられる新しいタイプの焼酎になった。同時に本格焼酎の持つ特有の香りがなくなり、また、味にまるさがでるため、低線量の照射によって飲み易いタイプの焼酎とすることが可能である。

本報告の一部は、昭和 60 年度、日本醸造工学会大会で発表した。

文 献

- 1) 飯田茂次, 岡沢精茂, 並木満夫, 松山 晃: 農化, 36, 674 (1962)
- 2) 岡沢精茂, 並木満夫, 高田君枝, 松山 晃: 農化, 36, 680 (1962)
- 3) 国税庁所定分析法注解編集委員会: 国税庁所定分析法注解 (1984)
- 4) 岩田 博, 藤田正邦, 今村利久, 志垣邦雄, 中尾俊幸, 島田豊明: 醸協, 73, 494 (1978)